

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇAPRAZ BAĞLI PEEC ve PEEC-*ko*-PSt POLİMERLERİNİN ŞİŞME
DENGESİ ve BOYA ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN İNCELEMESİ**

Ferzende ŞEMDİNOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2011**

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇAPRAZ BAĞLI PEEC ve PEEC-*ko*-PSt POLİMERLERİNİN ŞİŞME
DENGESİ ve BOYA ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN İNCELEMESİ**

Ferzende ŞEMDİNOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2011**

Doç. Dr. Elif ŞAHİN IŞGIN danışmanlığında, Ferzende ŞEMDİNOĞLU' nun hazırladığı “Çapraz Bağlı PEEC ve PEEC-ko-PSt Polimerlerinin Şişme Dengesi ve Boya Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi” konulu bu çalışma 17.01.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ANABİLİM Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Elif ŞAHİN IŞGIN



Üye : Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCI



Üye : Yrd. Doç. Dr. Gamze BARIM



Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.



Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Çapraz Bağlanma.....	3
1.1.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması.....	7
1.1.2. Çapraz Bağlı Polimerlerin Eldesi ve Yapısı.....	8
1.1.3. Çapraz Bağlı Polimerlerin Sınıflandırılması.....	12
1.1.4. Çapraz Bağlı Polimerlerin Şişmesi.....	13
1.1.5. Çapraz Bağlı Polimerlerin Şişmesini Etkileyen Faktörler.....	15
1.1.6. Şişme Karakterizasyonu.....	16
1.1.7. Dinamik Şişme Çalışmaları.....	16
1.1.8. Çapraz Bağlı Polimerlerin Kullanım Yerleri.....	20
1.2. Fotokimyasal Polimerizasyon.....	24
1.2.1. Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon.....	25
1.2.1.1. Klasik, Isısal ve Fotokimyasal Başlatıcılar.....	27
1.2.1.2. Fotopolimerizasyon Sistemde Isısal ve Fotokimyasal Başlatıcılar.....	28
1.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP).....	39
1.3.1. ATRP’de Kullanılan Bileşikler.....	41
1.4. Adsorpsiyon.....	45
1.4.1. Adsorpsiyon Türleri.....	45
1.4.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	46
1.4.3. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları.....	50
1.4.4. Adsorpsiyon Uygulama Alanları.....	51
1.4.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	52
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	54
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	60
3.1. Materyal.....	60
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	60
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar.....	60
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	61
3.2. Yöntem ve Sentez.....	61
3.2.1. PEEC ve PEEC-ko-Pst Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi.....	61
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	62
4.1. Polimer Örneklerinin Hazırlanması.....	62
4.1.1. Şişme Karakterizasyonu.....	62
4.1.2. Denge Şişme Değerleri.....	62
4.1.3. Denge DMSO İçeriği.....	62
4.1.4. Şişme Kinetiği.....	63
4.1.5. Çözücü Difzyonu.....	64
4.2. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	65
4.2.1. Boyarmadde Adsorpsiyon.....	65
4.2.2. Boyarmadde Adsorpsiyon Kinetiği.....	66
4.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	67
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	78
ÖZET.....	79
SUMMARY.....	80

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

ÇAPRAZ BAĞLI PEEC VE PEEC-*ko*-PSt POLİMERLERİNİN ŞİŞME DENGESİ VE BOYA ADSORPSİYON İZOTERMLERİNİN İNCELENMESİ

Ferzende ŞEMDİNOĞLU

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Elif ŞAHİN İŞGİN
Yıl: 2011, Sayfa : 80

Bu çalışmada aşırışişebilen (PEEC)/(PEEC-*ko*-PSt) jelleri difeniliodonium tuzu kullanarak fotobaşlatıcı katyonik (*ko*) polimerizasyon yöntemiyle sentezlendi. Dimetil sulfoksit (DMSO)'da, PEEC ve PEEC-*ko*-PSt jel sistemleri için şişme yüzdesi, şişme denge, şişme başlangıç hızı, şişme hız sabiti ve difüzyon sabitleri hesaplandı. PEEC ve PEEC-*ko*-PSt jelleri DMSO'da %878-999 aralığında şişme göstermektedir. DMSO'nun jellere difüzyonu Fickian tipine uymaktadır. PEEC ve PEEC-*ko*-PSt üzerine C.I.Reactive Blue 160 reaktif boyarmaddesinin DMSO çözücüsü içindeki adsorpsiyonu incelendi. PEEC ve PEEC-*ko*-PSt jellerindeki tutunma 25 °C'de çalışıldı.

ANAHTAR KELİMELELER: Çapraz Bağlı Polimerler, Boya Adsorpsiyon İzotermi, Şişme Dengesi

ABSTRACT

MSc Thesis

İNFLATABLE BALANCE OF CROSS-LINKED PEEC AND PEEC-*ko*-PSt POLYMERS AND EXAMINATION OF DYE ADSORPTION İSOTHERMS

Ferzende ŞEMDİNOĞLU

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Elif ŞAHİN İŐGIN

Year: 2011, Page:80

In this study, Superswelling (PEEC)/ (PEEC-co-PSt) hydrogels were prepared by photo initiated cationic (co)polymerization using diphenyliodonium salt. The percent swelling, equilibrium swelling, initial rate of swelling, swelling rate of constant and diffusion constant values were evaluated for PEEC and PEEC-co-PSt gel systems at DMSO. PEEC and PEEC-co-PSt gels were swollen in the range 878–999% in DMSO. Diffusion of DMSO into gels has been found to be of the Fickian type. The adsorption of C. I. Reaktive Blue 160 dye onto PEEC and PEEC-co-PSt in (DMSO) Dimethylsulfoksit solution was investigated. The uptake of the PEEC and PEEC-co-PSt gels are studied at 25 °C.

KEY WORDS: Cross-Linked Polymers, Dye Adsorption İsotherms, Equilibrium Swelling

TEŞEKKÜR

Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım Harran Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Elif ŞAHİN IŞGIN'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Tezin yazımında benden yardımlarını eksik etmeyen Batman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi Reşit ÇAKMAK ve Hatice GÜNEŞ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm eğitim hayatım boyunca bana sürekli destek olan ve yanımda olan başta sevgili annem, babam ve yakın arkadaşlarıma özel sevgilerimi sunarım. Bana manevi her türlü desteği veren ve her an yanımda olan eşim Zeynep ŞEMDİNOĞLU'na en içten teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Çapraz Bağlı Polimer Ağ Yapısı.....	3
Şekil 1.2. Kimyasal Jellerin oluşum tepkimeleri.....	4
Şekil 1.3. Çapraz Bağlı Polimerlerin içindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi.....	6
Şekil 1.4. Çapraz Bağlı Polimerlerin Büzülmüş ve Şişmiş Halleri.....	6
Şekil 1.5. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması.....	8
Şekil 1.6. Polimer oluşumu esnasında meydana gelen bazı prosesler.....	9
Şekil 1.7. Çapraz Bağlı Polimerlerin Yapıları.....	10
Şekil 1.8. Polimer zincirinin çapraz bağlanması.....	11
Şekil 1.9. Çapraz Bağlı Polimerlerin Eldesi ve Yapısı.....	11
Şekil 1.10. Fotobaşlatıcıların fotouyarılma mekanizması.....	26
Şekil 1.11. Piridinyum tuzlarının fotobaşlama basamağı.....	30
Şekil 1.12. İzobutilvinilelerin N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu.....	30
Şekil 1.13. N-etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın mekanizması.....	32
Şekil 1.14. Katyonik polimerizasyonunun başlama mekanizması.....	34
Şekil 1.15. Enerji transfer mekanizması.....	35
Şekil 1.16. Onyum tuzlarının serbest radikali katyona yükseltgemesi.....	35
Şekil 1.17. Nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan serbest radikal.....	36
Şekil 1.18. Radikal polimerizasyonu başlatan fenil radikalinin oluşumu.....	37
Şekil 1.19. Piridinyum tuzlarının serbest radikalleri yükseltgeme reaksiyonu.....	37
Şekil 1.20. Piridin radikalinin bozunma reaksiyonu.....	38
Şekil 1.21. Onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks oluşumu.....	38
Şekil 1.22. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması.....	39
Şekil 1.23. ATRP yönteminde başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları.....	40
Şekil 1.24 a: Bipy; b: dTBipy; c: dHBipy; d: dNBipy; e: TMDA; f: PMDETA; g: HMTETA.....	44
Şekil 1.25. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi.....	48
Şekil 3.1.(1) PEEC (2) PEEC-ko-PSt Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi.....	61
Şekil 4.1. PEEC ve PEEC-ko-Pst çapraz bağlı polimerlerin şişme izotermi.....	62
Şekil 4.2. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerinde şişme kinetiği ile ilgili parametreler.....	63
Şekil 4.3. PEEC ve PEEC-ko-PSt Çapraz Bağlı Polimerlerinde lnF-lnI Değişimi.....	64
Şekil 4.4. PEEC ve PEEC-ko-PSt Çapraz Bağlı Polimerlerin Adsorpsiyon İzotermi.....	65
Şekil 4.5. PEEC ve PEEC-ko-PSt Çapraz Bağlı Polimerlerin Adsorpsiyon İzoterm Değişimi.....	66
Şekil 4.6. PEEC ve PEEC-ko-PSt Çapraz Bağlı Polimerlerin Adsorpsiyon Lineer Değişimi.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. Difüzyon ile serbestleşme mekanizmasının analizi.....	19
Çizelge 1.2. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar.....	43
Çizelge 1.3. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri.....	51
Çizelge 4.1. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerinde başlangıç şişme hızı, şişme hız sabiti, teorik denge (yüzde) şişme.....	64
Çizelge 4.2. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri.....	65
Çizelge 4.3. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	67
Çizelge 4.4. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	67

SİMGELER DİZİNİ

AAm	: Akrilamid
[I] ₀	: Başlangıçtaki Başlatıcı Derişimi
$\Delta[M]$: Dönüşen Monomer Derişimi
AAc	: Akrilik Asit
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
BSA	: Bovin Serum Albumin
Bpy	: Bpiridin
CA	: Krotonik Asit
CAMA	: Akrilamid Maleikrilat
CHO	: Siklohekzen oksit
CTA	: Zincir Transfer Vasıtası
DBA	: Dihidroksi Bütondioksit
DMSO	: Dimetil Sulfoksit
EGDMA	: Etilenglikol Dimetakrilat
EMP ⁺	: N-etoksi-2-metilpiridinyum
EMP ⁺ PF ₆ ⁻	: N-etoksi-2-metilpiridinyumhekzaflorfosfat
EPP ⁺	: N-etoksi-4-sionopiridinyum
ETQ ⁺	: N-etoksiisokinolinyum
HEMA	: 2-Hidroksietilmetakrilad
HMTETA	: 1,14,7,10,10-hekzametiltrietilentetraamin
I	: Başlatıcı
MA	: Metilakrilat
MGB	: Miyogloblin
NMBA	: N,N- Matilen Bisakrilamid
Ph ₂ I ⁺ PF ₆ ⁻	: Difeniliyodonyumhekzaflorfosfat
PMDETA	: N, N, N ^I , N ^{II} , N ^{II} pentametil dietilen etil amin
R	: Alkil
S	: Uyarılmamış Molekül
S*	: Uyarıcı Molekül
SEM	: Elektron Tarama Mikroskobu
St	: Stiren
TMEDA	: Tetrametil Etilen Daimin
TPH	: Teofilin
UV	: Ultra Viyole

1. GİRİŞ

Jeller her yerde karşılaşılan maddelerdir. Vücudumuzda birçok organ jel yapısındadır ya da yüzeyleri jelle kaplıdır. 1940'lı yıllardan beri endüstriyel amaçlı kullanımlar için birçok sentetik jel geliştirilmiştir. Jeller ayırma proseslerinde, ilaç salım sistemlerinde, çocuk bezlerinde süperabsorblayıcı, elektroforez yöntemlerinde moleküler elek, kontak lens ve yapay organ yapımında, inşaat sektöründe, yiyeceklerin depolanmasında nem tutucu olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Kullanım alanlarının çok geniş olması jellere gösterilen ilginin son yıllarda da katlanarak artmasına sebep olmuştur. (Tanaka, T., 1992).

Çağdaş yaşamın her aşamasında yoğun şekilde kullanılan polimerler yüksek mol kütleli bileşiklerdir. 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 sağınımında kullanılmalarından, biyobozunur polimerik yapımına kadar değişen çok geniş bir aralık içerisinde kullanılmaktadır. Polimerlerin bu kullanım alanlarındaki çeşitlilik, yeni polimerler üretmek ve yeni kullanım alanlarının ortaya çıkarılması üzerinde çok yoğun ve çeşitli araştırmalar yapılmasına neden olmuştur.

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirlerden oluşmuş dev moleküller topluluğu ya da makro moleküllerdir. Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile "Homopolimer" oluşurken, değişik monomerlerden oluşan polimerler "Kopolimer" olarak nitelendirilir. (Sorenson et al., 2001; Saçak, 2002; Rubinstein and Colby 2004).

Polimerler, polimerleşme tepkimesine ya da elde edilme tekniğine göre doğrusal ve dallanmış yapıda olduğu gibi çapraz bağlı ağ yapıda da olabilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu bir ağ yapıda buldukları ve zincirler güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler.

(Flory, 1953; Peppas and Mikos, 1986; Osada and Khokhlov, 2001; Karadağ et al., 2005a; Orakdögen and Okay, 2006; Karadağ et al., 2006).

Çapraz bağlanmış üç boyutlu ağ yapılı polimerler, uygun bir çözücünde belirli süre bekletildiklerinde şişmeye başlar. Bu şekilde şişebilen polimerik yapılar jel adını almaktadır. Genel bir tanımlama da, içerisine çözücü olarak şişebilme yeteneğine sahip çapraz bağlı ağ yapılı, homo ya da kopolimerler kserojel olarak adlandırılmaktadır. Kütlesinin en az % 20'si kadar su alabilen kserojel ise hidrojel olarak tanımlanmaktadır (Rabek, 1980; Huglin and Zakaria, 1986; Berger et al., 2004; Karadag et al., 2005a; Iemma et al., 2006).

Günümüzde hidrojenlerin, biyotıp alanında, denetimli salınım sistemlerinde, ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında, yapay organ yapımında, bazı fizyolojik vücut sıvılarının taşınmasında ve bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında ve tarımsal alanda gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanıldığı bilinmektedir (Kost, 1987; Gupta et al., 2002; Reis and Cohn, 2002; Bajpai and Singh, 2006).

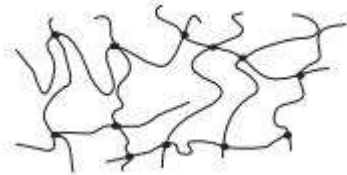
Çok farklı kullanım alanlarına sahip çapraz bağlı polimerler, su içerisinde bekletildiklerinde büyük miktarlarda suyu bünyesine alabilen polimerik maddelerdir. Çapraz bağlı polimerler yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü adsorpsiyon için oldukça uygundur. Bu sebeple su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, iyon değişimi ve kromatografik uygulamalar, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atıklardan suyun uzaklaştırılması gibi uygulamalarda çapraz bağlı polimerlerden yararlanır. Özellikle ağır metal veya boyarmadde içerikli endüstriyel atık suların bu tip kirletici türlerden arındırılması amacı ile çok sayıda çalışma yapılmıştır. Boyarmaddeler, kâğıt, deri, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Yine sularda kirlenmeye neden olan radyoaktif atıkların yeraltında ve denizlerin derinliklerinde saklandıkları depolardan sızarak ya da bir takım kazalar sonucu atmosfere karışan, çevre sularında ve denizlerde doğal olarak bulunan radyasyonun içme ve kullanma sularına karışması ile canlılar için tehdit oluşturan bir kirlilik söz konusudur.

(Rıfki et al., 1995; Saraydın et al., 2001; Karadağ et al., 2002a; Lif et al., 2002; Rodriguez and Katime, 2003; Hegazy et al., 2004; Abd El-Aal et al., 2005; Karadağ and Üzüm, 2005b; Solpan and Kölge, 2006).

Yapay çapraz bağlı polimerler içerisinde üzerinde en çok çalışılanlar, 2-hidroksietil metakrilat, poli(vinil pirrolidon), poli(N-izopropil akrilamid), poliakrilik asit ve türevleri, poliakrilamid ve türevleri olmuştur. Poliakrilamid fizyolojik vücut sıvıları ve vücut dokuları ile uyumluluk göstermesi ve yüksek oranda su tutucu olması nedeni ile üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bir polimer olmuştur (Yao and Zhou, 1994; Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997; Ekici et al., 2003; El-Hag Ali et al., 2003; nam et al., 2003; Solpan et al., 2003; Elliot et al., 2004; Francis et al. 2004; Kim et al., 2004a; Saraydın et al., 2004; Chen et al., 2005; Devine and Higginbotham 2005; Greever et al., 2006; Karadağ and Üzüm, 2005b; Üzüm and Karadağ, 2005; Karadağ et al., 2006).

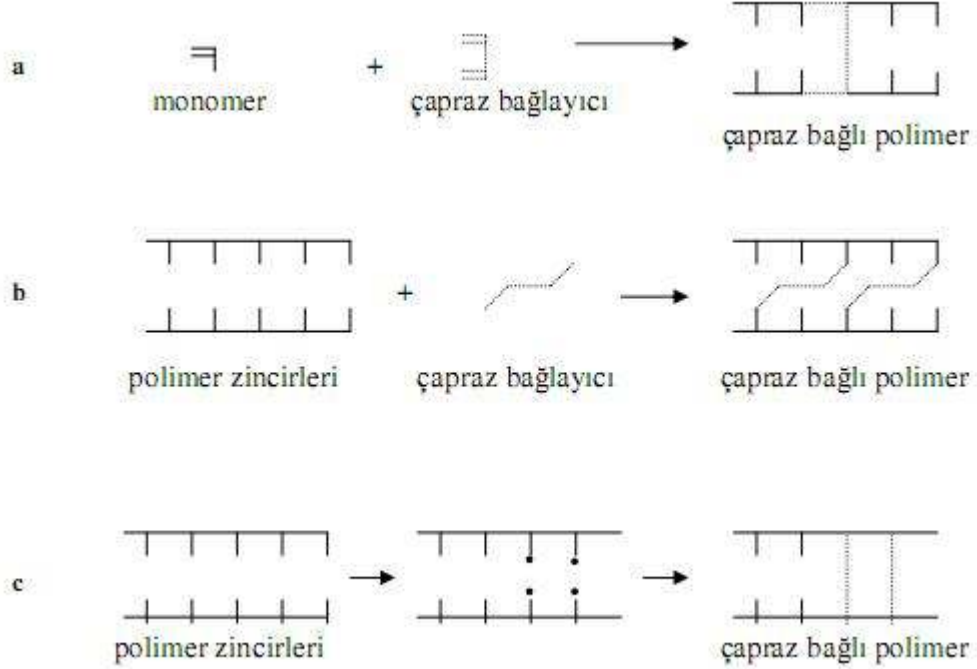
1.1.Çapraz Bağlanma

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



Şekil 1.1.Çapraz Bağlı Polimer Ağ yapısı

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



Şekil 1.2. Kimyasal Jellerin oluşum tepkimeleri

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

Dış çevrede meydana gelen pH, sıcaklık, iyonik şiddet, çözücü bileşimi, elektrik alan, magnetik alan değişimlerine karşı şişme ya da büzüşme tepkimesi verebilen jellere akıllı jeller (uyarı-cevap polimerleri, akıllı polimerler) denir.

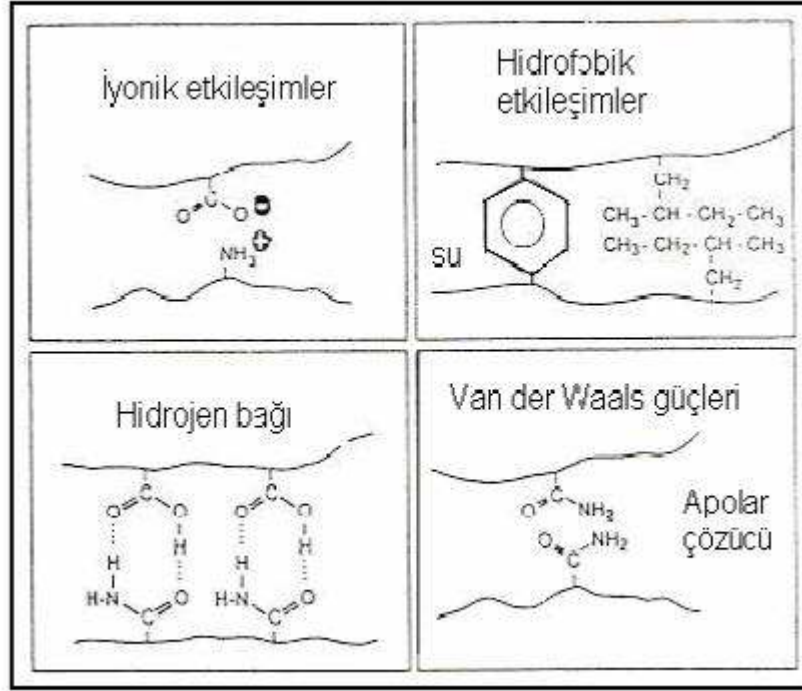
Çevreye duyarlı jeller, içinde buldukları sıvının pH'sı, iyonik gücü veya ortam sıcaklığındaki değişimlere; şişme davranışları, örgü yapıları, geçirgenlikleri veya mekanik dayanıklılıklarında meydana gelen büyük değişimlere cevap verirler.

