

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2015-YL-056**

**BOYARMADDE SOĞURUMU İÇİN ÇAPRAZ BAĞLI
TERPOLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hande EKREN

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

AYDIN

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Hande EKREN tarafından hazırlanan “Boyarmadde Soğurumu İçin Çapraz Bağlı Terpolimer Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı tez, 26 Haziran 2015 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM	ADÜ
Üye : Prof. Dr. Sinan AKGÖL	Ege Üniv.
Üye : Prof. Dr. Erdener KARADAĞ	ADÜ

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

Prof. Dr. Aydın ÜNAY
Enstitü Müdürü

T.C.
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.

/.../2015

Hande EKREN

ÖZET

BOYARMADDE SOĞURUMU İÇİN ÇAPRAZ BAĞLI TERPOLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hande EKREN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM
2015, 95 sayfa

Bu çalışmada, çapraz bağlı polimer üretiminde yaygın kullanılan akrilamid ile yeni polimerik taşıyıcı/soğurucu pH duyarlı terpolimerlerin üretimi amaçlanmıştır. pH duyarlı terpolimerler, yardımcı monomer olarak (3-akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür ve sodyum akrilat, çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat kullanılarak sulu çözeltide serbest radikal polimerleşmesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan kimyasal çapraz bağlı pH duyarlı terpolimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Hidrojellerin yüzey gözenekliliğini belirlemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) mikrografları alınmıştır. Çapraz bağlı terpolimerlerin şişme özelliklerini araştırmak amacıyla 25°C'da pH 3,0; 7,0 ve 11,0 dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler yardımıyla şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması ile ilgili parametreler hesaplanmıştır. Çapraz bağlı pH duyarlı terpolimerlerin yüksek oranda şişme kapasitesine sahip oldukları belirlenmiştir. Terpolimerlerin soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla model molekül olarak anyonik boyarmadde olarak kalkon karboksilik asit ve katyonik boyarmadde olarak nil mavisi seçilmiştir. Çapraz bağlı terpolimerlerin nil mavisi ve kalkon karboksilik asiti sulu çözeltilerden yüksek oranda soğurdukları belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Terpolimer, akrilamid, (3-akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür, sodyum akrilat, etilenglikoldimetakrilat, adsorpsiyon, kalkon karboksilik asit, nil mavisi

ABSTRACT
CROSSLINKED TERPOLYMER SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION FOR DYE ADSORPTION

Hande EKREN

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Ömer Barış ÜZÜM
2015, 95 pages

In this study, it was aimed that produce a new polymeric carrier/sorbent pH-sensitive terpolymer by using acrylamide which is commonly used to produce crosslinked polymer. pH-sensitive terpolymers were prepared by free radical polymerization in aqueous solution using (3-acrylamidopropyl) trimethyl ammonium chloride and sodium acrylate as comonomer, ethyleneglycoldimethacrylate as crosslinker. Structural characterization of prepared chemically crosslinked pH-sensitive terpolymers were tried to determine by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs were taken for determination of surface porosity of hydrogels. Dynamic swelling tests were applied at 25°C pH 3,0; 7,0 and 11,0 for the purpose of investigation of swelling properties of crosslinked terpolymers. According to obtained data, parameters concerning swelling kinetics and diffusion mechanism were calculated. It was determined that crosslinked pH-sensitive terpolymers have high swelling capacity in water. An anionic dye such as calconcarboxylic acid and cationic dye such as nile blue were selected as model molecule to investigate of adsorption properties of terpolymer. It was determined that crosslinked terpolymers adsorbed dye of nile blue and calconcarboxylic acid from aqueous solutions in high level.

Keywords: Terpolymer, acrylamide, (3-acrylamidopropyl) trimethyl ammonium chloride, sodium acrylate, ethyleneglycoldimethacrylate, adsorption, calconcarboxylic acid, nile blue

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince tecrübesini ve bilgi birikimini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman destekleyen ve çalışmalarımın her aşamasında büyük bir özveri ile katkılarını sunmaktan asla kaçınmayan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM'e içten teşekkürlerimi sunarım.

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 çalışmam boyunca fikirlerini esirgemeyen ilgi ve desteğini her zaman hissettiğim sevgili Arş. Gör. Dr. Semiha KUNDAKCI'ya çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımda her türlü yardımını gösteren ve manevi desteğini hissettiğim Hatice ÖDEMİŞ'e çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi destekleri ile bugüne kadar hep yanımda olan ve varlıklarıyla bana güç veren, meleğim, annem Raziye EKREN ve canım babam Yılmaz EKREN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında sevgi ve desteğini hissettiğim, ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan sevgili ablam Gamze Sevri EKREN'e sonsuz teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında ve yaşantımda her zaman yanımda olan bana hep cesaret ve güç veren, Mehmet ALTUNBAŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve FEF 14026 no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna çok teşekkür ederim.

Hande EKREN

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
BİLİMSEL ETİK SAYFASI.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxiii
EKLER DİZİNİ.....	xxv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1. Hidrojeller	6
2.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması	7
2.3. Çevre Koşullarına Duyarlı Hidrojeller	9
2.3.1. Fiziksel Uyarıya Bağımlı Etkileşimler	13
2.3.1.1. Sıcaklık Duyarlı Hidrojeller	13
2.3.1.2. Elektrik Alana Duyarlı Hidrojeller	14
2.3.1.3. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller	15
2.3.1.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller	15
2.3.2. Kimyasal Uyarıya Duyarlı Hidrojeller	16
2.3.2.1. İyonik Şiddete Duyarlı Hidrojeller	16
2.3.2.2. Redoks Duyarlı Hidrojeller	17
2.3.2.3. pH Duyarlı Hidrojeller	17
2.3.3. Biyolojik Uyarıya Bağımlı Etkileşimler	22
2.4. Hidrojel Üretimi	22

2.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Üretimi.....	24
2.4.2. Suyun Konumu	24
2.5. Hidrojel Karakterizasyonu.....	25
2.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon.....	26
2.5.2. SEM Analizi	26
2.5.3. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü.....	26
2.6. Hidrojellerin Kullanım Alanları.....	29
2.6.1. Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı	30
2.6.2. Potansiyel Su Kirliliği	30
2.6.3. Su Kirliliğinin Giderilmesi	31
2.6.4. Adsorpsiyon.....	32
2.6.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	33
2.6.6. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları.....	34
2.6.7. Boyarmadde Uzaklaştırılması.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM	37
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	37
3.2. Amfolitik Hidrojelin Sentezlenmesi.....	38
3.2.1. Akrilamid Esaslı Hidrojellerin Sentezi.....	38
3.3. Hidrojellerin Karakterizasyonu	40
3.3.1. Spektroskopik Analiz	40
3.3.2. Şişme Karakterizasyonu	40
3.3.2.1. Suda şişme çalışmaları.....	40
3.3.2.2. Farklı pH'lardaki şişme çalışmaları.....	40
3.3.3. SEM Analizi	41
3.4. Boyarmadde Soğurumu	41
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	43

4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması.....	43
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon	45
4.3. Şişme Karakterizasyonu.....	47
4.3.1. Denge Şişme Değerleri	47
4.3.2. Denge Su İçeriği.....	53
4.3.3. Şişme Kinetiği.....	54
4.3.4. Suyun Difüzyonu	59
4.4. SEM Çalışmaları	64
4.5. Yüze Soğurum.....	65
5. SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR	81
EKLER.....	93
ÖZGEÇMİŞ	95

SİMGELER DİZİNİ

AAm	Akrilamid
APTAC	(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür
AAm/40APTAC/SA	Akrilamid/(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür/sodyum akrilat
AAm/40SA/APTAC	Akrilamid/sodyum akrilat/(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür
APS	Amonyum persülfat
%Ads	Yüzde adsorpsiyon
C	Çözeltinin başlangıç derişimi
C _b	Hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimi
CCA	Kalkon 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
k	Difüzyon sabiti
KBr	Potasyum bromür
K _d	Dağılma katsayısı
k _s	Şişme hız sabiti
m	Hidrojelin kütlesi
M	Molar
M _d	Dengedeki hidrojelin içerdiği çözücü kütlesi
mg	Miligram

mL	Mililitre
mm	Milimetre
mmol	Milimol
M_n	Sayıca ortalama mol kütlesi
M_t	t anında hidrojin içerdiği çözücü kütlesi
n	Difüzyon üsteli
nm	Nanometre
NB	Nil mavisi
q	1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı
r	Şişmiş hidrojin yarı çapı
r_o	Başlangıç şişme hızı
S	t anındaki şişme değeri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
S_{mak}	Hidrojin 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 1.1. Potansiyel uyarılar ve sentetik uyarılara duyarlı polimerlerin yanıtları	2
Şekil 2.1. Hidrojelin zamana bağlı şişme davranışı	7
Şekil 2.2. Polimer matrislerin temel etkileşimleri.....	11
Şekil 2.3. Uyarıya duyarlı polimer malzemelerin kullanılan formları	12
Şekil 2.4. Uyarıya duyarlı hidrojellerin sınıflandırılması.....	13
Şekil 2.5. Sıcaklığa duyarlı hidrojelin davranış biçimi	14
Şekil 2.6. Tamponlanmış pH çözeltisi içerisinde hidrojelin şişmesi.....	19
Şekil 2.7. pH duyarlı poliasitlerin kimyasal yapısı	20
Şekil 2.8. pH duyarlı polibazların kimyasal yapısı	20
Şekil 2.9. Anyonik ve katyonik hidrojelin asidik ve bazik çözeltisi içerisindeki davranış biçimi	21
Şekil 2.10. Çapraz bağlı polimerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi	23
Şekil 2.11. Çapraz bağlı polimerlerin yapısında görülebilen üç tür suyun şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.1. Çapraz bağlı hidrojelin hazırlanması, şişme ve soğurum çalışmalarında kullanılmaları	42
Şekil 4.1. Monomerlerin ve terpolimerin kimyasal yapısı	44
Şekil 4.2. Etilenglikol dimetakrilat'ın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları.....	45
Şekil 4.3. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.4. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 4.5. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 3,0'daki şişme izotermi.....	47
Şekil 4.6. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 7,0'daki şişme izotermi.....	48
Şekil 4.7. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 11,0'daki şişme izotermi....	48
Şekil 4.8. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin kuru ve pH 7,0'daki suda şişmiş görünümleri.....	49

Şekil 4.9. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 3,0'daki şişme izotermi 50	50
Şekil 4.10. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 7,0'daki şişme izotermi ... 50	50
Şekil 4.11. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 11,0'daki şişme izotermi . 51	51
Şekil 4.12. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin kuru ve şişmiş görünümü 52	52
Şekil 4.13. AAm/40APTAC/40SA, AAm/40SA/80APTAC ve AAm/40APTAC/80SA terpolimerlerinin farklı pH lardaki şişmiş görünümü 53	53
Şekil 4.14. AAm/40APTAC/SA terpolimerlerin pH 3,0'daki şişme kinetiği eğrileri 55	55
Şekil 4.15. AAm/40APTAC/SA terpolimerlerin pH 7,0'daki şişme kinetiği eğrileri 55	55
Şekil 4.16. AAm/40APTAC/SA terpolimerlerin pH 11,0'daki şişme kinetiği eğrileri 56	56
Şekil 4.17. AAm/40SA/APTAC terpolimerlerin pH 3,0'daki şişme kinetiği eğrileri 57	57
Şekil 4.18. AAm/40SA/APTAC terpolimerlerin pH 7,0'daki şişme kinetiği eğrileri 57	57
Şekil 4.19. AAm/40SA/APTAC terpolimerlerin pH 11,0'daki şişme kinetiği eğrileri 58	58
Şekil 4.20. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 3,0'daki lnF-lnI değişimi 60	60
Şekil 4.21. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 7,0'daki lnF-lnI değişimi 60	60
Şekil 4.22. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 11,0'daki lnF-lnI değişimi ... 61	61
Şekil 4.23. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 3,0'daki lnF-lnI değişimi 62	62
Şekil 4.24. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 7,0'daki lnF-lnI değişimi 62	62
Şekil 4.25. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 11,0'daki lnF-lnI değişimi ... 63	63
Şekil 4.26. Terpolimerlerin SEM mikrografları 65	65
Şekil 4.27. AAm/40APTAC/40SA terpolimerinin CCA soğurumu 67	67
Şekil 4.28. AAm/40APTAC/40SA terpolimerinin NB soğurumu 67	67

Şekil 4.29. AAm/40APTAC/40SA terpolimerinin farklı derişimlerde CCA çöztisindeki görünümü.....	68
Şekil 4.30. AAm/40APTAC/40SA terpolimerinin farklı derişimlerde NB çöztisindeki görünümü.....	68
Şekil 4.31. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin $25,0 \times 10^{-5} \text{M}$ CCA çöztisindeki görünümü.....	69
Şekil 4.32. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin $25,0 \times 10^{-5} \text{M}$ CCA çöztisindeki görünümü.....	70
Şekil 4.33. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin $5,0 \times 10^{-5} \text{M}$ NB çöztisindeki görünümü.....	71
Şekil 4.34. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin $5,0 \times 10^{-5} \text{M}$ NB çöztisindeki görünümü.....	72
Şekil 4.35. AAm/40APTAC/40SA terpolimerinin kuru, pH 7,0'daki şişmiş , CCA ve NB çöztisindeki görünümü	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. pH duyarlı hidrojellerin şişmesinde etkili olan faktörler.....	22
Çizelge 3.1. Çapraz bağlı terpolimer üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları.....	37
Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan kalkon karboksilik asidin bazı ve nil mavisinin özellikleri	38
Çizelge 3.3. Sentezi gerçekleştirilen çapraz bağlı polimerler	39
Çizelge 4.1. AAm/40APTAC/SA terpolimerlerinin %S _d değerleri	49
Çizelge 4.2. AAm/40SA/APTAC terpolimerlerinin %S _d değerleri	51
Çizelge 4.3. AAm/40APTAC/SA terpolimerlerin pH 3,0; 7,0, 11,0'daki DSİ değerleri	54
Çizelge 4.4. AAm/40SA/APTAC terpolimerlerin pH 3,0; 7,0, 11,0'daki DSİ değerleri	54
Çizelge 4.5. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler	56
Çizelge 4.6. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler	58
Çizelge 4.7. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin difüzyon üsteli değerleri.....	61
Çizelge 4.8. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin difüzyon üsteli değerleri	63
Çizelge 4.9. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin CCA'daki q, %Ads ve K _d değerleri	69
Çizelge 4.10. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin CCA'daki q, %Ads ve K _d değerleri	70
Çizelge 4.11. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin NB'deki q, %Ads ve K _d değerleri	71
Çizelge 4.12. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin CCA'daki q, %Ads ve K _d değerleri	72

EKLER DİZİNİ

Ek 1.1. Kalkon karboksilik asit çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi93
Ek 1.2. Nil mavisi çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi.....	..93

1. GİRİŞ

Polimer bilimi; plastik, kauçuk, yapıştırıcı, elyaf, boya alanında yeni türler geliştirmek ve üretmekte dünyanın ihtiyacını karşılamak için büyük sanayi laboratuvarlarında doğdu. İnsanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde, 1930'lerden başlamak üzere belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan bu malzemelerin insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir (Sperling, 2006; Saçak, 2012).

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken malzemelerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Saçak, 2012).

Polimerler, basit olarak, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirlerden oluşmuş dev moleküller topluluğu ya da makromoleküllerdir. Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile "Homopolimer" oluşurken, değişik monomerlerden oluşan polimerler "Kopolimer" olarak nitelendirilir. Kopolimer zincirlerinde kimyasal yapıları farklı uc polimer bulunursa "Terpolimer" tanımlaması kullanılır (Sperling, 2006; Saçak, 2012).

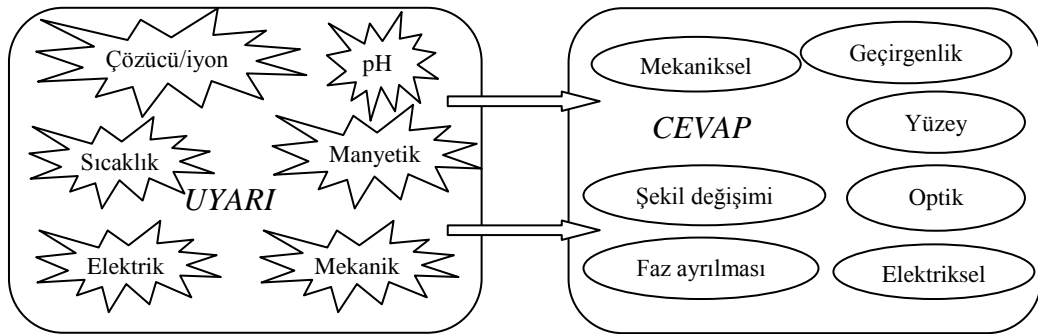
Canlı sistemler değişen koşullarda dışarıdan gelen etkilere karşı kendilerini adapte ederler. Polimer bilim adamları son yirmi yıldır bu davranışı taklit edebilecek malzemeler üzerinde çalışmaktadır. Duyarlı polimerler, buldukları ortamda küçük değişiklikler ile fiziksel ve kimyasal davranışlarında geri dönüşümlü olarak büyük değişimler gösteren polimer yapılar olarak tanımlanabilir. Uyarıya duyarlı hidrojeller, akıllı, zeki, çevreye duyarlı malzemeler olarak da adlandırılırlar. Bu malzemeler son yıllarda en çok çalışılan sistemlerden biri olarak ortaya çıkmıştır (Aguilar, 2007; Bawa vd., 2009; Jinsub vd., 2010; Liu ve Urban, 2010; Bajpai vd., 2011; Cabane vd., 2012 ; Ahmed, 2015).

Duyarlı polimerler sıcaklık, pH, ışık, manyetik ve elektrik alan, kimyasal madde, iyonik şiddet, moleküler yük, mekanik hareket, iyonlaşma durumları, agregasyon davranışı gibi çevre değişikliklerini algılayabilirler (Aguilar, 2007; Deen vd., 2013; Liu ve Urban, 2010; Stuart vd., 2010; Bajpai vd., 2011; Cabane vd., 2012; Qiu ve Park, 2012; Hoffman, 2013).

Duyarlı polimerlerin tasarım ve kullanımına olan ilginin katlanarak artması nedeniyle umut verici birçok potansiyel uygulama alanları ortaya çıkmıştır. Bu uygulamalar; ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği, yapay organlar, kromatografi, sensor malzeme, biyoyapışabilir arabulucular, kozmetik, boya, yiyecek endüstrisi örnek olarak verilebilir (Aguilar, 2007; Deen vd., 2009; Liu ve Urban, 2010; Stuart vd., 2010; Bajpai vd., 2011; Cabane vd., 2012; Qiu ve Park, 2012; Hoffman, 2013).

Son yıllarda, uyaranlara duyarlı hidrojel, benzersiz özellikleri ve potansiyel uygulama alanları nedeniyle önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Tipik bir hidrojel sulu ortamda farklı miktarlarda şişen çapraz bağlı hidrofilik polimer ağından oluşur. Uyarıya duyarlı hidrojel dış koşullardaki değişiklikten kaynaklanan hacimsel faz geçişi gerçekleştirirler (Ye ve Wang, 2010).

Polimer içeren duyarlı sistemlerinin altında yatan strateji uyaranların neden olduğu fizikokimyasal değişimin meydana gelmesidir. Polimer zincirinde makro moleküler düzeyde olan değişiklikler; polimer zincirleri arasındaki hidrofilik-hidrofobik dengenin değişmesi, konformasyon, çözünürlük, degradasyon ve bağ kırılmasıdır. Polimerlerin yapısında oluşan bu değişimler saptanabilir davranış değişiklikleridir (Bawa vd., 2009; Cabane vd., 2012).



Şekil 1.1. Potansiyel uyaranlar ve sentetik uyaranlara duyarlı polimerlerin yanıtları

Amfoterik süper emici polimerler (SAP), anyonik, katyonik ve nötr tekrarlanan birimler içeren çapraz bağlanmış üç boyutlu ağ yapılarıdır. SAP ağında bulunan iyonik birimler şişme ortamında bir ozmotik basınç farkı yaratır. Bu ozmotik basınç farkının dengelenmesi ile polimerin şişmesi gerçekleşir. Amfoterik SAP'ler, tekrar eden birimlerine bağlı olarak negatif, pozitif veya nötr yüklü ağ yapıları oluştururlar. Şişme özellikleri ve yüklü türlerin sulu çözeltilerden boyarmadde ve metal iyonlarını soğurma yetenekleri amfoterik SAP'lerin yapısına ve net yük miktarına bağlıdır (Gürdağ ve Kurtuluş, 2010; Shukla ve Madras 2011; Shukla vd., 2012).

Amfoterik SAP'lerin sentezi için anyonik monomer olarak akrilik asit, sodyum akrilat, sodyum stiren sülfonat ve 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit kullanılmıştır. Yaygın olarak kullanılan katyonik monomerler [3-(metakriloilamino)propil] trimetilamoniyumklorür, dialil dimetil amonyum klorür, 4-vinilpiridindir. Akrilamid ve N-izopropilakrilamid yaygın olarak kullanılan nötr monomerlerdir (Shukla vd., 2012).

Hidrojellerin bir çeşidi olan pH duyarlı hidrojeller çevresindeki pH değerindeki değişimlere hacim değişikliği ile yanıt verirler. Özellikle son yıllarda pozitif ve negatif yüke sahip olmalarından dolayı hem asidik hem de bazik ortamda şişebilme yeteneğine sahip olması nedeniyle pH duyarlı amfoterik hidrojelere yönelim artmıştır (Luo vd., 2011).

pH-bağımlı şişme davranışı sergileyen hidrojeller, şişme yeteneğine sahip iyonik ağlardan oluşurlar. Bu ağlarda, iyonik, asidik ya da bazik yan zincir grupları bulunmaktadır. Sulu ortamda uygun bir pH ve iyonik şiddette hidrojel üzerindeki yan zincir grupları ile jel iyonize olabilir (Nesrine ve Djmel, 2013).

Ortamın pH değeri, iyonlaşabilen grubun pK_a değerinin üzerinde bir değer olduğunda hidrojelde iyonlaşma meydana gelir. İyonlaşma derecesi arttıkça (Sistemin pH'nın artması) sabit yüklerin sayısı artar ve bu artış sonucunda zincirler arasında elektrostatik itme artar. Artan elektrostatik itme sonucu ağ yapının hidrofiliği artar ve daha fazla şişme oranları gözlenir (Skouri vd.,1995; Ohmine ve Tanaka, 1992).

Katyonik hidrojeller asılı amin grupları içerir. Bu grupların ortam içinde iyonize olmaları iyonlaşabilen grupların pK_b değerinin altında bir pH ortamında

gerçekleşir. Bu nedenle, düşük bir pH ortamında, iyonlaşmadaki artışlar elektrostatik itmenin artmasına neden olur. Hidrojel giderek hidrofilik hale gelir ve şişme seviyesi giderek artar (Schroder ve Opperman, 1996; Khare ve Peppas, 1995).

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

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem Fourier Transform Infrared Spektroskopisidir (FT-IR). FT-IR spektroskopisi ile polimerlerin yapısal analizleri yapılmaktadır (Rabek, 1980; Skoog ve Leary, 1992).

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, 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; 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; Sun vd., 2011).

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 izotermi

yardımıyla adsorpsiyon kapasitesi, yüzde adsorpsiyon ve dağılma katsayısı gibi parametreler hesaplanabilir (Kundakcı vd., 2009; Üzüm ve Karadağ, 2011).

Bu çalışmada sodyum akrilat (SA) anyonik ve (3-Akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür (APTAC) katyonik yardımcı monomerleri içeren akrilamid esaslı çapraz bağlı bir terpolimer sentezi amaçlanmıştır.

