

**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2013-YL-001**

**AKRİLAMİD ESASLI YENİ KATYONİK
HİDROJELLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE SOĞURUM ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gözde ÇETİN

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

AYDIN

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Gözde ÇETİN tarafından hazırlanan “Akrilamid Esaslı Yeni Katyonik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Soğurum Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı tez, 04 Ocak 2013 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

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

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

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN

Enstitü Müdürü

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

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

10.12.2012

Gözde ÇETİN

ÖZET

AKRİLAMİD ESASLI YENİ KATYONİK HİDROJELLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SOĞURUM ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Gözde ÇETİN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM
2013, 110 sayfa

Bu çalışmada, çapraz bağlı polimer üretiminde yaygın kullanılan akrilamid ile yeni polimerik taşıyıcı/soğurucu hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin üretimi amaçlanmıştır. Hidrojeller ve yarı-IPN'ler, yardımcı monomer olarak (3-akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür, çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol) diakrilat ve poli(etilen glikol) dimetakrilat kullanılmasıyla çözelti ortamında serbest radikal polimerleşmesi ile hazırlanmıştır. Yarı-IPN yapının sentezlenmesi için poli(etilen glikol) kullanılmıştır. Hazırlanan kimyasal çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek için 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 ve yarı-IPN'lerin soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla model molekül olarak kalkon karboksilik asit gibi anyonik bir boyarmadde seçilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin suda yüksek oranda şişme kapasitesine sahip oldukları ve kalkon karboksilik asiti sulu çözeltilerden yüksek oranda soğurdukları belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Akrilamid, hidrojel, (3-akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür, iç içe geçmiş ağ yapılı polimer, poli(etilen glikol), yüzeye soğurum, kalkon karboksilik asit

ABSTRACT**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF
SORPTION PROPERTIES OF ACRYLAMIDE BASED NOVEL
CATIONIC HYDROGELS**

Gözde ÇETİN

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Ömer Barış ÜZÜM
2013, 110 pages

In this study, it was aimed that produce a new polymeric carrier/sorbent hydrogels and semi-IPNs by using acrylamide which is commonly used to produce crosslinked polymer. Hydrogels and semi-IPNs were prepared by free radical polymerization in aqueous solution using (3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride as comonomer, poly(ethylene glycol) diacrylate and poly(ethylene glycol) dimethacrylate as crosslinkers. Poly(ethylene glycol) were used to synthesis semi-IPN structure. 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 and semi-IPNs. 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. An anionic dye such as calconcarboxylic acid was selected as model molecule to investigate of adsorption properties of hydrogels and semi-IPNs. It was determined that crosslinked copolymers have swelling capacity in water and they adsorbed dye of calconcarboxylic acid from aqueous solutions in high level.

Key words: Acrylamide, hydrogel, (3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride, interpenetrating polymer network, poly(ethylene glycol), sorption, Calconcarboxylic acid

ÖNSÖZ

Hidrofilik polimerler olarak da adlandırılan hidrojeller ve bazı iç içe geçmiş ağ yapıları sistemler, yüksek oranda su tutma kapasiteleri, canlı dokulara olan uyumluluğu nedeni ile adsorpsiyon için oldukça uygun sistemlerdir. Boyarmaddeler, kağıt, deri, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Boyarmaddeler içme ve kullanma sularına karışarak canlılar için tehdit oluşturmaktadır. Bu sebeple, su saflaştırma ve boyarmadde uzaklaştırılması gibi uygulamalarda hidrojellerden yararlanır. Bu çalışmada, akrilamid esaslı hidrojeller ve yarı-IPN'ler üretilerek, sulu ortamlarda şişme ve soğurum özellikleri araştırılmıştır.

Lisansüstü eğitimim süresince, bilgili ve disiplinli karakteri, sabırlı, titiz ve anlayışlı yaklaşımı ile çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren ve tezimin yürütülmesinde büyük emeği geçen, sahip olduğu bilgi birikimini ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen, her zaman sevgi ve saygı duyacağım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleri ile yol gösterip yönlendiren katkılarını esirgemeyen her zaman sevgi ve saygı duyacağım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Erdener KARADAĞ'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için ihtiyaç duyduğum imkanları bana sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve FEF 12034 no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna çok teşekkür ederim.

SEM mikrograflarının alınmasında olanaklarından yararlandığım İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezine çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca fikirlerini esirgemeyen ilgi ve desteğini her zaman hissettiğim sevgili Arş. Gör. Dr. Semiha KUNDAKCI'ya çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda her türlü yardımı gösteren Aylin NALBANTOĞLU, Fulya TOPAÇ, İsmail BAYRAKTAR, Banu HASGÜL ve her türlü yardımı gösteren manevi desteğini hissettiğim Ayşegül ATALAY'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 Seval ÇETİN'e, sevgili babam Hasan ÇETİN'e ve canım kardeşim Mete ÇETİN'e sonsuz teşekkürler ederim.

Gözde ÇETİN

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
BİLİMSEL ETİK 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	5
2.1. Polimerlerin Genel Özellikleri	5
2.1.1 Kopolimerleşme	5
2.1.2. Polimerleşme Tepkimeleri	7
2.1.3. Çapraz Bağlanma	11
2.2. Hidrojeller	13
2.3. İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Polimerler (IPN).....	15
2.3.1. IPN'lerin Sınıflandırılması.....	16
2.3.2. Yarı-IPN Oluşumunda Kullanılan Polimerler.....	17
2.3.2.1. Poli(etilen glikol)	18
2.4. Hidrojel ve IPN Üretimi.....	19
2.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel ve IPN Üretimi	21
2.4.2. Suyun Konumu.....	22
2.5. Hidrojel ve IPN Karakterizasyonu	23
2.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon.....	23
2.5.2. SEM Analizi.....	23
2.5.3. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü	23
2.6. Hidrojellerin ve IPN'lerin Kullanım Alanları	26
2.6.1. Hidrojellerin ve IPN'lerin Adsorban Olarak Kullanımı	27
2.6.2. Potansiyel Su Kirliliği	28
2.6.3. Su Kirliliğinin Giderilmesi.....	28
2.6.4. Adsorpsiyon	29
2.6.5. Adsorpsiyon İzotermeleri.....	30
2.6.6. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları.....	31
2.6.7. Boyarmadde Uzaklaştırılması	32

3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1. Kullanılan Kimyasallar	35
3.2. Polimerik Örneklerin Hazırlanması	36
3.2.1. Akrilamid Esaslı Hidrojellerin Sentezi	37
3.2.2. Yarı-IPN'lerin sentezi	38
3.2.3. Değişen oranlarda PEG içeren yarı-IPN sentezi	39
3.3. HİDROJEL ve YARI-IPN KARAKTERİZASYONU	41
3.3.1. Spektroskopik Analiz	41
3.3.2. Şişme Karakterizasyonu	41
3.3.3. SEM Analizi	41
3.4. Boyarmadde Soğurumu	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	45
4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması	45
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon	49
4.3. Şişme Karakterizasyonu	53
4.3.1. Denge Şişme Değerleri	53
4.3.2. Şişmeye Çapraz Bağlayıcı Etkisi	61
4.3.3. Denge de su içeriği	62
4.3.4. Şişme Kinetiği	63
4.3.5. Suyun Difüzyonu	69
4.4. SEM Çalışmaları	75
4.5. Yüzeye Soğurum	78
5. SONUÇ	89
KAYNAKLAR	93
EKLER	107
ÖZGEÇMİŞ	109

SİMGELER DİZİNİ

AAm	Akrilamid
APTAC	(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür
AAm/APTAC/PEGDA	Poli(etilen glikol)diakrilat ile çapraz bağlı akrilamid/(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür
AAm/APTAC/PEG/PEGDA	Poli(etilen glikol)diakrilat ile çapraz bağlı akrilamid/(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür/poli(etilen glikol)
AAm/APTAC/PEGDMA	Poli(etilen glikol)dimetakrilat ile çapraz bağlı akrilamid/(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür
AAm/APTAC/PEG/PEGDMA	Poli(etilen glikol)dimetakrilat ile çapraz bağlı akrilamid/(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür/poli(etilen glikol)
APS	Amonyum persülfat
%Ads	Yüzde adsorpsiyon
C	Çözeltinin başlangıç derişimi
C _b	Hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimi
CCA	Kalcon karboksilik asit
cm	Santimetre
C _s	Çözeltinin denge derişimi
D	Difüzyon katsayısı
dak	Dakika
dS/dt	Şişme hızı
DSİ	Dengede sıvı içeriği
F	Şişme kesri
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
g	Gram
IPN	İç içe geçmiş ağ yapılı polimer (Interpenetrating Polymer Networks)
k	Difüzyon sabiti
KBr	Potasyum bromür
K _d	Dağılma katsayısı

k_s	Şişme hız sabiti
m	Hidrojin kütlesi
M	Molar
M_d	Dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
$mmol$	Milimol
M_n	Sayıcı ortalama mol kütlesi
M_t	t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi
n	Difüzyon üsteli
nm	Nanometre
PEG	Poli(etilen glikol)
PEGDA	Poli(etilen glikol)diakrilat
PEGDMA	Poli(etilen glikol)dimetakrilat
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
λ_{mak}	Maksimum dalga boyu
μL	Mikrolitre
π	pi sayısı, (3,141592654)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerleşme tepkimesi ile polimer molekülünü oluşturmaları.....	5
Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi	8
Şekil 2.3. Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.....	9
Şekil 2.4. Çapraz bağlanma tepkimeleri.....	12
Şekil 2.5. Çapraz bağlı hidrojinin yapısı	14
Şekil 2.6. IPN ve SIN sentezinin şematik gösterimi	16
Şekil 2.7. Poli(etilen glikol)'ün kimyasal yapısı	18
Şekil 2.8. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi	20
Şekil 2.9. Çapraz bağlı polimerlerin yapısında görülebilen üç tür suyun şematik gösterimi	22
Şekil 2.10. İyon-iyon etkileşimi	34
Şekil 3.1. Çapraz bağlı kopolimerlerin hazırlanması, şişme ve soğurum çalışmalarında kullanılmaları.....	43
Şekil 4.1. Monomerin ve kopolimerin kimyasal yapısı.....	46
Şekil 4.2. Poli(etilen glikol)diakrilat'ın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları ...	47
Şekil 4.3. Poli(etilen glikol)dimetakrilat'ın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları	47
Şekil 4.4. Hidrojel ve yarı-IPN yapılarının şematik gösterimi.....	48
Şekil 4.5. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojjellerinin FT-IR spektrumu	49
Şekil 4.6. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 4.7. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojjellerinin FT-IR spektrumu.....	50

Şekil 4.8. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı IPN'lerinin FT-IR spektrumu	51
Şekil 4.9. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumları	51
Şekil 4.10. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumları	52
Şekil 4.11. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin şişme izotermi	54
Şekil 4.12. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi	54
Şekil 4.13. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin şişme izotermi	55
Şekil 4.14. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi	55
Şekil 4.15. PEGDA hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri.....	57
Şekil 4.16. PEGDA yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri.....	57
Şekil 4.17. PEGDMA hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	58
Şekil 4.18. PEGDMA yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	58
Şekil 4.19. PEGDA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi.....	59
Şekil 4.20. PEGDMA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi.....	59
Şekil 4.21. AAm/APTAC/PEG/PEGDA ve AAm/APTAC/PEG/PEGDMA yarı-IPN'lerinin şişmiş görünümleri.....	60
Şekil 4.22. APTAC içeriği ile değişen %S değerlerinin iki çapraz bağlayıcı için karşılaştırılması	61
Şekil 4.23. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri	64
Şekil 4.24. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri.....	64

Şekil 4.25. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	65
Şekil 4.26. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri.....	65
Şekil 4.27. PEGDA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri	67
Şekil 4.28. PEGDMA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri	67
Şekil 4.29. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinde lnF-lnt değişimi	70
Şekil 4.30. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinde lnF-lnt değişimi.....	70
Şekil 4.31. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinde lnF-lnt değişimi.....	71
Şekil 4.32. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinde lnF-lnt değişimi.....	71
Şekil 4.33. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin lnF-lnt değişimi	73
Şekil 4.34. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin lnF-lnt değişimi.....	73
Şekil 4.35. PEGDA ile çapraz bağlı hidrojellerin SEM migrografları.....	75
Şekil 4.36. PEGDA ile çapraz bağlı yarı-IPN'lerin SEM migrografları.....	75
Şekil 4.37. PEGDMA ile çapraz bağlı içeren hidrojellerin SEM migrografları	76
Şekil 4.38. PEGDMA ile çapraz bağlı yarı-IPN'lerin SEM migrografları	77
Şekil 4.39. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerine CCA soğurumu	79
Şekil 4.40. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerine CCA soğurumu	79
Şekil 4.41. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerine CCA soğurumu	80

Şekil 4.42. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerine CCA soğurumu.....	80
Şekil 4.43. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin farklı derişimlerde sulu CCA çözeltisindeki görünümüleri	81
Şekil 4.44. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin farklı derişimlerde sulu CCA çözeltisindeki görünümüleri	81
Şekil 4.45. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin farklı derişimlerde sulu CCA çözeltisindeki görünümüleri	82
Şekil 4.46. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin farklı derişimlerde sulu CCA çözeltisindeki görünümüleri	82
Şekil 4.47. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin ve AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin kuru, şişmiş ve CCA çözeltisindeki görünümüleri	87
Şekil 4.48. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin ve AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin kuru, şişmiş ve CCA çözeltisindeki görünümüleri	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Çapraz bağlı kopolimer üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları.....	35
Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan kalkon karboksilik asidin bazı özellikleri	36
Çizelge 3.3. Sentezi gerçekleştirilen çapraz bağlı polimerler	40
Çizelge 4.1. AAm/APTAC hidrojellerinin ve AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin %S _d değerleri	56
Çizelge 4.2. AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinde %S _d değerlerinin PEG miktarıyla değişimi	60
Çizelge 4.3. Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin DSİ değerleri	62
Çizelge 4.4. Farklı PEG içeriğine sahip yarı-IPN'lerin DSİ değerleri	63
Çizelge 4.5. Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler	66
Çizelge 4.6. AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler	68
Çizelge 4.7. Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin difüzyon üsteli değerleri.....	72
Çizelge 4.8. AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları.....	74
Çizelge 4.9. Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin q, %Ads ve K _d değerleri.....	83
Çizelge 4.10. AAm/APTAC/PEG içeren yarı-IPN'lerin %Ads, q ve K _d değerleri.....	84
Çizelge 4.11. CCA ile çapraz bağlı kopolimerler arasındaki etkileşimler	86

EKLER DİZİNİ

Ek 1.1. Kalkon karboksilik asit çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi	107
---	-----

1. GİRİŞ

Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar, yapıştırıcılar türü malzemelerin üretiminde yararlanılan temel girdilerdir. İnsanoğlu ilk çağlardan bu yana polimerik doğal ürünleri kullanmaktadır. 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. Bazı maddelerin moleküllerinin, geleneksel kimyasal moleküllerinden çok büyük olabileceğine yönelik ilk görüş 1920’de Staudinger tarafından ortaya atılmıştır. 20. yüzyılın ortalarından itibaren polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik olarak üretilmesi ve kullanıma sunulması ile polimerler insan hayatını kolaylaştıran önemli malzemeler haline gelmiştir (Gooch, 2007; Beşergil, 2008; Saçak, 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Özay vd. 2010; Patrickios, 2010; Özkahraman vd., 2011).

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Günümüzde polimerler bu üstün özelliklerinden dolayı pek çok alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarında her bilim dalından araştırmacının ilgisini çeken malzemelerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik, biyoteknoloji, nanoteknoloji, veterinerlik, ilaç bilimi ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Bajpai ve Kankane, 2007; Paul ve Robeson, 2008; Peng vd., 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Ozay vd. 2009; Zhou vd. 2009; Patrickios, 2010; Wojnarovits vd., 2010).

Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirlerden oluşmuş dev moleküller topluluğuna polimer denir. 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 (Rudin, 1982; Rubinstein ve Colby, 2004; Orakdöğen ve Okay, 2006; Kundakcı vd., 2008; Üzüm vd., 2008; Zhou vd. 2009; Patrickios, 2010).

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. Yüksek su tutabilme özelliklerinden dolayı “aç ağ yapılar” olarak da adlandırılırlar. Ayrıca hidrojellerin şişme özellikleri, pH, sıcaklık, elektrik alan, morötesi ışınım gibi dış etkenlere bağlı olarak değişim gösterdiği için “akıllı polimerler” de denilmektedir. 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 hidrojeller, biyotıp ve eczacılık alanındaki çalışmalarda geniş bir uygulama alanına sahiptir (Rubinstein ve Colby, 2004; Saeidi vd., 2004; Bajpai ve Sharma, 2005; Şahiner vd., 2006a; Saçak, 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Li vd., 2009; Ganji vd., 2010; Şahiner ve Ilgın, 2010; Patrickios, 2010; Humelnicu vd., 2011).

Mekanik olarak dayanıklı polimerik malzemelerin geliştirilmesi için etkili bir yöntem, iki polimerin ağ yapısı oluşturmak üzere birleşmesi olarak tanımlanan “iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler”in (Interpenetrating Polymer Networks, IPN) hazırlanmasıdır. IPN’i oluşturan yapılardan bir tanesi ağ yapılı olmak yerine düz zincirli yapıda bulunursa bu tür yapılar yarı-IPN olarak adlandırılırlar. IPN’ler iki karakteristik özelliğe sahip olmalıdırlar: birincisi; polimerlerden birisi diğerinin varlığında sentezlenmeli ya da çapraz bağlanmalıdır, ikincisi; polimerlerin birleşmesi ile yeni ve gelişmiş özelliklere sahip çok bileşenli polimerik sistemler elde edilmelidir (Saeidi vd., 2004; Şahiner ve Ilgın, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011; Silan vd., 2012; Deivanayagam ve Ramamoorthy, 2012).

Günümüzde IPN’ler endüstride ve diğer alanlarda giderek artan uygulamalara sahiptir. IPN’ler ile ilgili çalışmalar sadece kimyasal açıdan değil, kimya mühendisliği, eczacılık, yiyecek endüstrisi, biyoloji, biyokimya ve tıp gibi diğer kullanım alanları açısından da oldukça önem kazanmıştır. (Bajpai vd., 2001; Üzüm ve Karadağ, 2011).

IPN’lerin tıp, endüstri, biyoloji ve çevre temizliği alanlarındaki kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Bir IPN’nin su tutabilme özelliği sadece makromoleküler yapısından değil, çevresindeki pH, sıcaklık, iyonik şiddet, manyetik alan, morötesi ışınımı gibi dış etkenlere de bağlıdır. Bu tür IPN’ler “aç ağ yapılar” ya da “akıllı polimerler” olarak bilinirler ve değişik geometrik şekillerde hazırlanma kolaylığı,

yumuşak ve kauçuğumsu yapısı, canlı dokulara benzerliği, biyolojik sıvılarla uyum göstermesi, yerleştirildiği dokularda yeterli mekanik özellik göstermesi gibi eşsiz özellikleri bu tip polimerleri biyotıp alanındaki çalışmalarda vazgeçilmez kılmıştır. IPN'lerin biyotıp alanındaki en yaygın kullanımları; diyaliz membranlar, yapay implantlar, yara ve yanık örtü zarı yapımı ve denetimli salınım sistemleridir (Bajpai vd., 2001; Şahiner, vd., 2006a; Silan vd., 2012; Karadağ ve Kundakcı, 2012).

Poli(etilen glikol) (PEG), farklı amaçlarla pek çok biyomedikal uygulamada kullanılan, su ve organik çözücülerde çözünebilir yapay bir polimerdir. Biyoyumluluk, toksik özellik göstermeme ve hidrofilik olma gibi üstün fizikokimyasal ve biyolojik özellik göstermesi nedeniyle kontrollü salınım teknolojilerinde oldukça fazla ilgilenilen bir polimer olmuştur (Lee ve Lin, 2006; Şahiner, vd., 2006a; Khurma ve Nand, 2008; Karadağ vd., 2010; Öztürk ve Hazer, 2010; Kundakcı, 2011; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Deivanayagam ve Ramamoorthy, 2012; Silan vd., 2012).

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları spektroskopik özelliklerin tanımlanmasına 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 (Rabek, 1980; Braun, 1987; Skoog ve Leary, 1992; Saeidi vd., 2004; Şahiner ve İlgin, 2010; Tang vd., 2012).

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı 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 kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Evmenenko vd., 1999; Dolbow vd., 2004; Saraydın vd., 2004; Kaewpirom ve Boonsang, 2006; Barakat ve Şahiner, 2008; 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 ağ yapılı polimerlerin şişme kinetiği ve difüzyon türü belirlenebilir (Üzüm vd., 2008; Karadağ vd., 2009, 2010; Kundakcı vd., 2009; Şahiner ve Ilgın, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

Karakterizasyon için kullanılan bu yöntemlere ek olarak, ağ yapılı polimerlerin yüzey gözenekliliğinin izlenebilmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ile elde edilen görüntülerin kullanımı son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır (Şahiner ve Jia, 2008; Aouada vd., 2011; Koul vd., 2011; Sun vd., 2011).

Ağ yapılı 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 ağ yapılı polimerlerin soğurum özellikleri, sabit sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon çalışmaları ile belirlenir. Oluşturulan adsorpsiyon izotermleri yardımıyla adsorpsiyon kapasitesi, yüzde adsorpsiyon ve dağılım katsayısı gibi parametreler hesaplanabilir (Üzüm vd., 2007; Karadağ vd., 2009; Kundakcı vd., 2009; Li vd., 2009; Wang vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011)

Bu çalışmada, düz zincirli bir polimer varlığında akrilamid monomerinin yanına hidrofilik grupları olan yardımcı monomerin eklenmesiyle, kimyasal çapraz bağlı farklı özelliklerde düz zincirli polimer içermeyen hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin sentezlenmeleri amaçlanmıştır. Yardımcı monomer olarak, “(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür (APTAC)” seçilmiştir. (Saeidi vd., 2004; Fevola vd. 2004; Ezell vd.,2006; Ezell vd., 2007; Şahiner vd., 2006a; Şahiner vd. 2006b; Şahiner ve Jia, 2008; Barakat ve Şahiner, 2008; Zhou vd., 2009; Şahiner ve Ilgın, 2010; Tang vd., 2012)

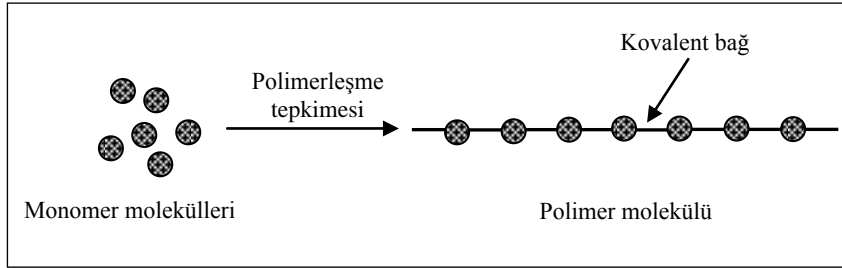
Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin karakterizasyonları için spektroskopik ve şişme karakterizasyonu yöntemleri kullanılmıştır. Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla “Kalkon karboksilik asit, (CCA)” boyarmaddesi kullanılarak sabit sıcaklıkta soğurum çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Saraydın ve Karadağ, 2000).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Polimerlerin Genel Özellikleri

Polimerler, çok sayıda yinelenen aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek mol kütleli moleküller topluluğudur. Makromoleküller olarak da adlandırılan polimer molekülünde bulunan yapısal birimler, monomer olarak adlandırılırlar (Sperling, 2006; Gooch, 2007; Gnanou ve Fontanille, 2008; 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

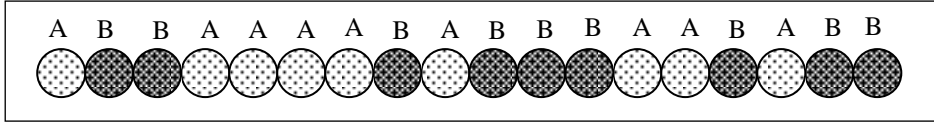
2.1.1 Kopolimerleşme

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

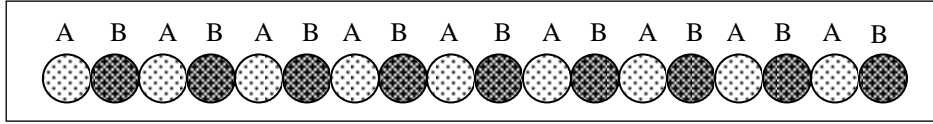
Monomer moleküllerinin kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimi sentez yönteminden ve polimerleşme mekanizmasından etkilenir. Kopolimerin hazırlanmasında A ve B gibi iki farklı monomer kullanıldığında elde edilecek

polimerin ana zincirinde A ve B birimleri farklı biçimlerde dizilebilirler (Rabek,1980; Sperling, 2006; Saçak, 2008).

