

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2012-YL-012

**KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLI  
2-AKRİLAMİDO-2-METİL-1-PROPANSÜLFONİK  
ASİT, SODYUM KARBOKSİMETİL SELÜLOZ  
VE MONTMORİLLONİT İÇEREN AKRİLAMİD  
ESASLI POLİMERİK KOMPOZİTLERİN  
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE  
YÜZEYE SOĞURUM ÇALIŞMALARININ  
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Aylin NALBANTOĞLU

Tez Danışmanı:  
Prof. Dr. Erdener KARADAĞ

AYDIN



**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Aylin NALBANTOĞLU tarafından hazırlanan “Kimyasal Çapraz Bağlı 2-Akrilamido-2-Metil-1-Propansülfonik Asit, Sodyum Karboksimetil Selüloz ve Montmorillonit İçeren Akrilamid Esaslı Polimerik Kompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Yüzeyle Soğurum Çalışmalarının Değerlendirilmesi” başlıklı tez, 25.05.2012 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

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

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

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN  
Enstitü Müdürü



**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

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.

20.04.2012

Aylin NALBANTOĞLU



## ÖZET

# KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLI 2-AKRİLAMİDO-2-METİL-1-PROPANSÜLFONİK ASİT, SODYUM KARBOKSİMETİL SELÜLOZ VE MONTMORİLLONİT İÇEREN AKRİLAMİD ESASLI POLİMERİK KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE YÜZEYE SOĞURUM ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Aylin NALBANTOĞLU

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ  
2012, 109 sayfa

Bu çalışmada, akrilamid monomeri ile birlikte 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit gibi bir yardımcı monomer ile kompozit bir yapı oluşturmak amacı ile doğal bir polimer olan karboksimetil selüloz ve montmorillonit gibi bir kil mineralinin oluşturduğu kimyasal çapraz bağlı kopolimerlerin üretimi amaçlanmıştır. Hidrojeller, çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol) diakrilat'ın kullanılmasıyla çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan kimyasal çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. 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 lauths violet gibi katyonik bir boyarmadde seçilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin sulu çözeltilerden lauths violet boyarmaddesini yüksek oranda soğurdıkları belirlenmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Akrilamid, karboksimetil selüloz, montmorillonit, hidrojel, kompozit, yüzeye soğurum, lauths violet.





## ABSTRACT

### EVALUATION OF PREPARATION, CHARACTERIZATION AND SURFACE ADSORPTION STUDIES of CHEMICAL CROSSLINKED ACRYLAMIDE POLYMERIC COMPOSITES BASED 2-ACRYLAMIDO-2-METHYL-1-PROPANE SULFONIC ACID, SODIUM CARBOXYMETHYL CELLULOSE and MONTMORILLONITE

Aylin NALBANTOĞLU

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry  
Supervisor: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ  
2012, 109 pages

In this study, acrylamide monomer and 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid as a comonomer and in order to form a composite structure with carboxymethyl cellulose as a naturel 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 lauths violet was selected as model molecule to investigate of adsorption properties of hydrogels. It was determined that crosslinked copolymers adsorbed dye of lauths violet from aqueous solutions in high level.

**Key words:** Acrylamide, carboxymethyl cellulose, montmorillonite, hydrogel, composite, adsorption, lauths violet.



## ÖNSÖZ

Doğal polimerler, biyoyumluluk, biyobozunurluk, toksik olmama ve çevresel koşullara kolay uyum sağlama gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda pek çok araştırmacının yoğun bir şekilde ilgisini çekmektedir. Doğal polimerlerin ve kil mineralinin kullanılması ile istenilen özelliğe sahip polimerik kompozit sistemler oluşturulabilir. Hidrofilik polimerler olarak da adlandırılan hidrojeller yüksek oranda su tutma kapasiteleri, canlı dokulara olan uyumluluğu nedeni ile adsorpsiyon için oldukça uygun sistemlerdir. Bu çalışmada, doğal polimerlerin ve kil mineralinin kullanılması ile akrilamid esaslı kompozit hidrojeller üretilerek, sulu ortamlarda şişme ve soğurum davranışları araştırılmıştır.

Lisansüstü eğitimim süresince, tez konusunun seçiminde ve yürütülmesinde yardımlarını esirgemeyen, bilgili ve disiplinli karakteri, sabırlı, titiz ve anlayışlı yaklaşımı ile çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, sahip olduğu bilgi birikimini ve tecrübelerini çekinmeden paylaşan, her zaman sevgi ve saygı duyduğum 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 12 016 no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli hocalarım, Sayın Doç Dr. Ömer Barış ÜZÜM'e ve Arş. Gör. Dr. Semiha KUNDAKCI'ya, laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü yardımı gösteren sevgili Gözde ÇETİN, Belgin UZUN, İsmail BAYRAKTAR ve Fulya TOPAÇ'a çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatımın her aşamasında sevgi ve desteklerini hissettiğim, bana her türlü olanağı sunan, ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan sevgili annem Sabiha NALBANTOĞLU, sevgili babam Ahmet NALBANTOĞLU ve sevgili kardeşim Feride NALBANTOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında en büyük fedakarlığı gösteren, anlayış ve sabırla yanımda olan, sevgi ve desteğini her zaman hissettiren sevgili eşim İlhan VATANSEVER'e sonsuz teşekkür ederim.

Aylin NALBANTOĞLU



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI .....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI .....	v
ÖZET.... ..	vii
ABSTRACT .....	ix
ÖNSÖZ .....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xxi
EKLER DİZİNİ.....	xxiii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	7
2.1. Polimerlerin Genel Özellikleri .....	7
2.1.1. Polimerleşme Tepkimeleri .....	9
2.1.1.1. Kondenzasyon (basamaklı) polimerleşmesi .....	10
2.1.1.2. Katılma (zincir) polimerleşmesi.....	10
2.2. Çapraz Bağlanma .....	14
2.3. Kompozit Hidrojeller .....	16
2.3.1. Kompozit Malzemeler.....	16
2.3.2. Hidrojeller .....	18
2.3.3. Polimer Kompozitler .....	19
2.3.4. Polimer/Kil Kompozit Hidrojeller .....	20
2.3.5. Kil Minerali .....	21
2.3.6. Doğal Polimerler .....	25
2.4. Kompozit Hidrojel Üretimi .....	26
2.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Üretimi .....	27

2.4.2. Suyun Konumu .....	28
2.5. Kompozit Hidrojel Karakterizasyonu.....	29
2.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon.....	29
2.5.2. SEM Analizi .....	29
2.5.3. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü.....	29
2.6. Kompozit Hidrojellerin Kullanım Alanları .....	32
2.6.1. Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı .....	33
2.6.2. Potansiyel Su Kirliliği .....	33
2.6.3. Su Kirliliğinin Giderilmesi .....	34
2.6.4. Adsorpsiyon.....	34
2.6.5. Adsorpsiyon İzotermi .....	36
2.6.6. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları.....	37
2.6.7. Boyarmadde Uzaklaştırılması.....	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	39
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	39
3.2. Polimerik Örneklerin Hazırlanması.....	40
3.2.1. Akrilamid Esaslı Hidrojellerin Sentezi.....	40
3.2.2. Değişen Oranlarda CMC ve MMT İçeren Hidrojellerin Sentezi.....	42
3.3. Hidrojellerin Karakterizasyonu .....	43
3.3.1. Spektroskopik Analiz .....	43
3.3.2. SEM Analizi .....	44
3.3.3. Şişme Karakterizasyonu .....	44
3.4. Boyarmadde Soğurumu .....	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	46
4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması.....	46
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon.....	48

4.3. Şişme Karakterizasyonu.....	51
4.3.1. Denge Şişme Değerleri .....	51
4.3.2. Şişmeye AMPS Etkisi .....	62
4.3.3. Denge de Su İçeriği.....	63
4.3.4. Şişme Kinetiği.....	64
4.3.5. Suyun Difüzyonu .....	70
4.4. SEM Çalışmaları .....	76
4.5. Yüzeye Soğurum.....	81
5. SONUÇ .....	92
KAYNAKLAR .....	97
EKLER.....	107
ÖZGEÇMİŞ .....	109





## SİMGELER DİZİNİ

AAm	Akrilamid
AAm/AMPS	Akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit
AAm/CMC	Akrilamid/karboksümetil selüloz
AAm/CMC/MMT	Akrilamid/karboksümetil selüloz/montmorillonit
AAm/MMT	Akrilamid/montmorillonit
AMPS	2-Akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit
APS	Amonyum persülfat
%Ads	Yüzde adsorpsiyon
C	Çözeltinin başlangıç derişimi
C <sub>b</sub>	Hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimi
cm	Santimetre
CMC	Karboksümetil selüloz
C <sub>s</sub>	Çözeltinin denge derişimi
D	Difüzyon katsayısı
dak	Dakika
dS/dt	Şişme hızı
DSİ	Dengede su içeriği
F	Şişme kesri
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
g	Gram
k	Difüzyon sabiti
KBr	Potasyum bromür
K <sub>d</sub>	Dağılma katsayısı
k <sub>s</sub>	Şişme hız sabiti
LV	Lauths violet (thionin)
m	Hidrojelin kütlesi
M	Molar (mol.dm <sup>-3</sup> )
M <sub>d</sub>	Dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mmol	Milimol
MMT	Montmorillonit

$M_n$	Sayıca ortalama mol kütlesi
$M_t$	t anında jelin içerdiği 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
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
$S_{mak}$	Jelin denge anındaki (teorik) şişme değeri
%S	Yüzde şişme
% $S_d$	Denge yüzde şişme
t	Süre (dakika)
TEMED	N,N,N',N'- Tetrametiletildiamin
v	Hacim (L)
$W_d$	Dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesi
$W_t$	t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesi
$W_o$	Kuru polimer kütlesi
$\lambda_{mak}$	Maksimum dalga boyu
$\pi$	pi sayısı, (3,141592654)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerleşme tepkimesi ile polimer molekülünü oluşturması.....	7
Şekil 2.2. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.....	9
Şekil 2.3. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi .....	10
Şekil 2.4. Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.....	12
Şekil 2.5. Çapraz bağlanma tepkimeleri.....	15
Şekil 2.6. Kompozit malzeme türleri .....	17
Şekil 2.7. Çapraz bağlı hidrojinin yapısı .....	19
Şekil 2.8. Kil mineralinin tetrahedral yapısı ve silika tabakası.....	22
Şekil 2.9. Kil mineralinin oktahedral yapısı ve silika tabakası .....	22
Şekil 2.10. Montmorillonit'in kristal yapısı.....	25
Şekil 2.11. Karboksimetil selüloz'un kimyasal yapısı.....	26
Şekil 2.12. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi .....	27
Şekil 3.1. Çapraz bağlı kopolimerlerin hazırlanması ve soğurum çalışmalarında kullanılmaları .....	45
Şekil 4.1. Monomer ve kopolimerlerin kimyasal yapısı .....	47
Şekil 4.2. PEGDA'nın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları .....	47
Şekil 4.3. Hidrojel yapıların oluşumunun şematik gösterimi.....	48
Şekil 4.4. AAm, AMPS, CMC ve MMT'in FT-IR spektrumları .....	48
Şekil 4.5. AMPS içermeyen hidrojellerin FT-IR spektrumları .....	49
Şekil 4.6. 240 mg AMPS içeren hidrojellerin FT-IR spektrumları .....	49
Şekil 4.7. AAm/AMPS hidrojellerinin şişme izotermi .....	52
Şekil 4.8. AAm/AMPS/CMC hidrojellerinin şişme izotermi .....	52
Şekil 4.9. AAm/AMPS/MMT hidrojellerinin şişme izotermi.....	53

Şekil 4.10. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjellerinin şişme izotermi ..... 53	53
Şekil 4.11. AAm/AMPS hidrojjelinin kuru ve suda şişmiş görünümü ..... 55	55
Şekil 4.12. AAm/AMPS/CMC hidrojjelinin kuru ve suda şişmiş görünümü ..... 55	55
Şekil 4.13. AAm/AMPS/MMT hidrojjelinin kuru ve suda şişmiş görünümü ..... 56	56
Şekil 4.14. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjelinin kuru ve suda şişmiş görünümü ..... 56	56
Şekil 4.15. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/CMC hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü ..... 57	57
Şekil 4.16. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/MMT hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü ..... 57	57
Şekil 4.17. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü ..... 58	58
Şekil 4.18. Farklı CMC içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC hidrojjellerinin şişme izotermi ..... 59	59
Şekil 4.19. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/MMT hidrojjellerinin şişme izotermi ..... 59	59
Şekil 4.20. Farklı CMC içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü ..... 61	61
Şekil 4.21. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/MMT hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümü ..... 61	61
Şekil 4.22. Yüzde şişme değerlerinin AMPS içeriği ile değişimi ..... 62	62
Şekil 4.23. AAm/AMPS hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri ..... 65	65
Şekil 4.24. AAm/AMPS/CMC hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri ..... 65	65
Şekil 4.25. AAm/AMPS/MMT hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri ..... 66	66
Şekil 4.26. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri ..... 66	66
Şekil 4.27. Farklı CMC içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri ..... 68	68
Şekil 4.28. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/MMT hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri ..... 68	68

Şekil 4.29. AAm/AMPS hidrojjelerinde lnF-lnt değişimi .....	71
Şekil 4.30. AAm/AMPS/CMC hidrojjelerinde lnF-lnt değişimi.....	71
Şekil 4.31. AAm/AMPS/MMT hidrojjelerinde lnF-lnt değişimi .....	72
Şekil 4.32. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjelerinde lnF-lnt değişimi .....	72
Şekil 4.33. Farklı CMC içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC hidrojjelerinde lnF-lnt değişimi.....	74
Şekil 4.34. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/MMT hidrojjelerinde lnF-lnt değişimi.....	75
Şekil 4.35. Yardımcı monomer içermeyen hidrojjelerin SEM mikrografları .....	78
Şekil 4.36. MMT mineralinin SEM mikrografi .....	78
Şekil 4.37. 240 mg AMPS içeren hidrojjelerin SEM mikrografları.....	80
Şekil 4.38. AAm/AMPS hidrojjelerine LV soğurumu .....	82
Şekil 4.39. AAm/AMPS/CMC hidrojjelerine LV soğurumu .....	82
Şekil 4.40. AAm/AMPS/MMT hidrojjelerine LV soğurumu .....	83
Şekil 4.41. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjelerine LV soğurumu .....	83
Şekil 4.42. AAm/AMPS hidrojjelerinin farklı derişimlerde sulu LV öztisindeki görünümleri.....	84
Şekil 4.43. AAm/AMPS/CMC hidrojjelerinin farklı derişimlerde sulu LV öztisindeki görünümleri.....	84
Şekil 4.44. AAm/AMPS/MMT hidrojjelerinin farklı derişimlerde sulu LV öztisindeki görünümleri.....	85
Şekil 4.45. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjelerinin farklı derişimlerde sulu LV öztisindeki görünümleri.....	85
Şekil 4.46. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/CMC hidrojjelerinin kuru, suda ve sulu LV öztisindeki görünümleri .....	90
Şekil 4.47. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/MMT hidrojjelerinin kuru, suda ve sulu LV öztisindeki görünümleri .....	90
Şekil 4.48. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjelerinin kuru, suda ve sulu LV öztisindeki görünümleri.....	91

Şekil 4.49. AAm/AMPS, AAm/AMPS/CMC, AAm/AMPS/MMT  
AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojellerinin suda ve sulu LV çözeltisindeki  
görünümleri..... 91

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kil türleri ve özellikleri .....	24
Çizelge 3.1. Hidrojellerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları.....	39
Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan LV'in kimyasal formülü ve bazı özellikleri .....	40
Çizelge 3.3. Üretimi gerçekleştirilen hidrojellerin bileşimleri.....	43
Çizelge 4.1. AAm/AMPS, AAm/AMPS/CMC, AAm/AMPS/MMT ve AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojellerinin %S <sub>d</sub> değerlerinin değişimi .....	54
Çizelge 4.2. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC ve AAm/AMPS/MMT hidrojellerinin %S <sub>d</sub> değerlerinin değişimi .....	60
Çizelge 4.3. AMPS içeren hidrojellerin DSİ değerleri.....	63
Çizelge 4.4. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AMPS içeren hidrojellerin DSİ değerleri.....	64
Çizelge 4.5. AMPS içeren hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler ....	67
Çizelge 4.6. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AMPS içeren hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler .....	69
Çizelge 4.7. AMPS içeren hidrojellerin difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleri .....	73
Çizelge 4.8. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AMPS içeren hidrojellerin difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleri.....	75
Çizelge 4.9. AAm/AMPS hidrojellerinin q, % Ads ve K <sub>d</sub> değerleri .....	86
Çizelge 4.10. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AMPS içeren hidrojellerin q, %Ads ve K <sub>d</sub> değerleri.....	87
Çizelge 4.11. LV ile çapraz bağlı kopolimerler arasındaki etkileşimler .....	89





**EKLER DİZİNİ**

Ek 1.1. Lauths violet çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi .....	107
--	-----



## 1. GİRİŞ

Makromoleküller olarak da adlandırılan ve yüksek mol kütleli bileşikler olan polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yoğun olarak kullanılırlar. Varlığı ilk olarak Hermann Staudinger tarafından öne sürülen polimerlerin, sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle her geçen yıl içinde kullanım alanları giderek artmaktadır. İlk çağlardan beri doğal polimerik ürünler kullanılmaktadır. Doğada lif halinde bulunan yün, doğal ipek, pamuk ve keten türü polimerler giyim amacı ile kullanılırken, doğada en bol bulunan polimer olan selüloz (ağaç, bitkiler) yine en çok kullanılan polimerlerden birisi olmuştur (Saçak, 2008).

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal malzemelere alternatif olan polimerler; hafif, ucuz, dekoratif, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı sadece kimyacıların değil; makine, kimya, uzay bilimleri, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken malzemelerdir. Tıp, biyokimya, biyoteknoloji, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimyası, kimya yanında yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak görülmektedir (Gooch, 2007; Mark, 2007; Paul ve Robeson, 2008; Peng vd., 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Schexnailder ve Schmidt, 2009; Antonietti ve Fratzl, 2010; Patrickios, 2010; Wojnarovits vd., 2010; Bao vd., 2011; Özkahraman vd., 2011; Wang vd., 2011).

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak elde edilen uzun zincirlerden oluşmuş dev moleküllerin adıdır. Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile “Homopolimer” oluşurken, değişik monomerlerden oluşan polimerler “Kopolimer” olarak nitelendirilir. Polimerler, polimerleşme tepkimesine ya da elde edilme tekniğine göre doğrusal ve dallanmış yapıda olduğu gibi çapraz bağlı ağ yapıda da olabilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu-ağ yapıda oldukları ve güçlü kovalent bağlarla birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler (Rubinstein ve Colby, 2004; Gooch, 2007; Mark, 2007; Kundakcı vd., 2008; Üzüm vd., 2008b; Patrickios, 2010).

Çapraz bağlanmış üç boyutlu ağ yapılı polimerler, uygun bir çözücüde belirli süre bekletildiklerinde şişmeye başlar. Şişmiş durumda bulunan çapraz bağlı doğal ya da yapay polimerik yapılar “jel” adını almaktadır. Genel bir tanımlama da, içerisine çözücü olarak şişebilme yeteneğine sahip çapraz bağlı ağ yapılı, homo ya da kopolimerler kserojel olarak adlandırılmaktadır. Kütlesinin en az % 20’si kadar su alabilen kserojel ise hidrojel olarak tanımlanmaktadır.

Hidrojeller, sulu ortam ile temas ettiğinde çözünmeyen, suyun büyük miktarını bünyesinde tutarak şişme özelliği gösteren, çok sayıda hidrofilik gruplar içeren, üç boyutlu-ağ yapılı polimerlerdir. Hidrojeller, ağlarındaki polimer zincirlerine hidrofilik karakter sağlayan  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-OH$  ve  $-NH_2$  gibi fonksiyonel gruplara sahiptir. Ayrıca hidrojeller şişme özellikleri, pH, sıcaklık, elektrik alan, morötesi ışınım gibi dış etkenlere bağlı olarak değişim gösterdiği için “akıllı polimerler” olarak da bilinmektedir. Değişik geometrik şekillerde hazırlanma kolaylığı, yüksek su içeriği, yumuşak ve kauçuğumsu yapısı, biyolojik sıvılar ile uyumlu olması ve etrafındaki dokulara maksimum uyum göstermesi gibi eşsiz özelliklere sahip olmaları hidrojellerin biyomateryal olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı çok yönlü malzemeler olan hidrojellerin biyotıp alanında, denetimli salınım sistemlerinde, ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında, yapay organ yapımında, bazı fizyolojik vücut sıvılarının taşınmasında ve bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında, tarımsal alanda gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanıldığı bilinmektedir. (Rubinstein ve Colby, 2004; Gooch, 2007; Mark, 2007; Paul ve Robeson, 2008; Peng vd., 2008; Saçak, 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Lyons vd., 2009; Tomic vd., 2009; Antonietti ve Fratzl, 2010; Ganji vd., 2010; Patrickios, 2010).

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 yararlanılır. Özellikle ağır metal veya boyarmadde içerikli endüstriyel atık suların bu tip kirlenici 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 (Rıfı vd., 1995; Saraydın vd., 2001; Karadağ vd., 2002; Li vd., 2002).

Hidrojel sentezinde pek çok yöntem kullanılmaktadır. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel sentezi, çapraz bağlayıcı madde kullanımı ile homopolimer ya da kopolimerin doğrudan çapraz bağlanması tekniğidir. Çözeltide yürütülen bu tepkimelerde genellikle sulu çözeltiler kullanılır (Peppas ve Mikos, 1986; Güven vd., 1999; Hennink ve Van Nostrum, 2002; Li vd., 2002). Monomerlerden çıkılarak sentez yapılabildiği gibi, polimerin doğrudan kullanılması ile de çapraz bağlı polimerler elde edilebilmektedir (Peppas ve Mikos, 1986; Güven vd., 1999; Hennink ve Van Nostrum, 2002; Li vd., 2002).

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, jelatin, nişasta, kitin, kitosan, aljinat, karboksimetil selüloz, dextran gibi doğal polimerler üzerinde çalışmalar yapmaya odaklanmışlardır (Kosmala vd., 2000; Khurma vd., 2006; Klouda ve Mikos, 2008; Farris vd., 2009; Martinez-Ruvalcaba vd., 2009; Bao vd., 2011; Wang vd., 2011).

Doğal bir polimer olan karboksimetil selüloz; sentetik, suda çözünebilir bir selüloz eteri türevidir. Beyaz ile sarımsı arası renkte ve lifli yapıdadır. Karboksimetil selüloz sıcak ve soğuk suda çözünebilir, organik çözücülerde çözünmez, su/alkol sistemleriyle uyumludur. Kullanıldığı ürünlerde viskoziteyi jelleştirmeden artırır ve oldukça kolay bir şekilde çapraz bağlanabilir. Karboksimetil selüloz, başlıca gıda, ilaç ve kozmetik ürünlerinde viskoziteyi geliştirici, emülsiyon stabilizatörü, kıvam artırıcı olarak kullanılır.

Hidrojellerin şişme ve soğurum özelliklerini iyileştirmek amacıyla kompozit yapıların kullanıldığı bilinmektedir. Kompozitler 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 malzemelerdir. Kompozit malzeme kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur. Kompozitlerin hazırlanmasındaki temel amaç, genellikle kendi başlarına elde

edilemeyen, bileşenlerinin en iyi özelliklerinin bir malzemede birleştirmektir. Kompozit yapıların oluşturulmasında çapraz bağlı polimerik sistemler ve hidrojel 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. Diğer yandan çeşitli killer ve diğer anorganik polimerik destek malzemeler ile hazırlanan polimerik kompozit sistemlerin, ağır metal ve boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir (Ekici vd., 2006; Kundakçı vd., 2007; Kokabi vd., 2007; Wang vd., 2007; Kaşgöz vd., 2008; Güçlü vd., 2010; Zang vd., 2010; Bao vd., 2011; Kaplan vd., 2011; Wang vd., 2011).

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, yüksek plastiklik özeliği taşır, düşük maliyeti ve çevrede bol bulunuşu ile üzerinde çok çalışılan bir mineraldir (Kokabi vd., 2007; Kaşgöz vd., 2008; Şen vd., 2010; Bao vd., 2011; Kaplan vd., 2011).

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları spektroskopik ve şişme özelliklerinin araştırılmasına yönelik yöntemlerdir.

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem Fourier Transform Infrared Spektroskopisidir (FT-IR). FT-IR spektroskopisi ile polimerlerin yapısal analizleri yapılmaktadır (Skoog ve Leary, 1992; Lyons vd., 2009).

Şişme davranışı gösteren çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması ve dengede sıvı içeriğinin (DSİ) belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütleindeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Dolbow vd., 2004; Karadağ vd., 2009; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

Elde edilen veriler yardımıyla, denge yüzde şişme, difüzyon üsteli, difüzyon sabiti, başlangıç şişme hızı, şişme hız sabiti ve teorik denge yüzde şişme gibi değerler hesaplanarak çapraz bağlı polimerlerin şişme kinetiği ve difüzyon türü belirlenebilir (Üzüm vd., 2008b; Karadağ vd., 2009, 2010; Kundakcı vd., 2009; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

Karakterizasyon için kullanılan bu yöntemlere ek olarak, çapraz bağlı polimerlerin yüzey gözenekliliğinin izlenebilmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ile elde edilen görüntülerin kullanımı son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır (Aouada vd., 2011).

Çapraz bağlı polimerik sistemler yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü, adsorpsiyon için çok uygundur. Ağır metal iyonlarının ve boyarmaddelerin yüzeye soğurum yöntemiyle sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında kullanılabilirler. Bu amaçla kullanılacak çapraz bağlı polimerlerin soğurum özellikleri, sabit sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon çalışmaları ile belirlenir. Oluşturulan adsorpsiyon izotermi yardımıyla adsorpsiyon kapasitesi, yüzde adsorpsiyon ve dağılma katsayısı gibi parametreler hesaplanabilir (Karadağ vd., 2009; Kundakcı vd., 2009; Wang vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011).

Bu çalışmada öncelikle doğal bir polimer olan karboksimetil selüloz ile çapraz bağlı polimer üretiminde yaygın kullanılan akrilamidin ana yapı olarak birlikte oluşturacakları yeni bir polimerik taşıyıcı/soğurucu üretimi, karakterizasyonu ve biyopotansiyel kullanım (model molekül soğurum) kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Kimyasal çapraz bağlı hidrojenlerin su tutma ve soğurum özelliklerini iyileştirebilmek ve denetleyebilmek amacı ile yüksek oranda soğurum özelliğine sahip montmorillonit mineralinden yararlanılarak kompozit hidrojenleri hazırlanmıştır.

Ana yapıya 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit yardımcı monomeri, karboksimetil selüloz ve montmorillonit minerali eklenerek oluşturulan yeni polimerik taşıyıcı/soğurucu sistemlere bu polimerlerin katkısı da araştırılmıştır.

