

## 1. GİRİŞ

Çağdaş yaşamın her aşamasında yoğun şekilde kullanılan polimerler yüksek mol kütleli bileşiklerdir. Önceleri gündelik eşya yapımında ya da endüstride çok temel uygulamalarda kullanılan polimerler, bugün uzay teknolojisindeki araştırmalardan, biyotıp alanında yapay organ yapımına, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımda kullanılmalarından, biyobozunur polimerik atel yapımına kadar değişen çok geniş bir aralık içerisinde kullanılmaktadır. Polimerlerin bu kullanım alanlarındaki çeşitlilik, yeni polimerler üretmek ve yeni kullanım alanlarının ortaya çıkarılması üzerinde çok yoğun ve çeşitli araştırmalar yapılmasına neden olmuştur.

Polimerler, 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. (Sorenson et al., 2001; Saçak, 2002; Rubinstein and Colby 2004).

Polimerler, polimerleşme tepkimesine ya da elde edilme tekniğine göre doğrusal ve dallanmış yapıda olduğu gibi çapraz bağlı ağ yapıda da olabilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu bir ağ yapıda buldukları ve zincirler güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler (Flory, 1953; Peppas and Mikos, 1986; Osada and Khokhlov, 2001; Karadağ et al., 2005a; Orakdöğen and Okay, 2006; Karadağ et al., 2006).

Çapraz bağlanmış üç boyutlu ağ yapılı polimerler, uygun bir çözücüde belirli süre bekletildiklerinde şişmeye başlar. Bu şekilde şişebilen polimerik yapılar jel adını almaktadır. Genel bir tanımlama da, içerisine çözücü olarak şişebilme yeteneğine sahip çapraz bağlı ağ yapılı, homo ya da kopolimerler kserojel olarak adlandırılmaktadır. Kütlelerinin en az % 20'si kadar su alabilen kserojel ise hidrojel olarak tanımlanmaktadır (Rabek, 1980; Huglin and Zakaria, 1986; Berger et al., 2004; Karadağ et al., 2005a; Iemma et al., 2006).

Günümüzde hidrojellerin, biyotıp alanında, denetimli salınım sistemlerinde, ilaç taşıyıcı sistemlerin hazırlanmasında, yapay organ yapımında, bazı fizyolojik

vücut sıvılarının taşınmasında ve bazı istenmeyen türlerin çeşitli ortamlardan uzaklaştırılmasında ve tarımsal alanda gübrelerin ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanıldığı bilinmektedir (Kost, 1987; Gupta et al., 2002; Reis and Cohn, 2002; Bajpai and Singh, 2006).

Çok farklı kullanım alanlarına sahip hidrojel, su içerisinde bekletildiklerinde büyük miktarlarda suyu bünyesine alabilen polimerik maddelerdir. Hidrojeller yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü adsorpsiyon için oldukça uygundur. Bu sebeple su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, iyon değişimi ve kromatografik uygulamalar, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atıklardan suyun uzaklaştırılması gibi uygulamalarda hidrojellerden yararlanır. Özellikle ağır metal veya boyarmadde içerikli endüstriyel atık suların bu tip kirletici türlerden arındırılması amacı ile çok sayıda çalışma yapılmıştır. Boyarmaddeler, kağıt, deri, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Yine sularda kirlenmeye neden olan radyoaktif atıkların yer altında ve denizlerin derinliklerinde saklandıkları depolardan sızarak ya da bir takım kazalar sonucu atmosfere karışan, çevre sularında ve denizlerde doğal olarak bulunan radyasyonun içme ve kullanma sularına karışması ile canlılar için tehdit oluşturan bir kirlilik söz konusudur (Rıfı et al., 1995; Saraydın et al., 2001; Karadağ et al., 2002a; Li et al., 2002; Rodriguez and Katime, 2003; Hegazy et al., 2004; Abd El-Aal et al., 2005; Karadağ and Üzüm, 2005b; Şolpan and Kölge, 2006).

Yapay hidrojel içerisinde üzerinde en çok çalışılanlar, 2-hidroksietil metakrilat, poli(vinil pirrolidon), poli(N-izopropil akrilamid), poliakrilik asit ve türevleri, poliakrilamid ve türevleri olmuştur. Poliakrilamid fizyolojik vücut sıvıları ve vücut dokuları ile uyumluluk göstermesi ve yüksek oranda su tutucu olması nedeni ile üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bir polimer olmuştur (Yao and Zhou, 1994; Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997; Ekici et al., 2003; El-Hag Ali et al., 2003; İnam et al., 2003; Şolpan et al., 2003; Elliot et al., 2004; Francis et al., 2004; Kim et al., 2004a; Saraydın et al., 2004; Chen et al., 2005; Devine and Higginbotham 2005; Greever et al., 2006; Karadağ and Üzüm, 2005b; Üzüm and Karadağ, 2005; Karadağ et al., 2006).

Hidrojellerin şişme ve soğurum özelliklerini iyileştirmek amacıyla kompozit yapıların kullanıldığı bilinmektedir. Kompozitler, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzemelerdir. Kompozit malzeme kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur. Kompozitlerin hazırlanmasındaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir madde altında birleştirmektir. Kompozit yapıların oluşturulmasında çapraz bağlı ağ yapılı polimerik sistemler ve hidrojeller sıklıkla kullanılmaktadırlar. Genellikle toz halinde kil ve silikajel vb. soğurucuların uygulamalardaki teknik zorluklar ve kullanımlarındaki teknik güçlükleri gidermek için bunların bir desteğe bağlanarak kullanılması uygulamalardaki kolaylığı artırmaktadır (Small et al., 1996; Hron et al., 1997; Churochkina et al., 1998; Ekici et al., 1999; Prieto et al., 2000; Chen and Park, 2000; Xia et al., 2003). Diğer yandan çeşitli killer ve diğer anorganik polimerik destek malzemeler ile hazırlanan polimerik kompozit sistemlerin, ağır metal ve boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir (Ekici et al., 1999; Ulusoy and Şimşek, 2005; Say et al., 2006).

Bentonit, büyük oranda montmorillonit kil mineralinden oluşmuş, fazla su soğurarak şişebilen, iyi soğurum özelliklerine sahip, endüstri, tarım, madencilik ve mühendislik alanlarında kullanılan çok yönlü bir kildir. Düşük maliyeti ve çevrede bol bulunuşu ile bentonit, üzerinde çok çalışılan bir mineraldir. (Espantaleón et al., 2003; Tahir and Rauf, 2003; Bacquet et al., 2004; Komine, 2004; Wieczorek et al., 2004; Andini et al., 2006).

Çalışmada kullanılan 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit, sahip olduğu iyonlaşabilen sülfon grupları ve çapraz bağlı kopolimerik sistemlerde gösterdiği şişme davranışları nedeniyle yardımcı monomer olarak üzerinde sıkça çalışılmıştır (Sejdić and Easteal, 2000; Okay and Durmaz, 2002; Kim et al., 2004b).

Bu çalışmada çapraz bağlı akrilamid kopolimerlerinin su tutma ve soğurum yeteneğini arttırabilmek amacıyla, yardımcı monomer olarak bol miktarda hidrofilik gruplar içeren 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit varlığında, etilen glikol dimetakrilat ve 1,4 bütandiol dimetakrilat gibi iki çapraz bağlayıcı kullanılarak, “yeni” kimyasal çapraz bağlı, akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit

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

Bu çalışmada hazırlanan sistemlerin yapısal karakterizasyonlarını yapabilmek için değişik içerikli polimerlerin ve kompozit yapıların FT-IR spektrumları alınarak yapısal analizleri yapılmaya çalışılmıştır. Yine çalışmada elde edilen çapraz bağlı polimerik sistemlere dinamik şişme testleri uygulanmış, şişme ve su difüzyonu ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanarak şişme karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır. Çalışmanın son aşamasında, elde edilen polimerik yapıların sulu ortamlarda “kirletici” olarak bulunabilecek “lauths violet” gibi bir boyarmaddeyi sulu lauths violet çözeltilerinden ve yine sulu ortamlarda kirletici olarak bulunabilecek “uranil iyonlarını”, sulu uranyum asetat çözeltilerinden soğurma özellikleri incelenmiş, çözelti derişimlerinin ve yardımcı monomerin kütlesindeki değişimin soğurumu nasıl etkilediği araştırılmaya çalışılmıştır.

## 2. POLİMERLEŞME, ÇAPRAZ BAĞLANMA ve HİDROJELLER

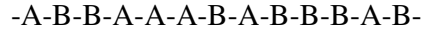
### 2.1. Genel Kavramlar

Çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli biçimde bağlanarak uzun zincirler oluşturmaya *polimerleşme*, oluşan uzun zincirli yüksek mol kütleli bileşiklere ise *polimer* denir. Bir polimerin yapısal birimlerini oluşturan moleküllere *monomer* denir.

Bir polimerleşme işleminde tek tür monomer kullanıldığında polimer zincirinde tek bir yapı birimi bulunur; böyle bir polimere *homopolimer* denir. İki ya da daha fazla monomerin yapı birimlerinin aynı polimerik zincirde bir arada bulunduğu polimerlere ise *kopolimer adı* verilir.

Monomer moleküllerinin kopolimer zincirindeki diziliş biçimine göre 4 tür kopolimer vardır:

(a) **Rasgele kopolimer:** A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belirli bir düzen yoktur. Stiren ve metil metakrilat arasındaki serbest radikal polimerleşmesi ile bir rastgele kopolimer elde edilir.



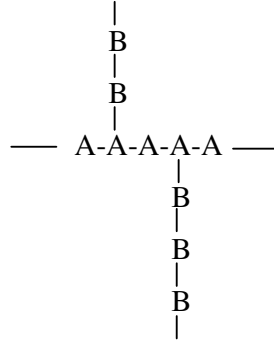
(b) **Ardışık kopolimer:** A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Stiren ve maleik anhidrit'in kopolimerleşmesi ile ardışık bir kopolimer elde edilir.



