



SODYUM AKRİLAT ESASLI HİDROJEL VE KRİYOJELLERİN ŞİŞME, ADSORPSİYON VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

INVESTIGATION OF SWELLING, ADSORPTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF SODIUM ACRYLATE BASED HYDROGEL AND CRYOGELS

Ayça BAL^{1*}, Bengi ÖZKAHRAMAN², Mehmet Koray GÖK¹, Işıl ACAR¹

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
aycabal@gmail.com, mkgok@istanbul.edu.tr, acar@istanbul.edu.tr

²Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Hitit Üniversitesi, Çorum, Türkiye.
bengiozkahraman@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 27.06.2013, Kabul Tarihi/Accepted: 06.01.2014
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2014.08370
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, sodyum akrilat esaslı hidrojel ve kriyojellerin şişme davranışları (şişme kapasitesi, denge şişme değeri ve şişme kinetiği), boyar madde (metilen mavisi) adsorpsiyonu ve mekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kinetik parametreler, doğrusal ve doğrusal olmayan metotlar kullanılarak belirlenmiştir. Buna ek olarak, kriyojel ve hidrojel yapıların yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Analizlerden elde edilen tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojel, Kriyojel, Adsorpsiyon, Sodyum akrilat, Doğrusal ve doğrusal olmayan analiz yöntemleri.

Abstract

In this study, swelling behavior (swelling capacity, equilibrium swelling ratio and swelling kinetics), basic dye (methylene blue) adsorption and mechanical properties of sodium acrylate based hydrogel and cryogels were comparatively investigated. Kinetic parameters were determined using linear and non-linear methods. In addition, the surface morphologies of cryogel and hydrogel structures were characterized using by Scanning Electron Microscopy (SEM). All results obtained from analyses were comparatively evaluated.

Keywords: Hydrogel, Cryogel, Adsorption, Sodium acrylate, Linear and non-linear analysis methods.

1 Giriş

Hidrojeller, çapraz bağlı hidrofilik homopolimerlerin ya da kopolimerlerin su ile şişebilen üç boyutlu ağ yapılı bileşikleridir [1]. Günümüzde, hidrojeller, eczacılık, tıp, veterinerlik, ziraat, biyomühendislik, inşaat ve tekstil sektörlerinde; ilaç salımı, çocuk bezi, moleküler elek, kontak lens, yapay organ, nem tutucu olarak kullanılmaktadır [2].

Hidrojellerin cevap hızını artırmak amacıyla çeşitli teknikler geliştirilmiştir [3]. “Dondurarak kurutma (liofilizasyon)” tekniği bunlardan biri olup, “dondurma” ve “kurutma” olmak üzere iki temel adımdan oluşmaktadır [4]. Dondurarak kurutma yöntemleri ile hazırlanan gözenekli malzemeler, genellikle kriyojel adlandırılır [5]. Kriyojeller, yarı-donmuş sulu ortamda sentezlenen, heterojen açık gözenek yapısına sahip yapılar olup, yüksek mekanik dayanım ve elastikiyet özelliği gösterirler. Bununla birlikte, kriyojellerin geniş gözenekli yapıları sebebiyle adsorpsiyon kapasiteleri düşüktür [5]-[7].

Hidrojeller şişmiş halde iken yumuşak ve kırılğan olduklarından yüksek oranda şişmiş hidrojellerin mekanik dayanımları düşüktür [8]. Kriyojeller ise hidrojelere göre çok daha dayanıklıdır. Kriyojeller, mikro yapılarında herhangi bir çatlak oluşmadan sıkıştırılabilirler. Bu özellik, yüksek oranda çapraz bağlanma ve kalın gözenek duvarlı şebeke yapısından kaynaklanır [9]. Bu sebeple, kriyojel yapısı, hidrojel yapıya kıyasla biçim değiştirmeye karşı daha dirençlidir.

Jellerin mekanik özelliklerini ve mekanik dayanımlarını belirlemek için; “çekme-germe dayanımı” ve “yük altında uzama” gibi çeşitli mekanik testler uygulanmaktadır. Bu testler ile elastik modül, sıkıştırma modülü gibi malzemenin

mekanik dayanımı hakkında fikir veren parametreler belirlenmektedir.

Literatürde, poli(vinil alkol) (PVA) [10]-[12], poli(akrilamid) (PAAm) [3],[13], poli(N-izopropil akrilamid) (PNIPAm) [14], poli(etilen glikol) (PEG) [15], poli(akrilik asit) (PAA) [16] ve kitosan [17] esaslı kriyojeller ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde, PAAm, PNIPAm ve PVA esaslı hidrojellerin ve kriyojellerin çeşitli özelliklerinin birlikte karşılaştırmalı olarak incelendiği çalışmalar da mevcuttur [3],[11],[14]. Ancak, yapılan literatür araştırmasında, bu çalışmada sentezlenen sodyum akrilat (NaAAc) esaslı hidrojel ve kriyojellerin adsorpsiyon, adsorpsiyon, yüzey morfolojisi ve mekanik özelliklerinin karşılaştırmalı olarak birlikte incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

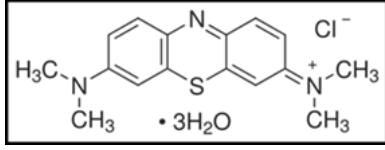
Bu çalışmada, sodyum akrilat esaslı hidrojel ve kriyojellerin şişme davranışları (şişme kapasitesi, denge şişme değeri ve şişme kinetiği), boyar madde (metilen mavisi) adsorpsiyonu ve mekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kinetik parametreler, doğrusal ve doğrusal olmayan analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Buna ek olarak, kriyojel ve hidrojel yapıların yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Analizlerden elde edilen tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

2 Deneysel Yöntem

2.1 Materyaller

Denemelerde kullanılan tüm kimyasal maddeler, sentez saflıkta olup, Merck (Almanya) ürünüdür. Çözeltilerin hazırlanmasında ve tüm denemelerde destile su kullanılmıştır.

Boyar madde olarak kullanılan metilen mavisi de Merck saflığında olup, kimyasal yapısı Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1: Metilen mavisinin kimyasal yapısı.