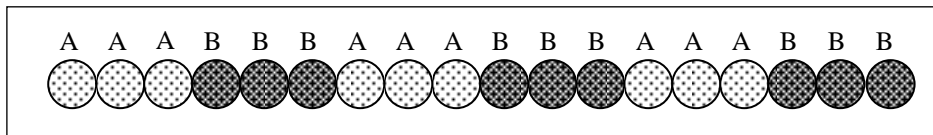
a) Rastgele kopolimer: Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Olefinlerin radikalik kopolimerleşmeleri genelde rastgele kopolimer verir. Rastgele kopolimerlerin özellikleri genellikle kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden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



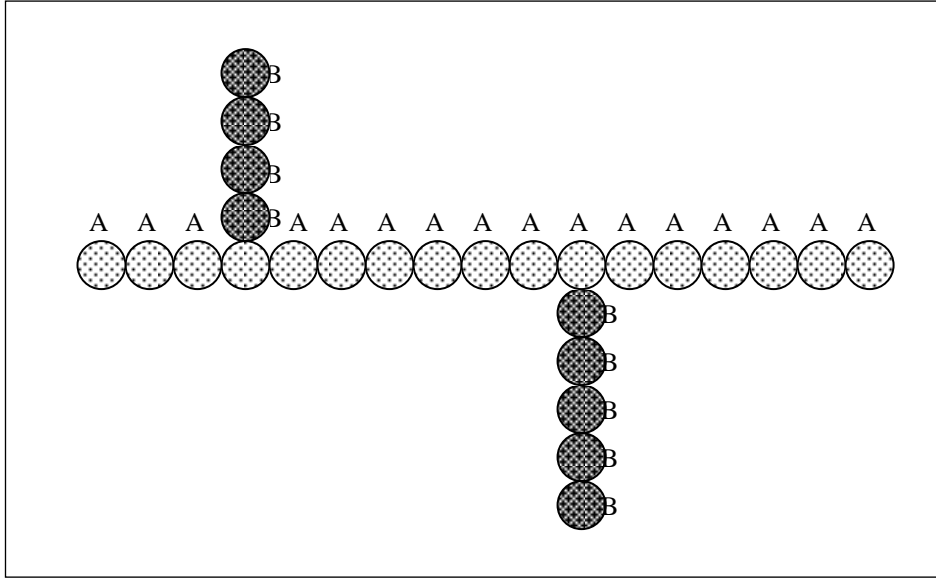
b) Ardışık kopolimer: Ardışık kopolimerlerde, A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Ardışık kopolimerlerin özellikleri homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır.



c) Blok kopolimer: Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. İki farklı monomerin verdiği iki 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.



d) Aşı kopolimer: Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. Aşı kopolimerine örnek olarak metil metakrilat ile aşılantı uzun stiren zincirleri gösterilebilir.



2.1.2. Polimerleşme Tepkimeleri

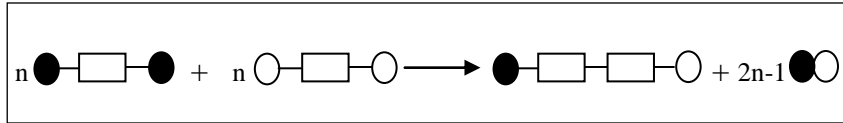
Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek mol kütleli moleküller topluluğudur. Kopolimer ya da homopolimer oluşturulurken, doğrusal ya da dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak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

Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir (Billmeyer, 1984; Odian, 1991; Saçak, 2008; Patrickios, 2010).

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 , CO_2 gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Kondenzasyon polimerleşmesi; Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması gibi organik tepkimeler üzerinden ilerleyebilmektedir.

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

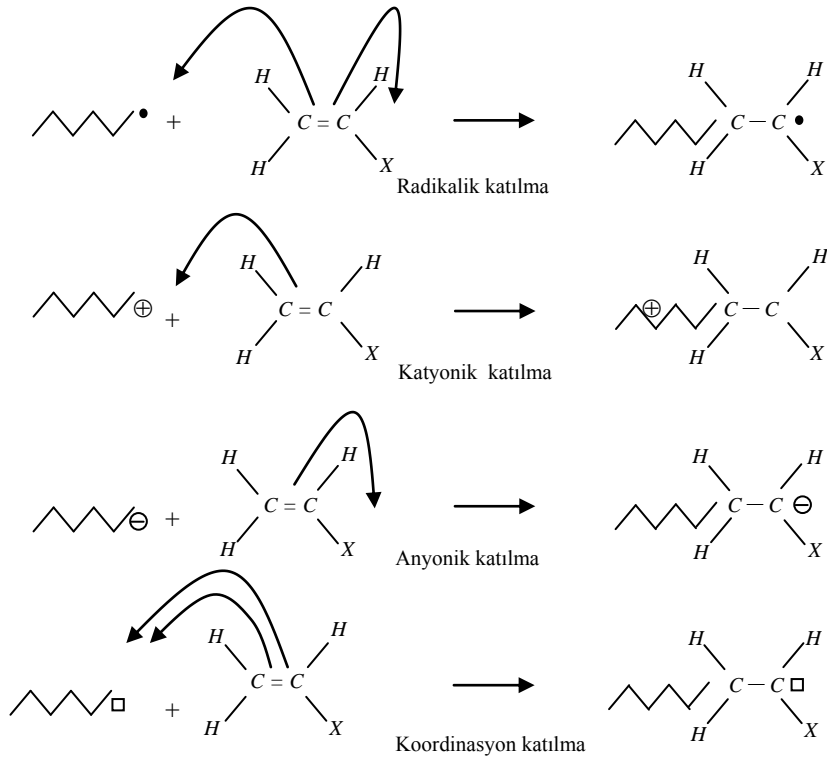
Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

Katılma (zincir) polimerleşmesi: Katılma polimerleşmesinde, monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Katılma polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (katyon ve anyon) ya da koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir.

Bir vinil monomeri ($CH_2=CHX$) için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 2.3'deki gibi gösterilebilir (Campbel, 1994; Gnanou ve Fontanille, 2008).



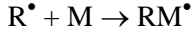
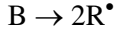
Şekil 2.3. Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları

→ ; 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.

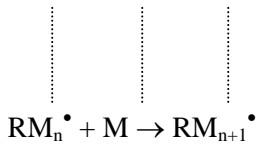
Başlama basamağında, monomer molekülleri, kimyasal (başlatıcılar) ya da fiziksel (UV, yüksek enerjili ışınlar, ısı, ışık, ses dalgaları gibi) yollarla etkileştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan kimyasal başlatıcıların eklenmesidir. Başlatıcılar;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

(alkil peroksit, aril peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenen metal iyonları) kullanılmaktadır (Kaewpirom ve Boonsang, 2006; Lin ve Metters, 2006; Kopecek ve Yang, 2007; Martinez-Ruvalcaba vd., 2009; AL-Sabagh ve Abdeen, 2010; Koul vd., 2011). Başlama basamağı tepkimeleri;

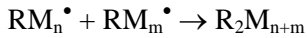


biçiminde gösterilebilir. B; başlatıcıyı, R^{\bullet} ; radikali, M; monomeri ve RM^{\bullet} ; monomer radikalini göstermektedir.

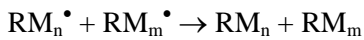
Büyüme basamağında, monomer radikaline çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerler katılır ve polimer zinciri hızla büyür;



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



Birleşmeyle sonlanma



Orantısız sonlanma

Katılma polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve kation) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüyebilir (iyonik katılma polimerizasyonu). İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre kationik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir. Bir monomerin hangi iyonik mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil

monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme anyonik, elektron itici ise polimerleşme katyonik mekanizma üzerinden yürür.

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

2.1.3. 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.

Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerler doğrusal polimerler olarak adlandırılır. Dallanmış polimerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlanmıştır. Doğrusal ve dallanmış polimerin zincirleri arasında kovalent bağ düzeyinde bir etkileşim bulunmaz. Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağlı polimerler denilen bu polimerlerde çapraz bağın yoğun olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar.

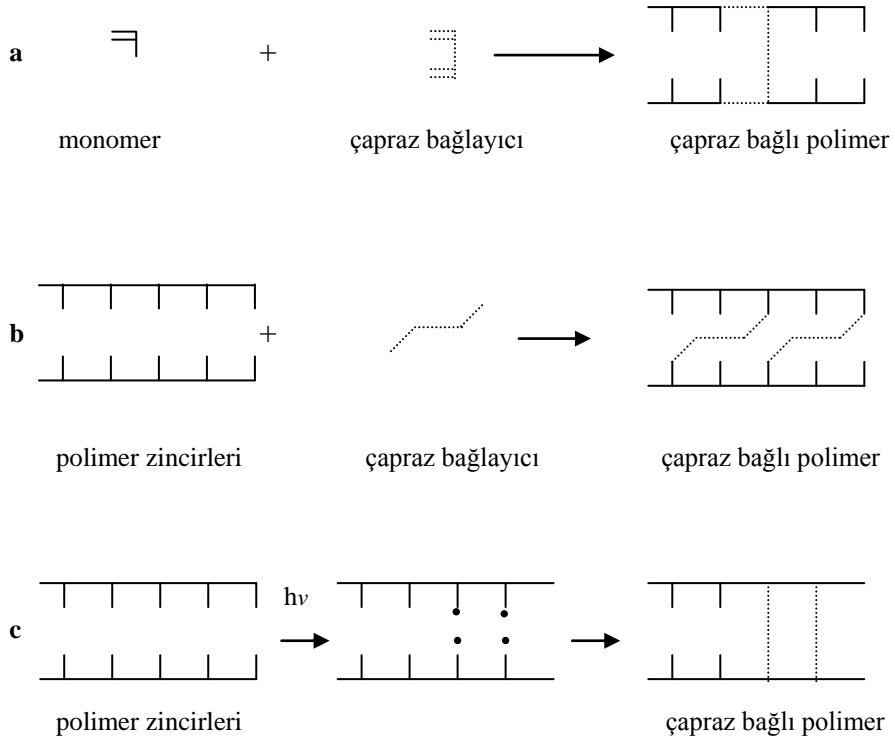
Doğrusal ya da dallanmış polimerler, zincir yapılarına göre polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Dallanmış polimerlerde her dal bir zincire ait iken çapraz bağlı polimerlerde dallar birden fazla zincire aittir ve bu zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu nedenle çapraz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

Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez.

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

Ayrıca yüksek enerjili iyonlaştırıcı ışınlarla çapraz bağlayıcı kullanılmadan çapraz bağlanma gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2.4c).

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

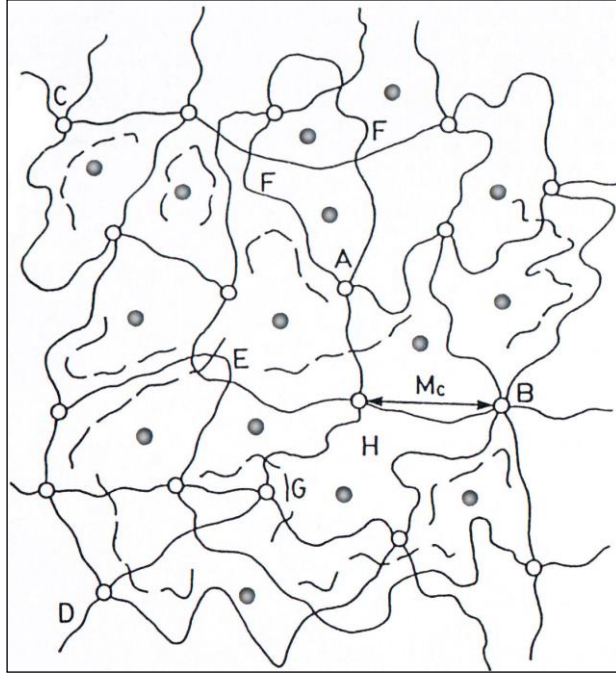


Şekil 2.4. Çapraz bağlanma tepkimeleri

2.2. Hidrojeller

Hidrojeller, sulu ortamda bırakıldıklarında çözünmeyen, suyun büyük miktarını bünyesinde tutarak şişme özelliği gösteren, çok sayıda hidrofilik gruplar içeren, üç boyutlu-ağ yapılı polimerlerdir. Kütlelerinin %20'sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerler kserojel (xerogel) olarak adlandırılırlar. Çözücü su olduğunda ise çapraz bağlı bu yapılar hidrojel adını alır. Hidrojeller, susever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Üç boyutta çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapıda bağlar kovalent ya da iyoniktir. Bir hidrojelin çapraz bağlı yapısı Şekil 2.5'de verilmiştir (Hoffman, 2002; Lin ve Metters, 2006; Üzüm, 2008; Ganji vd., 2010; Kudaibergenow vd.,2012).

Hidrojeller, üç boyutlu ağ yapısına sahip, su veya sulu çözeltiler ile temas halinde iken kuru haline oranla birkaç yüz kat şişme yeteneğine sahip polimerlerdir (Karadağ vd., 2007). Hidrojellerin şişme yeteneğini, çapraz bağlayıcı oranı, camsı geçiş sıcaklığı, polimer zincirinin esnekliği ve polimer çözücü etkileşimi gibi faktörler etkilemektedir. Ağ yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunun artması hidrojelin deformasyonlara karşı direncini arttıracığından, hidrojelin şişme miktarı azalır (Şolpan vd., 2007).



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

Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral hidrojinler, iyonik hidrojinler, 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.

Hidrojinler suyu absorblamaya başladığı zaman ilk olarak su molekülleri matriks yapının içine girerek en polar olan hidrofilik gruplara bağlanır ve birincil suyun bağlanmasına izin verir. Polar gruplar hidratlandığı için ağ yapı şişer ve hidrofobik gruplar açığa çıkar. Bu gruplar birbirleri ve su molekülleri ile etkileşirler ve bu da

su moleküllerinin hidrofobik olarak bağlanmasına neden olur. Buna ikincil bağlı su da denilir. Birincil ve ikincil bağlı su genelde bir arada bulunurlar ve buna basit bir adlandırma ile toplam bağlı su da denilmektedir. Polar ve hidrofobik alanlar birbirleri ile ve bağlı olan su molekülü ile etkileştikten sonra ağ yapıdaki zincirlerde suyun osmotik kuvvetinden dolayı ağ yapının içine ilave edilen su alınmaya başlanacaktır. Bu ek şişme özelliği kovalent ve fiziksel çapraz bağlarla karşı karşıya gelmektedir ve bu da ağ yapı içindeki elastik itme kuvvetinin oluşmasına izin vermektedir. Tüm bunların sonucunda da hidrojel bir şişme dengesine ulaşmaktadır (Kenkare vd.,2000).

Hidrojellerin çoğu, pH, iyonik şiddet, çözücü bileşimi, ışık ve elektromanyetik ışınım gibi çevresel uyarıcılara cevap verir. Bu benzersiz özellik, bir hidrojenin etkin hizmet edebileceği geniş bir uygulama yelpazesi yaratır. Bunlar arasında doku mühendisliği, yapay kaslar için yara kapama malzemesi, enzim biyosensörü, kontakt lens, metal parçacık hazırlanması, tarım (gübrelerin ve zirai ilaçlarının denetimli salınımı), sensörler, jel elektroforezi ve jel kromatografisi gibi moleküler ayırma işlemlerinde, boya adsorpsiyonu, filtreler, kataliz ve optik olarak transparan malzemeler sayılabilir (Kabiri vd., 2011).

2.3. İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Polimerler (IPN)

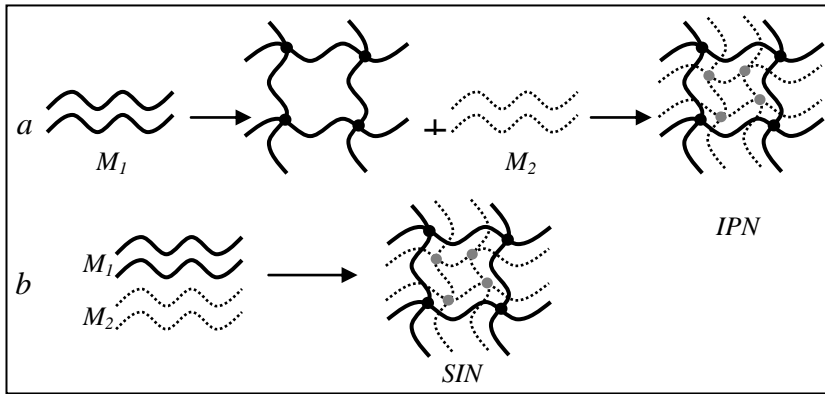
“İç içe geçmiş ağ yapıları polimerler” (Interpenetrating Polymer Network, IPN) kendisini oluşturan polimerlerden birisinin ya da tümünün çapraz bağlı olduğu, üç boyutlu ağ yapılarıdır. IPN’i oluşturan her bir ağ yapı aynı anda ya da sonradan oluşturulabilir. IPN’deki ağ yapıları kimyasal olarak birbirlerine bağlanabilirler. IPN’lerden hazırlanan materyaller içerdikleri her bir polimerik ağ yapının özelliklerini gösterirler. Ayrıca IPN’yi oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşumunu sağlayabilir. IPN yapısında hidrofobik ikinci bir polimerin kullanımı hidrojinin mekanik dayanıklılığını artırır. IPN’i oluşturan polimerlerden bir tanesi ağ yapıları olmak yerine düz zincirli yapıda bulunursa bu tür yapıları yarı-IPN olarak adlandırılırlar (Mishra vd., 2007; Li vd., 2009; Karadağ vd., 2009; Koul vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011).

2.3.1. IPN'lerin Sınıflandırılması

IPN'ler sentez yöntemine göre iki alt gruba ayrılmıştır.

a) Ardışık iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler: Ağ yapılı polimeri oluşturacak bileşenlerden ilki çapraz bağlı olarak sentezlenir. Diğer bileşenin monomeri, çapraz bağlayıcısı ve başlatıcısı eklenerek ilk polimer içinde sentezlenir. Bu şekilde elde edilen IPN'ler; ardışık IPN'ler olarak adlandırılır (Şekil 2.6a).

b) Eş zamanlı iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (SIN): Eş zamanlı iç içe geçmiş ağ yapılı polimerlerde (Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks), her iki bileşenin monomerleri, çapraz bağlayıcıları ve başlatıcı eklenerek aynı anda polimerleşmeleri sağlanır. Oluşan polimerler, eş zamanlı IPN'ler olarak adlandırılır (Şekil 2.6b).



Şekil 2.6. IPN ve SIN sentezinin şematik gösterimi

İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler yapılarına göre;

i. Yarı-IPN (semi-IPN)

ii. Tam IPN

iii. Termoplastik IPN

iv. Lateks IPN

v. Gradient IPN

olarak sınıflandırılmaktadır.

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

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

2.3.2. Yarı-IPN Oluşumunda Kullanılan Polimerler

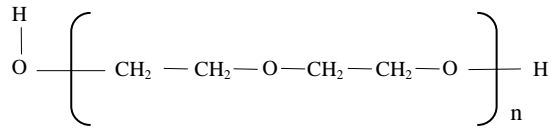
IPN'lerin üretiminde jelatin, karboksimetil selüloz, kitin, kitosan, alginat gibi doğal polimerler, poli(vinil alkol), poli(etilen glikol), poliakrilamid, poli(N-izopropil alkol), gibi yapay polimerler kullanılmaktadır. Kullanım amacı ve yerine göre sözü edilen polimerlerin bir araya getirilmesi ile değişik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip IPN sistemleri oluşturulabilir (Ekici ve Saraydın, 2007; Aouada vd., 2011; Koul vd., 2011).

Doğal polimerler, biyoyumluluk, biyobozunurluk, toksik olmama ve çevresel koşullara kolay uyum sağlama özelliklerinden dolayı IPN oluşumunda 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. (Kluda ve Mikos, 2008; Farris vd., 2009; Martinez-Ruvalcaba vd., 2009; Zhang vd., 2010; Kabiri vd., 2011).

2.3.2.1. Poli(etilen glikol)

Bu çalışmada IPN yapıların oluşturulabilmesi için seçilen poli(etilen glikol), PEG farklı amaçlarla pek çok biyomedikal uygulamada kullanılan, su ve organik çözücülerde çözünebilir yapay bir polimerdir (Şekil 2.7). Biyouyumluluk, toksik özellik göstermeme ve hidrofilik olma gibi üstün fizikokimyasal ve biyolojik özellik göstermesi nedeniyle kontrollü salınım teknolojilerinde oldukça fazla ilgilenilen bir polimer olmuştur. PEG kullanılarak üretilen polimerik sistemler için su tutma yetenekleri, boyarmadde ve ağır metal iyonlarının yüzeye soğurum özelliklerinin incelendiği pek çok çalışma bulunmaktadır (Lee ve Lin, 2006; Khurma ve Nand, 2008; Karadağ vd., 2009; Lin ve Fu, 2009; Karadağ vd., 2010; Kundakcı, 2011; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).



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

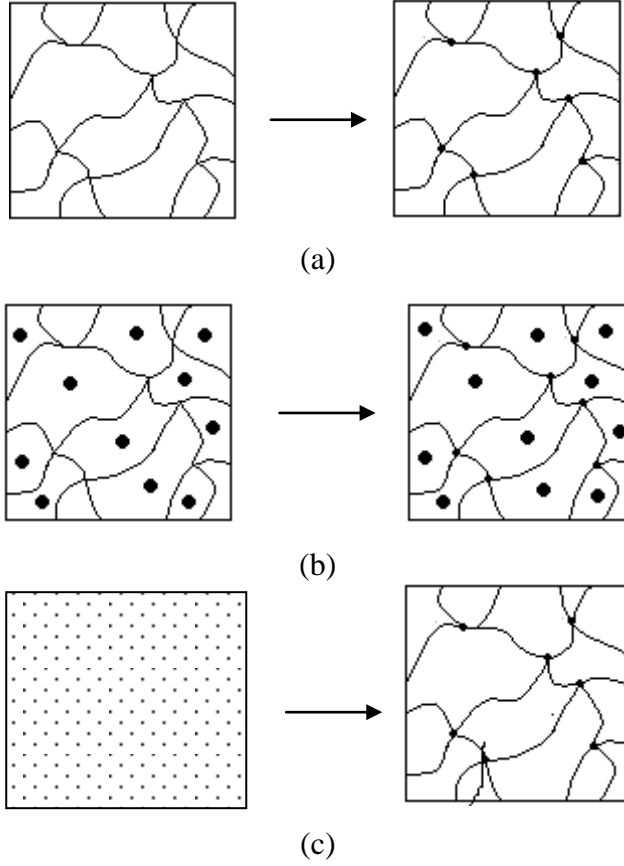
2.4. Hidrojel ve IPN Üretimi

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

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

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

Anlatılan bu durumları daha iyi açıklamak için Şekil 2.8 düzenlenmiştir.



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

- 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 ve IPN Üretimi

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

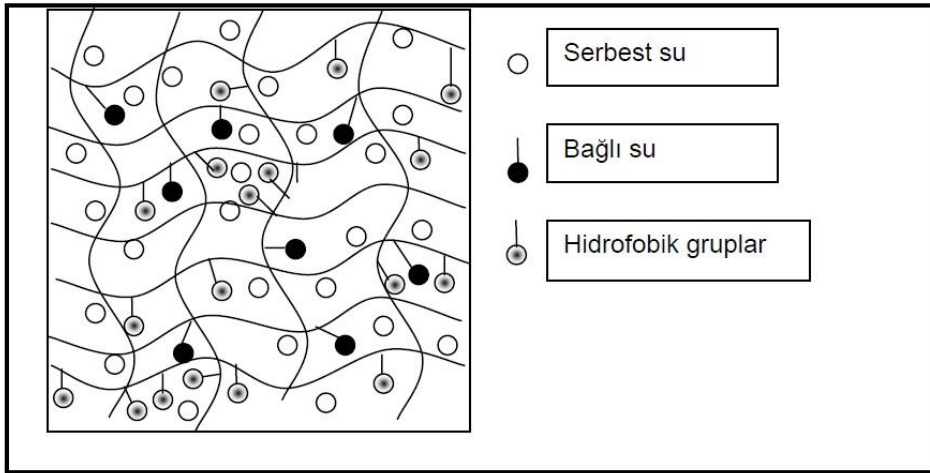
Hidrofilik polimerlerin büyük çoğunluğunda, iki ya da çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır. Formaldehit, asetaldehit, ve glutaraldehit gibi aldehitler, maleik ve okzalik asit, etilen glikol dimetakrilat, 1,4-bütandiol dimetakrilat, trimetilol propan triakrilat, N,N'-metilenbisakrilamid, poli(etilen glikol)diakrilat, poli(etilen glikol)dimetakrilat, triallil amin, divinil sülfat ve seryum yükseltgenme–indirgenme sistemleri çapraz bağlayıcı maddeler olarak bu tür hidrojel hazırlama tekniğinde kullanılır (Tanaka, 1981; Gombotz ve Hoffmann, 1986; Alvarez-Lorenzo ve Concheiro, 2002; Hennink ve Van Nostrum, 2002; Karadağ vd., 2002; Saraydın vd., 2004; Kaşgöz vd., 2005, Kaşgöz vd., 2006; Kundakcı 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 (AIBN), amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir (Rudin, 1982; Murthy vd., 2006; 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 $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COOR$ 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; Hoffman, 2002; Özgündüz, 2006; Hamidi vd., 2008; 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.



Şekil 2.9. Çapraz bağlı polimerlerin yapısında görülebilen üç tür suyun şematik gösterimi

2.5. Hidrojel ve IPN 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 ışınımın bilgisayar yardımıyla her dalgaboyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir (Braun, 1987; Skoog ve Leary, 1992; Beşergil, 2008).

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 (Gutierrez vd., 2007; Şahiner ve Jia, 2008; Aouada vd., 2011; Koul vd., 2011; Sun vd., 2011).

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 jelle 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; Barakat ve Şahiner, 2008; 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; Kundakçı vd., 2009; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzümlü ve Karadağ, 2010, 2011; Kundakçı 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_{mak} ; jelin denge anındaki (t_{den}) şişme değerini, S ; t anındaki şişme değerini ve k_s ; şişme hız sabitini göstermektedir.