Suda şişen çapraz bağlı polimerler kimyasal yapıları, kullanılan çözücü, sıcaklık, asit oranı (pH) veya elektrik alanı gibi dış uyarımlara bağlı olarak şişip büzülebilirler. Hidrojellerin hacimlerinin küçük dış uyarımlar karşısında yüzlerce kat artıp, azalabilmesi onların teknolojide kullanılabilir malzemeler olmalarını sağlamaktadır.

Çapraz Bağlı Polimerlerin üç boyutlu yapısı kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir. Bu etkileşimler Şekil 1.3’de sunulmuştur. (Akçakaya,İ.,2005) “İyonik poli(N,N dimetilakrilamid-ko-akrilamid) hidrojellerinin sentezi ve şişme davranışları”(Bulut,M., 2005).

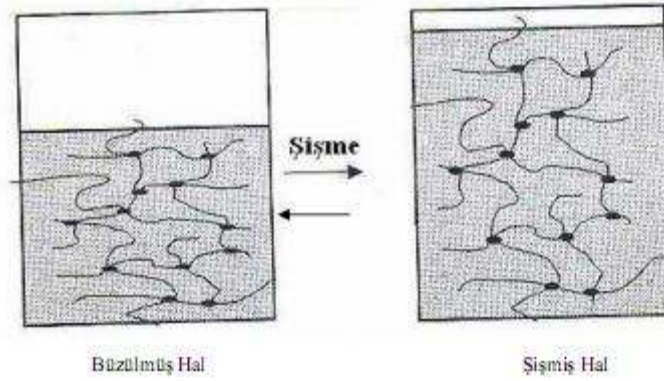
Hidrofobik etkileşimler, fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimler olduğundan jelin şişme davranışını doğrudan etkilemektedir.

Fiziksel çapraz bağlı jellerin dış çevre değişimine fazlaca duyarlı oldukları bilinmektedir. (Duran, S., Şolpan, D., Güven, O.,2000). “Makrogözenekli poli(akril amit) hidrojellerinin hazırlanması ve farklı ortamlardaki şişme davranışlarının incelenmesi” (Duran, S., Şolpan, D., Güven, O.,2005).



Şekil 1.3. Çapraz Bağlı Polimerlerin içindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi

Duyarlı komonomer ya da asılı gruplar ilave edilebilir. Bu gibi hidrojeller şişme, büzülme, eğilme ve hatta parçalanma yeteneğine sahiptirler. Bu çevresel uyarılara duyarlı çapraz bağlı polimerlerin akıllı çapraz bağlı olimerleri denir. Çevre şartlarında meydana gelen ufak değişimlerle dönüşümsel olarak şişebilir ve büzülebilirler. Çapraz Bağlı Polimerlerin, hacimlerindeki ani değişikliğe neden olan çevresel faktörlere pH, sıcaklık, elektrik alan, iyonik kuvvet ve tuz etkisi örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.4. Çapraz Bağlı Polimerlerin Büzülmüş ve Şişmiş Halleri

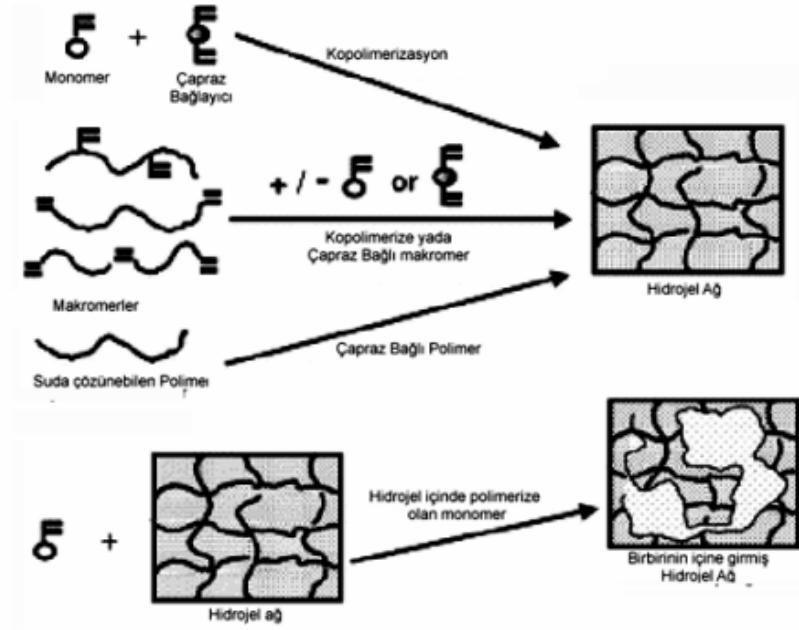
Polimer ağı ve çevresindeki çözücü fazın arasındaki kimyasal potansiyel çözücü farkı şişmeye neden olan faktördür. Çapraz bağlı polimerler esas olarak çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak (çapraz bağlayıcıların arasındaki moleküler ağırlık ile belirlenir) sıvı çözeltiler içerisinde bir denge şişme seviyesine ulaşırlar (Hoffman, 2002). Bir başka deyişle, jel ağındaki polimer zincirlerinden kaynaklanan osmotik basınç şişmeye neden olur. Polar ve hidrofobik gruplar birbirini etkileyip molekülleri bağlandıktan sonra ağ yapısı sınırsız seyreltme ile ağ yapısı zincirlerinin osmatik basınç gücünden dolayı fazla çözücüyü da içine çekecektir. Bu ilave şişme kovalent ve fiziksel çapraz bağlara zıttır ve elastik bir ağ yapısının geri çekme gücüne neden olur. Böylece çapraz bağlı polimerlerin bir denge şişme seviyesine ulaşacaktır (Hoffman, 2002).

Şişmiş çapraz bağlı polimerlerin yüzeyi çok farklı davranış gösterir. Bu yüzey bölgesi; yüksek zincir hareketliliği, değişim gradienti, heterojen zincir uzunlukları dipolar özellik ve değişik su yapısı ile karakterize edilir. Bu özellikler çapraz bağlı polimerlerin yüzeylerinin analizini ve karakterizasyonunu zorlaştırır.

1.1.1. Çapraz bağlı polimerlerin hazırlanması

Radyasyon reaksiyonlarında polimeri uyarmak ve çapraz bağlı yapı elde etmek için elektron demetleri, gama ışınları, X-ışınları ya da ultraviyole ışık kullanılır.

Kimyasal çapraz bağlama için en az bir tane çift fonksiyonlu, küçük molekül ağırlıklı çapraz bağlama ajanı gerekir. Bu ajan genellikle büyük molekül ağırlıklı zinciri çift ya da çok fonksiyonlu gruplarından bağlar. Başka bir metod bir ya da daha fazla çok miktarda bulunan monomer ve çok az miktarda bulunan bir çok fonksiyonlu monomerin arasındaki kopolimerizasyon-çapraz bağlanma reaksiyonudur. Bu tekniklerden üçüncüsü ise, poliüretenlerin üretiminde olduğu gibi içten bağlayıcı (interlinking) ajanlarla bağlanan doğrusal polimerik zincirler ve monomerlerin karışımı kullanılır. Çapraz Bağlı Polimerlerin hazırlanması şematik olarak gösterilmiştir (Peppas,1996).



Şekil 1.5. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması

1.1.2. Çapraz bağlı polimerlerin eldesi ve yapısı

Çapraz bağlı yapılar ikiden fazla fonksiyonel gruba sahip olan monomerlerden hazırlanırlar. Çapraz bağlı polimerlerin, monomerlerin primer veya sekonder bağlarla polimerik şebekeler halinde çapraz bağlanması suretiyle hazırlanmaktadır. Fiziksel olarak çapraz bağlı şebekelerde, şebeke yapısı ya Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan etkileşimlerle ya da hidrojen bağları, genellikle çok değerlikli metal katyonları ile oluşan sekonder bağlar vasıtası ile elde edilebilir. Bu durumda, “iyonotropik jel” olarak adlandırılmaktadır. Primer çapraz bağlı şebekeler ise, ya bifonksiyonel monomerler veya çok fonksiyonlu çapraz bağlama vasıtası kullanmak ya da reaktif uç gruplar içeren zincirsel polimerler kullanmak suretiyle hazırlanabilir. Uç gruplar özellikle biyopolimer şebekenin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Kullanılan çapraz bağlayıcının miktarı arttıkça çapraz bağlı polimerlerin şişme özelliği azalmaktadır.

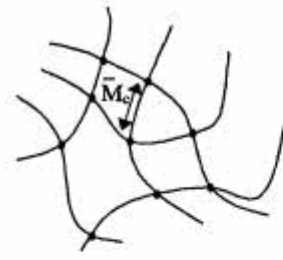
Çapraz bağlı polimerler, ışına ile çapraz bağlanma veya kimyasal reaksiyonla çapraz bağlanma ile elde edilmektedir. Bir polimerin çapraz bağlanmasında γ -ışınları, X-ışınları veya UV-ışınları ya da elektron ışınları demeti kurulabilir. Tipik

bir zincir reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir. Burada, pH çapraz bağlanmamış polimer bir yapıyı, aktifleşmiş hali ve bir serbest radikali gösterir.

Aktivasyon:	PH H ₂ O	PH [•] H ₂ O [•]
Serbest radikal oluşumu:	PH [•] H ₂ O	P [•] + H [•] HO [•] + H [•]
Gaz değişimi:	H [•] + H [•]	H ₂
Rekombinasyon:	P [•] + H [•] HO [•] + H [•]	PH H ₂ O
Radikal transferi:	PH + HO [•] P [•] + H ₂ O	P [•] + H ₂ O HO [•] + PH
Çapraz bağlanma:	P [•] + P [•]	P P
Degradasyon:	P _{m+n}	P _m [•] + P _n [•]

Şekil 1.6. Polimer oluşumu esnasında meydana gelen bazı prosesler

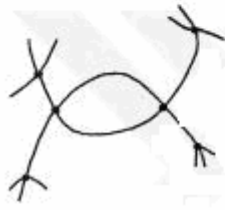
Kimyasal çapraz bağlanma en az iki fonksiyonel gruba sahip küçük molekül ağırlıklı bir çapraz bağ vasıtasının kullanımını gerektirir. Çapraz bağ vasıtası, sahip olduğu iki veya daha fazla fonksiyonel grupla, iki yüksek molekül ağırlıklı uzun zinciri birbirine bağlar.



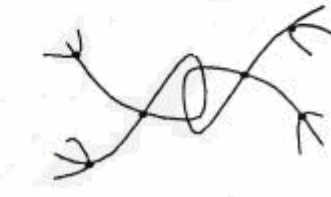
(a) İdeal makromoleküler ağ



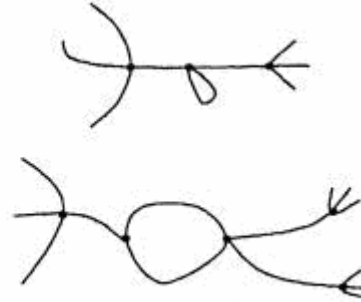
(b) Ağ ile çok fonksiyonel bağlantılar



Fiziksel Dolaşım

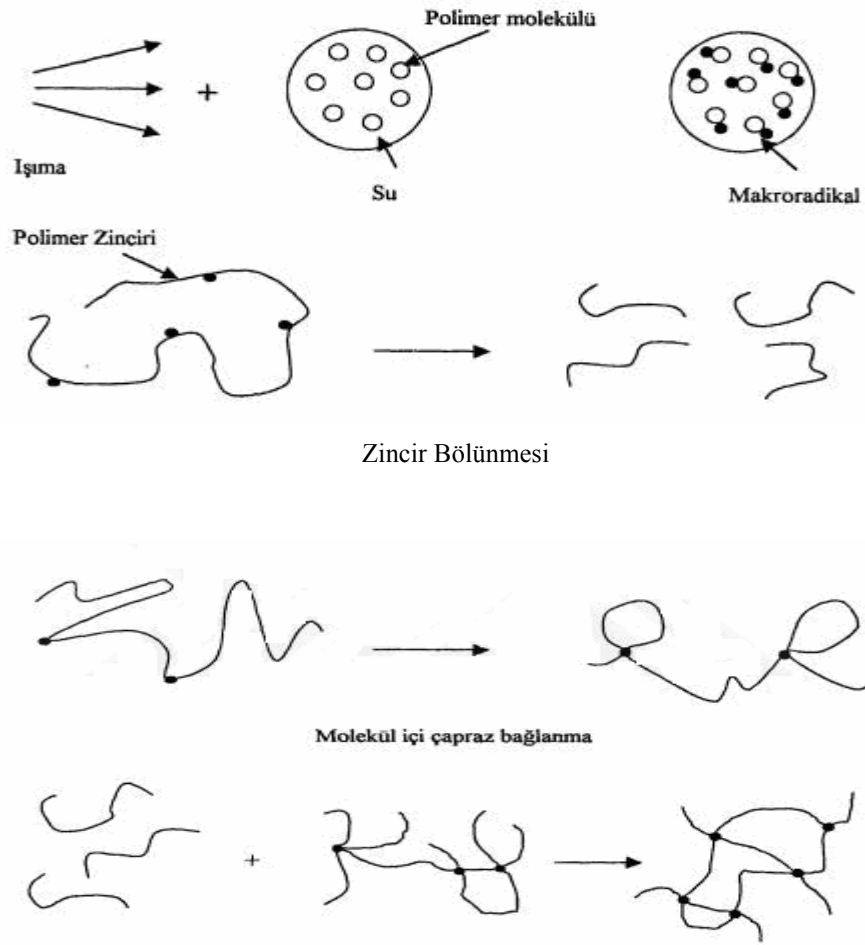


Doymamış fonksiyonel uç

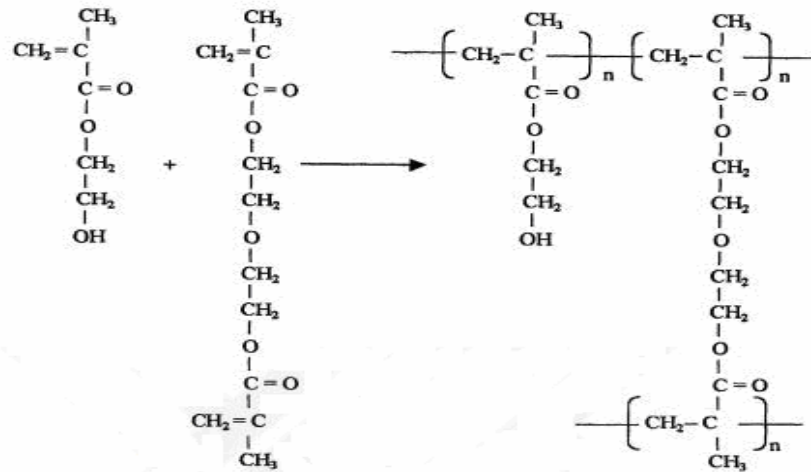


Halkalar

Şekil 1.7. Çapraz Bağlı Polimerlerin Yapıları



Şekil 1.8. Polimer zincirinin çapraz bağlanması



Şekil 1.9. Çapraz Bağlı Polimerlerin Eldesi ve Yapısı

1.1.3. Çapraz bağlı polimerlerin sınıflandırılması

Çapraz Bağlı Polimerlerin; hazırlama yöntemine, fiziksel yapılarına veya iyonik yüklerine göre sınıflandırılabilirler.

Hazırlama yöntemine göre çapraz bağlı polimerlerin türleri şöyledir:

Homopolimer Çapraz Bağlı Polimerler, tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuş yapılardır.

Kopolimer Çapraz Bağlı Polimerler, iki monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuş yapılardır. Ancak monomerlerden birinin hidrofilik yapıda olması gerekmektedir.

Çoklu polimer Çapraz Bağlı Polimerler, iki ya da daha fazla sayıda komonomerin reaksiyonu ile oluşmuş yapılardır.

IPN (interpenetrating) Çapraz Bağlı Polimerler, çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşmuş yapılardır.

Fiziksel yapılarına göre hidrojel türleri şöyledir:

Amorf Çapraz Bağlı Polimerler, makromolekül zincirlerinin gelişigüzel yerleştiği hidrojellerdir.

Yarıkristal Çapraz Bağlı Polimerler, yapı içerisinde makromolekül zincirlerini düzenli yerleştiği yoğun kısımlar (kristalit) mevcuttur.

Hidrojen bağlı yapılar, 3 boyutlu yapı hidrojen bağlarıyla oluşmuşlardır.

İyonik yüklerine göre Çapraz Bağlı Polimerlerin türleri şöyledir:

Nötral Çapraz Bağlı Polimerler, yüksüzdürler.

Anyonik Çapraz Bağlı Polimerler, negatif yüklüdürler.

Katyonik Çapraz Bağlı Polimerler, pozitif yüklüdürler.

Amfolitik Çapraz Bağlı Polimerler, hem pozitif hem de negatif yüklüdürler (Gümüşderelioğlu, 2001).

1.1.4. Çapraz bağlı polimerlerin şişmesi

Çapraz Bağlı Polimerlerin karakteristik özelliği, çözücü varlığında şişerken çözücü noksanlığında büzülmesidir. Polimer zincirinin çapraz bağ yoğunluğu, Çapraz Bağlı Polimerlerin şişmesinde kontrolü sağlayan en önemli faktördür. İstenilen özellikte Çapraz Bağlı Polimerlerin hazırlayabilmek için, ağ yapının iskeletine çevresel uyarılara jelin bir çözücü ortamından diğerine aktarıldığında, ısıtıldığında veya soğutulduğunda, hacmindeki bu ani değişikliğin sebebi polimer ağ yapısı üzerine uygulanan üç kuvvet ile açıklanabilir: Kauçuk elastisitesi, polimer-polimer etkileşimi ve hidrojen iyonu basıncı. Jel üzerine etki eden osmotik basınç bu üç bileşenin toplamıdır. Kauçuk elastisitesi, ağ yapısı içindeki polimer zincirlerinin gerilmeye veya sıkışmaya karşı dirençlerinden ortaya çıkar. Şişmiş bir jelde, tüm polimer zincirleri gerilmiş durumdadır ve kauçuk elastisitesi jelin büzülmesi yönündedir.

Tersine büzülmüş jel ise kauçuk elastisitesi etkisiyle genişlemeye çalışır. Bu durumda polimer zinciri üzerine etkiyen yönlendirilmiş kuvveti tüm jel üzerinde bir basınç oluşturur. Eğer basınç pozitif ise jel şişmeye, basınç negatif ise büzülmeye eğilimlidir. Kauçuk elastisitesinin büyüklüğü sıcaklığa bağlıdır. Jel üzerine etkiyen ikinci kuvvet, polimer-polimer etkileşimi, polimer zincirleri ile çözücünün etkileşimine bağlıdır. Eğer polimer kendisi için kötü bir çözücü içerisinde ise polimer zincirleri birbirlerini çekerler ve negatif bir basınç oluşturarak jelin büzülmesini sağlarlar. Jel üzerinde oluşan kuvvet sıcaklıktan bağımsızdır ve çözücü konsantrasyonu arttıkça artar. Osmotik basıncı etkileyen son bileşen hidrojen iyonu basıncıdır. Polimer ağ yapısı içine iyonik gruplar eklendiğinde ortamda H^+ iyonu konsantrasyonu artar ve bu iyonlar birbirlerini iterek, jelin şişmesine sebep olurlar. Polimer ağ yapıya bağlı olan zıt yüklü iyonlar yük merkezlerini nötr hale getirirler ve

böylece jelin parçalanmasını önlerler hidrojen iyonu basıncı sıcaklığa ve iyon sayısına bağlıdır (Mark ve Erman, 1988).

Şişme, polimer yapısındaki belirli bir hacmin ani değişimidir. Şişme, gözenekli absorbanlar tarafından sıvı veya buharların tutulmasında olduğu gibi, yalnızca küçük çözücü moleküllerinin polimerin gözenek ve boşluklarına dolarak polimer fazına girmesi olayı değildir.

Şişme küçük moleküllu bir sıvının polimer yapısında bir değişme ile birlikte bir polimer tarafından soğurulması prosesidir. Çözücü molekülleri yapısal boşluklara girerken polimerin süper moleküler yapılarının arasını zorla açar. Buna yapılar arası şişme denir. Eğer çözücü molekülleri yapının içine girerse, makromoleküller zorla açılır. Buna da yapı içi şişme denir. Çözücü içeriği artarken, polimer yapısı yavaş yavaş birbirinden ayrılır ve çözeltide içinde çözücü bulunan oynak bir polimerik ağ yapı meydana gelir. (Basan, S., 2001).