2.2 Cihazlar

Spektroskopik ölçümlerde, “Optima marka SP-300 model” Görünür Alan Spektrofotometresi kullanılmıştır. Mekanik özelliklerin test edilmesi için, “Zwick Roell” Üniversal Test Cihazı kullanılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) fotoğrafları, “Jeol JSM-5600 model” SEM cihazı kullanılarak alınmıştır.

2.3 Hidrojel ve Kriyojelin Hazırlanması

Jellerin hazırlanması sırasında kullanılan, akrilik asidin sodyum tuzu [sodyum akrilat (NaAAc)], akrilik asit ile sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinin reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir.

Monomer (sodyum akrilat, NaAAc) ve çapraz bağlayıcı [N,N’metilenbisakrilamid, NMBA] kapaklı bir cam tüpe alındıktan sonra, homojen bir karışım sağlanıncaya kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve oda sıcaklığında, bu karışımdan 15 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Takiben, karışıma belli oranlarda başlatıcı [amonyum persülfat, APS] ve hızlandırıcı [N,N,N’,N’-tetrametiletilediamin, TEMED] ilave edilerek, karışımdan tekrar 15 dakika azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılmıştır. Jellerin sentezinde kullanılan NMBA, APS ve TEMED oranları Tablo 1’de sunulmuştur. Tüm ilaveler monomere göre, ağırlıkça % oranlarında yapılmıştır. Tüm jellerin sentezinde çözücü olarak su kullanılmıştır. Jellerin sentezi sırasında kullanılan toplam su miktarı 7 mL’dir.

Tablo 1: Jellerin besleme kompozisyonları.

	NMBA (% ağı.)	APS (% ağı.)	TEMED (% ağı.)
NaAAc esaslı Hidrojel	5	1	2
NaAAc esaslı Kriyojel	5	1	2

Hidrojel sentezi için, hazırlanan cam tüp oda sıcaklığında (yaklaşık 25°C) bırakılmış ve reaksiyona 24 saat bu sıcaklıkta devam edilmiştir. Kriyojel sentezi için ise, hazırlanan cam tüp, -20 °C’de bulunan soğutucu içine yerleştirilmiş ve reaksiyona 24 saat bu sıcaklıkta devam edilmiştir.

Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra, jeller, cam tüpler kırılarak şekilleri bozulmadan dışarı alınmıştır. Elde edilen silindirik jeller, 0.5 cm uzunluğunda düzgün parçalar halinde kesilmiştir. Kesme işlemi tamamlandıktan sonra, reaksiyona girmeden kalan monomerlerin, düz zincirli polimerlerin ve safsızlıkların uzaklaştırılması için, jeller, 12 saatte bir suyu değiştirilmek suretiyle, 48 saat boyunca destile suda bekletilerek yıkanmıştır.

2.4 Şişme Denemeleri

Jellerin şişme davranışlarını belirlemek için, şişme kapasiteleri (su absorpsiyon kapasiteleri), denge şişme değerleri ve zamana bağlı şişme kinetikleri belirlenmiştir.

Jellerin şişme kapasiteleri, “tea-bag metodu” ile belirlenmiştir [18]. Bilinen miktarda kuru jel içeren tea-bag (250 mesh

aralığında naylon filtre), oda sıcaklığında, destile su içeren behere tamamen daldırılmış ve jel dengeye gelinceye kadar, destile suda bekletilmiştir. Bu süre içerisinde, tea-bag belli zaman aralıklarında destile sudan çıkarılarak ve yüzey suyu süzgeç kağıdı ile alındıktan sonra tartılmıştır. Jelin şişme değeri (absorpsiyon kapasitesi, su alım değeri) (Q_t) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [18],[19].

$$Q_t = \frac{w_t - w_o}{w_o} \quad (1)$$

Q_t : t anındaki şişme değeri (g H₂O / g jel).

w_t : t anındaki şişmiş jel tartımı (g).

w_o : başlangıçtaki kuru jel tartımı (g).

Jellerin dengeye geldikleri andaki “şişme denge değerleri (Q_e)” ise, denge anında ölçülen şişme değerleri kullanılarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$Q_e = \frac{w_e - w_o}{w_o} \quad (2)$$

Q_e : denge anındaki şişme değeri (g H₂O / g jel).

w_e : denge anındaki şişmiş jel tartımı (g).

w_o : başlangıçtaki kuru jel tartımı (g).

“ w_o ” başlangıçtaki kuru jel tartımı (g) olup, jel sentezlendikten ve takiben kurutulduktan sonraki tartımıdır. Jeller sentez sonrasında, 40 °C’de etüvde kurutulmuş ve kurutulmuş jel ürünlerin tartımları alınmıştır. 48 saat sonunda dengeye ulaşan jellerin, denge şişme değerleri (Q_e), Tablo 2’de gösterilmiştir.

Tablo 2: Jellerin denge şişme değerleri.

	Denge Şişme Değeri (g H ₂ O/g jel)
Hidrojel	75
Kriyojel	38

Tablo 2’den de görüldüğü gibi, hidrojinin 48 saat sonundaki denge şişme değeri (absorpsiyon kapasitesi), 75 g H₂O/g jel iken, kriyojinin denge şişme değeri ise 38 g H₂O/g jel bulunmuştur. Beklenildiği gibi, NaAAc esaslı kriyojellerin daha sıkı yapısından dolayı, kriyojeller hidrojellerden %50 daha az oranda su absorplamıştır.

Jellerin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi yani şişme kinetik değerleri (Q_t), 1-2880 dakika süresince yukarıda anlatıldığı gibi belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 2’de grafik olarak gösterilmiştir.

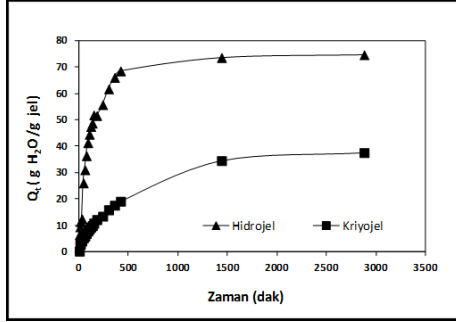
Şekil 2’de verilen şişme kinetiği verileri incelendiğinde, hazırlanan hidrojel ve kriyojel arasında şişme davranışı açısından belirgin bir farklılık gözlenmemektedir. Ancak, beklenildiği gibi, hidrojinin, kriyojele göre daha hızlı bir şekilde su absorpladığı görülmektedir.

