

**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2013-YL-028**

**KARRAGENAN KATKILI YENİ POLİMER/KİL
KOMPOZİT HİDROJELLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE POTANSİYEL SOĞURUM
KAPASİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Banu HASGÜL

**Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Erdener KARADAĞ**

AYDIN

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Banu HASGÜL tarafından hazırlanan “Karragenan katkılı yeni polimer/kil kompozit hidrojellerinin sentezi, karakterizasyonu ve potansiyel soğurum kapasitelerinin araştırılması” başlıklı tez, 7 Haziran 2013 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

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

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.

03.05.2013

Banu HASGÜL

ÖZET

KARRAGENAN KATKILI YENİ POLİMER/KİL KOMPOZİT HİDROJELLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE POTANSİYEL SOĞURUM KAPASİTELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Banu HASGÜL

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ
2013, 125 sayfa

Bu deneysel çalışmada, akrilamid gibi bir monomer ile birlikte hidrofilik karakterde sodyum metakrilat gibi bir yardımcı monomer yarı-IPN ve kompozit bir yapı oluşturmak amacı ile doğal bir polimer olan karragenan ve montmorillonit gibi bir kil mineralinin oluşturduğu kimyasal çapraz bağlı kopolimerlerin üretimi amaçlanmıştır. Çalışmada elde edilen hidrojeller, poli(etilen glikol) diakrilat gibi bir çapraz bağlayıcının kullanılmasıyla çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan kimyasal çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak belirlenmiştir. Hidrojellerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) mikrografları alınmıştır. Çapraz bağlı kopolimerlerin şişme özelliklerini araştırmak amacıyla 25°C’da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler yardımıyla şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması ile ilgili parametreler hesaplanmıştır. Hidrojellerin soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla model molekül olarak safranin T gibi katyonik bir boyarmadde seçilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin sulu çözeltilerden safranin T boyarmaddesini yüksek oranda soğurdukları belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Akrilamid, karragenan, kil, montmorillonit, hidrojel, kompozit, yüzeye soğurum, safranin T.

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF POTENTIAL SORPTION CAPABILITIES of NEW POLYMER/CLAY COMPOSITE HYDROGELS ALLOYED CARRAGEENAN

Banu HASGÜL

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ
2013, 125 pages

In this study, acrylamide monomer and sodium methacrylate as a comonomer and in order to form a semi-IPN and composite structure with carrageenan as a natural polymer and montmorillonite as a clay mineral have been synthesized for the production of chemically crosslinked copolymers. Hydrogel systems were prepared by free radical polymerization in aqueous solution using poly(ethylene glycol) diacrylate as a crosslinker. Structural characterization of prepared chemically crosslinked polymers were tried to determine by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs were taken for determination of surface porosity of 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. A cationic dye such as safranin T was selected as model molecule to investigate of adsorption properties of the hydrogels. It was determined that crosslinked copolymers adsorbed dye of safranin T from aqueous solutions in high level.

Key words: Acrylamide, carrageenan, clay, montmorillonite, hydrogel, composite, adsorption, safranin T.

ÖNSÖZ

Doğal polimerler, biyouyumluluk, biyobozunurluk, toksik olmama ve çevresel koşullara kolay uyum sağlama gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda pek çok araştırmacının yoğun bir şekilde ilgisini çekmektedir. Doğal ve yapay polimerlerin birlikte kullanılması ile istenilen özelliğe sahip iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler oluşturulabilir. Hidrofilik polimerler olarak da adlandırılan hidrojeller ve bazı iç içe geçmiş ağ yapılı sistemler, yüksek oranda su tutma kapasiteleri, canlı dokulara olan uyumluluğu nedeni ile adsorpsiyon ve denetimli salınım sistemleri için oldukça uygun sistemlerdir. Bu çalışmada yeni kimyasal çapraz bağlı kopolimerler sentezlenmiş, spektroskopik analizleri ve şişme karakterizasyonları yapılmış, boyarmaddenin sulu çözeltilerinden adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir.

Lisans ve lisansüstü eğitimim süresince tezimin planlanılıp yürütülmesinde büyük titizlik, sabır ve özveriyle bana destek olan, çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, sahip olduğu bilgi birikimini ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erdener KARADAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için ihtiyaç duyduğum imkanları bana sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve FEF 13 029 no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM ve Arş. Gör. Dr. Semiha KUNDAKCI'ya, laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü yardımı gösteren sevgili arkadaşım Gözde ÇETİN'e çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatımda desteklerini hep hissettiğim Gülçin DALAN ve ailesine, hayatımın her anında olduğu gibi tez çalışmamda da her konuda desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen annem Nursel BOZÜYÜK'e ve ağabeyim Bayram HASGÜL'e, her türlü sıkıntılarımda ve sevinçlerimde hep yanımda olan, desteğini ve sevgisini hiçbir zaman esirgemeyen Mehmet ÜLGÜR'e sonsuz teşekkür ederim.

Banu HASGÜL

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xvi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
EKLER DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1. Polimer, Polimerleşme, Çapraz Bağlanma, Hidrojeller	6
2.2. Polimerlerin Sentezi	8
2.2.1. Kondenzasyon (basamak) Polimerleşmesi.....	8
2.2.2. Zincir (katılma) Polimerleşmesi.....	9
2.2.2.1. Radikal polimerizasyon.....	9
2.3 Çapraz Bağlanma	11
2.4 Hidrojeller	13
2.4.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması	14
2.4.2. Fiziksel ve Kimyasal Hidrojeller.....	15
2.4.3. İyonik Olmayan Hidrojeller	16
2.4.4. İyonik Hidrojeller.....	16
2.4.4.1. Anyonik hidrojeller	16
2.4.4.2. Katyonik hidrojeller	17
2.4.5. İç İçte Girmiş Polimerik Ağ Yapılı Hidrojeller.....	17
2.4.5.1. IPN'lerin sınıflandırılması.....	18
2.4.5.2. Yarı-IPN oluşumunda kullanılan polimerler.....	18
2.4.6. Karragenan	19
2.5. Hidrojel Sentezi.....	20
2.5.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Sentezi	23
2.5.2. Yüksek Enerjili Işımlar ile Hidrojel Hazırlanması.....	23
2.6. Hidrojellerde Suyun Konumu	24
2.7. Hidrojellerin Şişmesi.....	25

2.7.1. Hidrojellerin Şişmesine Etki Eden Faktörler	26
2.8. Hidrojellerde Karakterizasyon	27
2.8.1. Spektroskopik Karakterizasyon	27
2.8.2. SEM Analizi	27
2.8.3. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü	28
2.9. Kompozit Malzemeler	30
2.9.1. Kompozitlerin Gruplandırılması	31
2.9.2. Polimer Kompozitler	33
2.9.3. Polimer Kompozitlerin Kullanım Alanları	33
2.9.4. Montmorillonit	34
2.10. Hidrojellerin Kullanım Alanları	35
2.10.1. Hidrojellerin adsorban olarak kullanımı	36
2.11. Potansiyel Su Kirliliği	37
2.11.1. Su Kirliliğinin Giderilmesi	38
2.12. Adsorpsiyon	39
2.12.1. Adsorpsiyon Türleri	40
2.12.2. Adsorpsiyon İzotermi	41
2.12.3. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları	41
2.12.4. Boyarmadde Uzaklaştırılması	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM	43
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
3.2. Polimerik Örneklerin Hazırlanması	44
3.2.1. Hidrojellerin Üretimi	44
3.3. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu	48
3.3.1. Spektroskopik Karakterizasyon	48
3.3.2. Şişme Karakterizasyonu	48
3.3.3. SEM Analizi	49
3.3.4. Boyarmadde Soğurumu	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması	50
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon	53
4.3. Şişme Karakterizasyonu	56
4.3.1. Denge Şişme Değerleri	56

4.3.2. Şişmeye SMA Etkisi	67
4.3.3. Denge de Su İçeriği	67
4.3.4. Şişme Kinetiği	69
4.3.5. Suyun Difüzyonu	75
4.3.7. Suyun Soğurum Hızı	81
4.4. SEM Çalışmaları	86
4.5. Yüzeye Soğurum Çalışmaları.....	89
5. SONUÇ	100
KAYNAKLAR	104
EKLER.....	125
ÖZGEÇMİŞ	124

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.....	6
Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi	9
Şekil 2.3. Çapraz bağlı hidrojelin yapısı	13
Şekil 2.4. Fiziksel ve kimyasal hidrojellerin oluşumu	15
Şekil 2.5. IPN tipi hidrojel türleri.....	17
Şekil 2.6. Karragenanın yapısı	19
Şekil 2.7. Karragenanın ısı ile çözünme mekanizması.....	20
Şekil 2.8. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi	25
Şekil 2.9. Şişmiş bir hidrojeldeki suyun konumu.....	28
Şekil 2.10. Lif (a) ve tanecik takviyeli (b) kompozit iç yapısı	32
Şekil 2.11. Montmorillonitin kristal yapısı	35
Şekil 3.1. Polimerik örneklerin hazırlanma aşaması	47
Şekil 3.2. Çapraz bağlı hidrojellerin şişme çalışması.....	48
Şekil 3.3. Çapraz bağlı hidrojellerin boyar madde soğurumu	49
Şekil 4.1. AAm monomeri ve SMA yardımcı monomerinin kimyasal yapısı	50
Şekil 4.2. Poli(etilen glikol) diakrilat'ın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları	51
Şekil 4.3. Çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerinin hazırlanması.....	52
Şekil 4.4. AAm/SMA hidrojellerinin FT-IR spektrumları	53
Şekil 4.5. AAm/SMA/KG hidrojellerinin FT-IR spektrumları	53
Şekil 4.6. AAm/SMA/MMT hidrojellerinin FT-IR spektrumları	54
Şekil 4.7. AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin FT-IR spektrumları.....	54
Şekil 4.8. AAm/SMA hidrojellerinin şişme izotermi.....	55
Şekil 4.9. AAm/SMA/KG hidrojellerinin şişme izotermi.....	55
Şekil 4.10. AAm/SMA/MMT hidrojellerinin şişme izotermi	57

Şekil 4.11. AAm/SMA/KG/MMT hidrojjellerinin şişme izotermi 57	57
Şekil 4.12. AAm/SMA hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü 60	60
Şekil 4.13. AAm/SMA/KG hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü 60	60
Şekil 4.14. AAm/SMA/MMT hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü. 61	61
Şekil 4.15. AAm/SMA/KG/MMT hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü..... 61	61
Şekil 4.16. AAm/SMA ve AAm/SMA/KG hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü..... 62	62
Şekil 4.17. AAm/SMA ve AAm/SMA/MMT hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü..... 62	62
Şekil 4.18. AAm/SMA ve AAm/SMA/KG/MMT hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü..... 63	63
Şekil 4.19. Farklı KG içeriğine sahip AAm/SMA/KG hidrojjellerinin şişme izotermi 64	64
Şekil 4.20. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojjellerinin şişme izotermi 64	64
Şekil 4.21. Farklı KG içeriğine sahip AAm/SMA/KG hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü..... 66	66
Şekil 4.22. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü..... 66	66
Şekil 4.23. Şişme değerlerinin SMA içeriği ile değişimi 67	67
Şekil 4.24. AAm/SMA hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri..... 70	70
Şekil 4.25. AAm/SMA/KG hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri..... 70	70
Şekil 4.26. AAm/SMA/MMT hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri 71	71
Şekil 4.27. AAm/SMA/KG/MMT hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri 71	71
Şekil 4.28. Farklı KG içeriğine sahip AAm/SMA/KG hidrojjellerinin şişme eğrileri..... 73	73
Şekil 4.29. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojjellerinin şişme eğrileri 73	73

Şekil 4.30. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin şişme eğrileri.....	76
Şekil 4.31. AAm/SMA/KG hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi	76
Şekil 4.32. AAm/SMA/MMT hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi	77
Şekil 4.33. AAm/SMA/KG/MMT hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi	77
Şekil 4.34. Farklı KG içeriğine sahip AAm/SMA/KG hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi.....	80
Şekil 4.35. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojenlerinde $\ln F - \ln T$ değişimi	80
Şekil 4.36. AAm/SMA hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi.....	82
Şekil 4.37. AAm/SMA/KG hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi	82
Şekil 4.38. AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi	83
Şekil 4.39. AAm/SMA/KG/MMT hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi	83
Şekil 4.40. Farklı KG içeriğine sahip AAm/SMA/KG hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi.....	85
Şekil 4.41. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi	85
Şekil 4.42. 0 SMA (a) ve 60 SMA (b) hidrojenlerinin SEM mikrografları	87
Şekil 4.43. 0 SMA/KG (a) ve 60 SMA/KG (b) hidrojenlerinin SEM mikrografları	87
Şekil 4.44. 0 SMA/MMT (a) ve 60 SMA/MMT (b) hidrojenlerinin SEM mikrografları	88
Şekil 4.45. 0 SMA/KG/MMT (a) ve 60 SMA/KG/MMT (b) hidrojenlerinin SEM mikrografları.....	88
Şekil 4.46. AAm/SMA hidrojenlerinde ST soğurumu	90
Şekil 4.47. AAm/SMA/KG hidrojenlerinde ST soğurumu	90
Şekil 4.48. AAm/SMA/MMT hidrojenlerinde ST soğurumu	91
Şekil 4.49. AAm/SMA/KG/MMT hidrojenlerinde ST soğurumu	91

Şekil 4.50. AAm/SMA hidrojenlerinin farklı derişimlerde ST çözeltilisinde görünümüleri.....	92
Şekil 4.51. AAm/SMA/KG hidrojenlerinin farklı derişimlerde ST çözeltilisinde görünümüleri.....	92
Şekil 4.52. AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin farklı derişimlerde ST çözeltilisinde görünümüleri.....	93
Şekil 4.53. AAm/SMA/KG/MMT hidrojenlerinin farklı derişimlerde ST çözeltilisinde görünümüleri.....	93
Şekil 4.54. AAm/SMA ve AAm/SMA/KG hidrojenlerinin farklı derişimdeki ST çözeltilerinden çıkarılmış hallerinin görünümüleri.....	97
Şekil 4.55. AAm/SMA ve AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin farklı derişimdeki ST çözeltilerinden çıkarılmış hallerinin görünümüleri	97
Şekil 4.56. AAm/SMA ve AAm/SMA/KG/MMT hidrojenlerinin farklı derişimdeki ST çözeltilerinden çıkarılmış hallerinin görünümüleri	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Polimerik jellerin çapraz bağlanma yöntemi ile mekanizması	12
Çizelge 2.2. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler	22
Çizelge 3.1. Hidrojel üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları	43
Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan ST'nin bazı özellikleri	44
Çizelge 3.3. Polimerik örneklerin hazırlanmasında kullanılan SMA, KG ve MMT içeriklerinin bileşimlere göre değişimi	47
Çizelge 4.1. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin denge şişme değerleri (Sd) değerleri	59
Çizelge 4.2. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip, 60 mg SMA içeren AAm/SMA /KG ve AAm/SMA/MMT hidrojellerinin Sd değerleri	65
Çizelge 4.3. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin dengede su içeriği (DSİ) değerleri	68
Çizelge 4.4. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin dengede su içeriği (DSİ) değerleri	68
Çizelge 4.5. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler	72
Çizelge 4.6. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip ve 60 mg SMA içeren hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler	74
Çizelge 4.7. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleri	78
Çizelge 4.8. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip 60 mg SMA içeren hidrojellerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri	81

Çizelge 4.9. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinde su soğurum hız sabiti değerleri.....	84
Çizelge 4.10. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip 60 mg SMA içeren hidrojellerin su soğurum hız sabiti değerleri.....	86
Çizelge 4.11. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/MMT hidrojellerinin q, %Ads ve Kd değerleri	94
Çizelge 4.12. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip, 60 mg SMA içeren hidrojellerin q, %Ads ve Kd değerleri.....	95
Çizelge 4.13. ST ile çapraz bağlı kopolimerler arasındaki etkileşimler.....	99

EKLER DİZİNİ

Ek 1.1. Safranin T çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi.....	124
-------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

SİMGELER DİZİNİ

AAm	Akrilamid
AAm/KG	Akrilamid/karragenan
AAm/SMA	Akrilamid/sodyum metakrilat
AAm/SMA/KG	Akrilamid/ sodyum metakrilat/karragenan
AAm/MMT	Akrilamid/montmorillonit
AAm/SMA/MMT	Akrilamid/ sodyum metakrilat/ montmorillonit
AAm/SMA/KG/MMT	Akrilamid/sodyum metakrilat/ karragenan/montmorillonit
APS	Amonyum persülfat
% Ads	Yüzde adsorpsiyon
C	Çözeltilinin başlangıç derişimi
C _b	Hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimi
cm	Santimetre
D	Difüzyon katsayısı
dak	Dakika
dS/dt	Şişme hızı
DSİ	Dengede su içeriği
F	Şişme kesri
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
g	Gram
IPN	İç içe geçmiş ağ yapılı polimer (Interpenetrating Polymer Networks)
k	Difüzyon sabiti
KBr	Potasyum bromür
K _d	Dağılma katsayısı
k _s	Şişme hız sabiti
K _{ss}	Su soğurum hız sabiti
m	Hidrojelin kütlesi
M _d	Dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi
mg	Miligram
mL	Mililitre

mm	Milimetre
mmol	Milimol
M_n	Sayıcı ortalama mol kütlesi
M_t	t anında jelin içerdği çözücü kütlesi
n	Difüzyon üsteli
nm	Nanometre
PEGDA	Poli(etilen glikol) diakrilat
q	1.0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı
r	Şişmiş jelin yarı çapı
r_o	Başlangıç şişme hızı
S	t anındaki şişme değeri
S_d	Denge şişme
ST	Safranin T
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
S_{mak}	Jelin denge anındaki (teorik) şişme değeri
t	Süre (dakika)
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> - Tetrametiletildiamin
v	Hacim (L)
W_d	Dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesi
W_t	t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesi
W_o	Kuru polimer kütlesi
λ_{mak}	Maksimum dalga boyu
π	pi sayısı, (3,141592654)

1. GİRİŞ

Polimer kimyası, kimya biliminin en gelişmiş alanlarından birisidir. Bitki hücrelerinde bulunan ve doğal bir polimerik madde olan selülozun keşfinden dünyanın uzaydan yönetilmesine izin veren elektronik sistemlerin yapısına kadar uzanan çok geniş ve çok yönlü bir bilim dalıdır. Günümüzde, plastik sanayi, ilaç sanayisi, iletişim teknolojileri, uzay teknolojisi gibi alanlarda önemli gelişmelerin elde edilmesine olanak sağlamıştır.

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. **Monomer** adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda **polimerleşme tepkimesi** sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler.

Polimerler, polimerleşme tepkimesine ya da elde edilme tekniğine göre doğrusal ve dallanmış yapıda olduğu gibi çapraz bağlı ağ yapıda da olabilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu bir ağ yapıda buldukları ve zincirler güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler (Orakdöğen ve Okay, 2006; Karadağ vd., 2009; Zhou vd., 2009; Patrickios, 2010; Alizadeh vd., 2012; Shi vd., 2013).

Sıvı ortamda şişebilen çapraz bağlı polimerler, jel olarak adlandırılır. Eğer çözücü su ise jel hidrojel adını alır. Hidrojeller, çapraz bağlı ve içerisinde kendi hacminin % 20 sinden daha fazla su tutabilme özelliğine sahip suda çözünmeyen, üç boyutlu ağ yapıdaki homo veya kopolimerlerdir. Hidrojeller, kimyasal (kovalent veya iyonik) veya fiziksel çapraz bağların varlığı nedeniyle suda çözünmezler. Hidrojeller genellikle hidrofilik polimer moleküllerinden oluşurlar. Kopolimerlerden oluşan hidrojellerin en azından bir bileşenlerinin hidrofilik özelliğe sahip olması gereklidir. Hidrojellerin üç boyutlu yapısı kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir.

Günümüzde hidrojeller biyoteknoloji, biyomühendislik, biyotıp alanında, ilaç ve eczacılık alanında, gıda endüstrisinde, denetimli salınım sistemlerinde, ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında, yapay organ yapımında, bazı fizyolojik vücut sıvılarının taşınmasında, bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında, tarımsal alanda gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye

denetimli salınımlarının sağlanmasında, kontak lens ve implantlarda, değerli metallerin ve çözücülerin ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. (Ganji vd., 2010; Patrickios, 2010; Swan vd., 2011; Qiu vd., 2012; Hofmann, 2012; Wang vd., 2013a).

Hidrojeller yüksek oranda su tutma yeteneklerinden dolayı adsorpsiyon için oldukça uygundur. Bu sebeple su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, iyon değişimi ve kromatografik uygulamalar, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atıklardan suyun uzaklaştırılması gibi uygulamalarda hidrojellerden yararlanır. Özellikle ağır metal veya boyarmadde içerikli endüstriyel atık suların bu tip kirletici türlerden arındırılması amacı ile çok sayıda çalışma yapılmıştır. Boyarmaddeler, kağıt, deri, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Yine sularda kirlenmeye neden olan radyoaktif atıkların yer altında ve denizlerin derinliklerinde saklandıkları depolardan sızarak ya da bir takım kazalar sonucu atmosfere karışan, çevre sularında ve denizlerde doğal olarak bulunan radyasyonun içme ve kullanma sularına karışması ile canlılar için tehdit oluşturan bir kirlilik söz konusudur (Shukla vd., 2011; Singh vd., 2012; Marandi vd., 2013; Chen vd., 2013).

Hidrojel sentezinde pek çok yöntem kullanılmaktadır. Monomerlerden çıkılarak sentez yapılabildiği gibi, polimerin doğrudan kullanılması ile de çapraz bağlı polimerler elde edilebilmektedir (Li vd., 2002; Sun vd.,2009; Hennink vd., 2012;). Monomerlerinden saf olarak ya da “Çapraz bağlayıcı” denilen kimyasallar ile kimyasal olarak ya da iyonlaştırıcı radyasyon (UV, γ , X ışınları) kullanılarak kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, gaz fazı ve plazma polimerleşmesi ile çapraz bağlı polimerlerin sentezlenmeleri gerçekleştirilebilmektedir (Sahiner vd. 1998; Güven vd., 1999; Saraydın vd., 2004; Samandari vd., 2011; Eid, 2011; Karadağ ve Kundakcı, 2012; Elluri vd., 2013).

Mekanik olarak dayanıklı polimerik malzemelerin geliştirilmesi için etkili bir yöntem, iki polimerin ağ yapısı oluşturmak üzere birleşmesi olarak tanımlanan “iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler” in hazırlanmasıdır. İç içe geçmiş ağ yapılar (IPN), polimerik kompozit malzemelerin özel bir sınıfıdır. Doğal ve yapay polimerlerin birlikte kullanılması ile istenilen özelliğe sahip IPN yapılar oluşturulabilir. IPN’i oluşturan yapılardan bir tanesi ağ yapılı olmak yerine düz zincirli yapıda bulunursa bu tür yapılar yarı-IPN olarak adlandırılırlar. IPN’ler iki karakteristik özelliğe sahip olmalıdırlar: birincisi; polimerlerden birisi diğerinin varlığında sentezlenmeli

ya da çapraz bağlanmalıdır, ikincisi; polimerlerin birleşmesi ile yeni ve gelişmiş özelliklere sahip çok bileşenli polimerik sistemler elde edilmelidir (Lopes ve Felisberti, 2003; Mishra vd., 2007; Yue vd., 2008; Hoare ve Kohane, 2008; Li vd., 2009; Üzüm ve Karadağ, 2012; Zhao vd., 2012; Wang vd., 2013b).

Biyomedikal alanda en yaygın kullanılan yapay polimerler, hidroksietilmetakrilat (HEMA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA); N-vinil pirolidon (NVP), metakrilik asit (MA), vinil asetat (VAc), vinil alkol (VA) ve akrilamid (AAM) gibi monomerlerden elde edilirler. Doğal polimerler ise karragenan, jelatin, kolajen, kitin, kitosan, dekstran, nişasta, kullanılarak hazırlananlardır. Hidrojeller şişmelerine ve boyut değiştirmelerine karşın kararlı yapıdadırlar. Ancak biyolojik ortamda degrade olan ve zaman içinde bozunarak yok olan yapıların sentezi de mümkündür. Bu tip hidrojeller biyomedikal alanda, yapay böbrek, yapay idrar kesesi, aktarıcı/taşıyıcı hortum, diyaliz zarı yapımı ve bunun gibi çok çeşitli uygulamaları vardır. (Kundakcı vd., 2011, Karadağ ve Üzüm, 2012; Zhao vd., 2013).

Doğal polimerler, biyoyumluluk, biyobozunurluk, toksik olmama ve çevresel koşullara kolay uyum sağlama özelliklerinden dolayı araştırmacıların yoğun bir şekilde ilgisini çeken yapılar olmuşlardır. Son yıllarda çoğu araştırmacı, karragenan, jelatin, nişasta, kitin, kitosan, aljinat, karboksimetil selüloz, dekstran gibi doğal polimerler üzerinde çalışmalar yapmaya odaklanmışlardır (Kosmala vd., 2000; Khurma vd., 2006; Klouda ve Mikos, 2008; Farris vd., 2009; Martinez-Ruvalcaba vd., 2009; Zhang vd., 2011; Mohanan vd., 2012; Eid vd., 2013; Wang vd., 2013c).

Çalışmada kullanılacak doğal polimer olan karragenan yüksek esnekliğe sahip, sarmal yapılar oluşturabilen bir polisakkarittir. Sahip olduğu esnek yapı sayesinde jelleşebilir. Bu nedenle gıda sektöründe ve diğer sektörlerde kıvam arttırıcı ve stabilizatör olarak kullanılır.

Hidrojellerin şişme ve soğurum özelliklerini iyileştirmek amacıyla kompozit yapılar kullanılmaktadır. Kompozitler, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzemelerdir. Kompozit malzeme kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur. Kompozitlerin hazırlanmasındaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir madde altında

birleştirmektedir. Kompozit yapıların oluşturulmasında çapraz bağlı ağ yapılı polimerik sistemler ve hidrojeller sıklıkla kullanılmaktadırlar. Genellikle toz halinde kil ve silikajel vb. soğurucuların uygulamalardaki teknik zorluklar ve kullanımlarındaki teknik güçlükleri gidermek için bunların bir desteğe bağlanarak kullanılması uygulamalardaki kolaylığı artırmaktadır. Bazı polimerlerin, kil veya silikajel ile birlikte bir kompoziti hazırlanarak kullanım açısından uygun ve yüksek soğurum yeteneği kazandırılmış **polimer kompozitler** elde edilebilir. Farklı maddeleri soğurmak için yüksek yeteneğe sahip çeşitli kil mineralleri ile çapraz bağlı polimerlerin/hidrojellerin değişik özellikleri birleştirilerek **polimer-kil-kompozit** sistemler oluşturulabilir. Polimer-kil-kompozitlerde genel olarak montmorillonit, bentonit, sepiyolit, kaolin, illit gibi mineraller kullanılmaktadır (Ekici vd., 2006; Kundakçı vd., 2007; Kaşgöz vd., 2008; Güçlü vd., 2010; Wang vd., 2011; Modak vd., 2013).

Montmorillonit minerali, fazla su soğurarak şişebilen, iyi soğurum özelliklerine sahip, endüstri, tarım, madencilik ve mühendislik alanlarında kullanılan çok yönlü bir kildir. Montmorillonit mineralinde birim hücreler birbirlerini Van der Waals bağlarıyla tutarlar. Bu bağların çok zayıf olmasından dolayı kolay ayrılabilir ve elde sabun gibi kaygan bir his bırakır. Montmorillonit içeren killer yüksek plastiklik özeliği taşır. Düşük maliyeti ve çevrede bol bulunması sayesinde son yıllarda üzerinde çok çalışılan bir mineral haline gelmiştir (Hua vd., 2010; Nesic vd., 2012; Shi vd., 2013).

Bu çalışmada doğal bir polimer olan karragenan ile çapraz bağlı polimer üretiminde yaygın kullanılan akrilamidin ana yapı olarak birlikte oluşturacakları yeni bir polimerik taşıyıcı/soğurucu üretimi, karakterizasyonu ve potansiyel soğurum özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Karragenan içeren akrilamid esaslı yeni bir polimerik adsorban ya da taşıyıcı sistem sulu çözelti ortamında serbest radikal katılma polimerleşmesi ile elde edilebilmiştir. Radikalik polimerleşme tepkimesini başlatmak amacıyla amonyum persülfat (APS) ve tepkimenin hızla ilerlemesini sağlamak amacıyla *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin (TEMED) kullanılmıştır. Sentez aşamasında, yardımcı monomer sodyum metakrilat (SMA) oranı değiştirilerek kopolimer özelliklerine yardımcı monomer etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, sentez aşamasında ortama kil olarak montmorillonit eklenerek kompozit polimerler elde edilmiştir. Sentezlenen hidrojelere ve polimerik kompozitlere 25°C'ta dinamik şişme testleri uygulanarak

şişme karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Spektroskopik karakterizasyon için FT-IR spektroskopisinden, gözenek yapısının aydınlatılması amacıyla da SEM tekniğinden yararlanılmıştır. Hidrojellerin ve polimerik kompozitlerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla katyonik özellikteki boyarmadde safranin T model molekül olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların sonunda soğurumun temel ilkelerini ortaya koymak amacı ile adsorpsiyon kapasitesi, yüzde adsorpsiyon ve dağılma katsayısı gibi bazı soğurum parametreleri hesaplanarak sodyum metakrilat (SMA), karragenan (KG) ve montmorillonitin (MMT) soğurumu nasıl etkiledikleri araştırılmıştır.

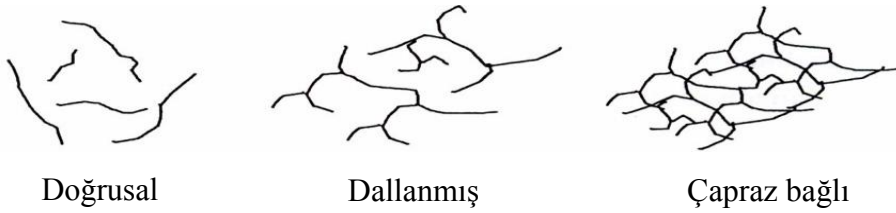
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Polimer, Polimerleşme, Çapraz Bağlanma, Hidrojeller

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerleşme sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler.

Monomerler, polimerleri oluşturmak üzere zincirler şeklinde bir araya gelip, kimyasal olarak bağlanabilirler. Bu yolla lineer, dallanmış, ağ yapılı polimerler oluşabilir. Polimerler, büyük moleküller olarak bir arada genellikle kovalent bağlarla tutulurlar. Tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere “Homopolimer” adı verilirken, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı iki monomer bulunduran polimerler “Kopolimer” olarak adlandırılır (Gnanou ve Fontanille, 2008; Saçak, 2010).

Polimerlerin doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.

Doğrusal polimerler: Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

Dallanmış polimerler: Polimer ana zincirlerine kendi kimyasal yapılarına özdeş dal görüntüsünde başka zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması ile oluşmuş polimerlerdir. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde başka dallarda bulunabilir. Doğrusal polimerler gibi uygun çözücülerde çözünürler.