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

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

eşitliği elde edilir. Eşitlikte $A(=1/S_{mak}^2 k_s)$; başlangıç şişme hızının $(1/r_0)$ tersi, $B(=1/S_{mak})$ 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. 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 noktasından k değerini hesaplanabilir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

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

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

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

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

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

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

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

2.6. Hidrojellerin ve IPN'lerin Kullanım Alanları

Hidrojeller ve IPN'ler, 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 (Ekici ve Saraydın, 2004; Magnin vd., 2004; Moradi vd., 2004; Verestiuc vd., 2004;

Kundakcı vd., 2008; Üzüm vd., 2008, 2009; Karadağ vd. 2009, 2010; Patrickios, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

Son yıllarda hidrojenlerin, güç üretiminde kullanılması fikri üzerinde de ısrarla durmaktadırlar. Hidrojenlerin bulunduğu asidik ortamın pH sı değiştirilerek genişleme veya büzüşme olayı sağlanmış ve böylelikle ilk “kemo mekanik sistem” geliştirilmiştir ve bu sistemlerle, kimyasal enerjinin doğrudan mekanik işe çevrimi (kemo mekanik sistem) mümkün olmuştur. Bu tür sistemler güç elde etmek için kullanılan konvansiyonel cihazların kullanımının sınırlı veya zor olduğu yerlerde örneğin denizaltında, uzayda veya insan vücudunda kullanılabilir (Arı, 1998).

Hidrojenler ve IPN’ler yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü, adsorpsiyon için çok uygundur. Bu sebeple hidrojenler 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 atıkların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorban olarak kullanılırlar.

2.6.1. Hidrojenlerin ve IPN’lerin Adsorban Olarak Kullanımı

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

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

2.6.2. Potansiyel Su Kirliliği

Dünyanın nüfusu hızla artmaktadır. Nüfus artışının meydana getirdiği insan ihtiyaçlarında ve tüketimde de paralel bir artış gözlenmektedir. Bu artışların beraberinde getirdiği çevresel kirliliklerin en belirgin olarak gözlediğimiz ve insan hayatıyla direk ilişkili olan su kirliliğidir. Nüfusun artışıyla birlikte tatlı su kaynakları kullanımındaki hızlı artış ve kullanımdan sonra çevreye kirli su olarak deşarj edilmesiyle su kaynaklarımız günden güne azalmaya başlamıştır (Nas, 2006).

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 değişmeler 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; El-Hag Ali vd., 2003; Hull vd., 2004; Kara vd., 2004; 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 (yüzeğe soğurma)
- ❖ özütleme
- ❖ yüzdürme
- ❖ iyon değişimi

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

2.6.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeğe 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 yüzeğe soğurulan maddeye adsorplanan, soğurumun gerçekleştiği yüzeğe ise adsorplayıcı (adsorban) adı verilir. Farklı tipte ara yüzeylerde gerçekleşen farklı adsorpsiyon türleri kullanıldıkları alanlar için oldukça büyük öneme sahiptir.

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

Yüzey ile tutunan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel adsorpsiyon enerjisi en çok -20 kJ mol^{-1} 'dür. Fiziksel adsorpsiyonda tutunma zayıf kuvvetlerle olduğu için ortaya çıkan enerji miktarı düşüktür ve bu enerji miktarı, tutunan maddenin yapısındaki bağları kırmaya

yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunur.

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

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

Derişim etkisi: Genellikle adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplayıcı yüzeyine tutunan moleküllerin sayısı artar. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra adsorplanan olmayacağından belirli bir derişimin üzerine 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 polimerin yapılarında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır.

Tuz etkisi: Polimerin 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 olur.

2.6.5. Adsorpsiyon İzotermeleri

Sabit sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen denge derişimine karşı adsorplanan madde miktarının grafiğe geçirilmesi ile adsorpsiyon izotermeleri elde edilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda yüzey ile adsorplanan maddenin doğrudan teması sonucu olay tek tabakalı olarak tamamlanmaktadır.

Fakat uygun basınç ve sıcaklık koşulları sağlandığında fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmektedir.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait beş tip adsorpsiyon izotermi gözlenmiştir. Brauner, Emet ve Teller tarafından geliştirilen bu beş adsorpsiyon izotermi tipi gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda doğru sonuçlar vermektedir. Ancak bu izotermelerde, çözücü etkisi ve çözünenlerin kendi aralarındaki etkileşimler yok sayıldığından çözelti adsorpsiyonunda elde edilen izotermilerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir.

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

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

2.6.6. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

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

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

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

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

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

Eşitlikte C_b ; hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimi verir.

Çözünenlerin, bir sulu faz ve adsorplayıcı arasındaki dağılımları genellikle dağılıma katsayısı ile tanımlanabilir. Çözünenin toplam derişimi ve soğurulan türlerin toplam derişimi ile ilişkili olan dağılıma katsayısı, K_d , aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Schwarte ve Peppas, 1998; Şahiner vd., 1998; Missana vd., 2003; Kundakçı vd., 2008; Humelnicu vd., 2011; 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 yapıları organik bileşiklerdir. Bu tür maddeler kağıt, deri, kürk, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin hem üretim hem de uygulama sürecinde oluşan atıklar suyu kirletmektedir.

Boyarmaddeler, çok değişik sınıf ve türlere ayrılmış asidik, bazik ya da nötral organik bileşiklerdir. Bu maddelerin sularda oluşturabilecekleri nötralleşme ya da yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri sonucunda, suda çözülmüş olarak bulunan oksijen, gereksiz yere harcanır. Böylece suyun kimyasal oksijen gereksinimi artar. Kimyasal oksijen gereksinimi sularda bulunan organik maddelerin tümünün yükseltgenmesi için gereken oksijen gereksinimi olarak tanımlanır. Bu da suda yaşayan canlı organizmaların oksijen gereksiniminin karşılanmamasına ve ölümlerine neden olur.

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

Suda Çözünen Anyonik Boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-SO_3Na$), kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-COONa$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir.

Suda Çözünen Katyonik Boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler HCl veya $COOH_2$ gibi organik asitler kullanılır.

Zwitter Karakterli Boyarmaddeler: Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranırlar.

Su kirliliğinin giderilmesinde kullanılan akrilamid esaslı çapraz bağlı polimerlerin kullanıldığı çok sayıda çalışma vardır (Molyneux ve Vekavakayanondha, 1986; Karadağ vd., 1996a, b; Karadağ vd., 1998a, b; Saraydın vd., 2001; Nas, 2006; Üzüm ve Karadağ, 2006; Dadhaniya vd., 2007; Karadağ vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Özay vd., 2009; Wang vd., 2010; Wu vd., 2010; Humelnicu vd., 2011; Karadağ vd., 2009; Kundakcı vd., 2009; Üzüm ve Karadağ, 2011).

Anyonik boya ve çapraz bağlı kopolimerler arasındaki etkileşimler: hidrofobik etkileşim, dipol indüklenmiş dipol etkileşimi, hidrojen bağı etkileşim ve iyon-iyon etkileşimleridir.

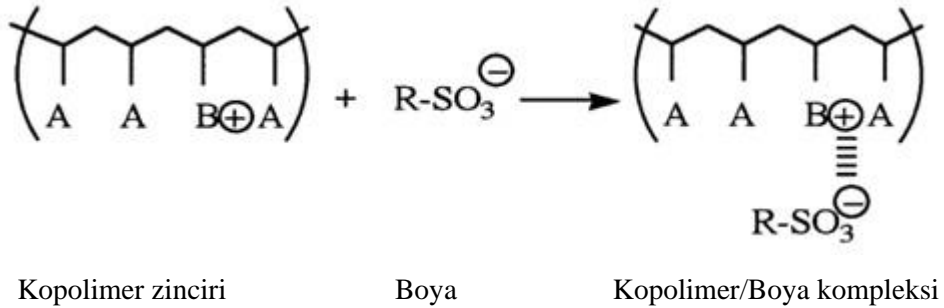
Hidrofobik Etkileşim: Anyonik boya molekülleri üzerindeki aromatik halka ile çapraz bağlı kopolimer zincirinde bulunan metin ve metilen grupları arasındaki etkileşimlerdir.

Dipol-indüklenmiş dipol Etkileşimi: Kopolimer zinciri üzerinde bulunan dipolar amid grubu ile anyonik boya molekülleri üzerindeki polarlanabilen aromatik gruplar arasında meydana gelen etkileşimdir.

Hidrojen Bağı Etkileşimi: Bu tür etkileşim anyonik boya molekülü üzerindeki amin gruplarıyla hidrojen atomu arasında ve kopolimer zincir üzerindeki oksijen atomu arasında meydana gelen etkileşimdir.

İyon-İyon Etkileşimi: Anyonik boyarmadde üzerindeki negatif yüklü sülfonil grubu ile kopolimer zincirindeki pozitif yüklü amid grubunun arasındaki etkileşim türüdür (Molyneux ve Vekavakayanondha, 1986; Saraydın ve Karadağ, 1996; Saraydın ve Karadağ, 2000).

Bir anyonik boya üzerindeki sülfonil grubun negatif iyonu ile polimerin pozitif iyonunun değişimi Şekil 2.10'da verilmiştir



Şekil. 2.10. İyon-iyon etkileşimi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

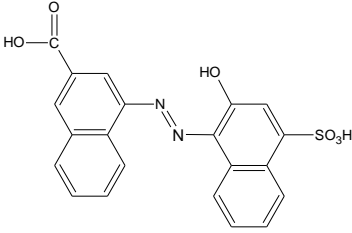
Bu çalışmada, çapraz bağlı kopolimerlerin üretiminde monomer olarak akrilamid (AAm) (Aldrich, Steinhelm, Almanya), yardımcı monomer olarak (3-akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür (APTAC) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) ($M_n=700$) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) ve poli(etilen glikol) dimetakrilat (PEGDMA) ($M_n=330$) (Aldrich, Steinhelm, Almanya), yarı-IPN oluşturmak üzere düz zincirli polimer poli(etilen glikol) ($M_n=8000$) (Fluka, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) ve hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin (TEMED) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) kullanılarak çapraz bağlı kopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu kimyasalların formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çapraz bağlı kopolimer üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları

Madde	Formül	Kısa gösterim
Akrilamid (propen amid)	$H_2C=CHCONH_2$	AAm
(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür	$H_2C=CHCONHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$	APTAC
Poli(etilen glikol)	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	PEG
Poli(etilen glikol) diakrilat	$CH_2=CHCO[OCH_2CH_2]_nOCOCH=CH_2$	PEGDA
Poli(etilen glikol) dimetakrilat	$CH_2=C(CH_3)CO[OCH_2CH_2]_nOCOC(CH_3)=CH_2$	PEGDMA
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	APS
<i>N,N,N',N'</i> - Tetrametiletilendiamin	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	TEMED

Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması için boyarmadde olarak anyonik özellikteki “kalkon karboksilik asit” (Aldrich, Steinhelm, Almanya) (CCA) seçilmiştir. Soğurum çalışmalarında kullanılan boyarmaddenin kimyasal formülü, kısa gösterimi ve bazı özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir (Saraydın ve Karadağ, 2000).

Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan kalkon karboksilik asit bazı özellikleri

İsim	Kimyasal Formül	Mol Kütlesi (g mol ⁻¹)	λ_{mak} (nm)	Renk İndeks No
Kalkon karboksilik asit (CCA)		438,41	560	-

3.2. Polimerik Örneklerin Hazırlanması

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

3.2.1. Akrilamid Esaslı Hidrojellerin Sentezi

Akrilamid esaslı katyonik hidrojellerin sentezlenmeleri sırasında katyonik yardımcı monomer ve iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılmıştır.

AAm/APTAC/PEGDA sentezi: 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 1,0 mL suda çözülerek sulu AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiliye 20 µL (0,0107 mmol), 40 µL (0,02148 mmol), 60 µL (0,03222 mmol), 80 µL (0,04296 mmol) şeklinde değişen oranlarda APTAC yardımcı monomeri eklenerek monomer karışımı elde edilmiştir. Bu karışıma, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak 0,04 mL (0,0640 mmol) PEGDA, başlatıcı olarak 5 g/100 mL'lik APS çözeltisinden 0,20 mL (0,0438 mmol) ve hızlandırıcı olarak %1'lik TEMED çözeltisinden 0,25 mL (0,0167 mmol) eklenmiştir. Hazırlanan çözelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak oda sıcaklığında jelleşmeye bırakılmıştır. Oluşan çapraz bağlı polimerler plastik pipetlerden çıkarılarak 3–4 mm uzunluğunda kesilerek yıkama işlemi için saf su içerisine bırakılmıştır. Dört gün süreyle düzenli olarak suları değiştirilen hidrojeller bu süre sonunda sudan çıkarılarak önce açık havada sonra da vakumda kurutulmuştur.

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

3.2.2. Yarı-IPN'lerin sentezi

Akrilamid esaslı katyonik yarı-IPN'lerin sentezlenmeleri sırasında katyonik yardımcı monomer ve iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılmıştır.

AAM/APTAC/PEG/PEGDA sentezi: 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 1,0 mL suda çözülerek sulu AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiliye ayrı ayrı 20 µL (0,01074 mmol), 40 µL (0,02148 mmol), 60 µL (0,03222 mmol), 80 µL (0,04296 mmol) şeklinde değişen oranlarda APTAC yardımcı monomeri ve yarı-IPN yapıyı oluşturabilmek amacıyla 0,50 g (0,0625 mmol) PEG eklenerek monomer polimer karışımı elde edilmiştir. Bu karışıma, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak 0,040 mL (0,0640 mmol) PEGDA, başlatıcı olarak 5 g/100 mL'lik APS çözeltisinden 0,20 mL (0,0438 mmol) ve hızlandırıcı olarak %1'lik TEMED çözeltisinden 0,25 mL (0,0167 mmol) eklenmiştir. Hazırlanan çözelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak oda sıcaklığında jelleşmeye bırakılmıştır. Oluşan yarı-IPN'ler plastik pipetlerden çıkarılarak 3–4 mm uzunluğunda kesilerek yıkama işlemi için saf su içerisine bırakılmıştır. Dört gün süreyle düzenli olarak suları değiştirilen hidrojeller bu süre sonunda sudan çıkarılarak önce açık havada sonra da vakumda kurutulmuştur.

AAM/APTAC/PEG/PEGDMA sentezi: Yukarıdaki miktarlar değiştirilmeksizin, çapraz bağlayıcı olarak 0,04 mL (0,133 mmol) PEGDMA kullanılarak AAM/APTAC/PEG/PEGDMA hidrojellerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Değişen oranlarda PEG içeren yarı-IPN sentezi

PEG miktarının değişimiyle yarı-IPN yapının özelliklerinin nasıl değiştiğini araştırabilmek amacıyla 60 µL yardımcı monomer miktarı sabit tutularak 0,25 g (0,03125 mmol), 0,75 g (0,09375 mmol), 1,00 g (0,125 mmol) şeklinde değişen oranlarda PEG içeren iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler sentezlenmiştir.

AAm/APTAC/(X)PEG/PEGDA sentezi: 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomerinin 1,0 mL sudaki çözeltisine 60 µL (0,03222 mmol) APTAC yardımcı monomeri ve yarı-IPN yapısını oluşturabilmek amacıyla, ayrı ayrı 0,25 g (0,03125 mmol), 0,75 g (0,09375 mmol), 1,00 g (0,125 mmol) PEG eklenerek monomer polimer karışımı hazırlanmıştır. Bu karışıma, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak 0,040 mL (0,0640 mmol) PEGDA, başlatıcı olarak 5 g/100 mL'lik APS çözeltisinden 0,20 mL (0,0438 mmol) ve hızlandırıcı olarak %1'lik TEMED çözeltisinden 0,25 mL (0,0167 mmol) eklenmiştir. Hazırlanan çözelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak oda sıcaklığında jelleşmeye bırakılmıştır. Oluşan yarı-IPN'ler plastik pipetlerden çıkarılarak 3–4 mm uzunluğunda kesilerek yıkama işlemi için saf su içerisine bırakılmıştır. Dört gün süreyle düzenli olarak suları değiştirilen hidrojeller bu süre sonunda sudan çıkarılarak önce açık havada sonra da vakumda kurutulmuştur.

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

Bu çalışmada sentezlenen hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin kısa adlandırmaları ve içerikleri aşağıdaki çizelgede sunulmuştur.

Çizelge 3.3. Sentezi gerçekleştirilen çapraz bağlı polimerler

Çapraz bağlı polimerin kısa adı	Yardımcı Monomer (μ l)	PEG (g)
AAm/APTAC/PEGDA	20-80	-
AAm/APTAC/PEG/PEGDA	20-80	0,5
AAm/APTAC/PEGDMA	20-80	-
AAm/APTAC/PEG/PEGDMA	20-80	0,5
AAm/APTAC/PEGDA PEG Değişimi	60	0,25-0,75-1,00
AAm/APTAC/PEGDMA PEG Değişimi	60	0,25-0,75-1,00

3.3. HİDROJEL ve YARI-IPN KARAKTERİZASYONU

Hazırlanan hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin 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 Laboratuvarında bulunan VARIAN FTS 800 FT-IR Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.3.2. Şişme Karakterizasyonu

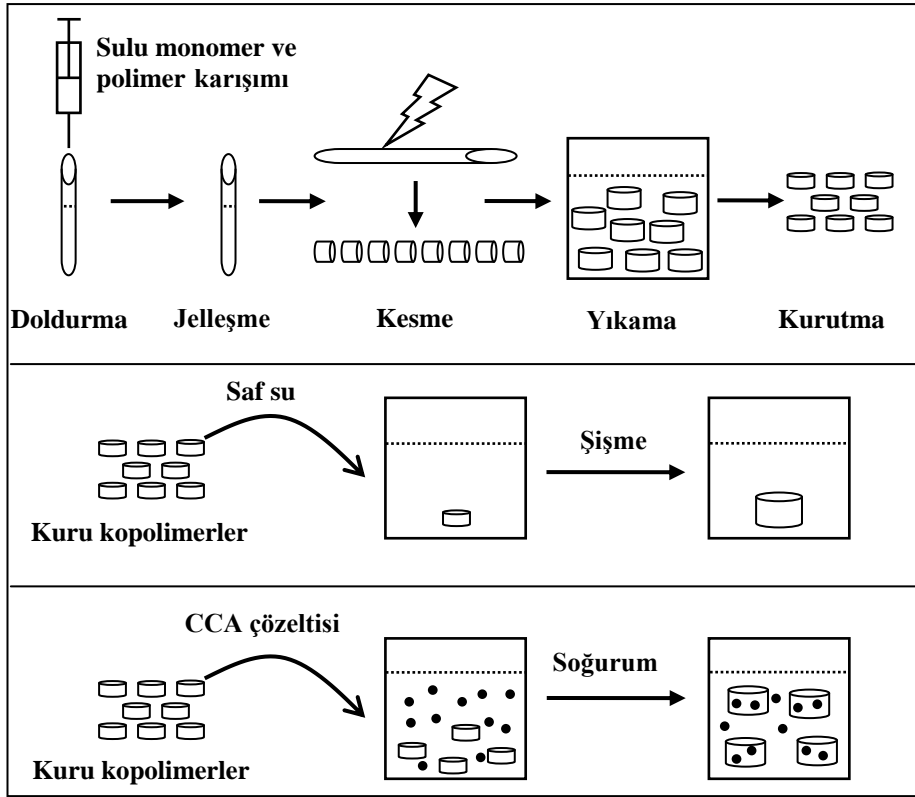
Hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlere 25°C'da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru haldeki bir kopolimer 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen DENVER TP-214 elektronik terazi yardımıyla tartılarak MEMMERT WB 29 su banyosunda $25 \pm 0,1$ °C sabit sıcaklıkta, içerisinde damıtık su bulunan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

3.3.3. SEM Analizi

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

3.4. Boyarmadde Soğurumu

Kuru haldeki çapraz bağlı polimerik örnekler boyarmadde çözeltilerinde bir süre bekletildiklerinde çözeltilere uygun renklenmeler göstermişlerdir. Yapılan bu ön denemelerle hidrojenlerin ve yarı-IPN'lerin CCA'yı soğurabileceği görülmüş ve yüzeye soğurum çalışmalarında kullanılmıştır. Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için $3,6 \times 10^{-4} - 7,4 \times 10^{-4}$ M arasında değişen derişimlerde sulu boyarmadde çözeltileri ile 60 µL APTAC monomeri içeren çapraz bağlı kopolimerler dengeye gelene kadar 25°C'da etkileştirilmişlerdir. Ayrıca yardımcı monomer içeriğinin soğuruma etkisini araştırabilmek için $5,0 \times 10^{-4}$ M sabit derişimde boyarmadde çözeltileri ile 20-80 µL APTAC monomeri içeren çapraz bağlı kopolimerlerin etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojenler dekantasyonla çözeltiden ayrılmış ve çözeltilerin absorbanları ADÜ FEF Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak 560 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Saraydın ve Karadağ 2000). Ölçümler sırasında referans olarak saf su kullanılmıştır. Daha önce hazırlanan ve EK 1'de sunulan çalışma eğrisi yardımıyla ölçülen absorban değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.



Şekil 3.1. Çapraz bağlı kopolimerlerin hazırlanması, şişme ve soğurum çalışmalarında kullanılmaları

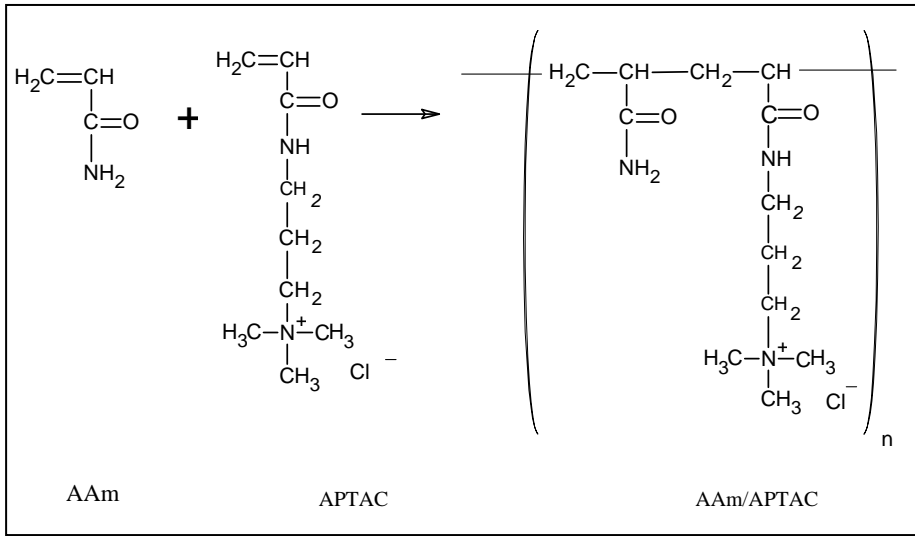
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması

Bu çalışmada, hidrofilik gruplar taşıyan (3-akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür yardımcı monomeri kullanılarak, akrilamid esaslı katyonik hidrojeller ve yarı-IPN'ler üretilmiştir. Yarı-IPN yapıların elde edilmesi için poli(etilen glikol), çapraz bağlanmanın oluşumu için ise poli(etilen glikol) diakrilat ve poli(etilen glikol) dimetakrilat gibi iki farklı kimyasal çapraz bağlayıcı 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 kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır.

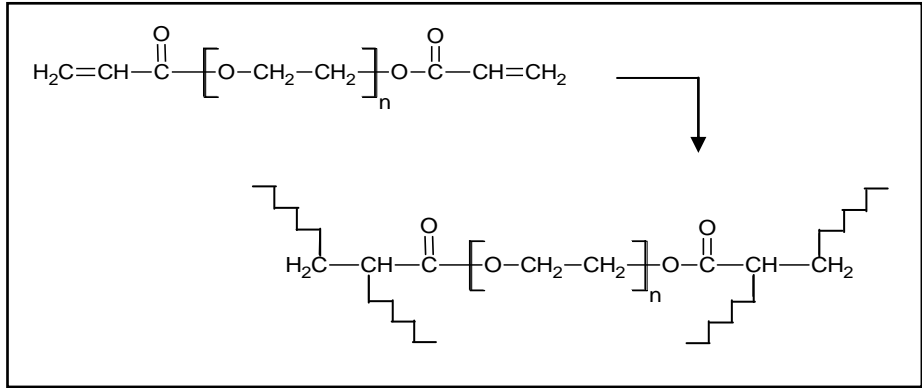
AAm/APTAC hidrojelleri ve AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'leri, kimyasal çapraz bağlayıcılar kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmişlerdir. Akrilamid monomerinin sudaki çözeltisine, farklı özelliklerde hidrojeller elde edebilmek amacıyla değişen miktarlarda APTAC yardımcı monomeri eklenmiş, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı yardımıyla çapraz bağlı kopolimerlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1'de monomerlerin ve sentezlenen kopolimerlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.

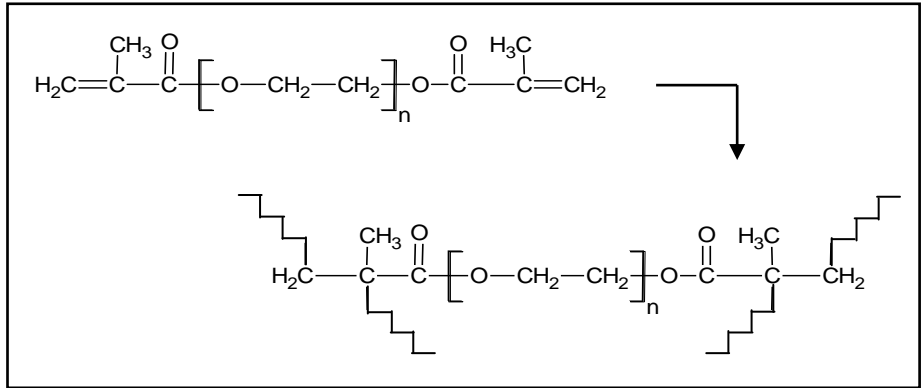


Şekil 4.1. Monomerin ve kopolimerin kimyasal yapısı

Üretim sırasında çapraz bağlanmayı sağlamak üzere iki fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar olan PEGDA ve PEGDMA gibi iki farklı kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılmıştır ve böylece çapraz bağlanma bakımından farklı karaktere sahip hidrojeller elde edilmiştir. Kullanılan bu çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları ve çapraz bağlanmanın şematik gösterimi Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'deki gibidir.