Kinetik verilere göre, hidrojel ilk 7 saatte denge şişme değerinin yaklaşık %90’ına ulaşırken, kriyojel bu sürede, denge şişme değerinin sadece %50’sine ulaşabilmektedir.

Sonuç olarak, absorpsiyon hızı açısından değerlendirildiğinde, hidrojel, kriyojele nazaran yaklaşık 2 kat daha hızlı bir şekilde destile su absorplamaktadır.

Her ne kadar sahip olduğu gözenekli yapı sebebiyle, kriyojinin su alımının daha kolay olması beklenirse de, kriyojinin hidrojele oranla yüksek oranda çapraz bağlı ve rijit bir şebeke yapısına sahip olması, su absorpsiyonunu nispeten

güçleştirmektedir. Bu da kriyojelin şişme hızının hidrojele göre daha yavaş olmasına sebep olmaktadır.



Şekil 2: Jellerin şişme kapasitelerinin zamanla değişimi.

Jellerin şişme davranışının modellenmesi için, suyun hidrojele difüzyon türünün, difüzyon hızının ve hidrojelin şişmesinde etkin olan kuvvetlerin anlaşılması gerekmektedir. Genellikle su moleküllerinin absorpsiyonu, 1. Fick yasasının, ağ yapılı şişebilen polimerlere uyarlanmış şekli olan "Fick difüzyon kanunu" ile açıklanmaktadır. Jellerin şişme davranışları "difüzyon kontrollü" veya "relaksasyon (gevşeme) kontrollü" olabilmektedir. Genel olarak, suyun jele difüzyonu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir [20].

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} = kt^n \quad (3)$$

- F : Şişme kesri
 Q_t : Jelin t anında absorpladığı su miktarı (g)
 Q_e : Jelin denge anında absorpladığı su miktarı (g)
 k : Fick sabiti
 n : Difüzyon mekanizmasını karakterize eden difüzyon üsteli

Yukarıdaki eşitlik lineer şekilde aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad (4)$$

Bu eşitlik kullanılarak, $\ln F$ ve $\ln t$ değerleri arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi (n) ve kesim noktasından ($\ln k$) kinetik parametreler bulunur [19],[20].

Tablo 3'de, difüzyon mekanizması ile " n " değeri arasındaki ilişki görülmektedir [2].

Tablo 3: difüzyon mekanizması ile " n " değeri arasındaki ilişki.

Difüzyon üsteli (n)	Difüzyon mekanizması
0.5	Fick tipi difüzyon
$0.5 < n < 1$	Fick olmayan tipte difüzyon
1	Süper Durum difüzyonu

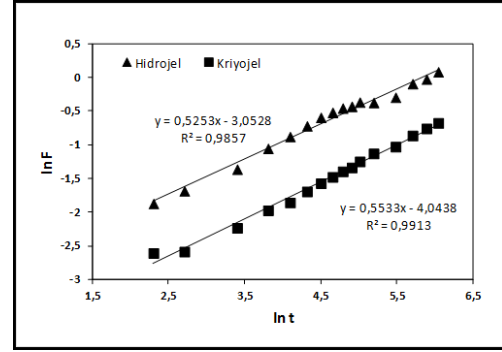
n değerinin 0.5 olması durumunda, suyun jele difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından yavaştır. Dolayısıyla burada difüzyon, Fick tipi (Fickian) olup şişme davranışı, şişme kontrollüdür. Yani Fick tipi difüzyonda, hidrojin şişme hızını, difüzyon hızı belirler.

$0.5 < n < 1$ olması durumunda difüzyon mekanizması, Fick olmayan (Non-Fickian) tiptedir. Bu durumda suyun jele difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha büyüktür. Dolayısıyla Fick olmayan difüzyonda, hidrojin şişme hızını, polimer zincirlerinin gevşeme (relaksasyon) hızı belirler.

n değerinin 1 olması ise, süper durum difüzyon

mekanizmasını gösterir ki burada da kütle iletimi zamanla lineer ilişkilidir. Şişme hızı üzerinde, hem suyun jele difüzyon hızı, hem de polimer zincirlerinin gevşeme hızı aynı anda etki etmektedir [2],[20]-[22].

Şekil 3'te, jellere Fick kanununun uygulanması sonucu çizilen $\ln F$ - $\ln t$ grafikleri görülmektedir.



Şekil 3: Jellere Fick yasasının uygulanması.

Tablo 4'te ise, bu grafiklerden hesaplanan kinetik parametreler yer almaktadır.

Tablo 4: Fick yasasına ait kinetik parametreler.

	n	$\ln k$	k	R^2
Hidrojel	0.52	-3.05	0.047	0.9857
Kriyojel	0.55	-4.04	0.018	0.9913

Tablo 4'den görüldüğü gibi, " n " değerleri, her iki jel için de $0.5 < n < 1$ şartını sağlamaktadır. Bu durumda suyun jele olan difüzyon hızı polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha büyük olduğundan, jellerin şişme hızını, yavaş olan adım yani polimer zincirlerinin gevşeme hızı belirler. Sonuç olarak burada Fick olmayan tipte (Non-Fickian) bir difüzyon söz konusudur [20]-[22].

2.5 Adsorpsiyon Denemeleri

Jellerin adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için, boyar madde (metilen mavis) adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon kinetikleri belirlenmiştir.

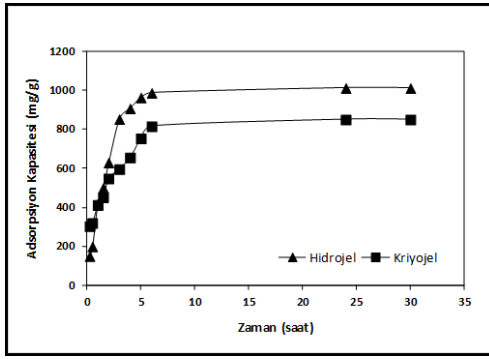
2.5.1 Adsorpsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi

Bu amaçla öncelikle, destile su kullanılarak, 500 mg/L konsantrasyonunda sulu metilen mavis (MM) çözeltisi hazırlanmıştır. Takiben, 0.05 g'lık kuru jel örnekleri, 50 mL'lik MM çözeltileri içerisine konularak bekletilmiş ve 1., 3., 5., 7., 24., 48. ve 96. saat sonunda bu çözeltilerden pipet yardımıyla 1 mL örnek alınmıştır. Alınan örneklerdeki tutulmadan kalan MM miktarları, görünür alan spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Cihazdan elde edilen sonuçlardan, her bir jelin, MM için adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [23].

$$Q_{jel} = \frac{(C_i - C_t)/V}{T} \quad (5)$$

- Q_{jel} : t anında jelin MM adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).
 C_i : MM başlangıç konsantrasyonu (mg/L).
 C_t : Tutulmadan kalan MM konsantrasyonu (mg/L).
 V : Çözelti hacmi (L).
 T : Örnek tartımı (g).

