



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

**[SODYUM VİNİLSÜLFONAT GRUPLARI İÇEREN
HİDROJELLERİN SENTEZİ VE SULU ÇÖZELTİDEN
PARASETAMOLÜN ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI]**

[Seda Melis AKER]

**[DANIŞMAN
Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU]**

[Kimya Anabilim Dalı]

[Fiziksel Kimya Programı]

[İSTANBUL-2019]

Bu çalışma 12.07.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı,
Fiziksel Kimya Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. B. Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Mehmet R. B. MAHRAMANLIOĐLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

[Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince desteklerini esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübesi ile beni yönlendiren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU'na en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan anneme ve kardeşime çok teşekkür ederim.

|

Temmuz 2019

[Seda Melis AKER]



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xiii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. POLİMERLEŞME	3
2.1.1. Polimerleşme Tepkimeleri.....	5
2.1.1.1. Kondenzasyon (Basamak) Polimerleşmesi	5
2.1.1.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi	6
2.2. SERBEST RADİKAL KATILMA POLİMERİZASYONU	6
2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği	9
2.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunu Başlatma Yöntemleri	10
2.3. REDOKS POLİMERİZASYONU	10
2.3.1. Redoks Polimerizasyonunun Mekanizması.....	11
2.3.2. Yükseltgen ve İndirgen Maddeye Bağlılık.....	12
2.3.3. Monomer Konsantrasyonuna Bağlılık.....	12
2.3.4. Sıcaklık Etkisi.....	13
2.3.5. pH Etkisi	13
2.3.6. Monomerlerin Yapısı.....	13
2.3.7. Redoks Sistemler	13
2.4. HİDROJELLER	14
2.4.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....	15
2.4.2. Hidrojel Sentezi	17
2.4.2.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Sentezi	18

2.4.2.2. Suyun Konumu	18
2.4.2.3. Hidrojellerin Kullanım Alanları	19
2.4.2.4. Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı	19
2.4.3. Hidrojellerin Şişmesi	20
2.6. PARASETAMOL	21
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	23
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÖZELLİKLERİ	23
3.1.1. Akrilamid (AAM)	23
3.1.2. Seryum (IV) Sülfat Tetrahidrat	23
3.1.3. Sülfürik Asit	23
3.1.4. N,N'-Metilenbis(akrilamid) (MBAA).....	23
3.1.5. Etilendiamin Tetra Asetik Asidin Sodyum Tuzu (EDTANa ₄).....	24
3.1.6. Merkaptosüksinik Asit (MSA)	24
3.1.7. Sodyum Vinil Sülfonat (SVS).....	24
3.1.8. Parasetamol.....	24
3.2. KULLANILAN ARAÇLAR VE CİHAZLAR	24
3.2.1. Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı.....	24
3.2.2. Terazî	24
3.2.3. Büret	25
3.2.4. Balonjoje.....	25
3.2.5. UV-Visible Spektrometre	25
3.2.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	25
3.2.7. Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (TGA)	25
3.3. DENEYSEL YÖNTEM	25
3.3.1. Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O Çözeltisinin Hazırlanması	25
3.3.2. AAM-SVS-MBAA Hidrojelinin Sentezi.....	25
3.3.3. Jellerin Şişme Davranışlarının İncelenmesi	27
3.3.4. Jellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi	28
3.3.5. Adsorpsiyon Denemeleri	29
4. BULGULAR.....	30
4.1. JELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ.....	30
4.1.1. Çapraz Bağlayıcı Miktarının Şişme Değerlerine Etkisi	30
4.1.2. Çapraz Bağlayıcı Miktarının Şişme Kinetiğine Etkisi	40
4.1.3. SVS Miktarının Şişme Değerlerine Etkisi.....	49

4.1.4. SVS Miktarının Şişme Kinetiğine Etkisi.....	55
4.2. PARASETAMOL SULU ÇÖZELTİLERİNİN KONSANTRASYONA BAĞLI ABSORBANS ÖLÇÜMLERİ.....	63
4.2.1. Kullanılan Absorban Miktarının Etkisi	65
4.2.2. Kullanılan Konsantrasyon Miktarının Etkisi.....	67
4.3.3. Adsorpsiyon İzotermelerinin Oluşturulması	69
4.3.3.1. Adsorpsiyon Verilerinin Freundlich İzotermine Uygulanması.....	69
4.3.3.2. Adsorpsiyon Verilerinin Langmuir İzotermine Uygulanması.....	70
4.3.3.3. Adsorpsiyon Verilerinin Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermine Uygulanması	71
4.3.4. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi ve Adsorpsiyon Verilerinin Kinetik Modellere Uygunluğu	73
4.3.4.1. Modifiye Freundlich Kinetik Modeli (Fraksiyonel Güç Kinetik Modeli).....	74
4.3.4.2. Elovich Kinetik Modeli	75
4.3.4.3. Yalancı-Birinci Dereceden Kinetik Model.....	77
4.3.4.4. Yalancı-İkinci Dereceden Kinetik Model.....	78
4.3.5. Sıcaklık Etkisi.....	79
4.3.6. Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi.....	80
4.3. FT-IR ANALİZİ.....	83
4.4. TGA ANALİZİ	84
4.5. HİDROJELLERİN GÖRÜNÜMÜ	85
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	87
6. KAYNAKLAR	90
7. ÖZGEÇMİŞ	96

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.....	5
Şekil 2.2: Sulu ortamda farklı davranış gösteren polimer zincirlerinin çözelti ve hidrojel oluşturması....	21
Şekil 3.1: Akrilamidin açık formülü.....	23
Şekil 3.2: MBAA açık formülü.....	23
Şekil 3.3: EDTANa ₄ açık formülü.....	24
Şekil 3.4: Sulu asidik ortamdaki merkaptosüksinik asit-Ce(IV) başlatıcı sistemde radikal oluşum reaksiyonları.....	26
Şekil 3.5: Merkaptosüksinik asit-Ce(IV) redoks başlatıcılı N,N'-metilen bis(akrilamid)-sodyum vinil sülfonat (SVS)-akrilamid(AAm) hidrojel (P(AAm-SVS-MBAA)) sentez reaksiyonu.....	27
Şekil 4.1: n _{AAM} =0.075 mol, n _{SVS} =0 iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	31
Şekil 4.2: n _{AAM} = 0.069 mol; n _{SVS} = 0.006 mol; n _{SVS+AAM} = 0.075 mol; n _{SVS/nAAM} = 0.087 iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	32
Şekil 4.3: n _{AAM} = 0.065 mol; n _{SVS} = 0.010 mol; n _{SVS+AAM} = 0.075 mol; n _{SVS/nAAM} = 0.154 iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	34
Şekil 4.4: n _{AAM} = 0.060 mol; n _{SVS} = 0.015 mol; n _{SVS+AAM} = 0.075 mol; n _{SVS/nAAM} = 0.250 iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	35
Şekil 4.5: n _{AAM} = 0.050 mol; n _{SVS} = 0.025 mol; n _{SVS+AAM} = 0.075 mol; n _{SVS/nAAM} = 0.500 iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	36
Şekil 4.6: n _{AAM} = 0.040 mol; n _{SVS} = 0.035 mol; n _{SVS+AAM} = 0.075 mol; n _{SVS/nAAM} = 0.875 iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	37
Şekil 4.7: n _{AAM} = 0.035 mol; n _{SVS} = 0.040 mol; n _{SVS+AAM} = 0.075 mol; n _{SVS/nAAM} = 1.143 iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	39
Şekil 4.8: : n _{AAM} =0.075 mol, n _{SVS} =0 mol iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin saf suda şişme hızına etkisi.....	41
Şekil 4.9: n _{AAM} = 0.069 mol; n _{SVS} = 0.006 mol; n _{SVS+AAM} = 0.075 mol; n _{SVS/nAAM} = 0.087 iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin saf suda şişme hızına etkisi.....	43
Şekil 4.10: n _{AAM} = 0.065 mol; n _{SVS} = 0.010 mol; n _{SVS+AAM} = 0.075 mol; n _{SVS/nAAM} = 0.154 iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin saf suda şişme hızına etkisi.....	44

Şekil 4.11: $n_{AAM} = 0.060$ mol; $n_{SVS} = 0.015$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.250$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.....	45
Şekil 4.12: $n_{AAM} = 0.050$ mol; $n_{SVS} = 0.025$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.500$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.....	46
Şekil 4.13: $n_{AAM} = 0.040$ mol; $n_{SVS} = 0.035$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.875$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.....	47
Şekil 4.14: $n_{AAM} = 0.035$ mol; $n_{SVS} = 0.040$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 1.143$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.....	48
Şekil 4.15: $n_{MBAA} = 3 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	50
Şekil 4.16: $n_{MBAA} = 1.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	51
Şekil 4.17: $n_{MBAA} = 7.5 \times 10^{-4}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	52
Şekil 4.18: $n_{MBAA} = 3 \times 10^{-4}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	53
Şekil 4.19: $n_{MBAA} = 7.5 \times 10^{-5}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	54
Şekil 4.20: $n_{MBAA} = 3.75 \times 10^{-5}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.....	55
Şekil 4.21: $n_{MBAA} = 3 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.....	57
Şekil 4.22: $n_{MBAA} = 1.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.....	58
Şekil 4.23: $n_{MBAA} = 7.5 \times 10^{-4}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.....	59
Şekil 4.24: $n_{MBAA} = 3 \times 10^{-4}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.....	60
Şekil 4.25: $n_{MBAA} = 7.5 \times 10^{-5}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.....	61
Şekil 4.26: $n_{MBAA} = 3.75 \times 10^{-5}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.....	62
Şekil 4.27: Parasetamol çözeltisinin UV-Visible Spektrumu.....	64
Şekil 4.28: Çeşitli konsantrasyonlardaki parasetamol'ün 243 nm'deki absorpsiyon değerlerinin incelenmesi.....	65

Şekil 4.29: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda kopolimer miktarına bağlı olarak % absorpsiyon değişimi.....	67
Şekil 4.30: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda konsantrasyon ve kopolimer üzerine adsorplanan miktarına bağlı olarak % absorpsiyon değişimi.....	68
Şekil 4.31: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda adsorplanan miktara bağlı olarak elde edilen verilerin Freundlich bağıntısına uygulanması.....	70
Şekil 4.32: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda, adsorpsiyon verilerinin Langmuir bağıntısına uygulanması.....	71
Şekil 4.33: Hidrojel üzerine 30°C’de parasetamol adsorpsiyonunda D-R izotermi uygulaması.....	72
Şekil 4.34: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak elde edilen % Ads. grafiği.....	74
Şekil 4.35: Adsorpsiyon datalarının modifiye Freundlich adsorpsiyon modeline uygulanması.....	75
Şekil 4.36: Adsorpsiyon verilerinin Elovich kinetik modeline uygulanması.....	76
Şekil 4.37: Yalancı birinci dereceden kinetik modeli kullanılarak, $\ln(q_e - q_t)$ ’nin zamana bağlılığının ifadesi.....	77
Şekil 4.38: Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli kullanılarak, $\ln(q_e - q_t)$ ’nin zamana bağlılığının ifadesi.....	79
Şekil 4.39: Parasetamol absorpsiyonunda sıcaklığın etkisi. (V=10 ml. Adsorbent miktarı: 0.05 g. t: 1 saat).....	80
Şekil 4.40: Hidrojelin 20 ppm parasetamol çözeltisinin adsorpsiyonunda $\ln K_d$ ile 1/T ilişkisi.....	82
Şekil 4.41: AAm = 0.06 mol, SVS = 0.015 mol ve MBAA = 7.5×10^{-4} mol (Eğri 1) ve AAm = 0.075 mol, SVS = 0 mol ve MBAA = 7.5×10^{-4} mol (Eğri 2) alınarak sentezlenen hidrojellerin FT-IR spektrumları.....	83
Şekil 4.42: AAm = 0.06 mol, SVS = 0.015 mol ve MBAA = 7.5×10^{-4} mol (Eğri 1) ve AAm = 0.075 mol, SVS = 0 mol ve MBAA = 7.5×10^{-4} mol (Eğri 2) alınarak sentezlenen hidrojellerin TGA analizi.....	84
Şekil 4.43: $n_{AAm}=0.075$ mol, $n_{MBAA}=7,5 \times 10^{-4}$ ve $n_{SVS}=0$ iken kuru ve şişmiş jelin son hali.....	85
Şekil 4.44: $n_{AAm}=0.06$ mol, $n_{MBAA}=7,5 \times 10^{-4}$ ve $n_{SVS}=0.015$ mol iken kuru ve şişmiş jelin son hali.....	85
Şekil 4.45: $n_{AAm}=0.075$ mol, $n_{MBAA}=7,5 \times 10^{-4}$, $n_{SVS}=0$ ve $n_{AAm}=0.06$ mol, $n_{MBAA}=7,5 \times 10^{-4}$ ve $n_{SVS}=0.015$ mol içeren hidrojellerin şişmiş hallerinin karşılaştırılması.....	86

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

- Tablo 4.1:** $n_{AAM}=0.075$ mol, $n_{SVS}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerlerine etkisi.....31
- Tablo 4.2:** $n_{AAM} = 0.069$ mol; $n_{SVS} = 0.006$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.087$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.....33
- Tablo 4.3:** $n_{AAM} = 0.065$ mol; $n_{SVS} = 0.010$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.154$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.....34
- Tablo 4.4:** $n_{AAM} = 0.060$ mol; $n_{SVS} = 0.015$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.250$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.....35
- Tablo 4.5:** $n_{AAM} = 0.050$ mol; $n_{SVS} = 0.025$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.500$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.....36
- Tablo 4.6:** $n_{AAM} = 0.040$ mol; $n_{SVS} = 0.035$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.875$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.....38
- Tablo 4.7:** $n_{AAM} = 0.035$ mol; $n_{SVS} = 0.040$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 1.143$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme denge değerleri.....39
- Tablo 4.8:** $n_{AAM}=0.075$ mol, $n_{SVS}=0$ mol iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....41
- Tablo 4.9:** $n_{AAM} = 0.069$ mol; $n_{SVS} = 0.006$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.087$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....43
- Tablo 4.10:** $n_{AAM} = 0.065$ mol; $n_{SVS} = 0.010$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.154$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....44
- Tablo 4.11:** $n_{AAM} = 0.060$ mol; $n_{SVS} = 0.015$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.250$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....45
- Tablo 4.12:** $n_{AAM} = 0.050$ mol; $n_{SVS} = 0.025$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.500$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....46
- Tablo 4.13:** $n_{AAM} = 0.040$ mol; $n_{SVS} = 0.035$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.875$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....47
- Tablo 4.14:** $n_{AAM} = 0.035$ mol; $n_{SVS} = 0.040$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 1.143$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....48
- Tablo 4.15:** $n_{MBAA} = 3 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.....50
- Tablo 4.16:** $n_{MBAA} = 1.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAM+SVS} = 0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.....51

Tablo 4.17: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.....	52
Tablo 4.18: $n_{MBAA}=3 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.....	53
Tablo 4.19: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.....	54
Tablo 4.20: $n_{MBAA}=3.75 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.....	55
Tablo 4.21.: $n_{MBAA}= 3 \times 10^{-3}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....	57
Tablo 4.22: $n_{MBAA}= 1.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....	58
Tablo 4.23: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....	59
Tablo 4.24: $n_{MBAA}=3 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....	60
Tablo 4.25: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....	61
Tablo 4.26: $n_{MBAA}=3.75 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.....	62
Tablo 4.27: Çeşitli konsantrasyonlardaki parasetamol'un 243 nm'deki absorpsiyon değerleri.....	64
Tablo 4.28: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda polimer miktarına bağlı olarak elde edilen absorpsiyon, konsantrasyon ve % Abs değerleri.....	66
Tablo 4.29: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda konsantrasyon miktarına bağlı olarak elde edilen konsantrasyon ve % Abs değerleri.....	68
Tablo 4.30: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak elde edilen % Ads. değerleri.....	73
Tablo 4.31: 0.05 g hidrojel üzerine 20 ppm parasetamol absorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.....	80
Tablo 4.32: Hidrojelin 20 ppm parasetamol çözeltisinin adsorpsiyonuna ait $1/T$ ve K_d değerleri.....	81
Tablo 4.33: Hidrojelin parasetamol adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.....	82

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
t	: Zaman
S_t	: Şişme değeri
S_{eq}	: Denge şişme değeri
f	: Başlatıcı etkinliği
I	: Başlatıcı
k_d	: Başlatıcının ayrışma reaksiyonu hız sabiti
k_p	: Büyüme reaksiyonu hız sabiti
k_r	: Radikal oluşum hız sabiti
k_t	: Zincir sonlanması hız sabiti
k_{tr,i}	: Başlatıcıya transfer hız sabiti
k_{tr,m}	: Monomer transfer hız sabiti
k_{tr,p}	: Polimere transfer hız sabiti
k_{tr,s}	: Çözücüye transfer hız sabiti
M	: Monomer molekülü
m_{eq}	: Dengedeki şişmiş polimerin kütlesi
m_o	: Başlangıçtaki kuru polimer kütlesi
m_t	: t süre sonra şişmiş polimerin kütlesi
n	: Difüzyon üsteli
R•	: Başlatıcı radikal ya da primer radikal
RM•	: Monomer radikali
RM•_{n+1}	: Büyüyen makromoleküller
Kısaltmalar	Açıklama
AAm	: Akrilamid
MSA	: Merkaptosüksinik asit
MBAA	: N,N' - Metilenbisakrilamid
SVS	: Sodyum vinil sülfonat
EDTANa₄	: Etilendiamin tetraasetik asit tetrasodyum tuzu

ÖZET

**ŞODYUM VİNİLSÜLFONAT GRUPLARI İÇEREN HİDROJELLERİN
SENTEZİ VE SULU ÇÖZELTİDEN PARASETAMOLÜN
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Seda Melis AKER

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Cemal Özeroğlu

Bu çalışmada, merkaptosüksinik asit(MSA)-seryum(IV) sülfat(Ce(IV)) redoks çifti kullanarak etilendiamin tetraasetik asit tetrasodyum tuzu(EDTANa₄) varlığında akrilamid(AAm)-sodyum vinilsülfonat(SVS) çapraz bağlı kopolimerleri (hidrojelleri) sentezlendi. Polimerizasyon reaksiyonları oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve N,N'-metilen bis(akrilamid)(MBAA) çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı.

AAm, SVS ve MBAA değişik miktarlarını içeren sentezlenen AAm-SVS-MBAA hidrojellerinin şişme davranışları saf sudaki zamana bağlı olan değerleri ölçümleri ile araştırıldı ve şişme denge değerleri saptandı. Şişme hız parametreleri saf sudaki zamana bağlı şişme verileri kullanılarak hesaplandı. AAm-SVS-MBAA hidrojelinin kimyasal ve termal özellikleri FT-IR ve TGA ölçümleri ile karakterize edildi.

265,78 g H₂O/g kuru jel şişme denge değerine sahip olan AAm-SVS-MBAA hidrojelde parasetamolün adsorpsiyon prosesinde kuru jel miktarı, parasetamol konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorpsiyon süresi etkisi spektrofotometrik ölçümlerle incelendi.

Konsantrasyona bağlı ölçümlerden elde edilen adsorpsiyon verilerinin Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich(D-R) izotermlerine uyumu analiz edildi. Serbest enerji değişimi D-R izotermi kullanılarak hesaplandı. Sulu çözülden parasetamolün AAm-SVS-MBAA hidrojeli üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) saptandı. Elovich, fraksiyonel güç, yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modeller gibi adsorpsiyon kinetik modelleri kullanılarak deneysel adsorpsiyon verileri analiz edildi. Parasetamolün AAm-SVS-MBAA hidrojeli üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik modelin deneysel veriler ile yüksek bir korelasyon katsayısı ($R^2=0.999$) sağladığı gözlemlendi.

Temmuz 2019, [113] sayfa.

Anahtar kelimeler: | Hidrojel, şişme davranışı ve kinetiği, adsorpsiyon, parasetamol |

SUMMARY

[M.Sc. THESIS]

**[SYNTHESIS OF HYDROGELS CONTAINING SODIUM
VINYLSULFONATE GROUPS AND THEIR USE IN REMOVAL OF
PARACETAMOL FROM AQUEOUS SOLUTION]**

[SEDA MELİS AKER]

**Istanbul University-Cerrahpasa
Graduate School of Science and Engineering
[Department of Chemistry]**

Supervisor : [Prof. Dr.] [Cemal Özeroğlu]

In this study, acrylamide(AAm)-sodium vinylsulfonate(SVS) crosslinked copolymers (hydrogels) in the presence of ethylenediamine tetraacetic acid tetrasodium salt(EDTANa₄) were synthesized by using mercaptosuccinic acid(MSA)-cerium(IV) sulfate redox couple. Polymerization reactions were performed at room temperature and N,N'-methylene bis(acrylamide)(MBAA) was used as crosslinker.

Swelling behaviors of synthesized AAm-SVS-MBAA hydrogels containing various amounts of AAm, SVS and MBAA were investigated by measurements of swelling values depending on time in distilled water and equilibrium swelling values were determined. Swelling rate parameters in swelling kinetic equations were calculated by using time-dependent swelling data in distilled water. Chemical and thermal properties of AAm-SVS-MBAA hydrogel were characterized by FT-IR and TGA measurements.

The effects of dry hydrogel amount, paracetamol concentration, temperature and adsorption time were investigated by spectrophotometric measurements in the adsorption process of

paracetamol on AAm-SVS-MBAA hydrogel which has 265,78 g H₂O/g dry gel of equilibrium swelling value.

The fitting of adsorption data obtained from concentration dependent measurements to the Freundlich, Langmuir, and Dubinin-Radushkevich(D-R) isotherms was analyzed. Free energy change was calculated by using D-R isotherm. Thermodynamic parameters (ΔH° , ΔS° and ΔG°) were determined for the adsorption of paracetamol on AAm-SVS-MBAA hydrogel from aqueous solution. Experimental adsorption data were investigated by using adsorption kinetic models such as the Elovich, fractional power, pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. It was observed that pseudo-second order kinetic model provided a high degree of correlation ($R^2=0.999$) for the adsorption of paracetamol on AAm-SVS-MBAA hydrogel.

July 2019, [113] pages.

Keywords: | Hydrogel, swelling behavior and kinetic, adsorption, paracetamol. |

1. GİRİŞ

[Monomer adı verilen küçük moleküllerin bir araya gelmesiyle meydana gelen polimerlerin kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır. İlk kez 1920'li yıllarda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş olan polimerler günlük yaşantımızın birçok alanında kullanılır hale gelmiştir. Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstride çok temel uygulamalarda kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalardan, biyotıp alanında yapay organ yapımına, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımda kullanılmalarından, kontakt lens yapımına kadar çok çeşitli alanlarda kullanılır hale gelmiştir. Her geçen gün daha da yaygınlaşarak hem üniversitelerde, hem de endüstride araştırmacıların yoğun ilgileri ile karşı karşıya kalmaktadır. Gelişen polimer bilimi içinde son yıllarda jeller; özellikle de hidrojeller öne çıkmaktadır [1].

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler ama uygun çözücülerde belirli bir süre bekletildiklerinde şişerler. Bu şekilde şişebilen polimerik yapılara jel adı verilmektedir. İçerisine çözücü olarak şişebilme yeteneğine sahip çapraz bağlı ağ yapılı, homopolimer ya da kopolimerlere kserojel denilmekte, kütlelerinin en az %20'si kadar su alabilen kserojele ise hidrojel adı verilmektedir [2,3,4].

Günümüzde hidrojellerin biyotıp alanında, denetimli salınım sistemlerinde, ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında, yapay organ yapımında, bazı fizyolojik vücut sıvılarının taşınmasında ve bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında, ayrıca tarımsal alanda gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanması gibi çok farklı alanlarda kullanıldığı bilinmektedir [5,6,7].

Seryum sülfat tuzları kullanılarak akrilamid-metilen bis(akrilamid) jellerinin sentezi ve bu jellerin özellikleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu kopolimerler herhangi bir çözücüde çözünmezler, fakat belirli miktarda çözücü tutarak şişme özelliklerine sahiptirler. Bu jellerin kimyasal yapıları ve içerdiği sıvıyı vermesi ya da alması üzerine çalışmalar incelenmektedir [8].

Akrilamid esaslı hidrojellerin hazırlanmasında, hidrofilik monomer içerikli çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda krotonik asit, sodyum akrilat, itakonik asit, maleik asit gibi pek çok hidrofilik monomerin kullanıldığı bilinmektedir [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Bu çalışmada etilendiamintetraasetik asit tetra sodyum tuzu varlığında başlatıcı olarak merkaptosüksinik asit(MSA)-seryum(IV) sülfat tatrahidrat(Ce(IV)) redoks çifti kullanılarak çapraz bağlı akrilamid(AAm)-sodyum vinil sülfonat(SVS) kopolimerleri sentezlendi.

Polimerizasyon reaksiyonları oda sıcaklığında yapıldı ve çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen bis(akrilamid)(MBAA) kullanıldı. Farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı olarak MBAA ve iyonik monomer olarak SVS içeren AAm-SVS-MBAA hidrojelleri sentezlenerek, N,N'-metilenbis(akrilamid) ve sodyum vinil sülfonat miktarlarının hidrojellerin saf sudaki şişme davranışlarına etkisi araştırıldı. Zamana bağlı olarak elde edilen şişme verileri kullanılarak şişme kinetik bağıntılarındaki şişme hız parametreleri saptandı. Jelin kimyasal yapısı FT-IR ve TGA ölçümleri ile karakterize edildi.

AAm-SVS-MBAA kopolimerlerini içeren çapraz bağlı hidrojel üzerine parasetamol ilaç maddesi adsorpsiyonunda konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı ölçümler alındı. Konsantrasyona bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon verilerinin adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırıldı. Bu izotermdeki adsorpsiyon sabitleri ve adsorpsiyon enerjisi hesaplandı. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak entalpi, entropi ve adsorpsiyon serbest enerjisi gibi termodinamik parametreler saptandı. |

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERLEŞME

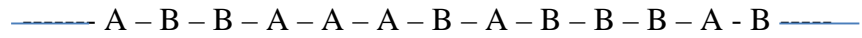
Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküllerdir.

Bir polimer küçük birimlerin binlerce kez tekrarlanmasıyla oluşur. Bu birimlere monomer adı verilir.

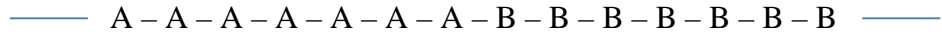
Polimerleşme işleminde polimer zinciri boyunca tek tür monomer kullanılırsa tek tür yapı birimi bulunur; böyle polimerlere homopolimer denir. İki veya daha fazla monomerin yapı birimlerinin aynı polimerik zincirde bir arada bulunduğu polimerlere ise kopolimer adı verilir.

Uygulanan polimerleşme yöntemi ve polimerleşme mekanizması, A ve B türü iki monomere sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş şeklini etkileyebilmektedir. A ve B birimleri rastgele, ardışık veya bloklar halinde ana zincirlerde bulunabilirler. Ayrıca, bir polimer yanında farklı bir monomerin polimerleştirilmesiyle veya iki farklı homopolimer kullanılarak, kopolimerlerin bir diğer çeşidi olan aşırı kopolimerler de hazırlanabilir.

(a) Rastgele kopolimer: Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Gelişigüzel dizilmişlerdir. Olefinlerin radikalik kopolimerleşmesi genelde rastgele kopolimerler verir.



(b) Blok (Bölgeli) kopolimer: Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu yer alır. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimere geçilir. Benzer işlemlerle blok sayısı artırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır.



İki bloklü kopolimer

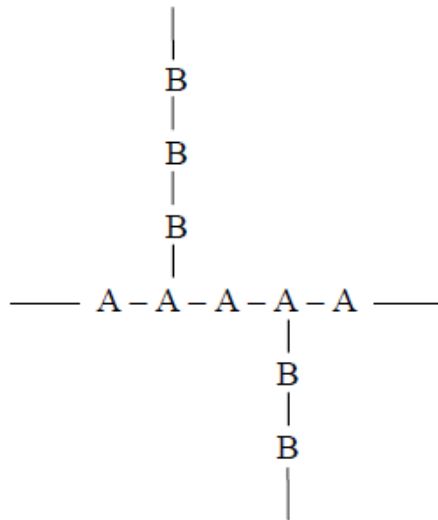


Üç bloklü kopolimer

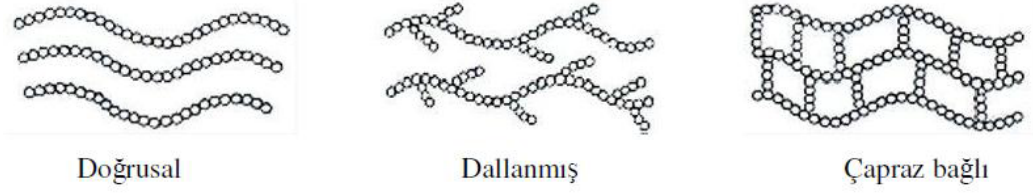
(c) Ardışık kopolimer: Ardışık kopolimerde, A ve B monomer birimleri polimer zincirinde bir A bir B olacak şekilde dizilmiştir. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır.



(d) Aşı kopolimer: Aşı kopolimerlerde, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Aşılama noktalarının sayısı az ya da çok olabilir. Aşı kopolimerlerinin özellikleri, genelde homopolimerlerinin özellikleri arasına düşer.



Polimerler (ister homopolimer isterse kopolimer olsun) doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olabilirler [16]. Polimerlerin; doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıları Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.

2.1.1. Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir [16, 17].

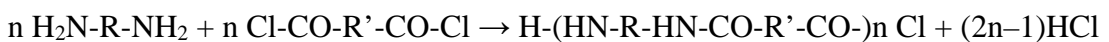
1- Kondenzasyon polimerizasyonu

2- Katılma (zincir) polimerizasyonu

2.1.1.1. Kondenzasyon (Basamak) Polimerleşmesi

Kondenzasyon polimerleri benzer ya da farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir. –OH, –COOH, –NH₂, vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Bu polimerleşmede en önemli koşul, monomer/monomerlerin en az difonksiyonel olmasıdır. Polikondenzasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da adlandırılır. Çünkü bu tür polimerizasyonda, önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondanzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır.

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 tepkimelerine bir başka örnek, diaminler ile dikarboksilik asitklorürler arasında HCl ayrılması sonucu ilerleyen poliamit sentezidir [16,18].



2.1.1.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi

Işık, ısı ve katalizörlerin etkisiyle monomer moleküllerinde bulunan çifte bağlardan biri açılır ve oluşan aktif merkezler diğer monomer molekülleri ile zincir mekanizmasıyla reaksiyona girerek makromolekülleri oluşturur. Bu aşama çok yüksek hızda yüzlerce, binlerce kez tekrar edilir [19]. Hızlı zincir büyümesi sebebiyle polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol ağırlıklı polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Bir zincir polimerizasyon reaksiyonunun olabilmesi için zincir sonunda doymamış ya da heterosiklik bir monomerle reaksiyona girebilecek aktif bir yapı olması gerekir. En çok karşılaşılan aktif uç gruplar yani zincir taşıyıcıları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- Serbest radikaller, serbest radikal polimerizasyonu reaksiyonlarında,
- Karbanyonlar (karbon metal bağları) anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında,
- Karbenyum iyonları katyonik polimerizasyon reaksiyonlarında,
- Bir geçiş elementiyle beraber koordinasyon bağları Ziegler-Natta polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılır [20].

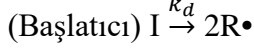
Zincir polimerizasyon yöntemlerinin ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa süre sonra dahi, ortamda çok az, fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer bulunur. Zamanın ilerlemesiyle monomer → polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı sabit kalır.

2.2. SERBEST RADİKAL KATILMA POLİMERİZASYONU

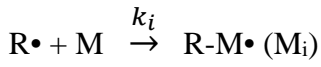
Çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. 1930'lu yıllarda önem kazanmaya başlayan bu polimerizasyon yöntemiyle, doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür, metil metakrilat, vinil asetat gibi monomerler polimerleşirler.