Şişme polimer moleküllerinin çok büyük olmasından dolayı tek yönlü karışmadır. Küçük moleküllu bir sıvının polimerdeki bir çözeltisi olan şişmiş polimer, saf haldeki küçük moleküllu sıvı tabakası ile belli bir süre için birlikte bulunur. Biraz sonra, polimer zincirleri yeterli bir miktarda birbirlerinden uzaklaştıkları zaman, çözücü molekülleri polimer içine yavaş yavaş difüzlenmeye 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 sisteme ortaya çıkar.

Şişme sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırsız şişme kendiliğinden çözelteye dönüşen şişmedir. Böyle bir olaya çözünme denir. Bir polimerin çözünmesinde gözlenen temel özellik, polimer ve çözücü moleküllerinin büyüklük bakımından birbirlerinden binlerce kez farklı olmaları ve bu nedenle farklı hareketliliğe sahip olmalarıdır. Küçük moleküllu bir sıvının hareketliliği çok yüksek, makromoleküllerinin 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 moleküllü sıvılar ile polimerlerin etkileşmesidir. Sıvıların polimer tarafından tutulma aşaması sınırlandığı zaman, polimerin kendiliğinden çözünmesi mümkün olmaz yani polimer zincirleri tam olarak ayrılamazlar. Sonuçta birisi küçük moleküllü sıvının polimerdeki çözeltisi ve diğeri saf haldeki küçük moleküllü sıvı olmak üzere iki faz bir arada bulunur. Bu fazlar açıkça gözle görülebilir bir ara yüzey ile ayrılmıştır ve dengededir.

Eğer polimer kimyasal bağlardan meydana gelen bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısısal 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 absorplayabilirler (Tanaka, T.,1985).

Bir polimerik jelin şişme yeteneğini içerdiği fonksiyonel grupların birbirleriyle 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 (Zhang, X.Z., Yang, 2001).

1.1.5. Çapraz Bağlı Polimerlerin Şişmesini Etkileyen Faktörler

Çapraz Bağlı Polimerlerin şişme özelliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri çapraz bağlanma oranıdır. Çapraz bağlanma oranı, çapraz bağlayıcının mol sayısının, polimerin tekrarlanan biriminin mol sayısına oranı olarak tanımlanır. Çapraz bağlanma oranınının yüksek olması daha çok çapraz bağlayıcının hidrojel yapının içine girmesi demektir. Yüksek çapraz bağlı polimerlerin yapıları daha sıkıdır ve bunlar düşük çapraz bağ oranlarına sahip olanlara nazaran daha az şişerler.

1.1.6. Şişme Karakterizasyonu

1.1.7. Dinamik Şişme Çalışmaları

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

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

% Şişme, % S; aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\% S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100$$

Eşitlik 1

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

1.7.1.1. Dengede çözücü içeriği

Çözücüyle dengede bulunan çapraz bağlı polimer için dengede sıvı içeriği, DSİ; eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte m_d ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini, m_0 ; kuru polimerin kütlesini göstermektedir (Saraydın et al., 2004).

$$DSİ = \frac{m_d - m_0}{m_d}$$

Eşitlik 2

1.7.1.2. Şişme Kinetiği

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

$$\frac{dS}{dt} = k_s (S_{max} - S)^2 \quad \text{Eşitlik 3}$$

eşitliği uygulanır. Eşitlikte dS/dt ; şişme hızını, S_{max} ; jelin denge anındaki (t' 'den) şişme değerini, S ; t anındaki şişme değerini ve k_s ; şişme hız sabitini göstermektedir.

Eşitliğin $t=0$ için $S=0$ ve $t=t'$ 'den için $S=S_{max}$ sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad \text{Eşitlik 4}$$

eşitliği elde edilir.Eşitlikte $A(=1/S_{max} \cdot K_s)$: başlangıç şişme hızının ($1/r$) tersi, B ($=1/S_{max}$) ise en büyük şişme değerinin tersidir. (Peniche et al., 1997; valles et al., 2000; Saraydın et al., 2004).

1.7.1.3. Çözücünün difüzyonu

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

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad \text{Eşitlik 5}$$

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

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

Çözücünün difüzyon hızı ve çapraz bağlı polimerler çözücü sisteminin durulma hızı çapraz bağlı polimerlerde şişmeyi denetleyen iki önemli parametredir.

Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılmaktadır (Peppas and Milikos, 1986; Ende and Peppas, 1996; Ande and Peppas, 1997).

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 ($n=0,5$).

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

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

Şişme bağlanma polimer zincirinin hareketini engellemekte ve bunun sonucunda da çapraz bağlı polimerlerin şişme oranı azalmaktadır. Çapraz bağlı

polimerlerin şişme kinetikleri difüzyon kontrollü şişme (Fick tipi) ve relaksasyon kontrollü şişme (Fick olmayan tip) olmak üzere sınıflandırılabilir.

Muhtelif araştırmacılar şişebilen sistemlerde çözücü ve çözünen madde transportu ile ilgili modeller geliştirmiştir. Bu modeller tek başlarına tüm deney koşulları hakkında bilgi vermemekte, ancak bir arada ilgili mekanizmanın açıklanmasını sağlamaktadır.

Çizelge 1.1. Difüzyon ile serbestleşme mekanizmasının analizi

n	Çözünen maddenin difüzyon mekanizması	Çözünen madde serbestleşme hızının zamana bağlılığı (dM_t/dt)
0.5	Fick difüzyonu	$t^{-0.5}$
$0.5 < n < 1.0$	Fick kanununa uymayan difüzyon (Non-Fickian)	t^{n-1}
1.0	Durum II	Sıfırıncı derece serbestleşme (zamandan bağımsız)
$n > 1.0$	Süper Durum II	t^{n-1}

Camsı polimerlerde geçiş, termodinamik aktivite ve sistem sıcaklığı göz önünde tutularak Fick, Fick olmayan, Durum II veya Süper Durum II geçişi olarak sınıflandırılabilir. Molekül ağırlığı, çapraz bağlanma derecesi, polimerin dallanma derecesi, termal genleşme katsayıları gibi yapısal pek çok parametre geçiş mekanizmasını etkiler. (Peppas, N.A., Khare, A.R., 2000; Peppas, N.A., Peppas, L.B., 1994).

Başlangıçta kuru halde bulunan polimer matriksten suda çözünen etken maddenin salımı, su absorpsiyonunu ve sonra etken maddenin şişme kontrollü mekanizma ile desorpsiyonunu içerir. Böylece etken madde içeren camsı polimer matriks içerisine su nüfuz ederek polimeri şişirir ve camsı geçiş sıcaklığını düşürür. Bir çok durumda polimer matrikse girmekte olan çözücü, camsı faz ile kauçuğumsu faz arasında bir sınır oluştururken şişme olayı da devam eder. Etken madde açısından bu çözücü sınırı, çözünmemiş kısım ile hidrate olmuş kısmı ayırır. Matriks yapının

içerisine giren çözücünün oluşturduğu bu sınırdaki polimer yapının gevşeme hızı ile çözünen etken maddenin difüzyon hızına bağlı olarak, serbestleşme Fick kanununa uyan ve uymayan difüzyon olarak değişir. Fick difüzyonunda, suyun hareket kabiliyeti segmental relaksasyon hızından çok düşüktür.

Polimer yapılar için, genellikle Fick difüzyonu zamanın kare köküne bağlı olarak karakterize edilir. Ayrıca düzlemsel geometride difüzyon hızının zamanla sürekli olarak azalmasından dolayı yürütücü olan derişim gradientinde de sürekli bir düşüş görülmektedir. Durum II geçişinde, suyun hareket kabiliyeti, segmental relaksasyon hızından daha büyüktür. Relaksasyon şişmiş ve plastikleşmemiş olan polimer arasında keskin bir sınırdadır ve bu da hız belirleyen basamaktır. Durum II geçişi tamamen polimer yapının gevşemesine bağlıdır ve zaman ile doğru orantılıdır. Bir çok durumda Fick kanununa uymayan (non-Fickian), anormal difüzyon da denilen orta hal geçerlidir. Bu durumda Fick difüzyonu ile polimer yapı gevşemesi mekanizmaları birlikte bulunur.

Suyun geçiş mekanizması çeşitli deneysel tekniklerle belirlenebilir. Bu tekniklerden en basiti gravimetri tekniğidir.

Fick olmayan davranışta $0.5 < n < 1.0$ gözlenmiştir. Birçok uygulamada arzu edilen mekanizma $n=1$ olan sıfırıncı dereceden serbestleşmedir.

1.1.8.Çapraz Bağlı Polimerlerin kullanım yerleri

Çapraz bağlı polimerlerin; iyonik şiddet, elektromagnetik ışımaya, pH ve sıcaklık gibi dış çevre koşullarındaki değişimlere hacimlerini yüzlerce kat artırmaya azaltarak kontrollü bir şekilde cevap verebilmeleri sayesinde biyomedikal, farmasötik, teknoloji ve tarımsal alanda geniş kullanım alanları bulmuştur.

Çapraz Bağlı Polimerlerin, endüstriyel açıdan son derece önemli olan seyreltik sulu çözeltilerden büyük moleküllerin ayrılmasında da kullanılmaktadırlar.

Minnesota Üniversitesinden Edward Cussler Jr. ve arkadaşları, şişmiş bir jelin suyu emerken, su içerisinde çözünmüş maddeleri dışarıda tuttuğunu göstermişlerdir. Ayrıca hidrojeller, jel elektroforezi ve jel kromatografisi gibi moleküler ayırma işlemlerinde “moleküler elek” görevini üstlenirler.

Robotlarla çalışılan bilim dalında uyarı-cevap çapraz bağlı polimerlerin, yük kaldırma fonksiyonu yerine getirmek amacıyla kullanılmaktadır. Uyarı-cevap hidrojelleri çeşitli sinyallere cevap olarak büzülür veya şişerken bir kuvvet üretir. Böylece bu hidrojeller, robotu harekete geçirici veya sensör olarak robot teknolojisinde kullanım alanı bulur. Çapraz bağlı polimerlerin, iskelet kaslarıyla kıyaslanabilir bir güç ürettikleri gözlenmiştir.

Son yıllarda Çapraz bağlı polimerlerin, güç üretiminde kullanılması fikri üzerinde de ısrarla durmaktadırlar. Çapraz bağlı polimerlerin bulunduğu asidik ortamın pH sı değiştirilerek genleşme veya büzülme olayı sağlanmış ve böylelikle ilk “kemo mekanik sistem” geliştirilmiştir ve bu sistemlerle, kimyasal enerjinin doğrudan mekanik işe çevrimi (kemo mekanik sistem) mümkün olmuştur. Bu tür sistemler güç elde etmek için kullanılan konvensiyonel cihazların kullanımının sınırlı veya zor olduğu yerlerde örneğin denizaltında, uzayda veya insan vücudunda kullanılabilir.

AAM/MA çapraz bağlı polimerlerin sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Ayrıca bu çapraz bağlı polimerlerin ve AAM/itakonik asit çapraz bağlı polimerlerin sulu çözeltideki bazı bazik boyaların adsorpsiyonunda ve tekstil endüstrisinin önemli çevresel problemlerinden biri olan çözme işleminde de kullanılırlar.

Çapraz Bağlı Polimerlerin biyomalzeme olarak kullanımlarındaki avantajları aşağıdaki gibi verilebilir:

- Çapraz Bağlı Polimerlerin suda çözünen maddeler için geçirgen olduklarından atık monomerler, başlatıcılar, katalizörler, stabilizatörler ve diğer safsızlıklar yapıdan kolaylıkla ayrılabilir.
- Çapraz Bağlı Polimerlerin, vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olduklarından, besin, oksijen gibi yararlı maddelerin geçişine engel oluşturmazlar.
- Çapraz Bağlı Polimerler yumuşaktır Çapraz bağlı polimerlerin implant etrafında oluşan doku, kapsül (tabaka) ince ve dayanıklıdır, kalınlaşma eğilimi yoktur.

Çapraz bağlı polimerlerin biyomalzeme olarak ilk uygulaması kontak lensler olmuştur. Mekanik kararlılığın iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun refraktif indise sahip oluşları, kontak lenslerde kullanımlarının temel nedenidir.

Çapraz bağlı polimerlerin, dikiş işlemleri için kaplama uygulamaları, elektrot, elektroforez hücre ve yapay organ yapımı, korna, doğuştan gelen kemik hastalıklarının tedavisi gibi uygulama alanları vardır. Ayrıca homojen materyal olarak; kulak zarı tıkacı, sentetik kırıkta, safra ve yemek borusu yapımı gibi biyotıp alanlarında, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi ve denetimli salım teknolojisinde kullanılırlar.

Çapraz bağlı polimerlerin sensör olarak kullanımına dayalı çeşitli çalışmalar da vardır. Sheppard ve arkadaşları biyoaktif tabakası duyarlı bir hidrojel olan ve iletkenlik ölçümüne dayalı olarak çalışan bir biyosensör geliştirmiştir. Sensör olarak kullanıma bir başka örnek ise Sun-Tek firması tarafından geliştirilen “ışığa duyarlı pencereler” dir. Bu hidrojeller sıcaklık yükselince opaklaşma göstermektedir.

Günümüzde biyoteknolojik alanda üzerinde en çok durulan konulardan biri çapraz bağlı polimerlerin enzim ve hücre immobilizasyonunda taşıyıcı olarak kullanımına yönelik çalışmalardır. Fiziksel enzim tutuklama yöntemi için kullanılan çapraz bağlı poliakrilamid bunlar için iyi bir örnektir. Normal ya da kimyasal olarak modifiye edilmiş kalsiyum aljinat hidrojel de bu tür materyallere bir diğer örneği

oluşturmaktadır. Çapraz bağlı polimerlerin kontrolü ilaç salımı için taşıyıcı olarak kullandığı çeşitli uygulamalarda geliştirilmiştir. Bu tür sistemlerde çapraz bağlı polimerlerin, uyarıcı büyüklüğü ile orantılı şişme-büzüşme cevabı, salım sisteminden ilaç çıkış hızının ayarlanması amacıyla kullanılmaktadır. Kontrolü ilaç salım alanındaki en güç ama en ilginç problem kendi kendine ayarlanan (öz ayarlı) insülin salım sistemidir. Kendi kendine ayarlanan insülün salım sistemleri, glukoz algılama kabiliyeti ve otomatik kesme mekanizması gerektirirler. Bunun için geliştirilen insülün salım sistemleridir. Bu sistem insülün rezervuarını çevreleyen ve bir uyarı-cevap çapraz bağlı polimerlerin yapılmış membrandan oluşmaktadır.

Araştırmacılar, ilaç veya diğer biyomolekülleri elektriksel alandaki değişime bağlı olarak salacak hidrojelleri de geliştirmişlerdir. Örneğin zayıf çapraz bağlı polielektrolit hidrojellerden oluşan sisteme elektrik akımı verildiğinden insülinin dışarı difüzenmesine izin vermekte, fakat akım kesildiğinde akışı derhal durdurmaktadır. Bu hidrojel vücuda implante edilebilen ve hareketli kısım olmayan insülin pompasının temelini oluşturmaktadır.

Bir başka kullanım alanı ise yanık tedavisidir. Çapraz bağlı polimerlerin, esnek olmaları, dayanıklılıkları, antijenik olmamaları, su buharı ve metabolitleri geçirebilmelerinden dolayı bu sahada kullanım alanı bulmuşlardır. O₂ ve su bazlı geçişine izin veren poliüretan membran destekli hidrojeller yapışkan olmayan yanık sargıları olarak kullanılmaktadırlar. Yanık tedavisinde kullanılan bir başka hidrojel sargı ise, şeffaf olup yaradan rahatlıkla temizlenebilen, yaraya yapışmayan alginat sargılardır.

Metilselüloz hidrojelleri, cilt testlerinde alerjen salımı için kullanırlar. Test alerjenleri hidrojel içine salınır böylece cildin tahriş olma olasılığı düşer. PHPMA hidrojelleri, antibiyotik ve antitümör ilaçlarının denetimli salımında, üreter protezlerinde, hemodiyalizde, kornea cerrahisinde, hücre yüzey çalışmalarında kauçuk tabakası olarak kullanılabilir. PVA yaygın olarak fitik tedavilerinde, kalp-damar ve plastik cerrahide “Ivalon” ismi ile kullanılmaktadır. PVA-heparin hidrojelleri hemodiyaliz membran olarak kullanırlar. PVA/PAA'nın ise yapay kas

sensör, kemomekanik sistemler ve ilaç salım sistemlerinde kullanım alanları mevcuttur.

PNIPA-PAAm çapraz bağlı polimerlerin “Jel el” olarak adlandırılan ve sıcaklık değişimi ile çeşitli nesnelere tutulması amacıyla kullanılan bir türdür.

1.2. Fotokimyasal Polimerizasyon

İnsanoğlunun, gerçekleşen en önemli olayları gözlemleyememiş olmasına rağmen, ilk fotokimyasal reaksiyonun milyarlarca yıl önce olduğu düşünülmektedir. İnsan düşüncesine göre en büyük fotokimyasal olgu ışığın bir kuantının fotosentetik bir ünite tarafından absorblanması sonucu moleküler oksijenin atmosfere yayılması ve böylece yaşamın başlamasıdır. Fotokimya çalışmaları yıllar boyunca teknolojik ilerlemeler paralelinde sürekli geliştirilerek yürütülmüştür. Spektroskopi tekniklerinin yüksek şiddete sahip ışık kaynaklarının gelişmesiyle fotokimyasal reaksiyonlar laboratuvar ortamlarında çok kısa sürede gerçekleştirilir. Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonları inceler (Cowan ve Drisko, 1976).

Polimerler ışığı absorbladıkları zaman, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklik gösterebilir. Birçok ticari plastik, oksijen varlığında UV-ışığı altında kaldığında renksizleşir ve mekanik kuvvetini yitirir. Işık altında kalan plastiklerin kullanım alanı fotoyükseltgenme ve fotobozunmaya uğradığından, sınırlıdır. Bununla birlikte bu durumun bir faydası vardır. Atıkları daha kolay yok olur. Bu sebepten dolayı özellikle paketlenme malzemeleri için üretilen plastikler, kolay parçalanabilecek şekilde geliştirilmiştir. Diğer bazı uygulama alanlarında (otomotiv, v.b.) ise foto bozunma olayının gerçekleşmemesi istenir. Bu nedenle fotostabilizatorlara ihtiyaç duyulur.

Işığın polimerler üzerindeki etkisi, özel teknik uygulamalarında önemli bir rol oynar. Fotopolimerizasyon üzerinden elde edilen çapraz bağlı polimerler kalıcı

kaplamalarda ve lityografide (taş basma) kullanılır. UV-sertleştirici reçinelere dayanan çözünmeyen bağlar özellikle devlet işlerinde kullanılır. Fotokopinin arkasında yatan temel prensip fotoiletkenliktir. Yarı-iletken polimerlerin fotovoltaj etkisi, güneş ışığından elektrik üretmek için kullanılan solar pillerinin geliştirilebilmesi için incelenmektedir. Bütün bu uygulama alanları, polimerlerin fotokimyası ve fotofiziği hakkında derin bir bilgi birikimini gerektirir.

Fotokimyasal yolla gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarında, reaksiyonu başlatan parçacıkların oluşumunu sağlayan ilk adım bir fotokimyasal reaksiyondur. Bu amaçla kullanılan fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre

- Serbest radikal
- Katyonik
- Anyonik

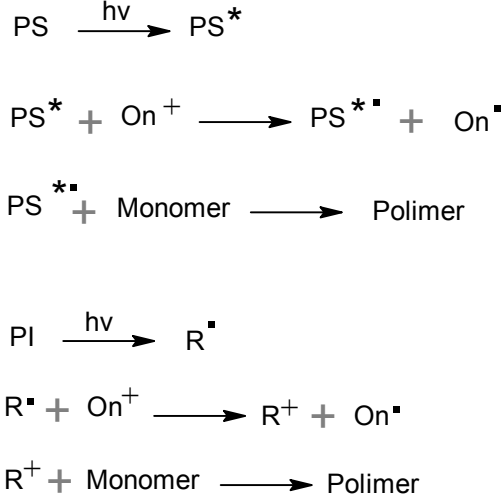
olarak sınıflandırılır. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığı ile polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için kullanılabilirler. Örneğin iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri katyonik başlatıcılardır. Ancak bu başlatıcılar serbest radikal mekanizması ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

1.2.1. Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon

Fotopolimerizasyon ışık altında bir başlatıcının serbest radikal veya katyonik tanecikler oluşturulmasıyla başlar. Isısal ve fotokimyasal olarak onyum tuzları varlığında gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonlar, kaplama, baskı mürekkebi gibi endüstriyel uygulamalarından ve resist teknolojisindeki kullanımlarından dolayı büyük öneme sahiptirler.

