

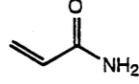
DENEY 7: HİDROJELLERİN ŞİŞME DENGESİ ÜZERİNE ORTAM ETKİSİ

Amaç : Hidrojelin su tutma kapasitesinin sıcaklığa bağımlı değişimini incelemek.

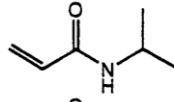
Su ve sulu çözeltilerde iyi şişen polimerler *hidrojel* olarak bilinir. Hidrojeller sıcaklık, ışık, elektriksel voltaj, pH, iyonik kuvvet, biyolojiksel ve kimyasal ajandan etkilenirler.

Hidrojeller çapraz bağlayıcı monomerler kullanılarak, kopolimerizasyon reaksiyonları ile hazırlanan üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir (Şekil 1). Bu polimerlerin yapımında kullanılan bazı monomerler Tablo 1 de görülmektedir. Molekül içindeki hidrofil gruplar kendi aralarında etkileşirler. Su gibi hidrojen bağı yapabilen küçük moleküller, polimer molekülleri arasındaki boşluklara diffüze edilir. Bu diffüzyon sonucu polimer molekülleri arasındaki hidrojen bağları zayıflar ve bu molekül içi hidrojen bağlarının yerine çözücü-polimer hidrojen bağları oluşur. Bunun makro boyuttaki yansıması çözücünün polimer içine diffüzyonu ile şişmesi ve hidrojelin hacminin artmasıdır.

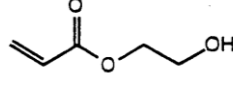
Akrilamit (AM)



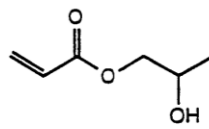
N-isopropilakrilamit (NIPAM)



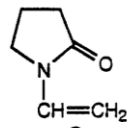
2-hidroksietil metakrilat (HEMA)



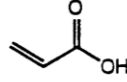
2-hidroksipropil metakrilat (HEMA)



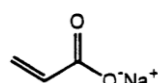
N-vinil piroolidon (VP)



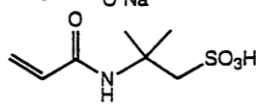
Akrilik asit (AA)



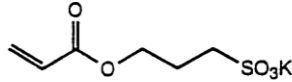
Sodyum Akrilat



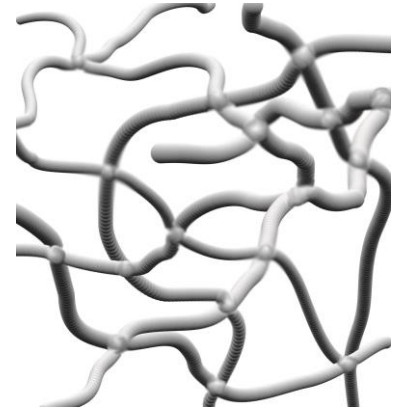
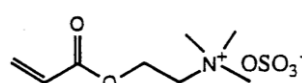
2-akriloamido-2-2metil-1-propan Sülfanik asit (AMPS)



3-sülfopropil akrilat, potasyum tuzu (SPAK)



2-(akriloyloksi)etiltrimetil-amonyum metil sülfat (ATMS)

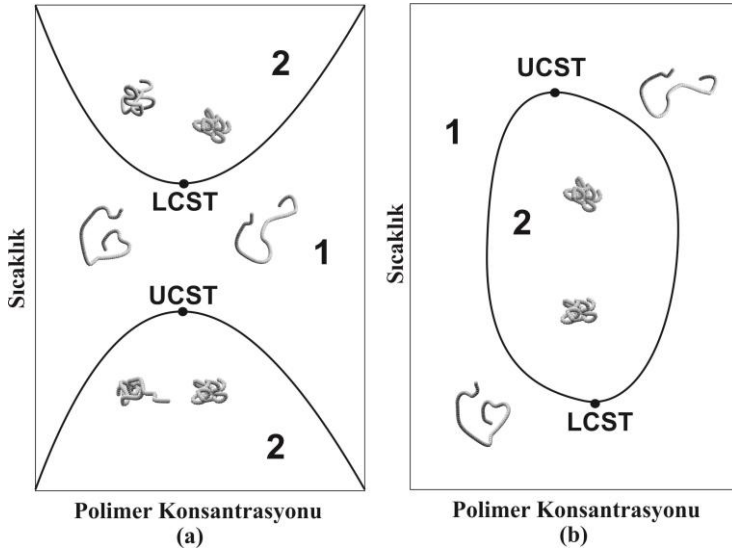


Şekil 1 : Ağ yapılı bir polimer-lerde moleküler arası bağlar.