Serbest radikal polimerleşmesi başlama, ilerleme, sonlanma olmak üzere üç aşamada gerçekleşir [21]:

1) Başlama: Bu aşamada iki reaksiyon meydana gelir. İlk olarak başlatıcı radikal vermek üzere parçalanır.

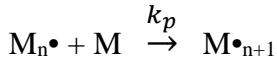
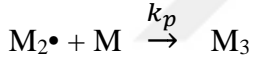
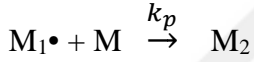


reaksiyonda, başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikal meydana gelir. Burada k_d başlatıcının ayrışma reaksiyonunun hız sabitidir. Daha sonra monomer, oluşan $\text{R}\bullet$ radikale katılır böylece zincir başlatıcı M_i radikali oluşur.



Burada M bir monomer molekülünü, k_i ise başlama basamağının hız sabitini gösterir.

2) İlerleme: Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali, monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Zincir büyümesi:

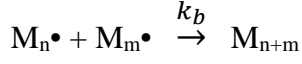


reaksiyon denklemleri ile gösterilebilir. Burada k_p ilerleme reaksiyonunun hız sabitidir. İlerleme reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer zincire katılabilir ve zincir büyür. Zincirin büyümesine ve yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluşmasına yol açan ilerleme reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler.

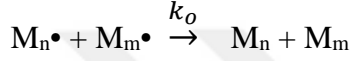
3) Sonlanma: Çok aktif olan radikaller, çeşitli şekillerde tepkimeye girerek aktifliklerini kaybederler. Böylece polimerleşme durur. Radikal sayısı fazla olduğu zaman, radikalın karşılıklı tepkimeye girme olasılığı da fazla olduğu için zincir kısa olur. Radikal konsantrasyonunun düşük olması uzun zincirli polimer elde edilmesini sağlar. Polimerizasyon reaksiyonunun sonlanması farklı şekillerde olabilir.

İki aktif zincirin birbiri ile etkileşmesi ile polimerizasyon sonlanır. Bu iki şekilde gerçekleşebilir.

a) Birleşme ile sonlanma: İki aktif zincir birleşir ve kendilerinden daha uzun bir zincir oluşur.

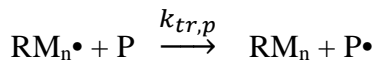
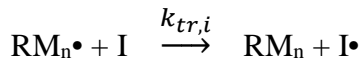
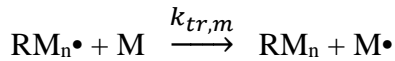
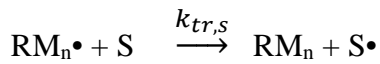


b) Orantısız sonlanma: İki aktif zincir arasında birinden diğerine bir hidrojen atomu transfer edilir. Bu tür tepkimede meydana gelen iki polimer zinciri ilk boylarını korurlar. Bu zincirlerden birinde doymuş, ötekinde ise doymamış son gruplar bulunan ölü polimerler elde edilir. Ölü polimer terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir. Sonlanma hız sabitlerinin değerleri, ilerleme reaksiyonlarından çok daha büyüktür.



Burada k_b ve k_o karşılıklı olarak, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma reaksiyonlarının hız sabitlerini gösterir.

Zincir Transferi: Transfer tepkimelerinde bir zincirin büyümesi durur, fakat aynı zamanda yeni radikaller oluşur. Radikaller eğer yeterince aktif ise yeni bir zincir oluşumu başlar. Bu sebeple zincir transferleri adını alırlar. Bu reaksiyonlar çözücüye, monomere, başlatıcıya, polimere yada polimerizasyon sırasında oluşan polimerin molekül ağırlığını ayarlamak için ortama katılan maddelere olan transfer reaksiyonlarıdır. Zincir transferi ile ilgili reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.



Bu bağıntılarda, S, M, I, P sırası ile çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini, k_{tr} ise zincir transferi reaksiyonu hız sabitini gösterir. Başlatıcıya olan transfer verimin düşmesine sebep olur. Polimer zincirine olan transferler zincir uzunluğunu etkilemez fakat dallanmaya sebep olur.

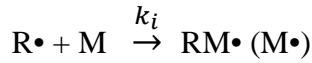
2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği

Serbest radikal polimerizasyonunda radikal oluşumu için;

$$R_i = d [R\bullet] / dt = -2 (d [I] / dt) = 2f \cdot k_d \cdot [I] \quad (2.1)$$

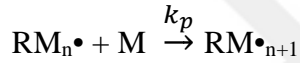
hız ifadesi yazılır. [I] başlatıcı konsantrasyonudur. f ise başlatıcı etkinliğini ifade eder.

Başlama adımı için:



$$R_i = k_i \cdot [R\bullet] \cdot [M]$$

İlerleme adımı için;



$$R_p = -d [M] / dt = k_p \cdot [M] \cdot [M\bullet] \quad (2.2)$$

Sonlanma adımı için;

$$R_t = -d [M\bullet] / dt = k_t \cdot [M\bullet]^2 \quad (2.3)$$

Burada k_t birleşme ve orantısız sonlanma ile gerçekleşen sonlanma reaksiyonlarının hız sabitleri toplamıdır. Polimerizasyonun başlangıcında başlatıcı hızla bozunduğu için ortamda serbest radikal derişimi fazladır. Sonlanma tepkimelerinde ise radikaller harcanır. Radikal polimerizasyonunun kararlı durumunda radikal oluşum hızı R_i ile yok olma hızı R_t 'nin eşitliği söz konusudur, bu durumda $R_i=R_t$ ve

$$2f \cdot k_d \cdot [I] = k_t \cdot [M\bullet]^2 \quad (2.4)$$

yazılabilir. Bu denklemden $M\bullet$ çekildiğinde;

$$[M\bullet] = (2f \cdot k_d / k_t)^{1/2} ([I])^{1/2} \quad (2.5)$$

ifadesi elde edilir, bu ifade büyüme hız denkleminde yerine konduğunda;

$$R_p = k_p [M] [M\bullet] = k_p \left(\frac{2fk_d}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} \cdot [M] \quad (2.6)$$

olduğu görülmüştür. Denklemden de anlaşılacağı gibi büyüme hızı, monomer konsantrasyonunun [M] 1. kuvvetine ve başlatıcı konsantrasyonunun [I] $1/2$ 'nci kuvvetine bağlıdır [19, 21, 22].

2.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunu Başlatma Yöntemleri

Serbest radikaller genellikle katalizör yada başlatıcı olarak adlandırılan maddelerin ısı, ışık, radyasyon ile homolitik parçalanmasıyla veya kimyasal yöntemler ile oluşur. Oluşan radikaller monomerle reaksiyona girerek aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olmalıdır. Radikal oluşumu aşağıdaki tepkimelerle sağlanır [21].

- Isıl bozunma ile radikal oluşumu.
- Fotokimyasal yöntem ile radikal oluşumu (Görünür bölge ve UV ışınları ile).
- Redoks tepkimeleri ile radikal oluşumu
- Yüksek enerjili ışınlar ile radikal oluşumu (γ - veya x- ışınları ile)
- Elektrokimyasal yöntem ile radikal oluşumu

2.3. REDOKS POLİMERİZASYONU

Redoks başlatıcı polimerizasyonu ilk kez Almanya'da (1937) keşfedilmiş, daha sonra Amerika'da (1945) ve İngiltere'de (1946) oksidan başlatıcısına bir indirgen madde ekleyerek sulu ve emülsiyon polimerizasyonundaki indüksiyon periyodunu uzaklaştırma girişiminde bulunmuştur [23]. Hemen hemen tüm serbest radikalli zincir tepkimeler bir radikal türün tepkime karışımında oluşturulduğu ayrı bir başlangıç basamağı gerektirir. Bazı zincir reaksiyon türleri reaktana doğrudan kararlı serbest radikal eklenerek başlatılır, fakat ayrı bir başlangıç basamağı hala gereklidir. Çünkü bu kararlı başlatıcılar çoğunlukla metaller ya da inorganik iyonlardır.

Bu sebeple, radikal başlangıç tepkimeleri ilk radikal türün oluşturulması açısından iki bölüme ayrılır: Birincisi enerji absorbe ederek kovalent bağların homolitik ayrışması, ikincisi alıcı moleküldeki bağ kopmasını izleyen eşleşmemiş elektron içeren atom ya da iyonlardan elektron transferidir.

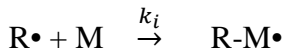
Serbest radikalleri uygun şartlar altında oluşturmanın en etkili yöntemlerinden biri elektron transferli reaksiyonlardır. Bu yöntem polimerizasyon tepkimelerini başlatmada geniş bir kullanım bulmakla birlikte endüstriyel öneme sahiptir. Örneğin, düşük sıcaklıkta emülsiyon polimerizasyonlarıdır [24].

Oksidasyon – redüksiyon aktifleşmesi ya da redoks katalistleri olarak bilinen redoks başlatmada, polimerizasyonu başlatan serbest radikaller ara ürün üretirler. Bu olay serbest radikali vermek üzere bir elektron transferini gerektirir. Genellikle okside edici madde katalizör ya da başlatıcı olarak ve indirgen madde hızlandırıcı ya da aktive edici olarak bilinir.

Bir redoks polimerizasyonunun özelliği, çok kısa indükleme periyoduna rağmen, nispeten düşük enerji aktifleşmesine sahip olmasıdır (termal başlatma için 30 kcal / mol enerji gerektirirken, redoks başlatma için 10-20 kcal / mol enerji gerekir). Bu olay düşük sıcaklıkta polimerizasyonun yapılmasını mümkün kılar. Böylece reaksiyon kinetiğini ve polimerin özelliklerini değiştirebilen yan reaksiyonların olasılığı azalır. Redoks polimerizasyonu, redoks reaksiyonunda üretilen geçici radikal ara ürün deneysel kanıtını gösterir ve redoks reaksiyonlarının reaksiyon mekanizmalarına ışık tutacak, polimerin uç grup olarak bu radikallerin tanınmasını mümkün kılar.

2.3.1. Redoks Polimerizasyonunun Mekanizması

Başlama:

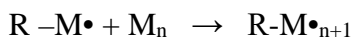


R• : İlk serbest radikal

R-M• : İkincil serbest radikali

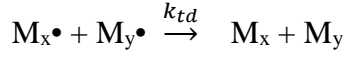
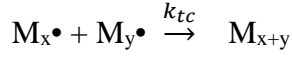
k_r ve k_i : Radikal oluşum ve başlatma hız sabitleri

İlerleme;



R-M[•]_{n-1} büyüyen makromoleküller, k_p: İlerleme adımındaki hız sabitini gösterir.

Sonlanma:



2.3.2. Yükseltgen ve İndirgen Maddeye Bağlılık

Oksidan ve redüktanın konsantrasyonunun yarı kuvvetine bağlılık hem homojen ve hem de heterojen sistemlerdeki birçok redoks sistemlerle gösterilmiştir. Fakat çoğu sistemler aktivatör konsantrasyonu üzerine yarı merteye bağımlılığı göstermesine rağmen reaksiyon hızının aktivatör konsantrasyonunda bağımsız olduğu henüz bulunamamıştır.

Katalizör konsantrasyonunun 0.5'inci kuvveti, sonlanma işleminin bimoleküler olduğunu gösterir. Ancak katalizör konsantrasyonu üstel değişimi 0.5-1 arasında, sonlanma reaksiyonu bimolekülerden ünimoleküllere değiştiği gözlenmiştir. Ünimoleküler sonlanma reaksiyon mekanizması, lineer zincir sonlandırıcıları olarak etki eden çözülmüş metal iyonları ya da safsızlıkların varlığına yorumlanır. Diğer taraftan 0.5'in daha altındaki değerler ilk radikal sonlanma oluşumunun bir göstergesidir.

2.3.3. Monomer Konsantrasyonuna Bağlılık

Eğer oksidan ve redüktan konsantrasyonu monomerden bağımsız ise, polimerizasyonun hız sabiti; $R_p \approx [M]$ dir. Reaksiyon hızının monomere bağılılığı, başlatıcı etkisi (verimi) yüksek olduğunda, düşük dönüşümlerdeki sulu ortamdaki homojen redoks reaksiyonlarının çoğunda görülür. Ancak polimere dönüşümün yüksek olduğu, yüksek monomer konsantrasyonlarında bu ilgi olmaz. Bu sapma çözünen polimerden dolayı ortamın viskozitesindeki değişimden kaynaklanır.

Eğer başlatıcı hızı monomer konsantrasyonundan bağımsız ise, ya da ilk radikal sonlanması ya da zincir transferi ile erken sonlanma meydana gelirse, monomerdeki birinci merteye bağımlılığından sapmaları ayrıca gözlenebilir. Genelde polimerizasyon hızı ve polimerin molekül ağırlığı, monomer konsantrasyonunun artışı ile artar.

2.3.4. Sıcaklık Etkisi

Polimerizasyon reaksiyon hızı sıcaklık arttıkça artar. Aktif merkez oluşumu ve ilerleme hızındaki bir artış polimer içinde monomerin dönüşüm hızını artırır. Buna karşılık sonlanma reaksiyonundaki artış bu işlemi geciktirir, reaksiyon zincirini kısaltır ve polimerin molekül ağırlığını azaltır.

2.3.5. pH Etkisi

Hem redoks hem de redoks olmayan sistemlerdeki reaksiyon ortamının, polimerizasyon hızının pH'a bağlılığı önemlidir. Örneğin persülfat-sülfid redoks çifti ile akrilonitrilin polimerizasyonu düşük pH'da gerçekleşir.

pH, dispers fazı toplama eğilimi ile ya da başlatma prosesinin hızını etkileyerek polimerizasyon hızını etkiler. pH'daki değişim ya redoks potansiyelinin değişiminin ya da redoks sisteminin komponentlerinin değişiminin veya reaksiyon hızını etkileyen bir komponentin parçalanması sonucudur.

2.3.6. Monomerlerin Yapısı

Polimerizasyon hızını etkileyen temel faktör monomer yapısıdır. Vinil monomerlerin polimerleşmesi çift bağların düzenine, doğasına ve sübstitüentlerinin sayısına ve yapısına bağlıdır.

2.3.7. Redoks Sistemler

Birçok indirgeme veya yükseltgeme reaksiyonları radikal oluşturur ve radikaller polimerleşmeyi başlatır. Bu tür başlatıcıların önemli avantajı çok geniş sıcaklık aralıklarında hatta düşük sıcaklıklarda radikal oluşumunu gerçekleştirebilmektedir.

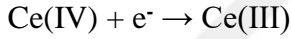
Ce (IV) Redoks Sistemi : Seryum tek başına veya formaldehit, malonik asit, dekstran, dimetilformamid, pinakol aminler, alkoller, tioüre, asetofenon, tiyomalik asit gibi indirgeyici maddeler ile birlikte vinil monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilir.

Son yıllarda Ce^{4+} redoks sistemi ile glikoz, maltoz, dikarboksilli asit, hidroksi asitler ve aminoasitlerin, laktik asit ve kelatlaşma maddesi olarak amino metilen fosforik asit, redoks sistemleri kullanılarak akrilamidin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [25, 26, 27].

Seryum tuzları hakkında genel bilgi verecek olursak; seryum tuzları kuvvetli oksitleyici maddelerdir. Birçok organik bileşiklerin oksidasyonunda kullanılır. Halojen asitleri, oksalik asit demir tuzları, sülfürük asit, asit çözeltisindeki hidrojen peroksit ile kolayca indirgenirler. Seryum tuzları asit çözeltileri içinde, gümüş katalizli amonyum persülfat, kurşun dioksit ile bazikleştirilmiş çözeltilerde ise alkali permanganat ve hipokloritlerle oksitlenir [28].

İyi bir yükseltgen olan Ce(IV) sülfat çözeltisinin yararları şunlardır:

Ce(IV) sülfat çözeltileri uzun zaman asidik çözeltide bekletilse bile kolay kolay bozunmayan oldukça kararlı çözeltilerdir. Hatta konsantrasyonda önemli bir değişiklik olmadan kısa zaman kaynatılabilirler. Litresinde 10-14 ml derişik H₂SO₄ bulunduran Ce(IV) sülfat çözeltileri bile oldukça kararlıdır. Yüksek derişimlerdeki HCl çözeltilerinde indirgen madde tayinlerinde kullanılabilir. 0,1 N Ce(IV) sülfat çözeltileri büret ya da diğer volumetrik cihazlarda okuma yanlışlıklarına neden olmayacak oranda sarı renge sahiptir. İndirgen maddelerle Ce(IV) sülfatın reaksiyonunun bir elektron alışverişi ile oluştuğu bilinmektedir.



Bu nedenle Ce(IV) sülfatın eşdeğer ağırlığı mol ağırlığına eşittir. Bu da işlem yaparken kolaylık sağlar.

Ce(III) iyonları renksizdir. Bu yüzden Ce(IV) konsantrasyonlarındaki değişim kolaylıkla izlenir. Arsenik asit, sodyum oksalat, saf demir ya da susuz potasyum ferro siyanür gibi birçok madde ile kolaylıkla nötralize edilebilir. Seyreltik sülfürük asit çözeltileri ile hazırlanan Ce(IV) sülfat çözeltileri kaynama sıcaklığında bile kararlıdır.

2.4. HİDROJELLER

Hidrojeller, çok miktarda su absorplayabilme yeteneğine sahip homo veya kopolimerlerden oluşan çapraz bağlı çözünmeyen polimerik ağ yapılarıdır [29].

Hidrojel terimi suda şişmiş olan madde anlamına gelir. Kurutulmuş olan hidrojel kserojel veya kuru jel olarak adlandırılır. Kurutma işlemi sırasında su jel yapı içerisinde buharlaşır ve yüzey gerilimi jelin büzüşmesine sebep olur. Bir kserojel kendi kütlelerinin en az % 20 si kadar su alabildiğinde hidrojele dönüşmüş olur [30].

2.4.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller çapraz bağlanma durumlarına, içerdikleri yan gruplara, hazırlama yöntemlerine ve fiziksel yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmaların ayrıntıları şöyledir :

Çapraz bağlanma durumlarına göre;

- Fiziksel hidrojeller
- Kimyasal hidrojeller

İçerdikleri yan gruplara göre;

- İyonik hidrojeller
- Anyonik
- Katyonik
- Poliamfolitik
- İyonik olmayan hidrojeller

Hazırlama yöntemlerine göre;

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller
- Çoklu polimer hidrojeller
- IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı) hidrojeller

Fiziksel yapılarına göre;

- Amorf
- Yarı kristalin
- Hidrojen bağlı

Bu sınıflandırmada yer alan hidrojel tipleri kısaca aşağıdaki paragraflar boyunca açıklanmıştır:

Fiziksel hidrojeller, fiziksel ağ yapılar, birleşmiş ağ yapılar veya psödo jeller olarak da adlandırılırlar. Bu yapılarda çapraz bağlanma kovalent karakterde değildir. Bu tür hidrojellerde zincir-zincir etkileşimleri söz konusudur. Bu etkileşimler hidrojen bağı, iyonik çekimler, hidrofobik etkileşimler, stereokompleks oluşumu, çözücü kompleksleşmesi gibi ikincil kuvvetler olabilir [30]. Fiziksel hidrojellerde kovalent çapraz bağlanmalar olmadığından sadece kısa süreler için ağ yapılı biçiminde davranırlar.

Kimyasal hidrojeller, kovalent bağlarla çapraz bağlanmış jellerdir. Böylece kovalent bağları birbirinden ayrılmadıkça kimyasal hidrojeller suda veya herhangi bir organik çözücüde çözünmezler. Kimyasal hidrojel oluşturmak için kullanılan en az iki farklı yöntem vardır. Birincisi iki veya çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde varlığında suda çözünen monomerlerin polimerleştirilmesi yöntemidir. İkincisi ise suda çözünen polimerlerin fonksiyonel grupları üzerinden tipik organik kimyasal tepkimeler aracılığıyla çapraz bağlanmaları yöntemidir [23]. Bu gruplar genellikle $-OH$, $-COOH$ ve $-NH_2$ dir.

İyonik olmayan hidrojeller (nötral hidrojeller) yapılarında iyonik grup içermediklerinden yüksüzdürler. Akrilamid (AAm) bazlı hidrojellerin son 15 yıl içinde pek çok uygulama alanı oluşturulmuştur [31].

İyonik hidrojeller anyonik, katyonik ve amfolitik hidrojeller olarak üçe ayrılırlar. pH ya bağlı şişme davranışı gösteren hidrojeller yapılarında bulunan iyonik ağ yapılardan dolayı şişerler. Bu iyonik ağ yapılar hem asidik hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve jelde sabit yükler meydana getirirler. Elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucu olarak ağ yapısı içerisindeki çözücü alımı artar [32].

Anyonik hidrojeller, karboksilik veya sülfonik asit gibi gruplar içeren negatif yüklü hidrojellerdir. Bunlar dış ortam pH sına bağlı olarak dinamik ve denge şişme davranışlarında ani veya kademe kademe değişimler gösteren şişmiş polimerik ağ yapılardır. Bu jellerde iyonlaşma, ortam pH sı iyonlaşacak grubun pKa değerinin üzerinde olduğu zaman meydana gelir. İyonlaşma derecesi arttığında (artan sistem pH sında) sabit yüklerin sayısı artar ve buna bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri büyür. Bu da ağ yapısının artan hidrofilik özelliğe sahip olmasına neden olur ve yüksek şişme oranları elde edilir.

Katyonik hidrojel, amin gibi bazik gruplar içeren pozitif yüklü hidrojelldir. Bu gruplar, iyonlaşacak grupların pKb değerinin altındaki pH larda iyonlaşırlar. Böylece düşük pH ortamında iyonlaşma artar ve bu da elektrostatik itme kuvvetlerinin artmasına neden olur. Hidrojel giderek hidrofilik hale gelir ve yüksek seviyelere kadar şişer [33].

Poliampfolitik hidrojel, hem pozitif hem negatif monomer gruplarından oluşan çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır [34].

Homopolimer hidrojel, tek tip hidrofilik monomer birimlerinden oluşan çapraz bağlı ağ yapılarıdır. Poli(2-hidroksi etil metakrilat) (HEMA), poli hidroksi alkil metakrilatlar arasında sıklıkla çalışılan ve birçok uygulama alanı bulunan homopolimer bir hidrojelldir [35, 36].

Kopolimer hidrojel, içlerinden en az bir tanesi hidrofilik olacak şekilde iki komonomerin çapraz bağlanmasından oluşan yapılarıdır. Bu tür hidrojelldere, poli(AAm-ko-IA) ve poli(AAm-ko-IA) ile yapılan çalışmalar örnek olarak verilebilir [37, 38].

Çoklu polimer hidrojel ise üç veya daha fazla monomerden oluşan yapılarıdır [39].

Interpenetrating network (IPN) yani iç içe geçmiş polimerik ağ yapılı hidrojel, her biri ağ yapısı biçiminde olan iki polimerin birleştirilmesi olarak tanımlanır [40].

2.4.2. Hidrojel Sentezi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir [41, 42, 43].

- Çözelti veya katı haldeki kopolimer ya da homopolimerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir biyolojik sıvı veya çözücünde şişmeye bırakılması.
- Bir veya daha çok, tek fonksiyonlu veya çok fonksiyonlu monomerlerin birlikte kopolimerleşme ve çapraz bağlanmasının sonrasında uygun bir ortamda şişmeye bırakılması.

Hidrojellderin hazırlanışında kullanılan bazı önemli monomerler; 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), hidroksietoksietil metakrilat (HEEMA), metoksietik metakrilat (MEMA), metoksietoksietil metakrilat MEEMA), etilen glikol dimetakrilat (EDGMA), akrilamid (AAm),

akrilik asit (AA) gibi maddelerdir. Bu tür monomerler içerisinde en çok 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kullanılmaktadır.

2.4.2.1. 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 benzen ve seryum yükseltgenme–indirgenme sistemleri çapraz bağlayıcı maddeler olarak bu tür hidrojel hazırlama tekniğinde kullanılır [9, 10, 42, 43, 44].

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, azobisizobutironitril (AIBN), amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir [45].

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

2.4.2.2. Suyun Konumu

Çapraz bağlı homopolimerik veya kopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında –OH, –NH₂, –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 [41, 46, 47].

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.

2.4.2.3. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme / suda-sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; kontrollü salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü / zarı-ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar [48, 49, 50].

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 atık suların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorban olarak kullanılırlar.

2.4.2.4. 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, [51, 52] bazı herbisitler [53] ile tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boyaların tutulmasında, sentetik inorganik silikajel olan trisyl ise katyonik boyarmaddelerin tutulmasında kullanılmıştır [54].

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.

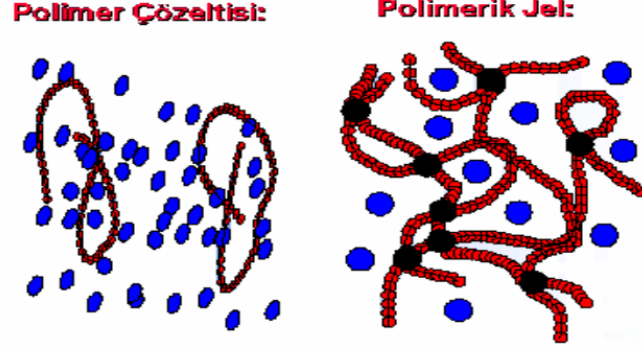
2.4.3. Hidrojellerin Şişmesi

Polimer yapısındaki belirli bir hacmin ani değişimine şişme denir [55]. Şişme sadece küçük çözücü moleküllerinin, polimerin gözenek ve boşluklarına dolarak polimer fazına girmesi olayı değildir. Aynı zamanda küçük molekülü bir sıvının polimer yapısında bir değişme oluşturması ile birlikte polimer tarafından soğurulması prosesi de şişmedir [31].

Şişme, polimer moleküllerinin çok büyük olmasından dolayı tek yönlü karışma ile gerçekleşir. Küçük molekülü bir sıvının polimerdeki bir çözeltisi olan şişmiş polimer, saf haldeki küçük molekülü sıvı tabakası ile belli bir süre için birlikte bulunur. Ardından polimer zincirleri yeterli miktarda birbirlerinden uzaklaşır ve çözücü molekülleri polimer içine yavaş yavaş difüzyonla başlarlar. Burada daha derişik bir çözelti tabakası ile daha seyreltik bir çözelti tabakası bir arada bulunur. Bir süre daha geçtikten sonra, bu iki tabakanın derişimleri birbirine eşit olur ve tek fazlı homojen bir sistem ortaya çıkar. Şişme sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırsız şişme kendiliğinden çözeltiliye dönüşen şişmedir. Böyle bir olaya çözünme denir [55].

Küçük molekülü bir sıvının hareketliliği çok yüksek, makromoleküllerin hareketliliği ise tersine çok düşüktür. Bu yüzden büyük moleküller bir çözücü fazına geçmekte zorlanırlar ve bir polimer çözünmeden önce içine çok miktarda sıvı alarak şişer. Sınırlı şişme küçük molekülü sıvılar ile polimerlerin etkileşmesidir. Sıvıların polimer tarafından tutulma aşaması sınırlandırıldığında, polimerin kendiliğinden çözünmesi mümkün olmaz yani polimer zincirleri tam olarak ayrılamazlar. Sonuç olarak birisi küçük molekülü sıvının polimerdeki çözeltisi ve diğeri saf haldeki küçük molekülü sıvı olmak üzere iki faz bir arada bulunur. Bu fazlar açıkça gözle görülebilir bir ara yüzey ile ayrılmıştır ve denge durumundadır. Eğer polimer kimyasal bağlardan oluşan bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısıl bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirinden ayrılamaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmez ama jel oluşturarak şişebilirler. Şişme, polimerik ağ yapılarının karakteristik bir özelliğidir. Çapraz bağlanma miktarına bağlı olarak polimerik ağlar çözünmeden, çok yüksek miktarda sıvı absorblayabilirler. Bir polimerik jelin şişme yeteneğini içerdiği fonksiyonel grupların birbiriyle ve çözücüyle etkileşimi belirlemektedir. Zincirler arası itme ve çekme, kovalent olmayan elektrostatik, hidrofobik, Van der Waals ve hidrojen bağından

etkilenmektedir. Hidrofobik etkileşimler bu tür fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimlerdir ve bu da jelin şişme davranışını etkilemektedir [56, 57, 58].



Şekil 2.2: Sulu ortamda farklı davranış gösteren polimer zincirlerinin çözelti ve hidrojel oluşturması.

2.6. PARASETAMOL

Günümüzde analjezik ve antipiretik amaçlı en sık kullanılan ilaçlardan biri olan parasetamol (asetaminofen; para-asetil-amino-fenol) ilk kez 1878 yılında sentezlenmiş ve 1893 yılında tıbbi kullanıma girmiştir. Güçlü bir analjezik/antipiretik olarak kullanılan asetanilid ve fenasetinin aktif metabolitinin parasetamol olduğu 1950'li yıllarda anlaşılincaya kadar parasetamolün kullanımı sınırlı olmuştur. Bu yıllarda, fenasetinin nefrotoksik etkisi nedeniyle kullanımdan kalkması parasetamolün analjezik, antipiretik olarak tıp literatüründeki yerini almasını sağlamıştır. Aspirin ve Reye sendromu ilişkisinin ortaya konulmasından sonra parasetamolün tıbbi kullanımdaki yeri daha da kuvvetlenmiştir. Parasetamol özellikle çocuk, yaşlı, gebe gibi özel gruplar başta olmak üzere tıbbi kullanımdaki en güvenilir analjezik/antipiretik ilaçlardan biri olarak kabul edilmektedir ve günümüzde tüm dünyada milyonlarca hasta tarafından kullanılmaktadır. Enteral formülasyonlarıyla hafif ve orta şiddetteki ağrılarda kullanılan parasetamol son yıllarda geliştirilen parenteral formunun kullanıma girmesiyle postoperatif şiddetli ağruların tedavisinde de kullanılmaya başlanmıştır [59].

Parasetamol (asetaminofen), molekül ağırlığı 151.17 g/mol ve erime noktası 169⁰C olan, aspirine duyarlı hastalarda alternatif ilaç olarak kullanılan ağrı kesici ve ateş düşürücü etkiye sahip bir ilaç etken maddesidir. Parasetamol ağızdan alındığında gastrointestinal sistemde hızla emilir. Ancak aşırı dozda kullanıldığında tehlikelidir. İlaç alındıktan 30-60 dakika sonra

maksimum plazma konsantrasyonlarına ulaşır. Parasetamol bütün dokulara hızla dağılır. Plazma proteinlerine bağlanması zayıftır. Plazma yarı ömrü 1-4 saattir.

Parasetamolün kontrollü salınım sistemlerinde kullanılmak üzere çeşitli polimerlere adsorplanarak yapılan çalışmaları mevcuttur [60]. Bu çalışmada ise parasetamolün UV spektrumları alınarak, çalışma yapılabilecek saflıkta olduğu belirlendi ve AAm-SVS-MBAA hidrojelinin parasetamol adsorplamasına ilişkin analiz çalışmaları gerçekleştirildi. |

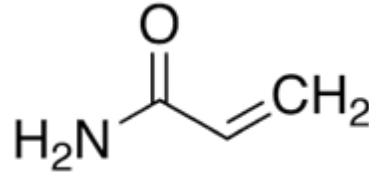


3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

3.1.1. Akrilamid (AAm)

%98 saflıkta Merck ürünüdür. Molekül ağırlığı 71,08 g/mol'dür. Su, metanol, etanol ve aseton gibi maddeler içerisinde çözünebilir. Renksiz ve kokusuz kristallerden oluşan akrilamid kararlı haldeyken şiddetle polimerleşir.



Şekil 3.1: Akrilamidin açık formülü.

3.1.2. Seryum (IV) Sülfat Tetrahidrat

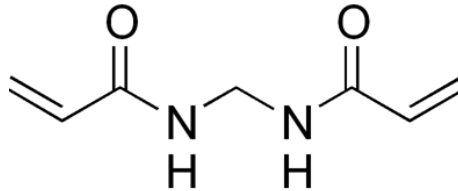
[Ce(SO₄)₂·4H₂O] formülüne sahiptir. %98 saflıkta olup Merck ürünüdür. Molekül ağırlığı 404,3 g/mol'dür.