Hidrojenlerin karakterizasyonları için spektroskopik ve şişme karakterizasyonu yöntemleri kullanılmıştır. Yüzey gözenek yapısının aydınlatılması amacıyla SEM görüntüleri elde edilmiştir. Hidrojenlerin yüzeye soğurum özelliklerinin

araştırılması amacıyla “lauths violet” boyarmaddesi kullanılarak sabit sıcaklıkta soğurum çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

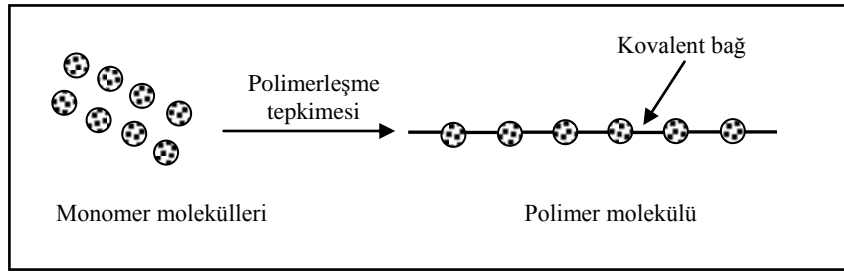


## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Polimerlerin Genel Özellikleri

Polimerler, çok sayıda yinelenen ve monomer olarak adlandırılan küçük mol kütleli birimlerden oluşan, polimerleşme tepkimeleri ile üretilen uzun zincirli yüksek mol kütleli moleküllerdir. Makromoleküller olarak da adlandırılan polimer molekülünde bulunan yapısal birimler, monomer olarak adlandırılırlar ve birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluştururlar (Sperling, 2006; Gooch, 2007; Patrickios, 2010).

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



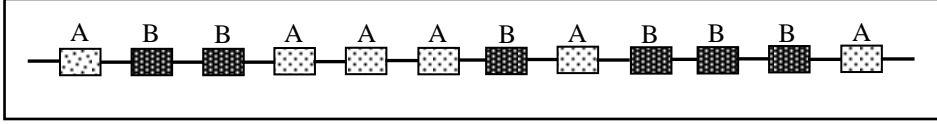
Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerleşme tepkimesi ile polimer molekülünü oluşturması

Bir polimerleşme işleminde tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere “Homopolimer” adı verilirken, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı iki monomer bulunduran polimerler “Kopolimer” olarak adlandırılır (Sperling, 2006; Saçak, 2008).

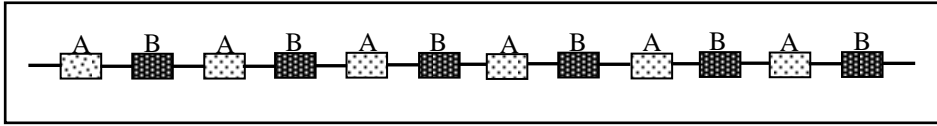
Monomer moleküllerinin kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimi sentez yönteminden ve polimerleşme mekanizmasından etkilenir. Kopolimerin hazırlanmasında A ve B gibi iki farklı monomer kullanıldığında elde edilecek polimerin ana zincirinde, genel olarak aşağıda verilen üç düzenlenme beklenir (Sperling,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

**a) Rastgele kopolimer:** Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Gelişigüzel dizilmişlerdir.

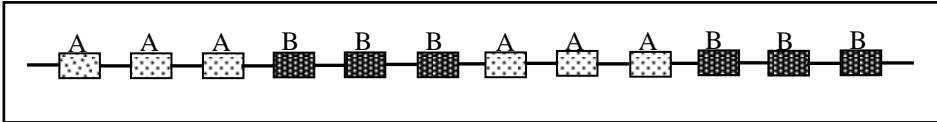
Olefinlerin radikalik kopolimerleşmeleri genelde rastgele kopolimer verir. Rastgele kopolimerlerin özellikleri genellikle kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.



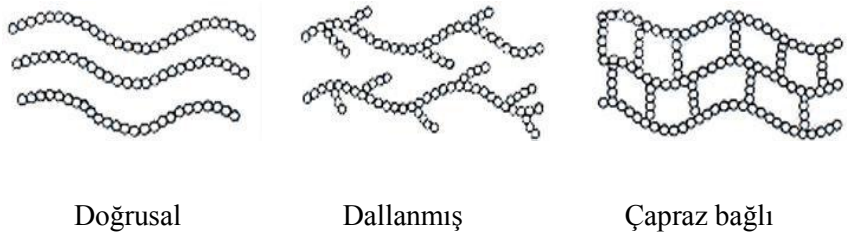
**b) Ardışık kopolimer:** Ardışık kopolimerlerde, A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Ardışık kopolimerlerin özellikleri homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır.



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



Polimerler (ister homopolimer isterse kopolimer olsun), doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olabilirler (Saçak, 2008). Polimerlerin doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıları Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri

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

**(b) 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.

**(c) 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.

### 2.1.1. Polimerleşme Tepkimeleri

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

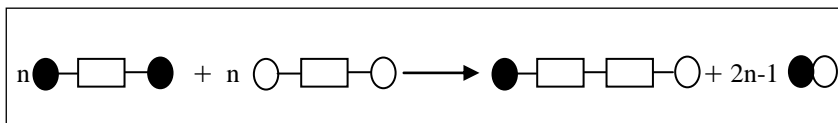
Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir (Oğian, 1991; Saçak, 2008; Patrickios, 2010).

### 2.1.1.1. Kondenzasyon (basamaklı) polimerleşmesi

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

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

Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması Şekil 2.3'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

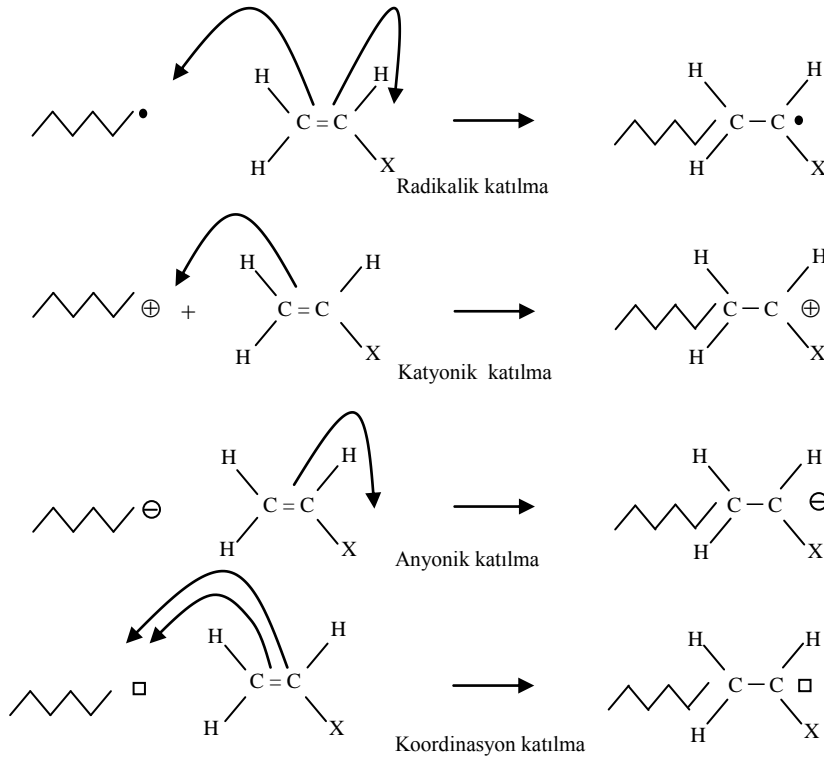
### 2.1.1.2. Katılma (zincir) polimerleşmesi

Polimer sentezinde zincir (katılma) polimerleşmesi ile üretilen polimerlerin önemli bir payı vardır. Katılma polimerleşmesi ile polimerlerin sentezinde, radikalik katılma polimerleşmesi çok yaygın olarak kullanılır. Katılma polimerleşmesinde, monomerler doğrudan birbirlerine katılarak polimer zincirini oluştururlar. Katılma polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (katyon ve anyon) ya da koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüeyebilir.

Radikalik katılma polimerleşmesi özellikleri iyi bilinen bir yöntemdir. Polimerleşme radikaller üzerinden ilerler. Serbest bir elektron taşıyan kimyasal türlere radikal adı verilir. Büyüme adımında aktif bir zincirin ucundaki tek elektron monomerin çift bağındaki  $\pi$ -elektronu ile etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar. Diğer  $\pi$ -elektronunu zincir ucuna aktarır.

Zincir polimerleşmesine yönelik ilk bilgiler 1920'lerde Staudinger tarafından verilmiş, 1937'de Flory radikalik polimerleşmenin küçük moleküllerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini ileri sürmüştür.

Serbest radikal polimerleşmesi; radikallerle yürütülen zincir polimerleşmesi olup, önceden de değinildiği gibi başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gelişir. Bir vinil monomeri ( $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ) için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 2.4'deki gibi gösterilebilir (Saçak, 2008; Rubinstein ve Colby, 2004).



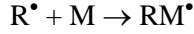
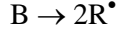
Şekil 2.4. Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları

→ ; elektron yoğunluğunun yönünü, • ; çiftlenmemiş elektronu,  
□ ; bir çift elektron için boşluğu göstermektedir.

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

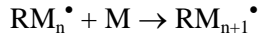
Başlama basamağında, monomer molekülleri, kimyasal (başlatıcılar) ya da fiziksel (UV, yüksek enerjili ışınlar, ısı, ışık, ses dalgaları gibi) yollarla etkileştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan kimyasal başlatıcıların eklenmesidir. Başlatıcılar; ısı ile kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan maddelerdir. Başlatıcı olarak; inorganik ya da organik başlatıcılar (hidrojen peroksit, benzoil peroksit, amonyum persülfat, vb.), diazo bileşikleri (azobisisobutironitril, trifenil azo benzen, vb.) ve redoks başlatıcıları (alkil peroksit, aril peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenen metal

iyonları) kullanılmaktadır (Kaewpirom ve Boonsang, 2006; Kopecek ve Yang, 2007; Martinez-Ruvalcaba vd., 2009; AL-Sabagh ve Abdeen, 2010). Başlama basamağı tepkimeleri;

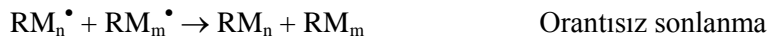


biçiminde gösterilebilir. B; başlatıcıyı,  $R^{\bullet}$ ; radikali, M; monomeri ve  $RM^{\bullet}$ ; monomer radikalini göstermektedir.

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



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



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

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

## 2.2. Çapraz Bağlanma

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

Polimerlerde çapraz bağlanma tepkimesi çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer oluşumu sırasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabildiği gibi (Şekil 2.5a), oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de (Şekil 2.5b) olabilmektedir. Ayrıca yüksek enerjili iyonlaştırıcı ışınlarla çapraz bağlayıcı kullanılmadan çapraz bağlanma gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2.5c).

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

Doğrusal ya da dallanmış polimerler, zincir yapılarına göre polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Dallanmış polimerlerde her dal bir zincire ait iken çapraz bağlı polimerlerde dallar birden fazla zincire aittir ve bu zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu nedenle çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler ‘jel’ olarak tanımlanırlar. Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir (Hennink ve Nostrum, 2002; Rubinstein ve Colby, 2004).

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

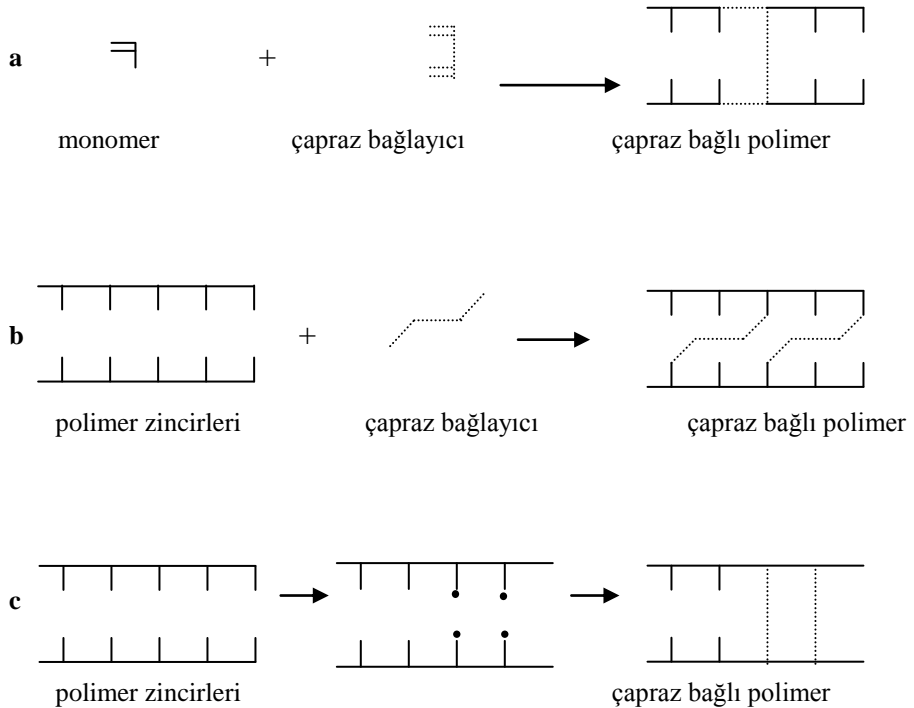
Çapraz bağlayıcı maddeler, çapraz bağ dönüşümünü hızlandırıcı ve arttırıcı etki yaparlar. Şekil 2.5a tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde en çok kullanılanlar; N,N'-metilenbisakrilamid, etilen glikol dimetakrilat, 1,4 bütandiol dimetakrilat, gibi iki fonksiyonlu, trimetilol propantriakrilat ve trimetilol propantrimetakrilat



gibi üç fonksiyonlu çapraz bağlayıcılardır. Şekil 2.5b tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde ise, glutaraldehit, glioksal gibi çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır.

Ayrıca iyonlaştırıcı ışınlar ile çapraz bağlayıcı kullanılmaksızın çapraz bağlanma da olabilmektedir (Şekil 2.5c). İyonlaştırıcı ışınlar suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar enerji taşıyan elektromagnetik yayınımdır.

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



Şekil 2.5. Çapraz bağlanma tepkimeleri

## 2.3. Kompozit Hidrojeller

### 2.3.1. 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. Kompozitlere, karbon elyafı plastikler, cam elyafı polyster levhalar, çelik donatılı beton elemanlar, otomobil lastikleri, seramik metal karışımı olan yeni malzemeler örnek olarak verilebilir.

Kompozit malzemeler genellikle kendi başlarına elde edilemeyen, bileşenlerinin en iyi özelliklerinin bir malzemede toplanması açısından önemli avantaj sağlar. Kompozit malzeme üretilmesi ile yüksek dayanım, yüksek sertlik, yüksek yorulma dayanımı, mükemmel aşınma direnci, yüksek sıcaklık kapasitesi, iyi korozyon direnci, iyi termal ve ısı iletkenliği, hafif malzeme, ekonomiklik ve estetik görünüm gibi yeni özellikler sağlanabilmektedir.

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. Tabiatda 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, uzay bilimleri, kimya, otomotiv, gemi, spor, elektrik, deniz araçları, mimari yapıların çeşitli bileşenleri, tekstil gibi birçok endüstri alanlarında yaygınlaşmaktadır.

Kompozit malzemeler, “matris” olarak adlandırılan bir malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin katılması ile hazırlanır. Kompozit malzemelerin üç ana elemanı bulunmaktadır. Bunlar;

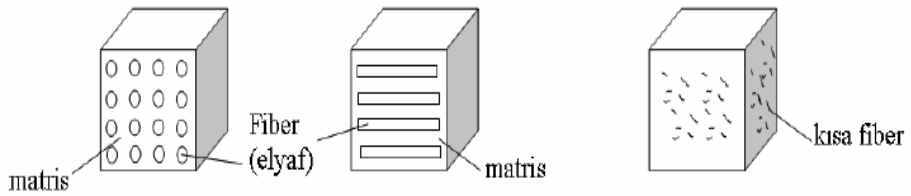
**a) Takviye/destek elemanı:** “Çekirdek” olarak adlandırılır ve kompozitin mekanik dayanıklılığından sorumludur. Bu amaçla; çoğunlukla cam, karbon ya da polimer lifler, kılcal kristaller ve çeşitli toz seramikler kullanılmaktadır.

**b) Matris elemanı:** Matris elemanı, takviye maddesini bir arada tutar ve takviye elemanını dış etkilerden korur, ayrıca kompozitin şeklini belirler. Kullanım yerine bağlı olarak farklı matrisler seçilir. Matris olarak çeşitli polimerler kullanılmaktadır.

**c) Katkı maddeleri:** Dolgular, kimyasallar ve diğer katkıları matrise niteliklerine göre özelliklerin geliştirilmesi amacıyla ilave edilirler.

Kompozit malzeme türleri polimer kompozitler, metal kompozitler, seramik kompozitler ve diğerleri olarak sınıflandırılabilir.

Yapılarındaki malzemelerin formuna göre ise kompozit malzemeler; elyaf takviyeli kompozitler, parçacık takviyeli kompozitler, tabakalı kompozitler, karma kompozitler olarak sınıflandırılırlar.



Şekil 2.6 Kompozit malzeme türleri

Kompozit malzemeler; yüksek direnç, hafiflik, tasarım esnekliği, boyutsal kararlılık, yeni elektriksel özellikler, korozyon dayanımı, kalıplama kolaylığı, yüzey uygulamaları, şeffaflık, ahşap, beton ve demir yüzeylere uygulama imkanı, yanmazlık, sıcaklıktan etkilenmeme, içerisine farklı malzemeler yerleştirilebilme, tamir edilebilirlik ve değişik tasarımda işlenebilirlik gibi avantajlar sağlarlar.

Yeni malzeme üretiminde, yeni kompozitlerin hazırlanmasında; polimerler, çapraz bağlı polimerler, iç içe geçmiş ağ yapılı sistemler, hidrojeller ve diğer polimerik türler yoğun olarak kullanılmaktadır (Ekici vd., 2006; Öncü E.M., 2006; Kundacı vd., 2007; Kokabi vd., 2007; Wang vd., 2007; İdiz N., 2008; Kaşgöz vd., 2008; Güçlü vd., 2010; Şen vd., 2010; Zang vd., 2010; Bao vd., 2011; Kaplan vd., 2011; Wang vd., 2011).

### 2.3.2 Hidrojeller

Hidrojeller, sulu ortamda bırakıldıklarında çözünmeyen, suyun büyük miktarını bünyesinde tutarak şişme özelliği gösteren, çok sayıda hidrofilik gruplar içeren, üç boyutlu-ağ yapılı polimerlerdir. Kütlelerinin %20'sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerler kserojel (xerogel) olarak adlandırılırlar. Çözücü su olduğunda ise çapraz bağlı bu yapılar hidrojel adını alır. Hidrojeller, susever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Üç boyutta çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapıda bağlar kovalent ya da iyoniktir. Bir hidrojelin çapraz bağlı yapısı Şekil 2.7'de verilmiştir (Üzüm, 2008a; Ganji vd., 2010).

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

Hidrojeller; biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal birimler, tıp, eczacılık, tarım, veterinerlik, çevre, yiyecek endüstrisi gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Hidrojeller bu alanlarda özellikle; denetimli salınım sistemleri, yapay organ, kontakt lens, yapay kornea, enzim tutuklama sistemleri, kemik tedavisi için malzeme, kulak içi malzeme, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu, yara zarı, ameliyat ipliği yapımında kullanılmaktadır.

Aynı zamanda hidrojeller, yüksek su tutma yetenekleri nedeniyle; su saflaştırma, ağır metal/boyar madde uzaklaştırılması, kromatografik uygulamalar, iyon değişim uygulamaları, çözücü ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atık karışımlardan suyun uzaklaştırılması, su içerikli hastane atıklarının denetlenmesi, boya ve ağır metal içerikli endüstriyel atık suların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi uygulamalarda yoğun olarak kullanılırlar.



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.

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.

Polimerik kompozitler bugün yaygın olarak uçak, roket, füze gövdeleri, yüksek kalitede spor malzemeleri, ilaç endüstrileri ile biyomühendislik, biyoteknoloji, yapay kemik gibi maliyetin yüksekliğinin pek önemli olmadığı alanlarda kullanıldığı gibi elektronik, lastik, otomotiv sanayi, beyaz eşya, basınç dayanımlı boru ve deniz araç gövdeleri gibi geniş bir alanda işlev görmektedir. Diğer yandan polimerik kompozitlerin aynı zamanda iyi birer adsorban olduğu da bilinmektedir (Ekici vd., 2006; Kundakçı vd., 2007; Kokabi vd., 2007; Wang vd., 2007; Kaşgöz vd., 2008; Güçlü vd., 2010; Şen vd., 2010; Zang vd., 2010; Bao vd., 2011; Kaplan vd., 2011; Wang vd., 2011).

#### **2.3.4. Polimer/Kil Kompozit Hidrojeller**

Genellikle toz halinde kil, silikajel vb. soğurucuların (adsorbanların) uygulanmalarında ve kullanımlarındaki teknik zorlukları gidermek için bu maddelerin 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 polimerik kompozitler elde edilebilir.

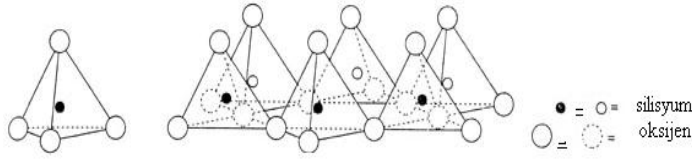
Farklı maddeleri soğurmak için yüksek yeteneğe sahip çeşitli kil mineralleri ile çapraz bağlı polimerlerin/hidrojellerin değişik özellikleri birleştirilerek oluşturulan “polimerik-kil-kompozit” sistemler ile yapılan oldukça fazla sayıda çalışma mevcuttur. Na-montmorillonit, bentonit, sepiyolit, kaolin, illit gibi kil mineralleri, poliakrilamid, poliakrilik asit, polistiren, poli(N-izopropilakrilamid), polianilin gibi polimerler bu çalışmalarda oldukça sık kullanılmışlardır (Ekici vd., 2006; Kundakçı vd., 2007; Kokabi vd., 2007; Wang vd., 2007; Kaşgöz vd., 2008; Güçlü vd., 2010; Şen vd., 2010; Zang vd., 2010; Kaplan vd., 2011).

Önümüzdeki yıllarda uzay ve havacılık başta olmak üzere, robotik ve tıp alanında ve gelişen diğer teknolojilerde polimerik kompozitlere daha çok ağırlık verilecektir. Bu amaçla daha güçlü ve sağlam elyaflar ve daha yüksek ısı dayanımlı, çatlak oluşturmeyen, darbe dayanımlı yüksek ve sert polimer matrisler, daha yüksek soğurum yapma yeteneği taşıyacak yeni çalışmalar yoğun bir hızla devam etmektedir.

### 2.3.5. Kil Minerali

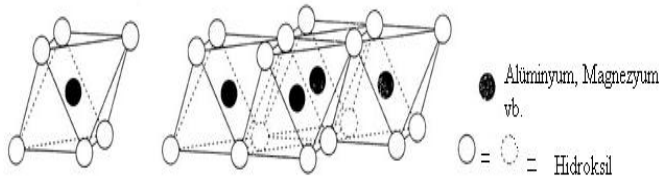
Kil, genellikle 0,002 mm'den daha küçük taneli, kolayca kırılabilen ve toz haline getirilebilen, ıslatılınca plastikleşebilen ve kuruyunca sertleşebilen, su içeren alüminyum silikatlar olarak adlandırılır. Kil, genel anlamda belirli bir kristal yapıya sahip, doğal ve toprağa benzeyen bir malzemedir. Killer, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından oluşmaktadırlar. Kil mineralleri değişik renklerde bulunurlar. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir.  $mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$  genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman hidrate Alüminyum Silikat (kaolinit) adını alır. Kaolinit'in kimyasal formülü;  $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$  'dur. Bununla beraber kil yapısında az miktarda kristal olmayan alüminosilikatlar, amorf organik kolloidler, Fe, Al ve Si'un hidrate oksitleri ve hidroksitleri ile primer kaya ve mineral parçacıkları da bulunur.

Kilin özellikleri, büyük oranda kristal yapılarına bağlıdır. Killerin esas yapı taşları Si, Al, Fe, Mg gibi iyonlar ile oksijen atomları ve hidroksil gruplarıdır. Değişik iklim koşulları altında ayrışma ve parçalanma olaylarına bağlı olarak ortaya çıkan değişik kil tiplerinin yapı şekilleri başlıca iki temel birimden kaynaklanmaktadır. Bunlardan birincisi, bir Si atomunun etrafına dizilmiş dört oksijen atomunun (yapı dengesi için bazen hidroksil olabilir) oluşturduğu Si tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) yapısıdır. İdeal bir yapı içinde bu tetrahedraller, elektronlarını aralarında ortaklaşarak ya da iyonik ve kovalent bağ kombinasyonları ile bağlanarak bir tabaka oluştururlar. Bu tabakaya silika tabakası veya tetrahedral tabaka denilmektedir. Burada tetrahedralin tabanını oluşturan üç oksijen atomu üç tetrahedral tarafından ortaklaşa kullanılır. Kilin tetrahedral yapısı Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Kil mineralinin tetrahedral yapısı ve silika tabakası

İkinci birim, bir Al atomu etrafında eşit uzaklıkta dizilmiş altı hidroksil iyonu ve/veya oksijen atomunun oluşturduğu Al-oktahedral (düzgün sekizyüzlü) yapısıdır. Bu oktahedroller elektronlarını kendi aralarında ve tetrahedrollerle ortaklaşarak veya iyonik ve kovalent bağ kombinasyonu ile bağlanarak bir tabaka meydana getirirler. Oluşan bu yapıya da alümina tabakası veya oktahedral tabaka denilmektedir. Oktahedral tabakasındaki her hidroksil iyonu bitişik üç oktahedral tarafından kullanılmaktadır. Kilin oktahedral yapısı Şekil 2,9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Kil mineralinin oktahedral yapısı ve silika tabakası

Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre; amorf yapıda olanlar (allofan grubu), kristal yapıda olanlar (iki tabakalı ve üç tabakalı gruplar), karışık tabakalı olanlar (klorit grubu) ve zincir yapılı olanlar (atapuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılırlar.

**Amorf yapıdaki kil mineralleri;** Amorf yapıda olan kil minerallerine örnek olarak kimyasal bileşimi  $XAl_2O_3 \cdot YSiO_2 \cdot ZH_2O$  şeklinde gösterilen allofan grubu verilebilir. Saf olduğu zaman renksiz ve saydam, yabancı madde karışığında ise rengi; mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir.

**Kristal yapıdaki kil mineralleri;** iki tabakalı, üç tabakalı, karışık tabakalı ve zincir yapılı olmak üzere dört grupta toplanabilir.



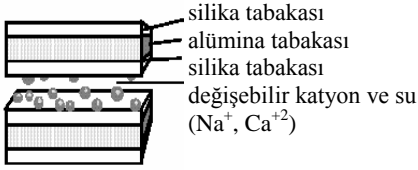
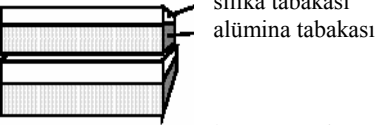
**(a) İki tabakalı olanlar:** En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinittir. Kaolinitin kristal yapısı tabakalarının üst üste dizilmesinden oluşmakta ve her tabaka biri tetrahedral diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı yaprağın bileşimi ile meydana gelmektedir. Kaolinitin yapısal formülü  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  şeklinde olup kuramsal bileşimi %46,54  $SiO_2$ , %39,50  $Al_2O_3$  ve %13,96  $H_2O$  şeklindedir.