Tablo 1: Bazı süper gözenekli hidrojel yapımında kullanılan bazı vinil monomerleri.

Çözücü moleküllerinin polimer içine diffüzyon/geri diffüzyon dengesi ortam şartları ile yakından ilgilidir. Ortam şartlarından biri sıcaklıktır. Isıya duyarlı (thermoreponsive) çözücü fazındaki davranışları Şekil 2 de verilmiştir. Polimerler ısıtıldığında da soğutulduğunda da faz ayrılmasına uğrayabilirler.

Şekil 2 (a) de görüldüğü gibi davranış gösteren bir polimer söz konusu ise sistemin sıcaklığı *Üst Kritik Çözünme Sıcaklığının (Upper Critical Solution Temperature, UCST)* altına indiğinde polimer çöker ve çözelti ortamında bulutlanma meydana gelir. Sıcaklık artırılırsa bulutlanma kaybolur. Polimer zincirleri çözelti içinde açılırlar. Sıcaklık yükseltilmeye devam eder ve sıcaklık *Alt Kritik Çözünme Sıcaklığının (Lower Critical Solution Temperature, LCST)* üzerine çıkarsa yeni bir bulutlanma noktasına ulaşılır. Polimer molekülleri yeniden çöker. Eğer polimer çözünemeyen bir yapıya sahipse ki ağ yapılı polimerler böyledir (Şekil 1). Sistem sıcaklığı UCST ve LCST arasında bulunduğu polimer en şişkin halinde bulunur (1 nolu bölge). LCST nin üzerindeki sıcaklığa çıkıldığında veya UCST



Şekil 2 : Polimer çözeltilerinde faz diyagramları. 1 nolu bölgelerde sistem tek fazlıdır. 2 nolu bölgelerde sistem iki fazlıdır.

(a) da UCST < LCST dir. (b) LCST < UCST dir.

nin altındaki sıcaklığa inildiğinde çözücü dışarı diffüzyon ve polimer hacmi küçülür (2 nolu bölge).

Şekil 2 (b) de görüldüğü gibi davranış gösteren bir polimer-çözücü sisteminde ise LCST nin üzerindeki ve UCST sıcaklıkları arasında yer alan polimer molekülleri çökelmiş haldedir (2 nolu bölge). Sistem sıcaklığı UCST nin üzerine çıkartıldığında veya LCST nin altına indiğinde polimer çözücüde çözünür (1 nolu bölge). Polimer çözünemeyen bir yapıya sahip olduğunda ağ yapılı polimerlerin (Şekil 1) böyle davranış gösterdiği belirtilmişti. LCST - UCST sıcaklık aralığında polimer hacmi en küçük değerindedir. UCST nin üzerine çıkıldığında ya da LCST nin altına inildiğinde polimer çözücü ile şişer.

Hidrojelın şişme/inme kinetiklerinde şişme kesri, S ile tanımlanır.

$$S = \frac{W_s - W_d}{W_\infty - W_d} \quad \text{Eşitlik - 1}$$

Burada W_s ; t zamanındaki hidrojelın ağırlığı, W_d ; kuru polimerin ağırlığı, W_∞ ; 25 °C de dengedeki şişmiş hidrojelın ağırlığıdır. Hidrojelın şişme/inme (swelling/deswelling) süreci ile ilgili aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$\ln \frac{D - D_{\infty,T}}{D_0 - D_{\infty,T}} = -kt \quad \text{Eşitlik - 2}$$

Burada D_o ; 25 °C deki W_{∞}/W_d oranı, D_{∞} ; çalışılan sıcaklıktaki $W_{\infty,T}/W_d$ oranı, D ; çalışılan sıcaklık ve zamandaki $W_{(s,t)}/W_d$ oranıdır. k sabiti hidrojelın birinci mertebeden inme (deswelling) hız sabitidir.