3.1.3. Sülfürik Asit

H₂SO₄ formülüne sahip, %98 saflıkta Merck ürünüdür. Yoğunluğu 1.84 g/ml ve molekül ağırlığı 98,08 g/mol'dür.

3.1.4. N,N'-Metilenbis(akrilamid) (MBAA)

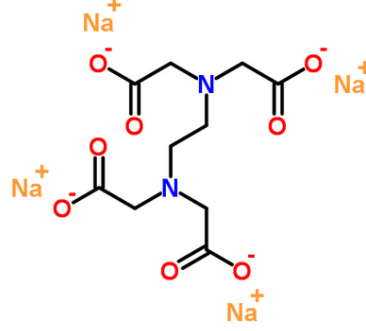
Fluka ürünü olup molekül ağırlığı 154,17 g/mol'dür. AAm-SVS-MBAA jellerini sentezlemek için çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.2: MBAA açık formülü.

3.1.5. Etilendiamin Tetra Asetik Asidin Sodyum Tuzu (EDTANa₄)

BASF ürünü olup molekül ağırlığı 380,17 g/mol'dür. Kapalı formülü C₁₀H₁₂N₂Na₄O₈.



Şekil 3.3: EDTANa₄ açık formülü.

3.1.6. Merkaptosüksinik Asit (MSA)

Molekül formülü C₄H₆O₄S olan asidin molekül ağırlığı 150,15 g/mol'dür. Sigma-Aldrich ürünüdür.

3.1.7. Sodyum Vinil Sülfonat (SVS)

CH₂=CHSO₃Na molekül formülüne sahip Sigma-Aldrich ürünüdür. Molekül ağırlığı 130,10 g/mol'dür.

3.1.8. Parasetamol

C₈H₉NO₂ formülüne sahip ağrı kesici ve ateş düşürücü etkiye sahip bir ilaç etken maddesidir. Molekül ağırlığı 151,163 g/mol'dür.

3.2. KULLANILAN ARAÇLAR VE CİHAZLAR

3.2.1. Manyetik Karıştırıcı ve Isıtıcı

Deneyler, DAIHAN MSH-20A marka manyetik karıştırıcı bir ısıtıcı üzerinde yapılmıştır. Deneyler süresince, başlatıcıların indirgen maddelerle verebileceği suda çözünmeyen komplekslerin çökmesini önlemek ve homojen madde dağılımını sağlamak amacıyla karıştırıcı hızı sabit tutulmuştur.

3.2.2. Terazi

Maddelerin tartımı için Sartorius CP224S marka terazi kullanıldı.

3.2.3. Büret

Seryum (IV) çözeltisi ilavesinde büret kullanıldı.

3.2.4. Balonjoje

Adsorpsiyon işleminde kullanılmak üzere parasetamol çözeltileri balonjojelerde hazırlandı.

3.2.5. UV-Visible Spektrometre

Sentezlenen AAm-SVS-MBAA hidrojel üzerinde parasetamol ilaç maddesinin tutulması PG T80+ UV-Visible Spektrometre marka cihazı kullanılarak 243 nm dalga boyunda incelendi.

3.2.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR analizleri Thermo Scientific Nicolet 380 marka cihazda gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (TGA)

AAm-SVS-MBAA ve AAm-MBAA polimerlerinin TGA analizleri Shimadzu DTG-60/60 marka cihazda gerçekleştirildi.

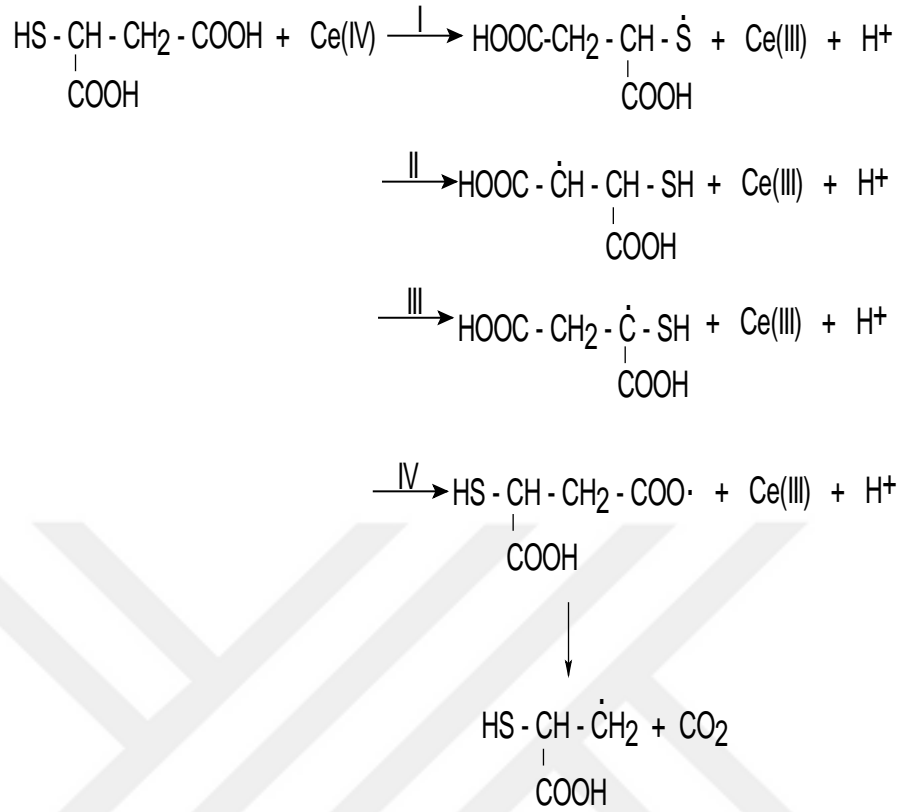
3.3. DENEYSEL YÖNTEM

3.3.1. Ce(SO₄)₂·4H₂O Çözeltisinin Hazırlanması

%98 lik H₂SO₄ çözeltisinden 1.4 ml behere alınarak üzerine bir miktar destile su ilave edildi. 1.415 g Ce(IV) tuzu tartılarak hazırlanan sülfürik asitli çözeltide çözüldü. Son hacim 100 mL olacak şekilde destile su ile tamamlandı.

3.3.2. AAm-SVS-MBAA Hidrojelinin Sentezi

Akrilamid (AAm)-sodyum vinilsülfonat (SVS)-N,N'-metilen bis(akrilamid) (MBAA) hidrojelini sentezinde merkaptosüksinik asit-seryum sülfat tetrahidrat başlatıcı sistemi kullanıldı. Sulu asidik ortamdaki merkaptosüksinik asit-Ce(IV) başlatıcı sistemde radikal oluşum reaksiyonları aşağıdaki şekilde verilebilir (Şekil 3.4). Şekil 3.4'te verilen radikal oluşum reaksiyonları incelendiğinde radikal oluşum reaksiyonu için düşük S-H bağ enerjisi nedeniyle Şekil 3.4 ve reaksiyon I'de verilen radikal oluşum reaksiyonu daha olasıdır[61].



Şekil 3.4: Sulu asidik ortamdaki merkaptosüksinik asit-Ce(IV) başlatıcı sistemde radikal oluşum reaksiyonları.

Merkaptosüksinik asit-Ce(IV) redoks başlatıcı reaksiyonunda oluşan radikaller kullanarak çapraz bağlayıcı N,N'-metilen bis(akrilamid)(MBAA) varlığında akrilamid(AAm)-sodyum vinil sülfonat(SVS) hidrojelini (P(AAm-SVS-MBAA)) sentezlemek mümkündür. Kopolimerizasyon sentez reaksiyonu mekanizması ve elde edilen kopolimerin kimyasal yapısı Şekil 3.5'te verildi.

$$\text{Şişme Değeri (g H}_2\text{O / g polimer)} = S_t = (m_t - m_0) / m_0 \quad (3.1)$$

$$\text{Şişme Denge Değeri (g H}_2\text{O / g polimer)} = S_{eq} = (m_{eq} - m_0) / m_0 \quad (3.2)$$

m_0 : Başlangıç kuru jelin ağırlığı

m_t : t zamandaki şişmiş jelin ağırlığı

m_{eq} : Denge halinde şişmiş jelin ağırlığı

3.3.4. Jellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi

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 [43, 61, 63, 64].

$$F = S_t / S_{eq} = kt^n \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

S_t ; t anındaki 1 gram kuru jelin adsorpladığı su miktarı (şişme değeri, SD) (g H₂O/g jel),

S_{eq} ; Dengedeki 1 gram jelin adsorpladığı su miktarı (şişme denge değeri, SDD) (g H₂O/g jel),

n; Çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli,

k; Jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen bir sabiti göstermektedir (Fick Sabiti).

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 $\ln F - \ln t$ grafiğinden elde edilecek doğrunun eğiminden bulunabilmektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad (3.4)$$

Çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı hidrojellerde şişmeyi denetleyen iki önemli parametredir. Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılmaktadır [41, 62, 63, 65, 66, 67].

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 ($n=0,5$).

Fick tipi olmayan difüzyon (Non-Fickian) : $0,5 < n < 1$ olması durumunda, hidrojelın şişmesi relaksasyon kontrollüdür. Yani suyun difüzyonu polimer segmentlerinin genişlemesi ile sınırlandırılmış olup suyun difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha büyüktür.

Pseudo-Fickian difüzyon: $n < 0,5$ olması durumunda difüzyon tipi “Pseudo Fickian Difüzyon” olarak tanımlanır.

Süper durum (Durum II): Birçok uygulamada da arzu edilen $n = 1$ olduğu durumda, hidrojelın şişmesine, suyun difüzyon hızı ve polimer zincirlerinin gevşeme hızı aynı anda etki eder. Hız kontrolü, çözücü difüzyonu ve polimer relaksasyonu ile birlikte sağlanmaktadır. Süper durumda kütle iletimi zamanla lineer ilişkilidir.

Çapraz bağlayıcı, sodyum vinil sülfonat ve akrilamid miktarlarına bağlı olarak sentezlenen hidrojellerin şişme davranışları zamana bağlı olarak incelendi. Zamana bağlı olarak elde edilen şişme verilerinden kinetik hız parametreleri saptandı. Kinetik verileri için (3.3) ve (3.4) formüller kullanıldı. Hidrojeller, şişme denge değerine ulaşmaya kadar saf su içinde bekletildi. m_{tsu} ve m_{SDD} değerleri yardımıyla, zamana karşı çizilen grafiklerle şişme kinetiği hesapları yapıldı.

3.3.5. Adsorpsiyon Denemeleri

Çalışmamızda, sentezlenen hidrojel üzerinde parasetamol ilaç maddesinin tutulması incelenmiştir. Öncelikle, parasetamol ilaç konsantrasyonunun ve parasetamol ilaç miktarının adsorpsiyona olan etkisi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlarla adsorpsiyon izotermleri çizilmiş ve gerekli termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. |

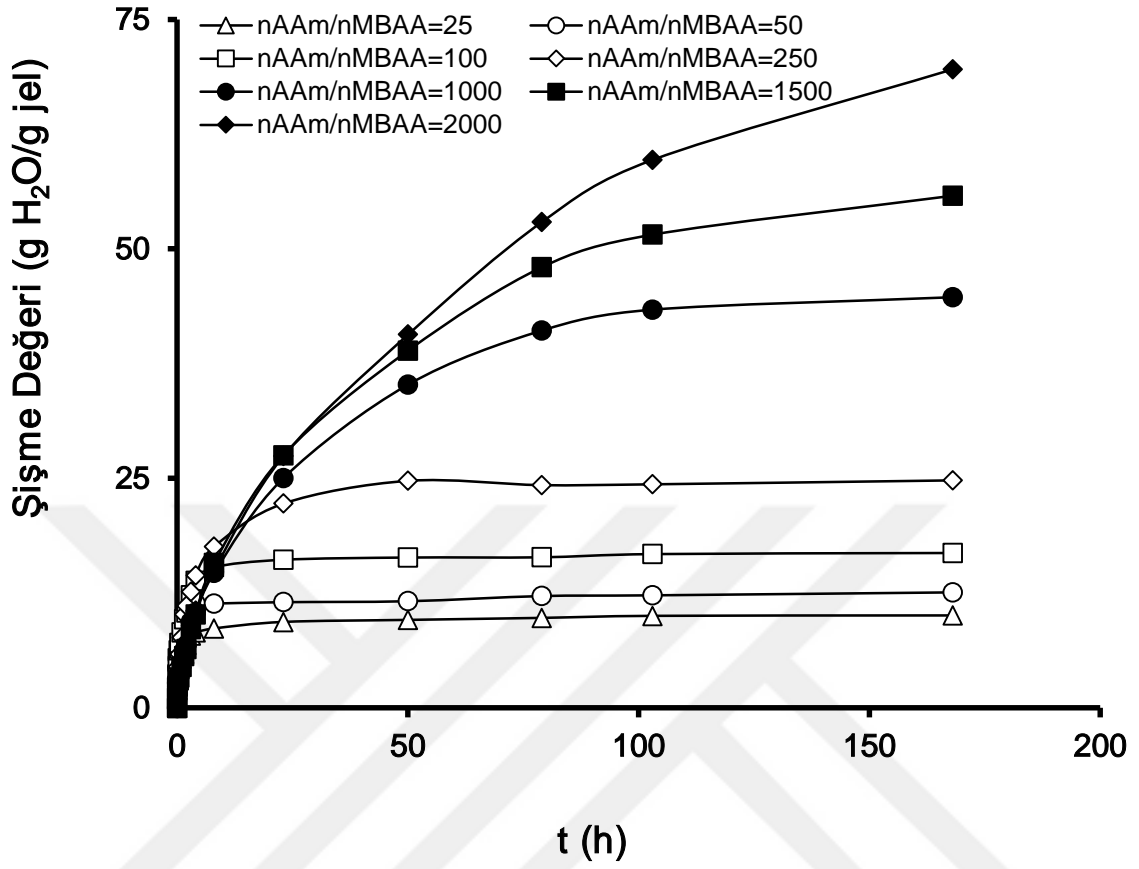
4. BULGULAR

4.1. JELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

4.1.1. Çapraz Bağlayıcı Miktarının Şişme Değerlerine Etkisi

Merkaptosüksinik asit-Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanılarak, çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid alınarak SVS/AAM hidrojelere sentezlendi. Sentezlenen hidrojelerde farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı kullanılarak jellerin şişme davranışları incelendi. Polimerizasyon oda sıcaklığında gerçekleşti. Toplam monomer miktarı 0.075 mol olarak sabit bir değerde tutuldu. Monomer/çapraz bağlayıcı oranları 25, 50, 100, 250, 1000, 1500 ve 2000 olan hidrojelerin şişme davranışları incelendi. Tablo 4.1 – 4.7' de polimerlerin şişme denge değerleri verildi.

Sodyum vinil sülfonat(SVS) içermeyen ve farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren akrilamid hidrojelere sentezlendi. Çalışmada akrilamid miktarı 0.075 mol olarak sabit tutuldu. Sentezlenen jellerin saf sudaki şişme değerleri ve denge şişme verileri Şekil 4.1 ve Tablo 4.1'de verilmektedir.



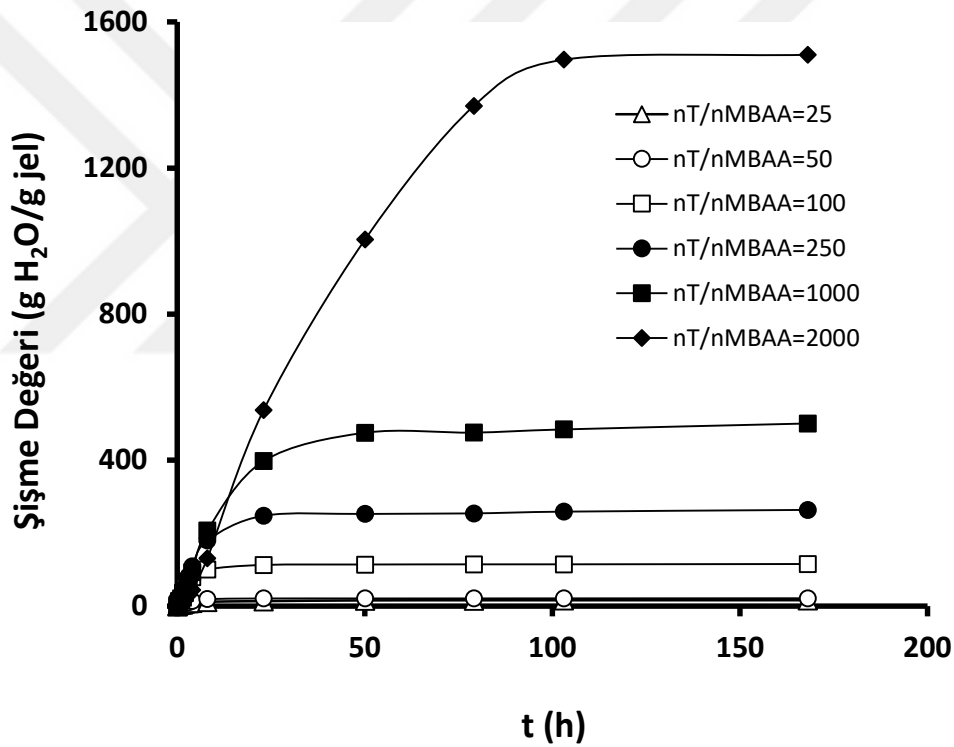
Şekil 4.1: $n_{AAm}=0.075$ mol, $n_{SVS}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.1: $n_{AAm}=0.075$ mol, $n_{SVS}=0$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerlerine etkisi.

MBAA (g)	nMBAA (mol)	n_{AAm}/n_{MBAA}	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.4672	3.000×10^{-3}	25	10.05
0.2336	1.500×10^{-3}	50	12.58
0.1168	7.500×10^{-4}	100	16.87
0.0467	3.000×10^{-4}	250	24.78
0.0117	7.500×10^{-5}	1000	44.71
0.0078	5.000×10^{-5}	1500	55.79
0.0058	3.750×10^{-5}	2000	69.57

Şekil 4.1 ve Tablo 4.1’den görüldüğü gibi n_{AAM}/n_{MBAA} oranı arttıkça hidrojellerin denge şişme değerlerinin arttığı görüldü [31, 70]. n_{AAM}/n_{MBAA} mol oranı 25’ ten 2000’ e çıkarıldığında, sentezlenen hidrojin distile sudaki denge şişme değeri 10.05 g H₂O/g jel değerinden 69.57 g H₂O/g jel değerine çıktığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda AAm miktarı 0.069 mol, SVS miktarı ise 0.006 mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{SVS+AAM}/n_{MBAA} = 25, 50, 100, 250, 1000$ ve 2000 oranlarında) içeren SVS-AAm kopolimerleri MSA-Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanarak oda sıcaklığında sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.2 ve şişme denge değerleri Tablo 4.2’de verildi.



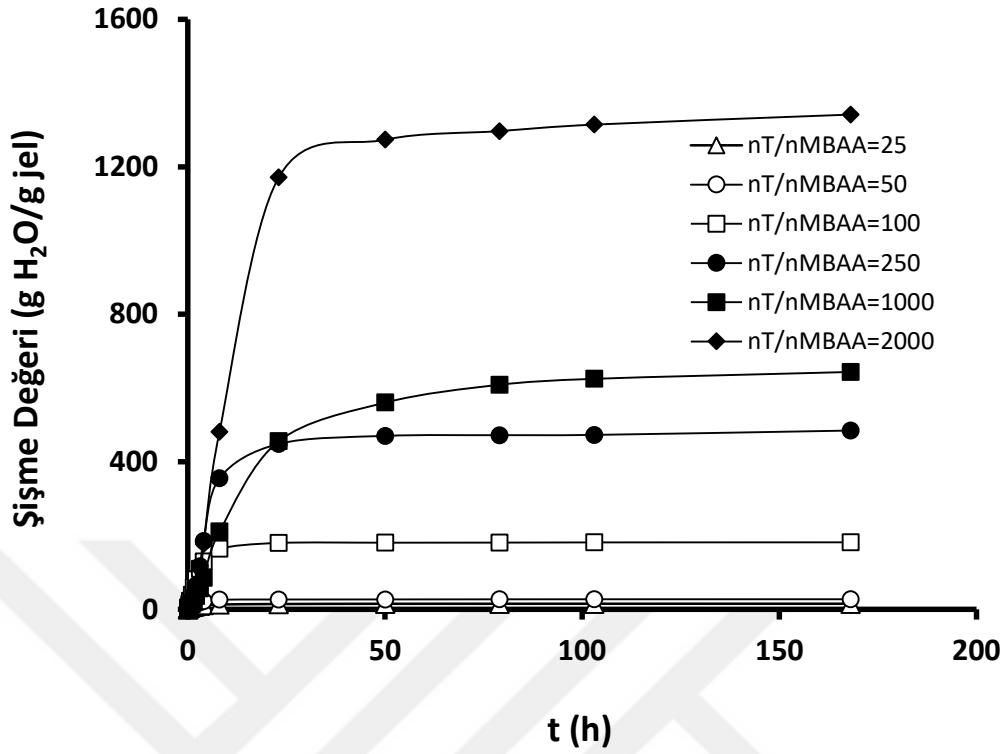
Şekil 4.2: $n_{AAM} = 0.069$ mol; $n_{SVS} = 0.006$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.087$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.2: $n_{AAM} = 0.069$ mol; $n_{SVS} = 0.006$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.087$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	S_{eq} (g H ₂ O/g Jel)
0.4672	3.000×10^{-3}	25	16.38
0.2336	1.500×10^{-3}	50	22,07
0.1168	7.500×10^{-4}	100	115.47
0.0467	3.000×10^{-4}	250	263,9
0.0117	7.500×10^{-5}	1000	500,73
0.0058	3.750×10^{-5}	2000	1510,39

Tablo 4.2'den görüldüğü gibi sentezlenen hidrojellerin $n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$ oranının 25'den 2000'e çıkmasıyla şişme denge değeri 16.38 g H₂O/g polimer değerinden 1510.39 g H₂O/g polimer değerine çıktığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda AAm miktarı 0.065 mol, SVS miktarı ise 0.010 mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{SVS+AAM}/n_{MBAA} = 25, 50, 100, 250, 1000$ ve 2000 oranlarında) içeren SVS-AAm kopolimerleri MSA-Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanarak oda sıcaklığında sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.3 ve şişme denge değerleri Tablo 4.3'de verildi.



Şekil 4.3: $n_{AAM} = 0.065$ mol; $n_{SVS} = 0.010$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.154$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

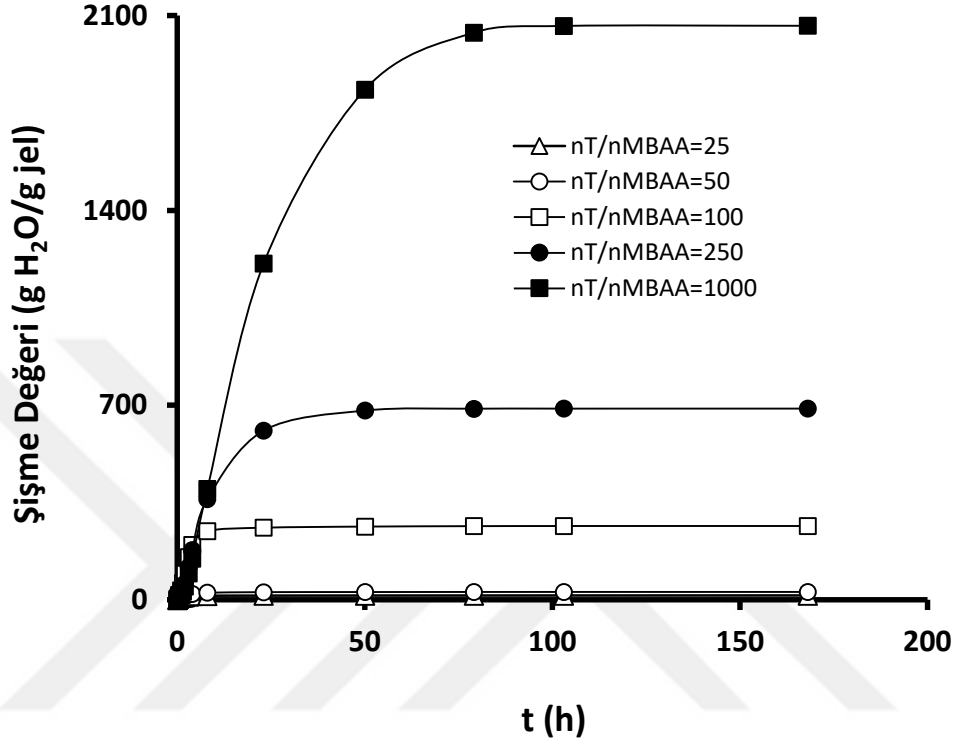
Tablo 4.3: $n_{AAM} = 0.065$ mol; $n_{SVS} = 0.010$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.154$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.4672	3.000×10^{-3}	25	15,53
0.2336	1.500×10^{-3}	50	27,67
0.1168	7.500×10^{-4}	100	181,95
0.0467	3.000×10^{-4}	250	484,76
0.0117	7.500×10^{-5}	1000	644,07
0.0058	3.750×10^{-5}	2000	1341,54

Tablo 4.3'ten görüldüğü gibi sentezlenen hidrojelilerin $n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$ oranının 25'den 2000'e çıkmasıyla şişme denge değeri 15.53 g H₂O/g polimer değerinden 1341.54 g H₂O/g polimer değerine çıktığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda AAm miktarı 0.060 mol, SVS miktarı ise 0.015 mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{SVS+AAM}/n_{MBAA} = 25, 50, 100, 250$ ve 1000 oranlarında)

içeren SVS-AAm kopolimerleri MSA-Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanarak oda sıcaklığında sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.4 ve şişme denge değerleri Tablo 4.4'te verildi.



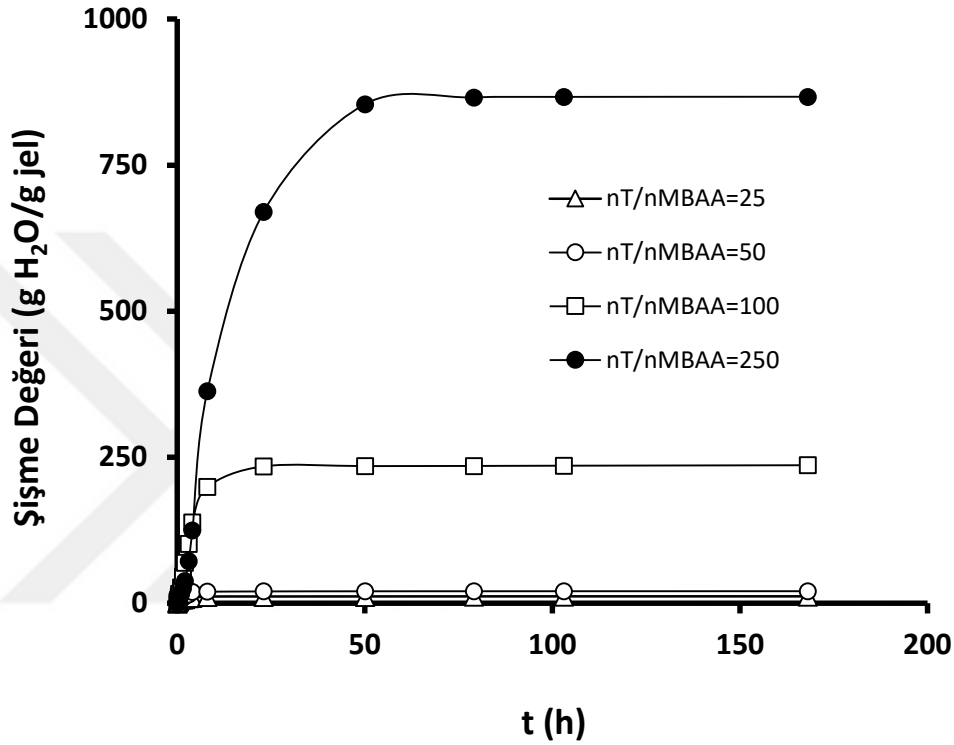
Şekil 4.4: $n_{AAM} = 0.060$ mol; $n_{SVS} = 0.015$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.250$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojjellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.4: $n_{AAM} = 0.060$ mol; $n_{SVS} = 0.015$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.250$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojjellerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	nMBAA (mol)	$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.4672	3.000×10^{-3}	25	16,35
0.2336	1.500×10^{-3}	50	28,77
0.1168	7.500×10^{-4}	100	265,78
0.0467	3.000×10^{-4}	250	687,79
0.0234	1.500×10^{-4}	500	631,78
0.0117	7.500×10^{-5}	1000	2063,61

Tablo 4.4'ten görüldüğü gibi sentezlenen hidrojjellerin $n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$ oranının 25'den 1000'e çıkmasıyla şişme denge değeri 16.35 g H₂O/g polimer değerinden 2063.61 g H₂O/g polimer değerine çıktığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda AAm miktarı 0.050 mol, SVS miktarı ise 0.025 mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{SVS+AAM}/n_{MBAA} = 25, 50, 100$ ve 250 oranlarında) içeren SVS-AAm kopolimerleri MSA-Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanarak oda sıcaklığında sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.5 ve şişme denge değerleri Tablo 4.5'te verildi.



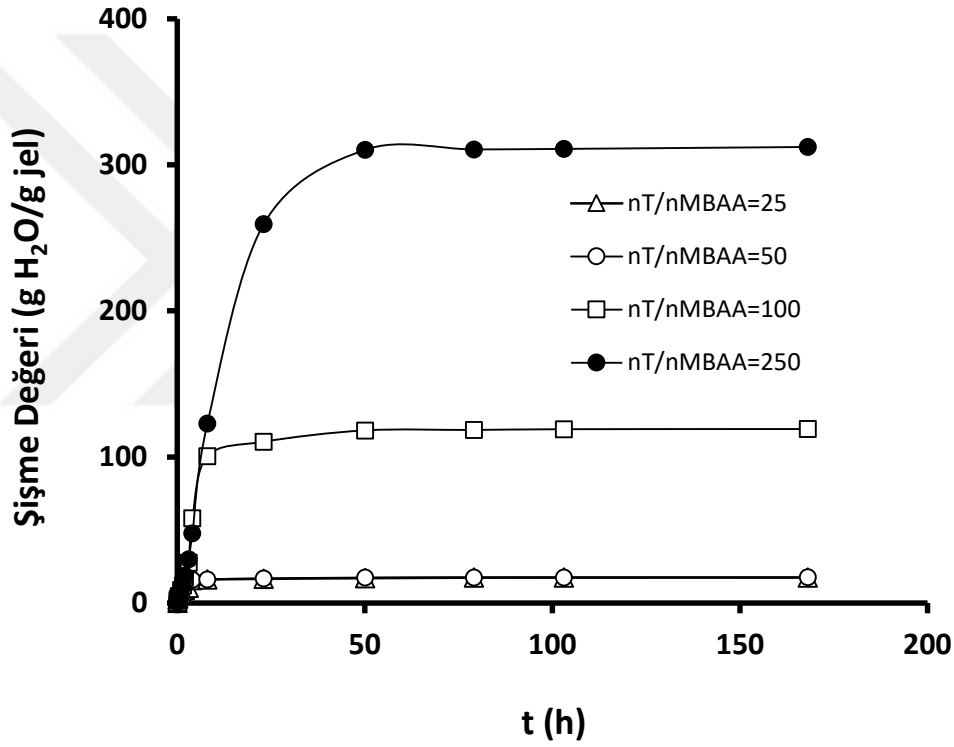
Şekil 4.5: $n_{AAM} = 0.050$ mol; $n_{SVS} = 0.025$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.500$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelatin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.5: $n_{AAM} = 0.050$ mol; $n_{SVS} = 0.025$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.500$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelatin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.4672	3.000×10^{-3}	25	11,84
0.2336	1.500×10^{-3}	50	20,98
0.1168	7.500×10^{-4}	100	236,39
0.0467	3.000×10^{-4}	250	866,92

Tablo 4.5'ten görüldüğü gibi sentezlenen hidrojellerin $n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$ oranının 25'den 250'ye çıkmasıyla şişme denge değeri 11.84 g H₂O/g polimer değerinden 866,92 g H₂O/g polimer değerine çıktığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda AAm miktarı 0.040 mol, SVS miktarı ise 0.035 mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{SVS+AAM}/n_{MBAA} = 25, 50, 100$ ve 250 oranlarında) içeren SVS-AAm kopolimerleri MSA-Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanarak oda sıcaklığında sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.6 ve şişme denge değerleri Tablo 4.6'da verildi.