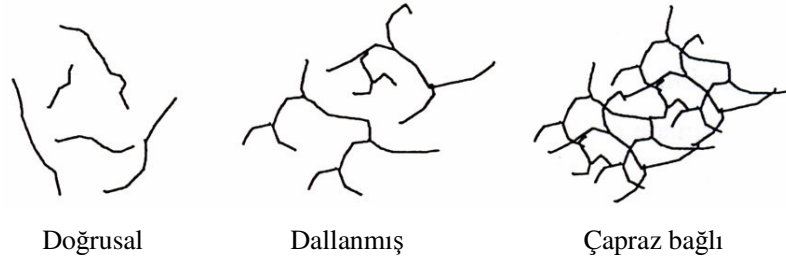
(c) **Blok kopolimer:** Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. Stiren ve izopren monomerleri, uygun koşullarda blok kopolimeri verirler.



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



Polimerler (ister homopolimer isterse kopolimer olsun), doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olabilirler (Saçak, 2002). Polimerlerin doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıları Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.

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

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

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

## 2.2. Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli ve yüksek mol kütleli bileşiklerdir.

Kopolimer ya da homopolimer oluşturulurken, doğrusal ya da dallanmış zincirler yanında, seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağı kopolimerik ya da homopolimerik yapılar da elde edilmektedir. Çapraz bağı polimerler, üç boyutlu olarak ağ yapıda buldukları ve güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler.

Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir (Billmeyer, 1984; Odian, 1991; Saçak, 2002).

### 2.2.1. Kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir.  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ , vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle genellikle  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

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

Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması Şekil 2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

### 2.2.2. Zincir (katılma) polimerleşmesi

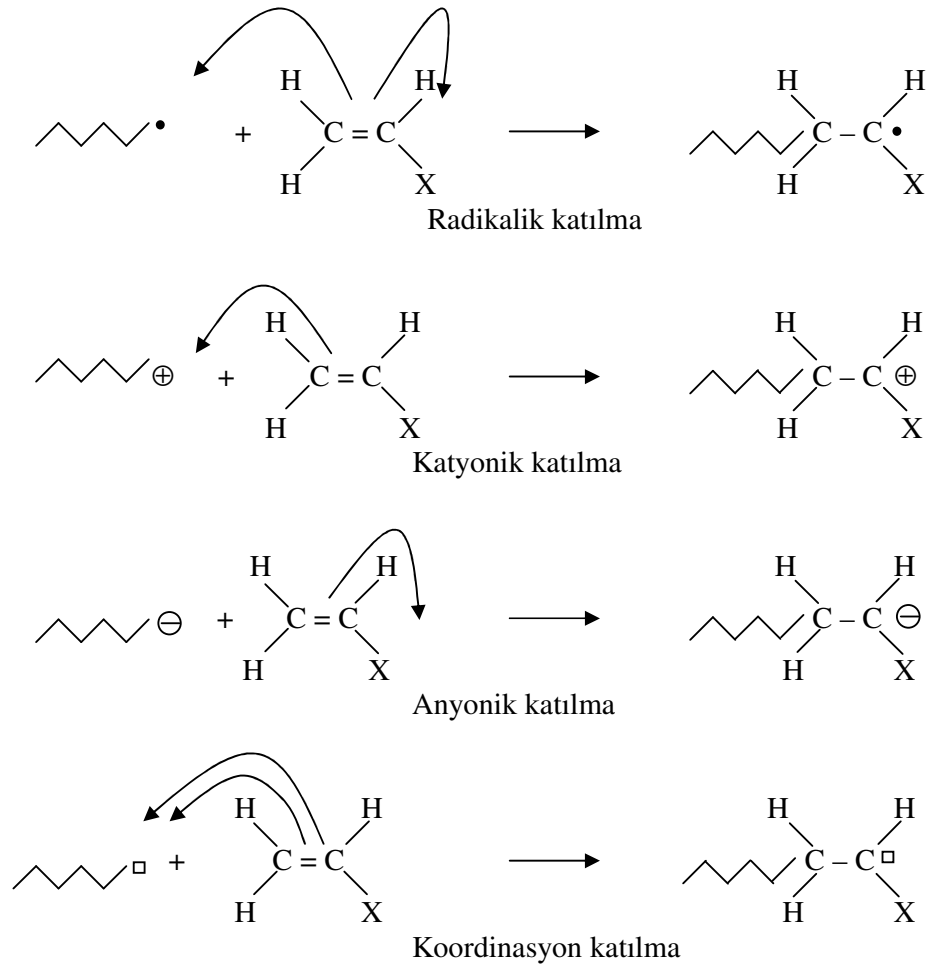
Polimer sentezinde zincir (katılma) polimerleşmesi ile üretilen polimerlerin önemli bir payı vardır. Zincir polimerleşmesinde, monomerler doğrudan birbirlerine katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (kasyon ve anyon) ya da koordinasyon kompleks sistemler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

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

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

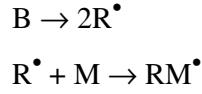
Serbest radikal polimerleşmesi; radikallerle yürütülen zincir polimerleşmesi olup, önceden de değinildiği gibi başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gelişir. Bir vinil monomeri ( $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ) için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 3’deki gibi gösterilebilir (Campbell, 1994; Osada and Khokhlov, 2001; Saçak, 2002; Rubinstein and Colby, 2004).





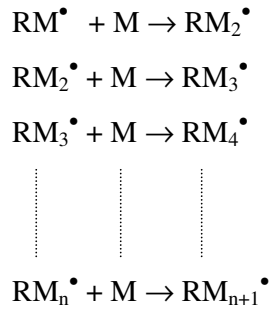
Şekil 3. Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.  
→ ; elektron yoğunluğunun yönü • ; çiftlenmemiş elektronu  
□ ; bir çift elektron için boşluğu göstermektedir.

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



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

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



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

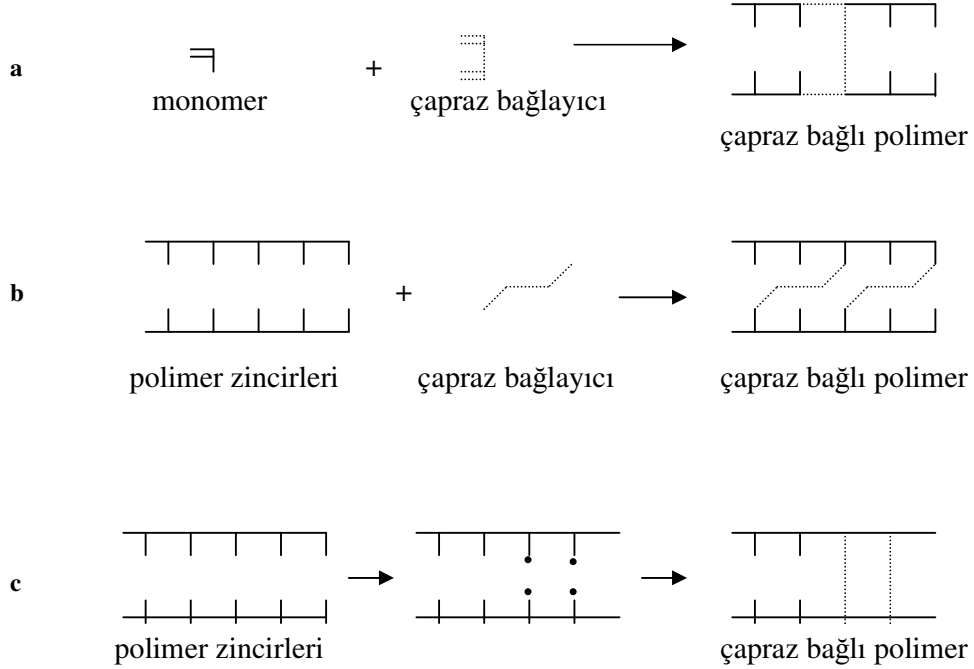


Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyon) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüebilir. Bir monomerin hangi iyonik mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme anyonik, elektron itici ise polimerleşme katyonik mekanizma üzerinden yürür. İyonik polimerleşme de serbest radikal polimerleşmesi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşmaktadır. İyonik polimerleşmeyi başlatmak üzere bazik ya da asidik başlatıcılar kullanılır.

### 2.3. Çapraz Bağlanma

Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kimyasal ya da fiziksel bağlarla bağlanması ile oluşan polimerler olarak bilinirler. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler *jel* olarak tanımlanırlar. Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, *kimyasal* ve *fiziksel* olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir (Rabek, 1980; Osada and Khokhlov, 2001; Hennink and Nostrum, 2002; Rubinstein and Colby, 2004; Orlov et al., 2005).

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



Şekil 4. Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri.

Kimyasal jellerde çapraz bağlanma tepkimesi çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer oluşumu sırasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabildiği gibi (Şekil 4.a) oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de (Şekil 4.b) olabilmektedir. Çapraz bağlayıcı maddeler, çapraz bağ dönüşümünü hızlandırıcı ve arttırıcı etki yaparlar. Şekil 4.a tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde en çok kullanılanlar; N,N'-metilenbisakrilamid, etilen glikol dimetakrilat, 1,4 bütandiol dimetakrilat, gibi iki fonksiyonlu, trimetilol propantriakrilat ve trimetilol propantrimetakrilat gibi üç fonksiyonlu çapraz bağlayıcılardır (Karadağ et al., 2002a; Karadağ and Saraydın, 2002b; Karadağ and Saraydın, 2002c). Şekil 4.b tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde ise, glutaraldehit, glioksal gibi çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır.

Ayrıca iyonlaştırıcı ışınlar ile (Karadağ et al., 1995; Karadağ et al., 2001; Saraydın et al., 2002) çapraz bağlayıcı kullanılmaksızın çapraz bağlanma da olabilmektedir (Şekil 4.c). İyonlaştırıcı ışınlar suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar enerji taşıyan elektromagnetik yayınımdır.

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

Kimyasal ve fiziksel jellerde çapraz bağ oluşumu ve sınıflandırılması Çizelge 1’de özetlenmektedir. (Osada, 2001)

Çizelge 1. Polimerik jellerin çapraz bağlanma yöntemi ile mekanizması.