**(b) Üç tabakalı olanlar:** Üç tabakalı kil mineralleri kendi aralarında genişleyen ve genişlemeyen kristal yapıları olmak üzere ikiye ayrılırlar. Genişleyen kristal yapıları olanların en çok bilinenleri montmorillonit ve bentonit mineralleridir. Genişlemeyen kristal yapıları olanların en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir. İllitler doğada en yaygın olarak bulunan kil mineralleridir.

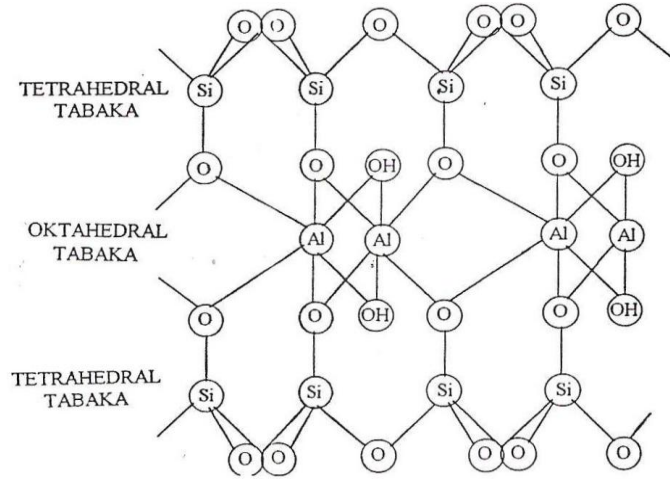
**(c) Karışık tabakalı olanlar:** Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygın olanı yeşil renkli, demirce zengin olan kloritlerdir. Bunlar yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebildikleri için bir çok klorit türü oluşmuştur.

**(d) Zincir yapıları olanlar:** Zincir yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolittir.

Çizelge 2.1. Kil türleri ve özellikleri

KİL TÜRLERİ	ÖZELLİKLERİ
<p><b>Montmorillonit(smectite),bentonit</b></p>  <p><math>Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^{+0,66}nH_2O</math>  <math>M^{+}</math>: Değişebilir katyonlar,  n: Katmanlar arası suyun mol olarak miktarı</p>	<p><math>Na^{+}</math>-montmorillonit partikülleri oldukça küçük taneciklerdir, genellikle tek kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir. <math>Na^{+}</math>-montmorillonit şişme özeliği gösterir.</p> <p><math>Ca^{+2}</math>-montmorillonit partikülleri Na-montmorillonit'e göre daha büyüktür ve 8-10 kristal tabakası şeklindedir. Kalınlığı yaklaşık 20-30 nm'dir. <math>Ca^{+2}</math>-montmorillonit az şişme özeliği gösterir.</p>
<p><b>Kaolin</b></p>  <p><math>Al_2[(OH)_2(Si_2O_5)]</math></p>	<p>Kaolin partikülleri yaklaşık 1µm çapında ve 0,1 µm kalınlığındadır. Çok az şişme özeliği gösterir.</p>

**Montmorillonit;** genel formülü  $(Na, Ca)_{0,3} (Al, Mg)_2 (Si_4O_{10}) (OH)_2 nH_2O$  şeklindedir. MMT'in kimyasal yapısını alüminyum hidroksilikatlar oluşturmaktadır. İki Si tabakası arasına Al tabakasının girmesiyle oluşan üç tabakalı bir mineraldir. Ortada alüminyum iyonlarının yer aldığı oktahedral tabaka, her iki uçta silisyum dioksidin oluşturduğu tetrahedral tabakalar tarafından sandiviçlenmiş durumdadır. Birim hücreler birbirlerini Van der Waals bağlarıyla tutarlar. Bu bağların çok zayıf olmasından dolayı kolay ayrılabilir ve elde sabun gibi kaygan bir his bırakır. MMT içeren killer yüksek plastiklik özeliği taşır. MMT mineralinin diğer önemli bir özeliği de su ile şişmesidir. Şişme, suyun tabakalar arasında adsorplanmasından ileri gelir. MMT grubu mineralleri, 0,05 µm'den daha küçük tane büyüklüğüne sahiptir (Köytepe S., 2000; Ekici vd., 2006; Kundakcı vd., 2007; Kokabi vd., 2007; Wang vd., 2007; Kaşgöz vd., 2008; Baykara vd., 2010; Güçlü vd., 2010; Zang vd., 2010; Kaplan vd., 2011).



Şekil 2.10. Montmorillonit'in kristal yapısı

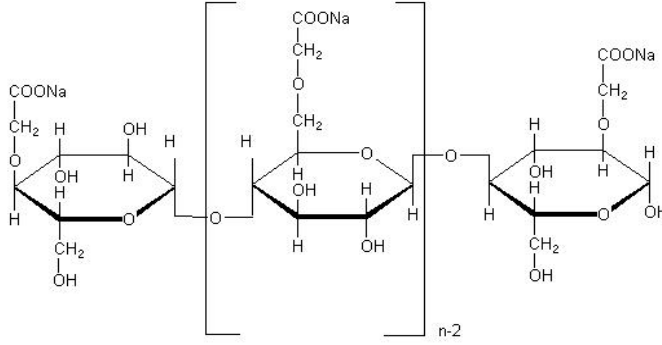
Bu çalışmada kompozit yapının oluşumu için kil minerali olarak MMT seçilmiştir.

### 2.3.6. Doğal Polimerler

Doğal polimerler, biyoyumluluk, biyobozunurluk, toksik olmama ve çevresel koşullara kolay uyum sağlama özelliklerinden oldukça yoğun bir şekilde kullanılan yapılar olmuşlardır. Son yıllarda çoğu araştırmacı, jelatin, nişasta, kitin, kitosan, aljinat, karboksimetil selüloz, dextran 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., 2010; Bao vd., 2011; Kabiri vd., 2011).

**Karboksimetil selüloz;** Sentetik, suda çözünebilir bir selüloz eteri türevi olan doğal bir polimerdir. Kimyasal formülü  $C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COO_2$  olup beyaz ile sarımsı arası renkte ve lifli yapıdadır. CMC sıcak ve soğuk suda çözünebilir, organik çözücülerde çözünmez, su/alkol sistemleriyle uyumludur. CMC'nun fonksiyonel özellikleri selülozun yapısal özelliklerine (örneğin; içerdiği hidroksil gruplarına) bağlıdır. Kullanıldığı ürünlerde viskoziteyi jelleştirmeden artırır.

CMC, başlıca gıda, ilaç ve kozmetik ürünlerinde viskoziteyi geliştirici, emülsiyon stabilizatörü, kıvam artırıcı olarak kullanılır.



Şekil 2.11. Karboksümetil selüloz'un kimyasal yapısı

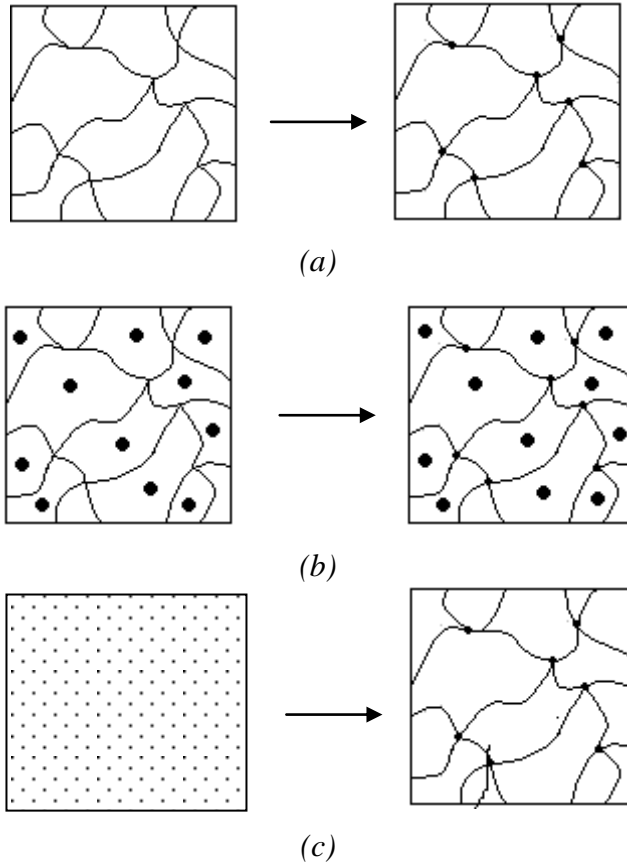
## 2.4. Kompozit Hidrojel Üretimi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir (Tanaka, 1981; Peppas ve Mikos, 1986; Güven vd., 1999; Hennink ve Van Nostrum, 2002; Saraydın vd., 2004; Karadağ vd., 2010; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

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

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

Anlatılan bu durumları daha iyi açıklamak için Şekil 2.12 düzenlenmiştir.



Şekil 2.12. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi

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

#### 2.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Üretimi

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

Hidrofilik polimerlerin büyük çoğunluğunda, iki ya da çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır. Formaldehit, asetaldehit, ve glutaraldehit gibi aldehitler, maleik ve okzalik asit, etilen glikol dimetakrilat, 1,4-bütandiol dimetakrilat, trimetilol propan triakrilat, *N,N'*-metilenbisakrilamid, poli(etilen glikol) diakrilat, poli(etilen glikol) dimetakrilat, triallil amin, divinil sülfat ve seryum yükseltgenme–indirgenme sistemleri çapraz bağlayıcı maddeler olarak bu tür hidrojel hazırlama tekniğinde kullanılır (Tanaka, 1981; Hennink ve Van Nostrum, 2002; Karadağ vd., 2002; Saraydın vd., 2004; Kaşgöz vd., 2005, 2008; Kundakçı vd., 2008; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

Hidrojel üretiminde kullanılan kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En çok kullanılan başlatıcılar, azobisisobutironitril, amonyum persülfat, potasyum persülfat, benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir (Rudin, 1982; Üzüm vd., 2008b; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011).

#### 2.4.2. Suyun Konumu

Çapraz bağlı homopolimerik veya kopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında –OH, –NH<sub>2</sub>, –COOH, –COOR vb. gibi hidrofilik grupların bulunması gerekir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik fonksiyonel gruplar çevresinde kütsel bir büyüme olur ve çapraz bağlı polimer şişmeye başlar. Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişmenin miktarı arasında bir ilişki vardır. Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (Peppas ve Mikos, 1986; Ratner, 1987; Ganji vd., 2010; Özkahraman vd., 2011).

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

## **2.5. Kompozit Hidrojel Karakterizasyonu**

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

### **2.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon**

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

### **2.5.2. SEM Analizi**

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

### **2.5.3. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü**

Çapraz bağı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (Peppas ve Mikos, 1986; Kulicke ve Nottelmann, 1989; Kim vd., 1992; Saraydın vd., 2004; Karadağ vd., 2010; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütleindeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Evmenenko vd., 1999; Dolbow vd., 2004; Kundakcı vd., 2009; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzümlü ve Karadağ, 2010, 2011; Kundakcı vd., 2011).

% Şişme (%S);

$$\%S = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

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 (dengede su 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,  $S_{\text{mak}}$ ; jelin denge anındaki ( $t_{\text{den}}$ ) şişme değerini,  $S$ ; “t” anındaki şişme değerini ve  $k_s$ ; şişme hız sabitini göstermektedir.

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

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



eşitliği elde edilir. Eşitlikte  $A(=1/S_{\text{mak}}^2 k_s)$ ; başlangıç şişme hızının  $(1/r_0)$  tersi,  $B(=1/S_{\text{mak}})$  ise en büyük şişme değerinin tersidir. (Peniche vd., 1997; Azizian, 2004; Üzüm ve Karadağ, 2010; Kundakcı vd., 2011).

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

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

eşitliği yardımıyla incelenmektedir (Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1996, 1997; Saraydın vd., 2004; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010; 2011). Bu eşitlikte  $M_t$ ; t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi,  $M_d$ ; dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi, n; çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli, k; difüzyon sabitini göstermektedir. F; jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır. Difüzyon türünün belirlenebilmesi için n parametresinin bilinmesi gerekir. Difüzyon üsteli n, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kesiminin ( $F < 0,60$ ) jele girmesi için geçen zaman aralığında  $\ln F - \ln t$  doğrusunun eğiminden bulunabilmektedir. Bu doğrunun kesim noktası ise k değerini vermektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

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

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

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

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

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

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

Eşitlikte yer alan n ve k değerleri lnF-lnt grafiklerinden hesaplanan difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleridir. r değeri şişmiş hidrojelın cm cinsinden yarıçapıdır.

## 2.6. Kompozit Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme/suda-sulu ortamlarda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; denetimli salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar (Kokabi vd., 2007; Kundakcı vd., 2007; Wang vd., 2007; Kaşgöz vd., 2008; Güçlü vd., 2010; Zang vd., 2010; Bao vd., 2011; Kaplan vd., 2011).

Hidrojeller yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü, adsorpsiyon için çok uygundur. Bu sebeple hidrojeller; su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, tarımda gübre ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımları, iyon değişim uygulamaları, kromatografik uygulamalar, çözücü ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atık karışımlardan suyun uzaklaştırılması, su içerikli hastane atıklarının, boya ve ağır metal içerikli endüstriyel atıksuların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorban olarak kullanılırlar.

### 2.6.1. Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı

Çoğu doğal polimerin ve kil minerallerinin bazı monomerlerle uygun koşullarda kopolimerleşme tepkimesi ile suda çözünmeyen çapraz bağlı ürünler elde edilerek ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir. Çapraz bağlı poli(N-vinilpirrolidon) bazı anyonik boyarmaddeler ve bazı herbisitler ile tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boyaların tutulmasında, sentetik inorganik silikajel olan Trisyl ise katyonik boyarmaddelerin tutulmasında kullanılmıştır (Saraydın ve Karadağ, 1996, 2000; Karadağ vd., 1997, 1998a, b; Moraes vd., 2009; Kundakcı vd., 2011).

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

### 2.6.2. Potansiyel Su Kirliliği

Akarsu, göl ve denizlerdeki canlı yaşamın ya da ekolojik dengenin zaman içerisinde değişmesi, sularda kirlenme olgusunun oluşmasına neden olur. İçme ve kullanma amacı ile kullanılan su kaynaklarının doğal bileşimlerinde oluşan değişimler çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı olabilecek seviyelere ulaştığında kullanım alanlarında daralmalar oluşur. Bu nedenle, kirli suların mutlaka temizlenmesi gerekir. Değişik su kirleticileri vardır. Bunların başlıcaları, organik kirleticiler, mikroorganizmalar, endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri-gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar) ve radyoetkin kirleticilerdir (Rıfı vd., 1995; Kioussis vd., 2000; Li vd., 2002; Manju vd., 2002; Crini, 2005; Üzüm vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Üzüm ve Karadağ, 2010; Wojnarovits vd., 2010).

### 2.6.3. Su Kirliliğinin Giderilmesi

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

- i. mekanik arıtma (çöktürme, süzme)
- ii. biyolojik arıtma (oksijenli, oksijensiz ortamda 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 seçilebilecek çeşitli yöntemlerle yapılır.

Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;

- ❖ yükseltgenme – indirgenme ve nötralleştirme
- ❖ çöktürme
- ❖ adsorpsiyon (yüzeye soğurma)
- ❖ özütleme
- ❖ yüzdürme
- ❖ iyon değişimi

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

### 2.6.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeye tutunması olayıdır. Hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında oluşur. Bir başka tanımla, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalmasıdır. Adsorpsiyon olayında yüzeye soğurulan maddeye adsorplanan, soğurumun gerçekleştiği yüzeye ise adsorplayıcı (adsorban) adı

verilir. Farklı tipte ara yüzeylerde gerçekleşen farklı adsorpsiyon türleri kullanıldıkları alanlar için oldukça büyük öneme sahiptir.

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

Yüzey ile tutunan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel adsorpsiyon enerjisi en çok  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Fiziksel adsorpsiyonda tutunma zayıf kuvvetlerle olduğu için ortaya çıkan enerji miktarı düşüktür ve bu enerji miktarı, tutunan maddenin yapısındaki bağları kırmaya yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunur.

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

Adsorpsiyonu etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; adsorplananın derişimi, sıcaklık, pH ve tuz türü derişimi olarak sıralanabilir.

**Derişim etkisi:** Genellikle adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde tutunan moleküllerin sayısı artar. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra daha adsorplanan olmayacağından belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır.

**Sıcaklık etkisi:** Genel olarak, adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Sıcaklık makromoleküllerin zincir esnekliğini etkilemekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Adsorpsiyonda etkinlenmemiş bir durum söz konusu iken desorpsiyonun gerçekleşmesi için etkinleşme enerjisine gerek vardır. Sıcaklığın artması ile, gereken etkinleşme enerjisi sağlandığı ölçüde adsorplanan moleküller desorpsiyona uğrar.

**pH etkisi:** Çoğu polimerlerin yapılarında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır.

**Tuz etkisi:** Polimerlerin yapılarında bulunan iyonlaşabilen gruplar, ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük olmaları nedeniyle daha kolay etkileşerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktır.

### 2.6.5. Adsorpsiyon İzotermi

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

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait beş tip adsorpsiyon izotermi gözlenmiştir. Brauner, Emet ve Teller tarafından geliştirilen bu beş adsorpsiyon izoterm 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 (Matsuda vd., 1998; Manju vd., 2002; Karadağ vd., 2007; Üzüm vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Li vd., 2009; Wang vd., 2010; Wojnarovits vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011).

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

### 2.6.6. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

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

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

Burada q, 1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarıdır. Eşitlikte, C; çözeltilerin başlangıç derişimi, C<sub>s</sub>; çözeltilerin denge derişimi, v; çözeltilerin hacmi ve m; hidrojinin kütlesidir. Bu şekilde hesaplanan q değerlerinin çözeltilerin son derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izoterm, çapraz bağlı polimer ve çözeltilerdeki çözünen madde arasında gerçekleşen adsorpsiyon hakkında bilgi verir.

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

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

Eşitlikte C<sub>b</sub>; hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimi verir.

Çözünenlerin, bir sulu faz ve adsorplayıcı arasındaki dağılımları genellikle dağılım katsayısı ile tanımlanabilir. Çözünenin toplam derişimi ve soğurulan türlerin toplam derişimi ile ilişkili olan dağılım katsayısı, K<sub>d</sub>, aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Schwarte ve Peppas, 1998; Kundakcı vd., 2008; Li vd., 2009; Üzüm ve Karadağ, 2011).

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

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

### **2.6.7. Boyarmadde Uzaklaştırılması**

Boyarmaddeler uygulandığı malzemeye kalıcı biçimde rengini veren yoğun renkli ve karmaşık yapılı 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 değışik sınıf ve türlere ayrılmış asidik, bazik ya da nötral organik bileşiklerdir. Bu maddelerin sularda oluşturabilecekleri nötralleşme ya da yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri sonucunda, suda çözünmüş olarak bulunan oksijen, gereksiz yere harcanır. Böylece suyun kimyasal oksijen gereksinimi artar. Kimyasal oksijen gereksinimi sularda bulunan organik maddelerin tümünün yükseltgenmesi için gereken oksijen gereksinimi olarak tanımlanır. Bu da suda yaşayan canlı organizmaların oksijen gereksiniminin karşılanmamasına ve ölümlerine neden olur.

Su kirliliğinin giderilmesinde kullanılan adsorpsiyon oldukça önemli bir yöntemdir. Yüzeye soğurma tekniğı ile boyarmadde uzaklaştırılması yönteminde akrilamid esaslı çapraz bağı polimerlerin kullanıldığı çok sayıda çalışma vardır (Karadağ vd., 1996a, b; Karadağ vd., 1998a, b; Saraydın vd., 2001; Üzüm ve Karadağ, 2006; Karadağ vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Li vd., 2009; Wang vd., 2010; Karadağ vd., 2009; Kundakcı vd., 2009; Üzüm ve Karadağ, 2011).



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

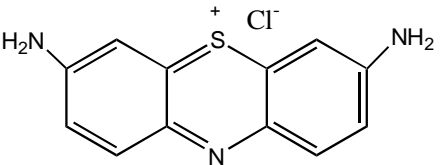
Bu çalışmada, çapraz bağlı kopolimerlerin üretiminde monomer olarak akrilamid (AAm) (Aldrich, Steinheim, Almanya), yardımcı monomer olarak 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) (Aldrich, Steinheim, Almanya) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) ( $M_n=700$ ) (Aldrich, Steinheim, Almanya), kompozit oluşturmak üzere doğal bir polimer olan karboksimetil selüloz (CMC) (Fluka, Steinheim, İsveç) ve kil olarak montmorillonit (MMT) (Fluka, Steinheim, Almanya) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Aldrich, Steinheim, Almanya) ve hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (TEMED) (Aldrich, Steinheim, Almanya) kullanılarak çapraz bağlı kopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu kimyasalların formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrojellerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları

Madde	Formül	Kısa gösterim
Akrilamid (propen amid)	$H_2C=CHCONH_2$	AAm
2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit	$H_2C=CHCONHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$	AMPS
Poli(etilen glikol) diakrilat	$CH_2=CHCO[OCH_2CH_2]_nOCOCH=CH_2$	PEGDA
Karboksimetil selüloz	$C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COO_2$	CMC
Montmorillonit	$Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^{+0,66n}H_2O$	MMT
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	APS
N,N,N',N'-Tetrametiletildiamin	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	TEMED

Polimerik kompozit hidrojenlerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması için boyarmadde olarak katyonik özellikteki lauths violet (Thionin) (LV) (Aldrich, Milwaukee, ABD) seçilmiştir. Soğurum çalışmalarında kullanılan boyarmaddenin kimyasal formülü, kısa gösterimi ve bazı özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan LV’in kimyasal formülü ve bazı özellikleri

İsim	Kimyasal Formül	$\lambda_{\text{mak}}$ (nm)	Renk İndeks No
Lauths Violet (LV) (Thionin)		598	52000

### 3.2. Polimerik Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan AAm esaslı anyonik karakterdeki hidrojenlerin üretimi serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile sulu çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlı yapıların sentezlenmesinde çapraz bağlayıcı olarak PEGDA kullanılmıştır. Hidrojenlerin üretimleri için kullanılan yöntem aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

#### 3.2.1. Akrlamid Esaslı Hidrojenlerin Sentezi

AAm esaslı anyonik hidrojenlerin sentezlenmeleri sırasında yardımcı monomer ve çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Doğal bir polimer olan CMC içeren polimerik yapıların üretiminde %2,0’lik CMC çözeltisi kullanılmıştır. Oda sıcaklığında hazırlanan CMC sulu çözeltisinden belirli hacimlerde alınarak polimerik yapıların %1,0 CMC içeriğine sahip olmaları sağlanmıştır. Kompozit kopolimerlerin üretiminde %2,0’lik MMT çözeltisi kullanılmıştır. Oda sıcaklığında hazırlanan MMT sulu çözeltisinden belirli hacimlerde alınarak polimerik yapıların %1,0 MMT içeriğine sahip olmaları sağlanmıştır.

**AAm/AMPS üretimi:** 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 1,0 mL suda çözülerek sulu AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilere 0 mg, 60 mg (0,29 mmol), 120 mg (0,58 mmol), 180 mg (0,87 mmol), 240 mg (1,16 mmol), 300 mg

(1,45 mmol) AMPS yardımcı monomeri eklenmiştir. Elde edilen bu monomer karışımına, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak 0,25 mL (0,004 mmol) %1'lik PEGDA, başlatıcı olarak 5 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve hızlandırıcı olarak 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 60 °C'daki etüvde 1 saat süre ile bekletilerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda bir hafta bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

**AAM/AMPS/CMC üretimi:** 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 0,5 mL su ve 0,5 mL %2'lik CMC çözeltisinde çözülerek AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilere 0 mg, 60 mg (0,29 mmol), 120 mg (0,58 mmol), 180 mg (0,87 mmol), 240 mg (1,16 mmol), 300 mg (1,45 mmol) AMPS yardımcı monomeri eklenmiştir. Elde edilen bu monomer karışımına, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak 0,25 mL (0,004 mmol) %1'lik PEGDA, başlatıcı olarak 5 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve hızlandırıcı olarak 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 60 °C'daki etüvde 1 saat süre ile bekletilerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda bir hafta bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

**AAM/AMPS/MMT üretimi:** 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 0,5 mL su ve 0,5 mL %2'lik MMT çözeltisinde çözülerek AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilere 0 mg, 60 mg (0,29 mmol), 120 mg (0,58 mmol), 180 mg (0,87 mmol), 240 mg (1,16 mmol), 300 mg (1,45 mmol) AMPS yardımcı monomeri eklenmiştir. Elde edilen bu monomer karışımına, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak 0,25 mL (0,004 mmol) %1'lik PEGDA, başlatıcı olarak 5 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve hızlandırıcı olarak 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 60 °C'daki etüvde 1 saat süre ile bekletilerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda bir hafta bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

**AAM/AMPS/CMC/MMT üretimi:** 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 0,5 mL %2'lik CMC ve 0,5 mL %2'lik MMT çözeltisinde çözülerek AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye 0 mg, 60 mg (0,29 mmol), 120 mg (0,58 mmol), 180 mg (0,87 mmol), 240 mg (1,16 mmol), 300 mg (1,45 mmol) AMPS yardımcı monomeri eklenmiştir. Elde edilen bu monomer karışımına, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak 0,25 mL (0,004 mmol) %1'lik PEGDA, başlatıcı olarak 5 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve hızlandırıcı olarak 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 60 °C'daki etüvde 1 saat süre ile bekletilerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda bir hafta bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

### 3.2.2. Değişen Oranlarda CMC ve MMT İçeren Hidrojellerin Sentezi

CMC ve MMT miktarlarının değişimi ile üretilen hidrojel özelliklerinin nasıl bir değişim gösterdiğini araştırabilmek amacı ile 240 mg (1,16 mmol) AMPS miktarı sabit tutularak, %0,5; %1,0; %1,5 ve %2,0 CMC ve %0,5; %1,0; %1,5 ve %2,0 MMT içeriğine sahip polimerik yapılar üretilmiştir. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC ve AAm/AMPS/MMT hidrojellerinin üretilmeleri için kullanılan yöntem aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

**AAM/AMPS/(X)CMC üretimi:** 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomerinin, 0,25; 0,50; 0,75 ve 1,0 mL (%2'lik) CMC çözeltisi ve sırasıyla 0,75; 0,50; 0,25 ve 0,0 mL saf sudan oluşan 1,0 mL çözeltisine, 240 mg (1,16 mmol) AMPS eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla PEGDA, APS ve TEMED çözeltilerinden belirli miktarlarda eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara dökülerek 60 °C'daki etüvde 1 saat süre ile bekletilerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda bir hafta bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

**AAM/AMPS/(X)MMT üretimi:** 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomerinin, 0,25; 0,50; 0,75 ve 1,0 mL (%2'lik) MMT çözeltisi ve sırasıyla 0,75; 0,50; 0,25 ve 0,0 mL saf sudan oluşan 1,0 mL çözeltisine, 240 mg (1,16 mmol) AMPS eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla PEGDA, APS ve TEMED çözeltilerinden belirli

miktarlarda eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara dökülerek 60 °C'daki etüvde 1 saat süre ile bekletilerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda bir hafta bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen hidrojellerin kısa adlandırmaları ve içerikleri aşağıdaki çizelgede sunulmuştur.