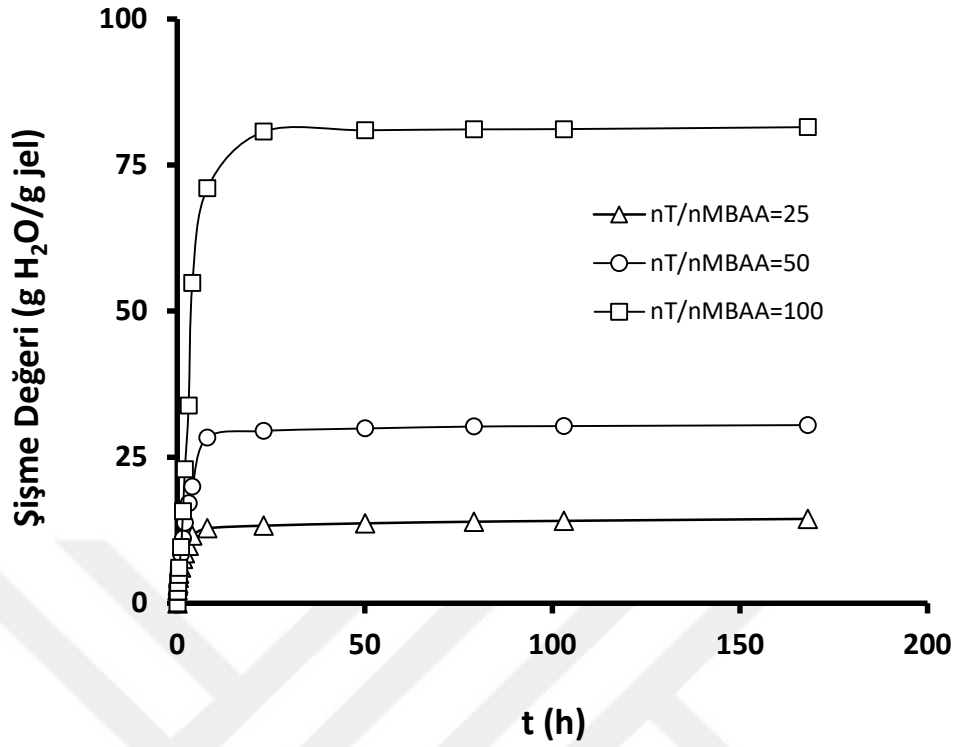
Şekil 4.6: $n_{AAM} = 0.040$ mol; $n_{SVS} = 0.035$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.875$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.6: $n_{AAM} = 0.040$ mol; $n_{SVS} = 0.035$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.875$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n _{MBAA} (mol)	n _{SVS+AAM} /n _{MBAA}	S _{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.4672	3.000x10 ⁻³	25	17,42
0.2336	1.500x10 ⁻³	50	17,51
0.1168	7.500x10 ⁻⁴	100	119,01
0.0467	3.000x10 ⁻⁴	250	312,18

Tablo 4.6'dan görüldüğü gibi sentezlenen hidrojelilerin $n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$ oranının 25'den 250'ye çıkmasıyla şişme denge değeri 17.42 g H₂O/g polimer değerinden 312.18 g H₂O/g polimer değerine çıktığı gözlemlendi.

Polimerizasyon reaksiyonunda AAm miktarı 0.035 mol, SVS miktarı ise 0.040 mol alınarak farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ($n_{SVS+AAM}/n_{MBAA} = 25, 50$ ve 100 oranlarında) içeren SVS-AAm kopolimerleri MSA-Ce(IV) başlatıcı sistemi kullanarak oda sıcaklığında sentezlendi. Elde edilen jellerin distile sudaki zamana bağlı şişme eğrileri Şekil 4.7 ve şişme denge değerleri Tablo 4.7'de verildi.



Şekil 4.7: $n_{AAM} = 0.035$ mol; $n_{SVS} = 0.040$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 1.143$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.7: $n_{AAM} = 0.035$ mol; $n_{SVS} = 0.040$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 1.143$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin şişme denge değerleri.

MBAA (g)	n_{MBAA} (mol)	$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.4672	3.000×10^{-3}	25	14,45
0.2336	1.500×10^{-3}	50	30,50
0.1168	7.500×10^{-4}	100	81,47

Tablo 4.7'den görüldüğü gibi sentezlenen hidrojellerin $n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$ oranının 25'den 100'e çıkmasıyla şişme denge değeri 14.45 g H₂O/g polimer değerinden 81.47 g H₂O/g polimer değerine çıktığı gözlemlendi.

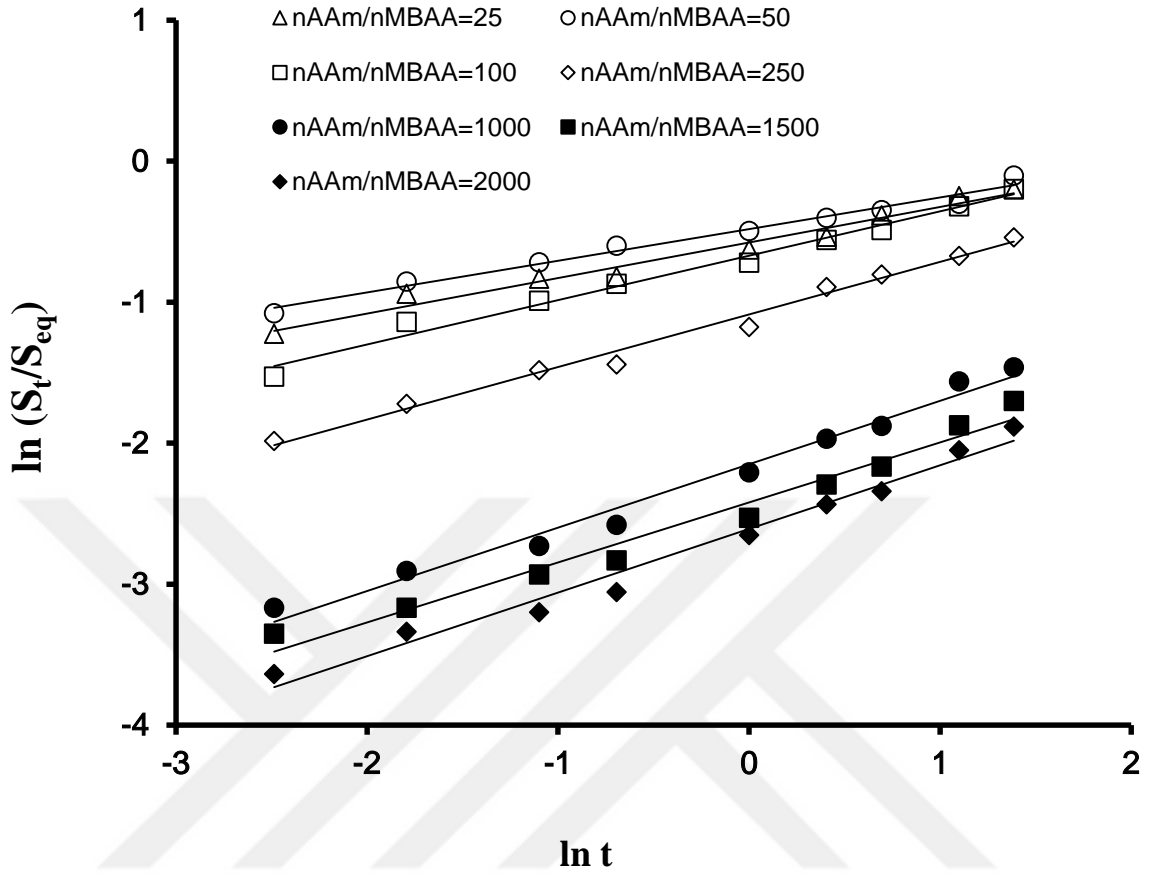
Şekil 4.1 – 4.7'den görüleceği üzere monomer konsantrasyonu sabit tutulduğunda çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla denge şişme değerlerinde azalma meydana geldi. Çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça jel içerisindeki çapraz bağ yoğunluğu artar ve kopolimer zincirleri

arasındaki boşluk azalır. Bu yüzden ağ yapı daha fazla genişleyemez, suyun girmesi zorlaşır ve jellerin absorpladığı su miktarı azalır.

4.1.2. Çapraz Bağlayıcı Miktarının Şişme Kinetiğine Etkisi

Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyon temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır [62, 63]. Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 3.3 kullanılarak incelendi. Bu amaçla çapraz bağlı AAm homopolimeri ve SVS/AAm kopolimerlerine su difüzyonunun incelenmesi için Eşitlik 3.3'te verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln(m_t/m_{SDD}) - \ln t$ grafikleri çizildi.

Farklı konsantrasyonlarda çapraz bağlayıcı içeren MSA-Ce(IV) redoks başlatıcılı SVS/AAm kopolimer jellerinin şişme kinetiği incelendi. Aynı polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon süresinde, sabit monomer konsantrasyonunda $n_{SVS+AAm}/n_{MBAA} = 25, 50, 100, 250, 1000, 1500$ ve 2000 olan hidrojellerin şişme hızları incelendi. Hidrojellerin zamana karşı şişme değerlerinin Eşitlik 3.3 te yerine konularak çizilmesi ile elde edilen grafiğin eğiminden n difüzyon üsteli ve kesim noktasından k sabiti bulundu. Elde edilen bu değerler Tablo 4.8 – 4.14'te verildi.



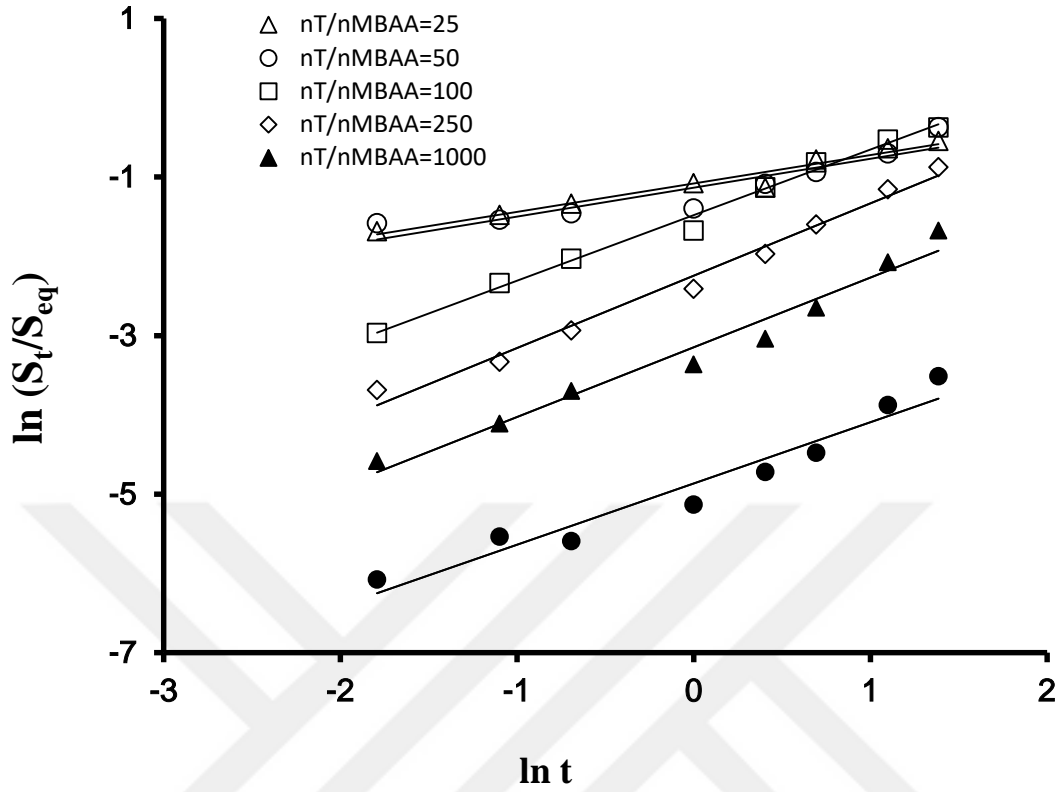
Şekil 4.8: : $n_{AAm}=0.075$ mol, $n_{SVS}=0$ mol iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.8: $n_{AAm}=0.075$ mol, $n_{SVS}=0$ mol iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

n_{AAm}/n_{MBAA}	$\ln k$	k	n	R^2
25	-0.58	0.56	0.25	0.974
50	-0.48	0.62	0.23	0.980
100	-0.67	0.51	0.32	0.985
250	-1.09	0.34	0.37	0.989
1000	-2.15	0.12	0.45	0.982
1500	-2.42	0.09	0.43	0.973
2000	-2.61	0.07	0.45	0.980

Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametredir. Tablo 4.8’ de görüleceği gibi polimerik yapıda SVS bulunmadığında hazırlanan n_{AAm}/n_{MBAA} oranı 25, 50, 100, 250, 1000, 1500 ve 2000 olan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0.25 – 0.45 arasında olup çapraz bağlayıcı miktarının giderek azalması ile giderek artmaktadır. Bu durumda AAm homopolimer jelinin şişme mekanizması Fickian tipi difüzyondur. Dolayısıyla denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı sonucuna varılmaktadır. Çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile n değerlerinin artması jelin başlangıç şişme hızını arttırmaktadır.

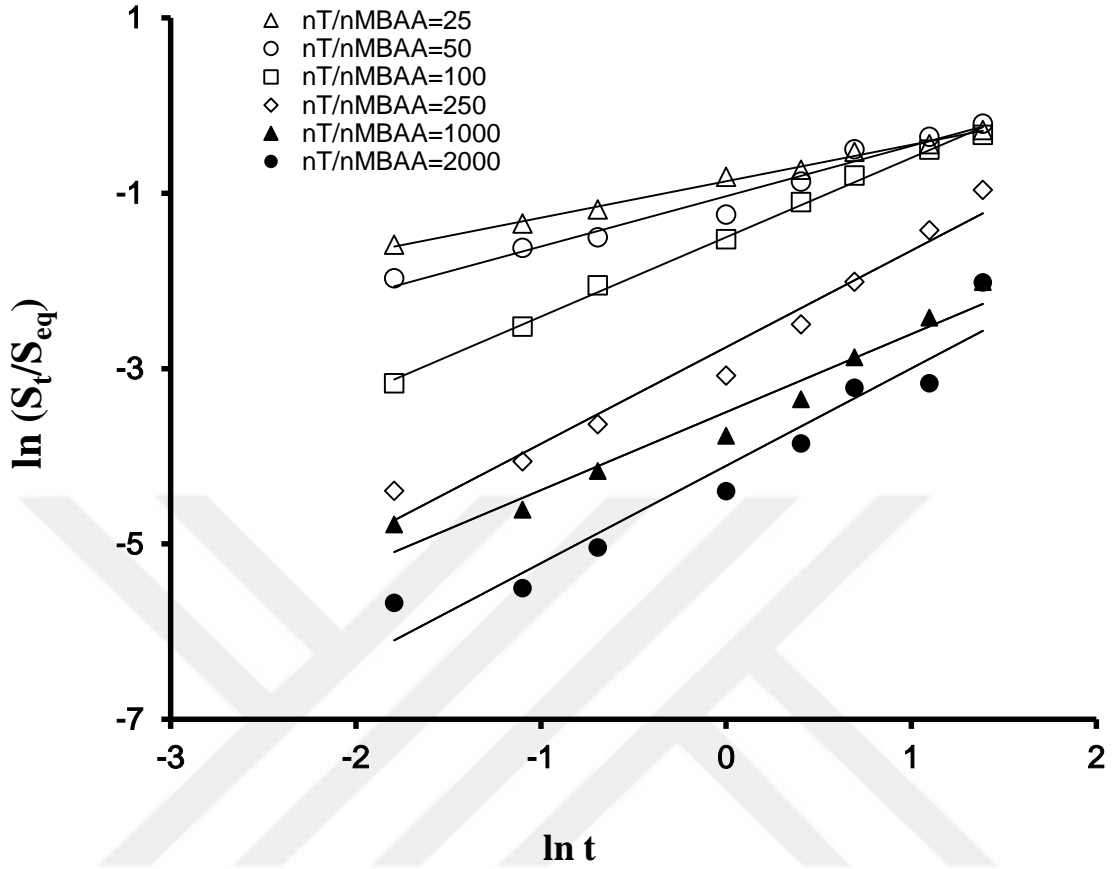




Şekil 4.9: $n_{AAM} = 0.069$ mol; $n_{SVS} = 0.006$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.087$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.9: $n_{AAM} = 0.069$ mol; $n_{SVS} = 0.006$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.087$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme kinetik parametreleri.

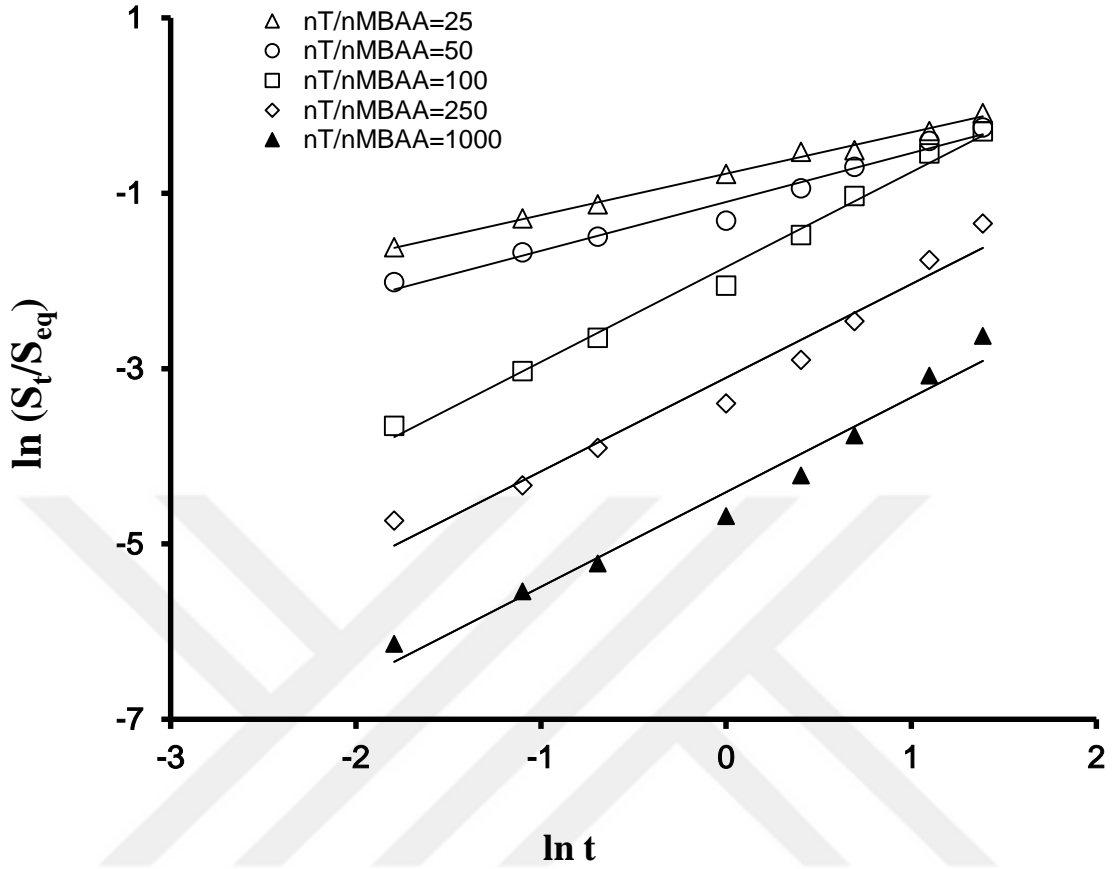
$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	$\ln k$	k	n	R^2
25	-1.08	0.340	0.36	0.959
50	-1.13	0.323	0.37	0.855
100	-1.48	0.228	0.83	0.991
250	-2.25	0.105	0.91	0.986
1000	-3.15	0.043	0.88	0.969
2000	-4.87	0.008	0.77	0.942



Şekil 4.10: $n_{AAM} = 0.065$ mol; $n_{SVS} = 0.010$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.154$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.10: $n_{AAM} = 0.065$ mol; $n_{SVS} = 0.010$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.154$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

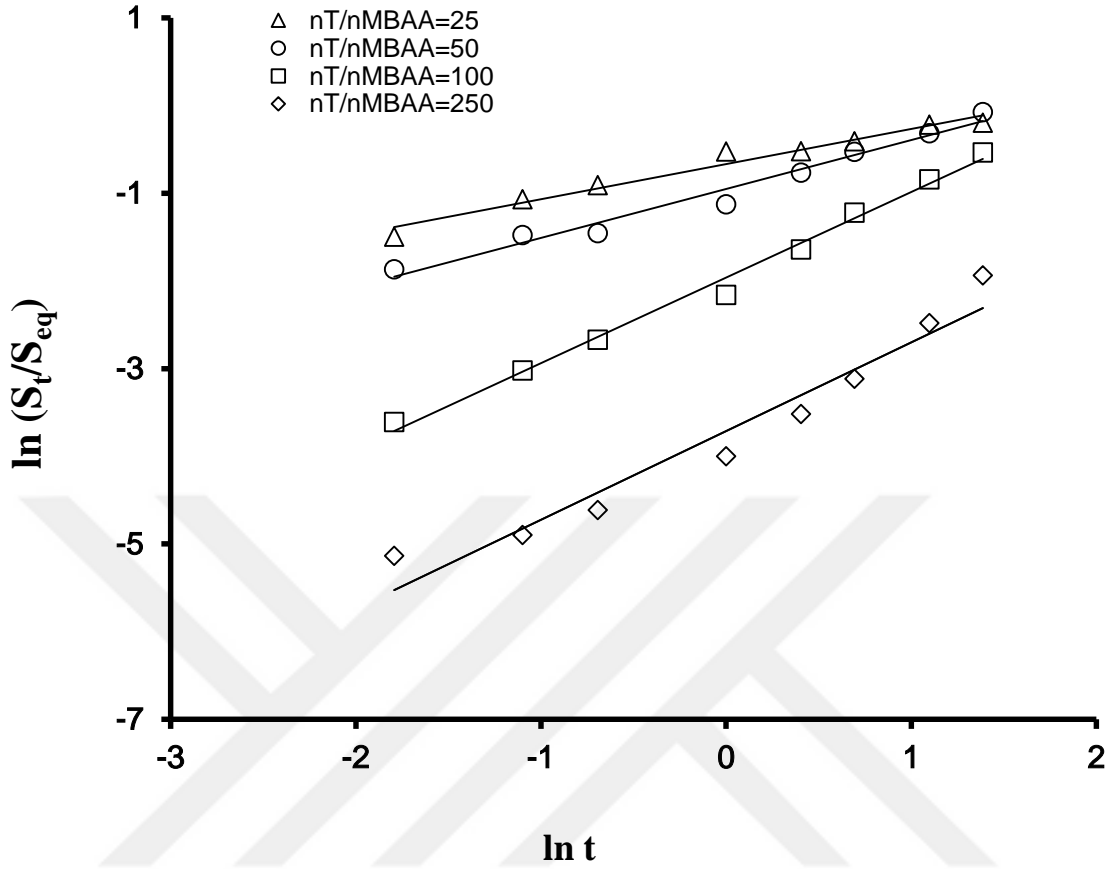
$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	$\ln k$	k	n	R^2
25	-0.86	0.42	0.42	0.993
50	-1.03	0.36	0.57	0.971
100	-1.50	0.22	0.91	0.997
250	-2.76	0.06	1.10	0.967
1000	-3.50	0.03	0.89	0.957
2000	-4.11	0.02	1.11	0.934



Şekil 4.11: $n_{AAM} = 0.060$ mol; $n_{SVS} = 0.015$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.250$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.11: $n_{AAM} = 0.060$ mol; $n_{SVS} = 0.015$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.250$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme kinetik parametreleri.

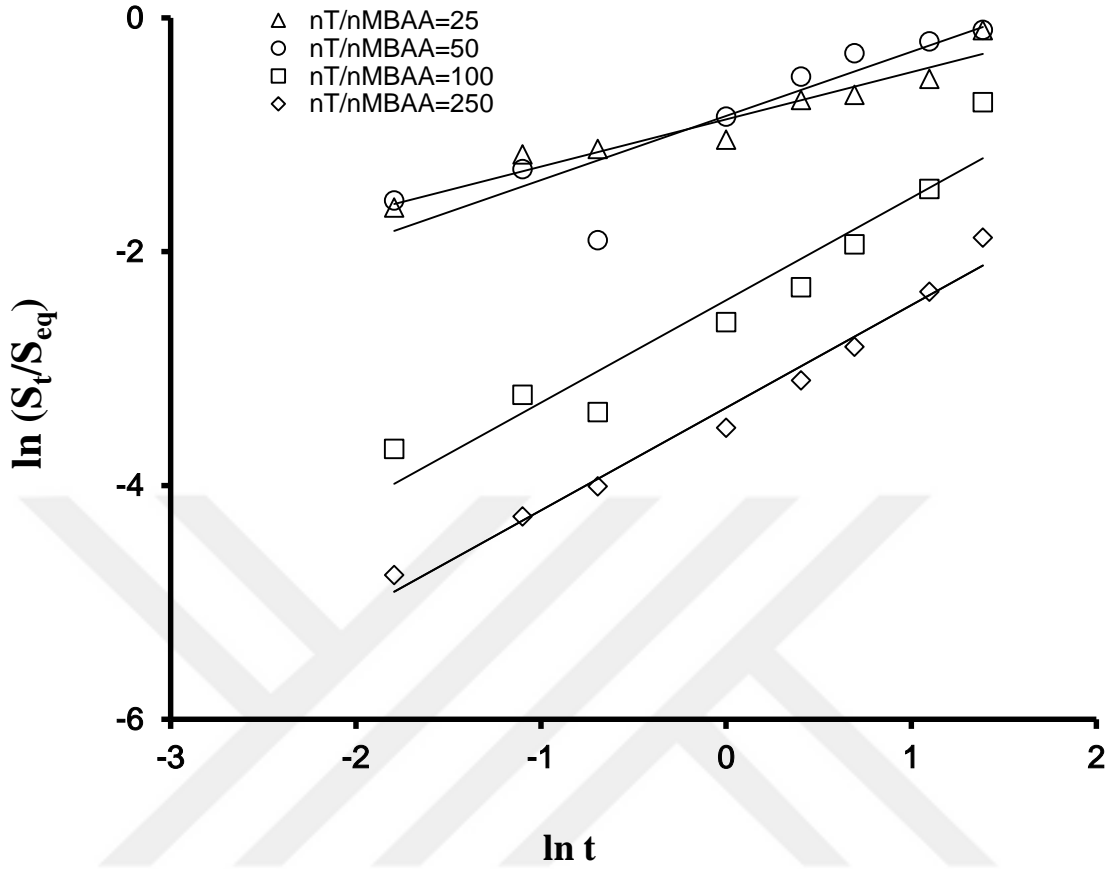
$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	$\ln k$	k	n	R^2
25	-0.78	0.46	0.47	0.995
50	-1.10	0.33	0.56	0.974
100	-1.84	0.16	1.08	0.992
250	-3.11	0.04	1.07	0.967
1000	-4.41	0.01	1.08	0.971



Şekil 4.12: $n_{AAM} = 0.050$ mol; $n_{SVS} = 0.025$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.500$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.12: $n_{AAM} = 0.050$ mol; $n_{SVS} = 0.025$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.500$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme kinetik parametreleri.

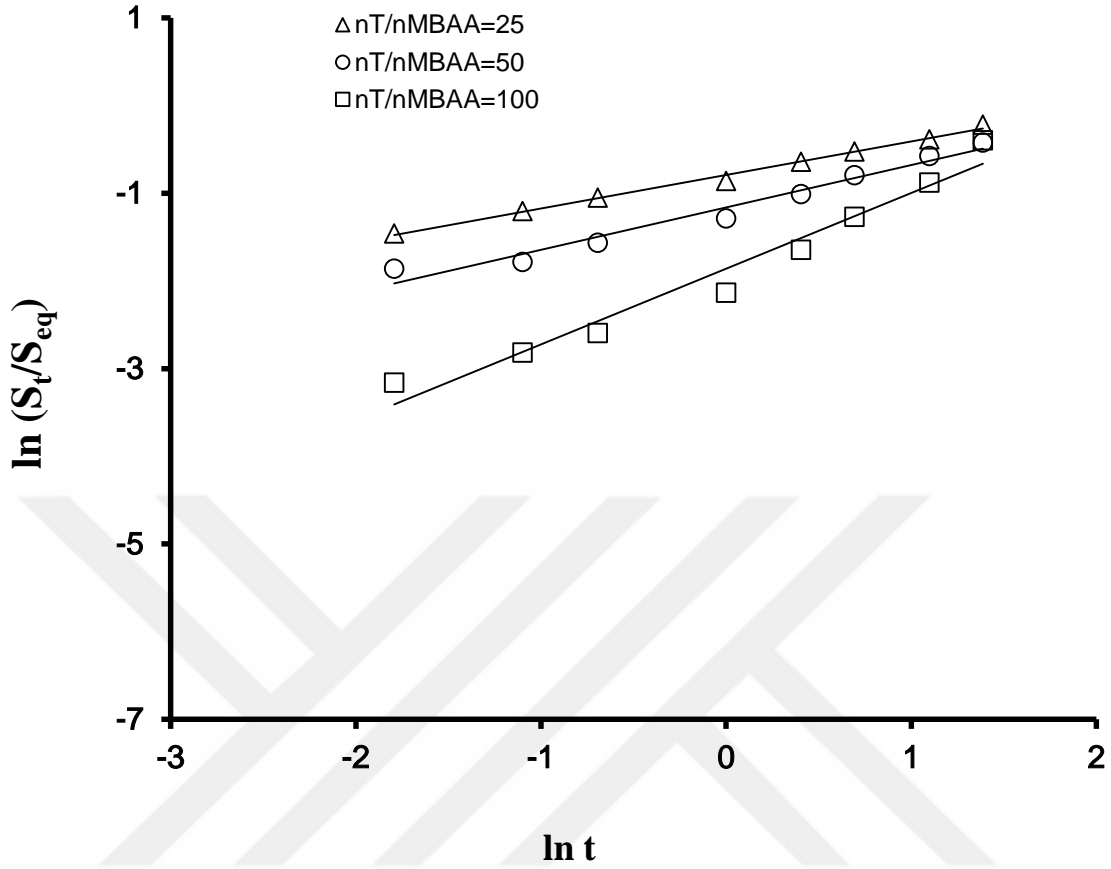
$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	$\ln k$	k	n	R^2
25	-0.67	0.51	0.40	0.970
50	-0.95	0.39	0.56	0.974
100	-1.96	0.14	0.98	0.992
250	-3.71	0.02	1.01	0.948



Şekil 4.13: $n_{AAM} = 0.040$ mol; $n_{SVS} = 0.035$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.875$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.13: $n_{AAM} = 0.040$ mol; $n_{SVS} = 0.035$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 0.875$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	$\ln k$	k	n	R^2
25	-0.87	0.42	0.40	0.929
50	-0.76	0.47	0.50	0.978
100	-2.41	0.09	0.88	0.920
250	-3.34	0.04	0.88	0.980



Şekil 4.14: $n_{AAM} = 0.035$ mol; $n_{SVS} = 0.040$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 1.143$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.14: $n_{AAM} = 0.035$ mol; $n_{SVS} = 0.040$ mol; $n_{SVS+AAM} = 0.075$ mol; $n_{SVS}/n_{AAM} = 1.143$ iken farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin şişme kinetik parametreleri.

