

**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2013-YL-033**

**MANYETİK HİDROJELLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İsmail BAYRAKTAR

**Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Ömer BARIŞ ÜZÜM**

AYDIN

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi İsmail BAYRAKTAR tarafından hazırlanan “Manyetik Hidrojellerin Sentezi Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı tez, 10 Haziran 2013 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı,	Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan:	Prof. Dr. Erdener KARADAĞ	ADÜ
Üye	: Doç. Dr. Kubilay METİN	ADÜ
Üye	: Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM	ADÜ

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans Tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun..... sayılı kararıyla..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN

Enstitü Müdürü

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

10.06.2013

İsmail BAYRAKTAR

ÖZET

MANYETİK HİDROJELLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İsmail BAYRAKTAR

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ömer BARIŞ ÜZÜM
2013, 127 sayfa

Bu çalışmada, çapraz bağlı polimer üretiminde en yaygın kullanılan akrilamid, yardımcı monomer olarak AMPS (2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit) kullanılarak çapraz bağlı polimerler sentezlenmiştir. Yarı-IPN yapının elde edilmesi için poli(etilen glikol) kullanılmıştır. Yarı-IPN'ler ve hidrojeller poli (etilen gliko) diakrilat ve poli (etilen glikol) dimetakrilat çapraz bağlayıcıları kullanılarak çözelti ortamında serbest radikal polimerleşmesi ile hazırlanmışlardır. Manyetik yarı-IPN'ler ve hidrojeller hazırlamak için yarı-IPN'ler ve hidrojeller demir (Fe^{2+} , Fe^{3+}) iyonları ile yüklenmiştir. Kimyasal çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak yapılmıştır. Yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek için SEM fotoğrafları çekilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin şişme özelliklerini araştırmak amacıyla $25^{\circ}C$ 'da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler yardımıyla şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması ile ilgili parametreler hesaplanmıştır. Çapraz bağlı kopolimerlerin soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, model molekül olarak janus green B seçilmiştir. Sentezlenen yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin janus green B boyarmaddesini sulu çözeltilerden yüksek oranda soğurdukları belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Akrilamid, 2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit, iç içe geçmiş ağ yapılı polimer, hidrojel, manyetik hidrojel, poli (etilen glikol), yüzeye soğurum, Janus green B.

ABSTRAT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF MAGNETIC HYDROGELS

İsmail BAYRAKTAR

M.Sc. Thesis, Department Of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ömer BARIŞ ÜZÜM

2013, 127 pages

In this study, crosslinked polymers are synthesized using of acrylamide which is the most commonly used in the production of cross-linked polymer, and AMPS (2-acrylamido 2-methyl propane sulfonic acid) as comonomer. To obtain semi-IPN poly (ethylene glycol) was used. Semi-IPN's and hydrogels were prepared by free radikal polymerization in aqueous solution using poly(ethylene glycol)diacrylate and poly(ethylene glycol)dimethacrylate as crosslinkers. For the preparation of magnetic particles semi-IPN's and hydrogels were loaded with iron (Fe^{2+} , Fe^{3+}) ions. Structural characterization of chemically crosslinked polymers was made by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis. Scanning electron microscopy (SEM) images were taken for determination of surface porosity of semi-IPN's and hydrogels. Dynamic swelling tests were applied at 25°C for the purpose of investigation of swelling properties of crosslinked copolymers. According to obtained data, parameters concerning swelling kinetics and diffusion mechanism were calculated. For the aim of investigation of adsorption properties of crosslinked copolymers, janus green B was chosen as model molecule. It was determined that semi-IPNs and hydrogels adsorbed dye of janus green B from aqueous solutions in high level.

Keywords: Acrylamide, 2-acrylamido 2-methyl propane sulfonic acid, interpenetrating polymer network, hydrogel, magnetic hydrogel, poly (ethylene glycol), adsorption, Janus Green B.

ÖNSÖZ

Suda şişebilen çapraz bağlı polimerik ya da kopolimerik yapılar olan “Hidrojel”ler; ilk kez kontakt lens olarak kullanılmaya başlanmış ve daha sonra biyoteknoloji, biyotıp, farmakoloji, veterinerlik, gıda endüstrisi ve tarımsal uygulamalarda yoğun olarak yer almışlardır. Diğer malzeme türleriyle kıyaslandığında üstün özelliklere sahip olan hidrojel çevresel uyarılara hızlı cevap verebilirler. Bu uyarıcılar sıcaklık, elektrik alan, manyetik alan, iyonik şiddet, pH değişimleri olabilir. Bu çalışmada akrilamid esaslı manyetik özellikte hidrojel ve yarı-IPN’ler sentezlenerek, sulu ortamlarda şişme ve soğurum özellikleri araştırılmıştır.

Lisansüstü eğitimim süresince, bilgisi, tecrübeleri ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, tez çalışmamın her aşamasında titiz, disiplinli ve anlayışlı yaklaşımı ile beni yönlendiren, hoca-öğrenci ilişkisinden çok bir arkadaş, ağabey gibi davranarak daha sıcak bir ortam oluşturan saygıdeğer danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyiminden sıkça yararlandığım Sayın Prof. Dr. Erdener Karadağ’a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince ihtiyaç duyduğum imkânları bana sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve FEF 12033 no’lu araştırma projeme destek sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu’na teşekkür ederim.

FT-IR spektrumlarının alınmasında imkânlarından yararlandığım Adnan Menderes Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı’na ve SEM analizlerini titizlikle gerçekleştiren İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi’ne çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Semiha KUNDAKÇI’ya, tezimin gerçekleştirilmesinde ve yazımdaki her türlü desteği ve ilgisinden dolayı çok değerli arkadaşım Arş. Gör. Rukiye YAVAŞER’e ve deneylerim sırasında her türlü yardımı ve sabrı gösteren Gözde ÇETİN, Fulya TOPAÇ ve Aylin NALBANTOĞLU’na çok teşekkür ederim.

Yaşamımın her döneminde yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, beni anlayışla karşılayan ve hala devam ettiren sevgili aileme sonsuz minnettar olduğumu söylemek istiyorum.

İsmail BAYRAKTAR

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xxi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxvii
EKLER DİZİNİ	xxix
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Polimerlerin Genel Özellikleri	5
2.1.1. Polimerleşme Tepkimeleri	7
2.1.1.1. Kondenzasyon (basamaklı) polimerleşmesi	7
2.1.1.2. Katılma (zincir) polimerleşmesi.....	8
2.1.2. Çapraz Bağlanma	10
2.2.Hidrojeller	11
2.3. İç içe Geçmiş Ağ Yapılı Polimerler(IPN)	13
2.3.1.IPN'lerin Sınıflandırılması	13
2.3.2. Yarı-IPN Oluşumunda Kullanılan Polimerler	14
2.3.2.1. Poli(etilen glikol) (PEG)	15
2.4. IPN ve Hidrojel Üretimi	15
2.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile IPN ve Hidrojel Üretimi	17
2.4.2. Manyetik Özellikte Polimer Sentezi.....	17
2.4.3. Suyun İçeriği	18

2.5. IPN ve Hidrojel Karakterizasyonu	18
2.5.1 Spektroskopik Karakterizasyon.....	19
2.5.2. SEM Analizi	19
2.5.4. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü.....	19
2.6. Sentezlenen ve Manyetik Özellikteki Polimerik Yapıların Kullanım Alanları	22
2.6.1. Manyetik ve Hidrojel Yapıların Adsorban olarak Kullanımı	23
2.6.2. Potansiyel Su Kirliliği	23
2.6.3. Su Kirliliğini Giderilmesi	24
2.6.4. Adsorpsiyon.....	25
2.6.5. Adsorpsiyon İzotermi	25
2.6.6. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları.....	26
2.6.7. Boyarmadde Uzaklaştırılması	27
2.6.8. Denetimli İlaç Salınımı.....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	30
3.2. Çapraz Bağlı Kopolimerlerin Üretimi	32
3.2.1. Yarı IPN ve Hidrojellerin Üretimi.....	32
3.2.2. Değişen Oranlarda PEG içeren Yarı IPN'lerin Sentezi	33
3.2.3. Akrilamid Esaslı Hidrojellerin Sentezi.....	34
3.3. Manyetik Hidrojellerin ve Yarı IPN'lerin Üretimi.....	35
3.4. Yarı IPN, Hidrojel ve Manyetik Özellikteki Hidrojellerin Karakterizasyonu	36
3.4.1. Spektroskopik Analiz	36
3.4.2. Şişme Karakterizasyonu	37
3.4.3. SEM Analizi	37
3.5. Boyarmadde Soğurumu.....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38

4.1. Katyonik Yarı IPN'lerin ve Hidrojellerin Hazırlanması	38
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon.....	42
4.3. Şişme Karakterizasyonu.....	50
4.3.1. Denge Şişme Değerleri.....	50
4.3.2. Şişmeye Çapraz Bağlayıcı Etkisi	63
4.3.3. Dengede Su İçeriği.....	63
4.4.4. Şişme Kinetiği.....	65
4.4.5. Suyun Difüzyonu	76
4.5. SEM Fotoğrafları	87
4.6. Yüzeye Soğurum	89
5.SONUÇ	101
KAYNAKLAR	107
EKLER.....	125
ÖZGEÇMİŞ	127

SİMGELER DİZİNİ

Simge	Açıklama
AAm	Akrilamid
AAm/AMPS	Akrilamid/ 2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit
AAm/AMPS/PEG	Akrilamid/ 2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit / poli(etilen glikol)
AAm/AMPS/PEG/PEGDA	Poli(etilen glikol)diakrilat ile çapraz bağlı Akrilamid/ 2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit / poli(etilen glikol)
AAm/AMPS/PEG/PEGDMA	Poli(etilen glikol)dimetakrilat ile çapraz bağlı Akrilamid/ 2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit / poli(etilen glikol)
APS	Amonyum persülfat
% Ads	Yüzde adsorpsiyon
BSE	Back-scatter Electron (Geri saçılan elektron)
<i>C</i>	Çözeltinin başlangıç derişimi
<i>C_b</i>	Hidrojel tarafından adsorplanan madde miktarı
cm	Santimetre
<i>C_s</i>	Çözeltinin denge derişimi
<i>D</i>	Difüzyon katsayısı
dak	Dakika
<i>dS/dt</i>	Şişme hızı
<i>DSİ</i>	Dengede sıvı içeriği
<i>F</i>	Şişme kesri
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
g	Gram
IPN	İç içe geçmiş ağ yapılı polimer (Interpenetrating Polymer Networks)

JGB	Janus Green B
k	Difüzyon sabiti
K_d	Dağılma katsayısı
k_s	Şişme hız sabiti
m	Hidrojel kütlesi
M	Molar
M_d	Dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi
Mag	Manyetik özellikte
Mag-AAm/AMPS	Manyetik özellikte Akrilamid/ 2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit
Mag-AAm/AMPS/PEG	Manyetik özellikte Akrilamid/ 2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit / poli(etilen glikol)
Mag-AAm/AMPS/PEG/PEGDA	Manyetik özellikte poli(etilen glikol)diakrilat ile çapraz bağlı Akrilamid/ 2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit / poli(etilen glikol)
Mag-AAm/AMPS/PEG/PEGDMA	Manyetik özellikte poli(etilen glikol)dimetakrilat ile çapraz bağlı Akrilamid/ 2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit / poli(etilen glikol)
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
M_n	Sayıcı ortalama mol kütlesi
M_t	t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi
n	Difüzyon üsteli
nm	Nanometre
q	1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı

PEG	Poli(etilen glikol)
r	Şişmiş jelin yarı çapı
r_o	Başlangıç şişme hızı
S	t anındaki şişme değeri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
S_{mak}	Jelin denge anındaki şişme değeri
$\%S$	Yüzde şişme
$\%S_d$	Denge yüzde şişme
t	Süre (dakika)
TEMED	N,N,N',N' - Tetrametiletildiamin
v	Hacim (mL)
M_d	Dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesi
M_t	t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesi
M_0	Kuru polimer kütlesi
λ_{mak}	Maksimum dalgaboyu
π	pi sayısı, (3,141592654)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerleşme tepkimesi ile polimer molekülünü oluşturmaları.....	5
Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.3. Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları	8
Şekil 2.4. Çapraz bağlanma tepkimeleri.....	11
Şekil 2.5. Çapraz bağlı hidrojel yapıları.....	12
Şekil 2.6. IPN ve SIN sentezinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.7. Poli(etilen glikol)'ün kimyasal yapısı.....	15
Şekil 2.8. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.9. Yarı-IPN ve hidrojel örneklerinin manyetik özellik kazanmış polimer örneklerine dönüşümü.....	18
Şekil. 3.1.(a) Yapısında Fe^{2+} ve Fe^{3+} bulunan hidrojel, (b) İndirgeme sonunda yapısında Fe metali bulunan manyetik özellikteki hidrojel.....	35
Şekil 4.1. Monomerlerin ve kopolimerlerin kimyasal yapısı.....	39
Şekil 4.2. Manyetik özellikteki hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin sentez yöntemi ve şematik gösterimi.....	39
Şekil 4.3. PEGDA'nın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları.....	40
Şekil 4.4. PEGDMA'nın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları.....	40
Şekil 4.5. Yarı-IPN yapılarının oluşumunun şematik gösterimi.....	41
Şekil 4.6. Hidrojel yapılarının oluşumunun şematik gösterimi.....	41
Şekil 4.7. PEGDA ile çapraz bağlanmış AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumları	42
Şekil 4.8. PEGDA ile çapraz bağlanmış AAm/AMPS hidrojellerinin FT-IR spektrumları	43
Şekil 4.9. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumları	44
Şekil 4.10. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerinin FT-IR spektrumları	45

Şekil 4.11. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG manyetik yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumları	46
Şekil 4.12. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS manyetik hidrojellerin FT-IR spektrumları	47
Şekil 4.13. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG manyetik yarı-IPN'lerin FT-IR spektrumları	48
Şekil 4.14. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS manyetik hidrojellerin FT-IR spektrumları	49
Şekil 4.15. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi	50
Şekil 4.16. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS şişme izotermi.....	51
Şekil 4.17. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin şişme izotermi.....	51
Şekil 4.18. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerin şişme izotermi.....	52
Şekil 4.19. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri.....	53
Şekil 4.20. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görüntüleri.....	53
Şekil 4.21. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri.....	54
Şekil 4.22. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görüntüleri.....	54
Şekil 4.23. PEGDA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi.....	55
Şekil 4.24. PEGDMA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi.....	55
Şekil 4.25. PEGDA ile çapraz bağlı Mag- AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi.....	56
Şekil 4.26. PEGDA ile çapraz bağlanmış Mag-AAm/AMPS hidrojellerinin şişme izotermi.....	57
Şekil 4.27. PEGDMA ile çapraz bağlanmış Mag AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin şişme izotermi.....	57
Şekil 4.28. PEGDMA ile çapraz bağlanmış Mag AAm/AMPS hidrojellerinin şişme izotermi.....	58

Şekil 4.29. PEGDA ile çapraz bağlı Mag AMPS/PEG yarı-IPN'lerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri.....	59
Şekil 4.30. PEGDA ile çapraz bağlı Mag AMPS hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görüntüleri.....	59
Şekil 4.31. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag AMPS/PEG yarı-IPN'lerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri.....	60
Şekil 4.32. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag AMPS hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görüntüleri.....	60
Şekil 4.33. PEGDA ile çapraz bağlanmış Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin şişme izotermi.....	61
Şekil 4.34. PEGDA ile çapraz bağlanmış Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin şişme izotermi.....	61
Şekil 4.35. PEGDA ile çapraz bağlı AMPS/PEG ve AMPS polimerik örneklerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri.....	62
Şekil 4.36. PEGDMA ile çapraz bağlı AMPS/PEG ve AMPS polimerik örneklerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri.....	63
Şekil 4.37. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri.....	66
Şekil 4.38. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	66
Şekil 4.39. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri.....	67
Şekil 4.40. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	67
Şekil 4.41. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	68
Şekil 4.42. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	68
Şekil 4.43. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	69
Şekil 4.44. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	69
Şekil 4.45. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren AAm/AMPS yarı-IPN'lerin şişme kinetiği eğrileri.....	72

Şekil 4.46. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren AAm/AMPS yarı-IPN'lerin şişme kinetiği eğrileri.....	72
Şekil 4.47. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren Mag-AAm/AMPS yarı-IPN'lerin şişme kinetiği eğrileri.....	74
Şekil 4.48. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren Mag-AAm/AMPS yarı-IPN'lerin şişme kinetiği eğrileri.....	74
Şekil 4.49. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F-lnt$ değişimi	76
Şekil 4.50. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerin $\ln F-lnt$ değişimi	77
Şekil 4.51. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F-lnt$ değişimi	77
Şekil 4.52. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerinin $\ln F-lnt$ değişimi.....	78
Şekil 4.53. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren yarı-IPN'lerin $\ln F-lnt$ değişimi	80
Şekil 4.54. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren yarı-IPN'lerin $\ln F-lnt$ değişimi.....	81
Şekil 4.55. PEGDA ile çapraz bağlı Mag AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F-lnt$ değişimi	82
Şekil 4.56. PEGDA ile çapraz bağlı Mag AAm/AMPS hidrojellerinin $\ln F-lnt$ değişimi	82
Şekil 4.57. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F-lnt$ değişimi	83
Şekil 4.58. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag AAm/AMPS hidrojellerin $\ln F-lnt$ değişimi	83
Şekil 4.59. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren Mag AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F-lnt$ değişimi	85
Şekil 4.60. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren Mag AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F-lnt$ değişimi	85
Şekil 4.61. AMPS içeren hidrojel ve yarı-IPN'lerin SEM görüntüleri	88
Şekil 4.62. AMPS içeren Mag AAm/AMPS hidrojelleri ve yarı-IPN'lerin SEM görüntüleri	88
Şekil 4.63. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerine JGB soğurumu.....	90

Şekil 4.64. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerin JGB soğurumu	90
Şekil 4.65. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin JGB soğurumu	91
Şekil 4.66. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerin JGB soğurumu	91
Şekil 4.67. PEGDA ile çapraz bağlı Mag AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerine JGB soğurumu	92
Şekil 4.68. PEGDA ile çapraz bağlı Mag AAm/AMPS hidrojenlerin JGB soğurumu.....	92
Şekil 4.69. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerine JGB soğurumu.....	93
Şekil 4.70. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag AAm/AMPS hidrojenlerinin JGB soğurumu.....	93
Şekil 4.71. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisindeki görünüşleri.....	94
Şekil 4.72. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisindeki görünüşleri.....	94
Şekil 4.73. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisindeki görünüşleri.....	95
Şekil 4.74. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisindeki görünüşleri.....	95
Şekil 4.75. PEGDA ile çapraz bağlı manyetik AMPS/PEG yarı-IPN'lerin farklı derişimlerdeki JGB soğurumu.....	97
Şekil 4.76. PEGDA ile çapraz bağlı manyetik AMPS hidrojenlerin farklı derişimlerdeki JGB soğurumu.....	97
Şekil 4.77. PEGDMA ile çapraz bağlı manyetik AMPS/PEG yarı-IPN'lerin farklı derişimlerdeki JGB soğurumu.....	98
Şekil 4.78. PEGDMA ile çapraz bağlı manyetik AMPS hidrojenlerin farklı derişimlerdeki JGB soğurumu.....	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Etkin madde salabilen polimerik sistemlerin sınıflandırılması.....	29
Çizelge 3.1. Yarı-IPN ve hidrojellerin ve manyetik özellik kazanmış polimerlerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları.....	31
Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan Janus Green B'nin bazı özellikleri.....	31
Çizelge 3.3. Sentezi gerçekleştirilen çapraz bağlı polimerler.....	36
Çizelge 4.1. AAm/AMPS hidrojellerin ve AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin % S_d değerlerinin değişimi.....	52
Çizelge 4.2. AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinde % S_d değerlerinin PEG miktarıyla değişimi.....	56
Çizelge 4.3. Mag-AAm/AMPS hidrojellerin ve Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin % S_d değerlerinin değişimi.....	58
Çizelge 4.4. Farklı PEG içeren Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin % S_d değerlerinin değişimi.....	62
Çizelge 4.5. AAm/AMPS hidrojellerinin ve AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin DSI değerleri.....	64
Çizelge 4.6. Mag-AAm/AMPS hidrojellerinin ve Mag-AAm/PEG yarı-IPN polimerlerin DSI değerleri.....	64
Çizelge 4.7. Farklı PEG içeriğine sahip yarı-IPN'lerin DSI değerleri.....	65
Çizelge 4.8. Farklı PEG içeriğine sahip Manyetik özellikteki yarı-IPN'lerin DSI değerleri.....	65
Çizelge 4.9. Yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler.....	70
Çizelge 4.10. Manyetik özellikteki yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler	71
Çizelge 4.11. AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri.....	73

Çizelge 4.12. Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri.....	75
Çizelge 4.13. Yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları	79
Çizelge 4.14. AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları	81
Çizelge 4.15. Manyetik özellikteki yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları	84
Çizelge 4.16. Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları	86
Çizelge 4.17. Yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin q , $\%Ads$ ve K_d değerleri	96
Çizelge 4.18. Manyetik yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin q , $\%Ads$ ve K_d değerleri.....	99

EKLER DİZİNİ

Ek 1. Janus green B çözeltileri için kullanılan çalışma eğrisi	125
--	-----

1. GİRİŞ

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal malzemelere alternatif olan polimerlerin varlığı, “makromolekül” tanımlaması ile ilk olarak 1920’li yıllarda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüştür. Polimerler çevre teknolojileri, kontrollü ilaç salınım sistemleri, sensör ve biyosensörler, biyolojik laboratuvar cihazları, ayırma ve saflaştırma teknolojileri, tıp, veterinerlik, ziraat gibi günlük yaşantımızın hemen hemen her safhasında kullanım alanına sahiptir. Polimerlerin işlenme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları, bu tür malzemelerin kullanım alanları giderek yaygınlaşmasını sağlayan avantajlardır (Sorenson vd., 2001; Saçak, 2008; Gnanou ve Fontanille, 2008; Şen vd., 2010; Kabiri vd., 2011).

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile “Homopolimer” oluşurken, birden fazla farklı monomerin oluşturduğu polimerler, “Kopolimer” olarak adlandırılmaktadır (Sorenson vd., 2001; Rubinstein ve Colby, 2004; Saçak, 2008)

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-ağ yapıda oldukları ve güçlü kovalent bağlarla birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler. (Flory, 1953; Peppas ve Mikos, 1986; Osada ve Khokhlov, 2001; Karadağ vd., 2005a; Orakdoğan ve Okay, 2006; Kundakcı vd., 2008, Üzümlü vd.,2008)

Uygun seçilmiş çözücüler içerisinde bir süre bekletilen çapraz bağlı polimerler şişmeye başlarlar. Bu durumda, şişmiş halde bulunan çapraz bağlı polimerlere “kserojel” adı verilmektedir. Çözücü olarak su kullanıldığında polimerik yapı hidrojel olarak adlandırılır. Kendi kütlelerinin % 100’ünden fazla su soğurabilen yapılar için “süperabsorbant hidrojel” adlandırılması yapılmaktadır. Son zamanlarda hidrojeller, biyomedikal uygulamalar, kontrollü ilaç salınım sistemleri, yedek kan damarları, yara onarımı, yumuşak doku değişimi, kontakt lens olarak kullanılmaktadır. (Rabek, 1980; Huglin ve Zakaria, 1986; Güven vd., 1999; Karadağ vd., 2005b; Sperling, 2006; Kabiri vd., 2011).

Hidrojeller, üç boyutlu hidrofilik polimerler ağları gibi metal iyonunu tutmak ve ortamdaki uzaklaştırmak için özgün olarak kullanılır. Hidrojel ağlarındaki polimer zincirlerine hidrofilik karakter sağlayan $-SO_3H$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-OH$ ve $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplara sahiptir. Bu fonksiyon gruplarının bazıları $-SO_3^-$ ve COO^- hidrojel ağların sulu ortamlarda negatif yüklenmiş ve elektrostatik etkileşimler ile metal iyonları absorplayabilir (Ozay, 2009; Sahiner, 2010).

Hidrojeller, pH, sıcaklık, iyonik şiddet ve elektrik alan gibi çevresel değişkenlere cevap olarak şişme veya büzülme davranışı gösterirler. Bu özellikleri biyomedikal alanlarda yapay algılayıcılar olarak kullanım olanağı sağlar. (Liewen, 2011).

Hidrojel sentezinde pek çok yöntem kullanılmaktadır. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel sentezi, çapraz bağlayıcı madde kullanımı ile homopolimer ya da kopolimerin doğrudan çapraz bağlanması tekniğidir. Çözeltide yürütülen bu tepkimelerde genellikle sulu çözeltiler kullanılır. Monomerlerden çıkılarak sentez yapılabildiği gibi, polimerin doğrudan kullanılması ile de çapraz bağlı polimerler elde edilebilmektedir (Güven vd., 1999, Hennink ve Van Nostrum, 2002).

Mekanik olarak dayanıklı polimerik malzemelerin geliştirilmesi için etkili bir yöntem, iki polimerin ağ yapısı oluşturmak üzere birleşmesi olarak tanımlanan “iç içe geçmiş ağ yapılı polimerlerin (Interpenetrating Polymer Networks, IPN) hazırlanmasıdır. IPN’i oluşturan yapılardan bir tanesi ağ yapılı olmak yerine düz zincirli yapıda bulunursa bu tür yapılar yarı-IPN olarak adlandırılırlar.(Kosmala vd., 2000, Akdemir, 2005; Kundakcı vd., 2008, Üzüm vd.,2008).

IPN’lerin tıp, endüstri, biyoloji ve çevre temizliği alanlarındaki kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Bir IPN’nin su tutabilme özelliği sadece makromoleküler yapısından değil, çevresindeki pH, sıcaklık, iyonik şiddet, manyetik alan, morötesi ışınımı gibi dış etkenlere de bağlıdır. Bu tür IPN’ler “aç ağ yapılar” ya da “akıllı polimerler” olarak bilinirler ve değişik geometrik şekillerde hazırlanma kolaylığı, yumuşak ve kauçuğumsu yapısı, canlı dokulara benzerliği, biyolojik sıvılarla uyum göstermesi, yerleştirildiği dokulara yeterli mekanik özellik göstermesi gibi eşsiz özellikleri bu tip polimerleri biyotıp alanındaki çalışmalarda vazgeçilmez kılmıştır (Blaess ve Vickery, 2011; Bajpai vd., 2006; Kopeček, 2007; Üzüm ve Karadağ, 2007a, b; Al-Tahami ve Singh, 2006;El-Sherbiny ve Smyth, 2010).

Bir makromolekül, suda ya da diğer iyonlaştırıcı çözücülerde ayrılarak polimerik iyonlarına dönüşüyorsa polielektrolit olarak adlandırılır. Zayıf bir polielektrolitin iyonlaşma derecesi, pH değeri ve sulu ortamdaki iyon kompozisyonu kontrol edildiğinde akıllı polimerlerin sulu ortamlarda pH değişimine karşılık konformasyonunu değiştirebilirler. Hidrojelin şişmesi zayıf asidik gruplar (anyonik) içeriyorsa şişme fakat zayıf bazik grup (katyonik) içeriyorsa büzülme (su kaybetme) gösterirler. (Al-Tahami ve Singh, 2007; Yavuz, 2007)

Manyetik alana duyarlı polimerler, dış alandan uygulanan bir manyetik alanda şişen, büzüşen, eğilme davranışı gösteren veya manyetik alana göre hareket ettirelebilen, sabit bir manyetizma ile ısınma gösteren hidrojel formundaki polimerler çalışılmaktadır. Bu tür polimerler, özellikleri sebebiyle kontrollü ilaç salınım sistemleri, hipertermia, manyetik ayırma, soğurum, enzim immobilizasyonu, yapay kas gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Ménager vd., 2004; Sahiner, 2006; Hernández ve Mijangos, 2009; Stabik vd., 2010; Fan vd., 2011; Chen vd., 2009; Wang vd., 2013).

Manyetik alana duyarlı polimerler, genellikle polimer ağına içine demir oksit nanopartikülleri “Fe₃O₄” (magnetit) veya “Fe₂O₃” (hematit) gibi manyetik özelliği bulunan tanecikler yerleştirilerek, diğer manyetik alandan etkilenen Kobalt (Co) ve Nikel (Ni) gibi elementlerin polimerin içine yerleştirilerek ve ayrıca demir kompleks bileşiklerini kullanarak sentezlenebilirler. (Qiao vd., 2010; Zhang vd., 2009; Qu vd., 2010; Liu vd., 2010; Zhu vd., 2010; El-Sherbiny ve Smyth, 2010) (Sahiner, 2011; Salih vd., 2000; Ozay, 2011; Sahiner, 2010; Lai vd., 2008; Safarik ve Safarikova, 2009; Hernandez vd., 2009; Chen vd., 2009).

Akrilamid içeren çapraz bağlı kopolimerlerin su tutma ve soğurum özelliğini arttırmak amacıyla, hidrofilik gruplar içeren 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit varlığında poli (etilen glikol) diakrilat ve poli (etilen glikol) dimetakrilat çapraz bağlayıcıları kullanılarak kimyasal çapraz bağlı akrilamid / 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit kopolimeri sentezlenmiştir. Yarı-IPN'leri oluşturmak için poli (etilen glikol) eklenerek yarı-IPN'leri sentezlenmiştir. Manyetik özellik kazandırmak için, sentezi gerçekleştirilen hidrojel ve yarı-IPN'leri demir çözeltisi (Fe²⁺/Fe³⁺, 1:2) hazırlanarak hidrojel ve yarı-IPN'lerin demir çözeltisinde şişmesi sağlandı. Demir çözeltisinde şişen hidrojel ve yarı-IPN'ler uygun bir indirgeyici ortamında yapısında bulunan Fe²⁺

ve Fe^{3+} iyonlarını Fe metaline indirgeyerek manyetik alandan etkilenme göstermiştir. Böylece manyetik özellik kazanmış hidrojel ve yarı-IPN'ler sentezlenmiştir. (Okay ve Durmaz, 2000; Kundakcı vd., 2007; Kabiri, 2009; Karadağ vd., 2009; Ozay vd., 2009; Sahiner, 2011). (Sahiner, 2006; Ozay vd., 2009)

Sentezlenen hidrojel ve yarı-IPN'lerin spektroskopik karakterizasyonunu yapabilmek için FT-IR spektrumları alınarak yapısal analiz çıkarılmaya çalışılmıştır. Hidrojel ve yarı-IPN'lerin yüzey gözenekliliğini araştırmak için SEM fotoğrafları çekilmiştir. Elde edilen hidrojel örneklerin dinamik şişme testleri uygulanmış, şişme ve su difüzyonu ile ilgili birçok parametre hesaplanarak şişme karakterizasyonu yapılmaya çalışılmıştır.

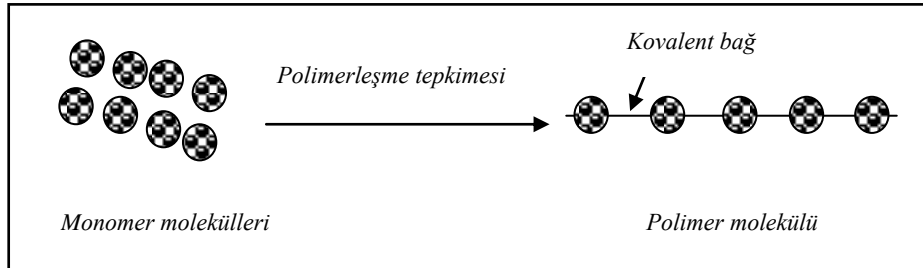
Akrilamid içeren çapraz bağlı ve manyetik özellik kazandırılmış polimerik yapıların sulu ortamlarda kirletici olarak " Janus Green B " gibi bir boyarmaddeyi, sulu Janus Green B çözeltilerinden soğurma çalışmaları yapılarak, çözelti derişimlerinin ve yardımcı monomerin kütleindeki değişimin soğurumu nasıl etkilediği araştırlmıştır. Ayrıca manyetik olmayan hidrojel ve yarı-IPN'ler ile sonradan manyetik özellik kazandırılmış polimerik örneklerin şişme ve yüzeye soğurum özellikleri karşılaştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Polimerlerin Genel Özellikleri

Polimerler, çok sayıda küçük moleküllerle inşa edilmiş iri moleküller olarak düz ya da dallı yapıların, genellikle tekrarlanan yapıları belirtilmiş olarak adlandırılır. Bu büyük moleküller için temel yapı taşları olarak, monomerler olarak bilinen küçük moleküller birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmıştır (Sorenson 2001., Saçak 2005).

Monomer moleküllerin, Şekil 2.1'de basit olarak gösterilen polimerleşme tepkimeleri üzerinden birbirlerine bağlanırlar ve polimer molekülünü oluştururlar.

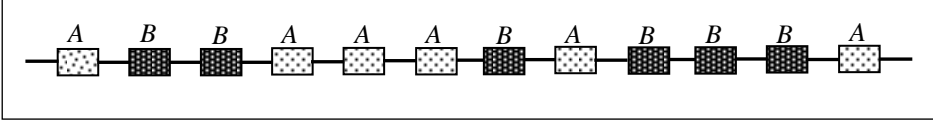


Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerleşme tepkimesi ile polimer molekülünü oluşturması

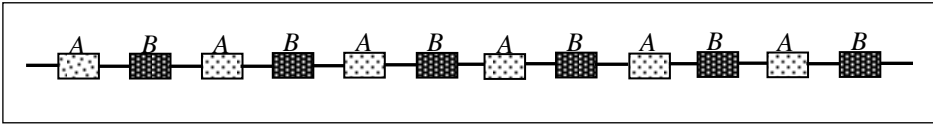
Tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere “Homopolimer” adı verilirken, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı iki monomer bulunduran polimerler “Kopolimer” olarak adlandırılır (Davis, 2004; Sperling, 2006; Saçak, 2008)

Monomer moleküllerinin kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimi sentez yönteminden ve polimerleşme mekanizmasından etkilenir. Kopolimerin hazırlanmasında A ve B gibi iki farklı monomer kullanıldığında elde edilecek polimerin ana zincirinde, genel olarak aşağıda verilen üç düzenlenme beklenir (Sperling, 2006; Saçak, 2008).

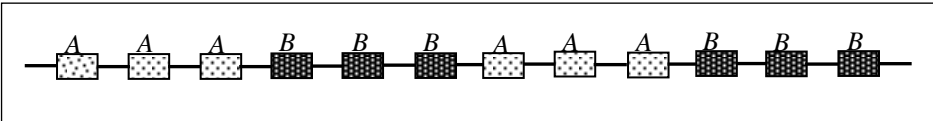
a) Rastgele kopolimer: Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Olefinlerin radikalik kopolimerleşmeleri genelde rastgele kopolimer verir. Rastgele kopolimerlerin özellikleri genellikle kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.



b) Ardışık kopolimer: Ardışık kopolimerlerde, A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Ardışık kopolimerlerin özellikleri homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır.



c) Blok kopolimer: Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. İki farklı monomerin verdiği iki blokluk kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında B monomer bloğu bulunur. Blok kopolimerlerin birçok özelliği kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır. Blok kopolimerlerin özel bir türü de aşı (graft) kopolimerleridir. Bu tip kopolimerlerde kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışından bir yerden birbirlerine bağlanmışlardır.



2.1.1. Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek mol kütleli moleküller topluluğudur. Kopolimer ya da homopolimer oluşturulurken, doğrusal ya da dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı kopolimerik ya da homopolimerik yapılar da elde edilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu olarak ağ yapıda buldukları ve güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler.

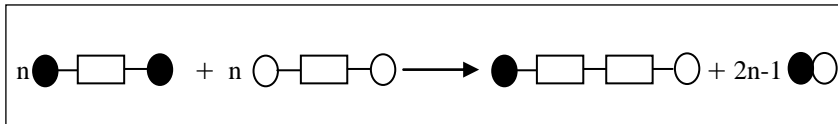
Küçük molekülleri, polimerlere dönüştürebilmek için kullanılan iki temel metod vardır. Polimerizasyon metodları tek adımda büyüme ya da kondenzasyon polimerizasyonu ve zincir büyüme ya da katılma polimerizasyonu olarak adlandırılır (Sorenson., 2001).

2.1.1.1. Kondenzasyon (basamaklı) polimerleşmesi

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir. $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle genellikle H_2O , NH_3 , gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerleşme tepkimeleri de genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.

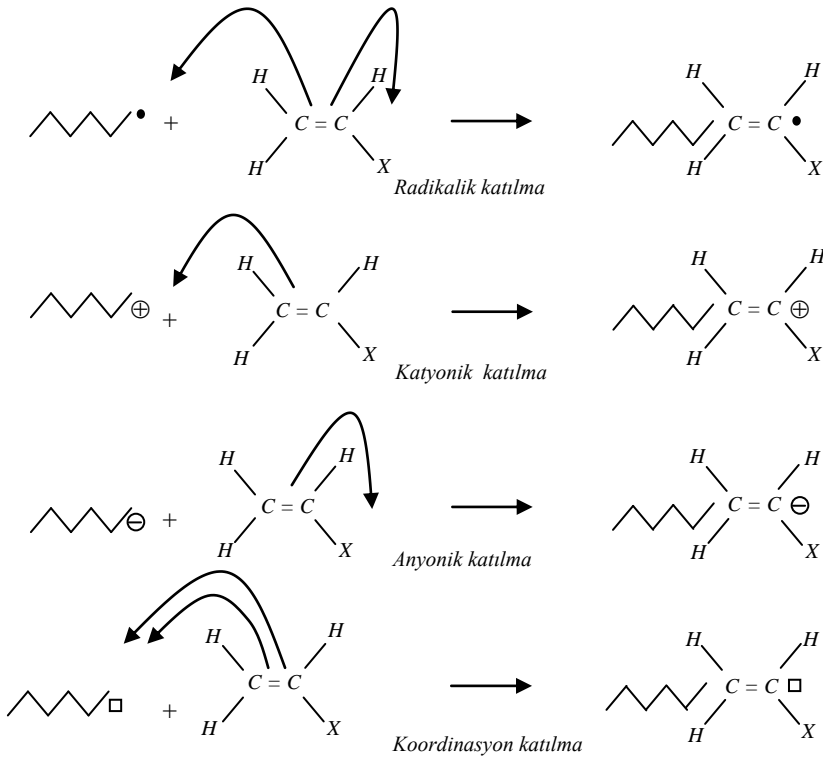


Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

2.1.1.2. Katılma (zincir) polimerleşmesi

Katılma polimerleşmesinde, monomerler doğrudan birbirlerine katılarak polimer zincirini oluştururlar. Katılma polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (katyon ve anyon) ya da koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir.

Bir vinil monomeri ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 2.3' deki gibi gösterilebilir (Campbel, 1994; Gnanou ve Fontanille, 2008).

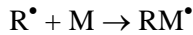
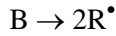


Şekil 2.3. Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları

; \rightarrow elektron yoğunluğunun yönünü, \bullet çiftlenmemiş elektronu,
; bir çift elektron için boşluğu göstermektedir

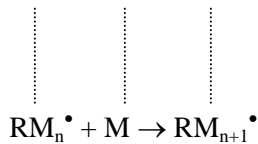
Serbest bir elektron taşıyan kimyasal türlere radikal adı verilir. Serbest radikal polimerleşmesi; radikallerle yürütülen katılma polimerleşmesi olup, başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gelişir.