Gerekli Malzemeler :

- 2 adet 100 mL beher
- Kronometre
- 2 Termometre
- Spatül
- Kurutma kağıdı
- Küresel Polimer (hidrojel)
- Çözücü (Su)

Deneyin Yapılışı ve Hesaplamalar

1. 24 saat önce iki polimer (hidrojel) örneğinin kütlelerini, W_d , ölçün.
2. Beherlerin yarısına kadar su koyun.
3. Beherlere polimer örneklerini koyarak 25 °C de 24 saat boyunca şişmeye bırakın.
4. 24 saat sonra şişmiş polimerlerin kütlelerini (W_{∞}) bulun.
5.
 - a. Polimer örneklerinden birini 10 °C deki (t_1 sıcaklığı) su, diğerini 50 °C de su bulunan behere bırakın. 10 dakika sonra polimerleri kaptan spatül yardımı ile dikkatlice çıkartın ve kronometreyi durdurun.
 - b. Kurutma kağıdı üzerinde küreyi hafifçe yuvarlayarak yüzeydeki suyu aldırın ve şişmiş polimerlerin yeni kütlelerini $W_{(s,t)}$ bulun.
 - c. Polimeri petri kabının ortasına yeniden bırakarak kronometreyi kaldığı yerden çalıştırın.
 - d. Her iki beherdeki suyun sıcaklıklarını kontrol edin. (Sıcaklıklar değişmemiş olmalıdır.)
6. Kütleler değişmeyinceye kadar 5. adımdaki işlemleri tekrarlayın.
7. Kütlelerin değişmediklerindeki kütle büyüklükleri $W_{\infty,T}$ bulun.
8. Örnekler için Tablo 2 ve Tablo 3 ü doldurun.

Tablo 2 : sıcaklığında çalışılan örnek için çalışma sonuçları

| $t / \text{dak.}$ | 0 | 10 | 20 | 30 | ... | ∞ |
|---|---|----|----|----|-----|----------|
| W | | | | | | |
| $D = \frac{W_{(s,t)}}{W_d}$ | | | | | | |
| $D_{\infty,T} = \frac{W_{\infty,T}}{W_d}$ | | | | | | |
| $D_o = \frac{W_{\infty}}{W_d}$ | | | | | | |
| $\frac{D - D_{\infty,T}}{D_o - D_{\infty,T}}$ | | | | | | |
| $\ln \frac{D - D_{\infty,T}}{D_o - D_{\infty,T}}$ | | | | | | |

Tablo 3 : sıcaklığında çalışılan örnek için çalışma sonuçları

| $t/dak.$ | 0 | 10 | 20 | 30 | ... | ∞ |
|---|---|----|----|----|-----|----------|
| W | | | | | | |
| $D = \frac{W_{(s,t)}}{W_d}$ | | | | | | |
| $D_{\infty,T} = \frac{W_{\infty,T}}{W_d}$ | | | | | | |
| $D_o = \frac{W_{\infty}}{W_d}$ | | | | | | |
| $\frac{D - D_{\infty,T}}{D_o - D_{\infty,T}}$ | | | | | | |
| $\ln \frac{D - D_{\infty,T}}{D_o - D_{\infty,T}}$ | | | | | | |

9. Polimerler için Tablo 4, Tablo 5 i doldurun.

Tablo 4 : sıcaklığında çalışılan örnek için çalışma sonuçları

| $t/dak.$ | 0 | 10 | 20 | 30 | ... | ∞ |
|----------|---|----|----|----|-----|----------|
| S | | | | | | |

Tablo 5 : sıcaklığında çalışılan örnek için çalışma sonuçları

| $t/dak.$ | 0 | 10 | 20 | 30 | ... | ∞ |
|----------|---|----|----|----|-----|----------|
| S | | | | | | |

10. t ye karşı $\ln \frac{D - D_{\infty,T}}{D_o - D_{\infty,T}}$ grafiklerini çizerek k değerlerini hesaplayınız.

Kaynaklar :

1. <http://www.google.com/patents/WO1998051408A1?cl=en> (11.02.2014)
2. <http://www.intechopen.com/books/progress-in-molecular-and-environmental-bioengineering-from-analysis-and-modeling-to-technology-applications/hydrogels-methods-of-preparation-characterisation-and-applications> (11.02.2014)
3. D.C. Coughlan, F.P. Quilty, O.I. Corrigan, *Journal of Controlled Release* 98 (2004) 97–114
4. Takeshi Serizawa, Kazuaki Wakita, and Mitsuru Akashi, *Macromolecules* 2002, 35, 10-12