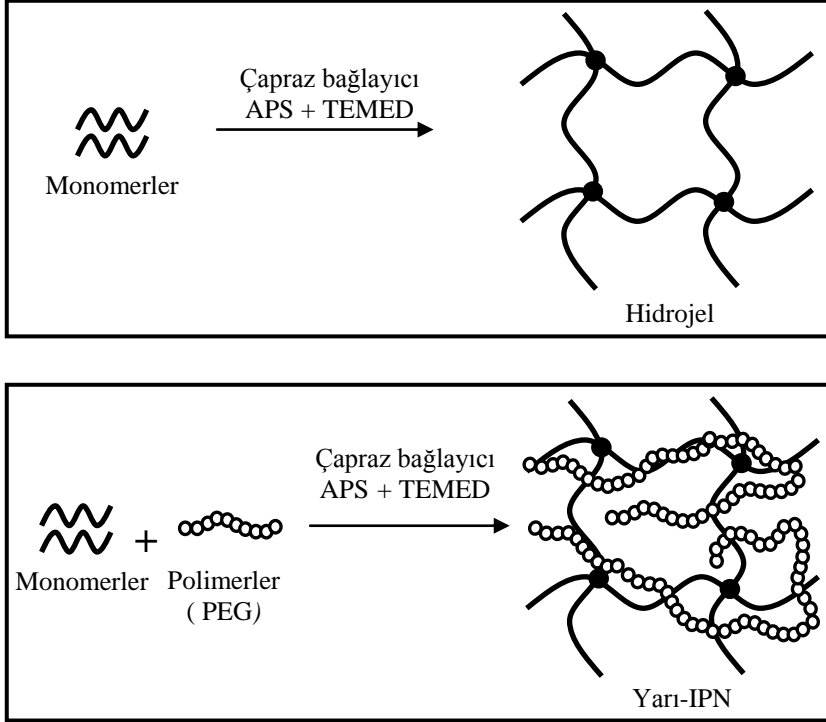


Şekil 4.2. Poli(etilen glikol) diakrilat'ın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları



Şekil 4.3. Poli(etilen glikol) dimetakrilat'ın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları

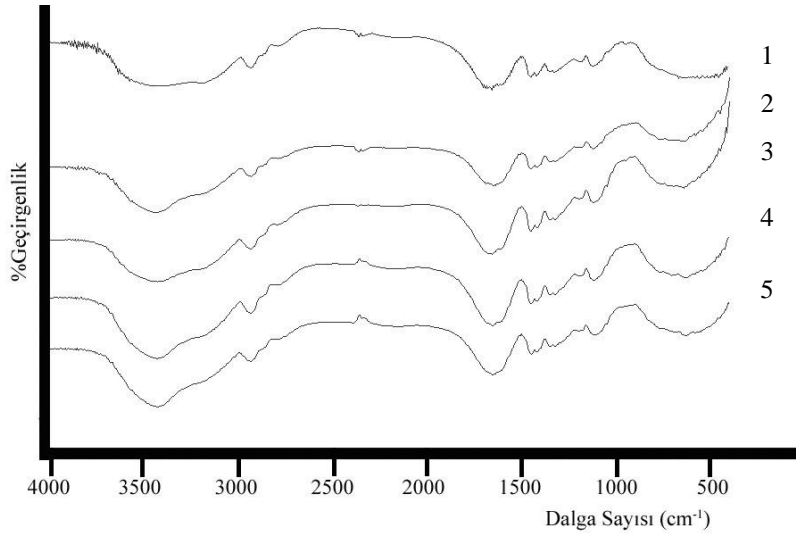
Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin yapısal düzenleme ve olası bağlanma mekanizmasının aydınlatılması için Şekil 4.4'deki düzenleme oluşturulmuştur. Şekilde görüldüğü gibi yarı-IPN yapıda PEG zincirleri, çapraz bağlar arasındaki boşluklarda, herhangi bir bağlanma olmaksızın dolaşmış durumda bulunur.



Şekil 4.4. Hidrojel ve yarı-IPN yapılarının şematik gösterimi

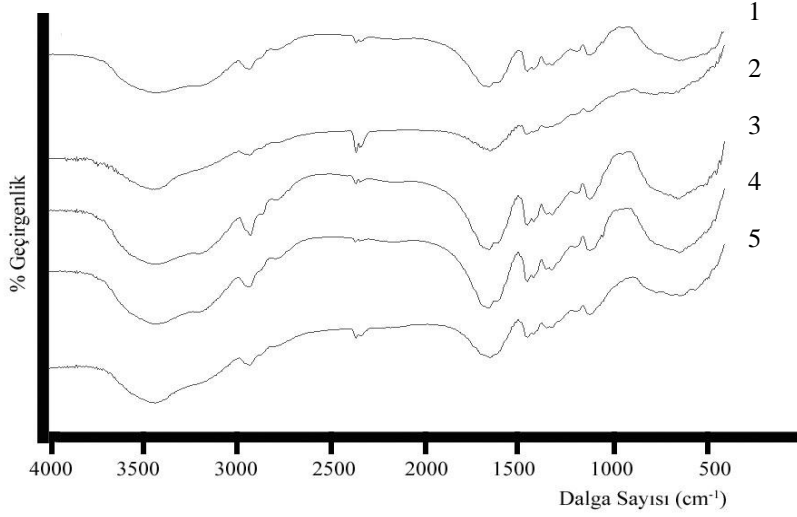
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon

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



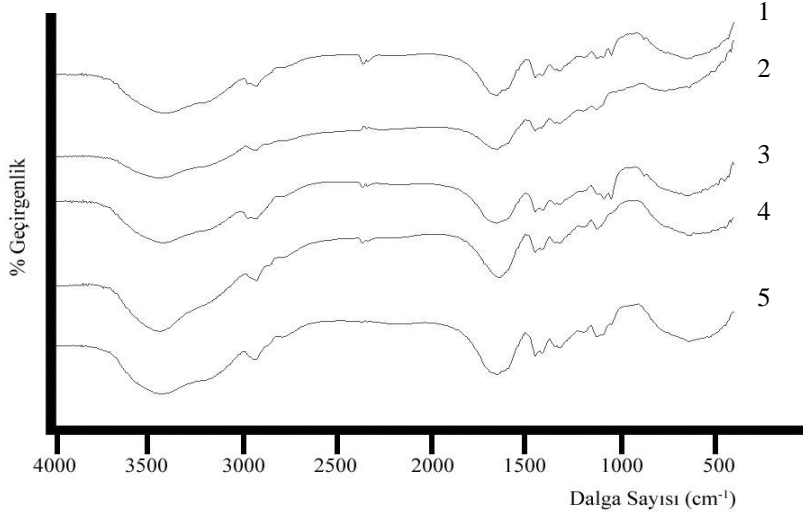
Şekil 4.5. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin FT-IR spektrumu

1- 0 APTAC; 2- 20 APTAC; 3- 40 APTAC; 4- 60 APTAC; 5- 80 APTAC



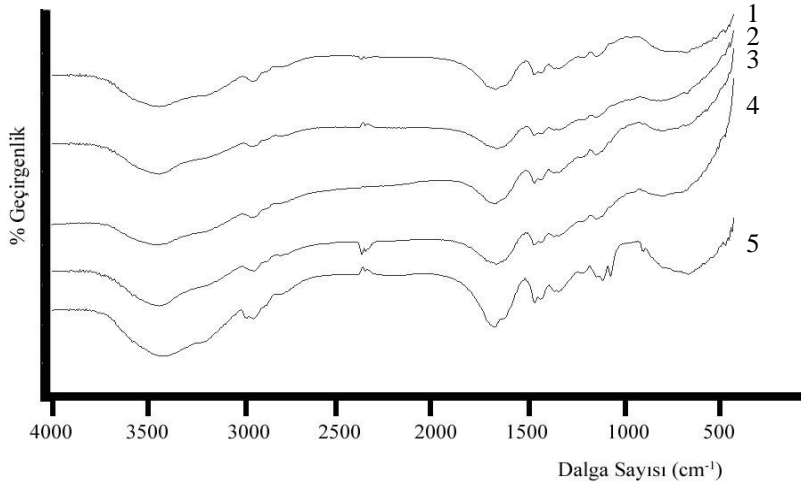
Şekil 4.6. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumu

1- 0 APTAC/PEG; 2- 20 APTAC/PEG; 3- 40 APTAC/PEG; 4- 60 APTAC/PEG; 5- 80 APTAC/PEG



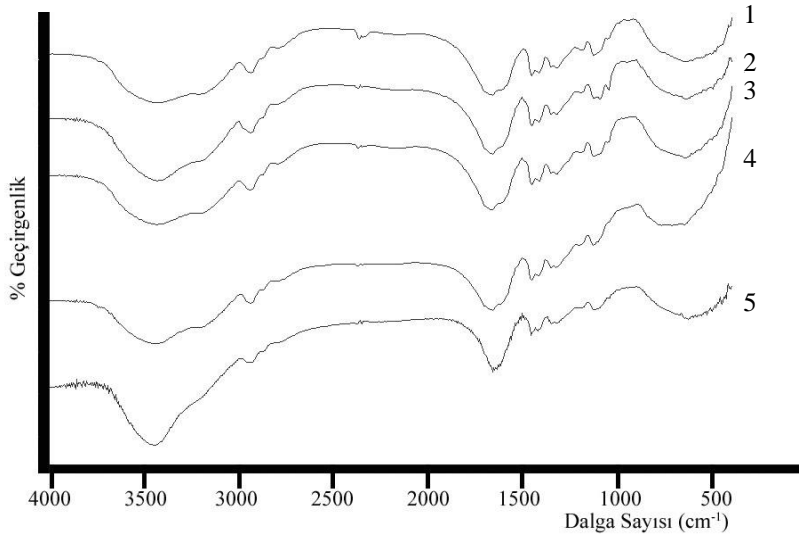
Şekil 4.7. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojenlerinin FT-IR spektrumu

1- 0 APTAC; 2- 20 APTAC; 3- 40 APTAC; 4- 60 APTAC; 5- 80 APTAC



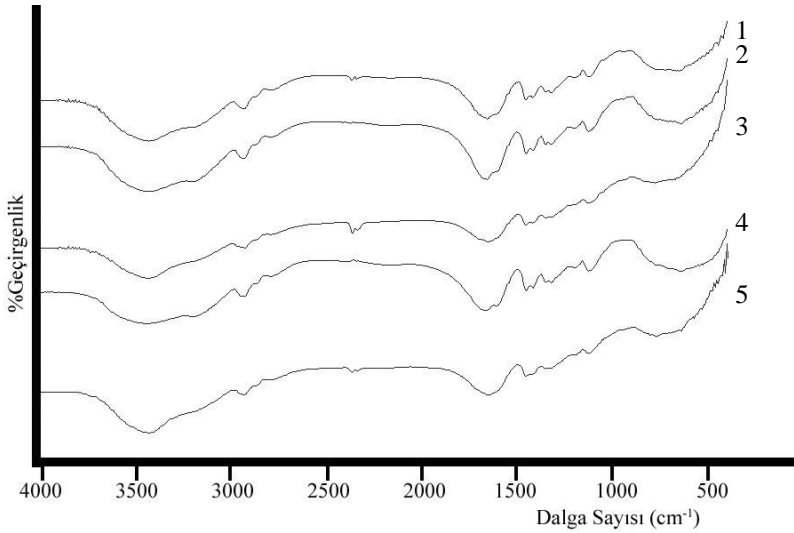
Şekil 4.8. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı IPN'lerinin FT-IR spektrumu

1- 0 APTAC/PEG; 2- 20 APTAC/PEG; 3- 40 APTAC/PEG; 4- 60 APTAC/PEG; 5- 80 APTAC/PEG



Şekil 4.9. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumları

1- 0 PEG; 2- 0,25 PEG; 3- 0,50 PEG; 4- 0,75 PEG; 5- 1,00 PEG



Şekil 4.10. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin FT-IR spektrumları

1- 0 PEG; 2- 0,25 PEG; 3- 0,50 PEG; 4- 0,75 PEG; 5- 1,00 PEG

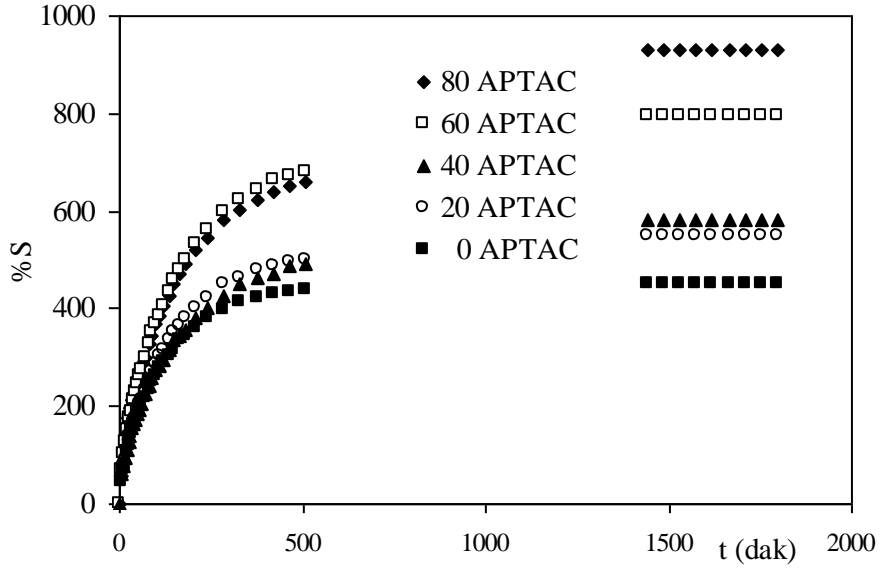
Şekil 4.5- 4.10'da sunulan spektrumlar incelendiğinde, 3000-3600 cm^{-1} arasında görülen geniş band, AAm'e ait N-H gerilmeleri ile PEG'in yapısında bulunan O-H gerilmelerinin üst üste çakışması olarak açıklanabilir. Ayrıca 1600-1700 cm^{-1} arasında gözlenen bandlar APTAC'da bulunan -C=O gruplarının varlığını göstermektedir. Yine 1600 - 1700 cm^{-1} arasındaki band incelendiğinde gözlenen omuz oluşumu amid varlığını göstermektedir. 2900 cm^{-1} dalga sayısında yer alan pik C-H gerilmelerine aittir ve tüm spektrumlarda gözlenmektedir. 1400-1500 cm^{-1} arası bandlar, CH_2 gerilme titreşimleridir. PEG'de bulunan eter grubuna ait C-O-C gerilmeleri 1100 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. (Mohan vd., 2005; Kaewpirom ve Boonsang, 2006; Karadağ vd., 2010; AL-Sabagh ve Abdeen, 2010; Zhang vd., 2010; Sun vd., 2011; Kabiri vd., 2011; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011; Wei vd., 2011).

4.3. Şişme Karakterizasyonu

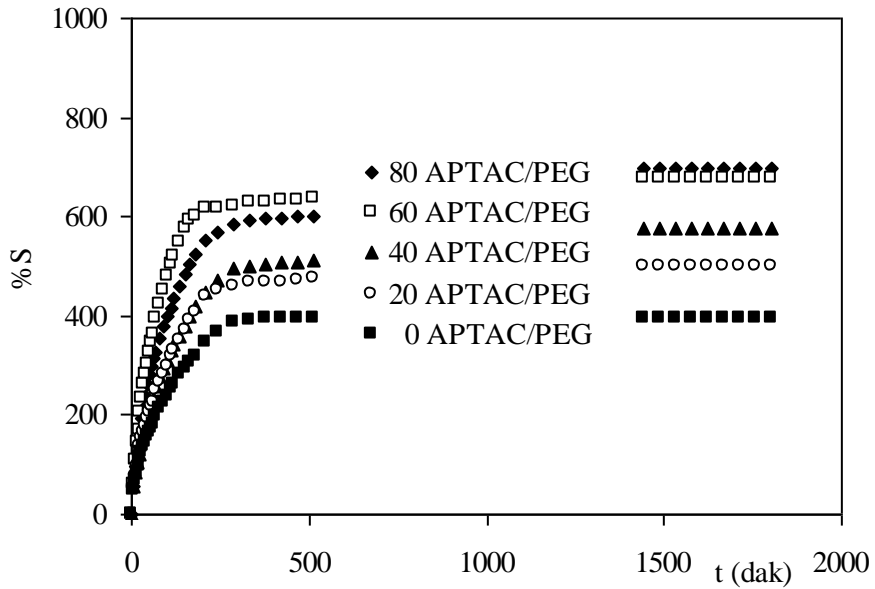
Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenmesi için PEGDA ve PEGDMA ile çapraz bağlanmış hidrojellere ve yarı-IPN'lere sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru haldeki kütlesi belirlenen çapraz bağlı polimer örneği 25°C'deki saf suyun içerisine bırakılmıştır. Suyu bırakılma anı $t=0$ alınarak belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan örneklerin yüzeyleri kurulandıktan sonra kütleleri belirlenmiştir.

4.3.1. Denge Şişme Değerleri

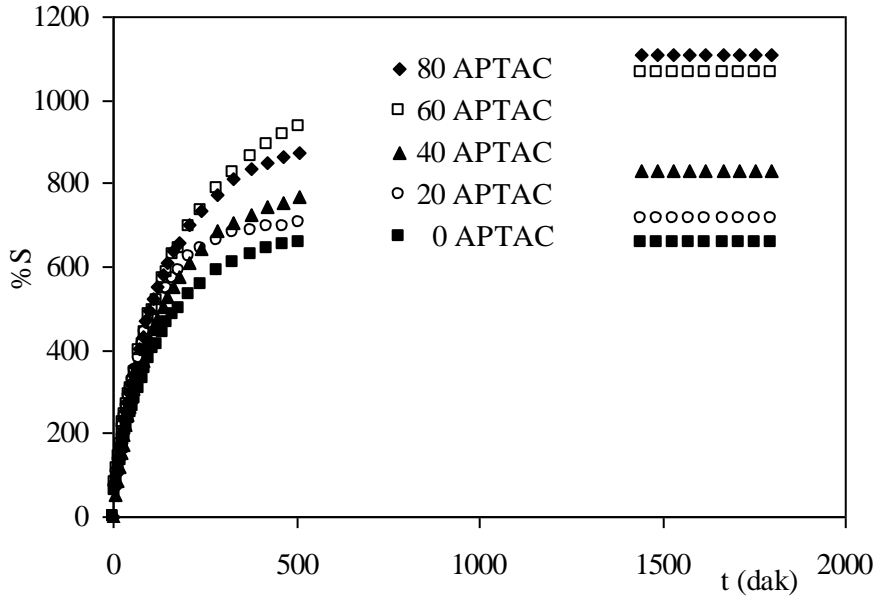
Dinamik şişme testleri sonunda çapraz bağlı polimerler dengeye gelerek sabit bir yüzde şişme (%S) değerine ulaşmışlardır. Bu değer denge yüzde şişme (%S_d) değeri olarak adlandırılır. Elde edilen veriler yardımıyla %S – t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Oluşturulan şişme izotermi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



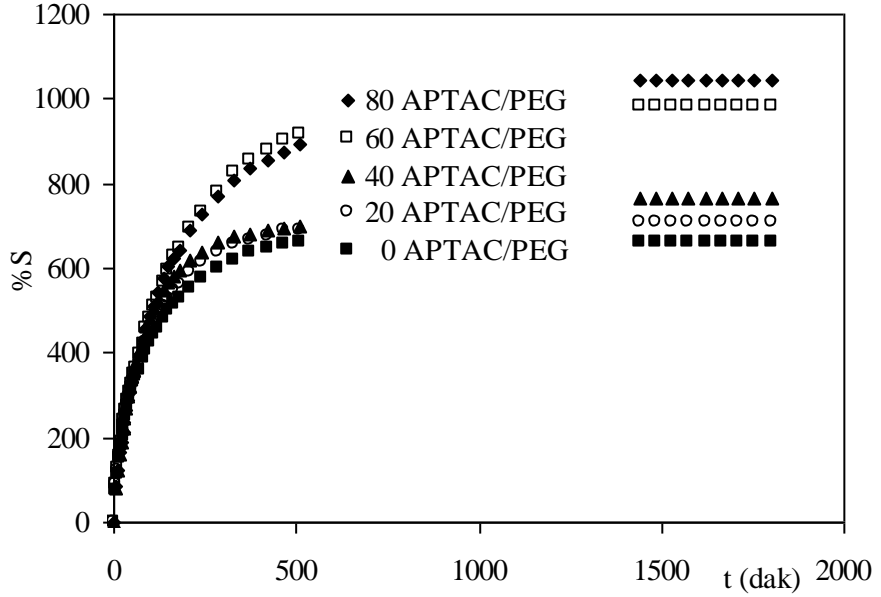
Şekil 4.11. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojjlerinin şişme izotermleri



Şekil 4.12. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermleri



Şekil 4.13. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojjellerinin şişme izotermleri



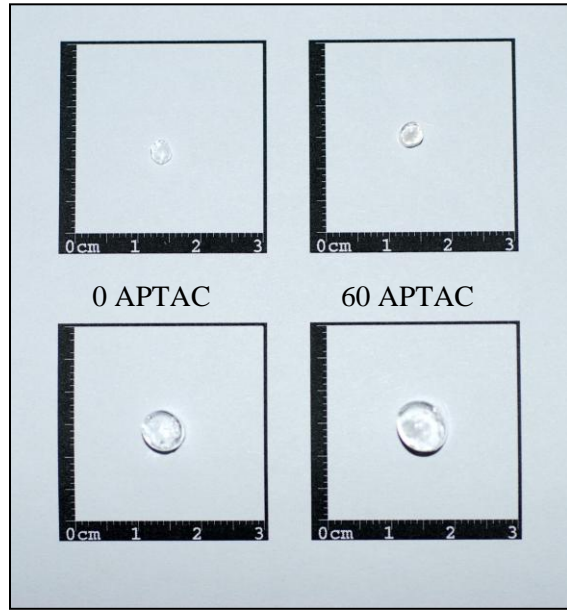
Şekil 4.14. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermleri

Çizelge 4.1. AAm/APTAC hidrojjelerinin ve AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin %S_d değerleri

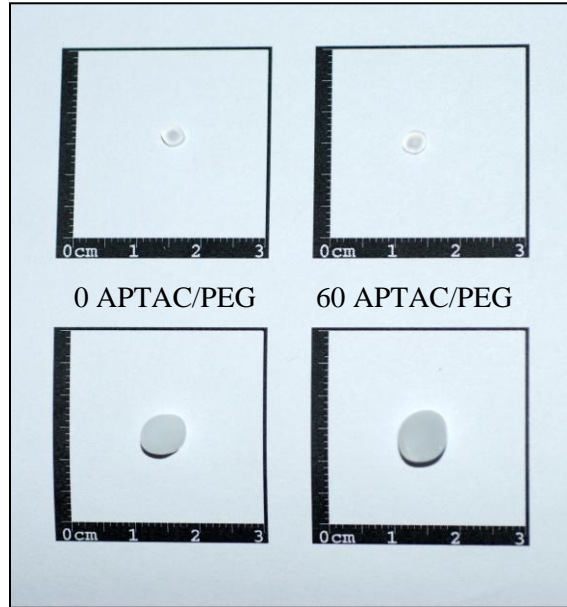
APTAC μ L	0	20	40	60	80
	Denge yüzde şişme, %S _d				
PEGDA	451	548	580	795	930
PEG/PEGDA	397	501	576	676	698
PEGDMA	659	716	829	1063	1107
PEG/PEGDMA	663	711	763	984	1044

Çizelge 4.1 incelendiğinde, kopolimerdeki APTAC miktarının artışıyla %S_d değerlerinde önemli artışlar olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi, APTAC molekülünde bulunan hidrofilik grupların artışıdır. Ayrıca AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'leri AAm/APTAC hidrojjelerine oranla daha düşük şişme değerlerine sahiptir. Bu durum, yarı-IPN'de bulunan PEG moleküllerinin suyun hidrofilik gruplarla etkileşimini engellemesi ve çapraz bağlı yapının gözeneklerinde bulunan PEG nedeniyle suyun difüzlenebileceği boşlukların azalması şeklinde açıklanabilir.

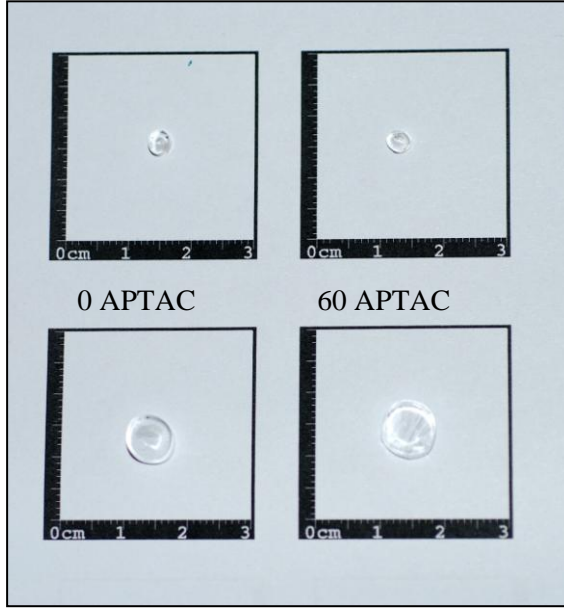
Şekil 4.15 – 4.17'de çapraz bağlı polimerlerin kuru ve şişmiş görünüşleri sunulmuştur.