Hidrojellerin şişme davranışı, pH 3,0; 7,0 ve 11,0 arasında değişen çözeltilerde incelenmiştir. Hidrojellerin karakterizasyonları için spektroskopik ve şişme karakterizasyonu yöntemleri kullanılmıştır. Hidrojellerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla 'Nil Mavisi' ve 'Kalkon Karboksilik asit' boyarmaddeleri kullanılarak sabit sıcaklıkta soğurum çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

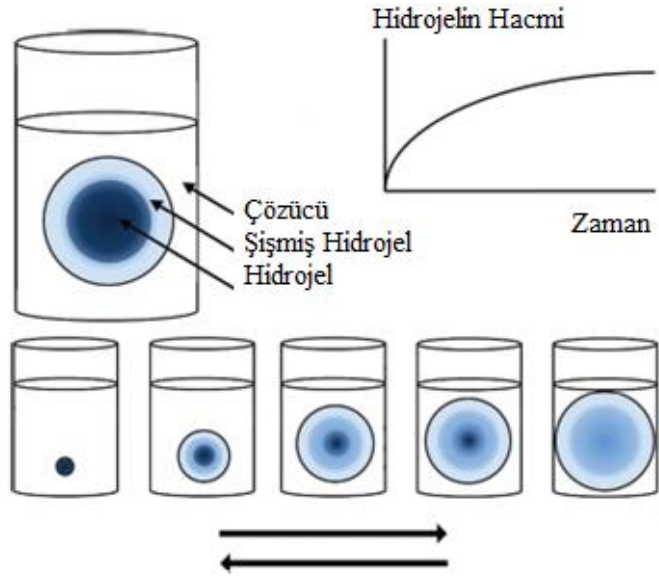
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Hidrojeller

Araştırmacılar tarafından yıllar boyunca, birçok farklı şekilde hidrojel tanımı yapılmıştır. Bir ya da daha fazla monomerin basit tepkimesi ile üretilen, suda şişebilen, çapraz bağlanmış polimerik ağ yapılarıdır şeklindeki tanım hidrojel için kullanılan en yaygın tanımlardan birisidir (Ahmed, 2015).

Hidrojeller, sulu ortamda bırakıldıklarında çözünmeyen, suyun büyük miktarını bünyesinde tutarak şişme özelliği gösteren, çok sayıda hidrofilik grup 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 (Laftah, 2011).

Hidrojel terimi, hidrofilik şişme davranışı gösteren jeller için kullanılır. şişme, küçük moleküllü bir sıvının, polimer yapısında bir değişme ile birlikte bir polimer tarafından soğurulması işlemidir. Hidrojellerin su soğurma yeteneği polimer zincirindeki hidrofilik grupların varlığından kaynaklanmaktadır. Yapısal boşluklara giren çözücü molekülleri polimerin moleküler yapılarının arasını zorla açar. Buna yapılar arası şişme denir. Eğer çözücü molekülleri yapıların içine girse, makromoleküller zorla açılır. Buna da yapı içi şişme denir. Çözücü içeriği artarken, polimer yapısı yavaş yavaş birbirinden ayrılır ve çözeltide, içinde çözücü bulunan oynak bir polimerik ağ yapı meydana gelir. Eğer polimer kimyasal bağlardan meydana gelen bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısısız bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirinden ayrılamaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmez ama jel oluşturarak şişebilir. Hidrojeller suda bir denge hacmine kadar şişer ancak şekillerini korurlar. Hidrojellerin zaman bağlı şişme davranışı şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir (Basan, 2013; Ahmed, 2015).



Şekil 2.1. Hidrojinin zamana bağlı şişme davranışı

Hidrojeller, üç boyutlu ağ yapıya 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 hidrojinin deformasyonlara karşı direncini arttıracığından, hidrojinin şişme miktarı azalır (Şolpan vd., 2007).

2.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller elde edilen kaynağı, bileşim, konfigürasyon, çapraz bağlanma türü, fiziksel görünüm, elektrik yüküne göre sınıflandırılabilir.

• Hidrojellerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması

Hidrojeller kaynağına göre doğal ve yapay olmak üzere iki grupta toplanırlar. Hidrojeller yapay polimerin ya da doğal biyopolimerlerin çapraz bağlanmasıyla sentezlenebilirler. Hidrojellerin büyük bir kısmı yapay polimerlerden üretilir. Bu tür hidrojellerin mekanik özellikleri iyidir ancak maliyetleri yüksektir ve

biyobozunur değildirler. Diğer taraftan doğal polimerler toksik değildir, biyobozunur, yenilenebilir ve doğadan kolayca elde edilebilirler. Bu tür polimerler pahalı değildirler ancak bu polimerlerden üretilen hidrojellerin mekanik özellikleri zayıftır (Bhattacharyya ve Ray, 2014)

•Hidrojellerin Polimerik Bileşimine Göre Sınıflandırılması

Hidrojeller hazırlama yöntemine göre üç önemli sınıfa ayrılırlar. Bu sınıflar homopolimerik, kopolimerik, iç içe geçmiş ağ yapılı polimer (IPN) hidrojeller olarak sınıflandırmaktadır.

a) Homopolimer hidrojeller, polimer ağının içerdiği temel yapısal birim olan monomerin bir türden elde edilen polimer ağı adlandırılır. Homopolimer monomerin doğası ve polimerizasyon tekniğine bağlı olarak, çapraz bağlanmış bir iskelet yapısına sahip olabilir.

b) Kopolimerik hidrojeller, polimer ağının zincir boyunca rastgele, blok veya alternatif konfigürasyonda düzenlenmiş en az bir hidrofilik bileşen içermek koşuluyla iki veya daha fazla farklı monomer türünden oluşmaktadır.

c) İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (IPN), hidrojellerin önemli bir sınıfıdır. (IPN) ağ formundaki, iki bağımsız çapraz bağlanmış sentetik ve/veya doğal polimerin bileşeninden oluşur. Yarı IPN hidrojel, yalnızca bir bileşeni bir çapraz bağlı olduğu yapılardır.

• Hidrojellerin Konfigürasyonuna Göre Sınıflandırılması

Hidrojellerin sınıflandırılması fiziksel yapısına göre değişir ve kimyasal bileşimine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- a) Amorf (kristal olmayan)
- b) Yarı kristalin hidrojel, amorf ve kristalin fazların kompleks içerisinde karışımıdır.
- c) Kristalin

• Hidrojellerin Çapraz Bağlanma Türüne Göre Sınıflandırılması

Hidrojellerin çapraz bağlanması doğasına göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki bölümde incelenir. Fiziksel ağlar fiziksel etkileşimlerin (iyonik etkileşimler, hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler) ya da polimer zincirinin kendi içerisinde dolanmasından dolayı ortaya çıkan geçici bağlanma yerleri olmasına karşın kimyasal çapraz bağlanma kalıcıdır.

• Hidrojellerin Fiziksel Görünümüne Göre Sınıflandırılması

Hidrojinin fiziksel görünümü hazırlama sürecinde kullanılan polimerizasyon tekniğine bağlı olarak matriks, film ya da mikrokürelerden oluşur.

• Hidrojel Ağının Elektrik Yüküne Göre Sınıflandırılması

Hidrojeller çapraz bağlanmış zincirleri üzerinde bulunan elektrik yükü varlığında ya da yokluğuna göre dört gruba ayrılabilir.

- İyonik olmayan (Nötr)
- İyonik (Anyonik ya da katyonik)
- Amfoter elektrolit (Amfolitik), asidik ve bazik grupları içeren hidrojellerdir.
- Zwitter iyonik (çift kulplu), her tekrarlanan birim içerisinde anyonik ve katyonik gruplar içeren yapıdır (Ahmed,2015).

2.3. Çevre Koşullarına Duyarlı Hidrojeller

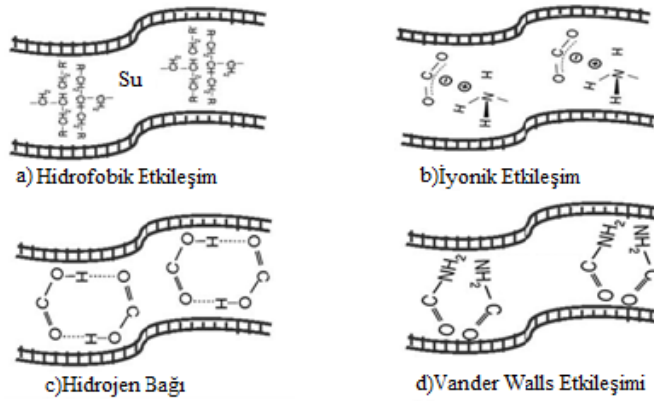
Hidrojeller, su içerisinde tersinir özellikte şişme veya büzüşme davranışı gösteren ve şişmiş halde büyük hacimde sıvı tutma yeteneğine sahip üç boyutlu çapraz bağlı hidrofilik polimer ağlardır. Hidrojeller dış çevre koşullarında değişiklikler ile küçülme veya genişleme gibi kontrol edilebilir tepkiler ile dizayn edilebilirler (Bawa vd., 2009; Jinsub vd., 2010; Cabane vd., 2012; Ahmed, 2015).

Duyarlı polimerler buldukları ortamda küçük değişiklikler ile fiziksel ve kimyasal davranışlarında büyük değişiklikler gösteren polimer yapılar olarak tanımlanabilir. Bu hidrojeller de, uyarıya duyarlı, akıllı, zeki, çevreye duyarlı

malzemeler olarak adlandırılır (Bawa vd., 2009; Jinsub vd., 2010; Bajpai vd., 2011; Cabane vd., 2012; Ahmed, 2015).

Son yıllarda, uyarıya duyarlı hidrojeller, benzersiz özellikleri ve potansiyel uygulama alanları nedeniyle önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Tipik bir hidrojel sulu ortamda farklı miktarlarda şişen çapraz bağlı hidrofilik polimer ağından oluşur. Uyarıya duyarlı hidrojeller dış koşullardaki değişmeden kaynaklanan hacim faz geçişi gerçekleştirirler. Uyarıya duyarlı hidrojeller, sıcaklık, pH, iyon gücü ve diğer dış koşullarındaki değişikliklerden dolayı tersinir hacim geçişi gözlenir. Hacim değişikliği karşı iyonların pozitif basıncı ve polimer-polimer etkileşimi ile polimer ağının plastik esnekliği arasındaki dengenin bozulmasından kaynaklanmaktadır (Ye ve Wang, 2010).

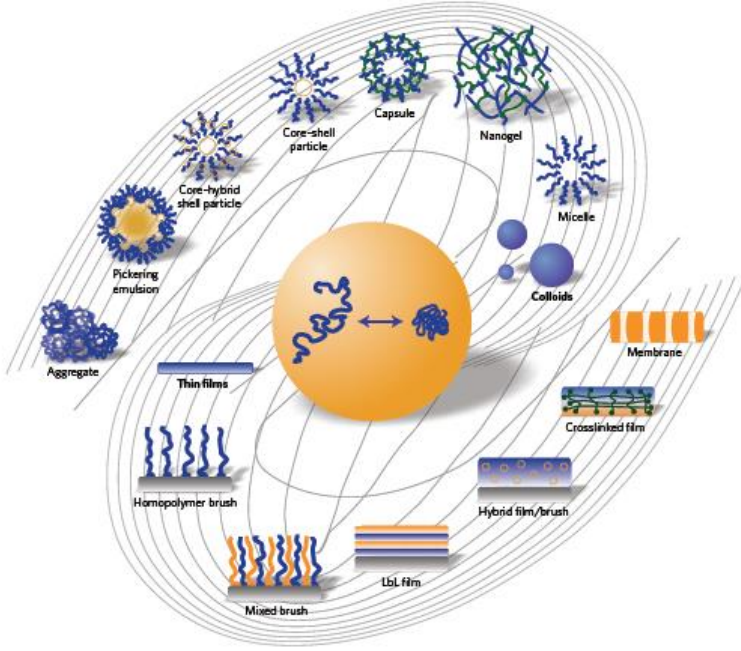
Hidrojel üzerindeki tetikleyici etki kaldırıldığında sistemin ilk duruma geri dönmesini sağlayan etkiler tersinir makroskopik değişikliklerdir. Bu değişiklikler genellikle hidrofobiklikten hidrofilikliğe faz geçişinin gerçekleştiği denge sistemleridir. Hacim geçişi polimer matrisi içerisindeki çeken ve iten etkileşimler arasındaki rekabet sonucu gerçekleşir. Hidrojelin kimyasal yapısına bağlı olan ve Şekil 2.2'de gösterilen Van der Waals, hidrofobik, elektrostatik ve hidrojen bağı etkileşiminin kombinasyonundan oluşur. Polimer ağının şişebilme davranışını yöneten ve hakim olan değişikliği tetikleyen faktörler net yük miktarlarının değişmesidir. İtme kuvveti azaldığında net kuvvetler arttığından jel küçülür. Faz geçişi sırasında polimer çözeltisinin bulanık halden şeffaf hale doğru geçişi polimer zincirinin konformasyon değişimlerin olduğunu gösterir. Çevre koşullarındaki değişiklikler nedeniyle polimerin konformasyon değişimlerini doğrudan gözlemlemek mümkün olduğunda polimer sistemlerin olası uygulama alanları için yol gösterici olur (Bajpai vd., 2011).



Şekil 2.2. Polimer matrislerin temel etkileşimleri

a) Hidrofobik etkileşimin hakim olduğu polar solventler b) Elektrostatik etkileşim
c) Hidrojen Bağı d) Polar olmayan çözücüde Van der Walls etkileşimleri

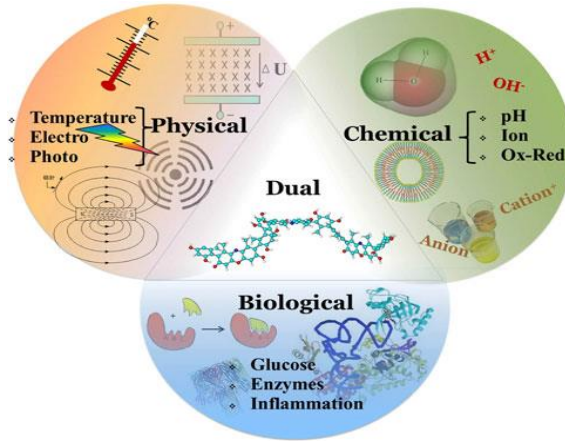
Uyarıya duyarlı sentetik polimer sistemleri geniş bir yelpazede değerlendirilebilirler. Bu hidrojellerin potansiyel kullanım alanları ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği, yapay organlar, kromatografi, mikro aktüatör ve sensör malzemeleri, biyoyapışabilir arabulucular, etkileşim ile cevap verme yeteğine sahip kaplamalar, çok düşük derişimdeki analitleri algılama kapasitesine sahip ince film ve parçacıklar, ağır metal ve boyarmadde adsorpsiyon sistemleridir. Bu sistemler Şekil 2.3’de gösterildiği gibi polimerlerin ince film (polimer brushes, farklı polimerlerden yapılan çok katmanlı filmler, polimer ve parçacıkları birleştiren hibrit sistemler, polimer ağlarının ince film yapısı, kanal ve gözeneklerden oluşan ince film mebranlar) ve nanopartiküller (miseller, nanojeller) yapısında kullanılması ile elde edilir (Caldorea-Moore ve Peppas, 2009; Bhattarai vd., 2010; Lin vd., 2010; Mizutani vd., 2010; Robbins vd., 2009; Shukla vd., 2012; Sun ve Huang, 2010; Stuart vd., 2010).



Şekil 2.3. Uyarıya duyarlı polimer malzemelerin kullanılan formları

Hidrojellerin dış ortam koşullarındaki uyarılara verdiği cevaplar ise, faz, şekil, optik özellikler, mekanik özellikler, elektriksel alan, tepkime hızları ve geçirgenlik özelliklerindeki değişimler şeklinde ortaya çıkabilir (Bawa vd., 2009; Bajpai vd., 2011).

Uyarıya duyarlı sistemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere Şekil 2.4'te gösterildiği gibi üç başlık altında incelenmektedir. Fiziksel uyarılar (ışık, sıcaklık, ultrasonik, manyetik, mekanik, elektrik) genellikle zincir dinamiklerini değiştirir. Örneğin polimer/çözücü sisteminin enerji düzeyinin değişmesidir. Kimyasal uyarılar (çözücü, iyonik şiddet, elektrokimyasal, pH) polimer ile çözücü molekülleri arasında ya da polimer zincirleri arasındaki molekül etkileşimlerin değişmesi ile oluşur. Biyolojik uyarılar (enzimler, reseptörler) moleküllerinin gerçek işleyişi ile ilgilidir. Bu işleyiş mekanizması enzimatik reaksiyonların reseptör moleküllerini tanınmasıdır (Liechty vd., 2010; Delcea vd., 2011).



Şekil 2.4. Uyarıya duyarlı hidrojellerin sınıflandırılması

2.3.1. Fiziksel Uyarıya Bağlı Etkileşimler

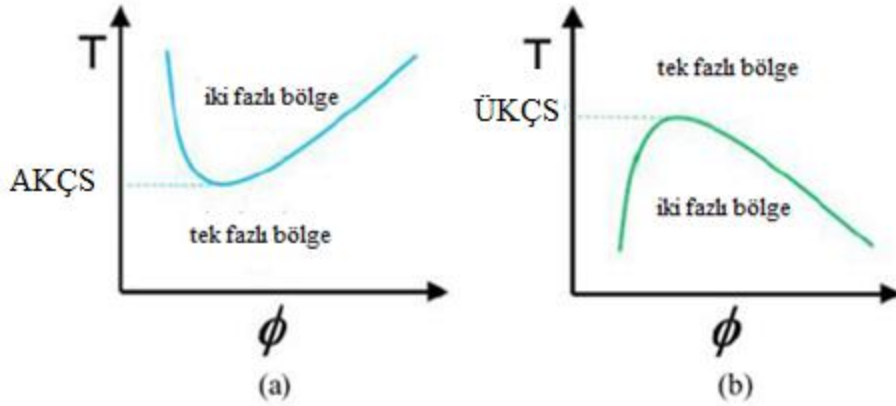
Fiziksel uyarılara bağımlı etkileşimlerin en önemlileri; sıcaklık, elektrik alan, ışık ile olan etkileşimlerdir.

2.3.1.1. Sıcaklık Duyarlı Hidrojeller

Sıcaklık-duyarlı veya termo-duyarlı hidrojeller ve polimerler uyarıya duyarlı polimerik sistemlerin en sık çalışılan sınıfındandır. Sıcaklığa duyarlı fonksiyonel grup içeren monomer ya da çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller elde edilebilir. Hidrofilik ve hidrofobik grupların su ile etkileşimi, sıcaklık değişimine bağlı olarak hacimsel faz değişimlerine neden olmaktadır. Bu hidrojellerin en önemli özelliği metil, etil ve propil gibi hidrofobik gruplar içermesidir (Bawa vd., 2009; Qiu ve Park, 2012).

Sıcaklık duyarlı polimerlerin eşsiz bir özelliği olan kritik çözelti sıcaklığı, polimer ve çözelti fazının kesintili olarak kendi bileşimine göre değişebilen sıcaklığıdır. Polimer çözeltisinde özel bir sıcaklığın altında bir faz varsa, diğer bir deyişle belirli bir sıcaklığın üzerinde çözünür halde ise bu sıcaklığa alt kritik çözelti sıcaklığı (AKÇS) denir. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi belirli bir sıcaklığın üzerinde çözünmez ise üst kritik çözelti sıcaklığı (ÜKÇS) denir (Bawa vd., 2009; Bajpai vd., 2011; Cabane vd., 2012; Laftah vd., 2011).

Genel olarak polimerlerin çözünürlüğü sıcaklık artışı ile artar. Ancak alt kritik çözelti sıcaklığına sahip polimerlerin sıcaklık arttıkça çözünürlüğü azalır. Bu nedenle bu polimerlerden yapılmış hidrojeller AKÇS'nin üzerinde sıcaklık arttıkça büzülür. Şişme davranışları türün; ters sıcaklık bağımlılığı ve hidrofobik etkileşimlerin baskın olması ile gerçekleştiği bilinir (Bawa vd., 2009; Bajpai vd., 2011; Cabane vd., 2012; Laftah vd., 2011).



Şekil 2.5. Sıcaklığa duyarlı hidrojelin davranış biçimi

a) Alt kritik çözelti sıcaklığındaki (AKÇS) davranışı b) Üst kritik çözelti sıcaklığındaki (ÜKÇS) davranışı

2.3.1.2. Elektrik Alana Duyarlı Hidrojeller

Elektrik alana duyarlı hidrojeller araştırma ve uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrik alana duyarlı hidrojellerin avantajı, elektrik alan süresi ve uygulama aralığının kontrol edilebilir olmasıdır.

Elektrokimyasal uyarılma ile hidrojelin bünyesinde gerçekleşen değişimlerin aşamaları aşağıda sırası ile verilmiştir.

a) Karşı iyon ve çözücü moleküllerinin akışı ile hacimsel bir genişleme gerçekleşir ve polimerin ozmotik basıncında bir artışa neden olur.

b) Zıt yüklü gözenekli polimer üzerine polielektrolit adsorpsiyon/yükleme kontrolü yapılır.

c) Oluşum ve çok katmanlı redoks aktif polielektrolitin şişmesi (Cabane vd., 2012).

Elektrik alan duyarlı polimerlerin şekil değişiklikleri şişme, daralma, bükülmedir. Bu değişimler uygulanan elektrik alan şiddetine ve aralığına bağlıdır (Bawa vd., 2009; Laftah vd., 2011).

2.3.1.3. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller

Manyetik polimer nanopartikül bileşikler ya da manyetik polimerik nanokompozitler olarak adlandırılan manyetik alana duyarlı hidrojeller, polimer matrisi içerisine manyetik (ferromanyetik) bir malzeme içeren yapılardan meydana gelir. Manyetik alana girdiğinde hidrojel ısınır, manyetik alandan kurtulduğunda ise tekrar soğur (Bawa vd., 2009; Bajpai vd., 2011).

Polimer üretiminde kullanılan malzemeler ve polimer içerisine dahil edilen manyetik malzeme belirli bir uygulama için gerekli olan manyetik özelliklere bağlıdır (Bawa vd., 2009; Bajpai vd., 2011).

Manyetik alana duyarlı hidrojeller yüksek stabilite, süper magnetizma ve uygun biyoyoumluluktan dolayı genellikle ilaç taşıyıcı sistem ve yapay kas yapımında kullanılır.

2.3.1.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller

Uyarı olarak ışığın anlık olarak uygulanabilir olması ve yüksek hassasiyetle belirli miktarlarda iletilebilir olmasından dolayı diğer sistemlere göre oldukça avantajlı sistemlerdir. Işığa duyarlı polimerler ve hidrojeller ultraviyole veya görünür bölgeye duyarlı olabilir; Ancak görünür bölge ışığına duyarlı polimerler ve hidrojeller güvenli, ucuz, kolaylıkla temin edilmelerinden dolayı daha yararlıdır (Bawa vd., 2009, Qiu ve Park, 2012;).

Bu tür polimerle yapılarında, yan veya ana zincire bağlanmış durumda ya da polimer ile fiziksel karışım halinde veya polimerik yapıda çapraz bağ oluşturmuş durumda fotokromik maddeler içerirler. Bu maddeler, ışığa karşı fonksiyonel özellik gösterebilen gruplardan oluşmuş olup, ışık ile etkileşimleri sonucu tersinir yapısal değişiklikler gösterirler. Bu tür maddelere örnek olarak, azobenzen, spiropiran ve trifenil metan verilebilir (Jeong ve Gutowska, 2002).

Işığa duyarlı polimerlerle mikrosistemlerde, doku mühendisliği uygulamalarında çalışılmaktadır. Optik ya da veri depolama, güvenlik kontrollü bant uygulamalarında kullanılmaktadır. Dokular yakın IR'ye karşı geçirgen özellik gösterdiklerinden biyomedikal araştırmalarda ışığa duyarlı polimerler önem kazanmaktadır. Kanserli hücrelerin kırılma indisinin normal hücrelerden farklı olduğu düşünülürse, yakın IR bölgesindeki ışığa cevap verebilen materyallerle tümörlerin görüntülenmesi düşünülmektedir. (Jeong ve Gutowska 2002; Nicoletta vd., 2012).

2.3.2. Kimyasal Uyarıya Bağlı Etkileşimler

Kimyasal uyarıya bağımlı etkileşimlerin en önemlileri iyonik şiddet, redoks ve pH'tır.

2.3.2.1. İyonik Şiddete Duyarlı Hidrojeller

Uyarıya duyarlı polimerler, çeşitli şekillerde uygulanan uyarıcıya cevap verebilir. İyonlaşabilir gruplar içeren hidrojeller iyonik kuvvete yanıt verebilen sistemlerdir. İyonik şiddetin değişmesi elektrolit bağı polimerik misellerin boyutunda, polimerin çözünürlüğünde değişikliklere neden olabilir (Szcubialka vd., 2003; Bawa vd., 2009).

Poliampolitler tek bir polimer zinciri üzerinde anyonik ve katyonik yüklü kısımların her ikisini de içermektedir. Bu polimerdeki karşıt yüklü türler arasındaki Coulombic sterik etkileşimler sonucu olağandışı reolojik davranış sergilerler. Çözelti içerisindeki poliampolitlerin davranışı, polimer içine dahil edilmiş iyonik türlerin oranı ile ilgilidir. Bu oran, sentetik yöntemler ve sulu ortam içerisindeki dış etkenler, özellikle pH'ın değişmesi yoluyla değişir. Poliampolitikler anyonik ve katyonik gruplar varlığında sistem polielektrolitler gibi davranır. Bununla birlikte, katyonik türlerin anyonik türlere oranının tamamına yaklaştığında çözeltide coulomb etkileşimleri hakim olur. Yük/yük oranı korunduğunda bu etkileşimler nedeniyle deiyonize su içinde çözünmezler. Bu durumda polimerlere elektrolit ilave edilerek kritik bir konsantrasyonda çözünür hale getirilir (Bawa vd., 2009; Bajpai vd., 2011; Cabane vd., 2012).