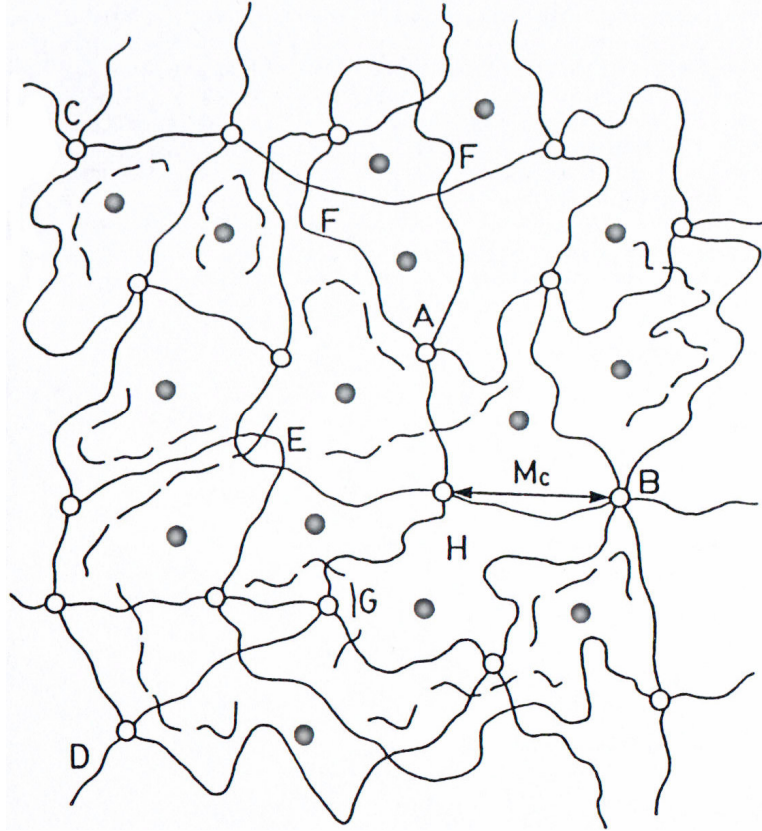
Çapraz bağlanma mekanizması			
Polimer jeller	Kimyasal jeller	Polimerleşme sırasında	Kondenzasyon polimerizasyonu Serbest radikal polimerizasyonu Termal polimerizasyon Fotopolimerizasyon Radyasyon polimerizasyonu
		Polimerleşme sonrasında	Kimyasal çapraz bağlanma Fotoçapraz bağlanma Radyasyonla çapraz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

## 2.4. Hidrojeller

Kütlelerinin %20’sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerler kserojel (xerogel) olarak adlandırılırlar. Çözücü su olduğunda ise çapraz bağlı bu yapılar hidrojel adını alır. Hidrojeller, süsever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Üç boyutta çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapıda bağlar kovalent ya da iyoniktir. Bir hidrojinin çapraz bağlı yapısı Şekil 5’te verilmiştir.

Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral hidrojeller, iyonik hidrojeller, iç içe girmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip

susever grupların bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağlı polimer hacim ve kütle artışıyla şişmeye başlar. Çapraz bağlı polimerdeki susever grupların fazla sayıda olması daha fazla şişmeye sebep olur.



Şekil 5. Çapraz bağlı hidrojin yapısı. A; Dört fonksiyonlu, B; Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D; Zincir uçlarıdır. E; Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F; İki zincir takılmasını göstermektedir. G; Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. Mc; İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütesidir. H; difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. •; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon çözücü.

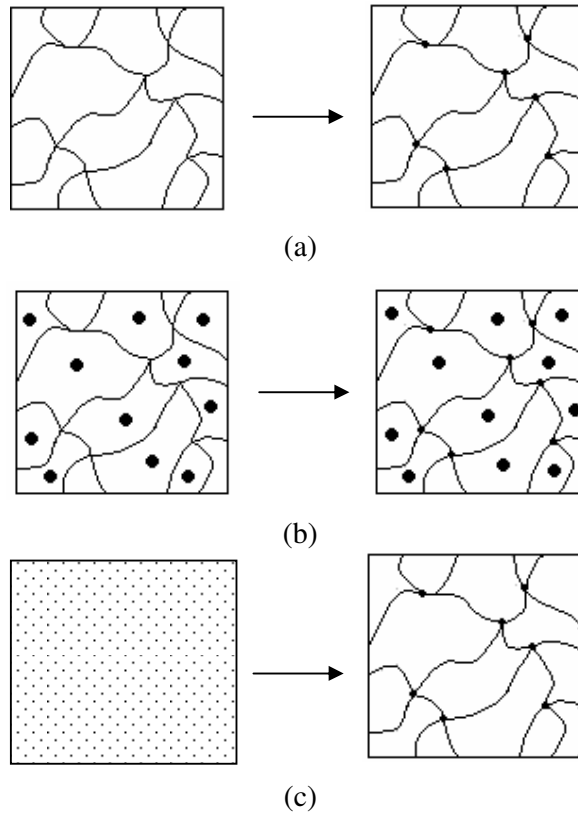
### 2.4.1. Hidrojel sentezi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir (Tanaka, 1981; Peppas and Mikos, 1986; Gombotz and Hoffmann, 1986; Güven et al., 1999; Hennink and Van Nostrum, 2002; Saraydın et al., 2004).

❖ 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 6 düzenlenmiştir.



Şekil 6. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi.

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

Hidrojellerin hazırlanışında kullanılan bazı önemli monomerler, bu monomerlerin kısa gösterimleri ve kimyasal formülleri Çizelge 2’de sunulmuştur. Bu tür monomerler içerisinde en çok 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kullanılmaktadır.

Çizelge 2. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler.

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

#### 2.4.2. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel sentezi

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, hidroksil grubu da içeren iki ya da çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır. Formaldehit, asetaldehit, ve glutaraldehit gibi aldehitler, maleik ve okzalik asit, etilen glikol dimetakrilat, 1,4-bütandiol dimetakrilat, trimetilol propan triakrilat, *N,N'*-metilenbisakrilamid, triallil amin, divinil sülfat ve seryum yükseltgenme–indirgenme sistemleri çapraz bağlayıcı maddeler olarak bu tür hidrojel hazırlama tekniğinde kullanılır (Tanaka, 1981; Gombotz and Hoffmann, 1986; Alvarez-Lorenzo and Concheiro, 2002; Hennink and



Van Nostrum, 2002; Karadağ et al., 2002a; Karadağ and Saraydın, 2002b, Karadağ and Saraydın, 2002c; Kabiri et al., 2003; Saraydın et al., 2004).

Hidrojel üretiminde kullanılan kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En çok kullanılan başlatıcılar, azobisisobutironitril (AIBN), amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir (Rudin, 1982).

Kopolimerleşme ve çapraz bağlanma tepkime mekanizması dört basamakta oluşur. Bu basamaklar; radikal oluşumu, başlama, monomer katılması ve çapraz bağlanma şeklindedir.

### **2.4.3. Suyun konumu**

Çapraz bağlı homopolimerik veya kopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR$  vb. gibi hidrofilik (su sever) grupların bulunması gerekir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik fonksiyonel gruplar çevresinde kütsel bir büyüme olur ve çapraz bağlı polimer şişmeye başlar. Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişmenin miktarı arasında bir ilişki vardır. Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (Peppas and Mikos, 1986; Roorda et al., 1986; Ratner, 1987).

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

### **2.5. Hidrojellerin Kullanım Alanları**

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme/suda-sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak

kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojel, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; kontrollü 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 kırık, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar (Rosso et al., 2003; Magnin et al., 2004; Moradi et al., 2004).

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

### **2.5.1. 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, (Saraydın and Karadağ, 1996, Saraydın et al., 2000) bazı herbisitler (Saraydın et al., 1998) ile tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boyaların tutulmasında, sentetik inorganik silikajel olan Trisyl ise katyonik boyarmaddelerin tutulmasında kullanılmıştır (Karadağ et al., 1998).

Ağ yapılı, çapraz bağlı polimerik sistemler olan hidrojel çok iyi su tutucu olmalarının yanı sıra bazı uygulamalarda adsorplayıcı olarak kullanıldığı da bilinmektedir. Süper su tutucu olan akrilamid esaslı hidrojel bazı ağır metal iyonlarını ve bazı boyarmaddeleri, bu maddelerin sulu çözeltilerinden soğurumu araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

### **2.5.2. Potansiyel su kirliliği**

Akarsu, göl ve denizlerdeki canlı yaşamın ya da ekolojik dengenin zaman içerisinde değişmesi, sularda kirlenme olgusunun oluşmasına neden olur. İçme ve kullanma amacı ile kullanılan su kaynaklarının doğal bileşimlerinde oluşan değişmeler çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı olabilecek seviyelere ulaştığında kullanım alanlarında daralmalar oluşur. Kirli suların mutlaka temizlenmesi gerekir. Su kirleticiler değişkendir. Başlıca olanlar, organik kirleticiler, mikroorganizmalar, endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri-gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar), radyoetkin kirleticiler ve diğerleridir (Rıfı et al., 1995; Kioussis et al., 2000; Li et al., 2002; Manju et al., 2002; El-Hag Ali et al., 2003; Hull et al., 2004; Kara et al., 2004).

### **2.5.3. Su kirliliğinin giderilmesi**

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

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

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

Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;

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

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

### 3. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozitler, farklı maddelerin istenilen amaca yönelik, belli düzende bir araya getirilmesi ile hazırlanan malzemelerdir. Kompoziti oluşturan maddelerin arasında birincil kimyasal etkileşimler bulunmaz. Kompozit malzemelerin hazırlanmasındaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini sadece bir üründe birleştirmektir.