Çapraz bağlı polimerler:Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan polimerlerdir. Bu tip polimerlerde çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde şişebilirler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır.

Polimer zincirleri belirli bir hareketliliğe sahiptir. Polimer zincirleri arasında oluşan zayıf Van der Waals bağları dışında, eğer polimer zincirinde bir polar grup (PVC'deki klor gibi) bulunursa daha kuvvetli bağların oluşumu söz konusudur ve zincirler birbirinden bağımsız olarak hareket edemez. Polimer zincirlerinin çok uzun ve bükümlü olması zincirlerin birbirine dolaşmış olmasına neden olabilir. Polimer zincirleri adeta birbirine dolaşmış ipliklerden oluşan bir yumağı andırır.

Kopolimerin hazırlanmasında A ve B gibi iki farklı monomer kullanıldığında elde edilecek polimerin ana zincirinde, genel olarak aşağıda verilen üç düzenlenme beklenir :

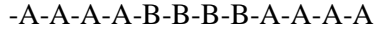
a) Rastgele kopolimer: A ve B gibi iki ayrı tekrar ünitesinin molekülleri rastgele dizilmiştir.



b) Ardışık kopolimer: A ve B tekrar ünitelerinin molekülleri dönüşümlü olarak sıralanmıştır.



c) **Blok kopolimer:** A ve B tekrar ünitelerinin molekülleri blok halinde birbirine bağlı olup, bir zincire öteki monomerin zinciri bağlanmıştır.



2.2. Polimerlerin Sentezi

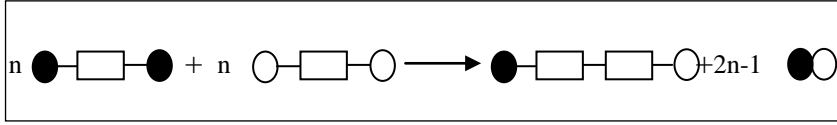
Monomer birimlerinden, polimer moleküllerinin oluşması için gerçekleşen tepkimelere polimerleşme tepkimeleri denir. Sentetik polimerler, Carothers tarafından yapılan sınıflandırmaya göre kondenzasyon polimerleşmesi ve katılma polimerleşmesi olarak iki gruba ayrılırlar.

2.2.1. Kondenzasyon (basamak) 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. Polikondenzasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da anılır. Çünkü bu tür polimerizasyonda, önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomerler dimerlerle birleşir trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerlerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli faktördür. Polikondenzasyon tepkimelerinin başka bir özelliği de tepkimelerin tersinir olmasıdır.

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

2.2.2. Zincir (katılma) Polimerleşmesi

Bu tür polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini oluştururlar. Bu türde, genellikle, doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür, vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur.

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar (katyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede yüksek mol kütesine ulaşmasıdır. Tepkimenin başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek mol kütleli polimerler ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin mol kütesi değişmez.

2.2.2.1. Radikal polimerizasyon

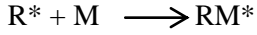
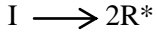
Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerizasyon başlıca 3 basamakta gerçekleşir. Bu basamaklar kısaca aşağıda verilmiştir.

a) Başlama basamağı

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleşerek radikal haline dönüşür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonlaştırıcı radyasyonu ile sağlanabilir. Ancak bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Başlatıcı olarak; inorganik ya da organik başlatıcılar (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, amonyum persülfat, vb.), diazo bileşikler (azobisizobutironitril, trifenil azo benzen, vb.) ve redoks başlatıcıları

(alkil peroksit, aril peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları) kullanılmaktadır.

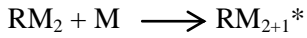
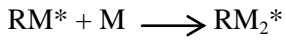
Radikal polimerizasyonda başlama basamağındaki tepkimeler şu şekilde gösterilebilir:



Burada, I ve R*, sırasıyla başlatıcı ve radikali; M ve RM*, sırasıyla monomer ve radiklidir.

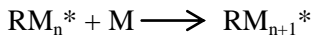
b) Üreme basamağı:

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomere katılır ve polimer zinciri, aşağıda genel terimlerle belirtildiği gibi, hızla büyür.



: : :

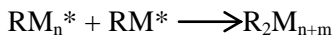
: : :



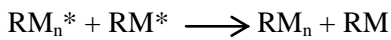
c) Sonlanma basamağı:

Büyüyen polimer zincirlerinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma “birleşmeyle” veya “orantısız” olabilir.

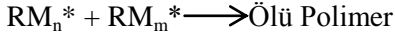
Birleşmeyle sonlanma:



Orantısız sonlanma:



Bu iki sonlanmanın beraberce gözleendiği örneklerde sonlanma tepkimesi:



Bir radikal polimerizasyonunda, her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir. Örneğin polistiren hemen hemen tamamen birleşme ile sonlanırken, poli(metilmetakrilat) %58 orantısız, %42 birleşme ile sonlanır.

2.3. Çapraz Bağlanma

Homo ya da kopolimerik zincirler, doğrusal, dallanmış ve az ya da çok çapraz bağlı durumda bulunabilirler. Çapraz bağ, bulunduğu ana zincire benzer türde ya da kullanılan çapraz bağlayıcı nedeni ile farklı türde olabilir. Doğrusal ve dallanmış polimerler zincir yapılarına bağlı olarak polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Oysa çapraz bağlı polimerlerde zincirler, birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlandıklarından çözücülerde çözünmezler (Gnanou ve Fontanille, 2008).

Çapraz bağlı polimerik maddeler, uygun bir çözücüde bir süre bekletildiğinde şişme özelliği gösterir. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler jel olarak tanımlanır (Gnanou ve Fontanille, 2008).

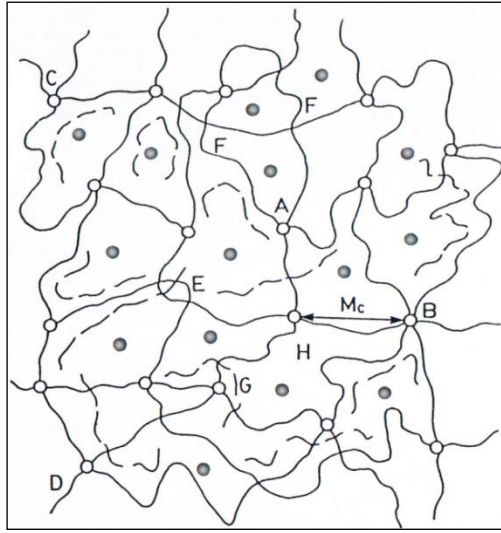
Jel yapıları kimyasal ve fiziksel çapraz bağlı olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal çapraz bağlı jellerde, zincirler arasında kovalent bağlar bulunmaktadır. Kovalent bağlar olmadığında moleküller kolayca kırılabilirler. Bu tip jeller su içinde ya da diğer organik çözücülerde çözünmezler. Fiziksel çapraz bağlı jeller, moleküller arasında ikincil bağ kuvvetleri (Van der Waals kuvvetleri) ile oluşan, yüksek oranda yönlendirilmiş zincir kısımları içeren hidrofilik yapılardır (Hoffman, 2012) Kimyasal çapraz bağlı jellere benzemeyen bu jeller, ikincil bağ kuvvetlerinin yenilmesiyle suda ya da diğer çözücülerde çözünürler ve ısı etkisiyle eriyebilirler. Fiziksel bağlanmaya sebep olan bazı moleküller arası kuvvetler London (dispersiyon) kuvvetleri, kalıcı dipoller, hidrojen bağları ve iyonik etkileşimlerdir. Bu kuvvetler yapıda birikmiş haldedir ve fiziksel bağlarla yapının yönlendirilmesine büyük ölçüde katkıda bulunurlar. Bu sözde bağlar, bu tür jellerde kristalin halde bulunan polimer kısımlarını tutarlar (Devine vd., 2005; Zhang vd., 2011; Carvalho vd., 2013).

Çizelge 2.1. Polimerik jellerin çapraz bağlanma yöntemi ile mekanizması

		Çapraz bağlanma mekanizması	
Polimer jeller	Kimyasal jeller	Polimerleşme sırasında	Kondenzasyon polimerizasyonu Serbest radikal polimerizasyonu Termal polimerizasyon Fotopolimerizasyon Radyasyon polimerizasyonu
		Polimerleşme sonrasında	Kimyasal çapraz bağlanma Fotoçapraz bağlanma Radyasyonla çapraz bağlanma
	Fiziksel jeller	Polimerleşme sonrasında	Hidrojen bağı İyonik bağ Koordinasyon bağ oluşumu Heliks oluşumu Hidrofofik etkileşimler

2.4.Hidrojjeller

Hidrojjeller, su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı, üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir. Hidrojjellerin üç boyutlu yapısı kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir. Hidrofobik etkileşimler, fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimler olduğundan jelin şişme davranışını doğrudan etkilemektedir. Fiziksel etkileşimlerde çapraz bağlı jellerin dış çevre koşullarına fazlaca bağlı oldukları bilinmektedir (Hoffman, 2012). Hidrojjeller yapılarında çok fazla su bulundurmaları, yumuşak ve esnek yapıları gibi taşıdıkları birçok fiziksel özellik açısından canlı dokularla karşılaştırıldıklarında büyük bir benzerlik göstermektedir. Bir hidrojjelin çapraz bağlı yapısı Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Çapraz bağlı hidrojjelin 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; apraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. Mc; İki apraz bağ merkezi arasındaki zincirin moleköl kütlesidir. H; difüzenme için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluktur. •; çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzenen özücü.

Hidrojellerde hidrojen bağları, su moleküllerinin hidrojelin hidrofil grupları ile yaptığı köprülerdir. Hidrojin su absorplama kapasitesinde etkili rol oynar. Bir hidrojelde hidrofil grup sayısı artarsa su absorpsiyonu da artar. Hidrojen bağları sıcaklığın artmasıyla zayıflar ve kırılır. Belli bir noktadan sonra polimer-su etkileşimleri yerini polimer-polimer ve su-su etkileşimlerine bırakır. Bir diğer kuvvet de Van der Waals etkileşimleridir. Bu etkileşim polimer-polimer etkileşimidir ve büzülme yönüdedir, kısa mesafelidir. Dipol-dipol, dipol-uyarılmış dipol ve dispersiyon kuvvetleri adı altında üç başlıkta incelenir. Bu kuvvetler kuru jelde çözücü moleküllerinin polimer zincirleri arasına difüzenmesini zorlaştırır. Şişmiş jelde ise suyun hidrojel dışına atılmasına yani büzülmeye yardımcı olur. Diğer kuvvet de hidrofobik gruplar arası etkileşimdir. Hidrofob gruplar bilindiği gibi su sevmeyen yani suyu iten gruplardır. Polar olmayan bu gruplar sıcaklığın artmasıyla birbirini çeker. Dolayısıyla büzülme yönünde etki yapar. Belirli bir sıcaklıkta bu etkileşimler su-hidrofil gruplar arası etkileşimlerine baskın çıkar ve jel büzülmeye başlar. Bir diğer ve önemli kuvvet ise iyonik etkileşimlerdir. İyonik etkileşimler jellerin faz geçinde en kuvvetli etkiye sahip olanıdır. Bu etkileşimler hidrojel oluşturulan monomerlerin üzerinde bulunan iyonize olabilen fonksiyonel gruplardan kaynaklanır. İyonize durumda zıt veya aynı yüklü iyonların, çekme veya itmesi sonucu, büzülme veya şişmeye katkıda bulunması şeklinde açıklanır. (Akdemir vd., 2005; Shahalom vd., 2006; Kurusic vd., 2006; Zhao vd., 2009; Wang vd., 2013b).

2.4.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller, hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler.

Çapraz bağlanma durumlarına göre;

Fiziksel hidrojeller

Kimyasal hidrojeller

İçerdikleri yan guruplara göre;

Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller

İyonik hidrojeller (anyonik, katyonik, poliamfolitik)

Hazırlanma yöntemlerine göre:

Homopolimer hidrojeller

Kopolimer hidrojeller

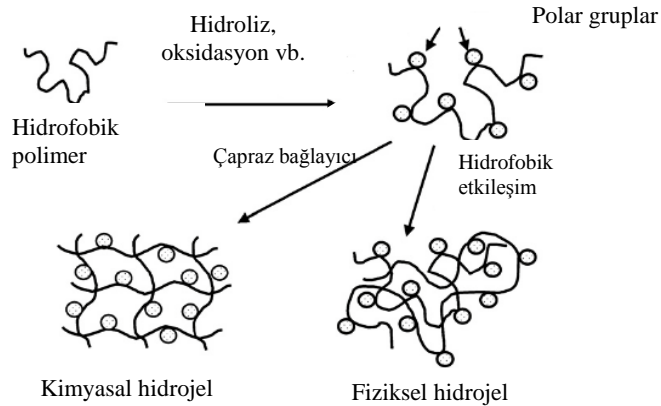
Çoklu polimer hidrojeller

IPN (interpenetrating polymer networks) hidrojeller

2.4.2. Fiziksel ve Kimyasal Hidrojeller

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

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



Şekil 2.4. Fiziksel ve kimyasal hidrojellerin oluşumu (Hoffman, 2012)

2.4.3. İyonik Olmayan Hidrojeller

Yapılarında yüklü gruplar bulundurmeyen homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojellerdir. Çözücünün osmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojellerin şişme ve büzülme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir (Gnanou ve Fontanille, 2008).

2.4.4. İyonik Hidrojeller

Polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojeller, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar. Bu hidrojeller monomer yüklerinin pozitif ya da negatif olmasına göre katyonik ve anyonik hidrojeller olarak adlandırılırlar. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojeller mevcuttur (Gnanou ve Fontanille, 2008). İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıklarını artırır (Asıl, 2006). Bu iyonik ağ yapılar hem asidik hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve jelde sabit yükler oluşur. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda ağ yapı içerisine daha çok çözücü girebilir ve şişme dereceleri artar.

2.4.4.1. Anyonik hidrojeller

Anyonik hidrojeller, genellikle negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerin homopolimerlerinden yada bir anyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşur. Bunlar dış ortam pH'sına bağlı olarak denge şişme davranışlarında ani değişimler gösterirler (Asıl, 2006).

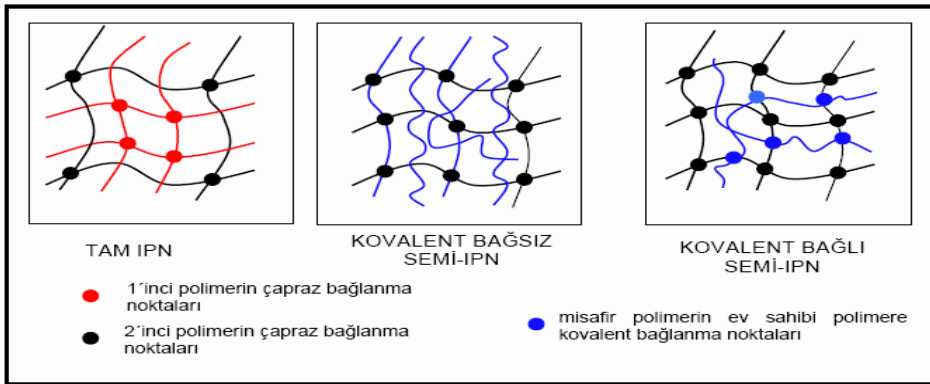
Ortam pH'sı iyonlaşacak grubun pK_a değerinin üzerinde olduğu zaman, polimer üstündeki yüklü grupların sayısı artar ve buna bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri güçlenir. Bu da ağ yapının hidrofilik özelliğini arttırarak yüksek şişme değerlerine ulaşılmasını sağlar (Peppas vd., 2000). Anyonik hidrojellerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomere akrilamid, krotonik asit, itakonik asit örnek olarak verilebilir (Karadağ ve Üzüm, 2012; Karadağ ve Kundakçı, 2012; Kundakçı vd., 2012; Işıklan vd., 2013; Sorour vd., 2013).

2.4.4.2. Katyonik hidrojjeller

Katyonik hidrojjeller, pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşurlar. Katyonik hidrojjellerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomerlerden bazıları aminoetil metakrilat ve türevleri ile 4-vinilpiridindir (Xu vd., 2009; Schillemans vd., 2011; Sahiner vd., 2013; Wu vd., 2013). Bu hidrojjelerde ortam pH'sı iyonlaşacak grubun pK_b değerinin altında olduğu zaman iyonlaşırlar ve zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvveti artar. Bu da ağ yapının artan hidrofilik özelliğine sahip olmasına ve yüksek şişme değerlerine neden olur.

2.4.5. İç İç Girmiş Polimerik Ağ Yapılı Hidrojjeller

Çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesi ile oluşur. Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir ve çapraz bağlanır. IPN'i oluşturan iki polimerik örgünün birbiriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırır, faz oluşumunu engeller. Ayrıca IPN'i oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşumunu sağlayabilir. Yarı-IPN tipi hidrojjelerde polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez. Bu tür polimerlerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı veya kovalent bağısız olarak yer alabilirler (Lopes ve Felisberti, 2003; Mishra vd., 2007; Yue vd., 2008; Hoare ve Kohane, 2008; Li vd., 2009; Zhao vd., 2012; Liu vd., 2012; Bajpai vd., 2013).



Şekil 2.5. IPN tipi hidrojel türleri

2.4.5.1. IPN'lerin sınıflandırılması

IPN'ler sentez yöntemine göre iki alt gruba ayrılmıştır.

- a) Ardışık iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler
 - b) Eş zamanlı iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (SIN)
- İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler yapılarına göre;

- a) Yarı-IPN (semi-IPN)
- b) Tam IPN
- c) Termoplastik IPN
- d) Lateks IPN
- e) 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; Liu vd., 2012; Bajpai vd., 2013).

İç içe geçmiş ağ yapılar, polimerik 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; Peng vd., 2008; Bajpai vd., 2008; Yang vd., 2008; Carvalho vd., 2009; Moraes vd., 2009; Rahman vd., 2010; Kundakcı vd., 2011; Hoffman, 2012).

2.4.5.2. Yarı-IPN Oluşumunda Kullanılan Polimerler

IPN'lerin üretiminde karragenan, 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

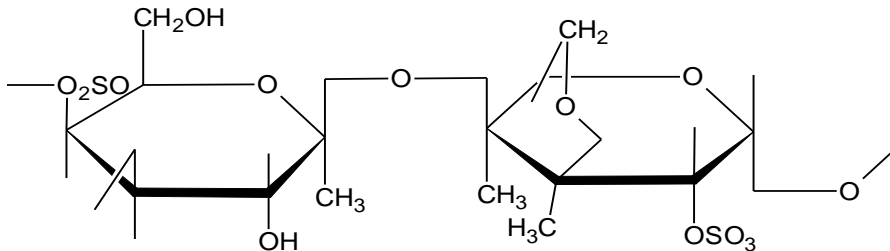
kimyasal özelliklere sahip IPN sistemleri oluşturulabilir (Ekici ve Saraydın, 2007; Eid vd., 2009; Hong vd., 2009; Abdelrazek vd., 2010; Aouada vd., 2011; Koul vd., 2011; Kundakcı vd., 2012; Işıklan vd., 2013; Sorour vd., 2013).

Doğal polimerler, biyoyoumluluk, biyobozunurluk, toksik olmama ve çevresel koşullara kolay uyum sağlama özelliklerinden dolayı IPN oluşumunda oldukça yoğun bir şekilde kullanılan yapılar olmuşlardır. Son yıllarda çoğu araştırmacı, karragenan, jelatin, nişasta, kitin, kitosan, aljinat, karboksimetil selüloz, dextran gibi doğal polimerler üzerinde çalışmalar yapmaya odaklanmışlardır. (Khurma vd., 2006; Klouda ve Mikos, 2008; Farris vd., 2009; Martinez-Ruvalcaba vd., 2009; Kabiri vd., 2011; Mohanan vd., 2011; Hoffman, 2012; Eid vd., 2013; Zhang vd., 2013; Wang vd., 2013c).

Bu çalışmada IPN yapının oluşumu için doğal polimer olarak karragenan seçilmiştir.

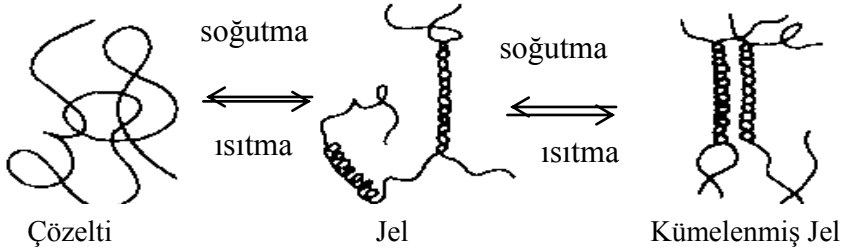
2.4.6. Karragenan

Karragenan kırmızı deniz yosunlarından elde edilen lineer bir polisakarittir. Karragenanın 3 değişik formu bulunmaktadır. Bunlar kappa (κ), iota (ι) ve lambda (λ) karragenandır. Kappa (κ) ve iota (ι) tipi karragenanların, soğuk sudaki çözünürlükleri düşüktür, sıcaklığın artmasıyla çözünürlükleri artar. λ -karragenan tipinin, soğuk sudaki çözünürlüğü yüksektir (Mohanand vd., 2012). Değişik tipteki karragenanlar jel haline getirilebilir. Jellerin akıcılığı ve esnekliği, sıcaklık ile değiştirilebilir. Karragenan çözeltisinin akışkanlığı; polimer derişimine, çözelti sıcaklığına ve karragenanın tipine bağlıdır.



Şekil 2.6. Karragenanın yapısı

Karragenan soğutulduğunda önce jel haline gelir, eğer biraz daha soğutulursa daha yoğun, kümelenmiş jel elde edilir. Bu kümelenmiş jel ısıtılırsa, yavaş yavaş çözünmeye başlar (Şekil 2.7).

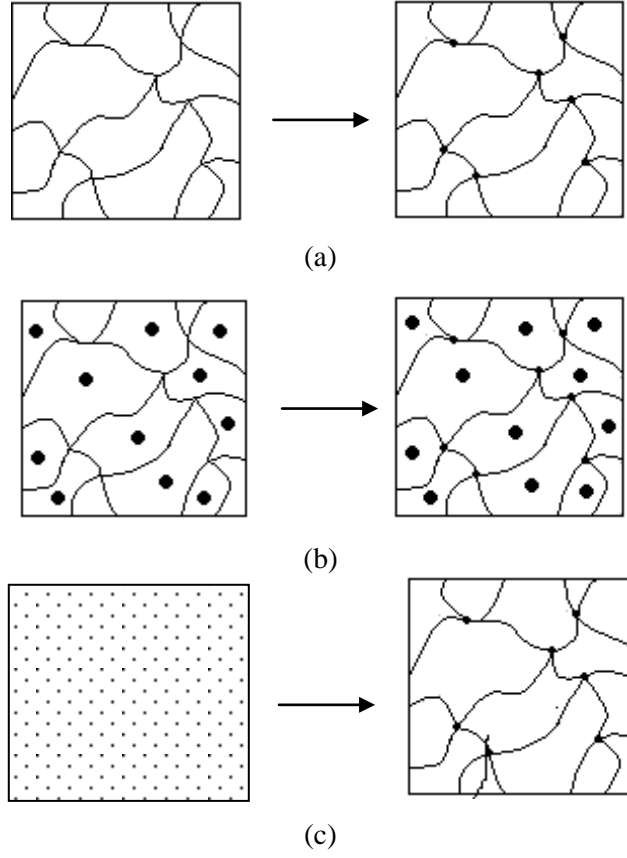


Şekil.2.7. Karragenanın ısı ile çözünme mekanizması (Gökgöz, 2006)

2.5. Hidrojel Sentezi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir (Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Koul vd., 2011; Kundakçı vd., 2012; Hoffman, 2012; Xu vd., 2013).

- 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 2.8 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.)

Çizelge 2.2. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler.

Monomer Adı	Gösterimi	Kimyasal yapısı
2-Hidroksietil metakrilat	HEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Hidroksietoksietil metakrilat	HEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Hidroksidietoksietil metakrilat	HDEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Metoksietil metakrilat	MEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Metoksietoksietil metakrilat	MEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Metoksidietoksietil metakrilat	MDEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Etilen glikol dimetakrilat	EGDMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
N-Vinil prolidon	NVP	$\text{CH}_2=\text{CHNCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
Vinil asetat	VAc	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$
Akrilamid	AAm	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$

2.5.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Sentezi

Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanması, doğrusal veya dallanmış homopolimer ya da kopolimerin az miktarda çapraz bağlayıcı kullanarak doğrudan çapraz bağlanması ile gerçekleştirilir (Asıl, 2006).

Kimyasal çapraz bağlanma en az iki fonksiyonel gruba sahip küçük mol kütleli bir çapraz bağlayıcının kullanımını gerektirir. Çapraz bağlayıcı, sahip olduğu iki veya daha fazla fonksiyonel grupla, iki yüksek mol kütleli zinciri birbirine bağlar (Gnanou ve Fontanille, 2008).

En çok kullanılan çapraz bağlayıcılara gluteraldehit, formaldehit, maleik asit, etilen glikol dimetakrilat, 1,4-bütandiol dimetakrilat, trimetilolpropan triakrilat, poli (etilen glikol)diakrilat polietilenglikol dimetakrilat ve *N,N'*-metilen bisakrilamid örnek olarak verilebilir (Karadağ ve Üzüm, 2012; Kundakcı vd., 2012; Karadağ ve Kundakcı, 2012; Zhao vd., 2013).

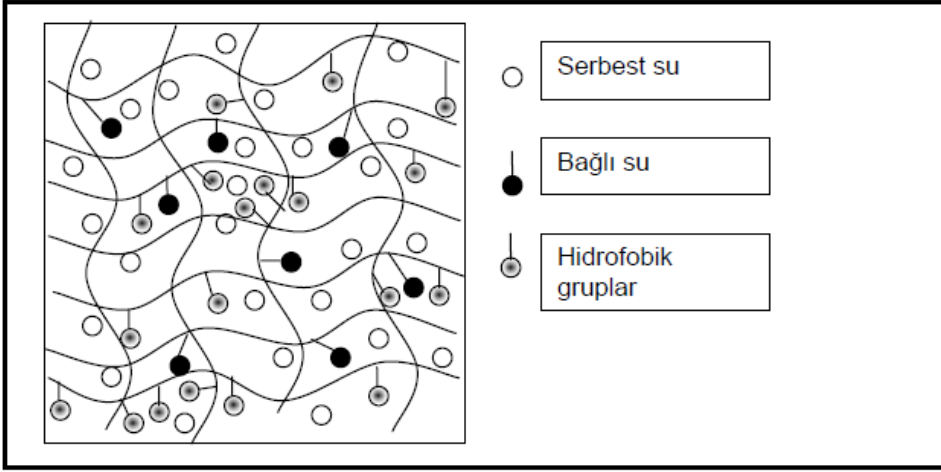
Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanmasında başlatıcı olarak genellikle radikalik başlatıcılar kullanılır. En çok kullanılan radikalik başlatıcılar, amonyum persülfat, potasyum persülfat ile benzoil peroksit gibi peroksitlerdir (Xu vd., 2009; Karadağ vd., 2010; Kundakcı vd., 2011; Orakdögen, 2012; Üzüm ve Karadağ, 2012).

2.5.2. Yüksek Enerjili Işımlar ile Hidrojel Hazırlanması

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma α , β ve γ ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır ve özellikleri itibari ile fotokimyasal polimerleşmeye benzer. Bu yöntemin üstünlükleri, polimerleşmenin katı, sıvı, gaz fazlarından istenilen fazlarda yapılabilmesi ve başka yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan monomerlerin kolayca polimerleştirilmesidir.

2.6. Hidrojellerde Suyun Konumu

Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COOR$, vb. gibi polar ve hidrofilik fonksiyonel grupları içermesi gerekir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Bağlı durumuna geçen su ile çevrilen, hidrofilik gruplardan jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jeldeki hidrofilik grupların fazlalığı şişmeyi daha da artırır. Şişmiş bir hidrojelde Şekil 2.9 de gösterildiği gibi üç tür su bulunmaktadır (Peppas ve Mikos, 1986; Roorda vd., 1986; Ratner, 1987; Hamidi vd., 2008; Ganji vd., 2010; Özkahraman vd., 2011; Şahiner vd., 2012; Hoffman, 2012).



Şekil 2.9. Şişmiş bir hidrojeldeki suyun konumu

- Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- Ara yüzey suyu: Polimerin hidrofobik grubu çevresinde toplanan sudur.
- Serbest ya da kütle suyu: Polimerin gözeneklerini dolduran bu su, normal su gibi davranır ve polimerle etkileşmez.

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

Bir hidrojel yüzeyinde yürüyebilecek karmaşık olaylar hakkında şunlar söylenebilir:

- Suyun konumu ve sistemdeki kimyasal bileşenlerin etkileri gibi çevresel etkilere karşı yanıt veren polimer zincirleri hareketlenir.
- İyonlar, küçük mol kütleli organik bileşikler ve proteinler, jel içindeki çözeltide bir derişim gradienti oluştururlar.
- Serbest su, polimer zincirine, polimer moleküllerine bağlanır ve buz benzeri bir yapı oluşturur. Suyun yapısı sistemdeki polimer zincirleri ya da diğer moleküllerin etkisiyle değişebilir (Özgündüz, 2006).

2.7. Hidrojellerin Şişmesi

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

Şişme, polimer moleküllerinin çok büyük olmasından dolayı bir yönlü karışmadır. Küçük moleküllu bir sıvının polimerdeki çözeltisi olan şişmiş polimer, saf haldeki küçük moleküllu sıvı tabakası ile belli bir süre için birlikte bulunur. Polimer zincirleri yeterli miktarda birbirlerinden uzaklaştıkları zaman, çözücü molekülleri içine yavaş yavaş difüzlenmeye başlarlar. Orada daha derişik bir çözelti tabakası ile daha seyreltik bir çözelti tabakası bir arada bulunur. Biraz daha zaman geçtikten sonra, bu iki tabakanın derişimleri eşit olur ve tek fazlı homojen bir sisteme dönüşür.

Şişme sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırsız şişme kendiliğinden çözeltiye dönüşen şişmedir. Bir polimerin çözünmesinde görülen temel özellik karışan bileşen moleküllerinin büyüklük bakımından binlerce kez farklı olması ve bu nedenle farklı hareketliliğe sahip olmasıdır. Küçük moleküllu sıvının hareketliliği çok yüksek ve makromoleküllerin hareketliliği ise tersine çok azdır. Bu yüzden, büyük moleküller bir çözücü fazına geçmek için fazla zamana sahip değildir. Bir polimer çözünmeden önce çok miktarda sıvıyı absorplar yani şişer (Altay, 2010).

Sınırlı şişme küçük molekülü sıvılar ile polimerlerin etkileşmesidir. Sıvıların polimer tarafından tutulma aşaması sınırlandığı zaman, polimerin kendiliğinden çözünmesi mümkün olamaz yani polimer zincirleri birbirlerinden tam olarak ayrılamazlar..

Eğer polimer kimyasal bağlardan meydana gelen bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısısal bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirinden ayrılamaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmez ama jel oluşturarak şişebilir (Altay, 2010).