$n_{SVS+AAM}/n_{MBAA}$	$\ln k$	k	n	R^2
25	-0.79	0.45	0.38	0.995
50	-1.16	0.31	0.48	0.968
100	-1.86	0.16	0.86	0.963

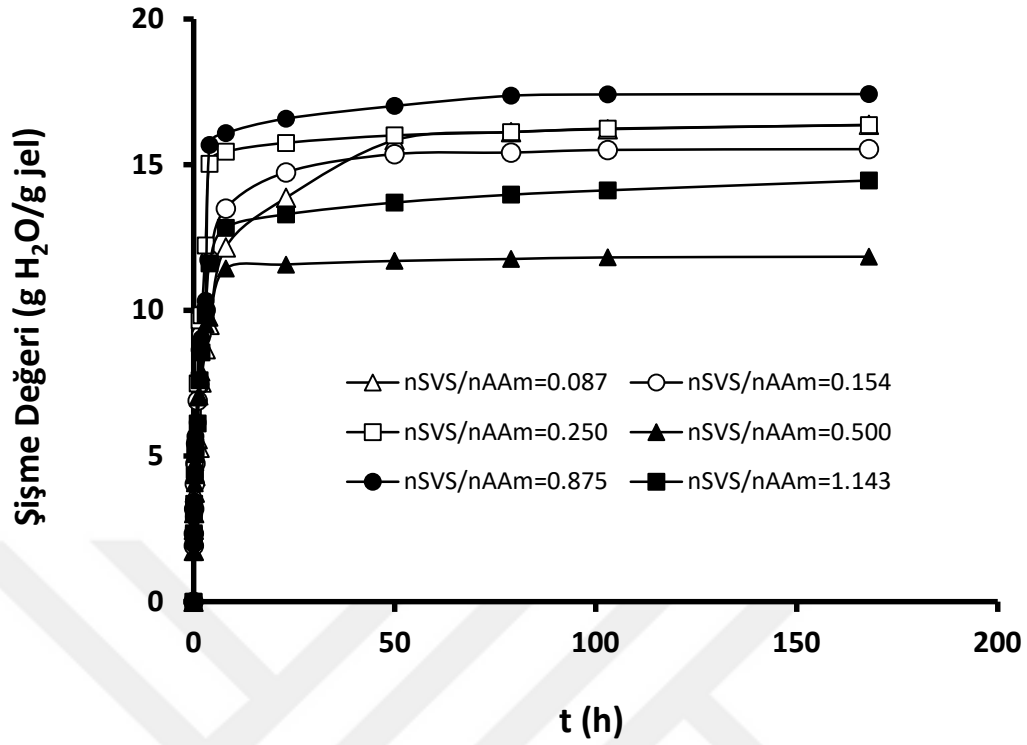
Şekil 4.9 - 4.14 incelendiğinde yapıya LiMA komonomerinin girmesiyle n difüzyon üsteli değerleri 0,5-1 aralığındadır. Dolayısıyla sistemin difüzyon mekanizmasının non-Fickian olduğu saptanmıştır. Bu difüzyon türünde kalıcı difüzyon hızı ve polimer durulma hızı karşılaştırılabilir durumdadır. Su moleküllerinin polimer matrisi içerisine difüzyonu süresince bu iki parametre birbirleriyle yarışmaktadır. Buna göre hidrojelın şişme veya büzülme

davranışını bu iki parametre birden belirler [68]. Benzer bir çalışmada, MBAA çapraz bağlayıcısı varlığında akrilamid ile sodium akrilatın değişen oranlarında hidrojeller sentezlenmiş ve şişme kinetiği belirlenmiştir. Çalışmada poli(akrilamid-ko-sodyumakrilat) kopolimer jellerinin difüzyon mekanizması non-fickian olarak bulunmuştur [69].

4.1.3. SVS Miktarının Şişme Değerlerine Etkisi

N,N' -metilen bis(akrilamid) miktarı 3×10^{-3} mol, 1.5×10^{-3} mol, 7.5×10^{-4} mol, 3×10^{-4} mol, 1.5×10^{-4} mol, 7.5×10^{-5} mol ve 3.75×10^{-5} mol alınarak farklı miktarlarda SVS içeren çapraz bağlı AAm-SVS hidrojelleri Ce(IV)sülfat-merkaptosüksinik asit başlatıcı sistemi kullanılarak sentezlendi.

N,N' -metilen bis(akrilamid) miktarı 3×10^{-3} mol alınarak sentezlenen jellerin saf sudaki şişme eğrileri Şekil 4.15'te, şişme denge değerleri ise Tablo 4.15'te verilmektedir.

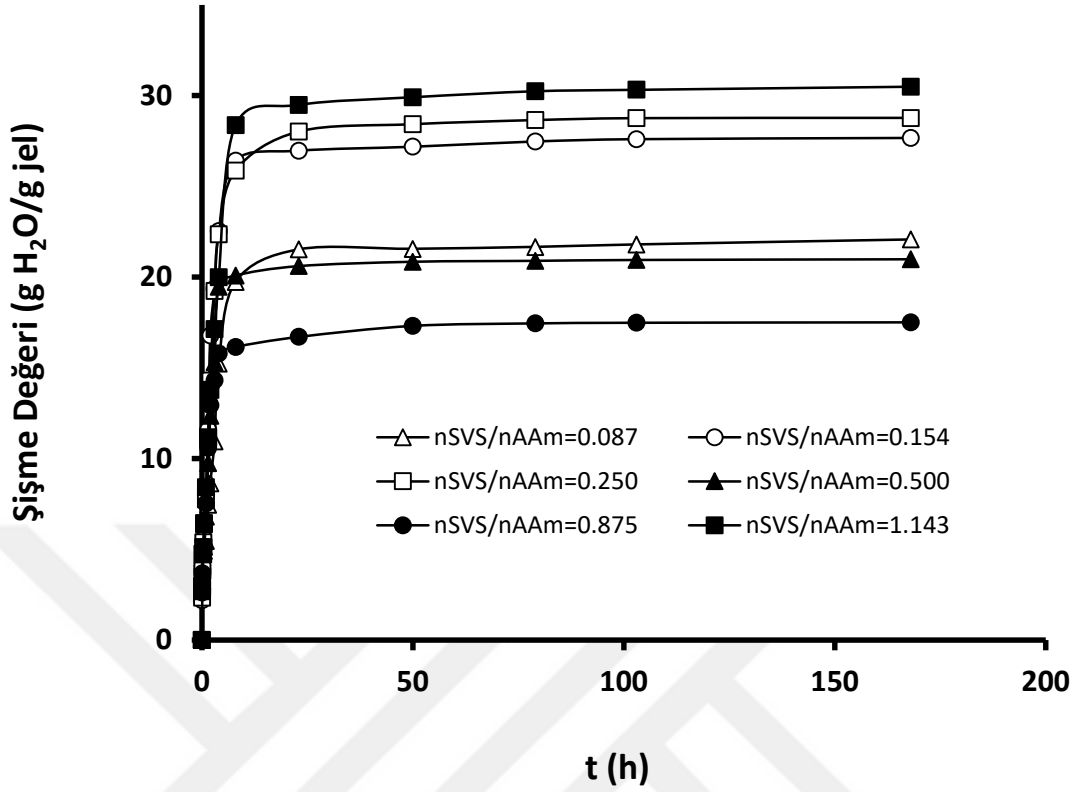


Şekil 4.15: $n_{MBAA} = 3 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAm+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.15: $n_{MBAA} = 3 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAm+SVS} = 0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.

n_{AAm} (mol)	n_{SVS}/n_{AAm}	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.075	0	10,05
0.069	0.087	16,38
0.065	0.154	15,52
0.060	0.250	16,35
0.050	0.500	11,83
0.040	0.875	17,41
0.035	1.143	14,45

N,N'-metilen bis(akrilamid) miktarı 1.5×10^{-3} mol alınarak sentezlenen jellerin saf sudaki şişme eğrileri Şekil 4.16'te, şişme denge değerleri ise Tablo 4.16'te verilmektedir.



Şekil 4.16: $n_{MBAA} = 1.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAm+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

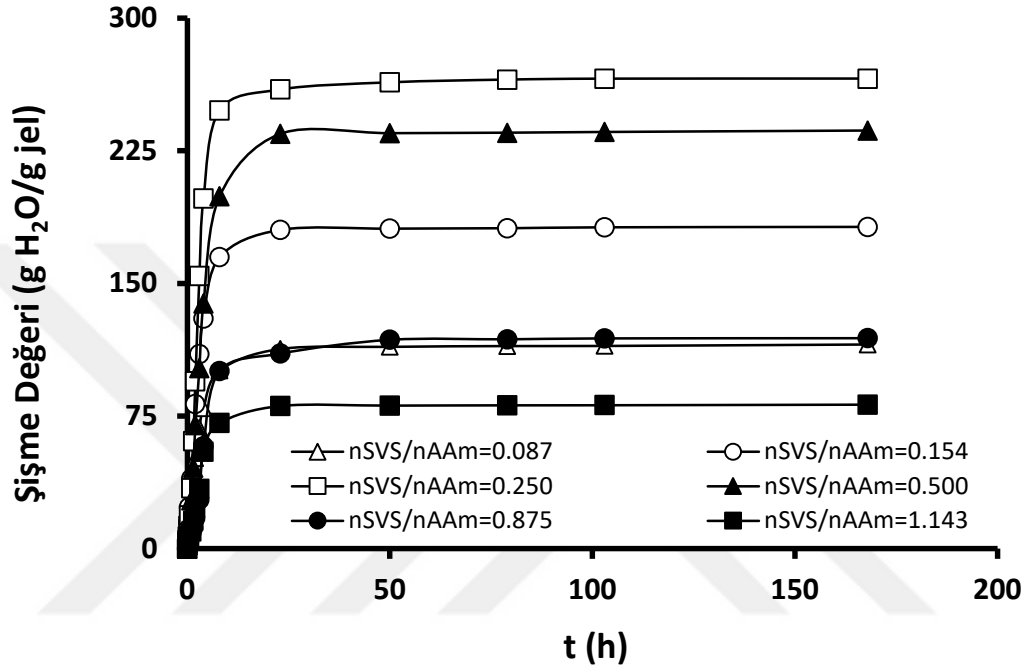
Tablo 4.16: $n_{MBAA} = 1.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAm+SVS} = 0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.

n_{AAm} (mol)	n_{SVS}/n_{AAm}	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.075	0	12,58
0.069	0.087	22,07
0.065	0.154	27,67
0.060	0.250	28,77
0.050	0.500	20,98
0.040	0.875	17,51
0.035	1.143	30,49

Şekil 4.15 ve 4.16 incelendiğinde yüksek çapraz bağlayıcı miktarı kullanılarak sentezlenen jellerin zamana bağlı şişme değerleri incelendiğinde SVS miktarı artarken, jellerin şişme değerlerinde ve şişme denge değerlerinde azalma olduğu ya da çok yüksek değişimlerin olmadığı gözlemlendi. Şişme verilerinde azalma olmasının ya da yüksek değişimlerin

gözlenmemesinin nedeni yüksek çapraz bağlayıcı kullanılarak sentezlenen çapraz bağlı polimerlerin düzensiz ağ yapılarına sahip olmaları şeklinde yorumlandı.

N,N'-metilen bis(akrilamid) miktarı 7.5×10^{-4} mol alınarak sentezlenen jellerin saf sudaki şişme eğrileri Şekil 4.17'de, şişme denge değerleri ise Tablo 4.17'de verilmektedir.

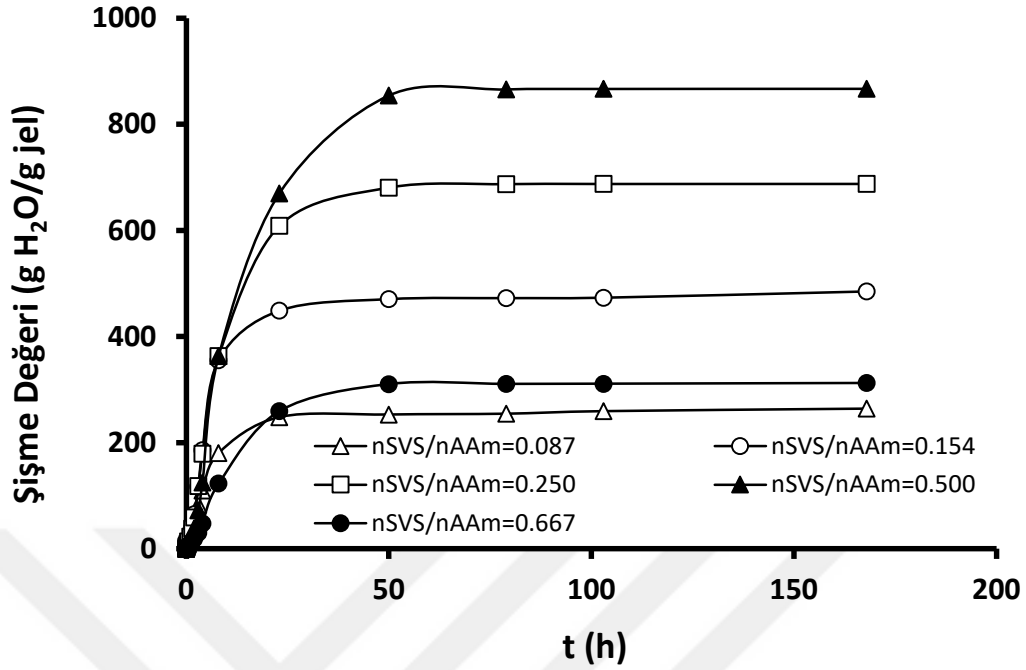


Şekil 4.17: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojelilerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.17: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.

n_{AAm} (mol)	n_{SVS}/n_{AAm}	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.075	0	16,87
0.069	0.087	115,47
0.065	0.154	181,95
0.060	0.250	265,78
0.050	0.500	236,39
0.040	0.875	119,01
0.035	1.143	81,47

N,N'-metilen bis(akrilamid) miktarı 3×10^{-4} mol alınarak sentezlenen jellerin saf sudaki şişme eğrileri Şekil 4.18'de, şişme denge değerleri ise Tablo 4.18'de verilmektedir.



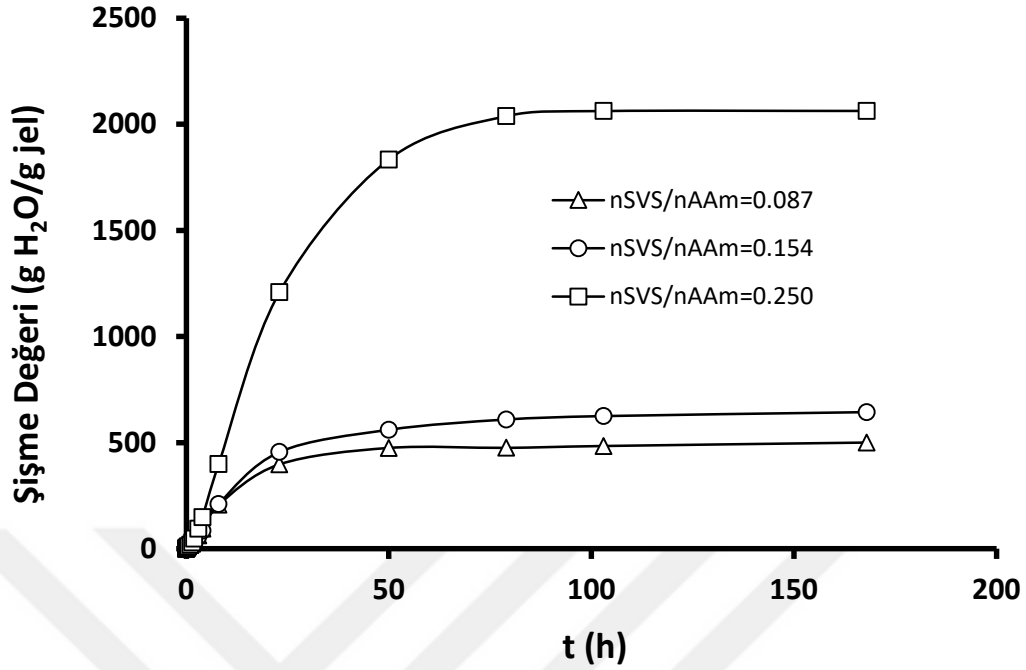
Şekil 4.18: $n_{MBAA}=3 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm}+n_{SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojelilerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.18: $n_{MBAA}=3 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm}+n_{SVS}=0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.

n_{AAm} (mol)	n_{SVS}/n_{AAm}	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.075	0	24,78
0.069	0.087	263,9
0.065	0.154	484,76
0.061	0.250	687,79
0.050	0.500	829,35
0.045	0.875	312,18

Şekil 4.17 ve 4.18 incelendiğinde jel içeriğindeki SVS miktarı artarken, şişme denge değerleri de artış gösterdi. Bunun nedeni jel içeriğindeki iyonik grupların artışı zincirler arası açılımı artırarak jelin daha fazla şişme değerlerine sahip olması ile açıklanabilir [70].

N,N'-metilen bis(akrilamid) miktarı 7.5×10^{-5} mol alınarak sentezlenen jellerin saf sudaki şişme eğrileri Şekil 4.19'da, şişme denge değerleri ise Tablo 4.19'da verilmektedir.



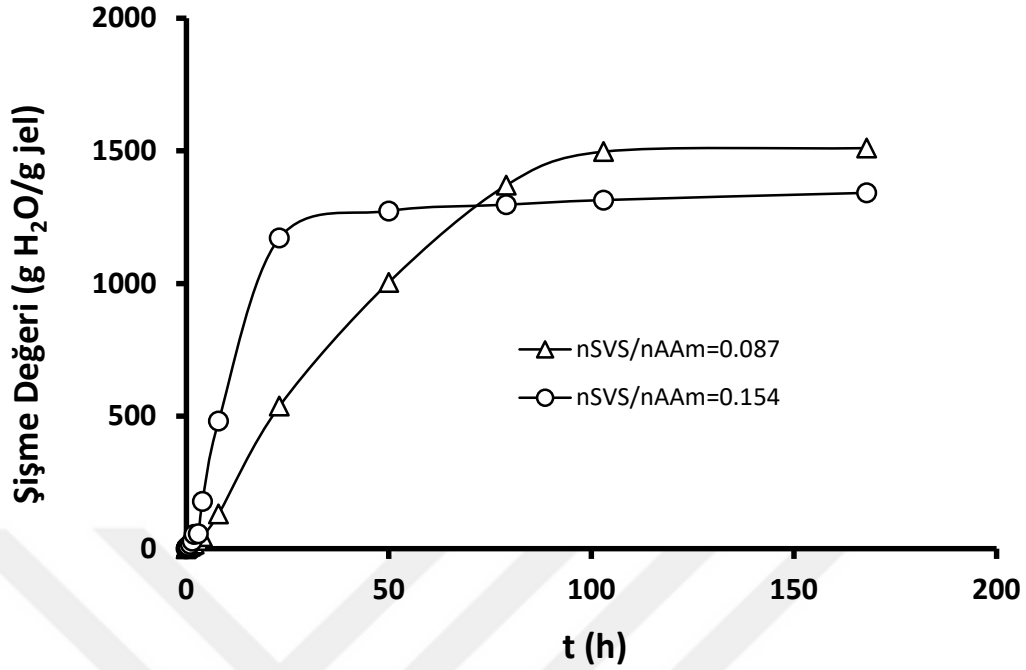
Şekil 4.19: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm}+n_{SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojelilerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.19: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm}+n_{SVS}=0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.

n_{AAm} (mol)	n_{SVS}/n_{AAm}	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.075	0	44,71
0.069	0.087	500,73
0.065	0.154	644,07
0.060	0.250	2063,60

Tablo 4.19'dan görüldüğü gibi sentezlenen jellerin şişme denge değerleri jel içindeki n_{SVS}/n_{AAm} oranının artışı yani jel içindeki SVS miktarının artışı ile jelin distile sudaki şişme denge değerleri 44.71 g H₂O/g polimer değerinden 2063.60 g H₂O/g polimer değerine ulaştı.

N,N'-metilen bis(akrilamid) miktarı 3.75×10^{-5} mol alınarak sentezlenen jellerin saf sudaki şişme eğrileri Şekil 4.20'de, şişme denge değerleri ise Tablo 4.20'de verilmektedir.



Şekil 4.20: $n_{MBAA}=3.75 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojelilerin şişme değerlerinin zamanla değişimi.

Tablo 4.20: $n_{MBAA}=3.75 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken SVS miktarlarının şişme denge değerlerine etkisi.

n_{AAm} (mol)	n_{SVS}/n_{AAm}	S_{eq} (g H ₂ O/g jel)
0.075	0	69,57
0.069	0.087	1510,39
0.065	0.154	1341,54

Tablo 4.20'den görüldüğü gibi n_{SVS}/n_{AAm} oranı 0.087 olduğunda jelin saf sudaki şişme denge değeri 1510.39 g H₂O/g polimer, bu oran 0.154'e yükseldiğinde yani jel içeriğinde SVS miktarının artmasıyla jelin şişme denge değeri 1341.54 g H₂O/g polimer değerine ulaştığı gözlemlendi.

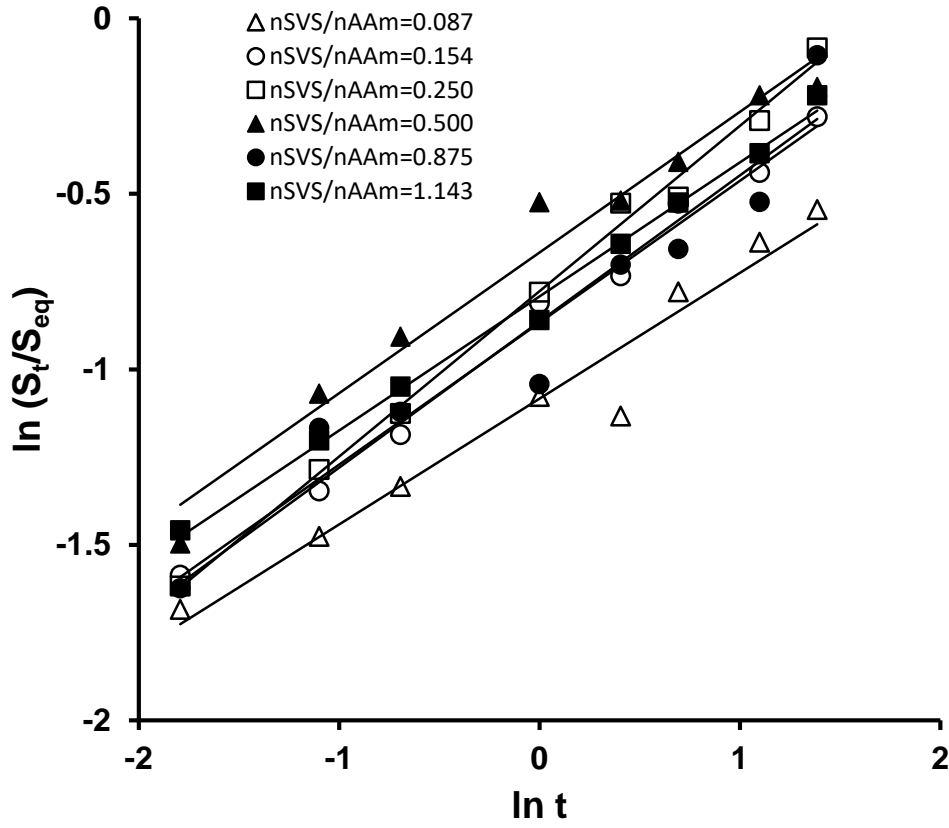
4.1.4. SVS Miktarının Şişme Kinetiğine Etkisi

Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyon temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır [62, 63].

Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 3.3 kullanılarak incelendi. Bu amaçla çapraz bağlı AAm homopolimeri ve SVS/AAm kopolimerlerine su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 3.3'te verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln(m_t/m_{SDD}) - \ln t$ grafikleri çizildi.

Şekil 4.21 – 4.26' da sunulan grafiklerin çizilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli, n ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti, k hesaplanarak sunuldu.

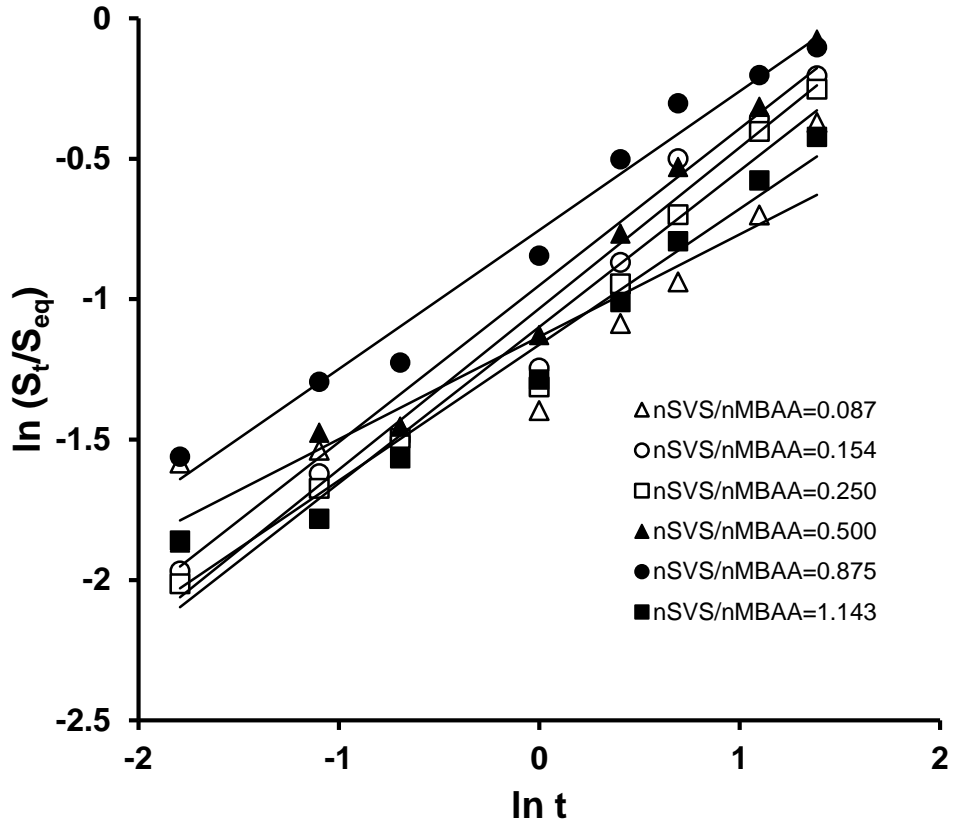




Şekil 4.21: $n_{MBAA} = 3 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAm} + n_{SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.21.: $n_{MBAA} = 3 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAm} + n_{SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

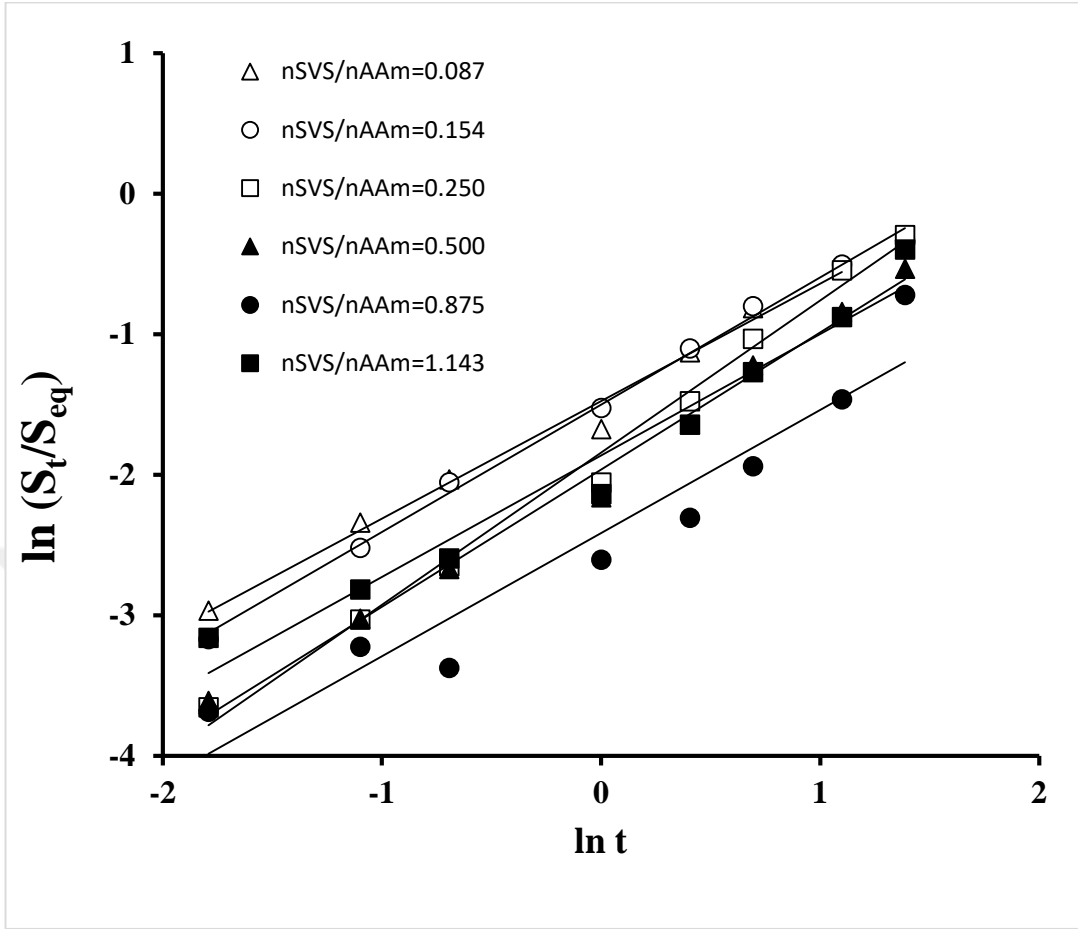
n_{SVS}/n_{AAm}	$\ln k$	k	n	R^2
0.087	-1.08	0.34	0.36	0.959
0.154	-0.86	0.42	0.42	0.993
0.250	-0.78	0.46	0.47	0.995
0.500	-0.67	0.51	0.40	0.970
0.875	-0.87	0.42	0.41	0.929
1.143	-0.79	0.45	0.38	0.995



Şekil 4.22: $n_{MBAA} = 1.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAm+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.22: $n_{MBAA} = 1.5 \times 10^{-3}$ mol, $n_M = n_{AAm+SVS} = 0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

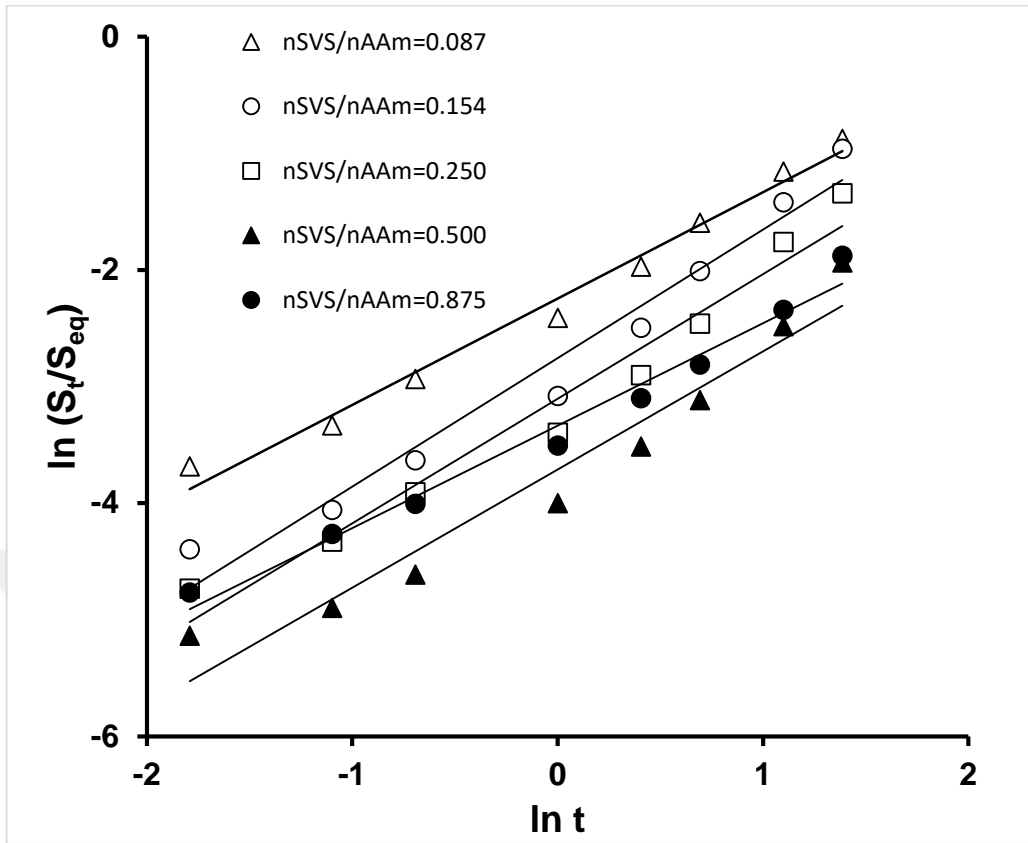
n_{SVS}/n_{AAm}	$\ln k$	k	n	R^2
0.087	-1.13	0.32	0.37	0.855
0.154	-1.03	0.36	0.57	0.971
0.250	-1.10	0.33	0.56	0.974
0.500	-0.95	0.39	0.56	0.974
0.875	-0.76	0.47	0.50	0.978
1.143	-1.16	0.31	0.48	0.968