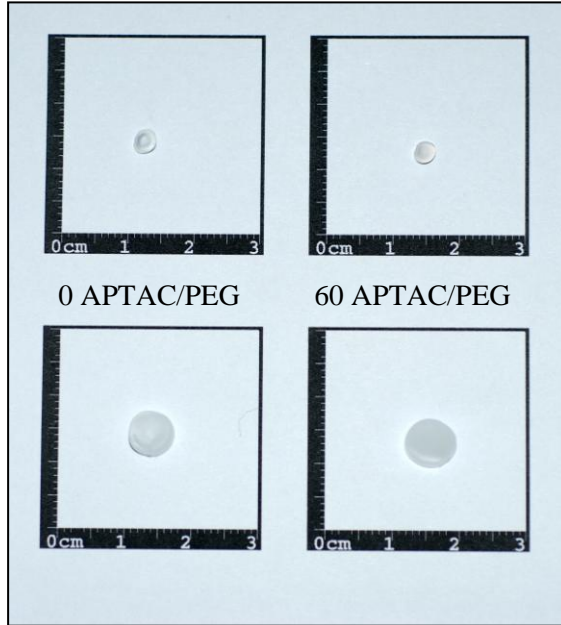
Şekil 4.15. PEGDA hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



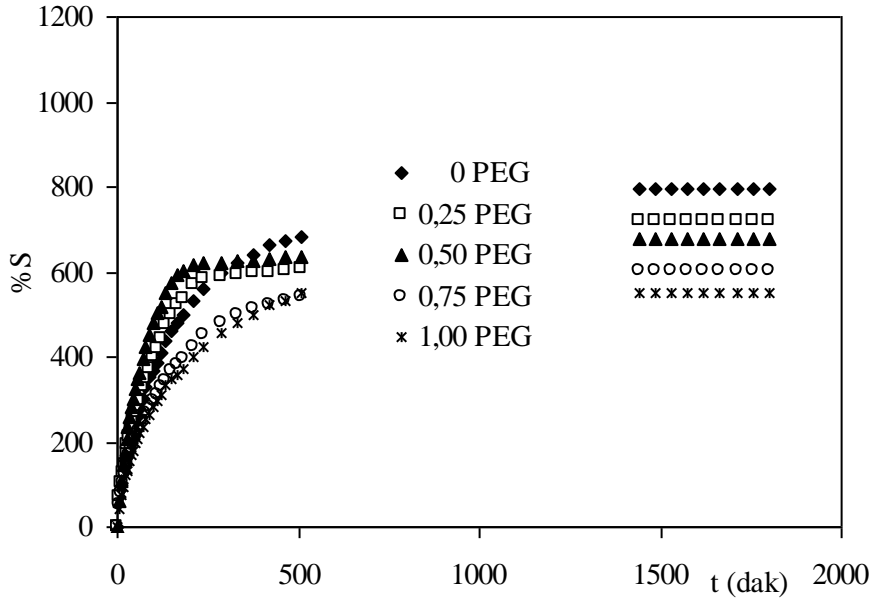
Şekil 4.16. PEGDA yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



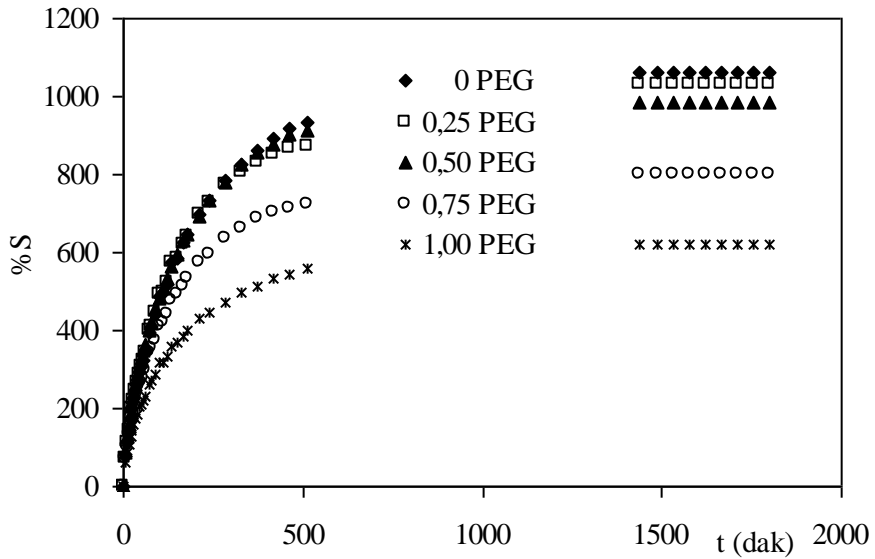
Şekil 4.17. PEGDMA hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünüşleri



Şekil 4.18. PEGDMA yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünüşleri



Şekil 4.19. PEGDA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi

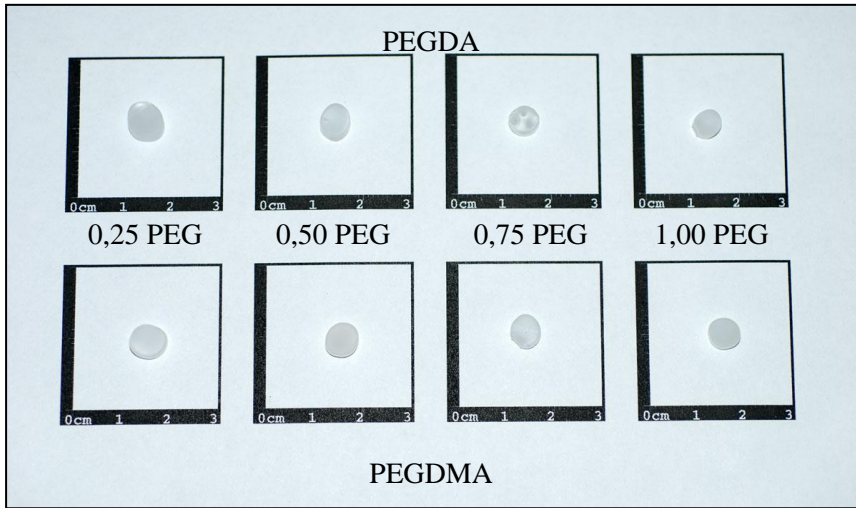


Şekil 4.20. PEGDMA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme izotermi

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

APTAC 60 µL	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
	Denge yüzde şişme, %S _d				
PEGDA	795	718	676	600	549
PEGDMA	1063	1028	984	800	619

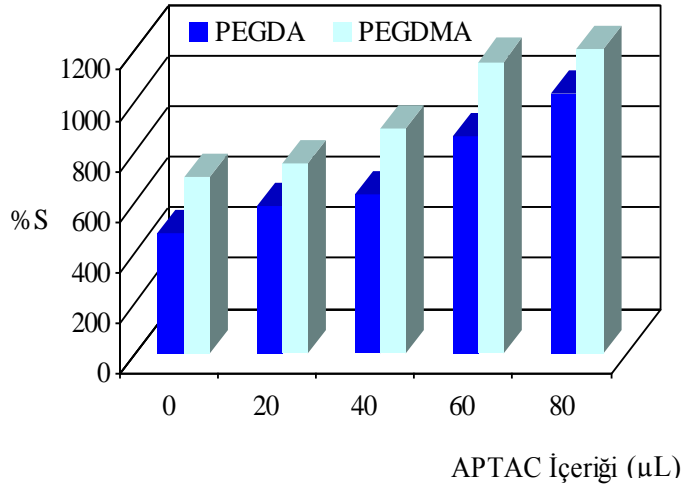
Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi, yarı-IPN'de bulunan PEG miktarının artması %S_d değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. Bu sonuçlar, yarı-IPN'de bulunan PEG moleküllerinin suyun hidrofilik gruplarla etkileşimini engellemesi ve çapraz bağlı yapının gözeneklerinde bulunan PEG nedeniyle suyun difüzelebileceği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



Şekil 4.21. AAm/APTAC/PEG/PEGDA ve AAm/APTAC/PEG/PEGDMA yarı-IPN'lerinin şişmiş görünüşleri

4.3.2. Şişmeye Çapraz Bağlayıcı Etkisi

APTAC miktarının artması ile kullanılan iki çapraz bağlayıcıyla hazırlanan kopolimerik örnekler denge şişme değerinde artış göstermiştir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de görüldüğü gibi, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan PEGDA ve PEGDMA'nın kimyasal yapıları birbirine oldukça benzemektedir. PEGDA ve PEGDMA iki fonksiyonlu çapraz bağlayıcılardır ve bağlanma sırasında çift bağların açılmasıyla dört noktadan bağlanma gerçekleştirmeleri beklenebilir. Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen %S_d değerleri incelendiğinde, PEGDMA ile çapraz bağlı kopolimerlerin daha yüksek şişme değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında, PEGDA ile hazırlanan kopolimerlerde, çapraz bağ yoğunluğunun daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu durum, daha küçük gözeneklerin oluşmasına neden olur. Bu nedenle PEGDA ile çapraz bağlı kopolimerler daha düşük şişme değerlerine ulaşmaktadır.



Şekil 4.22. APTAC içeriği ile değişen %S değerlerinin iki çapraz bağlayıcı için karşılaştırılması

4.3.3. Dengede su içeriği

Çapraz bağlı polimerler çözücü ortamına bırakıldıktan belirli bir süre sonra, çözücünün yapıya girme ve yapıdan salınma hızları eşit hale gelir ve dengeye ulaşılır. Bu noktada hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Denge sıvı içeriği (denge su içeriği, DSİ) bu durumdaki hidrojeller için hesaplanan ve biyoyumluluk için oldukça önemli olan bir parametredir. Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanan DSİ değerleri Çizelge 4.3 ve 4.4'de verilmiştir. Hidrojeller ve yarı-IPN'ler için DSİ değerlerinin 0,60'dan büyük olması, bu yapıların, potansiyel biyoyumluluğunun bir göstergesidir.

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

Sabit yardımcı monomer içeriğinde PEG değişimi için elde edilen DSİ değerleri de yine %S_d değerleri ile uyumlu bir şekilde, PEG miktarının artması ile düşüş göstermektedir.

Çizelge 4.3. Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin DSİ değerleri

APTAC μ L	0	20	40	60	80
PEGDA	0,8186	0,8456	0,8529	0,8882	0,9029
PEG/PEGDA	0,7844	0,8337	0,8522	0,8712	0,8747
PEGDMA	0,8683	0,8775	0,8924	0,9140	0,9172
PEG/PEGDMA	0,8689	0,8766	0,8842	0,9078	0,9126

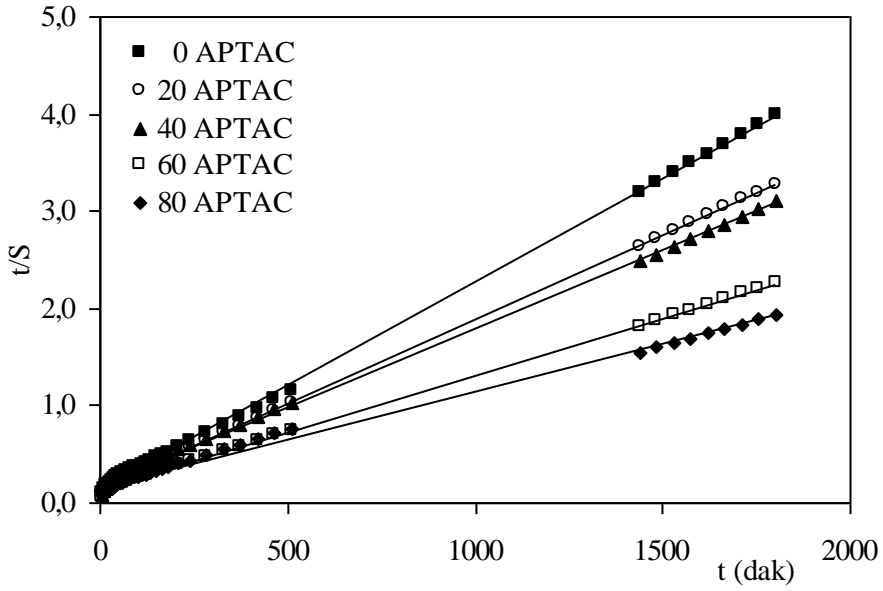
Çizelge 4.4. Farklı PEG içeriğine sahip yarı-IPN'lerin DSİ değerleri

APTAC 60 μ L	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
PEGDA	0,8882	0,8778	0,8712	0,8572	0,8459
PEGDMA	0,9140	0,9113	0,9078	0,9078	0,8888

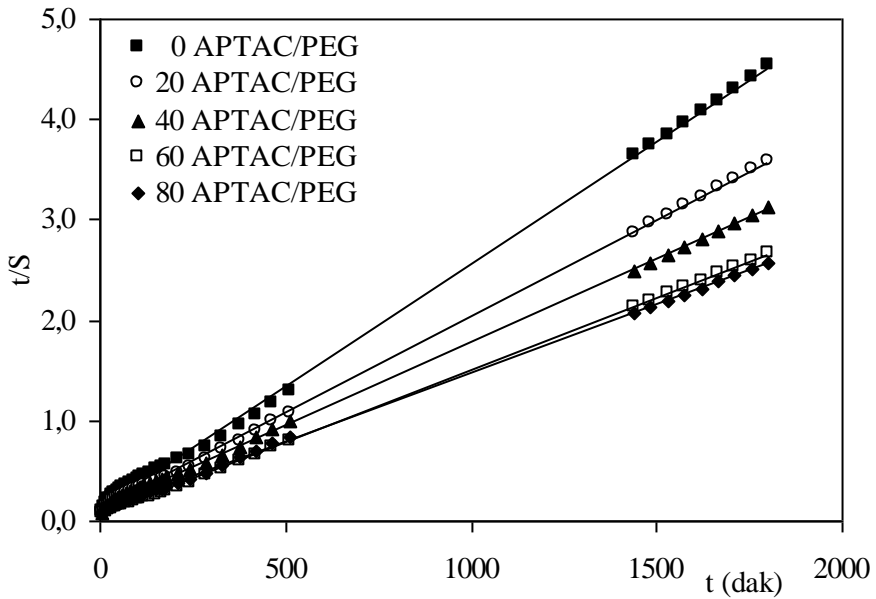
4.3.4. Şişme Kinetiği

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

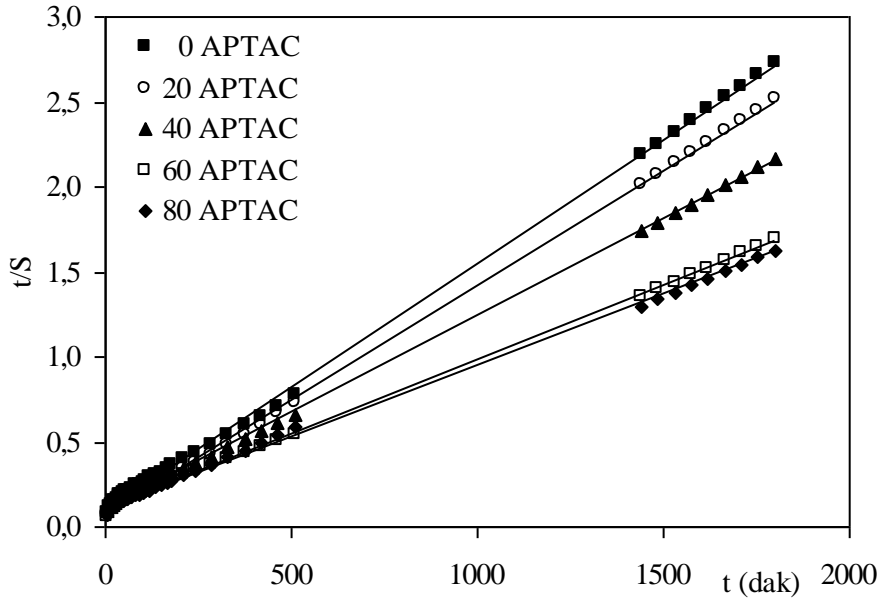
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti k_s , başlangıç şişme hızı r_0 ve teorik denge şişme değeri S_{mak} Eşitlik 4 yardımıyla hesaplanmış ve çizelgelerde sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için aşağıda sunulan $t/S - t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır.



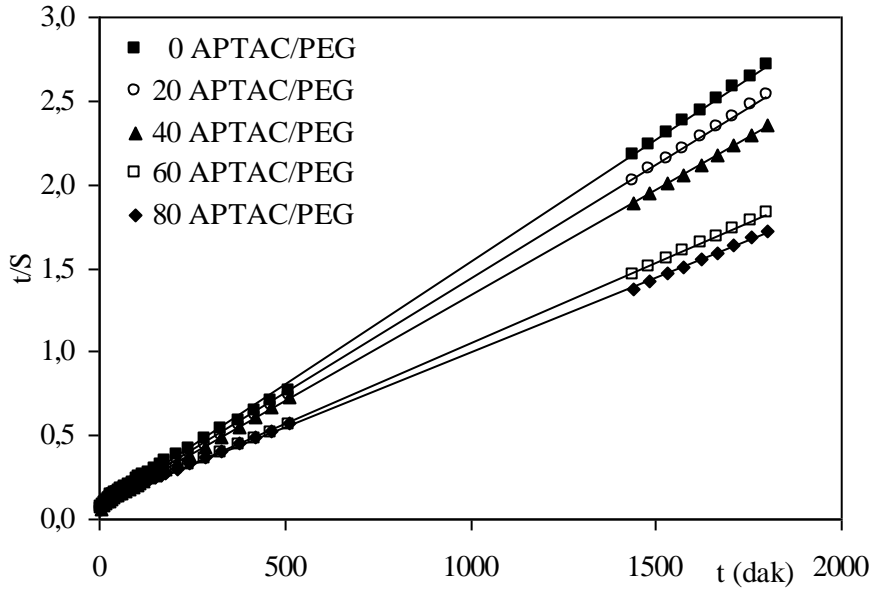
Şekil 4.23. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.24. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri



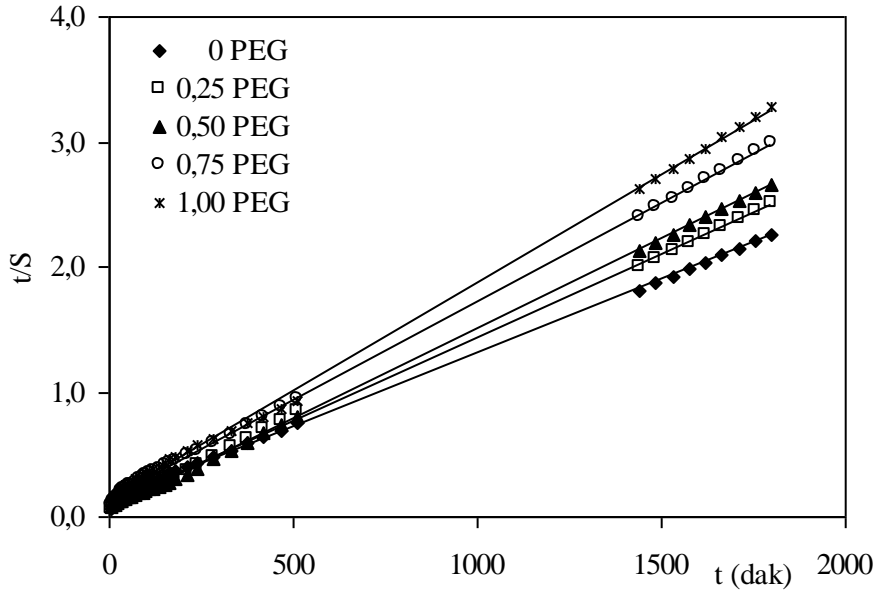
Şekil 4.25. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



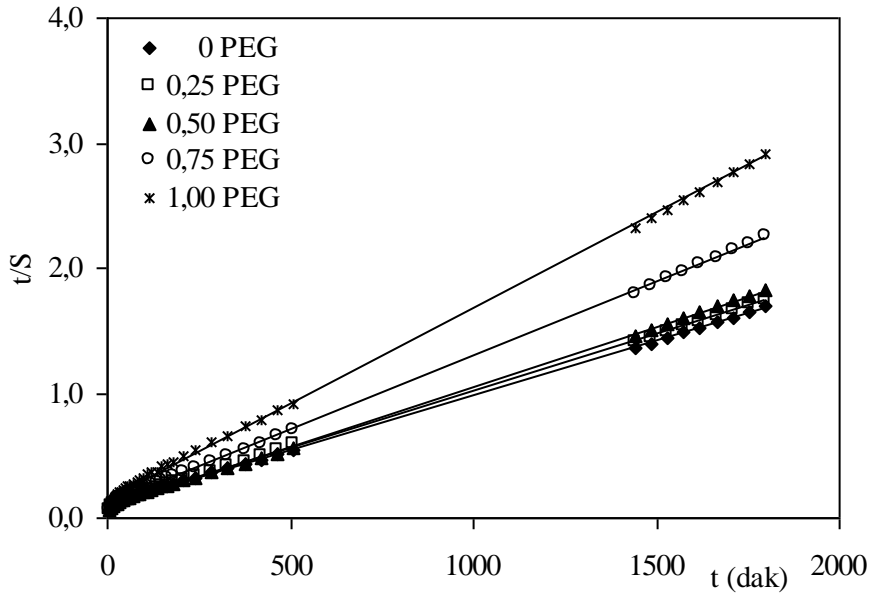
Şekil 4.26. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 4.5. Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

APTAC μL	0	20	40	60	80
Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dt)_0, g_{su}/g_{jel}$ dak					
PEGDA	6,88	6,36	5,37	7,27	6,06
PEG/PEGDA	7,30	8,28	7,24	14,74	9,18
PEGDMA	9,71	13,09	9,10	9,03	8,66
PEG/PEGDMA	13,13	13,00	12,77	10,42	9,42
Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^5, g_{jel}/g_{su}$ dak					
PEGDA	3,10	1,89	1,40	1,00	0,59
PEG/PEGDA	4,30	3,04	1,97	3,04	1,72
PEGDMA	2,04	2,37	1,17	0,69	0,60
PEG/PEGDMA	2,79	2,39	2,03	0,95	0,75
Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{mak}, g_{su}/g_{jel}$					
PEGDA	471	580	620	851	1018
PEG/PEGDA	412	522	606	697	732
PEGDMA	691	743	880	1146	1198
PEG/PEGDMA	686	737	793	1047	1119



Şekil 4.27. PEGDA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.28. PEGDMA ile çapraz bağlı, farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 4.6. AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

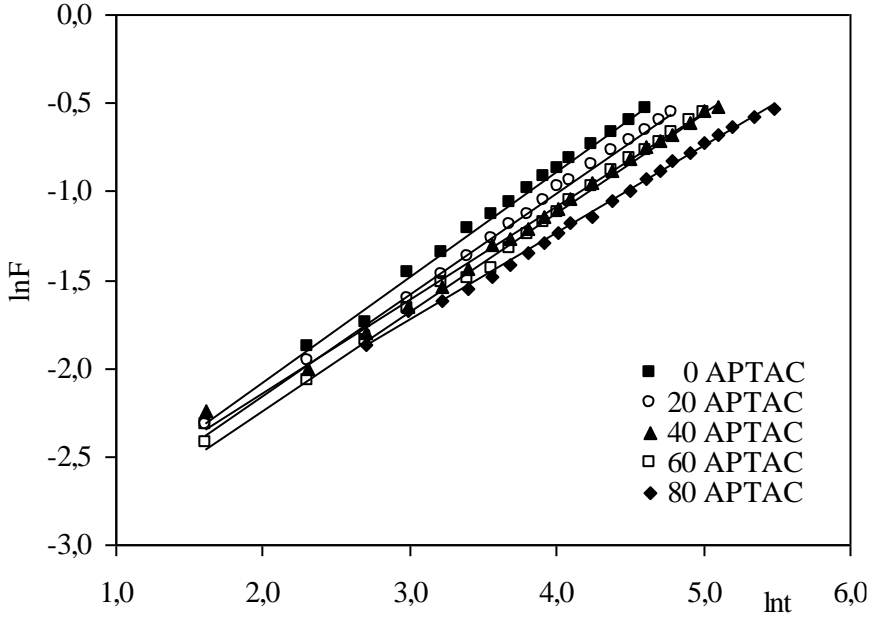
APTAC 60 µL	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
	Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dt)_{0, g_{su}/g_{jel}}$ dak				
PEGDA	7,27	8,85	14,74	6,51	6,64
PEGDMA	9,03	9,04	10,42	8,59	6,48
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^5, g_{jel}/g_{su}$ dak				
PEGDA	1,00	1,55	3,04	1,61	1,97
PEGDMA	6,87	0,74	9,51	1,19	1,50
	Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{mak}, g_{su}/g_{jel}$				
PEGDA	851	755	697	637	580
PEGDMA	1146	1104	1047	849	657

AAm/APTAC hidrojelleri ve AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'leri için sunulan Çizelge 4.5 ve 4.6 incelendiğinde en belirgin özellik, S_{mak} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. AAm/APTAC hidrojelleri için dinamik şişme testlerinden elde edilen değerler %451-1107, kinetik analizden elde edilen değerler ise %471-1198 arasında değişmektedir. AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'leri dinamik şişme testleri sonunda %397-1044 şişme gösterirlerken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, %412-1119 olarak hesaplanmışlardır. PEG değişimi için elde edilen değerler %1063-549 ve %1146-580 şeklinde uyum göstermektedir. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

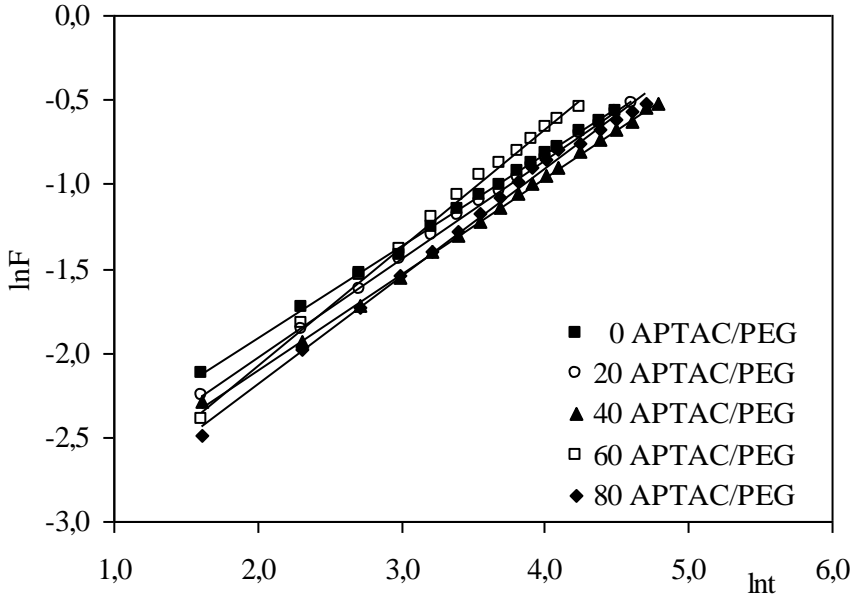
4.3.5. Suyun Difüzyonu

Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1996, 1997; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010; 2011). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 5’de sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Bu amaçla PEGDA ve PEGDMA ile çapraz bağlanmış kopolimerlere su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 5’de verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilmiştir. Grafiklerde elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli n kesim noktalarından ise difüzyon sabiti k değerleri hesaplanarak çizelgelerde sunulmuştur.