2.7.1. Hidrojellerin Şişmesine Etki Eden Faktörler

Hidrojellerin şişme özelliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri çapraz bağlanma oranıdır. Çapraz bağlanma oranı, çapraz bağlayıcının mol sayısının, polimerin tekrarlanan biriminin mol sayısına oranı olarak tanımlanır. Çapraz bağlanma oranının yüksek olması daha çok çapraz bağlayıcının hidrojel yapının içine girmesi demektir. Yüksek çapraz bağlı hidrojellerin yapıları daha sıkidır ve bunlar düşük çapraz bağ oranlarına sahip olanlara nazaran daha az şişerler. Çapraz bağlanma polimer zincirinin hareketini engellemekte ve bunun sonucunda da hidrojin şişme oranı azalmaktadır. (Kundakcı vd., 2012; Üzüm ve Karadağ, 2012; Sun vd., 2012; Deen ve Santha, 2013).

Polimerin kimyasal yapısı hidrojellerin şişme oranını etkileyen bir başka etkidir. Hidrofilik gruplara sahip olan hidrojeller, hidrofobik grup içerenlerle kıyaslandığında daha yüksek derecede şişerler. Hidrofobik gruplar, suyun bulunduğu ortamlarda kendi içlerine kapanarak su moleküllerinin yapıya nüfuz etmesine engel olurlar.

Çevreye duyarlı hidrojellerin şişme özellikleri spesifik uyarılardan etkilenebilir. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller şişme ortamında olabilecek sıcaklık değişimlerinden etkilenirler. Ortamın iyonik şiddet ve pH'ındaki değişiklikler ise iyonik şiddet ve pH ya duyarlı hidrojellerin şişme özelliklerini etkiler. Daha bir çok spesifik uyarı, diğer çevreye duyarlı hidrojellerin şişme davranışlarını etkileyebilir (Peppas vd., 2000; Hennink vd., 2012; Saika vd., 2013).

2.8. Hidrojellerde Karakterizasyon

Çapraz bağı polimerlerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları; ısısız, mekanik ve spektroskopik özelliklerin tanımlanmasına ve şişme özelliklerinin araştırılmasına yönelik yöntemlerdir.

2.8.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (IR) spektroskopisidir. Polimerik malzemelerin saf halde pek çoğunun IR spektrumları alınmış ve literatüre sunulmuştur. Bunlar, bilinmeyen madde analizinde IR atlaslarında var olanlar ile karşılaştırılarak değerlendirme yapılabileceği gibi, ayrıca absorpsiyon bantlarının gözlemlendiği frekanslardan yararlanılarak da polimer yapısı hakkında bazı bilgiler kazanılabilir.

Günümüzde bilgisayar bağlantılı fourier transform infrared spektrofotometreleri ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. Dalga boyu ayırıcısı yerine bir interferometrenin kullanıldığı bu teknikte, tüm dalga boylarında yayılan ışınlar bilgisayar yardımıyla her dalga boyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir (Braun, 1987; Skoog ve Leary, 1992; Çetin, 2013).

2.8.2. SEM Analizi

Üretimleri gerçekleştirilen polimerik yapıların yüzey özelliklerinin incelenmesi, polimerlerin karakterizasyonu açısından oldukça önemlidir. Polimerik örneklerin yüzey özelliklerini ve gözenekliliği hakkında fikir elde edinebilmek amacı ile en sık kullanılan yöntemlerden biri taramalı elektron mikroskopi yöntemidir (Gutierrez vd., 2007; Sahiner ve Jia, 2008; Aouada vd., 2011 Koul vd., 2011; Sun vd., 2011; Leal vd., 2012; Zhao vd., 2013).

2.8.3. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü

Hidrojeller, uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücü yapıya girer ve şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur ve dengeye ulaşılır.

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; Kundakcı vd., 2012; Li vd., 2013).

Şişme (S);

$$S = \frac{W_t - W_0}{W_0} \quad (1)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte W_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, W_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, DSİ;

$$DSİ = \frac{W_d - W_0}{W_d} \quad (2)$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte W_d ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini, W_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_d) şişme değerini, S ; t anındaki şişme değerini ve k_s ; şişme hız sabitini göstermektedir.

Eşitliğin $t=0$ için $S=0$ ve $t=t_d$ için $S=S_{\max}$ sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

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

eşitliği elde edilir. Eşitlikte $A(=1/S_{\max} \cdot 2k_s)$; başlangıç şişme hızının $(1/r)$ tersi, $B(=1/S_{\max})$ ise en büyük şişme değerinin tersidir. (Peniche vd., 1997; Azizian, 2004; Üzüm ve Karadağ, 2012; Kundakcı vd., 2011).

Polimerik ve kopolimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; aşağıdaki eşitlik yardımı ile incelenebilir (Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1996; Ende ve Peppas, 1997; Saraydın vd., 2004; Karadağ vd.,2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011, 2012; Nistor vd., 2013).

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

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

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 $\ln F - \ln t$ grafiğinde elde edilecek doğrunun eğiminden bulunabilmektedir. 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; Ende ve Peppas, 1997; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Kundakcı vd., 2012; Nistor vd., 2013).

- Fick tipi difüzyon: Polimerin relaksasyon hızının çözücünün difüzyon hızından daha büyük olduğu ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı difüzyon türüdür ($n=0,5$).

- Süper durum: Difüzyon hızının polimerin relaksasyon hızından daha büyük olduğu difüzyon türüdür ($n=1$).
- Fick tipi olmayan difüzyon: Polimer matrisinin yavaş relaksasyonunun sonucu olarak açıklanmaktadır ($0,5 < n < 1$).

Şişme kinetiğinin incelenmesinde önemli olan parametrelerden birisi de difüzyon katsayısıdır. Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı D , II. Fick yasasının düzenlenmesi ve kısa zaman aralığında çözülmesi ile elde edilen aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunabilir (Dengre vd., 2000; Ganji vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011; Kundakcı vd., 2012; Nistor vd., 2013).

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

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

Şişme kinetiğinin incelenmesi açısından diğer bir önemli parametre de su soğurum hız sabiti (K_{ss}) dir. Bu parametrelerin hesaplanması için aşağıdaki bağıntı kullanılır.

$$-\ln (1-F) = K_{ss}t + E \quad (7)$$

Bu eşitlikte F ; jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır. E ; şişme kinetiği ile ilgili bir sabit değerdir. K_{ss} 'nin hesaplanması için $-\ln (1- F) - t$ grafikleri oluşturulur. Elde edilen doğruların eğiminden K_{ss} değeri bulunur (Ali vd., 2003; Karadağ vd., 2004, 2005, 2006).

2.9. Kompozit Malzemeler

Aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla, birbirinden biçimleri ve kimyasal bileşimleriyle ayrılmış ve esas olarak birbiri içinde çözünmeyen, iki veya daha fazla sayıdaki mikro veya makro bileşenin karışımı veya birleşimiyle oluşan malzemeler **kompozit malzemeler** olarak adlandırılırlar (Şahin, 2006).

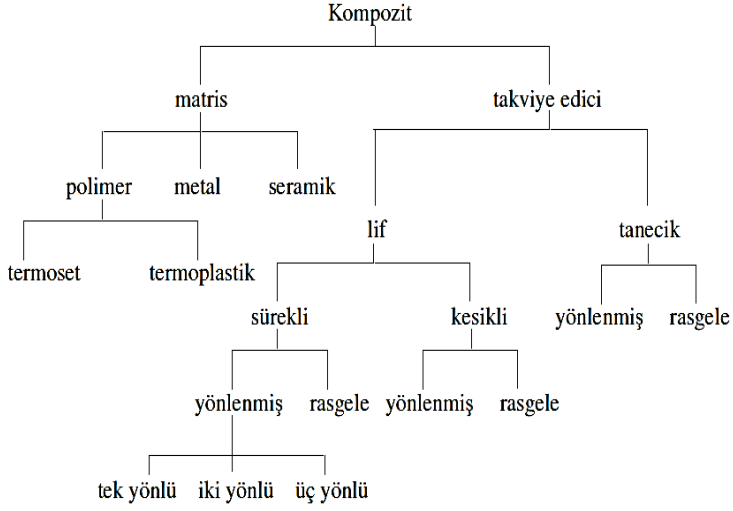
Kompozit malzemelerin hazırlanmasındaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini sadece bir üründe birleştirmektir. Kompozit malzemenin oluşum aşamasında doğa ve insan yapısı örnek olmuştur. İnsan vücudundaki çoğu doku

yüksek eğilme yeteneği gösteren liflerden meydana gelmiştir ve bu lifler zorlanma ve yüklenmelere karşı koyabilmek için bir düzene konmuş ve birbirlerinin üstünde kayarak dokunun dayanıklı olmasını sağlamıştır. Tabiatta doğal olarak (örneğin; ağaç, hayvan boynuzları vb.) da bulunan kompozit malzemelerin yapay şekilde üretilen türlerinin pek çok alanda kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Kompozit yapı elemanlarının kullanımı; havacılık, otomobil, deniz araçları, mimari yapıların çeşitli bileşenleri ile bunlara ilave olarak çeşitli spor araç gereçleri (tenis raketleri) vb. gibi tüketim ürünlerine kadar yaygınlaşmıştır. Üretim maliyetini düşürecek yeni üretim teknolojileri geliştirildikçe de kullanımının daha da artacağı açıktır. En basit kompozit malzeme, *takviye (güçlendirici) edici* ve *matris* adları verilen iki bileşenden oluşur. Takviye edici, kompozitin mekanik dayanıklılığında sorumludur ve dayanıklılığı artırıcı etkisi çoğu kez kompozit içerisindeki hacmi %10'unu geçtiğinde gözlenmeye başlar (Sorenson vd., 2001; Saçak, 2010).

Kompozitin matris bileşeni, takviye maddesini bir arada tutma yanında takviye ediciyi dış etkilerden korur, ayrıca kompozitin şeklini belirler. Bir kompozitin kullanım sıcaklığı matrisin kullanım sıcaklığı ile sınırlıdır. Matris malzeme kompozit boyunca sürekli faz halindedir, takviye edici genellikle kompozitin kesikli fazıdır.

2.9.1. Kompozitlerin Gruplandırılması

Kompozitler farklı yaklaşımlarla kendi içlerinde gruplandırılabilirler. Bunlardan en yaygını, takviye malzemesi ve matris türüne göre yapılandırılır. Kompozitlerde matris malzeme olarak polimerler, metaller veya seramikler kullanılabilir.



Matris türüne göre kompozitler; (Saçak, 2010)

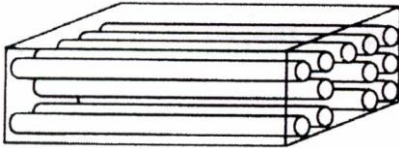
- ❖ Polimerik kompozitler
- ❖ Metalik kompozitler
- ❖ Seramik kompozitler şeklinde üçe ayrılırlar.

Polimerik kompozitler uzay araçlarındaki metal parçaları, daha hafif ve dayanıklı başka maddelerle değiştirmek amacıyla geliştirilmişlerdir. Kompozitlerin, kullanım yerleri, fiyatı, işlenebilirlikleri ve spesifik dayanıklılıkları metallerden üstün oldukları noktalardır (Botelho vd., 2006; Şahin, 2006; Saçak, 2010).

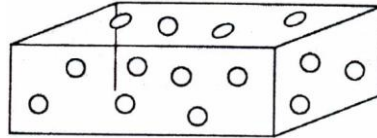
Takviye edici açısından kompozitlerin gruplandırılması ise, takviye edicinin geometrik şekline bakılarak yapılır. Bu yaklaşımla kompozitler;

- ❖ Tanecik takviyeli kompozitler
- ❖ Lif takviyeli kompozitler

şeklinde iki gruba ayrılırlar.



(a)



(b)

Şekil 2.10. Lif (a) ve tanecik takviyeli (b) kompozit iç yapısı.

Tanecik takviyeli kompozitler: Tanecikli takviye malzemesi ve polimerden hazırlanmış kompozite, tanecik takviyeli polimerik kompozit adı verilir. Karbonatlar, kil, mika, silikatlar, mikroküreler, tarımsal atıklar, metal tozları veya parçaları, pudra kullanılan tanecikli malzemeler arasındadır. Tanecikli takviye ediciler ucuzdurlar, kompozitlerinin yapımı kolaydır ve karmaşık geometrili ürünlerde sorun yaratmazlar.

Lif takviyeli kompozitler: Lifler, makroskobik açıdan homojen, boyu kesitinin en az 100 katı olan esnek malzemeler şeklinde yapılıdır. Değişik cam lifleri, karbon lifi, aramit lifi gibi değişik kökenli lifler kompozitlerde takviye amacı ile kullanılır. Bu tür polimer ve liften hazırlanmış kompozite, lif takviyeli polimerik kompozit adı verilir.

2.9.2. Polimer Kompozitler

Kompozitlerde polimerler, metaller ve seramikler matris olarak kullanılan malzemelerdir. Bu malzemeler içerisinde polimerlerin özel bir yeri vardır ve kompozitlerin çoğu polimer matristen hazırlanır.

Polimerler yapıları gereği çelik ve diğer malzemelerden farklıdırlar ve onların avantajlı yanlarını ön plana çıkararak kullanım alanları giderek genişlemektedir. Polimer ve polimerik kompozitlerin başlıca hedefleri en az çelik kadar sağlam, olabildiğince hafif, yüksek kullanım sıcaklıklarına dayanıklı ve ekonomik malzeme üretimidir. Çeşitli mühendislik uygulamalarında metallerin yerine kullanılan polimerik kompozitler sadece hafiflik, mekanik dayanım gibi özellikler değil, insan dokuları ile uyum sağlayan ve sertlik derecesi ayarlanabilen yapay doku ve organlar gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır (Şahin, 2006).

2.9.3. Polimer Kompozitlerin Kullanım Alanları

Polimer kompozitler; korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay, hafif, karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek malzemelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar (Kaşgöz vd., 2008; Güçlü vd., 2010; Zang vd., 2010; Bao vd., 2011; Wang vd., 2011; Takeno vd., 2012; Guo vd., 2013).

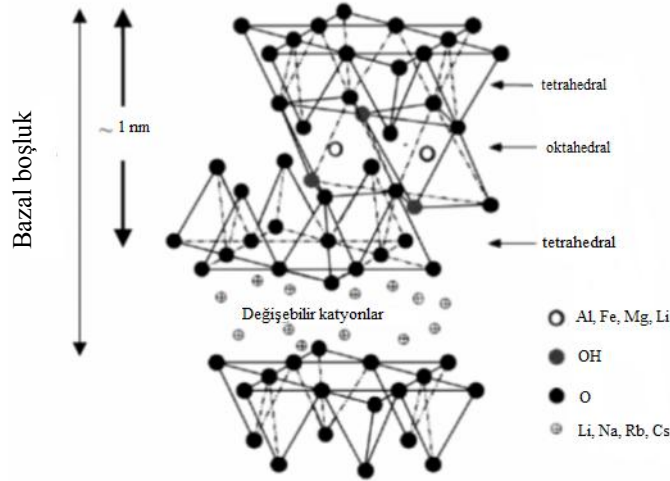
Polimer kompozitler bugün yaygın olarak uçak, roket, füze gövdeleri, yüksek kalitede spor malzemeleri, yapay kemik gibi maliyetin yüksekliğinin pek önemli olmadığı alanlarda kullanıldığı gibi lastik, otomotiv sanayi, beyaz eşya, basınç dayanımlı boru ve deniz araç gövdeleri gibi geniş bir spektrumda işlev görmektedir. (Prieto vd., 2000; Brandl vd., 2004; Lam vd., 2005; Ulusoy ve Şimşek, 2005; Say vd., 2006; Wang vd., 2011; Guo vd., 2013).

Genellikle toz halinde kil ve silikajel vb. soğurucuların uygulamalardaki teknik zorluklar ve kullanımlarındaki teknik güçlükleri gidermek için bunların bir desteğe bağlanarak kullanılması uygulamalardaki kolaylığı artırmaktadır. Bu anlamda bazı polimerlerin, kil veya silikajel ile birlikte bir kompoziti hazırlanarak kullanım açısından uygun ve yüksek soğurum yeteneği kazandırılmış polimer kompozitler elde edilebilir. Farklı maddeleri soğurmak için yüksek yeteneğe sahip çeşitli kil mineralleri ile hidrojellerin esneklik ve geçirgenlikleri birleştirilerek oluşturulan polimer kompozit sistemler ile yapılan oldukça fazla sayıda çalışma mevcuttur. Montmorillonit, bentonit, sepiyolit, kaolin, illit gibi kil mineralleri, poliakrilamid, poli(akrilik asit), polistiren, poli(N-izopropilakrilamid), polianilin gibi polimerler bu çalışmalarda oldukça sık kullanılmışlardır (Orata ve David, 2000; Xia vd., 2003; Araújo vd., 2004; Kaya ve Durukan, 2004; Ulusoy ve Şimşek, 2005; Kundakcı vd., 2009; Liu vd., 2012; Nesic vd., 2012; Shi vd., 2013).

2.9.4. Montmorillonit

MMT'in genel formülü, $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Montmorillonitin kimyasal yapısını alüminyum hidrosilikatlar oluşturmaktadır. MMT kil mineralinde, bir yapısal ünite üç tabakadan meydana gelir. Ortada alüminyum iyonlarının yer aldığı oktahedral tabaka, her iki uçta, silisyum dioksidin oluşturduğu tetrahedral tabakalar tarafından sandviçlenmiştir (Şekil 2.11). Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın, kil minerallerinin üst üste gelmesiyle oluşan birim tabakalar birbirlerine zayıf bağlarla bağlanmıştır (Ekici vd., 2006; Kokabi vd., 2007; Wang vd., 2007; Kaşgöz vd., 2008; Baykara vd., 2010; Güçlü vd., 2010; Zang vd., 2010; Kaplan vd., 2011; Reinholdt vd., 2013).

MMT, negatif yüklü silikat tabakaları arasında değiştirilebilir katyonik türleri içeren tabakalı bir yapıya sahiptir. MMT'in negatif yükü, tabakalardaki Si atomunun Al atomuyla ya da Al atomunun Mg atomuyla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu negatif yük tabakalar arası bölgede bulunan katyonik türlerle (Ca^{+2} , Na^+ gibi) dengelenmektedir.



Şekil 2.11. Montmorillonitin kristal yapısı (Erol, 2008)

2.10. Hidrojellerin Kullanım Alanları

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

Hidrojeller biyomühendislikte, biyomedikal uygulamalarda, ilaçlarda, veterinerlikte, gıda endüstrisinde, tarımda, fotoğraf teknolojisinde ve diğer birçok alanda kullanılırlar. İlaçların kontrollü salım sistemlerinde, lenslerin üretiminde ve yapay organlarda, çevresel uygulamalarda bazı maddelerin ortamdan uzaklaştırılması için absorban olarak, biyomühendislikte immobilize enzim kinetiğinde ve ayrıca tarımda su, pestisit, gübre taşıyıcısı olarak kullanılırlar. Hidrojeller yüksek oranda su tutucu olmaları sayesinde çocuk bezi gibi temizlik ürünlerinin yapımında, gübrelerin ve tarım ilaçlarının denetimli salımlarında,

endüstride yağ ve petrol içerikli sulu atıklardan saflaştırma ve suyun uzaklaştırılması işlemlerinde ve hastane atıklarından suda çözülebilen ya da hidrojele uyumlu olarak soğurulabileceği bazı fizyolojik (kan ve üre vb.) sıvıların ayrılmasında da kullanılırlar (Ganji vd., 2010; Patrickios, 2010; Swan vd., 2011; Qiu vd., 2012; Hofmann, 2012; Wang vd., 2013a).

Hidrojellerin biyomalzeme olarak kullanımlarındaki avantajları aşağıdaki gibi verilebilir (Özgündüz, 2006):

- Hidrojeller suda çözünen maddeler için geçirgen olduklarından atık monomerler, başlatıcılar, katalizörler, stabilizatörler ve diğer safsızlıklar yapıdan kolaylıkla ayrılabilir.
- Hidrojeller, vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olduklarından besin, oksijen gibi yararlı maddelerin geçişine engel oluşturmazlar.
- Hidrojeller yumuşaktır. Hidrojel implant etrafında oluşan doku, kapsül (tabaka) ince ve dayanıklıdır, kalınlaşma eğilimi yoktur.
- Hidrojellerin çevredeki dokularla sürtünmesi azdır. Bu, özellikle fazla miktarda su içeren hidrojeller için geçerlidir.
- Hidrojeller, mukoza zarı ve dokulara düşük yapışma gösterirler.
- Kuru hidrojeller, bazı yollarla, belli miktarda su absorplayabilirler. Bu özellik, aşırı miktardaki vücut sıvılarının atılmasında kullanılmaktadır.
- Hidrojeller şişerek sadece hacimlerini artırmazlar, ayrıca absorpladıkları su, plastikleştirici gibi davrandığından daha yumuşak olurlar. Bu özellikten, hidrojellerin proses edilmesi sürecinde veya implant yerleştirilmesinde yararlanılabilir.
- Şişmiş hidrojellerdeki suyun bir kısmı, polimer yapıda belli büyüklükteki moleküller (özellikle ilaçlar) için difüzyon yolları sağlar. Aynı zamanda polimerik yapı, sahip olduğu örgü nedeniyle büyük moleküller, hücreler ve bakteriler için bariyer gibi davranmaktadır.

2.10.1. Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı

Çoğu yapay ve doğal polimerin bazı monomerlerle uygun koşullarda kopolimerleşme tepkimesi ile suda çözünmeyen çapraz bağlı ürünler elde edilerek ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir. Çapraz bağlı poli(N-vinil prolidon) bazı anyonik boyarmaddeler, bazı herbisitler ile tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boyaların tutulmasında, sentetik inorganik silikajel

olan Trisyl ise katyonik boyarmaddelerin tutulmasında kullanılmıştır (Shukla vd., 2011; Singh vd., 2012; Marandi vd., 2013; Chen vd., 2013; Wang vd., 2013b).

Ağ yapılı, çapraz bağlı polimerik sistemler olan hidrojenlerin çok iyi su tutucu olmalarının yanı sıra bazı uygulamalarda adsorplayıcı olarak kullanıldığı da bilinmektedir. Süper su tutucu olan akrilamid esaslı hidrojenlerin bazı ağır metal iyonlarını ve bazı boyarmaddeleri, bu maddelerin sulu çözeltilerinden soğurumu araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Karadağ vd., 2007; Üzüm vd., 2007; Kundakçı vd., 2008, 2009, 2012; Özkahraman vd., 2011; Singh vd., 2012; Marandi vd., 2013; Chen vd., 2013).

2.11. 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. Kirli suların mutlaka temizlenmesi gerekir. Başlıca su kirleticiler; organik kirleticiler, mikroorganizmalar, endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar), radyoaktif kirleticiler ve diğerleridir (Rıfı vd., 1995; Kioussis vd., 2000; Manju vd., 2002; El-Hag Ali vd., 2003; Hull vd., 2004; Kara vd., 2004, Crini, 2006; Üzüm vd., 2007; Kundakçı vd., 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Üzüm ve Karadağ, 2010; Wojnarovits vd., 2010; Deng vd., 2013).

2.11.1. 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 fermentasyon)
- iii.* kimyasal arıtma (çöktürme, nötralleştirme, yüzeye soğurma, vb)

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

Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;

- yükseltgenme – indirgenme ve nötralleştirme
- ktrme
- adsorpsiyon (yzeyeye soğurma)
- Özütleme
- yüzdürme
- iyon değişimi

nemli bir arıtma yöntemi olan yzeyeye soğurma, özellikle boyarmadde ve ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılarak kirli suların temizlenmesinde kullanılır. Bu yöntemde, yzeyeye 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; Wang vd., 2010; Humelnicu vd., 2011; Kundakcı vd., 2012; Zhou vd., 2013).

2.12. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, yıllardır bir fizikokimyasal proses olarak kullanılmasına rağmen, son kırk yıldır geliştirilip önemli bir endüstriyel ayırma tekniği haline gelmiştir. Adsorpsiyonda moleküller biri katı, diğeri sıvı ya da gaz olmak üzere iki ayrı fazda dağılırlar. Adsorpsiyondan farklı olarak, çözünmüş moleküller gaz fazının yoğun olduğu bölgeden sıvı fazının yoğun olduğu bölgeye difüzlenirler. Adsorpsiyonda moleküller akışkanın yoğun olduğu fazdan ayrı bir adsorplanmış faz oluşturmak üzere katı adsorbanın yüzeyine difüzlenirler. Aynı şekilde adsorpsiyon sıvı fazdaki eser miktardaki bileşenlerin uzaklaşmasında ve yeniden kazanılmasında ve zararlı maddelerin bir endüstriyel atıktan kolayca uzaklaştırılmasında kullanılırlar. Adsorpsiyona alternatif olabilecek dikkate değer bazı uygulamalar; destilasyon, absorpsiyon ve sıvı ekstraksiyonudur. Her proses bileşenlerin farklı özelliklerinden yararlanarak ayırma işlemini gerçekleştirir. Bu zellik destilasyonda buharlaşabilirlik, absorpsiyonda çözünürlük, ekstraksiyonda dağılım katsayısı ve adsorpsiyonda ise bileşenlerden birinin diğerlerine göre daha hızlı adsorplanabilirliğidir.

2.12.1. Adsorpsiyon Türleri

İki tip adsorpsiyon vardır: Bunlar fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Az seçimseldir, katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşüktür. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır.

Kimyasal adsorpsiyon, kemisorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorban yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir tepkimeden ileri gelir ve kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Dönmez, 2006)

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı düşüktür.	Adsorpsiyon ısısı yüksektir.
Özgül değildir.	Özgüldür.
Tek tabakalı veya çok tabakalıdır.	Sadece tek tabakalıdır.
Sadece düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.	Geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir.
Hızlı, aktif değil ve tersinirdir.	Aktiftir, yavaş ve tersinmez olabilir.
Elektron transferi yoktur.	Bağ oluşumuna neden olan elektron transferi gerçekleşir.

Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalmalıdır. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklık olan adsorpsiyondan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kemisorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyondur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir.

2.12.2. 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 izotermilerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir. Çözeltiden ya da sıvı karışımlardan istenmeyen bir türün ortamdaki uzaklaştırılmasına dönük çalışmalar yaygın bir biçimde devam etmektedir. Çevre kirliliğinin azaltılmasına dönük bu işlemlerde polimerler ve türevleri de yoğun olarak kullanılmaktadır (Manju vd., 2002; Kilislioğlu, 2003; 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; Singh vd., 2012; Marandi vd., 2013; Chen vd., 2013).

Çözelti adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles sınıflandırılması kullanılmaktadır. Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzer organik moleküllerin yoğun bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir (Üzüm ve Karadağ, 2011, 2012; Karadağ ve Kundakcı, 2012; Marandi vd., 2013; Wang vd., 2013b).

2.12.3. 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., 2003b; Li vd., 2009; Humelnicu vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011, 2012; Karadağ ve Kundakcı, 2012; Marandi vd., 2013; Wang vd., 2013b).

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

Burada q, 1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarıdır. Eşitlikte, C; çözeltinin başlangıç derişimi, C_s; çözeltinin denge derişimi, v; çözelti hacmi ve m; hidrojinin kütesidir. Bu şekilde hesaplanan q değerlerinin çözeltinin son derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izoterm, çapraz bağı polimer ve çözeltideki çözünen madde arasında gerçekleşen adsorpsiyon hakkında bilgi verir.

Çözelti ile dengedeki çapraz bağı polimer ve çözücü arasında gerçekleşen adsorpsiyon için hesaplanabilecek bir diğere parametre çapraz bağı polimerin adsorpsiyon yüzdesidir. %Ads aşağıdaki gibi hesaplanır:

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

Eşitlikte C_b; hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimini 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., 2009b; Humelnicu vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011; Karadağ ve Kundakcı, 2012; Karadağ ve Üzüm, 2012; Marandi vd., 2013; Wang vd., 2013b).

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

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

2.12.4. Boyarmadde Uzaklaştırılması

Boyarmaddeler uygulandığı malzemeye kalıcı biçimde rengini veren yoğun renkli ve karmaşık yapıları 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. Yüzeğe soğurma tekniği ile boyarmadde uzaklaştırılması yönteminde akrilamid esaslı çapraz bağı polimerlerin kullanıldığı çok sayıda çalışma vardır (Üzüm ve Karadağ, 2006; Karadağ vd., 2007; Kundakçı vd., 2008; Ozay vd., 2009; Li vd., 2009; Wu vd., 2010; Humelnicu vd., 2011; Karadağ vd., 2009, 2010; Kundakçı vd., 2009; Üzüm ve Karadağ, 2011; Zhou vd., 2013).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

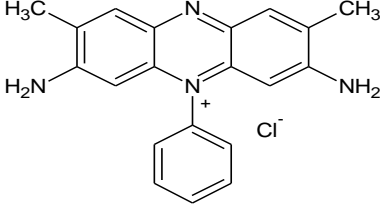
Bu çalışmada, çapraz bağlı kopolimerlerin üretiminde monomer olarak akrilamid (AAm) (Merck, Schuchardt, Almanya), yardımcı monomer olarak sodyum metakrilat (SMA) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) ($M_n=700$) (Aldrich, Steinhelm, Almanya), yarı-IPN oluşturmak üzere doğal bir polimer olan karragenan (KG) (Fluka, Steinhelm, Almanya) ve kil olarak montmorillonit (MMT) (Fluka, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Merck, Darmstadt, Almanya) ve hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin (TEMED) (Merck, Schuchardt, Almanya) kullanılarak çapraz bağlı kopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu kimyasalların formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrojel üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları

	Madde	Formül	Kısa gösterim
Monomer	Akrilamid (propen amid)	$H_2C=CHCONH_2$	AAm
Yardımcı monomer	Sodyum metakrilat	$CH_2=C(CH_3)COONa$	SMA
Doğal polimer	Karragenan	$C_{14}H_{22}S_2O_{14}$	KG
Kil	Montmorillonit	$(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2.nH_2O$	MMT
Çapraz bağlayıcı	Poli(etilen glikol) diakrilat	$CH_2=CHCO[OCH_2CH_2]_nOCOCH=CH_2$	PEGDA
Başlatıcı	Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	APS
Hızlandırıcı	<i>N,N,N',N'</i> - Tetrametiletilendi amin	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	TEMED

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan katyonik boyar madde safranin T (ST), Riedel-de Haen, (Darmstadt, Almanya) firmasından sağlanmıştır. Çizelge 3.2’de katyonik bir boyarmadde olan ST’nin bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan ST’nin bazı özellikleri (Karadağ vd., 2010)

İsim	Kimyasal Formü	Mol Kütlesi (g mol ⁻¹)	λ_{mak} (nm)	Renk İndeks No
Safranin T (ST) (Basic red 2)		350,85	530	50240

3.2. Polimerik Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada, sodyum metakrilat yardımcı monomeri kullanılarak akrilamid esaslı hidrojel ve polimerik kompozitler çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesiyle çapraz bağlayıcı varlığında sentezlenmiştir. Çapraz bağlı yapıların sentezlenmesinde çapraz bağlayıcı olarak PEGDA kullanılmıştır. Hidrojellerin üretimleri için kullanılan yöntem aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.2.1. Hidrojellerin Üretimi

AAM/SMA esaslı hidrojel ve polimerik kompozit yapılarının oluşumu için montmorillonit minerali kullanılmıştır. Polimerik yapıların üretiminde %2,0’lik karragenan çözeltisi ve %2,0’lik montmorillonit-su karışımı kullanılmıştır.