Kompozit malzemenin oluşum aşamasında doğa ve insan yapısı örnek olmuştur. İnsan vücudundaki çoğu doku yüksek eğilme yeteneği gösteren liflerden meydana gelmiştir ve bu lifler zorlanma ve yüklenmelere karşı koyabilmek için bir düzene konmuş ve birbirlerinin üstünde kayarak dokunun dayanıklı olmasını sağlamıştır. Tabiatıta doğal olarak (örneğin; ağaç, hayvan boynuzları vb.) da bulunan kompozit malzemelerin yapay şekilde üretilen türlerinin pek çok alanda kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Kompozit yapı elemanlarının kullanımı; havacılık, otomobil, deniz araçları, mimari yapıların çeşitli bileşenleri ile bunlara ilave olarak çeşitli spor araç gereçleri (tenis raketleri) vb. gibi tüketim ürünlerine kadar yaygınlaşmıştır. Üretim maliyetini düşürecek yeni üretim teknolojileri geliştirildikçe de kullanımının daha da artacağı açıktır.

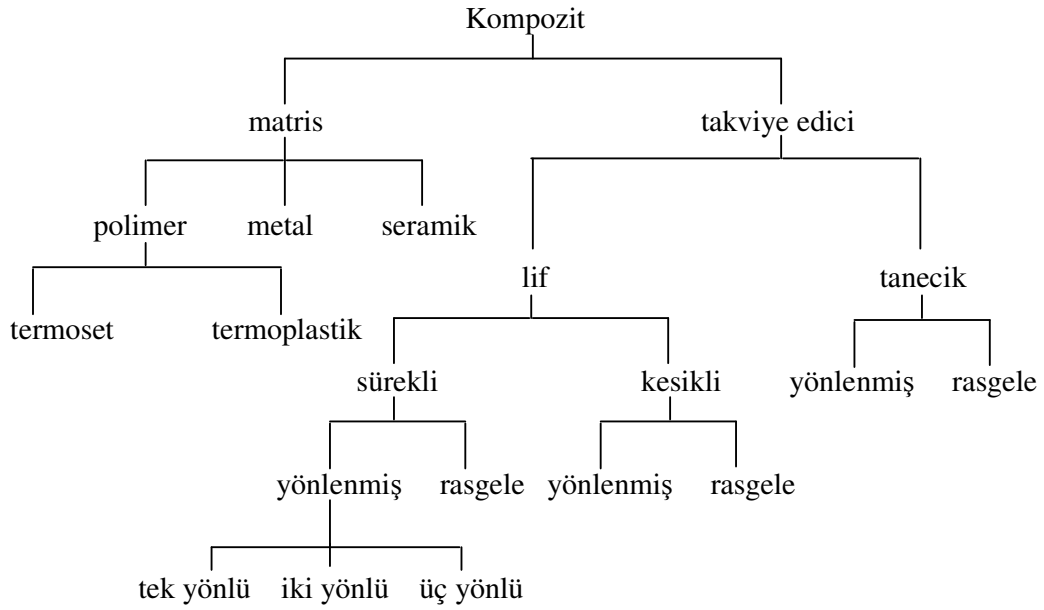
En basit kompozit malzeme, *takviye (güçlendirici) edici ve matris* adları verilen iki bileşenden oluşur. Takviye edici, kompozitin mekanik dayanıklılığında sorumludur ve dayanıklılığı arttırıcı etkisi çoğu kez kompozit içerisindeki hacmi %10'unu geçtiğinde gözlenmeye başlar (Sorenson et al., 2001; Saçak, 2005).

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

### 3.1. Kompozitlerin Gruplandırılması

Kompozitler farklı yaklaşımlarla kendi içlerinde gruplandırılabilirler. Bunlardan en yaygını, takviye malzemesi ve matris türüne göre yapılandır.

Kompozitlerde matris malzeme olarak polimerler, metaller veya seramikler kullanılabilir. Matris türüne göre kompozitler; (Saçak, 2005)



Şekil 7. Kompozitlerin gruplandırılması.

- *Polimerik kompozitler*
- *Metalik kompozitler*
- *Seramik kompozitler*

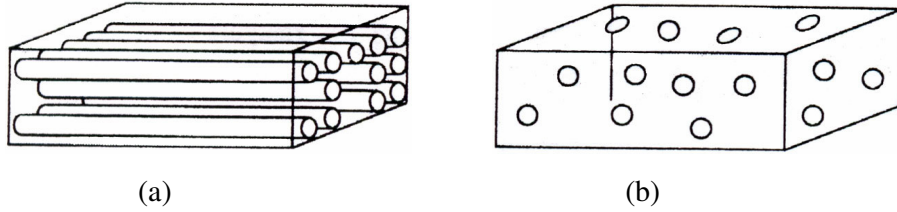
şeklinde üçe ayrılırlar.

Polimerik kompozitler uzay araçlarındaki metal parçaları, daha hafif ve dayanıklı başka maddelerle değiştirmek amacıyla geliştirilmişlerdir. Kompozitlerin, kullanım yerleri, fiyatı, işlenebilirlikleri ve spesifik dayanıklılıkları metallerden üstün oldukları noktalardır (Saçak, 2005; Botelho et al., 2006).

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

- *Tanecik takviyeli kompozitler*
- *Lif takviyeli kompozitler*

şeklinde iki gruba ayrılırlar.



Şekil 8. Lif (a) ve tanecik takviyeli (b) kompozit iç yapısı.

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

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

### 3.2. Polimer Kompozitleri

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

*Polimerik kompozitler:* Polimerler yapıları gereği çelik ve diğer malzemelerden farklıdırlar ve onların avantajlı yanlarını ön plana çıkararak kullanım alanları giderek genişlemektedir. Polimer ve polimerik kompozitlerin başlıca

hedefleri en az çelik kadar sağlam, olabildiğince hafif, yüksek kullanım sıcaklıklarına dayanıklı ve ekonomik malzeme üretimidir.

Çeşitli mühendislik uygulamalarında metallerin yerine kullanılan polimerik kompozitler sadece hafiflik, mekanik dayanım gibi özellikler değil, insan dokuları ile uyum sağlayan ve sertlik derecesi ayarlanabilen yapay doku ve organlar gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır.

### **3.3. Polimer Kompozitlerinin Kullanım Alanları**

Polimerik kompozitler; korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay, hafif, karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek malzemelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar (Salleh et al., 2002; Brandl et al., 2004; Lam et al., 2005).

Polimerik kompozitler bugün yaygın olarak uçak, roket, füze gövdeleri, yüksek kalitede spor malzemeleri, yapay kemik gibi maliyetin yüksekliğinin pek önemli olmadığı alanlarda kullanıldığı gibi lastik, otomotiv sanayi, beyaz eşya, basınç dayanımlı boru ve deniz araç gövdeleri gibi geniş bir spektrumda işlev görmektedir. Diğer yandan polimerik kompozitlerin aynı zamanda iyi birer adsorban olduğu da bilinmektedir (Prieto et al., 2000; Brandl et al., 2004; Lam et al., 2005; Ulusoy and Şimşek, 2005; Say et al., 2006).

Genellikle toz halinde kil ve silikajel vb. soğurucuların uygulamalardaki teknik zorluklar ve kullanımlarındaki teknik güçlükleri gidermek için bunların bir desteğe bağlanarak kullanılması uygulamalardaki kolaylığı artırmaktadır. Bu anlamda bazı polimerlerin, kil veya silikajel ile birlikte bir kompoziti hazırlanarak kullanım açısından uygun ve yüksek soğurum yeteneği kazandırılmış polimer kompozitler elde edilebilir. Farklı maddeleri soğurmak için yüksek yeteneğe sahip çeşitli kil mineralleri ile hidrojenlerin esneklik ve geçirgenlikleri birleştirilerek oluşturulan polimerik kompozit sistemler ile yapılan oldukça fazla sayıda çalışma mevcuttur. Na-montmorillonit, bentonit, sepiyolit, kaolin, illit gibi kil mineralleri, poliakrilamid, poliakrilik asit, polistiren, poli(N-izopropilakrilamid), polianilin gibi



polimerler bu çalışmalarda oldukça sık kullanılmışlardır (Orata and David, 2000; Xia et al., 2003; Araújo et al., 2004; Kaya and Durukan, 2004; Ulusoy and şimşek, 2005; zacar and şengil, 2006).

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

## 4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, yüzeye tutunma olayıdır. Bu tutunma olayı, hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında oluşur. Bir başka tanımla, adsorpsiyon; 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/soğurucu adı verilir. Farklı tipte ara yüzeylerde gerçekleşen farklı adsorpsiyon türleri kullanıldıkları alanlar için oldukça büyük öneme sahiptir (Gregg and Sing, 1982; McQuarrie and Simon, 1997).

### 4.1. Adsorpsiyon Türleri

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  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Fiziksel adsorpsiyonda tutunma zayıf kuvvetlerle olduğu için ortaya çıkan enerji miktarı düşüktür ve bu enerji miktarı, tutunan maddenin yapısındaki bağları kırmaya yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunur (McQuarrie and Simon, 1997; Adamson, 1999).

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı ile yüzey arasında sürekli bir yük aktarımı söz konusudur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi çok yüksek olup  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarındadır (Hiemenz, 1977; McQuarrie and Simon, 1997).

## 4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Etkenler

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

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

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

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

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

### 4.3. 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, Emmet ve Teller tarafından geliştirilen bu beş adsorpsiyon izotermi tipi gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda doğru sonuçlar vermektedir. Ancak bu izotermelerde, çözücü etkisi ve çözünenlerin kendi aralarındaki etkileşimler yok sayıldığından çözelti adsorpsiyonunda elde edilen izotermilerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir.

Çözeltiden adsorpsiyon çalışmaları günümüzde çok yaygındır. Adsorpsiyonun özellikle pek çok endüstriyel işlemde ve çevre mühendisliğinde, gerek arıtma, gerekse su ile yapılan bazı temel işlemlerde, çok yoğun kullanılan bir teknik olduğu bilinmektedir. Yine çevrede bulunan suların kirlilik analizlerinde ve kirlilik azaltılmasına dönük bazı işlemlerde polimerler ve türevlerinin de adsorpsiyon ile olan uygulamalarda yoğun olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Manju et al., 2002; Ekici et al., 2003; Kilislioğlu, 2003; Missana et al., 2003; Zhang et al., 2003).