Başlama basamağında, monomer molekülleri, kimyasal (başlatıcılar) ya da fiziksel (UV, yüksek enerjili ışınlar, ısı, ışık, ses dalgaları gibi) yollarla etkileştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan kimyasal başlatıcıların eklenmesidir. Başlatıcılar; ısı ile kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan maddelerdir. Başlatıcı olarak; inorganik ya da organik başlatıcılar (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, amonyum persülfat, vb), diazo bileşikleri (azobisizobutironitril, trifenil azo benzen, vb) ve redoks başlatıcıları (alkil peroksit, aril peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları) kullanılmaktadır (Kaewpirom ve Boonsang, 2006; Lin ve Metters, 2006; Kopecek ve Yang, 2007; Martinez-Ruvalcaba vd., 2009; Raafat, 2010; Koul vd., 2011). Başlama basamağı tepkimeleri;

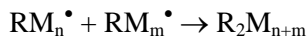


biçiminde gösterilebilir. B; başlatıcıyı, R^{\bullet} ; radikali, M; monomeri ve RM^{\bullet} ; monomer radikalini göstermektedir.

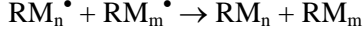
Büyüme basamağında, monomer radikaline çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerler katılır ve polimer zinciri hızla büyür;



Sonlanma basamağı, büyüyen polimer zincirinin etkinliğini yitirerek ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma, birleşmeyle ya da orantısız olabilir;



Birleşmeyle sonlanma



Orantısız sonlanma

Katılma polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyon) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüyebilir. Bir monomerin hangi iyonik mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme anyonik, elektron itici ise polimerleşme katyonik mekanizma üzerinden yürür.

İyonik polimerleşme de serbest radikal polimerleşmesi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşmaktadır. İyonik polimerleşmeyi başlatmak üzere bazik ya da asidik başlatıcılar kullanılır.

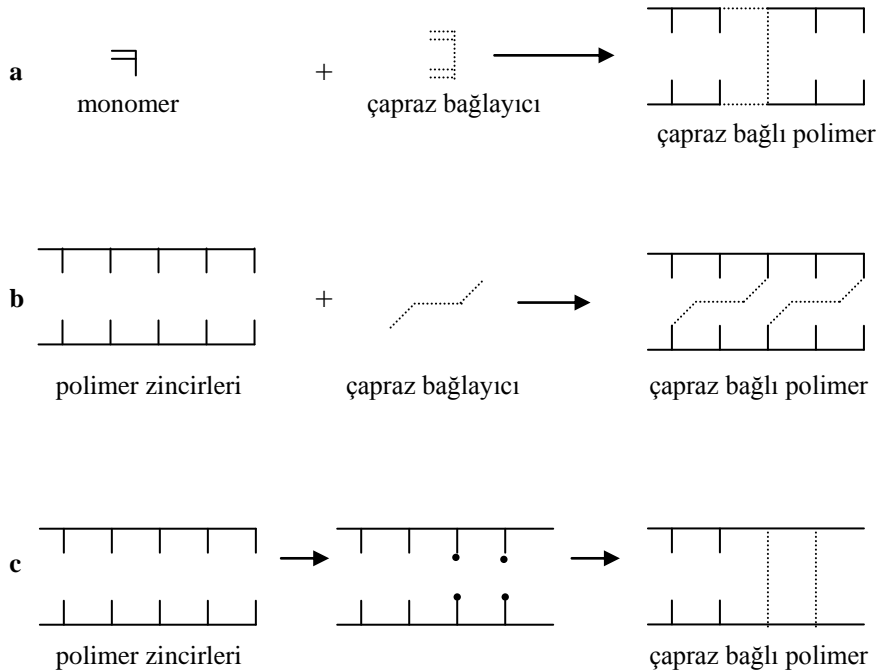
2.1.2. Çapraz Bağlanma

Homopolimerik ya da kopolimerik zincirler; doğrusal, dallanmış ve çeşitli oranlarda çapraz bağlanmış durumda olabilirler. Çapraz bağ bulunduğu ana zincire benzer türde ya da kullanılan çapraz bağlayıcı nedeniyle farklı türde olabilir.

Polimerlerde çapraz bağlanma tepkimesi çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer oluşumu sırasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabildiği gibi (Şekil 2.4a), oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de (Şekil 2.4b) olabilmektedir. Ayrıca yüksek enerjili iyonlaştırıcı ışınlarla çapraz bağlayıcı kullanılmadan çapraz bağlanma gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2.4c).

Çapraz bağlı polimerlerde zincirler üç boyutlu olarak birbirlerine bağlandıklarında ağ yapılı polimerleri oluştururlar. Çapraz bağlı ya da ağ yapılı polimerler; kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerleşme tepkimeleriyle elde edilebilirler.

Doğrusal ya da dallanmış polimerler, zincir yapılarına göre polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Dallanmış polimerlerde her dal bir zincire ait iken çapraz bağlı polimerlerde dallar birden fazla zincire aittir ve bu zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu nedenle çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler.



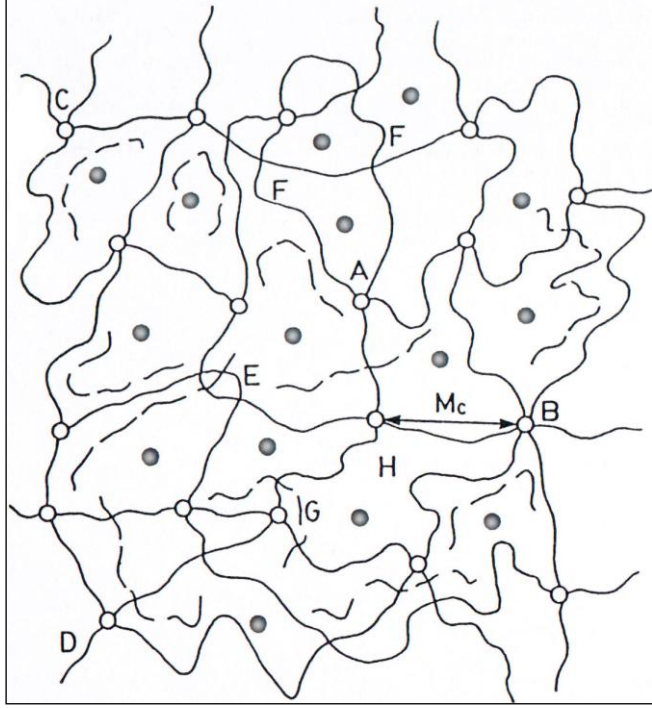
Şekil 2.4. Çapraz bağlanma tepkimeleri

2.2. Hidrojeller

Hidrojeller, sulu ortamda bırakıldıklarında çözünmeyen, suyun büyük miktarını bünyesinde tutarak şişme özelliği gösteren, çok sayıda hidrofilik gruplar içeren, üç boyutlu-ağ yapılı polimerlerdir. Kütlelerinin %20'sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerler kserojel (xerogel) olarak adlandırılırlar.

Çözücü su olduğunda ise çapraz bağlı bu yapılar hidrojel adını alır. Hidrojeller, susever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Üç boyutta çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapıda bağlar kovalent ya da iyoniktir. Bir hidrojinin çapraz bağlı yapısı Şekil 2.5'de verilmiştir (Hoffman, 2002; Lin ve Metters, 2006; Üzüm, 2008; Ganji vd., 2010).

Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral hidrojel, iyonik hidrojel, iç içe geçmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip susever grupların bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağılı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağılı polimer hacim ve kütle artışıyla şişmeye başlar. Çapraz bağılı polimerdeki susever grupların fazla sayıda olması daha fazla şişmeye sebep olur.



Şekil 2.5. Çapraz bağılı hidrojinin yapısı. A; Dört fonksiyonlu, B; Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D; Zincir uçlarıdır. E; Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F; İki zincir takılmasını göstermektedir. G; Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. M_c ; İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütesidir. H; difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. •; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk.

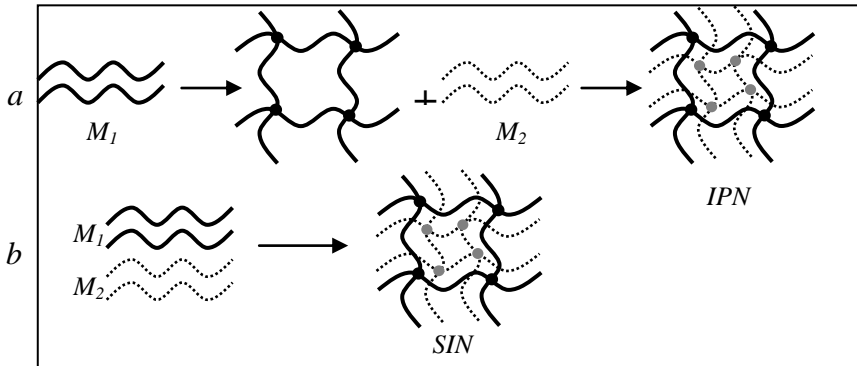
2.3. İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Polimerler (IPN)

“İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler” (Interpenetrating Polymer Network, IPN) kendisini oluşturan polimerlerden birisinin ya da tümünün çapraz bağlı olduğu, üç boyutlu ağ yapılarıdır. IPN’i oluşturan her bir ağ yapı aynı anda ya da sonradan oluşturulabilir. IPN’deki ağ yapılar kimyasal olarak birbirlerine bağlanabilirler. IPN’lerden hazırlanan materyaller içerdikleri her bir polimerik ağ yapının özelliklerini gösterirler. IPN’i oluşturan polimerlerden bir tanesi ağ yapılı olmak yerine düz zincirli yapıda bulunursa bu tür yapılar yarı-IPN olarak adlandırılırlar (Bajpai vd., 2008; Karadağ vd., 2009; Li vd., 2009; Koul vd., 2011; Üzümlü ve Karadağ, 2011).

2.3.1. IPN’lerin Sınıflandırılması

IPN’ler sentez yöntemine göre iki alt gruba ayrılmıştır.

- a) **Ardışık iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler:** Ağ yapılı polimeri oluşturacak bileşenlerden ilki çapraz bağlı olarak sentezlenir. Diğer bileşenin monomeri, çapraz bağlayıcısı ve başlatıcısı eklenerek ilk polimer içinde sentezlenir. Bu şekilde elde edilen IPN’ler; ardışık IPN’ler olarak adlandırılır (Şekil 2.6a).
- b) **Eş zamanlı iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (SIN):** Eş zamanlı iç içe geçmiş ağ yapılı polimerlerde (Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks), her iki bileşenin monomerleri, çapraz bağlayıcıları ve başlatıcı eklenerek aynı anda polimerleşmeleri sağlanır. Oluşan polimerler, eş zamanlı IPN’ler olarak adlandırılır (Şekil 2.6b).



Şekil 2.6. IPN ve SIN sentezinin şematik gösterimi

İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler yapılarına göre;

i. Yarı-IPN (semi-IPN)

ii. Tam IPN

iii. Termoplastik IPN

iv. Lateks IPN

v. Gradient IPN

olarak sınıflandırılmaktadır.

Yarı-IPN'ler; yalnızca bileşenlerden birisinin çapraz bağlı olduğu yapılardır ve her iki yöntemle de sentezlenebilirler. Tam IPN yapıda ise; tüm bileşenler ağ yapıdadır. Termoplastik IPN'ler fiziksel çapraz bağların kimyasal çapraz bağlardan daha çok olduğu IPN türleridir. Lateks IPN'ler; çekirdek-kabuk yapısını gösteren lateks parçacıkları şeklinde elde edilen yapılardır. Gradient IPN'ler ise; çapraz bağ yoğunluğunun ya da bileşiminin, bir bölgeden diğerine geçildiğinde sırasıyla her bir bileşenin özelliğini gösterdiği yapılar olarak tanımlanmaktadır (Bischoff ve Cray, 1999; Bajpai vd., 2008; Karadağ vd., 2009; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011).

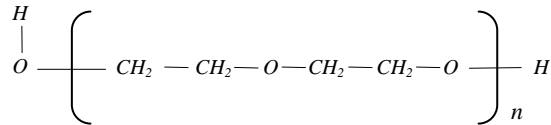
İç içe geçmiş ağ yapılar, kompozit malzemelerin özel bir sınıfıdır. Doğal ve yapay polimerlerin birlikte kullanılması ile istenilen özelliğe sahip IPN yapılar oluşturulabilir. Doğal ve yapay polimerler kullanılarak elde edilmiş IPN'ler, yapay bileşenin mekanik özelliği ile doğal bileşenin biyolojik özelliğinin birleştirilmesi ile elde edilen yapılardır (Lopes ve Felisberti, 2003; Bajpai vd., 2008; Peng vd., 2008; Yang vd., 2008; Carvalho vd., 2009; Rahman vd., 2010).

2.3.2. Yarı-IPN Oluşumunda Kullanılan Polimerler

IPN'lerin üretiminde jelatin, karboksimetil selüloz, kitin, kitosan, alginat gibi doğal polimerler, poli(vinil alkol), poli(etilen glikol), poliakrilamid, poli(N-izopropil alkol), gibi yapay polimerler kullanılmaktadır. Kullanım amacı ve yerine göre sözü edilen polimerlerin bir araya getirilmesi ile değişik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip IPN sistemleri oluşturulabilir (Ekici ve Saraydın, 2007; Eid vd., 2009; Hong vd., 2009; Abdelrazek vd., 2010; Aouada vd., 2011; Koul vd., 2011). Bu çalışmada yarı-IPN oluşturmak için poli (etilen glikol) düz zincirli yapay polimeri seçilmiştir.

2.3.2.1. Poli(etilen glikol)

Poli(etilen glikol), PEG farklı amaçlarla pek çok biyomedikal uygulamada kullanılan, su ve organik çözücülerde çözünebilen yapay bir polimerdir (Şekil 2.9). Biyoyumluluk, toksik özellik göstermeme ve hidrofilik olma gibi üstün fizikokimyasal ve biyolojik özellik göstermesi nedeniyle kontrollü salınım teknolojilerinde oldukça fazla ilgilenilen bir polimer olmuştur. PEG kullanılarak üretilen polimerik sistemler için su tutma yetenekleri, boyarmadde ve ağır metal iyonlarının yüzeye soğurum özelliklerinin incelendiği pek çok çalışma bulunmaktadır (Lee ve Lin, 2006; Khurma ve Nand, 2008; Karadağ vd., 2009; Lin ve Fu, 2009; Karadağ vd., 2010; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011)



Şekil 2.7. Poli(etilen glikol)'ün kimyasal yapısı

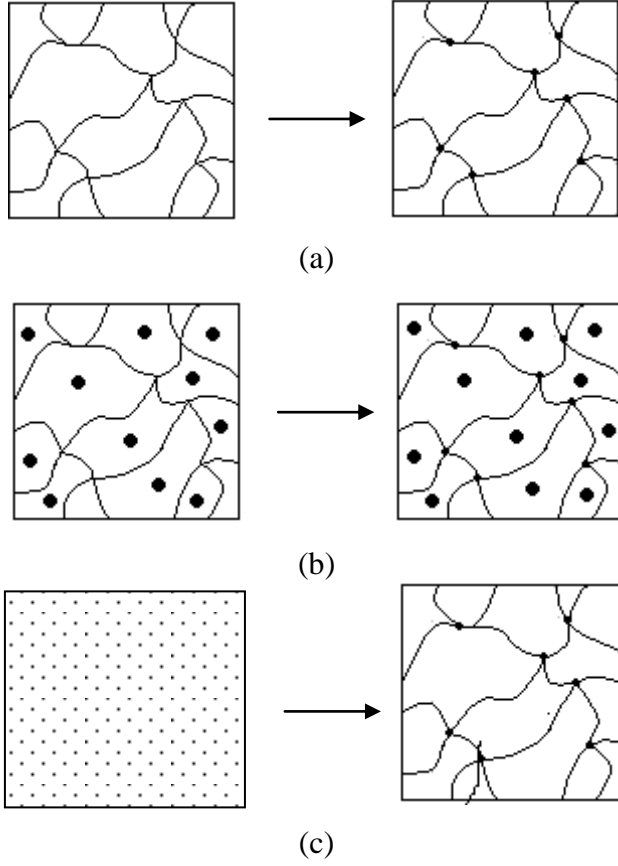
2.4. IPN ve Hidrojel Üretimi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir (Peppas ve Mikos, 1986; Güven vd., 1999; Hennink ve Van Nostrum, 2002; Saraydın vd., 2004; Karadağ vd., 2010; Koul vd., 2011; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

- ❖ Çözelti veya katı haldeki kopolimer ya da homopolimerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir biyolojik sıvı veya çözücüde şişmeye bırakılması.

- ❖ Bir veya daha çok, tek fonksiyonlu veya çok fonksiyonlu monomerlerin birlikte kopolimerleşme ve çapraz bağlanmasının sonrasında uygun bir ortamda şişmeye bırakılması.

Anlatılan bu durumları daha iyi açıklamak için Şekil 2.10 düzenlenmiştir.



Şekil 2.8. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi

- a) Katı bir polimerin çapraz bağlanması.
- b) Çözelti halindeki bir polimerin çapraz bağlanması.
- c) İki monomerin birlikte kopolimerleşmesi ve aynı zamanda da çapraz bağlanması. (Monomerlerden birisi çapraz bağlayıcı olarak davranabilmektedir).

2.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile IPN ve Hidrojel Üretimi

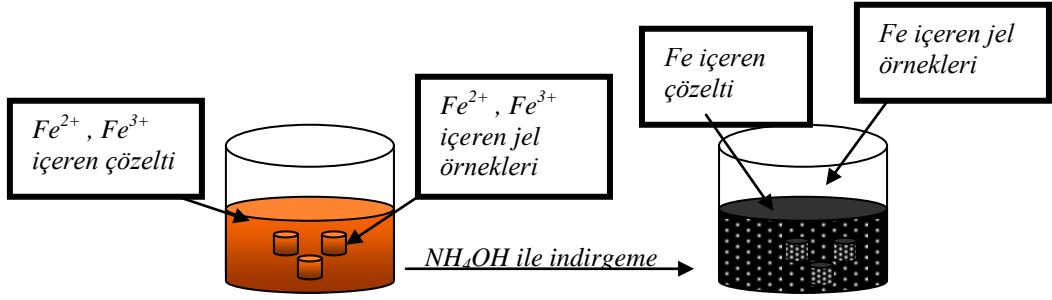
IPN ve hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan iki temel teknikten birisi çok az çapraz bağlı madde kullanımı ile doğrusal ya da dallanmış homopolimer ya da kopolimerin doğrudan çapraz bağlanması tekniğidir. Çözeltide yürütülen bu tepkimelerde genellikle sulu çözeltiler kullanılır. Bununla birlikte çok küçük tanecikli olan hidrojellerin üretiminde süspansiyon polimerleşmesi de kullanılabilir.

Hidrofilik polimerlerin büyük çoğunluğunda, iki ya da çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır. Formaldehit, asetaldehit, ve glutaraldehit gibi aldehitler, maleik ve okzalik asit, etilen glikol dimetakrilat, 1,4-bütandiol dimetakrilat, trimetilol propan triakrilat, *N,N'*-metilenbisakrilamid, poli(etilen glikol) diakrilat, poli(etilen glikol) dimetakrilat, triallil amin, divinil sülfat ve seryum yükseltgenme–indirgenme sistemleri çapraz bağlayıcı maddeler olarak bu tür hidrojel hazırlama tekniğinde kullanılır (Alvarez-Lorenzo ve Concheiro, 2002; Hennink ve Van Nostrum, 2002; Karadağ vd., 2002; Saraydın vd., 2004; Kaşgöz vd., 2005, 2006; Kundakçı vd., 2008; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

Hidrojel üretiminde kullanılan kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En çok kullanılan başlatıcılar, azobisisobutironitril, amonyum persülfat, potasyum persülfat, benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir (Üzüm vd., 2008; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011).

2.4.2. Manyetik Özellikte Polimer Sentezi

Yukarıda anlattığımız yarı-IPN ve hidrojel örneklerinin manyetik özellik kazandırılmaya çalışılmıştır. Literatür taraması yaparak bize uygun yöntemi belirlenmeye çalışıldı. Yapılan araştırma sonucu demir oksitli bileşiklerinin jele girmesi veya demir, kobalt ve nikel gibi manyetik alandan etkilenen elementler ile polimer sentezi şeklinde iki farklı yöntemin daha geniş çalışıldığı görüldü (Şahiner, 2006; Meenach vd., 2010) Aşağıda gösterilen şema da kısaca manyetik özellikteki polimerlerin sentezi gösterilmiştir:



Şekil 2.9. Yarı-IPN ve hidrojel örneklerinin manyetik özellik kazanmış polimer örneklere dönüşümü

2.4.3. Suyun İçeriği

Çapraz bağlı homopolimerik veya kopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COOR$ vb. gibi hidrofilik grupların bulunması gerekir (Şahiner., 2006; Şahiner., 2011). Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik fonksiyonel gruplar çevresinde kütsel bir büyüme olur ve çapraz bağlı polimer şişmeye başlar. Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişmenin miktarı arasında bir ilişki vardır. Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (Peppas ve Mikos, 1986; Hoffman, 2002; Hamidi vd., 2008; Ganji vd., 2010).

- ❖ *Bağlanan su*: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- ❖ *Ara yüzey suyu*: Polimerin hidrofob grubu çevresinde toplanan ve sıkıca bağlı olmayan sudur.
- ❖ *Serbest ya da kütle su*: Polimerin gözeneklerini dolduran sudur. Bir bağ olmaksızın su molekülleri fiziksel olarak gözenek içinde yer alır.

2.5. IPN ve Hidrojel Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları spektroskopik, ısıl, yapısal özellikler ve şişme özelliklerinin araştırılmasına yönelik yöntemlerdir.

2.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (IR) spektroskopisidir. IR spektroskopisi ile polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır. Günümüzde bilgisayar bağlantılı fourier transform infrared spektrofotometreleri (FT-IR) ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. Dalgaboyu ayırıcısı yerine bir interferometrenin kullanıldığı bu teknikte, tüm dalgaboylarında yayılan ışınlar bilgisayar yardımıyla her dalgaboyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir (Skoog ve Leary, 1992).

2.5.2. SEM Analizi

Üretimleri yapılan hidrojel ve manyetik özellik kazanmış polimerik yapıların yüzey özelliklerinin incelenmesi, polimerlerin karakterizasyonu açısından oldukça önemlidir. Polimerik örneklerin yüzey özellikleri ve gözenekliliği hakkında fikir edinebilmek amacı ile en sık kullanılan yöntemlerden biri taramalı elektron mikroskopi (Scanning Electron Microscopy, SEM) yöntemidir (Gutierrez vd., 2007; Yu ve Xiao, 2008; Abou Taleb vd., 2009; Eid vd., 2009; Hong vd., 2009; Nunes vd., 2010; Zhang vd., 2010; Wei vd., 2011).

2.5.4. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jelle girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (Peppas ve Mikos, 1986; Saraydın vd., 2004; Karadağ vd., 2010; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

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 vd.,

1999; Dolbow vd., 2004; Kundakcı vd., 2009; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

% Şişme (%S);

$$\% S = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (1)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte M_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, M_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir.

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği (dengede su içeriği) (DSİ);

$$DSİ = \frac{M_d - M_0}{M_d} \quad (2)$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte M_d ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini, M_0 ; kuru polimerin kütlesini göstermektedir.

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

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

eşitliği uygulanır. Eşitlikte dS/dt ; şişme hızını, S_{mak} ; jelin denge anındaki (t_{den}) şişme değerini, S ; t anındaki şişme değerini ve k_s ; şişme hız sabitini göstermektedir.

Eşitliğin $t=0$ için $S=0$ ve $t=t_{\text{den}}$ için $S=S_{\text{mak}}$ sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (4)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte $A(=1/S_{\text{mak}}^2 k_s)$; başlangıç şişme hızının ($1/r_0$) tersi, $B(=1/S_{\text{mak}})$ ise en büyük şişme değerinin tersidir (Peniche vd., 1997; Azizian, 2004; Üzüm ve Karadağ, 2010).

Hidrojel ve yarı-IPN yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır (Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1996, 1997; Ganji vd., 2010). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği;

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (5)$$

eşitliği yardımıyla incelenmektedir (Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1996, 1997; Saraydın vd., 2004; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010; 2011).

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; difüzyon sabitini 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 $\ln F - \ln t$ doğrusunun eğiminden bulunabilmektedir. Bu doğrunun kesim noktası ise k değerini vermektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

Çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı hidrojellerde şişmeyi denetleyen iki önemli parametredir. Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılmaktadır (Peppas ve Mikos, 1986; Ende ve Peppas, 1996, 1997; Karadağ vd., 2009; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010; 2011).

i. Fick tipi difüzyon (Durum I): Durulma hızının difüzyon hızından daha büyük olduğu ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı difüzyon türüdür. Bu durumdaki şişme, difüzyon olayı ile denetlenir ve polimerik yapıya giren ya da yapıdan çıkan türün miktarı zamanın karekökü ile orantılı olarak artar ($n=0,5$).

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

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

Şişme kinetiğinin incelenmesinde önemli olan parametrelerden birisi de difüzyon katsayısıdır. Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı D, Fick'in II. yasasının düzenlenmesi ve kısa zaman aralığında çözülmesi ile elde edilen Eşitlik 6 yardımıyla bulunabilir (Dengre vd., 2000; Ganji vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011).

$$D = \pi r^2 \left(\frac{k}{4} \right)^{1/n} \quad (6)$$

Eşitlikte yer alan n ve k değerleri $\ln F - \ln t$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleridir. r değeri şişmiş hidrojel cm cinsinden yarıçapıdır.

2.6. Sentezlenen ve Manyetik Özellikteki Polimerik Yapıların Kullanım Alanları

Sentezlenen hidrojeller ve manyetik özellik kazanmış yapılar, çok iyi su tutabilme/suda-sulu ortamlarda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller ve manyetik özellikteki hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; denetimli salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, manyetik ayırma, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kırık, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar (Rosso vd., 2003; Ekici ve Saraydın, 2004; Magnin vd., 2004; Moradi vd., 2004; Verestiuc vd., 2004; Bajpai vd., 2008; Kundakcı vd., 2008; Üzüm vd., 2008, 2009; Karadağ vd. 2009, 2010; Patrickios, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

Ayrıca sentezlenmiş manyetik ve hidrojel yapıları yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü, adsorpsiyon için çok uygundur. Bu sebeple hidrojeller; su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, tarımda gübre ve tarım

ilaçlarının çevreye denetimli salınımları, iyon değişim uygulamaları, kromatografik uygulamalar, çözücü ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atık karışımlardan suyun uzaklaştırılması, su içerikli hastane atıklarının, boya ve ağır metal içerikli endüstriyel atıksuların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorban olarak kullanılırlar. Manyetik özelliği bulunan polimerik yapıların sulu ortamdan kolayca toplanması diğer hidrojel örneklerine göre avantaj sağlayabilir.

2.6.1. Manyetik ve Hidrojel Yapıların Adsorban Olarak Kullanımı

Çoğu yapay ve doğal polimerin bazı monomerlerle uygun koşullarda kopolimerleşme tepkimesi ile suda çözünmeyen çapraz bağlı ürünler elde edilerek ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir. Çapraz bağlı poli (N-vinilpirrolidon) bazı anyonik boyarmaddeler ve bazı herbisitler ile tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boya türlerinin tutulmasında, sentetik inorganik silikajel olan Trisyl ise katyonik boyarmaddelerin tutulmasında kullanılmıştır. Manyetik özellikteki hidrojeller ise daha çok ortamdan uzaklaştırılmasında diğer jellere göre daha kolay toplanması açısından tercih edilebilir (Karadağ vd., 1997, 1998a, b; Şahiner., 2006; Rahman vd., 2010).

Ağ yapılı, çapraz bağlı polimerik sistemler olan hidrojellerin çok iyi su tutucu olmalarının yanı sıra bazı uygulamalarda adsorplayıcı olarak kullanıldığı da bilinmektedir. Süper su tutucu olan akrilamid esaslı hidrojellerin bazı ağır metal iyonlarını ve bazı boyarmaddeleri, bu maddelerin sulu çözeltilerinden soğurumu araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Karadağ vd., 2007; Üzüm vd., 2007; Kundakcı vd., 2008, 2009; Li vd., 2010; Şahiner vd., 2011).

2.6.2. Potansiyel Su Kirliliği

Akarsu, göl ve denizlerdeki canlı yaşamın ya da ekolojik dengenin zaman içerisinde değişmesi, sularda kirlenme olgusunun oluşmasına neden olur. İçme ve kullanma amacı ile kullanılan su kaynaklarının doğal bileşimlerinde oluşan değişimler çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı olabilecek seviyelere ulaştığında kullanım alanlarında daralmalar oluşur. Bu nedenle, kirli suların mutlaka temizlenmesi gerekir. Değişik su kirleticileri vardır. Bunların başlıcaları, organik kirleticiler, mikroorganizmalar, endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri-

gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar) ve radyoetkin kirleticilerdir (Manju vd., 2002; El-Hag Ali vd., 2003; Kara vd., 2004; Crini, 2005; Üzüm vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Üzüm ve Karadağ, 2010; Okay vd., 2011).

2.6.3. Su Kirliliğinin Giderilmesi

Yeryüzü ve yer altı sularının kirlenmesini önlemek için kirlenmiş suların arıtılması gereklidir. Bu amaçla üç temel yöntem kullanılır;

- i.* mekanik arıtma (çöktürme, süzme)
- ii.* biyolojik arıtma (oksijenli, oksijensiz ortamda fermantasyon)
- iii.* kimyasal arıtma (çöktürme, nötrleştirme, yüzeye soğurma, vb)

Mekanik olarak yapılan arıtmadan sonra uygunluğuna göre biyolojik ya da kimyasal arıtma yapılabilir. Kimyasal arıtma yine kirlenmiş suyun niteliğine uygun olarak seçilebilecek çeşitli yöntemlerle yapılır.

Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;

- ❖ yükseltgenme – indirgenme ve nötrleştirme
- ❖ çöktürme
- ❖ adsorpsiyon (yüzeye soğurma)
- ❖ özütleme (ekstraksiyon)
- ❖ yüzdürme (flotasyon)
- ❖ iyon değişimi (reçine)

Önemli bir arıtma yöntemi olan yüzeye soğurma, özellikle boyarmadde ve ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılarak kirli suların temizlenmesinde kullanılır. Bu yöntemde, yüzeye tutucu maddelerden (aktif karbon, kok, cüruf, turba, kil, yapay iyon değiştiriciler ve hidrojeller) yapılan süzgeçten kirli su yavaş yavaş geçirilebileceği gibi bu maddelerle kirli su bir süre etkileştirilerek sudaki kirliliğin uzaklaştırılması sağlanabilir (Crini, 2006; Kundakcı vd., 2009; Li, vd., 2009; Wang vd., 2010; Humelnicu vd., 2011).

2.6.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeye tutunması olayıdır. Hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında oluşur. Bir başka tanımla, 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 (adsorban) adı verilir. Farklı tipte ara yüzeylerde gerçekleşen farklı adsorpsiyon türleri kullanıldıkları alanlar için oldukça büyük öneme sahiptir.

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.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı ile yüzey arasında sürekli bir yük aktarımı söz konusudur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi çok yüksek olup -200 kJ mol^{-1} civarındadır.

2.6.5. Adsorpsiyon İzotermi

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

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait beş tip adsorpsiyon izotermi gözlenmiştir. Brauner, Emet 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 izotermelerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir.

Çözeltiden ya da sıvı karışımlardan istenmeyen bir türün ortamdan uzaklaştırılmasına dönük çalışmalar yaygın bir biçimde devam etmektedir. Çevre kirliliğinin azaltılmasına dönük bu işlemlerde polimerler ve türevleri de yoğun olarak kullanılmaktadır (Matsuda vd., 1988; Manju vd., 2002; Zhang vd., 2003; Karadağ vd., 2007; Üzüm vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Li, vd., 2009; Wang vd., 2010; Wojnarovits vd., 2010; Humelnicu vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011).

Çözelti adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles sınıflandırılması kullanılmaktadır (Giles vd., 1974a, b). Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzer organik moleküllerin yoğun bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir.

2.6.6. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

Denge adsorpsiyon uygulamalarında sıkça kullanılan bir yöntem 1,0 g çapraz bağlı polimer tarafından soğurulan madde miktarının, yani adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanmasıdır. Farklı derişimde çözeltiler ile çapraz bağlı polimerin etkileştirilmesi sonucu, sabit sıcaklıkta derişimin adsorpsiyona etkisi araştırılır. Bu amaçla aşağıdaki eşitlik yoğun biçimde kullanılmaktadır (Ekici vd., 2003; Li, vd., 2009; Humelnicu vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011).

$$q = \frac{C - C_s}{m} \times v \quad (7)$$

Burada q, 1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarıdır. Eşitlikte, C; çözeltilinin başlangıç derişimi, C_s; çözeltilinin denge derişimi, v; çözelti hacmi ve m; hidrojinin kütlesidir. Bu şekilde hesaplanan q değerlerinin çözeltilinin son derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izoterm, çapraz bağlı polimer

ve çözültideki çözünen madde arasında gerçekleşen adsorpsiyon hakkında bilgi verir.

Çözelti ile dengedeki çapraz bağlı polimer ve çözücü arasında gerçekleşen adsorpsiyon için hesaplanabilecek bir diğer parametre çapraz bağlı polimerin adsorpsiyon yüzdesidir. %Ads aşağıdaki gibi hesaplanır,

$$\% Ads = \frac{C_b}{C} \times 100 \quad (8)$$

Eşitlikte C_b ; hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimi verir.

Çözünenlerin, bir sulu faz ve adsorplayıcı arasındaki dağılımları genellikle dağılma katsayısı ile tanımlanabilir. Çözünenin toplam derişimi ve soğurulan türlerin toplam derişimi ile ilişkili olan dağılma katsayısı, K_d , aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Schwarte ve Peppas, 1998; Şahiner vd., 1998; Missana vd., 2003; Kundakcı vd., 2008; Li, vd., 2009; Humelnicu vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011).

$$K_d = \frac{C_b}{C_s} \quad (9)$$

Burada K_d ; dengedeki dağılma katsayısı, C_s ; çözeltiliye ait denge derişimi, C_b ; çapraz bağlı polimer tarafından adsorplanan çözünenin derişimidir.

2.6.7. Boyarmadde Uzaklaştırılması

Boyarmaddeler uygulandığı malzemeye kalıcı biçimde rengini veren yoğun renkli ve karmaşık yapıli organik bileşiklerdir. Bu tür maddeler kağıt, deri, kürk, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin hem üretim hem de uygulama sürecinde oluşan atıklar suyu kirletmektedir.

Boyarmaddeler, çok değişik sınıf ve türlere ayrılmış asidik, bazik ya da nötral organik bileşiklerdir. Bu maddelerin sularda oluşturabilecekleri nötralleşme ya da yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri sonucunda, suda çözülmüş olarak bulunan oksijen, gereksiz yere harcanır. Böylece suyun kimyasal oksijen gereksinimi artar. Kimyasal oksijen gereksinimi sularda bulunan organik maddelerin tümünün

yükseltgenmesi için gereken oksijen gereksinimi olarak tanımlanır. Bu da suda yaşayan canlı organizmaların oksijen gereksiniminin karşılanmamasına ve ölümlerine neden olur.

Su kirliliğinin giderilmesinde kullanılan adsorpsiyon oldukça önemli bir yöntemdir. Yüzeye soğurma tekniği ile boyarmadde uzaklaştırılması yönteminde akrilamid esaslı çapraz bağlı polimerlerin kullanıldığı çok sayıda çalışma vardır (Karadağ vd., 1996a, b; Karadağ vd., 1998a, b; Üzüm ve Karadağ, 2006; Karadağ vd., 2007; Kundakçı vd., 2008; Ozay vd., 2009; Li, vd., 2009; Wang vd., 2010; Wu vd., 2010; Humelnicu vd., 2011; Karadağ vd., 2009; Kundakçı vd., 2009; Üzüm ve Karadağ, 2011).

2.6.8. Denetimli İlaç Salınımı

Etkin maddelerin katı polimer taşıyıcılarla birlikte kullanılması çalışmalarına 1950'lerde tarım ilaçları ile başlanmıştır. Gübreler ve böcek öldürücüler denetimli salınım yapan sistemlerde doğaya zarar vermeden düşük miktarlarda kullanılarak etkili sonuçlar alınmıştır. 1960'ların ortalarında bu denemeler tıp alanına da girmiştir. İlk çalışmalarda, etkin madde diyaliz tüpü veya silikon kauçuk tüp içine yerleştirilmiş ve bir polietilen matriks içinde homojen dağıtılmıştır. Etkin madde salınımı için çapraz bağlı polimerlerin kullanıldığı oldukça fazla çalışma bulunmaktadır (Ende ve Peppas., 1996; Savaş ve Güven, 2001; Ekici ve Saraydın, 2004, 2007; Bajpai vd., 2008; Satarkar ve Hilt, 2008; Luo vd., 2009; Ma vd., 2009; Sharma vd., 2009; Liechty vd., 2010; Tokarev ve Minko, 2010; Pescosolido vd., 2011; YerriSwamy vd., 2011).

Etkin madde salınımı için polimerler kullanıldığında, salım işlemi; etkin maddenin difüzyonu (difüzyon denetimli sistemler), polimer ile çözünme ortamı ara yüzeyinde katı fazın bozunmasına yol açan kimyasal tepkime (kimyasal denetimli sistemler) ya da polimer içine çözücü girmesiyle yapının şişmesi ve ters yönde etkin madde difüzyonu (şişme denetimli sistemler) şeklinde olabilir. Etkin maddenin salınım mekanizması ve uygulama alanı göz önüne alınarak yapılan sınıflandırma Çizelge 2.1'de sunulmuştur (Bajpai vd., 2008; Hamidi vd., 2009; Liechty vd., 2010).

Çizelge 2.1. Etkin madde salabilen polimerik sistemlerin sınıflandırılması

Salınım Mekanizmasına Göre	Uygulama Yerine Göre
<u>Difüzyon denetimli sistemler</u> Membran sistemler Matriks sistemler	İmplant sistemler Oküler sistemler Transdermal sistemler
<u>Kimyasal denetimli sistemler</u> Vücutta aşınan sistemler Zincire takılı sistemler	Oral sistemler Nazal sistemler Bukal sistemler
<u>Çözücünün harekete geçirdiği sistemler</u> Şişme denetimli sistemler Ozmotik denetimli sistemler	Rektal sistemler Vajinal sistemler
<u>Diğer sistemler</u> MANYETİK SİSTEMLER Ultrasonik sistemler Ortama duyarlı sistemler (pH, sıcaklık, iyonik şiddet, vb.)	