AAM/SMA üretimi: Akrilamid esaslı hidrojelilerin sentezlenmeleri sırasında sabit değerdeki AAm monomerine eklenen yardımcı SMA miktarlarını değiştirip çapraz bağlayıcı ve polimer kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tekniği uygulanmıştır. Hidrojel sentezi için, 1 g (14,07 mmol) AAm monomeri 1,0 mL suda çözülerek sulu AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilere ayrı ayrı ilk olarak 0 mg daha sonra 20 mg (0,18 mmol), 40 mg (0,37 mmol), 60 mg (0,55 mmol), 80 mg (0,74 mmol) şeklinde değişen oranlarda SMA eklenerek monomer karışımı elde edilmiştir. Bu karışıma, sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1,0'lik çapraz bağlayıcı PEGDA, 5g/100mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1,0'lik TEMED eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara dökülerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda 10 gün bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

AAM/SMA/KG üretimi: 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomerinin, %2,0'lik 0,5 mL karragenan çözeltisi ve 0,5 mL saf sudan oluşan 1,0 mL çözeltisine 0 mg, 20 mg (0,18 mmol), 40 mg (0,37 mmol), 60 mg (0,55 mmol), 80 mg (0,74 mmol) SMA eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1'lik PEGDA, 5 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1'lik TEMED eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara dökülerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda 10 gün bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

Farklı miktarlarda karragenan içeren AAM/SMA/KG üretimi: 1 g (14,07 mmol) AAm monomeri, değişen KG miktarlarıyla hazırlanan 1,0 mL su-KG çözeltisinde çözülerek AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilere KG miktarı değişiminin hidrojinin özelliklerini nasıl etkilediğini araştırmak için 60 mg SMA miktarı sabit tutularak %0,5; %1,0; %1,5; %2,0 şeklinde değişen oranlarda KG eklenerek polimer karışımı elde edilmiştir. Hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1'lik PEGDA, 5 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1'lik TEMED eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara dökülerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan

polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda 10 gün bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

AAM/SMA/MMT üretimi: 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomerinin, %2,0'lik 0,5 mL montmorillonit karışımı ve 0,5 mL saf sudan oluşan 1,0 mL çözeltisine 0 mg, 20 mg (0,18 mmol), 40 mg (0,37 mmol), 60 mg (0,55 mmol), 80 mg (0,74 mmol), SMA eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1'lik PEGDA, 5 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1'lik TEMED eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara dökülerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda 10 gün bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

Farklı miktarlarda montmorillonit içeren AAm/SMA/MMT üretimi: 1 g (14,07 mmol) AAm monomeri, değişen MMT miktarlarıyla hazırlanan 1,0 mL su-MMT süspansiyonunda çözülerek AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye MMT miktarı değişiminin hidrojelini özelliklerini nasıl etkilediğini araştırmak için 60 mg SMA miktarı sabit tutularak %0,5; %1,0; %1,5; %2,0 şeklinde değişen oranlarda MMT eklenerek polimer karışımı elde edilmiştir. Hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1'lik PEGDA, 5 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1'lik TEMED eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara dökülerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda 10 gün bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

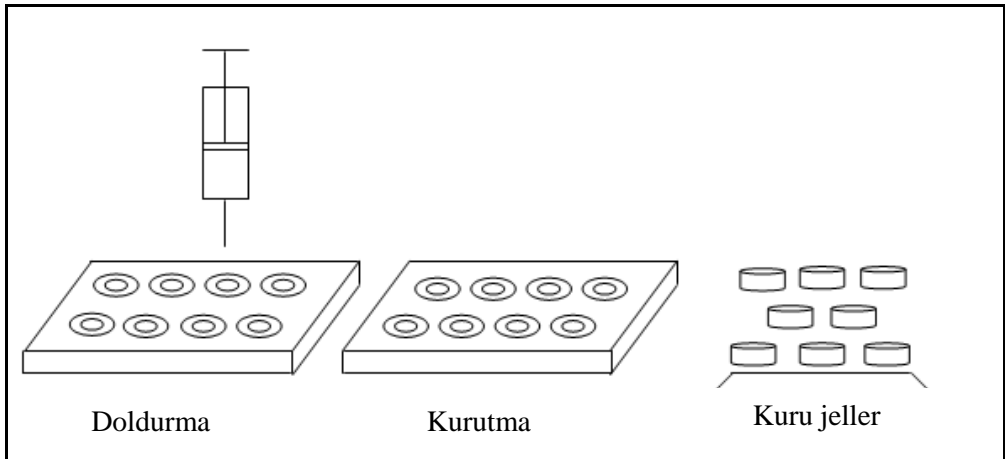
AAM/SMA/KG/MMT üretimi: 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomerinin, %2,0'lik 0,5 mL karragenan çözeltisi ve %2,0'lik 0,5 mL montmorillonit karışımından oluşan 1,0 mL çözeltisine 0 mg, 20 mg (0,0485 mmol), 40 mg (0,0970 mmol), 60 mg (0,145 mmol), 80 mg (0,194 mmol), SMA eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1'lik PEGDA, 5 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1'lik TEMED eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara dökülerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha

sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda 10 gün bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT polimerik örneklerinin hazırlanmasında Çizelge 3.3’de verilen değerlere uyulmuştur.

Çizelge 3.3. Polimerik örneklerin hazırlanmasında kullanılan SMA, KG ve MMT içeriklerinin bileşimlerine göre değişimleri

Hidrojelın kısa adı	SMA (mg)	Saf su miktarı (mL)	%2’lik sulu KG çözeltisi (mL)	%2’lik sulu MMT süspansiyonu (mL)
AAm/SMA	0-80	1,00	-	-
AAm/SMA/KG	0-80	0,50	0,50	-
AAm/SMA/MMT	0-80	0,50	-	0,50
AAm/SMA/KG/MMT	0-80	-	0,50	0,50
AAm/SMA/KG (KG değişimi)	60	0,75- 0,50- 0,25-0,00	0,25-0,50- 0,75-1,00	-
AAm/SMA/MMT (MMT değişimi)	60	0,75-0,50- 0,25-0	-	0,25-0,50- 0,75- 1,00



Şekil 3.1. Polimerik örneklerin hazırlanma aşaması

3.3. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu

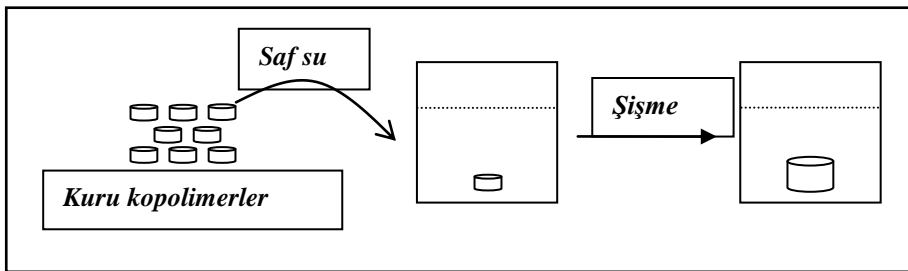
Üretilen AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT ve AAm/SMA/KG/MMT hidrojjellerinin karakterizasyonu için aşağıda belirtilen yöntemler uygulanmıştır.

3.3.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Hidrojjellerin spektroskopik karakterizasyonlarının yapılabilmesi için çapraz bağlı kopolimerlerin KBr kullanılarak hazırlanmış tabletlerinin 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.

3.3.2. 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. Polimerik örneğin 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.



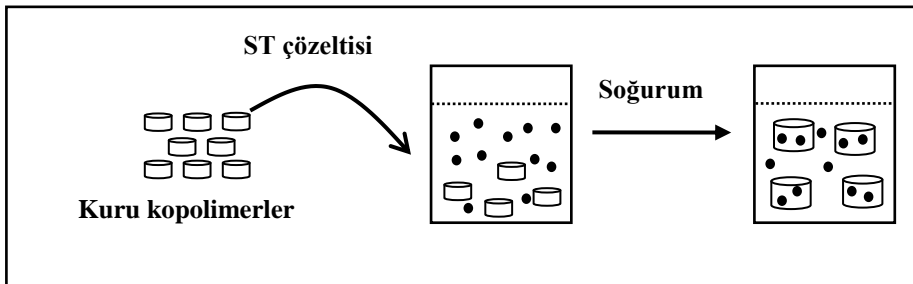
Şekil 3.2. Çapraz bağlı hidrojjellerin şişme çalışması

3.3.3. SEM Analizi

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

3.3.4. Boyarmadde Soğurumu

Kuru haldeki çapraz bağlı polimerik örnekler boyarmadde çözeltilerinde bir süre bekletildiklerinde çözeltilere uygun renklenmeler göstermişlerdir. Yapılan bu ön denemelerle hidrojellerin ST'yi soğurabileceği görülmüş ve yüzeye soğurum çalışmalarında kullanılmıştır. Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için $1,0 \times 10^{-5} - 15,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen derişimlerde sulu ST çözeltileri ile 60 mg SMA içeren çapraz bağlı kopolimerler dengeye gelene kadar 25°C 'da etkileştirilmişlerdir. Ayrıca SMA içeriğinin soğuruma etkisini araştırabilmek için $5,0 \times 10^{-5}$ M sabit derişimde ST çözeltileri ile 0-80 mg SMA içeren çapraz bağlı kopolimerlerin etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojeller dekantasyonla çözeltiden ayrılmış ve çözeltilerin absorbanları SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak 530 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Ölçümler sırasında referans olarak saf su kullanılmıştır. Daha önce hazırlanan ve EK 1'de sunulan çalışma eğrisi yardımıyla ölçülen absorban değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. Çapraz bağlı hidrojellerin boyar madde soğurumu

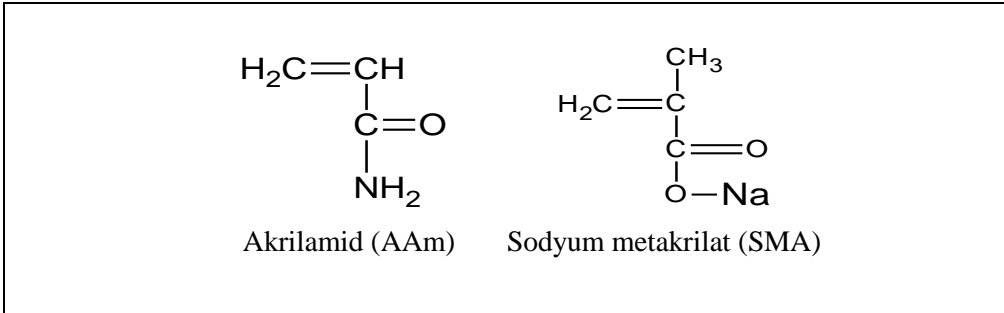
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması

Bu çalışmada akrilamid (AAm) monomeri ve sodyum metakrilat (SMA) kullanılarak hidrojel sentezlenmiştir. Hidrojellerin elde edilmesi için doğal bir polimer olan karragenan (KG) kullanılmıştır. Ayrıca polimer kompozit yapıların elde edilmesi için montmorillonit minerali kullanılmıştır. Monomerler poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) gibi bir çapraz bağlayıcısı kullanılarak radikal katılma tepkimesi ile polimerleştirilmiştir. Spektroskopik karakterizasyon ve şişme karakterizasyonu yöntemleri kullanılarak çapraz bağlı kopolimerlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polimerik örneklerin yüzey özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacı ile SEM mikrografları alınmıştır. Üretilen çapraz bağlı kopolimerlerin, çevre kirliliğinin önemli bir sorunu olan boyarmadde kirliliğinin giderilmesinde adsorban olarak kullanımı için yüzeye soğurum çalışmaları yapılmıştır.

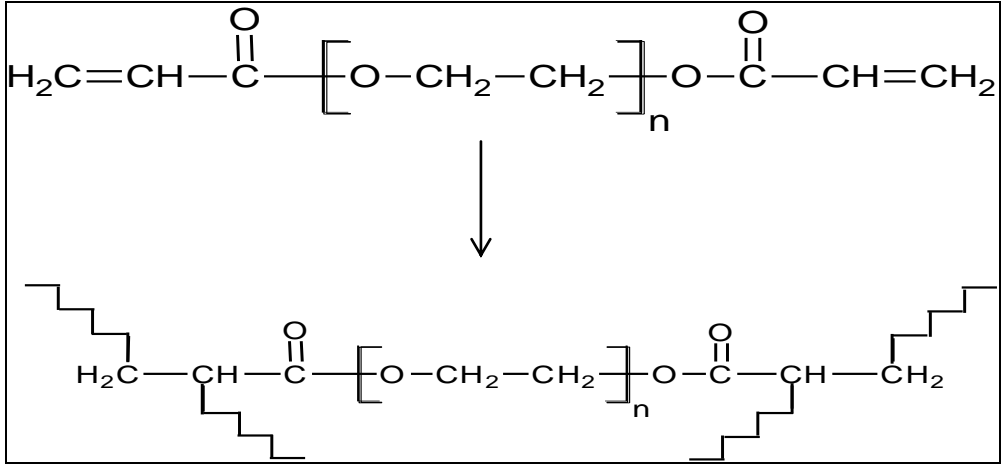
KG ile MMT içeren ve KG ile MMT içermeyen hidrojel, kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılarak çözelti ortamında serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile üretilmişlerdir. AAm monomerinin su, KG ve MMT çözeltisine, farklı özelliklerde polimerik örnekler elde edebilmek amacıyla değişen miktarlarda SMA yardımcı monomeri eklenmiştir. Çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı yardımıyla çapraz bağlı kopolimerlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1'de AAm monomeri ve SMA yardımcı monomerinin kimyasal yapıları gösterilmiştir.



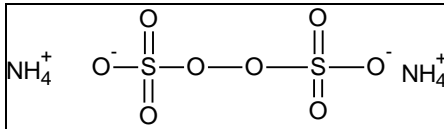
Şekil 4.1. AAm monomeri ve SMA yardımcı monomerinin kimyasal yapısı

Üretim sırasında çapraz bağlanmayı sağlamak üzere iki fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı olan PEGDA kimyasal çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış ve hidrojeller elde edilmiştir. Kullanılan PEGDA'nın kimyasal yapısı ve çapraz bağlanmanın şematik gösterimi Şekil 4.2'de sunulmuştur.

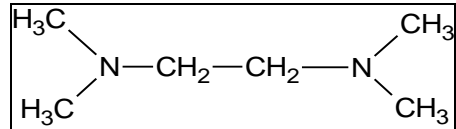


Şekil 4.2. Poli(etilen glikol) diakrilat'ın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları

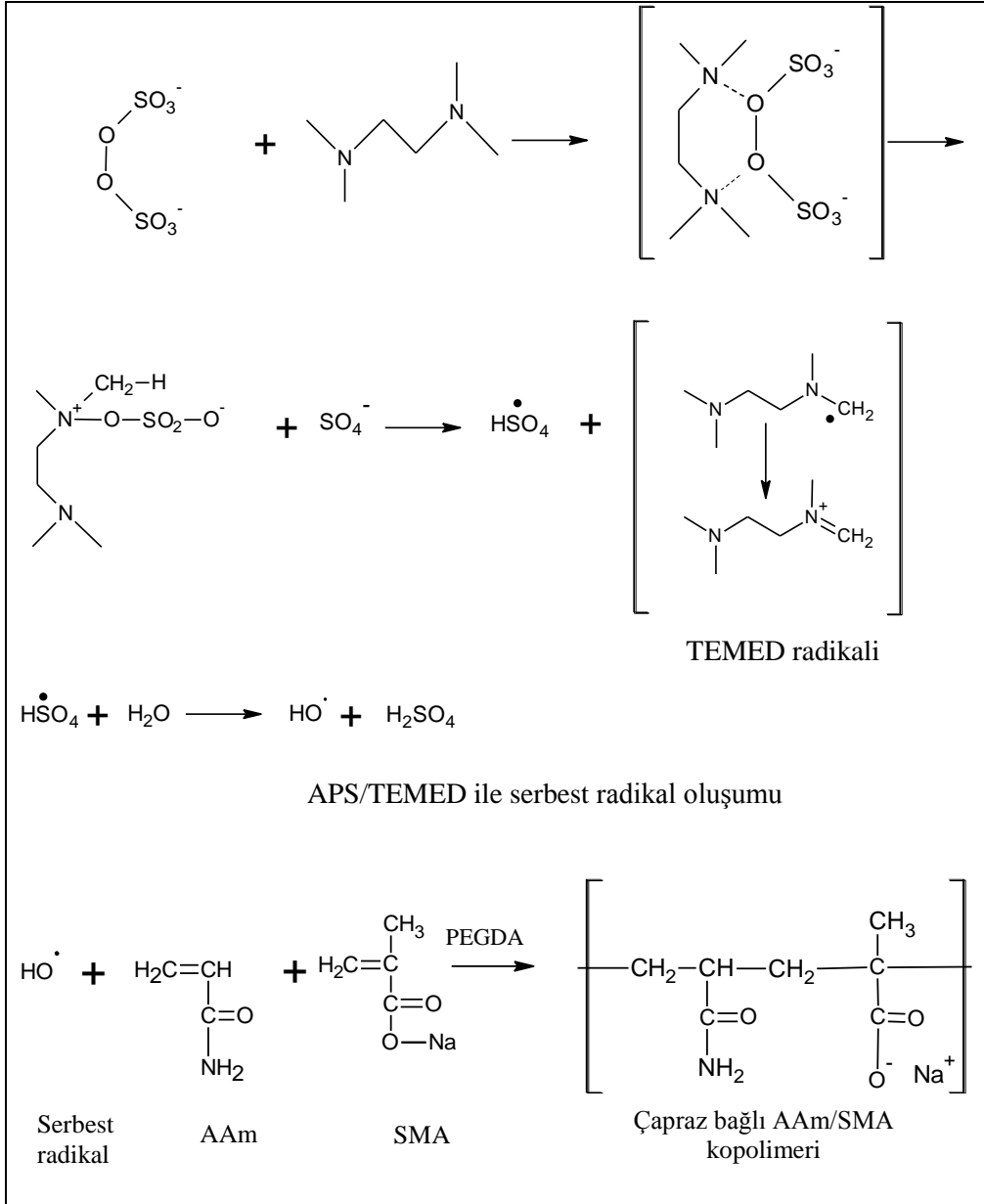
Üretim sırasında başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) ve hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin (TEMED) kullanılmıştır.



Amonyum persülfat
(APS)



N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin
(TEMED)

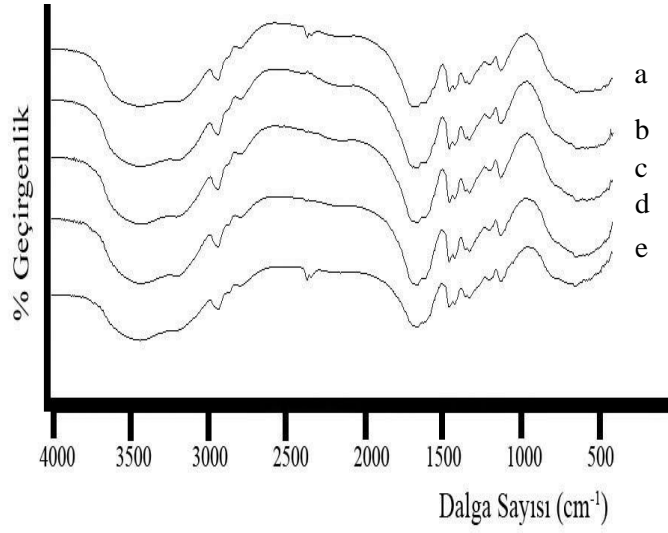


Şekil 4.3. Çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerinin hazırlanması (Mohan, 2005)

Şekil 4.3'de APS ile TEMED'in serbest radikal oluşum mekanizması ve oluşan serbest radikalle birlikte AAm ve SMA'dan çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerinin elde edilmesi gösterilmiştir.

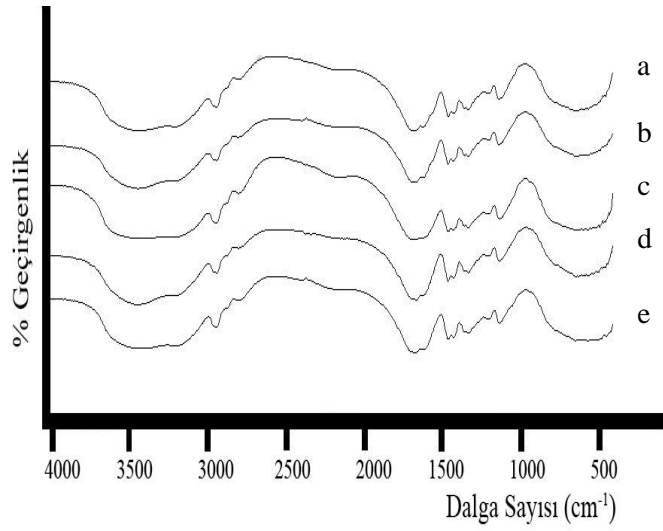
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon

Hazırlanan hidrojellerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla çapraz bağlı kopolimerlerin spektrumları alınmıştır. 500-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alınan spektrumlar aşağıda sunulmuştur.



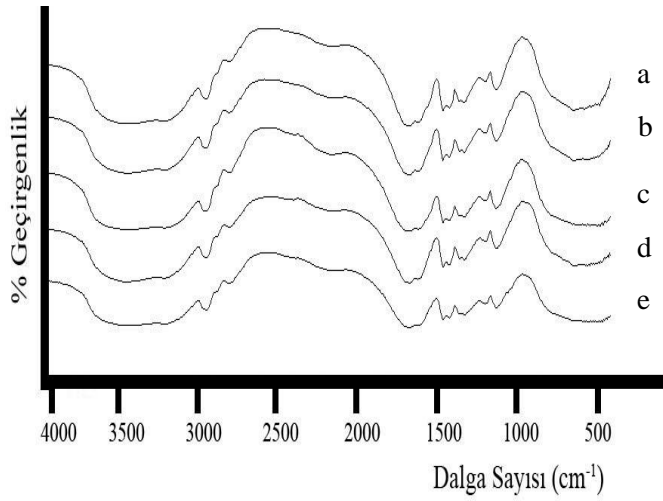
Şekil 4.4. AAm/SMA hidrojellerinin FT-IR spektrumları

a) 00 SMA b) 20 SMA c) 40 SMA d) 60 SMA e) 80 SMA



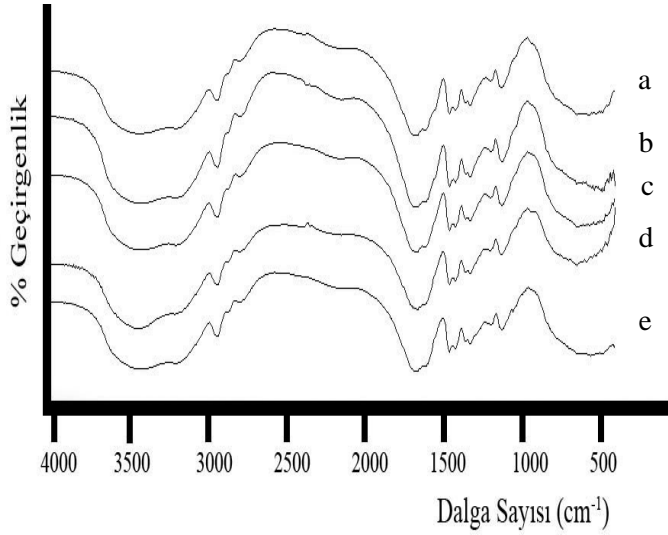
Şekil 4.5. AAm/SMA/KG hidrojenlerinin FT-IR spektrumları

a) 00 SMA/KG b) 20 SMA/KG c) 40 SMA/KG d) 60 SMA/KG,
e) 80 SMA/KG



Şekil 4.6. AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin FT-IR spektrumları

a) 00 SMA/MMT b) 20 SMA/MMT c) 40 SMA/MMT
d) 60 SMA/MMT e) 80 SMA/MMT



Şekil 4.7. AAm/SMA/KG/MMT hidrojenlerinin FT-IR spektrumları

- a) 00 SMA/KG/MMT b) 20 SMA/KG/MMT c) 40 SMA/KG/MMT
d) 60 SMA/KG/MMT e) 80 SMA/KG/MMT

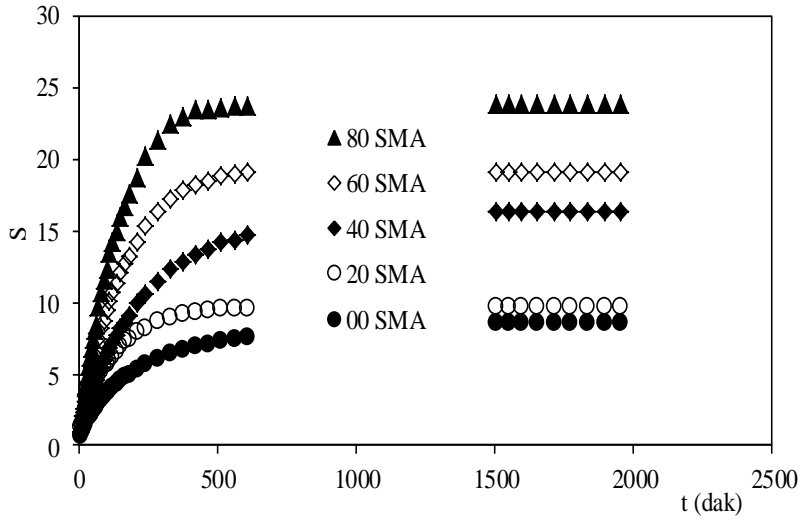
Şekil 4.4-4.7’de sunulan spektrumlar incelendiğinde 3000-3600 cm^{-1} arasında görülen geniş band, AAm’e ait N-H gerilmelerini göstermektedir. Ayrıca 3000-3600 cm^{-1} arasında görülen band KG ve MMT’nin yapısında bulunan O-H gerilmelerinin üst üste çakışması olarak da açıklanabilir. 2900 cm^{-1} civarında görülen pik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. SMA ve AAm’e ait C=O gerilim bandı 1600-1700 cm^{-1} civarında görülmektedir. Akrilamidde bulunan -CONH₂ bandı 1600 cm^{-1} civarındadır. 1000-1200 cm^{-1} ’deki görülen pikler alifatik C-N titreşimleri olabilir. KG’da bulunan -SO gruplarına ait bandlar 1040 cm^{-1} civarında gözlenmektedir.

4.3. Şişme Karakterizasyonu

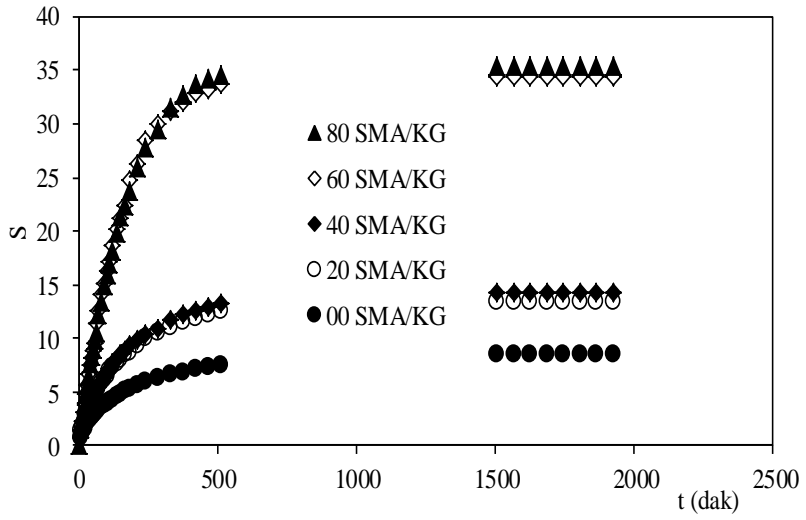
Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenebilmesi için hidrojellere sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı hidrojel, duyar tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik ürünün damıtık suya konulma anı “0” olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında sudan alınan örneklerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartılmıştır.

4.3.1. Denge Şişme Değerleri

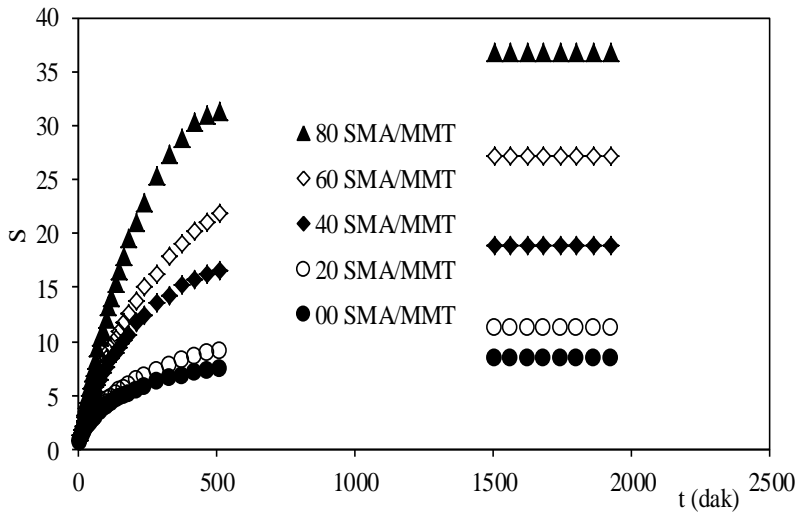
Dinamik şişme testleri sonunda çapraz bağlı polimerler dengeye gelerek sabit bir şişme (S) değerine ulaşmışlardır. Bu değer denge şişme (S_d) değeri olarak adlandırılır. Elde edilen veriler yardımıyla S-t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Oluşturulan şişme izotermi aşağıda sunulmuştur.