Çizelge 3.3. Üretimi gerçekleştirilen hidrojellerin bileşimleri

Çapraz bağlı polimerin kısa adı	Yardımcı Monomer (mg)	CMC (% ml)	MMT (% ml)
AAm/AMPS	0-300	-	-
AAm/AMPS/CMC	0-300	0,5	-
AAm/AMPS/MMT	0-300	-	0,5
AAm/AMPS/CMC/MMT	0-300	0,5	0,5
AAm/AMPS/CMC (CMC Değişimi)	240	0,25-0,50-0,75-1,00	-
AAm/AMPS/MMT (MMT Değişimi)	240	-	0,25-0,50-0,75-1,00

### 3.3. Hidrojellerin Karakterizasyonu

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

#### 3.3.1. Spektroskopik Analiz

Hidrojellerin 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. 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 FEI QUANTA 250 FEG cihazı kullanılmıştır.

### 3.3.3. 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.

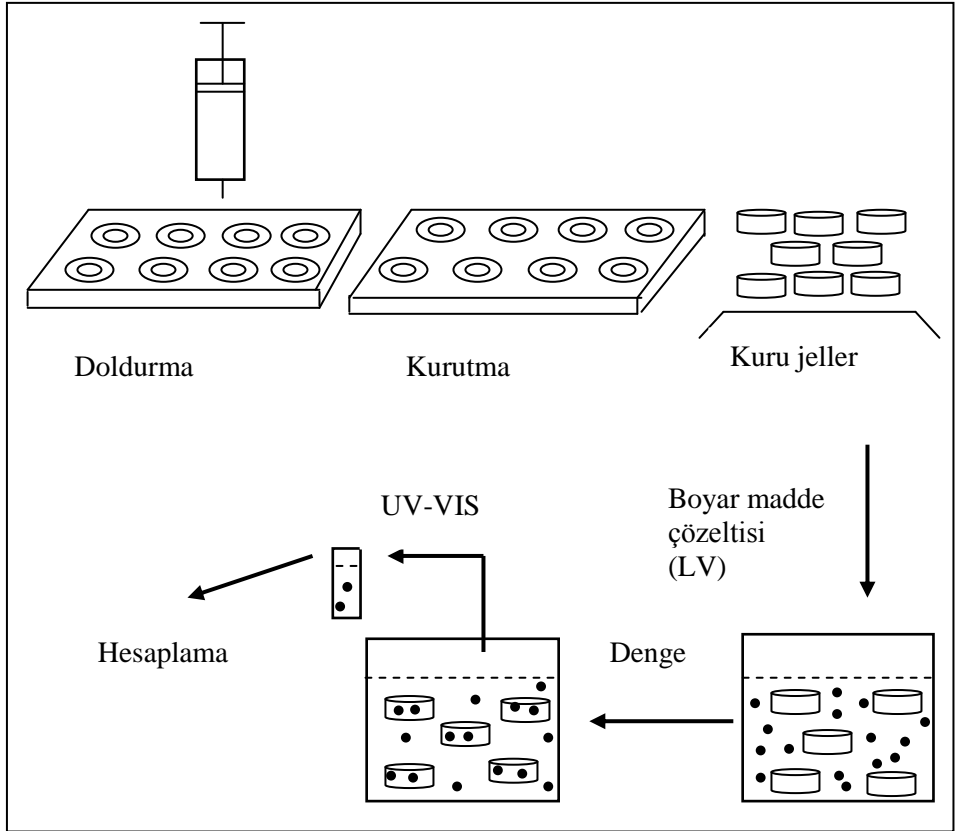
### 3.4. Boyarmadde Soğurumu

Kuru haldeki çapraz bağlı polimerik örnekler boyarmadde çözeltilerinde bir süre bekletildiklerinde çözeltilere uygun renklenmeler göstermişlerdir. Yapılan bu ön denemelerle hidrojenlerin lauths violet (LV)'i soğurabileceği görülmüş ve yüzeye soğurum çalışmalarında kullanılmıştır. Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için  $5,0 \times 10^{-5} - 45,0 \times 10^{-5}$  M arasında değişen derişimlerde sulu boyarmadde çözeltileri ile 240 mg (1,16 mmol) AMPS (yardımcı monomer) içeren çapraz bağlı kopolimerler dengeye gelene kadar 25°C'da etkileştirilmişlerdir. Ayrıca yardımcı monomer içeriğinin soğuruma etkisini araştırabilmek için  $5,0 \times 10^{-5}$  M sabit derişimde boyarmadde çözeltileri ile 60; 120; 180; 240; 300 mg AMPS (yardımcı monomer) içeren çapraz bağlı kopolimerlerin etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojenler dekantasyonla çözeltiden ayrılmış ve çözeltilerin absorbansları ADÜ FEF Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak 598 nm dalga boyunda

ölçülmüştür (Kundakci vd., 2007). Ölçümler sırasında referans olarak saf su kullanılmıştır.

Daha önce hazırlanan ve EK 1.1’de sunulan çalışma eğrisi yardımıyla ölçülen absorbans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

Çapraz bağlı polimerik örneklerin hazırlanması ve adsorpsiyon çalışmaları Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Çapraz bağlı kopolimerlerin hazırlanması ve soğurum çalışmalarında kullanılmaları

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

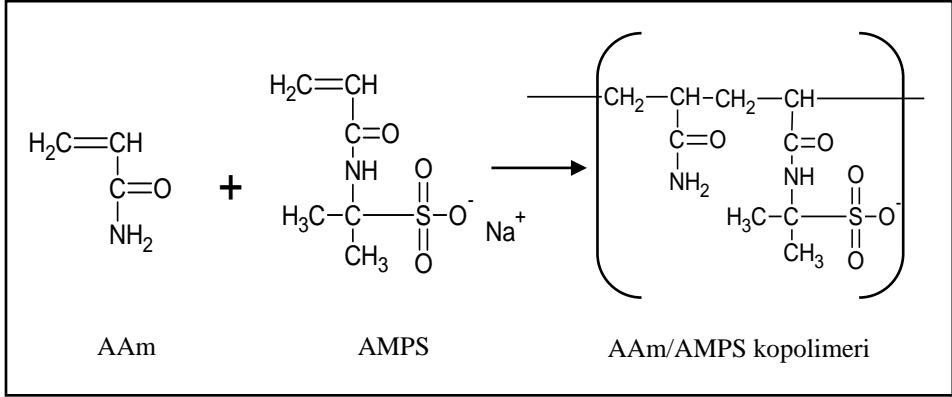
### 4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması

Bu çalışmada, hidrofilik grup taşıyan 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) yardımcı monomeri kullanılarak akrilamid (AAm) esaslı anyonik karakterdeki hidrojel ve polimerik kompozit hidrojel üretilmiştir. Polimerik kompozit hidrojel için doğal bir polimer olan karboksimetil selüloz (CMC) ve montmorillonit (MMT) kil minerali, çapraz bağlanmanın oluşumu için ise poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) kullanılmıştır. Spektroskopik karakterizasyon ve şişme karakterizasyonu yöntemleri kullanılarak çapraz bağlı kopolimerlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polimerik örneklerin yüzey özellikleri hakkında fikir edinebilmek amacı ile SEM mikrografları alınmıştır. Üretilen çapraz bağlı kopolimerlerin, çevre kirliliğinin önemli bir sorunu olan boyarmadde kirliliğinin giderilmesinde adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır.

CMC içeren ve CMC içermeyen, MMT içeren ve MMT içermeyen, hem CMC hem de MMT içeren hidrojel, kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile üretilmişlerdir. AAm monomerinin su ve CMC, su ve MMT içeren çözeltilerine, farklı özelliklerde polimerik örnekler elde edebilmek amacı ile değişen miktarlarda AMPS yardımcı monomeri eklenmiş, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı yardımıyla çapraz bağlı kopolimerlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir.

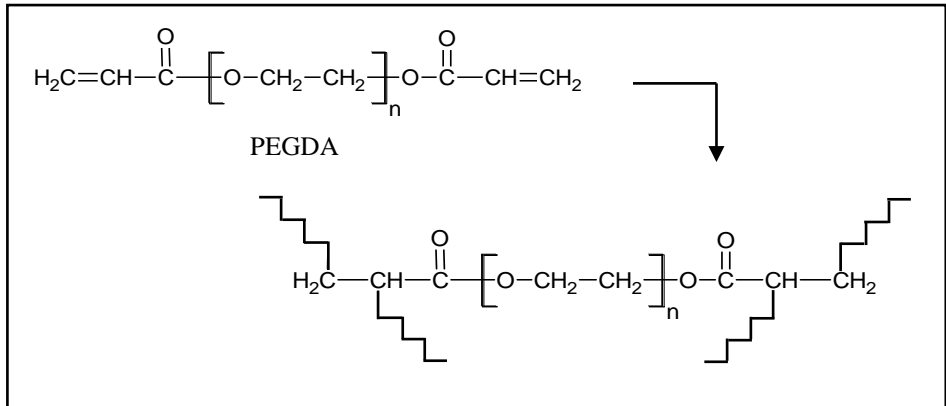
Şekil 4.1'de AAm monomerinin ve üretilen kopolimerlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.





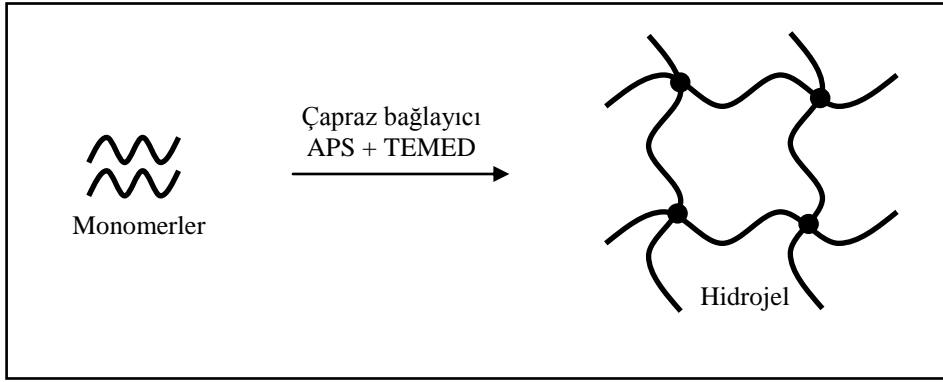
Şekil 4.1. Monomer ve kopolimerlerin kimyasal yapısı

Üretim sırasında çapraz bağlanmayı sağlamak üzere iki fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı olan poli(etilenglikol) diakrilat (PEGDA) kimyasal çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış ve kimyasal çapraz bağlı hidrojeller elde edilmiştir. Kullanılan PEGDA'nın kimyasal yapısı ve çapraz bağlanmanın şematik gösterimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. PEGDA'nın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları

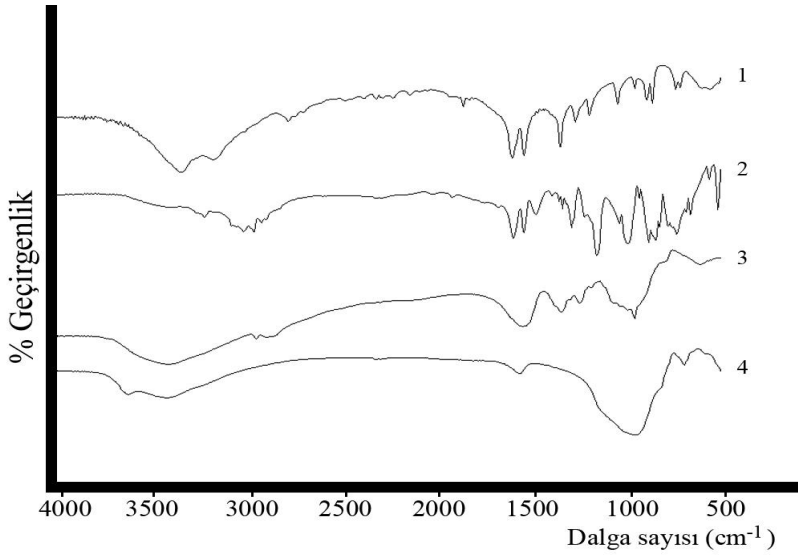
Hidrojellerin yapıları hakkında fikir vermesi amacıyla Şekil 4.3'deki düzenleme oluşturulmuştur.



Şekil 4.3. Hidrojel yapıların oluşumunun şematik gösterimi

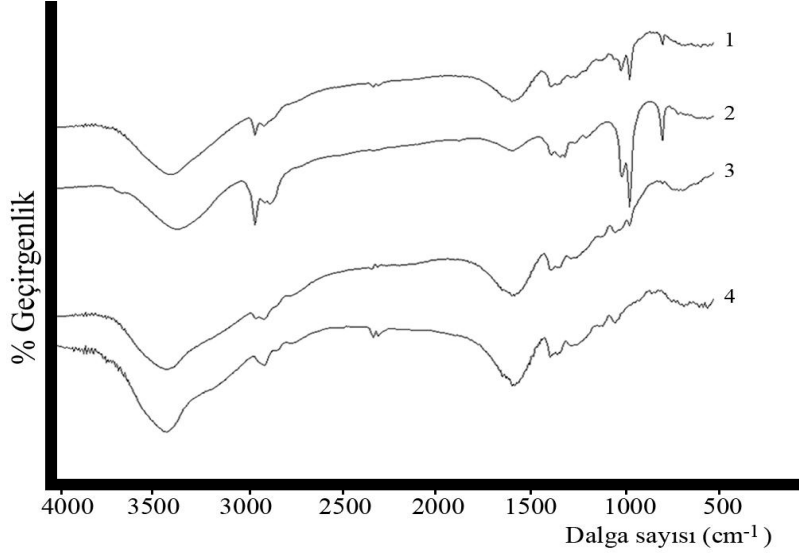
## 4.2. Spektroskopik Karakterizasyon

Hazırlanan kopolimerik örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla PEGDA ile çapraz bağlanmış kopolimerlerin spektrumları alınmıştır. 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında alınan spektrumlar aşağıda sunulmuştur.



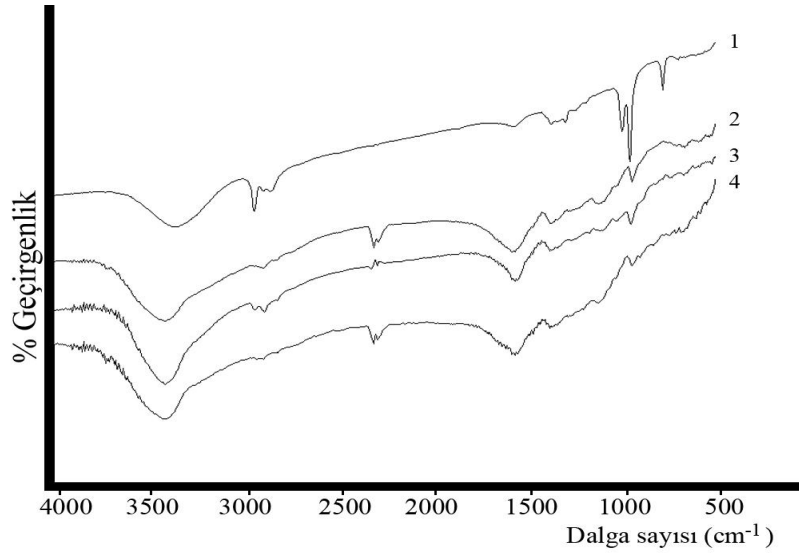
Şekil 4.4. AAm, AMPS, CMC ve MMT'in FT-IR spektrumları

1-AAm; 2- AMPS; 3- CMC; 4- MMT



Şekil 4.5. AMPS içermeyen hidrojellerin FT-IR spektrumları

1-0 AAm/AMPS; 2-0 AAm/AMPS/CMC; 3-0 AAm/AMPS/MMT; 4-0 AAm/AMPS/CMC/MMT



Şekil 4.6. 240 mg AMPS içeren hidrojellerin FT-IR spektrumları

1- 240 AAm/AMPS; 2- 240 AAm/AMPS/CMC; 3- 240 AAm/AMPS/MMT; 4- 240 AAm/AMPS/CMC/MMT

Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6’da sunulan spektrumlar incelendiğinde  $3000-3600\text{ cm}^{-1}$  arasında görülen geniş band, AAm ve AMPS’e ait N–H gerilmeleri ile CMC ve MMT’in yapısında bulunan O–H gerilmelerinin üst üste çakışması olarak açıklanabilir. Ayrıca  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$   $1600\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen bandlar yine AAm çapraz bağlı polimerindeki karakteristik karbonil bağ (-C=O) gerilme titreşimini karakterize eder.  $2900\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında yer alan pik C-H gerilmelerine aittir ve tüm spektrumlarda gözlenmektedir.  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$  arası bandlar  $\text{CH}_2$  gerilme titreşimleri olabilir.  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ ’deki gerilimler alifatik C-N gerilme titreşimleri olabilir (Kaewpirom ve Boonsang, 2006; Karadağ vd., 2010; AL-Sabagh ve Abdeen, 2010; Zhang vd., 2010; Kabiri vd., 2011; Kundakçı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011).

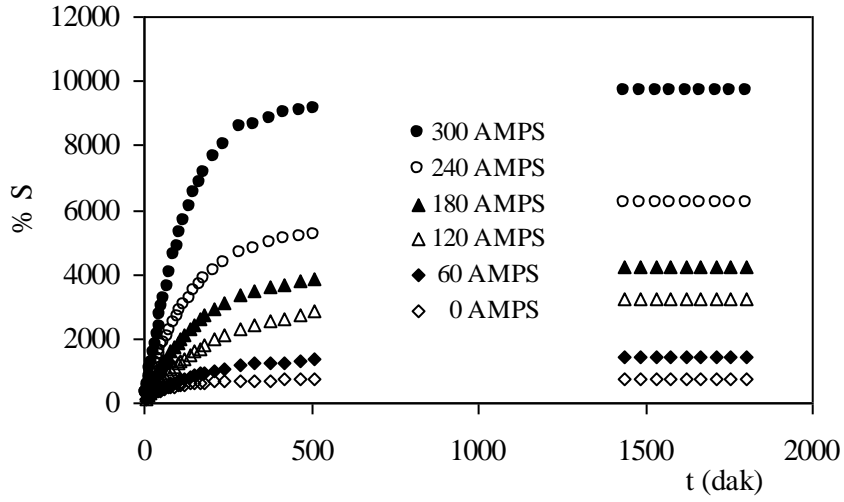
AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemlere ilişkin spektrumlar incelendiğinde, kopolimerik yapılara AMPS katıldıkça AMPS birimlerindeki karakteristik SO grupları nedeniyle  $1040\text{ cm}^{-1}$  de önemli farklılıklar ortaya çıkar. Spektrumda, dalga sayısının  $1040\text{ cm}^{-1}$  olduğu bölgedeki bandların, AMPS içeriğinin artışıyla paralel artış göstermesi, S=O gerilimlerinin artışına karşılık gelmektedir. S=O gerilimlerinin artışı, hazırlanan polimerik yapıya S=O içeren AMPS’in daha fazla girdiğinin önemli bir kanıtıdır.  $1650\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen bandların omuz oluşumu ile şiddetini kaybetmesi diğer bir kanıttır. Bu durum, amide bağlı karbonile ait bantların, yapıdaki AMPS miktarının artışı ile etkisini yitirmesinden kaynaklanmaktadır. Yine kopolimerin kimyasal yapısını aydınlatan bir diğer band  $1665\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen banddır. AAm çapraz bağlı polimerinde de gözlenen bu band karbonil bağ (-C=O) karakteristik pikidir (Skoog and Leary, 1992).  $800-1000\text{ cm}^{-1}$  arasında, ortama AMPS eklenmesi ile artan şiddette görülen omuz biçiminde bir band vardır. Bu band ise büyük olasılıkla  $864\text{ cm}^{-1}$  ‘de gözlenen ve polimer ana zincirinde C-C ait gerilme bandı ve yine ana zincirde C-H grubunun düzlemsel bükülmesine ait bir band olabilir.

### 4.3. Şişme Karakterizasyonu

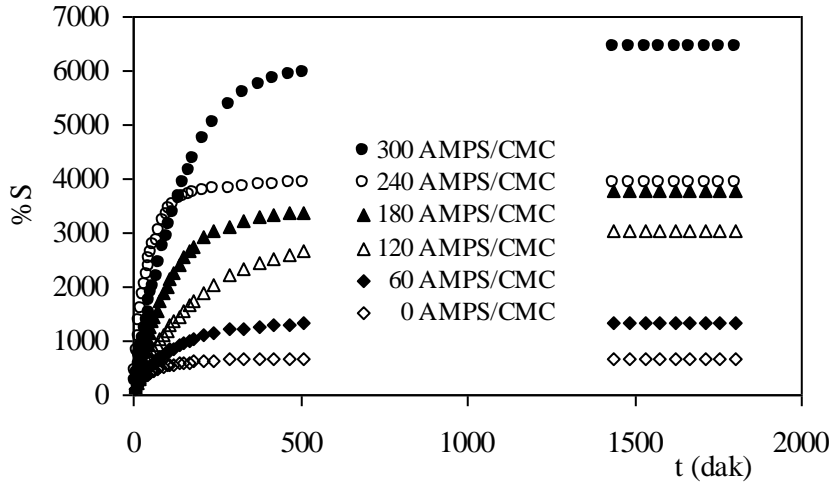
Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenebilmesi için PEGDA ile çapraz bağlı hidrojellere sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı hidrojeller duyar tartım yapan bir terazide tartılmıştır. 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

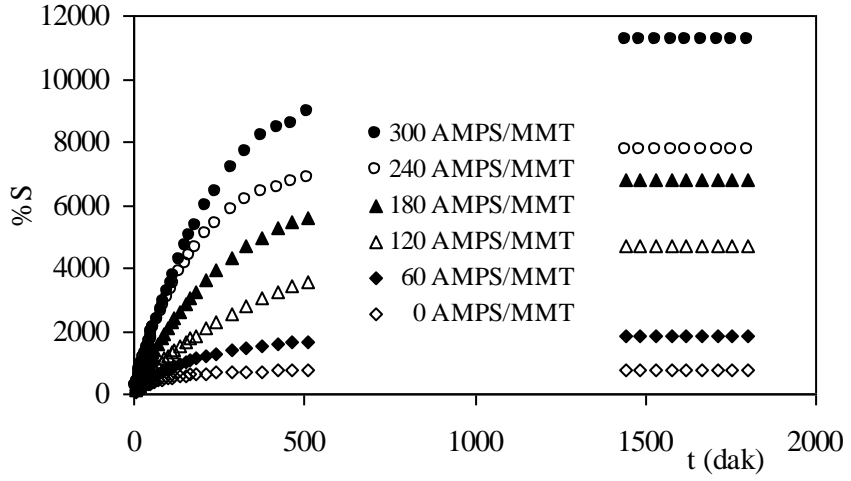
Dinamik şişme testleri sonunda çapraz bağlı polimerler dengeye gelerek sabit bir yüzde şişme (%S) değerine ulaşmışlardır. Bu değer denge yüzde şişme (%S<sub>d</sub>) değeri olarak adlandırılır. Elde edilen veriler yardımıyla %S – t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Oluşturulan şişme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



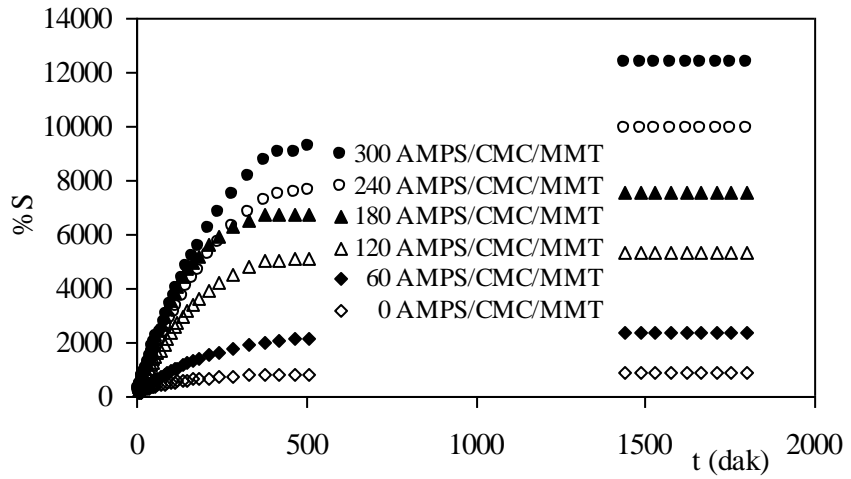
Şekil 4.7. AAm/AMPS hidrojjlerinin şişme izotermleri



Şekil 4.8. AAm/AMPS/CMC hidrojjlerinin şişme izotermleri



Şekil 4.9. AAm/AMPS/MMT hidrojenlerinin şişme izotermi



Şekil 4.10. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojenlerinin şişme izotermi

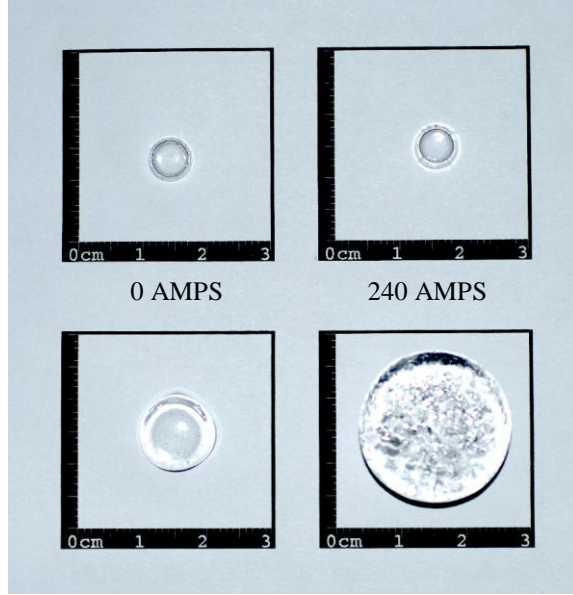
Çizelge 4.1. AAm/AMPS, AAm/AMPS/CMC, AAm/AMPS/MMT ve AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojenlerinin %S<sub>d</sub> değerlerinin değişimi

	AAm/AMPS	AAm/AMPS/ CMC	AAm/AMPS/ MMT	AAm/AMPS/ CMC/MMT
AMPS/mg	Denge yüzde şişme, % S <sub>d</sub>			
0	749	677	774	865
60	1455	1347	1819	2406
120	3238	3028	4672	5370
180	4227	3796	6765	7520
240	6247	3916	7773	9907
300	9715	6438	11238	12353

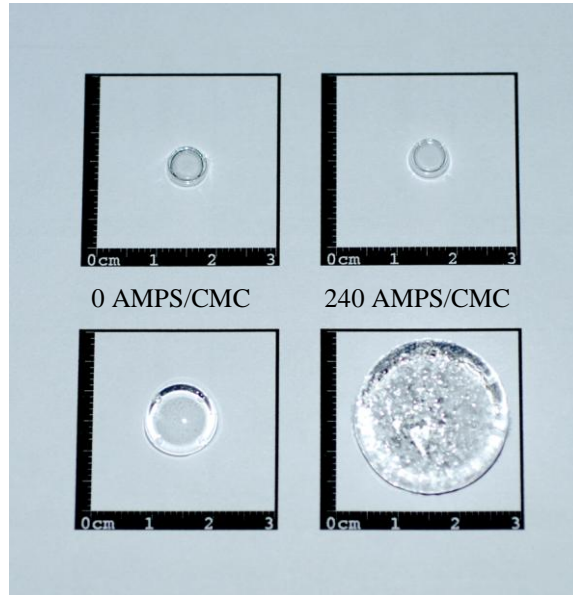
Çizelge 4.1 incelendiğinde, kopolimerdeki AMPS ve MMT miktarının artışıyla %S<sub>d</sub> değerlerinde önemli artışlar olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi, AAm hidrojeline oranla AAm/AMPS hidrojelinde ve AAm/AMPS/MMT kompozit hidrojelinde bulunan hidrofilik/su sever grupların artması ile doğru orantılı olarak %S<sub>d</sub> değerlerinin artmaktadır. % S<sub>d</sub> değerlerindeki artış; AMPS içeriğindeki değişime ve çapraz bağlayıcıların türüne bağlı olarak da araştırılabilir. CMC içermeyen hidrojelerde, CMC içeren hidrojellere oranla daha yüksek şişme değerleri izlenmiştir. Bunun nedeni CMC moleküllerinin, kullanılabilir serbest hacmi azaltması ve bu nedenle şişme değerlerinin azalması olabilir.