Polimer tarafından taşınan etkin maddenin salınım hızı, sıcaklık, pH, iyonik şiddet ve manyetik alan gibi dış etkenlerle kontrol edilerek bu amaca ulaşmak mümkündür (Ekici ve Saraydın, 2007; François vd., 2007; Zhu vd., 2009; Fan vd., 2011).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

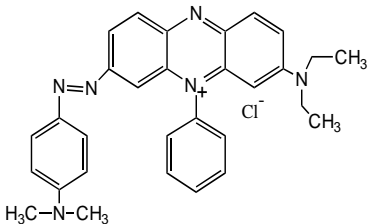
Bu çalışmada, çapraz bağlı kopolimerlerin üretiminde monomer olarak akrilamid (AAm) (Aldrich, Steinhelm, Almanya), yardımcı monomer olarak 2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit (AMPS) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol)diakrilat (PEGDA) ($M_n=700$) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) ve poli(etilen glikol)dimetakrilat (PEGDMA) ($M_n=330$) (Aldrich, Steinhelm, Almanya), yarı-IPN oluşturmak üzere düz zincirli polimer olarak poli(etilen glikol) (PEG) ($M_n=4000$) (Fluka, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) ve hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-Tetrametiletilediamin (TEMED) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) kullanılarak çapraz bağlı kopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Manyetik özellikteki hidrojenlerin hazırlanması için Demir (II) sülfat heptahidrat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) ve Demir (III) klorür ($FeCl_3$) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) ve indirgeyici olarak da Amonyum hidroksit (NH_4OH) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Kullanılan bu kimyasalların formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Yarı-IPN ve hidrojellerin ve manyetik özellik kazanmış polimerlerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları

Madde	Formül	Kısa gösterim
Akrilamid	$H_2C=CHCONH_2$	AAM
2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit	$[H_2C=CHCOHNC(CH_3)_2SO_3H]$	AMPS
Poli (etilen glikol)	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	PEG
Poli (etilen glikol) diakrilat	$CH_2=CHCO[OCH_2CH_2]_nOCOCH=CH_2$	PEGDA
Poli (etilen glikol) dimetakrilat	$CH_2=C(CH_3)CO[OCH_2CH_2]_nOCOC(CH_3)=CH_2$	PEGDMA
Demir (II) sülfat heptahidrat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	
Demir (III) klorür	$FeCl_3$	
Amonyum hidroksit	NH_4OH	
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	APS
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletilendiamin	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	TEMED

Yarı-IPN'lerin ve manyetik özellik kazanmış polimerlerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması için boyarmadde olarak katyonik özellikteki bir boyarmadde olan "Janus Green B"(JGB) seçilmiştir. Soğurum çalışmalarında kullanılan boyarmaddenin kimyasal formülü, kısa gösterimi ve bazı özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan Janus Green B'nin bazı özellikleri

İsim	Kimyasal Formül	Mol Kütle (g mol ⁻¹)	λ_{mak} (nm)	Renk İndeks No
Janus Green B (Union Green B) (JGB)		511,07	660	11050

3.2. Çapraz Bağlı Kopolimerlerin Üretimi

Bu çalışmada kullanılan akrilamid esaslı katyonik hidrojenlerin ve yarı-IPN'lerin sentezi serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlı yapıların sentezlenmesinde PEGDA ve PEGDMA gibi kimyasal çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır. Yarı-IPN'lerin ve hidrojenlerin sentezlenmeleri için kullanılan yöntem aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır

3.2.1. Yarı-IPN ve Hidrojenlerin Üretimi

Akrilamid esaslı anyonik yarı-IPN'lerin sentezlenmeleri sırasında anyonik bir yardımcı monomer ve iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin sentezlenmeleri için kullanılan yöntem AMPS yardımcı monomeri ve PEGDA çapraz bağlayıcısı örnek alınarak aşağıda ayrıntılı biçimde anlatılmıştır.

AAm/AMPS/PEG/PEGDA üretimi:

1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 1,0 mL suda çözülerek sulu AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiliye ayrı ayrı 60 mg (0,290 mmol), 120 mg (0,580 mmol), 180 mg (0,870 mmol), 240 mg (1,160 mmol), 300 mg (1,450 mmol) şeklinde değişen oranlarda AMPS yardımcı monomeri ve yarı-IPN yapıyı oluşturabilmek amacıyla 0,50 g (0,125 mmol) PEG eklenerek elde edilen monomer karışımından N₂ gazı geçirilmiştir. Bu karışıma, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak 0,040 mL (0,0640 mmol) PEGDA, başlatıcı olarak 5 g/100 mL'lik APS çözeltisinden 0,20 mL (0,438 mmol) ve hızlandırıcı olarak %1'lik TEMED çözeltisinden 0,25 mL (0,0167 mmol) eklenmiştir. İyice karıştırılarak hazırlanan çözelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak 40°C sıcaklıkta polimerleşmeye bırakılmıştır. Tepkimenin tamamlanması ile oluşan örnekler 3–4 mm uzunluğunda kesilerek, polimerleşmeyen monomerlerin ortamdaki uzaklaştırılması için saf su içerisine bırakılmışlardır. Dört gün süreyle düzenli olarak suları değiştirilen polimerik örnekler bu süre sonunda önce açık havada daha sonra vakumda kurutulmuşlardır.

AAm/AMPS/PEG/PEGDMA

Yukarıdaki miktarlar değiştirilmeksizin, çapraz bağlayıcı olarak 0,040 mL (0,133 mmol) PEGDMA kullanılarak AAm/AMPS/PEG/PEGDMA yarı-IPN'lerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Değişen Oranlarda PEG İçeren Yarı-IPN Sentezi

PEG miktarının değişimiyle yarı-IPN yapının özelliklerinin nasıl değiştiğini araştırabilmek amacıyla 180 mg yardımcı monomer miktarı sabit tutularak 0,25 g (0,0625 mmol), 0,75 g (0,188 mmol), 1,00 g (0,250 mmol) şeklinde değişen oranlarda PEG içeren iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler sentezlenmiştir. Farklı PEG içeren AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin sentezlenmeleri için kullanılan yöntem aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

AAm/AMPS/(X)PEG/PEGDA sentezi

1,0 g (14,07 mmol) AAm monomerinin 1,0 mL sudaki çözeltisine 180 mg (0,870 mmol) AMPS yardımcı monomeri ve yarı-IPN yapısını oluşturabilmek amacıyla, ayrı ayrı 0,25 g (0,0625 mmol), 0,75 g (0,188 mmol), 1,00 g (0,250 mmol) PEG eklenerek elde edilen karışımdan N₂ gazı geçirilmiştir. Bu karışıma, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak 0,040 mL (0,0640 mmol) PEGDA, başlatıcı olarak 5 g/100 mL'lik APS çözeltisinden 0,20 mL (0,438 mmol) ve hızlandırıcı olarak %1'lik TEMED çözeltisinden 0,25 mL (0,0167 mmol) eklenmiştir. Hazırlanan çözelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak 40°C sıcaklıkta polimerleşmeye bırakılmıştır. Oluşan yarı-IPN'ler plastik pipetlerden çıkarılarak 3–4 mm uzunluğunda kesilerek yıkama işlemi için saf su içerisine bırakılmıştır. Dört gün süreyle düzenli olarak suları değiştirilen hidrojel bu süre sonunda sudan çıkarılarak önce açık havada sonra da vakumda kurutulmuştur.

AAm/AMPS/(X)PEG/PEGDMA sentezi

Yukarıdaki miktarlar değiştirilmeksizin, çapraz bağlayıcı olarak 0,040 mL (0,133 mmol) PEGDMA kullanılarak AAm/AMPS/(X)PEG/PEGDMA yarı-IPN'lerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Akrilamid Esaslı Hidrojellerin Sentezi

Sentezlenen yarı-IPN yapılar ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla aynı koşullarda, aynı yardımcı monomer ve çapraz bağlayıcılar kullanılarak PEG içermeyen çapraz bağlı polimerler sentezlenmiştir. Polimerlerin sentezi aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

AAm/AMPS/PEGDA sentezi

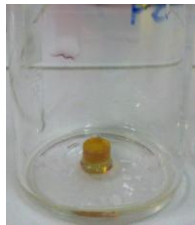
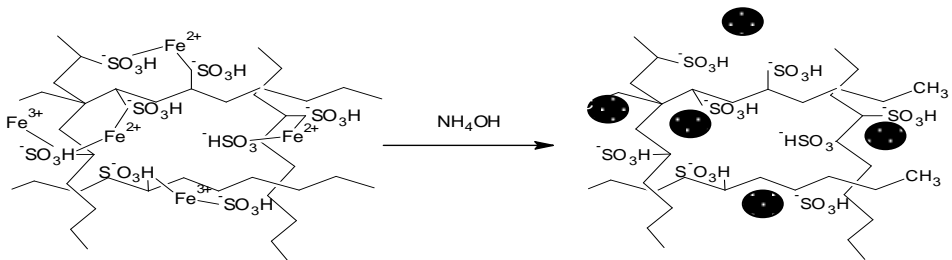
1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 1,0 mL suda çözölerek sulu AAm özeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye 60 mg (0,290 mmol), 120 mg (0,580 mmol), 180 mg (0,870 mmol), 240 mg (1,160 mmol), 300 mg (1,450 mmol) şeklinde değişen oranlarda AMPS yardımcı monomeri ekleyerek elde edilen monomer karışımından N₂ gazı geirilmifitir. Bu karışıma, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak 0,04 mL (0,0640 mmol) PEGDA, başlatıcı olarak 5 g/100 mL'lik APS çözeltisinden 0,2 mL (0,438 mmol) ve hızlandırıcı olarak %1'lik TEMED çözeltisinden 0,25 mL (0,0167 mmol) eklenmiştir. Hazırlanan özelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak 40°C sıcaklıkta polimerleşmeye bırakılmıştır. Oluşan hidrojeller plastik pipetlerden çıkarılarak 3–4 mm uzunluğunda kesilerek yıkama işlemi için saf su içerisine bırakılmıştır. Dört gün süreyle düzenli olarak suları değiştirilen hidrojeller bu süre sonunda sudan çıkarılarak önce açık havada sonra da vakumda kurutulmuştur.

AAm/AMPS/PEGDMA sentezi

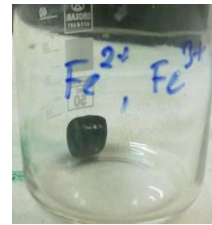
Yukarıdaki miktarlar değiştirilmeksizin, çapraz bağlayıcı olarak 0,04 mL (0,133 mmol) PEGDMA kullanılarak AAm/AMPS/PEGDMA hidrojenlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.3. Manyetik Hidrojellerin ve Yarı-IPN'lerin Üretimi

Yukarıda sentezlenen hidrojenlere ve yarı-IPN'lere manyetik özellik kazandırılması amacıyla 0,624 M demir çözeltisi (molar oran $Fe^{2+}/Fe^{3+}=1:2$) hazırlanarak, çapraz bağlı polimerler 24 saat boyunca $25^{\circ}C$ sabit sıcaklıkta bu çözelti içerisinde şişmeye bırakılmışlardır. Daha sonra hidrojenlerin 0,5 M NH_4OH çözeltisi ile etkileşmeleri sağlanarak gözeneklerde bulunan Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları metalik Fe'ye indirgenmişlerdir. Böylece yapısında Fe bulunan manyetik özellikteki hidrojenler elde edilmiştir. (Yörük., 2006)



a



b

Şekil. 3.1.(a) Yapısında Fe^{2+} ve Fe^{3+} bulunan hidrojel, (b) İndirgeme sonunda yapısında Fe metali bulunan manyetik özellikteki hidrojel

Çizelge 3.3. Sentezi gerçekleştirilen çapraz bağlı polimerler

Hidrojelın Kısa Adı	Yardımcı Monomer (mg)	PEG (g)
AAm/AMPS/PEGDA	0-300	-
AAm/AMPS/PEG/PEGDA	0-300	0,50
AAm/AMPS/PEG/PEGDA(PEG değişimi)	180	0,25-0,75-1,00
AAm/AMPS/PEGDMA	0-300	-
AAm/AMPS/PEG/PEGDMA	0-300	0,50
AAm/AMPS/PEG/PEGDMA(PEG değişimi)	180	0,25-0,75-1,00
Mag-AAm/AMPS/PEGDA	60-300	-
Mag-AAm/AMPS/PEG/PEGDA	60-300	0,50
Mag-AAm/AMPS/PEG/PEGDA(PEG değişimi)	180	0,25-0,75-1,00
Mag-AAm/AMPS/PEGDMA	60-300	-
Mag-AAm/AMPS/PEG/PEGDMA	60-300	0,50
Mag-AAm/AMPS/PEG/PEGDMA(PEG değişimi)	180	0,25-0,75-1,00

3.4. Yarı-IPN, Hidrojel ve Manyetik Özellikteki Hidrojellerin Karakterizasyonu

Hazırlanan yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin karakterizasyonları için spektroskopik karakterizasyon ve şişme karakterizasyonu yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca çapraz bağlı yapıların yüzey özellikleri hakkında bilgi vermesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscopy, SEM) fotoğrafları alınmıştır.

3.4.1. Spektroskopik Analiz

Hidrojellerin spektroskopik karakterizasyonlarının yapılabilmesi için çapraz bağlı kopolimerlerin ve manyetik hidrojellerin KBr kullanılarak hazırlanmış pelletlerinin FT-IR spektrumları alınmıştır. Spektrumların alınması için Adnan Menderes Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan VARIAN FTS 800 FT-IR Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.4.2. Şişme karakterizasyonu

Hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlere 25°C’da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru haldeki bir kopolimer 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen DENVER TP–214 elektronik terazi yardımıyla tartılarak MEMMERT WB 29 su banyosunda $25 \pm 0,1$ °C sabit sıcaklıkta, içerisinde damıtık su bulunan behere konularak şişmeye bırakılmıştır. Jelin suya bırakıldığı an $t=0$ olarak alınmış ve belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan hidrojel dış yüzeyindeki su kurularak aynı duyarlılıkla tartılmıştır. Zamanla değişmeyen kütle değerleri elde edilene dek düzenli olarak tartıma devam edilmiş ve değişmeyen değerler elde edildiğinde şişmenin dengeye geldiği kabul edilerek deney sonuçlandırılmıştır.

3.4.3. SEM Analizi

Bu çalışmada hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiştir. SEM fotoğraflarının çekiminde İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (İYTE), Malzeme Araştırma Merkezi’nde (MAM), bulunan Phillips XL-30S FEG, FEI QUANTA 250 FEG cihazı kullanılmıştır.

3.5. Boyarmadde Soğurumu

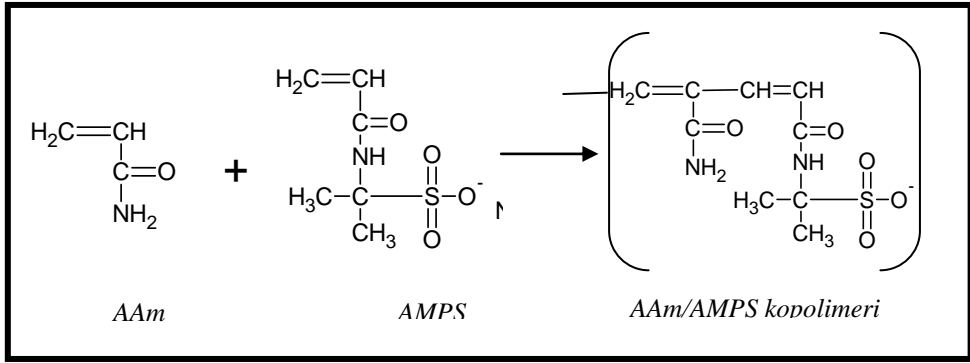
Kuru haldeki çapraz bağlı kopolimerler boyarmadde çözeltilerinde bir süre bekletilerek gerçekleştirilen ön denemelerde, kopolimer örneklerinin JGB boyarmaddesini soğurduğu belirlenmiştir. Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için $3,60 \times 10^{-3} - 7,00 \times 10^{-3}$ M arasında değişen derişimlerde sulu boyarmadde çözeltileri ile 180 mg AMPS içeren çapraz bağlı kopolimerler dengeye gelene kadar 25°C’da bekletilmiştir. Ayrıca yardımcı monomer içeriğinin soğuruma etkisini araştırabilmek için $5,0 \times 10^{-3}$ M sabit derişimde boyarmadde çözeltileri ile 60-300 mg AMPS içeren çapraz bağlı kopolimerlerin sabit sıcaklıkta etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojeldekantasyonla çözülden ayrılmış ve çözeltilerin absorbanları SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak 660 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Üzüm, 2008). Ölçümler sırasında referans olarak saf su kullanılmıştır. Daha önce hazırlanan ve EK 1’de sunulan çalışma eğrisi yardımıyla ölçülen absorban değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

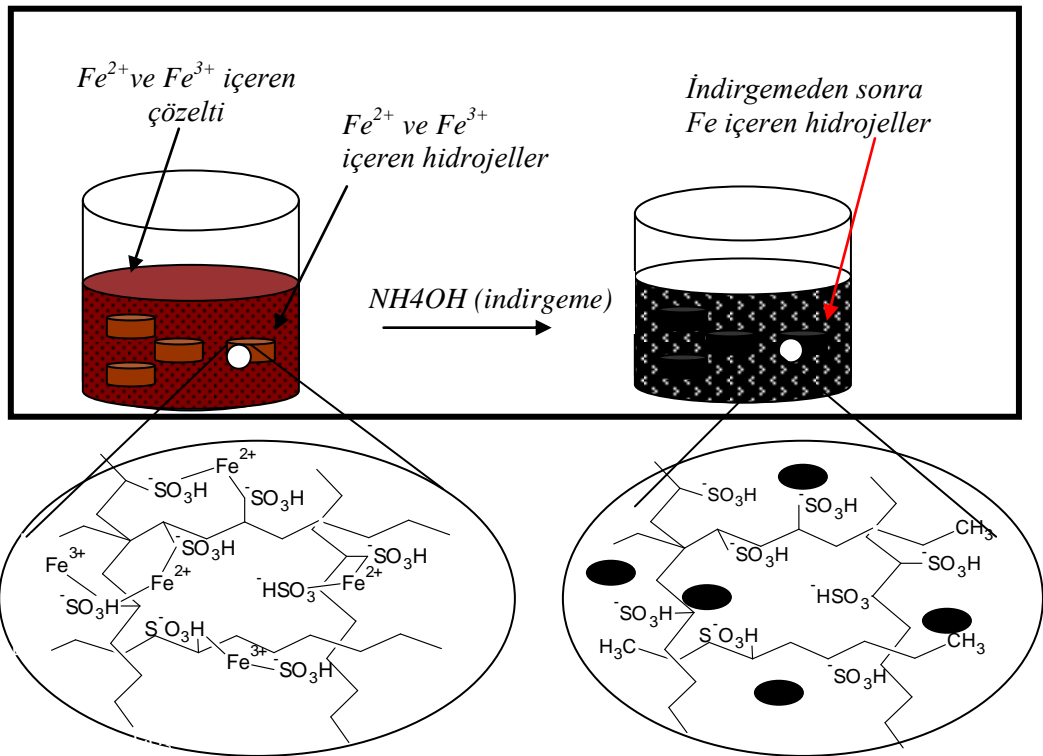
4.1. KATYONİK YARI-IPN'LERİN ve HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada, hidrofilik grup taşıyan 2-Akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit (AMPS) yardımcı monomeri kullanılarak, akrilamid esaslı katyonik yarı-IPN'ler ve hidrojeller üretilmiştir. Yarı-IPN yapıların elde edilmesi için poli (etilen glikol), çapraz bağlı yapının oluşumu için ise poli (etilen glikol) diakrilat (PEGDA) ve poli (etilen glikol) dimetakrilat (PEGDMA) gibi iki farklı kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Manyetik özellikteki hidrojellerin hazırlanmasında, Fe^{2+} ve Fe^{3+} içeren çözeltide sentezlenen yarı-IPN ve hidrojellerin şişirilmesi ve amonyum hidroksit ile indirgenerek manyetik özellik kazandırılması amaçlanmıştır. Spektroskopik karakterizasyon ve şişme karakterizasyonu yöntemleri kullanılarak çapraz bağlı kopolimerlerin ve manyetik özellikteki hidrojellerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen çapraz bağlı kopolimerlerin ve manyetik özellikteki hidrojellerin, çevre kirliliğinin önemli bir sorunu olan boyarmadde kirliliğinin giderilmesinde adsorban olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmış, manyetik özellik kazanmış hidrojellerin, soğurum sonrası sulu çözeltiden kolayca uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'leri ve AAm/AMPS hidrojelleri ile Mag-AAm/AMPS/PEG ve Mag-AAm/AMPS manyetik özellikteki yarı-IPN ve hidrojellerin kimyasal çapraz bağlayıcılar PEGDA ve PEGDMA kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir. Akrilamid monomerinin sudaki çözeltisine, farklı özelliklerde hidrojeller elde edebilmek amacıyla değişen miktarlarda AMPS yardımcı monomeri eklenmiş, oluşan karışımından N_2 gazı geçirilerek istenmeyen radikal oluşumu engellenmiştir. Çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı yardımıyla çapraz bağlı kopolimerlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Demir çözeltisinde (Fe^{2+}, Fe^{3+}) şişmeleri sağlanan hidrojeller ile de manyetik özellikteki hidrojeller üretilmiştir. Şekil 4.1'de monomerlerin ve sentezlenen kopolimerin kimyasal yapıları gösterilmiştir. Şekil 4.2'de manyetik özellikteki hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin sentez yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



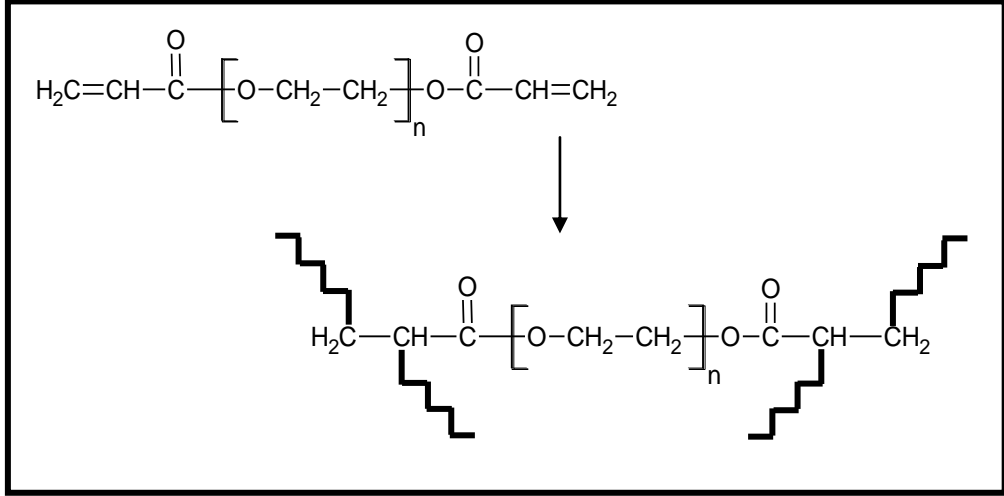
Şekil 4.1. Monomerlerin ve kopolimerlerin kimyasal yapısı



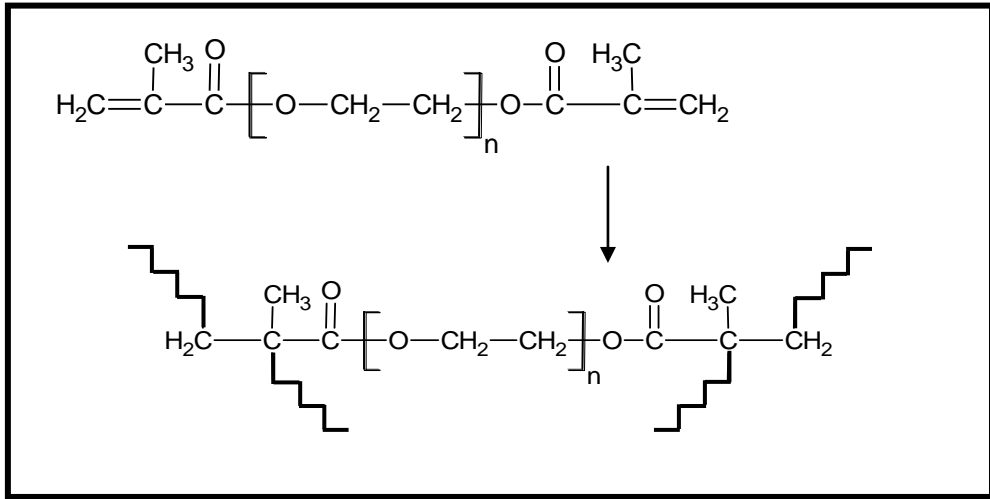
Şekil 4.2. Manyetik özellikteki hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin sentez yöntemi ve şematik gösterimi

Üretim sırasında çapraz bağlanmayı sağlamak üzere iki fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar olan PEGDA ve PEGDMA gibi iki farklı kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılmış ve böylece çapraz bağlanma bakımından farklı karaktere sahip

hidrojeller elde edilmiştir. Kullanılan bu çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları ve çapraz bağlanmanın şematik gösterimi Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'deki gibidir.

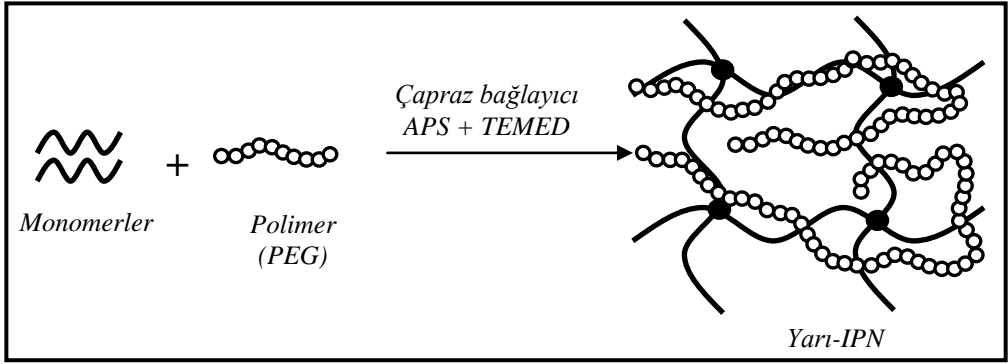


Şekil 4.3. PEGDA'nın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları

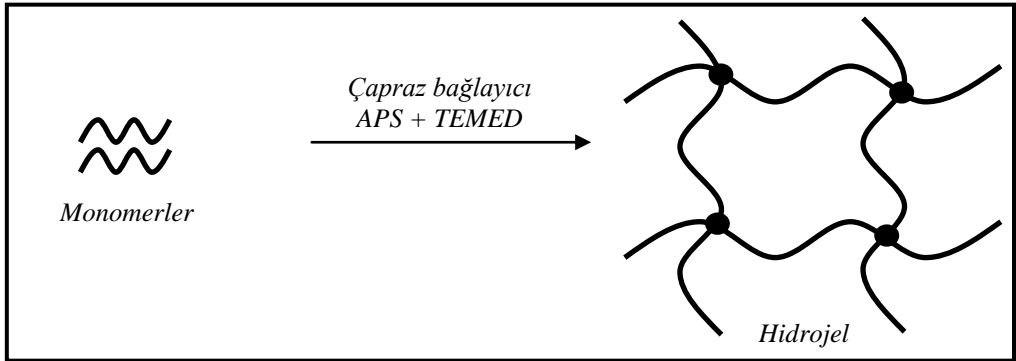


Şekil 4.4. PEGDMA'nın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları

Yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin yapıları hakkında fikir vermesi amacıyla Şekil 4.4'deki düzenleme oluşturulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi yarı-IPN yapıda PEG zincirleri, çapraz bağlar arasındaki boşluklarda, herhangi bir bağlanma olmaksızın dolaşmış durumda bulunur.



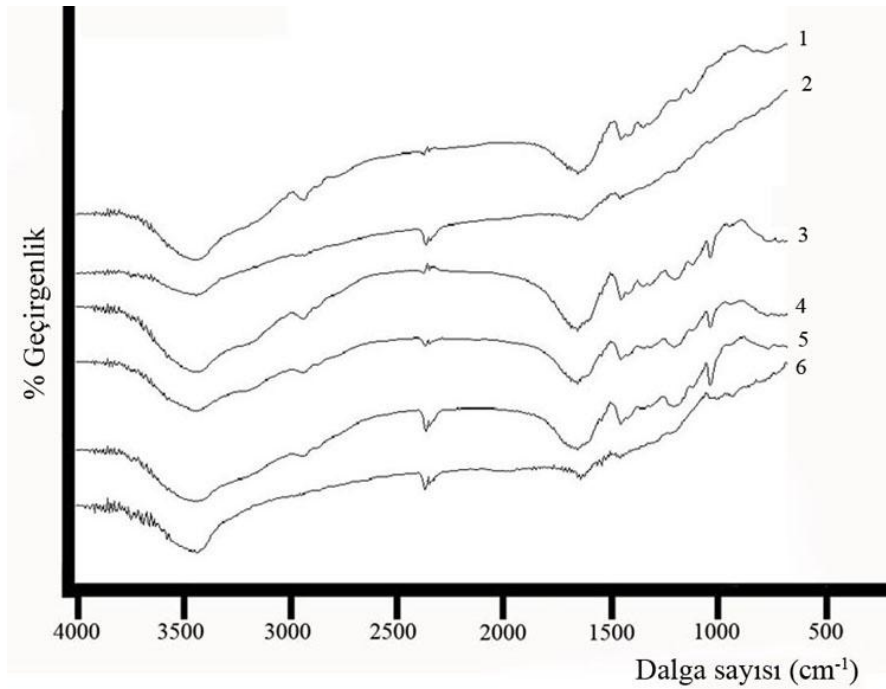
Şekil 4.5. Yarı-IPN yapıların oluşumunun şematik gösterimi



Şekil 4.6. Hidrojel yapılarının oluşumunun şematik gösterimi

4.2. SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYON

Hazırlanan kopolimerik ve manyetik özellikteki örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla artan yardımcı monomer içeriği ile meydana gelen değişiklikleri yorumlayabilmek için PEGDA ve PEGDMA çapraz bağlanmış kopolimerlerin spektrumları alınmıştır. 500-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alınan spektrumlar aşağıda sunulmuştur.

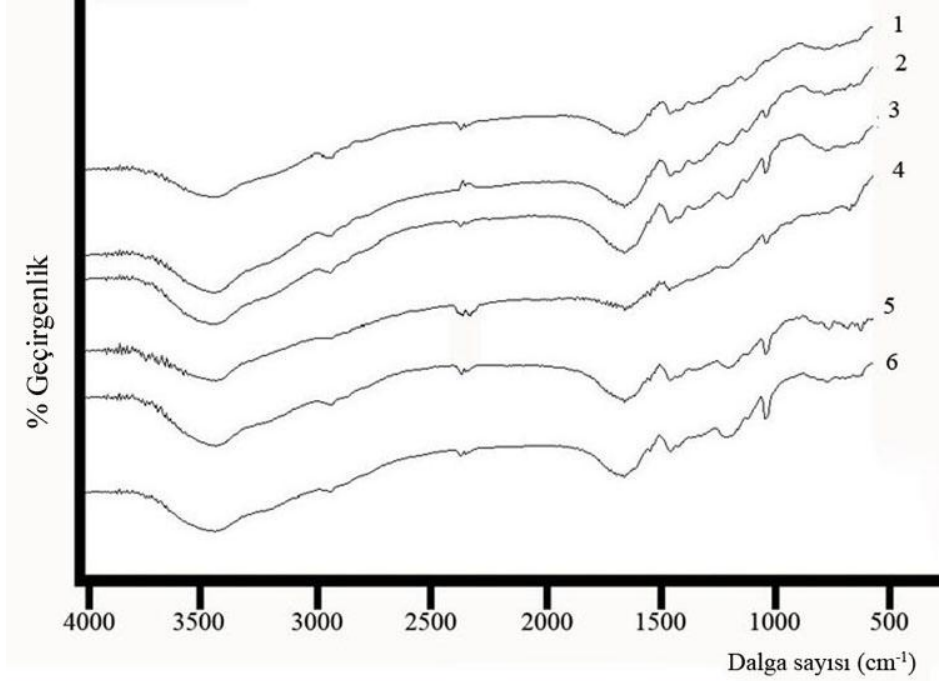


Şekil 4.7. PEGDA ile çapraz bağlanmış AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumları

[1. 0AMPS; 2. 60 AMPS; 3. 120 AMPS; 4. 180 AMPS; 5. 240 AMPS; 6. 300 AMPS]

0-300 AMPS içeren örneklerin spektrumunda 3200–3500 cm^{-1} 'de gözlenen ikili band NH_2 gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1600 cm^{-1} 'de gözlenen geniş band ise, yapıda hidrojen bağı yapan NH_2 gruplarının varlığı ile ilgilidir. 1665 cm^{-1} 'deki band yine AAm çapraz bağı polimerindeki karakteristik karbonil bağı ($-\text{C}=\text{O}$) gerilme titreşimini karakterize eder.

Yapıdaki asimetrik C-H gerilme titreşimleri de 2850–2950 cm^{-1} aralığında izlenmektedir. 1400–1500 cm^{-1} arasındaki bandlar CH_2 gerilme titreşimleri, 1000–1200 cm^{-1} 'deki gerilimler ise alifatik C-N gerilme titreşimlerine aittir (Karadağ vd., 2009; Kundakçı vd., 2008, 2009).



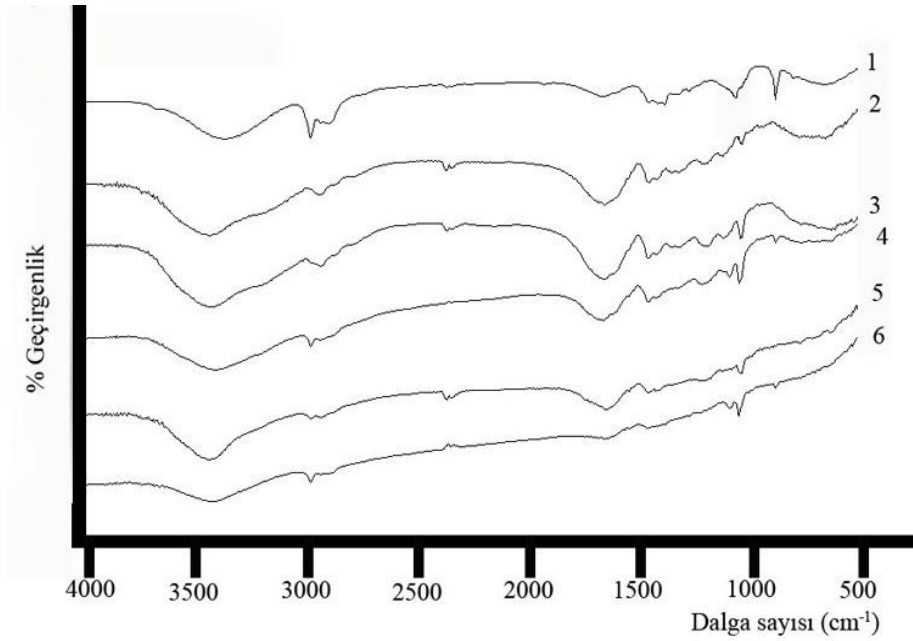
Şekil 4.8. PEGDA ile çapraz bağlanmış AAm/AMPS hidrojenlerinin FT-IR spektrumları

[1. 0AMPS; 2. 60 AMPS; 3. 120 AMPS; 4. 180 AMPS; 5. 240 AMPS; 6. 300 AMPS]

Şekil 4.8'deki spektrumda, artan AMPS miktarına ilişkin karakteristik S=O grupları nedeniyle 1040 cm^{-1} de önemli farklılıklar ortaya çıktığı görülmektedir. Spektrumda, dalga sayısının 1040 cm^{-1} olduğu bölgedeki bandların, AMPS içeriğinin artışıyla paralel artış göstermesi, S=O gerilimlerinin artmasına karşılık gelmektedir. S=O gerilimlerinin artışı, hazırlanan polimerik yapıya S=O içeren AMPS'nin daha fazla girdiğinin önemli bir göstergedir. Kopolimerin kimyasal yapısını aydınlatan bir diğer band 1665 cm^{-1} 'de gözlenen banddır. AAm çapraz bağlı polimerinde de gözlenen bu band karbonil bağı (-C=O) karakteristik pikidir (Skoog and Leary, 1992). 800-1000 cm^{-1} arasında, ortama eklenen AMPS miktarı ile artan şiddette görülen omuz biçiminde bir band söz konusudur. Bu band 864

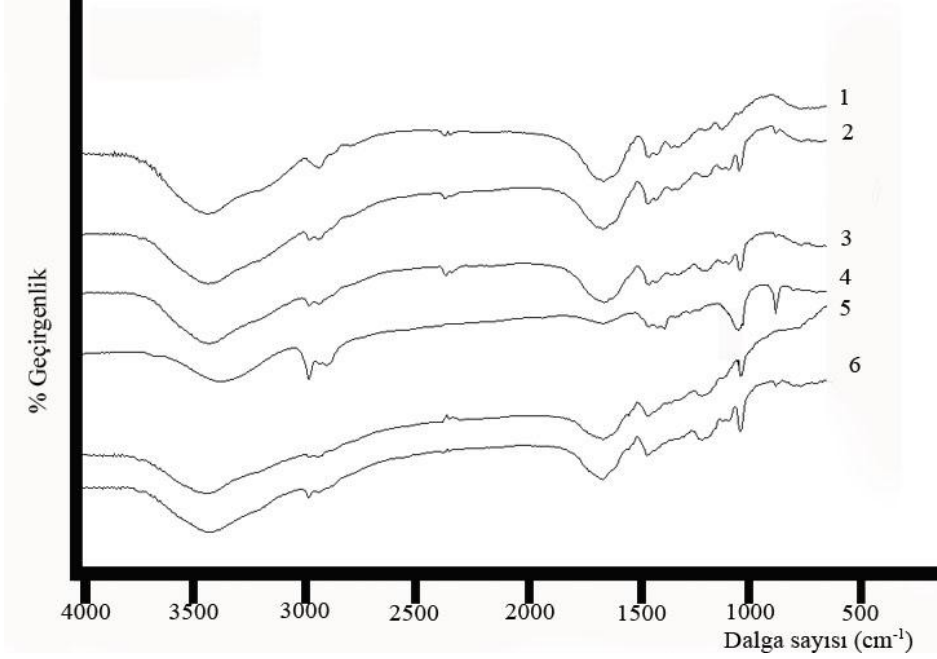
cm^{-1} 'de gözlenen ve polimer ana zincirindeki C-C gerilme bandı ve yine ana zincirde yer alan C-H grubunun düzlemsel bükülmesine ait bir band olduğu söylenebilir.

AAm/AMPS/PEG yarı-IPN örneklerin, PEG içermeyen örneklerden farklı olarak $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda daha geniş bir -OH bandı görülmektedir. Bu da polimer örneklerinin PEG içerdiğinin bir göstergesi olabilir. PEG içermeyen örnekler de olduğu gibi artan AMPS miktarıyla 1040 cm^{-1} dalga sayısındaki SO piklerinin şiddetlerinde bir artış görülmektedir.