Şekil 4.23: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.23: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

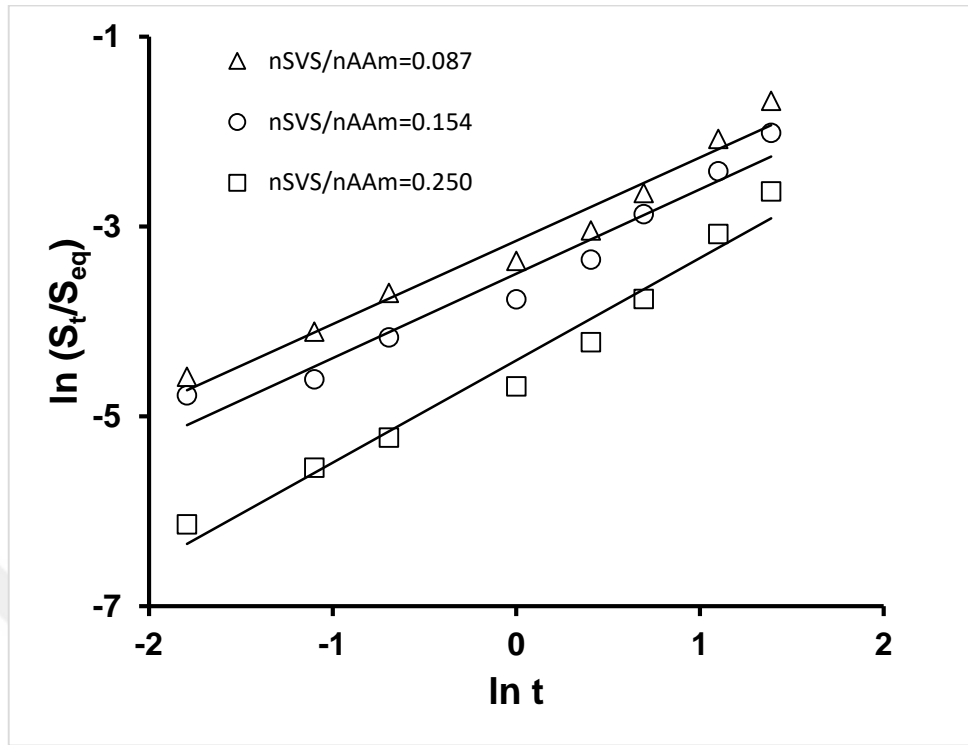
n_{SVS}/n_{AAm}	$\ln k$	k	n	R^2
0.087	-1.48	0.23	0.84	0.989
0.154	-1.50	0.22	0.91	0.998
0.250	-1.84	0.16	1.08	0.991
0.500	-1.96	0.14	0.98	0.992
0.875	-2.41	0.09	0.88	0.920
1.143	-1.86	0.16	0.86	0.963



Şekil 4.24: $n_{MBAA}=3 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.24: $n_{MBAA}=3 \times 10^{-4}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

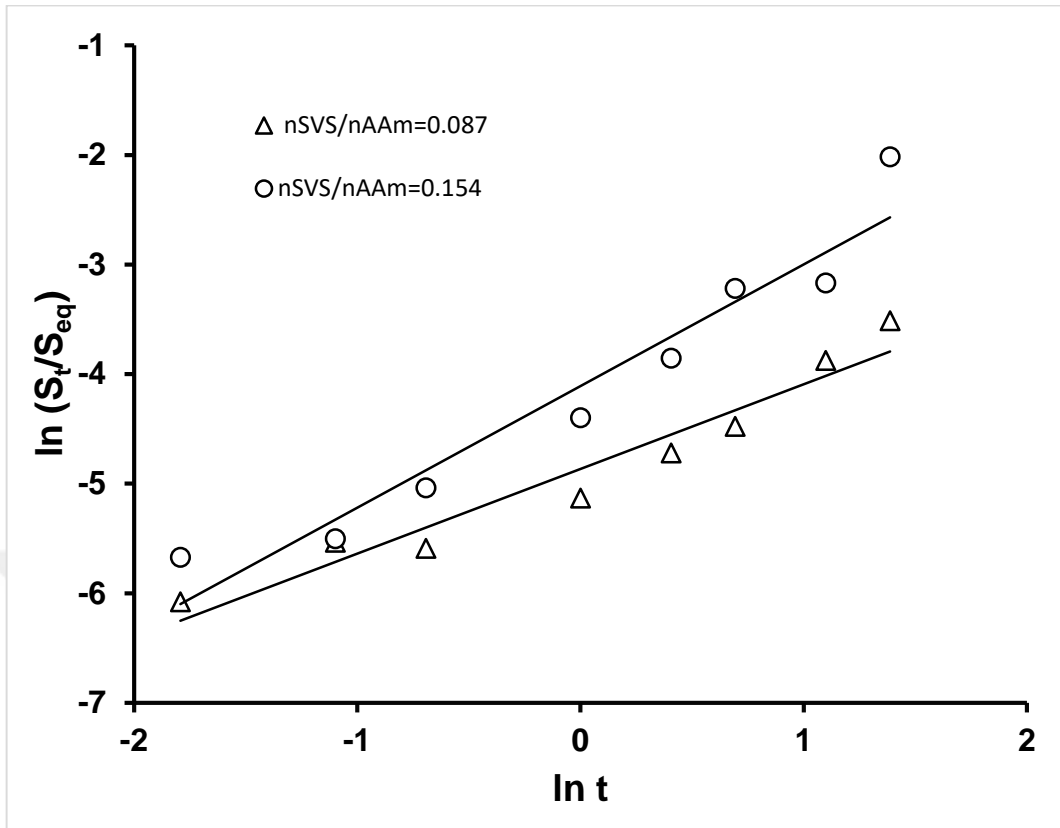
n_{SVS}/n_{AAm}	$\ln k$	k	n	R^2
0.087	-2.25	0.11	0.91	0.986
0.154	-2.76	0.06	1.10	0.967
0.250	-3.11	0.05	1.07	0.967
0.500	-3.71	0.03	1.01	0.948
0.875	-3.34	0.04	0.88	0.980



Şekil 4.25: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.25: $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

n_{SVS}/n_{AAm}	$\ln k$	k	n	R^2
0.087	-3.15	0.04	0.88	0.968
0.154	-3.50	0.03	0.89	0.957
0.250	-4.41	0.01	1.08	0.971



Şekil 4.26: $n_{MBAA}=3.75 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin saf suda şişme hızına etkisi.

Tablo 4.26: $n_{MBAA}=3.75 \times 10^{-5}$ mol, $n_M=n_{AAm+SVS}=0.075$ mol iken farklı miktarlarda SVS içeren hidrojenlerin şişme kinetik parametreleri.

n_{SVS}/n_{AAm}	$\ln k$	k	n	R^2
0.087	-4.87	0.008	0.77	0.942
0.154	-4.11	0.016	1.11	0.934

Tablo 4.21 - 4.26'da görüldüğü gibi polimerik yapıya SVS ilavesiyle SVS/AAm kopolimerlerinde n değerleri 0,5-1 aralığındadır. Bu durumda hidrojenlerin difüzyon türü non-fickian difüzyon sınıfına dahildir. Yani hidrojenlerin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda etkin olduğu söylenebilir.

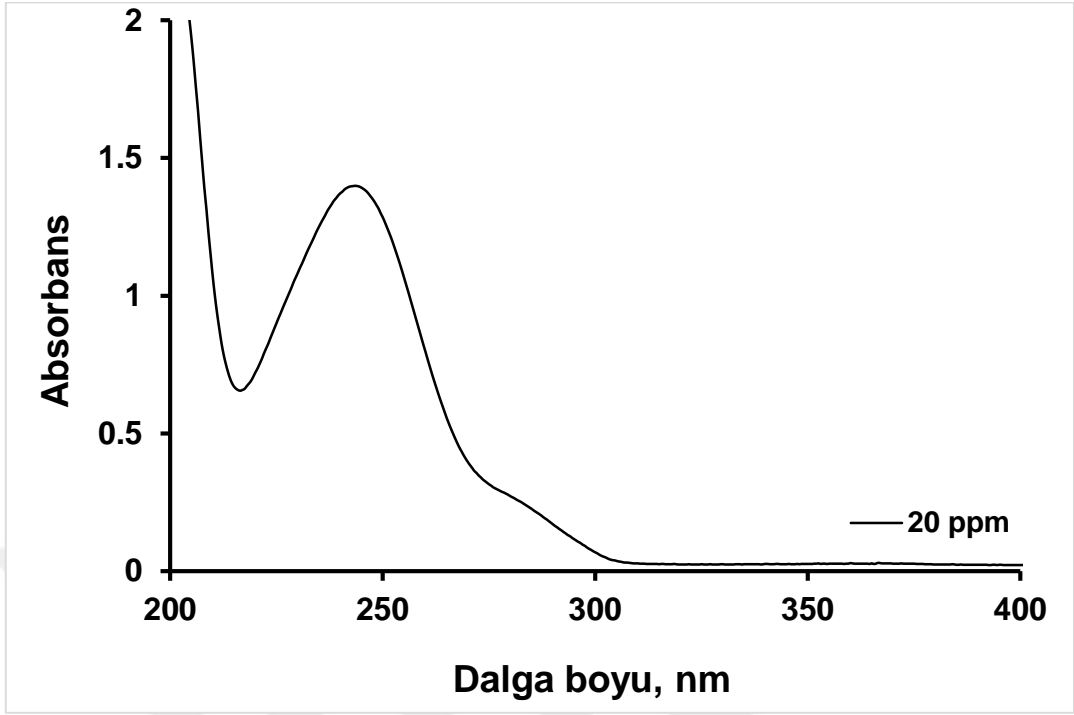
4.2. PARASETAMOL SULU ÇÖZELTİLERİNİN KONSANTRASYONA BAĞLI ABSORBANS ÖLÇÜMLERİ

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda parasetamol çözeltilerinin UV-visible ölçümleri alındı ve absorban olarak akrilamid-vinilsülfonik asit sodyum tuzu-N,N'-metilen bis(akrilamid) hidrojel kullanıldı. Bu hidrojel üzerinde parasetamol ilaç maddesi tutulumunda absorban miktarı, parasetamol ilaç maddesi konsantrasyonu parametreleri incelendi. Absorpsiyon ve konsantrasyon hesaplamalarında aşağıdaki bağıntılar kullanıldı.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (4.1)$$

$$\% \text{ Abs} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100 = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (4.2)$$

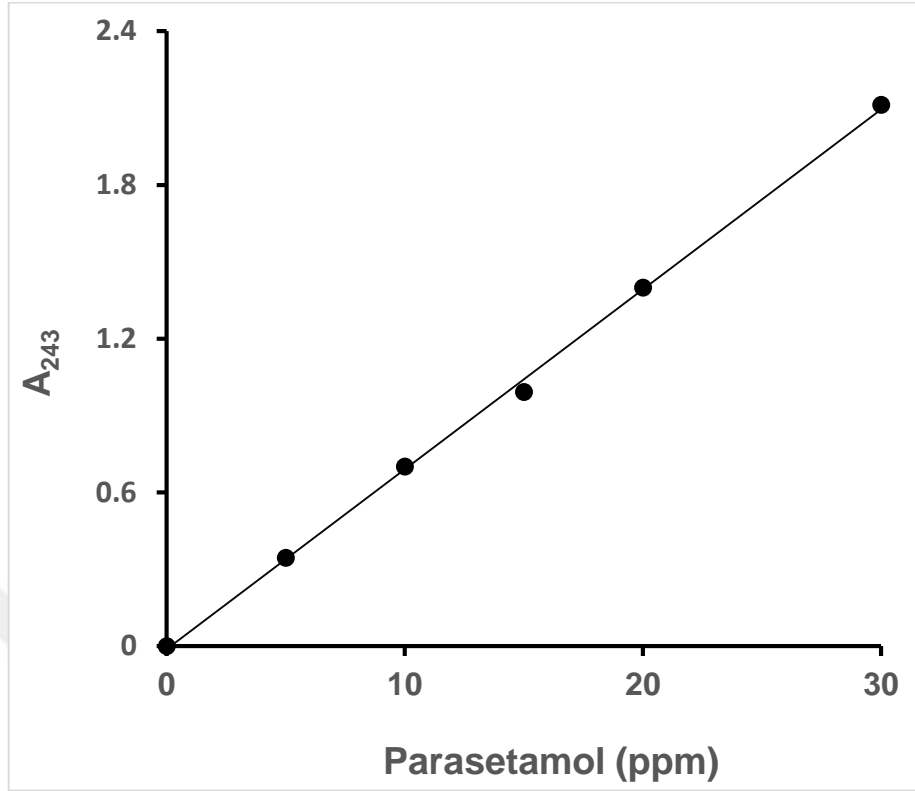
Parasetamol çözeltisinin UV-visible spektrumu alındığında 243 nm de pik değeri verdiği görülmektedir (Şekil 4.27). 243 nm deki pik değeri ölçümleri kullanarak konsantrasyonu bilinmeyen parasetamol çözeltilerinin konsantrasyon değerlerini saptamak için farklı konsantrasyonlarda parasetamol çözeltileri hazırlanarak 243 nm deki pik değerleri saptandı. Bu amaçla 100 ppm parasetamol çözeltisi hazırlanarak stok çözelti olarak kullanıldı. Stok çözeltden 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm ve 30 ppm çözeltiler hazırlanarak absorban değerleri UV-VIS Spektrofotometre ile ölçüldü. λ_{max} 243 nm olarak belirlendi ve bu dalga boyu sabit tutularak ölçümler yapıldı. 243 nm deki absorban değerleri ile konsantrasyon arasında doğrusal grafik çizildi. Parasetamol konsantrasyon-absorban grafiği değerleri Şekil 4.28 ve Tablo 4.27'de verildi.



Şekil 4.27: Parasetamol çözeltisinin UV-Visible Spektrumu.

Tablo 4.27: Çeşitli konsantrasyonlardaki parasetamol'ün 243 nm'deki absorbans değerleri.

Parasetamol (ppm)	A ₂₄₃ (nm)
0	0
5	0,345
10	0,701
15	0,992
20	1,398
30	2,112



Şekil 4.28: Çeşitli konsantrasyonlardaki parasetamol'ün 243 nm'deki absorban değerlerinin incelenmesi.

Parasetamol konsantrasyon-absorbans grafiğinden 20 ppm seçilerek deneysel çalışmalara bu konsantrasyondaki parasetamol çözeltisi ile devam edildi.

4.2.1. Kullanılan Absorban Miktarının Etkisi

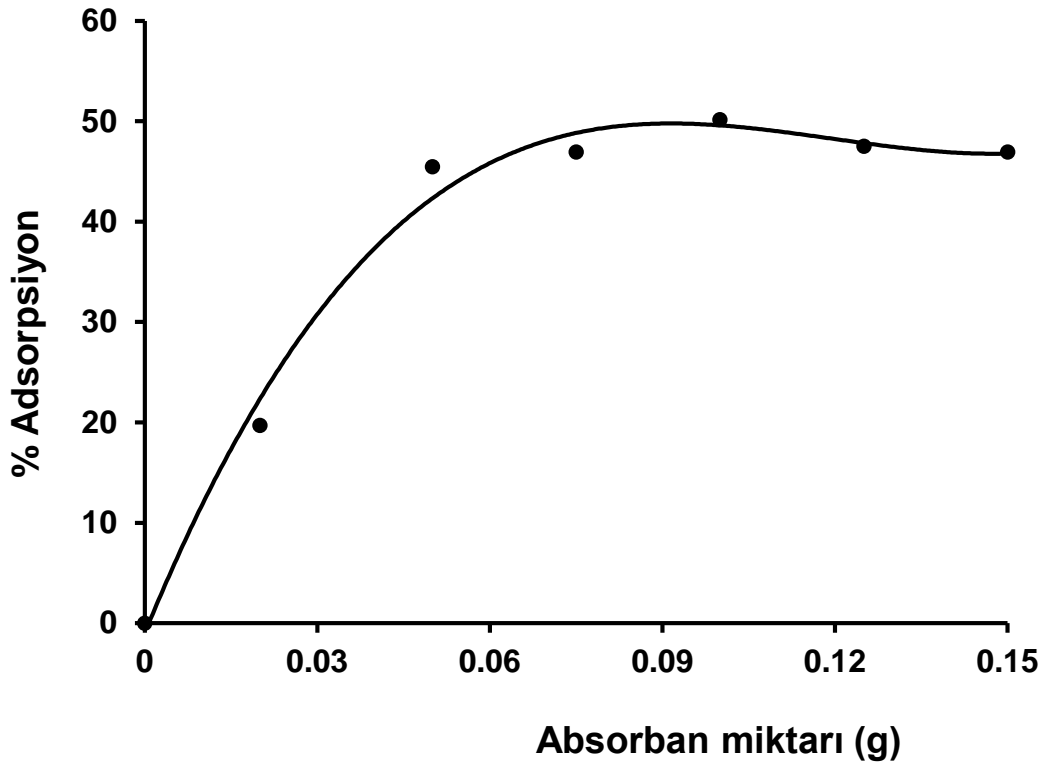
Akrilamid-sodyum vinil sülfonat-N,N'-metilen bis(akrilamid) hidrojelini kullanarak sulu çözeltiden ilaç hammaddesi olarak parasetamol tutulması çalışmasında, ilaç tutulumunda adsorbent miktarının etkisini incelemek için, çözelti hacmi (10 ml), konsantrasyonu (20 ppm) sıcaklığı (293 K) ve çalkalama süresi (60 dk) sabit tutularak kopolimer miktarı 0,02 g, 0,05 g, 0,075 g, 0,100 g, 0,125 g ve 0,15 g arasında değiştirildi. Deneyler, termostatlı çalkalayıcıda sabit hızda yapıldı.

Deneysel çalışma için en yüksek şişme potansiyeli gösteren $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{AAM}=0.06$ mol ve $n_{SVS}/n_{AAM}=0.250$ olacak şekilde akrilamid-vinilsülfonik asit sodyum tuzu-N,N'-metilen bis(akrilamid) hidrojelini hazırlandı. Hazırlanan hidrojel ilk olarak öğütüldü. Daha sonra 100 ml beherler içerisinde 0,02 g, 0,05 g, 0,075 g, 0,100 g, 0,125 g, 0,15 g kuru jel tartıldı. Hazırlanan

tartımlar üzerine 10 ml 20 ppm parasetamol çözeltisi eklendi ve çalkalayıcı içerisinde 1 saat bekletildikten sonra dekante edilerek elde edilen süzüntü spektrofotometrik küvetlere alınarak deneylerinde kullanılacak uygun adsorban miktarını saptamak için 243 nm deki adsorbans değerleri absorpsiyon öncesi ve sonrası ölçüldü. Adsorban miktarına bağlı olarak elde edilen % Adsorpsiyon değerleri Tablo 4.28’de ve adsorban miktarına bağlı olarak çizilen % adsorpsiyon grafiği Şekil 4.29’da verildi.

Tablo 4.28: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda polimer miktarına bağlı olarak elde edilen absorpsiyon, konsantrasyon ve % Abs değerleri.

Absorban (g)	% Abs.	A ₂₄₃ (nm)	A ₀ (nm)	K _d
0,000	0,00	0	1,278	0
0,020	19,70	1,026	1,278	49,12
0,050	45,46	0,697	1,278	166,71
0,075	46,94	0,678	1,278	176,99
0,100	50,15	0,637	1,278	201,26
0,125	47,50	0,671	1,278	180,92
0,150	46,94	0,678	1,278	176,99



Şekil 4.29: Hidrojel üzerinde parasetamol adsorpsiyonunda kopolimer miktarına bağlı olarak % adsorpsiyon değişimi.

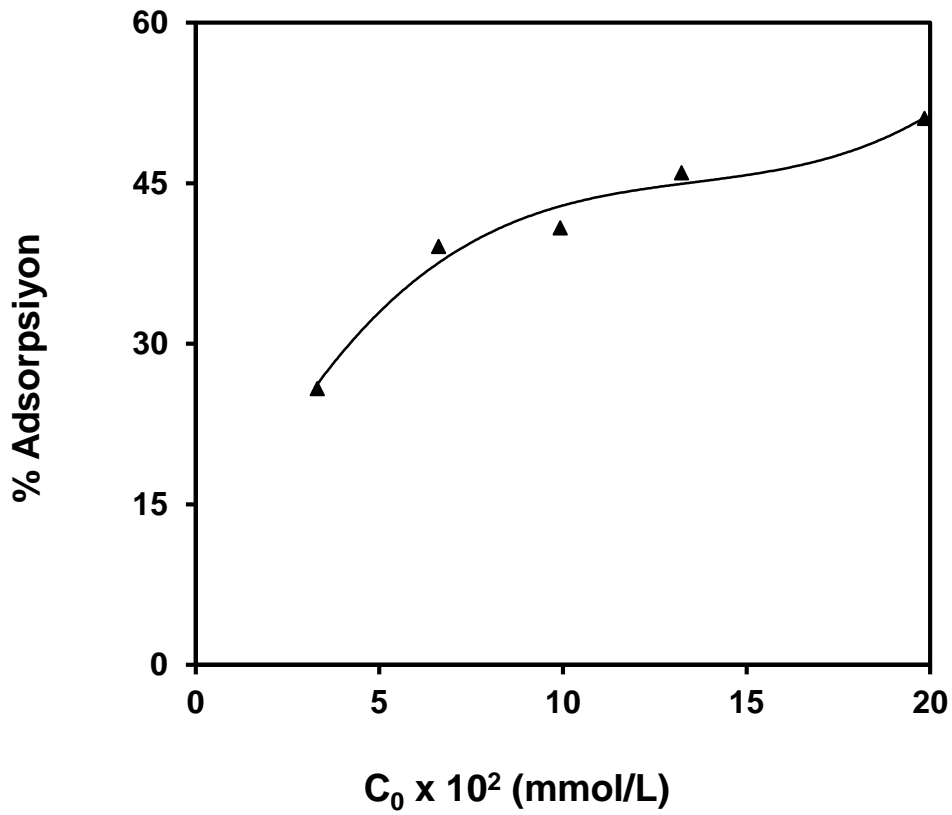
Şekil 4.29 ve Tablo 4.28'den görüldüğü gibi kullanılan adsorban miktarı artışı ile % adsorpsiyon değerleri artmakta ve 0,05 g adsorban kullanılarak elde edilen % adsorpsiyon değerlerinden sonra dengeye ulaşmaktadır. Bu nedenle sıcaklığa, zamana ve parasetamol konsantrasyonuna bağlı olarak yapılacak çalışmalarda adsorban miktarı 0,05 g alınarak çalışmalar yapılacaktır.

4.2.2. Kullanılan Konsantrasyon Miktarının Etkisi

Parasetamol konsantrasyon etkisini incelemek için 0,05 gram polimer seçildi. 0,05 g polimerden tartılarak üstüne destile su ilave edildi ve bir hafta bekletildi. Bir hafta sonunda suları dekante edildi. Suları dekante edilen polimerler üzerine belirli konsantrasyonlardaki parasetamol çözeltisinden 10 ml ilave edilerek 1 saat bekletildi. Bir saat sonra parasetamol çözeltisi dekante edilerek elde edilen süzüntü spektrofotometrik küvetlere alınarak absorbans değerleri ölçüldü. Hesaplanan % Abs değerleri aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 4.29: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda konsantrasyon miktarına bağlı olarak elde edilen konsantrasyon ve % Abs değerleri.

C_0 (mg/L)	C_0 (mmol/L)	C_{ox102}	A_0 243,5 (nm)	A_e 243,5(nm)	% Ads.
5	0,0331	3,31	0,345	0,256	25,79
10	0,0661	6,61	0,701	0,427	39,09
15	0,0992	9,92	0,992	0,587	40,83
20	0,1323	13,23	1,399	0,756	45,96
30	0,1984	19,84	2,112	1,034	51,04



Şekil 4.30: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda konsantrasyon ve kopolimer üzerine adsorplanan miktarına bağlı olarak % absorpsiyon değişimi.

4.3.3. Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

4.3.3.1. Adsorpsiyon Verilerinin Freundlich İzotermine Uygulanması

Freundlich izotermi heterojen ortamlar için geçerlidir. Freundlich izotermine aşağıdaki bağıntılar kullanıldı. Freundlich izotermine matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

q_e = Adsorplanan parasetamol miktarı (mmol.g^{-1})

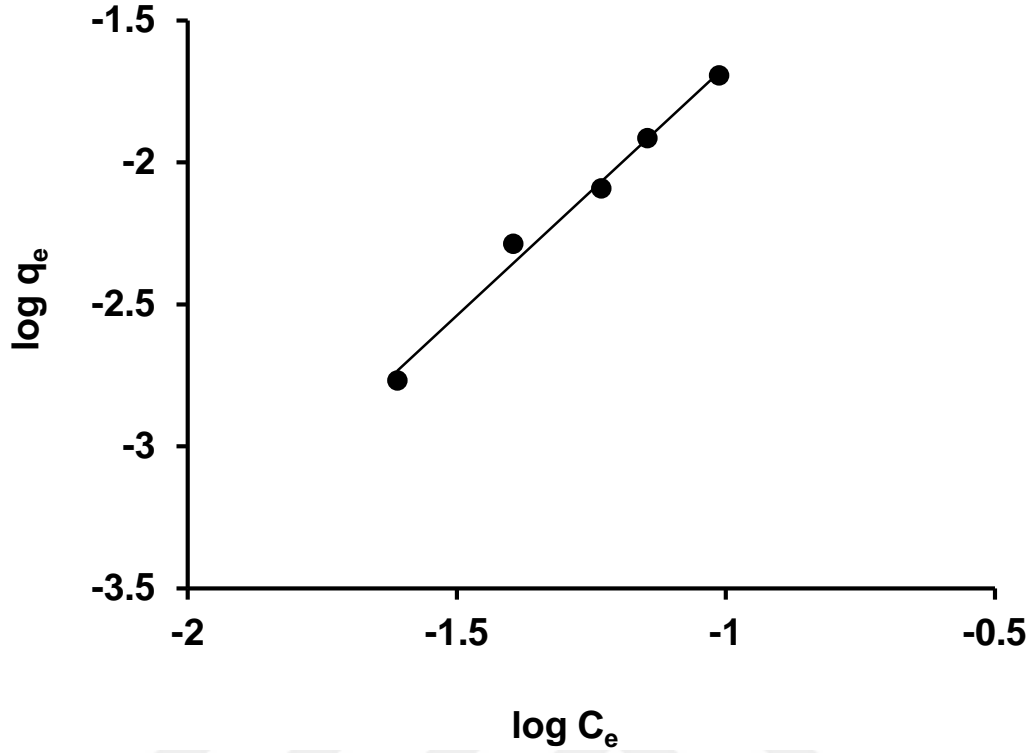
K_F = Freundlich adsorpsiyon sabiti

C_e = Denge konsantrasyonu (mol/L)

n_F = Freundlich adsorpsiyon sabiti

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek;

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (4.4)$$



Şekil 4.31: Hidrojel üzerinde parasetamol absorpsiyonunda adsorplanan miktara bağlı olarak elde edilen verilerin Freundlich bağıntısına uygulanması.

$1/n$ değeri adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri 0'a o kadar yakın olur.

Yukarıdaki sonuçlar incelendiğinde K_F değeri 1,248 mmol/g olarak bulunurken, “ n ” değerinin 1'den büyük olduğu (1,757) gözlemlendi [71, 72, 73].

4.3.3.2. Adsorpsiyon Verilerinin Langmuir İzotermine Uygulanması

Bu izoterme göre, yüzeyde tek tabakalı bir adsorpsiyon vardır. Langmuir İzotermi uygulamaları için kopolimer üzerine parasetamol adsorpsiyonu incelenmiştir. Langmuir izotermine aşağıdaki bağıntılar kullanılmıştır.

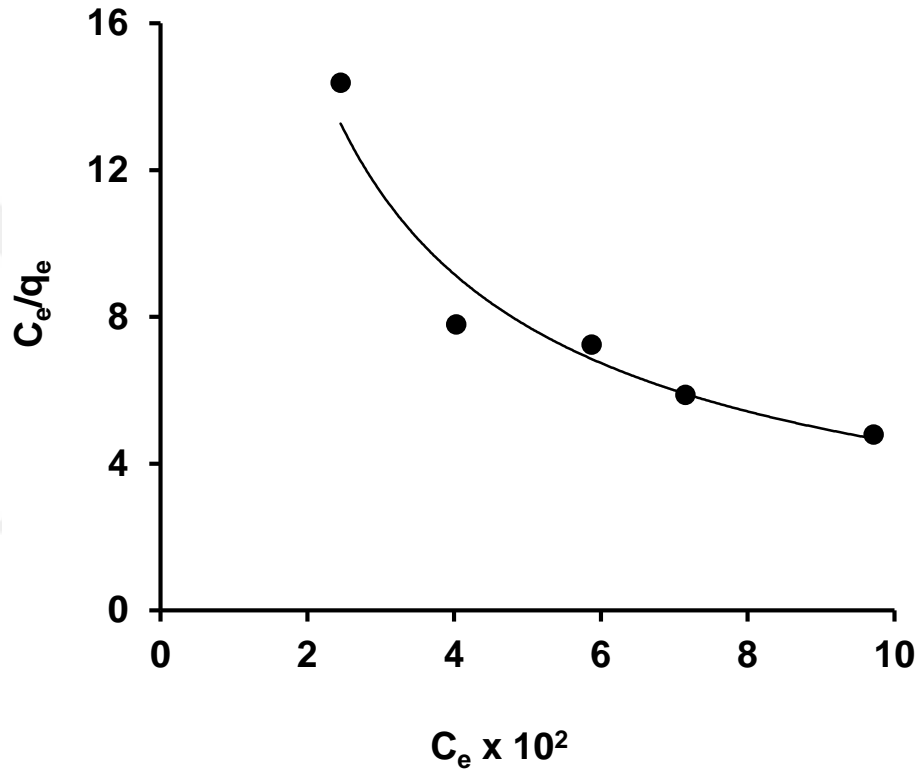
$$C_e / q_e = 1 / (b q_{\max}) + C_e / q_{\max} \quad (4.5)$$

C_e = çözeltilinin denge konsantrasyonu (mol/L)

q_e = hidrojel üzerine adsorplanan parasetamol miktarı (mmol/g)

b = Langmuir adsorpsiyon izotermi sabiti

Burada b ve q_{\max} değerleri Langmuir değerleri sabitleri olarak tanımlanırlar. Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı $1/b q_{\max}$ eğimi ise $1/q_{\max}$ olur. Bulunan bu değerler de Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar [74].



Şekil 4.32: Hidrojel üzerinde parasetamol adsorpsiyonunda, adsorpsiyon verilerinin Langmuir bağıntısına uygulanması.