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

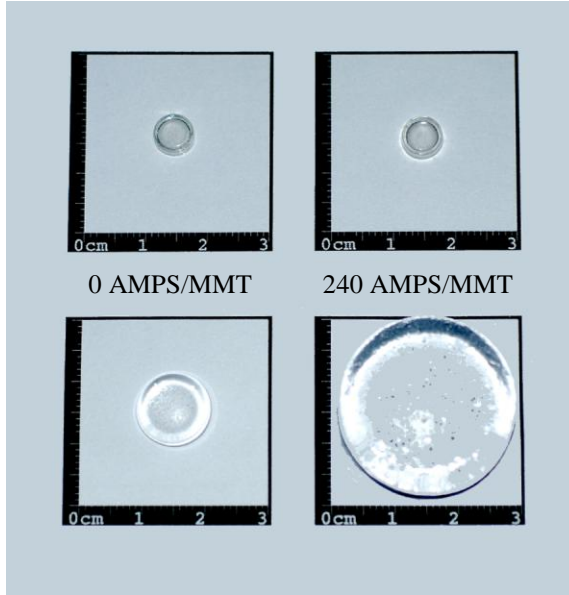




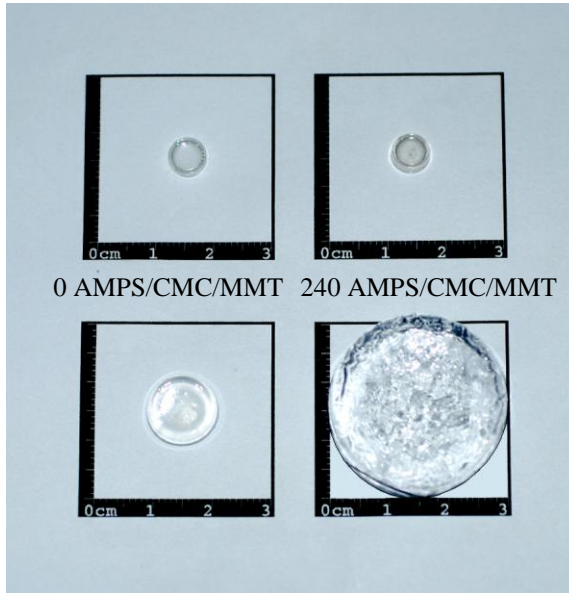
Şekil 4.11. AAm/AMPS hidrojelinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



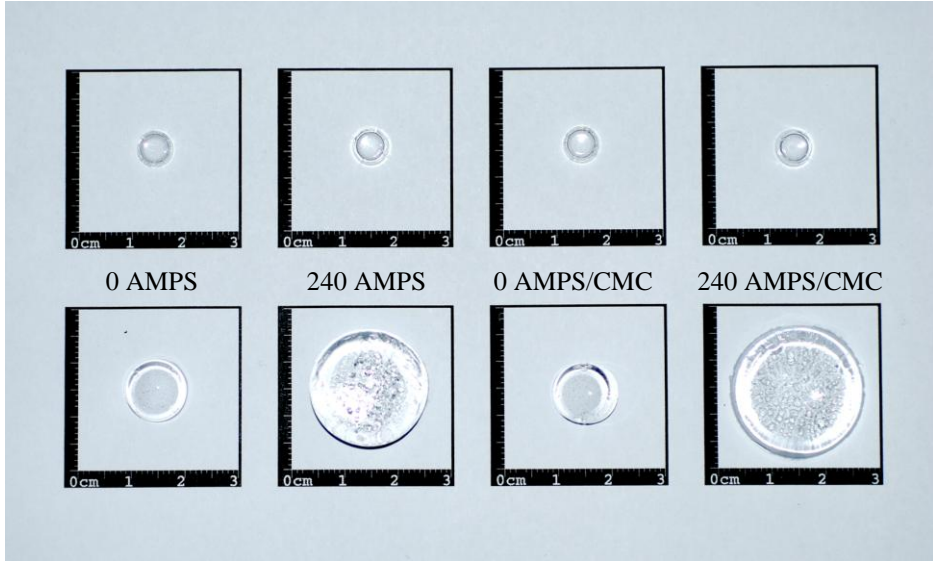
Şekil 4.12. AAm/AMPS/CMC hidrojelinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



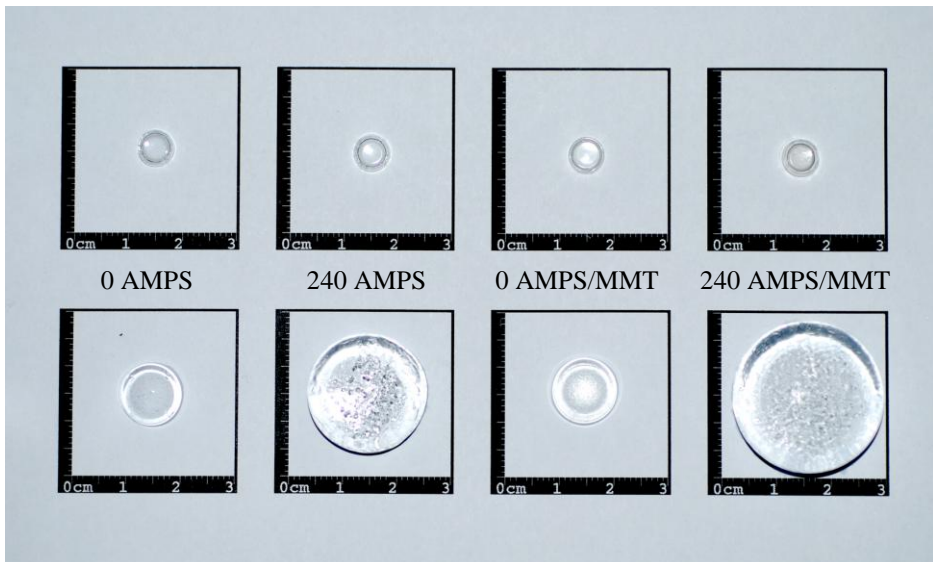
Şekil 4.13. AAm/AMPS/MMT hidrojelinin kuru ve suda şişmiş görünüşleri



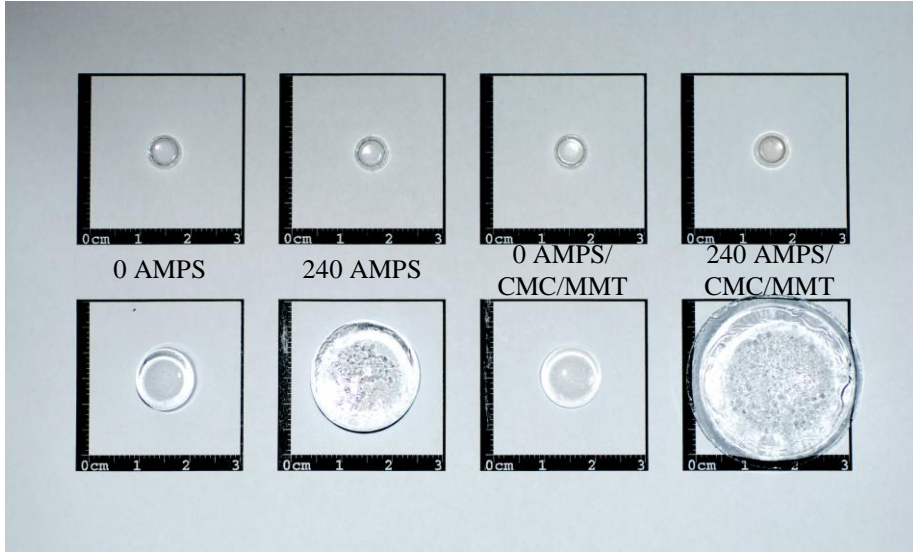
Şekil 4.14. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojelinin kuru ve suda şişmiş görünüşleri



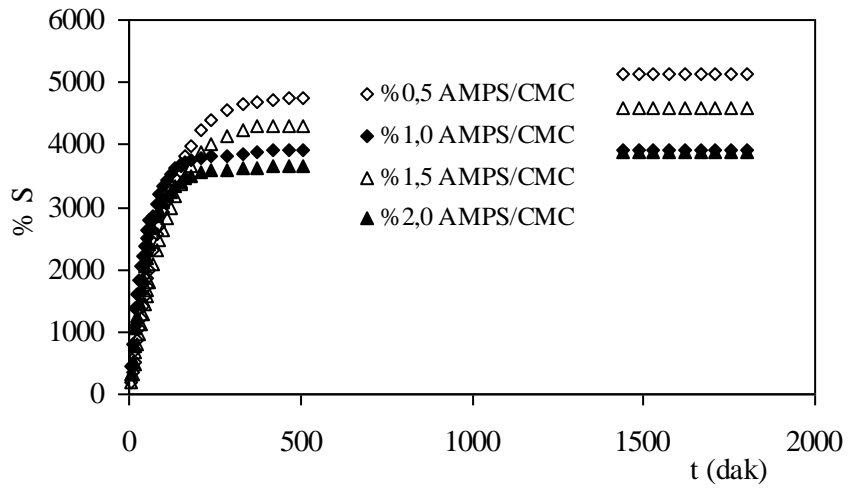
Şekil 4.15. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/CMC hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



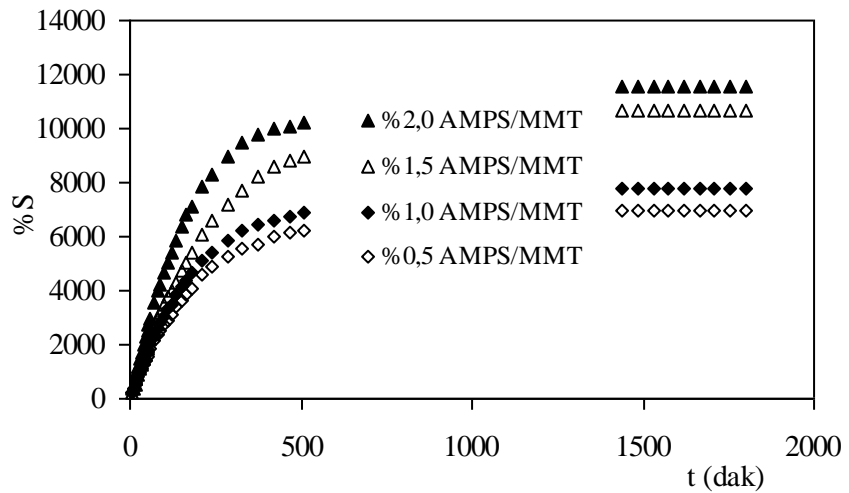
Şekil 4.16. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/MMT hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



Şekil 4.17. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



Şekil 4.18. Farklı CMC içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC hidrojellerinin şişme izotermeleri



Şekil 4.19. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/MMT hidrojellerinin şişme izotermeleri

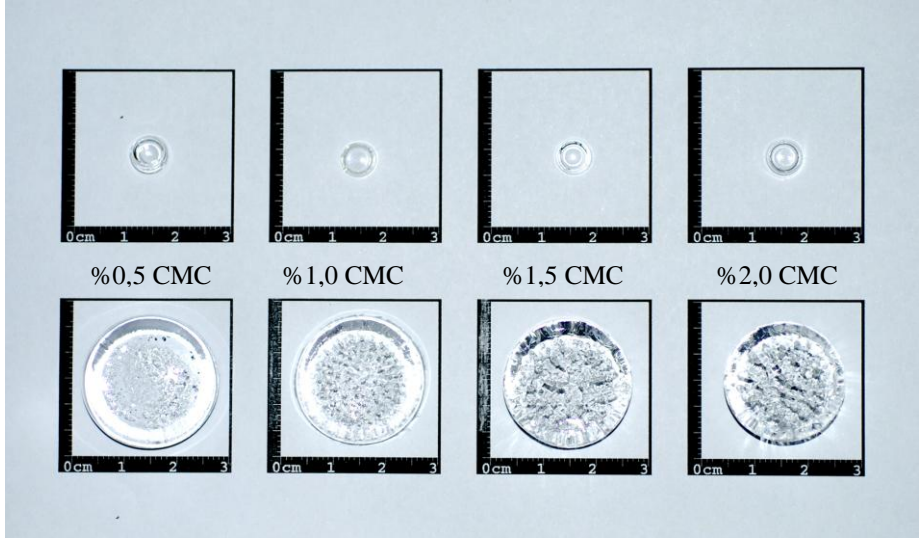
Çizelge 4.2. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC ve AAm/AMPS/MMT hidrojenlerinin %S<sub>d</sub> değerlerinin değişimi

	% 0,5	% 1,0	% 1,5	% 2,0
240 mg AMPS	Denge yüzde şişme, %S <sub>d</sub>			
CMC	5139	3916	4602	3884
MMT	6937	7773	10694	11565

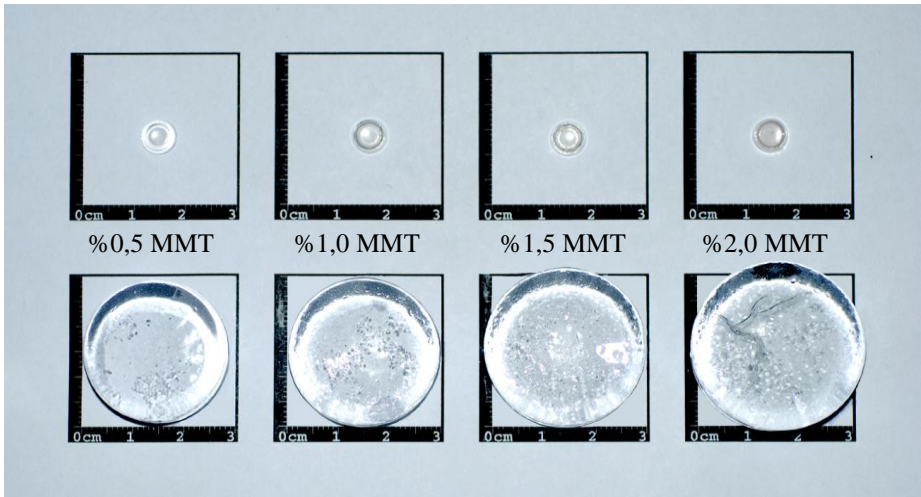
Çizelge 4.2 incelendiğinde, sabit AMPS içeren jellerde CMC miktarının artması %S<sub>d</sub> değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. Bu sonuçlar, CMC moleküllerinin suyun hidrofilik gruplarla etkileşimini engellemesi nedeniyle suyun difüzelebileceği boşlukların azalması şeklindeki açıklamayı doğrulamaktadır. Ancak sabit AMPS içeren jellerde MMT miktarının artması %S<sub>d</sub> değerlerinin artmasına sebep olmaktadır. Bu durum da, MMT içeren kompozit hidrojenlerde bulunan hidrofilik/su sever grupların artması ile doğru orantılıdır.

Sonuç olarak; hidrofilik grup taşıyan AMPS yardımcı monomeri ve MMT kil minerali içeren hidrojenlerin sulu ortamdaki denge şişme değerleri artış göstermiştir. Yapıya doğal bir polimer olan CMC eklenmesi ile denge şişme değerlerinde düşüş gözlenmiştir.

PEGDA ile çapraz bağlı ve AMPS içeren farklı CMC ve MMT içeriklerine sahip hidrojenlerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları aşağıda sunulmuştur.



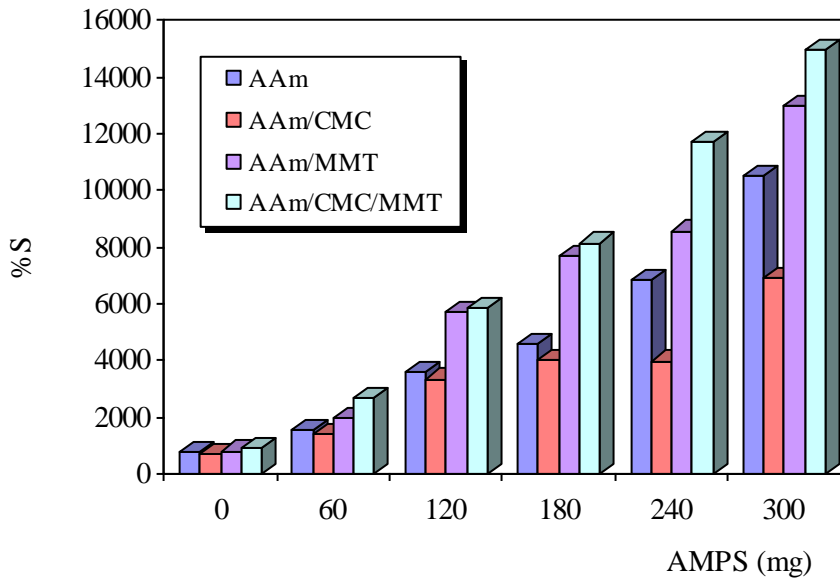
Şekil 4.20. Farklı CMC içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



Şekil 4.21. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/MMT hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri

#### 4.3.2. Şişmeye AMPS Etkisi

AMPS'in yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde önemli oranlarda fark edilir artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. AAm hidrojeline oranla, yapıya daha fazla su sever  $-\text{COOH}$  ,  $-\text{NH}_2-$  ve  $-\text{SO}_3\text{H}$  gruplarının eklenmiş olması, denge şişme değerlerinin % 800-900 gibi değerlerden, % 15000 gibi değerlere çıkmasına sebep olur. Suyun olası hidrojen bağı oluşturması ile çapraz bağı yapının daha da geniş bir hacme doğru büyüme ya da yönelme isteği sonucu şişme değerlerinde artışlar gözlenir.



Şekil 4.22. Yüzde şişme değerlerinin AMPS 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 biyoyumluluk 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. Elde edilen bu değerler ışığında AAm/AMPS hidrojelleri ve AAm/AMPS/CMC, AAm/AMPS/MMT, AAm/AMPS/CMC/MMT kompozit hidrojellerinin biyomateryal olarak kullanılabilceği söylenebilir.

Çizelgeler incelendiğinde, hidrojellerde, yardımcı monomer miktarının artmasıyla DSİ değerleri artış göstermektedir. CMC içeren hidrojellerin DSİ değerlerinin, CMC içermeyenlere oranda daha düşük olduğu gözlenmektedir. Yüksek AMPS içeriklerine ulaşıldığında DSİ değerlerinde önemli bir artış olmadığı izlenmektedir. MMT içeren hidrojellerin DSİ değerlerinin artış gösterdiği izlenmiştir. Bu durum %S<sub>d</sub> değerleri için elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir.

Sabit yardımcı monomer içeriğinde CMC ve MMT değişimi için elde edilen DSİ değerleri de yine %S<sub>d</sub> değerleri ile uyumlu bir şekilde, eklenen CMC miktarı ile düştüğü ancak MMT miktarı ile arttığı izlenmiştir.

Çizelge 4.3. AMPS içeren hidrojellerin DSİ değerleri

	AAm/AMPS	AAm/AMPS/ CMC	AAm/AMPS/ MMT	AAm/AMPS/ CMC/MMT
AMPS/mg	Denge su içeriği, DSİ			
0	0,8822	0,8713	0,8856	0,8964
60	0,9357	0,9309	0,9479	0,9601
120	0,9700	0,9680	0,9790	0,9817
180	0,9769	0,9743	0,9854	0,9869
240	0,9842	0,9751	0,9873	0,9900
300	0,9898	0,9847	0,9912	0,9920

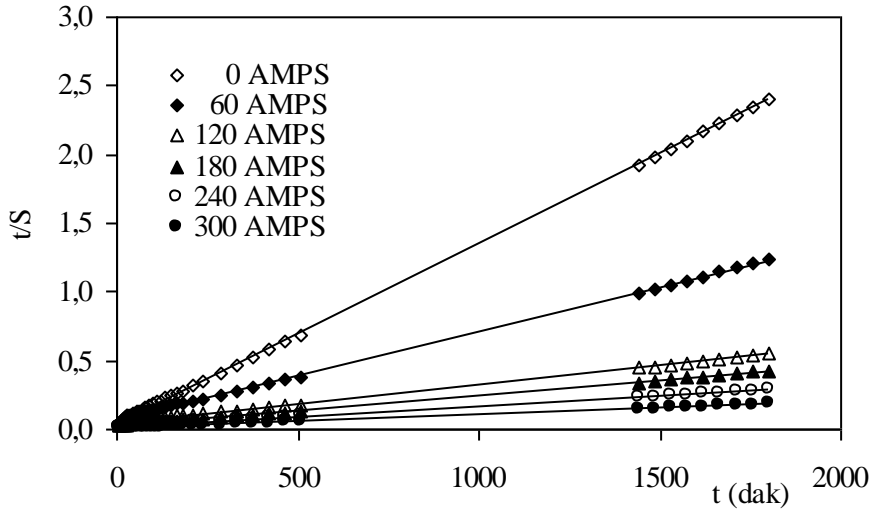
Çizelge 4.4. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AMPS içeren hidrojenlerin DSI değerleri

	% 0,5	% 1,0	% 1,5	% 2,0
240 mg AMPS	Denge su içeriği, DSI			
CMC	0,9809	0,9751	0,9787	0,9749
MMT	0,9858	0,9873	0,9907	0,9914

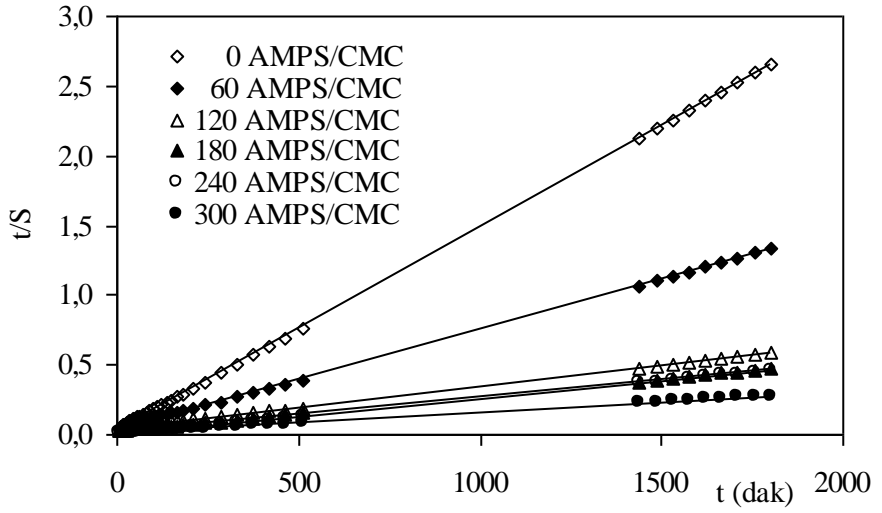
#### 4.3.4. Şişme Kinetiği

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.