Şekil 4.9. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumları

[1. 0AMPS; 2. 60 AMPS; 3. 120 AMPS; 4. 180 AMPS; 5. 240 AMPS; 6. 300 AMPS]

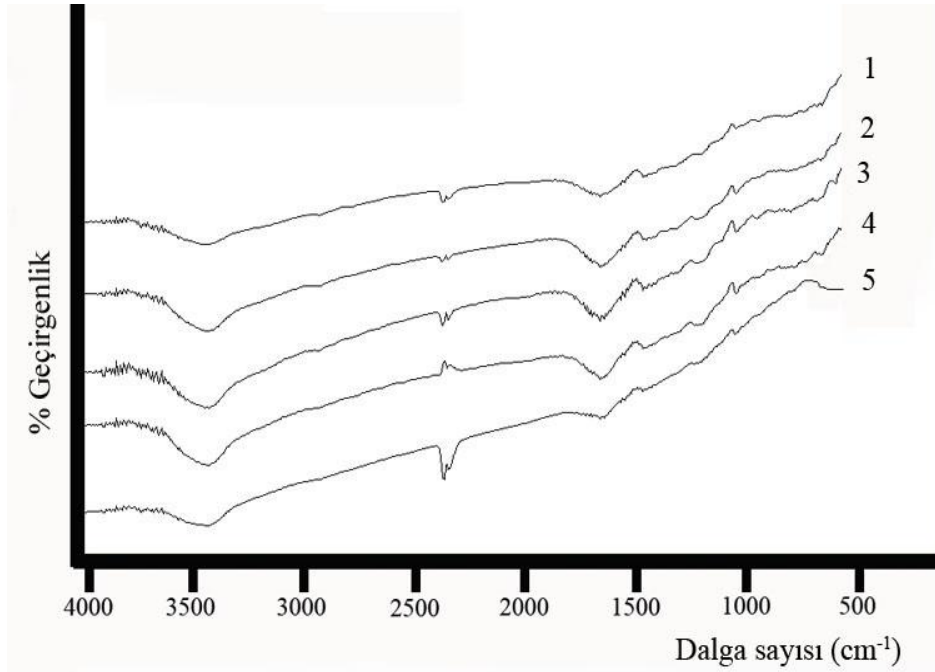


Şekil 4.10. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojjlerinin FT-IR spektrumları

[1. 0AMPS; 2. 60 AMPS; 3. 120 AMPS; 4. 180 AMPS; 5. 240 AMPS; 6. 300 AMPS]

Polimerik yapıların 0-300 AMPS örneklerindeki artan AMPS miktarına ilişkin karakteristik SO grupları nedeniyle 1040 cm^{-1} de önemli farklılıklar ortaya çıktığı görülmektedir. Spektrumda, dalga sayısının 1040 cm^{-1} olduğu bölgedeki bandların, AMPS içeriğinin artışıyla paralel artış göstermesi, S=O gerilimlerinin artışına karşılık gelmektedir. S=O gerilimlerinin artışı, hazırlanan polimerik yapıya S=O içeren AMPS' nin daha fazla girdiğinin önemli bir göstergedir. Kopolimerin kimyasal yapısını aydınlatan bir diğer band 1665 cm^{-1} 'de gözlenen banddır. AAm çapraz bağlı polimerinde de gözlenen bu band karbonil bağı (-C=O) karakteristik pikidir (Skoog and Leary, 1992). $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arasında, ortama AMPS eklenmesi ile artan şiddette görülen omuz biçiminde bir band vardır. Bu band ise büyük olasılıkla 864 cm^{-1} 'de gözlenen ve polimer ana zincirinde C-C ait gerilme bandı ve yine ana zincirde C-H grubunun düzlemsel bükülmesine ait bir band olabilir.

Manyetik özellikteki hidrojellerin de FT-IR spektrumları aşağıdaki gibidir;

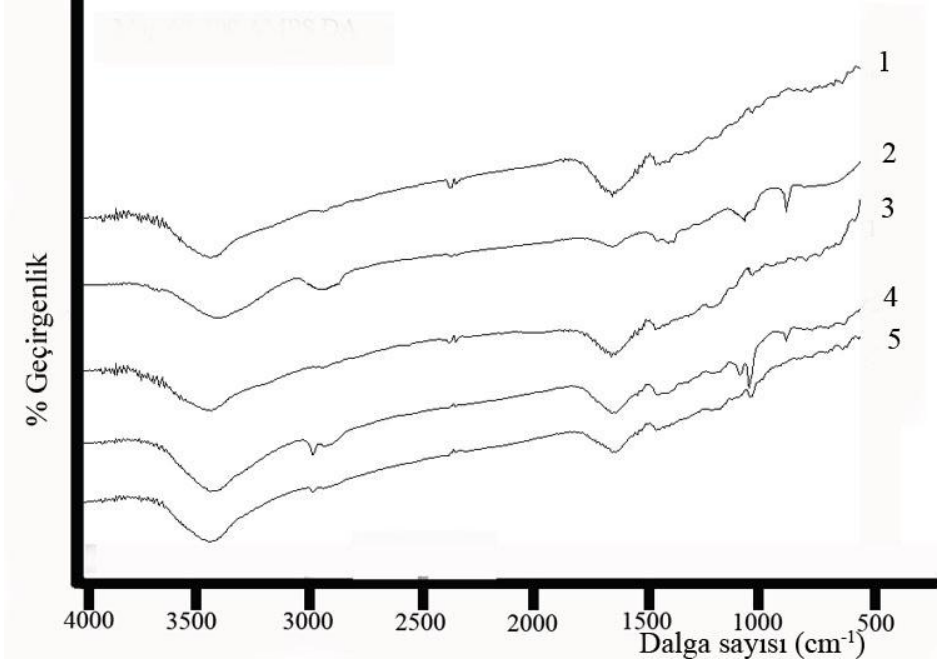


Şekil 4.11. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG manyetik yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumları

[1. 60 AMPS; 2. 120 AMPS; 3. 180 AMPS; 4. 240 AMPS; 5. 300 AMPS]

60-300 AMPS manyetik özellikteki örneklerinde $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen spektrumda ikili band NH_2 gerilime titreşimlerini göstermektedir. 1600 cm^{-1} 'de gözlenen geniş band ise, yapıda hidrojen bağı yapan NH_2 gruplarının varlığı ile ilgilidir. 1665 cm^{-1} 'deki band yine AAm çapraz bağlı polimerindeki karakteristik karbonil bağı ($\text{C}=\text{O}$) gerilme titreşimini karakterize eder.

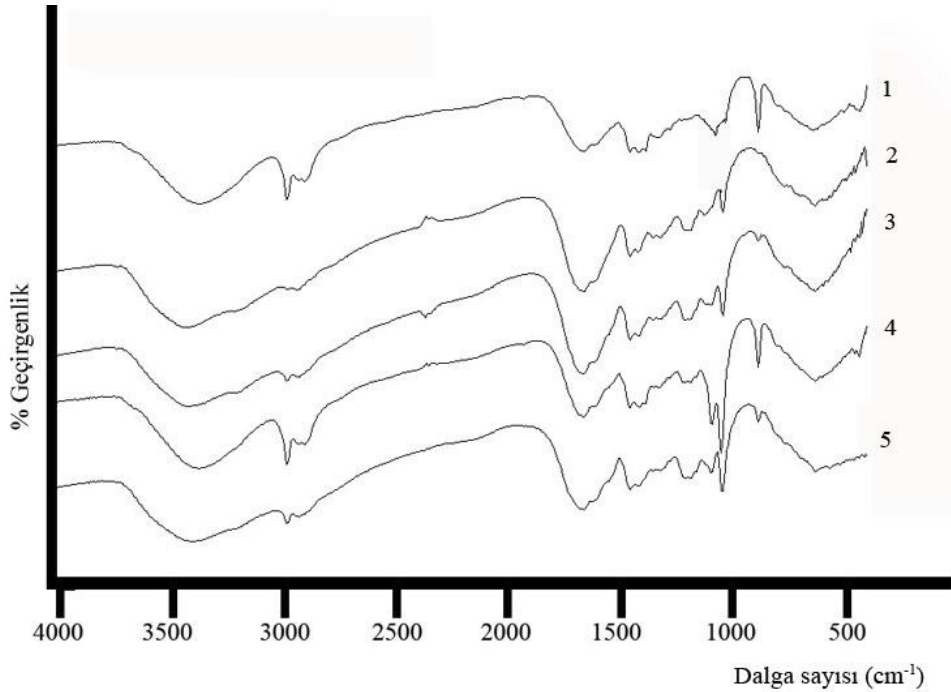
Yapıdaki asimetrik C-H gerilme titreşimleri de $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ aralığında izlenmektedir. $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ arası bandlar CH_2 gerilme titreşimleri olabilir. $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilimler alifatik C-N gerilme titreşimleri olabilir (Karadağ vd., 2010; Kundakçı vd., 2011).



Şekil 4.12. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS manyetik hidrojenlerin FT-IR spektrumları

[1. 0AMPS; 2. 60 AMPS; 3. 120 AMPS; 4. 180 AMPS; 5. 240 AMPS; 6. 300 AMPS]

Polimerik yapıların 60-300 AMPS örneklerindeki artan AMPS miktarına ilişkin karakteristik SO grupları nedeniyle 1040 cm^{-1} de önemli farklılıklar ortaya çıktığı görülmektedir. Spektrumda, dalga sayısının 1040 cm^{-1} olduğu bölgedeki bandların, AMPS içeriğinin artışıyla paralel artış göstermesi, S=O gerilimlerinin artışına karşılık gelmektedir. S=O gerilimlerinin artışı, hazırlanan polimerik yapıya S=O içeren AMPS' nin daha fazla girdiğinin önemli bir göstergedir. Kopolimerin kimyasal yapısını aydınlatan bir diğer band 1665 cm^{-1} 'de gözlenen banddır. AAm çapraz bağlı polimerinde de gözlenen bu band karbonil bağı (-C=O) karakteristik pikidir (Skoog and Leary, 1992). $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arasında, ortama AMPS eklenmesi ile artan şiddette görülen omuz biçiminde bir band vardır. Bu band 864 cm^{-1} 'de gözlenen ve polimer ana zincirinde C-C ait gerilme bandı ve yine ana zincirde C-H grubunun düzlemsel bükülmesine ait bir band band olduğu söylenebilir.

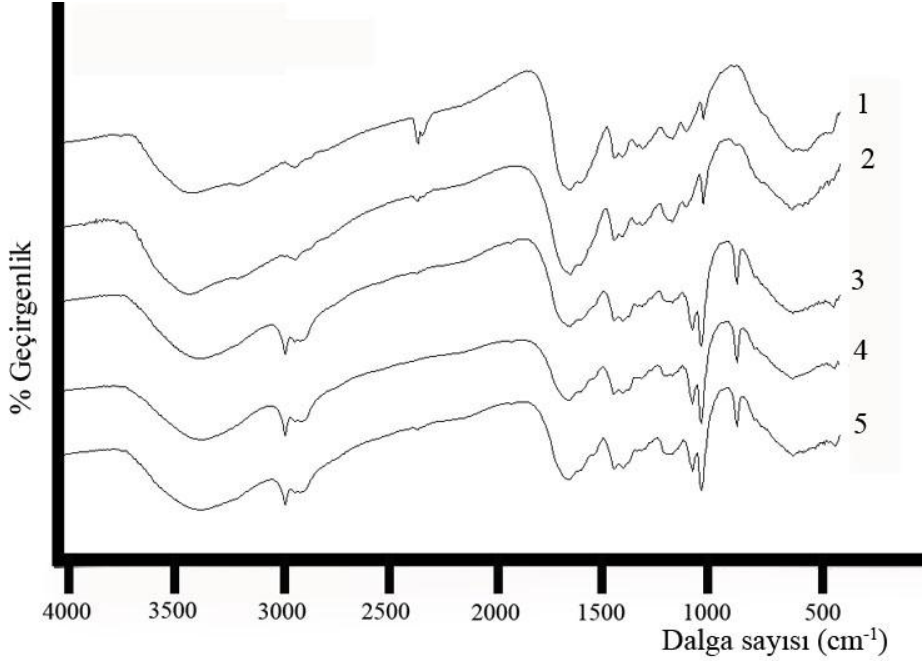


Şekil 4.13. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG manyetik yarı-IPN'lerin FT-IR spektrumları

[1. 0AMPS, 2. 60 AMPS; 3. 120 AMPS; 4. 180 AMPS; 5. 240 AMPS; 6. 300 AMPS]

60-300 AMPS manyetik özellikteki örneklerinde $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen spektrumda ikili band NH_2 gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1600 cm^{-1} de gözlenen geniş band ise, yapıda hidrojen bağı yapan NH_2 gruplarının varlığı ile ilgilidir. 1665 cm^{-1} deki band yine AAm çapraz bağlı polimerindeki karakteristik karbonil bağı (-C=O) gerilme titreşimini karakterize eder.

Yapıdaki asimetrik C-H gerilme titreşimleri de $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ aralığında izlenmektedir. $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ arası bandlar CH_2 gerilme titreşimleri olabilir. $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ deki gerilimler alifatik C-N gerilme titreşimleri olabilir (Karadağ vd., 2010; Kundakçı vd., 2011). $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen zayıf pik Fe-O gerilmesine ait olabilir. (Li vd., 2010)



Şekil 4.14. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS manyetik hidrojenlerin FT-IR spektrumları

[1. 0AMPS; 2. 60 AMPS; 3. 120 AMPS; 4. 180 AMPS; 5. 240 AMPS; 6. 300 AMPS]

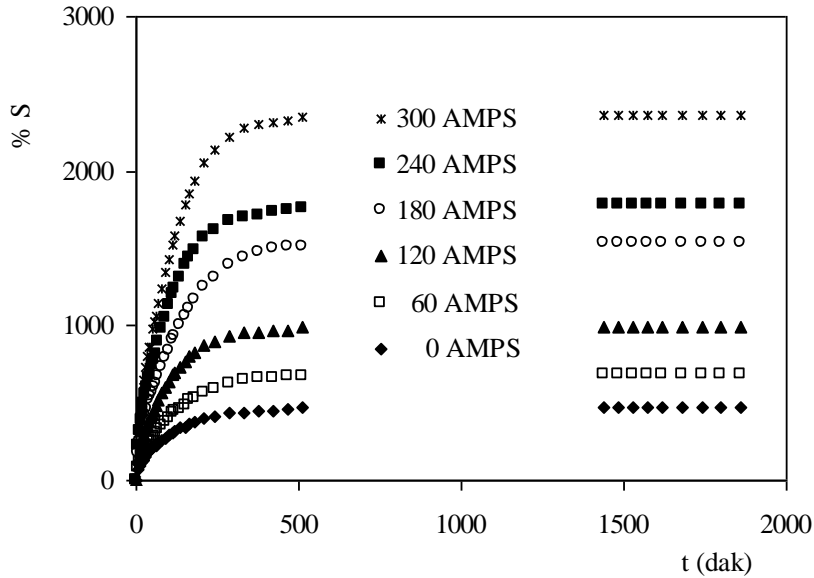
Polimerik yapıların 60-300 AMPS örneklerindeki artan AMPS miktarına ilişkin karakteristik SO grupları nedeniyle 1040 cm^{-1} de önemli farklılıklar ortaya çıktığı görülmektedir. Spektrumda, dalga sayısının 1040 cm^{-1} olduğu bölgedeki bandların, AMPS içeriğinin artışıyla paralel artış göstermesi, S=O gerilimlerinin artışına karşılık gelmektedir. S=O gerilimlerinin artışı, hazırlanan polimerik yapıya S=O içeren AMPS' nin daha fazla girdiğinin önemli bir göstergedir. Kopolimerin kimyasal yapısını aydınlatan bir diğer band 1665 cm^{-1} 'de gözlenen banddır. AAm çapraz bağlı polimerinde de gözlenen bu band karbonil bağı (-C=O) karakteristik piki (Skoog and Leary, 1992). $800-1000\text{ cm}^{-1}$ arasında, ortama AMPS eklenmesi ile artan şiddette görülen omuz biçiminde bir band vardır. Bu band ise büyük olasılıkla 864 cm^{-1} 'de gözlenen ve polimer ana zincirinde C-C ait gerilme bandı ve yine ana zincirde C-H grubunun düzlemsel bükülmesine ait bir band olabilir. Ayrıca $800-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen zayıf pik Fe-O gerilmesine ait olabilir (Li vd., 2010).

4.3. ŞİŞME KARAKTERİZASYONU

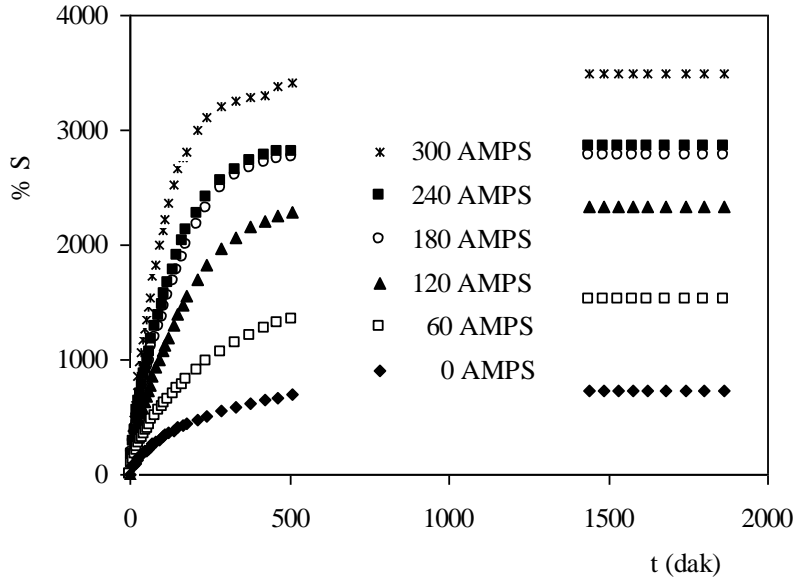
Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenmesi için PEGDA ve PEGDMA ile çapraz bağlanmış kopolimerlere sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı yarı-IPN ya da hidrojel ve manyetik özellikteki hidrojeller duyar tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik örneklerin damıtık suya konulma anı $t=0$ olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında sudan çıkarılan örneklerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartımları yapılarak veriler grafiğe geçirilmiştir.

4.3.1. Denge şişme değerleri

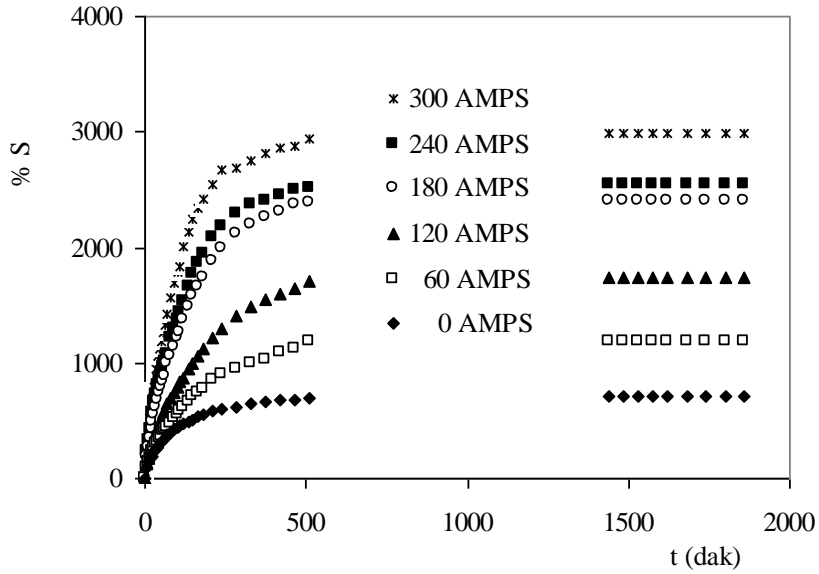
Dinamik şişme testleri sonunda çapraz bağlı polimerler dengeye gelerek sabit bir yüzde şişme (%S) değerine ulaşmışlardır. Bu değer denge yüzde şişme ($\%S_d$) değeri olarak adlandırılır. Elde edilen veriler yardımıyla %S – t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Oluşturulan şişme izoterm grafikleri aşağıda sunulmuştur.



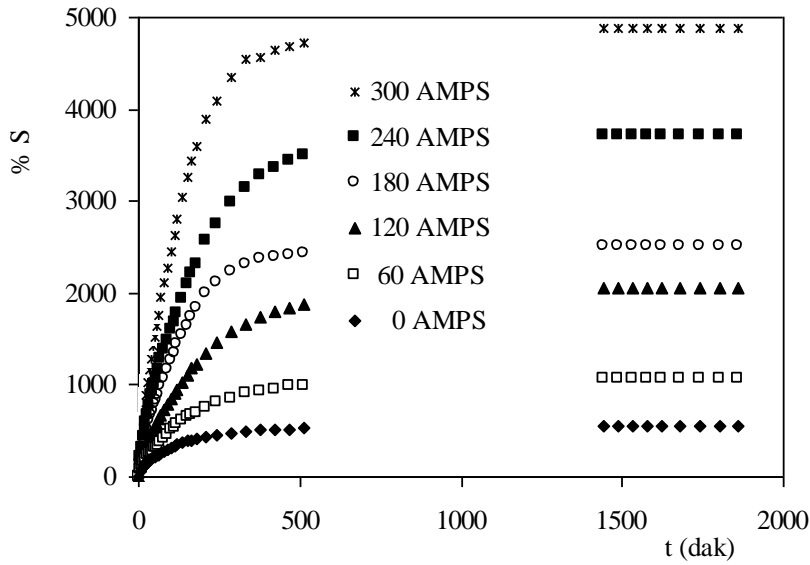
Şekil 4.15. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi



Şekil 4.16. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS şişme izotermeleri



Şekil 4.17. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin şişme izotermeleri



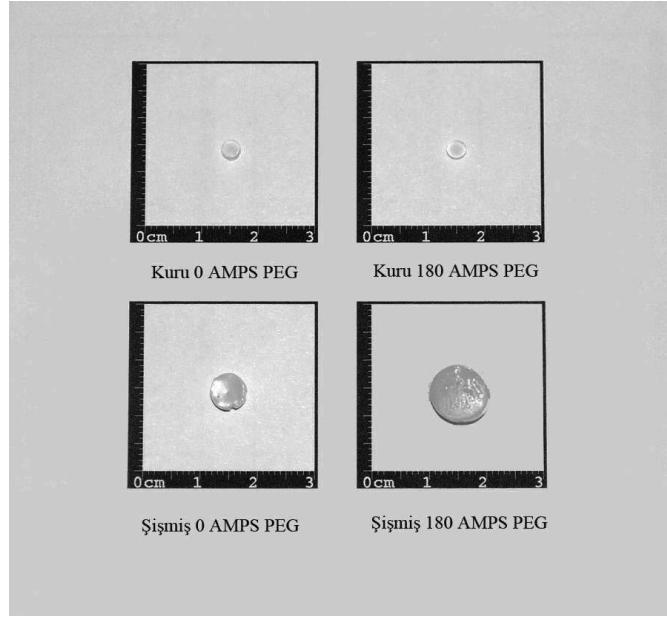
Şekil 4.18. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerin şişme izotermi

Çizelge 4.1. AAm/AMPS hidrojenlerin ve AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin % S_d değerlerinin değişimi

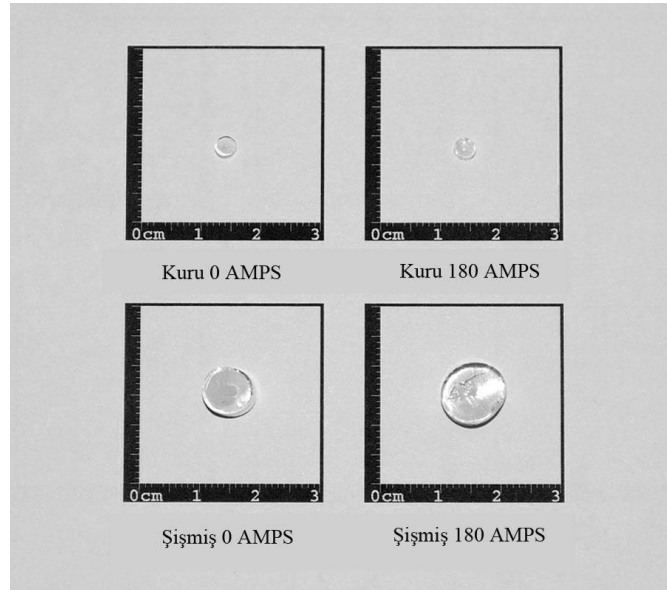
AMPS/mg	0	60	120	180	240	300
	Denge yüzde şişme, % S_d					
PEG/PEGDA	472	685	996	1540	1778	2360
PEGDA	738	1529	2340	2786	2858	3498
PEG/PEGDMA	718	1186	1745	2409	2547	2990
PEGDMA	551	1076	2049	2510	3718	4890

Çizelge 4.1 incelendiğinde, kopolimerdeki AMPS miktarının artışıyla % S_d değerlerinde önemli artışlar olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi, AMPS molekülü ile polimerde bulunan hidrofilik grupların artmasıdır. Ayrıca AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin AAm/AMPS hidrojenlerine oranla daha düşük şişme göstermesi, yarı-IPN'de bulunan PEG moleküllerinin suyun hidrofilik gruplarla etkileşimini engellemesi ve çapraz bağlı yapının gözeneklerinde bulunan PEG nedeniyle suyun difüzelebileceği boşlukların azalması şeklinde açıklanabilir.

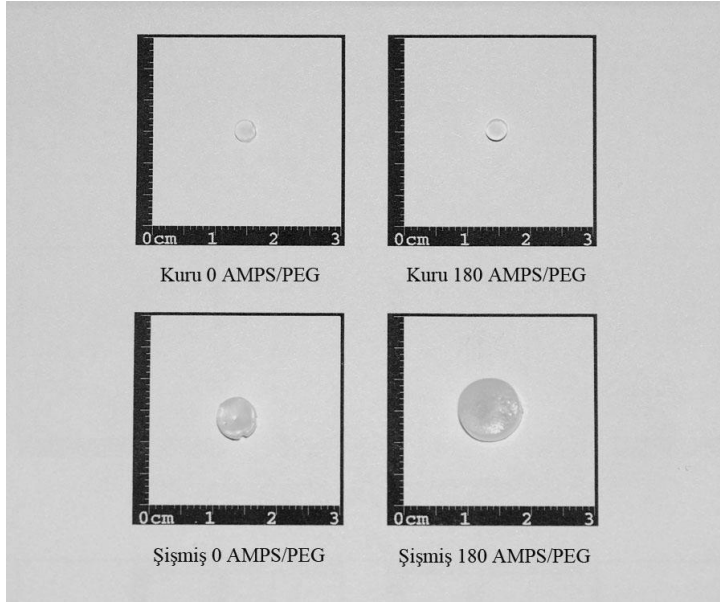
Şekil 4.19-4.22’de çapraz bağlı polimerlerin kuru ve şişmiş görüntüleri sunulmuştur.



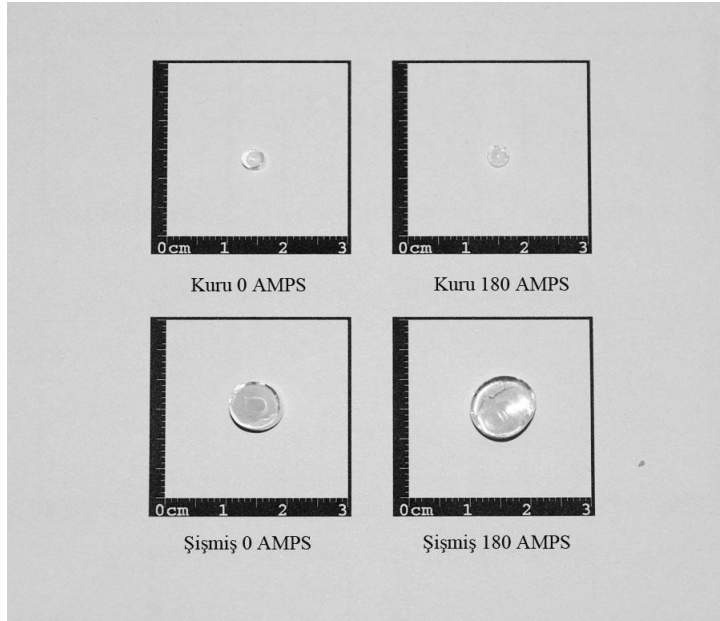
Şekil 4.19. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN’lerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri



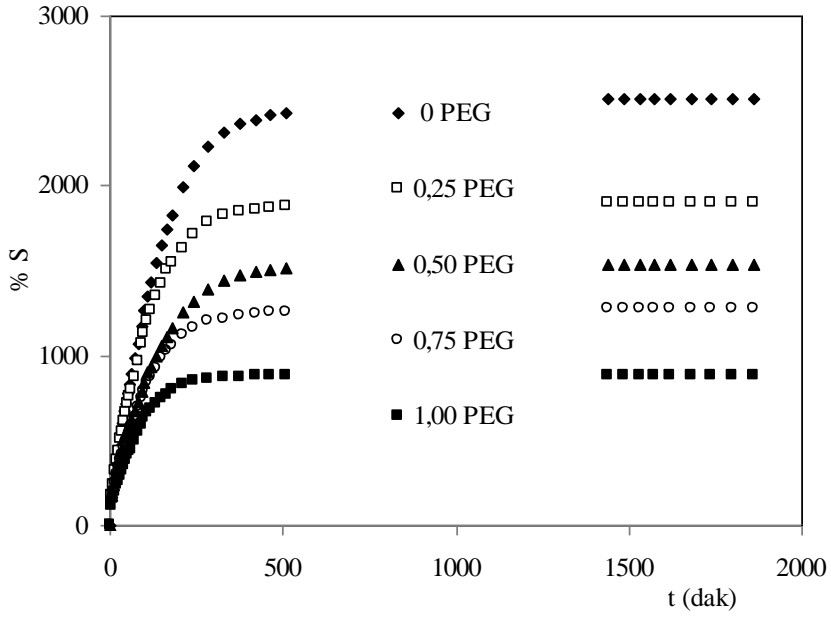
Şekil 4.20. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görüntüleri



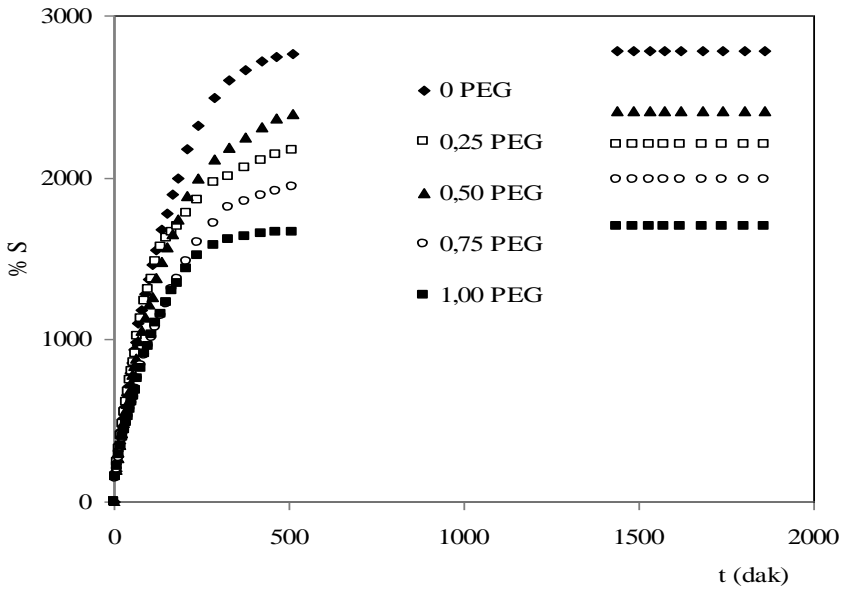
Şekil 4.21. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri



Şekil 4.22. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görüntüleri



Şekil 4.23. PEGDA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermeleri

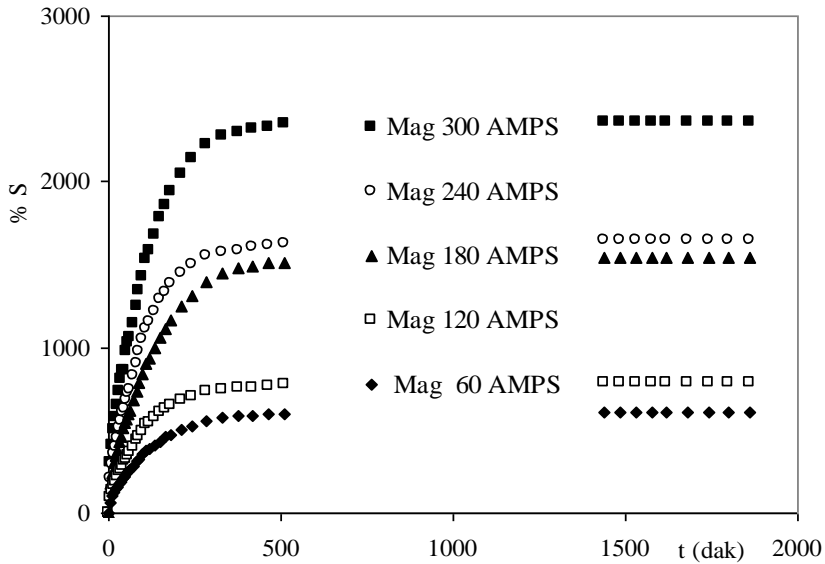


Şekil 4.24. PEGDMA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermeleri

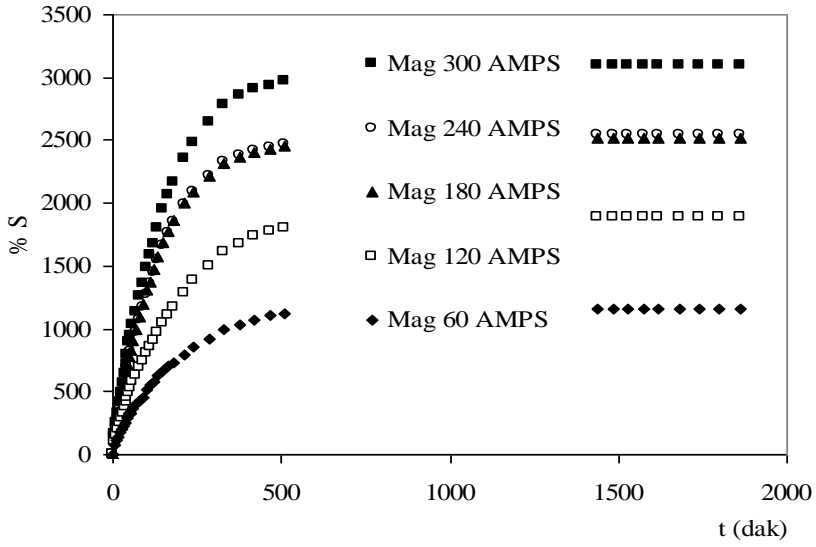
Çizelge 4.2. AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinde % S_d değerlerinin PEG miktarıyla değişimi

180 mg AMPS	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
	Denge yüzde şişme, % S_d				
PEGDA	2510	1904	1540	1276	887
PEGDMA	2786	2462	2409	1986	1696

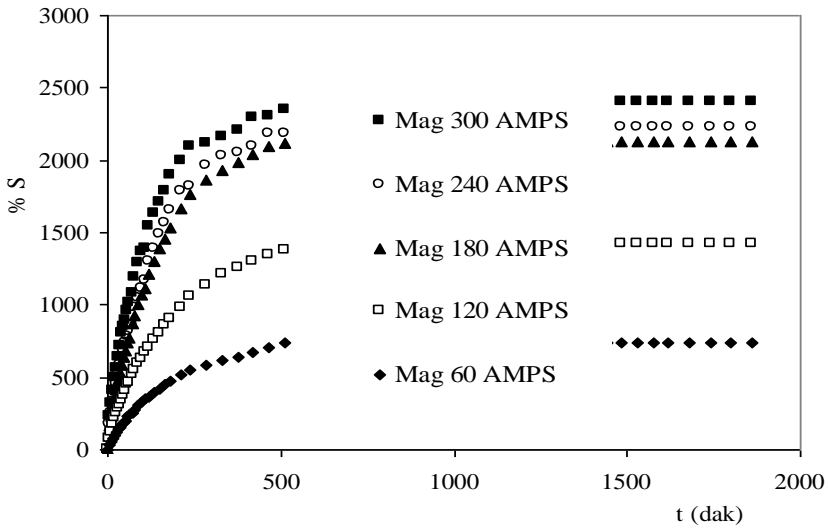
Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi, yarı-IPN'de bulunan PEG miktarının artması % S_d değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. Bu sonuçlar, yarı-IPN'de bulunan PEG moleküllerinin suyun hidrofilik gruplarla etkileşimini engellemesi ve çapraz bağlı yapının gözeneklerinde bulunan PEG nedeniyle suyun difüzlenebileceği boşlukların azalması şeklindeki açıklamayı doğrulamaktadır. Manyetik özellikteki hidrojenlerin şişme izotermi aşağıda verilmiştir.



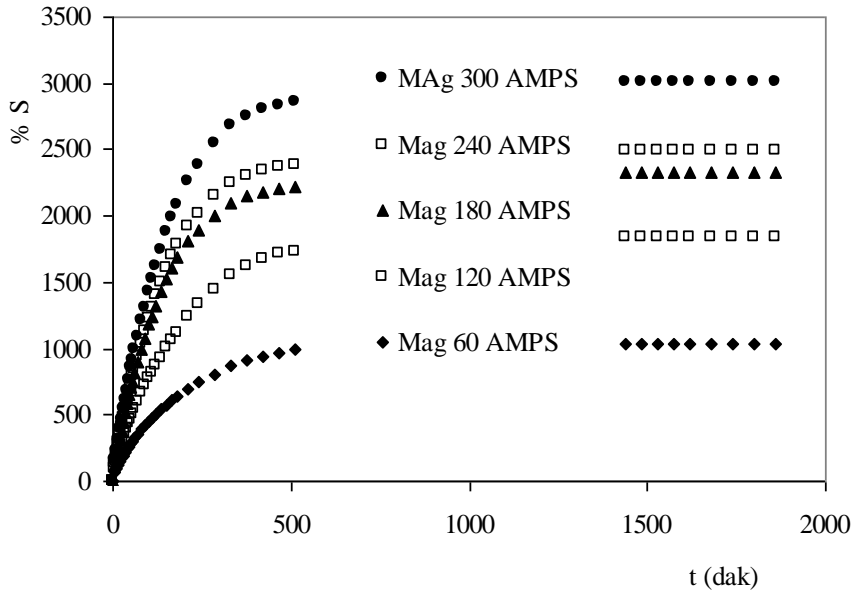
Şekil 4.25. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi



Şekil 4.26: PEGDA ile çapraz bağlanmış Mag-AAm/AMPS hidrojjellerinin şişme izotermleri



Şekil 4.27: PEGDMA ile çapraz bağlanmış Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin şişme izotermleri

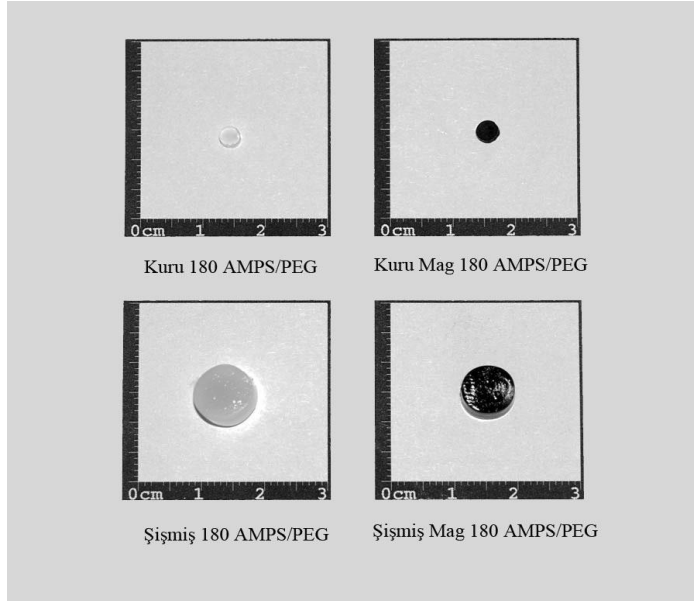


Şekil 4.28. PEGDMA ile çapraz bağlanmış Mag-AAm/AMPS hidrojenlerinin şişme izotermi

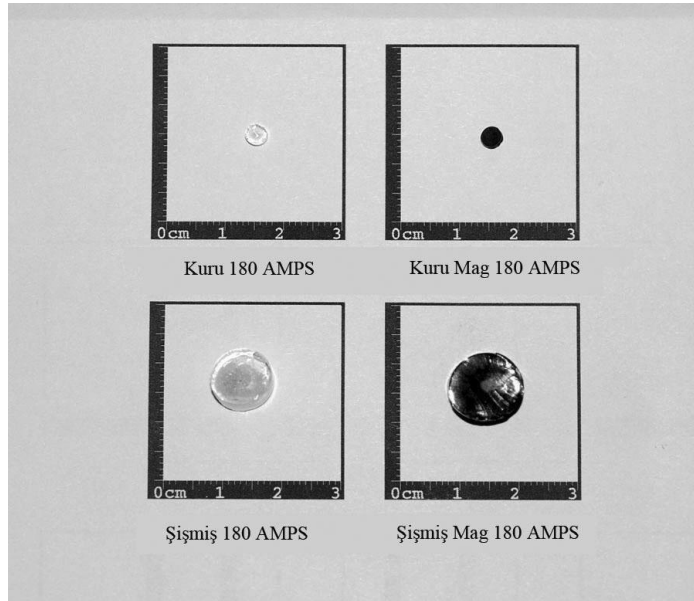
Çizelge 4.3. Mag-AAm/AMPS hidrojenlerin ve Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin % S_d değerlerinin değişimi

Mag-AMPS/mg	60	120	180	240	300
	Denge yüzde şişme, % S_d				
PEG/PEGDA	606	784	1539	1648	2359
PEGDA	1163	1885	2518	2540	3095
PEG/PEGDMA	738	1419	2127	2228	2405
PEGDMA	1038	1840	2332	2493	3014

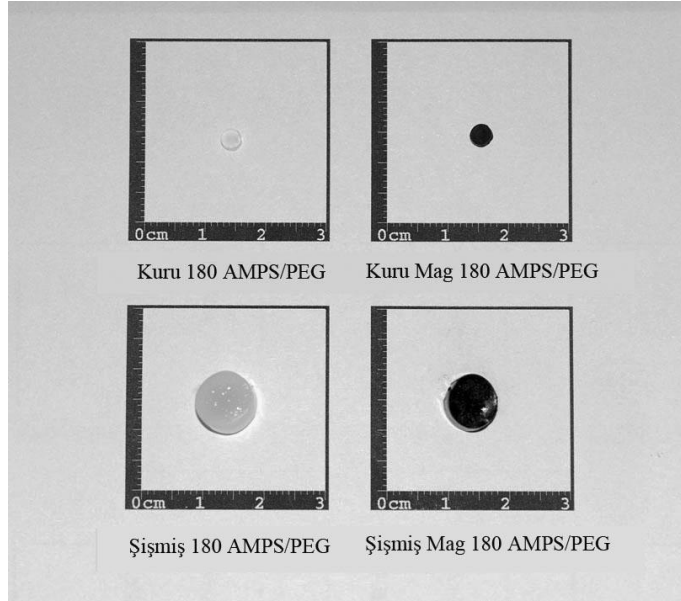
Şekil 4.29-4.32'de manyetik özellikteki çapraz bağlı polimerlerin kuru ve şişmiş görünümleri sunulmuştur.