Diaril iyodonyum, triaril sülfonyum, N-alkoksi piridinyum tuzları, siklik eter ve alkil vinil eterlerin katyonik polimerizasyonunda etkin bir şekilde

kullanılmaktadırlar. Bu tuzlar absorpsiyon dalga boylarının kullanılan ışığın dalga boyuna uygunluğuna göre doğrudan ya da dolaylı polimerizasyonu başlatabilirler. Kullanılan ışığın emisyon dalga boyunda tuzun etkinlik kazanabilmesini sağlamak için fotobaşlatıcılar ve fotouyarıcılar kullanılır. Böylece kullanılan tuzun spektral duyarlılığı daha uzun dalga boylarına kaydırılabilir.



Şekil 1.10. Fotobaşlatıcıların fotouyarılma mekanizması

Dışarıdan ısı veya ışık gibi bir etki uygulanarak başlatılan katyonik polimerizasyonlar şu avantajlara sahiptirler. Polimerizasyon zamanı istenildiği şekilde ayarlanabilir. Özellikle kaplama teknolojisinde kaplanacak malzeme yüzeye yayıldıktan sonra, sertleştirme işlemi daha sonra gerçekleştirilebilir.

Isısal ya da fotokimyasal polimerizasyonda büyüyen zincir sayısı sırasıyla sıcaklığın ya da ışık yoğunluğunun değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Böylece polimerizasyon hızı da kontrol edilebilir. Son yıllarda katılma-bölünme mekanizması ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyon yöntemi önem kazanmıştır.

Başlamanın ilk aşamasında dışarıdan bir etki ile oluşturulan serbest radikaller allil onyum tuzu üzerine çift bağa katılırlar. Bunu başlatıcı katyonun oluşumuna neden olan parçalanma aşaması takip eder. Serbest radikallerin oluşumu için tüm

radikal kaynakları uygulama koşullarına uygun olarak kullanılabilir. Bu nedenle, başlama hem ışık etkisiyle hem de ısı etkisiyle gerçekleştirilebilir.

1.2.1.1. Klasik, ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar

Klasik ya da ısısal veya fotokimyasal etkilenmiş başlatıcılar kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilir. Ancak, elde edilen polimerin molekül ağırlık dağılımında farklılıklar gözlenir. Isısal veya fotokimyasal polimerizasyon süresince başlatıcı, kation oluşumuna neden olur. Bu durumda çok farklı uzunlukta büyüyen zincirler ortaya çıkar ve geniş bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilir. Klasik başlatıcılar ise başlatıcı ilavesi ile bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümeye başlamasına neden olur. Böylece sonlanma anında tüm polimer zincirleri hemen hemen aynı uzunluğa sahip olur. Molekül ağırlık dağılımı yaklaşık 1'dir. Klasik kationik başlatıcıların kullanılmasının bazı dezavantajları da vardır.

Bütün klasik başlatıcılar polimerizasyonun başlangıcında katı ya da derişik çözelti içine eklenir ve başlama işlemi derhal gerçekleşir. Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu tepkime süresince sabit kalmaz.

Başlatıcının ilavesiyle ortaya çıkan ısı artışı sıkça rastlanan bir durumdur. Bu yüzden olabildiğince düşük ısılarda çalışılmalıdır. Bu durum ise düşük polimerizasyon hızına yol açmaktadır.

Isısal ve fotokimyasal başlatıcılar, klasik başlatıcılar ile ortaya çıkan problemlerle karşılaşılması nedeniyle başlatıcı belirlenmesinde iyi bir seçenek olarak görülmüştür.

Dışarıdan etkilenmiş başlatıcı sistemlerinden olan onyum tuzları doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde etkinlik kazanabilirler. Fakat bu iki şekilde ortaya çıkan başlatıcı kısımlar birbirinin aynı değildir. Doğrudan etkilenmiş sistemde, enerji onyum tuzu tarafından absorplanır ve parçalanır. Bunun aksine dolaylı sistemde enerji, sisteme ilave edilen bir başka bileşik tarafından absorplanır. Enerji

absorblayan bileşik, ya onyum tuzu ile reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkların oluşumuna neden olur ya da enerjisini onyum tuzu moleküllerine transfer eder. İlave edilen bileşiğin seçimi ile polimerizasyon sistemindeki tercih edilen sıcaklık ya da dalga boyu kontrol edilebilir.

1.2.1.2. Fotopolimerizasyon sisteminde ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar

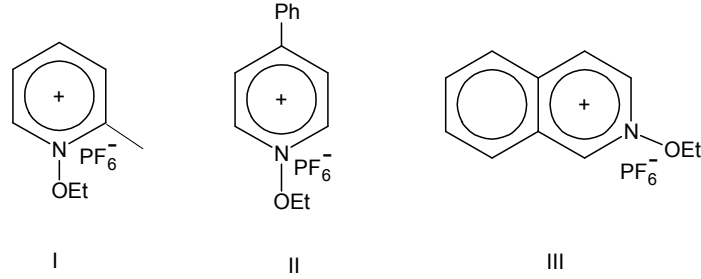
Fotopolimerizasyonda onyum tuzlarının geniş bir kullanım alanı vardır. Bu tuzlar katyonik merkezi taşıyan heteroatomları içerirler. Karşıt iyon olarak çoğunlukla inorganik metal kompleks anyonları kullanılır.

Onyum tuzları genel olarak dışarıdan bir etki olmadığı sürece polimerizasyonu başlatmazlar. Ancak çok az bir kısmı karanlıkta ve oda sıcaklığında polimerizasyon başlatabilir (Wang ve Matyjaszewski, 1995).

Arildiazonyum, diariliyodonyum, sülfonyum ve fosfonyum tuzları fotokimyasal katyonik polimerleşmede kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarna rağmen sentetik güçlükleri, sağlığa zararlı özellikleri ve uygun olmayan spektral özellikleri sebebiyle birtakım dezavantajlara sahiptirler. Bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan aydınlatma kaynakları genellikle 350 nm dalga boyu civarında ışın yaymaktadır. Foto başlatıcı olarak kullanılan katalizler ise ancak 300 nm civarında ışığı absorblamaktadır. Bu uyumsuzluk nedeni ile bu tuzlar yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu nedenle tuzların ışık absorpsiyonunu yüksek dalga boyuna taşımak için yoğun bilimsel araştırmalar sürmektedir. Son yıllarda laboratuarda basit bir yöntemle sentezlenebilen piridinyum tuzları kullanılmaktadır.

Piridinyum Tuzları: Piridinyum tuzları yapısında bağlı bulunan gruplara göre geniş bir dalga boyunda aktivite göstermektedir. Bu tuzlar, katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak siklohekzen oksit gibi halkalı eterlerin ve N-bütül vinil eter gibi vinil eterlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. N-alkoksi piridinyum

ve N-alkoksi kinolinyum tuzlarının genel yapıları aşağıda verilmiştir (Yağcı ve ark., 1992).



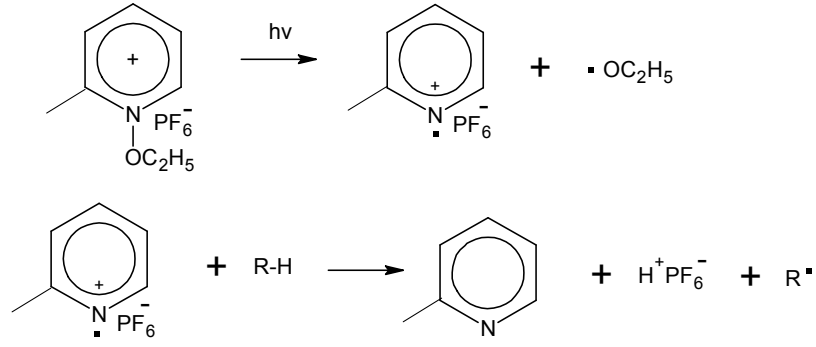
(I) N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorafosfat

(II) N-Etoksi-4-Fenilpiridinyum-Hekzaflorafosfat

(III) N-Etoksi-izokinolinyum-Hekzaflorafosfat

N-alkoksi piridinyum tuzları: N-alkoksi piridinyum tuzları, piridin N-oksitler ile trietiloksonyum tuzlarının metilklorür veya kloroform içinde tepkimeye girmesi ile yüksek verimde elde edilebilir. Her iki durumda da, trietiloksonyum tuzu nükleofilik olmayan bir karşıt iyonuna sahip olduğu için iyon değişimi yapmaya gerek yoktur.

Piridinli başlatıcıların absorpsiyon bandları uzak UV bölgesindedir. Katyonik yolla polimerleşebilen monomerler varlığında UV ışığını absorblayan piridinyum tuzları polimerleşmeyi başlatır. Bunun için önerilen iki mekanizma, başlatıcı olarak kullanılan N-etoksi-2-metilpiridinyumhekzaflorofosfat ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$) ile açıklanmıştır (Yağcı ve Schnabel, 1993).

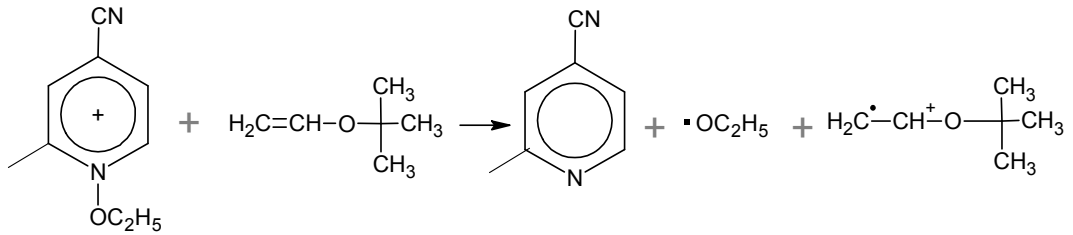


Şekil 1.11. Piridinyum tuzlarının fotobaşlama basamağı

Işık etkisiyle başlatıcıdaki azot-oksijen bağı piridinyum radikal kationu ve alkoksi radikali oluşturacak şekilde kopar. Radikal kationun yanında, hidrojen veren bileşikler varlığında (çözücü, monomer) polimerizasyonu başlatabilen Bronsted asiti de oluşur

N-etoksi-2-metilpiridinyum (EMP^+), N-etoksi-4-sionpiridinyum (EPP^+) ve N-etoksiisokinolinyum (ETQ^+) tuzlarının ayrıca karanlıkta polimerizasyonu denenmiştir (Yağcı ve Mishra, 1994).

İlk bahsedilen tuz uygun monomerlerle karanlıkta polimer vermezken diğer iki tuz izobutilvinileter ve N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu başlatmışlardır. Bununla birlikte sikloheksenoksit monomeri için tuzların üçü de karanlıkta polimerizasyon vermez. Karanlıkta polimerizasyonun gerçekleşmesi, monomer molekülünden onyum tuzuna elektron transferi ile açıklanabilir. Katyonik polimerleşebilen monomerin polimerizasyonu başlattığı kabul edilir.



Şekil 1.12. İzobutilvinileterin N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu

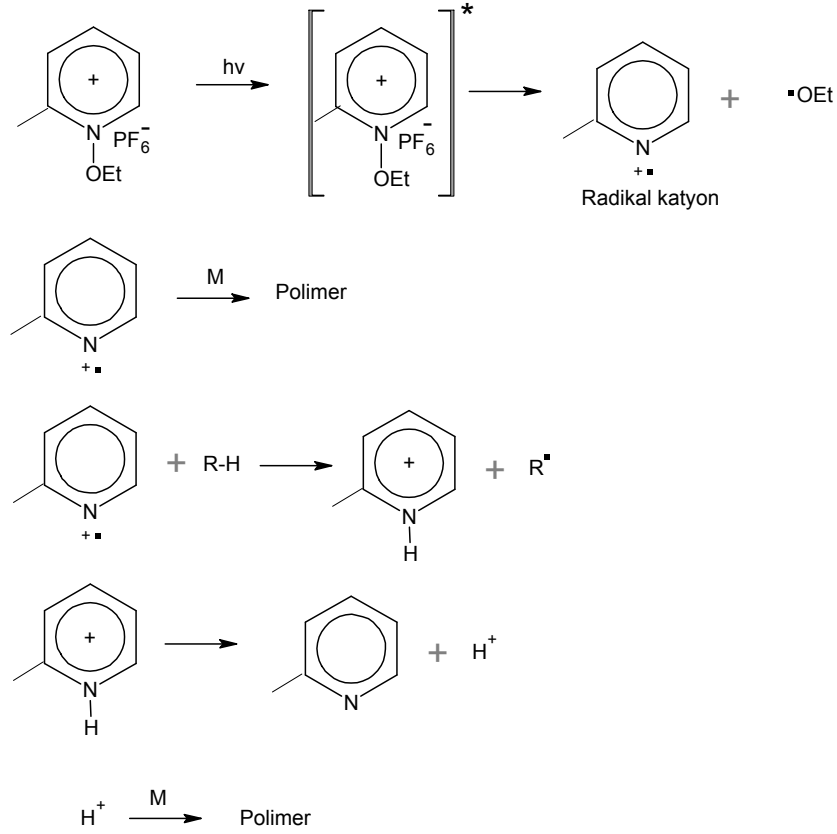
Fotokimyasal katyonik polimerizasyon piridinyum tuzlarının varlığında iki şekilde gerçekleşebilir.

- Doğrudan başlatılan Fotopolimerizasyon
- Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon

Doğrudan başlatılan fotopolimerizasyon: Piridinyum tuzları eğer kendi absorpsiyon bandlarına tekabül eden dalga boyunda ışınlandırılsa doğrudan fotobaşlatıcı olarak davranırlar. Eğer piridinyum halkasına süstitüentler bağı ise absorpsiyon bandı daha uzun dalga boylarına kayar.

Örneğin; bifenilpiridinyum'un absorpsiyon spektrası piridinyum'un absorpsiyon spektrasına göre daha uzun dalga boyuna kaymıştır (Yağcı ve ark., 1992).

Başlatıcıların, ışık etkisi altında parçalanma mekanizmaları incelenmiş ve polimerizasyonu nasıl başlattıkları ortaya konmuştur. N-etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın mekanizması şu şekildedir.



Şekil 1.13. N-etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın mekanizması

Bu mekanizmaya göre, fotoliz sonucunda oluşan radikal kation veya hidrojen abstraksiyonu sonucunda ortaya çıkan proton, polimerizasyonu başlatabilir. Bu mekanizma yakın zamanda yapılan flaş-fotoliz çalışmaları ile doğrulanmıştır (Yağcı ve ark., 1992).

Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon: Pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan orta ve yüksek basınç lambalarının ışık emisyonu sağlandığı dalga boyuna uygunluk sağlaması için fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyonlarda 350 nm'nin üzerinde absorpsiyon göstermediği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle piridinyum tuzunun absorpsiyonunu daha uzun dalga boylarına kaydırmak için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Kromoforik grupların onyum tuzlarına kimyasal olarak bağlanması ile absorpsiyon dalga boyları daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir.

Yük transfer kompleksi yönteminde, uygun kimyasallar polimerizasyon karışımına eklenebilir. 1,2,4-trimetoksibenzen ya da heksametilbenzen gibi bazı

aromatik gruplar piridinyum tuzlarıyla yük transfer kompleksi (CTA) oluşturmada kullanılırlar. Bu kompleksler, piridinyum tuzlarından daha yüksek absorbsiyona sahiptirler. Bunun sonucunda, ışık yük transfer kompleksi tarafından absorplanır.

Ayrıca çok güçlü bir şekilde ışık absorplayan komponentler polimerizasyon karışımına ilave edilebilir. Polimerizasyon için seçilen dalga boyunda onyum tuzu ışığı absorblamaz, gönderilen ışık ilave edilen bileşik tarafından absorblanır ve dolaylı olarak piridinyum tuzunu aktive eder. Bu sistemler katyonik polimerizasyonun başlatmada kullanılır. Mekanizmaları aşağıda açıklanmıştır.

Klasik enerji transferi yönteminde, elektronik olarak uyarılan uyarıcı bileşik enerjisini onyum tuzuna transfer eder. Bu şekilde uyarılan onyum tuzunun parçalanması, doğrudan fotoliz yoluyla gerçekleşenden farklılık gösterir.

Serbest radikallerin oksidasyonu yönteminde, ışık etkisi ile oluşan radikallerin bir kısmı onyum tuzları tarafından oksidasyona uğratılırlar. Oluşan karbokatyonlar katyonik polimerizasyonu başlatırlar.

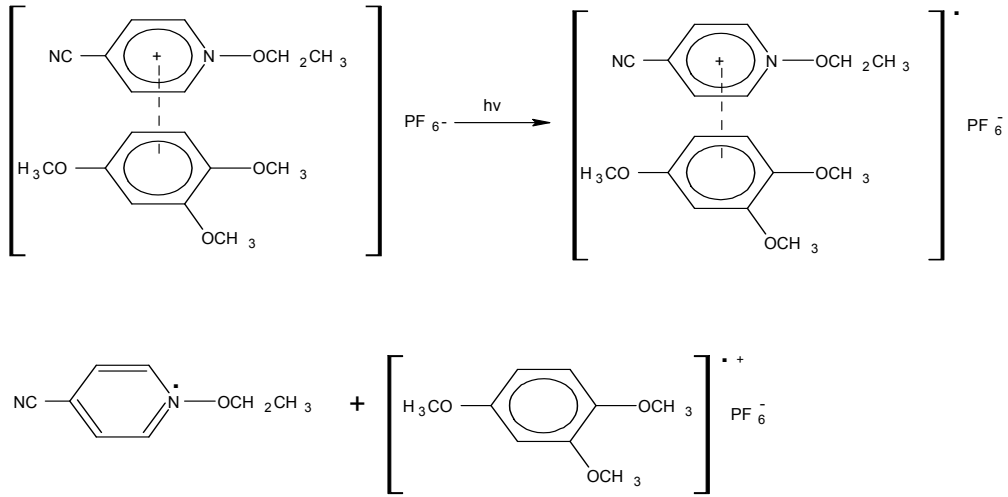
Eksipleks oluşumu ile elektron transferi yönteminde, antrasen, perilen ya da fenotiazon gibi uyarıcılar onyum tuzları ile eksipleks oluştururlar. Oluşan kompleks, temel haldeki onyum tuzu ve elektronik olarak uyarılmış uyarıcı moleküllerini içerir.

Uyarıcı moleküllerinin pozitif yüklenmesi, uyarıcı molekülden onyum tuzuna elektron transferinin bir kanıtıdır.

Katılma-parçalanma reaksiyonunun mekanizması, ışık etkisi ile oluşan radikalın allil onyum tuzu ile reaksiyonu sonucu oluşan radikal-onyum ara ürünü ile açıklanabilir. Oluşan bu reaktif yapılar parçalanarak polimerizasyonu başlatan katyonları oluştururlar.

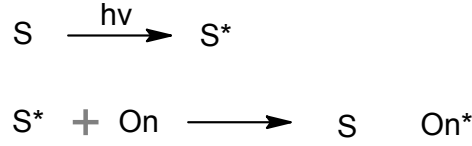
Açıklanan mekanizmalardan son üçü onyum tuzunun elektronik olarak uyarılmasını içermez. Başlama mekanizması, onyum tuzunun doğrudan fotolizi için bulunan başlama mekanizmasından tamamen farklıdır.

Temel haldeki yük transfer kompleksleri: Piridinyum tuzları metil ve metoksi sübtitüe benzenler gibi elektron donör bileşiklerle temel haldeki yük transfer komplekslerini oluşturabilirler. Bu kompleksler oldukça yüksek dalga boylarında absorpsiyon yaparlar. Örnek olarak N-etoksi-4-siyanopiridinyumhekzaflorafosfatın 1,2,4-trimetoksibenzen ile oluşturduğu kompleks 420 nm’de maksimum absorpsiyona sahiptir. Piridinyum ve trimetoksibenzen için maksimum absorbanslar yaklaşık 270 nm ve 265 nm’dir. Piridinyum tuzlarının metil ve metoksi sübtitüe benzenler ile oluşturdukları kompleksler fotobaşlatıcı olarak siklohekzenoksit ve 4-vinilsiklohekzen oksit’in katyonik polimerizasyonunda kullanılmışlardır. Katyonik polimerizasyonun başlama mekanizması şu şekilde önerilir (Hızal ve ark., 1994).



Şekil 1.14. Katyonik polimerizasyonunun başlama mekanizması

Klasik enerji transferi: Bu mekanizmada uygun absorpsiyon bandına sahip uyarıcı bir molekülün elektronik olarak uyarılmasını içerir. Uyarıcı molekülün (S^*) absorbladığı enerji, onyum tuzuna rezonans uyarılması ya da enerji transferi yoluyla aktarılır. Enerji transferi bu iki bileşiğe başlı olarak singlet ya da triplet halde gerçekleşir.