Hidrojel ve kriyojel örneklerin MM adsorpsiyon kapasitesi-zaman grafikleri Şekil 4'te sunulmuştur.



Şekil 4: Jellerin MM adsorpsiyon kapasiteleri.

Şekil 4'de görüldüğü gibi, hidrojel ve kriyojelin adsorpsiyon davranışları arasında belirgin bir farklılık görülmemektedir. Her iki jel de 24 saat sonunda dengeye ulaşmıştır. Ancak, adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon hızları arasında farklanmalar mevcuttur.

30 saat sonunda, hidrojinin MM maksimum adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 1010 mg/g ve kriyojelin MM maksimum adsorpsiyon kapasitesi de 858 mg/g olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi hidrojel ve kriyojelin maksimum MM adsorpsiyon kapasiteleri arasında 1.2 oranında bir farklanma mevcuttur.

Adsorpsiyon hızları açısından karşılaştırıldığında her iki jel arasındaki benzerlik net olarak görülmektedir. Örneğin, hidrojel ilk 6 saat sonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin %98'ine ulaşırken, kriyojel bu sürede maksimum adsorpsiyon kapasitesinin %96'sına ulaşmıştır.

2.5.2 Adsorpsiyon Kinetiklerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede genel olarak kullanılan kinetik model, Lagergren tarafından geliştirilen, Pseudo birinci dereceden hız denklemidir. Denklemin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir [24],[25].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

- q_t : t anında jel tarafından adsorplanan MM miktarı (mg/g)
 q_e : Denge anında jel tarafından adsorplanan MM miktarı (mg/g)
 k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dak⁻¹)
 t : Süre (dak)

$\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilen grafiğin doğrusal olması adsorpsiyonun hızının, pseudo birinci dereceden hız denkleminin uygun olduğunu göstermektedir.

Diğer bir hız denklemi olan, Pseudo ikinci derece eşitliği ise, Ho ve McKay tarafından geliştirilmiştir. Denklemin doğrusal şekli aşağıdaki gibidir [26]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (7)$$

- q_t : t anında, jel tarafından adsorplanan MM miktarı (mg/g).
 q_e : Denge anında, jel tarafından adsorplanan MM miktarı (mg/g).
 k_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dak⁻¹).
 t : Süre (dak).

t/q_t ile t değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması, adsorpsiyon hızının pseudo ikinci dereceden hız denkleminin uygun olduğunu göstermektedir.

2.5.3 Kinetik Parametrelerin Belirlenmesinde Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Analiz Yöntemlerinin Uygulanması

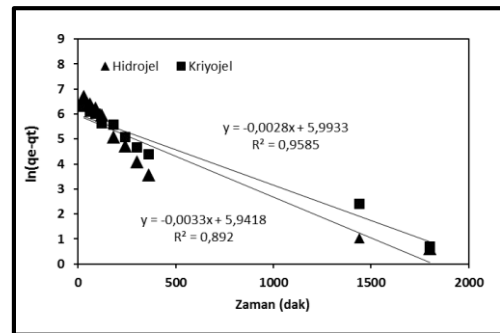
Adsorpsiyon kinetiği parametrelerinin belirlenmesinde, doğrusal (linear) ve doğrusal olmayan (non-linear) yöntemler arasında karşılaştırmalı bir analiz yapılmıştır. Yukarıda ayrıntılı olarak verilen doğrusal denklemler, mevcut doğrusal denklemler arasında yer alan denklemlerden sadece ikisidir. Aşağıda verilen Tablo 5'de, pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden eşitliklerin doğrusal ve doğrusal olmayan formları [27],[28] toplu olarak görülmektedir.

Tablo 5'de görülen eşitliklere göre çizilen grafiklerden hesaplanan kinetik parametreler de, Tablo 6'da toplu olarak sunulmuştur. Doğrusal olmayan kinetik model denklemleri kullanılarak grafiklerin çizilmesi ve kinetik parametrelerin belirlenmesi için OriginLab® Origin 8.5 yazılımı kullanılmıştır.

Tablo 5: Pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden eşitliklerin doğrusal ve doğrusal olmayan formları.

Kinetik model denklemi	Kinetik model grafiği
Doğrusal pseudo birinci derece	
$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t$	$\log(q_{e,exp} - q_t)$ ile t
Tip 1	
Tip 2	$\ln(q_{e,exp} - q_t)$ ile t
Doğrusal olmayan pseudo birinci derece	
$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	q_t ile t
Doğrusal pseudo ikinci derece	
Tip 1	t/q_t ile t
Tip 2	$1/q_t$ ile $1/t$
Tip 3	q_t ile q_t/t
Tip 4	q_t/t ile q_t
Doğrusal olmayan pseudo ikinci derece	
$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	q_t ile t

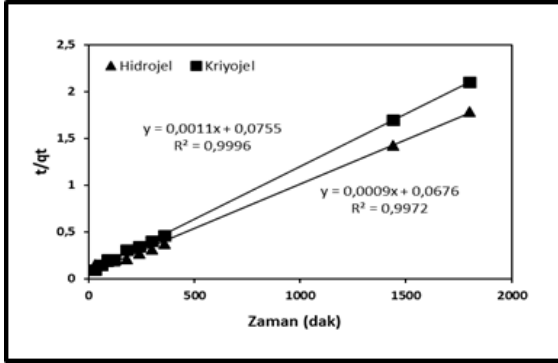
Şekil 5'de hidrojel ve kriyojelin MM adsorpsiyon davranışının pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız denkleminin (Tip 2) göre çizilmiş grafikleri yer almaktadır.