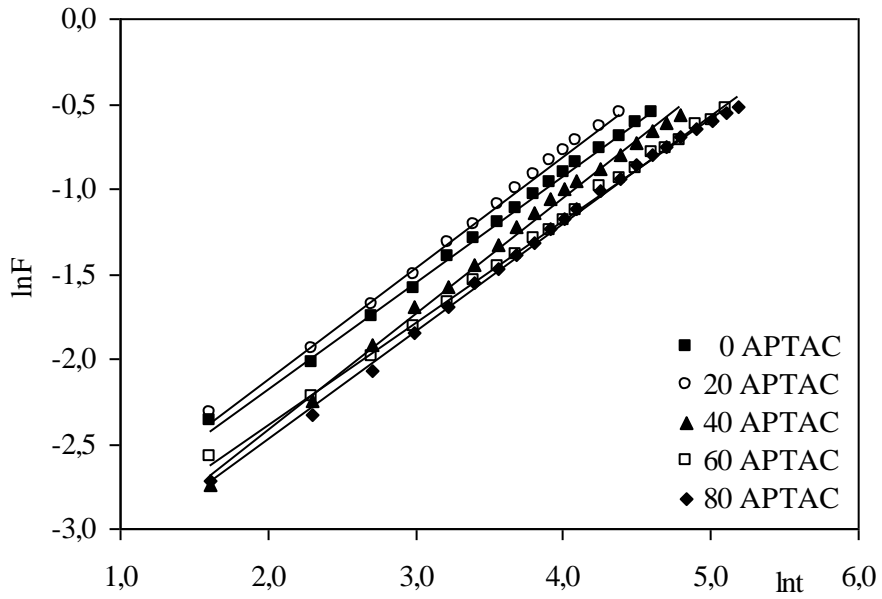
Hidrojellerin şişme karakterizasyonu yapılırken hesaplanması gereken önemli parametrelerden birisi difüzyon katsayısı, D ’dir. Difüzyon katsayısı hesaplanırken Eşitlik 5 ve Eşitlik 6 birlikte kullanılır. $\ln F - \ln t$ grafiklerinin eğim ve kesim noktalarından hesaplanan difüzyon üsteli ve difüzyon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



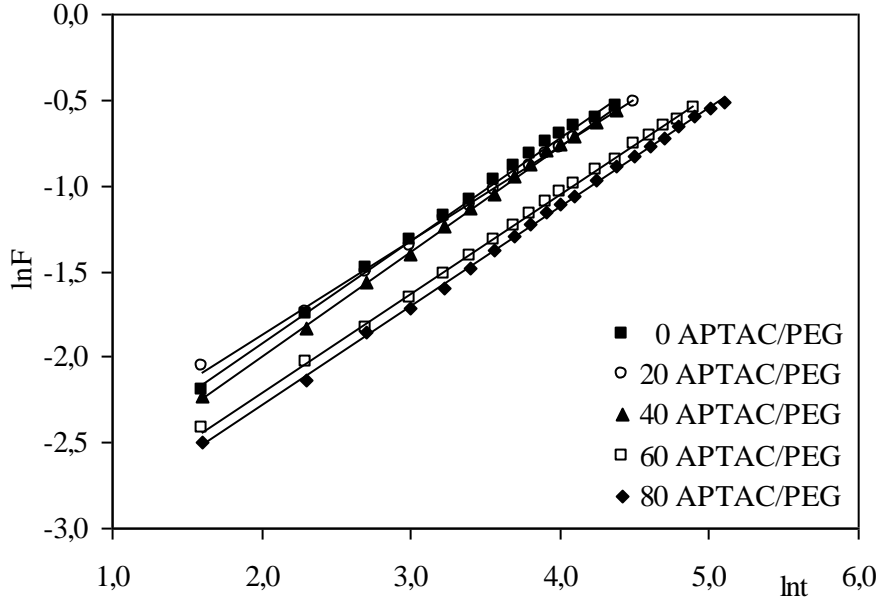
Şekil 4.29. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojelinde $\ln F$ - $\ln I$ değişimi



Şekil 4.30. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinde $\ln F$ - $\ln I$ değişimi



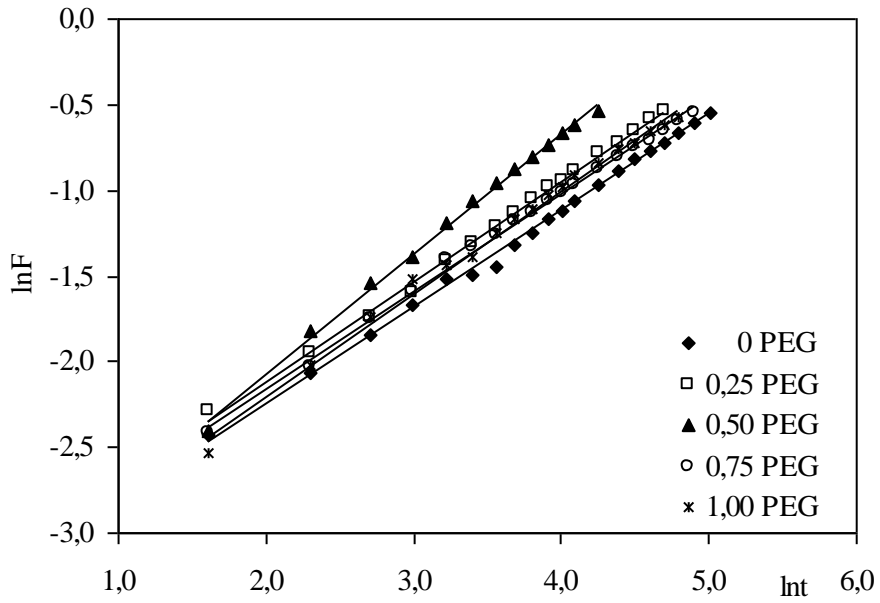
Şekil 4.31. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojenlerinde $\ln F$ - $\ln I$ değişimi



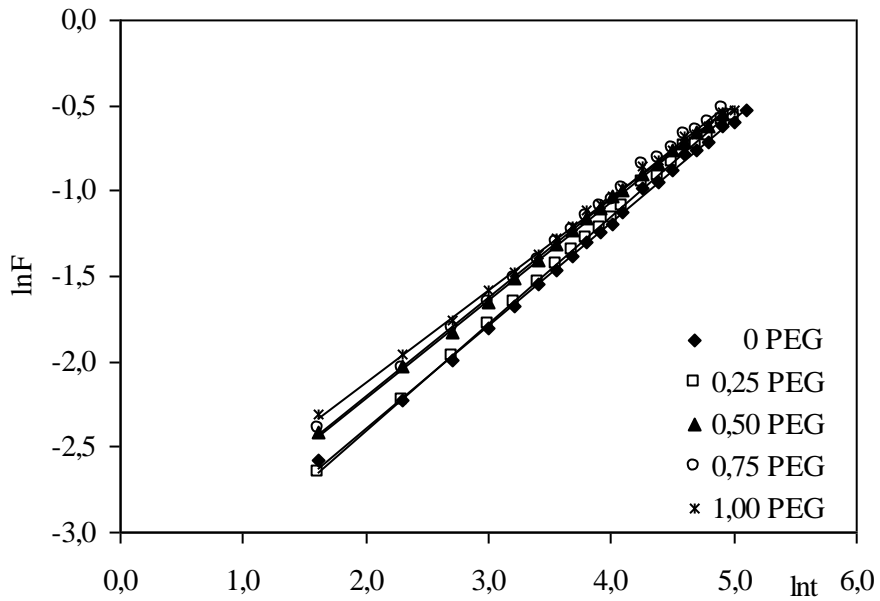
Şekil 4.32. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinde $\ln F$ - $\ln I$ değişimi

Çizelge 4.7. Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin difüzyon üsteli değerleri

APTAC μL	0	20	40	60	80
	Difüzyon üsteli, n				
PEGDA	0,5995	0,5726	0,5222	0,5607	0,4925
PEG/PEGDA	0,5423	0,5837	0,5699	0,7000	0,6393
PEGDMA	0,6254	0,6583	0,6848	0,6034	0,6334
PEG/PEGDMA	0,6044	0,5492	0,6168	0,5746	0,5792
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^2$				
PEGDA	3,76	3,71	4,16	3,47	4,05
PEG/PEGDA	4,97	4,12	3,93	3,12	3,15
PEGDMA	3,25	3,23	2,27	2,74	2,38
PEG/PEGDMA	4,35	5,10	3,94	3,48	3,21
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^6$				
PEGDA	120	103	62	105	64
PEG/PEGDA	137	162	142	710	527
PEGDMA	212	374	315	185	230
PEG/PEGDMA	214	158	271	140	191



Şekil 4.33. PEGDA ile çapraz bağlı farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin lnF-lnI değişimi



Şekil 4.34. PEGDMA ile çapraz bağlı farklı PEG içeriğine sahip AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin lnF-lnI değişimi

Çizelge 4.8. AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayıları

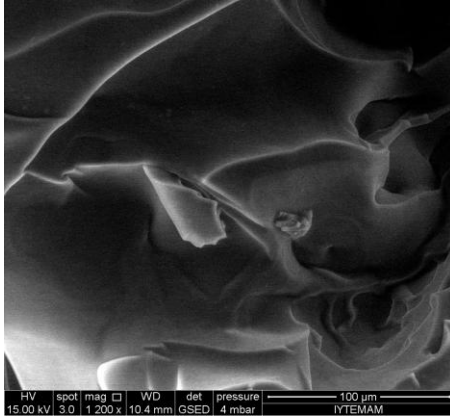
APTAC 60 μ L	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
	Difüzyon üsteli, n				
PEGDA	0,5607	0,5862	0,7000	0,5647	0,6011
PEGDMA	0,6034	0,6266	0,5746	0,5805	0,5405
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^2$				
PEGDA	3,47	3,71	3,12	3,74	3,33
PEGDMA	2,74	2,57	3,48	3,46	4,09
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^6$				
PEGDA	105	239	710	105	135
PEGDMA	185	202	140	139	73

Difüzyon üsteli n, difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Hazırlanan çapraz bağlı tüm polimerler için n değerleri 0,5222 ile 0,7000 arasında değişim göstermektedir. Bu değerler $0,5 < n < 1$ aralığındadır. Bu durumda, tüm hidrojellere ve yarı-IPN'lere su difüzyonunun türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

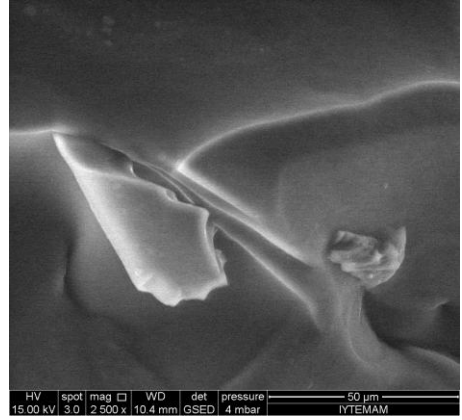
Difüzyon parametrelerinin sunulduğu çizelgeler incelendiğinde, difüzyon katsayıları ile yardımcı monomer içeriği, PEG içeriği ve çapraz bağlayıcı değişimi arasında düzenli bir uyum olduğu söylenemez. Ancak genel bir görüş olarak yardımcı monomer içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında da bir artış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

4.4. SEM Çalışmaları

Hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM mikrografları alınmıştır. SEM mikrograflarının elde edilmesinde sulu haldeki polimerik örnekler kullanılmıştır. Farklı büyütme ölçekleri kullanılarak alınan görüntüler Şekil 4.35-Şekil 4.38’de sunulmuştur. SEM mikrografları, çapraz bağlanmalar sonucunda oluşan gözenekler hakkında görsel fikir vermektedir.

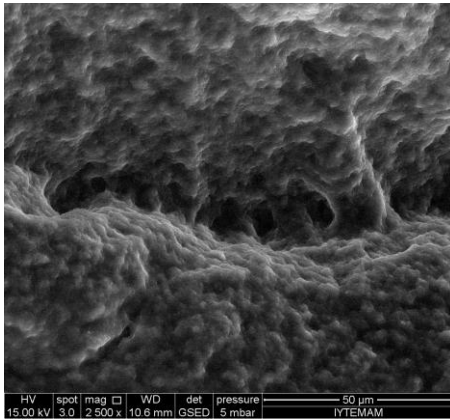


AAm/APTAC/PEGDA

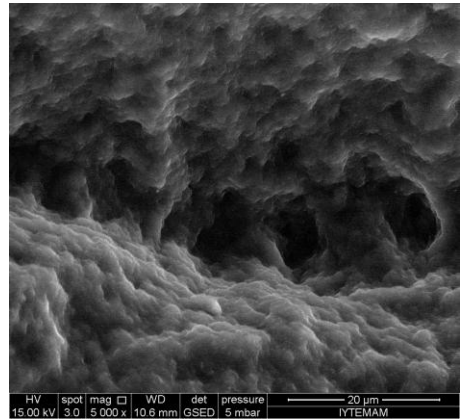


AAm/APTAC/PEGDA

Şekil 4.35. PEGDA ile çapraz bağlı hidrojenlerin SEM mikrografları

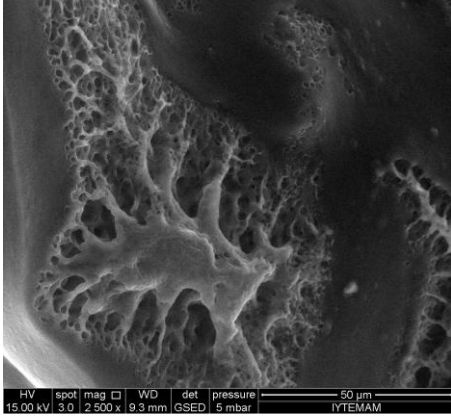


AAm/APTAC/PEG/PEGDA

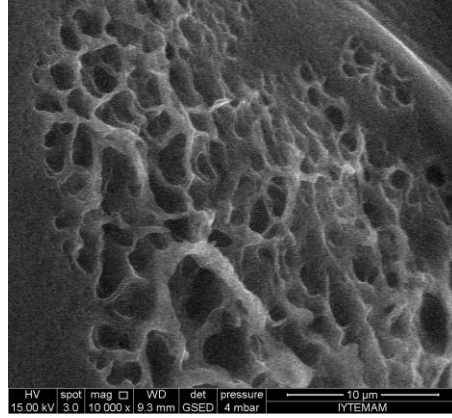


AAm/APTAC/PEG/PEGDA

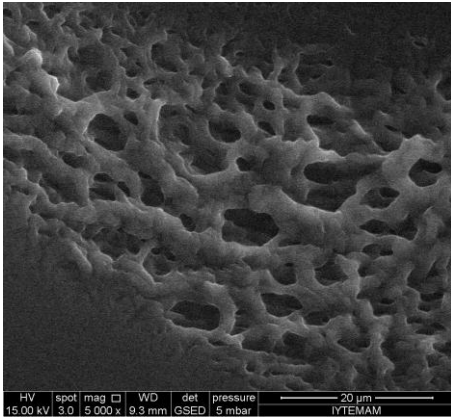
Şekil 4.36. PEGDA ile çapraz bağlı yarı-IPN’lerin SEM mikrografları



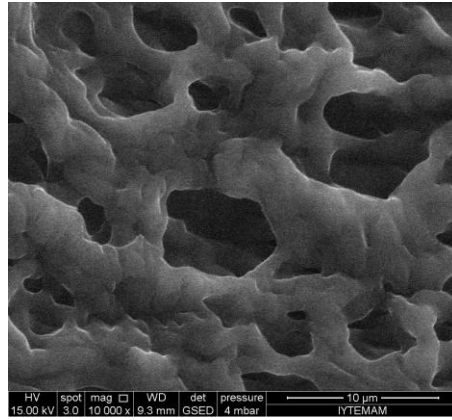
AAm/APTAC/PEGDMA



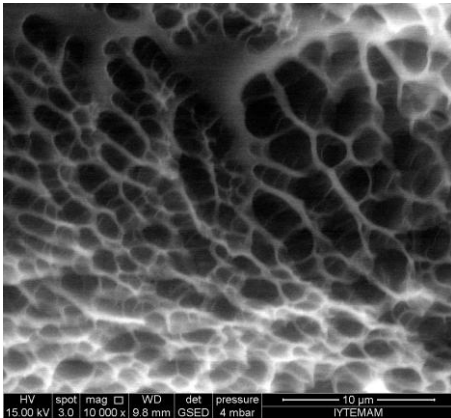
AAm/APTAC/PEGDMA



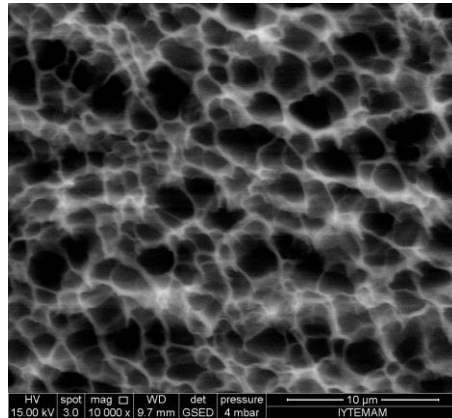
AAm/APTAC/PEGDMA



AAm/APTAC/PEGDMA

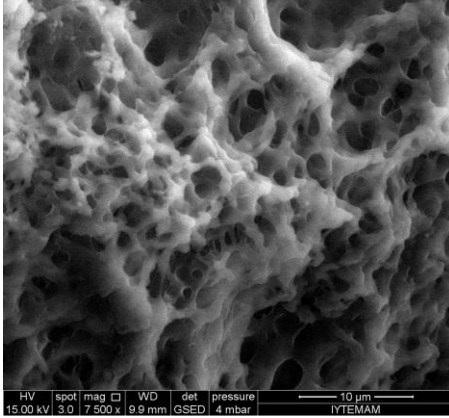


AAm/APTAC/PEGDMA

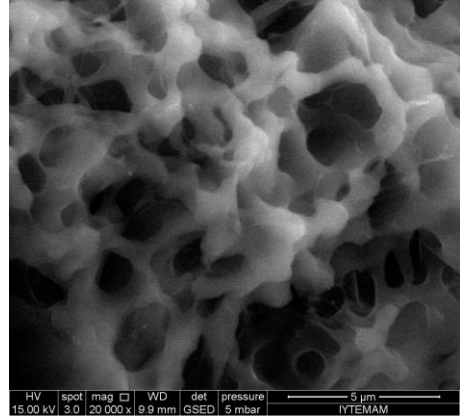


AAm/APTAC/PEGDMA

Şekil 4.37. PEGDMA ile çapraz bağlı içeren hidrojenlerin SEM mikrografları



AAm/APTAC/PEG/PEGDMA



AAm/APTAC/PEG/PEGDMA

Şekil 4.38. PEGDMA ile çapraz bağlı yarı-IPN'lerin SEM mikrografları

4.5. Yüze Soğurum

APTAC yardımcı monomeri kullanılarak üretilen katyonik özellikteki hidrojelilerin ve yarı-IPN'lerin yüze soğurum özelliklerinin araştırılabilmesi için, sulu ortamlarda anyonik özellik gösteren bir boyarmaddenin model molekül olarak kullanılması amaçlanmıştır. Kimyasal yapısı Çizelge 3.2'de sunulan kalkon karboksilik asit, CCA anyonik özellikte bir boyarmaddedir ve katyonik özellikteki çapraz bağlı polimerler ile kuvvetli etkileşim göstermesi beklenmiştir.

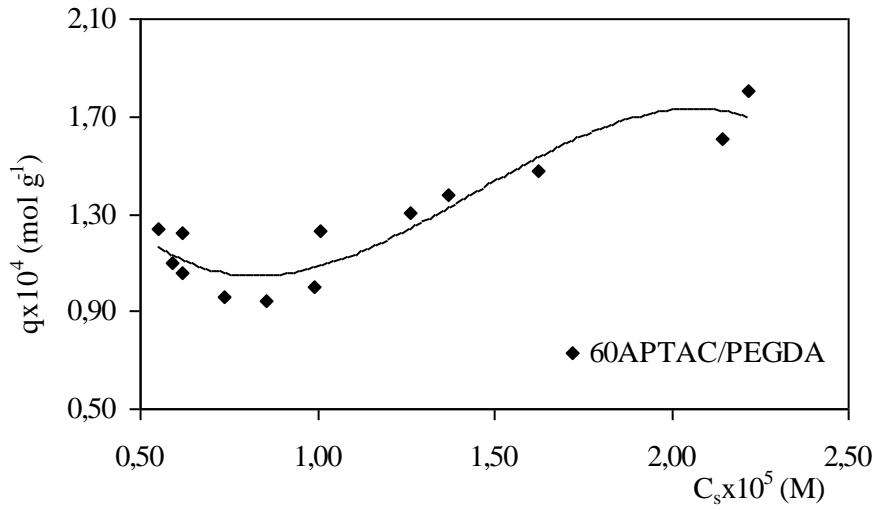
Yüze soğurum çalışmalarında temel olarak araştırılması gereken önemli etkenler vardır. Bunlardan ilki, soğuruma çözelti derişiminin etkisidir. Diğer etken ise sabit çözelti derişiminde, polimerik örneklerde bulunan bileşenlerin değişik içeriklerinin soğuruma etkisidir.

Boyarmadde soğurumuna derişimin etkisini araştırabilmek amacıyla, 60 µL APTAC içeriğine sahip hidrojelilerin ve yarı-IPN'lerin, $3,6 \times 10^{-4}$ – $7,4 \times 10^{-4}$ M arasında değişen 20 farklı derişimde CCA çözeltileri ile dengeye gelene dek etkileşmeleri sağlanmıştır. 25°C'da gerçekleştirilen soğurum çalışmaları sonucu elde edilen veriler yardımıyla, denge adsorpsiyon izotermi oluşturularak adsorpsiyon kapasitesi olarak adlandırılan, 1,0 g çapraz bağlı polimer tarafından soğurulan boyarmaddenin mol miktarı, q hesaplanmıştır. CCA için Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan q değerleri ve çözeltilerin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen denge adsorpsiyon izotermi, Şekil 4.39-4.42'de sunulmuştur.

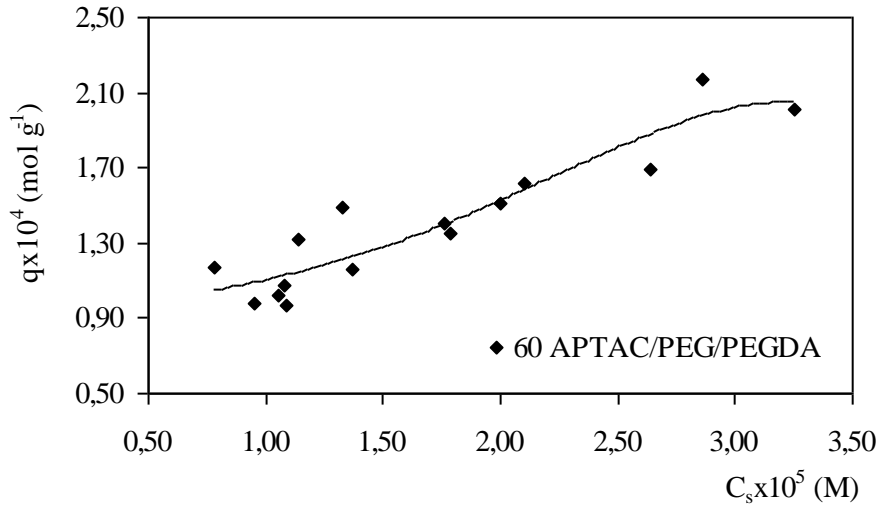
Grafikler incelendiğinde, adsorpsiyon izotermi çözeltilerin derişimlerine paralel olarak aynı karakterde artışlar gösterdiği söylenebilir. Üretilen yarı-IPN'lerin ve hidrojelilerin az veya çok yoğun ortamlarda soğurum yapabilme yetenekleri olduğu ileri sürülebilir.