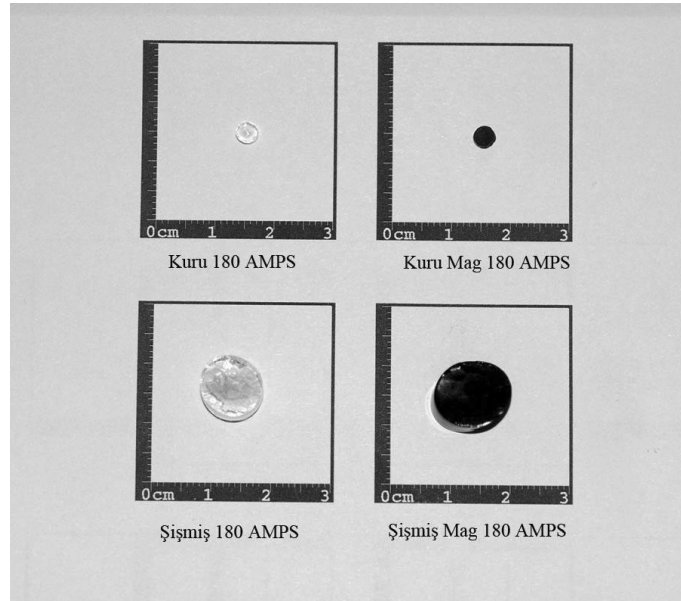
Şekil 4.29. PEGDA ile çapraz bağlı Mag AMPS/PEG yarı-IPN'lerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri



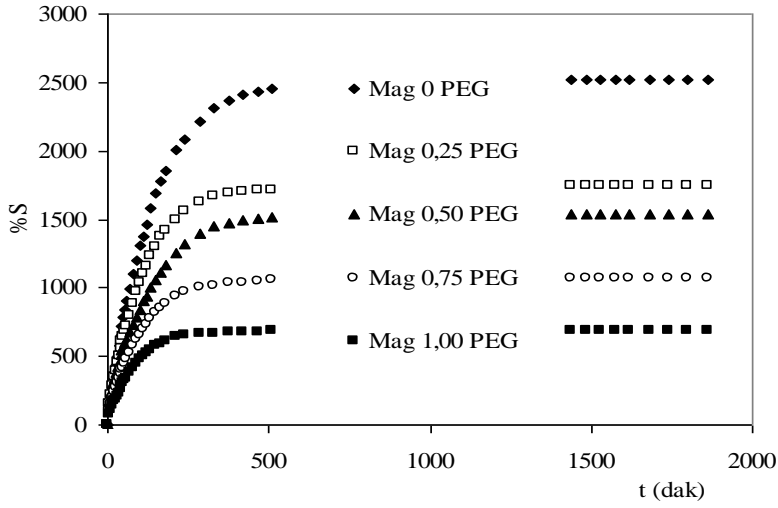
Şekil 4.30. PEGDA ile çapraz bağlı Mag AMPS hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görüntüleri



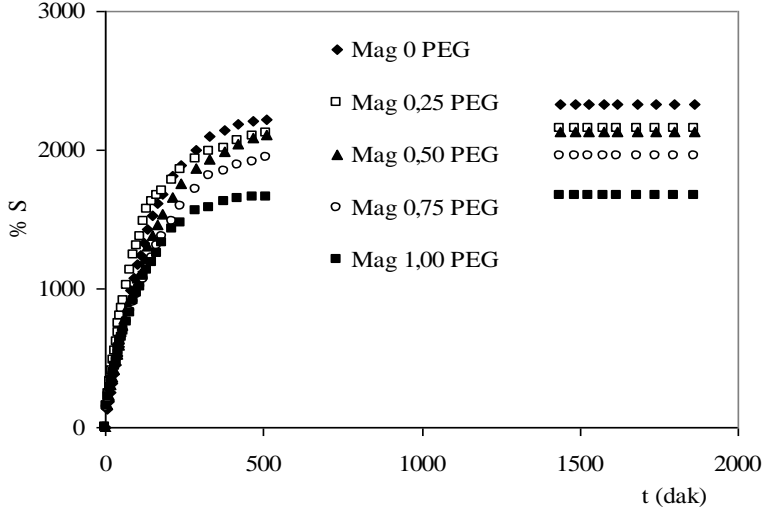
Şekil 4.31. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag AMPS/PEG yarı-IPN'lerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri



Şekil 4.32. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag AMPS hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görüntüleri



Şekil 4.33. PEGDA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin şişme izotermleri

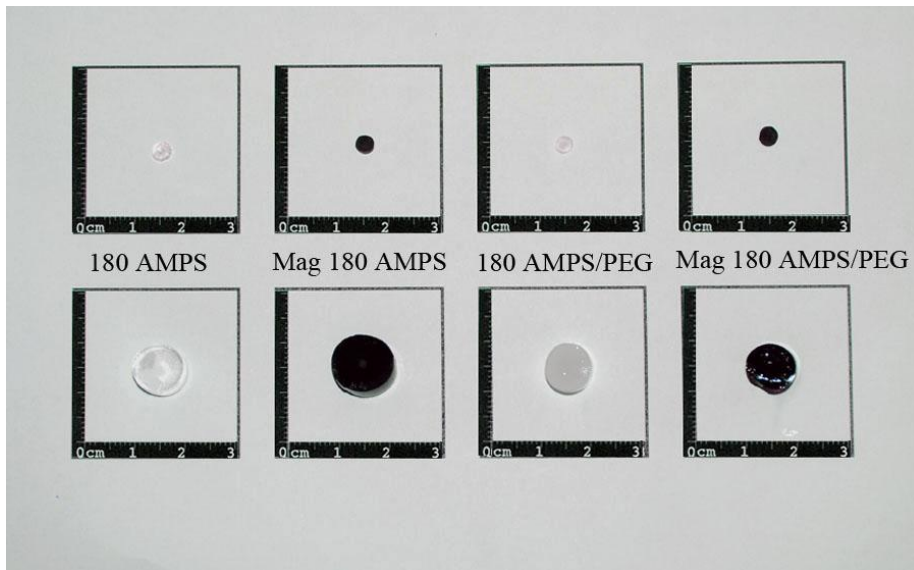


Şekil 4.34. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeriğine sahip Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin şişme izotermleri

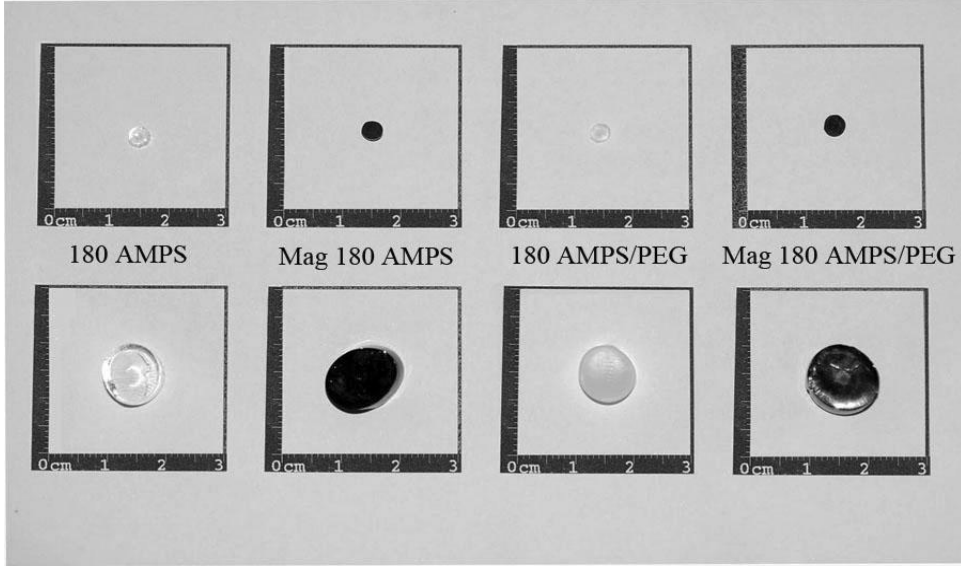
Çizelge 4.4. Farklı PEG içeren Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin % S_d değerlerinin değişimi

Mag 180 mg AMPS	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
	Denge yüzde şişme, % S_d				
PEGDA	2518	1741	1539	1066	684
PEGDMA	2332	2158	2049	1955	1669

Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da hidrojel ve manyetik hidrojel kuru ve şişmiş görüntüleri birlikte sunulmuştur.



Şekil 4.35. PEGDA ile çapraz bağlı AMPS/PEG ve AMPS polimerik örneklerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri



Şekil 4.36. PEGDMA ile çapraz bağlı AMPS/PEG ve AMPS polimerik örneklerin kuru ve suda şişmiş görüntüleri

4.3.2. Şişmeye çapraz bağlayıcı etkisi

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan PEGDA ve PEGDMA’nın kimyasal yapıları birbirine oldukça benzemektedir. PEGDA ve PEGDMA iki fonksiyonlu çapraz bağlayıcılardır ve bağlanma sırasında çift bağların açılmasıyla oluşan radikaller dört noktadan bağlanma gerçekleştirmelerini sağlayabilir. Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen $%S_d$ değerleri incelendiğinde, PEGDMA ile çapraz bağlı kopolimerlerin daha yüksek şişme değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında, PEGDA ile hazırlanan kopolimerlerde, çapraz bağ yoğunluğunun daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu durum, daha küçük gözeneklerin oluşmasına neden olur. Bu nedenle PEGDA ile çapraz bağlı kopolimerler daha düşük şişme değerlerine ulaşmaktadır.

4.3.3. Dengede su içeriği

Çapraz bağlı polimerler çözücü ortamına bırakıldıktan belirli bir süre sonra, çözücünün yapıya girme ve yapıdan salınma hızları eşit hale gelir ve dengeye ulaşılır. Bu noktada hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Denge sıvı içeriği

(denge su içeriği, DSI) bu durumdaki hidrojeller için hesaplanan ve biyoyumluluk için oldukça önemli olan bir parametredir. Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanan DSI değerleri Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’da verilmiştir. Yarı-IPN’ler, hidrojeller ve manyetik özellikteki polimerik örnekler için DSI değerlerinin 0,60’dan büyük olması, bu yapıların potansiyel biyoyumluluğunun bir göstergesidir.

Çizelge 4.5. AAm/AMPS hidrojellerinin ve AAm/AMPS/PEG yarı-IPN’lerinin DSI değerleri

AMPS/mg	0	60	120	180	240	300
	DSI					
PEG/PEGDA	0,8253	0,8726	0,9087	0,9390	0,9468	0,9593
PEGDA	0,8464	0,9149	0,9536	0,9617	0,9738	0,9799
PEG/PEGDMA	0,8778	0,9222	0,9458	0,9602	0,9622	0,9676
PEGDMA	0,8807	0,9386	0,9590	0,9653	0,9666	0,9722

Çizelge 4.6. Mag-AAm/AMPS hidrojellerinin ve Mag-AAm/PEG yarı-IPN polimerlerin DSI değerleri

Mag-AMPS/mg	60	120	180	240	300
	DSI				
PEG/PEGDA	0,8584	0,8869	0,9390	0,9428	0,9593
PEGDA	0,9208	0,9496	0,9618	0,9621	0,9687
PEG/PEGDMA	0,8808	0,9342	0,9551	0,9570	0,9601
PEGDMA	0,9122	0,9485	0,9589	0,9614	0,9679

Çizelgeler incelendiğinde, hem yarı-IPN’lerde hem de hidrojellerde, yardımcı monomer miktarının artmasıyla DSI değerleri artış göstermektedir. Yarı-IPN’lerin DSI değerleri ile hidrojellerin DSI değerleri karşılaştırıldığında, PEG içeren yarı-IPN’lerin daha düşük değerlere sahip olduğu görülebilir. Bu durum $\%S_d$ değerleri için elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir.

Sabit yardımcı monomer içeriğinde PEG değişimi için elde edilen DSI değerleri de Çizelge 4.7 ve 4.8’de verilmiştir. DSI değerleri yine $\%S_d$ değerleri ile uyumlu bir şekilde, PEG miktarının artması ile düşüş göstermektedir.

Çizelge 4.7. Farklı PEG içeriğine sahip yarı-IPN’lerin DSI değerleri

180 mg AMPS	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
	DSI				
PEGDA	0,9617	0,9501	0,9390	0,9273	0,8987
PEGDMA	0,9653	0,9565	0,9602	0,9521	0,9443

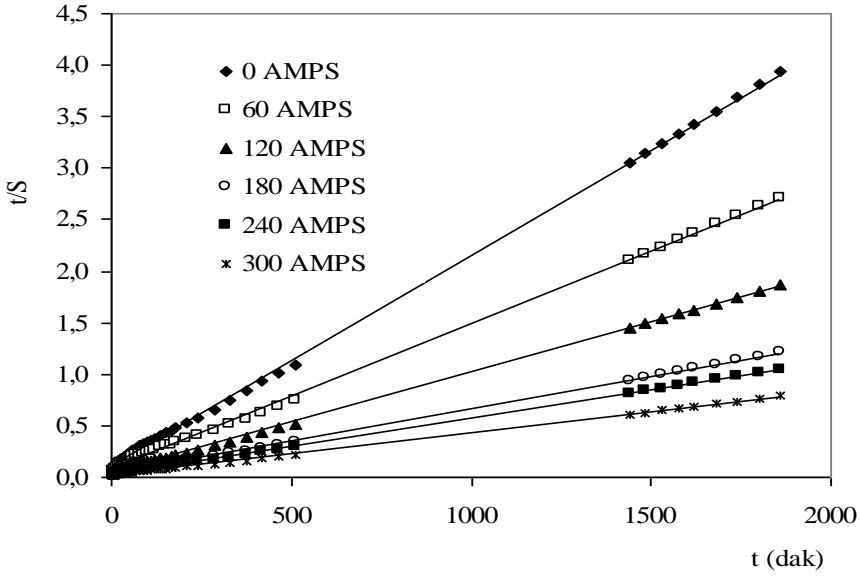
Çizelge 4.8. Farklı PEG içeriğine sahip Manyetik özellikteki yarı-IPN’lerin DSI değerleri

Mag 180 mg AMPS	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
PEGDA	0,9457	0,9390	0,9143	0,8725
PEGDMA	0,9557	0,9551	0,9678	0,9435

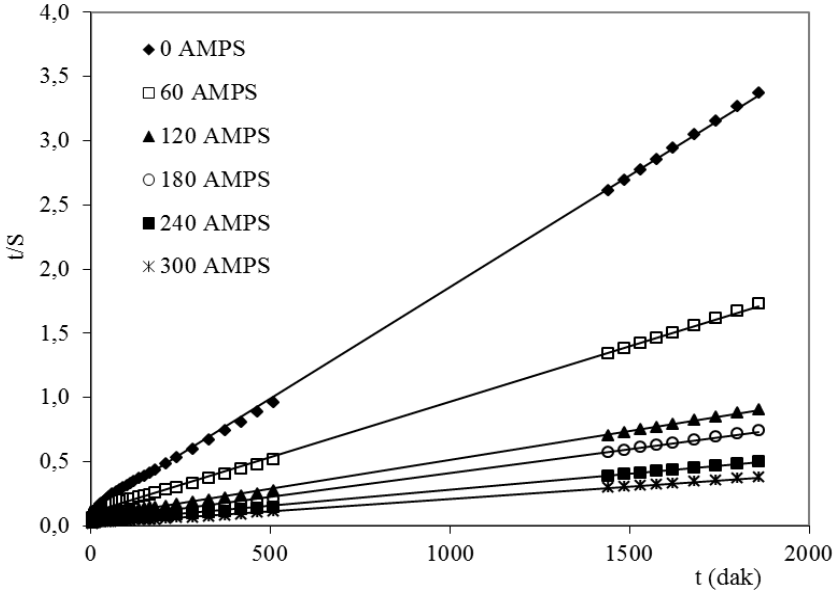
4.4.4. Şişme kinetiği

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılr. Eşitlik 3’de verilen bağıntı değerlendirilerek elde edilen Eşitlik 4 kullanılarak şişme kinetiğinin matematiksel analizi yapılabilir. Bu bağıntı ile bulunan sonuçlar değerlendirilerek çapraz bağlı polimerler için şişme karakterizasyonunun temelleri daha iyi ortaya konabilir.

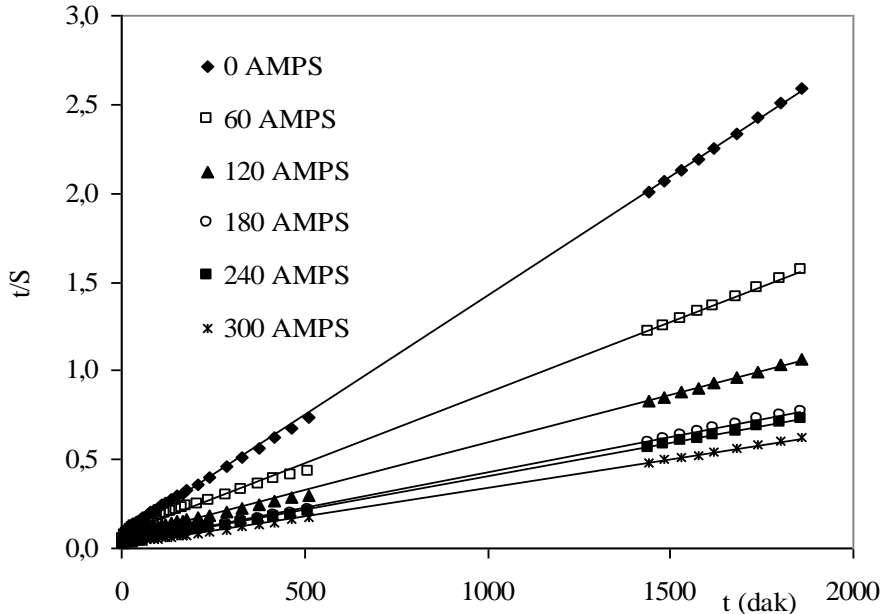
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti k_s , başlangıç şişme hızı r_o ve teorik denge şişme değeri S_{mak} Eşitlik 4 yardımıyla hesaplanmış ve çizelgelerde sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için $t/S - t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır.



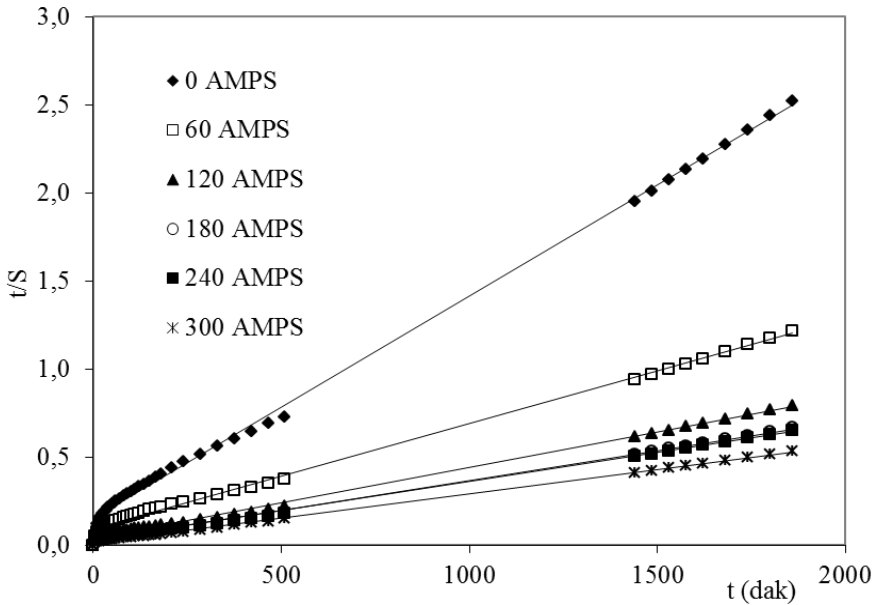
Şekil 4.37. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri



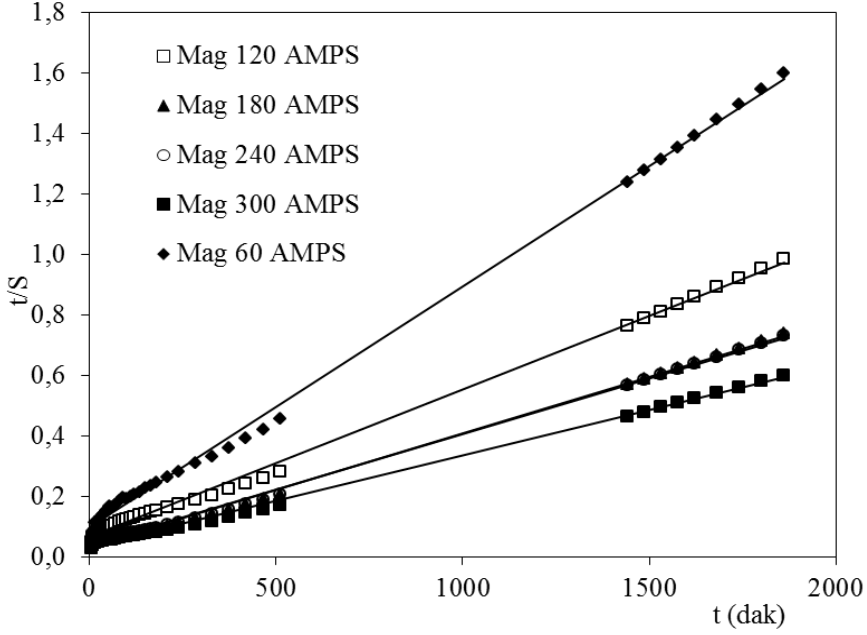
Şekil 4.38. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri



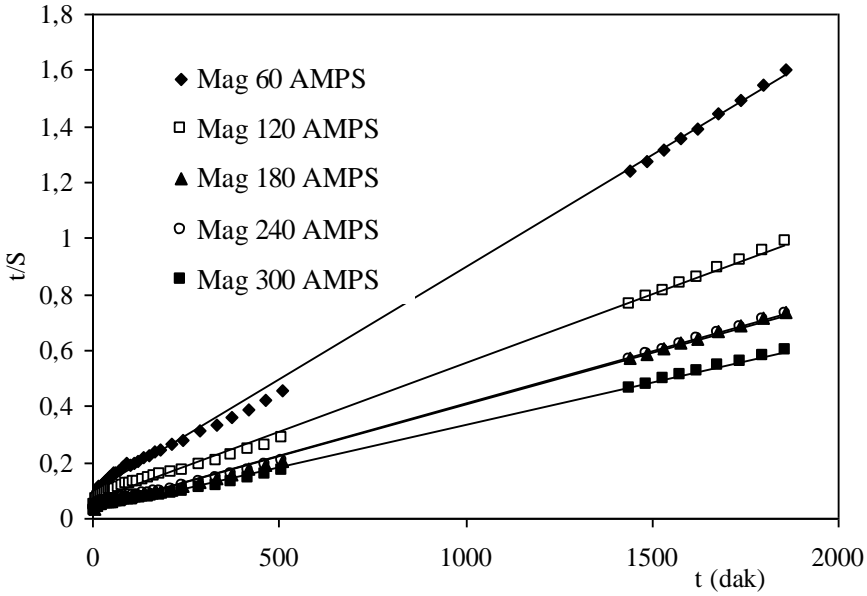
Şekil 4.39. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri



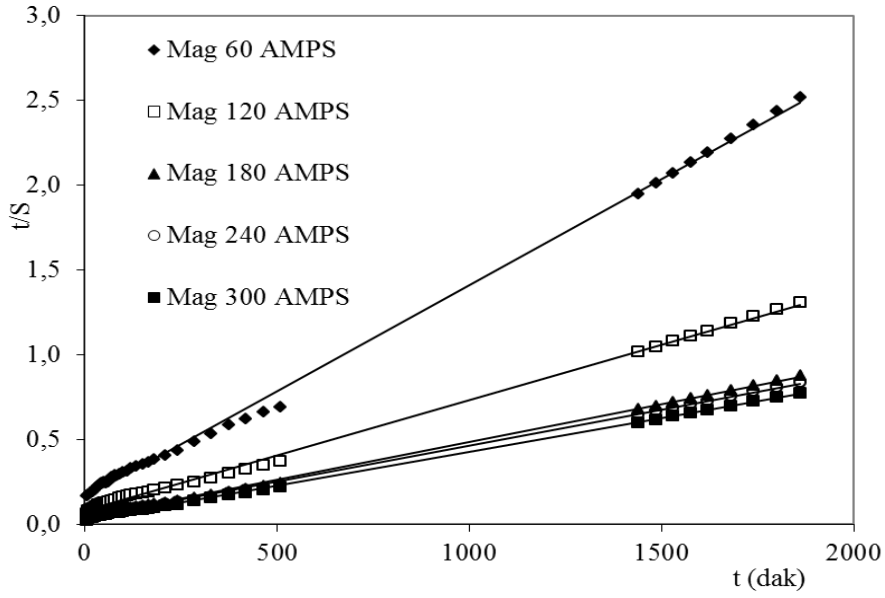
Şekil 4.40. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri



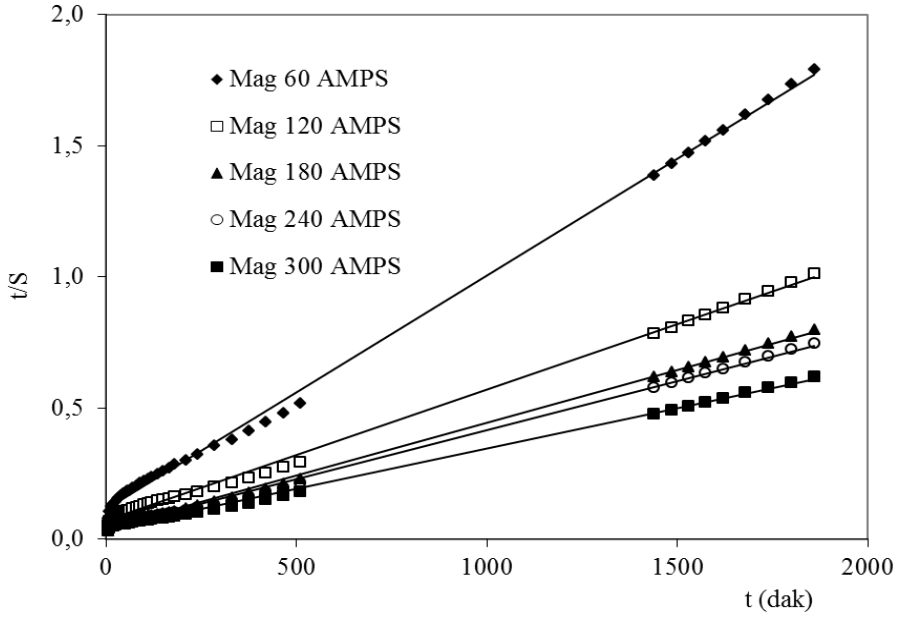
Şekil 4.41. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.42. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.43. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.44. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 4.9. Yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

AMPS/mg	0	60	120	180	240	300
	Başlangıç şişme hızı, r_o (dS/dt) _o ; g_{su} / g_{jel} dak					
PEG/PEGDA	9,01	11,44	19,88	22,32	33,78	42,55
PEGDA	8,40	10,00	16,08	27,47	30,86	53,76
PEG/PEGDMA	12,30	11,96	24,21	28,25	34,48	48,54
PEGDMA	7,19	10,83	23,53	32,15	33,44	60,61
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^5$, g_{jel}/g_{su} dak					
PEG/PEGDA	3,79	0,224	0,187	0,858	0,996	0,708
PEGDA	2,54	0,752	0,324	0,386	0,190	0,198
PEG/PEGDMA	2,21	0,747	0,690	0,434	0,482	0,500
PEGDMA	1,39	0,390	0,380	0,372	0,364	0,472
	Teorik denge (yüzde), S_{max} , g_{su}/g_{jel}					
PEG/PEGDA	488	714	1029	1613	1842	2451
PEGDA	719	1667	2488	2941	3030	3584
PEG/PEGDMA	746	1266	1873	2551	2674	3115
PEGDMA	575	1153	2227	2667	4032	5208

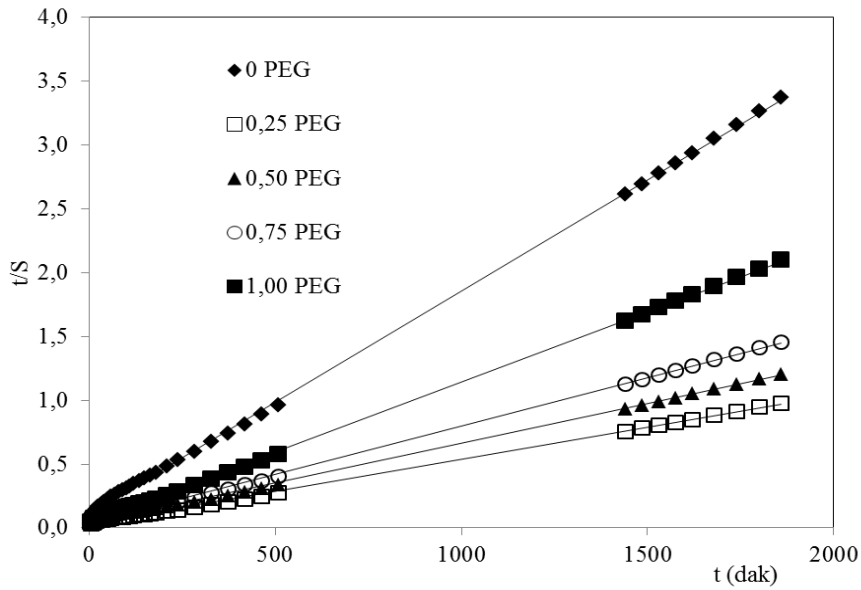
AAM/AMPS/PEG yarı-IPN'leri ve AAM/AMPS hidrojelleri için sunulan Çizelge 4.9 incelendiğinde en belirgin özellik, S_{mak} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. PEGDA ile çapraz bağlanmış AAM/AMPS/PEG yarı-IPN'leri dinamik şişme testleri sonunda %472-2360 şişme gösterirlerken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, %488-2451 olarak hesaplanmışlardır. AAM/AMPS hidrojelleri için dinamik şişme testlerinden elde edilen değerler %738-3498, kinetik analizden elde edilen değerler ise %719-3584 arasında değişmektedir. PEGDMA ile çapraz bağlı AAM/AMPS/PEG yarı-IPN'leri dinamik şişme testleri sonunda %718-2990 arasında değişme gösterirken kinetik analizden %746-3115 arasında değişim göstermektedir. AAM/AMPS hidrojelleri için dinamik şişme testlerindeki değerler %551-4890 arasında değişim gösterirken, kinetik analizden %575-5208 arasında değişmektedir. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesidir.

Çizelge 4.10. Manyetik özellikteki yarı-IPN'lerin ve hidrojenlerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

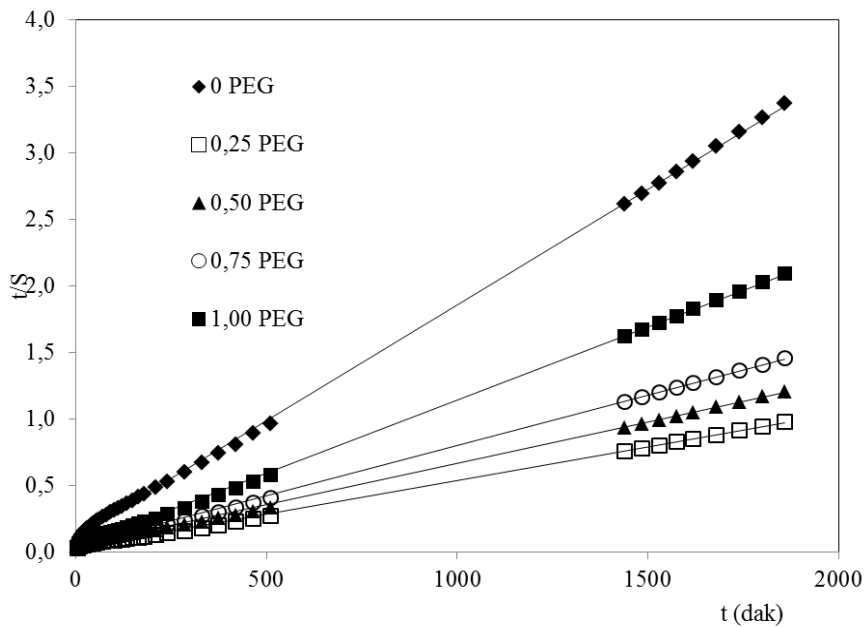
Mag-AMPS/mg	60	120	180	240	300
	Başlangıç şişme hızı, r_o (dS/dt) _o ; g_{su} / g_{jel} dak				
PEG/PEGDA	11,44	19,88	22,32	33,78	42,55
PEGDA	10,00	16,08	27,47	30,86	53,76
PEG/PEGDMA	11,96	24,21	28,25	34,48	48,54
PEGDMA	10,83	23,53	32,15	33,44	60,61
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^5$, g_{jel}/g_{su} dak				
PEG/PEGDA	0,224	0,187	0,858	0,996	0,708
PEGDA	0,752	0,324	0,386	0,190	0,198
PEG/PEGDMA	0,747	0,690	0,434	0,482	0,500
PEGDMA	0,390	0,380	0,372	0,364	0,472
	Teorik denge (yüzde), S_{max} , g_{su}/g_{jel}				
PEG/PEGDA	633	813	1613	1709	2451
PEGDA	1255	2049	2681	2717	3322
PEG/PEGDMA	800	1529	2257	2358	2519
PEGDMA	1123	2004	2494	2674	3247

Çizelge 4.10 incelendiğinde manyetik özellikteki hidrojenler için hesaplanan $\%S_d$ değerleri ile kinetik hesaplamalardan elde edilen S_{mak} değerleri uyum göstermektedir. PEGDA ile çapraz bağlanmış Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'leri dinamik şişme testleri sonunda %606-2359 şişme gösterirken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, %633-2451 olarak hesaplanmışlardır. Mag-AAm/AMPS hidrojenleri için dinamik şişme testlerinden elde edilen değerler %1163-3095, kinetik analizden elde edilen değerler ise %1255-3322 arasında değişmektedir. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'leri dinamik şişme testleri sonunda %738-2405 arasında değişme gösterirken, kinetik analizdeki değerler %800-2519 arasında değişmektedir. Mag-AAm/AMPS hidrojenleri için dinamik şişme testlerindeki değerler %1038-3014 arasında değişirken, kinetik analizdeki değerler %1123-3247 arasında değişmektedir.

Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.45. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren AAm/AMPS yarı-IPN'lerin şişme kinetiği eğrileri

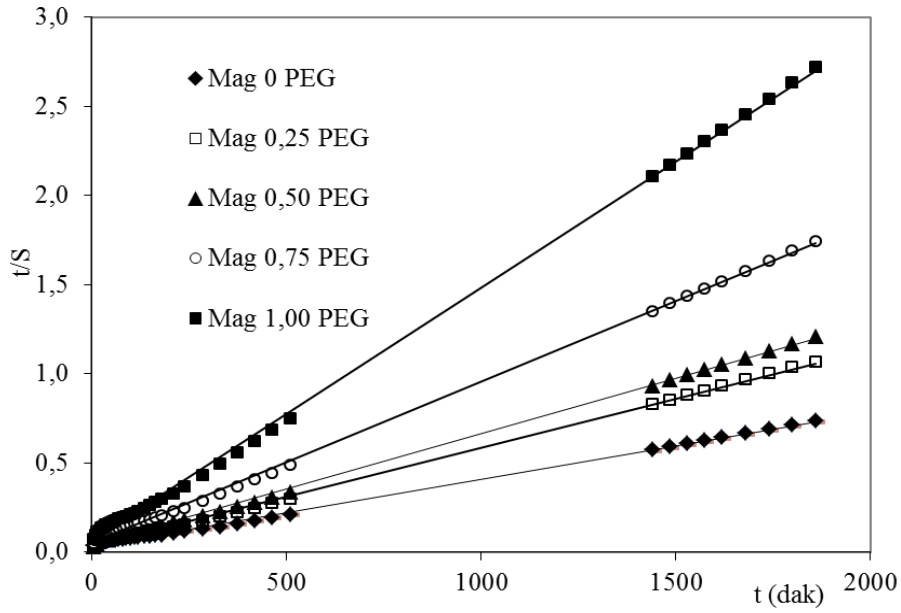


Şekil 4.46. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren AAm/AMPS yarı-IPN'lerin şişme kinetiği eğrileri

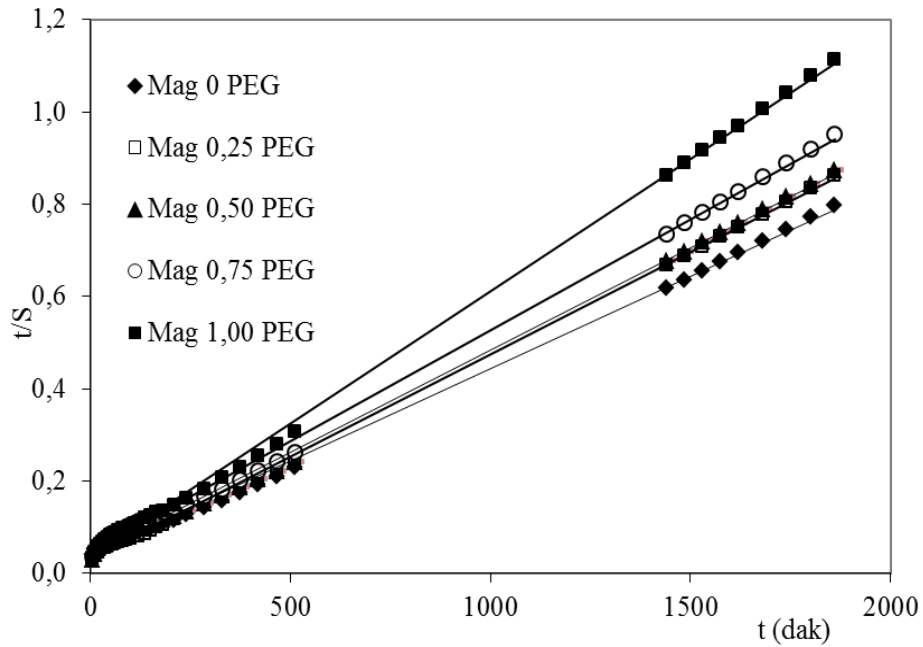
Çizelge 4.11. AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri

180 mg AMPS	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
Başlangıç şişme hızı, r_o (dS/dt) _o ; g _{su} / g _{jel} dak					
PEGDA	8,40	26,81	9,01	22,94	21,41
PEGDMA	12,30	31,06	28,25	20,92	24,94
Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^5$, g _{jel} /g _{su} dak					
PEGDA	0,386	0,582	0,858	0,466	0,790
PEGDMA	0,372	0,751	0,434	1,31	2,59
Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} , g _{su} / g _{jel}					
PEGDA	2667	1988	1613	1324	909
PEGDMA	2941	2309	2551	2119	1776

Çizelge 4.1'de sunulan S_{mak} değerleri, $\%S_d$ değerleri karşılaştırıldığında uyum içerisinde oldukları söylenebilir. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin $\%S_d$ değerleri %2510-887 arasında, S_{mak} değerleri ise %2667-909 arasındadır. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN hidrorelleri için $\%S_d$ değerleri %2786-1696, kinetik analizden elde edilen değerler ise S_{mak} değerleri ise %2941-1776 arasında değişmektedir. PEG değişimi için elde edilen değerler düz zincirli bir yapının polimerik örneklerdeki şişme değerlerinde azaltıcı etki yaptığını göstermektedir.



Şekil 4.47. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren Mag AAm/AMPS yarı-IPN'lerin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.48. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren Mag AAm/AMPS yarı-IPN'lerin şişme kinetiği eğrileri

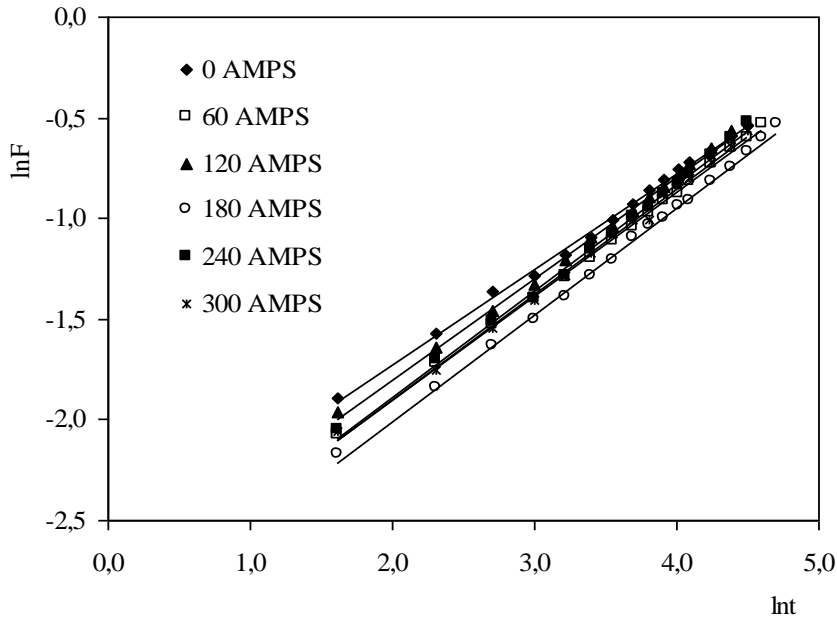
Çizelge 4.12. Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri

Mag-180 mg AMPS	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
	Başlangıç şişme hızı, r_o (dS/dt) _o ; g _{su} / g _{jel} dak				
PEGDA	27,47	26,74	22,32	18,42	15,27
PEGDMA	32,15	31,65	28,25	21,01	25,06
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^5$, g _{jel} /g _{su} dak				
PEGDA	0,378	0,806	0,481	1,50	3,08
PEGDMA	0,377	0,621	0,481	0,486	0,823
	Teorik denge (yüzde) şişme, S_{mak} , g _{su} / g _{jel}				
PEGDA	2681	1821	1613	1109	704
PEGDMA	2494	2358	2257	2079	1745

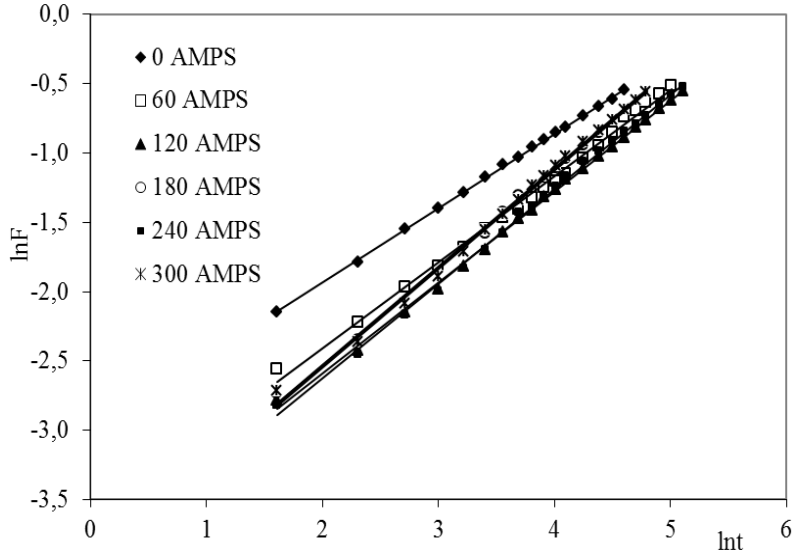
Çizelge 4.12'de sunulan S_{mak} değerleri, $\%S_d$ değerleri karşılaştırıldığında uyum içerisinde oldukları söylenebilir. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin $\%S_d$ değerleri %2518-684 arasında, S_{mak} değerleri ise %2681-707 arasındadır. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN hidrojenleri için $\%S_d$ değerleri %2332-1745, kinetik analizden elde edilen S_{mak} değerleri ise %2494-1745 arasında değişmektedir. PEG değişimi için elde edilen değerler düz zincirli bir polimerin manyetik özellikteki hidrojenlerin de şişme değerlerinde azaltıcı etki yaptığını göstermektedir.

4.4.5. Suyun difüzyonu

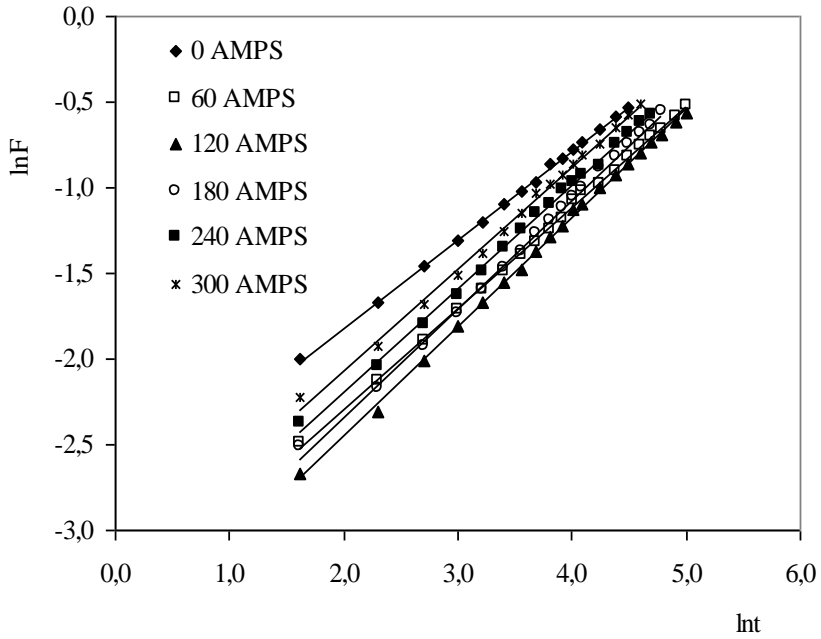
Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1996; Ende ve Peppas, 1997). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 5’de sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Bu amaçla PEGDA ve PEGDMA ile çapraz bağlanmış kopolimerlere su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 5’de verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilmiştir. Grafiklerde elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli n ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti k değerleri hesaplanarak çizelgelerde sunulmuştur.



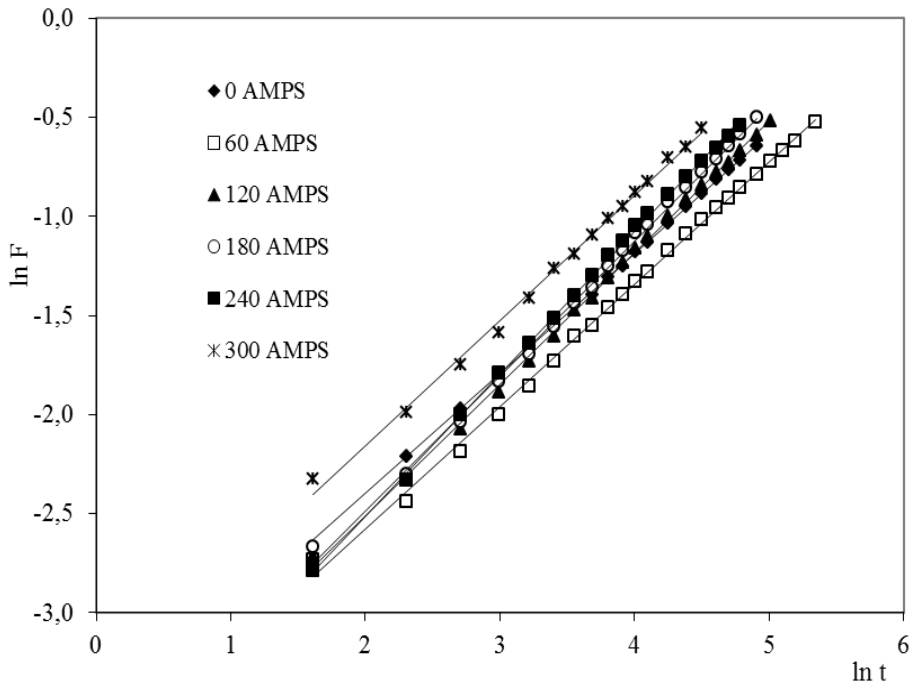
Şekil 4.49. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN’lerin $\ln F - \ln t$ değişimi



Şekil 4.50. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



Şekil 4.51. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



Şekil 4.52. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerinin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi

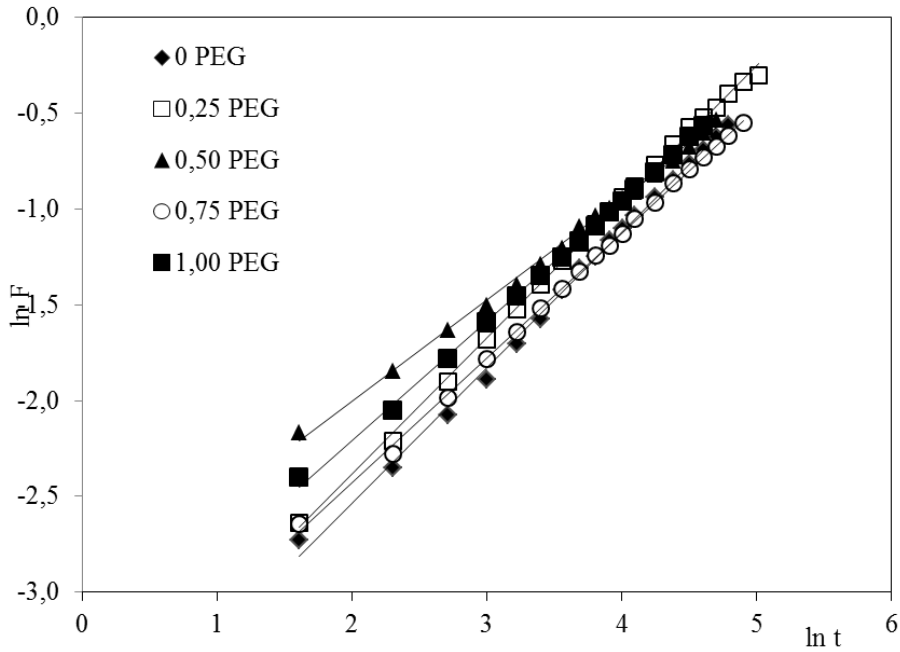
Çizelge 4.13. Yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları

AMPS/mg	0	60	120	180	240	300
	Difüzyon üsteli, n					
PEG/PEGDA	0,4275	0,5154	0,5044	0,5307	0,5275	0,5228
PEGDA	0,5349	0,6204	0,6565	0,7067	0,6809	0,7109
PEG/PEGDMA	0,5162	0,5870	0,6352	0,6328	0,6037	0,5938
PEGDMA	0,6051	0,6169	0,6639	0,6809	0,7164	0,6321
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^2$					
PEG/PEGDA	6,94	5,35	6,02	4,66	5,30	5,27
PEGDA	4,97	2,60	2,01	1,92	1,86	1,90
PEG/PEGDMA	5,77	3,12	2,43	2,73	3,33	3,86
PEGDMA	2,71	2,21	2,16	2,14	1,94	3,27
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^6$					
PEG/PEGDA	51,6	107	144	170	236	256
PEGDA	115	161	270	598	498	745
PEG/PEGDMA	79,1	131	242	340	369	441
PEGDMA	110	168	362	574	809	747

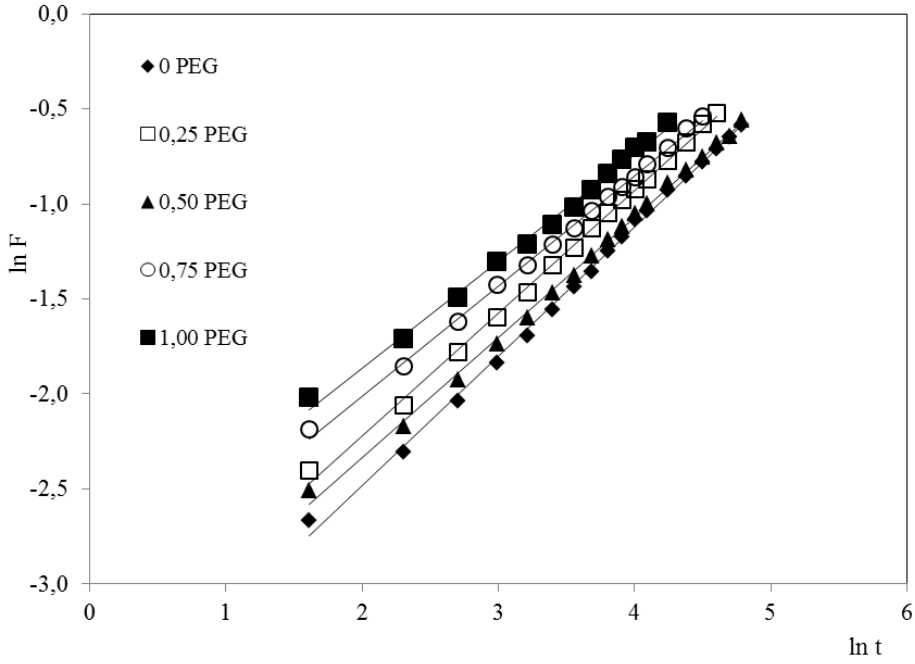
Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,5044 ile 0,7164 arasında değişim göstermektedir. Bu değerler $0,5 < n < 1$ aralığındadır. Bu durumda, tüm yarı-IPN'lere ve hidrojellere su difüzyonunun türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin şişmesi sırasında difüzyonun türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin şişmesi sırasında difüzyonun türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin şişmesi sırasında difüzyonun türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir.

Hidrojellerin şişme karakterizasyonu yapılırken hesaplanması gereken önemli parametrelerden birisi difüzyon katsayısı D 'dir. Difüzyon katsayısı hesaplanırken Eşitlik 5 ve Eşitlik 6 birlikte kullanılır. $\ln F - \ln t$ grafiklerinin eğim ve kesim noktalarından hesaplanan n ve k değerleri Eşitlik 6'da kullanılarak difüzyon katsayısı hesaplanır.

Difüzyon parametrelerinin sunulduğu çizelgeler incelendiğinde, difüzyon katsayıları ile yardımcı monomer içeriği, PEG içeriği ve çapraz bağlayıcı değişimi arasında düzenli bir uyum olduğu söylenemez. Ancak genel bir görüş olarak yardımcı monomer içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında da bir artış olduğu, PEG içeriğinin artışı ile de difüzyon katsayılarında bir düşüş olduğu ileri sürülebilir.



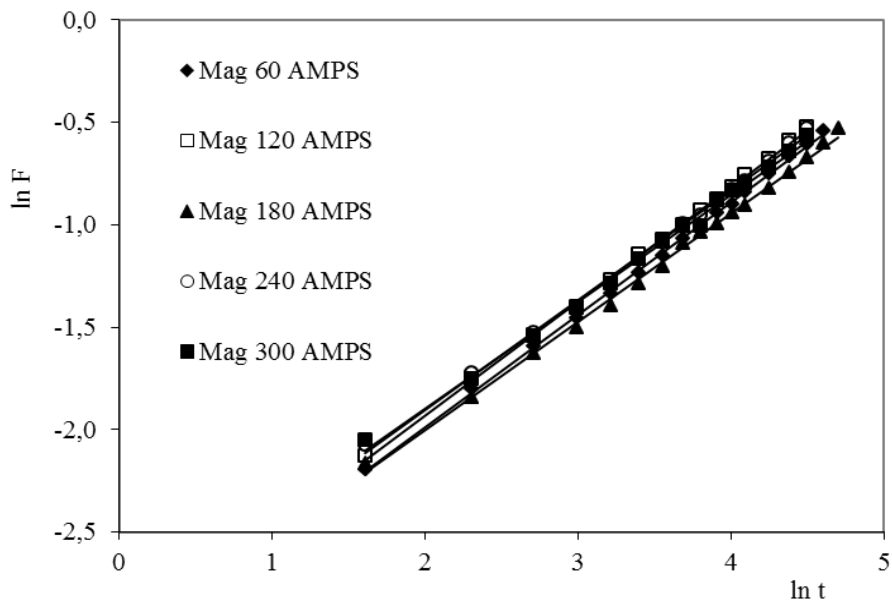
Şekil 4.53. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren yarı-IPN'lerin $\ln F - \ln t$ değişimi



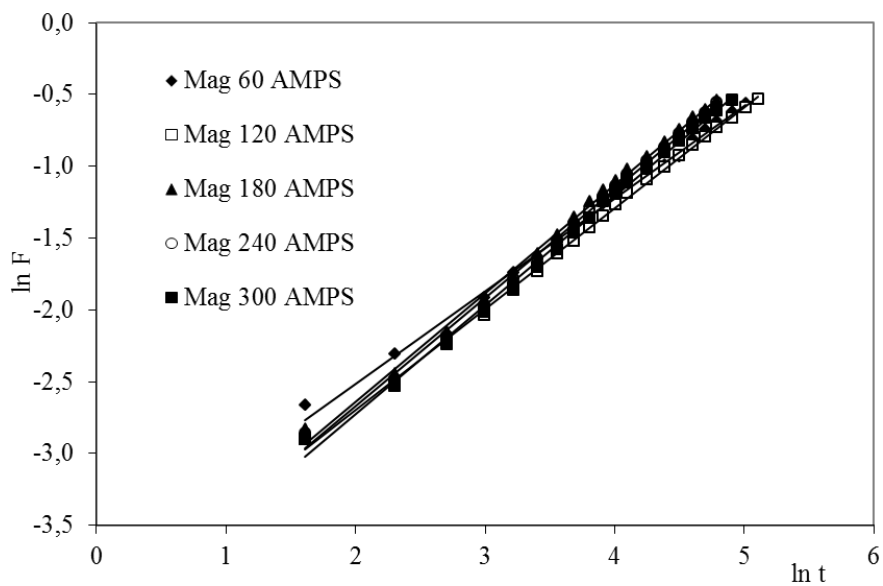
Şekil 4.54. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren yarı-IPN'lerin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi

Çizelge 4.14. AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları

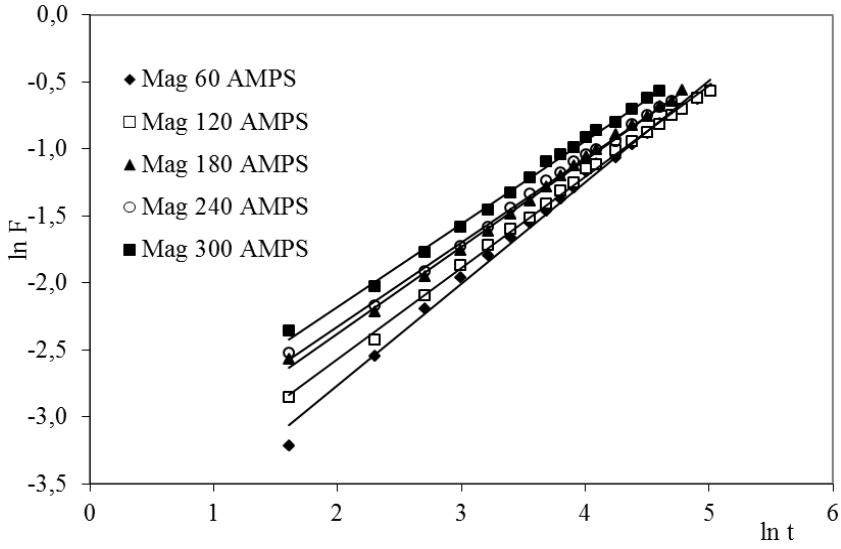
180 mg AMPS	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
	Difüzyon üsteli, n				
PEGDA	0,7067	0,6458	0,5307	0,5791	0,5604
PEGDMA	0,6809	0,7118	0,6328	0,6517	0,6240
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^2$				
PEGDA	1,92	2,98	4,66	4,21	5,07
PEGDMA	2,14	2,22	2,73	2,39	3,15
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^6$				
PEGDA	598	508	170	384	412
PEGDMA	574	872	340	304	256



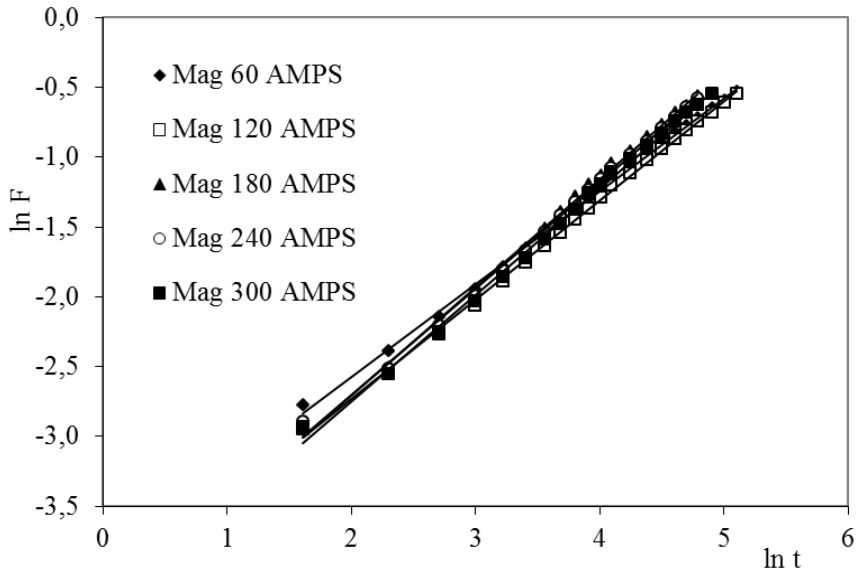
Şekil 4.55. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



Şekil 4.56. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS hidrojenlerinin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



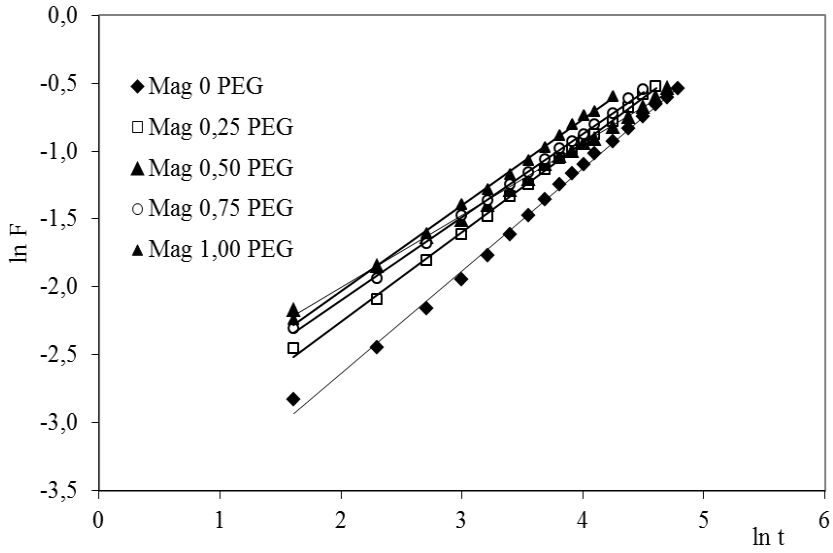
Şekil 4.57. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



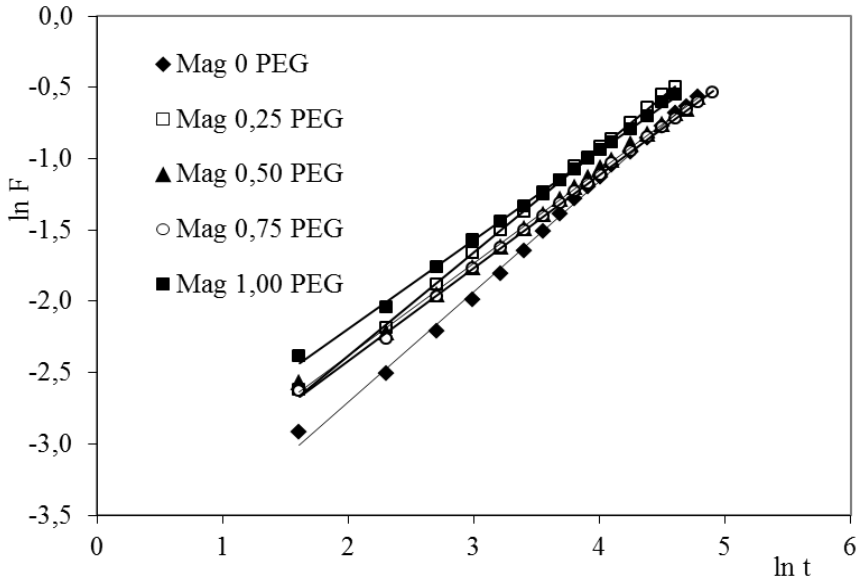
Şekil 4.58. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS hidrojelilerin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi

Çizelge 4.15. Manyetik özellikteki yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları

Mag AMPS/mg	60	120	180	240	300
	Difüzyon üsteli, n				
PEG/PEGDA	0,5495	0,5562	0,5307	0,5359	0,5228
PEGDA	0,6460	0,7030	0,7552	0,7546	0,7574
PEG/PEGDMA	0,7578	0,6797	0,6495	0,6276	0,6187
PEGDMA	0,6653	0,7112	0,7730	0,7605	0,7627
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^2$				
PEG/PEGDA	4,56	4,77	4,66	5,10	5,27
PEGDA	2,22	1,65	1,58	1,53	1,44
PEG/PEGDMA	1,38	1,96	2,52	2,78	3,29
PEGDMA	2,01	1,57	1,43	1,47	1,39
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^6$				
PEG/PEGDA	165	319	238	375	352
PEGDA	145	334	743	772	809
PEG/PEGDMA	320	367	429	470	593
PEGDMA	203	455	863	861	1163



Şekil 4.59. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



Şekil 4.60. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeren Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi

Çizelge 4.16. Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları

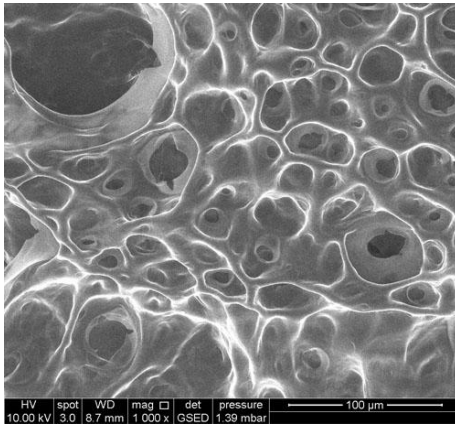
Mag 180 mg AMPS	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
	Difüzyon üsteli, n				
PEGDA	0,7552	0,6598	0,5307	0,6180	0,6318
PEGDMA	0,7730	0,7241	0,6495	0,6517	0,6240
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^2$				
PEGDA	1,58	2,80	4,66	3,58	3,71
PEGDMA	1,43	2,18	2,52	2,43	3,20
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^6$				
PEGDA	743	520	238	330	282
PEGDMA	863	962	429	311	262

Manyetik özellikteki yarı-IPN'lerin ve hidrojenlerin difüzyon üsteli n , difüzyon sabiti k ve difüzyon katsayısı D çizelgede verilmiştir. Hazırlanan çapraz bağlı manyetik özellikteki polimerler için n değerleri, Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'leri için 0,5228 ile 0,7578 arasında değişim gösterirken, Mag-AAm/AMPS hidrojenleri için 0,6460 ile 0,7730 arasında değişim göstermektedir. Bu değerler $0,5 < n < 1$ aralığındadır. Bu durumda, tüm manyetik yarı-IPN'lere ve hidrojenlere su difüzyonu Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani manyetik yarı-IPN'lerin ve hidrojenlerin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

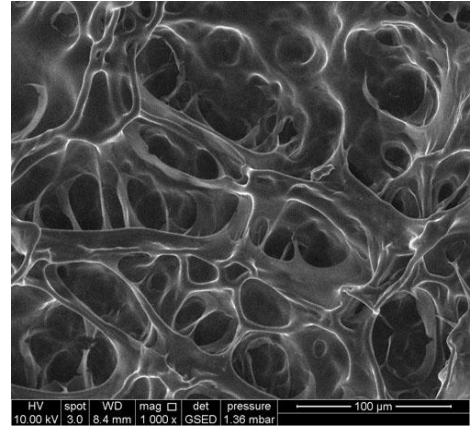
Difüzyon parametrelerinin sunulduğu çizelgeler incelendiğinde, difüzyon katsayıları ile yardımcı monomer içeriği, PEG içeriği ve çapraz bağlayıcı değişimi arasında düzenli bir uyum olduğu söylenemez. Ancak genel bir görüş olarak yardımcı monomer içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında da bir artış olduğu, PEG içeriğinin artışı ile de difüzyon katsayılarında bir düşüş olduğu ileri sürülebilir.

4.5. SEM FOTOĞRAFLARI

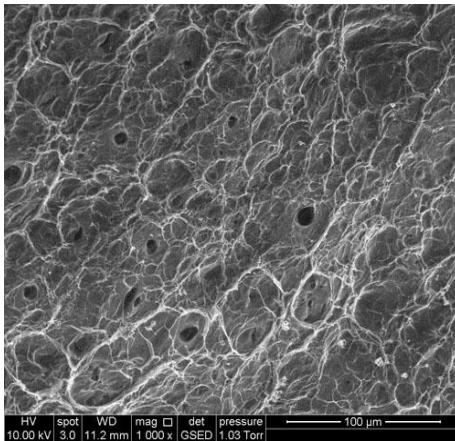
Hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlerin ve manyetik özellikteki polimerlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiştir. SEM fotoğraflarının çekiminde şişmiş haldeki örnekler kullanılmıştır. Farklı büyütme ölçekleri kullanılarak alınan görüntüler Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’de sunulmuştur. SEM fotoğrafları, çapraz bağlanmalar sonucunda oluşan gözenekler hakkında fikir vermektedir.



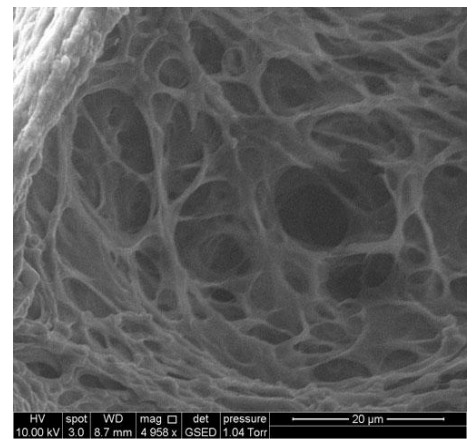
AAm/AMPS/PEG/PEGDA



AAm/AMPS/PEGDA

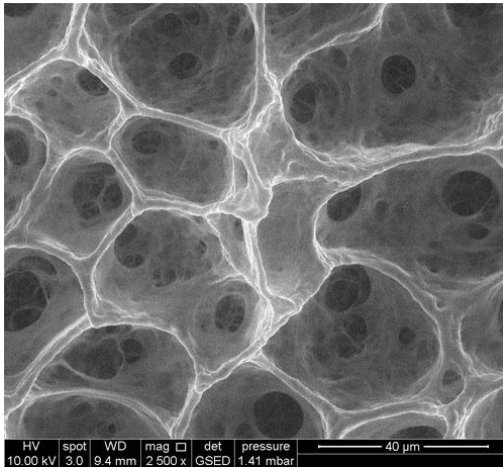


AAm/AMPS/PEG/PEGDMA

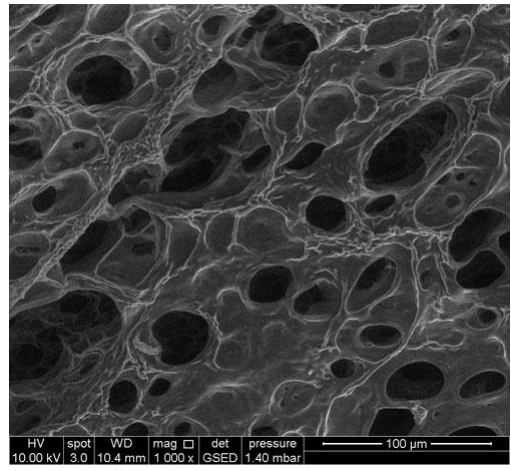


AAm/AMPS/PEGDMA

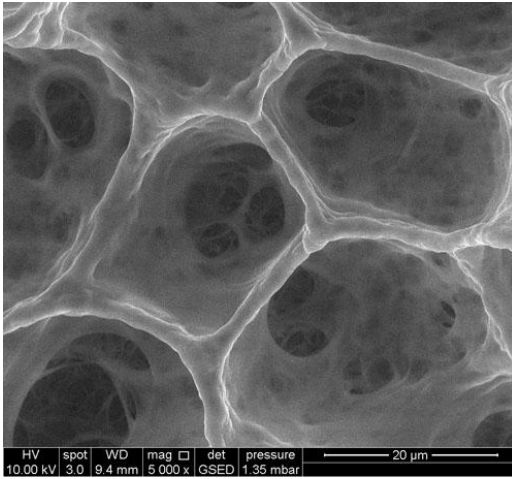
Şekil 4.61. Yarı-IPN’lerin ve hidrojenlerin SEM görüntüleri



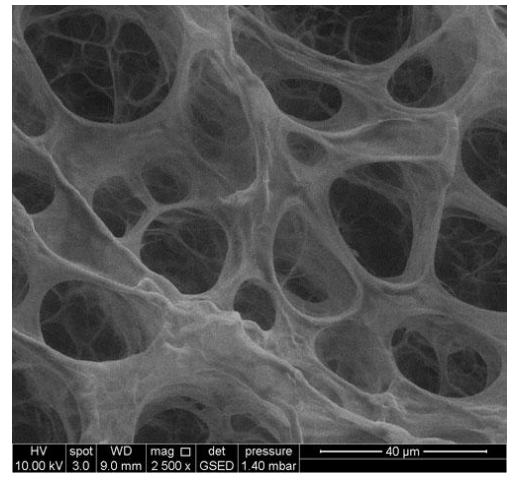
Mag-AAm/AMPS/PEG/PEGDA



Mag-AAm/AMPS/PEGDA



Mag-AAm/AMPS/PEG/PEGDMA



Mag-AAm/AMPS/PEGDMA

Şekil 4.62. Manteyik özellikteki yarı-IPN'lerin ve hidrojenlerin SEM görüntüleri

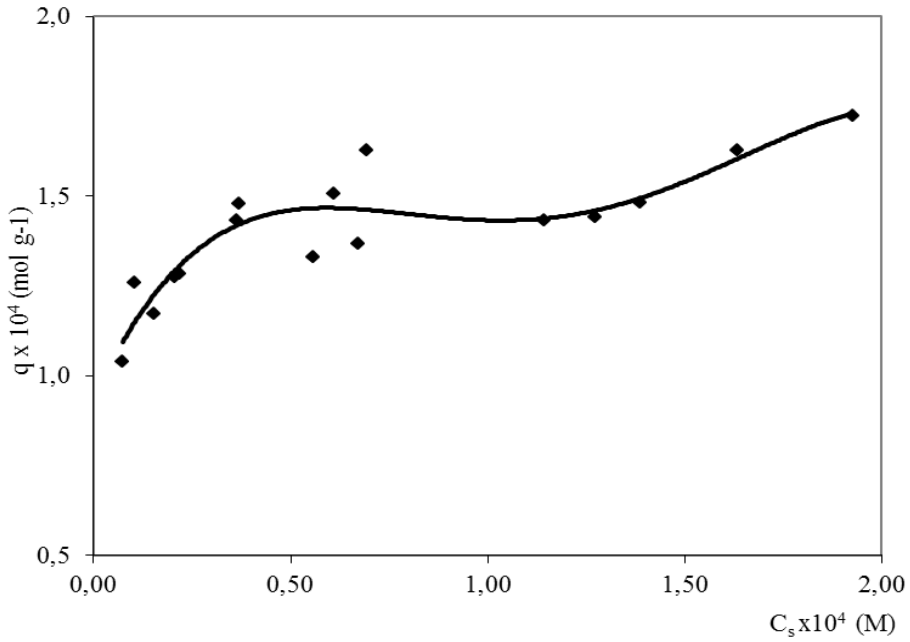
4.6. YÜZEYE SOĞURUM

Akrilamid içeren ve AMPS yardımcı monomeri kullanılarak sentezlenen anyonik özellikteki yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin ve manyetik özellik kazanmış hidrojel ve yarı-IPN'lerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılabilmesi için, JGB boyarmaddesi model molekül olarak kullanılması amaçlanmıştır. Kimyasal yapısı Çizelge 3.2 sunulan JGB, katyonik özelliktedir. Bu amaçla çevrede su kirletici olabilecek ve kolay izlenebilen model yapılar üzerinde durulmuştur.