Çözelti adsorpsiyon izotermilerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles ve arkadaşlarınca oluşturulan bir sınıflandırılma yaygın olarak kullanılmaktadır (Giles et al., 1974a; Giles et al., 1974b). Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzer organik moleküllerin yoğun bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir (Karadağ et al., 1996; Saraydın and Karadağ, 1998; Saraydın et al., 2001; Şolpan and Kölge, 2006).

#### 4.4. Giles adsorpsiyon izotermi

Giles ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çözümlerden adsorpsiyon çalışmalarında organik çözümlerin adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Dengedeki bir adsorpsiyon sisteminde, çözümlen maddenin derişimleri arasında;

$$C = C_b + C_s \quad (1)$$

bağıntısı vardır. Eşitlikte;  $C$ ; adsorplanan çözümlenin başlangıç/ilk (toplam) derişimi,  $C_s$ ; çözümlen denge derişimi ve  $C_b$ ; adsorban tarafından soğurulmuş çözümlenin derişimidir.

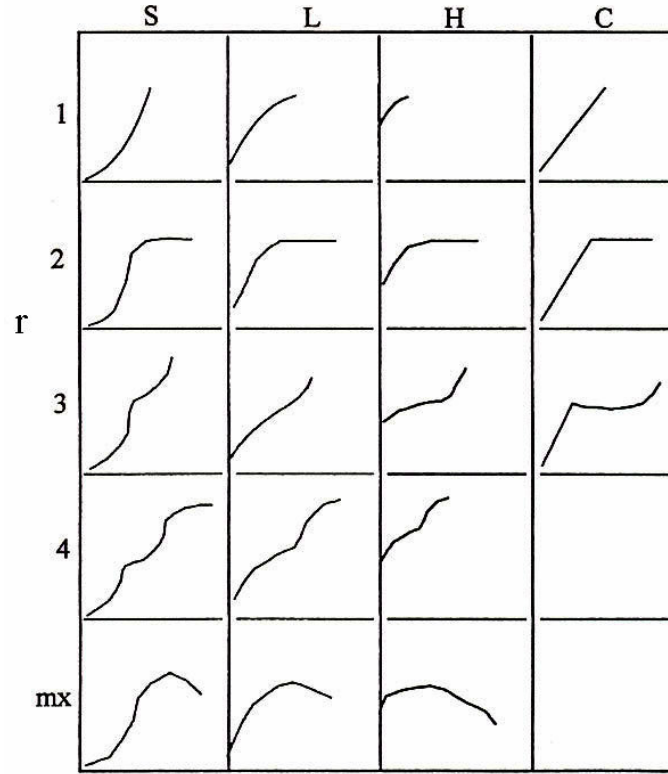
$C$  ve  $C_s$  kullanılarak çözümlenin adsorplayıcıdaki denge derişimi,  $C_b$  bulunabilir. Bu değerdan yararlanılarak bağlanma oranı,  $r$  bulunur.

$$r = \frac{C_b}{P} \quad (2)$$

Eşitlikte kullanılan  $P$ ; bir litre çözümldeki polimerin yinelenen biriminin ya da monomerin mol sayısını ifade etmektedir. Buna göre bağlanma oranı, herhangi bir denge derişiminde, her bir monomer birimine bağlanmış soğurulan moleküllerinin ortalama sayısını gösterir (Molyneux and Vekavakayanondha, 1986).

Bağlanma oranına karşı çözümlenin çözümldeki denge derişiminin,  $C_s$  grafiğe geçirilmesi ile adsorpsiyon izotermi elde edilir.

Elde edilen bu izoterm, eğrinin ilk kısmında görülen bükülmenin doğasına göre dört ana sınıfa ayrılır bunlar da kendi aralarında alt gruplara bölünmüştür. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi Şekil 9'da gösterilmiştir. Ana gruplar; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir. Her bir grup kendi arasında alt gruplara bölünmüştür (Giles et al., 1974a; Giles et al., 1974b).



Şekil 9. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi.

#### 4.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

Çözeltilerden adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyonun nicel temellerini daha somut açıklayabilmek için bazı adsorpsiyon parametreleri hesaplanarak, bu parametrelerin çözelti derişimi, adsorplayıcının kütlesi ve adsorplayıcının kimyasal yapısı ile nasıl değişim gösterdiği de yorumlanabilir. Bu açıdan üzerinde durulacak ilk önemli parametre, çapraz bağlı polimerin birim kütlesi tarafından soğurulan madde miktarıdır. Çapraz bağlı polimerin birim kütlesi tarafından soğurulan madde miktarı,  $q$ , aşağıdaki eşitlik yardımı ile kolayca hesaplanabilmektedir (Ekici et al., 2003; şolpan et al., 2003; Karadağ and Üzüm, 2005b).

$$q = \frac{C - C_s}{m} x V \quad (3)$$

Bu eşitlik yardımıyla 1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı,  $q$  hesaplanabilir. Eşitlikte,  $C$ ; çözeltilerin başlangıç derişimi,  $C_s$ ; çözeltilerin denge derişimi,  $V$ ; çözeltilerin hacmi ve  $m$ ; hidrojelin kütlesidir. Bu şekilde hesaplanan,  $q$  değerlerinin çözeltilerin denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izoterm, çapraz bağlı polimer ve çözeltilerdeki çözünen madde arasında gerçekteşen adsorpsiyon hakkında bilgi verebilir.

Çapraz bağlı polimer ve çözünen arasında gerçekteşen adsorpsiyon için üzerinde durulacak bir diğer parametre de, çapraz bağlı polimerin adsorplama gücünü nitelendirebilecek bir parametre olan, adsorpsiyon yüzdesidir. Adsorpsiyon yüzdesi,  $\% Ads$  aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\% Ads = \frac{C_b}{C} x 100 \quad (4)$$

Eşitlikte  $C_b$ ; hidrojel tarafından adsorplananın derişimini,  $C$  ise başlangıç derişimini göstermektedir.

Çözünenlerin, bir sulu faz ve adsorblayıcı arasındaki dağılımları genellikle, dağılma katsayısı ile tanımlanabilir. Dağılma katsayısı,  $K_d$ , çözünenin toplam derişimi ve soğurulan türlerin toplam derişimi ile ilişkilidir ve aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesaplanabilir (Schwarte and Peppas, 1998; Şahiner et al., 1998b; Missana et al., 2003).

$$K_d = \frac{C_b}{C_s} \quad (5)$$

Burada,  $K_d$ ; dengedeki dağılma katsayısını,  $C_s$ , çözeltiliye ait denge derişimi,  $C_b$ ; hidrojel tarafından adsorblanan çözünenin derişimini tanımlamaktadır.

#### **4.6. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları**

Adsorpsiyon özellikle çok yönlü bir süreç olduğundan pek çok alanda kullanılır. Özellikle gaz tepkimelerinin katalizlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Katı yüzeyinde oluşan gaz adsorpsiyonu ve bununla gerçekleştirilen tepkimeler bugün endüstride büyük önem taşımaktadır. Çözeltiden adsorpsiyon ise, şekerin beyazlatılması ve bir çok renkli maddenin boyalardan arındırılmasında kullanılmaktadır. Yine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu çözeltiden adsorpsiyonun uygulama alanlarından biridir. Çözelti ya da gaz ortamındaki bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, saflaştırılması, nitel ve nicel analizi yapılmaktadır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Çizelge 3'de verilmiştir.



Çizelge 3. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri.

Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-gaz	Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman, kataliz
Katı-sıvı	Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, suya karşı koruma, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz
Katı-katı	Katılar arası tepkimeler, adezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme
Sıvı-gaz	Buharlaşma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis
Sıvı-sıvı	emülsiyonlar

## 5. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları; ısısal, mekanik ve spektroskopik özelliklerin tanımlanmasına ve şişme özelliklerinin araştırılmasına yönelik yöntemlerdir.

Polimerlerin yapı tayininde kullanılan spektroskopik yöntemlerin başında Infrared Spektroskopisi gelmektedir. Öte yandan UV-Görünür bölge spektroskopisi ile NMR (Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi) tekniklerinin kullanıldığı da bilinmektedir. Kopolimerlerin IR analizi ile, kopolimer bileşiminin nitel ve nicel analizi yapılabilmektedir (Rabek, 1980).

### 5.1. Spektroskopik Özellikler

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

Günümüzde bilgisayar bağlantılı fourier transform infrared spektrofotometreleri 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 and Leary, 1992).

## 5.2. Şişme Karakterizasyonu

### 5.2.1. Dinamik şişme çalışmaları

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 and Mikos, 1986; Kulicke and Nottelmann, 1989; Kim et al., 1992; Saraydın et al., 2004).

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 et al., 1999; Dolbow et al., 2004).

% Şişme, %  $S$ ; aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\% S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (6)$$

Bu eşitlikte  $m_0$ ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi,  $m_t$ ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir.

### 5.2.2. Denge de su içeriği

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği,  $DSI$ ;

$$DSI = \frac{m_d - m_0}{m_d} \quad (7)$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte  $m_d$ ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini,  $m_0$ ; kuru polimerin kütlesini göstermektedir (Saraydın et al., 2004).

### 5.2.3. Şişme kinetiği

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

$$\frac{dS}{dt} = k_s (S_{mak} - S)^2 \quad (8)$$

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;

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (9)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte  $A(=1/S_{mak}^2 k_s)$ ; başlangıç şişme hızının ( $1/r$ ) tersi,  $B(=1/S_{mak})$  ise en büyük şişme değerinin tersidir. (Peniche et al., 1997; Valles et al., 2000; Saraydın et al., 2004).

### 5.2.4. Suyun difüzyonu

Polimerik ve kopolimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar *Fick* yasalarıdır. Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; aşağıdaki eşitlik yardımı ile incelenebilir (Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997; Peppas and Franson, 1983; Saraydın et al., 2004).

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (10)$$

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

$F$ ; 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  $\ln F - \ln t$  grafiğinden elde edilecek doğrunun eğiminden bulunabilmektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

Çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı hidrojelde şişmeyi denetleyen iki önemli parametredir. Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılmaktadır (Peppas and Mikos, 1986; Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997).