İyonik direnci belirlemek için tuzlarının farklı derişimleri kullanılır. Kullanılan tuzlar, iyonik şiddete duyarlı polimerlerin faz geçişlerine neden olabilir (Bawa vd., 2009).

2.3.2.2. Redoks Duyarlı Hidrojeller

Redoks duyarlı hidrojeller, kararsız gruplar içermektedir. Redoks duyarlı hidrojellerin biyolojik olarak parçalanabilir olmasından yararlanır (Mathiowitz vd., 1997).

Polianhidritler , poli(laktik /glikolik asit) (PLGA) ve poli (b-amino ester) (PbAEs) kararsız asit grupları içeren redoks duyarlı polimerlerdir. İndirgeyici bir ortamda disülfid grupları kararsız olduğu için, redoks duyarlı hidrojelleri uyarmak için kullanılmıştır (Oh vd., 2007; Matsumoto vd., 2008).

Başka bir redoks duyarlı polimer olan poli(NiPAAm-co-Ru(bpy)₃)dur. Ru(bpy)₃ oksitlendiğinde daha açık bir renge dönüşerek periyodik redoks değışikliği ile kimyasal bir dalga oluşturur. Bu redoks tepkime ile polimer zincirlerinin hidrofobik ve hidrofilik özelliği dolayısıyla polimerin şişme ve büzülme özellikleri değışir (Oh vd., 2007; Matsumoto vd., 2008; Cabane vd., 2012).

2.3.2.3. pH Duyarlı Hidrojeller

pH duyarlı hidrojeller, kendi yapısı içerisinde asidik ve bazik gruplar taşıyan ortam pH'nın değışmesiyle proton kabul eden ya da serbest bırakan polielektrolitlerdir. Polielektrolitler üzerinde asılı asidik ya da bazik gruplar, monoasit ya da monobaz grupların asidik ya da bazik grupları gibi iyonize olur.

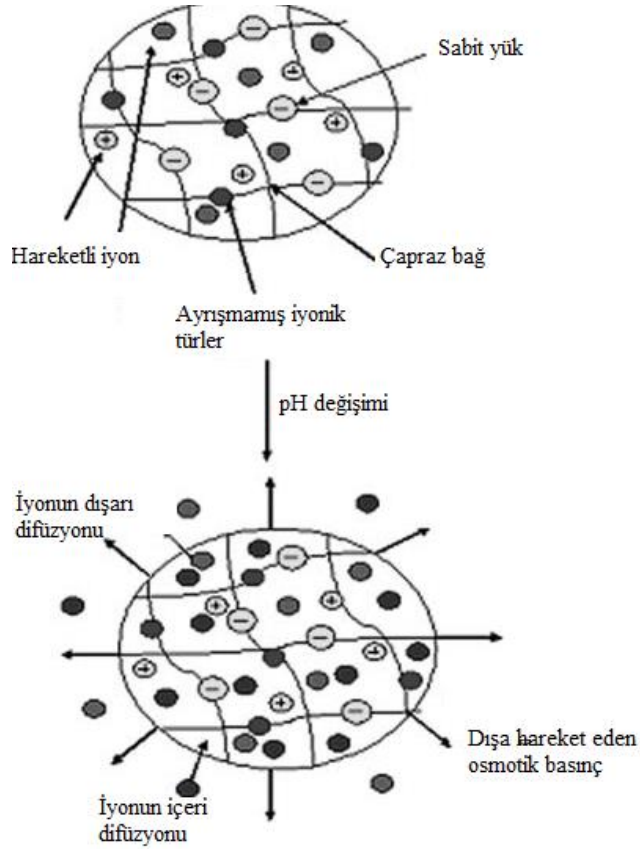
Polielektrolitler polimer ağı üzerindeki iyonize grupların birbirine yakın grupların konumlarından oluşan etkileşimlerden dolayı tamamen iyonize olamazlar. Bu nedenle monoasit ya da monobazların ayrışma sabiti (K_a) olması gereken ayrışma sabiti değerinden farklıdır.

Polimer zinciri boyunca yükü oluşturan elektrostatik itme polimerin hidrodinamik hacminde bir artış ile sonuçlanır. Sıkı sıkıya dolaşmış ve genleşmiş hal arasındaki bu geçiş pH, iyonik şiddet ve karşı iyonların çeşidi gibi elektrostatik itmenin durumundan etkilenir.

Genleşmiş halden kapalı hale geçiş, polimer ağı üzerindeki yüklerinin taşınabilir iyonlarla nötrale olması uygulanan osmotik basınç ile açıklanmaktadır. pH aralığındaki geri dönüşümlü olan faz geçişi genel olarak iki strateji ile modüle edilebilir.

- 1) İstenen pH aralığına uyan bir pK_a 'ya sahip iyonize olabilen monomer kısmın seçilmesidir. Bu nedenle istenilen uygulama için poliasit veya polibaz ile uygun bir seçim yapılır.
- 2) Polimer zincirine hidrofobik kısımların dahil edilerek bunların miktarı, doğası ve dağılımının kontrol edilmesidir. İyonlaşabilir gruplar nötür hale geldiğinde polimer ağ içerisinde elektrostatik itme kuvvetleri kaybolur, hidrofobik etkileşimler baskın hale geçer. Polimer ağ üzerine daha hidrofobik bir kısmın getirilmesi yüksüz halde daha kompakt bir yapıya ve daha az faz geçişi oluşmasını sağlar. Bu polimerlerin pH duyarlı kısımları olmadan, hidrofobitesini hidrofilik ve hidrofobik monomer ile kontrol edilebilir. Örneğin, 2-hidroksietil metakrilat, metil metakrilat, maleik anhidrit verilebilir (Aguilar, 2007).

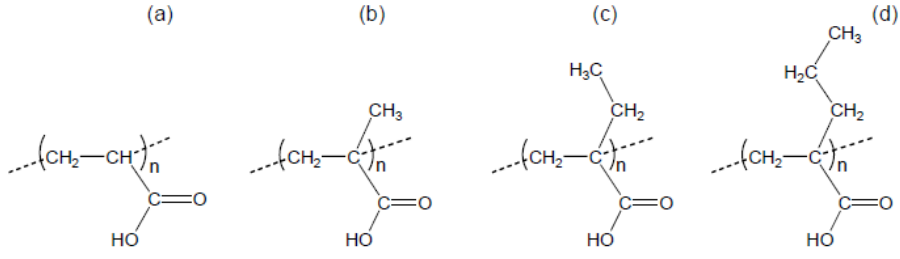
pH'ya duyarlı hidrojeller polimer zincirine bağlı asidik ya da bazik gruplar içermektedir. Zincir üzerindeki asidik gruplar yüksek pH'da proton verir, bazik gruplar ise düşük pH değerlerinde proton alır. Şekil 2.6'da pH duyarlı hidrojelin genel yapısı görülmektedir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi bir sulu çözelti içerisinde yerleştiklerinde tüm iyonize olabilen gruplar (asidik ve bazik) ayrılmış (protonlanmış) değildir (Bajpai, 2011).



Şekil 2.6. Tamponlanmış pH çözeltisi içerisinde hidrojinin şişmesi

pH duyarlı hidrojel polimer ağına asılı olan grupların yapısına bağlı olarak anyonik ve katyonik olarak sınıflandırılabilir.

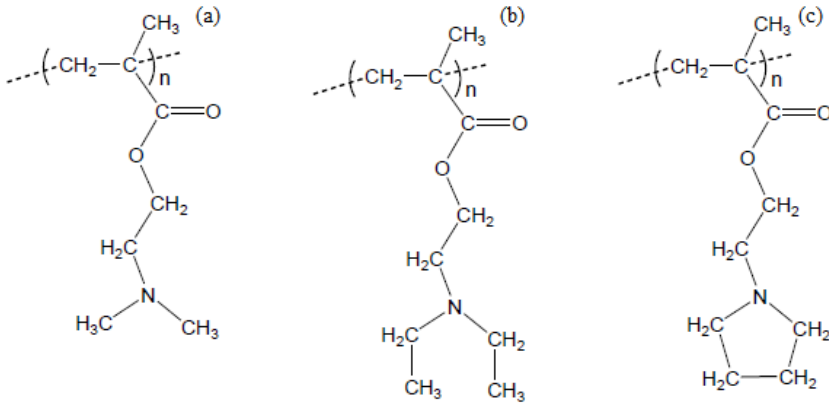
Anyonik: Anyonik pH duyarlı hidrojel genellikle karboksilik ya da sülfonik asit gruplarına sahiptir. Anyonik hidrojel önemli parametresi, buldukları ortamın pH'sı ve polimerin pK_a değeridir. Polimerin pK_a 'sı buldukları ortamın pH değerinden daha yüksek olduğunda, şişme özellikleri artar ve artan elektrostatik itme ile iyonize yapıyı oluşturur. Anyonik grup içeren polimer örnekleri Şekil 2.7'de verilmiştir.



a) poli(akrilik asit) b) poli(metakrilik asit) c) poli(2-etilakrilik asit) d) poli(2-propilakrilik asit)

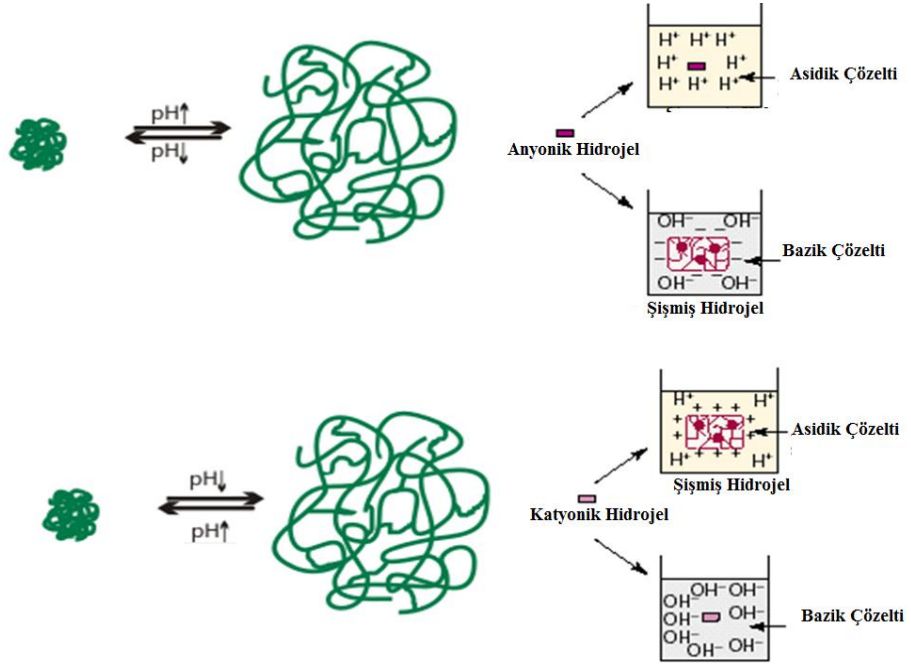
Şekil 2.7. pH duyarlı poliasitlerin kimyasal yapısı

Katyonik: Katyonik pH duyarlı hidrojeller genellikle amin grupları içerir. Katyonik duyarlı hidrojellerin önemli özelliği pK_b ve ortamın pH değeri arasındaki ilişkidir. Hidrojelin bulunduğu ortamın pH değeri pK_b 'den düşük olduğunda; amin grubunun hidrofikliğini, elektrostatik itme ve şişme oranını arttıran NH_2 den NH_3^+ e dönüşür. Katyonik grup içeren polimer örnekleri Şekil 2.8'de verilmiştir (Aguilar, 2007; Bajpai vd., 2011).



a) poli (2-(dimetilamino) etil metakrilat) b) poli(2-(dietilamino)etil metakrilat) c) poli (N-etil-pirrolidin metakrilat)

Şekil 2.8. pH duyarlı polibazların kimyasal yapısı



Şekil 2.9. Anyonik ve kationik hidrojinin asidik ve bazik çözelti içerisindeki davranış biçimi

pH-duyarlı hidrojenlerin denge şişme dereceleri; iyonik monomerlerin yüklerine, iyonlaşabilen grupların pK_a değerlerine, iyonlaşma derecesine, ağ yapıdaki iyonlaşan grupların derişimine, çapraz bağ yoğunluğuna, polimer zincirlerinin yapısına, pH'a, iyonik şiddete ve şişme ortamına bağlıdır. pH'a duyarlı hidrojenlerde dış ortam pH'sının değişmesiyle şişme özellikleri değişir. Asidik grup içeren hidrojenlerde pH'nın artmasıyla, bazik grup içerenlerde ise pH'nın azalmasıyla denge şişme değeri artar. Çizelge 2.1.'de pH duyarlı hidrojenlerin şişmesinde etkili olan faktörlere yer verilmiştir.

Çizelge 2.1. pH duyarlı hidrojenlerin şişmesinde etkili olan faktörler

Faktör	Etki
İyonik monomerin yükü	Asidik: pH \uparrow \rightarrow iyonlaşma \uparrow Bazik: pH \uparrow \rightarrow iyonlaşma \downarrow
İyonik monomerin pKa	pK _a \uparrow \rightarrow pH-iyonlaşma profil değişimi \uparrow
İyonik derecesi	İyonlaşma \uparrow \rightarrow şişme \uparrow
İyonik monomerin derişimi	Derişim \uparrow \rightarrow iyonlaşma durumunda şişme \uparrow
Çapraz bağ yoğunluğu	Yoğunluk \uparrow \rightarrow şişme \downarrow
pH	Asidik : pH \uparrow \rightarrow şişme \uparrow Bazik : pH \uparrow \rightarrow şişme \downarrow
İyonik şiddet	İyonik şiddet \uparrow \rightarrow hidrojele uygulanan ozmotik basınç \downarrow \rightarrow şişme \downarrow

2.3.3. Biyolojik Uyarıya Bağlı Etkileşimler

Yaşamı sürdürmek için gerekli olan en önemli biyosistem homeostazi gibi doğal geri bildirim sisteminin fonksiyonu ile yakından ilişkilidir. Polimerler biyolojik moleküllerin konformasyon, yük değişimi gb işlevlerini taklit etme yeteneğine sahiplerdir. Bu nedenle biyomedikal ve biyokimyasal alanlarda uygulanabilir akıllı polimerik sistemler kullanılmaya başlanmıştır. Özel biyomolekülleri tanımak ve onlara cevap verme yeteneğine sahip yeni nesil biyomalzeme ve biyomedikal-duyarlı hidrojenler sentezlenmiştir. Biyomoleküler duyarlı hidrojenler özel biyomoleküllere karşı tepki olarak hacim değişikliğine uğrayabilir. Bu biyomoleküllerin konsantrasyonu arttırarak yanıt verme şekillerine göre akıllı hidrojenlerin tasarımları değiştirilmektedir (Chaterji vd., 2007).

Biyolojik uyarıya bağlı etkileşimlerde rol alan yapılar genellikle, glikoz, glutatyon, enzim, reseptörler gibi makromoleküllerdir (Cabane vd., 2012).

2.4. Hidrojel Üretimi

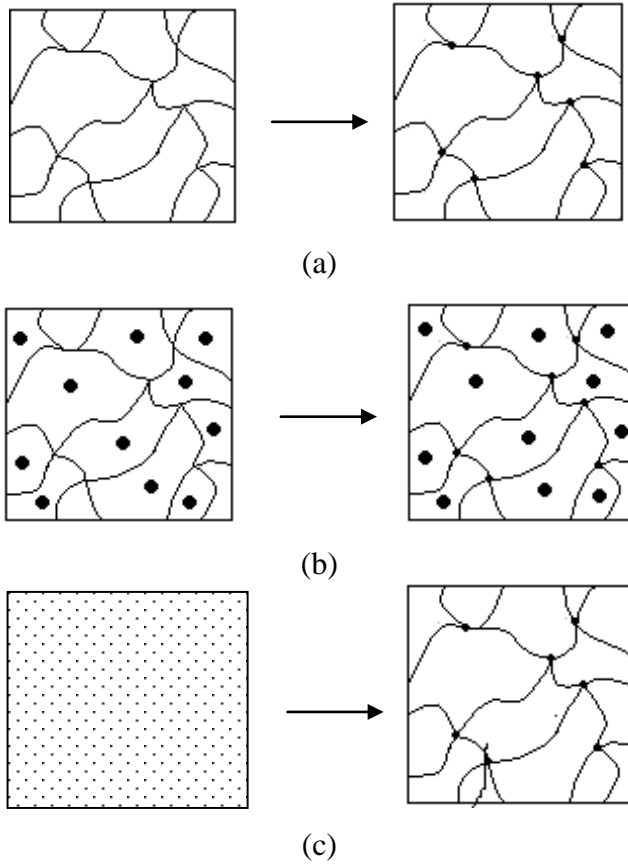
Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir (Tanaka, 1981; Gombotz ve Hoffmann, 1986; Peppas ve

Mikos, 1986; Karadağ vd., 2010; Koul vd., 2011; Kundakçı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

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

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

Anlatılan bu durumları daha iyi açıklamak için Şekil 2.10 düzenlenmiştir.



Şekil 2.10. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi

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

2.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Üretimi

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

Hidrofilik polimerlerin büyük çoğunluğunda, iki ya da çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır. Formaldehit, asetaldehit, ve glutaraldehit gibi aldehitler, maleik ve okzalik asit, etilenglikol 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; Kundakcı vd., 2008; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

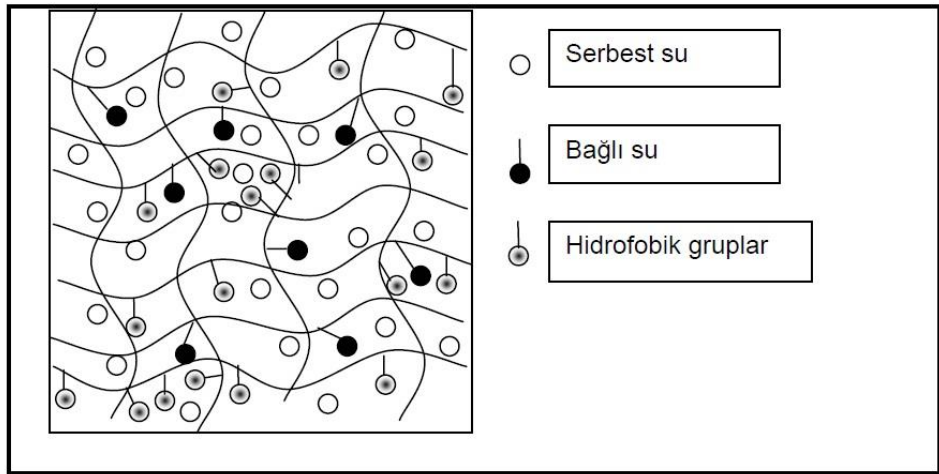
Hidrojel üretiminde kullanılan kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En çok kullanılan başlatıcılar, azobisisobutironitril (AIBN), amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir (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 kütleli 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; 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 2.11. Çapraz bağlı polimerlerin yapısında görülebilen üç tür suyun şematik gösterimi

2.5. Hidrojel Karakterizasyonu

Çapraz bağlı 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 (Skoog ve Leary, 1992).

2.5.2. SEM Analizi

Üretimleri gerçekleştirilen polimerik yapıların yüzey özelliklerinin incelenmesi, polimerlerin karakterizasyonu açısından oldukça önemlidir. Polimerik örneklerin yüzey özellikleri ve gözenekliliği hakkında fikir edinebilmek amacı ile en sık kullanılan yöntemlerden biri taramalı elektron mikroskopi (Scanning Electron Microscopy, SEM) yöntemidir (Koul vd., 2011; Sun vd., 2011).

2.5.3. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jelle girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (Peppas ve Mikos, 1986; 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 kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Evmenenko vd., 1999; Kundakcı vd., 2009; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Kundakcı vd., 2011).

% Şişme (%S);

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

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte W_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, W_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği (dengede su içeriği) (DSİ);

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

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;

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

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; 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 difüzlenme 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).

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

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

2.6. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Son zamanlarda hidrojeller günlük yaşantımızda önemli oranda yer almaktadır. Hidrojeller ilk olarak sabun, şampuan, saç jöleleri ve kontak lens yapımında kullanılmıştır. İlk endüstriyel uygulama alanları ise; petrolün geri kazanımı, tarım, farmasötik, tekstil ve su arıtımıdır. Bu nedenle hidrojeller günlük hayatta kullanılan popüler ürünlerden biri haline gelmiştir (Laftah; 2011).

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme/suda-sulu ortamlarda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon, affinite kromatografisi gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; rejeneratif ilaçlar, biyosensör, 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, biyoyapışabilir arabulucular, buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar (Ekici ve Saraydın, 2004; Magnin vd., 2004; Moradi vd., 2004; Verestiuc vd., 2004; Kundakçı vd., 2008; Üzüm vd., 2008, 2009; Karadağ vd. 2009, 2010; Patrickios, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Bajpai, 2011; Qiu, 2012; Deen, 2013 Ahmed, 2015).

Son yıllarda hidrojellerin, güç üretiminde kullanılması fikri üzerinde de ısrarla durmaktadırlar. Hidrojellerin 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).

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

2.6.1. Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı

Çoğu 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 (Karadağ vd., 1998a; Saraydın ve Karadağ, 2000; Kundakcı vd., 2011).

Ağ yapılı, çapraz bağlı polimerik sistemler olan hidrojellerin çok iyi su tutucu olmalarının yanı sıra bazı uygulamalarda adsorplayıcı olarak kullanıldığı da bilinmektedir. Süper su tutucu olan akrilamid esaslı hidrojellerin bazı ağır metal iyonlarını ve bazı boyarmaddeleri, bu maddelerin sulu çözeltilerinden soğurumu araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (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 belirginini olarak gözlediğimiz ve insan hayatıyla direkt ilişkili olanı 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 değişimler çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı olabilecek seviyelere ulaştığında kullanım alanlarında daralmalar oluşur. Bu nedenle, kirli suların mutlaka temizlenmesi gerekir. Değişik su kirleticileri vardır. Bunların başlıcaları, organik kirleticiler, mikroorganizmalar, endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri, gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar) ve radyoaktif kirleticilerdir (Crini, 2005; Üzüm vd., 2007; Kundakçı 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, nötrleştirme, yüzeye soğurma, vb)

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

Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;

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

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

2.6.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeye tutunması olayıdır. Hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında oluşur. Bir başka tanımla, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalmasıdır. Adsorpsiyon olayında yüzeye soğurulan maddeye adsorplanan, soğurumun gerçekleştiği yüzeye ise adsorplayıcı (adsorban) adı verilir. Farklı tipte ara yüzeylerde gerçekleşen farklı adsorpsiyon türleri kullanıldıkları alanlar için oldukça büyük öneme sahiptir.

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

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

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

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 sıcaklıkla değişim gerçekleşmediğinde desorpsiyonun oluşması 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 İzotermi

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

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

Çözeltilerden 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; 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 (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; çözeltilerin başlangıç derişimi, C_s; çözeltilerin denge derişimi, v; çözelti hacmi ve m; hidrojel kütlesidir. Bu şekilde hesaplanan q değerlerinin çözeltilerin son derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izoterm, çapraz bağlı polimer ve çözeltilerdeki çözünen madde arasında gerçekleşen adsorpsiyon hakkında bilgi verir.

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

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

Eşitlikte C_b ; hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimini verir.

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

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

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

2.6.7. Boyarmadde Uzaklaştırılması

Boyarmaddeler uygulandığı malzemeye kalıcı biçimde rengini veren yoğun renkli ve karmaşık yapılu 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 çözünmüş olarak bulunan oksijen, gereksiz yere harcanır. Böylece suyun kimyasal oksijen gereksinimi artar. Kimyasal oksijen gereksinimi sularda bulunan organik maddelerin tümünün yükseltgenmesi için gereken oksijen gereksinimi olarak tanımlanır. Bu da suda yaşayan canlı organizmaların oksijen gereksiniminin karşılanmamasına ve ölümlerine neden olur.