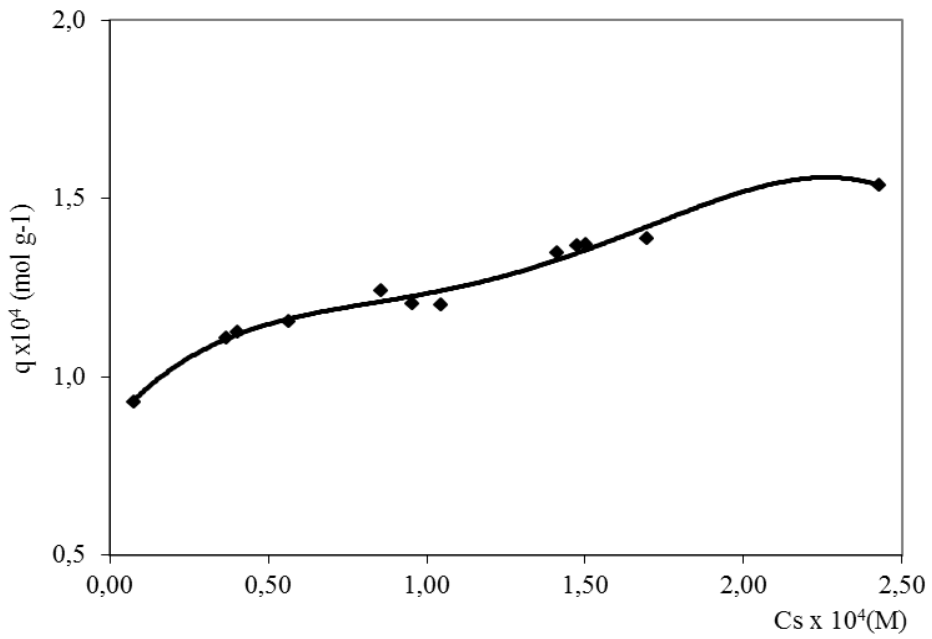
Yüze soğurum çalışmalarında temel olarak araştırılması gereken iki önemli nokta vardır. Bunlardan ilki, soğuruma çözelti derişiminin etkisi, ikincisi ise sabit çözelti derişiminde yardımcı monomer etkisidir.

Boyarmadde soğurumuna derişimin etkisini araştırabilmek amacıyla, 180 mg sabit kütlede yardımcı monomer içeriğine sahip yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin, $3,60 \times 10^{-3}$ – $7,00 \times 10^{-3}$ M arasında değışen 18 farklı derişimde JGB çözeltileri ile dengeye gelene dek etkileşmeleri sağlanmıştır. 25°C'da gerçekleştirilen soğurum çalışmaları sonucu elde edilen veriler yardımıyla, denge adsorpsiyon izotermi oluşturularak adsorpsiyon kapasitesi olarak adlandırılan, 1,0 g çapraz bağı polimer tarafından soğurulan boyarmaddenin mol miktarı, q hesaplanmıştır. JGB için Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan q değerleri ve çözeltilerin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen grafikler aşağıda gösterilmiştir.

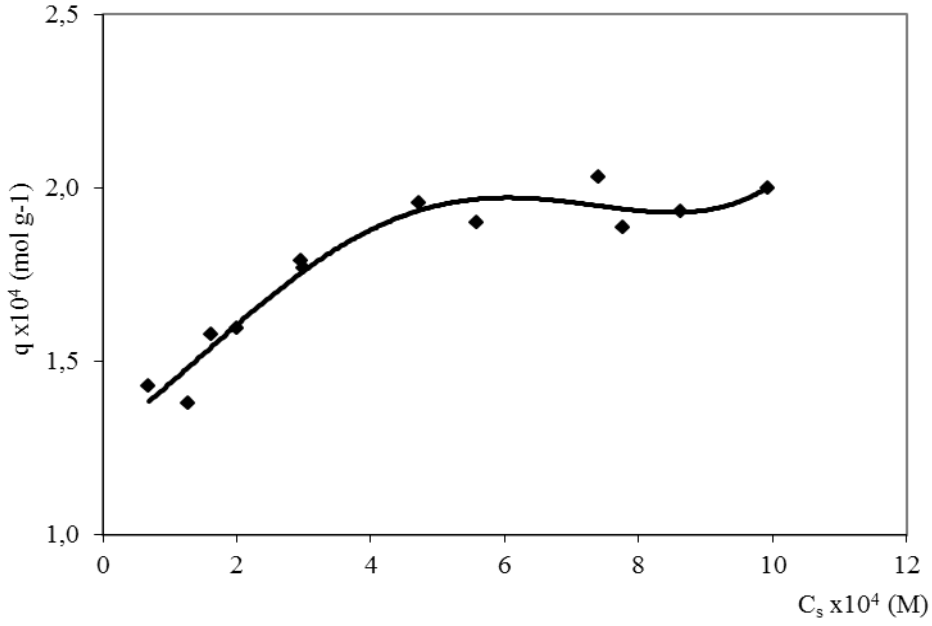
Grafikler incelendiğinde, adsorpsiyon izotermilerinin çözelti derişimlerine paralel olarak aynı karakterde artışlar gösterdiği söylenebilir. Bu da beklenen bir sonuçtur. Sentezlenen yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin çok yoğun ortamlarda bile soğurum yapabilme yetenekleri ortaya konmuştur.



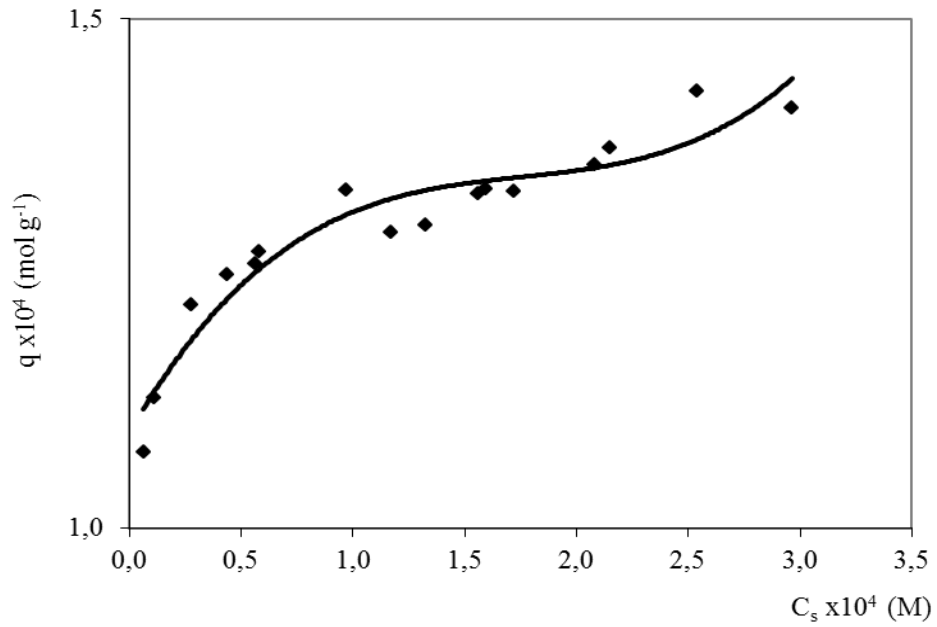
Şekil 4.63. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerine JGB soğurumu



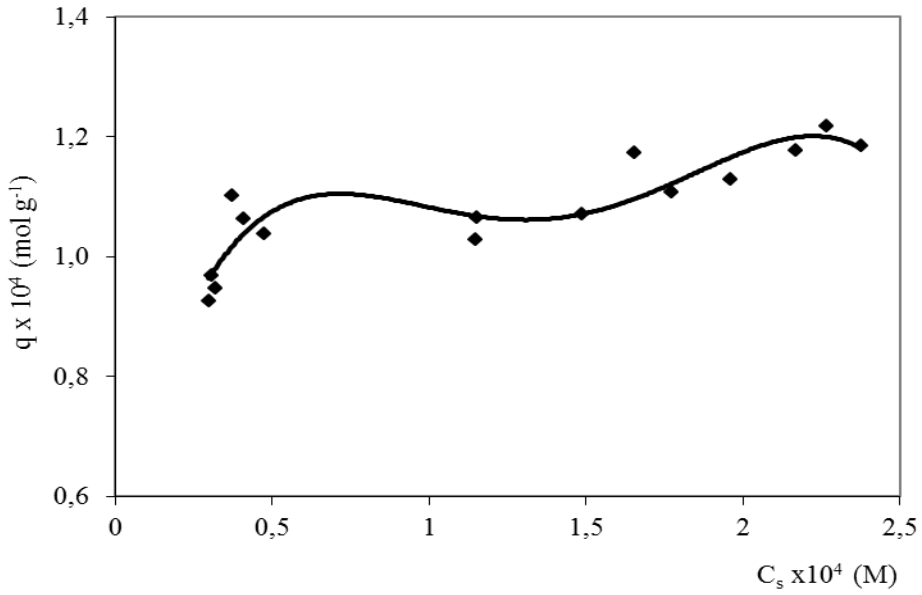
Şekil 4.64. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerin JGB soğurumu



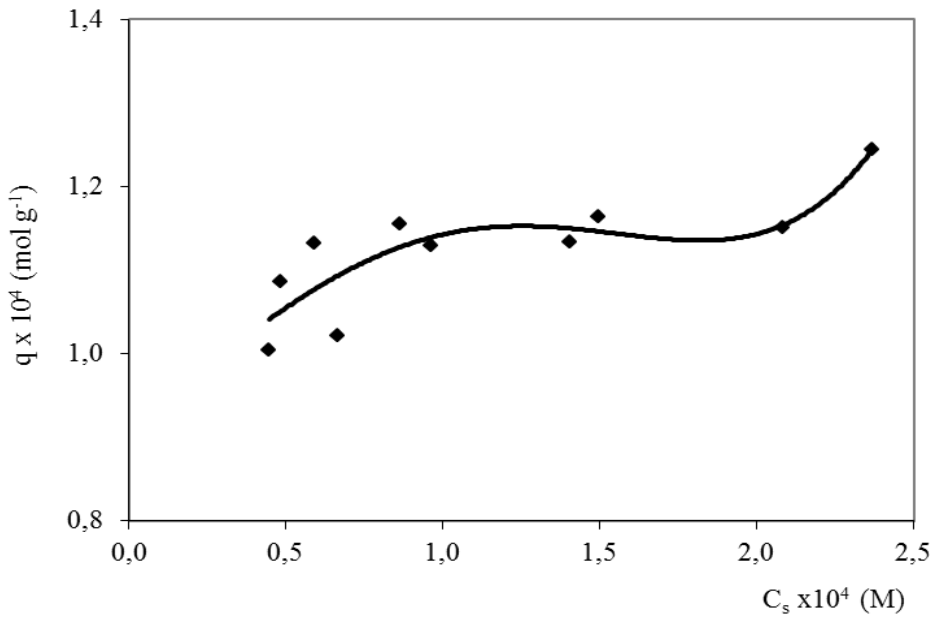
Şekil 4.65. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin JGB soğurumu



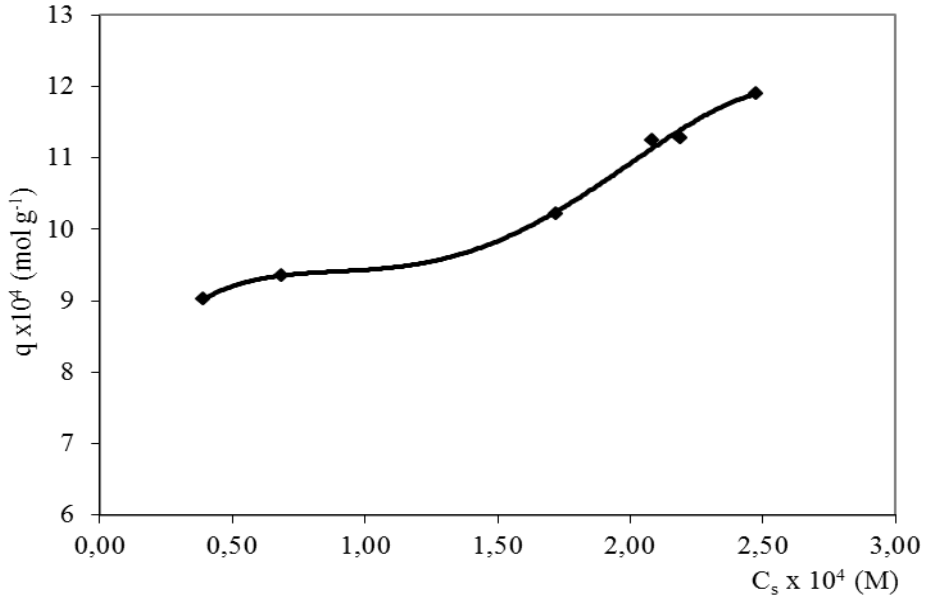
Şekil 4.66. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojjellerin JGB soğurumu



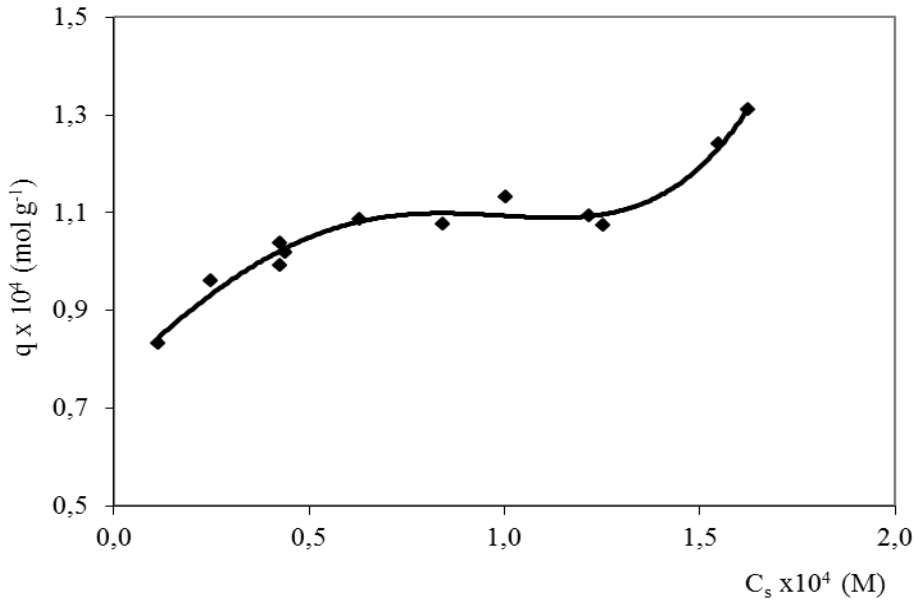
Şekil 4.67. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerine JGB soğurumu



Şekil 4.68. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS hidrojellerin JGB soğurumu

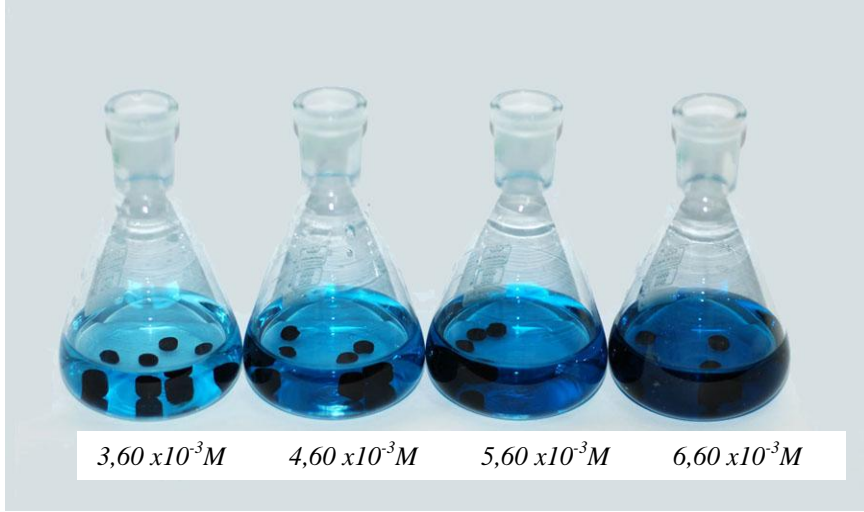


Şekil 4.69. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerine JGB soğurumu

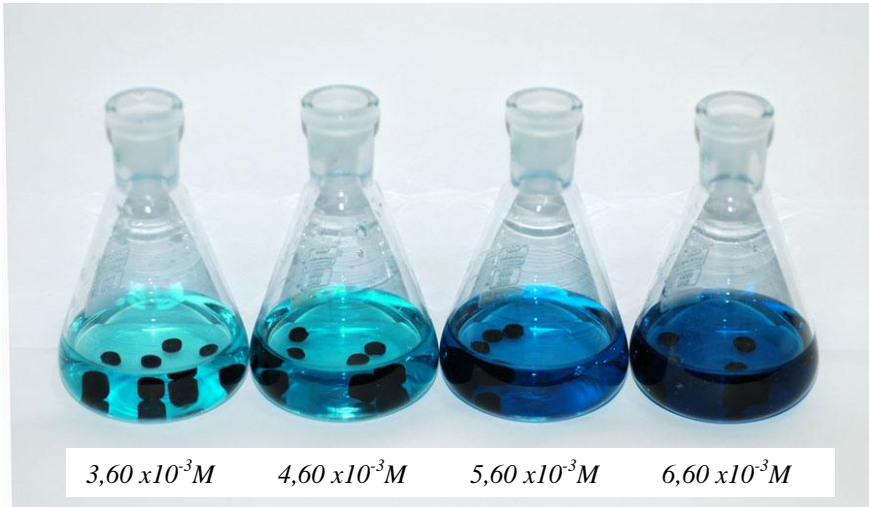


Şekil 4.70. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS hidrojellerinin JGB soğurumu

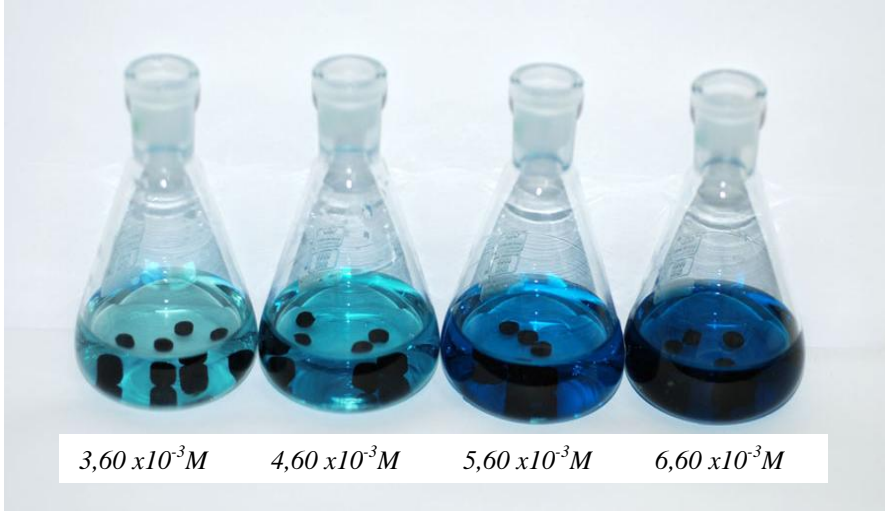
Görsel olarak fikir vermesi amacıyla, 4 farklı derişimde çözeltili ile dengeye gelen yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin görünümüleri Şekil 4.71-4.74'de sunulmuştur.



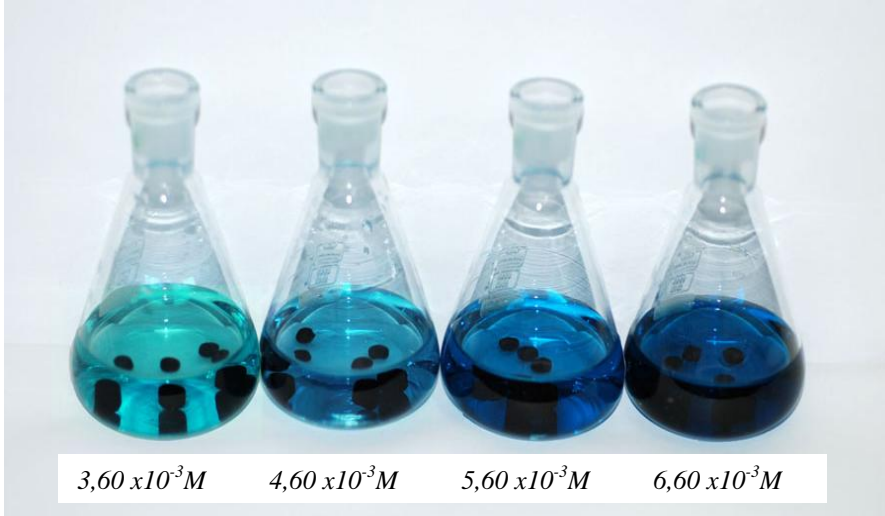
Şekil 4.71. PEGDA ile çapraz bağı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin farklı derişimlerde JGB çözeltilisindeki görünümüleri



Şekil 4.72. PEGDA ile çapraz bağı AAm/AMPS hidrojellerinin farklı derişimlerde JGB çözeltilisindeki görünümüleri



Şekil 4.73. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerinin farklı derişimlerde JGB çöztisindeki görünümleri



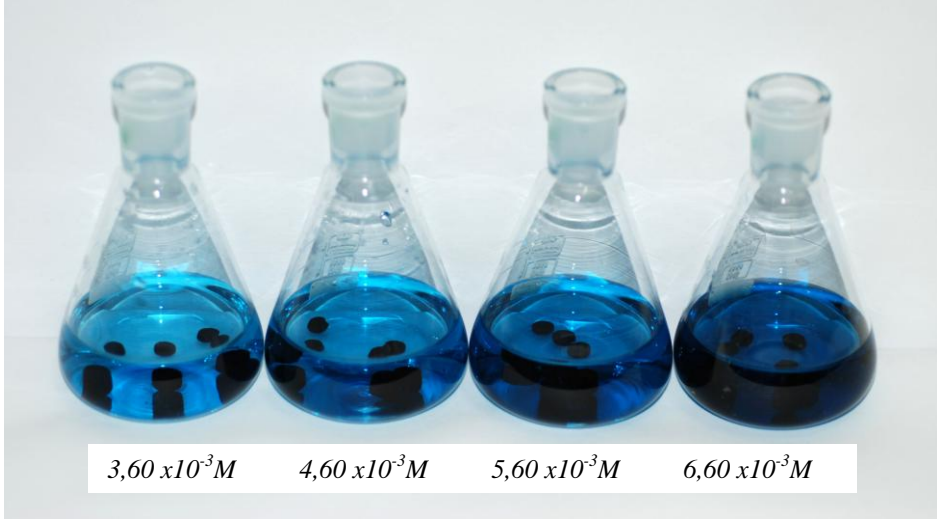
Şekil 4.74. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojellerinin farklı derişimlerde JGB çöztisindeki görünümleri

Yüze soğuruma yardımcı monomer etkisinin araştırılması için $5,00 \times 10^{-3}$ M sabit çözelti derişimi seçilmiştir. 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmanın ikinci kısmında 0, 60, 120, 180, 240, 300 mg yardımcı monomer içeren yarı-IPN'ler ve hidrojel sabit derişimdeki çözeltiler ile dengeye gelene dek etkileştirilmişlerdir. Ayrıca, yarı-IPN'de bulunan PEG miktarının soğuruma etkisini araştırabilmek için, 0,25 – 0,50 – 0,75 – 1,00 g PEG içeren yarı-IPN'ler sabit derişimde çözeltiler ile etkileştirilmişlerdir. Eşitlik 7, 8 ve 9 yardımıyla hesaplanan q , % Ads ve K_d değerleri Çizelge 4.20'de ve manyetik özellikteki hidrojellerinin de Çizelge 4.17'de verilmiştir.

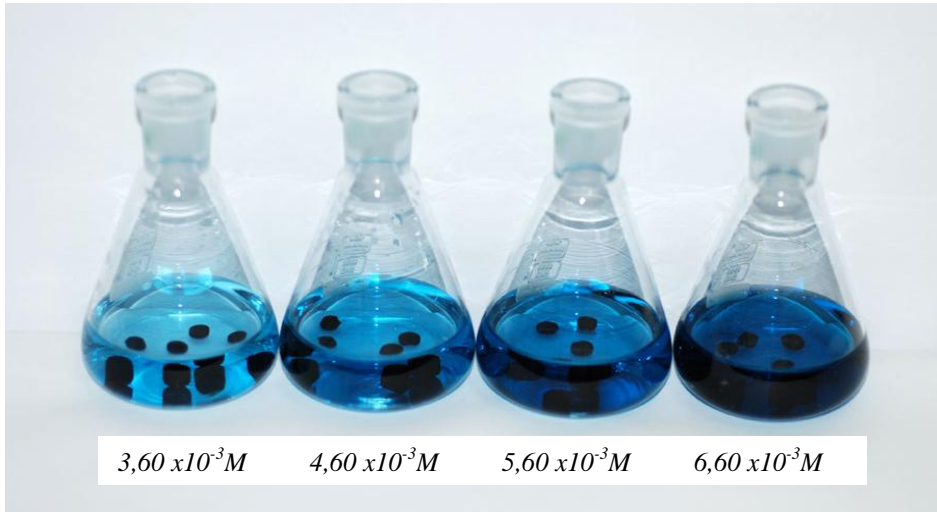
Çizelge 4.17. Yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin q , % Ads ve K_d değerleri

AMPS/mg	60	120	180	240	300
	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^4$				
PEG/PEGDA	8,98	9,78	12,50	14,20	15,50
PEGDA	7,20	10,20	13,00	14,60	13,70
PEG/PEGDMA	11,60	10,30	14,20	16,00	19,40
PEGDMA	7,33	10,30	12,60	13,50	13,30
	Yüzde adsorpsiyon, % Ads				
PEG/PEGDA	57,78	64,68	72,27	93,50	98,06
PEGDA	50,04	73,18	86,40	92,63	99,58
PEG/PEGDMA	53,46	50,04	74,44	85,51	94,43
PEGDMA	46,93	77,18	86,60	98,51	99,87
	Dağılma katsayısı, K_d				
PEG/PEGDA	1,37	1,83	2,61	1,44	5,06
PEGDA	1,00	2,73	6,35	12,60	23,60
PEG/PEGDMA	1,15	1,00	2,91	5,90	16,9
PEGDMA	0,88	3,38	6,46	6,59	7,41

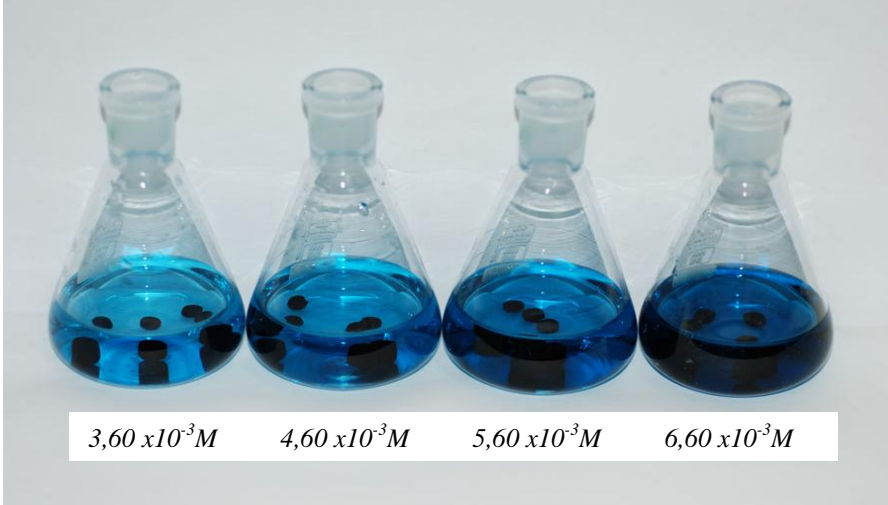
Görsel olarak fikir vermesi amacıyla, 4 farklı derişimde çözeltili ile dengeye gelen manyetik özellikteki yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin görünüşleri Şekil 4.75-4.78'de sunulmuştur.



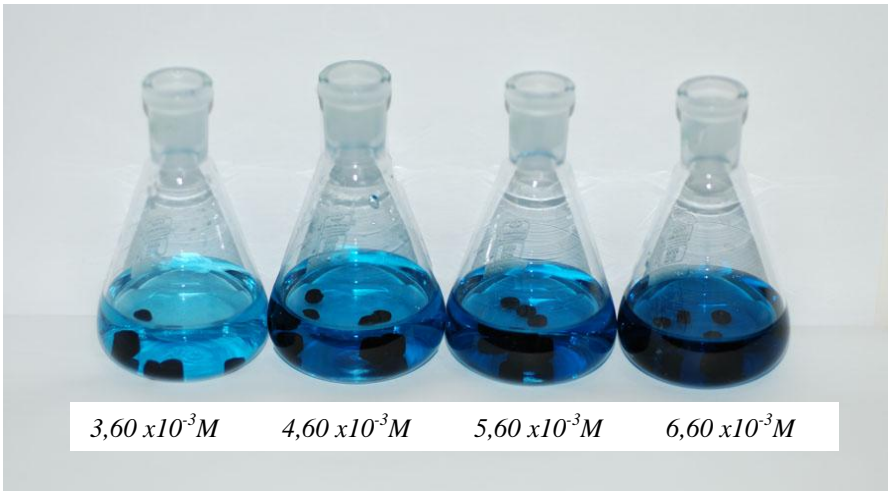
Şekil 4.75. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin farklı derişimlerdeki JGB soğurumu



Şekil 4.76. PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS hidrojellerin farklı derişimlerdeki JGB soğurumu



Şekil 4.77. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS/PEG yarı-IPN'lerin farklı derişimlerdeki JGB soğurumu



Şekil 4.78. PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AAm/AMPS hidrojjellerin farklı derişimlerdeki JGB soğurumu

Çizelge 4.18. Manyetik yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin q , % Ads ve K_d değerleri

Mag AMPS/mg	60	120	180	240	300
	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^4$				
PEG/PEGDA	4,53	6,55	9,48	10,40	13,40
PEGDA	4,73	8,56	10,80	9,14	11,10
PEG/PEGDMA	5,07	7,64	10,50	10,90	13,90
PEGDMA	4,78	7,93	10,30	10,30	10,70
	Yüzde adsorpsiyon, % Ads				
PEG/PEGDA	30,94	51,30	69,88	77,81	98,81
PEGDA	39,61	68,56	81,66	86,10	98,64
PEG/PEGDMA	37,77	50,44	68,25	88,17	92,96
PEGDMA	45,69	64,52	77,82	97,56	99,00
	Dağılma katsayısı, K_d				
PEG/PEGDA	0,45	1,05	2,32	3,51	8,28
PEGDA	0,66	2,18	4,45	6,20	7,23
PEG/PEGDMA	0,61	1,02	2,15	7,45	13,2
PEGDMA	0,84	1,82	3,51	4,00	9,91

Yardımcı monomer içermeyen çapraz bağlı AAm polimerleri adsorpsiyon kapasitesine sahip değildir. AMPS gibi sulu ortamlarda anyonik özellik gösteren yardımcı monomerlerin çapraz bağlı kopolimerik yapıya eklenmesiyle yarı-IPN'ler ve hidrojel elde edilmiştir. Fe^{2+} ve Fe^{3+} içeren çözeltide şişirilen yarı-IPN'ler ve hidrojel örnekler manyetik özellik kazandırılmaya çalışılmıştır. Yardımcı monomer miktarının artmasıyla artan adsorpsiyon kapasitesi değerleri AMPS miktarı ile doğru oranda artmaktadır. Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18 incelendiğinde % Ads ve K_d değerlerinde gözlenen artışlar da q değerlerindeki artışı desteklemektedir.

Çapraz bağlı kopolimer tarafından soğurulan boyarmadde derişiminin, çözeltide kalan boyarmadde derişimine oranlanması ile elde edilen K_d değerlerinin 1'den büyük çıkması, polimerik yapının seçilen boyarmadde için iyi bir adsorbent olduğu anlamına gelmektedir. Çizelgelerde sunulan, K_d değerleri incelendiğinde,

yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin, JGB için iyi adsorbent oldukları söylenebilir (Şahiner *et al.*, 1998; Missana *et al.*, 2003; Kundakcı *et al.*, 2008).

Çapraz bağlı kopolimerler ile JGB arasında oluşan etkileşimlerin nedeni olarak; boyarmaddede bulunan H atomu ve amin grupları ile kopolimerik yapılardaki N, O, C=O, metin ve metil grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumları ve boyarmaddedeki benzen halkası ile kopolimerik yapılardaki H atomları arasındaki olası hidrofobik etkileşimler sayılabilir.

Ayrıca, boyarmaddedeki benzen halkaları ile kopolimerik yapılardaki amid grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimler ve boyarmaddede bulunan polarlanabilen aromatik gruplar ile kopolimerik yapılardaki amid grubu arasında Wander waals etkileşimleri de soğurumda etkin olduğu söylenebilir (Molyneux ve Vekavakayanondha, 1986; Saraydın ve Karadağ, 1996)

Yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin soğurum değerleri, yardımcı monomerler açısından değerlendirildiğinde, q , $\%Ads$ ve K_d değerlerinin yardımcı monomer içeriğinin artışına paralel olarak arttığı gözlenmektedir. Manyetik özellikteki yarı-IPN'ler ve hidrojel örneklerinin ise manyetik özellik içermeyen polimerik örneklere oranla daha az soğurum yaptığı görülmektedir. Bu durum, çapraz bağlı yapıdaki fonksiyonel grupların bir kısmının Fe atomları tarafından engellendiği şeklinde yorumlanabilir. Çapraz bağlayıcılar açısından PEGDA ile çapraz bağlanan kopolimerlerin q , $\%Ads$ ve K_d değerleri ile PEGDMA ile çapraz bağlı kopolimerlerin q , $\%Ads$ ve K_d değerleri arasında küçük farklar vardır. Bu fark manyetik özellikteki kopolimerler de söz konusudur. Genel olarak PEGDMA ile çapraz bağlı polimerin soğurum değerleri daha büyüktür. Bu sonuçlar dinamik şişme testlerinden elde edilen değerler ile uyum göstermektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada Akrilamid esaslı çapraz bağlı polimer üretiminde ana yapıya AMPS (2-Akrilamido 2-metil 1- propan sülfonik asit) gibi yardımcı monomer ve yarı-IPN yapı oluşturmak amacı ile poli(etilen glikol) gibi yapay, düz zincirli polimer eklenmiştir. Polimer karışımından oksijeni uzaklaştırabilmek için N₂ gazı geçirilmiştir.

Sentezlenen yarı-IPN ve hidrojeller, Fe²⁺ ve Fe³⁺ içeren çözelti ortamında şişmeleri sağlanarak, uygun derişimde bir indirgeyici ajan ile indirgenerek manyetik özellik kazanmaları sağlanmıştır. Üretim sırasında çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol) diakrilat ve poli(etilen glikol)dimetakrilat kullanılmıştır. Akrilamid esaslı yarı-IPN ve hidrojellerin üretimi, çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir.

Üretilen yarı-IPN ve hidrojellerin ve manyetik içerikli polimerlerin FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar yardımı ile yarı-IPN'lerde ve hidrojellerde bulunan fonksiyonel gruplara ait karakteristik bandlar izlenerek çapraz bağlı kopolimerlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca manyetik içerikli polimerlerin yapısındaki Fe molekülünü görebilmek için ise BSE dedektörü kullanılmıştır.

Çapraz bağlı ve manyetik içerikli kopolimerlerin gözenek yapısı hakkında fikir edinebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskopi yöntemi (Scanning Electron Microscopy, SEM) kullanılmıştır. SEM mikrografları incelendiğinde yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin gözenekli bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.

Çapraz bağlı ve manyetik içerikli kopolimerlere dinamik şişme testleri uygulanarak, şişme davranışları hakkında önemli veriler elde edilmiştir. Bu veriler ışığında; Her iki çapraz bağlayıcı için, AMPS içeren hidrojellerin, yarı-IPN'lerden manyetik içeren hidrojellerin de manyetik içeren yarı-IPN'ler den daha fazla şişme gösterdiği söylenebilir.

PEGDA çapraz bağlayıcı, AMPS içeren hidrojenlerin denge yüzde şişme değerleri, AMPS miktarının artması ile %551-4890 arasında değişim gösterirken yapıya, poli(etilen glikol) (PEG) gibi düz zincirli bir yapı eklenmesi ile denge yüzde şişme değerleri %472-2360 arasında değişim göstermektedir.

PEGDA çapraz bağlayıcı, Manyetik özellikteki 60-300 AMPS içeren hidrojenlerin denge yüzde şişme değerleri, AMPS miktarının artması ile %1162-3095 arasında değişim gösterirken, yapıya poli(etilen glikol) (PEG) gibi düz zincirli bir yapı eklenmesi ile denge yüzde şişme değerleri %606-2360 arasında değişim göstermektedir.

PEGDMA çapraz bağlayıcı, AMPS içeren hidrojenlerin denge yüzde şişme değerleri, AMPS miktarının artması ile %738-3498 arasında değişim gösterirken yapıya, poli(etilen glikol) (PEG) gibi düz zincirli bir yapı eklenmesi ile denge yüzde şişme değerleri %718-2990 arasında değişim göstermektedir.

PEGDMA çapraz bağlayıcı, Manyetik özellikteki 60-300 AMPS içeren hidrojenlerin denge yüzde şişme değerleri, AMPS miktarının artması ile %1038-3014 arasında değişim gösterirken, yapıya poli(etilen glikol) (PEG) gibi düz zincirli bir yapı eklenmesi ile denge yüzde şişme değerleri %738-2405 arasında değişim göstermektedir.

Bu değerler incelendiğinde, tüm yarı-IPN ve hidrojel sistemlerde, denge yüzde şişme değerleri, çapraz bağlı yapıda bulunan yardımcı monomer miktarının artışı ile uyumlu bir artış göstermektedir. Çünkü yapıya eklenen su seven (hidrofilik) gruplar artmaktadır. Ayrıca yapıya PEG eklenmesi ile yine tüm polimerik sistemler için denge yüzde şişme değerlerinde düşüşler gözlenmektedir.

PEG içeren yarı-IPN'lerin denge yüzde şişme değerleri ise, PEG miktarının artışı ile ters orantılı olarak, PEGDA ile çapraz bağlı AMPS içerenlerde % 1904-887, PEGDMA ile çapraz bağlı AMPS içerenlerde %2201-1696 ve PEGDA ile çapraz bağlı Mag-AMPS içerenlerde %1741- 684, PEGDMA ile çapraz bağlı Mag-AMPS içerenlerde ise %2158-1669 değişim göstermektedir.