Şekil 5: Jellerin pseudo birinci dereceden (Tip 2) adsorpsiyon kinetiği.

Şekil 6'da ise hidrojel ve kriyojelin MM adropsiyon davranışının pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız denkleminde (Tip 1) göre çizilmiş grafikleri yer almaktadır.

Tablo 5'de, jellerin, $\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilen grafikten hesaplanan pseudo birinci dereceden (Tip 2) kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları görülmektedir.



Şekil 6: Jellerin pseudo ikinci dereceden (Tip 1) adsorpsiyon kinetiği.

Tablo 6'da ise, jellerin t/q_t ile t değerleri arasında çizilen grafikten hesaplanan pseudo ikinci dereceden (Tip 1) kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları görülmektedir.

Tablo 6: Pseudo birinci dereceden (Tip 2) kinetik modeline ait parametreler.

	$q_e, deney^a$ (mg/g)	$q_e, hesap^b$ (mg/g)	$k_1(dak^{-1})$	R^2
Hidrojel	1012	380.9	3.2×10^{-3}	0.8922
Kriyojel	860	401	2.7×10^{-3}	0.9585

^a: deneysel olarak bulunan q_e değeri.

^b: hesaplanan q_e değeri.

Hidrojel ve kriyojele ait, doğrusal olmayan pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece grafikleri Şekil 7-10'da sunulmuştur. Tüm doğrusal ve doğrusal olmayan modellere ait kinetik parametreler de topluca Tablo 7'de verilmiştir.

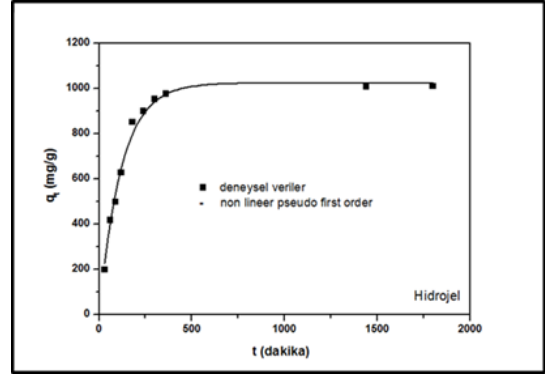
Tablo 7: Pseudo ikinci dereceden (Tip 1) kinetik modeline ait parametreler.

	$q_e, deney^a$ (mg/g)	$q_e, hesap^b$ (mg/g)	$k_2(g/mg \cdot dak^{-1})$	R^2
Hidrojel	1012	1111	1.2×10^{-5}	0.9972
Kriyojel	860	909	1.6×10^{-3}	0.9996

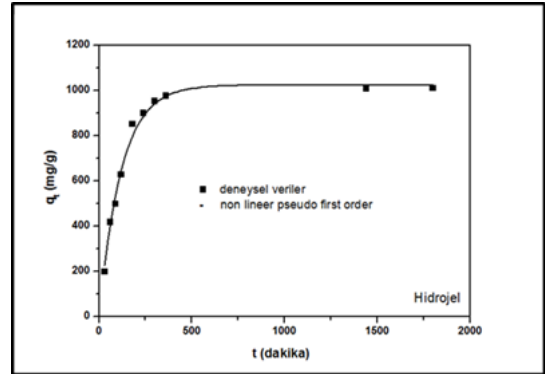
^a: Deneysel olarak bulunan q_e değeri.

^b: Hesaplanan q_e değeri.

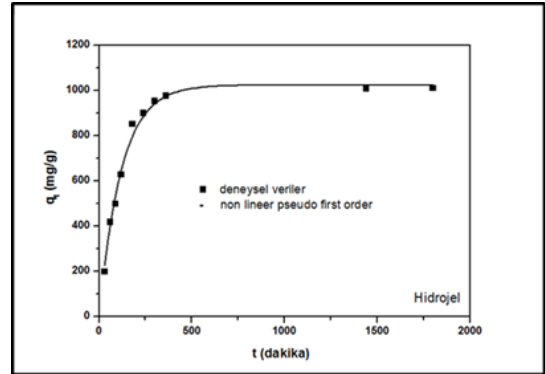
Pseudo birinci ve pseudo ikinci dereceden kinetik modellere ait parametreler incelendiğinde (Tablo 7), pseudo birinci derece kinetik model için, hidrojele ait korelasyon katsayısının (R^2) Tip 1, Tip 2 ve doğrusal olmayan metot (non-lineer) için 0.8920, 0.8922 ve 0.9895 kriyojel için de sırasıyla, 0.9585, 0.9585 ve 0.9055 olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, pseudo ikinci derece kinetik model için hidrojele ait R^2 değerleri, Tip 1, Tip 2, tip 3, Tip 4 ve doğrusal olmayan metot (non-lineer) için sırasıyla 0.9972, 0.9754, 0.7759, 0.7759 ve 0.9286'dır. Kriyojel için ise bu değerler sırasıyla, 0.9996, 0.9467, 0.8996, 0.8996 ve 0.9659'dur.



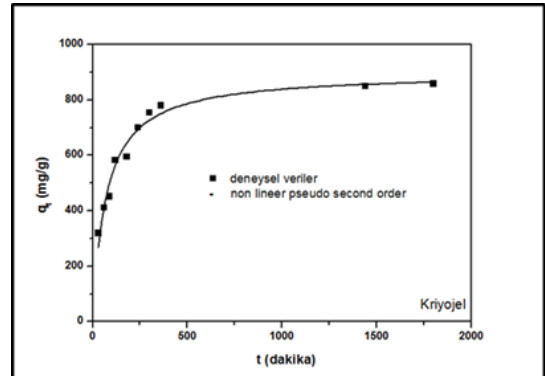
Şekil 7: Hidrojin doğrusal olmayan pseudo birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 8: Kriyojin doğrusal olmayan pseudo birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 9: Hidrojin doğrusal olmayan pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 10: Kriyojin doğrusal olmayan pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.

Tablo 8: Hidrojel ve kriyojelin, doğrusal ve doğrusal olmayan metotlar kullanılarak hesaplanan pseudo birinci derece (PBD) ve pseudo ikinci derece (PID) kinetik parametreleri.