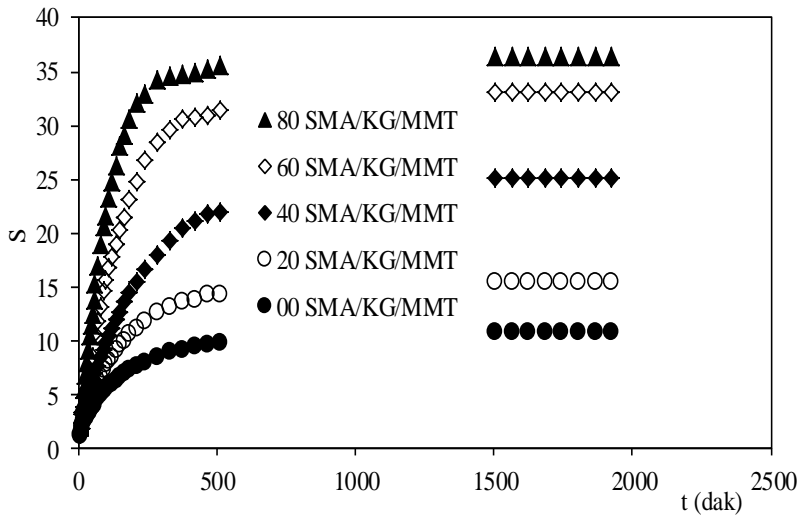
Şekil 4.8. AAm/SMA hidrojjlerinin şişme izotermi



Şekil 4.9. AAm/SMA/KG hidrojjlerinin şişme izotermi



Şekil 4.10. AAm/SMA/MMT hidrojellerinin şişme izotermeleri



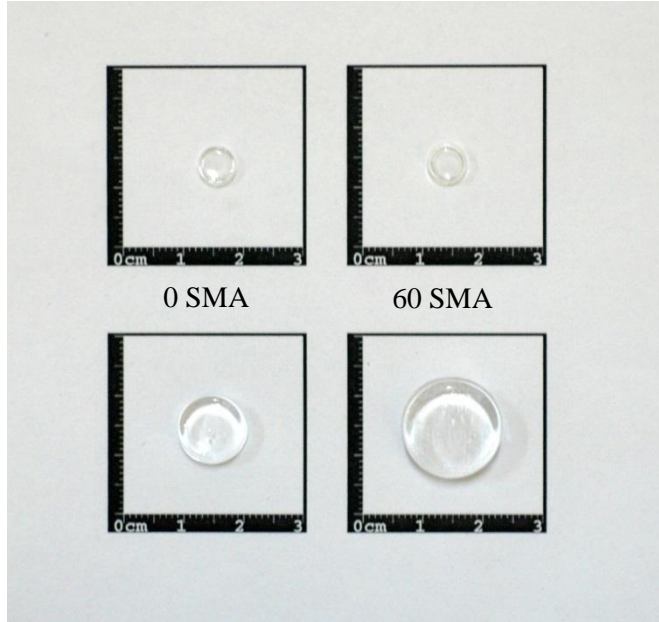
Şekil 4.11. AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin şişme izotermeleri

Çizelge 4.1. Hazırlanan AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin denge şişme değerleri (S_d) değerleri

	AAm/SMA	AAm/SMA/ KG	AAm/SMA/ MMT	AAm/SMA/KG/ MMT
SMA/mg	Denge şişme değerleri S_d			
0	8,528	8,525	8,470	10,758
20	9,749	13,458	11,292	15,457
40	16,294	14,325	18,962	25,030
60	19,121	34,346	29,087	33,158
80	23,839	35,400	36,881	39,733

Çizelge 4.1 incelendiğinde, kopolimerdeki SMA içeriklerinin artışıyla S_d değerlerinde artışlar olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi, AAm hidrojeline oranla AAm/SMA hidrojelinde bulunan hidrofilik grupların artması ile doğru orantılı olarak S_d değerleri artmaktadır. Sabit KG ve MMT eklenmesi ile üretilen hidrojellerin SMA artışına bağlı olarak şişme değerleri de artmıştır. Aynı şekilde KG ve MMT eklenen hidrojellerin KG ve MMT içermeyen hidrojellere göre şişme değerlerindeki artışın daha yüksek olduğu görülmüştür.

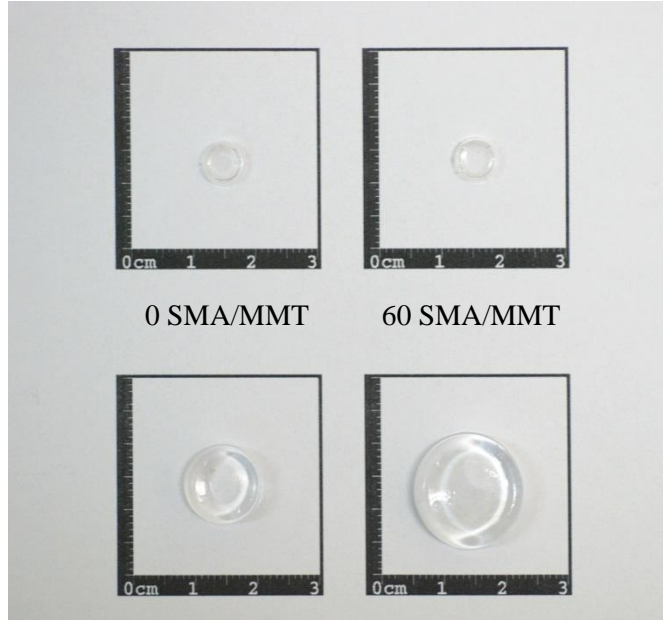
Suda bekletilen hidrojellerin fiziksel olarak nasıl etkilendiğini görsel olarak sunabilmek amacı ile çapraz bağlı hidrojellerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları aşağıda sunulmuştur.



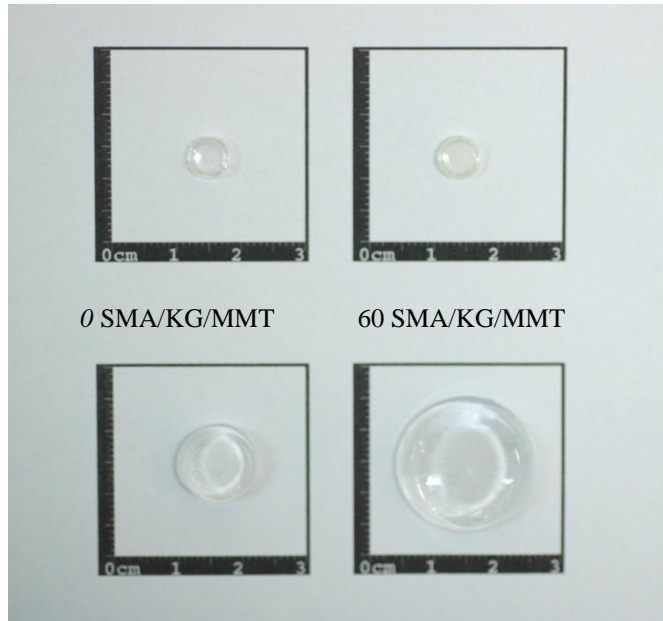
Şekil 4.12. AAm/SMA hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



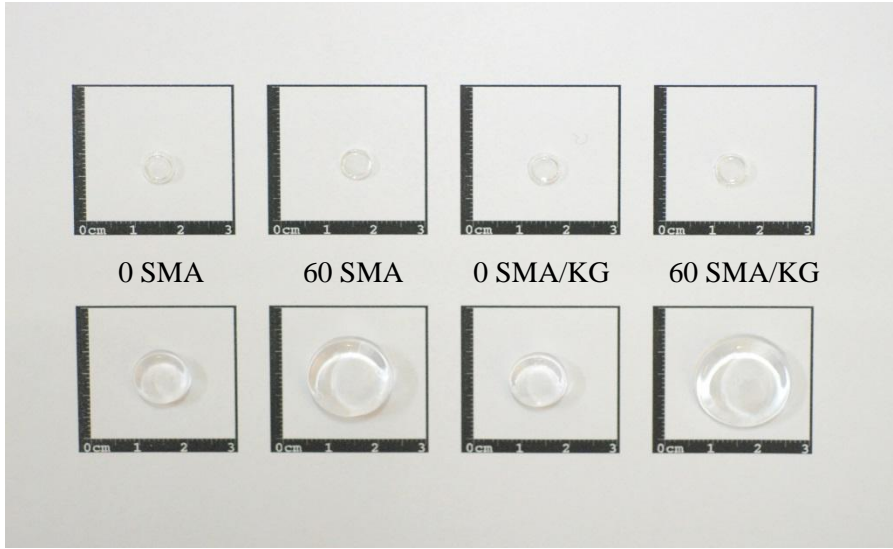
Şekil 4.13. AAm/SMA/KG hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



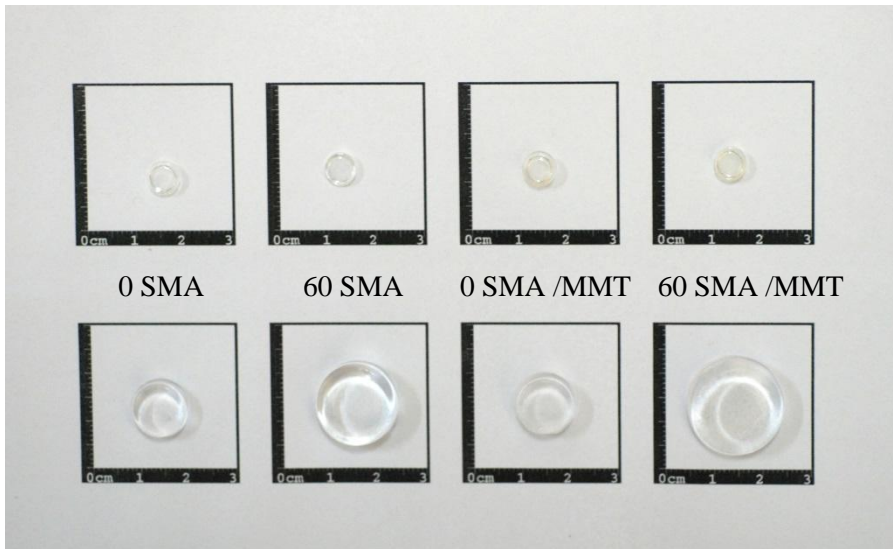
Şekil 4.14. AAm/SMA/MMT hidrojjlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



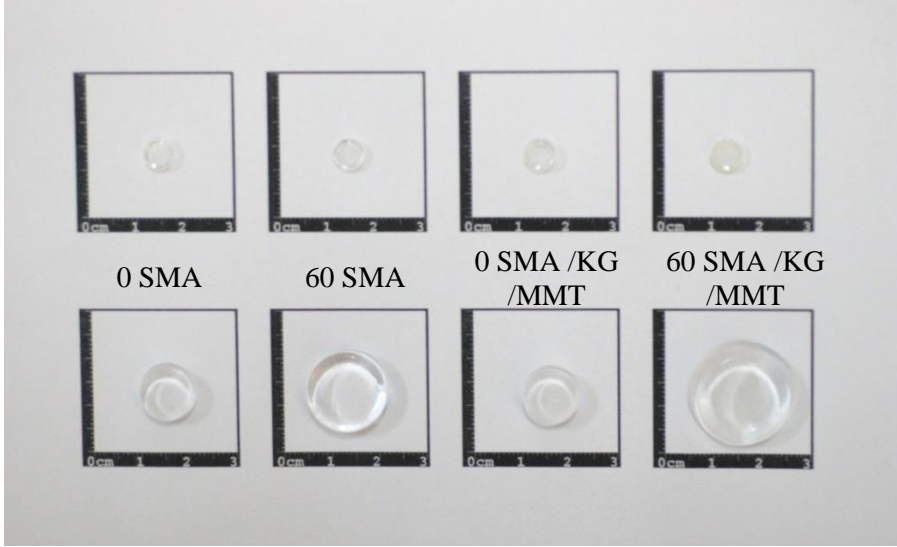
Şekil 4.15. AAm/SMA/KG/MMT hidrojjlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



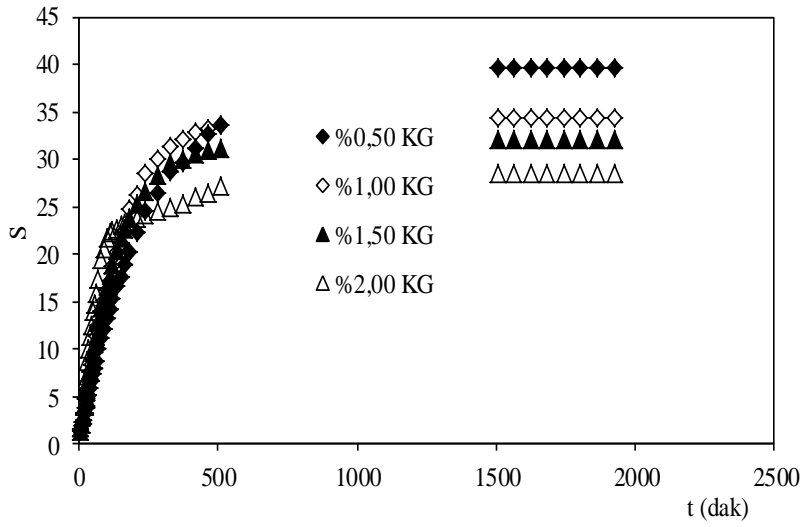
Şekil 4.16. AAm/SMA ve AAm/SMA/KG hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



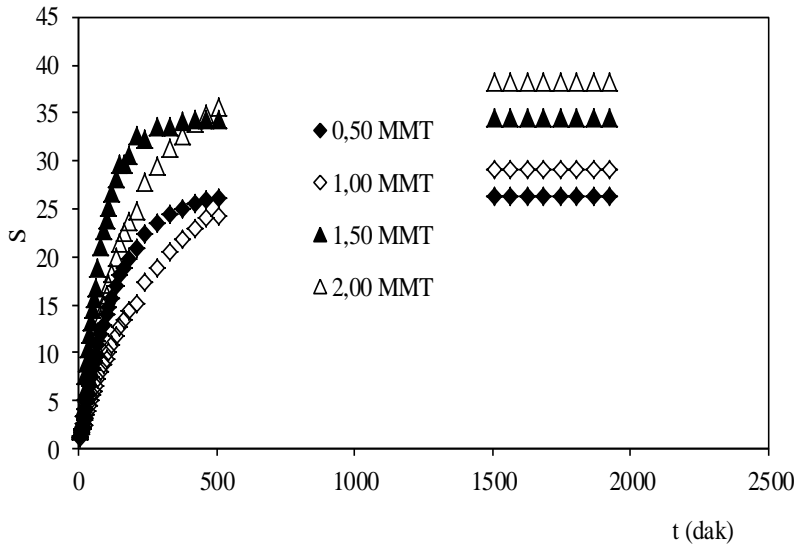
Şekil 4.17. AAm/SMA ve AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



Şekil 4.18. AAm/SMA ve AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



Şekil 4.19. Farklı KG içeriğine sahip AAm/SMA/KG hidrojjellerinin şişme izotermi



Şekil 4.20. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojjellerinin şişme izotermi

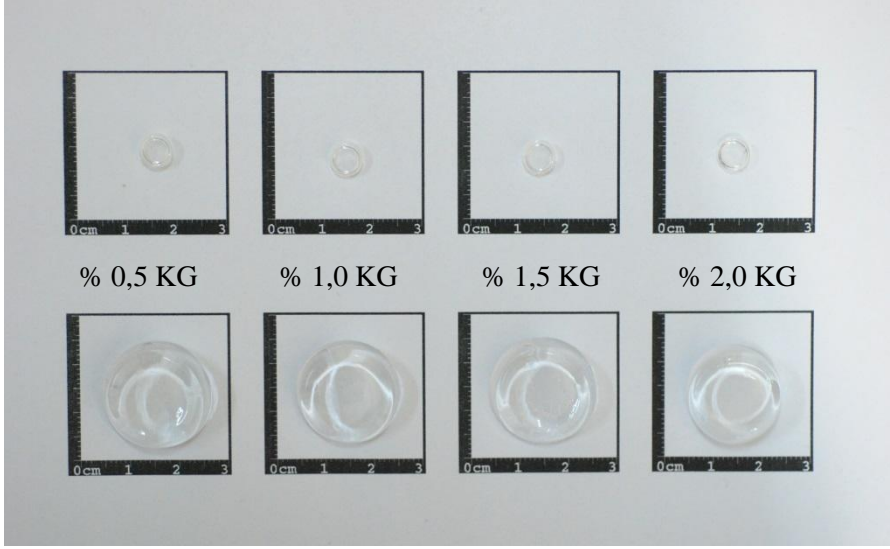
Çizelge 4.2. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip, 60 mg SMA içeren AAm/SMA/KG ve AAm/SMA/MMT hidrojellerinin S_d değerleri

	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Denge şişme değerleri, S_d			
KG	39,547	34,346	32,006	28,588
MMT	26,296	29,087	34,558	38,253

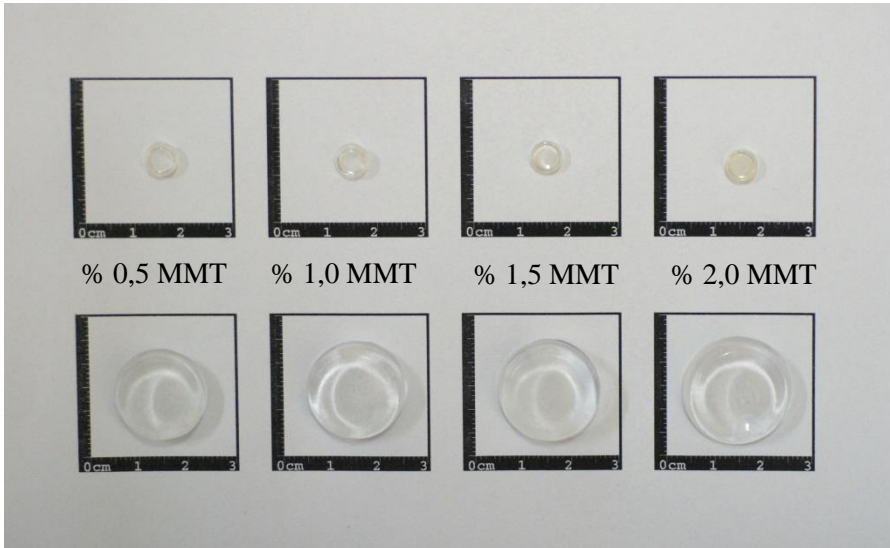
Çizelge 4.2 incelendiğinde, 60 mg SMA içeren jellerde KG miktarının artmasıyla S_d değerlerinde düşme görülmektedir. Bunun sebebi, KG moleküllerinin suyun hidrofilik gruplarla etkileşimini engellemesi nedeniyle suyun difüzlenebileceği boşlukların azalması şeklinde açıklanabilir.

Ancak 60 mg SMA içeren jellerde MMT miktarının artmasıyla S_d değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu durum da, MMT içeren kompozit hidrojellerde bulunan hidrofilik grupların artmasıyla doğru orantılıdır.

60 mg SMA içeren farklı KG ve MMT içeriklerine sahip hidrojellerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.21. Farklı KG içeriğine sahip AAm/SMA/KG hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri

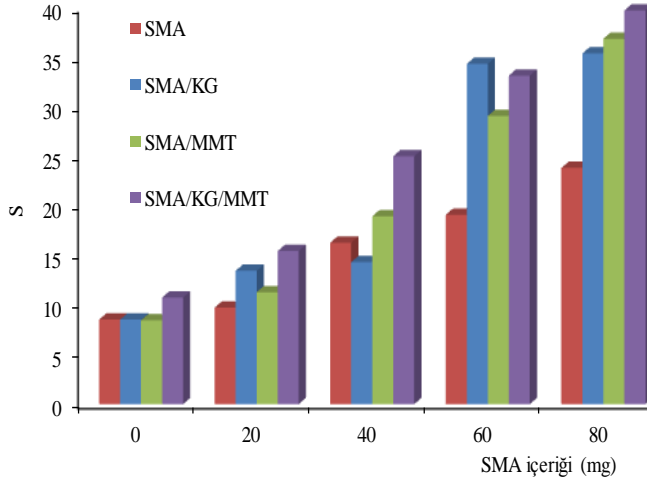


Şekil 4.22. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri

4.3.2. Şişmeye SMA Etkisi

Bu çalışmada üretilen AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojelinde yer alan yardımcı monomer SMA üzerinde su sever gruplar taşımaktadır (Şekil 4.1). Üretimde 1,0 g AAm ile birlikte sırası ile 0; 20; 40; 60 ve 80 mg SMA kullanılmıştır. SMA hidrofilik yapıda ve su sever gruplar taşıyan bir moleküldür.

Çizelge 4.1 incelendiğinde SMA içermeyen AAm hidrojelleri 8,528 gibi bir sonuç gösterirken 20-80 mg SMA içeren hidrojellerin şişmeleri 9,749-23,839 arasında değişmiştir. Bu beklenen bir sonuç olmuştur. Benzer şekilde KG ve MMT içeren hidrojelde SMA'ya bağlı artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.23. Şişme değerlerinin SMA içeriği ile değişimi

4.3.3. Dengede Su İçeriği

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, DSİ) bu durumdaki hidrojeller için hesaplanan ve biyouyumluluk için oldukça önemli olan bir parametredir. Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanan DSİ değerleri Çizelge 4.3-4.4'de verilmiştir. Hidrojeller için DSİ

değerlerinin 0,60'dan büyük olması, bu yapıların, potansiyel biyoyumluluğunun bir göstergesidir.

Çizelgeler incelendiğinde, hidrojellerde, SMA miktarının artmasıyla DSİ değerleri artış göstermektedir. KG ve MMT içeren hidrojellerin DSİ değerlerinin, KG ve MMT içermeyenlere oranla daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Yüksek SMA içeriklerine ulaşıldığında DSİ değerlerinde önemli bir artış olmadığı izlenmektedir.

60 mg SMA içeren hidrojellerde KG ve MMT değişimi için elde edilen DSİ değerleri de S_d değerleri ile uyumlu bir şekilde, eklenen KG miktarı ile düştüğü ancak MMT miktarı ile arttığı izlenmiştir.

Çizelge 4.3. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin dengede su içeriği(DSİ) değerleri

	AAm/SMA	AAm/SMA/ KG	AAm/SMA/ MMT	AAm/SMA/KG/ MMT
SMA/mg	Denge su içeriği, DSİ			
0	0,8950	0,8950	0,8944	0,9150
20	0,9070	0,9308	0,9186	0,9392
40	0,9422	0,9347	0,9499	0,9616
60	0,9503	0,9668	0,9668	0,9707
80	0,9597	0,9725	0,9733	0,9754

Çizelge 4.4. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip, 60 mg SMA içeren AAm/SMA/KG ve AAm/SMA/MMT hidrojellerinin DSİ değerleri

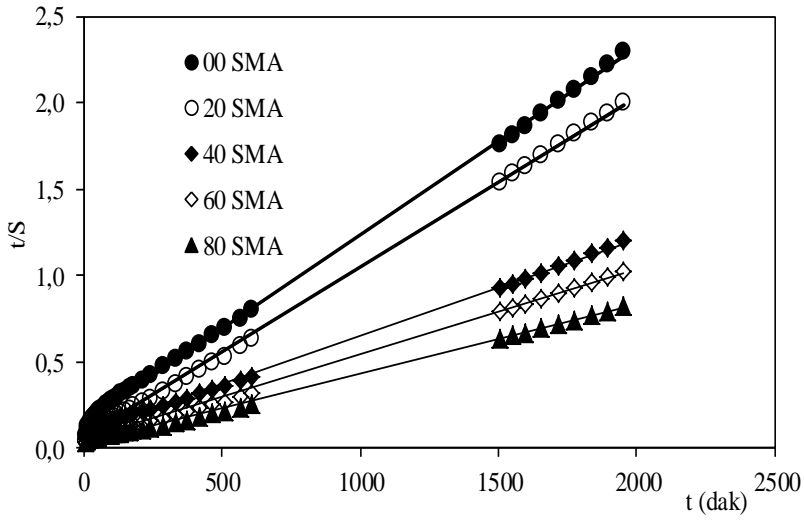
	%0,50	%1,00	%1,50	%2,00
	Denge su içeriği, DSİ			
KG	0,9753	0,9717	0,9697	0,9662
MMT	0,9634	0,9668	0,9719	0,9745

4.3.4. Şişme Kinetiği

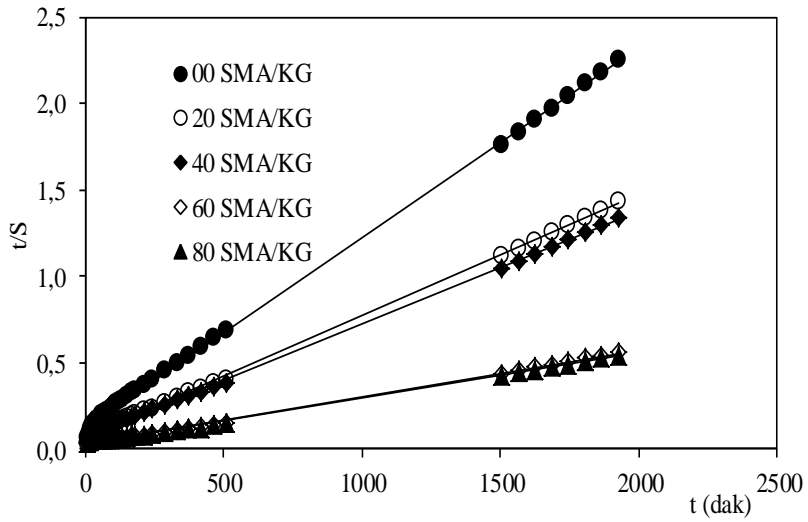
Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır. Eşitlik 3’de verilen bağıntı değerlendirilerek elde edilen Eşitlik 4 kullanılarak şişme kinetiğinin matematiksel analizi yapılabilir. Bu bağıntı ile bulunan sonuçlar değerlendirilerek çapraz bağlı polimerler 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_0 ve teorik denge şişme değeri S_{mak} Eşitlik 4 yardımıyla hesaplanmış ve çizelgelerde sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için aşağıda sunulan $t/S - t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır.

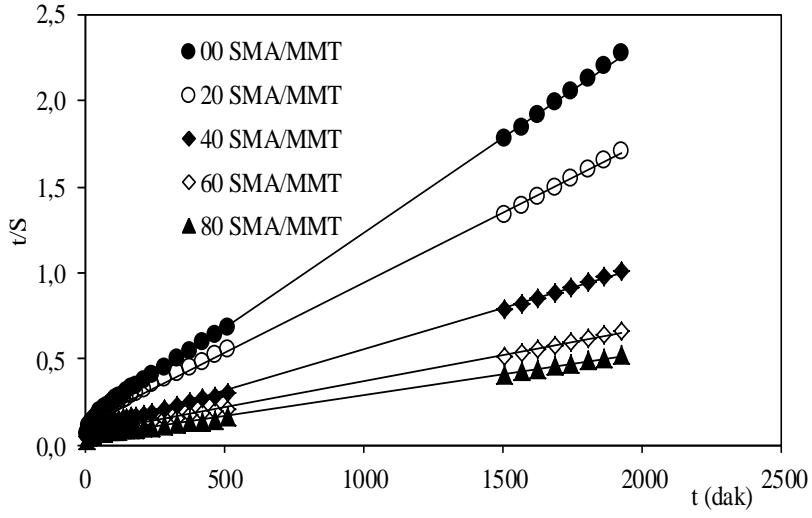
İlgili doğruların eğimlerinden eşitlik 4’de verilen B ve doğruların kesiminden de A değerleri bulunmuştur. B değeri, $1/S_{mak}$ ’a eşit olup bu eşitlikten S_{mak} değeri bulunmuştur. A değeri, $1/S_{mak}^2 k_s$ ’ye ve aynı zamanda $1/r_0$ ’a eşit olup eşitliklerden k_s ve r_0 değerleri bulunmuştur. Bulduğumuz r_0 , k_s ve S_{mak} değerleri Çizelge 4.5-4.6’da sunulmuştur.



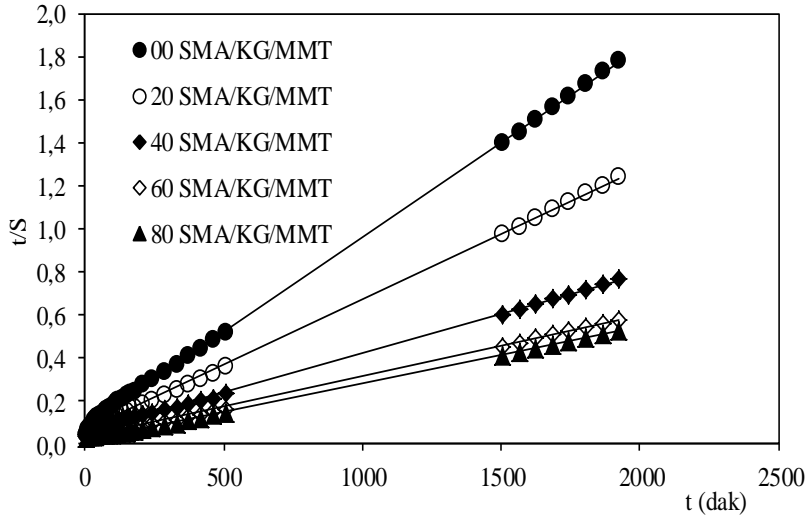
Şekil 4.24. AAm/SMA hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.25. AAm/SMA/KG hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



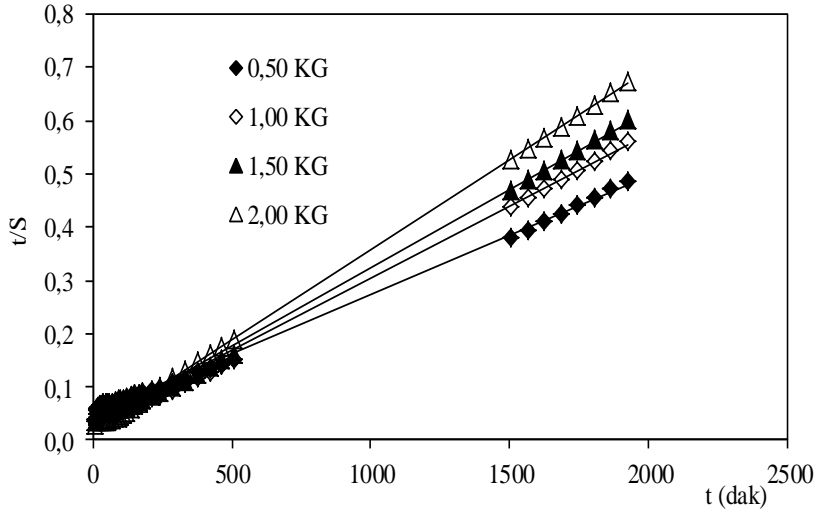
Şekil 4.26. AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



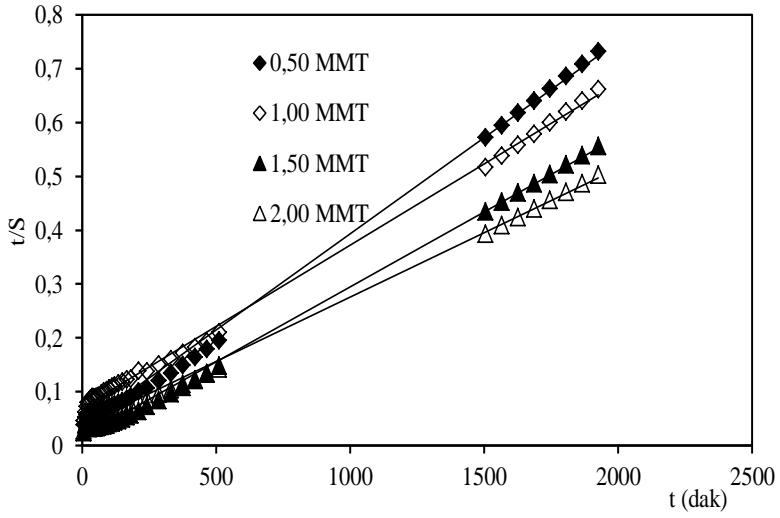
Şekil 4.27. AAm/SMA/KG/MMT hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 4.5. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

	AAm/SMA	AAm/SMA/ KG	AAm/SMA/ MMT	AAm/SMA/KG/ MMT
SMA/mg	Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dt)_0, g_{su}/g_{jel}$ dak			
0	7,04	7,94	7,81	12,35
20	15,87	13,81	7,52	14,93
40	11,00	14,01	12,61	16,75
60	21,69	24,88	12,79	28,74
80	29,15	33,78	19,31	49,26
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^3, g_{jel}/g_{su}$ dak			
0	0,77	0,87	0,09	1,09
20	1,57	0,97	0,61	0,91
40	0,62	0,92	0,61	0,61
60	1,07	0,84	0,41	0,80
80	1,16	0,74	0,47	1,29
	Teorik denge şişme, $S_{mak}, g_{su}/g_{jel}$			
0	9,17	9,09	9,01	11,33
20	10,14	14,29	12,33	16,37
40	17,86	15,24	20,83	27,47
60	20,24	29,59	30,96	35,71
80	25,19	45,87	41,49	38,31



Şekil 4.28. Farklı KG içeriğine sahip AAm/SMA/KG hidrojellerinin şişme eğrileri



Şekil 4.29. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojellerinin şişme eğrileri

Çizelge 4.6. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip ve 60 mg SMA içeren hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dt)_{0, g_{su}/g_{jel}}$ dak			
KG	19,31	30,30	32,26	51,02
MMT	26,67	14,22	62,50	27,47
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^3, g_{jel}/g_{su}$ dak			
KG	0,43	0,82	0,95	1,72
MMT	1,00	0,43	1,74	0,66
	Teorik denge şişme, $S_{mak}, g_{su}/g_{jel}$			
KG	45,05	37,04	34,13	29,56
MMT	26,67	33,11	35,84	41,84

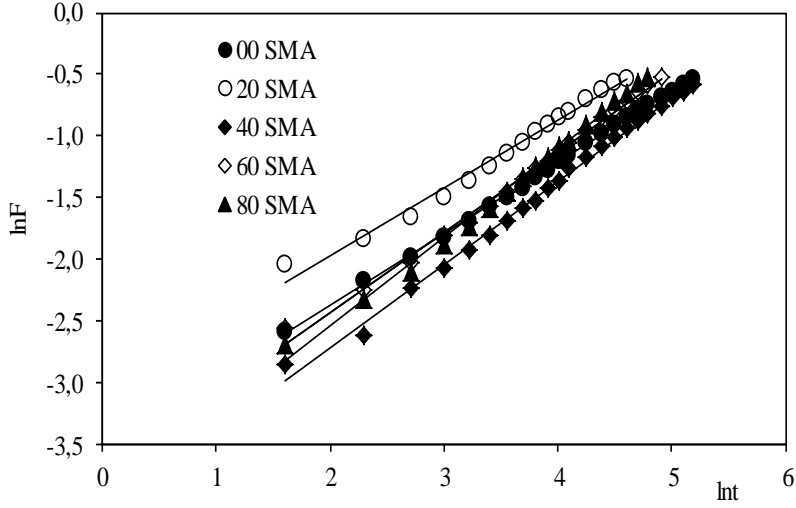
Hidrojeller için sunulan Çizelge 4.5-4.6 incelendiğinde en belirgin özellik, S_{mak} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. AAm/SMA hidrojellerinin dinamik şişme testleri sonunda 8,528-23,839 şişme değeri gösterirken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, 9,17-25,19 olarak hesaplanmıştır.