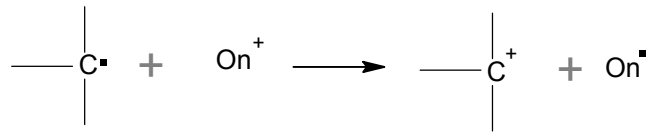
Şekil 1.15. Enerji transfer mekanizması

Transfer reaksiyonu sonucunda uyarıcı molekül temel hale dönerken enerjisini onyum tuzuna verir. Onyum tuz uyarılmış hale geçer (On^*). Enerji transferinin gerçekleşmesi ancak, uyarıcı molekülün uyarılma enerjisinin, $E^*(S)$, en az fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine, $E^*(I)$, eşit olması halinde mümkündür.

$$E^*(S) \geq E^*(On) \quad (2.1)$$

Onyum tuzları ile başlatılan fotopolimerizasyonlarda, asetofenon veya naftalin gibi fotouyarıcılar kullanılır.

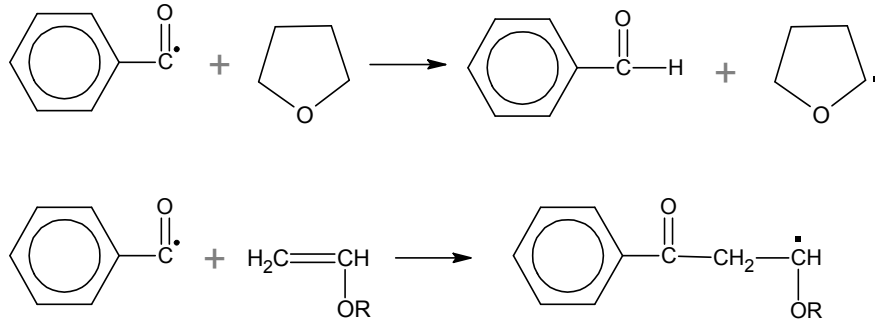
Serbest radikallerin oksidasyonu: Onyum tuzları katyon olmalarına rağmen, tek başlarına polimerizasyonu başlatmazlar. Bunun yerine, serbest radikallerin katyona yükseltgenmesinde kullanılabilirler.



Şekil 1.16. Onyum tuzlarının serbest radikali katyona yükseltgemesi

Serbest radikallerin onyum tuzu tarafından katyona yükseltgendiği bu reaksiyonlar dışarıdan etkilendirilmiş katyonik polimerizasyonda tercih edilen bir yol olmuştur. Serbest radikaller, fotokimyasal, termal veya sistemin yüksek enerjili ışınlar ile aydınlatılması ile üretilebilirler. Fotokimyasal olarak radikal üretimi çok düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. Fotoaktif bileşiğin absorpsiyon spektrumu, seçilen lambanın emisyon spektrumu ile çakışmalıdır. Genellikle onyum tuzunun absorpsiyon yapmadığı dalga boyu aralığında çalışılır. Yüksek kuantum verimine

sahip olduğu bilinen benzoin ve türevleri şimdiye kadar bilinen en etkili fotobaşlatıcılar olmuştur. Benzoin türevlerinin fotolizi sonucunda güçlü elektron veren radikaller üretilir. Elektron veren radikaller doğrudan üretildiği gibi ayrıca fotoaktif bileşiklerin fotolizi ile oluşan PhCO (R₁R₂) Po ve Ph gibi nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan da üretilebilir (Hızal ve ark. , 1994).



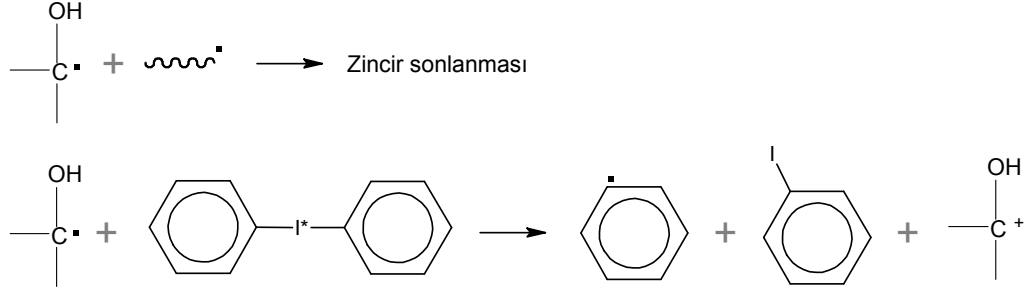
Şekil 1.17. Nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan serbest radikal

Reaksiyon sonucu oluşan bu radikaller başlatıcı parçacıkları vermek üzere onyum tuzları tarafından kolayca oksidasyona uğratılırlar.

Ayrıca arildiazonyum tuzları da radikallerin oksidasyonunda çok tercih edilmektedir. Ancak pratik uygulamaları ısısız kararsızlıkları nedeni ile yoktur. Difeniilyodonyum tuzları yüksek indirgeme potansiyelleri nedeni ile serbest radikallerin oksidasyonunda daha çok tercih edilirler. Bunun yanı sıra trifenil sülfonyum tuzları radikal tarafından etkilendirilmiştir. Katyonik polimerizasyon için düşük indirgenme potansiyeline sahip olduklarından dolayı uygun değildirler. Ancak nükleofilitesi fazla olan radikaller, sülfonyum tuzları tarafından indirgenebilir.

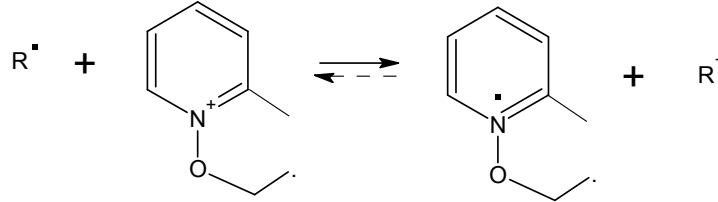
Bazı durumlarda onyum tuzlarının polimerizasyon hızını arttırdığı görülmüştür. Bunun nedeni ortamdaki zincir sonlandırıcı radikallerin onyum tuzu tarafından oksidasyona uğratılması ve böylece sonlanma reaksiyonlarının azalmasıdır. Bununla birlikte onyum tuzunun parçalanması ile oluşan fenli radikalleri

de radikal polimerizasyonunu başlatabilir. Bu reaksiyonlar keton / amin / onyum tuzu başlatıcı sistemi ile α -hidroksil tipi radikallerin oluşumu ile açıklanmaktadır (Allen ve Rabek., 1985).



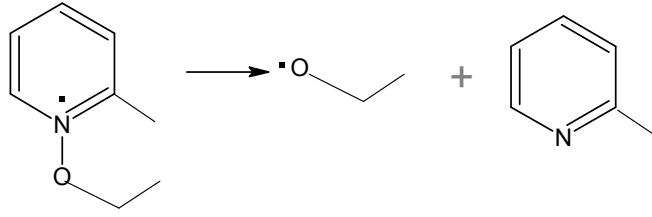
Şekil 1.18. Radikal polimerizasyonu başlatan fenil radikalinin oluşumu

Bunun yanı sıra piridinyum tuzları da karbon merkezli serbest radikallerin oksidasyonunda kullanılır. N-etoksi-2-metil piridinyum (EMP^+) katyonu butilvinileter ve siklohekzen oksit polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılırlar (Böttcher ve ark., 1991).



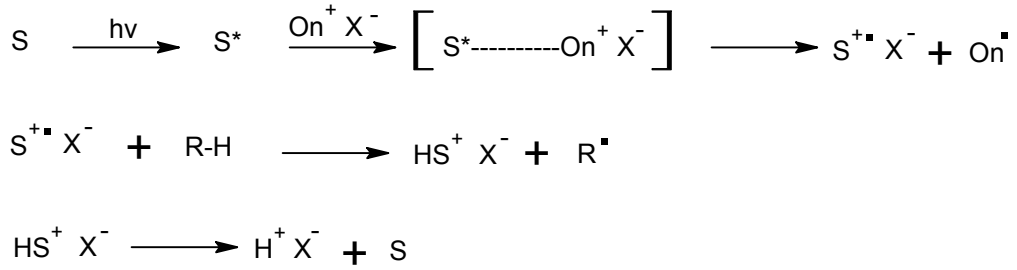
Şekil 1.19. Piridinyum tuzlarının serbest radikalleri yükseltgeme reaksiyonu

Bu reaksiyona göre oluşan piridin radikalinin ömrünün çok kısa olduğu ve reaksiyonuna göre hızla bozunduğu bulunmuştur. Bu nedenle (Şekil 1.20) reaksiyondaki geri dönüşüm ihmal edilebilir.



Şekil 1.20. Piridin radikalinin bozunma reaksiyonu

Eksipleks oluşumu: Antrasen ya da perilen gibi aromatik hidrokarbonların birçoğu, onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks adı verilen uyarılmış komplekslere bozunmasına neden olurlar. Bu şekilde başlatılan katyonik polimerizasyon için mekanizma aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.21. Onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks oluşumu

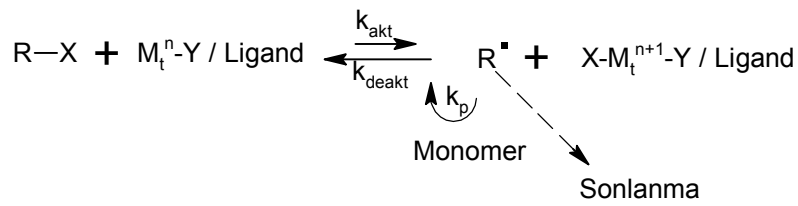
Uyarıcının ışık etkisiyle aktif hale getirilmesinden sonra temel halde bulunan onyum tuzu ile uyarılmış halde bulunan uyarıcı molekülleri arasında kompleks oluşumu meydana gelir. Kompleks içinde uyarıcı molekülden onyum tuzuna bir elektron transferi sonucu uyarıcı radikal katyonu oluşur. Bunlar tek başlarına polimerizasyonu başlatabilecekleri gibi polimerizasyon karışımındaki çözücü ya da monomer gibi hidrojen veren bir bileşikten hidrojen kopararak Bronsted asitlerinin oluşumu ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

1.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)

ATRP ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğunlaşmıştır. Başlatıcı olarak aktif halojen bileşikleri kullanılmaktadır. Bu başlatıcılar bir katalizörle birlikte etkindirler. Katalizör olarak da iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd, ve Pt dir. İlk ikisi belki de ucuzluğundan dolayı daha yaygın kullanılmaktadır. Bunların CuBr, CuCl ve FeCl₂ bileşikleri kullanılmaktadır. Cu bileşikleri için daha

çok tersiyer amin türü bileşikler ligand olarak kullanılırken Fe bileşikleri için süksinik asit, izofitalik asit, iminodiasetik asit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Metal / ligand (M_t^n-Y / L) kompleksi katalizörlüğünde çeşitli monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonunun nasıl yürüdüğü aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. M_t^n-Y / L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikal olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağladığı için kompleksteki metal yükseltgenir. $X-M_t^{n+1}-Y / L$ kompleksi oluşur (Matyjaszewski, 2001; Matyjaszewski, 1998).



Şekil 1.22. Çeşitli monomerlerin ATRP mekanizması

Halojenini kaybeden alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali oluşturur. Bu basamağa aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyonun başlarında bu basamakta başlatıcı tükenmelidir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır (Matyjaszewski, 1998).

Polimerik radikallerin en fazla %10 kadarının sonlanma ile ortadan kalkabileceği ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Buna göre elde edilen polimer reaksiyon ortamındaki deaktive olmuş türlerdir. Bunlar aktif halojen taşıdıkları için her an bir başlatıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan polimer denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlıkları artar ve başlatıcı polimerizasyonun başında tükenip monomer katmağa başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma da olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır, yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar, heterojenlik indisi küçük olur (H.I. = 1,05-1,7). Teorik olarak

$$DP = \Delta [M] / [I]_0$$

yazılabilir. Burada $\Delta [M]$, dönüşen monomer derişimi, $[I]_0$ başlangıçtaki başlatıcı derişimdir.

ATRP ile yüksek derecede uç fonksiyonlu polimerler, blok kopolimerler, aş kopolimerler ve çok dallanmış polimerler kolayca sentezlenebilir.

1.3.1. ATRP’de kullanılan bileşikler

Monomerler: Çeşitli monomerler, ATRP yöntemi ile başarılı bir şekilde polimerleşir. Üretilen radikalleri oluşturan süstitüentlere stiren, metilakrilat, metilakrilamit, dienler, akrilonitril ve diğer monomerler örnek verilebilir. Halka açılma polimerizasyonu da muhtemeldir. Son zamanlarda kullanılan kataliz sistemi, düşük aktiviteye sahip α -olefin, vinil klorür ve vinilasetat gibi monomerlerin polimerleşmesinde yeterli değildir. Kopolimerizasyon bazen başarılıdır (Matyjaszewski, 1998). ATRP’de en çok kullanılan monomerler stiren ve metilmetakrilattır.

Stiren : Stiren, ATRP ile genellikle bromlu bileşikler kullanılarak 110 °C’de, klorlu bileşikler kullanılarak 130 °C’de polimerleşir. Genellikle çözücüsüz sistem

tercih edilir. Çözücü kullanılacaksa polar olmayan çözücüler tercih edilir (Nomura ve Endo, 1994).

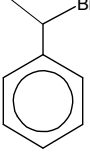
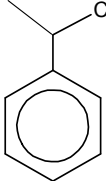
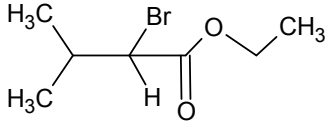
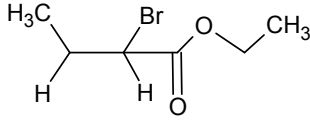
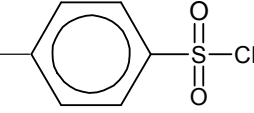
İyi tanımlanmış polistiren 1000-90.000 molekül ağırlığında hazırlanır. Polidispersite değeri 1000-30.000 molekül ağırlığına sahip polimerler için 1.10'dan azdır. 30.000'den yukarısı için 1,10-1.50 arasındadır (Matyjaszewski, 1998).

Metil metakrilat : Metilmetakrilat için standart koşullar stireninkine benzer şekilde eser Cu(I) katalizörlüğüne ihtiyaç vardır. Polimerizasyon %50'lik difenil eter veya dimetoksi benzende 90 °C'de yürür. Bakır (I) bromür, bakır (I) klorürden daha hızlıdır. Deaktivasyon basamağında bromür daha verimlidir. Polimerizasyon düşük konsantrasyonda N-bpy kullanıldığında düşük kontrollüdür (Matyjaszewski, 1998).

İyi tanımlanan poli(metil metakrilat) 1000-180.000 molekül ağırlığında hazırlanır. 1000-90.000 aralığında polidispersite < 1.10, 90.000'den daha yukarıda polidispersite 1.10-1.50 arasındadır.

Başlatıcılar: ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar tabloda verilmiştir.

Çizelge 1.2. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar

Başlatıcı	Monomer
 1-Brom-1-fenil etan	Stiren
 1-Klor-1-fenil etan	Stiren
 Etil-2-Bromizovalerat	Metilmetakrilat
 Etil-2-Brombütanoat	Metil akrilat ve diğer akrilatlar
 p-toluen sülfonil klorür	Metilmetakrilat

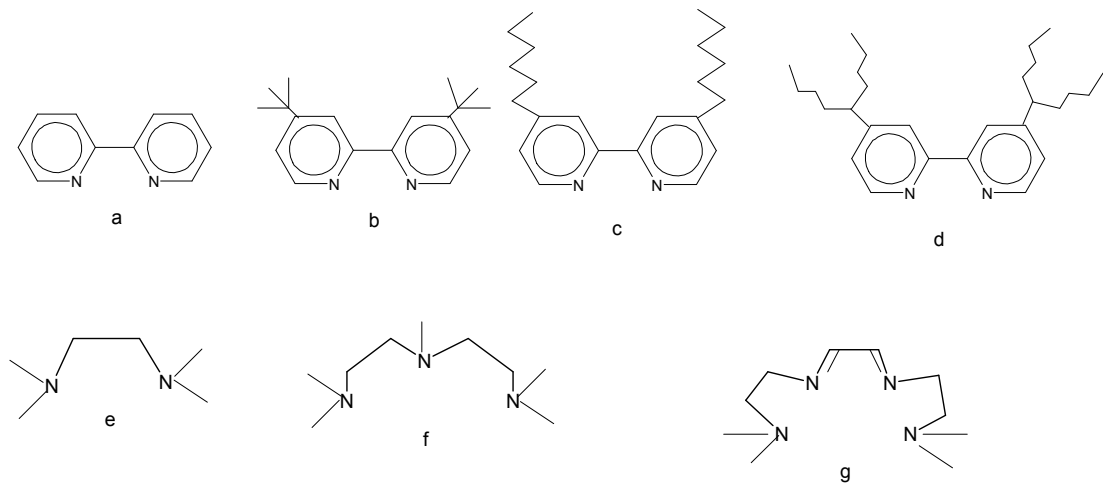
ATRP'de aril, karbonil ve allil grubu içeren süstitüentler ve halojenürler kullanılır. N-Y, S-X ve O-X gibi zayıf bağlı R-X bileşikleri muhtemelen ATRP başaltıcısı olarak kullanılır. Verimsiz radikal başlatıcılar da vardır. Örneğin tritil halojenür zayıf bir başlatıcıdır (Matyjaszewski, 1998) .

Geçiş metalleri: İyi katalizör için temel ihtiyaç atom transferinde yüksek etkiye sahip ve sonuçta $X-M^{n+1}$ türünü verebilen (metalin yüksek oksidasyon basamağı) yüksek kararsızlıkta olmalı. Metal sonuçta yükseltgenerek katılabilen /

indirgenerek ayrılabilen fakat atom transferinin içinde olmayan elektron prosesine katılabilmeli, ilaveten metal halojen için yüksek etkinlikte olmalı. Fakat H ve alkil radikali için düşük etkinlikte olmalı. Bir başka açıdan transfer reaksiyonu β -H eliminasyonu ve organometal türevlerinin oluşumunda ürünün indirgen etkisi ve prosesin kontrollü oluşu gözlenebilir. ATRP için katalizör seçiminde en önemli faktör aktif ve aktif olmayan türlerin arasında değişimin dinamik denge pozisyonudur. Bu parametreler redoks M_t^n / M_t^{n+1} döngüsüne bağlıdır. Fakat ATRP elektron transfer prosesi değil atom transfer prosedir. ATRP’de kullanılan en önemli katalizör Cu(I)Cl, Cu(I)Br, Ni (II), Ru (II) / Al(OR)₃ ve Fe (II) / 3 PR₃ ‘dir (Mishra ve Nuyken, 1995; Matyjaszewski, 1995).

Ligandlar: Metal ve ligandlar atom transfer dengesinde doğal olarak birbirine bağlıdır. Genellikle daha fazla elektron vererek metalin yükseltgenmesini sağlayan ligandlar polimerleşmeyi de hızlandırır (Matyjaszewski, 1998).

Genellikle metalin çevresini saran ve alkil halojen radikalinin yaklaşmasını engelleyen ligandlar ATRP için zayıf ligandlardır. Geniş çapta kullanılan ligandlar ve türevleri : 2,2-bipiridin ve azot bağlı ligandlar örneğin N, N, N^I, N^{II}, N^{III} pentametil dietilen etil amin (PMDETA), tetrametil etilen diamin (TMEDA), 1,14,7,10,10-hekzametiltrietilentetraamin (HMTETA), tris [2-dimetilamino etil amin (Me-TREN)] ve alkil piridil metanimin kullanılır (Matyjaszewski, 1998).



Şekil 1.24 a: Bipy; b: dtBipy; c: dHBipy; d: dNBipy; e: TMDA; f: PMDETA; g: HMTETA

Deaktivatörler: Deaktivatörler ATRP yönteminde polimerizasyon oranının ve polidispersitenin azalmasında çok önemli bir role sahiptirler. Deaktivasyon oranı oldukça yavaştır ya da olmaz. Sonra indirgenme polimerizasyonu gerçekleşir. ATRP için katalizör olarak kullanılan bakır deaktivatör olarak Cu (II) X kompleksine dönüşür (Matyjasewski, 1998).

Deaktivatör konsantrasyonu en iyi sistem içinde sürekli. Fakat yavaştır. Radikal çifti tarafından artıktan kaynaklanan yavaş sonlanma gerçekleşir (Matyjasewski, 1998).

Sonuç olarak ATRP yöntemi ile stiren, metakrilat, akrilat ve akrilonitril monomerleri verimli bir şekilde polimerleşir. Reaksiyon zor değildir. Polimerizasyon sadece oksijensiz ortamda gerçekleşir (Matyjasewski, 1998).