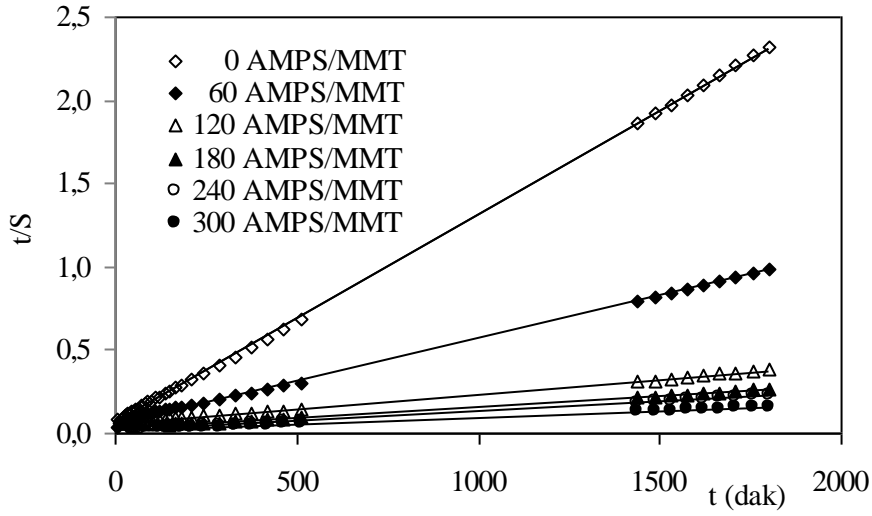
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti  $k_s$ , başlangıç şişme hızı  $r$  ve teorik denge şişme değeri  $S_{mak}$  Eşitlik 4 yardımıyla hesaplanmış ve çizelgelerde sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için aşağıda sunulan  $t/S - t$  grafikleri çizilerek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



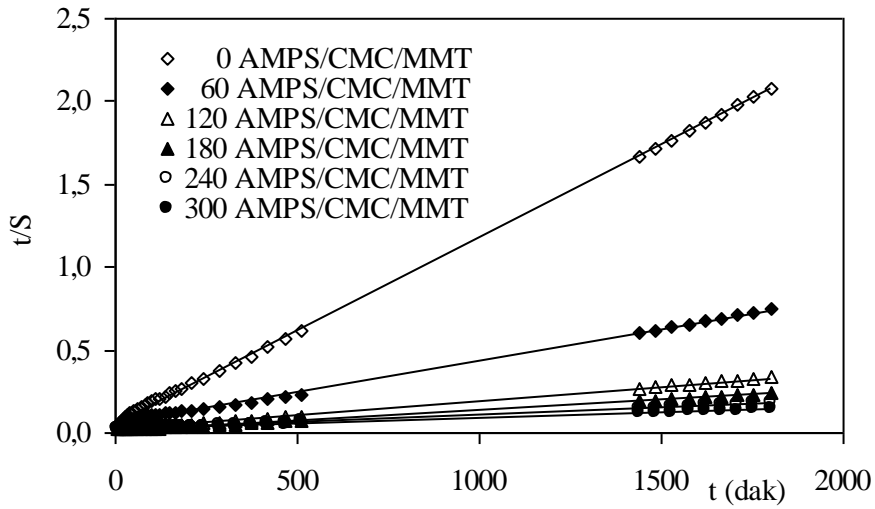
Şekil 4.23. AAm/AMPS hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.24. AAm/AMPS/CMC hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



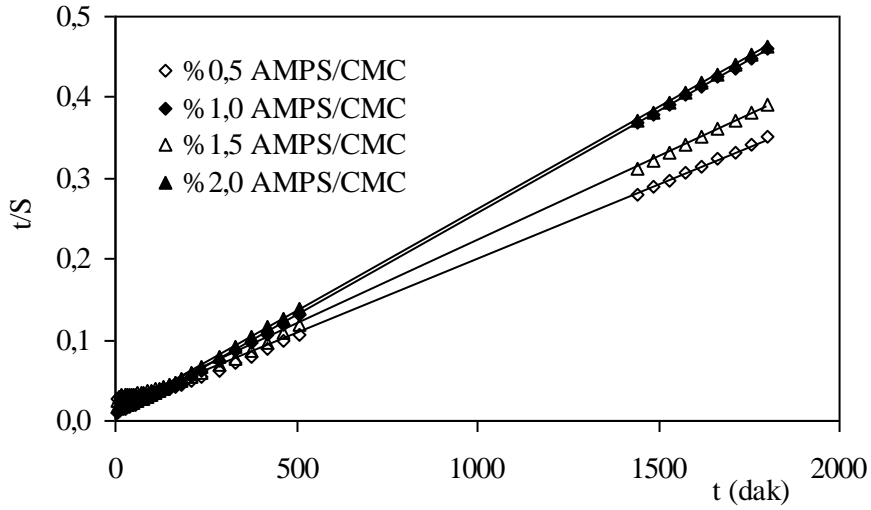
Şekil 4.25. AAm/AMPS/MMT hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



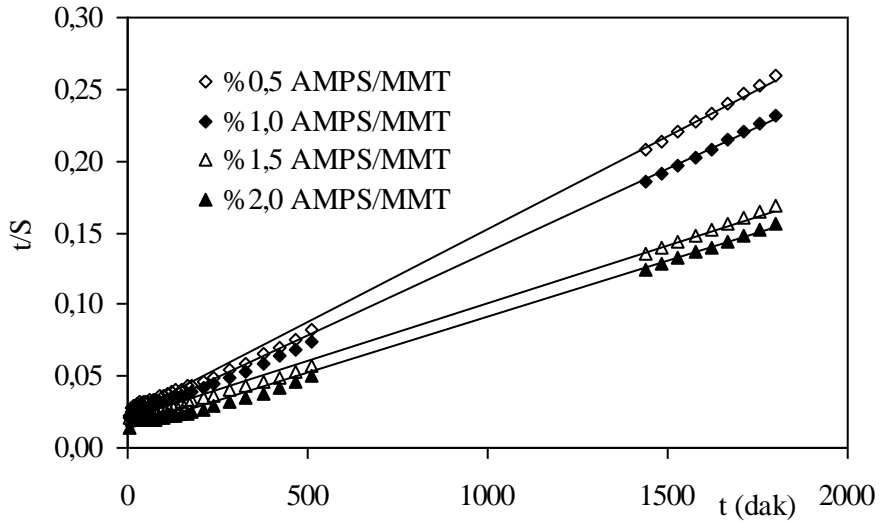
Şekil 4.26. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 4.5. AMPS içeren hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

	AAm/AMPS	AAm/AMPS/ CMC	AAm/AMPS/ MMT	AAm/AMPS/ CMC/MMT
AMPS/mg	Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dt)_0$ , $g_{su}/g_{jel}$ dak			
0	20,26	26,95	14,70	15,27
60	14,22	20,91	15,53	16,64
120	20,58	20,70	16,17	43,44
180	35,24	40,40	34,39	63,13
240	45,81	175,75	53,11	40,55
300	85,69	63,69	52,38	44,64
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$ , $g_{jel}/g_{su}$ dak			
0	34,46	56,90	22,86	18,96
60	5,88	10,58	4,03	2,37
120	1,60	1,86	0,50	1,27
180	1,68	2,48	0,58	0,95
240	0,98	11,11	0,72	0,30
300	0,78	1,34	0,31	0,20
	Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{mak}$ , $g_{su}/g_{jel}$			
0	767	688	802	898
60	1555	1406	1964	2648
120	3591	3333	5692	5851
180	4577	4034	7704	8150
240	6821	3978	8569	11704
300	10511	6882	12960	14963



Şekil 4.27. Farklı CMC içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.28. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/MMT hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 4.6. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AMPS içeren hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

	% 0,5	% 1,0	% 1,5	% 2,0
240 mg AMPS	Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dt)_0$ , $g_{su}/g_{jel}$ dak			
CMC	56,79	175,75	54,35	101,63
MMT	43,94	49,21	47,33	71,22
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$ , $g_{jel}/g_{su}$ dak			
CMC	1,90	11,11	2,29	6,41
MMT	0,74	0,66	0,30	0,43
	Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{mak}$ , $g_{su}/g_{jel}$			
CMC	5464	3978	4876	3981
MMT	7722	8651	12509	12938

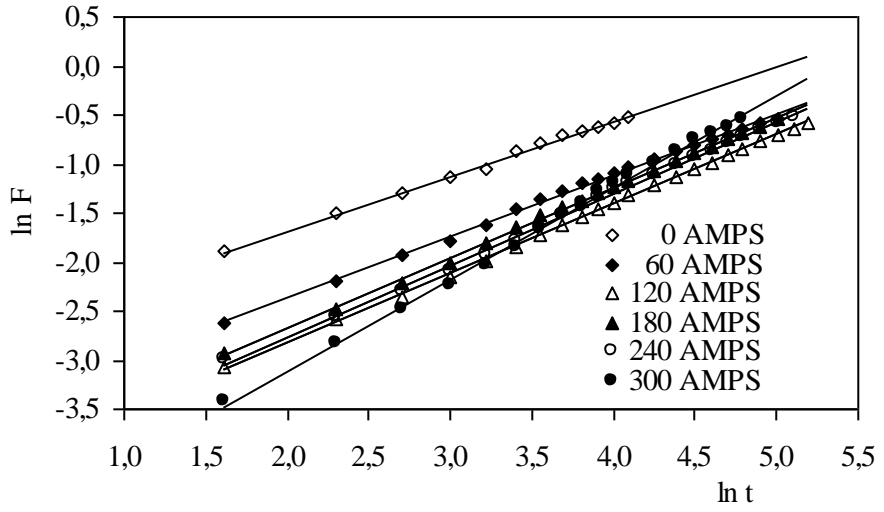
Hidrojeller için sunulan Çizelge 4.5 - 4.6 incelendiğinde, en belirgin özellik,  $S_{mak}$  değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin; AAm/AMPS hidrojelleri dinamik şişme testleri sonunda %749-9715 şişme değeri gösterirlerken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, %767-10511 olarak hesaplanmışlardır.

CMC ve MMT değişimi için elde edilen  $S_{mak}$  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.

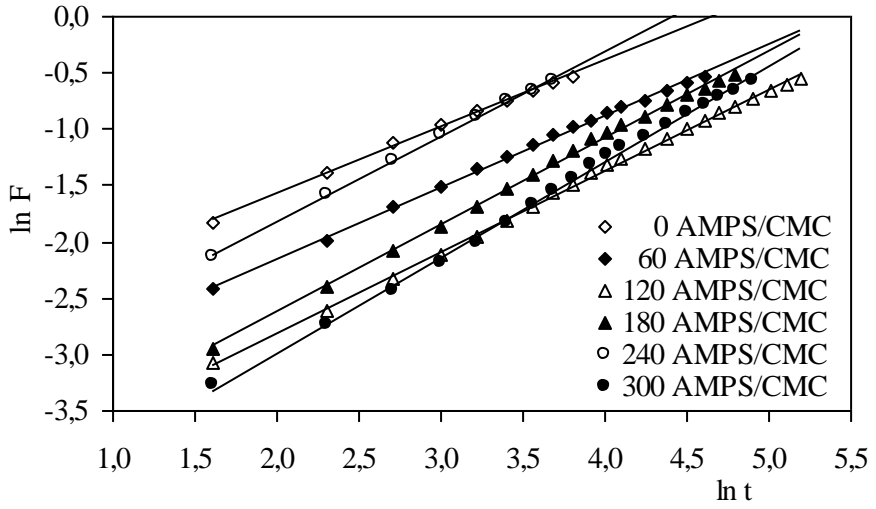
#### 4.3.5. Suyun Difüzyonu

Çapraz bağı 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). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 5’de sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Bu amaçla PEGDA ile çapraz bağlanmış kopolimerlere 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 hesaplanarak çizelgelerde sunulmuştur.

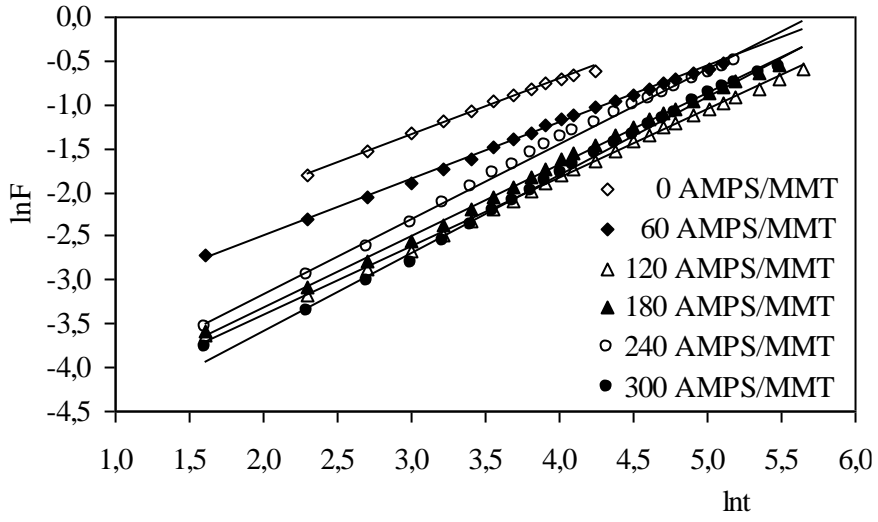




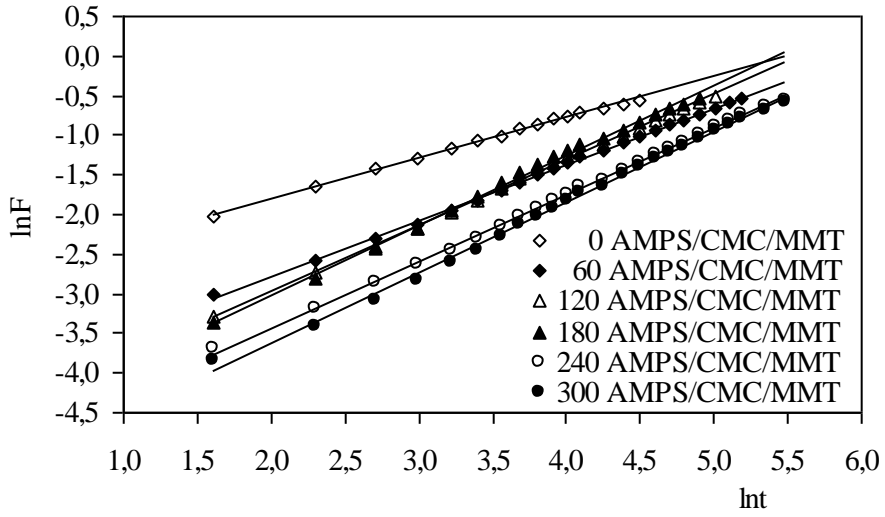
Şekil 4.29. AAm/AMPS hidrojenlerinde  $\ln F$ - $\ln t$  değişimi



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



Şekil 4.31. AAm/AMPS/MMT hidrojenlerinde  $\ln F$ - $\ln I$  değişimi



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

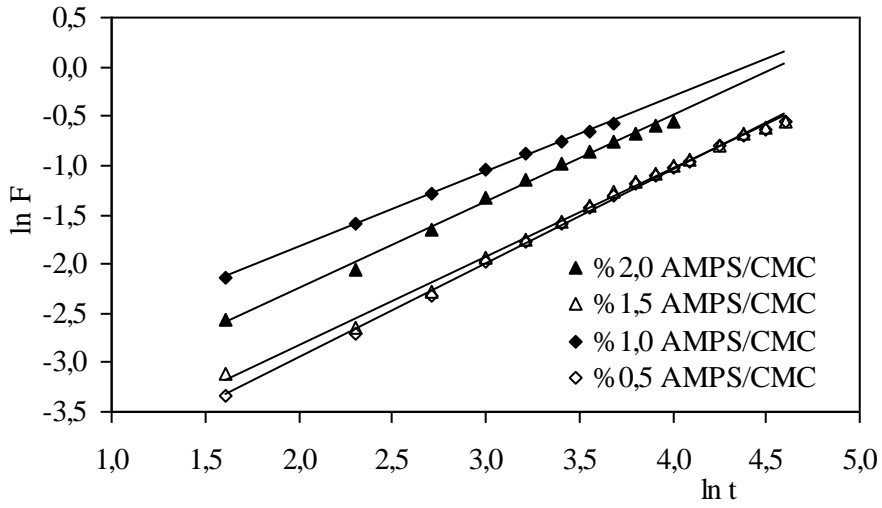
Çizelge 4.7. AMPS içeren hidrojjelerin difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleri

	AAm/AMPS	AAm/AMPS/ CMC	AAm/AMPS/ MMT	AAm/AMPS/ CMC/MMT
AMPS/mg	Difüzyon üsteli, n			
0	0,56	0,59	0,63	0,51
60	0,62	0,63	0,64	0,71
120	0,70	0,72	0,78	0,83
180	0,71	0,77	0,81	0,88
240	0,73	0,76	0,86	0,84
300	0,94	0,85	0,89	0,89
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$			
0	60,99	14,14	40,03	59,17
60	27,27	33,05	22,77	15,01
120	14,57	14,41	7,12	9,79
180	16,62	15,58	7,18	8,47
240	14,59	35,49	7,62	6,07
300	6,85	9,32	4,75	4,49
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^3$			
0	0,49	0,96	0,78	0,42
60	0,67	0,81	0,72	0,95
120	1,09	0,85	1,06	3,81
180	1,64	2,67	2,07	6,10
240	2,10	9,42	3,97	3,29
300	8,78	3,69	3,86	3,78

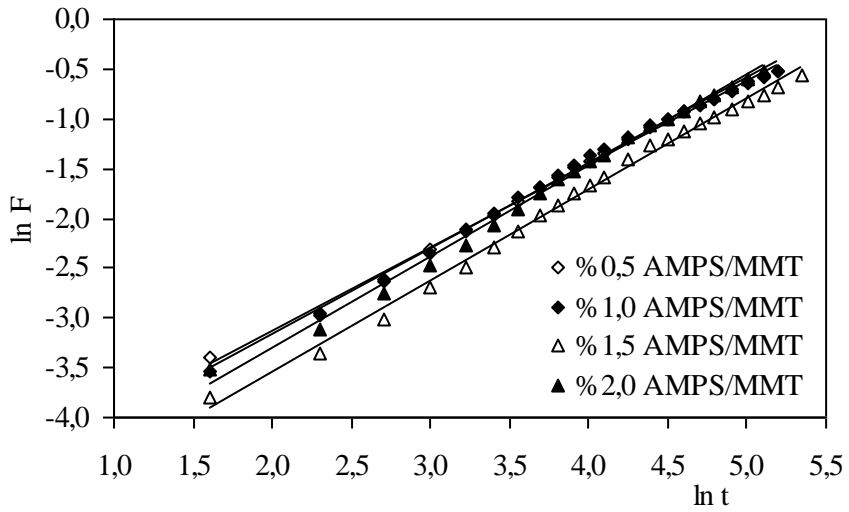
Çizelge 4.7 incelendiğinde difüzyon üsteli n, difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Hazırlanan hidrojjeler için n değerleri 0,51 ile 0,94 arasında bulunmuştur. Bu değerler 0,5 – 1,0 aralığındadır. Bu durumda hidrojjelerin difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani hidrojjelerin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

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

Difüzyon katsayısı değerleri incelendiğinde, difüzyon katsayılarının AMPS ve MMT içeriğinin artışı ile uyumlu bir artış gösterdiği söylenebilir. Bu artışın sebebi olarak AMPS içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlenen su miktarındaki artış verilebilir. Yapıya CMC gibi bir polimerin eklenmesi ile difüzyon katsayısı değerlerinde genel bir düşüş izlenmektedir. Bunun nedenin yapıya eklenen iri polimer moleküllerinin suyun difüzyonunu engellemesi olarak düşünülebilir.



Şekil 4.33. Farklı CMC içeriğine sahip AAm/AMPS/CMC hidrojellerinde  $\ln F$ - $\ln t$  değişimi



Şekil 4.34. Farklı MMT içeriğine sahip AAm/AMPS/MMT hidrojellerinde  $\ln F$ - $\ln t$  değişimi

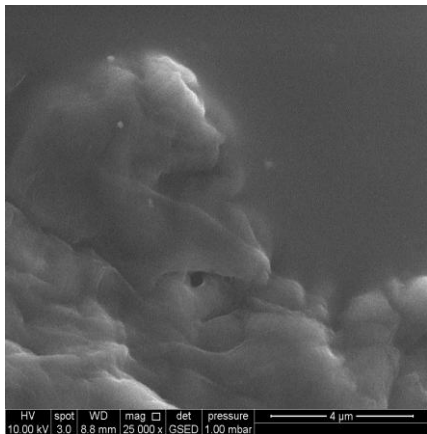
Çizelge 4.8. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AMPS içeren hidrojellerin difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleri

	% 0,5	% 1,0	% 1,5	% 2,0
240 mg AMPS	Difüzyon üsteli, n			
CMC	0,87	0,89	0,76	0,95
MMT	0,84	0,86	0,92	0,91
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$			
CMC	18,37	9,81	35,51	7,89
MMT	8,15	7,62	4,59	5,89
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^3$			
CMC	9,05	5,94	8,09	5,96
MMT	3,36	3,97	3,84	5,67

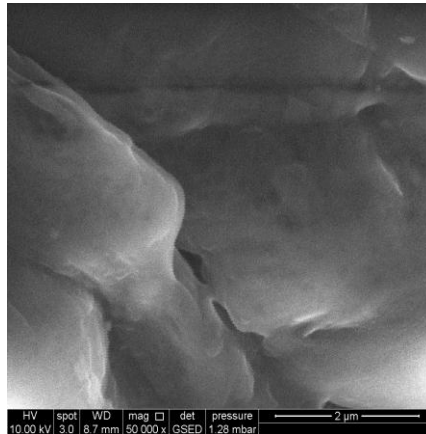
#### 4.4. SEM Çalışmaları

Hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM mikrografları alınmıştır. SEM mikrograflarının elde edilmesinde suda şişmiş haldeki polimerik örnekler kullanılmıştır. Farklı büyütme ölçekleri kullanılarak alınan görüntüler Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da sunulmuştur. SEM mikrografları, çapraz bağlanmalar sonucunda oluşan gözenekler hakkında görsel fikir vermektedir.

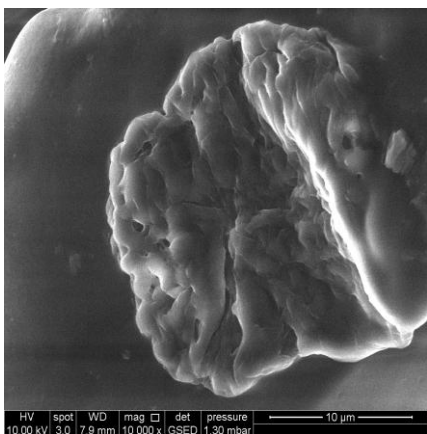
Mikrograflar incelendiğinde yüzeylerde mikrometre ölçeğinde gözenek ve içe doğru ilerleyen kanal ve boşluklar izlenmektedir.



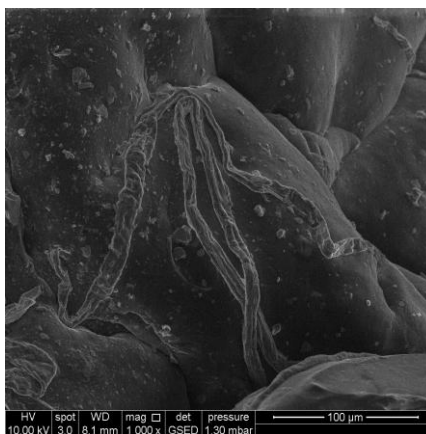
AAm



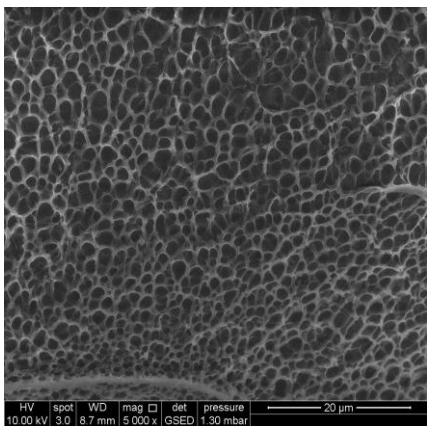
AAm



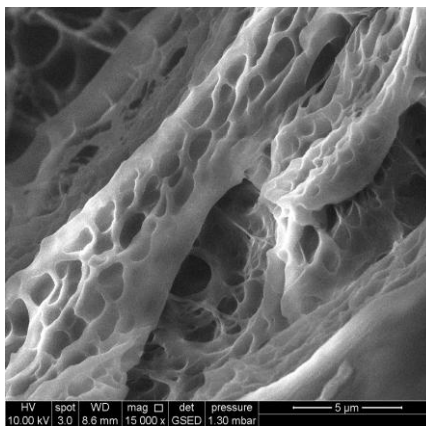
AAm/CMC



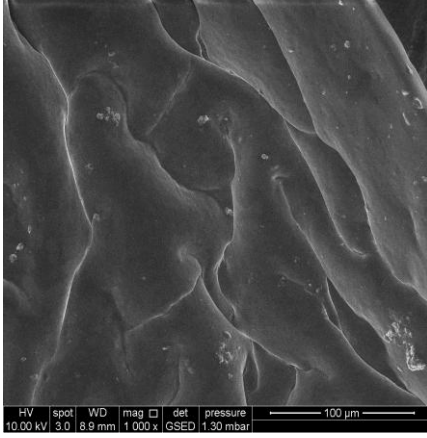
AAm/CMC



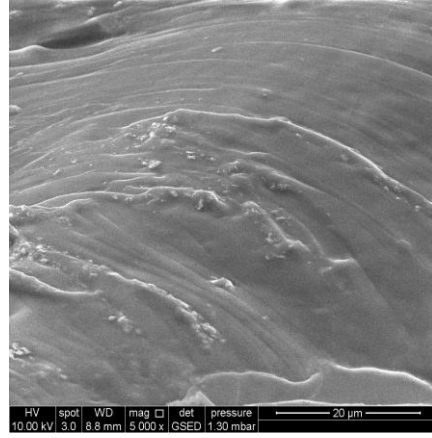
AAm/MMT



AAm/MMT

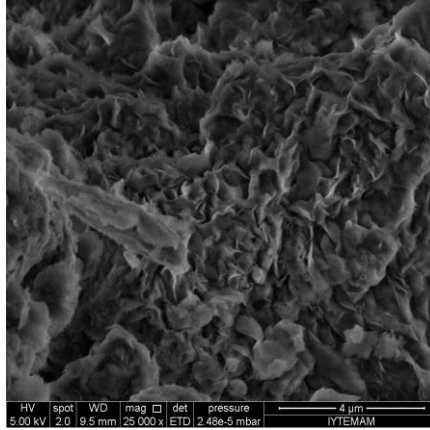


AAm/CMC/MMT



AAm/CMC/MMT

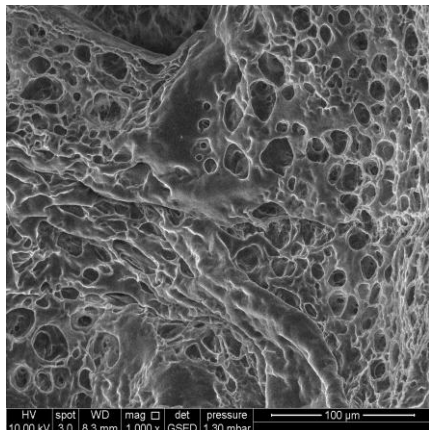
Şekil 4.35. Yardımcı monomer içermeyen hidrojellerin SEM mikrografları



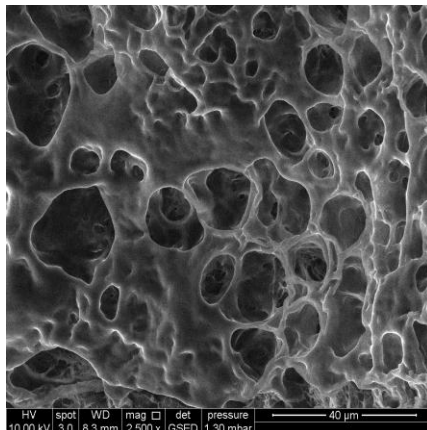
MMT

Şekil 4.36. MMT mineralinin SEM mikrografı

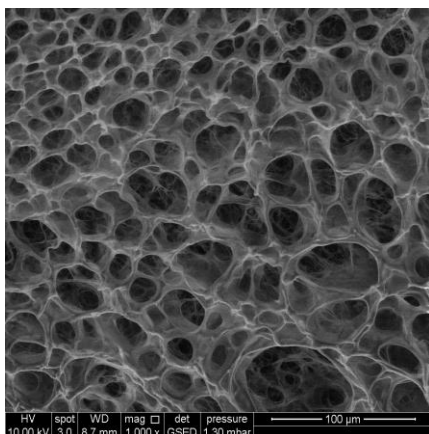




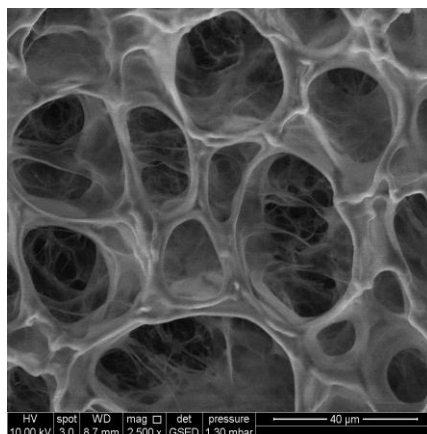
AAm/AMPS



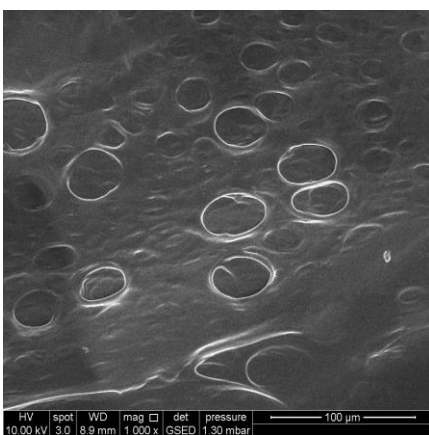
AAm/AMPS



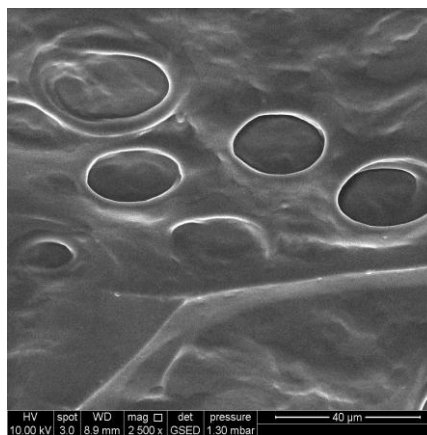
AAm/AMPS/CMC



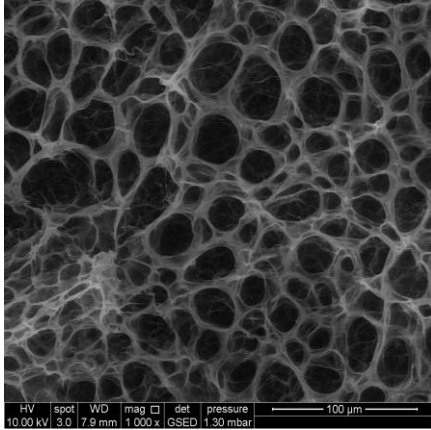
AAm/AMPS/CMC



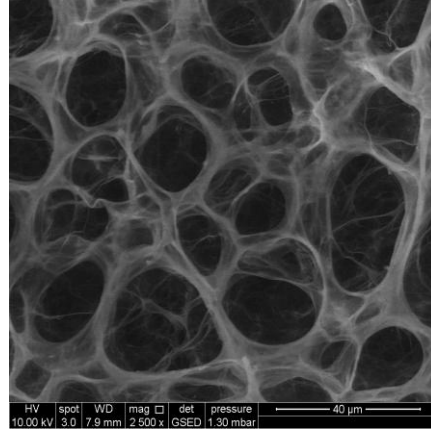
AAm/AMPS/MMT



AAm/AMPS/MMT



AAm/AMPS/CMC/MMT



AAm/AMPS/CMC/MMT

Şekil 4.37. 240 mg AMPS içeren hidrojenlerin SEM mikrografları

#### 4.5. Yüzeğe Soğurum

AMPS yardımcı monomeri kullanılarak üretilen anyonik özellikteki hidrojenlerin yüzeğe soğurum özelliklerinin araştırılabilmesi için, sulu ortamlarda katyonik özellik gösteren bir boyarmaddenin model molekül olarak kullanılması amaçlanmıştır. Kimyasal yapısı Çizelge 3.2’de sunulan lauths violet (Thionin), LV katyonik özellikte bir boyarmaddedir ve anyonik özellikteki çapraz bağı polimerler ile kuvvetli etkileşim göstermesi beklenmiştir.