*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 yada anormal tip difüzyon (Durum III):* Şişme üzerinde difüzyon ve durulmanın aynı anda etkin olduğu difüzyon türüdür ( $0,5 < n < 1$ ).

Şişme kinetiğinin incelenmesinde önemli olan parametrelerden birisi de difüzyon katsayısıdır. Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı  $D$ , *II.Fick* yasasının düzenlenmesi ve kısa zaman aralığında çözülmesi ile elde edilen aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunabilir (Dengre et al., 2000).

$$D^n = \frac{k}{4} (\pi r^2)^n \quad (11)$$

Burada  $r$ ; şişmiş durumdaki jelin yarıçapıdır ve şişme üsteli,  $n$  ve difüzyon sabiti,  $k$  Eşitlik 10'da daha önceden tanımlanmıştır.

## 6. DENEYSEL TEKNİK

### 6.1. Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu çalışma Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında, Haziran 2004-Haziran 2006 tarihleri arasında yapılmıştır.

### 6.2. Kullanılan Maddeler

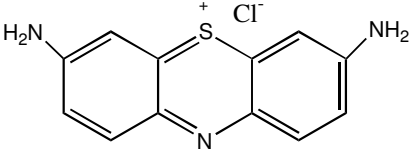
Polimerik kompozitlerin üretiminde monomer olarak akrilamid (Merck, Schuchardt, Almanya), yardımcı komonomer olarak 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (Aldrich, Steinhelm, Almanya), kompozit yapımında destek maddesi olarak bentonit (Riedel-de Haën, Steinhelm, Almanya), çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (Merck, Schuchardt, Almanya) ve 1,4-bütandiol dimetakrilat (Aldrich, Steinhelm, Almanya), başlatıcı olarak amonyum persülfat (Merck, Darmstadt, Almanya) ve hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-tetrametil etilendiamin (Merck, Schuchardt, Almanya) kullanılmıştır. Kullanılan bu kimyasalların formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Hidrojellerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları.

Madde	Formül	Gösterim
Akrilamid (propen amid)	$H_2C=CHCONH_2$	AAM
2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit	$H_2C=CHCONHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$	AMPS
Bentonit	$(Na,Ca)(Al,Mg)_6(Si_4O_{10})_3(OH)_6.nH_2O$	<i>Bent</i>
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	APS
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletildiamin	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	TEMED
Etilen glikol dimetakrilat	$[H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2]_2$	EGDMA
1,4-Bütandiol dimetakrilat	$[H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2]_2$	BDMA

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan katyonik boyarmadde, lauths violet (Thionin), (Aldrich, Milwaukee, ABD), uranil asetat, Merck, (Darmstadt, Almanya) ve uranil iyonlarının spektrofotometrik olarak izlenmesinde kompleks yapıcı olarak kullanılan sodyum salisilat ise Merck, (Darmstadt, Almanya) firmasından sağlanmıştır.

Çizelge 5. Katyonik boyarmadde lauths violetin kimyasal formülü ve bazı özellikleri.

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

### 6.3. Polimerik Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan çapraz bağlı AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kompozit kopolimerleri serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile çözelti ortamında hazırlanmışlardır. Kopolimerlerin hazırlanmasında çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar olan EGDMA ve BDMA kullanılmıştır. AAm/AMPS kopolimerlerini hazırlamak için, 1,0g / 14,07 mmol AAm monomerinin 1,0 mL sudaki çözeltisine 00 mg, 60 mg / 0,29 mmol, 120 mg / 0,58 mmol, 180 mg / 0,87 mmol, 240 mg / 1,16 mmol, 300 mg / 1,45 mmol AMPS yardımcı monomeri eklenmiştir. Elde edilen bu monomer karışımına sırasıyla 0,25 mL / 0,013 mmol EGDMA ya da 0,25mL / 0,011mmol BDMA eklenmiştir. Daha sonra başlatıcı olarak 0,2 mL / 0,044 mmol APS ve hızlandırıcı olarak 0,25 mL / 0,017 mmol TEMED eklenmiştir. AAm/AMPS/*Bent* kompozit kopolimerlerini hazırlamak üzere 1,0 g / 14,07 mmol AAm monomerine, su yerine %1'lik bentonit/su karışımından 1,0 mL eklenerek aynı yöntem kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara dökülerek 60 °C'daki etüvde 30 dakika süre ile bekletilerek çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan

polimerik örnekler havada kurutulmuştur. Daha sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakumda bir hafta bekletilerek iyice kurumaları sağlanmıştır.

## **6.4. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu**

Hazırlanan AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerleri ile AAm/AMPS/*Bent* kompozit polimerik sistemleri karakterize edebilmek için aşağıda değinilen karakterizasyon yöntemlerinden yararlanılmıştır.

### **6.4.1. Spektroskopik analiz**

Çalışmada elde edilen polimerik örneklerin spektroskopik karakterizasyonlarının yapılabilmesi için çapraz bağlı kopolimerlerin KBr ile hazırlanmış tabletlerinin VARIAN FTS 7000 T-IR Spektrofotometresi kullanılarak IR spektrumları alınmıştır.

### **6.4.2. Şişme karakterizasyonu**

Şişme karakterizasyonu, çapraz bağlı polimerik örneklere 25°C'da suda dinamik şişme testleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Kuru halde bulunan AAm/AMPS kopolimeri 0,0001 g duyarlıkla tartım yapabilen SHIMADZU AX 200 elektronik terazi yardımıyla tartılarak, MEMMERT WB 29 su banyosunda  $25 \pm 0,1$  °C sabit sıcaklıkta, içerisinde damıtık su bulunan behere konularak şişmeye bırakılmıştır. Polimerik örneğin suya bırakıldığı an  $t=0$  olarak alınmış ve belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan hidrojel dış yüzeyindeki su kurularak aynı duyarlıkla tartılmıştır. Zamanla değişmeyen kütle değerleri elde edilene dek düzenli olarak tartıma devam edilmiştir.



## 6.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

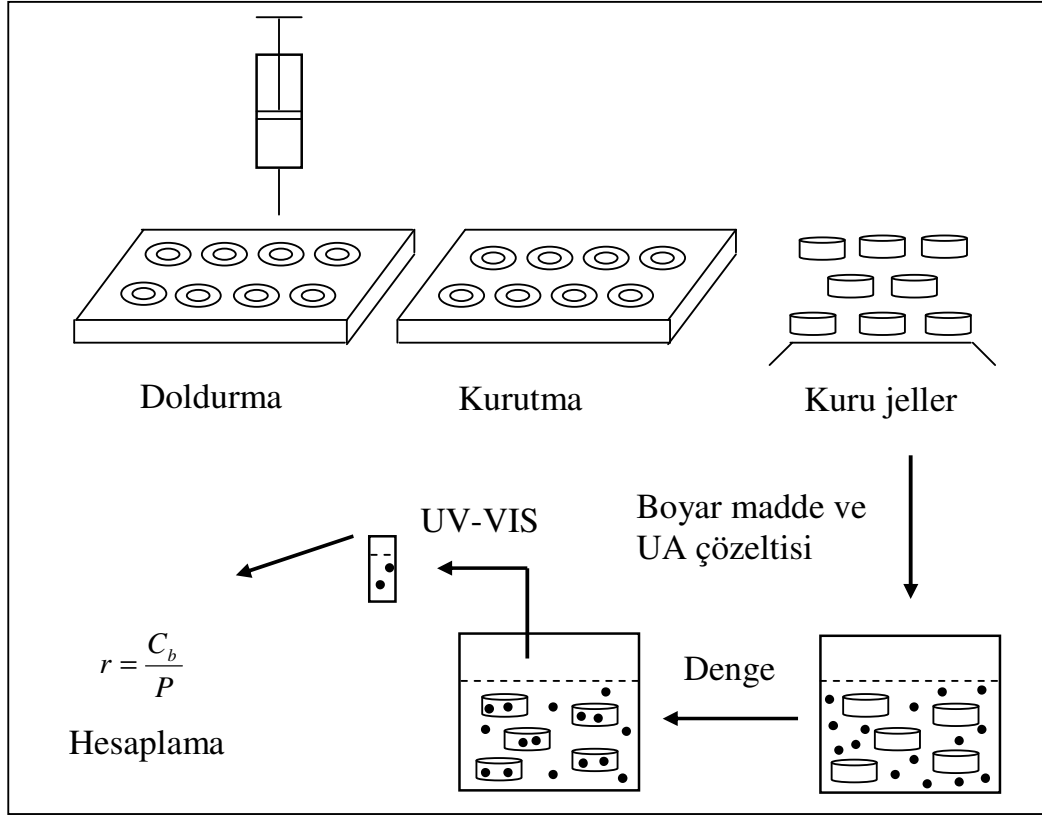
Hazırlanan polimerik örneklerin karakterizasyon çalışmalarından sonra, bazı su kirletici türlerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmalarındaki uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Bu amaçla kirletici kaynaklar olarak, önce boyarmaddelerin oluşturabileceği kirliliğin giderilmesini araştırmak için lauths violetin sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Radyoaktif element iyonlarının oluşturabileceği kirliliğin araştırılması için de uranil asetat gibi bir tuzun sulu çözeltileri hazırlanarak adsorpsiyon çalışmaları başlatılmıştır.

### 6.5.1. Boyarmadde soğurumu

Kuru haldeki polimerik örnekler boyarmadde çözeltilerinde bir süre bekletildiklerinde çözeltilere uygun renklenmeler göstermişlerdir. Yapılan bu ön denemelerle AAm/AMPS hidroajelleri ile AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidroajellerinin lauths violet boyarmaddesini soğurabileceği görülmüş ve yüzeye soğurum çalışmalarında kullanılmıştır. Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için  $0,8 \times 10^{-5}$  –  $5,0 \times 10^{-5}$  M arasında değişen derişimlerde boyarmadde çözeltileri ile 180 mg AMPS içeren çapraz bağı AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerik örnekler dengeye gelene kadar 25°C’da etkileştirilmişlerdir.