1.4. ADSORPSİYON

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

1.4.1. Adsorpsiyon Türleri

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

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

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

1.4.2. Adsorpsiyon İzotermi

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

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

Çözeltiden adsorpsiyon çalışmaları günümüzde çok yaygındır. Adsorpsiyonun özellikle pek çok endüstriyel işlemde ve çevre mühendisliğinde, gerek arıtma, gerekse su ile yapılan bazı temel işlemlerde, çok yoğun kullanılan bir teknik olduğu bilinmektedir. Yine çevrede bulunan suların kirlilik analizlerinde ve

kirlilik azaltılmasına dönük bazı işlemlerde polimerler ve türevlerinin de adsorpsiyon ile olan uygulamalarda yoğun olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Manju et al., 2002; Ekici et al., 2003; Kilislioglu, 2003; Missana et al., 2003; Zhang et al., 2003).

Çözelti adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles ve arkadaşlarınca oluşturulan bir sınıflandırılma yaygın olarak kullanılmaktadır (Giles et al., 1974a; Giles et al., 1974b). Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzer organik moleküllerin yoğun bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir (Karadag et al., 1996; Saraydın and Karadag, 1998; Saraydın et al., 2001; Solpan and Kölge, 2006).

Giles adsorpsiyon izotermeleri

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

$$C = C_b + C_s$$

Eşitlik 6

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

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

$$r = \frac{C_b}{P}$$

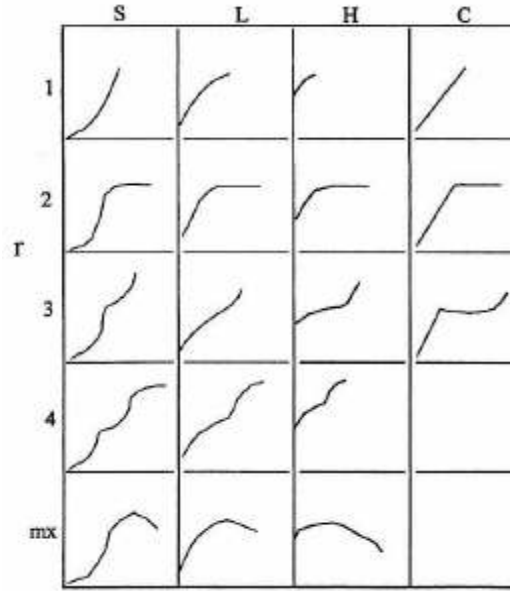
Eşitlik 7

Eşitlikte kullanılan P; bir litre çözültideki polimerin yinelenen biriminin ya da monomerin mol sayısını ifade etmektedir. Buna göre bağlanma oranı, herhangi bir

denge derişimin de, her bir monomer birimine bağlanmış soğurulan moleküllerinin ortalama sayısını gösterir (Molyneux and Vekavakayanondha, 1986).

Bağlanma oranına karşı çözünenin çözeltideki denge derişiminin, Cs grafiğe geçirilmesi ile adsorpsiyon izotermi elde edilir. Elde edilen bu izoterm, eğrinin ilk kısmında görülen bükülmenin doğasına göre dört ana sınıfa ayrılıp bunlar da kendi aralarında alt gruplara bölünmüştür. Ana gruplar;

S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir. Her bir grup kendi arasında alt gruplara bölünmüştür (Giles et al., 1974a; Giles et al., 1974b).



Şekil 1.25. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi

Langmuir İzoterm

Başarılı bir şekilde birçok gerçek sorpsiyon oluşumlarına uygulanan Langmuir izoterm, kitosanlar içinde boyanın sorpsiyonunu açıklamak için kullanılabilir olmakta. Langmuir teorisinin temel varsayımı sorpsiyonun iç adsorbent spesifik bölgesinde gerçekleşmektedir. (J. Am. Chem. S.; K.S. Low, C.K. Lee,1997). Sürmekte olan araştırmalar esnasında adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veri

farklı molekül ölçümleri izoterm dengesi, içinde pH ve sıcaklıklar kullanılarak doymuş monomoleküller tabaka ibaresi ile açıklanmaktadır.

$$q_e = \frac{Kq_m C_e}{1 + q_m C_e}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_m C_e}$$

Eşitlik 8

Farklı molekül ölçümleri için üst modelin uygulanabilmesi belirtileri ile ilgili lineer bir grafik sonuçların bir çizimi de gösterilmektedir. Değerler, (9m) adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi, sıcaklık (K) ve pH gibi farklı molekül ölçümleri temsilen farklı farklı doğru çizgilerin kesişimi ve eğiminde hesaplandı.

R^2 değerleri ile kanıtlanan(% 95 güven seviyesinde) sayısal anlamda lineer ilişki gözlemlendi. Bu yüzey ve (Langmuir izoterm) izotermin uygulanabilirliğini gösterir.

Freundlich izoterm

Freundlich izoterm bir heterojen yüzey enerji sistemi için kullanılmaktadır. Sorpsiyon izoterm gösterilirken farklı molekül ölçüler için deneysel verimin en uygun biçimidir şekil 3 Freundlich izotermin Z. Aksu, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, Biochem. Eng. J. 2001). lineer biçimine bağlı izotermal veri parçasını gösterir.

İzotermle alakalı çeşitli değişmez (katsayılar, kabaca sorpsiyon (emme) kapasitesi sorpsiyon yoğunluğu eğiminin göstergesi olan kesişme noktasıdır. Değerler Tablo'da gösterilmiştir. Freundlich izotermi heterojen yüzey enerjisinin özel bir durumu olarak gösterilmiştir ancak bu kolayca bu duruma uzanabilir. Örneğin boyutu sorpsiyon sisteminin uygunluğu ve kapasitesinin bir göstergesidir. $n > 1$ 'de verilen değerler tutma koşullarının uygunluğunu gösterir. Bir çok durum da $1 < n < 10$ arasındaki örnekler yararlı adsorpsiyon gösterir.

1.4.3. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

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

$$q = \frac{C - C_s}{m} \times V \quad \text{Eşitlik 9}$$

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

Çözünenlerin, bir sulu faz ve adsorblayıcı arasındaki dağılımları genellikle, dağılma katsayısı ile tanımlanabilir. Dağılma katsayısı, K_d , çözünenin toplam derişimi ve soğurulan türlerin toplam derişimi ile ilişkilidir ve aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesaplanabilir

$$K_d = \frac{C_b}{C_s} \quad \text{Eşitlik 10}$$

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

1.4.4. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları

Adsorpsiyon özellikle çok yönlü bir süreç olduğundan pek çok alanda kullanılır. Özellikle gaz tepkimelerinin katalizlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

Katı yüzeyinde oluşan gaz adsorpsiyonu ve bununla gerçekleştirilen tepkimeler bugün endüstride büyük önem taşımaktadır. Çözültiden adsorpsiyon ise, sekerin beyazlatılması ve bir çok renkli maddenin boyalardan arındırılmasında kullanılmaktadır. Yine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu çözültiden adsorpsiyonun uygulama alanlarından biridir. Çözelti ya da gaz ortamındaki bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, saflaştırılması, nitel ve nicel analizi yapılmaktadır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar çizelge 2.3’de verilmiştir.

Katı-sıvı çözünmüşlerin adsorpsiyonu, suya karşı koruma, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz Katı-katı Katılar arası tepkimeler, adezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme Sıvı-gaz Buharlaştırma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis Sıvı-sıvı emülsiyonlar

Çizelge 1.3.Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri.

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

1.4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Endüstriyel atık içeren boyaların adsorpsiyon işleminin kinetiği çok daha önceden çalışıldı. Çok sayıda kinetik modeller tutulan kirleticileri tasarlanmasıyla mekanizmayı açıklığa kavuşturdu. Adsorpsiyon kinetikleri önemlidir çünkü bu işlemin yararlılığını kontrol eder. Sözü edilen boya adsorpsiyonu kinetik modelleri adsorpsiyon mekanizmasının araştırılması için faydalı hale getirilir. Çeşitli kinetik modeller kullanılır ve değişik sistemler değişik modelleri kullanmaktadır ama bir sıvı çözeltilinin çözüneninin sorpsiyonun Langergrens oran eşitlikleri sık sık kullanılmaktadır. Kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi adsorpsiyon işlemlerini kontrol eden mekanizmaların incelenmesi için çok sayıda kinetik modeller deneysel bilginin test edilmesi kullanılır. Hiçbir kinetik veya kütle transferi sembolün genel olmaması muhtemeldir. Sistem dizaynı görüşüne göre adsorpsiyon oranlarını toplu analizi bu yüzden pratik işlemler için yeterlidir. Adsorpsiyonun basit kinetik analizi görünüşte-ilk-düzen eşitliğini verir.

Başlangıç durumları olan $q_t=0$ 'ın $t=0$ 'a $q_t = q_t$ 'nin $t=t$ 'ye uygulanmasıyla kesin birleşmeden sonra eşitlik (11) olmuştur.

K_1 (min^{-1}) ve (mg/g) spesifik bir zaman için dengede adsorplanan boyanın miktarını gösteren q_{eq} ve q_t 'nin boya adsorpsiyonuna uygulanan ilk düzen oranıdır. $\log (q_{eq}-q_t)$ değerleri değişik sıcaklıklarda kinetik bilgilerden hesaplanmış ve zamana karşı çizilmiştir. Çizimlerde hesaplanan ilk düzen oran sabitleri tablo'da gösterilmiştir. Bazı sistemlerin adsorpsiyon kinetikleri aynı zamanda görünüşte ikinci düzen reaksiyonu ile gösterilebilir. Adsorpsiyon dengesine dayalı görünüşte ikinci düzen eşitliği

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t)$$

Eşitlik 11

K_1 burada K_2 görünüşte ikinci düzenden adsorpsiyonun sabit oranıdır. Entegre eşitliği ile gösterilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{eq} - q_t)^2$$

Eşitlik 12

R^2 korelasyon katsayısı gösteriyor ki görünüşte ikinci düzen modeli, görünüşte birinci düzen modellerinden biraz daha iyi uyum sağlayan kimyasal sorpsiyon göstergesidir. Başka bir değişle Remazol black 13 adsorpsiyonu (reaktif boya) görünüşte ikinci düzen modeli tarafından daha uygun yaklaştırılabilir. Bu durum bırakılacak adsorpsiyon sisteminin kinetiğini tanımlamaya başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Tahmini korelasyon ikinci düzen kinetik modeline yaklaştığı zaman daha uygun olabilir. Tahmini k_2 (g/mg min) ve q_{eq} (mg/g) değerleri tablo listelenmiştir.

$$\frac{1}{q_{eq} - q_t} = \frac{1}{q_{eq}} + K_2 t$$

Eşitlik 13

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

Eşitlik 14

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Saraydın ve arkadaşları değişik miktar ve türlerde çapraz bağlı akrilamid çapraz bağlı polimerleri radyasyon tekniği ile sentezlediler. Bu çapraz bağlı polimerleri şişme davranışlarının vücut ısısına benzer ortamlar da örneğin; pH 7,4'te fizyolojik salin (% 89 NaCl) izosmatik pasfant tamponu, pH'de gastirik sıvısı (glisin-HCl), protein (bovine serum albuminin sulu çözeltisi) ürin (ürenin sulu çözeltisi), glikoz ve destile su gibi ortamlarda incelediler. Hidrojellerin denge şişmeleri sıvı, çapraz bağlayıcının türü ve miktarına bağlı olarak 27-85 aralığında değişen sonuçlar bulmuşlardır. Tüm hidrojeller için difüzyon katsayıları yarıdan çok olarak bulmuşlardır. (Saraydın ve Ark., 2001).

Saraydın ve arkadaşları radyasyon tekniği ile hazırladıkları nikotin seçici poli (akrilamid/maleikasit) (AAM/MA) çapraz bağlı polimerlerin farmasötik nikotine, nikotik asit, nikotin amide ve nikotamidin şişme, difüzyon etkileşimler deneylerinde kullandılar. 60 mg maleikasit içeren ve 5.2 kGy'de radyasyona göre artmaktadır: nikotin > nikotinamid>niketamid> nikotik asit> su. Su ve farmasötiklerin çapraz bağlı polimerlerin içindeki düffüzyonunun non-Fickia karakterlerde olduğunu buldular. AAM/MA Çapraz Bağlı Polimerlerin bağlanma deneylerinde sadece nikotini tutarken nikotinamid, niktomid ve nikotik asidi tutmadı. Giles sınıflandırma sisteminde S tipi adsorpsiyon gözlemişler. Scatchard metodu kullanılarak AAM/MA hidrojel-nikotin sisteminin bazı bağlanma ve termodinamik parametreleri saptamışlar. Bu sistemin adsorpsiyon ısısı ve serbest enerji değerleri negatif olarak bulunurken adsarpsiyon entropisi pozitif bulmuşlar. (Saraydın ve Ark., 2000).

Karadağ ve arkadaşları sulu çözeltide AAM ile DBA'nın γ radyasyon çapraz bağlama tekniği ile sentezledikleri akrilamid (AAM)/2-3 dihidroksi bütandioksit asit (DBA) çapraz bağlı polimerlerin su absorplamadavranışlarını incelediler. AAM/DBA içeren farklı miktarlardaki DBA hidrojelleri radyasyon tekniği ile çubuk şeklinde elde etmişler. Şişme deneyleri 25 ° C'de gravitmetik olarak yapmışlar. Şişme özellikleri üzerine çapraz bağlı polimerlerin absorplanan dozu ve DBA

içeriğinin etkisini incelemişler. Çapraz bağlı polimerlerin sulu ortamda inanılmaz şişme özelliği gösterdiği ve şişme özellikleri hidrojenlerin kimyasal biçimine ve radyasyon dozuna oldukça bağlı olduğu yorumunu yapmışlardır. Diffüzyon davranışı ve bazı şişme kinetik parametreler araştırmışlar. AAm/DBA hidrojenlerinin ağırlıkça şişme oranları 8.34 ile 15.16 arasında iken, saf AAm çapraz bağlı polimerlerin su difüzyonu non-Fickien karakterinde olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca hidrojel sistemlerini denge su içerileri 0,8681 ile 0,9340 arasında değişmektedir.(Karadağ ve Ark., 2004).

Öztop ve arkadaşlar γ radyasyon tekniği ile hazırladıkları çapraz bağlı 2-hidroksi etilmetakrilad/akrilamid (HEMA/AAm) ko-polimerlerini maya hücrelerinin (*saccharomyces cerevisiae*) şişme difüzyon, immobilizasyon deneyleri ve etil alkol üretiminde kullandılar. 3 kGy de radyasyona maruz bırakılan HEMA/AAm çapraz bağlı polimerlerin suda ve hücrelerin besleyici ortamda ve difüzyon çalışmalarında kullanıldı. Çapraz bağlı polimerlerin /penetrant sistemlerinin denge şişmesi, maksimum şişme, başlangıç şişme hızı, difüzyon katsayısı, ağ sabiti parametreleri hesaplayıp ve değerlendirmişlerdir. Çapraz bağlı polimerlerin /su sisteminin tüm parametreleri AAm'nin eklenmesi ile HEMA şişmesinin arttığı ve çapraz bağlı polimerlerin AAm'nin artırılması ile etil alkol üretiminde arttığını gözlemlemişlerdir. (Öztop ve Ark., 2001).

E.Karadağ ve arkadaşları krotonik asit (CA) gibi hidrofilik komonomer eklenmesi ile akrilamidin (AAm) şişme kapasitesini nasıl değiştirildiği araştırdılar. Süper şişen poli (akrilamide) krotonik asit, poli (AAm-CO-CA) çapraz bağlı polimerlerin AAm ile CA'nın sulu çözeltisindeki serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanan 4 değişik CA bileşimli etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ve N,N-metilen bisakrilamid (NMBA) gibi multifonksiyel bir çapraz bağlayıcının belirli bir konsantrasyonu kullanılmış. Şişme çalışmalarlarıyla denge şişmesi, başlangıç şişme hızı, şişme hız sabiti, teorik denge şişmesi gibi bazı şişme kinetik parametreleri ve şişme katsayısı, şişme sabiti ve difüzyon katsayısı gibi difüzyon parametreleri belirlenmiş. Dinamik şişme testleri sonucunda şişme özellikleri üzerine CA'nın relatif etkisi incelendi. CA'nın değeri artırıldığında çapraz bağlı polimerlerin denge

şişmelerinde daha yüksek olduğunu gözlemlemişler. Poli (AAM-CO-CA) çapraz bağlı polimerlerin suda %1729-2577 aralığında şişerken poli (AAM-co-CA) poli (AAM-CO-CA) hidrojenlerinin şişme katsayıları 0,58-0,69 olarak hesaplandı. Ayrıca hidrojenlerin su alma davranışları non-Fickian tip difüzyona uymaktaydı. (E. Karadağ ve Ark., 2004).

E.Karadağ ve arkadaşları başka bir çalışmada sulu üre çözeltilerindeki akrilamid ile maleikasitin gama radyasyonlu çapraz bağlanmasıyla sentezledikleri akrilamid-maleikosit (CAMA) hidrojenlerinin şişme davranışlarını incelediler. Değişik miktarlarda maleik asit içeren CAMA çapraz bağlı polimerlerin radyasyon tekniğiyle çubuk halinde elde etmişler. Çapraz Bağlı Polimerlerin sulu ortamda oldukça büyük bir şişme gösterdiği ve şişme davranışı çapraz bağlı polimerlerin kimyasal bileşimine ve radyasyon dozuna oldukça bağımlı olduğu yorumunu yapmışlar. CAMA çapraz bağlı polimerlerin şişme yüzde değerleri %935 ile %5212 arasındayken akrilamid çapraz bağlı polimerlerin şişme oranı %669 ile %923 arasında olan sonuç bulmuşlar. Üre çözeltilerinin derişim farkı çapraz bağlı polimerlerin sistemlerinin şişme özelliklerinden etkilenmediğini gözlemlemişlerdir. (E. Karadağ ve Ark., 2004).

Akrilamid (AAM) ve krotonik asitten (CA) oluşan polielektrolit kopolimerik çapraz bağlı polimerlerin üre çözeltilerindeki denge şişme özelliklerini incelemişler. Değişik miktarlarda CA içeren (polilakrilamid-ko-krotonik asit), poli (AAM-ko-CA) çapraz bağlı polimerlerin radyasyon işleminden sonra çubuk şeklinde elde etmişler. Çapraz bağlı polimerlerin sulu (üre/su) ortamında oldukça büyük bir şişme davranışı gösterdiğini ve bu şişme davranışı çapraz bağlı polimerlerin kimyasal bileşimine ve radyasyon dozuna yüksek oranda bağımlı olduğunu belirtmişler. Poli (AAM-ko-CA) çapraz bağlı polimerlerin şişme yüzdeleri %1160 ile 4250 arasındayken AAM çapraz bağlı polimerlerin şişme yüzdeleri %670 ile %900 arasında bulmuşlar. Difüzyon üs değeri (n) 0.51 ile 0.977 arasındadır ve çapraz bağlı polimerlerin üre/su difüzyonu olan non-Fickian karakterdedir. Denge şişme parametreleri, maksimum şişme, ilk şişme oranı, difüzyon katsayısı, ağ sabiti ve çapraz bağlı polimerlerin difüzyon katsayısı hesaplanıp ve değerlendirilmiş. (E. Karadağ ve Ark., 2005).

Çeşitli çapraz bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan Akrilamid\Sodyum akrilit (AAm\SA) kopolimerleri, şişme, difüzyon, maya hücrelerin immobilizasyonu\saccharomyces cerevisiae ve etil alkol üretiminde kullanılmış. AAm\SA çapraz bağlı polimerlerin şişme ve hücrelerin beslenmesindeki difüzyon çalışmaları için kullanılmış. Denge şişme parametreleri, maksimum şişme, ilk şişme oranı, difüzyon katsayısı, ağ sabiti ve çapraz bağlı polimerlerin difüzyon katsayısı\penetrant sistemleri hesaplandı ve değerlendirildi. Maya hücreler multiplikasyon boyunca absorpsiyon metodu ile çapraz bağlı polimerlerin üzerinde sabit bırakıldı ve Çapraz Bağlı Polimerlerin etil alkol üretimi araştırıldı. İmmobilizasyon için en iyi sistem çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid içeren AAm\SA Çapraz Bağlı Polimerlerin olarak bulunmaktadır.(Öztop ve Ark., 2002).

D.Şolpan ve arkadaşları yaptığı çalışmada, akrilik asidin farklı miktarlarını içeren Akrilamid (AAm)\Akrilik Asid (AAc) monomer karıştırıcılar x-radyasyonları ile çapraz bağlı polimerlerin ışık saçtığı ve 8.0 kGy ile ışık saçan ve %15, %20, %30 AAm içeren Akrilamid\Akrilik Asid (AAm\AAc) monomer karıştırıcılar, menekşe metilin sistemlerinin denge üre/su içeriği 0.870 ile 0.977 arasında değişim gösterdiğini söylemektedirler.(D.Şolpan ve Ark.,2002).