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Suda çözünebilir 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., 1998a, b; Saraydın vd., 2001; Nas, 2006; Üzüm ve Karadağ, 2006; Dadhaniya vd., 2007; Karadağ vd., 2007; Kundakçı vd., 2008; Özay vd., 2009; Wang vd., 2010; Wu vd., 2010; Humelnicu vd., 2011; Karadağ vd., 2009; Kundakçı 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, 2000).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

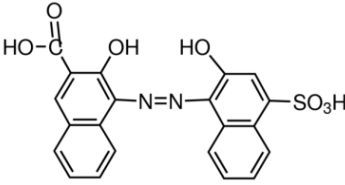
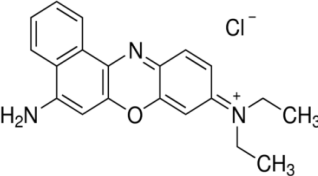
Bu çalışmada, çapraz bağlı amfolitik terpolimerlerin üretiminde monomer olarak akrilamid (AAm) (Aldrich, Steinhelm, Almanya), yardımcı monomer olarak (3-akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür (APTAC) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) ve sodyum akrilat (SA) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (Mn=198,22) (Fluka, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) ve hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-tetrametiletilediamin (TEMED) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) kullanılarak çapraz bağlı terpolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu kimyasalların formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çapraz bağlı terpolimer 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
Sodyum akrilat	$H_2C=CHCO_2Na$	SA
Etilen glikol dimetakrilat	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$	EGDMA
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	APS
<i>N,N,N',N'</i> - Tetrametiletilediamin	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	TEMED

Amfolitik hidrojenlerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması için boyarmadde olarak anyonik özellikteki “kalkon karboksilik asit” (Aldrich, Steinhelm, Almanya) (CCA) ve kationik özellikteki “nil mavisi” (Aldrich, Steinhelm, Almanya) (NB) seçilmiştir. Soğurum çalışmalarında kullanılan boyarmaddenin kimyasal formülü, kısa gösterimi ve bazı özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir (Saraydın ve Karadağ 2000; Üzüm ve Karadağ, 2006).

Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan kalkon karboksilik asit ve nil mavisinin özellikleri

İsim	Kimyasal Formül	Mol Kütle (g mol ⁻¹)	λ_{mak} (nm)	Renk İndeks No
Kalkon karboksilik asit (CCA)		438,41	560	-
Nil Mavisi (NB)		353,85	600	51180

3.2. Amfolitik Hidrojelin Sentezlenmesi

Bu çalışmada kullanılan AAm esaslı hidrojellerin sentezi serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlı yapıların sentezlenmesinde EGDMA kimyasal çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Amfolitik hidrojellerin sentezlenmeleri için kullanılan yöntem aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.2.1. Akrilamid Esaslı Hidrojellerin Sentezi

AAm esaslı amfolitik hidrojellerin sentezlenmeleri sırasında anyonik ve katyonik yardımcı monomer ve çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. AAm/SA/APTAC hidrojellerin sentezlenmeleri için kullanılan SA ve APTAC yardımcı monomerleri ve EGDMA çapraz bağlayıcı kullanılmıştır.

AAm/SA/APTAC sentezi: 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 1,0 mL suda çözülerek sulu AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye 40 mg (0,42535 mmol) SA anyonik yardımcı monomeri ilave edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiye ayrı ayrı 0 μ L, 20 μ L (0,01070 mmol), 40 μ L (0,02148 mmol), 60 μ L (0,03222 mmol), 80 μ L (0,04296 mmol) şeklinde değişen oranlarda APTAC katyonik yardımcı monomeri eklenerek monomer karışımı elde edilmiştir. Elde edilen bu karışımdan 10 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Bu karışıma, sırasıyla çapraz bağlayıcı

olarak %2'lik EGDMA çözeltisinden 0,25 mL (0,12800 mmol), başlatıcı olarak 5 g/100 mL'lik APS çözeltisinden 0,20 mL (0,04380 mmol) ve hızlandırıcı olarak %1'lik TEMED çözeltisinden 0,25 mL (0,01670 mmol) eklenmiştir. Hazırlanan çözelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak oda sıcaklığında polimerleşmeye bırakılmıştır. Oluşan çapraz bağlı polimerler plastik pipetlerden çıkarılarak 3–4 mm uzunluğunda kesilerek yıkama işlemi için saf su içerisine bırakılmışlardır. Beş gün süreyle düzenli olarak suları değiştirilen hidrojeller bu sürenin sonunda önce açık havada sonra da vakumda kurutulmuştur.

AAM/APTAC/SA sentezi : 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 1,0 mL suda çözülerek sulu AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye 40 µL (0,02148 mmol) APTAC katyonik yardımcı monomeri ilave edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiye ayrı ayrı 0 mg, 20 mg (0,21267 mmol), 40 mg (0,42535 mmol), 60 mg (0,63800 mmol), 80 mg (0,85070 mmol) şeklinde değişen oranlarda SA anyonik yardımcı monomeri eklenerek monomer karışımı elde edilmiştir. Elde edilen bu karışımdan 10 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Bu karışıma, sırasıyla çapraz bağlayıcı olarak %2'lik EGDMA çözeltisinden 0,25 mL (0,12800 mmol), 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 polimerleşmeye bırakılmıştır. Oluşan çapraz bağlı polimerler plastik pipetlerden çıkarılarak 3–4 mm uzunluğunda kesilerek yıkama işlemi için saf su içerisine bırakılmışlardır. Beş gün süreyle düzenli olarak suları değiştirilen hidrojeller bu sürenin sonunda önce açık havada sonra da vakumda kurutulmuştur.

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

Çizelge 3.3. Sentezi gerçekleştirilen çapraz bağlı polimerler

Çapraz bağlı polimerin kısa adı	Miktarı Sabit Tutulan Yardımcı Monomer	Miktarı Değiştirilen Yardımcı Monomer
AAM/APTAC/SA/EGDMA	40 µL APTAC	0-80 mg SA
AAM/SA/APTAC/EGDMA	40 mg SA	0-80 µL APTAC

3.3. Hidrojellerin Karakterizasyonu

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

3.3.1. Spektroskopik Analiz

Hidrojellerin spektroskopik karakterizasyonlarının yapılabilmesi için çapraz bağlı kopolimerlerin KBr kullanılarak hazırlanmış tabletlerinin FT-IR spektrumları alınmıştır. Spektrumların alınması için Adnan Menderes Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan VARIAN FTS 800 FT-IR Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.3.2. Şişme Karakterizasyonu

Hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlere 25°C'da pH 3,0; 7,0 ve 11,0 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 pH değeri 3,0; 7,0 ve 11,0 çözeltisi bulunan behere konularak şişmeye bırakılmıştır. Hidrojelin 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.

3.3.2.1. Suda şişme çalışmaları

Suda şişme çalışmaları damıtık su kullanılarak yapılmıştır. Damıtık suyun pH ölçümü yapıldığında pH değeri 7,0 olarak elde edilmiştir. Elde edilen parametreler pH 7,0 değerleri olarak kullanılmıştır.

3.3.2.2. Farklı pH'lardaki şişme çalışmaları

Çalışmada farklı pH değerleri olarak 3,0 ve 11,0 kullanılmıştır. pH çözeltilerinin hazırlanmasında 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılmıştır. Hazırlanan bu

çözeltilerin pH değerlerinin 3,0 ve 11,0'a ayarlanması için 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl çözeltileri kullanılmıştır.

3.3.3. SEM Analizi

Bu çalışmada hazırlanan çapraz bağlı hidrojin 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.

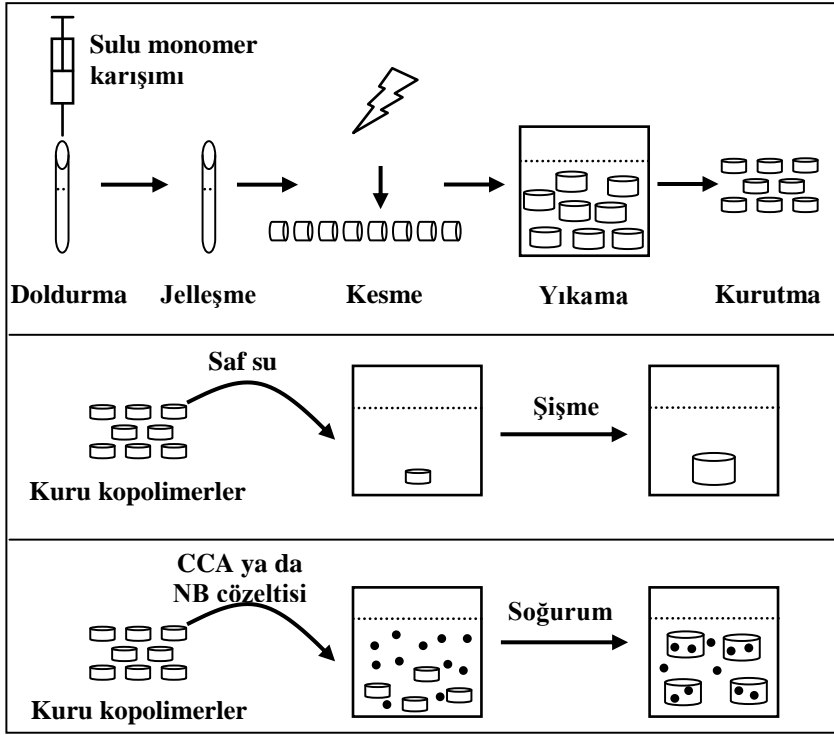
3.4. Boyarmadde Soğurumu

Kuru haldeki çapraz bağlı hidrojin örneklerinin boyarmadde çözeltilerinde bir süre bekletildiklerinde çözeltilere uygun renklenmeler göstermişlerdir. Yapılan bu ön denemelerle hidrojinlerin CCA'yı ve NB'yi soğurabileceği görülmüş ve yüzeye soğurum çalışmaları kullanılmıştır.

Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için $3,0 \times 10^{-5}$ – $7,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen derişimlerde CCA sulu boyarmadde çözeltileri ve $1,0 \times 10^{-5}$ – $25,0 \times 10^{-5}$ ile 40 µL APTAC /40 mg SA monomeri içeren çapraz bağlı hidrojin dengeye gelene kadar 25°C'da etkileştirilmişlerdir.

Yardımcı monomer içeriğinin soğuruma etkisini araştırabilmek için $5,0 \times 10^{-5}$ M sabit derişimde NB ve $25,0 \times 10^{-5}$ M CCA boyarmadde çözeltileri ile SA ve APTAC içeriği değişen hidrojinlerin etkileşmeleri sağlanmıştır.

Dengeye gelen hidrojinler dekantasyonla çözeltilerden ayrılmış ve çözeltilerin absorbansları ADÜ FEF Kimya Bölümünde bulunan SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler CCA için 560 nm dalga boyunda, NB için 600 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir (Saraydın ve Karadağ 2000; Üzüm ve Karadağ, 2006). Ölçümler sırasında referans olarak saf su kullanılmıştır. Daha önce hazırlanan ve Ek 1.1 ve 1.2'de sunulan çalışma eğrileri yardımıyla ölçülen absorbans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır. Şekil 3.1'de çapraz bağlı hidrojinin hazırlanması, şişme ve soğurum çalışmaları şematik olarak gösterilmiştir.



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

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

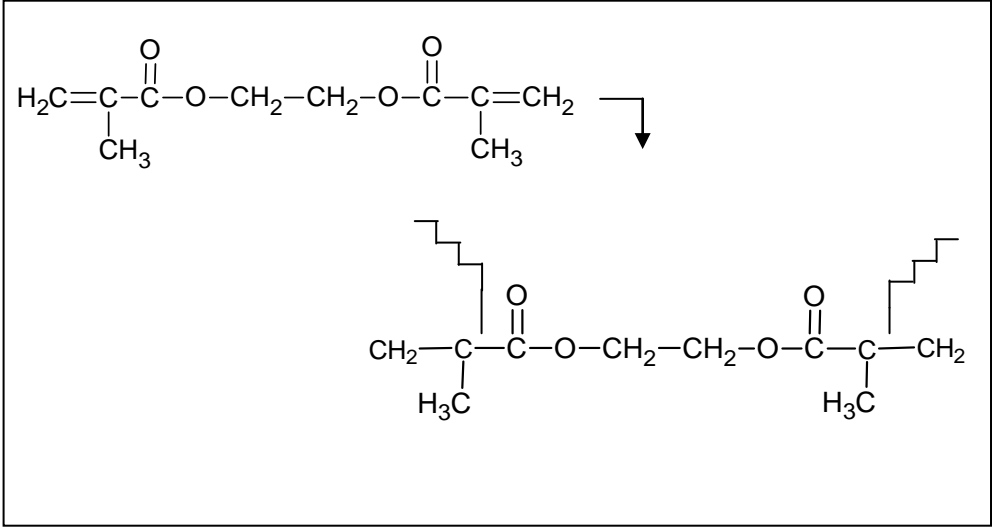
4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması

Bu çalışmada, hidrofilik gruplar taşıyan (3-akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür ve sodyum akrilat yardımcı monomerleri kullanılarak, akrilamid esaslı terpolimerler üretilmiştir. Terpolimer yapılarının çapraz bağlanma oluşumu için etilenglikoldimetakrilat kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Spektroskopik karakterizasyon ve şişme karakterizasyonu yöntemleri kullanılarak çapraz bağlı polimerlerin 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/40APTAC/SA ve AAm/40SA/APTAC terpolimerleri, kimyasal çapraz bağlayıcılar kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmişlerdir. Akrilamid monomerinin sudaki çözeltisine, farklı özelliklerde hidrojeller elde edebilmek amacıyla APTAC miktarı sabit tutulup değişen miktarlarda SA yardımcı monomeri ve SA miktarı sabit tutularak değişen miktarlarda APTAC yardımcı monomeri eklenmiştir. Bu karışımlara çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı yardımıyla çapraz bağlı terpolimerlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de monomerlerin ve sentezlenen terpolimerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N}^+ \text{Cl}^- \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \end{array}$
Akrilamid (AAm)	(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür (APTAC)	Sodyum akrilat (SA)
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \end{array} \quad \text{---CH}_2\text{---} \quad \begin{array}{c} \text{O}^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{---CH---} \end{array} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N}^+ \text{Cl}^- \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
Akrilamid/(3-akrilamidopropil) trimetil amonyum klorür/Sodyum akrilat AAm/APTAC/SA		

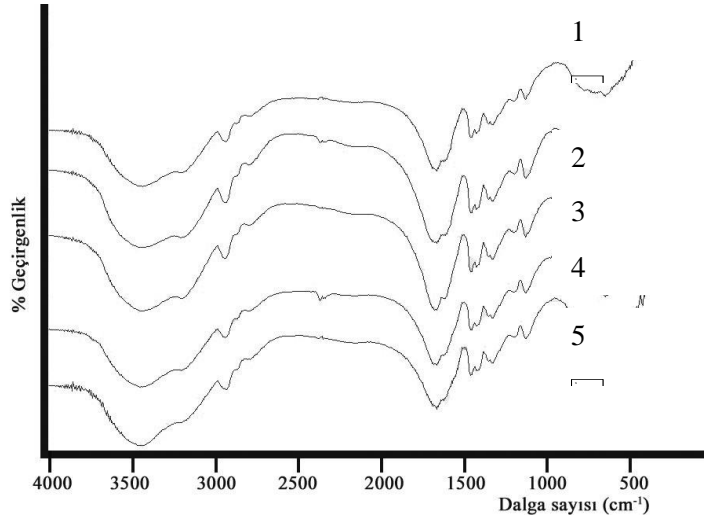
Şekil 4.1. Monomerlerin ve terpolimerin kimyasal yapısı



Şekil 4.2. EGDMA kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları

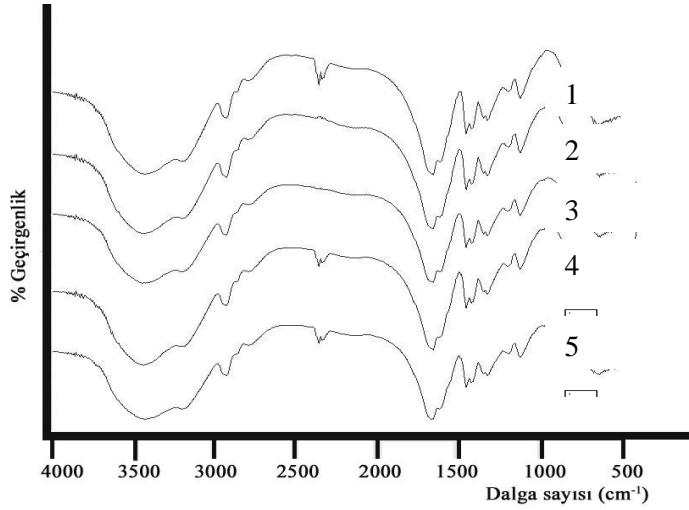
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon

Hazırlanan terpolimer 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 EGDMA ile çapraz bağlanmış terpolimerlerin spektrumları alınmıştır. 500-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alınan spektrumlar aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.3. AAM/40APTAC/SA terpolimerinin FT-IR spektrumu

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



Şekil 4.4. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin FT-IR spektrumu

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

Şekil 4.3 ve 4.4’de sunulan spektrumlar incelendiğinde, 3000-3600 cm^{-1} arasında görülen geniş bandlar AAm’e ait N–H gerilmeleri 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 (Mohan vd., 2005; Kaewpirom ve Boonsang, 2006; Karadağ vd., 2010; AL-Sabagh ve Abdeen, 2010; Zhang vd., 2010; Sun vd., 2011; Kabiri vd., 2011; Kundakçı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011; Wei vd., 2011).

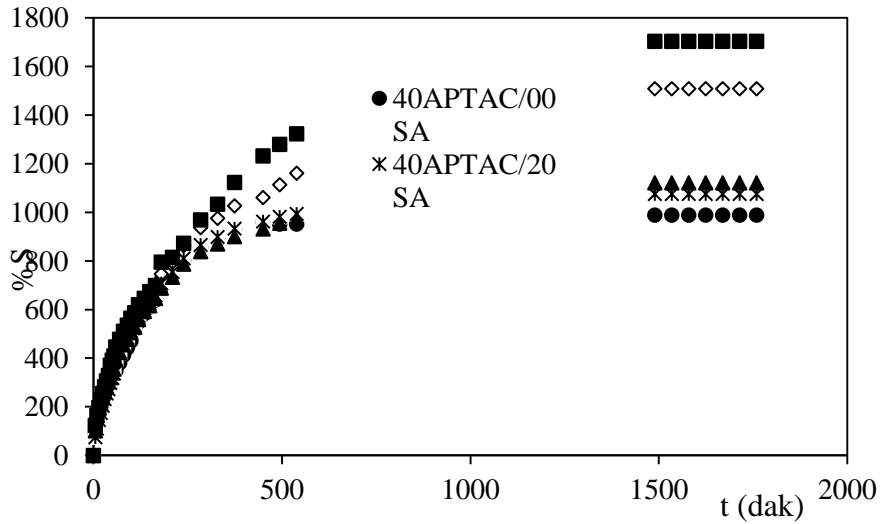
Şekil 4.3 ve 4.4’de sunulan spektrumlar incelendiğinde, 3000-3600 cm^{-1} arasında görülen geniş bandlar akrilamide ait N–H gerilmeleri ile SA’da bulunan karboksil grubunun O–H gerilmelerinin üst üste çakışmaları olarak açıklanabilir. Ayrıca 1600-1700 cm^{-1} arasında gözlenen bandlar SA’da bulunan COO– gruplarının varlığını göstermektedir. 2900 cm^{-1} dalga sayısında yer alan bandlar C-H gerilmelerine aittir ve tüm spektrumlarda gözlenmektedir (Mohan vd., 2005; Kaewpirom ve Boonsang, 2006).

4.3. Şişme Karakterizasyonu

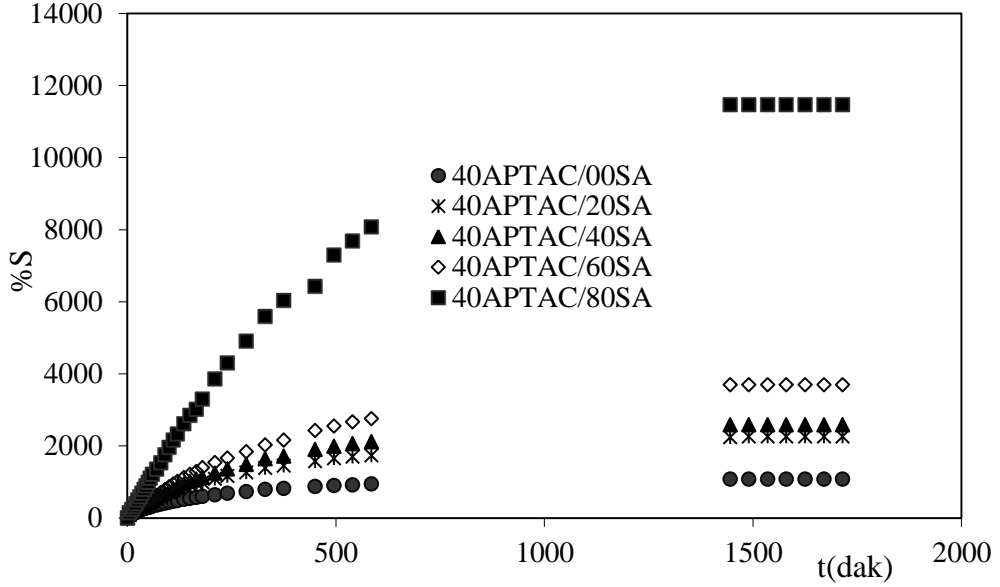
Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenmesi için EGDMA ile çapraz bağlanmış hidrojellere sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru haldeki kütlesi belirlenen çapraz bağlı polimer örneği 25°C’de pH 3,0; 7,0 ve 11,0’da farklı pH’lardaki çözelti 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

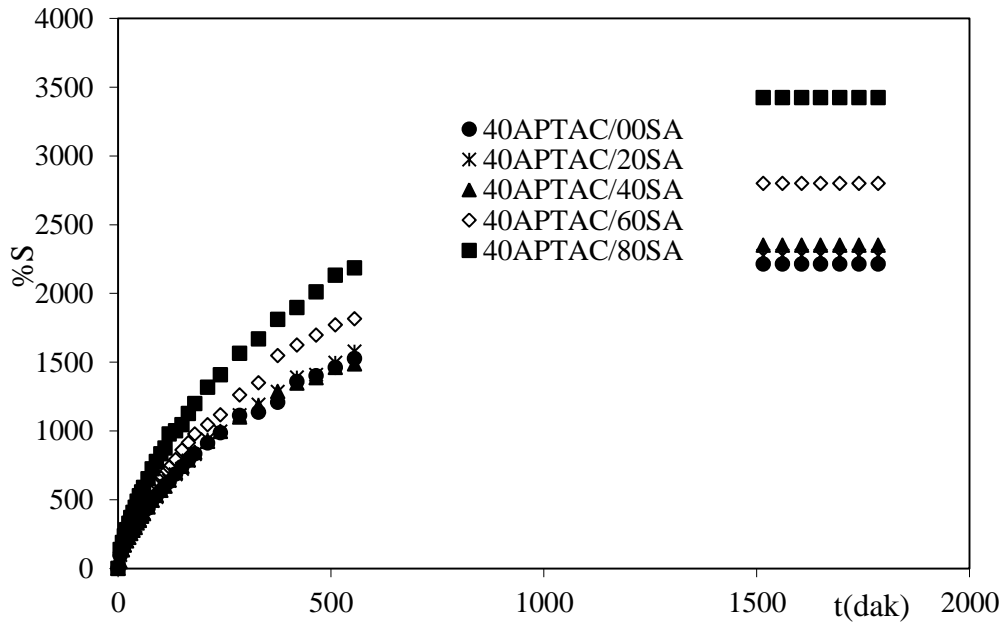
Dinamik şişme testleri sonunda çapraz bağlı polimerler dengeye gelerek sabit bir yüzde şişme (%S) değerine ulaşmışlardır. Bu değer denge yüzde şişme (%S_d) değeri olarak adlandırılır. Elde edilen veriler yardımıyla %S – t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. AAm/40APTAC/SA terpolimerleri için farklı pH’larda oluşturulan şişme izotermi aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.5. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 3,0’daki şişme izotermi



Şekil 4.6. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 7,0'daki şişme izotermi