PBD	Hidrojel			Kriyojel		
	q_e^*	k_1	R^2	q_e^*	k_1	R^2
Tip 1	380.6	3.3×10^{-3}	0.8920	401	2.8×10^{-3}	0.9585
Tip 2	380.9	3.2×10^{-3}	0.8922	401	2.7×10^{-3}	0.9585
Non-lineer	1024	8.4×10^{-3}	0.9895	813	9.9×10^{-3}	0.9055
PID	Hidrojel			Kriyojel		
	q_e^*	k_2	R^2	q_e^*	k_2	R^2
Tip 1	1111	1.2×10^{-5}	0.9972	909	1.6×10^{-3}	0.9996
Tip 2	1429	3.9×10^{-6}	0.9754	833	2.3×10^{-4}	0.9467
Tip 3	1199	7.4×10^{-6}	0.7759	860	1.9×10^{-5}	0.8996
Tip 4	1338	5.1×10^{-6}	0.7759	886	1.7×10^{-5}	0.8996
Non-lineer	1139	9.9×10^{-5}	0.9286	897	1.6×10^{-5}	0.9659

* q_e : Hesapla bulunan değer (mg/g), k_1 (dak⁻¹), k_2 (g/mg dak⁻¹), deneysel olarak bulunan q_e , Hidrojel : 1012 mg/g ve q_e , Kriyojel : 860 mg/g.

Bununla birlikte, pseudo ikinci derece model için hesaplanan q_e değerleri, deneysel olarak bulunan q_e değerlerine, pseudo birinci derece kinetik modele göre daha fazla uyum göstermektedir. Bu durum, MM boyar maddesinin adsorpsiyonunda, pseudo ikinci derece kinetik modelinin daha uygun olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, hem korelasyon katsayısı değerlerine ve hem de deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin uyumluluğuna bakıldığında, hidrojel ve kriyojel örneklerin MM adsorpsiyon kinetiklerinin, doğrusal ve doğrusal olmayan metotlar ile yapılan hesaplamalarına göre, pseudo ikinci derece modele uygun olduğu net bir şekilde görülmektedir.

2.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Sentezlenen hidrojel ve kriyojellerin yüzey morfolojileri, SEM cihazı ile incelenerek, 500, 1000, 2000 ve 4000 büyütme oranlarında SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Şekil 11 ve Şekil 12'de sırasıyla hidrojel ve kriyojele ait, farklı büyütme oranlarında çekilmiş SEM fotoğrafları görülmektedir. Kriyojel yapısının hidrojel yapıya göre daha yüksek poröziteye sahip olduğu SEM fotoğraflarından açık bir şekilde görülmektedir.

2.7 Mekanik Özellikler

Jellerin mekanik özellikleri, Zwick Roell universal test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu sistemde, RDP Load Cell ile 0.0001 N hassasiyetle yük, RDP LVDT D5/300W sensör ile 0.001 mm hassasiyetle yer değiştirme ölçümleri yapılabilmektedir.

Denge şişme değerine ulaşmış ve çapları belirlenmiş silindirik jeller (12 mm x 10 mm; çap x yükseklik), cihazın paralel problemleri (ölçüm uçları) arasına yerleştirildikten sonra ölçümler yapılmıştır. Jelin deforme olmadan önceki uzunluğu (L_0), jelin sıkışma miktarı (ΔL) ve sıkışma miktarına karşılık gelen kuvvet (F) değerleri kaydedilmiştir.

Sıkıştırma gerinimi (λ) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$L = L_0 - \Delta L \quad (8)$$

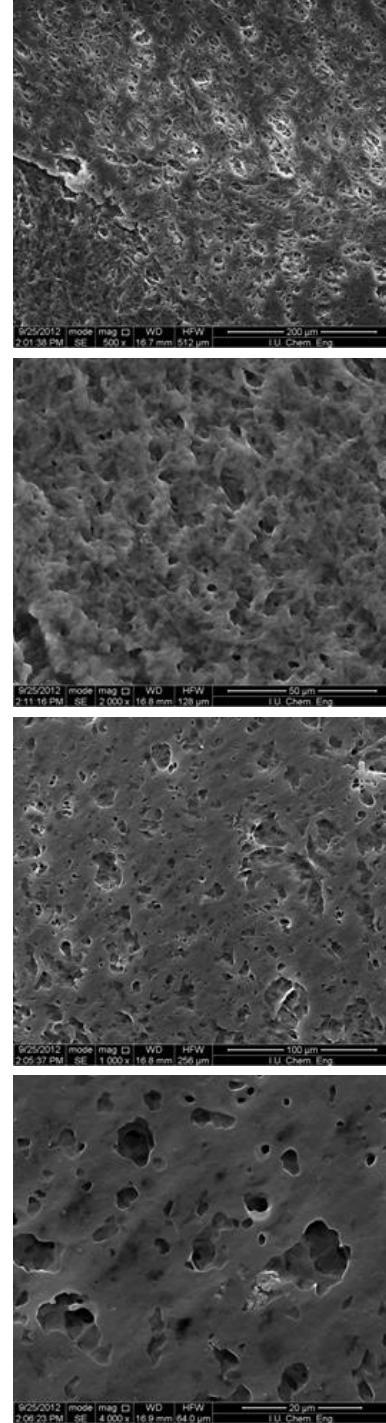
$$\lambda = L/L_0 \quad (9)$$

L_0 : Jelin deforme olmadan önceki uzunluğu (m).

L : Jelin herhangi bir adımda uzunluğu (m).

ΔL : Jelin sıkışma miktarı (m).

λ : Jelin sıkıştırma gerinimi (%).