Adsorpsiyon ısısı (ΔH), serbest enerji adsorpsiyonu (ΔG), entropi adsorpsiyonu (ΔS) hesaplandı. Bu sonuçlar Poli (AAm-CO-AAc) hidrojellerin, atık sudan organik kirleticilerin davranışları ve boyaları gibi su kirleticileri için kullanılabilir olduğu göstermektedir.(Saraydın ve Ark., 2001).

Glutaraldehid önceden işlenmiş çapraz bağlı kitosan boncuklar Cu(II) adsorpsiyon (Cu-Ch)için kullanıldı. Adsorplanan bakır miktarı atomik adsorpsiyon spektroskopisi kullanılarak belirlendi. Kitosan üzerindeki bakırı adsorpsiyonu 20°C`de adsorpsiyontekniği ile çalışıldı. Adsorpsiyon deneylerinde langmiur (L) türü adsorpsiyon, giles sınıflandırma sistemi ile ilgili olarak bulundu. İlk bağlayıcı (K_i) sabiti, denge sabiti (K), tabaka sabiti (n), site-size (u), maksimum ayrımsal kullanım

süresi (Φ) ve kitosan/ bakır sistemi için serbest enerji adsorpsiyonu, Langmiur linerazisasyon metodu ile hesaplama yapmışlar.

Glutaraldehid önceden işlenmiş çapraz bağlı kitosan boncuklar (bakırlı ve bakırsız), (CAT) immobilizasyon çözücüsü içinde kullanıldı. Sıcaklık aktivitesi, kavis, termal sabitlik, işlevsel sabitlik ve depolama sabiti gibi immobilize çözücünün çeşitli karakterleri değerlendirildi. (Akkuş ve Ark., 2008).

Güven ve arkadaşları diprotik asit grupları içeren çapraz bağlı polimerlerin sentez, karakterizasyon ve kullanımı üzerine yapılan son teorik ve deneysel çalışmalar yeniden gözden geçirilmiştir. Poli (akrilamid) ve poli (n-vinil 2-pyrrolidene) gibi iyonik olmayan hidrojellerin ana zincirde rastgele diprotik asit grupları taşıyan vinil monomerlerin birleşiminde uyumlu davranış elde ettiğini görmüşlerdir. Bu çapraz bağlı polimerlerin şişme davranışının son zamanlarda türetilmiş teorik davranışlar tarafından çeşitli çözelti koşulları altında tahmin edilebilir güvenilirlikte olduğu söylemişlerdir. Bu çapraz bağlı polimerlerin; biyomoleküllerin, boyaların ve sulu ortamlardaki metal iyonları adsorpsiyonu ve ayrıştırılmasında kullanımı örnekleri ve ilaçları serbest bırakabilme yetisi, çevre pH'ına adım adım örnektir. (Güven ve Ark., 1999).

Xiang ve arkadaşları apraz bağlı polimerlerin esaslı bir polisakkarid modifiye dekstronun foto çapraz bağlama ile hazırlamışlar. Dekstran ilk olarak bromoasetilbromid ile bromoasetilaldehiti ve akabinde bir vinil grubu bağlayıcısı için sodyum akrilit ile tepkimeye sokmuşlar. Akrilit dekstron daha sonra foto çapraz bağlama için bir uzun dalga boyu lambası UV ile ışınlanmış. Reaksiyon ürünleri (bromoasetil dekstran ve akrilid dekstran ve çapraz bağlı polimerlerin) FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR element analizleri ile karakterize edildi. Hazırlanan dekstran çapraz bağlı polimerlerin farklı pH da şişme durumun geniş bir alanını gösterdiğini ve bromoasetil dekstranlar içinde substitüsyon derecesine bağlı olduğu yorumunu yapmışlardır. (Yuanqing Xiang and Dajun Chen., 2007).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balon, erlen, pyrex tüpü, schlenk tüpü, pastör pipeti, baget, nuçe krozesi, nuçe erleni, beherler, pipetler geri soğutucular.
- 1 ile 2 ml arasında cam pipet.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arası gösteren dijital termometre.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar, puar.
- Tartım için Sertorius CP 224S model hassas terazi .
- Isıtma için: manyetik ısıtıcılar ve yağ banyosu.
- Desikatör

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- **3-sikloheksan-1-metanol:** Monomer sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Aldrich firmasından temin edildi.
- **Antirasen:** Monomer sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- **Sodyumbikarbonat (NaHCO₃):** Merck firmasından temin edildi.
- **3, 4-Epoksisiklohekzil-3, 4-epoksisiklohekzen karboksilat (EEC):** Fotobaşlatıcı olarak kullanıldı. Ciba firmasından temin edildi.
- **2,2- dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMPA) (Irgacure 651):** Fotobaşlatıcı olarak kullanıldı. Ciba firmasından temin edildi.
- **Diklorometan (CH₂Cl₂):** Çözücü olarak kullanıldı. Labscan Ciba firmasından temin edildi.
- **H₂SO₄:** Kurutucu olarak kullanıldı. Aldrich firmasından temin edildi.
- **NaOH:** Kurutucu olarak kullanıldı. Aldrich firmasından temin edildi.
- **CaCl₂:** Kurutucu olarak kullanıldı. Aldrich firmasından temin edildi.
- **2-etil-heksanat:** Sigma firmasından temin edildi.

- **Sitiren (St):** Aldrich firmasından temin edildi.
- **Siklohekzen oksit (CHO):** Aldrich firmasından temin edildi. Kullanılmadan önce vakum altında kalsiyum hidridi (CaH_2) ile distile edildi.
- **Difenilodonyum heksaflorofosfat ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$):** Foto başlatıcı olarak kullanıldı.
- **Dimetil sulfoksit (DMSO):** Çözücü olarak kullanıldı. Aldrich firmasından temin edildi.
- **Procion Blue HERD (C. I. Reactive Blue 160):** Boyarmadde olarak kullanıldı.

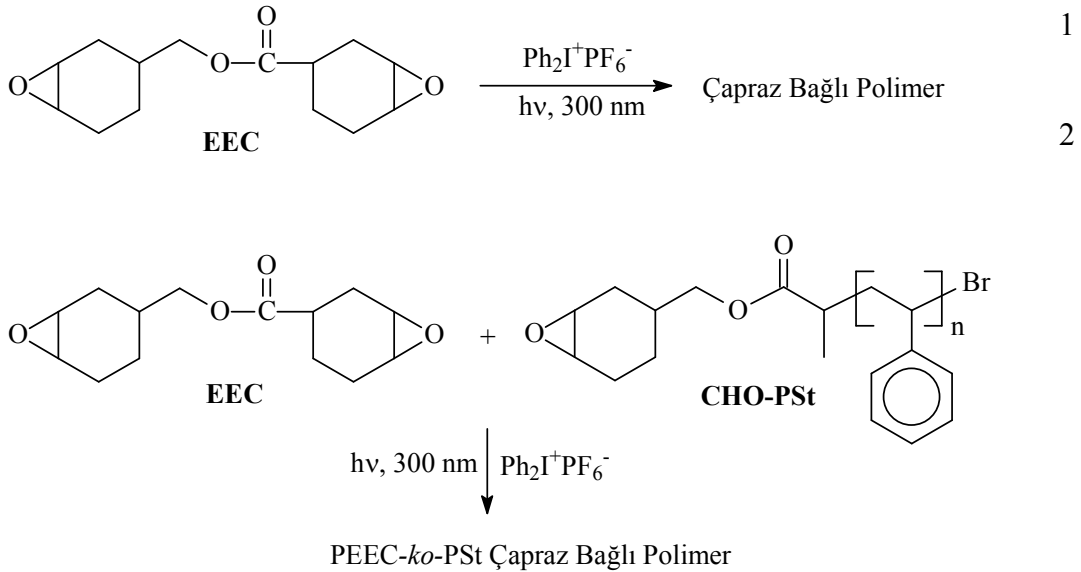
3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **Çalkalayıcı:**
- **FT-IR:** IR ölçümleri için Perkin Elmer FT/IR spektrofotometresi kullanıldı.
- **UV:** Shimadzu 1601 PC UV-Visible Spektrofotometresi

3.2. Yöntem ve sentez

3.2.1. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin sentezi

3,4-epoksisikloheksil-3, 4-epoksisiklohekzen karboksilat (EEC) (0.30 g, 2.60 mmol), $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ fotobaşlatıcısı kullanılarak 300 nm de reaksiyona sokularak PEEC çapraz bağlı polimer elde edildi. EEC, $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ fotobaşlatıcısı kullanılarak 300 nm de reaksiyona sokularak PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimer elde edildi. Polimer 3 boyunca vakum altında bekletildi. Verim: 5.83 g, 100%, M_n GPC _ 1800, M_w/M_n _ 1.17.



Şekil 3.1. (1) PEEC (2) PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin sentezi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

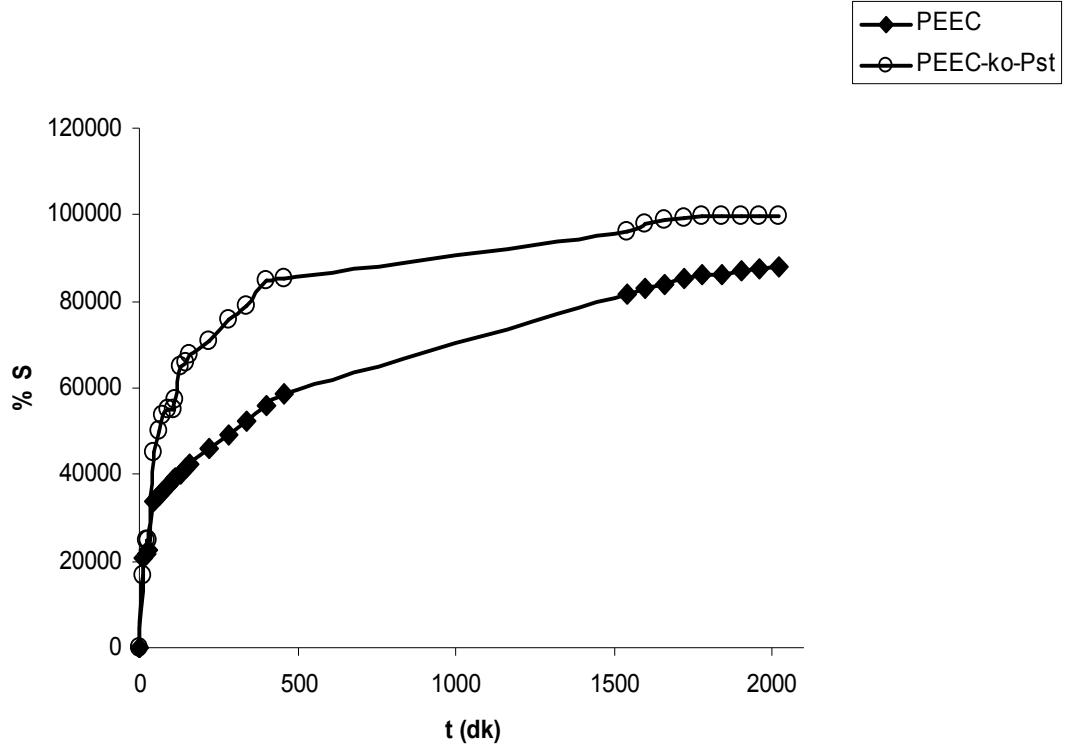
4.1. Polimer Örneklerinin Hazırlanması

4.1.1. Şişme Karakterizasyonu

PEEC ve PEEC-ko-Pst çapraz bağlı polimerlerin şişme davranışını ve difüzyon özelliklerinin incelenmesi için polimer örneklerine sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Ölçümlerin sağlıklı alınabilmesi için duyarlı tartım yapan terazi kullanılmıştır. Kuru çapraz bağlı polimer örneklerin çözücüye konulma anı “0” olarak alınmış ve belirli süre aralıklarında banyodan alınan örneklerin yüzeyindeki çözücü kurulandıktan sonra tartımları alınmıştır.

4.1.2. Denge şişme değerleri

Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen veriler yardımıyla % S – t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. PEEC ve PEEC-ko-Pst çapraz bağlı polimere ait şişme izotermi Şekil 4.1- Şekil 4.2’de sunulmuştur. Bu izotermi incelendiğinde, PEEC ve PEEC-ko-Pst örneklerin Eşitlik 1 yardımı ile hesaplanan yüzde şişme değerlerinin bir süre sonra dengeye gelerek sabit bir denge değerine ulaştığı gözlenmektedir. Bu sabit değer, denge yüzde değeri, % Sd olarak adlandırılmıştır. Şekil 4.1 - Şekil 4.2 incelenerek şişme izoterminden okunan denge yüzde şişme değerleri PEEC ve PEEC-ko-Pst için sırasıyla % 87800 ve % 99900 olarak bulunmuştur. % Sd değerlerindeki artışın nedeni; yapıya Pst’nin girmesiyle çapraz bağ sayısının artması ve yapıya ilave dallanmış grup eklenmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. PEEC ve PEEC-ko-Pst çapraz bağlı polimerlerin şişme izotermeleri.

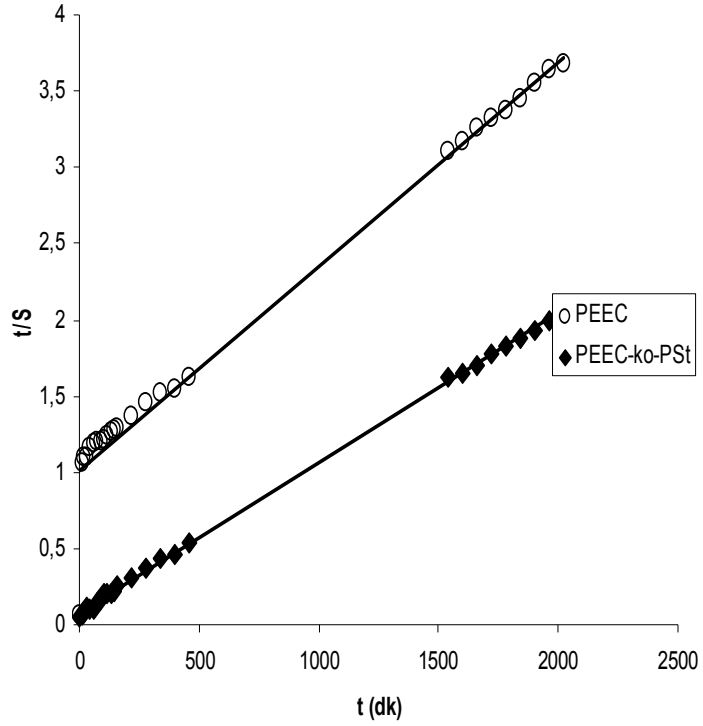
4.1.3. Dengede DMSO içeriği

Çapraz bağlı polimerler çözücü ortamına bırakıldıktan belirli bir süre sonra, çözücünün yapıya girme ve yapıdan salınma hızları eşit hale gelir ve dengeye ulaşır. Bu noktada polimerler en büyük şişme değerine sahiptir. Denge sıvı içeriği (denge çözücü içeriği, DSI) bu durumdaki kserojel için hesaplanan oldukça önemli bir parametredir. Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanan DSI değerleri PEEC ve PEEC-ko-Pst için sırasıyla 0,878 ve 0,999 çıkmıştır. Her iki polimerler için DSI değerlerinin büyük olması, adsorplayıcı olarak kullanılabilceği göstermektedir.

4.1.4. Şişme kinetiği

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır. Eşitlik 3'de verilen bağıntı değerlendirilerek elde edilen Eşitlik 4 kullanılarak şişme kinetiğinin matematiksel analizi yapılabilir. Bu bağıntı ile bulunan sonuçlar değerlendirilerek çapraz bağlı PEEC ve PEEC-ko-Pst şişme

karakterizasyonunun temelleri daha iyi ortaya konulabilir. Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin DMSO'daki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti, k_s , başlangıç şişme hızı, r ve teorik denge şişme değeri, S_{max} Eşitlik 4 yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 4.2'de sunulan $t/S - t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır.



Şekil 4.2. PEEC ve PEEC-ko-Pst çapraz bağlı polimerlerin şişme izotermleri.

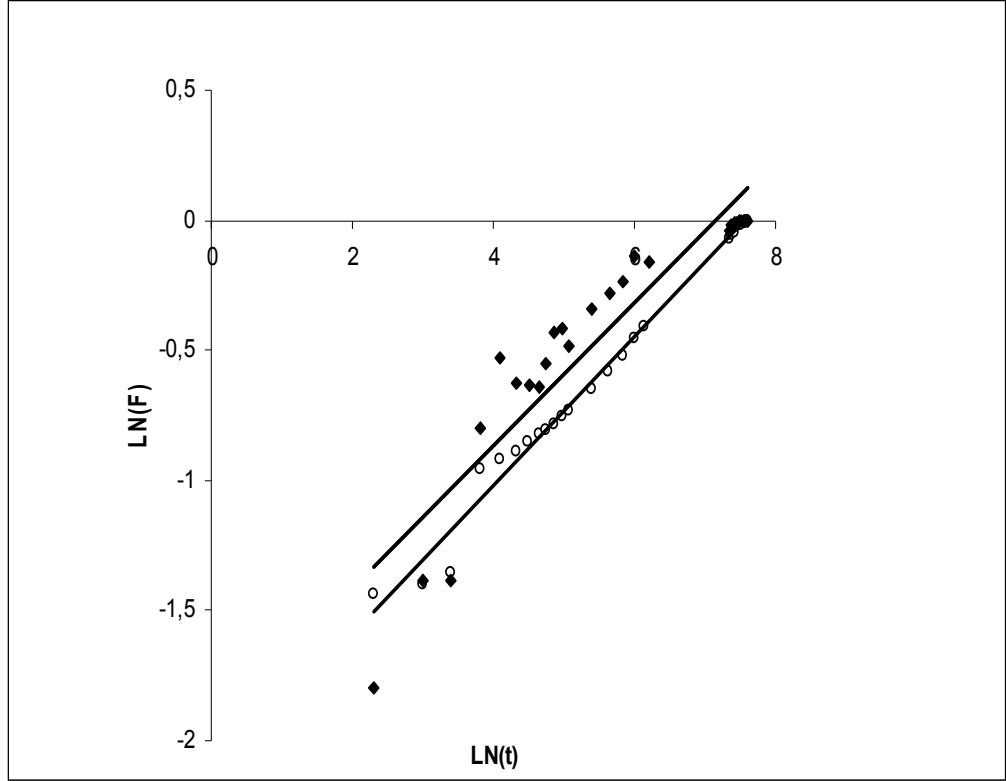
Çizelge 4.1. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerinde şişme kinetiği ile ilgili parametreler.

	Baslangıç şişme hızı, r (dS/dt) ₀ ; $g_{DMSO} / g_{jel} dk$	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$, g_{DMSO} / g_{jel} dk	Teorik denge (yüzde) şişme, S_{max} , $g_{DMSO} /$ g_{jel}
PEEC-ko-Pst	0,08	1,33	999
PEEC	1,01	1,42	833

Çizelge 4.1. incelendiğinde en belirgin özellik, S_{max} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin PEEC-ko-PSt şişme testleri sonunda % 999 şişme gösterirken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değer, % 999 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru yapıldığının bir göstergesi olabilir.

4.1.5. Çözücü difüzyonu

Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Peppas and Franson, 1983; Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 5'te sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Bu amaçla PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin çözücü difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 5'te verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.3'te sunulan grafiklerin çizilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli, n ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti, k değerleri hesaplanarak Çizelge 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.3. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi.

Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,29 ile 0,27

arasında bulunmuştur. Bu değerler 0,5 - 1 aralığındadır. Bu durumda PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerinin difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal)

difüzyon sınıfına girmektedir. Polimerlerin şişme karakterizasyonları yapılırken hesaplanması gereken önemli parametrelerden birisi k sabitidir. k ve n sayıları hesaplanırken Eşitlik 10 kullanılır. Eşitlik 10'nun logaritmik formunun grafikleri daha önce Şekil 4.3'te verilmiştir. Çizilen bu grafiklerden elde edilen doğruların eğimi, n , kesimi, k sayıları Çizelge 4.2'de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri

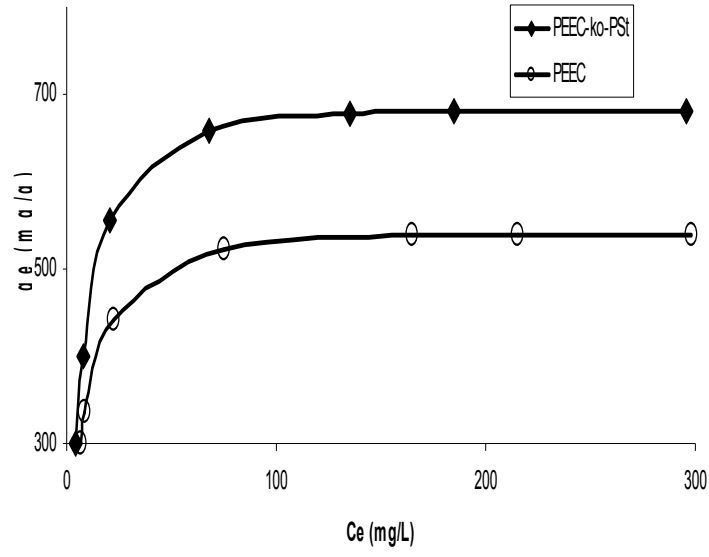
	Difüzyon üsteli, n	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$
PEEC- <i>ko</i> - Pst	0,29	1,40
PEEC	0,27	1,15

4.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

PEEC ve PEEC-*ko*-PSt çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyon çalışmalarından sonra, boyarmaddenin çözücü ortamından uzaklaştırılıp çapraz bağlı polimerlere adsorpsiyonu araştırılmıştır. Çalışmada; çevrede kirletici olabilecek, ilerde biyokimyasal sensör olarak da kullanılabilir ve deneysel olarak kolay izlenebilecek model yapılar üzerinde durulmuştur.