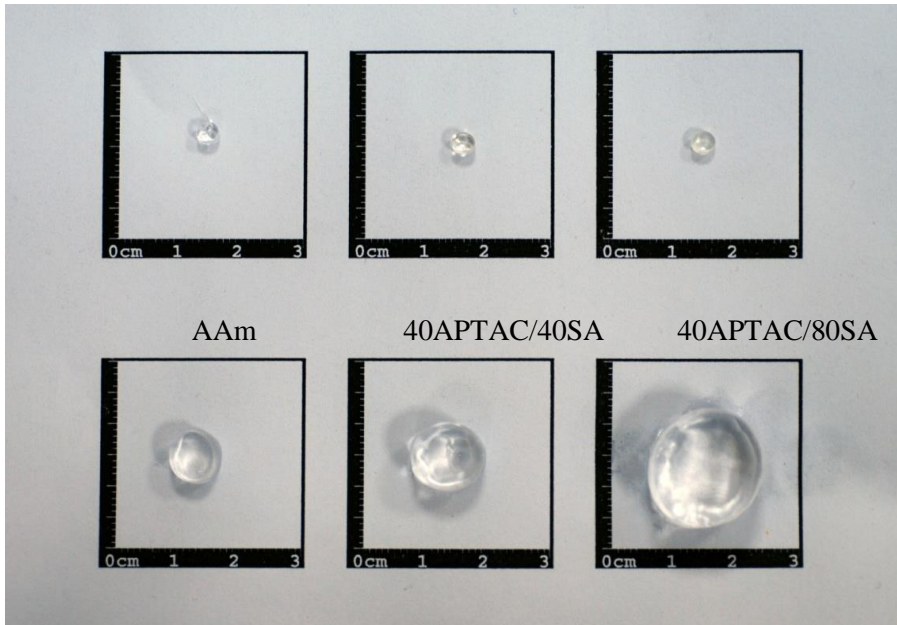


Şekil 4.7. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 11,0'daki şişme izotermi

Çizelge 4.1. AAm/40APTAC/SA terpolimerlerinin %S_d değerleri

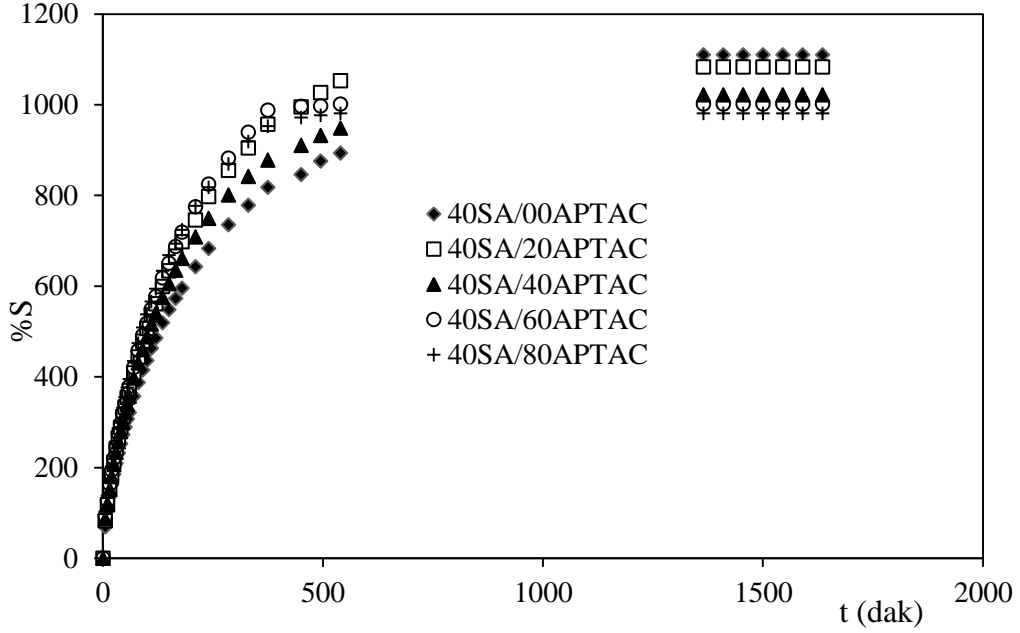
SA mg	0	20	40	60	80
	Denge yüzde şişme, %S _d				
pH 3,0	988	1076	1122	1509	1703
pH 7,0	1076	2253	2581	3696	11463
pH 11,0	2213	2274	2352	2800	3423

Çizelge 4.1 incelendiğinde, terpolimerdeki APTAC miktarı sabit iken SA miktarı artışıyla %S_d değerlerinde önemli artışlar olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi, SA molekülünde bulunan hidrofilik grupların artışıdır. Terpolimerlerin pH değeri 3,0; 7,0 ve 11,0 üç farklı pH ortamında terpolimerlerin %S_d değerleri incelenmiştir. Üç farklı pH ortamında da SA miktarı artışıyla %S_d miktarı artmıştır. En önemli artış pH 7,0 ortamında gözlenmiştir.

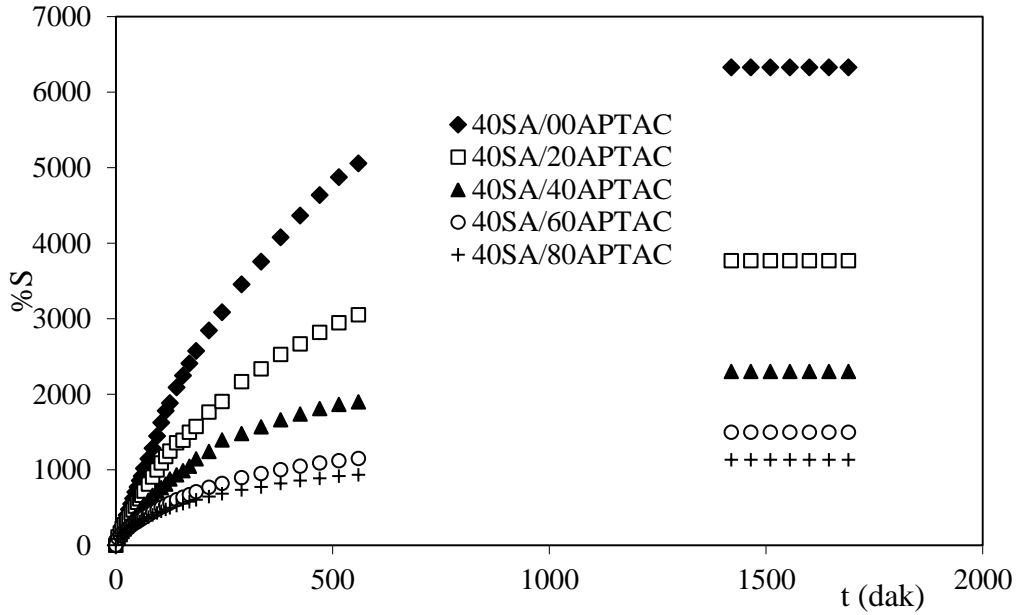


Şekil 4.8. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 7,0'daki kuru ve şişmiş görünümleri

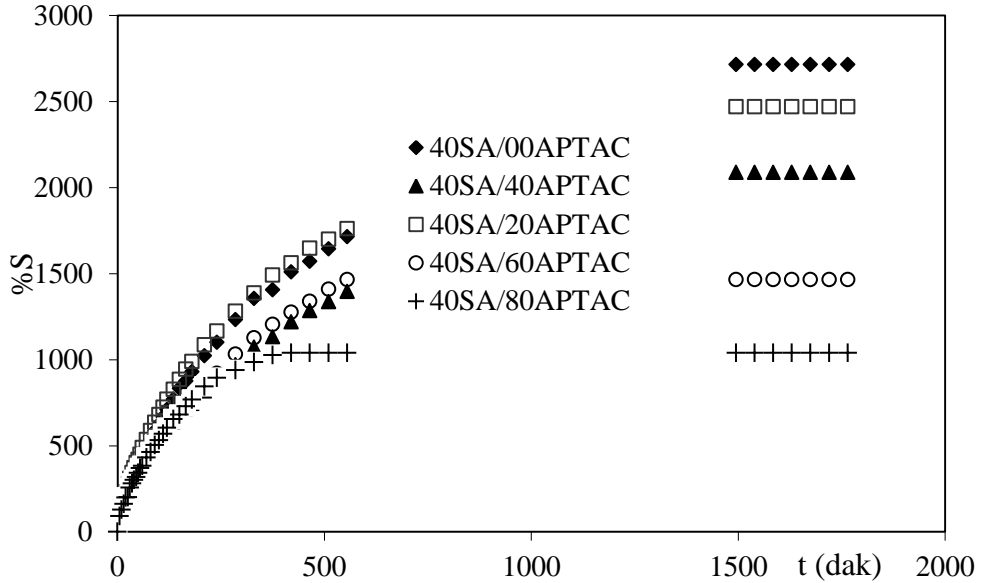
AAm/40SA/APTAC terpolimerleri için farklı pH'larda oluşturulan şişme izotermi aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.9. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 3,0'daki şişme izotermi



Şekil 4.10. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 7,0'daki şişme izotermi

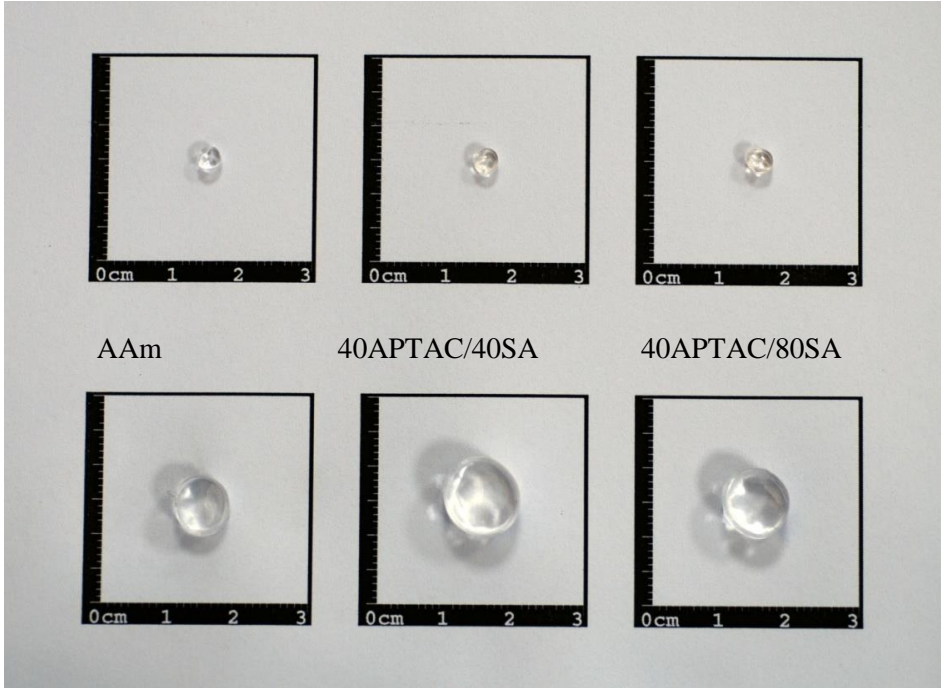


Şekil 4.11. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 11,0'daki şişme izotermi

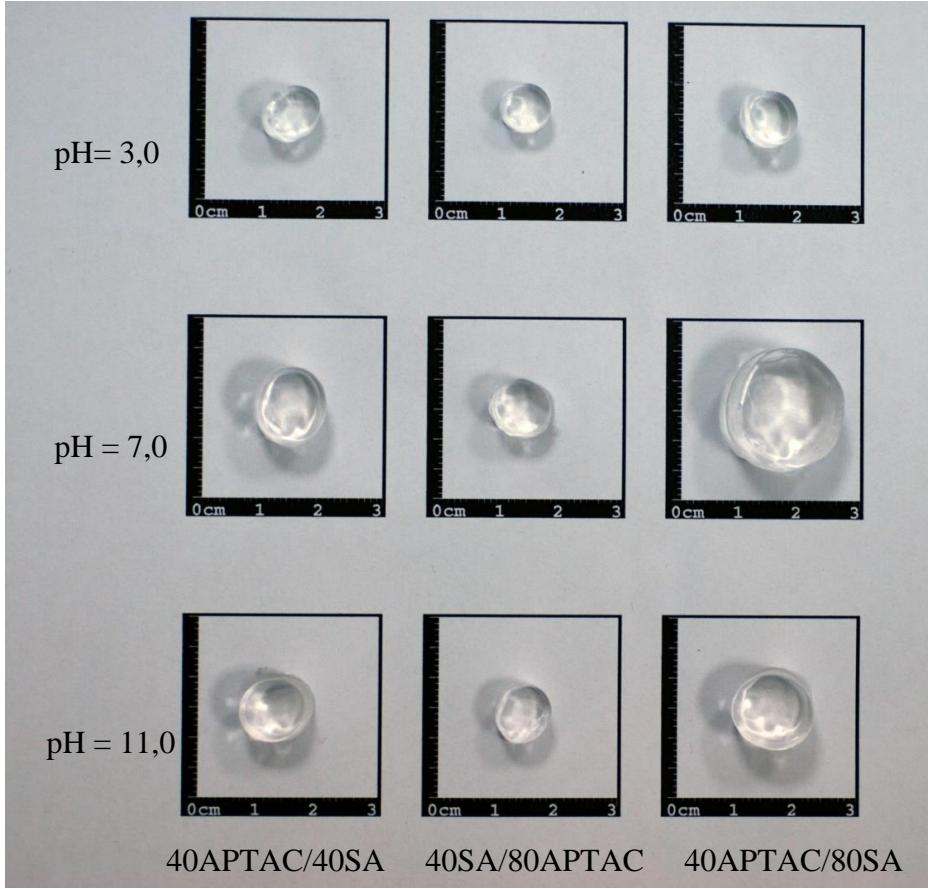
Çizelge 4.2. AAm/40SA/APTAC terpolimerlerinin %S_d değerleri

APTAC μ L	0	20	40	60	80
	Denge yüzde şişme, %S _d				
pH 3,0	1110	1083	1122	1001	981
pH 7,0	6326	3763	2581	1497	1131
pH 11,0	2714	2468	2352	1464	1040

Çizelge 4.2 incelendiğinde, terpolimerdeki SA miktarı sabit iken APTAC miktarı artışıyla %S_d değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi, Terpolimerlerin pH değeri 3,0; 7,0 ve 11,0 üç farklı pH ortamında terpolimerlerin %S_d değerleri incelenmiştir. Üç farklı pH ortamında da APTAC miktarı artışıyla %S_d miktarı azalmıştır.



Şekil 4.12. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 7,0'daki kuru ve şişmiş görünümleri



Şekil 4.13. AAm/40APTAC/40SA, AAm/40SA/80APTAC ve AAm/40APTAC/80SA terpolimerlerinin farklı pH'lardaki şişme görünümleri

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

Çizelge 4.3 incelendiğinde AAm/40APTAC/SA terpolimerinde APTAC miktarı sabit iken; SA miktarının artmasıyla DSİ değerleri artış göstermektedir. DSİ değerlerindeki en önemli artış pH 7,0'da görülmektedir. Çizelge 4.4 AAm/40SA/APTAC terpolimerinde SA miktarı sabit iken; APTAC miktarının artmasıyla DSİ değerlerinde azalma göstermektedir. Bu durum %S_d değerleri için elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir.

Çizelge 4.3. AAm/40APTAC/SA terpolimerlerin pH 3,0; 7,0 ve 11,0'daki DSİ değerleri

SA mg	0	20	40	60	80
	Denge su içeriği, DSİ				
pH 3,0	0,9081	0,9150	0,9181	0,9378	0,9445
pH 7,0	0,9150	0,9575	0,9627	0,9737	0,9914
pH 11,0	0,9568	0,9579	0,9592	0,9655	0,9716

Çizelge 4.4. AAm/40SA/APTAC terpolimerlerin pH 3,0; 7,0 ve 11,0'daki DSİ değerleri

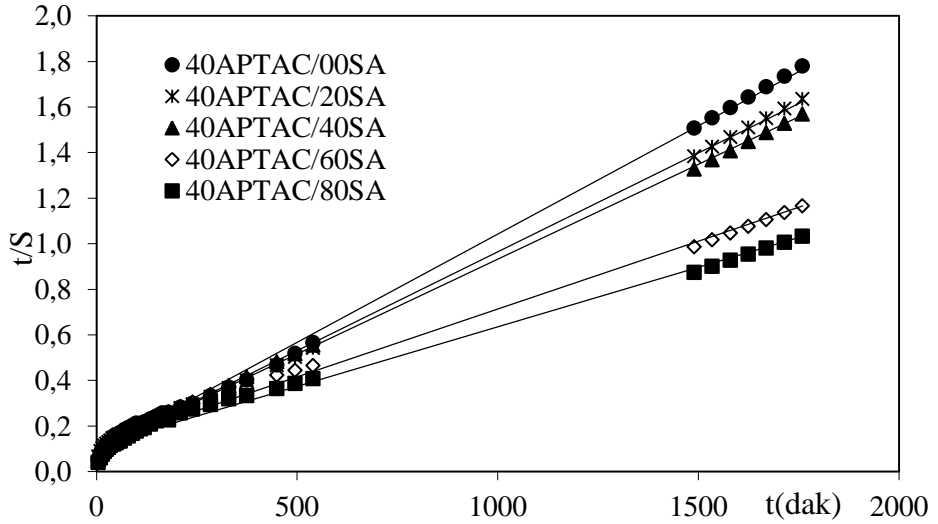
APTAC µL	0	20	40	60	80
	Denge su içeriği, DSİ				
pH 3,0	0,9382	0,9241	0,9105	0,9083	0,8956
pH 7,0	0,9844	0,9741	0,9583	0,9374	0,9188
pH 11,0	0,9645	0,9602	0,9543	0,9361	0,9123

4.3.3. Şişme Kinetiği

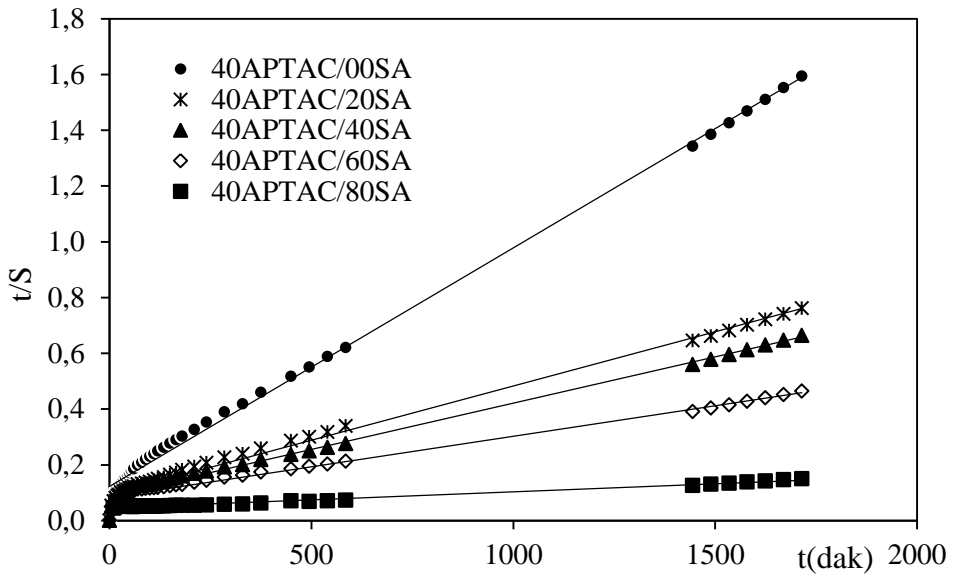
Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır. Eşitlik 3'de verilen bağıntı değerlendirilerek elde edilen Eşitlik 4 kullanılarak şişme kinetiğinin matematiksel analizi yapılabilir. Bu bağıntı ile bulunan sonuçlar değerlendirilerek çapraz bağlı polimerler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

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

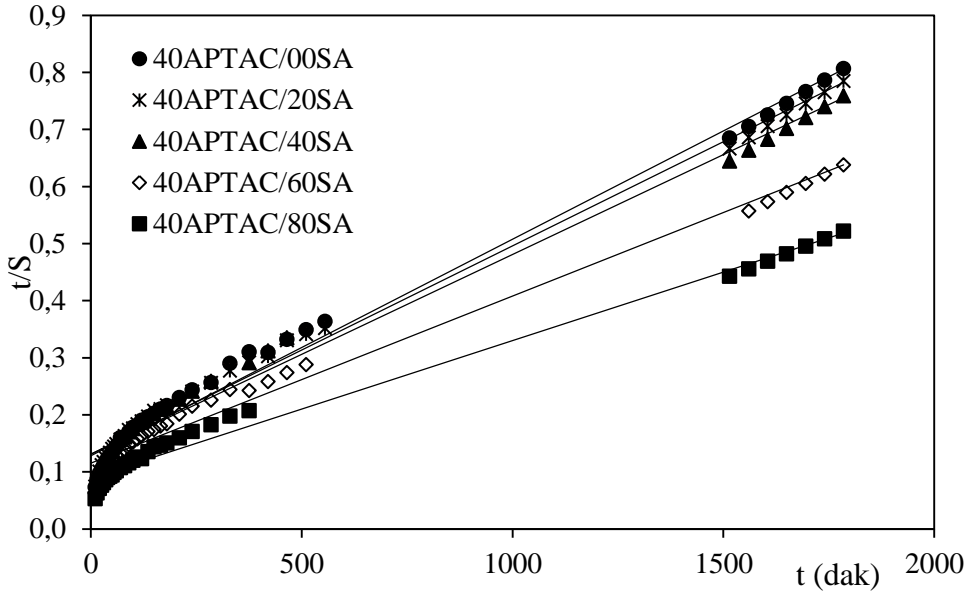
hesaplanabilmesi için aşağıda sunulan $t/S-t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır.