Farklı KG ve MMT içeriği ile hazırlanan hidrojellerin S_{mak} değerleri de aynı şekilde dinamik şişme testleri sonunda elde edilen değerler ile uyum göstermektedir. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

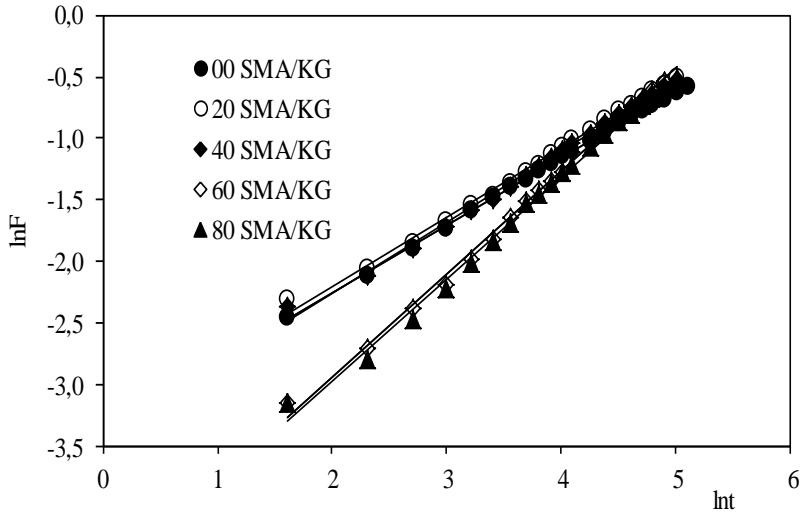
4.3.5. Suyun Difüzyonu

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, 1997; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010; 2011; Kundakcı vd., 2012; Nistor vd., 2013). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 5’de sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Bu amaçla hazırlanan hidrojellerde su difüzyonunun incelenmesi 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

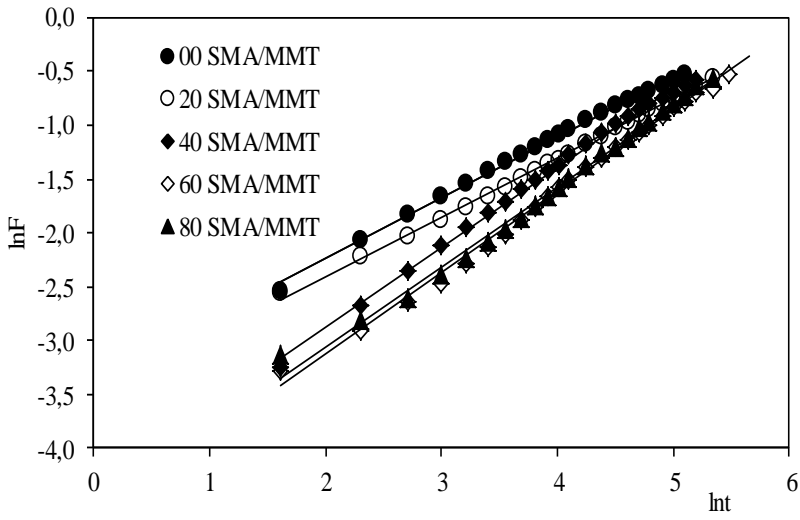
difüzyon sabiti k değerleri bulunmuştur. Bulunan n ve k değerlerinden Eşitlik 6'da ki difüzyon katsayısı (D) hesaplanmıştır. n , k ve D değerleri Çizelge 4.7-4.8'de sunulmuştur.



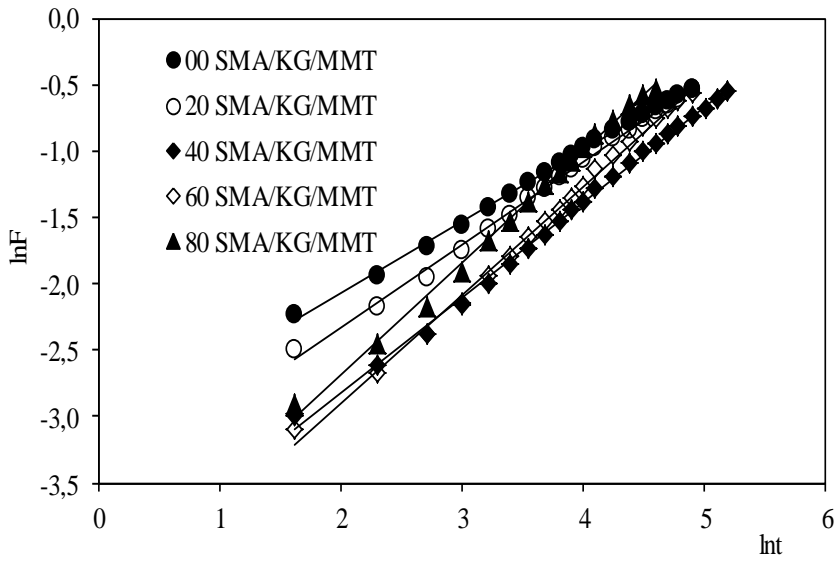
Şekil 4.30. AAm/SMA hidrojenlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



Şekil 4.31. AAm/SMA/KG hidrojenlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



Şekil 4.32. AAm/SMA/MMT hidrojenlerinde $\ln F$ - $\ln I$ değişimi



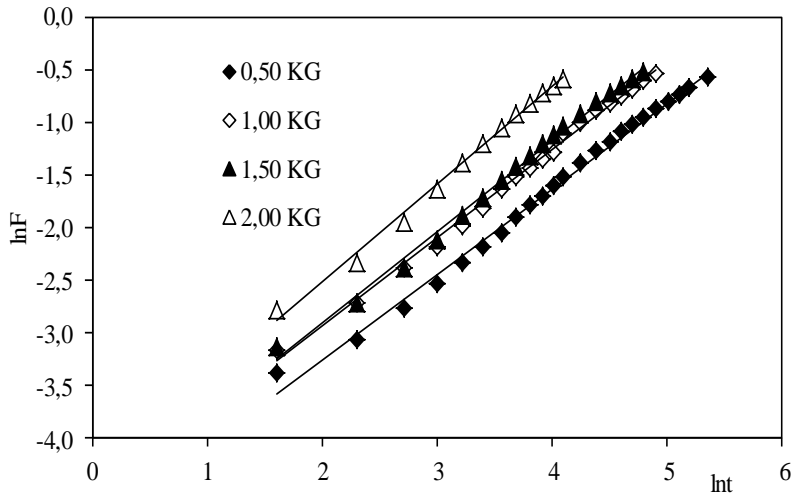
Şekil 4.33. AAm/SMA/KG/MMT hidrojenlerinde $\ln F$ - $\ln I$ değişimi

Çizelge 4.7. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT ve AAm/SMA/KG/MMT hidrojjlerinin difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri

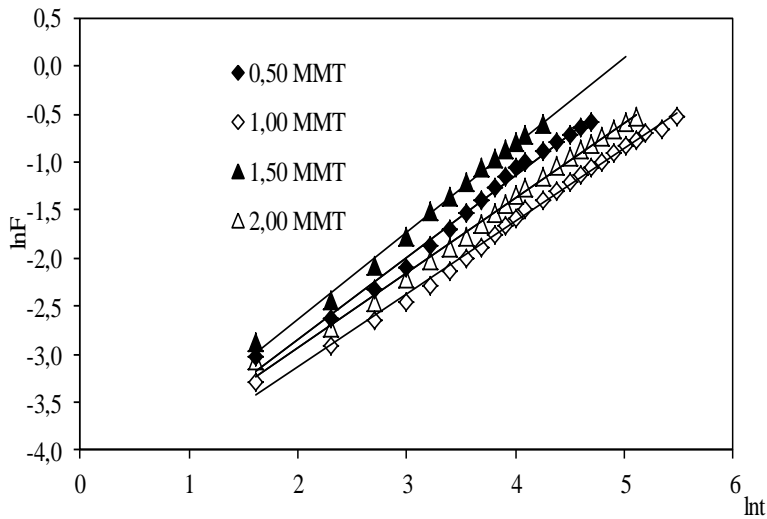
	AAm/SMA	AAm/SMA/KG	AAm/SMA/ MMT	AAm/SMA/KG /MMT
SMA/mg	Difüzyon üsteli, n			
0	0,52	0,53	0,57	0,54
20	0,55	0,56	0,55	0,63
40	0,68	0,58	0,74	0,72
60	0,66	0,68	0,68	0,82
80	0,72	0,81	0,74	0,81
	Difüzyon sabiti, k x 10 ³			
0	29,01	37,63	34,39	43,28
20	45,96	35,79	29,90	27,88
40	17,08	33,04	12,78	14,26
60	22,60	19,45	13,43	10,78
80	18,50	16,24	10,67	12,78
	Difüzyon katsayısı, D x 10 ⁴			
0	0,93	1,38	2,79	2,28
20	3,94	3,53	2,25	7,45
40	4,85	4,53	10,23	11,52
60	6,69	10,64	6,27	30,72
80	13,31	36,10	9,80	35,67

Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,52 ile 0,82 arasında bulunmuştur. Bu değerler $0,5 < n < 1,0$ aralığındadır. Bu durumda AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojjlerinin difüzyon türü, Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani AAm/SMA, AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT AAm/SMA/KG/MMT hidrojjlerinin şişmesi sırasında difüzlenmenin ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

Difüzyon parametrelerinin gösterildiği çizelgeler incelendiğinde, difüzyon katsayılarının SMA artışı ile uyumlu bir artış gösterdiği söylenebilir. Bu artışın sebebi olarak SMA içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlene su miktarındaki artış verilebilir.



Şekil 4.34. Farklı KG içeriğine sahip AAm/SMA/KG hidrojellerinde lnF-Int değişimi



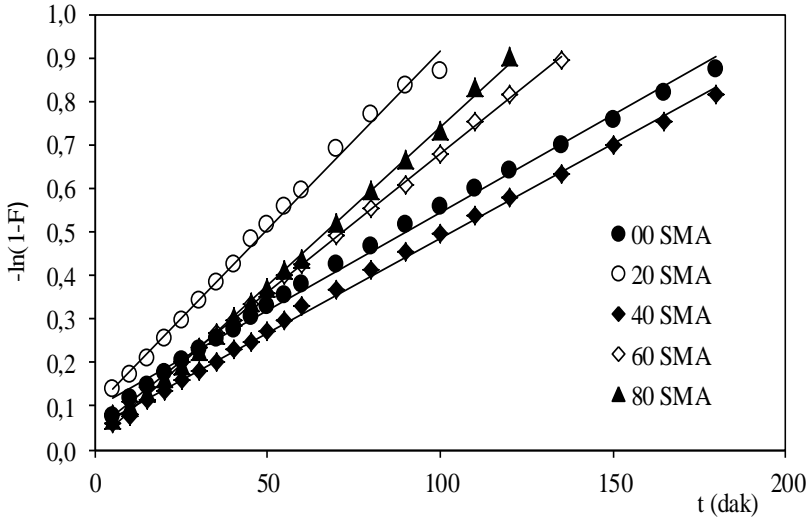
Şekil 4.35. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojellerinde lnF-Int değişimi

Çizelge 4.8. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip 60 mg SMA içeren hidrojelilerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri

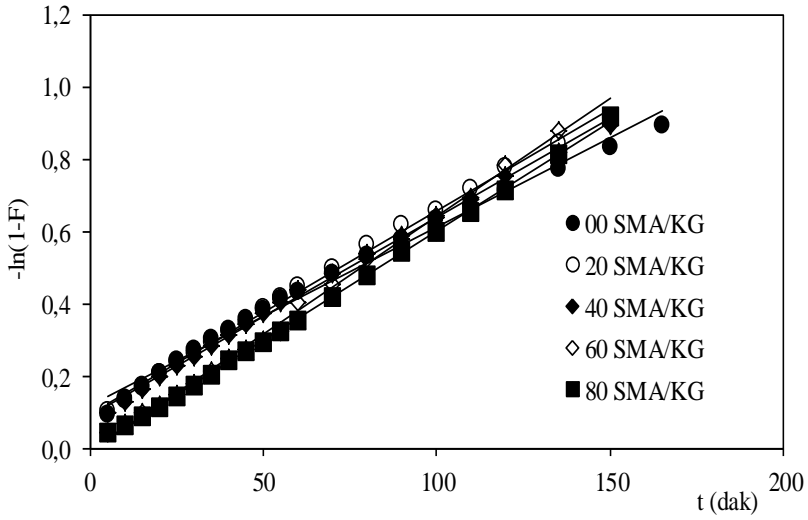
	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Difüzyon üsteli, n			
KG	0,8140	0,8380	0,8170	0,9300
MMT	0,8550	0,7460	0,8550	0,7810
	Difüzyon sabiti, k x10 ³			
KG	7,521	9,853	9,562	12,525
MMT	10,462	9,372	13,569	11,109
	Difüzyon katsayısı, Dx10 ⁴			
KG	19,52	24,40	22,33	59,54
MMT	29,71	8,46	48,40	24,46

4.3.6. Suyun Soğurum Hızı

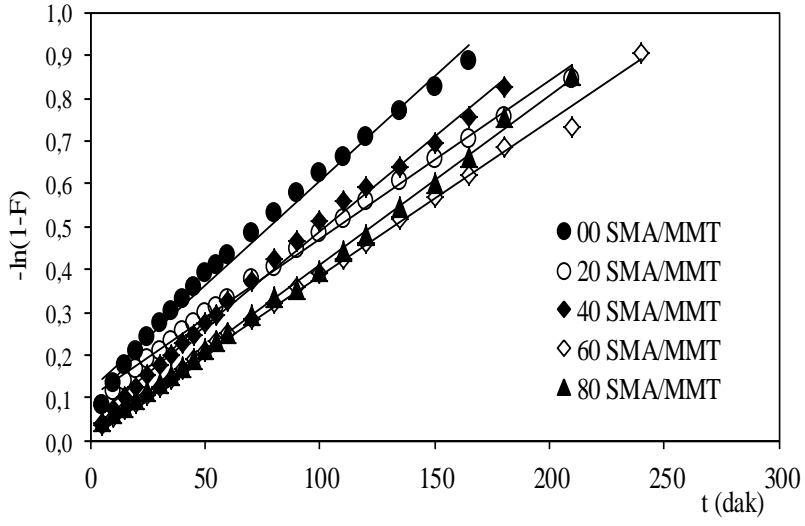
Çapraz bağlı polimer ya da gözenekli katılara suyun difüzyonunu karakterize eden bir diğer parametre de su soğurum hız sabiti (K_{ss})' dir. Eşitlik 7'den elde edilen K_{ss} değerlendirilerek su soğurumunun temeli araştırılarak bulunur (Ali vd., 2003; Karadağ vd., 2004, 2005, 2006). $-\ln(1-F)-t$ grafiklerinin eğiminden hesaplanan K_{ss} değerleri çizelge 4.9'da gösterilmiştir.



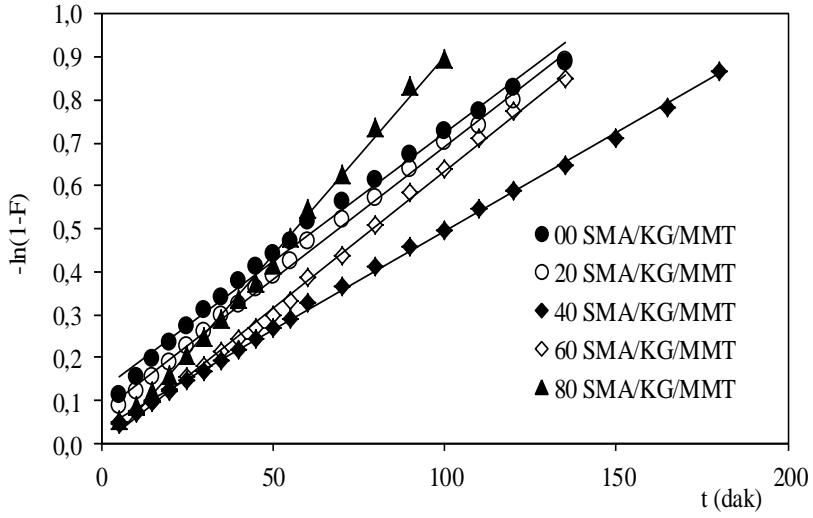
Şekil 4.36. AAm/SMA hidrojenlerinin $-\ln(1-F)$ - t değişimi



Şekil 4.37. AAm/SMA/KG hidrojenlerinin $-\ln(1-F)$ - t değişimi



Şekil 4.38. AAm/SMA/MMT hidrojjlerinin $-\ln(1-F)$ - t değişimi

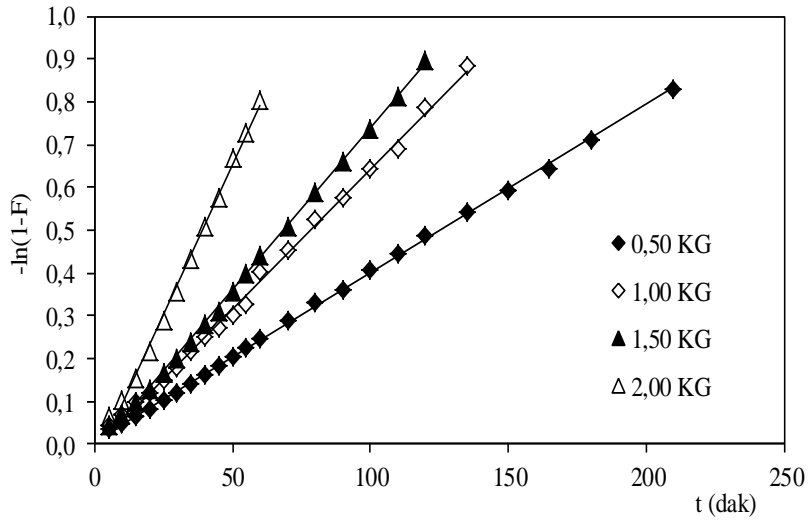


Şekil 4.39. AAm/SMA/KG/MMT hidrojjlerinin $-\ln(1-F)$ - t değişimi

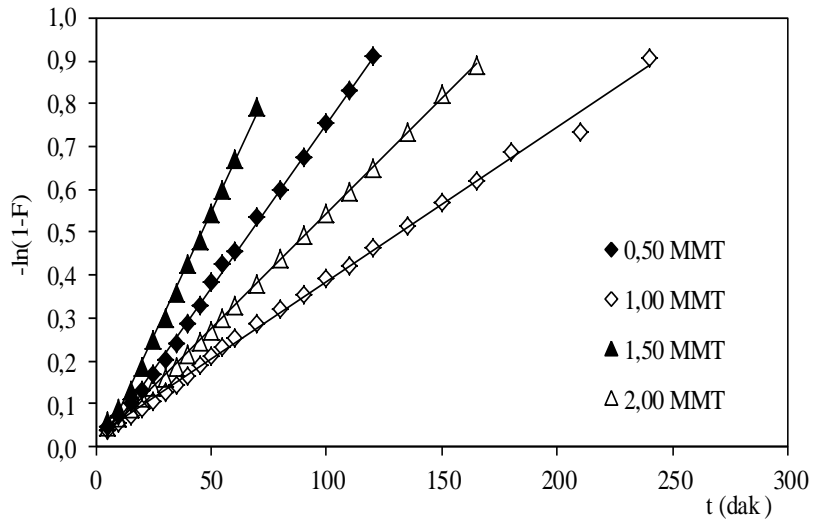
Çizelge 4.9. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojelinde su soğurum hız sabiti değerleri

	AAm/SMA	AAm/SMA/ KG	AAm/SMA/ MMT	AAm/SMA/KG/ MMT
SMA/mg	Su soğurum hız sabiti, $K_{ss} \times 10^3$			
0	5,08	4,31	4,88	5,98
20	8,17	5,64	3,70	6,18
40	4,34	5,53	4,45	4,59
60	6,43	5,51	3,61	6,40
80	7,29	5,69	3,96	9,20

K_{ss} değeri, genellikle SMA eklenmesi ile yüksek değerlere ulaşmaktadır. Su soğurumunun yüksek SMA değerlerinde artış gösterdiği söylenebilir. Ancak MMT eklenmesi ile K_{ss} değeri düşüş göstermekte, bu durumda da AAm/SMA hidrojelininin, AAm/SMA/MMT hidrojelinden daha kararlı davranılabileceği düşünülebilir.



Şekil 4.40. Farklı KG içeriğine sahip AAm/SMA/KG hidrojellerinin $-\ln(1-F)$ -t değişimi



Şekil 4.41. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/SMA/MMT hidrojellerinin $-\ln(1-F)$ -t değişimi

Çizelge 4.10. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip 60 mg SMA içeren hidrojellerin su soğurum hız sabiti değerleri

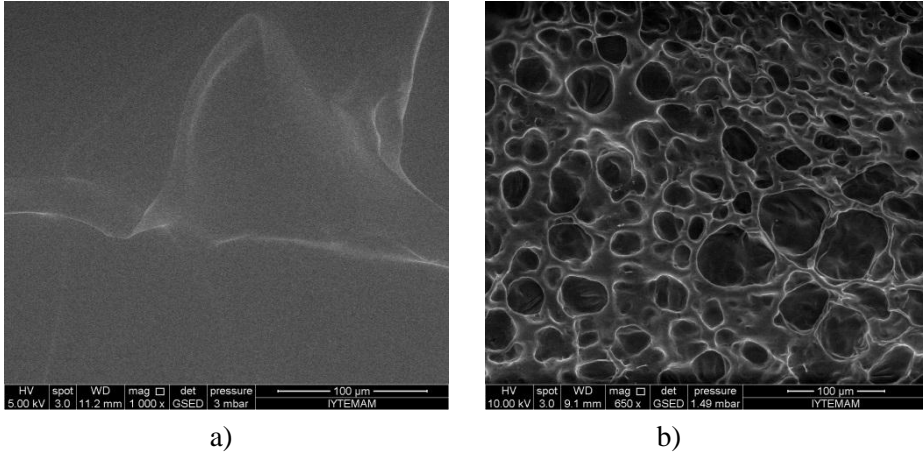
	%0,50	%1,00	%1,50	%2,00
	Su soğurum hız sabiti, $K_{ss} \times 10^3$			
KG	3,92	6,53	7,54	13,9
MMT	7,67	3,70	12,9	5,37

Su soğurum hız sabiti (K_{ss}) hem KG, hem de MMT artışı ile daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. Bu durumda yüksek KG ve MMT derişimlerinde suyun, polimerik örneklerin gözenekli yerlerine difüzyonunda kararlı bir durumun oluşabileceği beklenebilir.

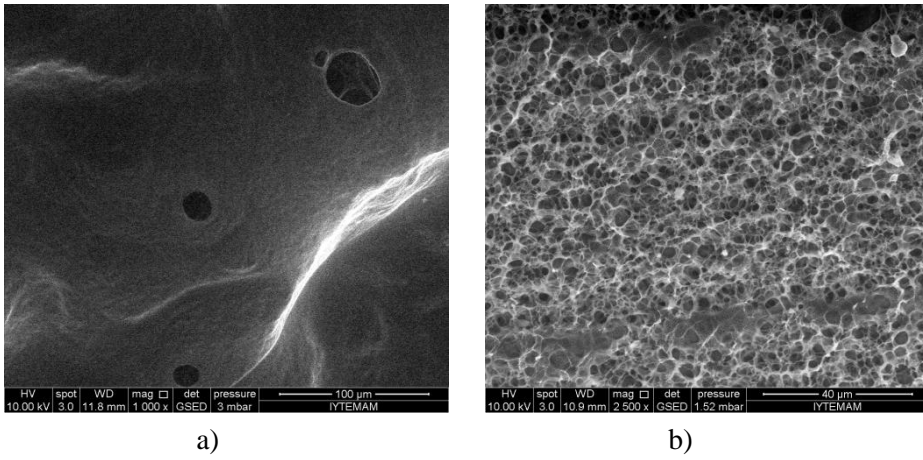
4.4. SEM Çalışmaları

Hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM mikrografları alınmıştır. SEM mikrograflarının elde edilmesinde şişmiş haldeki polimerik örnekler kullanılmıştır. Farklı büyütme ölçekleri kullanılarak alınan görüntüler Şekil 4.42-4.45'de sunulmuştur. SEM mikrografları, çapraz bağlanmalar sonucunda oluşan gözenekler hakkında görsel fikir vermektedir.

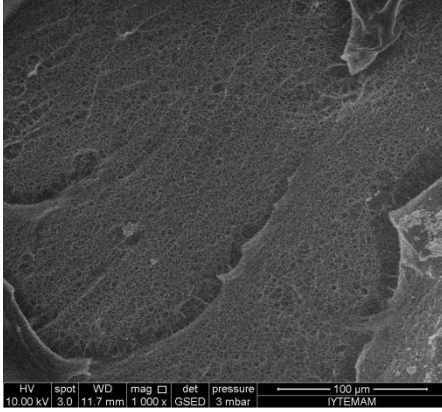
Mikrograflar incelendiğinde yüzeylerde mikrometre ölçeğinde gözenek ve içi doğru ilerleyen kanal ve boşluklar izlenmektedir.



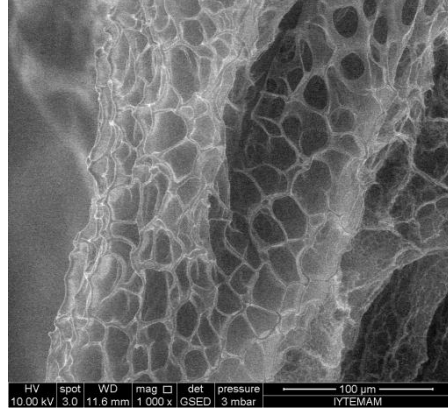
Şekil 4.42. 0 SMA (a) ve 60 SMA (b) hidrojellerinin SEM mikrografları



Şekil 4.43. 0 SMA/KG (a) ve 60 SMA/KG (b) hidrojellerinin SEM mikrografları

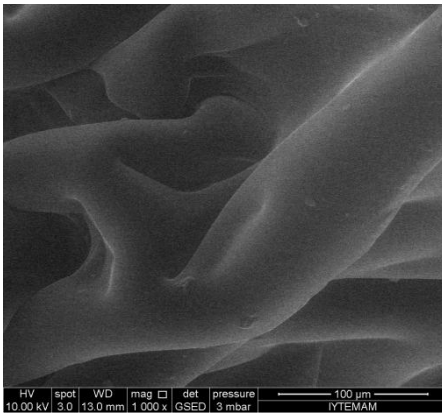


a)

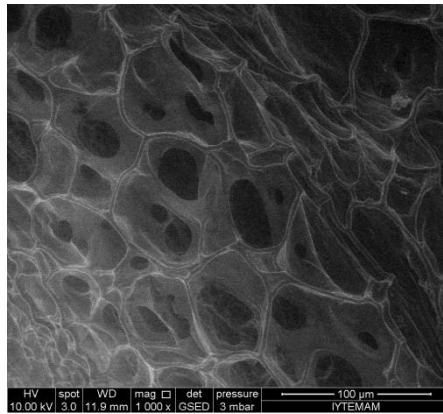


b)

Şekil 4.44. 0 SMA/MMT (a) ve 60 SMA/MMT (b) hidrojenlerinin SEM mikrografları



a)



b)

Şekil 4.45. 0 SMA/KG/MMT (a) ve 60 SMA/KG/MMT (b) hidrojenlerinin SEM mikrografları

4.5. Yüzeye Soğurum Çalışmaları

SMA gibi anyonik bir yardımcı monomer kullanılarak üretilen anyonik özellikteki hidrojenlerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılabilmesi için, sulu ortamlarda safranin T (ST) gibi katyonik özellik gösteren bir boyarmaddenin model molekül olarak kullanılması amaçlanmıştır. Kimyasal yapısı Çizelge 3.2’de sunulan ST katyonik özellikte bir boyarmaddedir ve anyonik özellikteki çapraz bağlı polimerler ile kuvvetli etkileşim göstermesi beklenmiştir.