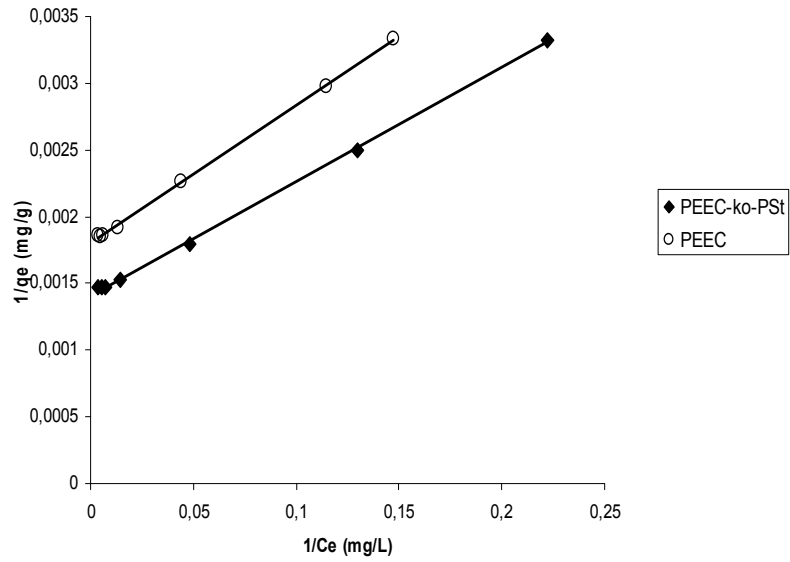
4.2.1. Boyarmadde adsorpsiyonu

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

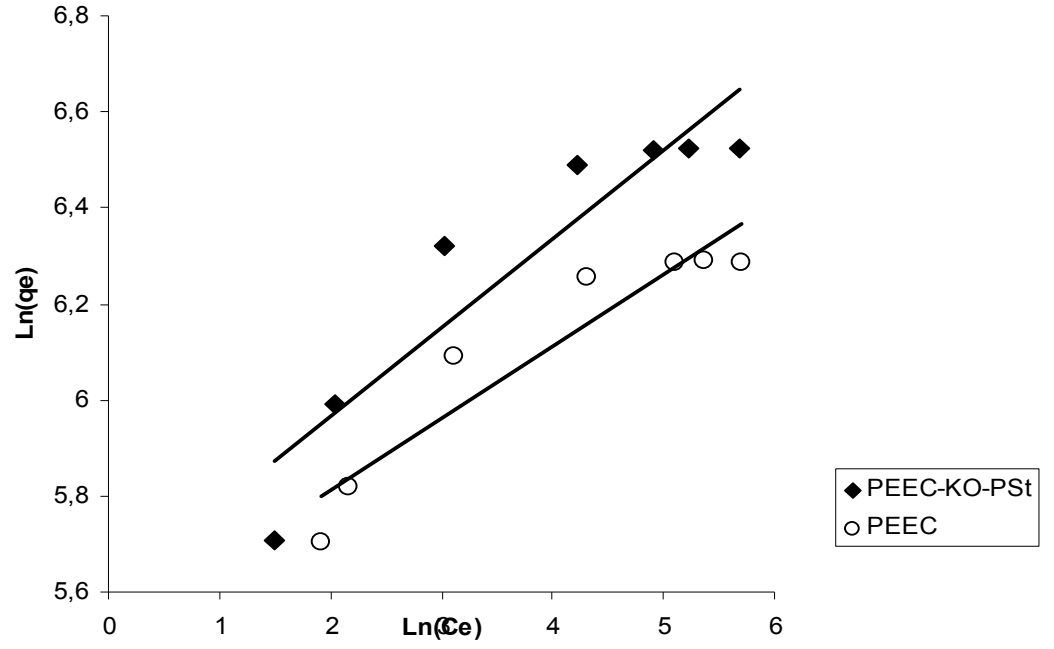


Şekil.4.4. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin adsorpsiyon izotermi

4.2.2. Boyarmadde adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.5. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin adsorpsiyon izoterm değişimi



Şekil 4.6. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin adsorpsiyon lineer değişimi

Çizelge 4.3. PEEC ve PEEC-ko-PSt çapraz bağlı polimerlerin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri		
	q_m (mg/g)	K (L/g) $\times 10^5$	R^2	K_F (mg/g)(L/g) n	n	R^2
PEEC	556	1,82	0,994	5,5	6,7	0,8963
PEEC-ko-PSt	714	1,12	0,993	5,6	5,4	0,8646

4.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Çizelge 4.4 PEEC ve PEEC-*ko*-PSt çapraz bağlı polimerlerin farklı boya konsantrasyonlarında yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece hız sabitleri

	Yalancı birinci dereceden hız sabitleri			Yalancı ikinci dereceden hız sabitleri		
	K_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)	R^2	$K_2(\text{mg/g})(\text{L/g})^n \times 10^{-4}$	Q_e	R^2
PEEC	0,130	147	0,998	9,2	85,47	0,9724
PEEC- <i>ko</i> -PSt	0,137	74	0,998	160,6	357	0,9805

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada; 3,4-epoksisikloheksil-3,4-epoksisikloheksen karboksilat (EEC) ile $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ fotobaşlatıcısı 300 nm de reaksiyona sokularak PEEC “yeni” çapraz bağlı polimer fotobaşlatıcı katyonik (ko)polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir.

Hazırlanan tüm çapraz bağlı polimerik ve kopolimerik sistemler dimetil sulfoksit (DMSO) şişme özelliği gösterdikleri için jel olarak adlandırılmışlardır.

Kimyasal çapraz bağlı PEEC polimeri ve PEEC-*ko*-PSt kopolimerlerine uygulanan dinamik şişme testleri sonucu PEEC çapraz bağlı polimerlerinde yüzde şişme değeri % 878 iken, PSt'nin yapıya eklenmesi ile PEEC-*ko*-PSt kopolimerlerinde yüzde şişme değerinin % 999'a ulaştığı izlenmiştir.

Şişme kinetiği ile ilgili çalışmalarda tüm sistemlerde olmak üzere, PEEC ve PEEC-*ko*-PSt jelinin sırasıyla; başlangıç şişme hızınının $0,08-1,01 \text{ g}_{\text{DMSO}} / \text{g}_{\text{jel}} \text{ dak}$, şişme hız sabitlerinin $1,33- 1,42 \times 10^{-6} \text{ g}_{\text{jel}} / \text{g}_{\text{DMSO}}$ dak ve teorik denge (yüzde) şişme değerinin de % 833-999 $\text{g}_{\text{DMSO}} / \text{g}_{\text{jel}}$ arasında değiştiği izlenmiştir. Başlangıç şişme hızları, yapıya Pst'nin girmesi ile bir miktar artış göstermiştir. Yani daha hızlı bir şişme söz konusudur. Bu da beklenen bir sonuçtur. Şişme hız sabitlerinde, PEEC-*ko*-PSt'de azalma izlenmektedir. Burada başlangıç şişme hızı ile ters orantılı bir davranış söz konusudur. Teorik denge (yüzde) şişme değerleri, dinamik şişme denemeleri sonucu doğrudan hesaplanan denge yüzde şişme değerleri ile uyum içerisindedir.

Kimyasal çapraz bağlı PEEC-*ko*-PSt ve PEEC polimerlerine, DMSO difüzyonun karakterini araştırmak açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli değeri $0,29-0,27$ olarak değişmektedir. Bu sonuç ile DMSO kimyasal çapraz bağlı polimer ve kopolimere difüzyonunun Fickian türde olduğu söylenebilir.

Çapraz bağlı polimerik sistemlerde DMSO difüzyonu açısından incelenecek bir diğer parametre olan difüzyon katsayısının, PSt varlığı ile uyumlu bir gidiş gösterdiği söylenebilir. PSt varlığı ile difüzyon katsayılarında bir artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak PSt içeriğinden dolayı polimerik yapıya difüzlenen DMSO miktarındaki artış verilebilir.

Yine çalışmada elde edilen çapraz bağlı polimerik sistemlere dinamik şişme testleri uygulanmış, şişme ve DMSO difüzyonu ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanarak şişme karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır. Ve bu polimerin, dimetil sulfoksit (DMSO) çözücüsünde çözünmüş ticari bir boyarmadde olan Procion Blue HERD (C.I. Reactive Blue 160)'nin adsorplanabilme yeteneğini arttırabilmek amacıyla, “yeni” kimyasal çapraz bağlı, polisitireni (PEEC-*ko*-PSt) kopolimerleri sentezlenmiştir.

Bu çalışmada hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonlarını yapabilmek ¹H-NMR spektrumları alınarak yapısal analizleri yapılmıştır.

Çapraz bağlı polimerlere ait jeller DMSO'da hazırlanmış ve şişme davranışı incelenerek denge şişme oranları hesaplanmış ve PSt kopolimerine (PEEC-*ko*-PSt) ait jelde şişme oranında da artış gözlenmiştir.

PEEC jelinin boyarmadde adsorpsiyon kapasiteleri üzerine PSt etkisi araştırılmış ve PEEC-*ko*-PSt jelinin PEEC jeline oranla daha yüksek adsorpsiyon yaptığı görülmüştür.

PEEC ve PEEC-*ko*-PSt jellerin adsorpsiyon deneyleri 0,1 g kuru jelde yapılmıştır. Jellerin bütün kompozisyonları için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon eşitlikleri kullanılarak bağlanma eğilimleri hesaplanmıştır. Her iki eşitlik içinde PEEC-*ko*-PSt daha yüksek adsorpsiyon yapma yeteneğine sahip oldukları söylenebilir.

Yüksek oranda DMSO çözücüsü ve boyarmadde tutma yeteneği ile, PEEC ve PEEC-*ko*-PSt polimerleri çevrede belirlenen sistemlerden bazı kimyasal türlerin, ağır metal iyonlarını, bazı endüstriyel atık sularda bulunabilecek toksik türler ve deterjanlar gibi organik moleküler büyüklükleri vb kirleticileri üzerlerine soğurarak değişik ortamlardan uzaklaştırabilecekleri ve tarımda gübre ve tarımsal savaşım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanılacakları ileri sürülebilir.

KAYNAKÇA

- ALLEN, N. S., and RABEK, J. F., 1985. *New Trends in the Photochemistry of Polymers*, Elsevier Applied Science Publishers, London. 582p.
- AYMAN, M., ATTA and K.F. ARNDT., “New crosslinkers to synthesize pH and temperature-sensitive ionic hydrogels” , *Macromolecules*, 14: 671- 674 (1994).
- BASAN, S., “Polimer kimyası” , Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas,28-36 (2001).
- BÖTTCHER, A., HASEBE, K., HIZAL, G., YAĞCI, Y., STELLBERG, P., and SCHNABEL, W., 1991. Initiation of Cationic Polymerization Via Oxidation of Free Radicals Using Pyridinium Salts. *Polymer*, 32(12): 2289-2293
- BULUT, M., “Makrogözenekli poli(akril amit) hidrojellerinin hazırlanması ve farklı ortamlardaki şişme davranışlarının incelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-14, 16-19 (2005).
- BRAZEL, C.S., PEPPAS, N.A.,“Modeling of drug release from swellable polymers”, *Eur. J. Pharm. Biopharm*, 49:47-58 (2000).
- COWAN, D. O., and DRISKO, R. L., 1976. *Elements of Organic Photochemistry* Plenum Press, New York and London. 562p.
- DURAN, S., Şolpan, D., Güven, O., “Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes” , A Thesis of Master of Science, The Institute for Graduated Studies in Pure and Applied Sciences of Hacettepe University, Ankara, 6-8 (2000)
- DURAN, S., Şolpan, D., Güven, O., “Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes” , *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Research B*, 151: 196–199 (1999).
- EKİNCİ, S., Y. ISIKVER, N. SAHİNLER and D. SARAYDIN, 2003. Adsorption of some textile dyes onto crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone). *Adsorption, Science and Technology*, 21(7): 651-659.

- ENDE, M.T. and N.A. PEPPAS, 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.
- ESPANTALEON, A. G., J. A. NIETO, M. FERMANDEZ and A. MARSAL, 2003. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science*, 24: 105-110
- EVMENENKO, G., V. ALEXEV, T. BUDTOVA, A. BUYANOV and S. FRENKEL, 1999. Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels. *Polymer*, 40: 2975-2979.
- FLORY, P. J., 1953. *Principles of Polymer Chemistry*. George Banta Compant Inc., Menasha, Wisconsin.
- GREGG, S. J. and K. S. W. SING, 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press Inc., London.
- GILES, C. H., A. P. D'SILVA and I.A. EASTON, 1974b. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3): 766-778.
- HIZAL, G., YAĞCI, Y., and SCHNABEL, W., 1994. Charge Transfer Complexes of Pyridinium Ions and Methyl and Methoxy-Substituted Benzenes as Photoinitiators For The Cationic Polymerization of Cyclohexene Oxide and Related Compounds. *Polymer*, 35(11), 2428-2431.
- HOFFMAN, A. S.: "Hydrogels for biomedical applications", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54 (1), (2002), 3-12.
- KARADAG, E., D. SARAYDIN and O. GÜVEN, 1996. Interaction of some cationic dyes with acrylamide/itaconic acid hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 61: 2367-2372.
- KOST, J. And R.LANGER, 1987. Equilibrium swollen hydrogels in controlled release applications. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, 3:95-108.
- MANJU, G. N., K. ANOOP KRISHNAN, V. B. VINOD and T. S. ANIRUDHAN, 2002. An investigation into the sorption of heavy metal from wastewaters by

- polyacrylamide-grafted iron(III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, B91: 221-238.
- MARK, J. E.; ERMAN, B.: “Rubberlike Elasticity a Molecular Primer”, John Wiley and Sons-Interscience, New York, (1988).
- MATYJASZEWSKI, K., and XIA, J., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.*, 101: 2921-2930.
- MATYJASZEWSKI, K., SHIPP, A. D. and WANG, J., 1998. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 31: 8005-8011.
- MCQUARRIE, D. A. and J. D. SIMON, 1997. *Physical Chemistry, A Molecular Approach*. Edward Brothers Inc., United States of America.
- MOLYNEUX, P. and S. VEKAVAKAYANONDHA, 1986. The interaction of aromatic compounds with poly(vinylpyrrolidone) in aqueous solution. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans, L82*, 291-317.
- PARK, K., Superporous hydrogels for pharmaceutical and other applications (2000). *Drug Delivery Technology [Electronic Journal]* Erişim: [Drug Delivery Technology – kinam park.html] 16.01.2000
- PEPPAS AND MIKOS, 1986; Kulicke and Nottelmann, 1989; Kim et al., 1992; Saraydin et al., 2004.
- PEPPAS, N. A. and A. G. MIKOS, 1986. Preparation methods and structure of hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Peppas NA (editor), vol:1, Fundamentals, CRC Press, Florida.
- PEPPAS, N.A., KHARE, A.R., “Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11:1-35 (1993).
- PEPPAS, N.A., PEPPAS, L.B., “Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods”, *Journal of Food Engineering*, 22:189-210 (1994).
- RABEK, J. F., 1980. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- RABEK, J.F., 1980. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. John Wiley & Sons ., New York.

- RIFI, E. H., F.RASTEGAR AND P.BRUNETTE, 1995.Uptake of cesium, strontium and europium by a poly (sodium acrylate-acrylic acid) hydrogel.Talanta, 42: 811-816
- SCHWARTE, L. M. and N. A. PEPPAS, 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties.Polymer, 39: 6057-6066.
- SEJDIĆ, J.T. and A. J. EASTEAL, 2000. Equilibrium swelling of poly (AAM-ca-AMPS) gels in surfactant solutions.Polymer, 41: 7451-7458
- SORENSEN, W.R., F. SWEENEY, and T. W. CAMPBELL, 2001.Preparative Methods of Polymer Chemistry. John Wiley & Sons Inc., US.
- SWALL, C.J., C. O. TOO and G. G. WALLACE, 1996. Responsive conducting polymer-hydrogel composites.Polymer Gels and Networks, 5: 251-265
- TANAKA, T., (1992), "Phase Transitions of Gels", 1-21, "Polyelectrolyte Gels", ACS Symposium Series 480.
- TANAKA, T., "Phase transition in polymer gels" , Sci. Am., 7: 110-112 (1985).
- KIM, J.J., LEE, M.Y., KIM, S.X., "Preparation and characterization of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)/poly(ethylenoxide) semi interpenetrating polymer networks" , J. Appl. Polym. Sci., 90: 3032- 3036 (2003).
- YAGCI, Y., KORNOWSKI, A., and SCHNABEL W., 1992. N- Alkoxy Pyridinium and N-Alkoxy Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Polymerization, J. Polym. Sci., Polym. Chem: Ed., 30: 45-50.
- YAGCI, Y., and MISHRA, M.K., 1994. In Macromolecular Design: Concept and Practise, edited by Mishra, M. K., (Polymer Frontiers Int., Inc., New York,) Chap. 10.
- YAGCI, Y., and SCHNABEL W., 1992. Flash Photolysis Experiments with Pyridinium Salts Regarding the Initiation of Cationic Polymerization, Macromol. Reports, A 30: 175-180.
- YAO, K. J. and W. J. ZHOU, 1994.Synthesis and water absorbency of the copolymer of acrylamide with anionic monomers.Journal of Applied Polymer Science, 53: 1533-1538.

- ZHANG, X.Z., YANG, Y.Y., CHUNG, T.S., MA, K.X., "Preparation and characterization of response macroporous poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogels", *Langmuir*, 17: 6094-6099, (2001).
- WANG, J. S., and MATYJASZEWSKI, K., 1995. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in The Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:5614-5619.

ÖZ GEÇMİŞ

1980 yılında Diyarbakır'ın Çınar ilçesinde doğdu.. İlk, orta ve lise öğrenimini Diyarbakır'da tamamladıktan sonra 2001 yılında Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2005 yılında bölümünden mezun oldu. 2008 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı.

ÖZET

Aşırışişebilen (PEEC)/(PEEC-co-PSt) jelleri difeniliodonium tuzu kullanılarak fotobaşlatıcı katyonik (ko)polimerizasyon yöntemiyle sentezlendi. Dimetil sulfoksit (DMSO)'da, PEEC ve PEEC-*ko*-PSt jel sistemleri için şişme yüzdesi, şişme denge, şişme başlangıç hızı, şişme hız sabiti ve difüzyon sabitleri hesaplandı. PEEC ve PEEC-*ko*-PSt jelleri DMSO'da %878–999 aralığında şişme göstermektedir. of DMSO'nun jellere difüzyonu Fickian tipine uymaktadır. PEEC ve PEEC-*ko*-PSt üzerine C. I. Reactive Blue 160 reaktif boyarmaddesinin DMSO çözücüsü içindeki adsorpsiyonu incelendi. PEEC ve PEEC-*ko*-PSt jellerindeki tutunma 25 °C'de çalışıldı. Reaktif boyanın PEEC ve PEEC-*ko*-PSt üzerindeki denge adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich modelleri ile açıklandı. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) PEEC için 556 mg/g ve PEEC-*ko*-PSt için 714 mg/g olarak bulundu.

SUMMARY

Superswelling (PEEC)/(PEEC-co-PSt) hydrogels were prepared by photoinitiated cationic (co)polymerization using diphenyliodonium salt. The percent swelling, equilibrium swelling, initial rate of swelling, swelling rate of constant and diffusion constant values were evaluated for PEEC and PEEC-co-PSt gel systems at DMSO. PEEC and PEEC-co-PSt gels were swollen in the range 878–999% in DMSO. Diffusion of DMSO into gels has been found to be of the Fickian type. The adsorption of C. I. Reaktive Blue 160 dye onto PEEC and PEEC-co-PSt in (DMSO) Dimethylsulfoksit solution was investigated. The uptake of the PEEC and PEEC-co-PSt gels are studied at 25 °C. The equilibrium adsorption datas of reactive dye on PEEC and PEEC-co-PSt were analyzed by Langmuir and Freundlich models. The maximum adsorption capacity (q_m) has been found to be 556 mg/g for PEEC and 714 mg/g for PEEC-co-PSt gels.