Şekil 4.14. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 3,0'daki şişme kinetiği eğrileri



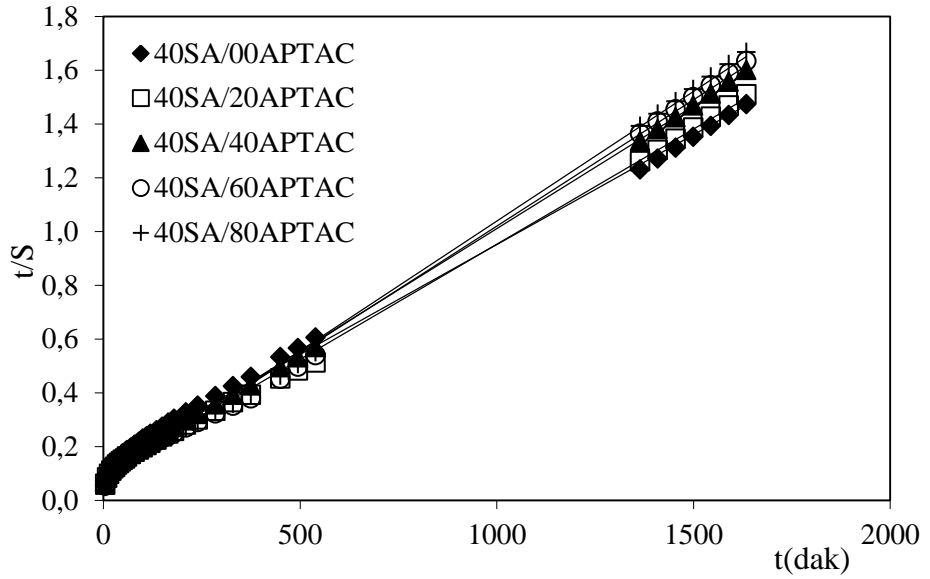
Şekil 4.15. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 7,0'daki şişme kinetiği eğrileri



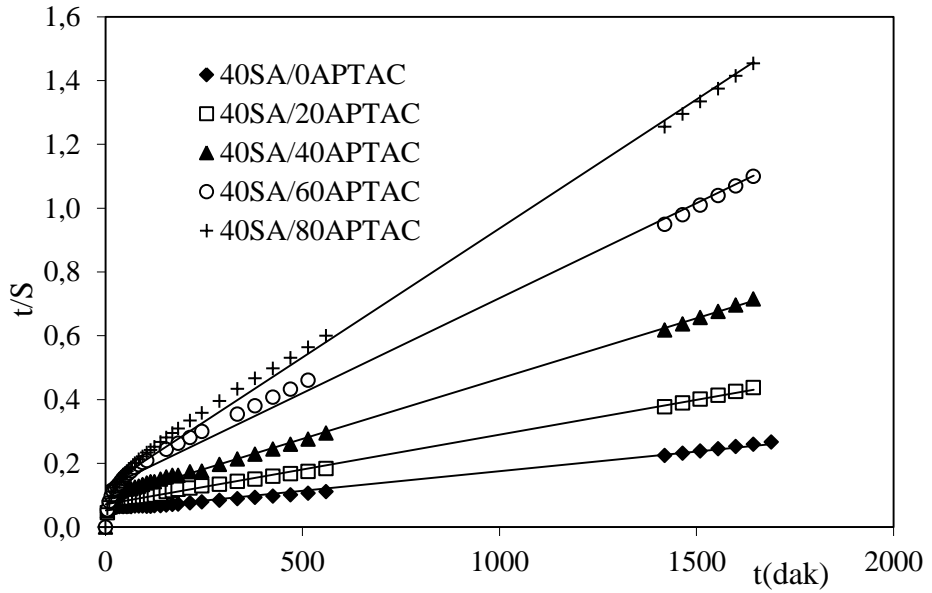
Şekil 4.16. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 11,0'daki şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 4.5. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri

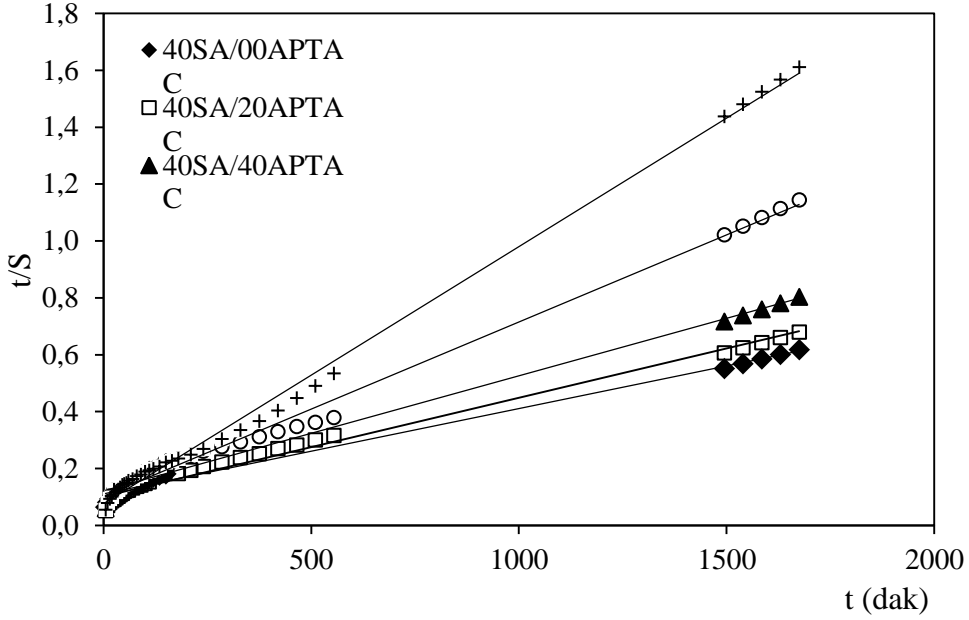
SA mg	0	20	40	60	80
Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dt)_{0, g_{su}/g_{jel}}$ dak					
pH 3,0	10,87	10,24	10,02	8,50	8,90
pH 7,0	8,12	10,66	11,23	11,42	22,11
pH 11,0	7,78	7,64	7,62	8,68	11,08
Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6, g_{jel}/g_{su}$ dak					
pH 3,0	9,82	7,70	6,94	3,01	2,43
pH 7,0	5,93	1,61	1,24	0,533	0,0739
pH 11,0	1,12	1,02	0,911	0,745	0,6338
Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{mak} \cdot g_{su}/g_{jel}$					
pH 3,0	1052	1153	1202	1680	1912
pH 7,0	1170	2571	3011	4630	17295
pH 11,0	2635	2739	2892	3413	4168



Şekil 4.17. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 3,0'daki şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.18. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 7,0 daki şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.19. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 11,0'daki şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 4.6. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri

APTAC μL	0	20	40	60	80
	Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dt)_{0, g_{su}/g_{jel}}$ dak				
pH 3,0	7,55	10,37	9,93	12,40	13,33
pH 7,0	18,90	13,96	11,41	8,15	7,81
pH 11,0	9,04	9,81	8,24	9,71	13,05
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6, g_{jel}/g_{su}$ dak				
pH 3,0	5,04	7,60	8,23	10,90	12,40
pH 7,0	0,285	0,666	1,63	2,89	5,10
pH 11,0	0,814	1,18	1,35	3,64	10,60
	Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{mak}, g_{su}/g_{jel}$				
pH 3,0	1224	1168	1099	1065	1037
pH 7,0	8150	4579	2644	1680	1237
pH 11,0	3333	2884	2473	1634	1107

AAm/40APTAC/SA ve AAm/40SA/APTAC terpolimerleri 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/40APTAC/SA hidrojelleri için dinamik şişme testlerinden elde edilen değerler pH 3,0 için %988-1703 şişme gösterirken, kinetik analizden elde edilen değerler ise %1052-1912 arasında değişmektedir. pH 7,0 değerleri %1076-11463 şişme gösterirken, kinetik analizden elde edilen değerler ise %1170-17295 arasında değişmektedir. pH 11,0 verilerinin değerleri %2213-3423 şişme gösterirken, kinetik analizden elde edilen değerler ise %2635-4168 arasında değişmektedir.

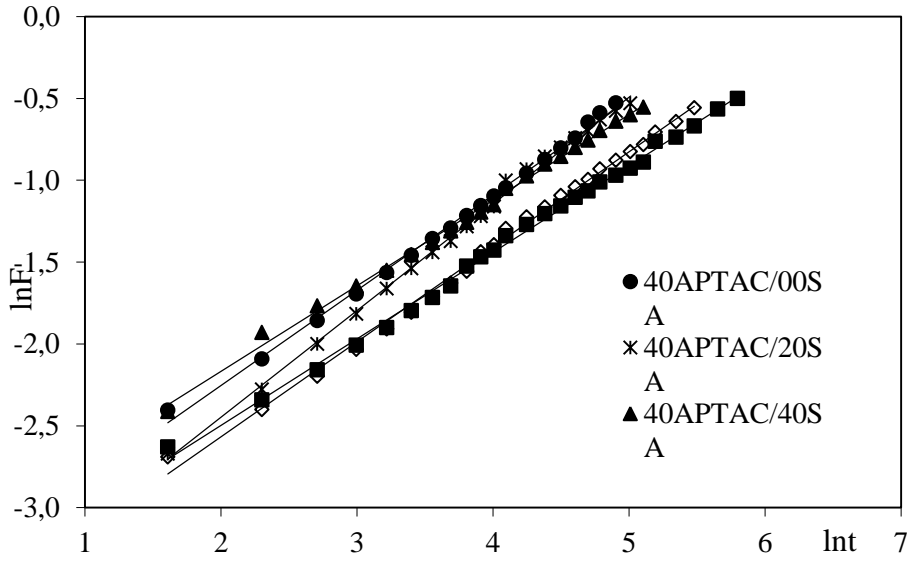
AAm/40SA/APTAC hidrojelleri için dinamik şişme testlerinden elde edilen değerler pH 3,0 için %1110-981 şişme gösterirken, kinetik analizden elde edilen değerler ise %1224-1037 arasında değişmektedir. pH 7,0 değerleri %6326-1131 şişme gösterirken, kinetik analizden elde edilen değerler ise %8150-1237 arasında değişmektedir. pH 11,0 verilerinin değerleri %2714-1040 şişme gösterirken, kinetik analizden elde edilen değerler ise %3333-1107 arasında değişmektedir. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

4.3.4. Suyun Difüzyonu

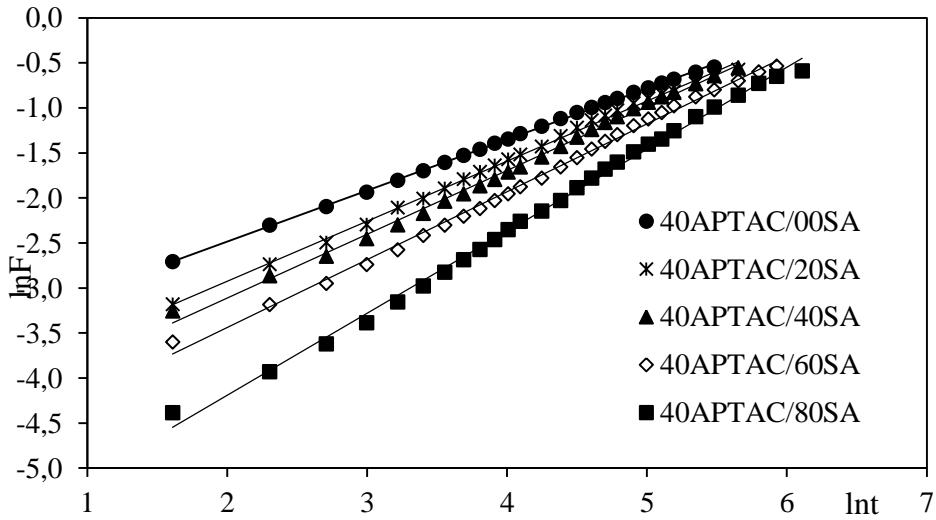
Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1996, 1997; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzümlü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

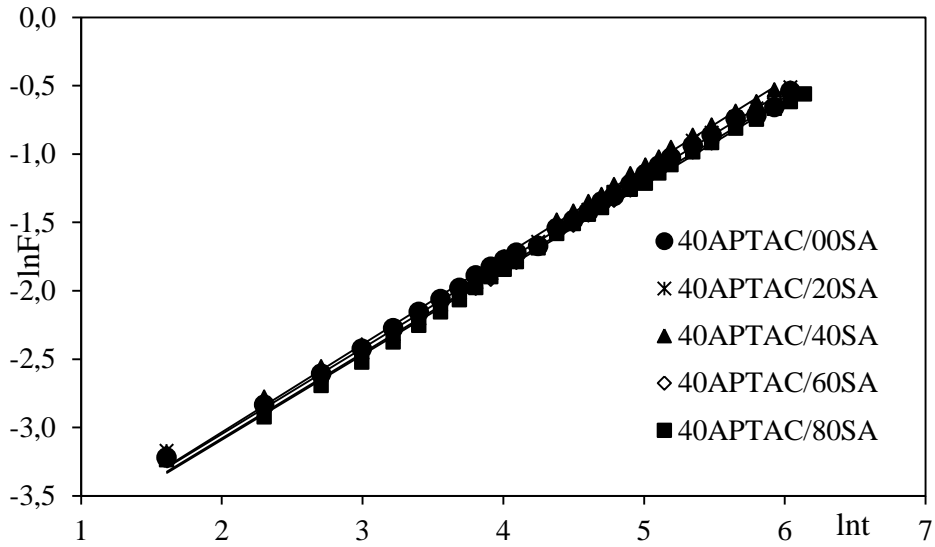
noktalarından hesaplanan difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleri Eşitlik 6'da kullanılarak difüzyon katsayısı hesaplanır.



Şekil 4.20. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 3,0'daki $\ln F$ - Int grafiği



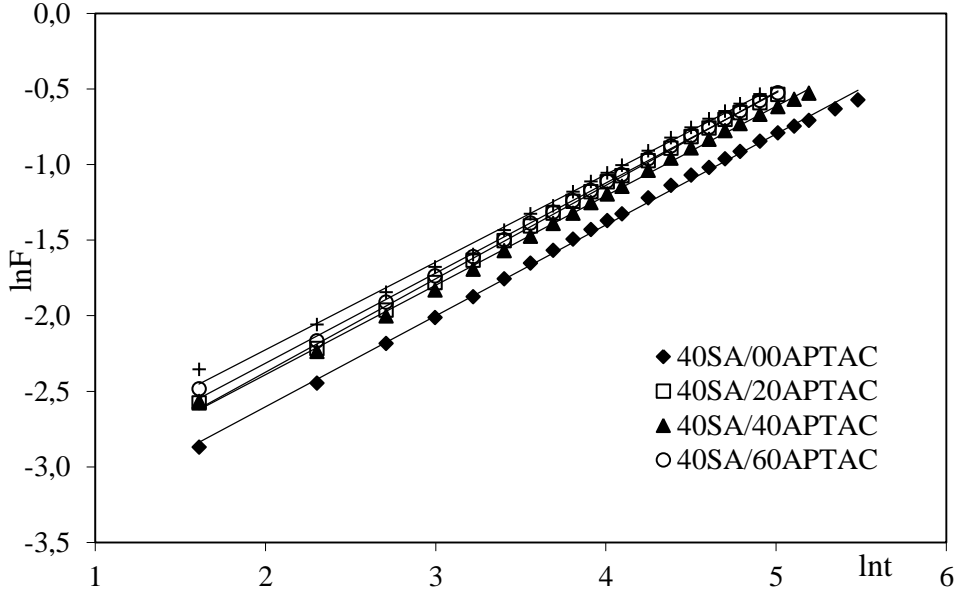
Şekil 4.21. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 7,0'daki $\ln F$ - Int grafiği



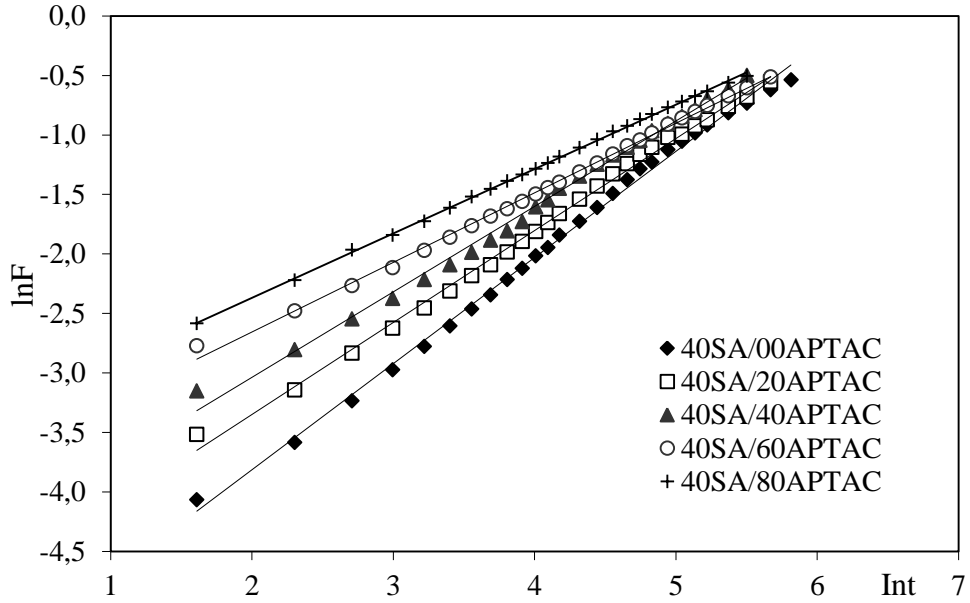
Şekil 4.22. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin pH 11,0'daki lnF-lnt grafiği

Çizelge 4.7. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin difüzyon parametreleri

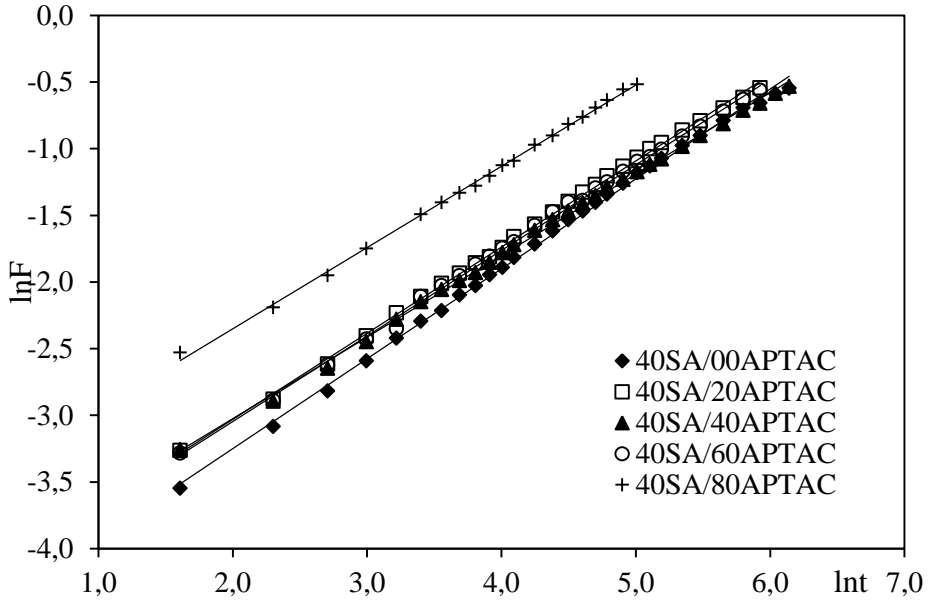
SA mg	0	20	40	60	80
	Difüzyon üsteli, n				
pH 3,0	0,5818	0,6521	0,5228	0,5802	0,5287
pH 7,0	0,5672	0,6668	0,7085	0,7539	0,9109
pH 11,0	0,6136	0,6274	0,6429	0,6237	0,6218
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^2$				
pH 3,0	3,28	2,35	4,02	2,40	2,86
pH 7,0	2,68	1,42	1,08	0,71	0,24
pH 11,0	1,44	1,35	1,33	1,32	1,31
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^4$				
pH 3,0	1,65	2,97	1,31	1,41	0,98
pH 7,0	1,66	1,34	3,65	3,97	10,30
pH 11,0	0,99	1,30	2,00	2,11	2,57



Şekil 4.23. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 3,0'daki $\ln F$ - $\ln t$ değişim grafiği



Şekil 4.24. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 7,0'daki $\ln F$ - $\ln t$ grafiği



Şekil 4.25. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin pH 11,0'daki lnF-Int grafiği

Çizelge 4.8. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin difüzyon parametreleri

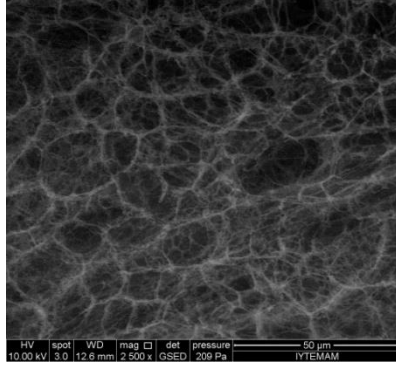
APTAC μL	0	20	40	60	80
Difüzyon üsteli, n					
pH 3,0	0,6015	0,6178	0,5920	0,5969	0,5798
pH 7,0	0,8922	0,7728	0,7184	0,5846	0,5412
pH 11,0	0,6743	0,6462	0,6114	0,6418	0,6092
Difüzyon sabiti, $k \times 10^2$					
pH 3,0	2,23	2,71	2,80	2,99	3,39
pH 7,0	0,37	0,74	1,14	2,18	3,17
pH 11,0	1,01	1,33	1,43	1,32	2,82
Difüzyon katsayısı, $D \times 10^4$					
pH 3,0	1,40	1,96	1,15	0,77	0,52
pH 7,0	9,04	5,22	2,72	0,85	0,51
pH 11,0	3,96	1,93	0,95	1,06	1,48

Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Hazırlanan çapraz bağlı AAm/40SA/APTAC terpolimerleri için n değerleri 0,5920 ile 0,8922 arasında, AAm/40APTAC/SA için 0,5228 ile 0,9109 arasında değişim göstermektedir. Bu değerler $0,5 < n < 1$ aralığındadır. Bu durumda, tüm terpolimerler için su difüzyonunun türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Bu nedenle terpolimerlerin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

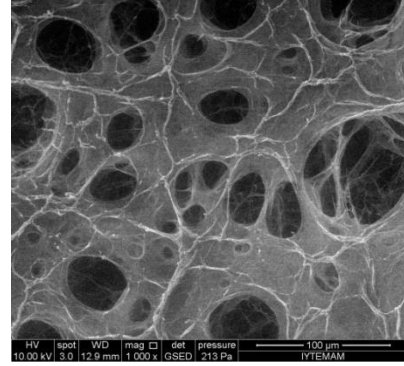
Difüzyon parametrelerinin sunulduğu çizelgeler incelendiğinde, AAm/40SA/APTAC terpolimerinde APTAC miktarının artmasıyla, difüzyon katsayılarında bir azalma gözlenmektedir. AAm/40APTAC/SA terpolimerinde SA içeriğinin artmasıyla, difüzyon katsayılarında bir artış gözlenmektedir.

4.4. SEM Çalışmaları

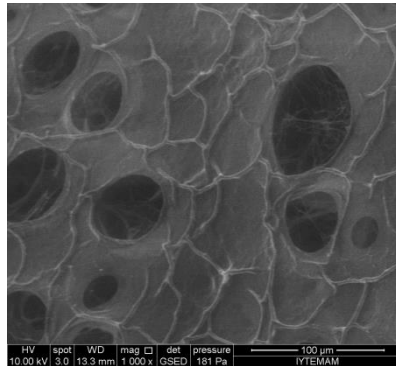
Terpolimerlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla, şişmiş haldeki örnekler kullanılarak SEM mikrografları alınmıştır. Şekil 4.26'da sunulan SEM mikrografları, çapraz bağlanmalar sonucunda oluşan gözenekler hakkında görsel fikir vermektedir.



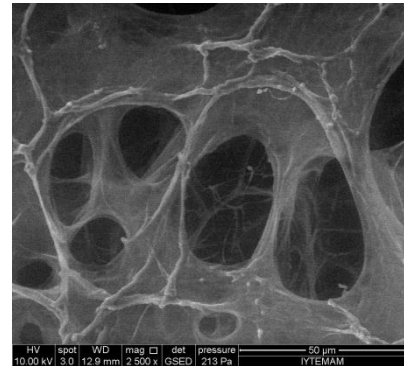
AAm/40APTAC/0SA



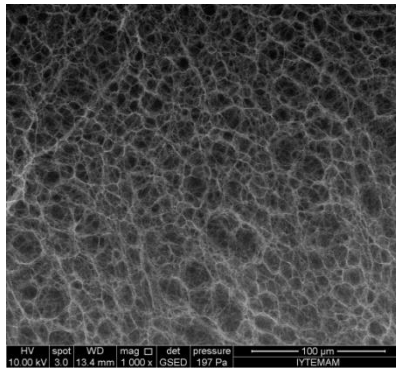
AAm/40APTAC/80SA



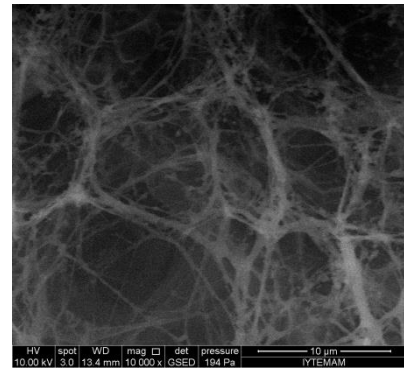
AAm/40APTAC/80SA



AAm/40APTAC/80SA



AAm/40SA/0APTAC



AAm/40SA/0APTAC

Şekil 4.26. Terpolimerlerin SEM mikrografları

4.5. Yüze Soğurum

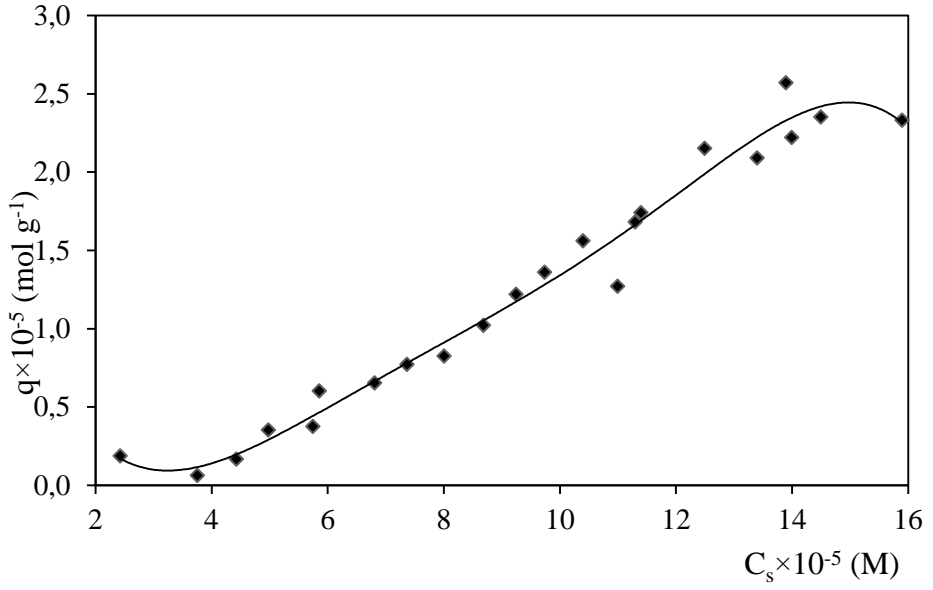
Kasyonik özellik gösteren APTAC ve anyonik özellik gösteren SA yardımcı monomeri kullanılarak üretilen amfolitik özellikteki terpolimerlerin yüze

soğurum özelliklerinin araştırılabilmesi için, sulu ortamlarda anyonik ve katyonik özellik gösteren farklı boyarmaddelerin model molekül olarak kullanılması amaçlanmıştır. Kimyasal yapısı Çizelge 3.2’de sunulan kalkon karboksilik asit (CCA) ve nil mavisi (NB) boyar maddeleri seçilmiştir. CCA anyonik özellikte bir boyarmaddedir ve katyonik özellikteki çapraz bağlı polimerler ile kuvvetli etkileşim göstermesi beklenmiştir. NB katyonik özellikte bir boyarmaddedir ve anyonik özellikteki çapraz bağlı polimerler ile kuvvetli etkileşim göstermesi beklenmiştir.