Ayrıca AMPS içeriğinin değişimiyle soğurumun nasıl değiştiğini araştırmak için  $5,0 \times 10^{-5}$  M sabit derişimde boyarmadde çözeltileri ile 00, 60, 120, 180, 240 ve 300 mg AMPS içeren çapraz bağı polimerik örneklerin etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidroajeller dekantasyonla çözeltiden ayrılmış ve çözeltilerin absorbansları SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak uygun dalga boyunda ölçülmüştür. Daha önce hazırlanan, EK-1’de sunulan çalışma eğrileri yardımıyla ölçülen absorbans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır. Çapraz bağı polimerik örneklerin hazırlanması ve adsorpsiyon çalışmaları Şekil 10’da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 10. Çapraz bağlı kopolimerlerin hazırlanması ve adsorpsiyonda kullanılmaları.

### 6.5.2. Uranil iyonu soğurumu

Uranil iyonu soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için UA'nın  $2,4 \times 10^{-3}$  –  $10 \times 10^{-3}$  M arasında değişen derişimlerde sulu çözeltileri ile 180 mg AMPS içeren çapraz bağlı AAm/AMPS ve AAm/AMPS/Bent kopolimerik örnekler  $25^{\circ}\text{C}$ 'da dengeye gelene dek etkileştirilmişlerdir.

Ayrıca AMPS içeriğinin değişimiyle soğurumun nasıl değiştiğini araştırabilmek için  $10 \times 10^{-3}$  M sabit derişimde UA çözeltileri ile 00, 60, 120, 180, 240 ve 300 mg AMPS içeren çapraz bağlı polimerik örneklerin etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojel, dekantasyonla çözeltilerden ayrılmıştır. Çözeltilere, uranil iyonlarının spektrofotometrik olarak izlenmesinde kompleks yapıcı olarak sodyum salisilat eklenerek renkli çözeltiler elde edilmiştir. Bu renkli

kompleks içeren özeltelerin absorbanları SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak, 414 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Kantoğlu et al., 1999; Genç et al., 2003). Daha önce hazırlanan ve EK-2’de sunulan çalışma eğrisi yardımıyla ölçülen absorban değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

## 7. BULGULAR VE TARTIŞMA

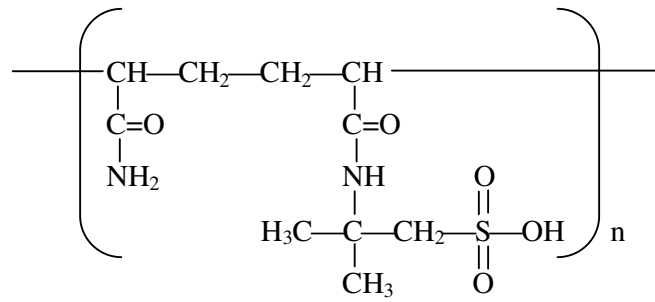
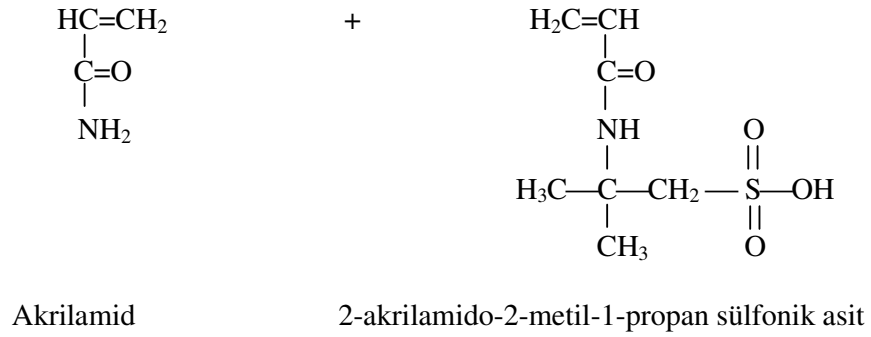
### 7.1. Giriş

Polimer kompozitlerin hazırlanmasında temel amaç, değişik teknolojik özellikleri bir arada toplayabilmektir. Bu çalışmada; bentonitin bilinen ve istenilen özelliklerinden yararlanmak amacı ile akrilamid monomeri ve çok iyi su tutucu olduğu bilinen AMPS yardımcı monomeri kullanılarak AAm/AMPS hidrojel­leri ile AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidrojel­leri hazırlanmıştır. Bentonitin yapıya eklenmesi ile oluşturulan kompozit sisteminin suda ve sulu ortamlarda şişme özellikleri ile yüzeye soğurum özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Monomerler, EGDMA ve BDMA gibi iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak çözeltide radikalik katılma tepkimesi ile polimerleştirilmiştir. Hazırlanan polimerik örneklerin yapısal analizleri için IR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Polimerik örneklere uygulanan dinamik şişme testleri, kütle ölçümü yöntemi ile izlenerek şişme ve difüzyon özellikleri ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanabilmiştir. Üretilen polimerik örneklerin karakterizasyonları yapılarak, çevre kirliliğinin önemli bir sorunu olan boyarmadde ve ağır metal iyonlarının oluşturabileceği kirliliğinin giderilmesindeki kullanılabilirliği araştırılmak istenmiştir. Bu amaçla, çalışmanın son bölümünde AAm/AMPS hidrojel­leri ile AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidrojel­lerinin, kirleticiler olarak nitelendirmek amacı ile seçilen bazı model türleri, laboratuvar ortamında hazırlanan sulu çözeltilerinden soğurup soğuramayacakları spektrofotometrik yöntemle izlenmeye çalışılmıştır.

### 7.2. Polimer Örneklerinin Hazırlanması

Polimer örneklerinin sentezinin ilk aşamasında, hidrofilik bir monomer olan AMPS ile AAm'in çapraz bağlı kopolimerleri üretilmiştir. Polimerik kompozit hidrojel­ler ise monomer karışımının %1'lik bentonit/su karışımında aynı yöntemle hazırlanmıştır.

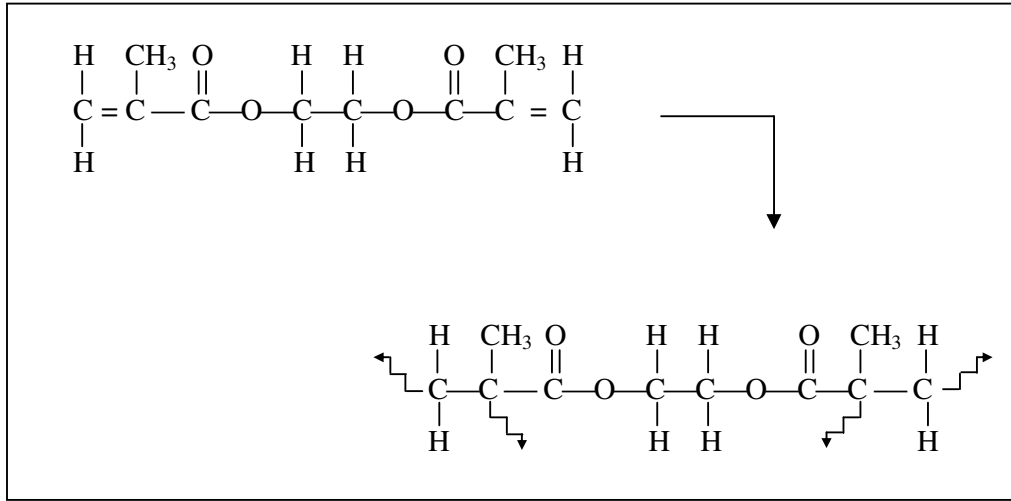
AAm/AMPS hidrojenleri kimyasal çapraz bağlayıcılar kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir. Akrilamid monomerinin sudaki çözeltisine, farklı özelliklerde hidrojenler elde edebilmek amacıyla değişen miktarlarda AMPS yardımcı monomeri eklenmiş, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı yardımıyla çapraz bağlı kopolimerlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. AAm ile AMPS arasındaki olası bağlanma mekanizması Şekil 11’de sunulmuştur. AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidrojenlerinin sentezinde su yerine %1’lik bentonit/su karışımı kullanılmış ve aynı koşullar uygulanmıştır.



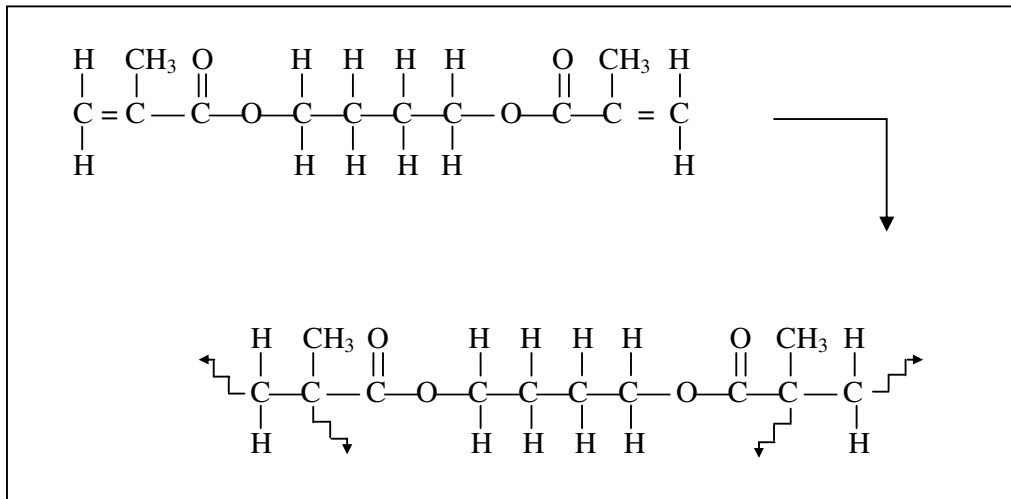
AAm/AMPS kopolimeri

Şekil 11. AAm ve AMPS’in kimyasal yapıları ve AAm/AMPS kopolimerinde olası bağlanma mekanizması.

Üretim sırasında çapraz bağlanmayı sağlamak üzere iki fonksiyonlu çapraz bağlayıcı olan EGDMA ve BDMA gibi iki farklı kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılmış ve böylece değişik çapraz bağlanma karakterine sahip polimerik örnekler elde edilmiştir. Kullanılan bu çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları ve olası çapraz bağlanmaları Şekil 12 ve Şekil 13’de sunulmuştur.