Görsel olarak fikir vermesi amacıyla, 4 farklı derişimde çözelti ile dengeye gelen yarı-IPN'lerin ve hidrojelilerin görünümü Şekil 4.43-4.46'te sunulmuştur.

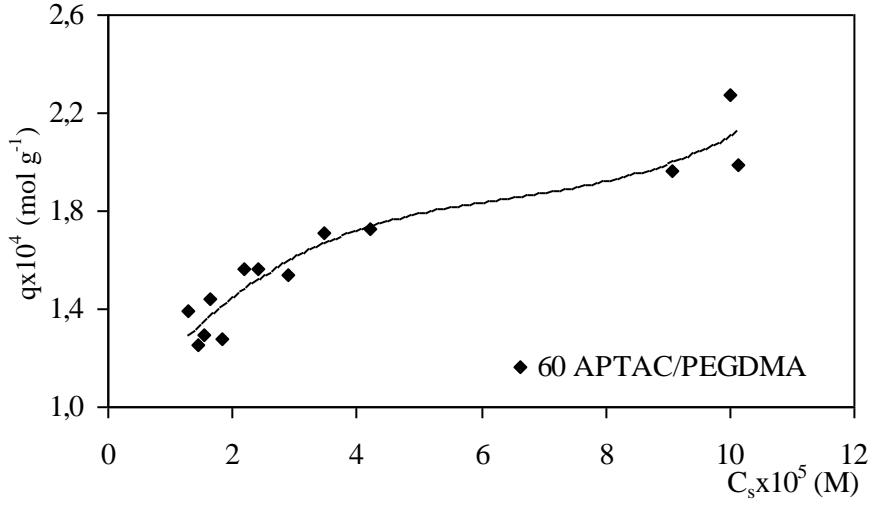
Ayrıca Şekil 4.47-48'de polimerik örneklerin kuru, suda şişmiş ve sulu CCA çözeltilerindeki görünümü sunulmuştur.



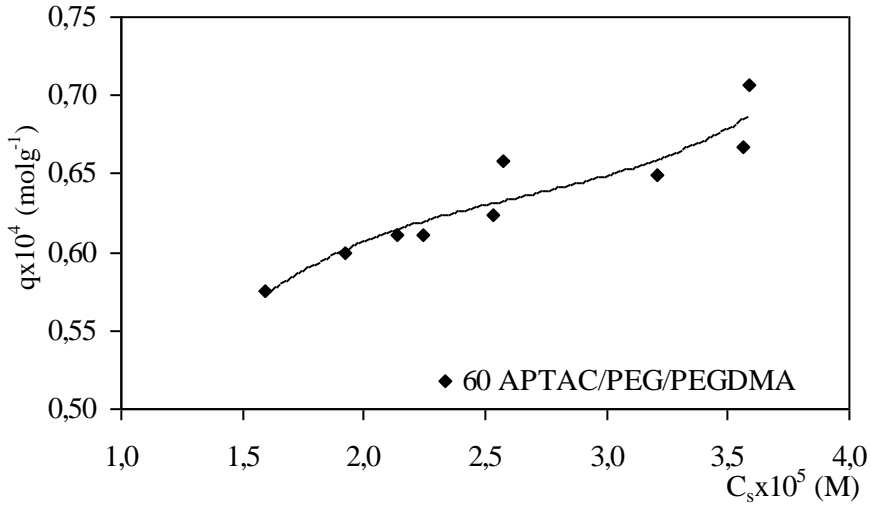
Şekil 4.39. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerine CCA soğurumu



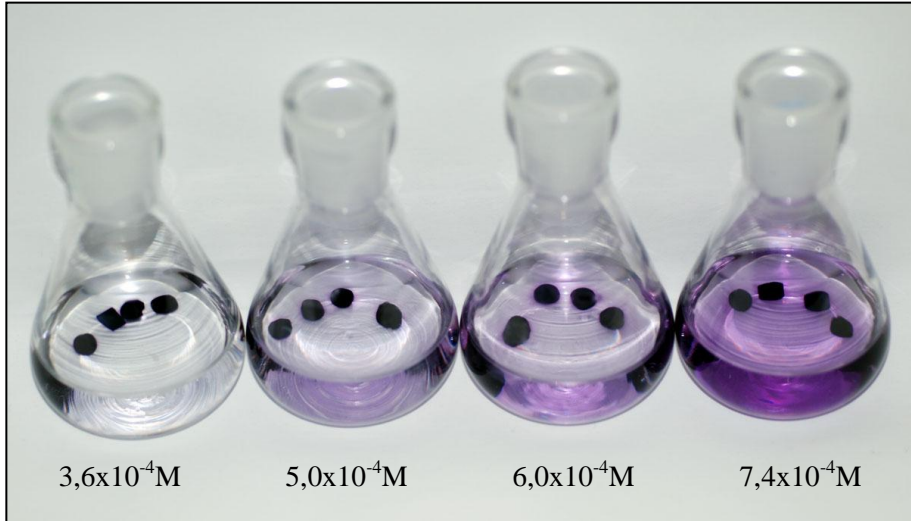
Şekil 4.40. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerine CCA soğurumu



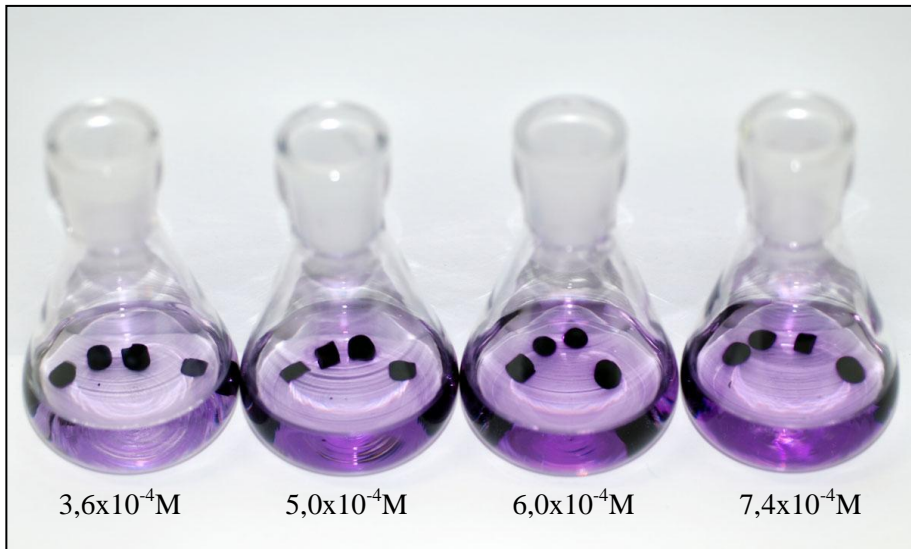
Şekil 4.41. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerine CCA soğurumu



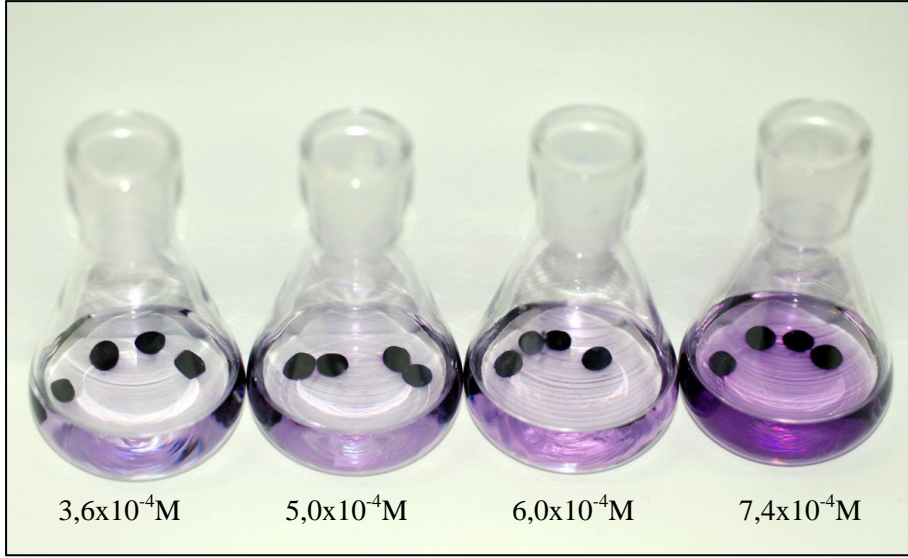
Şekil 4.42. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerine CCA soğurumu



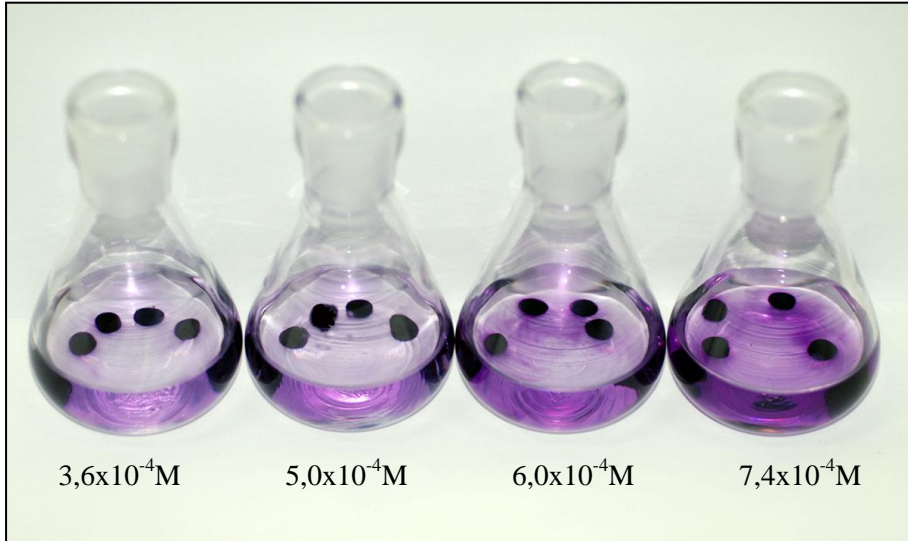
Şekil 4.43. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojjellerinin farklı derişimlerde sulu CCA çözeltisindeki görünümleri



Şekil 4.44. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin farklı derişimlerde sulu CCA çözeltisindeki görünümleri



Şekil 4.45. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin farklı derişimlerde sulu CCA çözeltisindeki görünümüleri



Şekil 4.46. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin farklı derişimlerde sulu CCA çözeltisindeki görünümüleri

Yüzeyle soğuruma yardımcı monomer etkisinin araştırılması amacıyla $5,0 \times 10^{-4}$ M sabit çözelti derişimi seçilmiştir. 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmanın ikinci kısmında, 20, 40, 60, 80 μL APTAC monomeri içeren yarı-IPN'ler ve hidrojeller sabit derişimdeki çözeltiler ile dengeye gelene dek etkileştirilmiştir. Ayrıca, yarı-IPN'de bulunan PEG miktarının soğumu etkisini araştırabilmek için, 0,25 – 0,50 – 0,75 – 1,00 g PEG içeren yarı-IPN'ler sabit derişimde çözeltiler ile etkileştirilmiştir. Eşitlik 7, 8 ve 9 yardımıyla hesaplanan q, %Ads ve K_d değerleri Çizelge 4.9 'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin q, %Ads ve K_d değerleri

APTAC μL	20	40	60	80
	Yüzde adsorpsiyon, %Ads			
PEGDA	96,09	97,50	97,77	98,93
PEG/PEGDA	85,92	98,46	98,75	99,20
PEGDMA	90,72	92,29	93,91	98,22
PEG/PEGDMA	85,05	93,51	98,22	99,47
	Adsorpsiyon kapasitesi, q x 10^4			
PEGDA	1,28	1,27	1,31	1,32
PEG/PEGDA	1,20	1,29	1,31	1,32
PEGDMA	1,50	1,52	1,62	1,71
PEG/PEGDMA	1,96	2,06	2,40	2,13
	Dağılma katsayısı, K_d			
PEGDA	24,59	39,03	43,93	92,29
PEG/PEGDA	6,10	64,08	79,12	124,07
PEGDMA	9,78	11,98	15,43	55,28
PEG/PEGDMA	5,69	14,41	55,28	188,70

Çizelge 4.10. AAm/APTAC/PEG içeren yarı-IPN'lerin %Ads, q ve K_d değerleri

APTAC 60 μ L	0 PEG	0,25 PEG	0,50 PEG	0,75 PEG	1,00 PEG
	Yüzde adsorpsiyon, %Ads				
PEGDA	97,77	99,06	98,75	97,60	95,68
PEGDMA	93,91	98,98	98,22	92,20	88,83
	Adsorpsiyon kapasitesi, q x 10 ⁴				
PEGDA	1,31	1,41	1,31	1,41	1,57
PEGDMA	1,62	2,47	2,40	2,17	2,14
	Dağılma katsayısı, K_d				
PEGDA	43,93	104,96	79,12	40,63	22,12
PEGDMA	15,43	96,67	55,28	11,82	7,96

Yardımcı monomer içermeyen çapraz bağlı AAm polimerleri adsorpsiyon kapasitesine sahip değildir. APTAC gibi sulu ortamlarda katyonik özellik gösteren yardımcı monomerlerin çapraz bağlı kopolimerik yapıya eklenmesiyle anyonik moleküllere karşı duyarlı hidrojeller ve yarı-IPN'ler elde edilmiştir. Yardımcı monomer miktarının artmasıyla artan adsorpsiyon kapasitesi değerleri bunun en önemli kanıtıdır. Çizelge 4.10 incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin yardımcı monomer içeriğindeki artışa paralel olarak 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, hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin, CCA için iyi adsorban olduğu söylenebilir (Şahiner vd., 1998; Missana vd., 2003; Kundakcı vd., 2008; Karadağ vd., 2009, 2010; Üzüm ve Karadağ 2011).

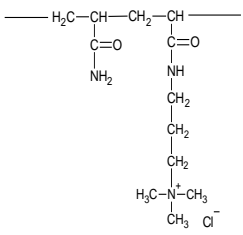
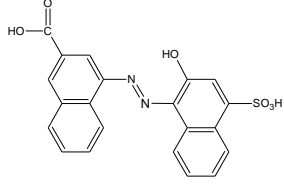
Çizelgelerde görüldüğü gibi PEG içeren yarı-IPN'ler, PEG içermeyen hidrojellere oranla daha düşük q , %Ads ve K_d değerlerine sahiptir. Bu sonuçlar, % S_d değerleri için elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir. Çapraz bağlar arasında dolaşmış durumda bulunan PEG moleküllerinin, ağ yapıda bulunan katyonik bölgelerle CCA'nin etkileşimini azaltmasıyla açıklanabilir.

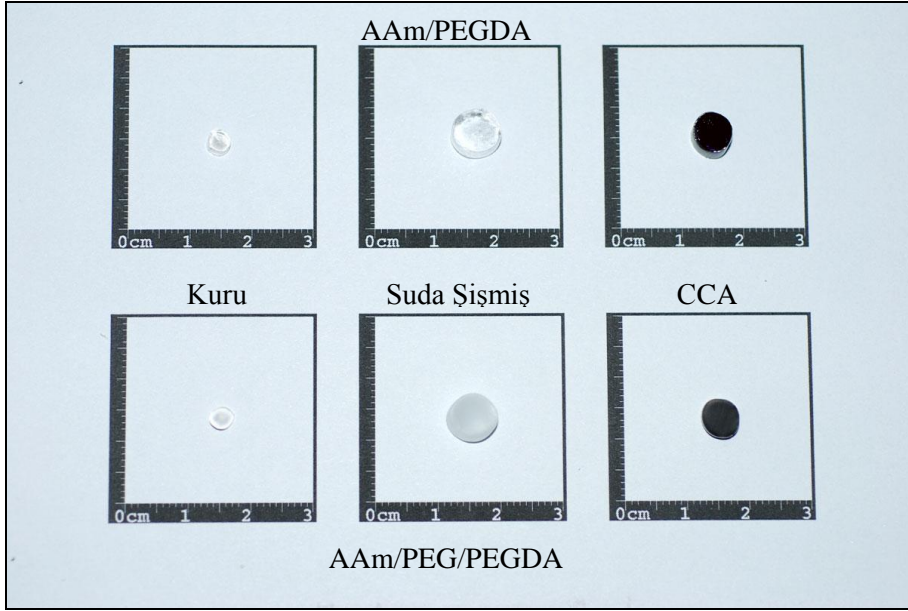
Çapraz bağlı kopolimerler ile CCA arasında oluşan etkileşimlerin nedeni olarak; Çizelge 4.10'dan da izleneceği gibi boyarmaddede bulunan H atomu ve amin grupları ile kopolimerik yapılardaki N, O, C=O, metin ve metil grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumları ve boyarmaddedeki benzen halkası ile kopolimerik yapılardaki H atomları arasındaki olası hidrofobik etkileşimler sayılabilir.

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

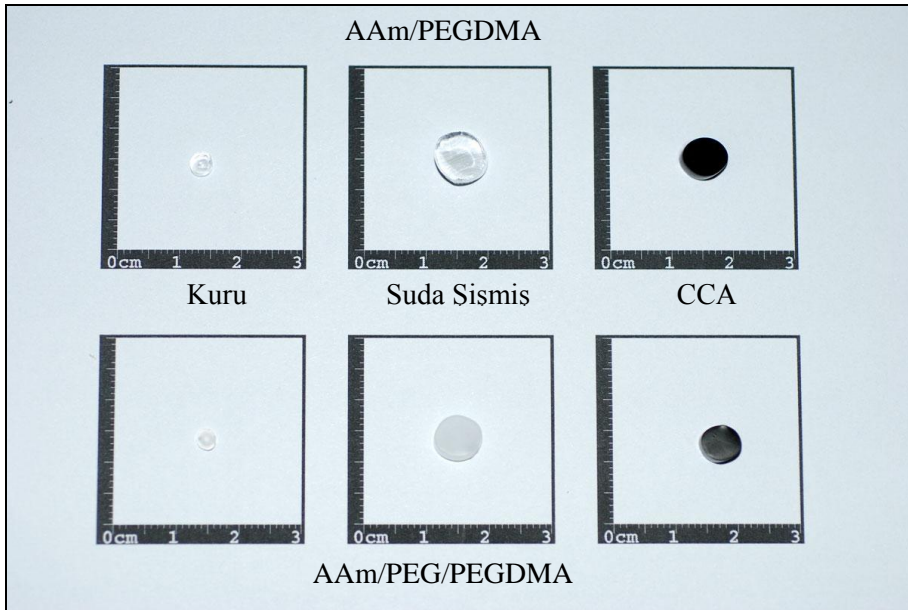
Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan PEGDA ve PEGDMA açısından soğurum değerleri karşılaştırıldığında, belirgin bir farktan söz etmek mümkün değildir. Her iki çapraz bağlayıcı için de q , %Ads ve K_d değerleri genel olarak benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.11. CCA ile çapraz bağlı kopolimerler arasındaki etkileşimler

Kopolimer zinciri	Kalkon karboksilik asit	Etkileşim tipi	Kopolimer	Boya
 <p>AAm/APTAC</p>	 <p>CCA</p>	İyon-iyon	Amid grubu	Sülfonil grubu
		Hidrojen bağı	N ve O atom C=O, metin	H atomu Amin
		Hidrofobik	Hidrojen atomu	Benzen halkası
		Dipol – dipol	Amid grubu	Benzen halkası
		Dipol-indüklenmiş dipol	Amid grubu	Polarlanabilen aromatik grup



Şekil 4.47. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin ve AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin kuru, şişmiş ve CCA çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 4.48. PEGDMA ile çapraz bağlı AAm/APTAC hidrojellerinin ve AAm/APTAC/PEG yarı-IPN'lerinin kuru, şişmiş ve CCA çözeltisindeki görünüşleri

5. SONUÇ

Bu çalışmada çapraz bağlı akrilamid polimerlerinin su tutma ve soğurum yeteneğini arttırabilmek amacıyla, yardımcı monomer olarak (3-akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür içeren, katyonik hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin üretimleri sırasında çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar olan poli(etilen glikol)diakrilat ve poli(etilen glikol)dimetakrilat kullanılmıştır. Akrilamid esaslı hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin üretimi, çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir.

Yarı-IPN yapı oluşturmak amacı ile düz zincirli bir polimer olan poli(etilen glikol) eklenerek yeni polimerik taşıyıcı/soğurucu sistemler hazırlanmıştır.

Sentezlenen değişik içerikli hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin, FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar yardımı ile hidrojellerde ve yarı-IPN'lerde bulunan fonksiyonel gruplara ait karakteristik bandlar izlenerek çapraz bağlı kopolimerlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çapraz bağlı kopolimerlere dinamik şişme testleri uygulanarak, şişme davranışları hakkında önemli veriler elde edilmiştir. Bu veriler ışığında; PEGDMA ile çapraz bağlı kopolimerlerin daha yüksek su soğurma kapasitesine sahip oldukları, PEGDA içerenlerin ise daha düşük su soğurma kapasitesine sahip oldukları tespit edilmiştir.

Poli(etilen glikol) içermeyen hidrojeller için PEGDA ile çapraz bağlanmış AAm hidrojelerinde denge yüzde şişme değeri %451 iken APTAC'ın yapıya eklenmesiyle AAm/APTAC hidrojellerinde yüzde şişme değerlerinin %548-930 arası; PEGDMA ile çapraz bağlanmış AAm hidrojelerinde denge yüzde şişme değeri %659 iken APTAC'ın yapıya eklenmesiyle AAm/APTAC hidrojellerinde yüzde şişme değerlerinin %716-1107 arası değişen değerlere ulaştığı gözlenmiştir.

Poli(etilen glikol) içeren yarı-IPN'ler için PEGDA ile çapraz bağlanmış AAm/PEG hidrojelerinde denge yüzde şişme değeri %397 iken APTAC'ın yapıya eklenmesiyle AAm/APTAC/PEG hidrojellerinde yüzde şişme değerlerinin %501-698 arası; PEGDMA ile çapraz bağlanmış AAm/PEG hidrojelerinde denge yüzde şişme değeri %663 iken APTAC'ın yapıya eklenmesiyle

AAm/APTAC/PEG hidrojenlerinde yüzde şişme değerlerinin %711-1044 arası değişen değerlere sahip oldukları belirlenmiştir.

Bu değerlerden anlaşılacağı gibi, hem hidrojenlerde hem de yarı-IPN'lerde, denge yüzde şişme değerleri, çapraz bağlı yapıda bulunan yardımcı monomer miktarının artışıyla uyumlu bir artış göstermektedir.

Denge yüzde şişme değerleri poli(etilen glikol) içeriğinin değişimi açısından incelendiğinde, yarı-IPN'de bulunan poli(etilen glikol) miktarı arttıkça su soğurum kapasitesinde düşüş gözlenmektedir.

Yarı-IPN'lerin denge yüzde şişme değerleri, PEG miktarının artışıyla ters orantılı olarak, %1146-580 arasında değişim göstererek azalmaktadır.

Çapraz bağlı polimerler için biyoyumluluğun potansiyel bir göstergesi olarak değerlendirilen dengede su içeriği değerleri (DSİ), APTAC içeren hidrojenlerin ve yarı-IPN'lerin tümü için, yapıdaki yardımcı monomer miktarının artışı ile artmaktadır. Tüm çapraz bağlı kopolimerler değerlendirildiğinde, DSİ değerleri 0,8337-0,9172 arasında değişmektedir. Bu değerler, biyoyumluluk için gerekli görülen 0,60 değerinin üzerindedir.

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

Kimyasal çapraz bağlı hidrojenlere ve yarı-IPN'lere su difüzyonunun türünün araştırılması açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli (n) değerleri tüm polimerik örnekler için 0,5222 ile 0,7000 arasında değişim göstermektedir. Tüm hidrojenlerin ve yarı-IPN'lerin n değerleri $0,5 < n < 1,0$ aralığındadır. Bu nedenle, çapraz bağlı kopolimerlere su difüzyonu, Fick tipi olmayan (non-Fickian) difüzyon türüne uygundur. Bu durumda, difüzyon ve durulmanın şişme üzerinde aynı anda etkin olduğu söylenebilir.

Çapraz bağlı polimerik sistemlerde su difüzyonu açısından incelenecek bir diğer parametre olan difüzyon katsayısının (D), yardımcı monomer artışı ile genellikle bir artış göstermesi beklenir. Üretilen tüm polimerik sistemlerin difüzyon katsayısı

değerleri incelendiğinde yardımcı monomer içeriği ile uyumlu bir artış gösterdiği söylenebilir. Bu artışın sebebi olarak yardımcı monomer içeriğinin artması ile polimerik yapılara difüzyon su miktarındaki artış verilebilir. Difüzyon katsayısı değerleri, hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin içeriğine göre incelendiğinde net bir değişim izlenememiştir. Bunun temel nedeni, şişmiş durumdaki polimerik örneklerin çaplarının ölçümünden gelen bazı hatalar olduğu söylenebilir.

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

Katyonik hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, anyonik özellikteki kalkon karboksilik asit (CCA) model molekül olarak seçilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin soğurum özellikleri, CCA derişiminin ve yardımcı monomerin etkisi açısından incelenmiştir.