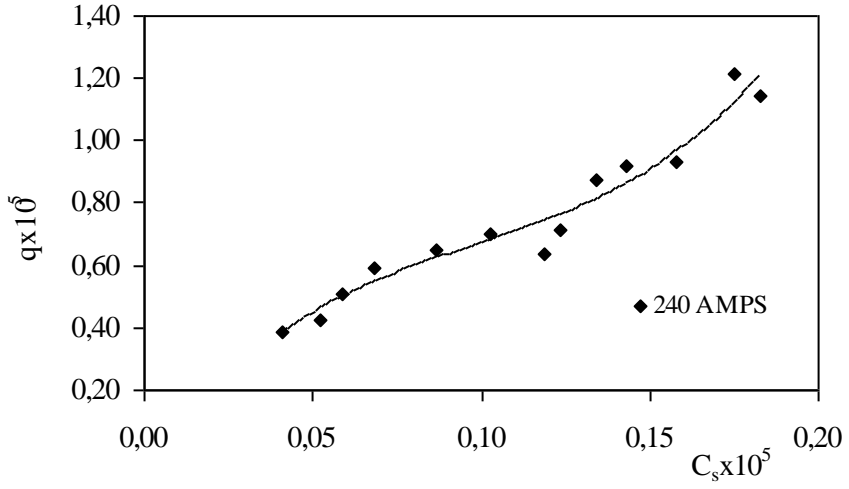
Yüzeğe soğurum çalışmalarında temel olarak araştırılması gereken önemli etkenler vardır. Bunlardan ilki, soğuruma çözelti derişiminin etkisidir. Diğer etken ise sabit çözelti derişiminde, polimerik örneklerde bulunan bileşenlerin değışik içeriklerinin soğuruma etkisidir.

Boyarmadde soğurumuna derişimin etkisini araştırabilmek amacıyla, 240 mg sabit kütlede yardımcı monomer içeriğine sahip hidrojenlerin,  $5,0 \times 10^{-5} - 45,0 \times 10^{-5}$  M arasında değışen 21 farklı derişimde LV çözeltileri ile dengeye gelene dek etkileşmeleri sağlanmıştır.  $25^{\circ}\text{C}$ ’da gerçekleştirilen soğurum çalışmaları sonucu elde edilen veriler yardımıyla, denge adsorpsiyon izotermi oluşturularak adsorpsiyon kapasitesi olarak adlandırılan, 1,0 g çapraz bağı polimer tarafından soğurulan boyarmaddenin mol miktarı, q hesaplanmıştır. LV için Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan q değıerleri ve çözeltilerin denge derişimi,  $C_s$  kullanılarak çizilen grafikler, Şekil 4.38-4.41’de sunulmuştur.

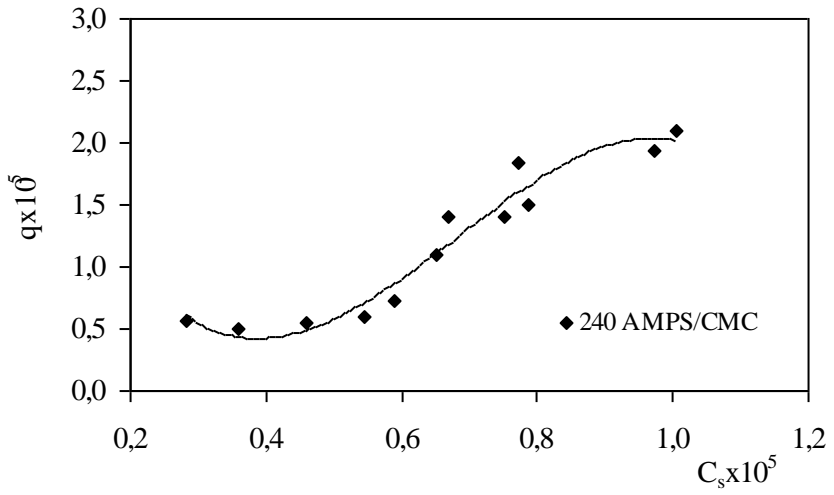
Grafikler incelendiğinde, adsorpsiyon izotermlerinin çözelti derişimlerine paralel olarak aynı karakterde artışlar gösterdiği yani hazırlanan polimerik örneklerin lauths violet boyarmaddesini çözelti derişimi arttıkça daha fazla soğurduğu söylenebilir. Üretilen hidrojenlerin az veya çok yoğun ortamlarda soğurum yapabilme yetenekleri olduğu ileri sürülebilir.

Görsel olarak fikir vermesi amacıyla, 4 farklı derişimde çözelti ile dengeye gelen hidrojenlerin görünümüleri Şekil 4.42-4.45’de sunulmuştur.

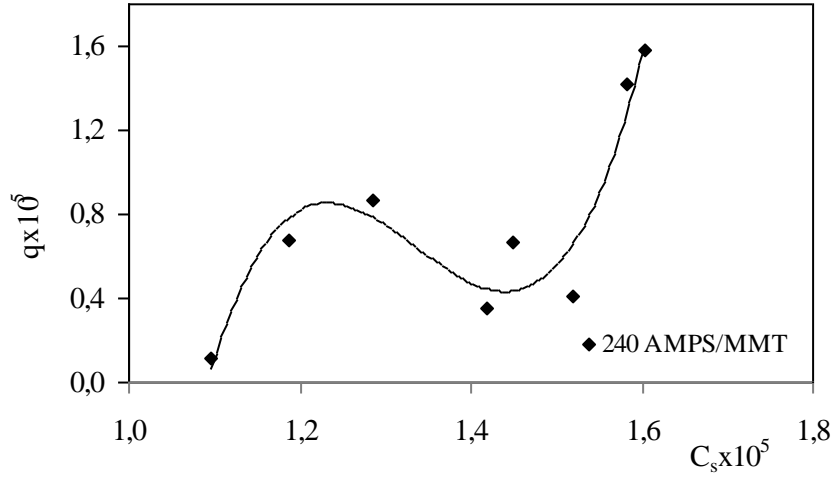
Ayrıca Şekil 4.46-4.49’de polimerik örneklerin kuru, suda şişmiş ve sulu LV çözeltilisindeki görünümüleri sunulmuştur.



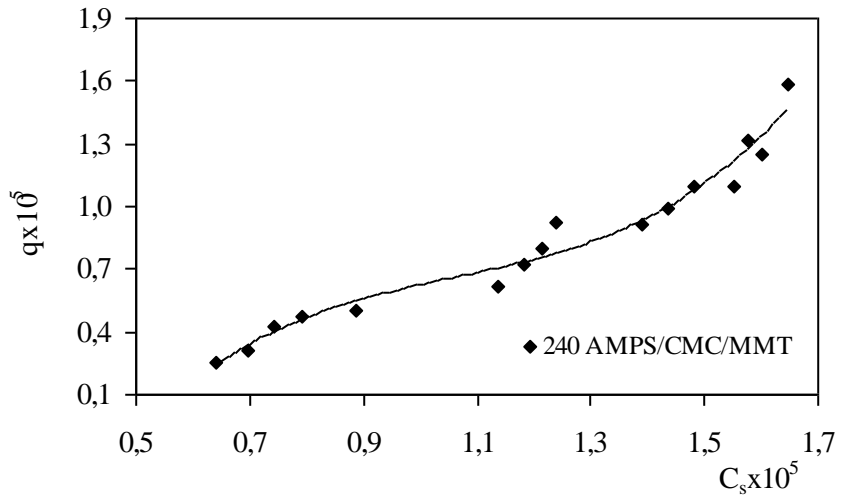
Şekil 4.38. AAm/AMPS hidrojellerine LV soğurumu



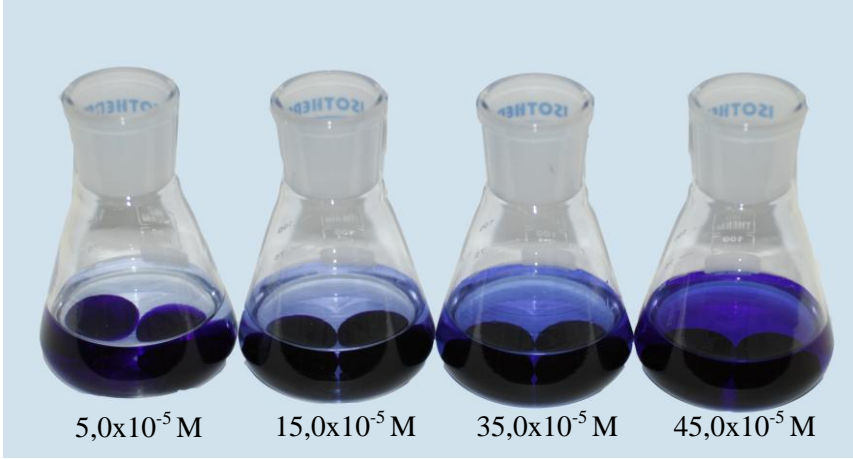
Şekil 4.39. AAm/AMPS/CMC hidrojellerine LV soğurumu



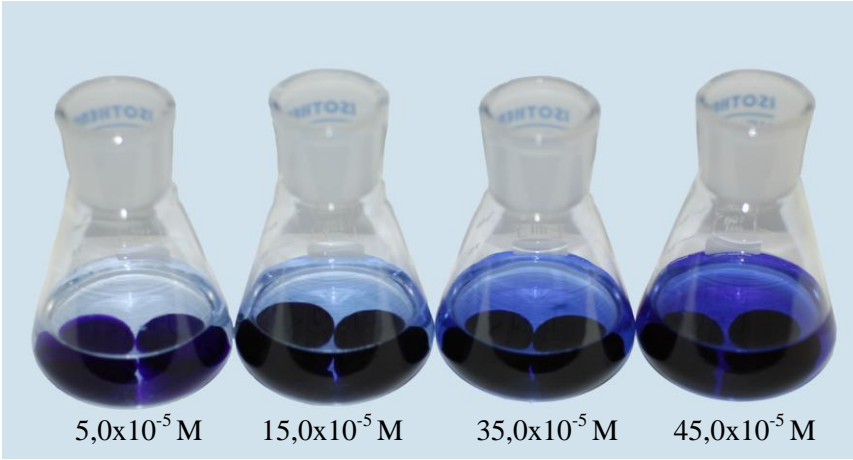
Şekil 4.40. AAm/AMPS/MMT hidrojellerine LV soğurumu



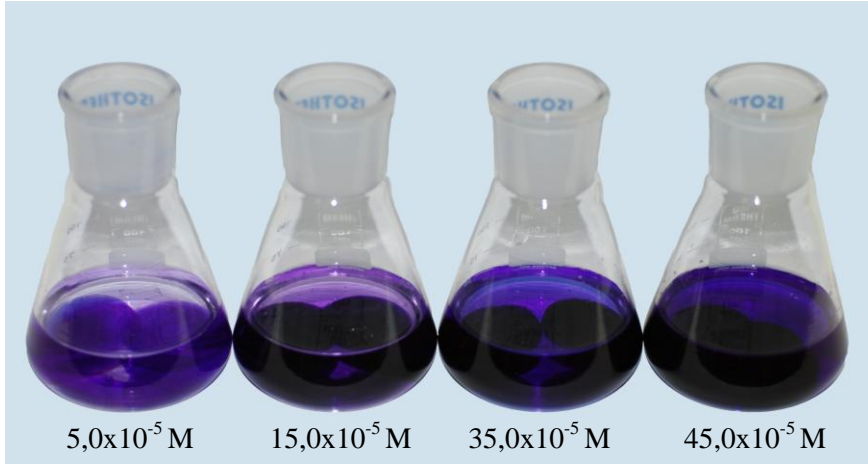
Şekil 4.41. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojellerine LV soğurumu



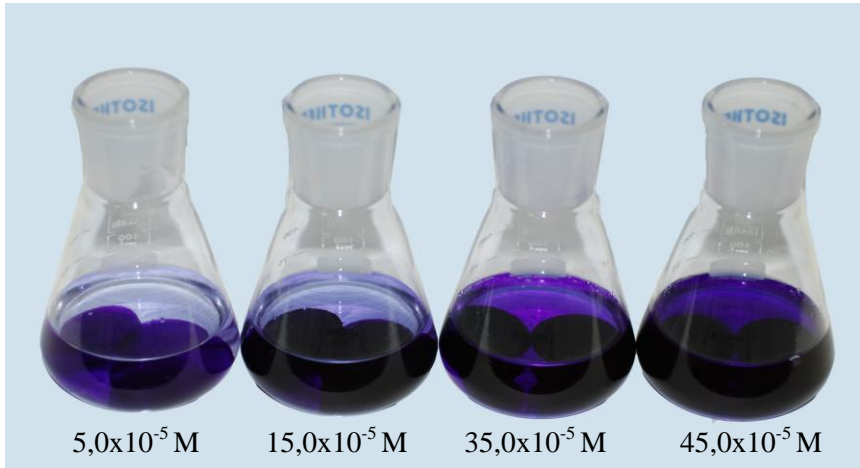
Şekil 4.42. AAm/AMPS hidrojjlerinin farklı derişimlerde sulu LV çöztisindeki görünümleri



Şekil 4.43. AAm/AMPS/CMC hidrojjlerinin farklı derişimlerde sulu LV çöztisindeki görünümleri



Şekil 4.44. AAm/AMPS/MMT hidrojjlerinin farklı derişimlerde sulu LV çözeltisindeki görünümleri



Şekil 4.45. AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjlerinin farklı derişimlerde sulu LV çözeltisindeki görünümleri

Yüzeye soğuruma yardımcı monomer etkisinin araştırılması amacıyla  $5,0 \times 10^{-5}$  M sabit çözelti derişimi seçilmiştir.  $25^{\circ}\text{C}$  sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmanın ikinci kısmında, 60, 120, 180, 240, 300 mg yardımcı monomer içeren hidrojel sabit derişimdeki çözeltiler ile dengeye gelene dek etkileştirilmişlerdir. Eşitlik 7, 8 ve 9 yardımıyla hesaplanan  $q$ , % Ads ve  $K_d$  değerleri değişen AMPS içeriklerine ve farklı CMC ve MMT içeriklerine göre değerlendirilerek Çizelge 4.9-4.10'de sunulmuştur.

Çizelge 4.9. AAm/AMPS hidrojellerinin  $q$ , % Ads ve  $K_d$  değerleri

	AAm/AMPS	AAm/AMPS/ CMC	AAm/AMPS/ MMT	AAm/AMPS/ CMC/MMT
AMPS/mg	Yüzde adsorpsiyon, %Ads			
60	88,55	90,66	83,91	87,32
120	93,11	87,50	90,75	90,57
180	95,26	93,16	89,61	94,34
240	96,18	94,12	85,44	94,69
300	94,47	96,23	86,89	93,99
	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^5$			
60	2,58	3,12	2,56	2,87
120	2,72	3,08	2,64	2,88
180	2,64	3,27	2,59	3,10
240	3,14	3,18	2,24	3,02
300	2,91	2,59	2,22	2,55
	Dağılma katsayısı, $K_d$			
60	7,74	9,70	5,21	6,89
120	13,52	7,00	9,81	9,61
180	20,11	13,62	8,62	16,68
240	25,21	16,02	5,87	17,84
300	17,10	25,51	6,63	15,64



Çizelge 4.10. Farklı CMC ve MMT içeriğine sahip AMPS içeren hidrojenlerin q, %Ads ve  $K_d$  değerleri

	% 0,5	% 1,0	% 1,5	% 2,0
240 mg AMPS	Yüzde adsorpsiyon, %Ads			
CMC	97,06	94,12	95,66	95,35
MMT	91,84	85,44	91,36	88,90
	Adsorpsiyon kapasitesi, q x 10 <sup>5</sup>			
CMC	3,00	3,18	2,76	2,65
MMT	2,53	2,24	2,56	2,68
	Dağılma katsayısı, $K_d$			
CMC	33,03	16,02	22,03	20,51
MMT	11,26	5,87	10,57	8,01

Yardımcı monomer içermeyen çapraz bağlı AAm polimerleri herhangi bir soğurum göstermemektedir. AMPS gibi sulu ortamlarda anyonik özellik gösteren yardımcı monomerlerin çapraz bağlı kopolimerik yapıda bulunması ile katyonik moleküllere karşı duyarlı hidrojenler elde edilmiştir. Yardımcı monomer miktarının artmasıyla artan adsorpsiyon kapasitesi değerleri bunun en önemli kanıtıdır. Çizelge 4.9 ve 4.10 incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin yardımcı monomer içeriğindeki artışa paralel olarak genellikle arttığı görülmektedir. %Ads ve  $K_d$  değerlerinde gözlenen artışlar da q değerlerindeki artışı desteklemektedir.

Çapraz bağlı kopolimer tarafından soğurulan boyarmadde derişiminin, çözeltide kalan boyarmadde derişimine oranlanması ile elde edilen  $K_d$  değerlerinin 1'den büyük çıkması, polimerik yapının seçilen boyarmadde için iyi bir adsorban olduğu anlamına gelmektedir. Çizelgelerde sunulan,  $K_d$  değerleri incelendiğinde, hidrojenlerin, LV için iyi adsorban oldukları söylenebilir (Karadağ vd., 2009, 2010; Üzüm ve Karadağ 2011).

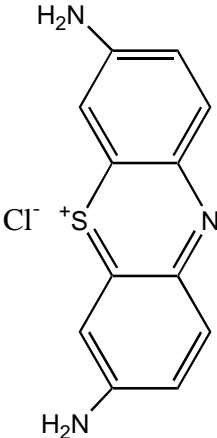
Çizelgelerde görüldüğü gibi, CMC içeren hidrojeller, CMC içermeyen hidrojellere oranla daha yüksek  $q$ , %Ads ve  $K_d$  değerlerine sahiptir. CMC içeriğinin artması ile soğurum değerlerinin arttığı izlenmektedir.

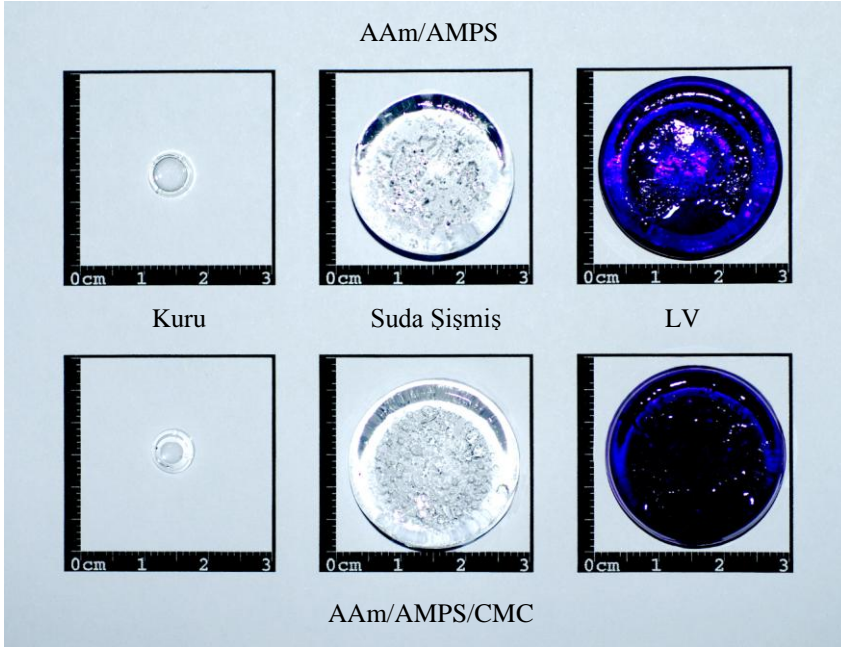
Çizelgelerde görüldüğü gibi, yapılar MMT eklenmesi ile  $q$ , %Ads ve  $K_d$  değerlerinde genelde artışlar görülmektedir.

Çapraz bağlı kopolimerler ile LV arasında oluşan etkileşimlerin nedeni olarak; Çizelge 4.39'dan da izleneceği gibi boyarmaddede bulunan H atomu ve amin grupları ile kopolimerik yapıdaki N, O, C=O, metin ve metil grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumları ve boyarmaddedeki benzen halkası ile kopolimerik yapıdaki H atomları arasındaki olası hidrofobik etkileşimler sayılabilir.

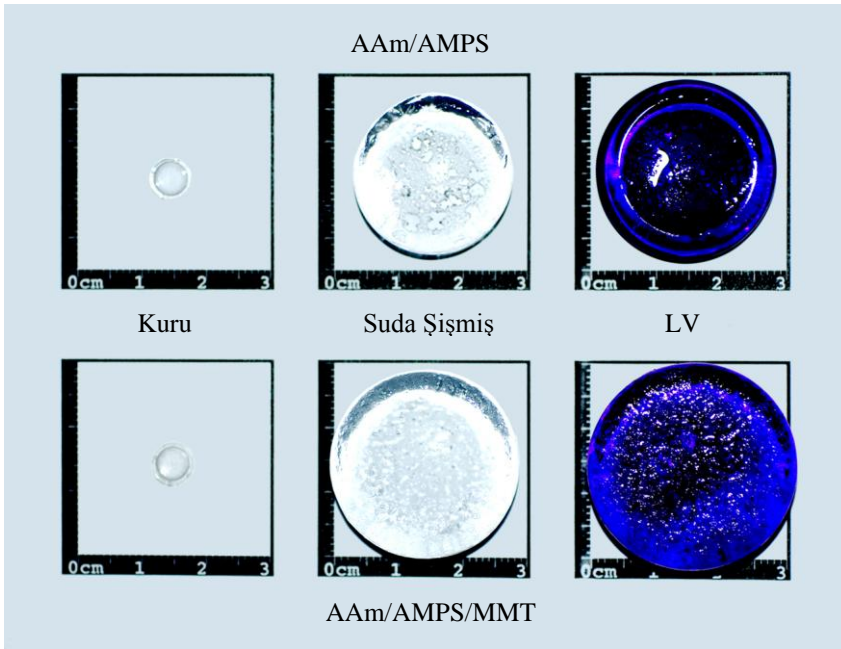
Ayrıca, boyarmaddedeki benzen halkaları ile kopolimerik yapıdaki amid grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimler ve boyarmaddede bulunan polarlanabilen aromatik gruplar ile kopolimerik yapıdaki amid grubu arasında dipol-indüklenmiş dipol etkileşimlerin de soğurumda etkin olduğu söylenebilir. (Molyneux ve Vekavakayanondha, 1986; Saraydın ve Karadağ, 1996; Karadağ vd., 2009, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011).