Şekil 4.32’de görüldüğü gibi C_e ’ye karşı C_e/q_e grafiği çizildiğinde lineer bir ilişki elde edilememektedir. Dolayısıyla adsorbent olarak P(AAm-SVS-MBAA) hidrojeli kullanılarak hidrojel üzerine parasetamol konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen değerler Langmuir izotermi bağıntısı uyum sağlamamaktadır.

4.3.3.3. Adsorpsiyon Verilerinin Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermine Uygulanması

Dubinin-Radushkevich izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamakta homojen ve heterojen yüzeyler için kullanılabilir. D-R izoterm uygulamaları için hidrojel üzerine parasetamol adsorpsiyonu konsantrasyonu için D-R izotermine aşağıdaki bağıntılar kullanılmıştır;

$$q_e = q_m \exp (-K \varepsilon^2) \quad (4.6)$$

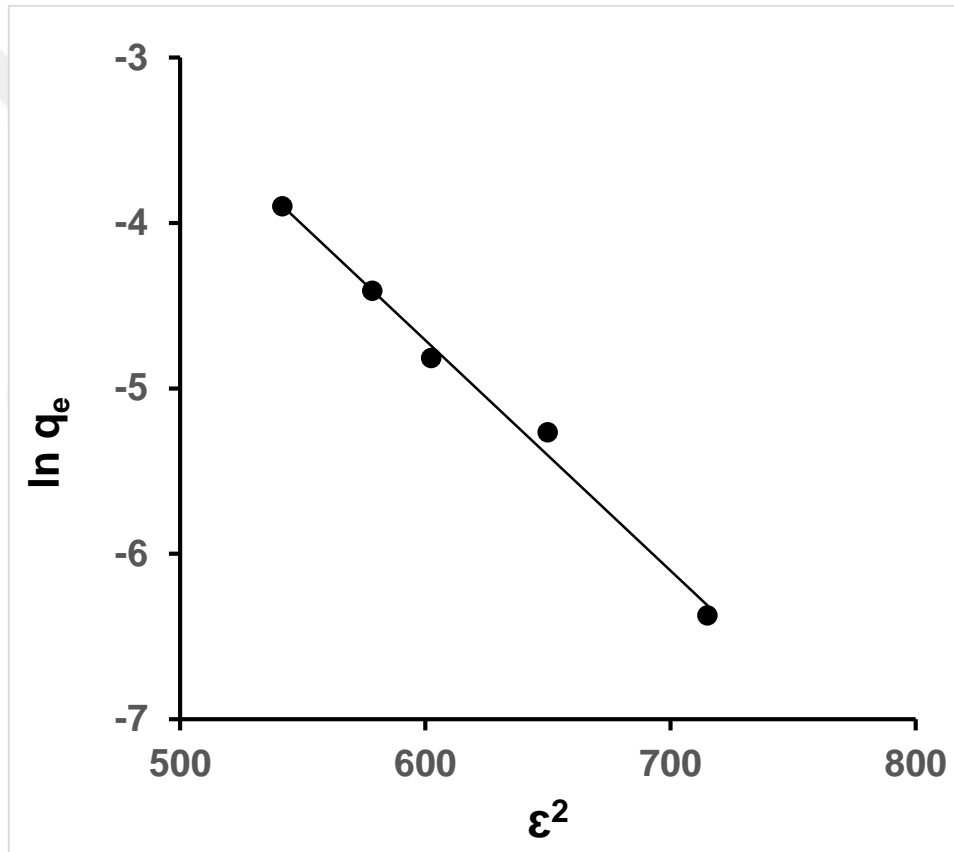
ε : Polany Potansiyeli

$$\varepsilon = R T \ln (1 + 1/Ce) \quad (4.7)$$

Eşitlik lineer hale getirilirse,

$$\ln q_e = \ln q_m - K \varepsilon^2 \quad (4.8)$$

q_m ve K değerlerini farklı adsorpsiyon sıcaklığında bulabilmek için $\ln q_e$ 'ye karşı grafiği çizilir.



Şekil 4.33: Hidrojel üzerine 30°C'de parasetamol adsorpsiyonunda D-R izotermi uygulaması.

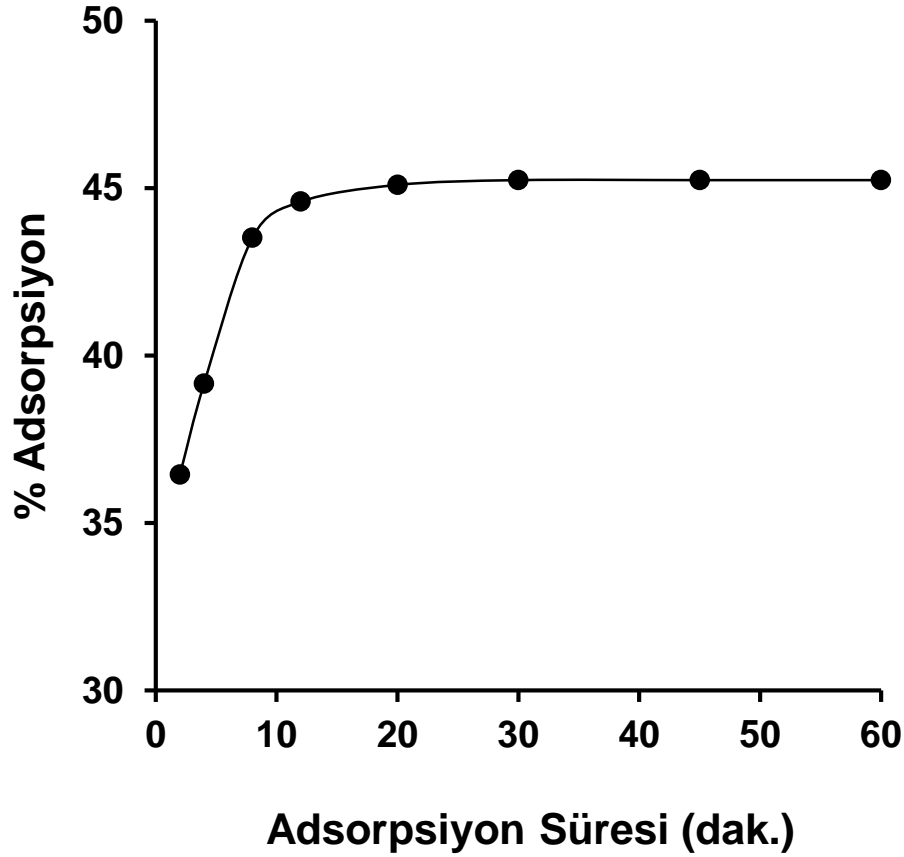
Hidrojel üzerine 30°C'de parasetamol adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon enerjisi 6 kJ/mol olarak bulundu. Bu durumda adsorpsiyon olayında adsorpsiyon mekanizmasının aktif olduğu ve 8 kJ/mol kimyasal adsorpsiyon değeri olan değere yakın olduğu söylenebilir. Bu yorumlar ışığında adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu fikrini oluşturmaktadır.

4.3.4. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi ve Adsorpsiyon Verilerinin Kinetik Modellere Uygunluğu

Adsorpsiyon süresini etkisini incelemek için 20 ppm parasetamol çözeltisinden 10 ml alındı. 303 K'de kuru jel ağırlığı 0.05 g olan adsorbent için; 2, 4, 8, 12, 20, 30, 45 ve 60 dk olmak üzere farklı sürelerde çalışıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.30'da ve Şekil 4.34'te verildi.

Tablo 4.30: Hidrojel üzerinde parasetamol adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak elde edilen % Ads. değerleri.

t (dk)	A ₂₄₃	%Ads.
2	0.889	36.45
4	0.851	39.17
8	0.790	43.53
12	0.775	44.60
20	0.768	45.10
30	0.766	45.25
45	0.766	45.25
60	0.766	45.25



Şekil 4.34: Hidrojel üzerinde parasetamol adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak elde edilen % Ads. grafiği.

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi adsorpsiyon süresi artışı ile hidrojel üzerine parasetamol adsorpsiyonu önce hızlı bir artış gösterdi. İkinci kademedeki yavaş bir artıştan sonra 30-60 dakikalarda denge değerlerine ulaştı. 60. dakikadaki adsorpsiyon denge değeri denge adsorpsiyon denge değeri olarak alındı.

Adsorpsiyon mekanizmasının hızı belirleyen basamakların belirlenmesi için fraksiyonel güç kinetik modeli, Elovich kinetik modeli, birinci dereceden kinetik modeli ve ikinci dereceden kinetik modelleri test edildi.

4.3.4.1. Modifiye Freundlich Kinetik Modeli (Fraksiyonel Güç Kinetik Modeli)

Bu modeli tanımlayan eşitlik, Freundlich denkleminin modifiye eşitliğidir.

$$q_t = a t^b \quad (4.9)$$

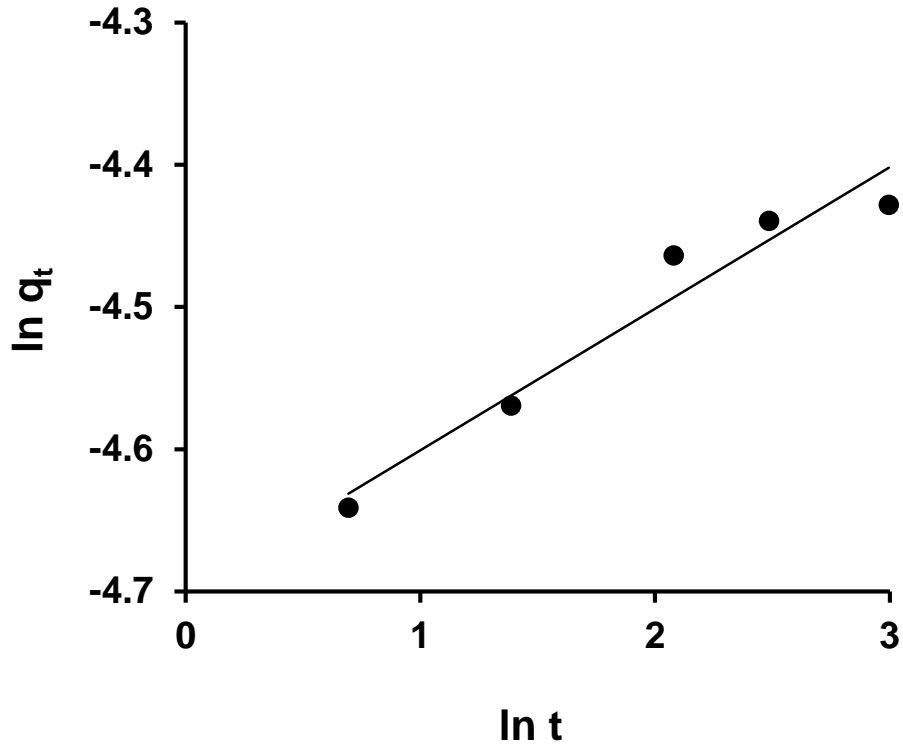
Eşitlik lineer hale getirilirse,

$$\ln q_t = \ln a + b \ln t \quad (4.10)$$

q_t : t zamanında hidrojel tarafından adsorbe edilen parasetamol miktarı

a : modifiye Freundlich kinetik eşitlik sabiti

b : modifiye Freundlich kinetik eşitlik sabiti



Şekil 4.35: Adsorpsiyon datalarının modifiye Freundlich adsorpsiyon modeline uygulanması.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde modifiye Freundlich kinetik modeli uygulandığında kinetik eşitlik sabitleri $a = 9.11 \times 10^{-3}$ ve $b = 0.0968$ olarak bulunmuştur ve sonuç olarak düşük korelasyon katsayısı göze çarpmaktadır. Zamana bağlı olarak elde edilen modifiye Freundlich kinetik modele uygulandığında $R^2=0.945$ olarak bulundu.

4.3.4.2. Elovich Kinetik Modeli

Bu modeli tanımlayan eşitlik, şu şekilde ifade edilir;

$$\frac{dq_t}{dt} = A \exp(-B q_t) \quad (4.11)$$

Eşitlik lineer hale dönüştürülürse,

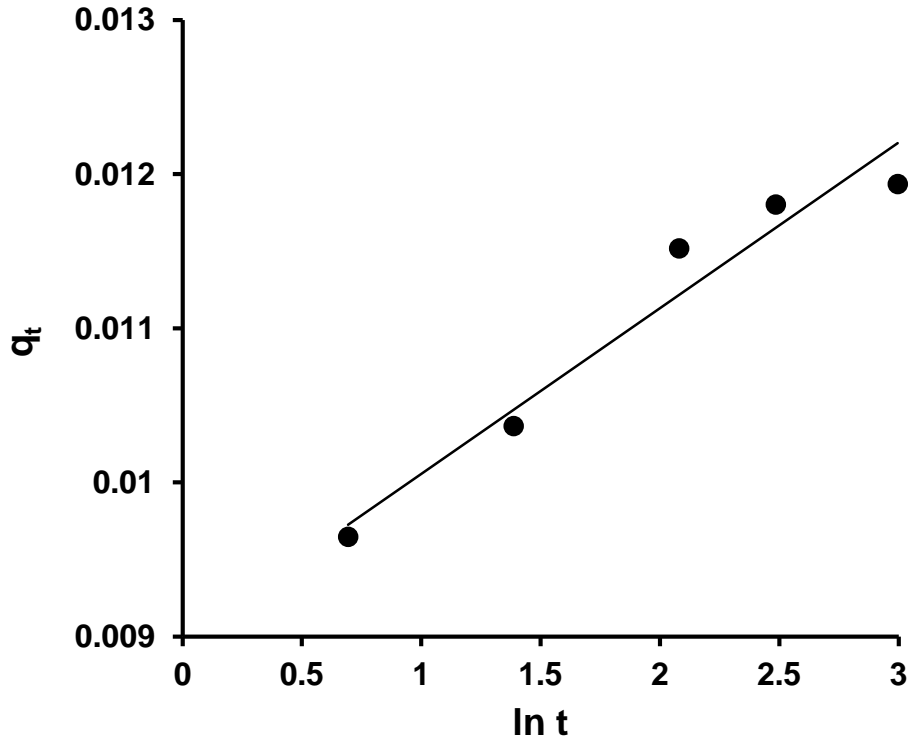
$$q_t = (1/B) \ln (AB) + (1/B) \ln t \quad (4.12)$$

q_t : t zamanında hidrojel tarafından adsorbe edilen parasetamol miktarı

A : Başlangıç adsorpsiyon hızı

B : Adsorpsiyon sabiti (g/mol)

q_t 'ye karşı $\ln t$ grafiği çizildiğinde, eğim ve kesim değerlerinden A ve B değerleri hesaplanır.



Şekil 4.36: Adsorpsiyon verilerinin Elovich kinetik modeline uygulanması.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, başlangıç adsorpsiyon hızı $A=8.1 \times 10^6$ ve adsorpsiyon sabiti $B=1 \times 10^{-3}$ olarak bulundu. Zamana bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon verileri Elovich kinetik modeline uygulandığında düşük korelasyon katsayısı değerleri bulundu. Hidrojel üzerine parasetamol adsorpsiyonunda başlangıç parasetamol konsantrasyonu artışı ile başlangıç adsorpsiyon hız dengesi (A) artarken adsorpsiyon hız sabiti değeri azaldı.

4.3.4.3. Yalancı-Birinci Dereceden Kinetik Model

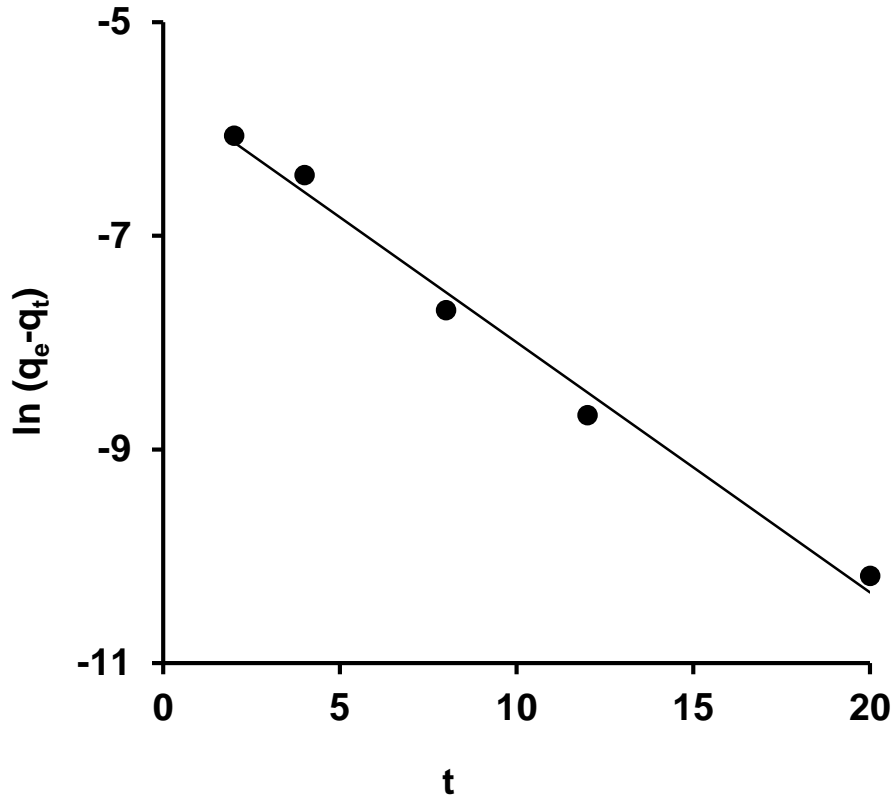
Hidrojel üzerinde parasetamol adsorpsiyonunun hızını incelemek için aşağıdaki eşitlik kullanılabilir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t) \quad (4.13)$$

Eşitlik lineer hale getirilirse,

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad (4.14)$$

Çizilen $\ln (q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinden k ($1/dk$) hız sabiti bulunur.



Şekil 4.37: Yalancı birinci dereceden kinetik modeli kullanılarak, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana bağlılığının ifadesi.

Sonuç olarak hidrojel üzerine zamana bağlı olarak elde edilen parasetamol adsorpsiyonu verileri yalancı birinci mertebeden kinetik hız modeline uygulandığında, hız sabiti $k = 0.224$ $1/dk$ olarak ve Hidrojel üzerine adsorplanan parasetamol miktarı $q_e = 3.69 \times 10^{-3}$ mmol/g olarak

bulundu. Zamana bağılı adsorpsiyon verileri yalancı birinci dereceden kinetik modele uygulandığında çok iyi bir korelasyon katsayısı ($R^2=0.989$) değeri bulunmadı.

4.3.4.4. Yalancı-İkinci Dereceden Kinetik Model

Hidrojel üzerine parasetamol adsorpsiyonu tanımlayabilmek için yalancı-ikinci dereceden hız denklemi adsorpsiyon datalarına uygulanır;

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (4.15)$$

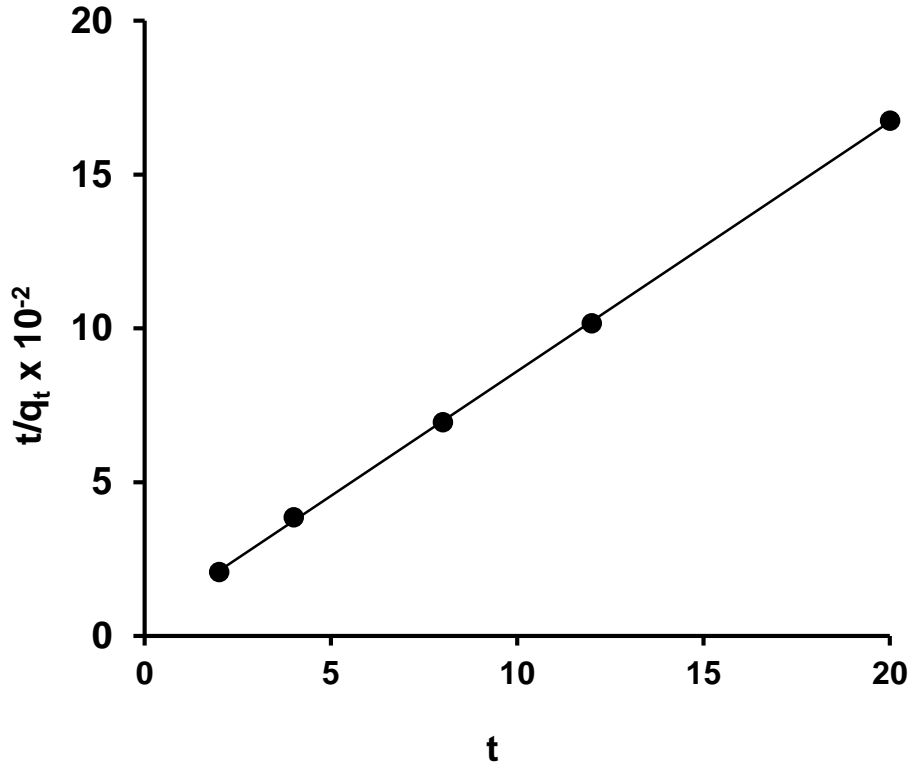
k = yalancı-ikinci dereceden kinetik eşitlik için hız sabiti (L/mmol dk)

Eşitliğin integrali alınır, ($t=0, q_t=0$)

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k t \quad (4.16)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.17)$$

Çizilen t/q_t 'ye karşı t grafiğinden k hız sabiti ve başlangıç adsorpsiyon hızı ($h = kq_e^2$) bulunur.



Şekil 4.38: Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli kullanılarak, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana bağlılığının ifadesi.

Adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci mertebeye kinetik modele uygulanmasında t'ye karşı çizilen t/q_t grafiği Şekil 4.38'de verildi. Grafiğin eğim ve kayım değerlerinde elde edilen adsorpsiyon hız sabiti $k = 129.81 \text{ g/mmol dk}$ ve denge adsorpsiyon kapasitesi değeri $q_e = 1.23 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ olarak bulundu.

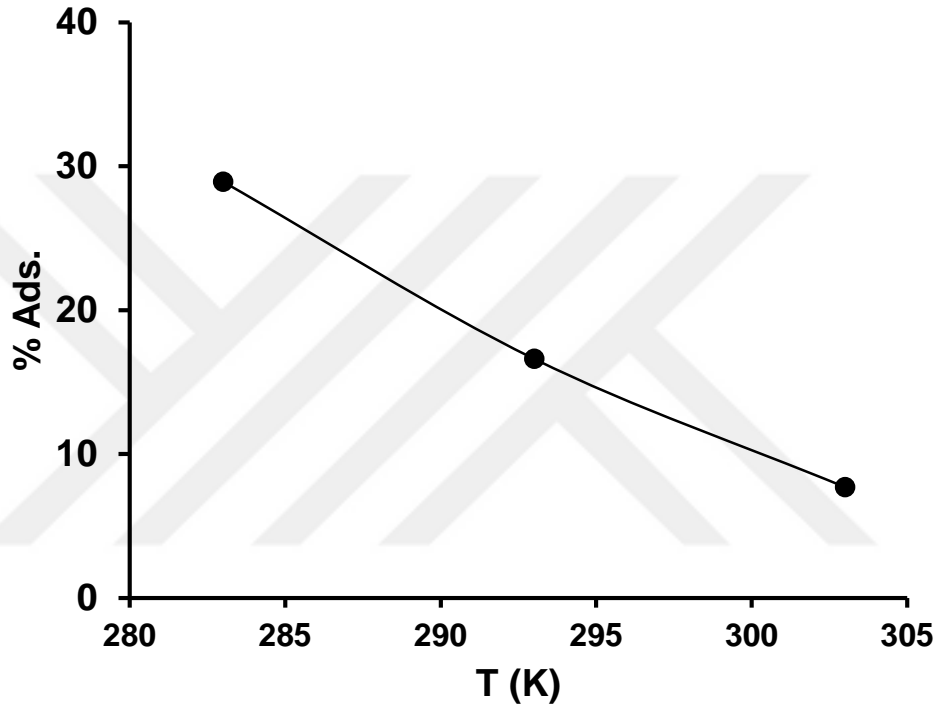
Sonuçlar incelendiğinde, zamana bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon verilerinin yalancı-ikinci dereceden kinetik modele uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayısı oldukça yüksek olduğu gözlemlenmektedir ($R^2 = 0.999$) Dolayısıyla, adsorpsiyon kinetiğinin, diğer modellere göre, yalancı-ikinci dereceden kinetik modele çok daha iyi uyum sağladığı söylenebilir.

4.3.5. Sıcaklık Etkisi

AAM-SVS-MBAA hidrojelinin parasetamol adsorpsiyonu için hidrojel miktarı 0.05 g alındı. Deneysel 1 saatlik çalkalama süresi içerisinde gerçekleştirilmiştir. 20 ppm'lik parasetamol çözeltisi kullanılarak 283 K, 293 K, 303 K'de sıcaklığın adsorpsiyona etkisine bakıldı.

Tablo 4.31: 0.05 g hidrojel üzerine 20 ppm parasetamol absorpsiyonunda sıcaklığın etkisi.

T (K)	C _o (mmol/L)	C _e (mmol/L)	% Ads	K _d
283	0,132	0,094	28,94	81,432
293	0,132	0,110	16,63	39,890
303	0,132	0,122	7,71	16,710

**Şekil 4.39:** Parasetamol absorpsiyonunda sıcaklığın etkisi. (V=10 ml. Adsorbent miktarı: 0.05 g. t: 1 saat)

Parasetamol absorpsiyonunda sıcaklığın etkisini incelemek için Şekil 4.39 değerlendirildiğinde sıcaklık artışının absorpsiyon verimini düşürdüğü gözlemlendi.

4.3.6. Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

AAM-SVS-MBAA hidrojelü üzerine sulu çözeltilerden parasetamol adsorpsiyonu termodinamik açıdan incelenerek termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon esnasındaki serbest entalpi değişimi (ΔH°), serbest entropi değişimi (ΔS°) ve denge sabiti aşağıdaki eşitlikler yardımı ile belirlenir.

Sabit basınç ve sıcaklık altında reaksiyon kendiliğinden gerçekleşiyorsa bu reaksiyon esnasındaki serbest enerji değişiminin negatif olması beklenir. Adsorpsiyon olayı açısından ele alınırsa adsorpsiyon olayının istemli olması serbest enerji değişiminin negatif olmasıyla değerlendirilir.

Hesaplamalarda aşağıdaki eşitliklerden yararlanılır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.18)$$

$$\ln K_d = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.19)$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (4.20)$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

C_0 = Parasetamol çözeltisinin başlangıç derişimi (mg L^{-1})

C_e = Parasetamol çözeltisinin adsorpsiyon sonrası derişimi (mg L^{-1})

V = Çözelti hacmi (ml)

m = Kullanılan adsorbent miktarı

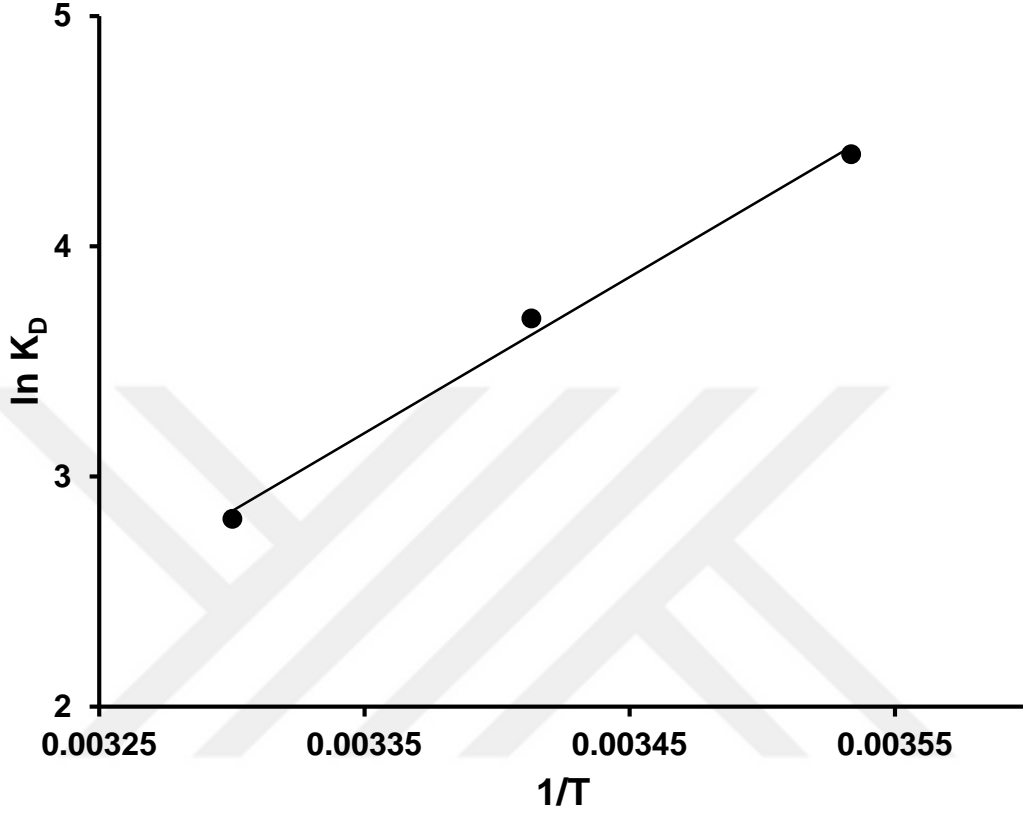
K_d = Dağılım katsayısı

$1/T$ değerlerine karşılık $\ln K_d$ değerleri ile çizilen grafiğin eğim ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° hesaplanır.

Tablo 4.32: Hidrojelin 20 ppm parasetamol çözeltisinin adsorpsiyonuna ait $1/T$ ve K_d değerleri.

$1/T$ (K^{-1})	$\ln K_d$
0,0035	4,400
0,0034	3,686
0,0033	2,816

AAm-SVS-MBAA hidrojelinin parasetamol absorpsiyonunun termodinamik açıdan incelenmesiyle elde edilen değerler Şekil 4.40'da gösterilmiştir.



Şekil 4.40: Hidrojinin 20 ppm parasetamol çözeltisinin adsorpsiyonunda $\ln K_d$ ile $1/T$ ilişkisi.

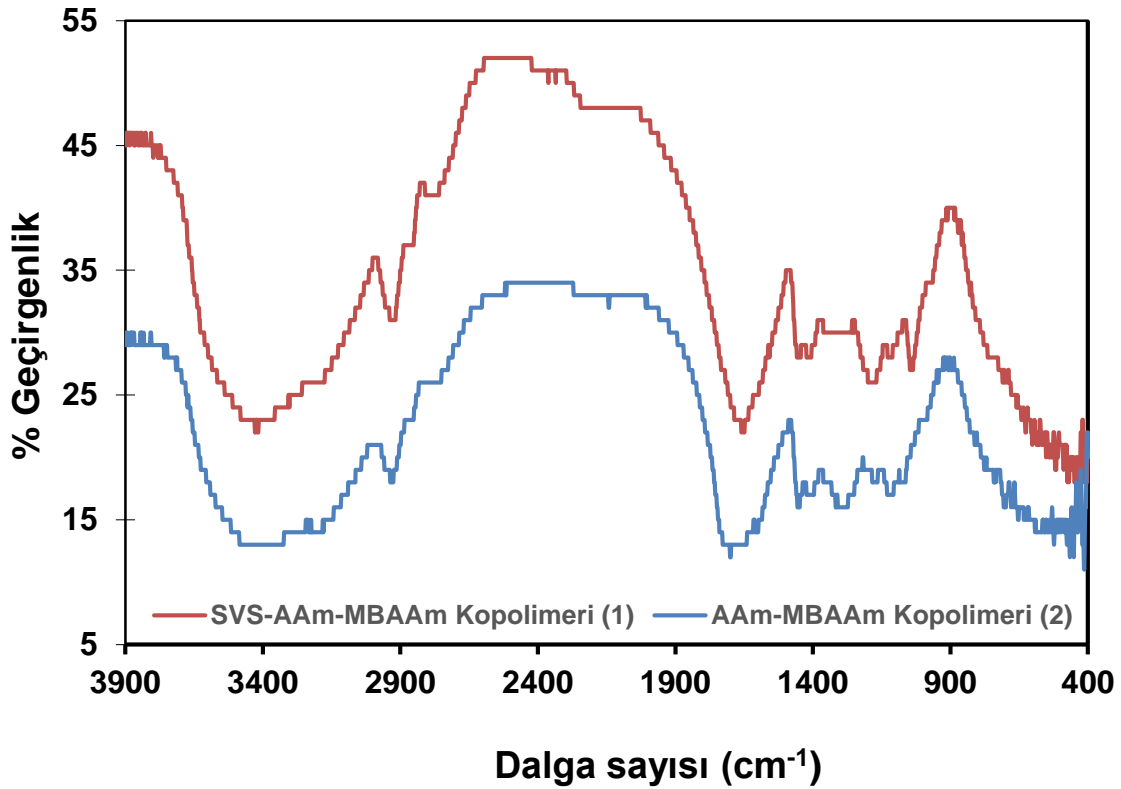
Tablo 4.33: Hidrojinin parasetamol adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.