Çapraz bağlı polimerler için biyoyumluluğun potansiyel bir göstergesi olarak değerlendirilen dengede su içeriği değerleri (DSİ), AMPS içeren yarı-IPN'lerin ve hidrojenlerin tümü için, yapıdaki yardımcı monomer miktarının artışı ile artmaktadır. Tüm çapraz bağlı kopolimerler değerlendirildiğinde, DSİ değerleri

arasında değişirken, manyetik içerikli hidrojellerde DSİ değerleri arasında değişmektedir. Bu değerler, biyouyumluluk için gerekli görülen 0,60 değerinin üzerindedir.

Dinamik şişme testleri sonucunda elde edilen verilerin kinetik açıdan incelenmesi ile hesaplanan, teorik denge yüzde şişme değerleri oldukça önemlidir. Hesaplanan denge yüzde şişme değerleri, teorik denge yüzde şişme değerleri ile uyum göstermektedir. Bu durum, kinetik analizin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun iyi bir göstergesi olabilir.

Kimyasal çapraz bağlı yarı-IPN'lere ve hidrojellere su difüzyonunun türünün araştırılması açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli (n) değerleri PEGDA ile çapraz bağlı PEG içeren yarı-IPN örnekler için 0,4275-0,5228 arasında değişirken, PEG içermeyen yapılarda 0,5349-0,7109 arasında değişim göstermektedir. PEGDMA ile çapraz bağlı PEG içeren yarı-IPN'lerde 0,5163-0,6352 arasında değişim gösterirken, PEG içermeyen örneklerde ise 0,6051-0,7164 arasında değişim göstermektedir.

Manyetik özellikte olan yarı-IPN ve hidrojel örneklerinde difüzyon üsteli (n) değerleri PEGDA ile çapraz bağlı PEG içeren yarı-IPN yapılar için 0,5228-0,5562 arasında, PEG içermeyen örneklerde ise 0,6460-0,7574 arasında değişmektedir. PEGDMA ile çapraz bağlı PEG içeren yarı-IPN yapılarda 0,6187-0,7578 arasında PEG içermeyen örneklerde ise 0,6653-0,7730 arasında değişim göstermektedir.

Tüm yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin n değerleri $0,5 < n < 1,0$ aralığındadır. Bu nedenle, çapraz bağlı kopolimerlere su difüzyonu, Fick tipi olmayan (*non-Fickian*) difüzyon türüne uygundur. Bu durumda, difüzlenme ve durulmanın şişme üzerinde aynı anda etkin olduğu söylenebilir.

Çapraz bağlı polimerik sistemlerde su difüzyonu açısından incelenecek bir diğer parametre olan difüzyon katsayısının (D), yardımcı monomer artışı ile genellikle bir artış göstermesi beklenir. Üretilen tüm polimerik sistemlerin difüzyon katsayısı değerleri incelendiğinde yardımcı monomer içeriği ile uyumlu bir artış gösterdiği söylenebilir. Bu artışın sebebi olarak yardımcı monomer içeriğinin artması ile polimerik yapılara difüzlenen su miktarındaki artış verilebilir. Difüzyon katsayısı değerleri, PEG içeriğine göre incelendiğinde net bir değişim izlenememiştir.

Bunun temel nedeni, şişmiş durumdaki polimerik örneklerin çaplarının ölçümünden gelen bazı hatalar olduğu söylenebilir.

Üretilen yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin örneklerinin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, Janus Green B (JGB) model molekül olarak seçilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin soğurum özellikleri, JGB derişiminin ve yardımcı monomerin etkisi açısından incelenmiştir. Ayrıca yapıya demir molekülünün girmesiyle de üretilen manyetik özellikteki polimerik örneklerin ortamdan toplanması daha kolay olmuştur.

180 mg AMPS yardımcı monomer içeren yarı-IPN ve hidrojeller ve manyetik özellikteki polimer örnekleri $3,60 \times 10^{-3}$ - $7,00 \times 10^{-3}$ M arasında değişen derişimlerdeki sulu JGB çözeltileri ile 25°C sabit sıcaklıkta etkileşmeleri sağlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen denge değerleri kullanılarak q-C_s grafikleri oluşturulmuştur. AMPS yardımcı monomeri ile hazırlanan tüm yarı-IPN ve hidrojel sistemleri için sulu JGB çözeltilerinin derişimi arttıkça, 1.0 g kopolimer tarafından soğurulan boyarmadde miktarı olan q değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir.

$5,00 \times 10^{-3}$ M sabit derişimde sulu JGB çözeltileri ile 60-300 mg arasında değişen yardımcı monomer içeriğine sahip kopolimerler, 25°C sabit sıcaklıkta dengeye gelene dek etkileştirilerek, soğuruma yardımcı monomer ve PEG etkisi araştırılmış ve q, %Ads, K_d gibi parametreler hesaplanmıştır.

Yarı-IPN'lerin q değerleri, yardımcı monomer içeriğindeki artışa paralel olarak artmaktadır. PEGDA ile çapraz bağlı PEG içeren polimerik örneklerin tümü için q değerleri, $8,98 \times 10^{-4}$ – $15,50 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ iken PEG içermeyen polimerik örnekler için ise, $7,20 \times 10^{-4}$ – $13,70 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ arasında artış göstermektedir. PEGDMA ile çapraz bağlanmış PEG içeren polimerik yapıların $11,60 \times 10^{-4}$ – $19,40 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹, PEG içermeyen yapılarda ise $7,33 \times 10^{-4}$ - $13,30 \times 10^{-4}$ arasında değişim göstermektedir.

Manyetik özellikteki hidrojel ve yarı-IPN'lerde ise PEGDA ile çapraz bağlı PEG içeren yarı-IPN örneklerde $4,53 \times 10^{-4}$ - $13,40 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ iken PEG içermeyen örneklerde $4,73 \times 10^{-4}$ - $11,10 \times 10^{-4}$ arasında değişirken, PEGDMA ile çapraz bağlı PEG içeren yarı-IPN'lerde $5,07 \times 10^{-4}$ - $13,90 \times 10^{-4}$ ve PEG içermeyen örneklerde ise $4,78 \times 10^{-4}$ - $10,70 \times 10^{-4}$ arasında değişmektedir.

Soğurumda hesaplanan diğer bir parametre olan %Ads değerleri de q değerleri ile uyumlu biçimde, yardımcı monomer etkisiyle artmaktadır. PEGDA ile çapraz bağlı PEG içeren yarı-IPN'ler için %Ads değişim %57,78 – %98,06 PEG içermeyen yapılarda ise %50,04 - %99,58 arasında değişir. PEGDMA ile çapraz bağlı PEG içeren yarı-IPN'ler için %53,46-% 94,43 ve PEG içermeyen polimerik yapılarda % 46,93-%99,87 arasında değişim göstermektedir.

Manyetik özellikte olan hidrojel ve yarı-IPN örneklerinde % Ads değerleri PEGDA ile çapraz bağlı PEG içeren yarı-IPN'lerin %30,94-98,81 arasında, PEG içermeyen polimerik örneklerde %39,61- 98,64 arasında değişirken, PEGDMA ile çapraz bağlı PEG içeren yarı-IPN örneklerde %37,77-92,96 arasında PEG içermeyen polimerik örneklerde %45,69- 99,00 arasında değişim göstermektedir.

K_d değerleri, çapraz bağlı kopolimerlerin belirlenen bir tür için iyi bir adsorban olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kullanılır. K_d 'nin 1,0'den büyük olması çapraz bağlı kopolimerin iyi bir adsorban olduğunun bir göstergesidir.

Yardımcı monomer içeriğinin artması ile K_d değerlerinin arttığı tüm üretilen hidrojel ve yarı-IPN polimerik örnekler göz önüne alınarak K_d değerlerinin 1,00 - 23,60 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Tüm yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin 1,0'den büyük K_d değerlerine sahip oldukları görülmektedir.

Sonuç olarak, üretilen tüm yarı-IPN ve hidrojel sistemlerin JGB için iyi birer soğurucu oldukları söylenebilir.

Bu çalışmada, hidrofilik fonksiyonel gruplar taşıyan değişik su tutma yeteneğine sahip yarı-IPN ve hidrojellerin üretimleri ve akıllı polimerik sistemler elde etmek için yapıya demir (Fe) katılarak manyetik alandan etkilenen polimerler sentezlenmiştir.

Üretilen tüm hidrojel ve yarı-IPN örneklerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Üretimleri gerçekleştirilen yarı-IPN ve hidrojellerin, istenmeyen ortamlardan suyun uzaklaştırılmasında ve su taşıyıcı malzemeler olarak tarımsal uygulamalarda kullanılabileceği ileri sürülebilir.

Ayrıca manyetik özellik kazandırılmış polimerik sistemlerin manyetik alandan etkileniyor olması birçok avantaj sağlar. Manyetik alan ile polimerlerin taşınması (hedeflenmesi) kolaylaşır. İlaç salınımında etkin taşıyıcı olarak kullanılabilir.

Manyetik alan etkisiyle zamanla ısınan hidrojeller üretilerek tümör tedavisinde yeni bir yöntem olan hipertermia tedavisinde kullanılabilir.

Seçilen model molekül için iyi bir adsorplayıcı olduğu belirlenen yarı-IPN'ler ve hidrojeller, çevrede "kirletici" olarak nitelendirilebilecek, boyarmaddeleri, ağır metal iyonlarının, bazı endüstriyel atık sularda bulunabilecek toksik türlerin ve deterjanlar gibi organik moleküllerin, yüzeye soğurma yöntemi ile sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirler. Manyetik alandan etkilenen hidrojeller ise manyetik alan yardımıyla ortamdan kolayca toplanabilir. Bu avantajı diğer hidrojel örnekleri yerine kullanılabileceğinin bir kanıtıdır.

KAYNAKLAR

- Abdelrazek, E.M., Elashmawi, I.S., Labeeb, S. 2010. Chitosan filler effects on the experimental characterization, spectroscopic investigation and thermal studies of PVA/PVP blend films. **Physica B**, 405: 2021-2027.
- Abou Taleb, M.F., İsmail, S.A., El-Kelesh, N.A. 2009. Radiation synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/methacrylic acid-gelatin hydrogel for vitro drug delivery. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 46: 170-178.
- Aguilar, M.R., Elvira, C., Gallardo, A., Vázquez, B., and Román, J.S., 2007. Smart polymers and Their application as biometarials. **Topics in Tissue Engineering** 1: 1-27.
- Akdemir, Z., S. 2005. pH ve Sıcaklığa Duyarlı Faz Geçişi Gösteren İç İçe Girmiş Polimerik Ağ Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Marmara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Al-Tahami, K., and Singh, J., 2007. Smart Polymer Based Delivery Systems for Peptides and Proteins. **Recent Patents on Drug Delivery & Formulation**, 1: 65-71.
- Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A. 2002. Reversible adsorption by a pH-and temperature-sensitive acrylic hydrogel. **Journal of Controlled Release**, 80: 247-257.
- Aouada, F.A., Moura, M.R. de, Silva, W.T.L. da, Muniz, E.C., Mattoso, L.H.C. 2011. Preparation and characterization of hydrophilic, spectroscopic, and kinetic properties of hydrogels based on polyacrylamide and methylcellulose polysaccaride. **Journal of Applied Polymer Science**, 120: 3004-3013.
- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, 276: 47-52.

- Bajpai, S. K. and Singh, S. 2006. Analysis of swelling behavior of poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake. **Reactive & Functional Polymers**, 66: 431-440.
- Bajpai, A.K., Shukla, S.K., Bhanu, S., Kankane, S. 2008. Responsive polymers in controlled drug delivery. **Progress in Polymer Science**, 33: 1088-1118.
- Bischoff, R. and Cray, S.E. 1999. Polysiloxanes in macromolecular architecture. **Progress in Polymer Science**, 24: 185-219.
- Blaess, M., and Vickery, A., 2011. Smart Polymer Layer by Layer Assembly.
- Campel, I.M. 1994. Introduction to Synthetic Polymers. Oxford University Press, Inc., New York, USA.
- Carvalho, R.A., Maria, T.M.C., Moraes, I.C.F., Bergo, P.V.A., Kamimura, E.S., Habitante, A.M.Q.B., Sobral, P.J.A. 2009. Study of some physical properties of biodegradable films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol) using a response-surface methodology. **Materials Science and Engineering C**, 29: 485-491.
- Chen, C., Abate, A., Lee, D., Terentjev, E., Weitz, D. 2009. Microfluidic Assembly of Magnetic Hydrogel Particles with Uniformly Anisotropic Structure. **Advanced Material**, 21:3201-3204.
- Chu, B., Hsiao, B.S. 2009. The role of polymers in breakthrough technologies for water purification. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 47: 2431-2435.
- Crini, G. 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, 30: 38-70.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, 97: 1061-1085.
- Davis, F.J., 2004. Polymer Chemistry, *The School of Chemistry The University of Reading, UK*.

- Dengre, R., Bajpai, M., Bajpai, S.K. 2000. Release of vitamin B12 from poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-crosslinked polyacrylamide hydrogels: A kinetic study. **Journal of Applied Polymer Science**, 76: 1706-1714.
- Dolbow, J., Eliot, F., Ji, H. 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 52: 51-84.
- Durmaz, S., Okay, O. 2000. Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization. **Polymer**, 41:3693-3704.
- Durmaz, S., Okay, O. 2002. Phase separation during the formation of poly(acrylamide) hydrogels. **Polymer**, 41: 5729-5735.
- Eid, M., Abdel-Ghaffar, M.A., Dessouki, A.M. 2009. Effect of maleic acid content on the thermal stability, swelling behaviour and network structure of gelatin-based hydrogels prepared by gamma irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 267: 91-98.
- Ekici, S., Işıkver, Y., Şahiner, N., Saraydın, D. 2003. Adsorption of some textile dyes onto crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone). **Adsorption Science and Technology**, 21(7): 651-659.
- Ekici, S., Saraydın, D. 2004. Synthesis, characterization and evaluation of IPN hydrogels for antibiotic release. **Drug Delivery**, 11: 381-388.
- Ekici, S., Saraydın, D. 2007. Interpenetrating polymeric network hydrogels for potential gastrointestinal drug release. **Polymer International**, 56: 1371-1377.
- El-Hag Ali, A., Shawky, H.A., Abd El Rehim, H.A., Hegazy, E.A. 2003. Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. **European Polymer Journal**, 39: 2337-2344.

- El-Sherbiny, I. M., and Smyth, H. D. C., 2010. Biodegradable nano-micro carrier systems for sustained pulmonary drug delivery: (I) Self-assembled nanoparticles encapsulated in respirable/swellable semi-IPN microspheres. **International Journal of Pharmaceutics**, 395: 132-141.
- Ende, M.T., Peppas, N.A. 1996. Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. I. Polymer characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, 59: 673-685.
- Ende, M.T., Peppas, N.A. 1997. Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. II. Diffusion and release studies. **Journal of Controlled Release**, 48: 47-56.
- Evmenenko, G., Alexev, V., Budtova, T., Buyanov, A., Frenkel, S. 1999. Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels. **Polymer**, 40: 2975-2979.
- Fan T., Li, M., Wu, X., Li, M., Wu, Y., 2011. Preparation of thermoresponsive and pH-sensitivity polymer magnetic hydrogel nanospheres as anticancer drug carriers. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 88: 593-600.
- Flory, P. J., 1953. Principles of Polymer Chemistry. George Banta Compant Inc., Menasha, Wisconsin.
- François, N. J., Allo, S., Jacobo, S. E., Daraio, M. E. 2007. Composites of Polymeric Gels and Magnetic Nanoparticles: Preparation and Drug Release Behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, 105:647-655.
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., Vasheghani-Farahani, E. 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: A review. **Iranian Polymer Journal**, 19(5): 375:398.
- Giles, C.H., D'silva, A.P., Easton, I.A. 1974b. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 47(3): 766-778.

- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. 1974a. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, **Journal of Colloid and Interface Science**, 47(3): 755-765.
- Gnanou, Y., Fontanille, M. 2008. Organic and Physical Chemistry of Polymers. Wiley-Interscience John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- Gutierrez, By M.C., Garcia-Carvajal, Z.Y., Jobbagy, M., Rubio, F., Yuste, L., Rojo, F., Ferrer, M.L., Monte, F. 2007. Poly(vinyl alcohol) scaffolds with tailored morphologies for drug delivery and controlled release. **Advanced Functional Materials**, 17: 3505-3513.
- Gürsoy, A., Pişkin, E., Dortunç, B., Peppas, N.A. 1989, Kontrollü İlaç Serbestleştirilen Sistemler. Marmara Üniversitesi, Eczalık Fakültesi Yayınları No: 469/5, İstanbul.
- Güven, O., Şen, M., Karadağ, E., Saraydın, D. 1999. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. **Radiation Physics and Chemistry**, 56: 381-386.
- Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P. 2008. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60: 1638-1649.
- Hennink, W.E., Van Nostrum, C.F. 2002. Novel crosslinking methods to design hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 54: 13-36.
- Hernández, R., Mijangos, C. 2009. In situ Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in Thermally Responsive Alginate-Poly(*N*-isopropylacrylamide) Semi-Interpenetrating Polymer Networks. **Macromoleculer Rapid Communications**, 30:176-181.
- Hernández, R., Mora, V., Ballesteros, M., Baudrit, J., Lopez, D., Mijangos, C. 2009. Influence of iron oxide nanoparticles on the rheological properties of hybrid chitosan ferrogels. **Journal of Colloid and Interface Science**, 339:53–59.
- Hoffman, A.S., 2002. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 43: 3-12.

- Hong, H., Liu, C., Wu, W. 2009. Preparation and characterization of chitosan/PEG/gelatin composites for tissue engineering. **Journal of Applied Polymer Science**, 114: 1220-1225.
- Huglin, M. B. and Zakaria, M. B. 1986. Swelling properties of copolymeric hydrogels prepared by gamma irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, 31: 457-475.
- Humelnicu, D., Dinu, M.V., Dragan, E.S. 2011. Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents, **Journal of Hazardous Materials**, 185: 447-455.
- Kabiri, M., Emami, S.H., Rafinia, M., Tahriri, M. 2011. Preparation and characterization of absorbable hemostat crosslinked gelatin sponges for surgical application. **Current Applied Physics**, 11: 457-461.
- Kaewpirom, S., Boonsang, S. 2006. Electrical response characterization of poly(ethylene glycol) macromer (PEGM)/chitosan hydrogels in NaCl solution. **European Polymer Journal**, 42: 1609-1616.
- Kara, A., Uzun, L., Beşirli, N., Denizli, A. 2004. Poly(ethylene glycol dimetacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, 106B: 93-99.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1996a. Interaction of some cationic dyes with acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 61(13): 2367-2372.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1996b. A study on the adsorption of some cationic dyes onto acrylamide-itaconic acid hydrogels. **Polymer Bulletin**, 35(6): 745-752.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1997. Cationic dyes adsorption by acrylamide/itaconic acid hydrogels in aqueous solutions. **Polymers for Advanced Technologies**, 8(9): 574-578.

- Karadağ, E., Saraydın, D., Aydın, F. 1998a. Removal of water-soluble cationic dyes with trisyl silicas. **Turkish Journal of Chemistry**, 22: 227-236.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1998b. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions by acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Water, Air and Soil Pollution**, 106(3-4): 369-378.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö.B., Saraydın, D. 2002. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. **European Polymer Journal**, 38: 2133-2141.
- Karadağ, E. and Üzüm, Ö. B. 2005. Sorption for removing Lauths violets in aqueous solutions by chemically crosslinked poly(AAm-co-SA) hydrogels. **Polymer Bulletin**, 53: 387-392.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö. B., and Saraydın, D., 2005. Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels. **Materials and Design**, 26(4): 265-270.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö.B., Kundakcı, S., Saraydın, D. 2007. Polyelectrolyte CASA hydrogels for uptake of uranyl ions from aqueous solution. **Journal of Polymer Science**, 104: 200-204.
- Karadağ, E., Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B. 2009. Water sorption and dye uptake studies of highly swollen AAm/AMPS hydrogels and semi-IPNs with PEG. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 48: 1217-1229.
- Karadağ, E., Kırıştı, T., Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B. 2010. Investigation of sorption/swelling characteristics of chemically crosslinked AAm/SMA hydrogels as biopotential sorbent. **Journal of Polymer Science**, 117: 1787-1797.
- Kaşgöz, H., Aydın, İ., Kaşgöz, A. 2005. The effect of (PEG400)DA crosslinking agent on swelling behaviour of acrylamide-maleic acid hydrogels. **Polymer Bulletin**, 54: 387-397.

- Kaşgöz, H. 2006. New sorbent hydrogels for removal of acidic dyes and metal ions from aqueous solutions. **Polymer Bulletin**, 56: 517-528.
- Khurma, J.R., Nand, A.V. 2008. Temperature and pH sensitive hydrogels composed of chitosan and poly(ethylene glycol). **Polymer Bulletin**, 59: 805-812.
- Kopecek, J., Yang, J. 2007. Hydrogels as smart biomaterials. **Polymer International**, 56: 1078-1098.
- Kosmala, J.D., Henthorn, D.B., Peppas, L.B. 2000. Preparation of interpenetrating Networks of gelatin and dextran as degradable biomaterials. **Biomaterials**, 21: 2019-2023.
- Koul, V., Mohammed, R., Kucling, D., Adler, H.J.P., Choudhary, V. 2011. Interpenetrating polymer network (IPN) nanogels based on gelatin and poly(acrylic acid) by inverse miniemulsion technique: Synthesis and characterization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 83: 204-213.
- Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2008. Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. **Reactive & Functional Polymers**, 68: 458-473.
- Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2009. A new composite sorbent for water and dye uptake: Highly swollen acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/clay hydrogels crosslinked by 1,4-butanediol dimethacrylate. **Polymer Composites**, 30: 29-37.
- Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2011. Behaviors of polyelectrolyte AAm/AMPS/Bentonite composite hydrogels in uptake of uranyl ions from aqueous solutions. **Polymer Composites**, 32(6): 994-1001.
- Lai, G., Zhang, H., Han, D. 2008. A novel hydrogen peroxide biosensor based on hemoglobin immobilized on magnetic chitosan microspheres modified electrode. **Sensors and Actuators B**, 129:497-503.

- Lee, W.F., Lin, Y.H. 2006. Swelling behaviour and drug release of NIPAAm/PEGMEA copolymeric hydrogels with different crosslinkers. **Journal of Material Science**, 41: 7333-7340.
- Li, P., Siddaramaiah, Kim, N.H., Yoo, G.H., Lee, J.H. 2009. Poly(acrylamide/laponite) nanocomposite hydrogels: Swelling and cationic dye adsorption properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 111: 1786-1798.
- Li, C. J., and Wang, J. N., 2010. Electrospun Sr $\text{Re}_{0.6}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_{19}$ magnetic nanofibers: Fabrication and characterization. **Materials Letters**, 64: 586-588.
- Liechty, W.B., Kryscio, D.R., Slaughter, B.V., Peppas, N.A. 2010. Polymers for drug delivery systems. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, 1: 149-173.
- Liewen, L., Hangbo, Y., Yingde, C., 2011. Crosslink Polymerization Kinetics and Mechanism of Hydrogels Composed of Acrylic Acid and 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 19: 285-291.
- Lin, C.C., Metters, A.T. 2006. Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 58: 1379-1408.
- Lin, C.C., Fu, C.H., 2009. Controlled release study of 5-fluorouracil-loaded chitosan/polyethylene glycol microparticles. **Drug Delivery**, 16(5): 274-279.
- Liu, Q., Wang, L., Xiao, A., Gao, J., Din, W., Yu, H., Huo, J., Ericson, M. 2010. Templated preparation of porous magnetic microspheres and their application in removal of cationic dyes from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, 181:586–592.
- Lopes, C.M.A., Felisberti, M.I. 2003. Mechanical behaviour and biocompatibility of poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)-gelatin IPN hydrogels. **Biomaterials**, 24: 1279-1284.

- Luo, Y., Zhang, K., Wei, Q., Liu, Z., Chen, Y. 2009. Poly(MAA-co-AN) hydrogels with improved mechanical properties for theophylline controlled delivery. **Acta Biomaterialia**, 5: 316-327.
- Ma, J., Liu, X., Yang, Z., Tong, Z. 2009. A pH-sensitive hydrogel with hydrophobic association for controlled release of poorly water-soluble drugs. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 46: 816-820.
- Magnin, D., Lefebvre, J., Chornet, E., Dumitriu, S. 2004. Physicochemical and structure characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. **Carbohydrate Polymers**, 55: 437-453.
- Manju, G.N., Anoop Krishnan, K., Vinod, V.B., Anirudhan, T.S. 2002. An investigation into the sorption of heavy metal from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III)oxide. **Journal of Hazardous Materials**, B91: 221-238.
- Martinez-Ruvalcaba, A., Sanchez-Diaz, J.C., Becerra, F., Cruz-Barba, L.E. 2009. Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels. **Express Polymer Letters**, 3: No.1, 25-32.
- Matsuda, A., Gong, J.P., Osada, Y. 1998. Effects of water and cross-linkage on the formation of organized structure in the hydrogels. **Polymer Gels and Networks**, 6: 307-317.
- Meenach, S. A., Hilt, J. Z., Anderson, K. W. 2010. Poly(ethylene glycol)-based magnetic hydrogel nanocomposites for hyperthermia cancer therapy. **Acta Biomaterialia**, 6: 1039–1046.
- Ménager, C., Sandre, O., Mangili, J., Cabuil, V. 2004. Preparation and swelling of hydrophilic magnetic microgels. **Polymer**, 45: 2475–2481.
- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Maffiote, C. 2003. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 260: 291-301.

- Moradi, O., Modarres, H., Noroozi, M. 2004. Experimental study of albumin and lysozyme adsorption onto acrylic acid (AA). **Journal of Colloid and Interface Science**, 271: 16-19.
- Molyneux, P., Vekavakayanondha, S. 1986. The interaction of aromatic compounds with poly(vinylpyrrolidone) in aqueous solution. **Journal of chemical Society, Faraday Trans**, L82, 291-317.
- Nunes, P.S., Bezerra, M.S., Costa, L.P., Cardoso, J.C., Albuquerque Jr, R.L.C., Rodrigues, M.O., Barin, G.B., Silva, F.A., Araujo, A.A.S. 2010. Thermal characterization of usnic acid/collagen-based films. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 99: 1011-1014.
- Orakdöğen, N., Okay, O. 2006. Reentrant conformation transition in poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels in water-organic solvent mixtures. **Polymer**, 47: 561-568.
- Osada, Y. and Khorlov, A. R. 2001. *Polymer Gels and Networks*. Marcel, Dekker Inc., New York.
- Özay, Ö., Ekici, S., Baran, Y., Aktaş, N., Şahiner, N., 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. **Water Research**, 43: 4403-4411.
- Özay, Ö., Akcali, A., Otkun, M.T., Silan, C., Aktas, N., Şahiner, N. 2010. P(4-VP) based nanoparticles and composites with dual action as antimicrobial. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 79: 460-466.
- Özay, Ö., Inger, E., Aktas, N., Şahiner, N. 2011. Hydrogen production from ammonia borane via hydrogel template synthesized Cu, Ni, Co composites. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36:8209-8216.
- Özkahraman, B., Acar, I., Emik, S. 2011. Removal of cationic dyes from aqueous solutions with poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels. **Polymer Bulletin**, 66:551-570.
- Patrickios, C.S. 2010. Polymer Networks: Recent developments. **Macromolecular Symposia**, 291-292: 1-11.

- Peng, H.T., Martineau, L., Shek, P.N. 2008. Hydrogel-elastomer composite biomaterials: 3. Effect of gelatin molecular weight and type on the preparation and physical properties of interpenetrating polymer networks. **Journal of Material Science**, 19: 997-1007.
- Peniche, C., Cohen, M.E., Vazquez, B., Roman, J.S. 1997. Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers. **Polymer**, 38(24): 5977-5982.
- Peppas, N.A., Franson, N.M. 1983. The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, 21: 983-997.
- Peppas, N.A., Mikos, A.G. 1986. Preparation methods and structure of hydrogels. **Hydrogels in Medicine and Pharmacy**, Peppas N.A. (editor), vol: 1, Fundamentals, CRC Pres, Florida.
- Pescosolido, L., Vermonden, T., Malda, J., Censi, R., Dhert, W.J.A, Alhaique, F., Hennink, W.E., Matricarti. 2011. In situ forming IPN hydrogels of calcium alginate and dextran-HEMA for biomedical application. **Acta Biomaterialia**, 7: 1627-1633.
- Pourjavadi, A., Barzegar, Sh., Zeidabadi, F., 2007. Synthesis and properties of biodegradable hydrogels of κ -carrageenan grafted acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid as candidates for drug delivery systems. **Reactive & Functional Polymers**, 67: 644-654.
- Qiao, X., Bai, M., Tao, K., Gong, X., Gu,R., Watanabe, H., Sun, K., Wu J., Kang, X. 2010. Magnetorheological Behavior of Polyethylene Glycol-Coated Fe_3O_4 Ferrofluids. **Journal of the Society of Rheology**, 38:23-30.
- Qu, J., Liu, G., Wang, Y., Hong, R. 2010. Preparation of Fe_3O_4 -chitosan nanoparticles used for hyperthermia. **Advanced Powder Technology**,21:461-467.

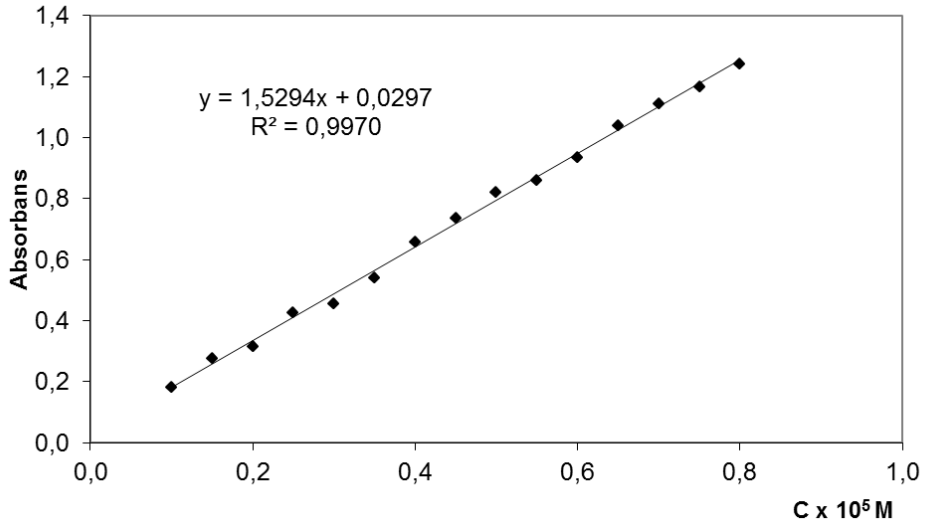
- Raafat, A.I. 2010. Gelatin based pH-sensitive hydrogels for colon-specific oral drug delivery: Synthesis, characterization and *in vitro* release study. **Journal of Applied Polymer Science**, 118: 2642-2649.
- Rabek, J. F., 1980. Experimental Methods in Polymer Chemistry. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Rahman, Md.A., Khan, M.A., Tareq, S.M. 2010. Preparation and characterization of polyethylene oxide(PEO)/gelatin blend for biomedical application: Effect of gamma radiation. **Journal of Applied Polymer Science**, 117:2075-2082.
- Rosso, F., Barbarissi, A., Barbarissi, M., Petillo, O., Margarucci, S., Calarco, A., Peluso, G. 2003. New polyelectrolyte hydrogels for biomedical applications. **Material Science and Engineering**, C 23: 371-376.
- Rubinstein, M., Colby, R.H. 2004. Polymer Physics. Oxford University Press, New York, US.
- Saçak, M., 2008. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Safarik, I., Safarikova, M. 2009. Magnetic nano- and microparticles in biotechnology. **Chemical Papers**, 63:497-505.
- Salih, B., Pekel, N., Güven, O., 2000. A New Metal Chelate Sorbent for Glucose Oxidase: Cu(II)-and Co(II)-Chelated Poly(N-vinylimidazole) Gels. **Journal of Applied Polymer Science**, 82:446-453.
- Saraydın, D., Karadağ, E., Işıkver, Y., Şahiner, N., Güven, O. 2004. The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers. **Journal of Macromolecular Science**, Part, A-Pure and Applied Chemistry, A41(4): 421-433
- Satarkar, N.S., Hilt, J.Z. 2008. Hydrogel nanocomposites as remote-controlled biomaterials. **Acta Biomaterialia**, 4: 11-16.
- Savaş, H., Güven, O. 2001. Investigation of active substance release from poly(ethylene oxide) hydrogels. **International Journal of Pharmaceutics**, 224: 151-158.

- Schwarte, L.M., Peppas, N.A. 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties. **Polymer**, 39: 6057-6066.
- Sharma, C.S., Patil, S., Saurabh, S., Sharma, A., Venkataraghavan, R. 2009. Resorcinol-formaldehyde based carbon nanospheres by electrospraying. **Bulletin of Material Science**, 32: 239-246.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. 1992. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, Florida, USA.
- Sorenson, W. R., F. Sweeny, and T. W. Campbell, 2001. Preparative Methods of Polymer Chemistry. **John Wiley & Sons Inc.**, US
- Sperling, L.H. 2006. Introduction to Physical Polymer Science. John Willey & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- Stabik, J., Dybowska, A., Pluszyński, J., Szczepanik, M., Suchoń, Ł. 2010. Magnetic induction of polymer composites filled with ferrite powders. **Archives of Materials Science and Engineering**, 41:13-20.
- Şahiner, N., Pekel, N., Güven, O. 1998. Radiation synthesis of N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile interpenetrating polymer networks and their use in uranium recovery from aqueous systems. **Radiation Physics and Chemistry**, 52(1-6): 271-276.
- Şahiner, N. 2006. In situ metal particle preparation in cross-linked poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonic acid) hydrogel networks. **Colloid Polymer Science**, 285:283–292.
- Şahiner, N., Özay, H., Özay, Ö., Aktaş, N., 2010. A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticle preparation and use in the reduction of nitrophenols. **Applied Catalysis B: Environmental**, 101: 137–143
- Şahiner, N., Özay, Ö., Aktaş, N., Inger, E., He, J., 2011. The on demand generation of hydrogen from Co-Ni bimetallic nano catalyst prepared by dual use of hydrogel: As template and as reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**. 213:1-9.

- Şen, F., Palancıoğlu, H., Aldaş, K., 2010. Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları. **Electronic Journal of Machine Technologies**, 7:111-118.
- Tokarev, I., Minko, S. 2010. Stimuli-responsive porous hydrogels at interfaces for molecular filtration, separation, controlled release, and gating in capsules and membranes. **Advanced Materials**, 22: 3446-3462.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E., 2006. Synthetic polymeric absorbent for dye based on chemically crosslinked acrylamide/mesaconic acid hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 101: 405-413.
- Üzüm, Ö.B., Kundakcı, S., Karadağ, E. 2007. Uranyl ion uptake from aqueous solutions by chemically crosslinked polyelectrolyte CMA hydrogels. **Polymer-Plastics Technology & Engineering**, 46: 775-780.
- Üzüm, Ö.B. 2008. Yeni Akrilamid Esaslı Anyonik IPN'lerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Şişme/Soğurum/Denetimli Salınım Potansiyellerinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Doktora Tezi, Aydın.
- Üzüm, Ö.B., Durukan, H.B., Kundakcı, S., Karadağ, E. 2008. Water uptake and dye sorption studies of chemically crosslinked highly swollen novel ternary acrylamide based hydrogels including citraconic acid and sodium acrylate. **Polymers for Advanced Technologies**, 19: 775-784.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2011. Dye sorption and water uptake properties of crosslinked acrylamide/sodium methacrylate copolymers and semi-interpenetrating polymer networks composed of PEG. **Separation Science of Technology**, 46: 489-499.
- Verestiuc, L., Ivanov, C., Barbu, E., Tsibouklis, J. 2004. Dual-stimuli responsive hydrogels based on poly(N-isopropylacrylamide)/chitosan semi-interpenetrating networks. **International Journal of Pharmaceutic**, 269: 185-195.
- Wang, L., Yang, T., Yang, J., Li, Q., Hao, D., Yang, J., Ma, G. 2013. In situ magnetization technique for synthesis of magnetic polymer microspheres. **Powder Technology**, 235:1017-1024.

- Wei, P., Xiaowei, H., Yan, C. 2011. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/antimony-doped tin oxide nanocomposites. **International Journal of Polymeric Materials**, 60: 223-232.
- Wojnarovits, L., Foldvary, Cs.M., Takacs, E. 2010, Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants: A review. **Radiation Physics and Chemistry**, 79: 848-862.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. 2010. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. **Journal of Environmental Management**, 91: 798-806.
- Wu, F., Li, Q., Zhang, X., Liu, L., Wu, S., Sun, D., Li, F., Jiang, W., 2012. Fabrication and characterization of thermo-sensitive magnetic polymer composite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 324: 1326-1330.
- Yang, X., Zhu, Z., Liu, Q., Chen, X. 2008. Thermal and rheological of poly(vinyl alcohol) and water-soluble chitosan hydrogels prepared by a combination of γ -ray irradiation and freeze thawing. **Journal of Applied Polymer Science**, 109: 3825-3830.
- Yavuz, H., 2007. Protein Kromatografisi ve Yeni nesil polimerik sistemler yaz okulu. Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü, Erzurum.
- YerriSwamy, B., Prasad, C.V., Reedy, C:L:N., Mallikarjuna, B., Rao, K.C., Subha, M.C.S. 2011. Interpenetrating polymer network microspheres of hydroxyl propyl methyl cellulose/poly(vinyl alcohol) for control release of ciprofloxacin hydrochloride. **Cellulose**, 18: 349-357.
- Yu, H., Xiao, C. 2008. Synthesis and properties of novel hydrogels from oxidized konjac glucomannan crosslinked gelatin for in vitro drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, 72: 479-489.
- Zhang, A., Asakura, T., Uchiyama, G. 2003. The adsorption mechanism of uranium (VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. **Reactive & Functional Polymers**, 57: 67-76.

- Zhang, L., Zhu, X., Zheng, S., Sun, H. 2009. Photochemical preparation of magnetic chitosan beads for immobilization of pullulanase. **Biochemical Engineering Journal**, 46:83–87.
- Zhang, M., Wu, Y., Zhang, Q., Xia, Y., Li, T. 2010. Synthesis and characterization of gelatin-polydimethylsiloxane graft copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 120: 2130-2137
- Zhu, Y., Kaskel, S., Ikoma, T., Hanagata, N. 2009. Magnetic SBA-15/poly(N-isopropylacrylamide) composite: Preparation, characterization and temperature-responsive drug release property. **Microporous and Mesoporous Materials**, 123: 107–112.

EKLER

EK 1. Janus green B çözeltileri için kullanılan çalışma eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İsmail BAYRAKTAR
Doğum Yeri ve Tarihi : EDİRNE/1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi,
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Ulusal Bildiriler

1) *Manyetik Özellikteki Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Soğurum Özelliklerinin İncelenmesi.*

İsmail BAYRAKTAR, Ömer Barış ÜZÜM

IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, *Çanakkale, 2012.*

Katıldığı Projeler

1) Adnan Menderes Üniversitesi Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenen ve 2012 yılında başlatılan “*Manyetik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*” (FEF 12 033) adlı yüksek lisans araştırma projesi Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM ile birlikte yürütülerek 2013 yılında sonlandırılmıştır.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : E.C.C Kimya San. Tic.
Aksoylar Boya A.Ş
AVEN Kimya

İLETİŞİM

E-posta Adresi : ismailbayraktar22@yahoo.com
Web sitesi : www.ismailbayraktar.net
Tarih :