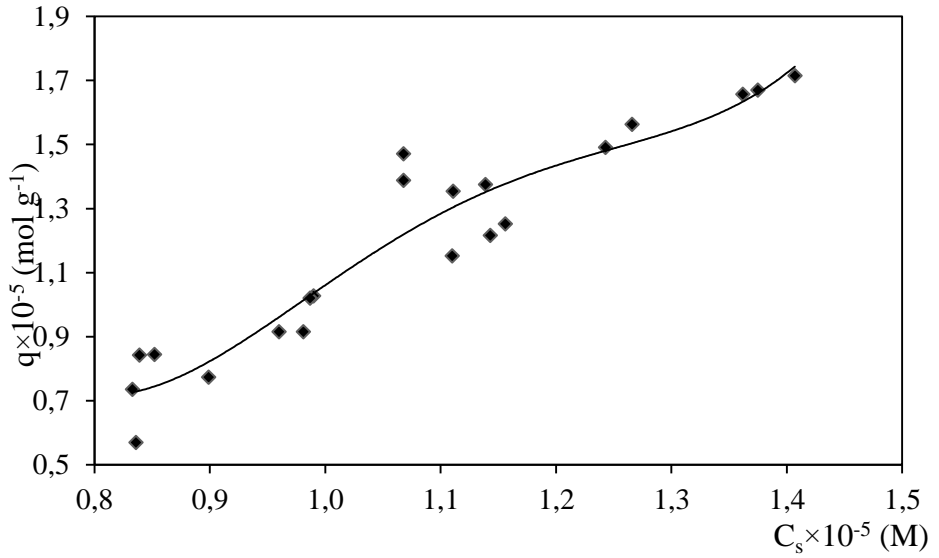
Yüzeyle soğurum çalışmalarında temel olarak araştırılması gereken önemli etkenler vardır. Bunlardan ilki, soğuruma çözelti derişiminin etkisidir. Diğer etken ise sabit çözelti derişiminde, polimerik örneklerde bulunan bileşenlerin değişik içeriklerinin soğuruma etkisidir.

Boyarmaddenin soğurumuna derişim etkisini araştırabilmek amacıyla, AAm/40APTAC/40SA terpolimerinin, CCA ve NB çözeltileri ile dengeye gelene kadar etkileşimleri sağlanmıştır. CCA çözeltisi için aralığı, $1,0 \times 10^{-5}$ – $25,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen 25 farklı derişim ve NB çözeltisi için, $3,0 \times 10^{-5}$ – $7,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen 21 farklı derişim kullanılmıştır. 25°C ’da gerçekleştirilen soğurum çalışmaları sonucu elde edilen veriler yardımıyla, denge adsorpsiyon izotermleri oluşturularak adsorpsiyon kapasitesi olarak adlandırılan, 1,0 g çapraz bağlı polimer tarafından soğurulan boyarmaddenin mol miktarı, q hesaplanmıştır. CCA ve NB için Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan q değerleri ve çözeltinin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen denge adsorpsiyon izotermleri, Şekil 4.27 ve 4.28’de sunulmuştur.

Grafikler incelendiğinde, adsorpsiyon izotermlerinin çözelti derişimlerine paralel olarak aynı karakterde artışlar gösterdiği söylenebilir. Üretilen terpolimerlerin az veya çok yoğun ortamlarda soğurum yapabilme yetenekleri olduğu ileri sürülebilir.

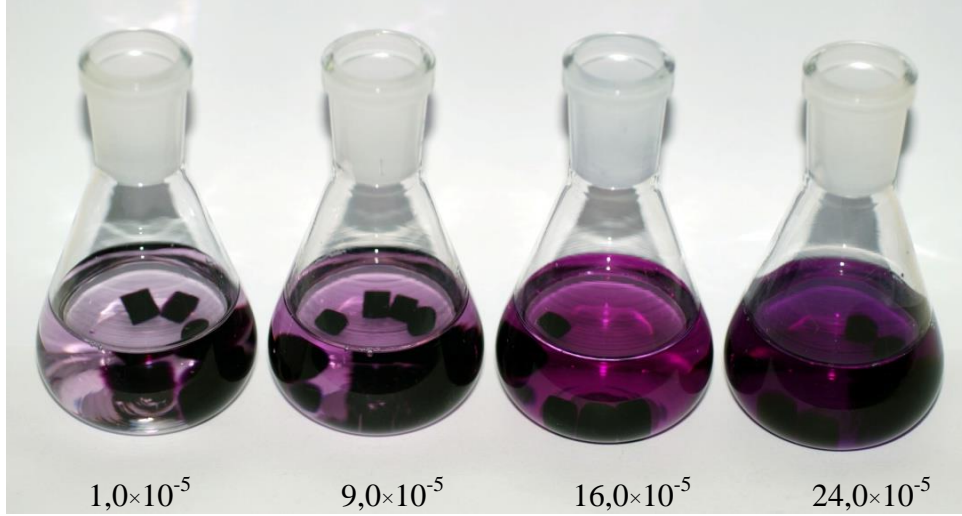


Şekil 4.27. AAm/40APTAC/40SA terpolimerine CCA soğurumu

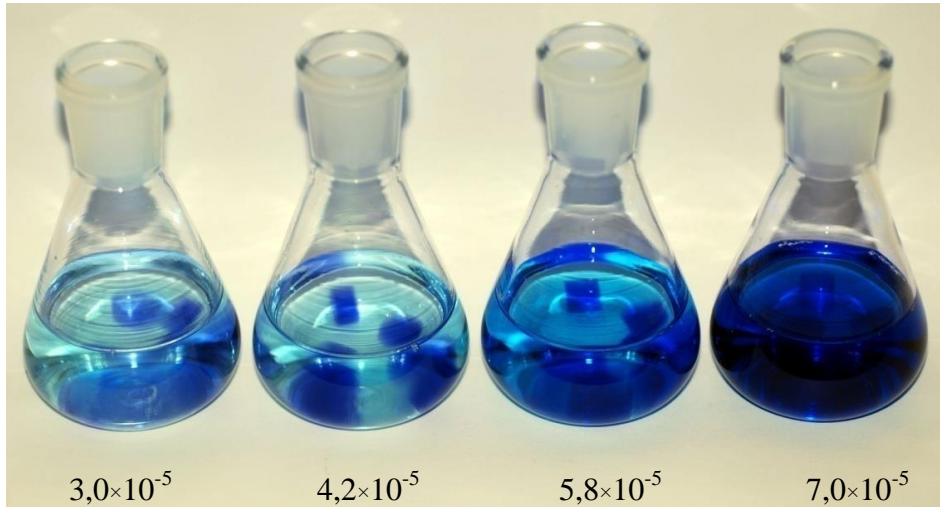


Şekil 4.28. AAm/40APTAC/40SA terpolimerine NB soğurumu

Görsel olarak fikir vermesi amacıyla, 4 farklı derişimde çözeltili ile dengeye gelen AAm/40APTAC/40SA terpolimerlerin görünüşleri Şekil 4.29 ve 4.30'da sunulmuştur.



Şekil 4.29. AAm/40APTAC/40SA terpolimerin farklı derişimlerde CCA çözeltilisindeki görünüşü



Şekil 4.30. AAm/40APTAC/40SA terpolimerin farklı derişimlerde NB çözeltilisindeki görünüşü

Yüzeyle soğuruma yardımcı monomer etkisinin araştırılması amacıyla boyarmaddelerin sabit çözelti derişimi seçilmiştir. Katyonik boyarmadde olan NB sabit derişimi $5,0 \times 10^{-5}$ M, anyonik boyarmadde olan CCA sabit derişimi ise $25,0 \times 10^{-5}$ M olarak belirlenmiştir. 25°C sabit sıcaklıkta sabit derişimlerde gerçekleştirilen çalışmada; APTAC monomer miktarı sabit iken SA derişimi ve SA monomer miktarı sabit iken APTAC derişiminin etkisi incelenmiştir. Terpolimerler sabit derişimdeki çözeltiler ile dengeye gelene dek etkileştirilmiştir.

Çizelge 4.9. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin CCA'daki q, %Ads ve K_d değerleri

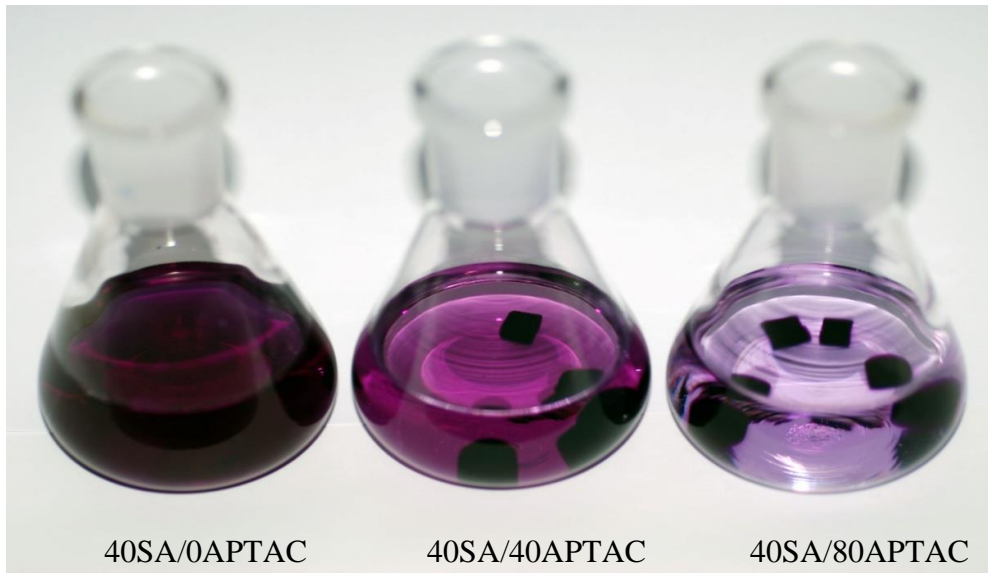
40APTAC/SA	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^5$	Yüzde adsorpsiyon, %Ads	Dağılma katsayısı K_d
0	6,67	92	11,45
20	5,09	76	3,14
40	3,66	39	0,65
60	2,45	35	0,54
80	1,93	28	0,39



Şekil 4.31. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin $25,0 \times 10^{-5}$ M CCA çözeltisindeki görünümleri

Çizelge 4.10. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin CCA'daki q , %Ads ve K_d değerleri

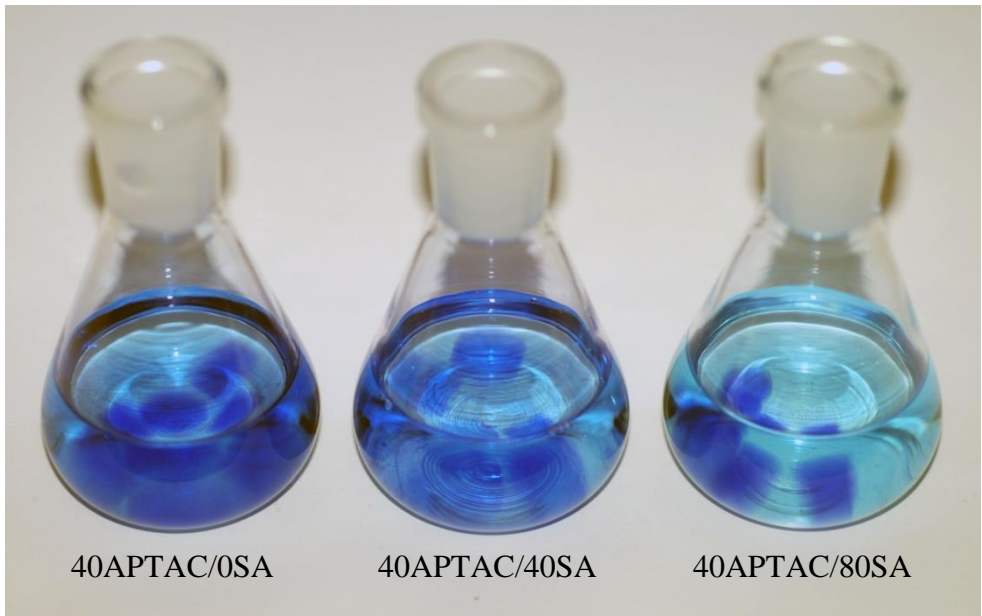
40SA/APTAC	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^5$	Yüzde adsorpsiyon, %Ads	Dağılım katsayısı K_d
0	2,20	33	0,49
20	2,39	36	0,56
40	3,66	39	0,65
60	2,90	50	1,00
80	4,71	69	2,22



Şekil 4.32. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin $25,0 \times 10^{-5}$ M CCA çözeltisindeki görünüşleri

Çizelge 4.11. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin NB'deki q , %Ads ve K_d değerleri

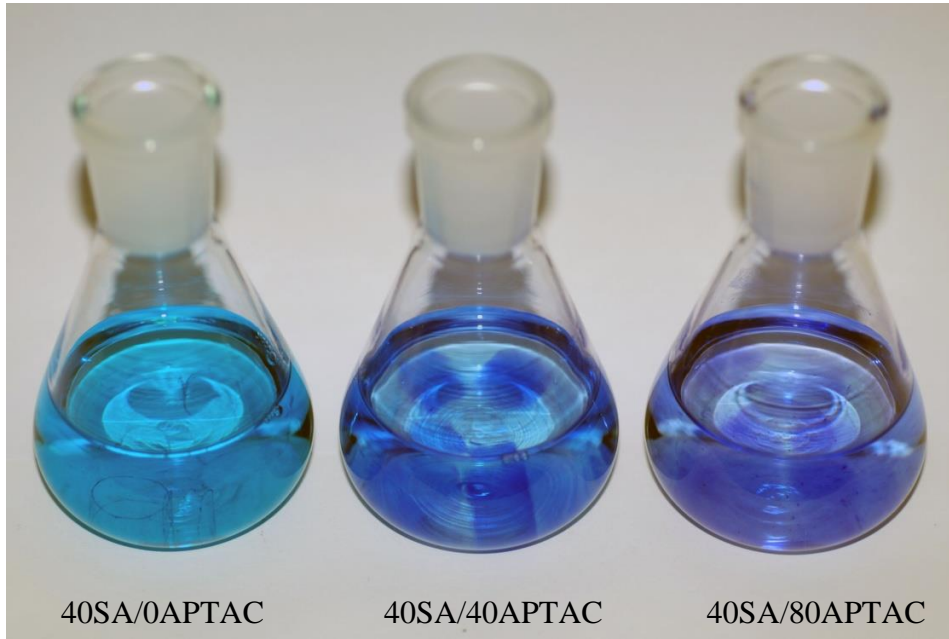
40APTAC/SA	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^5$	Yüzde Adsorpsiyon, %Ads	Dağılma katsayısı K_d
0	0,77	57	1,32
20	0,75	56	1,26
40	1,17	86	6,05
60	1,23	87	6,49
80	1,07	86	6,02



Şekil 4.33. AAm/40APTAC/SA terpolimerinin $5,0 \times 10^{-5}$ M NB çözeltisindeki görünüşleri

Çizelge 4.12. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin NB'deki q , %Ads ve K_d değerleri

40SA/APTAC	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^5$	Yüzde Adsorpsiyon, %Ads	Dağılma katsayısı K_d
0	1,23	86	6,02
20	1,06	83	4,89
40	1,17	86	6,05
60	1,04	82	4,44
80	0,99	71	2,46



Şekil 4.34. AAm/40SA/APTAC terpolimerinin $5,0 \times 10^{-5}$ M NB çözeltisindeki görünümleri

Yardımcı monomer içermeyen çapraz bağlı AAm polimeri adsorpsiyon kapasitesine sahip değildir. Sulu ortamlarda APTAC katyonik ve SA anyonik özellik gösteren yardımcı monomerlerin çapraz bağlı kopolimerik yapıya eklenmesiyle anyonik ve katyonik moleküllere karşı duyarlı hidrojeller elde edilmiştir.

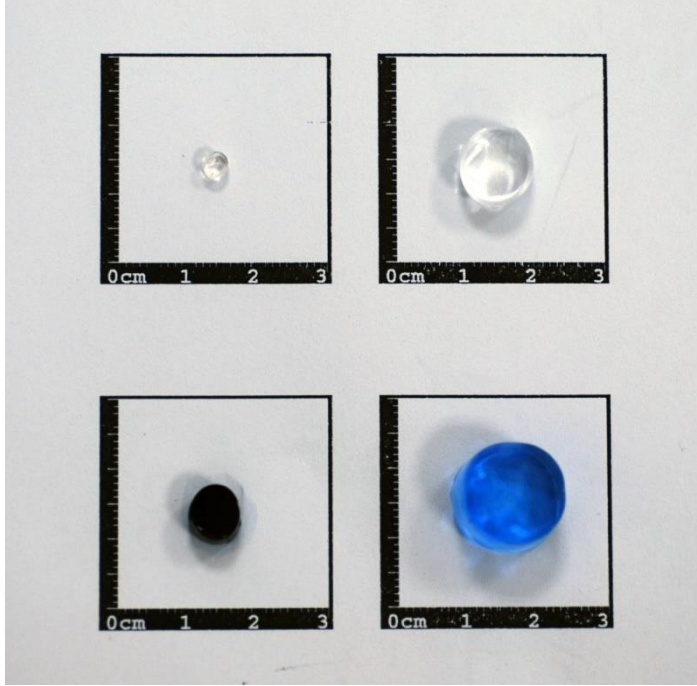
25,0x10⁻⁵ M sabit derişimindeki CCA sulu çözeltilisinin soğurumu ile ilgili değerler çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Çizelge 4.9 incelendiğinde ise; 40APTAC/SA terpolimerinde adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin yardımcı monomer SA içeriğindeki artışa paralel olarak azaldığı görülmektedir. %Ads ve K_d değerlerinde gözlenen azalma da q değerlerindeki azalmayı desteklemektedir.

Çizelge 4.10 incelendiğinde 40SA/APTAC terpolimerinde adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin yardımcı monomer APTAC içeriğindeki artışa paralel olarak arttığı görülmektedir. %Ads ve K_d değerlerinde gözlenen artışlar da q değerlerindeki artışları desteklemektedir.

5,0x10⁻⁵ M sabit derişimindeki NB sulu çözeltilisinin soğurumu ile ilgili değerler çizelge 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. Çizelge 4.11 incelendiğinde 40APTAC/SA terpolimerinde adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin yardımcı monomer SA içeriğindeki artışa paralel olarak arttığı görülmektedir. %Ads ve K_d değerlerinde gözlenen artışlar da q değerlerindeki artışları desteklemektedir. Çizelge 4.12 incelendiğinde ise; 40SA/APTAC terpolimerinde adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin APTAC yardımcı monomer içeriğindeki artışa paralel olarak azaldığı görülmektedir. %Ads ve K_d değerlerinde gözlenen azalma da q değerlerindeki azalmayı desteklemektedir.

Çapraz bağlı terpolimer tarafından soğurulan boyarmadde derişiminin, çözeltide kalan boyarmadde derişimine oranlanması ile elde edilen K_d değerlerinin genel olarak 1'den büyük çıkması, polimerik yapının seçilen boyarmadde için iyi bir adsorban olduğu anlamına gelmektedir. CCA için SA içeriği düşük APTAC içeriği yüksek olan terpolimerlerin iyi adsorban oldukları söylenebilir. NB için tüm terpolimerlerin K_d değerleri 1'den büyüktür. Bu nedenle tüm terpolimerlerin NB için iyi adsorban oldukları söylenebilir.

Şekil 4.35'te terpolimerlerin kuru, pH 7,0'daki şişmiş, NB ve CCA çözeltilisindeki görünüşleri sunulmuştur.



Şekil 4.35. AAm/40APTAC/40SA terpolimerinin kuru, pH 7,0'daki şişmiş, NB ve CCA çözeltilisindeki görünümleri

5. SONUÇLAR

Çözelti ortamında serbest radikalik katılma polimerleşmesi ile sodyum akrilat ve (3-akrilamidopropil)trimetil amonyum klorür yardımcı monomerleri içeren, akrilamid esaslı pH duyarlı terpolimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

pH duyarlı terpolimerlerin sentezinde %2'lik etilen glikol dimetakrilat gibi çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı kullanılmıştır.

Sentezlenen terpolimerlerin spektroskopik özellikleri, şişme ve soğurum davranışları araştırılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen değişik içerikli terpolimerlerin, FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar yardımı ile terpolimerlerde bulunan fonksiyonel gruplara ait karakteristik bandlar izlenerek çapraz bağlı kopolimerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çapraz bağlı terpolimerlere pH 3,0; 7,0 ve 11,0'da dinamik şişme testleri uygulanarak şişme davranışı hakkında önemli veriler elde edilmiştir.

AAm/40APTAC/SA terpolimerinde katyonik yardımcı monomer APTAC miktarı 40µL sabit tutulurken, anyonik yardımcı monomer olan SA miktarının artması ile denge yüzde şişme değerlerinde artış gözlenmiştir.

AAm/40APTAC/SA terpolimerinde denge yüzde şişme değerlerinin SA miktarının artışı ile pH 3,0'da %988-1703, pH 7,0'da %1076-11463, pH 11,0'da %2213-3423 arasında değişen değerlere ulaştığı gözlenir. Bu değerlerden anlaşılacağı gibi AAm/40APTAC/SA terpolimerlerinde, denge yüzde şişme değerleri çapraz bağlı yapıda bulunan yardımcı monomer SA'nın miktarının artmasıyla uyumlu bir artış gözlenmiştir.

Üç farklı pH ortamı ve anyonik monomer SA miktarının değişmesiyle elde edilen verilerde en yüksek yüzde şişme değerinin pH 7,0'da AAm/40APTAC/80SA terpolimerinde olduğu gözlenmiştir.

AAm/40SA/APTAC terpolimerinde anyonik yardımcı monomer SA miktarı 40 mg sabit tutulurken, katyonik yardımcı monomer olan APTAC miktarının artması ile denge yüzde şişme değerlerinde azalma gözlenmiştir.

AAM/40SA/APTAC terpolimerinde denge yüzde şişme değerlerinde APTAC miktarının artışı ile pH 3,0'da %1110-981, pH 7,0'da %6326-1131, pH 11,0'da %2714-1040 arasında değişen değerlere ulaştığı gözlenir. Bu değerlerden anlaşılacağı gibi AAM/40SA/APTAC terpolimerlerinde, denge yüzde şişme değerleri çapraz bağlı yapıda bulunan yardımcı monomer APTAC miktarının artmasıyla uyumlu bir şekilde azalma gözlenmiştir.

Üç farklı pH ortamı ve katyonik monomer APTAC miktarının değişmesiyle elde edilen verilerde en yüksek yüzde şişme değerinin pH 7,0'da AAM/40SA/0APTAC terpolimerinde olduğu gözlenmiştir.

Çapraz bağlı polimerler için biyouyumluluğun potansiyel bir göstergesi olarak değerlendirilen dengede su içeriği değerlerinin 0,60'dan büyük olması, bu yapıların potansiyel uyumluluğunun bir göstergesidir.

AAM/40APTAC/SA terpolimerinde pH 3,0; 7,0 ve 11,0'da anyonik yardımcı monomer SA miktarının artması ile dengede su içeriği değerleri de artış göstermektedir. AAM/40APTAC/SA terpolimerinde dengede su içeriği değerleri pH 3,0'da 0,9081-0,9445, pH 7,0'da 0,9150-0,9914, pH 11,0'da 0,9568-0,9716 arasında değişmektedir.

AAM/40SA/APTAC terpolimerinde pH 3,0; 7,0 ve 11,0'de katyonik yardımcı monomer APTAC miktarının artması ile dengede su içeriği değerlerinde azalma gözlenmektedir. AAM/40SA/APTAC terpolimerinde dengede su içeriği değerleri pH 3,0'da 0,9382-0,8956, pH 7,0'da 0,9844-0,9188, pH 11,0'da 0,9645-0,9123 arasında değişmektedir.

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.

Terpolimerlere su difüzyonunun araştırılması için yapılan çalışmalar sonucunda, difüzyon üsteli (n), difüzyon sabiti (k) ve difüzyon katsayısı (D) değerleri hesaplanmıştır.