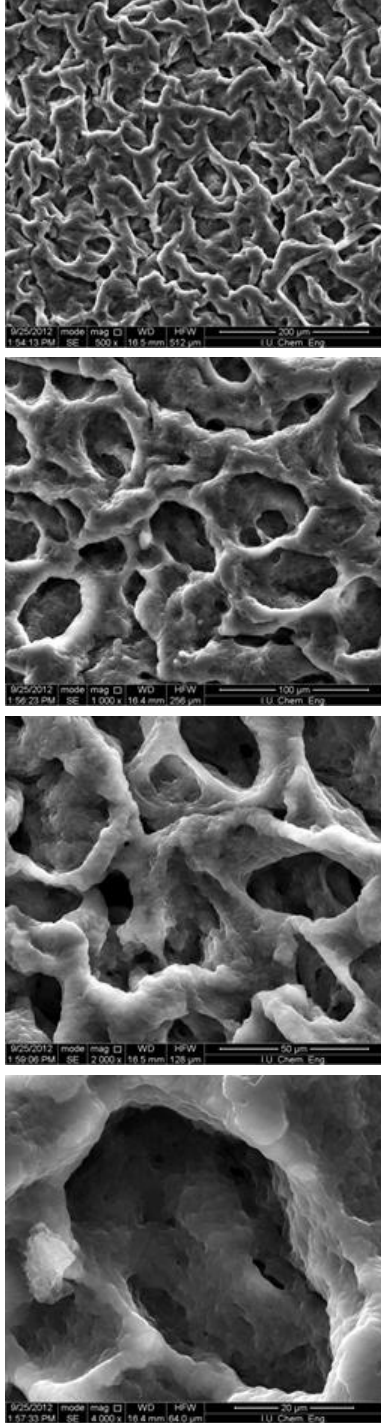


Şekil 11: Hidrojele ait SEM fotoğrafları (x500, x1000, x2000, x4000).

Mekanik testlerden elde edilen tüm sonuçlar, Şekil 13'de toplu olarak gösterilmiştir.

Şekil 13'de verilen hidrojel ve kriyojele ait mekanik özellikler grafiğinde de görüldüğü gibi, hidrojele 2.6 N sıkıştırma kuvveti uygulandığında sıkıştırma gerinimi %80 değerine ulaşmakta, kriyojele ise 9.9 N sıkıştırma kuvveti uygulandığında sıkıştırma gerinimi %80 değerine ulaşmaktadır. Görüldüğü

gibi, aynı sıkıştırma gerinimi değerine ulaşmak için kriyojele uygulanan sıkıştırma kuvveti daha fazladır.

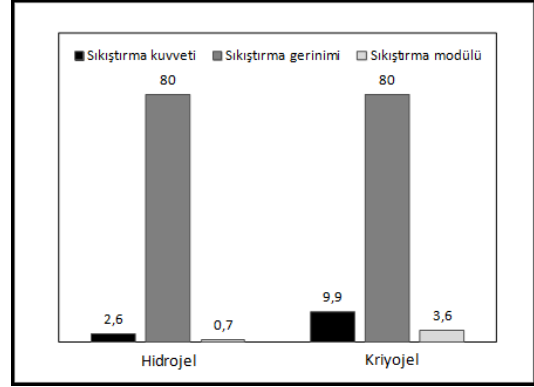


Şekil 12: Kriyojele ait SEM fotoğraflar (x500, x1000, x2000, x4000).

Benzer şekilde, %80 sıkıştırma gerinimi değerinde, hidrojinin sıkıştırma modülü 0.7 MPa iken, kriyojinin sıkıştırma modülü 3.6 MPa olarak bulunmuştur. Aynı sıkıştırma gerinimi değerine ulaşmak için kriyojinin sıkıştırma modülü, hidrojinin sıkıştırma modülünden daha fazladır.

Srivastava ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada da

belirttikleri gibi hidrojeller; üzerlerine uygulanan sıkıştırma kuvvetine cevap verememektedirler [14]. Bu durum yapılarındaki esnekliğin bir ölçüsü olarak karşımıza çıkmaktadır. Oysa kriyojel yapılar yüksek çapraz bağlanma oranı ile birlikte daha rijit bir yapıya sahip olduklarından, uygulanan sıkıştırma kuvvetine cevap verebilmekte ve hidrojelere nazaran aynı orandaki uzamaya karşın daha yüksek bir kuvvetle karşılık vermektedirler [14],[29],[30].



Şekil 13: Jellerin mekanik özellikleri.

Şekil 13'de görüldüğü gibi, aynı besleme oranlarında sentezlenmiş NaAAc esaslı hidrojel ve kriyojinin mekanik dayanımları birbiri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bütün bu sonuçlar, literatürde verilen bilgiler ile uyumlu olup, beklenildiği gibi, kriyojel yapısının mekanik dayanımının, hidrojelden daha fazla olduğunu göstermektedir.

3 Sonuçlar

Sonuç olarak, bu çalışmada sentezlenen NaAAc esaslı hidrojel yapısının NaAAc esaslı kriyojel yapısına göre %50 daha fazla su absorpladığı, hidrojinin ilk 7 saat içinde denge şişme değerinin yaklaşık %90'ına, kriyojinin ise %50'sine ulaştığı görülmüştür. Her iki jelin şişme davranışı Non-Fickian özellik göstermektedir. Bu durumda jellerin şişme hızını, polimer zincirlerinin gevşeme hızı belirlemektedir.

Bununla birlikte, hidrojel yapısının, kriyojel yapısına göre yaklaşık %20 oranında daha fazla boyar madde tutma kapasitesine sahip olduğu ve her iki jelin adsorpsiyonunun, pseudo ikinci dereceden kinetik davranış gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca, kriyojel yapısının hidrojel yapısına göre mekanik dayanımının daha üstün olduğu gözlenmiştir.

4 Kaynaklar

- [1] Byrne ME, Park K, Peppas NA. "Molecular Imprinting Within Hydrogels". *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1), 149-161, 2002.
- [2] Özkahraman B. Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [3] Ceylan D, Özmen MM, Okay O. "Swelling-Deswelling Kinetics of Ionic Poly(acrylamide) Hydrogels and Cryogels". *Journal of Applied Polymer Science*, 99(1), 319-325, 2006.
- [4] Kathuria N, Tripathi A, Kar KK, Kumar A. "Synthesis and Characterization of Elastic and Macroporous Chitosan-Gelatin Cryogels for Tissue Engineering". *Acta Biomaterialia*, 5(1), 406-418, 2009.