Çizelge 4.11. LV ile çapraz bağlı kopolimerler arasındaki etkileşimler

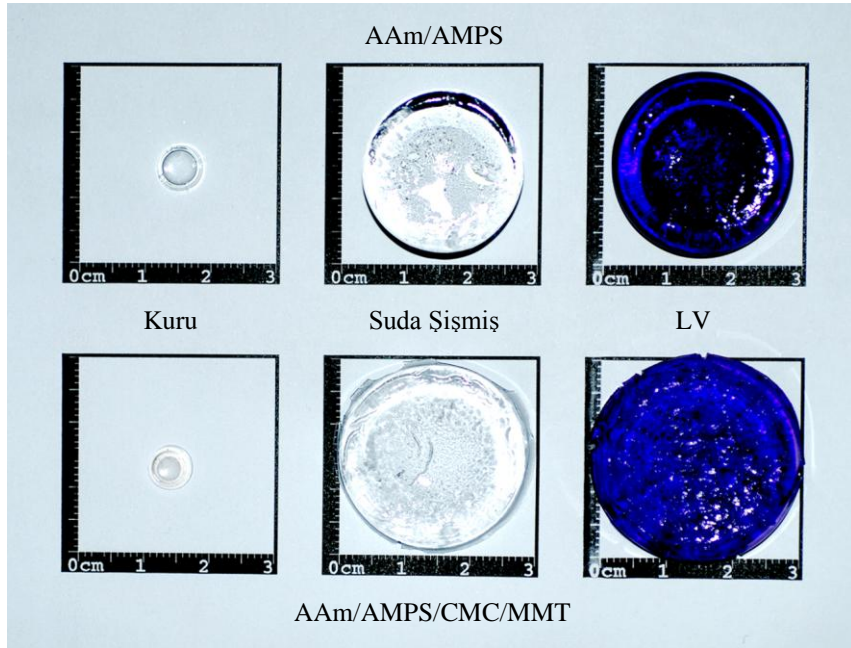
Kopolimer zinciri	Lauths Violet (LV)	Etkileşim tipi	Kopolimer	Boya
$  \begin{array}{c}  \text{O} \quad   \\     \quad   \\  \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O} \quad \text{CH}_2 \\     \quad   \\  \text{HN}-\text{C}-\text{CH} \\    \\  \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{O}=\text{S}=\text{O} \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $		Hidrojen bağı	N ve O atom C=O, Metin, metil	H atomu  Amin
		Hidroforbik	Hidrojen atomu	Benzen halkası
		Dipol – dipol	Amid grubu	Benzen halkası
		Dipol-indüklenmiş dipol	Amid grubu	Polarlanabilen aromatik grup
		Hidroforbik	Hidrojen atomu	Benzen halkası
		Dipol – dipol	Amid grubu	Benzen halkası
		Dipol-indüklenmiş dipol	Amid grubu	Polarlanabilen aromatik grup



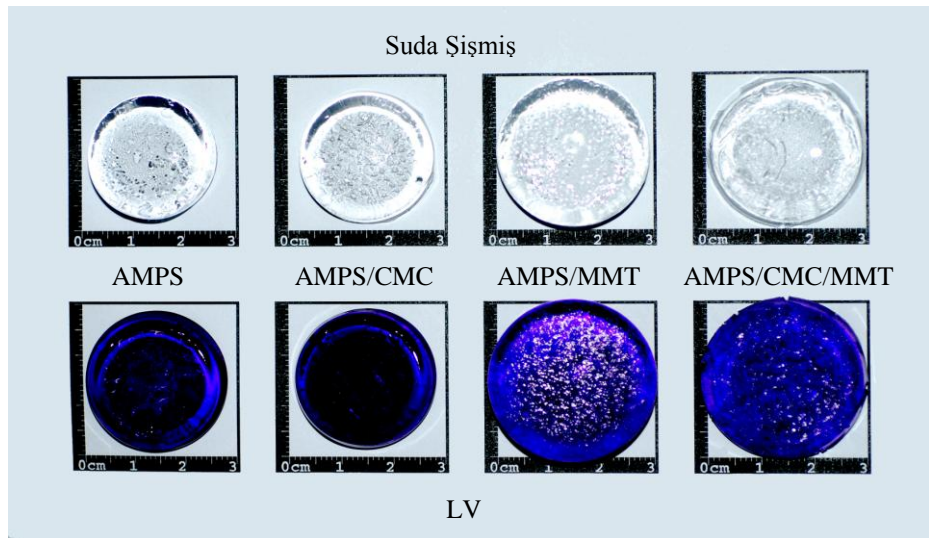
Şekil 4.46. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/CMC hidrojenlerinin kuru, suda ve sulu LV çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 4.47. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/MMT hidrojenlerinin kuru, suda ve sulu LV çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 4.48. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjellerinin kuru, suda ve sulu LV çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 4.49. AAm/AMPS, AAm/AMPS/CMC, AAm/AMPS/MMT AAm/AMPS/CMC/MMT hidrojjellerinin suda ve sulu LV çözeltisindeki görünüşleri

## 5. SONUÇ

- Bu çalışmada çapraz bağlı polimer üretiminde yaygın olarak kullanılan akrilamid kopolimerlerinin su tutma ve soğurum yeteneğini arttırabilmek amacıyla, yardımcı monomer olarak hidrofilik gruplar içeren 2-akriloamido-2-metil-1-propansülfonik asit varlığında, poli(etilen glikol) diakrilat çapraz bağlayıcısı kullanılarak yeni polimerik taşıyıcı/soğurucu sistemlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Kimyasal çapraz bağlı hidrojellerin su tutma ve soğurum özelliklerini iyileştirebilmek ve denetleyebilmek amacı ile yüksek oranda soğurum özelliğine sahip montmorillonit minerali ve doğal bir polimer olan karboksimetil selülozdan yararlanılarak kompozit hidrojeller hazırlanmıştır. Akrilamid hidrojellerin üretimi, çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir.
- Üretilen hidrojellerin, yapısal karakterizasyonlarını yapabilmek için 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 ve kompozit sistemlerin 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.
- Çapraz bağlı kopolimerlere ve kompozit sistemlere dinamik şişme testleri uygulanarak, şişme davranışları hakkında önemli veriler elde edilmiştir. Bu veriler ışığında; AMPS/MMT içeren hidrojellerin en yüksek su soğurma kapasitesine sahip oldukları, AMPS/CMC içerenlerin ise daha düşük su soğurma kapasitesine sahip oldukları söylenebilir.
- Çapraz bağlı polimerik ve kompozit hidrojellerde yapıdaki AMPS miktarı arttıkça denge yüzde şişme değerlerinde artışlar gözlenmektedir. AMPS miktarının artması ile denge yüzde şişme değerleri %749-9715 arasında değişim gösterirken, yapıya CMC eklenmesi ile denge yüzde şişme değerleri %677-6438 arasında değişim göstermektedir. Aynı şekilde yapıya MMT

eklenmesi ile denge yüzde şişme değerleri %774-11238 arasında değişim gösterirken yapıya hem CMC hem de MMT eklenmesi ile denge yüzde şişme değerleri %865-12353 arasında değişim göstermektedir.

- Bu değerler incelendiğinde, tüm hidrojel sistemlerde, denge yüzde şişme değerleri, çapraz bağlı yapıda bulunan yardımcı monomer miktarının artışı ile uyumlu bir artış göstermektedir. Bunun nedeni ise AMPS üzerinde yer alan hidrofilik gruplardır. Ayrıca yapıya CMC eklenmesi ile yine tüm polimerik sistemler için denge yüzde şişme değerlerinde düşüşler gözlenmektedir. Ancak yapıya MMT eklenmesi ile tüm polimerik sistemlerde denge yüzde şişme değerleri büyük bir artış göstermektedir.
- Denge yüzde şişme değerleri CMC içeriğinin değişimi açısından incelendiğinde, hidrojellerde bulunan CMC miktarı arttıkça su soğurum kapasitesinde düşüş izlenmektedir.
- Denge yüzde şişme değerleri, CMC miktarının artışıyla ters orantılı olarak, AMPS içeren polimerik örneklerde %5139-3884 arasında değişim göstererek azalmaktadır.
- Denge yüzde şişme değerleri MMT içeriğinin değişimi açısından incelendiğinde, hidrojellerde bulunan MMT miktarı arttıkça su soğurum kapasitesinde artış izlenmektedir.
- MMT miktarının artması ile denge yüzde şişme değerleri arasındaki değişim incelendiğinde, yapıya MMT eklenmesi ile denge yüzde şişme değerleri AMPS içeren hidrojellerde %6937-11565 arasında değişim göstererek artmaktadır.
- Çapraz bağlı polimerler için biyouyumluluğun potansiyel bir göstergesi olarak değerlendirilen dengede su içeriği değerleri (DSİ), AMPS içeren hidrojellerin tümü için, yapıdaki yardımcı monomer miktarının artışı ile artmaktadır. Tüm çapraz bağlı kopolimerler değerlendirildiğinde, DSİ değerleri 0,8713-0,9920 arasında değişmektedir. Bu değerler, biyouyumluluk için gerekli görülen 0,60 değerinden daha yüksektir. Biyouyumluluk için sınır değer olabilecek 0,60 değerinin çok üstünde değerlerde su içeren, AAm/AMPS, AAm/AMPS/CMC, AAm/AMPS/MMT ve AAm/AMPS/CMC/MMT kopolimerleri potansiyel bir

“biyomateryal” olarak biyotıp, biyomühendislik gibi alanlar ile farmakoloji, veterinerlik ve gıda alanlarında kullanılabilme özelliği de taşıyabilir.

- Dinamik şişme testleri sonucunda elde edilen verilerin kinetik açıdan incelenmesi ile hesaplanan, teorik denge yüzde şişme değerleri oldukça önemlidir. Hesaplanan denge yüzde şişme değerleri, teorik denge yüzde şişme değerleri ile uyum göstermektedir. Bu durum, kinetik analizin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun iyi bir göstergesi olabilir.
- Kimyasal çapraz bağlı hidrojellere su difüzyonunun karakterinin araştırılması açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli ( $n$ ) değerleri CMC içeren tüm polimerik örnekler için 0,51-0,89 arasında değişirken, CMC içermeyen yapılarda 0,56-0,94 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. Aynı şekilde difüzyon katsayısı, yapıdaki MMT miktarının artışı ile genellikle artış göstermiştir. Bu artışın sebebi olarak yardımcı monomer ve MMT içeriğinin artması ile polimerik yapılara difüzyonlanan su miktarındaki artış verilebilir. Difüzyon katsayısı değerleri, CMC içeriğine göre incelendiğinde net bir değişim izlenmemiştir. Bunun temel nedeni, şişmiş durumdaki polimerik örneklerin çaplarının ölçümünden gelen bazı hatalar olduğu söylenebilir.
- Anyonik özellikteki hidrojellerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, katyonik özellikteki lauths violet (Thionin), LV model molekül olarak seçilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin soğurum özellikleri, LV derişiminin ve yardımcı monomerin etkisi açısından incelenmiştir.



- 240 mg yardımcı monomer içeren hidrojeller,  $5,0 \times 10^{-5} - 45,0 \times 10^{-5}$  M arasında değişen derişimlerdeki sulu LV çözeltileri ile  $25^{\circ}\text{C}$  sabit sıcaklıkta etkileşmeleri sağlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen denge değerleri kullanılarak  $q-C_s$  grafikleri oluşturulmuştur. AMPS yardımcı monomeri ile hazırlanan tüm hidrojel sistemleri için sulu LV çözeltilerinin derişimi arttıkça, 1.0 g kopolimer tarafından soğurulan boyarmadde miktarı olan  $q$  değerlerinin genellikle artış gösterdiği belirlenmiştir.
- $5,0 \times 10^{-5}$  M sabit derişimde sulu LV çözeltileri ile 60-300 mg arasında değişen yardımcı monomer içeriğine sahip kopolimerler,  $25^{\circ}\text{C}$  sabit sıcaklıkta dengeye gelene dek etkileştirilerek, soğuruma yardımcı monomer, CMC ve MMT etkisi araştırılmış ve  $q$ , %Ads,  $K_d$  gibi parametreler hesaplanmıştır.
- Hidrojellerin  $q$  değerleri, yardımcı monomer içeriğindeki artışa paralel olarak genellikle artmaktadır. CMC içeren polimerik örneklerin tümü için  $q$  değerleri,  $3,12 \times 10^{-5} - 2,59 \times 10^{-5}$  mol  $\text{g}^{-1}$  iken CMC içermeyen polimerik örnekler için ise,  $2,56 \times 10^{-5} - 2,22 \times 10^{-5}$  mol  $\text{g}^{-1}$  arasında düşüş göstermektedir. Ayrıca CMC içeren polimerik yapıların, CMC içermeyen yapılara oranla daha yüksek  $q$  değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- Soğurumda hesaplanan diğer bir parametre olan %Ads değerleri de  $q$  değerleri ile uyumlu biçimde, yardımcı monomer etkisiyle artmaktadır. CMC içeren AMPS içerikli hidrojeller için %Ads değişim aralıkları sırasıyla, %90,66 – 96,23 olarak belirlenmiştir.
- MMT içeren hidrojeller için %Ads değerleri, AMPS içeren örnekler için, %83,91 – 86,89 aralığında değişim göstererek, MMT içeriği ve yardımcı monomer miktarının artışıyla artmaktadır.
- $K_d$  değerleri, çapraz bağlı kopolimerlerin belirlenen bir tür için iyi bir adsorban olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kullanılır.  $K_d$ 'nin 1,0'den büyük olması çapraz bağlı kopolimerin iyi bir adsorban olduğunun bir göstergesidir. CMC, MMT ve yardımcı monomer içeriğinin artması ile  $K_d$  değerlerinin genellikle arttığı ve tüm polimerik örnekler dikkate alındığında  $K_d$  değerlerinin 5,21 - 25,51 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Tüm hidrojellerin 1,0'den büyük  $K_d$  değerlerine sahip oldukları görülmektedir.

- Sonuç olarak, üretilen tüm hidrojel sistemlerin LV için iyi birer soğurucu oldukları söylenebilir.
- Bu çalışmada, hidrofilik fonksiyonel gruplar taşıyan değişik su tutma yeteneğine sahip hidrojellerin üretimleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Üretimleri gerçekleştirilen hidrojellerin, istenmeyen ortamlardan suyun uzaklaştırılmasında ve su taşıyıcı malzemeler olarak tarımsal uygulamalarda kullanılabileceği ileri sürülebilir.
- Seçilen model molekül için iyi bir adsorplayıcı olduğu belirlenen hidrojeller, çevrede “kirletici” olarak nitelendirilebilecek, katyonik özellikteki boyarmaddelerin, ağır metal iyonlarının, bazı endüstriyel atık sularda bulunabilecek toksik türlerin ve deterjanlar gibi organik moleküllerin, yüzeye soğurma yöntemi ile sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirler.

## KAYNAKLAR

- Abou Taleb, M.F., İsmail, S.A., El-Kelesh, N.A. 2009. Radiation synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/methacrylic acid-gelatin hydrogel for vitro drug delivery. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 46: 170-178.
- AL-Sabagh, A.M., Abdeen, Z. 2010. Preparation and characterization of hydrogel based on poly(vinyl alcohol) cross-linked by different cross-linkers used to dry organic solvents. **Journal of Polymers and the Environment**, 18: 576-583.
- Antonietti, M., Fratzl, P. 2010. Biomimetic principles in polymer and material science. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 211: 166-170.
- 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.
- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, 276: 47-52.
- 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**, 84: 76-82.
- Baykara, T., Günay, V., Musluoğlu, E. 2010. Nanoteknoloji ve Nano-Malzeme Süreçleri. **TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü**.
- Chu, B., Hsiao, B.S. 2009. The role of polymers in breakthrough technologies for water purification. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 47: 2431-2435.
- Crini, G. 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, 30: 38-70.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, 97: 1061-1085.

- Dolbow, J., Eliot, F., Ji, H. 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 52: 51-84.
- Eid, M., Abdel-Ghaffar, M.A., Dessouki, A.M. 2009. Effect of maleic acid content on the thermal stability, swelling behaviour and network structure of gelatin-based hydrogels prepared by gamma irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 267: 91-98.
- Ekici, S., Işıkver, Y., Şahiner, N., Saraydın, D. 2003b. Adsorption of some textile dyes onto crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone). **Adsorption Science and Technology**, 21(7): 651-659.
- Ekici, S., Işıkver, Y., Şahiner, N., Saraydın, D. 2006. Poly (Acrylamide-Sepiolite) composite hydrogels: preparation, swelling and dye adsorption properties. **Polymer Bulletin**, 57: 231-241.
- 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.
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., Vasheghani-Farahani, E. 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: A review. **Iranian Polymer Journal**, 19(5): 375-398.
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. 1974a. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, **Journal of Colloid and Interface Science**, 47(3): 755-765.

- Giles, C.H., D'silva, A.P., Easton, I.A. 1974b. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 47(3): 766-778.
- Gooch, J.W. 2007. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Springer Science Business Media, LLC, Springer Street, New York, NY 10013, USA.
- Güçlü, G., Al, E., Emik, S., İyim, T.B., Özgümüş, S., Özyürek, M. 2010. Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels. **Polymer Bulletin**, 65: 333-346.
- 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.
- Hennink, W.E., Van Nostrum, C.F. 2002. Novel crosslinking methods to design hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 54: 13-36.
- 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.
- İdiz, N. 2008. Montmorillonit Kilinin Değişik Metaller ile Desteklenmesi ve Oluşan Katalizörün Kullanım Alanlarının Araştırılması. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Edirne.
- Kabiri, M., Emami, S.H., Rafinia, M., Tahriri, M. 2011. Preparation and characterization of absorbable hemostat crosslinked gelatin sponges for surgical application. **Current Applied Physics**, 11: 457-461.
- Kaewpirom, S., Boonsang, S. 2006. Electrical response characterization of poly(ethylene glycol) macromer (PEGM)/chitosan hydrogels in NaCl solution. **European Polymer Journal**, 42: 1609-1616.
- Kaplan, M., Kaşgöz, H. 2011. Hydrogel nanocomposite sorbents for removal of basic dyes. **Polymer Bulletin**, 67: 1153-1168.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1996a. Interaction of some cationic dyes with acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 61(13): 2367-2372.

- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1996b. A study on the adsorption of some cationic dyes onto acrylamide-itaconic acid hydrogels. **Polymer Bulletin**, 35(6): 745-752.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1997. Cationic dyes adsorption by acrylamide/itaconic acid hydrogels in aqueous solutions. **Polymers for Advanced Technologies**, 8(9): 574-578.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Aydın, F. 1998a. Removal of water-soluble cationic dyes with trisyl silicas. **Turkish Journal of Chemistry**, 22: 227-236.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1998b. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions by acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Water, Air and Soil Pollution**, 106(3-4): 369-378.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö.B., Saraydın, D. 2002. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. **European Polymer Journal**, 38: 2133-2141.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö.B., Kundakcı, S., Saraydın, D. 2007. Polyelectrolyte CASA hydrogels for uptake of uranyl ions from aqueous solution. **Journal of Polymer Science**, 104: 200-204.
- Karadağ, E., Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B. 2009. Water sorption and dye uptake studies of highly swollen AAm/AMPS hydrogels and semi-IPNs with PEG. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 48: 1217-1229.
- Karadağ, E., Kırıştı, T., Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B. 2010. Investigation of sorption/swelling characteristics of chemically crosslinked AAm/SMA hydrogels as biopotential sorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, 117: 1787-1797.
- Kaşgöz, H., Aydın, İ., Kaşgöz, A. 2005. The effect of (PEG400)DA crosslinking agent on swelling behaviour of acrylamide-maleic acid hydrogels. **Polymer Bulletin**, 54: 387-397.
- Kaşgöz, H., 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.

- Khurma, J.R., Rohindra, D.R., Nand, A.V. 2006. Synthesis and properties of hydrogels based on chitosan and poly(vinyl alcohol) crosslinked by genipin. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 43: 749-758.
- Kim, S.W., Bae, Y.H., Okano, T. 1992. Hydrogels: swelling, drug loading and release. **Pharmaceutical Research**, 9(3): 283-290.
- 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.
- 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.
- Kopecek, J., Yang, J. 2007. Hydrogels as smart biomaterials. **Polymer International**, 56: 1078-1098.
- Kosmala, J.D., Henthorn, D.B., Peppas, L.B. 2000. Preparation of interpenetrating Networks of gelatin and dextran as degradable biomaterials. **Biomaterials**, 21: 2019-2023.
- Köytepe, S. 2000. Poliimit-Kil Hibrit Materyallerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Malatya.
- Kulicke, W.M., Nottelmann, H. 1989. Structure and swelling of some synthetic, semisynthetic and biopolymer hydrogels. **Polymers in Aqueous Media**, 223: 15-44.
- Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2008. Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. **Reactive & Functional Polymers**, 68: 458-473.

- Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2009. A new composite sorbent for water and dye uptake: Highly swollen acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/clay hydrogels crosslinked by 1,4-butanediol dimethacrylate. **Polymer Composites**, 30: 29-37.
- Kundakcı, S., 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**.
- Li, W., Zhao, H., Teasdale, P.R., John, R., Zhang, S. 2002. Synthesis and characterization of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. **Reactive & Functional Polymers**, 52: 31-41.
- 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.
- Lyons, J.G., Gever, L.M., Nugent, M.J.D., Kennedy, J.E. 2009. Development and characterization of agar-polyvinyl alcohol blend hydrogel. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2: 485-493.
- 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.
- Mark, J.E. 2007. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer Science Business Media, LLC, Springer Street, New York, NY 10013, USA.
- 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 (1): 25-32.
- Matsuda, A., Gong, J.P., Osada, Y. 1998. Effects of water and cross-linkage on the formation of organized structure in the hydrogels. **Polymer Gels and Networks**, 6: 307-317.

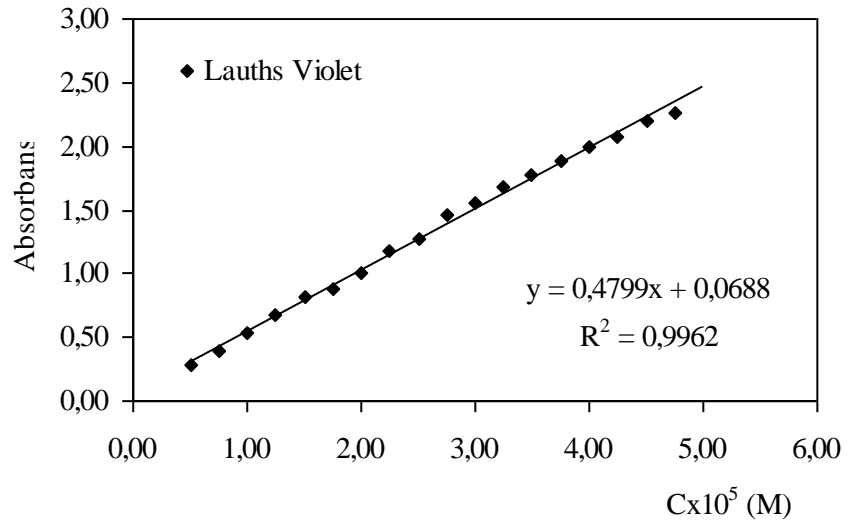


- Molyneux, P., Vekavakayanondha, S. 1986. The interaction of aromatic compounds with poly(vinylpyrrolidone) in aqueous solution. **Journal of Chemical Society, Faraday Trans, L82**: 291-317.
- Moraes, I.C.F., Carvalho, R.A., Bittante, A.M.Q.B., Solorza-Feria, J., Sobral, P.J.A., 2009. Film forming solutions based on gelatin and poly(vinyl alcohol) blends: Thermal and rheological characterizations. **Journal of Food Engineering**, 95: 588-596.
- Odian, G., 1991. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons Inc., New York, US.
- Öncü, E.M. 2006. Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- 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.
- Paul, D.R., Robenson, L.M. 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, 48: 3187-3204.
- Peng, H.T., Martineau, L., Shek, P.N. 2008. Hydrogel-elastomer composite biomaterials: 3. Effect of gelatin molecular weight and type on the preparation and physical properties of interpenetrating polymer networks. **Journal of Material Science**, 19: 997-1007.
- Peniche, C., Cohen, M.E., Vazquez, B., Roman, J.S. 1997. Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers. **Polymer**, 38(24): 5977-5982.
- Peppas, N.A., Franson, N.M. 1983. The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, 21: 983-997.

- Peppas, N.A., Mikos, A.G. 1986. Preparation methods and structure of hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Peppas N.A. (editor), vol: 1, Fundamentals, CRC Pres, Florida.
- Ratner, B.D. 1987. Hydrogel surfaces. ***Hydrogels in Medicine and Pharmacy***, 1: 85-93.
- Rifi, E.H., Rastegar, F., Brunette, J.P. 1995. Uptake od cesium, strontium and europium by a poly(sodium acrylate-acrylic acid) hydrogel. ***Talanta***, 42(6): 811-816.
- Rubinstein, M., Colby, R.H. 2004. *Polymer Physics*. Oxford University Pres, New York, US.
- Rudin, A. 1982. *The Elements of Polymer Science and Engineering*. Academic Pres, Inc., New York, USA.
- Saçak, M., 2008. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saraydın, D., Karadağ, E. 1996. A comporasion 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. 2000. Binding of some dyes onto crosslinked (N-vinylpyrrolidone poly(N-vinylpyrrolidone). ***Polymer Bulletin***, 44(5-6): 501-508.
- 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
- Schexnailder, P., Schmidt, G. 2009. Nanocomposite polymer hydrogels. ***Colloid Polymer Science***, 287: 1-11.
- Schwarte, L.M., Peppas, N.A. 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties. ***Polymer***, 39: 6057-6066.

- Skoog, D.A., Leary, J.J. 1992. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, Florida, USA.
- Sperling, L.H. 2006. Introduction to Physical Polymer Science. John Willey & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- Şen, F., Palancıoğlu, H., Aldaş, K. 2010. Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7: 111-118.
- Tanaka, T. 1981. Gels. *Scientific American*, 224 (1): 110-123.
- Tomic, S.L., Dimitrijevic, S.I., Marinkovic, A.D., Najman, S., Filipovic, J.M. 2009. Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid) copolymeric hydrogels. *Polymer Bulletin*, 63: 837-851.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E., 2006. Synthetic polymeric absorbent for dye based on chemically crosslinked acrylamide/itaconic 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.
- Üzüm, Ö. B. 2008 Yeni Akrlamid Esaslı Anyonik IPN'lerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Şişme/Soğurum/Denetimli Salınım Potansiyellerinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Aydın.
- Üzüm, Ö.B., vdy., 2008 Durukan, H.B., Kundakcı, S., Karadağ, E. 2008. Water uptake and dye sorption studies of chemically crosslinked highly swollen novel ternary acrylamide based hydrogels including itaconic acid and sodium acrylate. *Polymers for Advanced Technologies*, 19: 775-784.
- 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.
- Wang, W., Li, A., Zhang, J., Wang, A. 2007. Study on superabsorbent composite. XI. effect of thermal treatment and acid Activation of attapulgate on water absorbency of poly(acrylic acid)/attapulgate superabsorbent composite. **Polymer Bulletin**, 28: 397-404.
- Wang, J., Wang, W., Zheng, Y., Wang, A. 2011. Effects of modified vermiculite on the synthesis and swelling behaviors of hydroxyethyl cellulose-g-poly(acrylic acid)/vermiculite superabsorbent nanocomposites. **Journal of Polymer Res**, 18: 401-408.
- Wang, Y., Zeng, L., Ren, X., Song, H., Wang, A. 2010. Removal of methyl violet from aqueous using poly(acrylic acid-co-acrylamide)attapulgate 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.
- Yu, H., Xiao, C. 2008. Synthesis and properties of novel hydrogels from oxidized konjac glucomannan crosslinked gelatin for in vitro drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, 72: 479-489.
- Zang, L., Luo, J., Guo, J., Liu, H., Ru, J. 2010. Preparation and characterization of poly(ethylene glycol)/organo-vermiculite nanocomposite polymer electrolytes. **Polymer Bulletin**, 65: 669-680.
- Zhang, M., Wu, Y., Zhang, Q., Xia, Y., Li, T. 2010. Synthesis and characterization of gelatin-polydimethylsiloxane graft copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 120: 2130-2137.

**EKLER**

Ek 1.1. Lauths violet çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aylin NALBANTOĞLU  
Doğum Yeri ve Tarihi : Kardjali/1983

### EĞİTİM DURUMU

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

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- A) Makaleler
  - SCI
  - Diğer
- B) Bildiriler
  - Uluslararası
  - Ulusal
- C) Katıldığı Projeler
  - a. Adnan Menderes Üniversitesi Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenen ve 2011 yılında başlatılan “*Kimyasal Çapraz Bağlı 2-Akrilamido-2-Metil-1-Propansülfonik Asit, Sodyum Karboksimetil Selüloz ve Montmorillonit İçeren Akrilamid Esaslı Polimerik Kompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Yüzeye Soğurum Çalışmalarının Değerlendirilmesi*” (FEF 12 016) adlı yüksek lisans araştırma projesi Prof. Dr. Erdener KARADAĞ ile birlikte yürütülerek 2012 yılında sonlandırılmıştır.

### İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : -

### İLETİŞİM

E-posta Adresi : aylin\_nalbant@hotmail.com  
Tarih :