Difüzyon üsteli değerleri, çapraz bağlı kopolimere su difüzyonunun türünün belirlenmesi açısından önem taşır. AAm/40APTAC/SA terpolimerlerinde difüzyon üsteli değerleri pH 3,0'da 0,5818-0,5287, pH 7,0'da 0,5672-0,9109, pH 11,0'da 0,6136-0,6218 arasında değişmektedir. AAm/40SA/APTAC terpolimerlerinde difüzyon üsteli değerleri pH 3,0'da 0,6015-0,5798, pH 7,0'da 0,8922-0,5412, pH 11,0'da 0,6743-0,6092 arasında değişmektedir. Tüm terpolimerlerde n değerleri $0,5 < n < 1,0$ aralığındadır. Bu nedenle, çapraz bağlı terpolimerlere 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, yardımcı monomer artışı ile genellikle bir artış göstermesi beklenir. Ancak, hidrojellerin difüzyon katsayılarında net bir artıştan söz edilemez. Bunun temel nedenin, şişmiş jel örneklerin çapraz bağlı ölçümünden gelen bazı hatalar olduğu söylenebilir.

Şekil 4.3 ve 4.4'de sunulan spektrumlar incelendiğinde, $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülen geniş bandlar AAm'e ait N-H gerilmeleri olarak açıklanabilir. Ayrıca $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen bandlar APTAC'da bulunan -C=O gruplarının varlığını göstermektedir. Şekil 4.3 ve 4.4'de sunulan spektrumlar incelendiğinde, $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülen geniş bandlar akrilamide ait N-H gerilmeleri ile SA'da bulunan karboksil grubunun O-H gerilmelerinin üst üste çakışmaları olarak açıklanabilir. Ayrıca $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen bandlar SA'da bulunan COO- gruplarının varlığını göstermektedir.

Sentezleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilen çapraz bağlı kopolimerlerin, gözenek yapısı hakkında fikir edinebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ile elde edilen görüntüler kullanılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde pH duyarlı terpolimerlerin gözenekli bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.

Terpolimerlerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, anyonik özellikteki kalkon karboksilik asit (CCA) ve kationik özellikteki nil mavi (NB) model molekül olarak seçilmiştir. Çapraz bağlı terpolimerlerin soğurum özelliklerinin incelenmesi için CCA, NB derişiminin ve yardımcı monomerin etkisi açısından incelenmiştir.

AAm/40APTAC/40SA terpolimeri $1,0 \times 10^{-5}$ - $25,0 \times 10^{-5}$ 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. AAm/40APTAC/40SA terpolimerinde derişim arttıkça, 1,0 g terpolimer tarafından soğurulan boyarmade miktarı olan q değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir.

AAm/40APTAC/40SA terpolimeri $3,0 \times 10^{-5}$ - $7,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen derişimlerdeki sulu NB çözeltileri ile 25°C sabit sıcaklıkta etkileşmeleri sağlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen denge değerleri kullanılarak $q-C_s$ grafikleri oluşturulmuştur. AAm/40APTAC/40SA terpolimerinde derişim arttıkça, 1,0 g terpolimer tarafından soğurulan boyarmade miktarı olan q değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir.

25×10^{-5} M sabit derişimde CCA çözeltileri ile AAm/40APTAC/SA 0-80 mg arasında değişen SA ve AAm/40SA/APTAC 0-80 μL arasında değişen APTAC içeriğine sahip terpolimerler, 25°C sabit sıcaklıkta dengeye gelene kadar etkileştirilerek soğuruma yardımcı monomer etkisi araştırılmıştır. Elde edilen verilerle q , %Ads, K_d gibi parametreler hesaplanmıştır.

AAm/40SA/APTAC terpolimerinde CCA q değerleri, artan APTAC içeriğiyle artış göstermektedir. Polimerik örneklerin tümü için q değerleri $2,20 \times 10^{-5}$ - $4,71 \times 10^{-5}$ mol g^{-1} arasında artış göstermektedir.

AAm/40APTAC/SA terpolimerinde CCA q değerleri, artan SA içeriğiyle azalma göstermektedir. Polimerik örneklerin tümü için q değerleri $6,67 \times 10^{-5}$ - $1,93 \times 10^{-5}$ mol g^{-1} arasında azalma göstermektedir.

CCA soğurumunda hesaplanan diğer bir parametre olan %Ads değerleri de q değerleri ile uyum içerisindedir. AAm/40SA/APTAC terpolimerinde %Ads değerleri, artan yardımcı monomer içeriğiyle artış göstermektedir. Polimerik örneklerin tümü için %Ads değerleri %33-%69 arasında artış göstermektedir. AAm/40APTAC/SA terpolimerinde %Ads değerleri, artan yardımcı monomer içeriğiyle azalma göstermektedir. Polimerik örneklerin tümü için %Ads değerleri %92-%28 arasında azalma göstermektedir.

CCA soğurumunda hesaplanan K_d değerlerinin, AAm/40SA/APTAC terpolimerinde 0,49-2,22 ve AAm/40APTAC/SA terpolimerinde 11,45-0,39 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak AAm/40APTAC/0SA, AAm/40APTAC/20SA, AAm/40SA/60APTAC, AAm/40SA/80APTAC terpolimerlerin CCA için iyi birer soğurucu oldukları söylenebilir.

5×10^{-5} M sabit derişimde NB çözeltileri ile AAm/40APTAC/SA 0-80 mg arasında değişen SA ve AAm/40SA/APTAC 0-80 μ L arasında değişen APTAC içeriğine sahip terpolimerler, 25⁰C sabit sıcaklıkta dengeye gelene kadar etkileştirilerek soğuruma yardımcı monomer etkisi araştırılmıştır. Elde edilen verilerle q, %Ads, K_d gibi parametreler hesaplanmıştır.

AAm/40APTAC/SA terpolimerinde NB için q değerleri, artan yardımcı monomer içeriğiyle artış göstermektedir. Polimerik örneklerin tümü için q değerleri $0,77 \times 10^{-5}$ - $1,07 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ arasında artış göstermektedir.

AAm/40SA/APTAC terpolimerinde NB için q değerleri, artan yardımcı monomer içeriğiyle azalma göstermektedir. Polimerik örneklerin tümü için q değerleri $1,23 \times 10^{-5}$ - $0,99 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ arasında azalma göstermektedir.

NB soğurumunda hesaplanan diğer bir parametre olan %Ads değerleri de q değerleri ile uyum içerisindedir. AAm/40APTAC/SA terpolimerinde %Ads değerleri, artan yardımcı monomer içeriğiyle artış göstermektedir. Polimerik örneklerin tümü için %Ads değerleri %57-%86 arasında artış göstermektedir. AAm/40SA/APTAC terpolimerinde %Ads değerleri, artan yardımcı monomer içeriğiyle azalma göstermektedir. Polimerik örneklerin tümü için %Ads değerleri %86-%71 arasında azalış göstermektedir.

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

NB soğurumunda hesaplanan K_d değerleri, AAm/40SA/APTAC ve AAm/40APTAC/SA terpolimerlerinde 6,02-2,46; 1,32-6,02 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak üretilen tüm terpolimerlerin NB için iyi birer soğurucu oldukları söylenebilir.

CCA için q değerleri incelendiğinde, SA miktarının artmasıyla terpolimerdeki anyonik grup sayısı artar. Bu durum, APTAC yardımcı monomerinin katyonik grupları ile anyonik CCA molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim oluşur. Bu nedenle SA miktarının artmasıyla CCA soğurum değerleri düşüş, APTAC miktarının artması ile artış göstermektedir.

NB için q değerleri incelendiğinde, APTAC miktarının artmasıyla terpolimerdeki katyonik grup sayısı artar. Bu durum, SA yardımcı monomerinin anyonik grupları ile katyonik NB molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim oluşur. Bu nedenle APTAC miktarının artmasıyla NB soğurum değerleri düşüş, SA miktarının artması ile artış göstermektedir.

Bu çalışmada, anyonik ve katyonik fonksiyonel gruplar içeren ve gözenekli yapıları nedeniyle değişik su tutma yeteneğine sahip terpolimerlerin üretimleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Üretimleri gerçekleştirilen terpolimerlerin istenmeyen ortamlardan suyun uzaklaştırılmasında ve su taşıyıcı malzemeler olarak tarımsal uygulamalarda kullanılabileceği ileri sürülebilir.

Seçilen model moleküller için iyi bir adsorplayıcı olduğu belirlenen terpolimerler çevrede “kirletici” olarak nitelendirilebilecek, katyonik ve anyonik özellikteki boyarmaddelerin, ağır metal iyonlarının, bazı endüstriyel atık sularda bulunabilecek toksik türlerin ve deterjanlar gibi organik moleküllerin, yüzeye soğurma yöntemi ile sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

- Ahmed, M.E. 2015. Hydrogels: Preparation, chacterization and applications: A review, **Journal of Advanced Research G**:105-121.
- Aguilar, M.R. 2007. Smart polymers and their applications as biomaterials. R Reis & E Chiellini, Madrid, SPAIN.
- 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.
- 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.
- Bhattacharya, R., Ray, S.K. 2014. Enhanced adsorption of synthetic dyes from aqueous solution by a semi-interpenetrating network hydrogel based on starch. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20: 3714-3725.
- Bhattarai, N., Gunn, J., Zhang, M. 2010. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. **Adventure Drug Delivery**, 62: 83-99.
- Bajpai, A.K., Bajpai, J., Saini, R., Gupta, R. 2011. Responsive polymers in biology and technology. **Polymer Reviews**, 51: 53-97.
- Barakat, M.A., Şahiner, N. 2008. Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueus environment. **Journal of Environmental Management**, 88: 955-961.
- Basan, S. 2013. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.

- Bawa, P., Pillay, V., Choonara, E.Y., Tioit C du L. 2009. Stimuli responsive polymers and their applications in drug delivery. **Biomedical Materials**, 4: 22001-22016.
- Cabane, E., Zhang, X., Langowska, K., Palivan, G.C., Meier, W. 2012. Stimuli responsive polymer and their applications in nanomedicine. **Biointerphases**, 7:9.
- Caldore-Moore, M., Peppas, N. A. 2009. Micro and nanotechnologies for intelligent and responsive biomaterial-based medical systems. **Adventure Drug Delivery**, 61: 1391-1401
- Chaterji, S., Kwon, I.K., Park, K. 2007. Smart polymeric gels: redefining the limits of biomedical devices. **Progress in Polymer Science**, 32: 1083-1122.
- 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.
- Constantin, M., Asmarandei, I., Harabagiu, V., Ghimici, L., Ascenzi, P., Fundueanu, G. 2013. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres. **Carbohydrate Polymers**, 91:74-84.
- 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

- Deen, R.G., Zhen, L.Q., Hao, C. M., Loh, J.M. 2013. Influence of multiple stimuli on the lower critical solution temperature of new cationic poly(N-acryloyl-N-ethylpiperazine-co-N-isopropylacrylamide) solutions. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, 51: 1175-1183.
- Delcea, M., Möhwald, H., Skirtach A.G. 2011. Stimuli-responsive LbL capsules and nanoshells for drug delivery. **Advanced Drug Delivery**, 63: 730-747.
- 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., Saraydın, D. 2004. Synthesis, characterization and evaluation of IPN hydrogels for antibiotic release. **Drug Delivery**, 11: 381-388.
- 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.
- 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.
- Gombotz, R.W., Hoffman, A.S. 1986. Immobilization of biomolecules and cells on and within synthetic polymeric hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Fundamentals*, CRC Press, Florida.
- Gürdağ, G., Kurtuluş, B. 2010. Synthesis and characterization of novel poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N'-dimethylaminoethyl methacrylatesulfate) hydrogels. **Industrial&Engineering Chemistry Research**, 49: 12675-12684.
- Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P. 2008. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60: 1638-1649.
- Hoffman, A.S. 2002. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 43: 3-12.
- Hoffman A.S. 2013. Stimuli-responsive polymers: Biomedical applications and challenges for clinical translation. **Advanced Drug Delivery Reviews** 65: 10-16
- 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.
- Jeong B., Gutowska A. 2002. Lessons from nature: Stimuli-responsive polymers and their biomedical applications. **Trends Biotechnol**, 20: 305-311.
- Jinsub,S., PaulV,B., Wonmok, L. 2010. Fast response photonic crystal pH sensor based on templated photopolymerized hydrogel inverse opal. **Sens Actuat B: Chemistry**, 150(1):183-90
- 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.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Aydın, F. 1998a. Removal of water-soluble cationic dyes with trisyl silicas. **Turkish Journal of Chemistry**, 22: 227-236.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1998b. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions by acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Water, Air and Soil Pollution**, 106 (3-4): 369-378.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö. B., Kundakçı, S., Saraydın, D. 2007. Polyelectrolyte CASA hydrogels for uptake of uranyl ions from aqueous solution. **Journal of Polymer Science**, 104: 200-204
- Karadağ, E., Kundakçı, 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., Kundakçı, 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.
- Khare, A. R., Peppas N. A. 1995. Swelling/deswelling of anionic copolymer gels. **Biomaterials**, 16: 559-567.
- 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.
- Kundakçı, 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: Highyl swollen acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/clay hydrogels crosslinked by 1,4-butanediol dimethacrylate. **Polymer Composites**, 30: 29-37.
- Kundakcı, S., Ögüt, H.G., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2011. Equilibrium swelling characterization and dye uptake studies of acrylamide-co-methylenesuccinic acid hydrogels and semi-IPNs with PEG. **Polymer-Plastic Technology and Engineering**, 50: 947-956.
- Laftah, W.A., Hashim, S., Ibrahim, A.N., 2011. Polymer hydrogels:A review. **Polymer Plastics Technology and Engineering**, 50:1475-1486.
- Liechty, W.B., Kryscio, D.R., Slaughter, B.V., Peppas, N.A. 2010. Polymers for drug delivery systems. **Annual Review of Chemical Biomolecules Engineering**, 1:149-173.
- Lin, C-C., Boyer, P.D., Aimetti, A.A., Anseth, K.S., 2010. Regulating MCP-1 diffusion in affinity hydrogels for enhancing immuno-isolation. **Journal Controlled Release**, 142:384-391.
- Liu, F., Urban, W.M. 2010. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers. **Progress in Polymer Science**, 35: 3-23.
- Luo, Y., Peng, H., Wu, J., Sun, J., Wang, Y. 2011. Novel amphoteric pH-sensitive hydrogels derived from ethylenediaminetetraacetic dianhydride butanediamine and amino-terminated poly(glycol): Design, synthesis and swelling behavior. **European Polymer Journal**, 47: 40-47.
- 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.
- Mathiowitz, E., Jacob, J.S., Jong Y.S., Carino, G.P., Chickering D.E., Chaturvedi, P., Santos, C.A., Vijayaraghavan, K., Montgomery, S., Bassett, M., Morrell, C. 1997. Biologically erodable microspheres as potential oral drug delivery systems. **Nature Materials**, 386: 410-414.

- Matsuda, A., Gong, J.P., Osada, Y. 1988. Effects of water and cross-linkage on the formation of organized structure in the hydrogels. **Polymer Gels and Networks**, 6: 307-317.
- Matsumoto, S., Christie, R.J., Nishiyama, I.V., Miyata, K., Ishij, A., Oba, M., Koyama, H., Yamasaki, Y., Kataoka, K. 2008. Environment responsive block copolymer micelles with a disulfide cross-linked core for enhanced siRNA delivery. **Biomacromolecules**, 10: 119-127.
- Mizutani, A., Nagase, K., Kikuchi, A., Kanazawa, H., Akiyama, Y., Kobayashi, J., Annaka, M., Okano, T. 2010. Thermo-responsive polymer brush-grafted porous polystyrene beads for all aqueous chromatography. **Journal Chromatography A**. 1217: 522-529.
- Mohan, M.Y., Murthy, K.P.S. and 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.
- Nas, M.Z. 2006. Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- Nesrinne, S., Djamel, A. 2013. Synthesis, characterization and rheological behaviour of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. **Arabian Journal of Chemistry In press, Corrected Proof Available online 23 November 2013.**

- Nicoletta, F.P., Cupelli, D., Formoso, P., Filpo, G.D., Colelle, V., Gugliuzza, A. 2012. Light Responsive Polymer Membranes: A Review. **Membranes**, 2: 134-197.
- Oh, J.K., Siegwart, D.J., Lee H.I., Sherwood, G., Peteanu, L., Hollinger, J.O., Kataoka, K., Matyjaszewski, K. 2007. Biodegradable nanogels prepared by atom transfer radical polymerization as potential drug delivery carriers: Synthesis, biodegradation, in vitro release and bioconjugation. **Journal of the American Chemical Society** 129:5939-5945.
- Ohmine, I., Tanaka, T. 1992. Salt effects on the phase transition of ionic gels. **Journal Chemistry Physics** 77: 5725-5729.
- Özay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N., Sahiner, N. 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. **Water Research**, 43: 4403-4411.
- Özkahraman, B., Acar, I., Emik, S. 2011. Removal of cationic dyes from aqueous solutions with poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels. **Polymer Bulletin**, 66:551-570.
- Patrickios, C.S. 2010. Polymer Networks: Recent developments. **Macromolecular Symposia**, 291-292: 1-11.
- 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**, Fundamentals, CRC Pres, Florida.
- Qiu, Y., Park, K. 2012. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 64: 49–60.

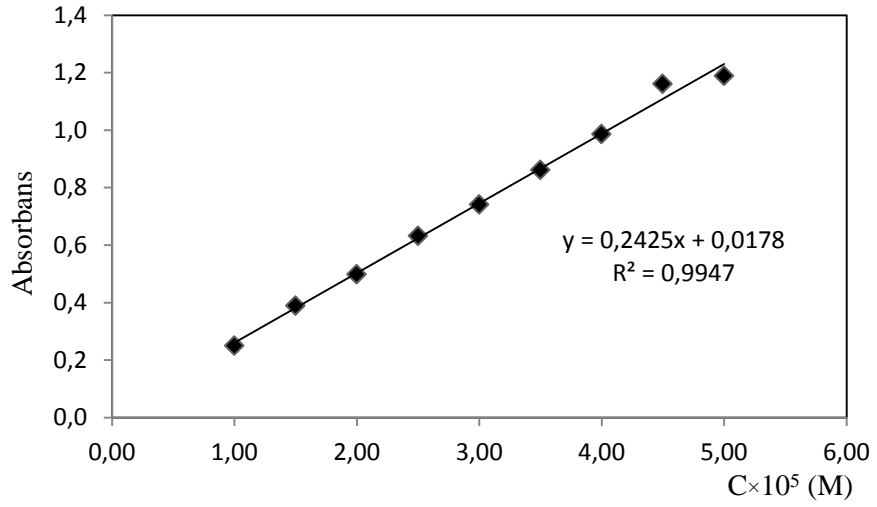
- Rabek, J.F. 1980. *Experimental Methods in Polymer Chemistry (Physical Principles and Applications)*. Wiley-Interscience Publication, USA.
- Ratner, B.D. 1987. Hydrogel surfaces. **Hydrogels in Medicine and Pharmacy**, 1: 85-93.
- Robbins, G. P., Jimbo, M., Swift J., Therien, M. J., Hammer D.A., Dmochowski, I.J. 2009. Photoinitiated destruction of composite porphyrin-protein polymersomes. **Journal of the American Chemical Society** 131(11): 3872-3874.
- Saçak, M. 2012. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- 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
- Schroder, U.P., Opperman, W. 1996. Properties of polyelectrolyte gels. In: *The physical properties of polymeric gels*. **Wiley**, 19-38
- Schwarte, L.M., Peppas, N.A. 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties. **Polymer**, 39: 6057-6066.
- Shukla, N.B., Madras, G. 2011. Reversible swelling/deswelling characteristics of ethylene glycol dimethacrylate cross-linked poly(acrylic acid-co-sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50 (19): 10918-10927.

- Shukla, N.B., Rattan, S., Madras, G., 2012. Swelling and dye adsorption characteristics of an amphoteric superabsorbent polymer. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 51: 14941-14948.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. 1992. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, Florida, USA.
- Skouri, R., Schoessler, F., Munch, J. P., Candau, S. J., 1995. Swelling and elastic properties of polyelectrolyte gels. **Macromolecules** 28: 197-210.
- Sperling, L.H. 2006. Introduction to Physical Polymer Science. John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- Stuart, C. A. M., Huck, W. T.S., Genzer J., Müller M., Ober, Christopher, Stamm M., Sukhorukov G. B., Szleifer I, Tsukruk V. V., Urban M., Winnik F., Zauscher S., Luzinov I., and Minko S. 2010. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. **Nature Materials**, 10: 1038-2614.
- Sun, L., Huang W. M. 2010. Thermo/moisture responsive shape-memory polymer for possible surgery/operation inside living cells in future. **Mater Design** 31,2684-2689.
- 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.
- Szczubialka, K., Jankowska, M., Nowakowska, M., 2003. Smart polymeric nanospheres as new materials for possible biomedical applications. **Journal Materials Science Materials Medicine**, 14: 699-703.
- 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., 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.

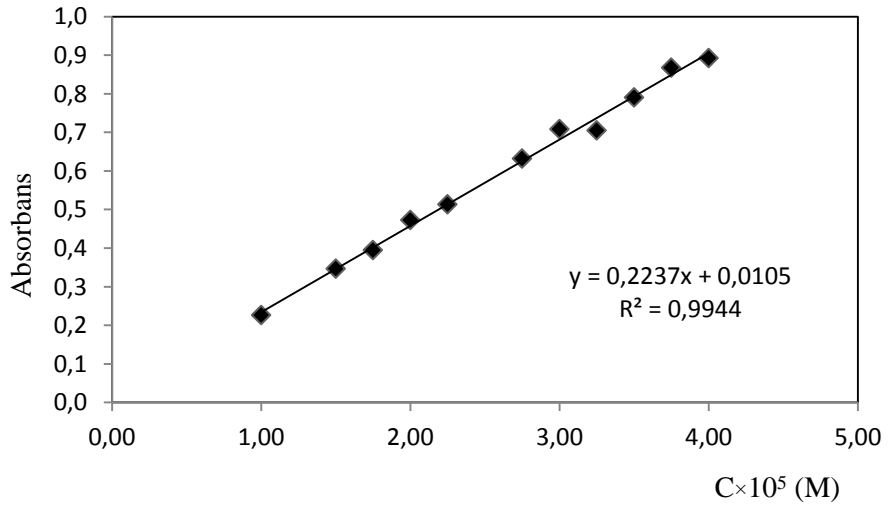
- Şolpan, D., Kölge, Z., Torun, M. 2007. Preparation and characterization of poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 42:6, 705-721.
- Tanaka, T. 1981. Gels. **Scientific American**, 224 (1): 110-123.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E., 2006. Synthetic polymeric absorbent for dye based on chemically crosslinked acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 101: 405-413.
- Üzüm, Ö.B., Kundakçı, S., Karadağ, E. 2007. Uranyl ion uptake from aqueous solutions by chemically crosslinked polyelectrolyte CMA hydrogels. **Polymer-Plastics Technology & Engineering**, 46: 775-780.
- Üzüm, Ö.B., 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 itaconic 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)attapulgate 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.
- Ye, G., Wang, X., 2010. Polymer diffraction gratings on stimuli-responsive hydrogels surfaces: Soft-lithographic fabrication and optical sensing properties. **Sensors and Actuators B** 147: 707–713.
- Zhang, M., Wu, Y., Zhang, Q., Xia, Y., Li, T. 2010. Synthesis and characterization of gelatin-polydimethylsiloxane graft copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 120: 2130-2137.

EKLER



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



Ek 1.2. Nil mavisi çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hande EKREN
Doğum Yeri ve Tarihi : Aydın/11 Eylül 1989

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Fakültesi
Kimya
Bölümü, 2008-2012

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2012-2015

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Ulusal Bildiriler

1. "Fotokatalitik Özellikli Yeni TiO_2 /Polimerik Jel Kompozit Yapıların Üretimi ve Atık Suların Arıtımında Kullanılabilirliği" Hande Ekren, Doç. Dr. Hüseyin ÇİCEK, 26. Ulusal Kimya Kongresi, MUĞLA 2012.
2. "Poliamfolit Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu" Hande EKREN, Ömer Barış ÜZÜM, 5. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Tokat 2014.

Katıldığı Projeler

1. Adnan Menderes Üniversitesi Araştırma Projeleri komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenen ve 2012 yılında başlatılan 'Boyarmadde soğurumu için Çapraz Bağlı Terpolimer Sentezi ve Karakterizasyonu' (FEF14026) adlı yüksek lisans araştırma projesi Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM ile birlikte yürütülerek 2015 yılında sonlandırılmıştır.

İLETİŞİM

E-posta Adresi : handekren09@hotmail.com

Tarih : 26.06.2015