- [5] Kwon SM, Kim HS, Jin HJ. "Fabrication of Organic Silk Fibroin/Multiwalled Carbon Nanotube Composite Cryogels by Freeze-Drying Method". *Advanced Materials Research*, 47-50, 1105-1108, 2008.
- [6] Petrov P, Utrata-Wesolek A, Trzebicka B, Tsvetanov CB, Dworak A, Aniol J, Sieron A. "Biocompatible Cryogels of Thermosensitive Polyglycidol Derivatives with Ultra-Rapid Swelling Properties". *European Polymer Journal*, 47(5), 981-988, 2011.
- [7] Bereli GN, Şener G, Altıntaş EB, Yavuz H, Denizli A. "Poly(glycidyl methacrylate) Beads Embedded Cryogels for Pseudo-Specific Affinity Depletion of Albumin and Immunoglobulin". *Materials Science and Engineering: C*, 30(2), 323-329, 2010.
- [8] Topuz F, Okay O. "Macroporous Hydrogel Beads of High Toughness and Superfast Responsivity". *Reactive and Functional Polymers*, 69(5), 273-280, 2009.
- [9] Dinu MV, Ozmen MM, Dragan ES, Okay O. "Freezing as a Path to Build Macroporous Structures: Superfast Responsive Polyacrylamide Hydrogels". *Polymer*, 48(1), 195-204, 2007.
- [10] Gordon MJ, Chu KC, Margaritis A, Martin AJ, Ethier CR, Rutt BK. "Measurement of Gd-DTPA Diffusion Through PVA Hydrogel Using a Novel Magnetic Resonance Imaging Method". *Biotechnology and Bioengineering*, 65(4), 459-467, 1999.
- [11] Chu KC, Jordan KJ, Battista JI, Dyk JV, Rutt BK. "Polyvinyl Alcohol-Fricke Hydrogel and Cryogel: Two New Gel Dosimetry Systems With Low Fe³⁺ Diffusion". *Physics in Medicine and Biology*, 45(4), 955-969, 2000.
- [12] Altunina LK, Manzhai BN, Fufaeva MS. "Mechanical and Thermal Properties of Cryogels and Foamed Cryogels Produced From Aqueous Solutions of Poly(vinyl alcohol)". *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79(10), 1669-1672, 2006.
- [13] Özmen MM, Dinu MV, Dragan ES, Okay O. "Preparation of Macroporous Acrylamide-Based Hydrogels: Cryogelation Under Isothermal Conditions". *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44(11), 1195-1202, 2007.
- [14] Srivastava A, Jain E, Kumar A. "The Physical Characterization of Supermacroporous Poly (N-isopropylacrylamide) Cryogel: Mechanical Strength and Swelling/de-Swelling Kinetics". *Materials Science and Engineering: A*, 464(1-2), 93-100, 2007.
- [15] Dispinar T, Camp WV, De Cock LJ, De Geest BG, Du Prez, FE. "Redox-Responsive Degradable Peg Cryogels as Potential Cell Scaffolds in Tissue Engineering". *Macromolecular Bioscience*, 12(3), 383-394, 2012.
- [16] Shukla NB, Madras G. "Reversible Swelling/Deswelling Characteristics of Ethylene Glycol Dimethacrylate Cross-Linked Poly(acrylic acid-co-sodium acrylate-co-acrylamide) Superabsorbents". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(19), 10918-10927, 2011.
- [17] Berillo D, Elowsson L, Kirsebom H. "Oxidized Dextran as Crosslinker for Chitosan Cryogel Scaffolds and Formation of Polyelectrolyte Complexes Between Chitosan and Gelatin". *Macromolecular Bioscience*, 12(8), 1090-1099, 2012.
- [18] Al E, Güçlü G, İyim TB, Emik S, Özgümüş S. "Synthesis and Properties of Starch-graft-acrylic Acid/Na-Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposite Hydrogels". *Journal of Applied Polymer Science*, 109(1), 16-22, 2008.
- [19] Lopes CMA, Felisberti MI. "Mechanical Behavior and Biocompatibility of Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)-Gelatin IPN hydrogels". *Biomaterials*, 24(7), 1279-1284, 2003.
- [20] Jin S, Bian F, Lin M, Chen S, Liu H. "Swelling Mechanism of Porous P(VP-co-MAA)/PNIPAM Semi-IPN Hydrogels With Various Pore Size Prepared by a Freeze Treatment". *Polymer International*, 58(2), 142-148, 2009.
- [21] Escobar JL, Garcia D, Valerino A, Zaldivar D, Hernaez E, Katime I. "Cephazoline sodium release from poly(N-isopropyl acrylamide-co-N,N-dimethylacrylamide) hydrogels". *Journal of Applied Polymer Science*, 91(6), 3433-3437, 2004.
- [22] Muniz EC, Geuskens G. "Compressive Elastic Modulus of Polyacrylamide Hydrogels and Semi-IPNs with poly(N-isopropylacrylamide)". *Macromolecules*, 34(13), 4480-4484, 2001.
- [23] Paulino AT, Guilherme MR, Reis AV, Campase GM, Muniz, EC, Nozaki J. "Removal of Methylene Blue Dye From an Aqueous Media Using Superabsorbent Hydrogel Supported on Modified Polysaccharide". *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(1), 55-62, 2006.
- [24] Chen H, Wang A. "Adsorption Characteristics of Cu(II) From Aqueous Solution Onto poly(acrylamide)/attapulgit composite". *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 223-231, 2009.
- [25] Ho YS. "Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions". *Scientometrics*, 59(1), 171-177, 2004.
- [26] Ho YS, Chiang CC. "Sorption Studies of Acid Dye by Mixed Sorbents". *Adsorption*, 7(2), 139-147, 2001.
- [27] Chowdhury S, Das Saha, P. "Comparative Analysis of Linear and Nonlinear Methods of Estimating the Pseudo-Second-order Kinetic Parameters for Sorption of Malachite Green Onto Pretreated Rice Husk". *Bioremediation Journal*, 15(4), 181-188, 2011.
- [28] Lin J, Wang L. "Comparison Between Linear and Non-Linear Forms of Pseudo-first-Order and Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetic Models for the Removal of Methylene Blue by Activated Carbon". *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3(3), 320-324, 2009.
- [29] Knaebel A, Rebore SR, Lequeux F. "Determination of the Elastic Modulus of Superabsorbent gel Beads". *Polymer Gels and Networks*, 5(2), 107-121, 1997.
- [30] Bajpai SK, Johnson S. "Superabsorbent Hydrogels for Removal of Divalent Toxic Ions. Part I: Synthesis and Swelling Characterization". *Reactive and Functional Polymers*, 62(3), 271-283, 2005.