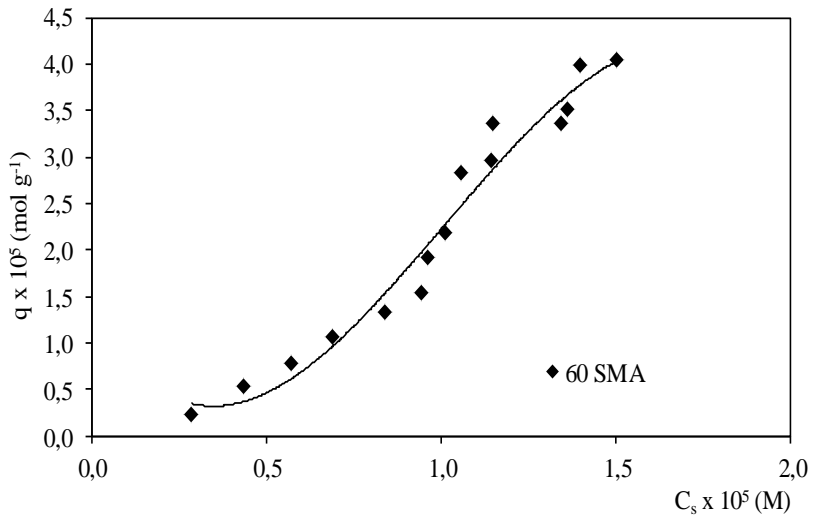
Yüzeye soğurum çalışmalarında temel olarak araştırılması gereken önemli etkenler vardır. Bunlardan ilki, soğuruma çözelti derişiminin etkisidir. Diğer etken ise sabit çözelti derişiminde, polimerik örneklerde bulunan bileşenlerin değişik içeriklerinin soğuruma etkisidir.

Boyarmadde soğurumuna derişimin etkisini araştırabilmek amacıyla, 60 mg SMA içeriğine sahip hidrojenlerin, $1,0 \times 10^{-5}$ – $15,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen 15 farklı derişimde ST 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 bağlı polimer tarafından soğurulan boyarmaddenin mol miktarı, q hesaplanmıştır. ST için Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan q değerleri ve çözeltinin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen denge adsorpsiyon izotermi, Şekil 4.46-4.49’da sunulmuştur.

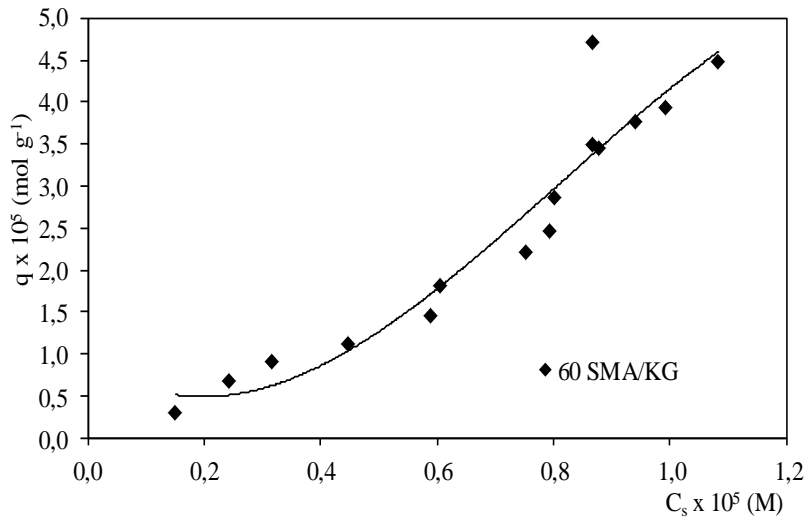
Denge soğurum izotermi incelendiğinde, adsorpsiyon izotermi derişimlerine paralel olarak aynı karakterde artışlar gösterdiği söylenebilir. Üretilen hidrojenlerin az veya çok yoğun ortamlarda soğurum yapabilme yetenekleri olduğu ileri sürülebilir.

Görsel olarak fikir vermesi amacıyla, 4 farklı derişimde çözelti ile dengeye gelen hidrojenlerin görünümü Şekil 4.50-4.53’de sunulmuştur.

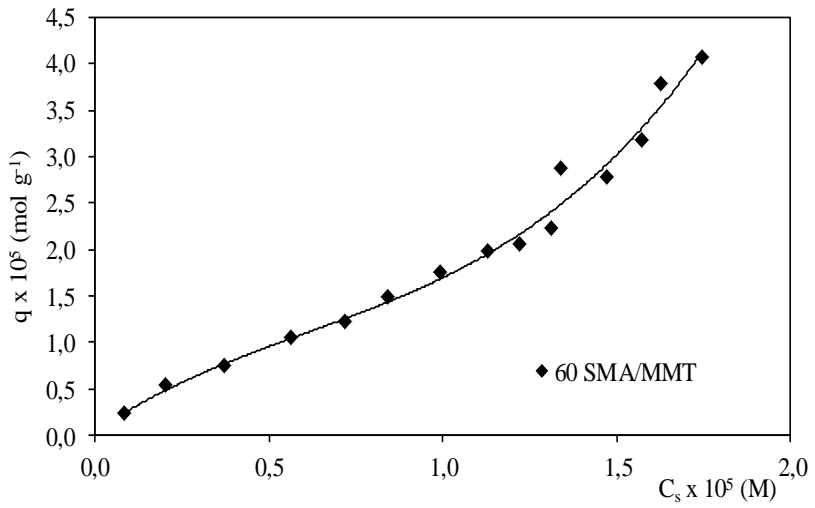
Ayrıca Şekil 4.54-4.56’de polimerik örneklerin farklı derişimdeki ST çözeltilerinden çıkarılmış görünümü sunulmuştur.



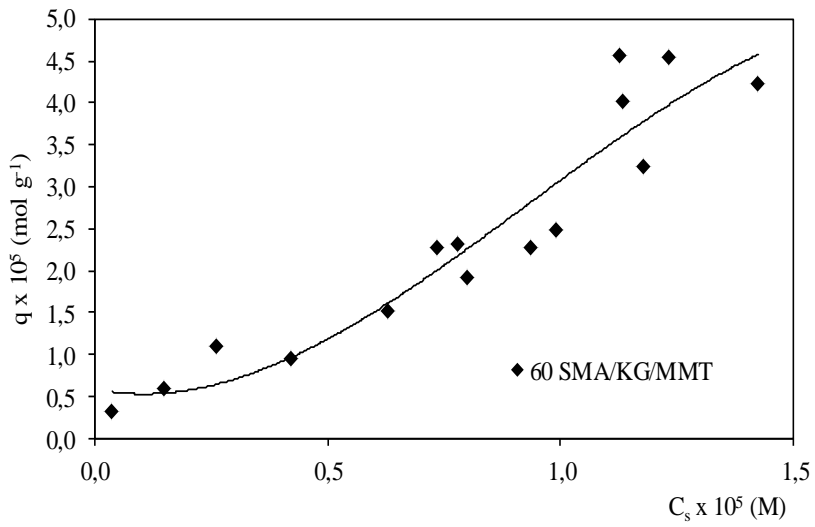
Şekil 4.46. AAm/SMA hidrojellerinde ST soğurumu



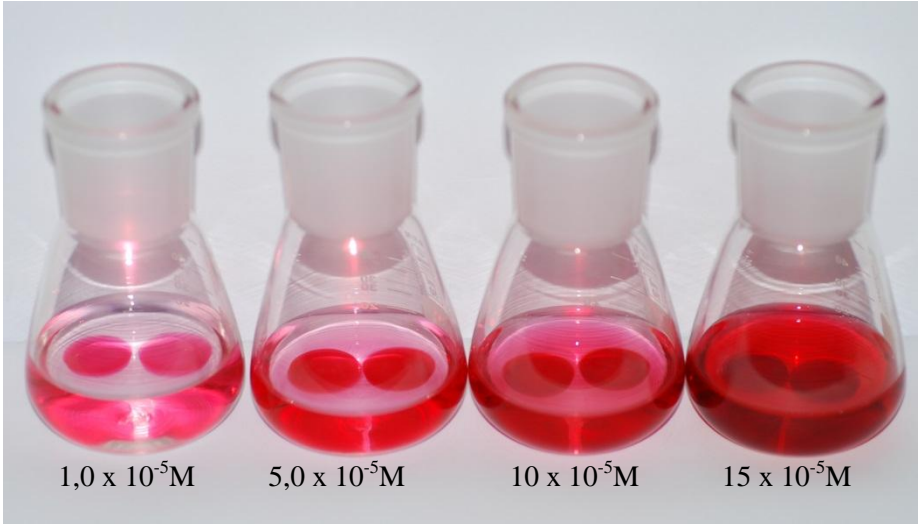
Şekil 4.47. AAm/SMA/KG hidrojellerinde ST soğurumu



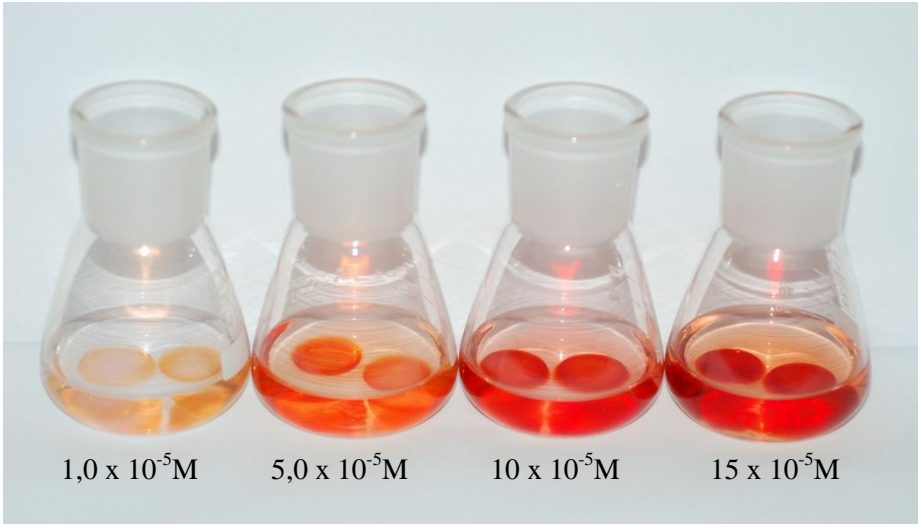
Şekil 4.48. AAm/SMA/MMT hidrojelinde ST soğurumu



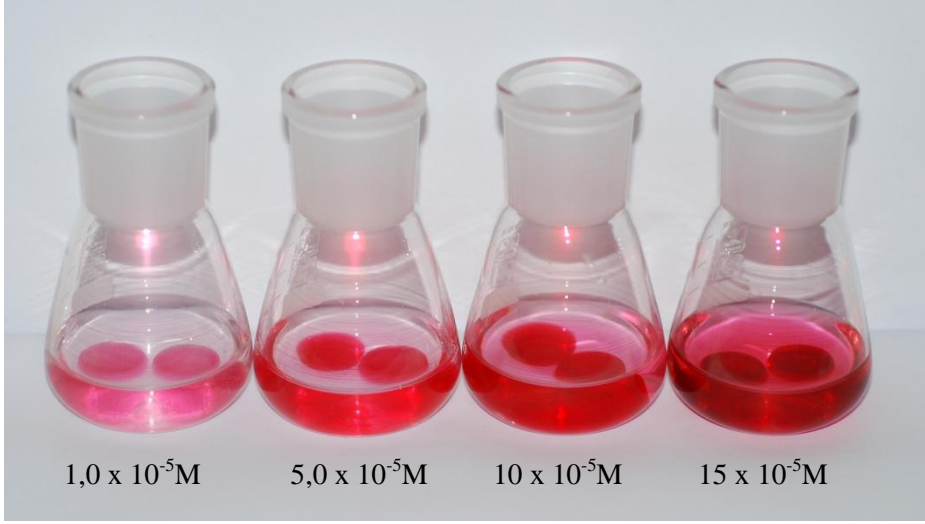
Şekil 4.49. AAm/SMA/KG/MMT hidrojelinde ST soğurumu



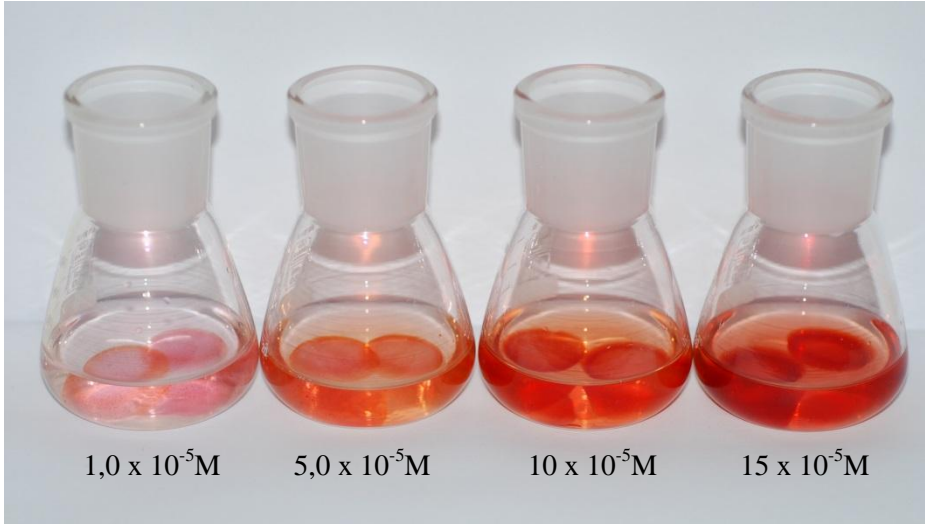
Şekil 4.50. AAm/SMA hidrojellerinin farklı derişimlerde ST çözeltilisinde görünümleri



Şekil 4.51. AAm/SMA/KG hidrojellerinin farklı derişimlerde ST çözeltilisinde görünümleri



Şekil 4.52. AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin farklı derişimlerde ST çözeltilinde görünümleri



Şekil 4.53. AAm/SMA/KG/MMT hidrojenlerinin farklı derişimlerde ST çözeltilinde görünümleri

Yüzeye soğuruma SMA etkisinin araştırılması amacıyla $5,0 \times 10^{-5}$ M sabit çözelti derişimi seçilmiştir. 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmanın ikinci kısmında, 20, 40, 60, 80 mg yardımcı monomer içeren hidrojel sabit derişimdeki çözeltiler ile dengeye gelene dek etkileştirilmişlerdir. Ayrıca, yarı-IPN yapıda bulunan KG ve MMT miktarının soğuruma etkisini araştırabilmek için değişen oranlarda polimer içeren hidrojel sabit derişimde çözeltiler ile etkileştirilmişlerdir. Eşitlik 7, 8 ve 9 yardımıyla hesaplanan q , %Ads ve K_d değerleri Çizelge 4.11-4.12’de sunulmuştur.

Çizelge 4.11. AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/MMT hidrojelinin q , %Ads ve K_d değerleri

	AAm/ SMA	AAm/ SMA/KG	AAm/ SMA/ MMT	AAm/ SMA/ KG/MMT
SMA/mg	Yüzde adsorpsiyon (%Ads)			
20	65,16	85,52	62,38	87,25
40	77,72	89,50	79,88	90,89
60	83,00	86,99	83,00	83,18
80	83,18	86,03	81,53	85,69
	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^5$			
20	1,07	1,54	0,928	1,46
40	1,13	1,55	1,20	1,46
60	1,41	1,39	1,17	1,22
80	1,24	1,33	1,18	1,26
	Dağılma katsayısı, K_d			
20	1,87	5,90	1,66	6,84
40	3,49	8,52	3,97	9,97
60	4,88	6,69	4,88	4,94
80	4,94	6,16	4,41	5,99

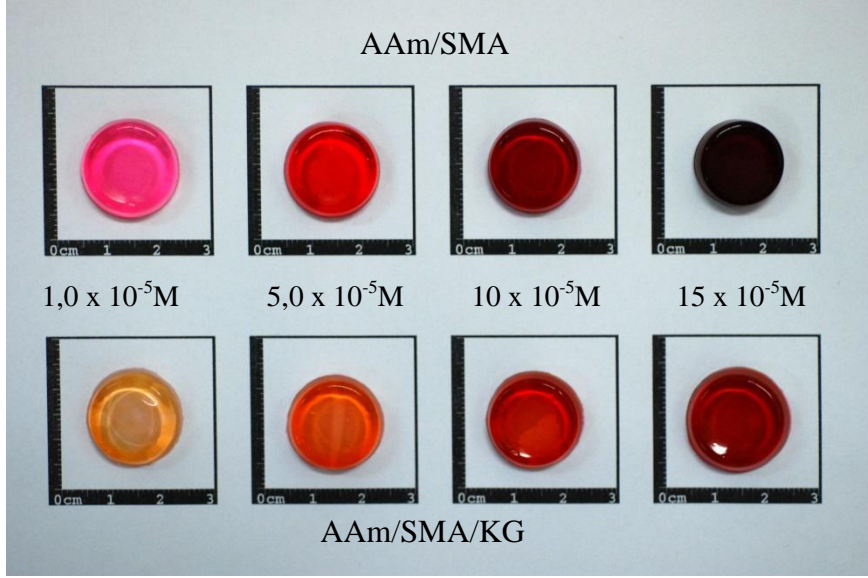
Çizelge 4.12. Farklı KG ve MMT içeriğine sahip, 60 mg SMA içeren hidrojelilerin q, %Ads ve K_d değerleri

	% 0,50	% 1,00	% 1,50	% 2,00
	Yüzde adsorpsiyon, %Ads			
KG	90,37	86,99	86,55	84,22
MMT	77,03	83,00	83,18	84,30
	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^5$			
KG	1,36	1,39	1,54	1,56
MMT	1,09	1,17	1,24	1,29
	Dağılma katsayısı, K_d			
KG	9,38	6,69	6,44	5,34
MMT	3,35	4,88	4,94	5,37

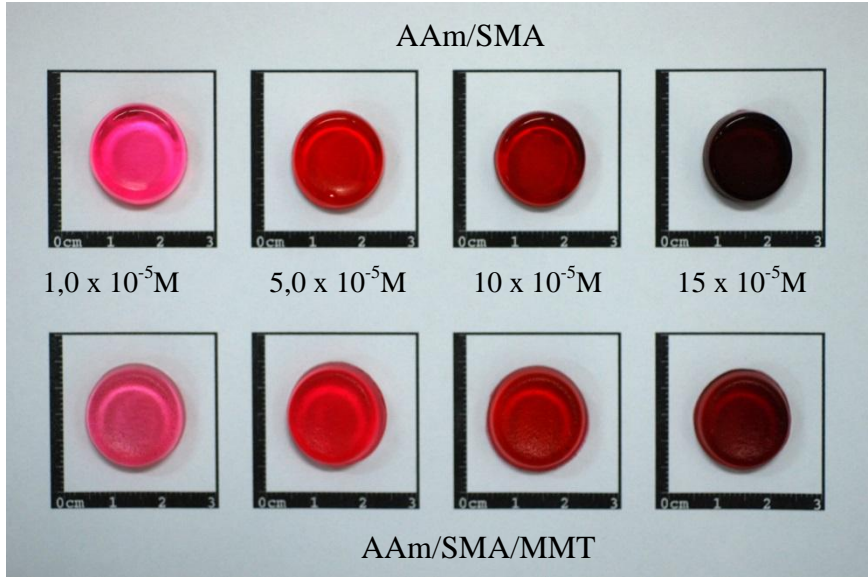
SMA içermeyen çapraz bağlı AAm polimerleri herhangi bir soğurum göstermemektedir. SMA gibi sulu ortamlarda anyonik özellik gösteren yardımcı monomerlerin çapraz bağlı kopolimerik yapıda bulunması ile katyonik moleküllere karşı duyarlı hidrojel elde edilmiştir. SMA miktarının artmasıyla artan adsorpsiyon kapasitesi değerleri bunun en önemli kanıtıdır. Çizelge 4.11 incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin yardımcı monomer içeriğindeki artışa paralel olarak arttığı görülmektedir. %Ads ve K_d değerlerinde gözlenen artışlar da q değerlerindeki artışı desteklemektedir.

Çizelge 4.12 incelendiğinde KG içeriğinin artmasıyla %Ads değerlerinde düşüş gözlenmektedir. KG içeriğinin artmasıyla q değerleri 1,36-1,56 arasında değişim gösterirken K_d değerlerinde de 9,38-5,34 arasında düşüş gözlemlenmiştir. MMT içeriğinin artmasıyla %Ads değerlerinde artış gözlenmektedir. Buna bağlı olarak da MMT içeriğinin artmasıyla artmasıyla q değerleri $(1,09-1,29) \times 10^5$ arasında artış gösterirken K_d değerlerinde de $(3,35-5,37) \times 10^5$ arasında artış gözlemlenmiştir.

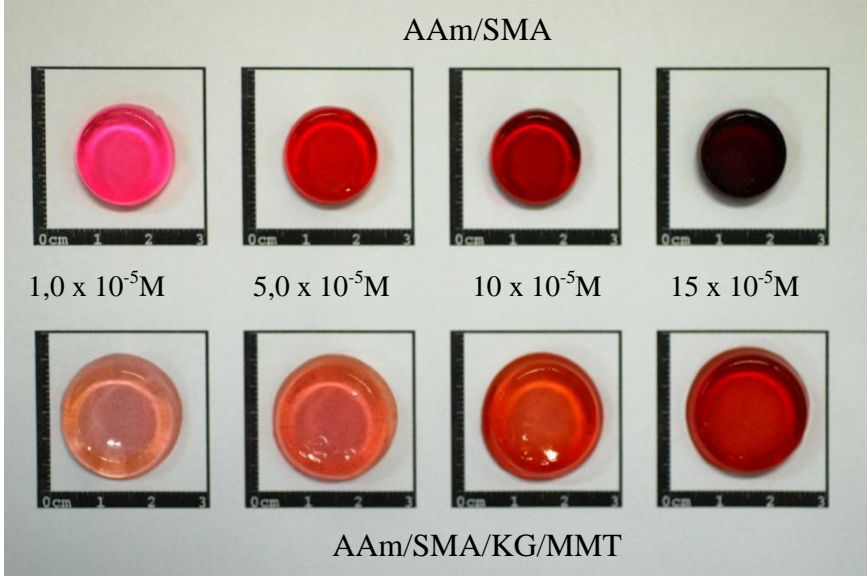
Çapraz bağlı kopolimer tarafından soğurulan boyarmadde derişiminin, çözeltide kalan boyarmadde derişimine oranlanması ile elde edilen K_d değerlerinin 1'den büyük çıkması, polimerik yapının seçilen boyarmadde için iyi bir adsorbent olduğu anlamına gelmektedir. Çizelgelerde sunulan, K_d değerleri incelendiğinde,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



Şekil 4.54. AAm/SMA ve AAm/SMA/KG hidrojenlerinin farklı derişimdeki ST çözeltilerinden çıkarılmış hallerinin görünümleri



Şekil 4.55. AAm/SMA ve AAm/SMA/MMT hidrojenlerinin farklı derişimdeki ST çözeltilerinden çıkarılmış hallerinin görünümleri



Şekil 4.56. AAm/SMA ve AAm/SMA/KG/MMT hidrojellerinin farklı derişimdeki ST çözeltilerinden çıkarılmış hallerinin görünümleri

Çizelge 4.13. ST ile çapraz bağlı kopolimerler arasındaki etkileşimler

Kopolimer zinciri	ST	Etkileşim tipi	Kopolimer	Boya
		Hidrojen bağı	N ve O atom C=O, metin	H atomu Amin
		Hidrofobik	Hidrojen atomu	Benzen halkası
		Dipol – dipol	Amid grubu	Benzen halkası
		Dipolindüklenmiş dipol	Amid grubu	Polarlanabilen aromatik grup

Çapraz bağlı AAm/SMA kopolimerler ile ST arasında oluşan etkileşimlerin nedeni olarak; Çizelge 4.13'den de izleneceği gibi 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 dipol-indüklenmiş dipol etkileşimlerin de söz konusu olduğu söylenebilir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, çapraz bağlı polimer üretiminde yaygın olarak kullanılan akrilamid ile hidrofilik karakterde bir monomer olan sodyum metakrilat, doğal bir polimer olan karragenan ve montmorillonit gibi bir kil kullanılarak, yeni bir polimerik kompozit taşıyıcı/soğurucu üretimi gerçekleştirilmiştir.

Hidrojellerin üretimleri sırasında çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol) diakrilat kullanılmıştır. Akrilamid esaslı hidrojellerin üretimi, çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir.

Üretilen hidrojellerin, FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar yardımı ile hidrojellerde bulunan fonksiyonel gruplara ait karakteristik bandlar izlenerek çapraz bağlı kopolimerlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çapraz bağlı kopolimerlerin gözenek yapısı hakkında fikir edinebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskopi yöntemi (Scanning Electron Microscopy, SEM) kullanılmıştır. SEM mikrografları incelendiğinde hidrojellerin gözenekli bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.

Hidrojellere dinamik şişme testleri uygulanarak, şişme davranışları hakkında önemli veriler elde edilmiştir. Veriler incelendiğinde şişme değerlerinin; SMA içeren hidrojellerde SMA miktarının artması ile 8,528-23,839 arasında değişim gösterdiği görülmüştür. Yapıya KG eklenen hidrojellerde SMA miktarının artması ile şişme değerlerinin 8,525-35,400 arasında olduğu görülmüştür. Yapıya MMT eklenen hidrojellerde SMA miktarının artması ile şişme değerlerinin 8,470-36,881 arasında değişim gösterdiği görülmüştür. Hem KG hem de MMT içeren hidrojellerde şişme değerlerinin 10,758- 39,733 arasında değişim gösterdiği görülmüştür.

Bu değerler incelendiğinde, hidrojel sistemlerde, denge şişme değerleri, çapraz bağlı yapıda bulunan SMA miktarının artışı ile uyumlu bir artış göstermektedir.

Denge şişme değerleri KG içeriğinin değişimi açısından incelendiğinde, 60 mg SMA içeren jellerde KG miktarının artmasıyla şişme değerlerinde düşme görülmüştür. Denge şişme değerleri MMT içeriğinin değişimi açısından incelendiğinde ise, 60 mg SMA içeren jellerde MMT miktarının artmasıyla şişme değerlerinin arttığı görülmüştür.

Çapraz bağlı polimerler için biyouyumluluğun potansiyel bir göstergesi olarak değerlendirilen dengede su içeriği değerleri (DSI), SMA içeren hidrojellerin tümü için, yapıdaki SMA miktarının artışı ile artmaktadır. Tüm çapraz bağlı kopolimerler değerlendirildiğinde, DSI değerleri 0,8950-0,9754 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 şişme değerleri oldukça önemlidir. Hesaplanan denge şişme değerleri, teorik denge şişme değerleri ile uyum göstermektedir. Bu durum, kinetik analizin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun iyi bir göstergesi olabilir.

Kimyasal çapraz bağlı hidrojellere su difüzyonunun türünün araştırılması açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli (n) değerleri KG içeren polimerik örnekler için 0,53-0,81 arasında değişirken, MMT içeren yapılarda 0,57-0,74 arasında değişim göstermektedir. Hem KG hem de MMT içeren yapılarda n değerleri, 0,54-0,81 arasında değişim göstermektedir. KG ve MMT içermeyen yapılarda ise n değerleri 0,52-0,72 arasında değişim göstermektedir. Tüm 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, difüzyon 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 difüzyonlanan su miktarındaki artış verilebilir.

Çapraz bağlı polimerler için suyun soğurumunu incelemek için su soğurum hız sabiti (K_{ss}) hesaplanarak değerlendirme yapılmıştır. K_{ss} değeri, genellikle SMA eklenmesi ile alakalı olarak yüksek değerlere ulaşmıştır.

Anyonik hidrojellerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, katyonik özellikteki safranin T (ST) model molekül olarak seçilmiştir. Çapraz

bağlı kopolimerlerin soğurum özellikleri, ST derişiminin ve yardımcı monomerin etkisi açısından incelenmiştir.

Boyarmadde soğurumuna derişimin etkisini araştırabilmek amacıyla, 60 mg SMA içeriğine sahip hidrojenlerin, $1,0 \times 10^{-5}$ – $15,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen 15 farklı derişimde ST çözeltileri ile dengeye gelene dek etkileşmeleri sağlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen denge değerleri kullanılarak q-C_s grafikleri oluşturulmuştur. Hidrojel sistemleri için sulu ST çözeltilerinin derişimi arttıkça, 1.0 g kopolimer tarafından soğurulan boyarmadde miktarı olan q değerlerinin genel olarak artış gösterdiği belirlenmiştir.

Yüzeye soğuruma SMA etkisinin araştırılması amacıyla $5,0 \times 10^{-5}$ M sabit çözeltiler derişimi seçilmiştir. 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmanın ikinci kısmında, 20, 40, 60, 80 mg SMA içeren hidrojenler sabit derişimdeki çözeltiler ile dengeye gelene dek etkileştirilerek, soğuruma SMA, KG, MMT etkisi araştırılmış ve q, %Ads, K_d gibi parametreler hesaplanmıştır.

SMA içeren hidrojenlerinin q değerleri, $1,07 \times 10^{-5}$ – $1,24 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ arasında değişim göstermiştir. KG içeren polimerik örnekler için q değerleri, $1,54 \times 10^{-5}$ – $1,33 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ iken MMT içeren polimerik örnekler için ise, $0,928 \times 10^{-5}$ – $1,18 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ arasında artış göstermiştir. Hem KG hem MMT içeren polimerik örnekler için q değerleri, $1,46 \times 10^{-5}$ – $1,26 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ arasında değişim göstermiştir.

Soğurumda hesaplanan diğer bir parametre olan %Ads değerleri de q değerleri ile uyumlu biçimde, SMA etkisiyle genel olarak artmaktadır. SMA içeren hidrojenler için %Ads, %65,16 – 83,18 arasında değişim göstermiştir. KG içeren hidrojenler için %Ads değişim aralıkları, %85,52 – %86,03 iken MMT içeren hidrojenler için %Ads değişim aralıkları %62,38 – 81,51 olarak belirlenmiştir. Hem KG hem MMT içeren polimerik örnekler için %Ads değişim aralıkları, %87,25 – %85,69 olmuştur.

K_d değerleri, çapraz bağli kopolimerlerin belirlenen bir tür için iyi bir adsorban olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kullanılır. K_d'nin 1,0'den büyük olması çapraz bağli kopolimerin iyi bir adsorban olduğunun bir göstergesidir. SMA miktarının artması ile K_d değerlerinin arttığı görülmüştür. KG miktarının artması ile K_d değerlerin 9,38 – 5,34 arasında azalma gösterirken, MMT miktarının

artmasıyla K_d değerleri 3,35 – 5,37 arasında artış göstermiştir. Tüm hidrojellerin 1,0'den büyük K_d değerlerine sahip oldukları görülmüştür.

Sonuç olarak, üretilen hidrojel sistemlerin ST için iyi birer soğurucu oldukları söylenebilir.