60 µL APTAC içeren hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin, $3,6 \times 10^{-4}$ – $7,4 \times 10^{-4}$ M arasında değişen derişimlerdeki sulu CCA çözeltileri ile 25°C sabit sıcaklıkta etkileşmeleri sağlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen denge değerleri kullanılarak q-C_s grafikleri oluşturulmuştur. APTAC yardımcı monomeri ile hazırlanan tüm hidrojel ve yarı-IPN sistemleri için CCA çözeltilerinin derişimi arttıkça, 1,0 g kopolimer tarafından soğurulan boyarmadde miktarı olan q değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir.

$5,0 \times 10^{-4}$ M sabit derişimde CCA çözeltileri ile 20-80 µL arasında değişen APTAC içeriğine sahip kopolimerler, 25°C sabit sıcaklıkta dengeye gelene dek etkileştirilerek, soğuruma yardımcı monomer ve PEG etkisi araştırılmış ve q, %Ads, K_d gibi parametreler hesaplanmıştır.

PEG içermeyen hidrojellerin q değerleri, artan yardımcı monomer içeriğiyle artış göstermektedir ve yarı-IPN'lere oranla daha yüksektir. PEG içermeyen polimerik örneklerin tümü için q değerleri, $1,27 \times 10^{-4}$ – $1,71 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ arasında artmaktadır.

PEG içeren yarı-IPN'lerin q değerleri, yardımcı monomer içeriğindeki artışa paralel olarak artmaktadır. Yarı-IPN'ler için q değerleri, $1,20 \times 10^{-4}$ – $2,40 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ arasında artış göstermektedir.

Soğurumda hesaplanan diğer bir parametre olan %Ads değerleri de q değerleri ile uyumlu biçimde, yardımcı monomer etkisiyle artmaktadır. Hidrojeller için %Ads değişim aralıkları sırasıyla, %90,72 – %98,93 ve yarı-IPN'ler için %85,05 – 99,47 olarak belirlenmiştir.

K_d değerleri, çapraz bağlı kopolimerlerin belirlenen bir tür için iyi bir adsorban olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kullanılır. K_d 'nin 1,0'den büyük olması çapraz bağlı kopolimerin iyi bir adsorban olduğunun bir göstergesidir. Yardımcı monomer içeriğinin artması ile K_d değerlerinin arttığı ve tüm polimerik örnekler dikkate alındığında K_d değerlerinin 6,10-188,70 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Tüm hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin 1,0'den büyük K_d değerlerine sahip oldukları görülmektedir.

PEG değişimi açısından incelendiğinde, PEG miktarındaki artışla ters orantılı olarak K_d değerleri düşmektedir ve yarı-IPN'lerin K_d değerleri 1,0'den büyüktür.

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

Bu çalışmada, hidrofilik fonksiyonel gruplar taşıyan değişik su tutma yeteneğine sahip hidrojellerin ve yarı-IPN'lerin üretimleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Üretimleri gerçekleştirilen hidrojeller ve yarı-IPN'lerin, istenmeyen ortamlardan suyun uzaklaştırılmasında ve su taşıyıcı malzemeler olarak tarımsal uygulamalarda kullanılabileceği ileri sürülebilir.

Seçilen model molekül için iyi bir adsorplayıcı olduğu belirlenen yarı-IPN'ler ve hidrojeller, çevrede “kirletici” olarak nitelendirilebilecek, anyonik özellikteki boyarmaddelerin bazı endüstriyel atık sularda bulunabilecek toksik türlerin ve deterjanlar gibi organik moleküllerin, yüzeye soğurma yöntemi ile sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

- 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.
- Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A. 2002. Reversible adsorption by a pH-and temperature-sensitive acrylic hydrogel. **Journal of Controlled Release**, 80: 247-257.
- Aouada, F.A., Moura, M.R. de, Silva, W.T.L. da, Muniz, E.C., Mattoso, L.H.C. 2011. Preparation and characterization of hydrophilic, spectroscopic, and kinetic properties of hydrogels based on polyacrylamide and methylcellulose polysaccharide. **Journal of Applied Polymer Science**, 120: 3004-3013.
- Arı, A. 1998 Sıcaklık ve pH duyarlı Poli(vinil-eter) Hidrojellerinin Sentezi ve Biyolojik Karakterizasyonu. Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara
- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, 276: 47-52.
- Bajpai, A.K., Bajpai, J. and Shukla, S. 2001. Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains. **Reactive & Functional Polymers**, 50: 9-21
- Bajpai, A.K., Sharma, M. 2005. Preparation and characterization of binary grafted polymeric blends of polyvinyl alcohol and gelatin and evaluation of their water uptake potential. **Journal of Macromolecular Science**, 42: 663-682.
- Bajpai, A.K., Kankane, S. 2007. Preparation and characterization of macroporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based biomaterials: water sorption property and in vitro blood compability. **Journal of Applied Polymer Science**, 104: 1559-1571.
- Barakat, M.A., Şahiner, N. 2008. Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueus environment. **Journal of Environmental Management**, 88: 955-961
- Beşergil, B., 2008. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Billmeyer, F.W. 1984. Textbook of Polymer Science. John Wiley & Sons Inc., New York, US.

- Bischoff, R. and Cray, S.E. 1999. Polysiloxanes in macromolecular architecture. **Progress in Polymer Science**, 24: 185-219.
- Braun, R.D. 1987. Introduction to Instrumental Analysis. McGraw-Hill Book Company, Singapore.
- Campel, I.M. 1994. Introduction to Synthetic Polymers. Oxford University Press, Inc., New York, USA.
- Carvalho, R.A., Maria, T.M.C., Moraes, I.C.F., Bergo, P.V.A., Kamimura, E.S., Habitante, A.M.Q.B., Sobral, P.J.A. 2009. Study of some physical properties of biodegradable films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol) using a response-surface methodology. **Materials Science and Engineering C**, 29: 485-491.
- 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.
- Dadhaniya, P.V., Patel, M.P., Patel, R.G. 2007. removal of anionic dye from aqueous solution using poly[N-vinyl pyrrolidone/2-(methacryloyloxyethyl) trimethyl ammonium chloride] superswelling hydrogels **Polymer Bulletin**, 58: 359-369
- Deivanayagam, P., Ramamoorthy, A.R., 2012. Sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ethylene glycol)diacrylate based semi-interpenetrating network membranes for fuel cells. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 49: 191-200
- Dengre, R., Bajpai, M., Bajpai, S.K. 2000. Release of vitamin B12 from poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-crosslinked polyacrylamide hydrogels: A kinetic study. **Journal of Applied Polymer Science**, 76: 1706-1714.
- Dolbow, J., Eliot, F., Ji, H. 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 52: 51-84.

- Ekici, S., Işıkver, Y., Şahiner, N., Saraydın, D. 2003. Adsorption of some textile dyes onto crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone). **Adsorption Science and Technology**, 21 (7): 651-659.
- Ekici, S., Saraydın, D. 2004. Synthesis, characterization and evaluation of IPN hydrogels for antibiotic release. **Drug Delivery**, 11: 381-388.
- Ekici, S., Saraydın, D. 2007. Interpenetrating polymeric network hydrogels for potential gastrointestinal drug release. **Polymer International**, 56: 1371-1377.
- El-Hag Ali, A., Shawky, H.A., Abd El Rehim, H.A., Hegazy, E.A. 2003. Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. **European Polymer Journal**, 39: 2337-2344.
- 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.
- Ezell, R.G., Gorman I., Lokitz, B., Ayres, N., McComick, C.L., 2006. Stimuli-responsive ampholytic terpolymers of N-acryloyl-valine, acrylamide, and (3-acrylamidopropyl)trimethylammonium chloride: synthesis, characterization, and solution properties. **Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry**, 44: 3125-3139
- Ezell, R.G., McComick, C.L., 2007 Electrolyte-and pH-responsive polyampholytes with potential as viscosity-control agents in **Journal of Applied Polymer Science**, 104: 2812-2821
- 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.

- Fevola, J.M., Bridges, J.K., Kellum, M.G., Hester, R.D., McCormick, C.L. 2004. pH-responsive ampholytic terpolymers of acrylamide, sodium 3-Acrylamido-3-methylbutanoate, and (3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride I. Synthesis and characterization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 42: 3236-3251
- 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.
- Gnanou, Y., Fontanille, M. 2008. Organic and Physical Chemistry of Polymers. Wiley-Interscience John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- Gombotz, R.W., Hoffman, A.S. 1986. Immobilization of biomolecules and cells on and within synthetic polymeric hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Peppas, N.A. (editor), vol:5, Fundamentals, CRC Press, Florida.
- Gooch, J.W. 2007. Encyclopedic Dictionary of Polymers. Springer Science Business Media, LLC, Springer Street, New York, NY 10013, USA.
- Gutierrez, By M.C., Garcia-Carvajal, Z.Y., Jobbagy, M., Rubio, F., Yuste, L., Rojo, F., Ferrer, M.L., Monte, F. 2007. Poly(vinyl alcohol) scaffolds with tailored morphologies for drug delivery and controlled release. **Advanced Functional Materials**, 17: 3505-3513.
- Güven, O., Şen, M., Karadağ, E., Saraydın, D. 1999. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. **Radiation Physics and Chemistry**, 56: 381-386.
- Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P. 2008. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60: 1638-1649.
- Hennink, W.E., Van Nostrum, C.F. 2002. Novel crosslinking methods to design hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 54: 13-36.
- Hoffman, A.S., 2002. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 43: 3-12.

- Hull, L.C., Grossman, C., Fjeld, R.A., Coates, J.T., Elzerman, A.W. 2004. Hybrid empirical-theoretical approach to modeling uranium adsorption. **Applied Geochemistry**, 19: 721-736.
- Humelnicu, D., Dinu, M.V., Dragan, E.S. 2011. Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents, **Journal of Hazardous Materials**, 185: 447-455.
- Kabiri, M., Emami, S.H., Rafinia, M., Tahriri, M. 2011. Preparation and characterization of absorbable hemostat crosslinked gelatin sponges for surgical application. **Current Applied Physics**, 11: 457-461.
- Kaewpirom, S., Boonsang, S. 2006. Electrical response characterization of poly(ethylene glycol) macromer (PEGM)/chitosan hydrogels in NaCl solution. **European Polymer Journal**, 42: 1609-1616.
- Kara, A., Uzun, L., Beşirli, N., Denizli, A. 2004. Poly(ethylene glycol dimetacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, 106B: 93-99.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1996a. Interaction of some cationic dyes with acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 61 (13): 2367-2372.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1996b. A study on the adsorption of some cationic dyes onto acrylamide-itaconic acid hydrogels. **Polymer Bulletin**, 35 (6): 745-752.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1997. Cationic dyes adsorption by acrylamide/itaconic acid hydrogels in aqueous solutions. **Polymers for Advanced Technologies**, 8 (9): 574-578.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Aydın, F. 1998a. Removal of water-soluble cationic dyes with trisyl silicas. **Turkish Journal of Chemistry**, 22: 227-236.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1998b. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions by acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Water, Air and Soil Pollution**, 106 (3-4): 369-378.
- Karadağ, E., Üzümlü, 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.
- Karadağ, E., Kundakcı, S. 2012. A novel polymeric adsorbent for water and dye uptake acrylamide/sodium acrylate copolymers and semi-Interpenetrating polymer Networks composed of gelatin and/or PVA. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 51: 1513-1523
- Kaşgöz, H., Aydın, İ., Kaşgöz, A. 2005. The effect of (PEG400)DA crosslinking agent on swelling behaviour of acrylamide-maleic acid hydrogels. **Polymer Bulletin**, 54: 387-397.
- Kaşgöz, H. 2006. New sorbent hydrogels for removal of acidic dyes and metal ions from aqueous solutions. **Polymer Bulletin**, 56: 517-528.
- Kenkare, N.R., Hall, C.K., Khan, S.A. 2000. Theory and simulation of the swelling of polymer gels, **Journal of Chemical Physics**, 113 (1): 404-418
- Khurma, J.R., Nand, A.V. 2008. Temperature and pH sensitive hydrogels composed of chitosan and poly(ethylene glycol). **Polymer Bulletin**, 59: 805-812.
- Kilislıoğlu, A. 2003. The effect of various and pH on the adsorption of U(VI) on Amberlite IR-118H resin. **Applied Radiation and Isotopes**, 58: 713-717.
- 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.

- Kopecek, J., Yang, J. 2007. Hydrogels as smart biomaterials. **Polymer International**, 56: 1078-1098.
- Koul, V., Mohammed, R., Kuckling, D., Adler, H.J.P., Choudhary, V. 2011. Interpenetrating polymer network (IPN) nanogels based on gelatin and poly(acrylic acid) by inverse miniemulsion technique: Synthesis and characterization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 83: 204-213.
- Kudaibergenov, S., Adilov, Zh., Berillo, D., Tatykhanova, G., Sadakbaeva, Zh., Abdullin, Kh., Galaev, I. 2012. Nobel macroporous amphoteric gels: Preparation and characterization **eXPRESS Polymer Letters**, vol.6, No.5 346-353
- 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. 2011. Jelatin, Akrilamid, Poli(etilen glikol) ve Poli(vinil alkol) Esaslı Yeni Polimerik Taşıyıcı ve Soğurucuların Biyopotansiyel Kullanım Kapasitelerinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Doktora Tezi, Aydın.
- Kundakcı, S., Ögüt, H.G., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2011. Equilibrium swelling characterization and dye uptake studies of acrylamide-co-methylenesuccinic acid hydrogels and semi-IPNs with PEG. **Polymer-Plastic Technology and Engineering**. 50: 947-956
- Lee, W.F., Lin, Y.H. 2006. Swelling behaviour and drug release of NIPAAm/PEGMEA copolymeric hydrogels with different crosslinkers. **Journal of Material Science**, 41: 7333-7340.

- Li, 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, X., Xu, S., Wang, J., Chen, X., Feng, S. 2009. Structure and characterization of amphoteric semi-IPN hydrogel based on cationic starch. **Carbohydrate Polymers**, 75: 688-693.
- Lin, C.C., Metters, A.T. 2006. Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 58: 1379-1408.
- Lin, C.C., Fu, C.H., 2009. Controlled release study of 5-fluorouracil-loaded chitosan/polyethylene glycol microparticles. **Drug Delivery**, 16 (5): 274-279.
- Lopes, C.M.A., Felisberti, M.I. 2003. Mechanical behaviour and biocompatibility of poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)-gelatin IPN hydrogels. **Biomaterials**, 24: 1279-1284.
- Magnin, D., Lefebvre, J., Chornet, E., Dumitriu, S. 2004. Physicochemical and structure characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. **Carbohydrate Polymers**, 55: 437-453.
- Manju, G.N., Anoop Krishnan, K., Vinod, V.B., Anirudhan, T.S. 2002. An investigation into the sorption of heavy metal from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III)oxide. **Journal of Hazardous Materials**, B91: 221-238.
- Martinez-Ruvalcaba, A., Sanchez-Diaz, J.C., Becerra, F., Cruz-Barba, L.E. 2009. Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels. **Express Polymer Letters**, 3: No.1, 25-32.
- Matsuda, A., Gong, J.P., Osada, Y. 1998. Effects of water and cross-linkage on the formation of organized structure in the hydrogels. **Polymer Gels and Networks**, 6: 307-317.
- Mishra, S., Bajpai, R., Katare, R., Bajpai, A.K. 2007. Radiation induced crosslinking effect on semi-interpenetrating polymer Networks of poly(vinyl alcohol). **EXPRESS Polymer Letters**, 1 (7): 407-415.

- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Maffiote, C. 2003. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 260: 291-301.
- Mohan, M.Y., Murthy, K.P.S., Raju, M.K. 2005. Synthesis, characterization and effect of reaction parameters on swelling properties of acrylamide-sodium methacrylate superabsorbent copolymers. **Reactive & Functional Polymers**, 63: 11-26.
- 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.
- Moradi, O., Modarres, H., Noroozi, M. 2004. Experimental study of albumin and lysozyme adsorption onto acrylic acid (AA). **Journal of Colloid and Interface Science**, 271: 16-19.
- Murthy, P.S.K., Mohan, Y.M., Sreeramulu, J., Raju, K.M. 2006. Semi-IPNs of starch and poly(acrylamide-co-sodium methacrylate): Preparation, swelling and diffusion characteristics evaluation. **Reactive & Functional Polymers**, 66: 1482-1493.
- Nas, M.Z. 2006 Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze
- Odian, G., 1991. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons Inc., New York, US.
- Orakdöğen, N., Okay, O. 2006. Reentrant conformation transition in poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels in water-organic solvent mixtures. **Polymer**, 47: 561-568.
- Özay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N., Sahiner, N. 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. **Water Research**, 43: 4403-4411.
- Özay, O., Akcali, A., Otkun, M.T., Silan, C., Aktas, N., Sahiner, N. 2010. P(4-VP) based nanoparticles and composites with dual action as antimicrobial. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 79: 460-466.
- Özgündüz, H.İ. 2006. Akrilik Asit-Akrilamid-Poli(vinil alkol) İçeren yarı-IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salınım Davranışları. Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

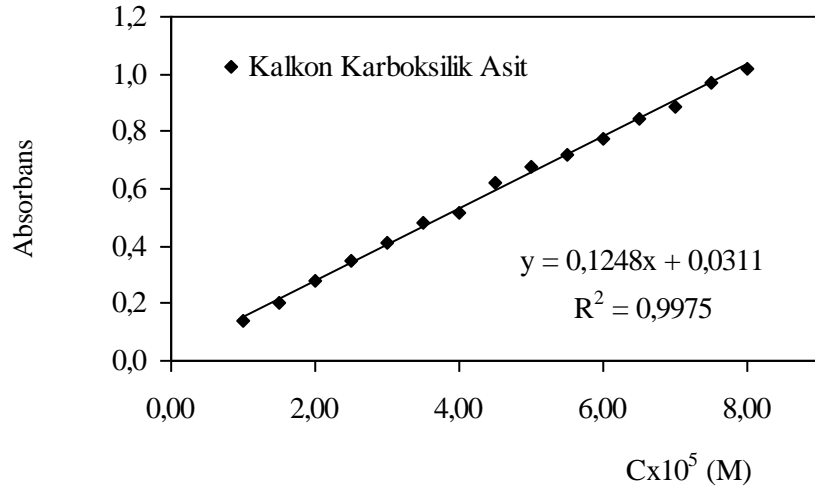
- Özkahraman, B., Acar, I., Emik, S. 2011. Removal of cationic dyes from aqueous solutions with poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels. **Polymer Bulletin**, 66:551-570.
- Öztürk, T., Hazer, B. 2010. Synthesis and characterization of a novel macromonomer initiator for reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT). Evaluation of the polymerization kinetics and gelation behaviors. **Journal of Macromolecular Science**, 47: 265-272.
- 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.
- Rabek, J.F. 1980. Experimental Methods in Polymer Chemistry (Physical Principles and Applications). Wiley-Interscience Publication, USA.
- Ratner, B.D. 1987. Hydrogel surfaces. **Hydrogels in Medicine and Pharmacy**, 1: 85-93.
- Rifi, E.H., Rastegar, F., Brunette, J.P. 1995. Uptake of cesium, strontium and europium by a poly(sodium acrylate-acrylic acid) hydrogel. **Talanta**, 42 (6): 811-816.
- 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.
- Saeidi, A., Katbab, A., Vasheghani-Farahani, E., Afshar, F. 2004 Formulation design, optimization, characterization and swelling behavior of a cationic superabsorbent based on a copolymer of [3-(methacryloylamino)propyl] trimethylammonium chloride and acrylamide **Polymer International**, 53: 92-100
- Saraydın, D., Karadağ, E. 1996. A comparison of adsorption isotherms of crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone)-basic Brown 1 binding system. **Turkish Journal of Chemistry**, 20 (3): 234-243.
- Saraydın, D., Karadağ, E. 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
- Schwarte, L.M., Peppas, N.A. 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties. **Polymer**, 39: 6057-6066.
- Silan C., Akcali, A., Oktun, M.T., Ozbey, N., Butun, S., Ozay, O., Sahiner, N. 2012. Novel hydrogel particles and their IPN films as drug delivery systems with antibacterial properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 89: 249-253
- 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.

- Sun, K., Lan, Z., Yu, Z., Nie, X. 2011. Characterization and magnetic properties of polyethylene glycol modified NiZn ferrite thin films. **Current Applied Physics**, 11: 472-475.
- Şahiner, N., Pekel, N., Güven, O. 1998. Radiation synthesis of N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile interpenetrating polymer networks and their use in uranium recovery from aqueous systems. **Radiation Physics and Chemistry**, 52 (1-6): 271-276.
- Şahiner, N., Godbey, W.T., McPherson, G.L., John, V.T. 2006a Microgel, nanogel and hydrogel-hydrogel semi-IPN composites for biomedical applications: synthesis and characterization. **Colloid Polym Sci**, 284: 1121-1129
- Şahiner, N., Singh, M., Kee, D.D., John, V.T., McPherson, G.L. 2006b Rheological characterization of a charged cationic hydrogel network across the gelation boundary. **Polymer**, 47: 1124-1131
- Şahiner, N., Jia, X. 2008. One step synthesis of hyaluronic acid-based (Sub)micron hydrogel particles process optimization and preliminary characterization. **Turkish Journal of Chemistry**, 32: 397-409.
- Şahiner, N., Ilgın, P. 2010. Synthesis and characterization of soft polymeric nanoparticles and composites with tunable properties. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 48: 5239-5246
- Şolpan, D., Kölge, Z., Torun, M. 2007. Preparation and characterization of poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 42:6, 705-721.
- Tanaka, T. 1981. Gels. **Scientific American**, 224 (1): 110-123.
- Tang, S.C.N., Lo, I.M.C., Mak, M.S.H. 2012. Comparative study of adsorption selectivity of Cr (VI) onto cationic hydrogels with different functional groups. **Water, Air and Soil Pollution**, 223: 1713-1722
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E., 2006. Synthetic polymeric absorbent for dye based on chemically crosslinked acrylamide/mesaconic acid hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 101: 405-413.
- Üzüm, Ö.B., Kundakçı, 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 Akrilamid Esaslı Anyonik IPN'lerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Şişme/Soğurum/Denetimli Salınım Potansiyellerinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Doktora Tezi, Aydın.
- Üzüm, Ö.B., Durukan, H.B., Kundakçı, S., Karadağ, E. 2008. Water uptake and dye sorption studies of chemically crosslinked highly swollen novel ternary acrylamide based hydrogels including citraconic acid and sodium acrylate. **Polymers for Advanced Technologies**, 19: 775-784.
- Üzüm, Ö.B., Kundakçı, S., Karadağ, E. 2009. Equilibrium swelling studies of highly swollen acrylamide/thiosinamine hydrogels. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 48: 152-157.
- 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 and Technology**, 46: 489-499.
- Verestiuc, L., Ivanov, C., Barbu, E., Tsibouklis, J. 2004. Dual-stimuli responsive hydrogels based on poly(N-isopropylacrylamide)/chitosan semi-interpenetrating networks. **International Journal of Pharmaceutics**, 269: 185-195.
- Wang, Y., Zeng, L., Ren, X., Song, H., Wang, A. 2010. Removal of methyl violet from aqueous using poly(acrylic acid-co-acrylamide)/attapulgite composite. **Journal of Environmental Sciences**, 22 (1): 7-14.
- Wei, P., Xiaowei, H., Yan, C. 2011. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/antimony-doped tin oxide nanocomposites. **International Journal of Polymeric Materials**, 60: 223-232.
- Wojnarovits, L., Foldvary, Cs.M., Takacs, E. 2010. Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants: A review. **Radiation Physics and Chemistry**, 79: 848-862.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. 2010. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. **Journal of Environmental Management**, 91: 798-806.

- Zhang, A., Asakura, T., Uchiyama, G. 2003. The adsorption mechanism of uranium (VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. **Reactive & Functional Polymers**, 57: 67-76.
- Zhang, 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
- Zhou, W., Zhang, Y., Jin, K., Qui, X., Ren, X., Hu, S., Zhang, F. 2009. Synthesis and characterization of functionalized acrylic-acrylamide-based superabsorbent gels. **Journal of Applied Polymer Science**, 114: 2828-2836

EKLER

Ek 1.1. Kalkon karboksilik asit çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gözde ÇETİN
Doğum Yeri ve Tarihi : Aydın/19 Mart 1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, 2005-2009
Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı 2010-2013
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

A) Ulusal Bildiriler

1. Akrilamid/(3-Akrilamidopropil)trimetil Amonyum Klorür Hidrojellerinin Şişme ve Soğurum Özelliklerinin Araştırılması.
Gözde ÇETİN, Ömer Barış ÜZÜM
IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, Çanakkale 2012.
2. Katyonik Hidrojel Sentezi ve Şişme Karakterizasyonu.
Ömer Barış ÜZÜM, **Gözde ÇETİN**, Erdener KARADAĞ,
Semiha KUNDAKCI
IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, Çanakkale 2012.
3. Bentonit Mineralinin Safranin T Adsorpsiyonunda Kullanılması
Berna AYDIN, Zehra Deniz KASIM, **Gözde ÇETİN**
III. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Didim, AYDIN 2012.

B) Katıldığı Projeler

- a. Adnan Menderes Üniversitesi Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenen ve 2012 yılında başlatılan “*Akrilamid Esaslı Yeni Katyonik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Soğurum Özelliklerinin Araştırılması*” (FEF 12034) adlı yüksek lisans araştırma projesi Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM ile birlikte yürütülerek 2013 yılında sonlandırılmıştır.

- b. Adnan Menderes Üniversitesi Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenen ve 2011 yılında başlatılan “*Yeni İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Soğurum Kapasitelerinin Araştırılması*” (FEF 11008) adlı kişisel araştırma projesi Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM ile birlikte halen devam etmektedir.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : -

İLETİŞİM

E-posta Adresi : gozde.cetin@stu.adu.edu.tr

Tarih :