C ₀ (ppm)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ.K ⁻¹ . mol ⁻¹)	ΔG° (kJ/mol)		
			283 K	293 K	303 K
20	-56,37	-0,162	-103,9	-105,6	-107,2

Tepkimenin ΔH° değeri negatif işaretli olduğundan ekzotermik bir tepkimedir. Veriler incelendiğinde ΔG° değeri ve ΔS° değeri sıfırdan küçük olduğu değerlerde tepkime istemli bir şekilde gerçekleşmektedir.

4.3. FT-IR ANALİZİ

Hazırlanan polimerik örneğin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla SVS içeriği olan ve olmayan polimerik örnekler havanda öğütülüp toz haline getirildikten sonra KBr ile palet haline dönüştürülerek FT-IR spektrumları alındı. 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı arasındaki spektrumlar Şekil 4.41’de verildi.



Şekil 4.41: AAm = 0.06 mol, SVS = 0.015 mol ve MBAA = 7.5×10^{-4} mol (Eğri 1) ve AAm = 0.075 mol, SVS = 0 mol ve MBAA = 7.5×10^{-4} mol (Eğri 2) alınarak sentezlenen hidrojelilerin FT-IR spektrumları.

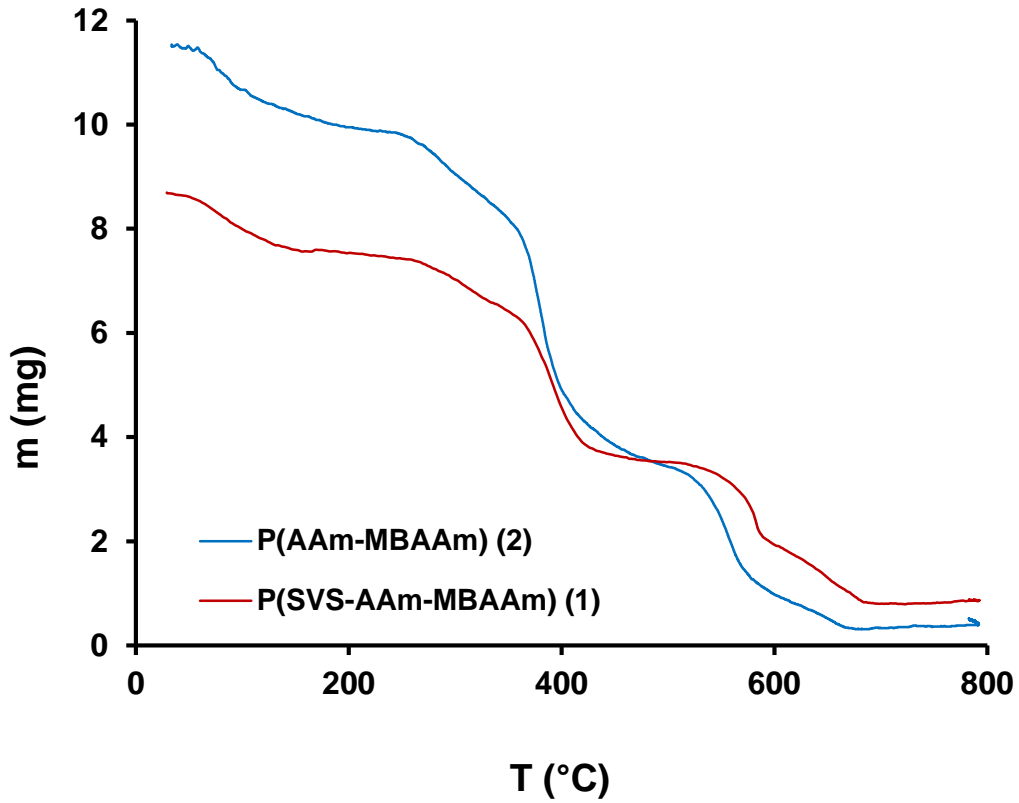
Elde edilen polimerlerin FTIR eğrilerinde 3500 – 3300 cm^{-1} dalga sayısı aralığında N-H ve O-H bağlarına ait gerilme bantları geniş bir bant aralığında girişim yapmış olarak moleküller arası hidrojen bağının varlığına atfedilmektedir [75]. 2918 ve 2926 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pik -CH₃ ve -CH₂ gruplarındaki C-H gerilme titreşimidir [76].

Polimer bileşimine bağlı olarak 1649 cm^{-1} dalga sayısında çapraz bağlayıcının yapısında bulunan karboksil grubundan kaynaklanan C=O bandı ve 1400 cm^{-1} dalga sayısında akrilamidin yapısında bulunan C-N bandı görülmektedir.

Eğri 1'deki 1036 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik sülfonat grubunun varlığından kaynaklanmaktadır [77,78].

4.4. TGA ANALİZİ

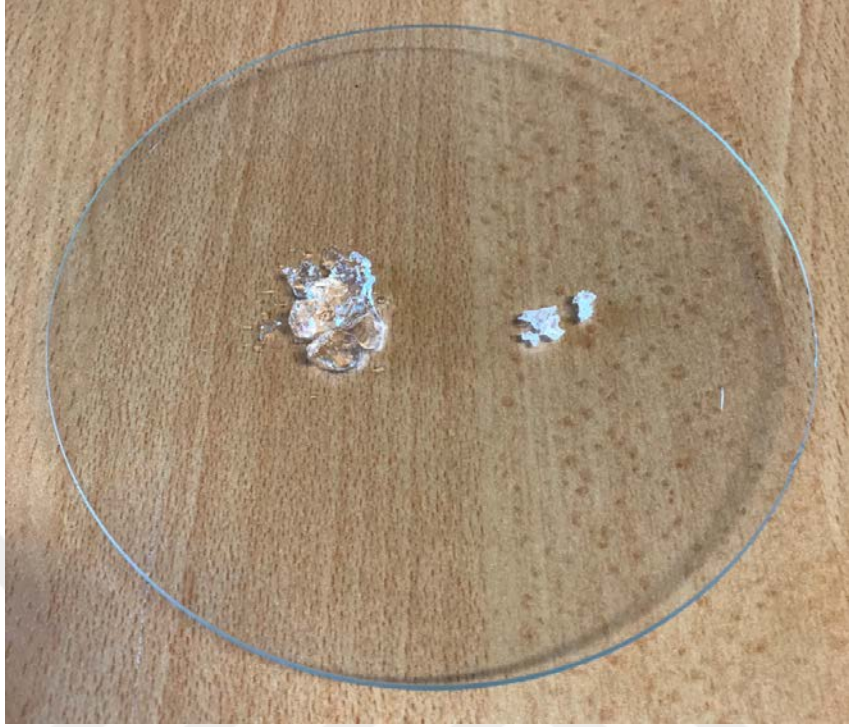
Akrilamid-N,N'-metilen bis(akrilamid) hidrojelini ve akrilamid-sodyum vinil sülfonat- N,N'-metilen bis(akrilamid) hidrojelini Şekil 4.42'de TGA eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.42: AAm = 0.06 mol, SVS = 0.015 mol ve MBAA = 7.5×10^{-4} mol (Eğri 1) ve AAm = 0.075 mol, SVS = 0 mol ve MBAA = 7.5×10^{-4} mol (Eğri 2) alınarak sentezlenen hidrojellerin TGA analizi.

Veriler incelendiğinde her iki hidrojelinde 200°C sıcaklık üstünde kütle kaybı artmaktadır. AAm-SVS-MBAA hidrojelini inorganik grup içerdiğinden dolayı yüksek sıcaklıklarda AAm-MBAA hidrojelini göre daha fazla kalıntı bırakmaktadır.

4.5. HİDROJELLERİN GÖRÜNÜMÜ



Şekil 4.43: $n_{AAm}=0.075$ mol, $n_{MBAA}=7,5 \times 10^{-4}$ ve $n_{SVS}=0$ iken kuru ve şişmiş jelin son hali.



Şekil 4.44: $n_{AAm}=0.06$ mol, $n_{MBAA}=7,5 \times 10^{-4}$ ve $n_{SVS}=0.015$ mol iken kuru ve şişmiş jelin son hali.



Şekil 4.45: $n_{AAm}=0.075$ mol, $n_{MBAA}=7,5 \times 10^{-4}$, $n_{SVS}=0$ ve $n_{AAm}=0.06$ mol, $n_{MBAA}=7,5 \times 10^{-4}$ ve $n_{SVS}=0.015$ mol içeren hidrojellerin şişmiş hallerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.44 ve Şekil 4.45 incelendiğinde sodyum vinil sülfonatın varlığı jelin daha çok şişmesine neden olduğu görülmektedir. |

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Ce (IV)-MSA başlatıcı sistemi kullanılarak N,N'-metilenbisakrilamid ile çapraz bağlı akrilamid polimerlerinin su absorplama yeteneğini arttırabilmek amacıyla iyonik monomer sodyum vinil sülfonat (SVS) kullanılarak P(AAm-SVS-MBAA) kopolimerleri sentezlendi.

SVS içermeyen, MBAA'in çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığı Ce (IV) sülfat-merkaptosüksinik asit başlatıcılı akrilamid jellerinin şişme denge değerleri incelendi. Çapraz bağlayıcı miktarının azalmasıyla şişme denge değerlerinde artış gözlemlendi. Bu durumda çapraz bağlayıcı miktarlarının azalması, hidrojellerin su absorplama yeteneklerini de arttırdığı sonucuna varılabilir.

Aynı miktarda çapraz bağlayıcı içeren kopolimerik sistemlerde yapıya SVS eklenmesiyle şişme değerlerinde artışlar gözlemlendi. Bunun nedeni belli bir noktaya kadar SVS üzerinde bulunan hidrofilik gruplardan kaynaklanmaktadır.

Kimyasal çapraz bağlı SVS/AAm kopolimerlerine su difüzyonunun karakterini araştırmak açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli değerleri 0,5 - 1 arasında değişmektedir. Bu sonuç ile suyun kimyasal çapraz bağlı kopolimere difüzyonunun non-Fickian türde olduğunu söylemek mümkündür. Bu durumda suyun gözeneklere girme hızı ile geri salınım hızlarının eşit olduğu öne sürülebilir.

Polimerik yapıda SVS bulunmadığında hazırlanan n_{AAm}/n_{MBAA} oranı 25, 50, 100, 250, 1000, 1500 ve 2000 olan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0.25 – 0.45 arasında olup çapraz bağlayıcı miktarının giderek azalması ile giderek artmaktadır. Bu durumda AAm homopolimer jelinin şişme mekanizması Fickian tipi difüzyondur. Dolayısıyla denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı sonucuna varılmaktadır. Çapraz bağlayıcı miktarının azalması ile n değerlerinin artması jelin başlangıç şişme hızını arttırmaktadır.

Ce(IV)-MSA başlatıcılı sistemde, MBAA çapraz bağlayıcısı kullanılarak elde edilen SVS/AAm hidrojellerinde çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun jelin şişme davranışları üzerine etkisi incelendi. Reaksiyon ortamında çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça jelin su absorplama kapasitesinin azaldığı sonucuna ulaşıldı. Bu artışla polimerik ağ yapısı içerisinde polimer zincirleri arasındaki boşluklar azalmış ve daha az miktarda su absorblanmıştır.

Kopolimerin sulu çözültiden parasetamol absorpsiyonuna karşı adsorpsiyon yeteneği incelendi. Üretilen adsorbent için sorpsiyon davranışları; başlangıç parasetamol derişimleri, kullanılan adsorbent miktarı, çalkalama sıcaklığı ve süresinin fonksiyonu olarak incelendi.

Kopolimer kullanılarak sulu çözültülerden parasetamol absorpsiyonu için en yüksek şişme potansiyeli gösteren $n_{MBAA}=7.5 \times 10^{-4}$ mol, $n_{AAM}=0.06$ mol ve $n_{SVS}/n_{AAM}=0.250$ olacak şekilde akrilamid-vinilsülfonik asit sodyum tuzu-N,N'-metilen bis(akrilamid) hidrojelini sentezlendi.

Adsorban miktarı artışı ile % adsorpsiyon değerleri artmakta ve 0,05 g adsorban kullanılarak elde edilen % adsorpsiyon değerlerinden sonra dengeye ulaşmaktadır. Bu nedenle sıcaklığa, zamana ve parasetamol konsantrasyonuna bağlı olarak yapılacak çalışmalarda adsorban miktarı 0,05 g alınarak çalışmalar yapıldı.

Kopolimer üzerine parasetamol adsorpsiyonunda çözültinin başlangıç derişimi 5 ppm'den 30 ppm'e arttıkça adsorbanın alım kapasitesinin %25,79'dan %51,04'e yükseldiği gözlemlendi.

Kopolimer üzerine parasetamol tutulumu için başlangıç konsantrasyonu 20 ppm olan parasetamol çözültisi için Freundlich, Lagmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermi incelendiğinde Freundlich izotermi $R^2=0.990$ değerine dayanarak, absorpsiyon davranışının Freundlich izotermine uyduğu saptandı. Dubinin- Radushkevich izoterminden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi 6 kJ/mol olarak bulundu. Bu durumda adsorpsiyon olayında adsorpsiyon mekanizmasının aktif olduğu gözlemlendi.

Parasetamol absorpsiyonunda sıcaklığın etkisi incelendiğinde sıcaklık artışının absorpsiyon verimini düşürdüğü gözlemlendi. 283 K'de adsorpsiyon verimi %28,94'den 303 K'de %7,71'e düşmektedir.

Adsorpsiyon termodinamik parametrelerinin hesaplanması için kopolimer üzerine parasetamol absorpsiyonunun sıcaklığa bağılılığı incelendi. ΔH° , ΔG° ve ΔS° değerleri hesaplandı. ΔH° değeri -56,37 kJ/mol, ΔS° değeri -0,162 kJ/mol K, ΔG° değerleri ise 283 K'de -103,9; 293 K'de -105,6 ve 303 K'de -107,2 kJ/mol hesaplanmıştır. Tepkimenin ΔH° değeri negatif işaretli olduğundan ekzotermik bir tepkimedir. Veriler incelendiğinde ΔG° değeri ve ΔS° değeri sıfırdan küçük olduğu değerlerde tepkime istemli bir şekilde gerçekleşmektedir.

Kopolimer üzerine parasetamol adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi incelendiğinde adsorpsiyon süresi artışı ile hidrojel üzerine parasetamol adsorpsiyonu önce hızlı bir artış gösterdi. İkinci kademedeki yavaş bir artıştan sonra 30-60 dakikalarda denge değerlerine ulaştı. 60. dakikadaki adsorpsiyon denge değeri denge adsorpsiyon denge değeri olarak alındı. 60. dk'daki adsorpsiyon verileri kinetik modellere uyum analizi için kullanıldı. Adsorpsiyon mekanizmasının hızı belirleyen basamakların belirlenmesi için fraksiyonel güç kinetik modeli, Elovich kinetik modeli, birinci dereceden kinetik modeli ve ikinci dereceden kinetik modelleri test edildi. Zamana bağlı elde edilen adsorpsiyon verilerinin yalancı-ikinci dereceden kinetik modelin uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayılarının daha yüksek olduğu gözlemlendi. Bu nedenle adsorpsiyon kinetiğini yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumludur.

Elde edilen polimerlerin FTIR eğrilerinde $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında N-H ve O-H bağlarına ait gerilme bantları geniş bir bant aralığında girişim yapmış olarak moleküller arası hidrojen bağının varlığına atfedilmektedir. 2918 ve 2926 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarındaki C-H gerilme titreşimidir. Polimer bileşimine bağlı olarak 1649 cm^{-1} dalga sayısında çapraz bağlayıcının yapısında bulunan karboksil grubundan kaynaklanan C=O bandı ve 1400 cm^{-1} dalga sayısında akrilamidin yapısında bulunan C-N bandı görülmektedir. Eğri 1'deki 1036 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik sülfonat grubunun varlığından kaynaklanmaktadır.

TGA analizindeki veriler incelendiğinde her iki hidrojelinde 200°C sıcaklık üstünde kütle kaybı artmaktadır. AAm-SVS-MBAA hidrojelinde inorganik grup içerdiğinden dolayı yüksek sıcaklıklarda AAm-MBAA hidrojeline göre daha fazla kalıntı bırakmaktadır. |

6. KAYNAKLAR

- [1]. Küçük, İ., 2002, *İki Farklı Uyarıcıya Duyarlı Polimer Jellerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [2]. Lemma, F., Spizzirri, U.G., Puoci, F., Muzzalupo, R., Trombino, S., Cassano, R., Leta, S. and Picci, N., 2006, pH-sensitive Hydrogels Based on Bovine Serum Albumin for Oral Drug Delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 312, 151-157.
- [3]. Berger, J., Reist, M., Mayer, J.M., Felt, O., Peppas, N.A. and Gurny, R., 2004, Structure and Interactions in Covalently and Ionically Crosslinked Chitosan Hydrogels for Biomedical Applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57, 19-34.
- [4]. Karadağ, E. and Üzüm, Ö.B., 2005, Sorption for Removing Lauths Violets in Aqueous Solutions by Chemically Crosslinked Poly(AAm-co-SA) Hydrogels, *Polymer Bulletin*, 53(5), 387-392.
- [5]. Gupta, P., Vermani, K. and Garg, S., 2002, Hydrogels: from Controlled Release to pH-Responsive Drug Delivery, *Drug Discovery Today*, 7(10), 569-579.
- [6]. Reis, R.L. and Cohn, D., 2002, *Polymer Based Systems on Tissue Engineering, Replacement and Regeneration*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [7]. Bajpai, S.K. and Singh, S., 2006, Analysis of Swelling Behavior of Poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) Hydrogels and Effect of Synthesis Conditions on Water Uptake, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 431-440.
- [8]. Özeroğlu, C., Özduğancı, C., 2012, 3-Mercaptopropionic Acid-Ce(IV) Redox Couple For Preparing Cross-Linked Gels with Moderate Swelling Ratios, *Advances in Polymer Technology*, 32, E241-E248.
- [9]. Karadağ, E. and Saraydın, D., 2002, Swelling studies of Super Water Retainer Acrylamide/Crotonic Acid Hydrogels Crosslinked by Trimethylolpropane Triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate, *Polymer Bulletin*, 48, 299-307.
- [10]. Karadağ, E. and Saraydın, D., 2002, Swelling of Superabsorbent Acrylamide/Sodium Acrylate Hydrogels Prepared Using Multifunctional Crosslinkers, *Turkish Journal of Chemistry*, 26, 863-875.
- [11]. Karadağ, E. and Üzüm, Ö.B., 2005, Sorption for Removing Lauths Violets in Aqueous Solutions by Chemically Crosslinked Poly(AAm-co-SA) Hydrogels, *Polymer Bulletin*, 53(5), 387-392.
- [12]. Karadağ, E., Üzüm, Ö.B. and Saraydın, D., 2005, Water uptake in Chemically Crosslinked Poly(acrylamide-co-crotonic acid) Hydrogels, *Materials and Design*, 26(4), 265-270.

- [13]. Karadağ, E., Üzüm, Ö.B., Saraydın, D. and Güven, O., 2006, Swelling Characterization of Gamma-Radiation Induced Crosslinked Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels in Urea Solutions, *Materials & Design*, 27, 576-584.
- [14]. Saraydın, D., Karadağ, E. and Güven, O., 2000, Relationship Between the Swelling Process and the Releases of Water Soluble Agrochemicals from Radiation Crosslinked Acrylamide/Itaconic Acid Copolymers, *Polymer Bulletin*, 45, 287-294.
- [15]. Valles, E., Durando, D., Katime, I., Mendizabal, E. and Puig, J.E., 2000, Equilibrium Swelling and Mechanical Properties of Hydrogels of Acrylamide and Itaconic Acid or Its Esters, *Polymer Bulletin*, 44, 109-114.
- [16]. Saçak, M., 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [17]. Odian, G., 1991, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons Inc., US.
- [18]. Pişkin, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkılap Kitapevi, İstanbul.
- [19]. Tsuruta, T., 1999, *Polimer Kimyası*, Seç Yayınları, İstanbul.
- [20]. Edward, R.P., 1986, *Polymer Synthesis*, Hothing and weft Heidelberg.
- [21]. Allen, S.G., Bevington, J., 1989, *Comprehensive polymer science: Chain polymerization Part 1, volume 3; Specialty polymers, polymer processing, volume 7*, Pergamon Press, Great Britain, 0-08-032515-7.
- [22]. Akar, A., 1982, *Polimer Kimyasına Giriş*, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- [23]. Misra, G.S. and Bajpai, U.D.N., 1982, Redox Polymerization, *Progress Polymer Science*, 8, 61-131.
- [24]. Saraç, A.S., 1999, Redox Polymerization, *Polymer Science*, 24, 1149.
- [25]. Öz, N. and Akar A., 2000, Aminomethylene Phosphonic Acid – Ceric Ion Redox Systems For Aqueous Polymerization of Vinyl Monomers, *European Polymer Journal*, 36, 193-199.
- [26]. Özeroğlu, C. and Erdoğan, S., 2005, Oxidative Polymerization of Acrylamide in the Presence of Thioglycolic Acid, *Central European Journal of Chemistry*, 3(4), 705-720.
- [27]. Mahadevaiah, T.D., 2007, Polymerization Kinetics of Methylmethacrylate by Oxidation: Reduction System Using Cerium(IV)/Lactic Acid in Aqueous Medium, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3498–505.
- [28]. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, IV, 1998, 840-841.
- [29]. Byrne M.E., Park K., and Peppas N.A., 2002, Molecular imprinting within hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54:149-161.
- [30]. Park, K., Shalably, S.W.W., Park, H., 1993, Biodegradable hydrogels for drug delivery, *Technomic Publishing Co. Inc.*, 2-3.

- [31]. Özeroğlu C., Birdal, A., 2009, Swelling properties of acrylamide-N,N'-methylene bis(acrylamide) hydrogels synthesized by using meso-2,3-dimercaptosuccinic acid-cerium(IV) redox couple, *Express Polymer Letters*, 3(3), 168-176.
- [32]. Peppas, N.A., Khare, A.R., 1993, Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, *Advanced Drug Delivery Reviews.*, 11:1-35.
- [33]. Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., 2000, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50:27-46.
- [34]. English, A.E., Mafé, S., Manzanares, J.A., Yu, X., Grosberg, A.Y., Tanaka, T., 1996, Equilibrium swelling properties of polyampholytic hydrogels, *The Journal of Chemical Physics.*, 104:8713-8720.
- [35]. Netti, P.A., Shelton, J.C., Revell, P.A., Pirie, G., Smith, S., Ambrosio, L., Nicolais, L., Bonfield, W., 1993, Hydrogels as an interface between bone and an implant, *Biomaterials.*, 14:1098-1104.
- [36]. Ferreira, L., Vidal, M.M., Gil, M.H., 2000, Evaluation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) gels as drug delivery systems at different pH values, *International Journal of Pharmaceutics.*, 194:169-180.
- [37]. Rodriguez, E., Katime, I., 2003, Behavior of acrylic acid-itaconic acid hydrogels in swelling, shrinking and uptakes of some metal ions from aqueous solution, *Journal of Applied Polymer Science.*, 90:530-536.
- [38]. Çaykara, T., Doğmuş, M., Kantoğlu, Ö., 2004, Network structure and swelling-shrinking behaviour of pH-sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys.*, 42:2586-2594.
- [39]. Bag, D.S., Alam, S., Mathur, G.N., 2004, Terpolymer smart gels: synthesis and characterizations, *Smart Materials and Structures.*, 13:1258- 1262.
- [40]. Kayaman, N., Hamurcu, E.E.G., Uyanık, N., Baysal, B.M., 1999, Interpenetrating hydrogel networks based on polyacrylamide and poly(itaconic acid): synthesis and characterization, *Macromol.Chem.Phys.*, 200: 231-238
- [41]. Peppas, N. A. and Mikos, A. G., 1986, Preparation methods and structure of hydrogels, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Peppas NA (editor), vol:1, Fundamentals, CRC Press, Florida.
- [42]. Tanaka, T., 1981, Gels, *Scientific American*, 224(1): 110-123.
- [43]. Saraydın, D., Karadağ, E., Isıkver, Y., Şahiner, N., and Güven, O., 2004, The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers, *Journal of Macromolecular Science, Part;A_Pure and Applied Chemistry*, A41(4): 421-433.

- [44]. Karadağ, E., Üzüm, Ö. B., and Saraydın, D., 2002, Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. *European Polymer Journal*, 38: 2133-2141
- [45]. Rudin, A. 1982, *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Academic Press, Inc., New York, USA.
- [46]. Roorda, W. E., Bodde, H. E., De Boer A. G., and Junginger, H. E., 1986, Synthetic hydrogels as drug delivery systems, *Pharmaceutisch Weekblad Scientific Edition*, 8: 165-189.
- [47]. Ratner, B. D., 1987, Hydrogel surfaces. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, 1: 85-93.
- [48]. Rosso, F., Barbarissi, A., Barbarissi, M., Petillo, O., Margarucci, S., Calarco, A., and Peluso, G., 2003, New polyelectrolyte hydrogels for biomedical applications, *Materials Science and Engineering, C* 23: 371-376.
- [49]. Magnin, D., Lefebvre, J., Chornet, E., and Dumitriu, S., 2004, Physicochemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields, *Carbohydrate Polymers*, 55: 437-453.
- [50]. Moradi, O., Modarres, H., and Noroozi M., 2004, Experimental study of albumin and lysozyme adsorption onto acrylic acid (AA), *Journal of Colloid and Interface Science*, 271: 16-19.
- [51]. Saraydın, D., and Karadağ, E., 1996, A comparison of adsorption isotherms of crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone)-basic brown 1 binding system, *Turkish Journal of Chemistry*, 20 (3): 234-243.
- [52]. Saraydın, D., Karadağ, E., and Güven, O., 2000, Relationship between the swelling process and the releases of water soluble agrochemicals from radiation crosslinked acrylamide/itaconic acid copolymers, *Polymer Bulletin*, 45: 287-294.
- [53]. Saraydın, D., Karadağ, E., and Güven, O., 1998, The releases of agrochemicals from radiation induced acrylamide/crotonic acid hydrogels, *Polymer Bulletin*, 41: 577-584.
- [54]. Saraydın, D., Karadağ, E., and Aydın, F., 1998, Removal of watersoluble cationic dyes with trisyl silicas, *Turkish Journal of Chemistry*, 22: 227-236.
- [55]. Özgündüz, H.İ., 2006, *Akrilik Asit- Akrilamid- Poli(vinil alkol) İçeren Yarı-IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [56]. Chung, T.S., Zhang, X.Z., Yang, Y.Y. and Ma, K.X., 2001, Preparation and Characterization of Response Macroporous Poly(N-isopropyl acrylamide) Hydrogels, *Langmuir*, 17, 6094-6099.
- [57]. Arndt, K.F. and Ayman, M., 1994, New Crosslinkers to Synthesize pH and Temperature-sensitive Ionic Hydrogels, *Macromolecules*, 14, 671-674.

- [58]. Kim, S.J., Lee, C.K., Lee, Y.M. and Kim S.I., 2003, Preparation and Characterization of Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)/poly(ethylenoxide) SemiInterpenetrating Polymer Networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3032-3036.
- [59]. İlkaya, F., Yılmaz, M., Karakuş, O., 2013, Parasetamol ve siklooksijenaz enzim inhibisyonu, *J. Exp. Clin. Med.*, 30: S9-S14.
- [60]. Keskin, B., 2009, *Maleikanhidrit kopolimerinin parasetamol ile kimyasal modifikasyonu ve kontrollü salımının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [61]. Özeroğlu C., Sezgin S. 2007, Polymerization of Acrylamide Initiated with Ce (IV)- and KMnO₄-Mercaptosuccinic Acid Redox Systems in Acid-Aqueous Medium, *Express Polymer Letters*, 1(3), 132-141.
- [62]. Ende, M.T. and Peppas, N.A., 1996, Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid) –co-2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels I. Polymer Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 673-685.
- [63]. Ende, M.T. and Peppas, N.A., 1997, Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid) –co-2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels II. Diffusion and Release Studies, *Journal of Controlled Release*, 48,47-56.
- [64]. Peppas, N.A., Franson, N.M, 1983, The Swelling Interface Number as a Criterion for Prediction of Diffusional Solute Release Mechanisms in Swellable Polymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21, 983-997.
- [65]. Evren, M., 2012, *N-Vinil 2-Pirolidon Esaslı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [66]. Emik, S., 2003, *Uyarıya duyarlı hidrojeller*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [67]. Dalaran, M., Emik, S., Güçlü, G., İyim, T.B. and Özgümüş, S., 2011, Study on a Novel Polyampholyte Nanocomposite Superabsorbent Hydrogels: Synthesis, Characterization and Investigation of Removal of Indigo Carmine from Aqueous Solution, *Desalination*, 279, 170–182.
- [68]. Özkahraman B., 2009, *Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [69]. Öztop, H.N., Öztop, A.Y., Karadağ, E., Işıkver, Y. and Saraydın, D., 2003, Immobilization of *Saccharomyces Cerevisiae* on to Acrylamide-Sodium Acrylate Hydrogels for Production of Ethylalcohol, *Enzyme and Microbial Techology*, 32, 114-119.
- [70]. Özeroğlu, C., İpek, N., 2018, Penicillamine–cerium(IV) initiator system for synthesis of hydrogel containing lithium methacrylate ionic groups, *Adv Polym Technol.*, 37:3305–3314.

- [71]. Annadura, G., Ling, L.Y., Lee, J.F., 2008, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm. kinetic and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 152(1):337-346.
- [72]. Ahmaruzzaman, M.D., 2008, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review: *Advances in Colloid and Interface Science*, 143(1-2):48-67.
- [73]. Haghserest F., LU, G.Q., 1998. Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents, *Energy Fuels*, 12(6):1100-1107.
- [74]. Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- [75]. Hemant, K. and Shivakumar, H., 2010, Development of Chitosan Acetate Films for Transdermal Delivery of Propanolol Hydrochloride, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 9, 197-203.
- [76]. Zhang, N., Liu, M., Shen, Y., Chen, J., Dai, L. and Gao, C., 2011, Preparation, Properties and Drug Release of Thermo- and pH-Sensitive Poly((2-dimethylamino)ethyl metacrylate)/poly(N,N-diethylacrylamide) Semi-IPN Hydrogels, *J Mater Sci*, 46, 1523-1534.
- [77]. Yuen, C.W.M., Ku, S.K.A., Choi, P.S.R., Kan C.W., Tsang S.Y., 2005, *Determining Functional Groups of Commercially Available Ink-Jet Printing Reactive Dyes Using Infrared Spectroscopy*, RJTA, Vol. 9 No. 2.
- [78]. Zorn, G., Baiol, J.E., Weidner, T., Migonney, V., Castner D.G., 2011, Characterization of poly(Sodium Styrene Sulfonate) Thin Films Grafted from Functionalized Titanium Surfaces, *Langmuir*, 27(21): 13104–13112.

7. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Seda Melis Aker
Doğum Yeri	Bakırköy/İSTANBUL
Doğum Tarihi	28.01.1993
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0536 782 1163
E-Posta Adresi	seda_melis_@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Fiziksel Kimya Programı

Makale ve Bildiriler	