Yüksek oranda su tutma yeteneği ile AAm/SMA, AAm/SMA/KG, AAm/SMA/MMT, AAm/SMA/KG/MMT hidrojelleri, çevrede belirlenen sistemlerden bazı kimyasal türlerin ya da istenmeyen, kirlilik yaratan boyarmaddeleri, ağır metal iyonlarını, radyoaktif element iyonlarını bazı endüstriyel atık sularda bulunabilecek toksik türler ve deterjanlar gibi organik moleküler büyüklükleri vb kirleticileri üzerlerine soğurarak değişik ortamlardan uzaklaştırabilecekleri ve tarımda gübre ve tarımsal ilaçların çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanılabilecekleri ileri sürülebilir.

KAYNAKLAR

- Abd Alla, S.G., Şen, M., El-Naggar, A.W.M. 2012. Swelling and mechanical properties of superabsorbent hydrogels based on Tara gum/acrylic acid synthesized by gamma radiation. **Carbohydrate Polymers**, 89: 478-485.
- 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.
- Akdemir, Z.S. 2005. pH ve Sıcaklığa Duyarlı Faz Geçişini Gösteren İç İçe Girmiş Polimerik Ağ Yapıların Sentezi ve Karakterizasyonu. Marmara Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Akkaya, M.Ç. 2009. Çapraz Bağlı Akrilik Asit/ 2- Akrilamido 2- Metilpropan Sülfonik Asit Hidrojellerinin Sentezi ve Uygulamaları. İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Ali, AE., Shawsy, 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.
- Alizadeh, M., Abbasi,F., Farahi M., Jalili K. 2012. Silicone-based hydrogels prepared by interpenetrating polymer network synthesis: Swelling properties and confinements effects on the formation kinetics. **Journal of Applied Polymer Science**, 124: 985–992.
- Altay, A. 2010. Hidrofobik Grup İçeren poli (N-izopropilakrilamid) Hidrojellerin Sentezi ve Bunların faz-geçiş (LCST) Sıcaklıklarının İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- 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 polysaccharide. **Journal of Applied Polymer Science**, 120: 3004-3013.

- Araújo, E.M., Mélo, T.J.A., Santana, L.N.L., Neves, G.A., Ferreira, H.C., Lira, H.L., Calvalho, L.H., A'Vila JR, M.M., Pontes, M.K.G., Araújo, I.S. 2004. The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites. **Materials Science & Engineering B**, 112: 175-178
- Asıl, D. 2006. Kitosan-Polikrilik Asit-Polisitronik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Flukanazol Salım Davranışlarının İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Bajpai, S.K., Banger, P. 2013. Photopolymerized pH-sensitive semi-IPN: Synthesis, water uptake analysis, and preliminary drug release study. **Polymer Engineering & Science**, DOI: 10.1002/pen.23484, Erişim [<http://onlinelibrary.wiley.com>]
- Bajpai, A. K., Shrivastava, M. 2001. Crosslinking polymer gels. **Journal of Science Education and Technology**, 60: 131-141
- Bajpai, A.K., Shukla, S.K., Bhanu, S., Kankane, S. 2008. Responsive polymers in controlled drug delivery. **Progress in Polymer Science**, 33: 1088-1118.
- Bao, Y., Ma, J., Li, N. 2011. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, 1: 76-82.
- Basan, S. 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
- Baykara, T., Günay, V., Musluoğlu, E. 2010. Nanoteknoloji ve nano-malzeme süreçleri. **Tübitak MAM Malzeme Enstitüsü**.
- Bischoff, R., Cray, S.E. 1999. Polysiloxanes in macromolecular architecture. **Progress in Polymer Science**, 24: 185-219.
- Botelho, E. C., Campos, A.N., De Barros, E., Pardini, L.C., Rezende, M.C. 2006. Damping behavior of continuous fiber/metal composite materials by the free vibration method. **Composites Part B: Engineering**, 37: 255-263.
- Brandl, W., Marginean, G., Chirila, V., Warschewski, W. 2004. Production and characterization of vapour grown carbon fiber/polypropylene composites. **Carbon**, 42: 5-9.
- Braun, R.D. 1987. Introduction to Instrumental Analysis. McGraw-Hill Book Company, Singapore.

- 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
- Champ, S., Xue, W., Huglin, M.B. 2000. Concentrating aqueous solutions of water soluble polymers by thermoreversible swelling of poly[(Nisopropylacrylamide)- co-(acrylic acid)] hydrogels. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 201: 931-940.
- Chen, J., Park, K. 2000. Synthesis and characterization of superporous hydrogel composites. **Journal of Controlled Release**, 65: 73-82.
- Chen, Y., Chen, Li., Bai, H., Li, L. 2013. Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. **Journal of Materials Chemistry A**, 1: 1992-2001.
- 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.
- Churochkina, N.A., Starodoubtsev, S.G., Khokhlov, A.R. 1998. Swelling and collapse of the gel composites based on neutral and slightly charged poly(acrylamide) gels containing Na-montmorillonite. **Polymer Gels and Networks**, 6: 205-215.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, 97: 1061-1085.
- Çetin, G. 2013. Akrilamid Esaslı Yeni Katyonik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Soğurum Özelliklerinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Deen, G.R., Santha, S. 2013. Influence of a new stiff crosslinker on the swelling of poly(N-isopropyl acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels and silver nanocomposite. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, 62: 517:523.

- Deng, S., Xu, H., Jiang, X., Yin, J. 2013. Poly(vinyl alcohol) (PVA)-enhanced hybrid hydrogels of hyperbranched poly(ether amine) (hPEA) for selective adsorption and separation of dyes. **Macromolecules**, 46: 2399–2406.
- 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.
- Devine, M. D., Higginbotham, C. L. 2003. The synthesis of a physically crosslinked NVP based hydrogel. **Polymer**, 44:7851-7860.
- Devine, M.D., Higginbotham, C.L. 2005. Synthesis and characterization of chemically crosslinked N-vinyl pyrrolidinone (NVP) based hydrogels. **European Polymer Journal**, 41: 1272-1279.
- Dolbow, J., Eliot, F., Ji, H. 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 52: 51-84.
- Dönmez, Z. 2006. Geniştirilmiş Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Modelinin Zeolitler Üzerinde Uygulaması. Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Duran, S., Şolpan, D., Guven, O. 1999. Synthesis and characterization of acrylamide-acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, 151: 196-199.
- Eid, E. 2011. Gamma radiation synthesis and characterization of starch based polyelectrolyte hydrogels loaded silver nanoparticles. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, 21: 297-305.
- Eid, M. 2013. Preparation and characterization of natural polymers as stabilizer for magnetic nanoparticles by gamma irradiation. **Journal of Polymer Research**, 20: 112-121.
- 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. 2003a. Kitosan Esaslı Ağ Yapılı İç İç Geçmiş Polimerlerden Biyoetkin Maddelerin Salınımının İncelenmesi. Cumhuriyet Üniversitesi, Doktora Tezi, Sivas
- Ekici, S., Işıkvser, Y., Şahiner, N., Saraydın, D. 2003b. Adsorption of some textile dyes onto crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone). **Adsorption Science and Technology**, 21: 651-659.
- 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.
- Elliott, J.E., Macdonald, M., Nie, J., Bowman, C.N. 2004. Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure. **Polymer**, 45: 1503-1510.
- Elluru, M., Ma, H., Hadjiargyrou, M., Hsiao, B.S. Chu, B. 2013. Synthesis and characterization of biocompatible hydrogel using Pluronics-based block copolymers. **Polymer**, 54: 2088-2095.
- Emik, S. 2003. Uyarıya Duyarlı Hidrojeller. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- 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.

- Farris, S., Schaich, K.M., Liu, L., Piergiovanni, L., Yam, K.L. 2009. Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: A review. **Trends in Food Science**, 20: 316-332.
- Fırlak, M. 2008. 2-Akrilamido-2-Metilpropan Sulfonik Asit Bazlı Hidrojellerle Ağır Metallerin Adsorpsiyonu. Marmara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., Vasheghani-Farahani, E. 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: A review. **Iranian Polymer Journal**, 19: 2010, 375-398.
- Gnanou, Y., Fontanille, M. 2008. Organic and physical chemistry of polymers. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
- Gökgöz, M. 2006. Lakkazın poliakrilamit ve poliakrilamit-k-karragenan jellerine immobilizasyonu. Kırıkkale Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale.
- Guo, Q., Wei, P., Wang, C., Qian, Y., Liu, J. 2013. Study of the effect of organomodified montmorillonite on PP/APP/Si-E system. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 52: 273-279.
- 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.
- 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.
- Güçlü, G., Al, E., Emik, S., İyim, T.B., Özgümüş, S., Özyürek, M. 2010. Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels. **Polymer Bulletin**, 65: 333-346.
- Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P. 2008. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60: 1638-1649.
- Hennink, W.E., Nostrum, C.F. 2012. Novel crosslinking methods to design hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 64: 223-226.

- Hoare, T.R., Kohane, D.S. 2008. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. **Polymer**, 49:1993-2007.
- Hoffman, A.S. 2012. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 64: 18–23.
- 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.
- Hron, P., Šlechtová, J., Smetana, K., Dvoránková, B., Lopour, P. 1997. Silicone rubber-hydrogel composites as polymeric biomaterials. **Biomaterials**, 18: 1069-1073.
- Hua, S., H. Yang, W. Wang, A. Wang, 2010. Controlled release of ofloxacin from chitosan montmorillonite hydrogel. **Applied Clay Science**, 50: 112-117.
- Hull, L.C., Grossman, C., Fjeld, R.A., Coates, J.T., Elzerman, A.W. 2004. Hybrid empirical-theoretical approach to modeling uranium adsorption. **Applied Geochemistry**, 19: 721-736.
- 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.
- Işiklan, F., Kurşun, F. 2013. Synthesis and characterization of graft copolymer of sodium alginate and poly(itaconic acid) by the redox system. **Polymer Bulletin**, 70:1065–1084.
- 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.
- Kamoun, E.A., Menzel, H. 2012. HES-HEMA nanocomposite polymer hydrogels: swelling behavior and characterization. **Journal of Polymer Research**, 19: 9851.
- Kaplan, M., Kasgöz, H. 2011. Hydrogel nanocomposite sorbents for removal of basic dyes. **Polymer Bulletin**, 67: 1153-1168.

- 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**, 106: 93-99.
- Karadağ E., Saraydın, D., Güven, O. 2004. Water absorbency studies of γ radiation crosslinked poly(acrylamide-*co*-2,3-dihydroxybutane-dionic acid) hydrogels. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, 225: 489-496.
- Karadağ E., Üzüm, Ö.B., Saraydın, D., Güven, O. 2005. Swelling characterization of gamma-radiation induced crosslinked acrylamide/maleic acid hydrogels in urea solutions. **Materials & Design**, 27: 576-584.
- 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.
- Karadağ, E., Kundakcı, S. 2012. A Novel Polymeric Adsorbent for Water and Dye Uptake: Acrylamide/Sodium Acrylate Copolymers and Semi-Interpenetrating Polymer Networks Composed of Gelatin and/or PVA. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 51: 1513-1523.
- 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., 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. 1997. Cationic dyes adsorption by acrylamide/itaconic acid hydrogels in aqueous solutions. **Polymers for Advanced Technologies**, 8(9): 574-578.
- 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. 2012. A study on water and dye sorption capacities of novel ternary acrylamide/sodium acrylate/PEG semi IPN hydrogels. **Polymer Bulletin**, 68: 1357–1368.

- Karadağ, E., Üzüm, Ö.B., Kundakçı, S., Saraydın, D. 2007. Polyelectrolyte CASA hydrogels for uptake of uranyl ions from aqueous solution. **Journal of Polymer Science**, 104: 200-204.
- 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.
- Kaşgöz, H., Durmuş, A., Kaşgöz, A. 2008. Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal. **Polymers for Advanced Technologies**, 19: 213–220.
- Kaya, A., Durukan, S. 2004. Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. **Applied Clay Science**, 25: 83-91.
- Khurma, J.R., Nand, A.V. 2008. Temperature and pH sensitive hydrogels composed of chitosan and poly(ethylene glycol). **Polymer Bulletin**, 59: 805-812.
- Kilislioğlu, A. 2003. The effect of various and pH on the adsorption of U(VI) on Amberlite IR-118H resin. **Applied Radiation and Isotopes**, 58: 713-717.
- Kioussis, D.R., Wheaton, F.W., Kofinas, P. 2000. Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels. **Aquaculture Engineering**, 23: 315-332.
- Kırıştı, T. 2008. Sodyum metakrilat İçeren Çapraz Bağlı Akrilamid Esaslı Hidrojellerin Hazırlanışı, Karakterizasyonu ve Biyopotansiyel kullanım Kapasitelerinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Klouda, L., Mikos, A.G. 2008. Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 68: 34-45.
- Kokabi, M., Sirousazar, M., Hassan, Z.M. 2007. PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. **European Polymer Journal**, 43: 773-781.

- 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., Kuckling, 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., Ögüt, H.G., Üzüm. Ö.B., Karadağ, E. 2011. Equilibrium swelling characterization and dye uptake studies of acrylamide-co-methylenesuccinic acid hydrogels and semi-IPNs with PEG. **Polymer-Plastic Technology and Engineering**, 50: 947-956.
- Kundakcı, S., Ögüt, H.T. Üzüm, Ö.B. Karadağ, E. 2012. Swelling characterization and adsorptive features of acrylamide/Itaconic acid hydrogels and semi-IPNs for uranyl ions. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 51: 1550–1561.
- 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.
- Kuriscic, M.K., Filipovic, J. 2006. Copolymer hydrogels based on N-isopropylacrylamide and itaconic acid, **Polymer**, 47:148-155
- Lam, C. K., Chung, H.Y., Lau, K.T., Zhou, L.M., Hui D. 2005. Cluster size effect in hardness of nanoclay/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, 36: 263-269.
- Leal, D., Borggraeve, W., Encinas, M.V., Matsuhira, B., Müller, R. 2013. Preparation and characterization of hydrogels based on homopolymeric fractions of sodium alginate and PNIPAAm. **Carbohydrate Polymers**, 92: 157-166.

- 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.
- 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.
- Lorenzo, C.A., Concherio, A., Dubovik, A.S., Grinberg, N.V., Burova, T.V., Grinberg, V.Y. 2005. Temperature-sensitive chitosan poly(Nisopropylacrylamide) interpenetrated networks with enhanced loading capacity and controlled release properties. **Journal of Controlled Release**, 102: 629, 641.
- 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.
- Marandi, G.B., Kermani, Z.P., Kurdtabar, M. 2013. Fast and Efficient Removal of Cationic Dyes From Aqueous Solution by Collagen-Based Hydrogel Nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 52: 310-318.
- Martens, P., Anseth, S. 2000. Characterization of hydrogels formed from acrylate modified poly(vinyl alcohol) macromers. **Polymer**, 41: 7713-7725.
- 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.
- Mishra, S., Bajpai, R., Katare, R., Bajpai, A.K. 2007. Radiation induced crosslinking effect on semi-interpenetrating polymer Networks of poly(vinyl alcohol). **Express Polymer Letters**, 1: 407-415.
- 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.

- Modak, S.K., Mandal, A., Chakrabarty, D. 2013. Studies on synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)-bentonite clay composite by emulsion polymerization and simultaneous in situ clay incorporation. **Polymer Composites**, 34:1-13.
- Mohan, Y.M., Murthy, P.S.K., Sreeramulu, J., Raju, K.M. 2005. Swelling behaviour of semi-interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and poly(acrylamide-*co*-sodium methacrylate). **Journal of Applied Polymer Science**, 98: 302-314.
- Mohanan, A., Vishalakshi, B., Ganesh, S. 2011. Swelling and diffusion characteristics of stimuli-responsive N-isopropylacrylamide and κ -carrageenan semi-IPN hydrogels. **International Journal of Polymeric Materials**, 60: 787-798.
- Moraes, I.C.F., Carvalho, R.A., Bittante, A.M.Q.B., Solorza-Feria, J., Sobral, P.J.A., 2009. Film forming solutions based on gelatin and poly(vinyl alcohol) blends: Thermal and rheological characterizations. **Journal of Food Engineering**, 95: 588-596.
- Nesic, A.R., Velickovic, S.J., Antonovic, D.G. 2012. Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. **Journal of Hazardous Materials**, 209: 256-263.
- Nistor, M., Chiriac, A.P., Nita, L.E., Vasile, C., Bercea, M. 2013. Semi-interpenetrated polymer networks of hyaluronic acid modified with poly(aspartic acid). **Journal of Polymer Science**, 20: 86
- Orakdöğen, N., Okay, O. 2006. Reentrant conformation transition in poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels in water-organic solvent mixtures. **Polymer**, 47: 561-568.
- Orata, D., David, S.K. 2000. A comparative study of the electrochemical/electrodegradation of polyaniline from aniline loaded in a clay/polyaniline composite matrix to that of the bulk solution. **Reactive & Functional Polymers**, 43: 133-138.
- Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A., Dan, N. 2004. Controlling the collapse / swelling transition in charged hydrogels. **Biomaterials**, 25: 4345-4353.
- Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N., Sahiner, N. 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. **Water Research**, 43: 4403-4411.

- Özgündüz, H.İ. 2006. Akrilik Asit-Akrilamid-Poli(ViniL Alkol) İçeren Yarı-IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri Ve Lipaz Salım Davranışları. Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Özkahraman, B., Acar, I., Emik, S. 2011. Removal of cationic dyes from aqueous solutions with poly (N-isopropylacryamide-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., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H. 2000. Hydrogels in Pharmaceutical Formulation. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 50: 27-46.
- 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.
- Prieto, M., Fernández-González, Á., Martín-Díaz, R. 2000. Sorption of chromate ions diffusing through barite- hydrogel composites: Implications for the fate and transport of chromium in the environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 66: 783-795.
- Qiu, Y., Park, K. 2012. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 64: 49-60.

- 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.
- Ratner, B.D. 1987. Hydrogel surfaces. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, 1: 85-93.
- Reinholdt M.X., Brendlé, J., Tuilier, M., Kaliaguine, S., Ambroise, E. 2013. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Ni-Al Montmorillonite-Like Phyllosilicates. **Nanomaterials**, 3: 48-69.
- Rıfi, E.H., Rastegar, F., Brunette, J.P. 1995. Uptake of cesium, strontium and europium by a poly(sodium acrylate-acrylic acid) hydrogel. **Talanta**, 42(6): 811-816.
- Roardo, W.E., Bodde, H.E., De Boer A.G. and Junginger, H.E.1986. Synthetic hydrogels as drug delivery systems. **Pharmaceutisch Weekblad Scientific Edition**, 8: 165-189.
- Saçak, M., 2010. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sahiner, N., Jia, X. 2008. One step synthesis of hyaluronic acid-based (Sub)micron hydrogel particles process optimization and preliminary characterization. **Turkish Journal of Chemistry**, 32: 397-409.
- Sahiner, N., Ozay, O., Aktas, N. 2013. The Removal of Cyanide Ions from Aquatic Environments by Quaternizable p(4-VP) Hydrogels of Different Dimensions. **Water Air Soil Pollution**, 224:1393-1394.
- Sahiner, 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.
- Saikia, A. K., Aggarwal, S., Mandal, U. K. 2013. Swelling dynamics of poly(NIPAM-co-AMPS) hydrogels synthesized using PEG as macroinitiator: effect of AMPS content. **Journal of Polymer Research**, 20: 31-40.

- Salleh, N. G., Gläsel, H.J., Mehnert, R 2002. Development of hard materials by radiation curing technology. **Radiation Physics and Chemistry**, 63: 475- 479.
- Samandari, S., Gazi, M., Yilmaz, E. 2011. UV-induced synthesis of chitosan-g-polyacrylamide semi-IPN superabsorbent hydrogels. **Polymer Bulletin**, 68: 1623-1639.
- Samuel, C. N., Tang, Irene., M. C. Lo., Mark S. H. 2012. Comparative study of the adsorption selectivity of Cr(VI) onto cationic hydrogels with different functional groups. **Water, Air, & Soil Pollution**, 223: 1713-1722.
- Saraydın, D., Karadağ, E. 1996. A comparison of adsorption isotherms of crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone)-basic Brown 1 binding system. **Turkish Journal of Chemistry**, 20(3): 234-243.
- Saraydın, D., Karadağ, E., Güven, O. 2001. Use of superswelling acrylamide/maleic acid hydrogels for monovalent cationic dye adsorption. **Journal of Applied Polymer Science**, 79(10): 1809-1815.
- 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
- Say, R., Birlik, E., Denizli, A., Ersöz, A. 2006. Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites. **Applied Clay Science**, 31: 298-305.
- Schillemans, J.P, Verheyen, E., Barendregt, A., Hennink, W.E., Van Nostrum, C.F. 2011. Anionic and cationic dextran hydrogels for post-loading and release of proteins. **Journal of Controlled Release**, 150: 266-271.
- Schwarte, L.M., Peppas, N.A. 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties. **Polymer**, 39: 6057-6066.
- Shahalom, S., Tong, T., Emmett, S., Saunders, B.R. 2006. Poly(DEAEMA-co-PEGMA): a new pH-responsive comb copolymer stabilizer for emulsions and dispersions. **Langmuir**, 22: 8311-8317.

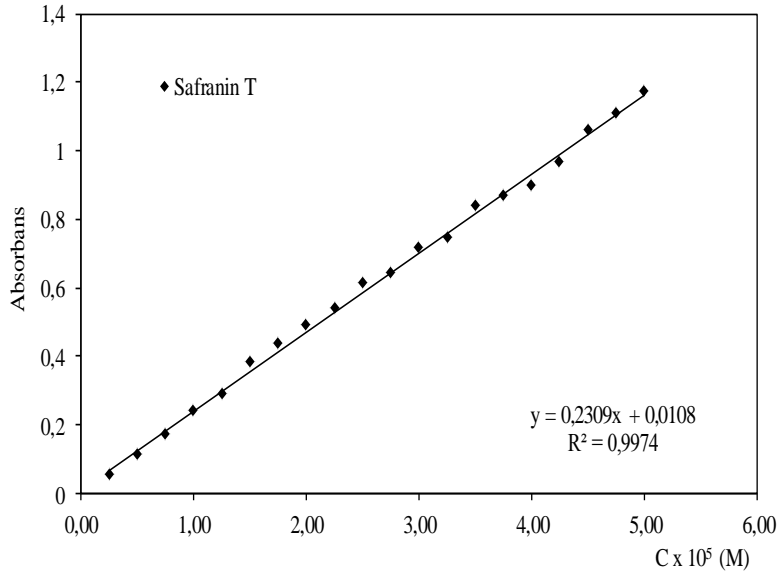
- Shi, Y., Xue, Z., Wang, X., Wang, L., Wang, A. 2013. Removal of methylene blue from aqueous solution by sorption on lignocellulose-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite three-dimensional cross-linked polymeric network hydrogels. **Polymer Bulletin**, 70: 1163–1179.
- Shukla, N.B., Madras, G. 2011. Adsorption of cationic dyes on poly(acrylic acid-co-sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbents. **Journal of Applied Polymer Science**, 124: 3892–3899.
- Singh, T., Singhal, R. 2012. Poly(acrylic acid/acrylamide/sodium humate) superabsorbent hydrogels for metal ion/dye adsorption: Effect of sodium humate concentration. **Journal of Applied Polymer Science**, 125: 1267–1283.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. 1992. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, Florida, USA.
- Small, C. J., Too, C.O., Wallace, G.G. 1996. Responsive conducting polymer-hydrogel composites. **Polymer Gels and Networks**, 5: 251-265.
- Solpan, D., Kölge, Z. 2006. Adsorption of methyl violet in aqueous solution by poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels. **Radiation Physics and Chemistry**, 75: 120-128.
- Sorenson, W., Sweeny, F., Campbell, T.W. 2001. Preparative Methods of Polymer Chemistry. John Wiley & Sons Inc., US.
- Sorour, M., El-Sayed, M., Moneem, N., Talaat, H., Shalaan, H., El Marsafy, S. 2013. Characterization of hydrogel synthesized from natural polysaccharides blend grafted acrylamide using microwave (MW) and ultraviolet (UV) techniques. **Starch**, 65: 172-178.
- Sun, K., Lan, Z., Yu, Z., Nie, X. 2011. Characterization and magnetic properties of polyethylene glycol modified NiZn ferrite thin films. **Current Applied Physics**, 11: 472-475.
- Sutani, K., Kaetsu, I., Uchida, K., Matsubara, Y. 2002. Stimulus responsive drug release from polymer gel. Controlled release of ionic drug from polyampholyte gel. **Radiation Physics and Chemistry**, 64: 331-336.

- Swami, S.N. 2004. Radiation Synthesis of Polymeric Hydrogels for Swelling controlled drug release studies. Doctor of Philosophy, University of Western Sydney New South Wales, Australia 188.
- Swan, M.C., Bucknall, D.G., Goodacrea, T.E.E., Czernuszka, J.T. 2011. Synthesis and properties of a novel anisotropic self-inflating hydrogel tissue expander. **Acta Biomaterialia**, 7: 1126–1132.
- Şahin, Y. 2006. Kompozit Malzemelere Giriş. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Tanrıverdi, F. 2007. Bazı Hidrojellerin Sentezi ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Ulusoy, U., Şimşek S. 2005. Lead removal by polyacrylamidebentonite and zeolite composites: Effect of phytic acid immobilization. **Journal of Hazardous Materials**, B127: 163-171.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2010. Equilibrium swelling studies of chemically cross-linked highly swollen acrylamide-sodium acrylate hydrogels in various water-solvent mixtures. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 49: 609-616.
- 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.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2012. Behavior of semi IPN hydrogels composed of PEG and AAm/SMA copolymers in swelling and uptake of Janus Green B from aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, 125: 3318-3328.
- 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 CAMA hydrogels. **Polymer-Plastics Technology & Engineering**, 46: 775-780.
- Wang, H., Li, C., Peng, Z., Zhang, S. 2011. Characterization and thermal behavior of kaolin. *J Therm Anal Calorim*, 105: 157–160.

- Wang, H., Li, C., Peng, Z., Zhang, S. 2011. Characterization and thermal behavior of kaolin. *J Therm Anal Calorim*, 105: 157–160.
- Wang, M., Fang, Y., Hu, D. 2001. Preparation and Properties of Chitosan-Poly(Nisopropylacrylamide) Full-IPN Hydrogels. **Reactive & Functional Polymers**, 48: 215-221.
- Wang, N.X., Recum, H.A. 2011. Affinity-Based Drug Delivery. **Macromolekuler Bioscience**, 11: 321–332.
- Wang, W., Huang, D., Kang, Y., Wang, A. 2013b. One-step in situ fabrication of a granular semi-IPN hydrogel based on chitosan and gelatin for fast and efficient adsorption of Cu^{2+} ion. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 106: 51– 59.
- Wang, W., Kang, Y., Wang, A. 2013a. One-step fabrication in aqueous solution of a granular alginate-based hydrogel for fast and efficient removal of heavy metal ions. **Journal of Polymer Research**, 20: 101-108.
- Wang, Y., Wang, W., Shi, X., Wang, A. 2013c. Enhanced swelling and responsive properties of an alginate-based superabsorbent hydrogel by sodium p-styrenesulfonate and attapulgite nanorods. **Polymer Bulletin**, 70: 1181-1193.
- Wang, Y., Zeng, L., Ren, X., Song, H., Wang, A. 2010. Removal of methyl violet from aqueous using poly(acrylic acid-co-acrylamide)attapulgite composite. **Journal of Environmental Sciences**, 22(1): 7-14.
- 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, D., Wu, J., Chu, C. 2013. A novel family of biodegradable hybrid hydrogels from arginine-based poly(ester amide) and hyaluronic acid precursors. **Soft Matter**, 9: 3965-3975.

- Xia, X., Yih, J., D'souza, N.A., Hu, Z. 2003. Swelling and mechanical behavior of poly(N-isopropylacrylamide)/Na-montmorillonite layered silicates composites gels. **Polymer**, 44: 3389-3393.
- Xie, J., Liu, X., Liang, J. 2007. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel. **Journal of Applied Polymer Science**, 106: 1606-1613.
- Xu, F.J., Ping, Y. Tang, G.P., Yang, W.T., Li, J., Kang, E.T., Neoh, K.G. 2009. Comb-shaped copolymers composed of hydroxypropyl cellulose backbones and cationic poly((2-dimethyl amino)ethyl methacrylate) side chains for gene delivery. **Bioconjugate Chemistry**, 20: 1449-1458.
- 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.
- Yu, Y., Liu, L., Kong, Y., Zhang, E., Jia, F., Li, S. 2013. Synthesis and characterization of temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with comonomer and semi-IPN material. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 51: 854-860.
- Yue, Y.M., Xu, K., Liu, X.G., Chen, Q., Sheng, X., Wang, P.X. 2008. Preparation and characterization of interpenetration polymer network films based on poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid) for drug delivery. **Journal of Applied Polymer Science**, 108: 3836-3842.
- 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, N., Liu, M., Shen, Y., Chen, J., Dai, L., Gao, C. 2011. Preparation, properties, and drug release of thermo- and pH-sensitive poly((2-dimethylamino)ethyl methacrylate)/ poly(N,N-diethylacrylamide) semi-IPN hydrogels. **Journal of Materials Science**, 46:1523-1534.
- Zhao, S., Zhou, F., Li, L., Cao, M., Zuo, D., Liu, H. 2012. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by adsorption of chitosan-based semi-IPN hydrogel composites. **Composites Part B: Engineering**, 43: 1570-1578.

- Zhao, W., Huang, Y., Liao, X., Yang, Q. 2013. The molecular structure characteristics of long chain branched polypropylene and its effects on non-isothermal crystallization and mechanical properties. **Polymer**, 54: 1455-1462.
- Zhou, W., Zhang, Y., Jin, K., Qui, X., Ren, X., Hu, S., Zhang, F. 2009. Synthesis and characterization of functionalized acrylic-acrylamide-based superabsorbent gels. **Journal of Applied Polymer Science**, 114: 2828-2836.
- Zhou, Y., Zhang, M., Hu, X., Wang, X., Niu, J., Ma, T. 2013. Adsorption of cationic dyes on a cellulose-based multicarboxyl adsorbent. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 58: 413-421.

EKLER

Ek 1.1. Safranin T çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Banu HASGÜL
Doğum Yeri ve Tarihi : Muğla/18 Ocak 1989

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, 2007-2011
Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Kimya Bölümü, 2011-2013
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

A) Ulusal Bildiriler

1. Akrilamid/2-Akrilamido-2-Metil-1-Propan Sülfonik Asit/PEG Yarı-IPN'lerinde Katyonik Boyarmadde Soğurum Kapasitelerinin İncelenmesi. **Banu HASGÜL**, Semiha KUNDAKÇI, Ömer Barış ÜZÜM, Erdener KARADAĞ. IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, Çanakkale, 2012.

B) Katıldığı Projeler

- a. Adnan Menderes Üniversitesi Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenen ve 2012 yılında başlatılan “*Karragenan Katkılı Yeni Polimer/kil Kompozit Hidrojellerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Potansiyel Soğurum Kapasitelerinin Araştırılması*” (FEF 13 029) adlı yüksek lisans araştırma projesi Prof. Dr. Erdener KARADAĞ ile birlikte yürütülerek 2013 yılında sonlandırılmıştır.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : -

İLETİŞİM

E-posta Adresi : banu.hasgul@stu.adu.edu.tr
Tarih :