Şekil 12. EGDMA’ın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları.

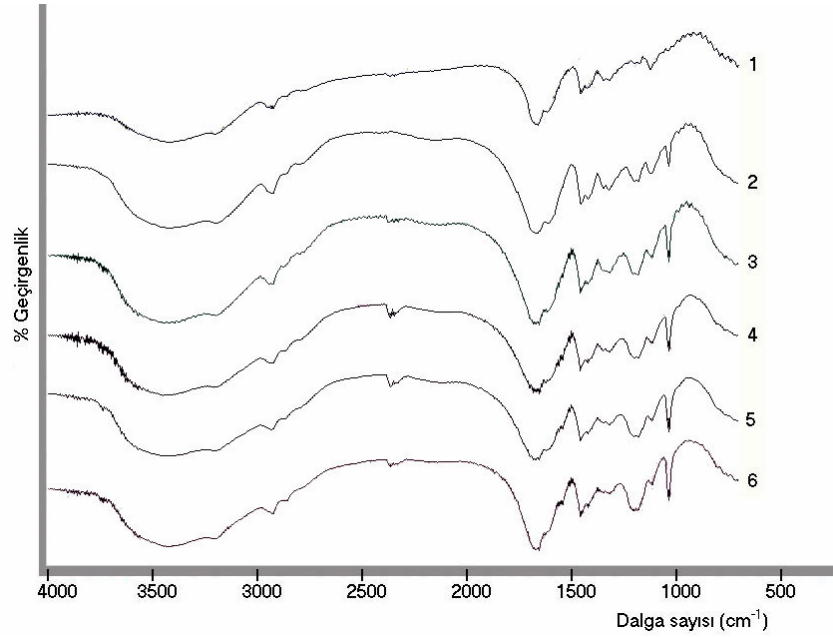


Şekil 13. BDMA’ın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları.

### 7.3. Spektroskopik karakterizasyon

Hazırlanan polimerik örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla artan AMPS içeriği ile meydana gelen değişiklikleri yorumlayabilmek için 00, 60, 120, 180, 240 ve 300 mg AMPS içeren EGDMA ile çapraz bağlanmış polimerik örneklerin ve bentonit mineralinin spektrumları alınmıştır. 700-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı arasındaki spektrumlar Şekil 14, Şekil 15 ve Şekil 16'da verilmiştir.

Örnek hazırlamanın zorluğu ve çapraz bağlı polimerik yapılardaki AMPS içeriğinin çok farklı olmamasından dolayı belirgin farklar izlenmemesine karşın yine de karakteristik yapı tanımlaması yapılabilecek bazı bilgilere de ulaşılabilmektedir. Şekil 14'te EGDMA ile çapraz bağlanmış ve değişik içeriklerde AMPS içeren AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir.



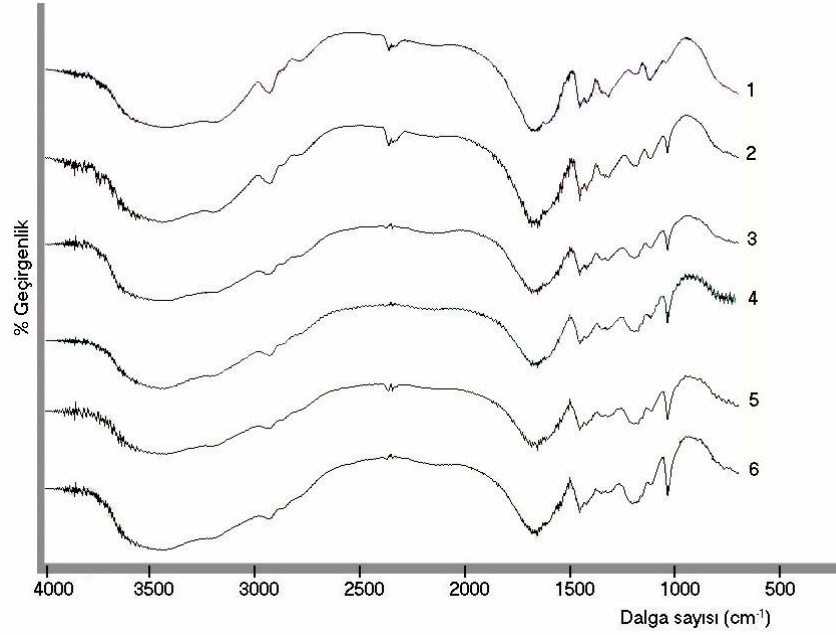
Şekil 14. EGDMA ile çapraz bağlı 00-300 mg AMPS içeren polimerik örneklerin FT-IR spektrumları.

1- 00 mg AMPS; 2- 60 mg AMPS; 3- 120 mg AMPS;  
4- 180 mg AMPS; 5- 240 mg AMPS; 6- 300 mg AMPS

1 nolu spektrumda  $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen ikili band  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimlerini göstermektedir.  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş band ise, yapıda hidrojen bağı yapan  $\text{NH}_2$  gruplarının varlığı ile ilgilidir.  $1665\text{ cm}^{-1}$ 'deki band yine AAm çapraz bağı polimerindeki karakteristik karbonil bağı ( $\text{-C=O}$ ) gerilme titreşimini karakterize eder. Yapıdaki asimetric C-H gerilme titreşimleri de  $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$  aralığında izlenmektedir.  $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  arası bandlar  $\text{CH}_2$  gerilme titreşimleri olabilir.  $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilimler alifatik C-N gerilme titreşimleri olabilir (Karadağ, 1992).

AAm/AMPS çapraz bağı kopolimerik sistemlere ilişkin 2- 6 nolu spektrumlar incelendiğinde, kopolimerik yapılara AMPS katıldıkça AMPS birimlerindeki karakteristik SO grupları nedeniyle  $1040\text{ cm}^{-1}$  de önemli farklılıklar ortaya çıkar (Durmaz and Okay, 2000). Spektrumda, dalga sayısının  $1040\text{ cm}^{-1}$  olduğu bölgedeki bandların, AMPS içeriğinin artışıyla paralel artış göstermesi, S=O gerilimlerinin artışına karşılık gelmektedir. S=O gerilimlerinin artışı, hazırlanan polimerik yapıya S=O içeren AMPS'nin daha fazla girdiğinin önemli bir kanıtıdır.  $1650\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandların omuz oluşumu ile şiddetini kaybetmesi diğer bir kanıttır. Bu durum, amide bağı karbonile ait bantların, yapıdaki AMPS miktarının artışı ile etkisini yitirmesinden kaynaklanmaktadır. Yine kopolimerin kimyasal yapısını aydınlatan bir diğer band  $1665\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen banddır. AAm çapraz bağı polimerinde de gözlenen bu band karbonil bağı ( $\text{-C=O}$ ) karakteristik pikidir (Rabek 1980, Skoog and Leary, 1992).  $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  arasında, ortama AMPS eklenmesi ile artan şiddette görülen omuz biçiminde bir band vardır. Bu band ise büyük olasılıkla  $864\text{ cm}^{-1}$  'de gözlenen ve polimer ana zincirinde C-C ait gerilme bandı ve yine ana zincirde C-H grubunun düzlemsel bükülmesine ait bir band olabilir.

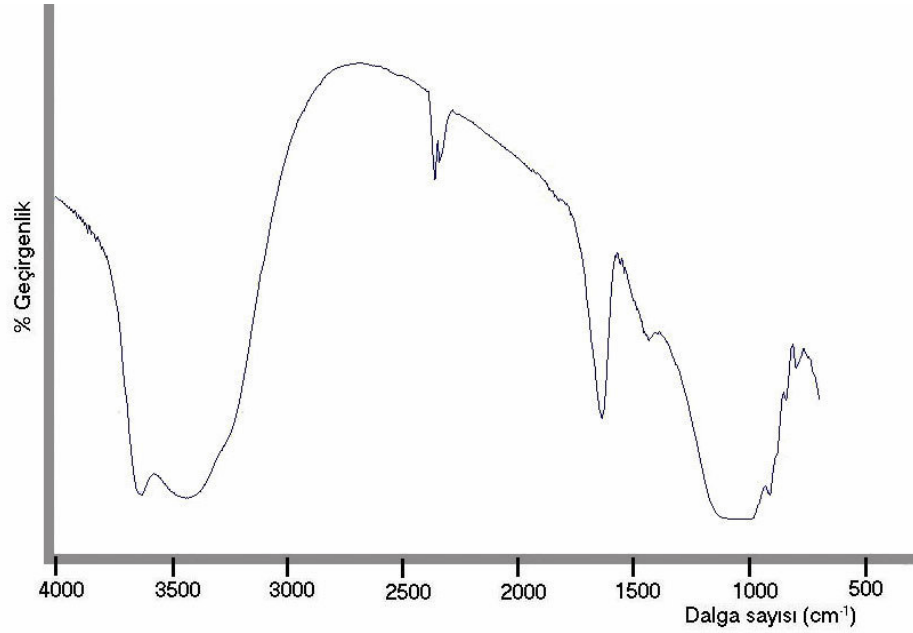




Şekil 15. EGDMA ile çapraz bağlı 00–300 mg AMPS içeren AMPS/*Bent* polimerik örneklerinin FT-IR spektrumları.

1- 00 mg AMPS; 2- 60 mg AMPS; 3- 120 mg AMPS  
4-180 mg AMPS; 5- 240 mg AMPS; 6- 300 mg AMPS

Şekil 15’de görülen, EGDMA ile çapraz bağlı 00-300 mg AMPS içeren AMPS/*Bent* polimerik örneklerinin FT-IR spektrumlarında, Şekil 14’te sunulan ve bentonit içermeyen örneklere ait spektrumdan farklı olarak, 1640  $\text{cm}^{-1}$ ’de OH deformasyonuna karşılık gelen ve 1041  $\text{cm}^{-1}$ ’de Si-O gerilme bandına karşılık gelen karakteristik bandlar gözlenmektedir (S. Özcan and A. Özcan, 2004). Yine Şekil 15 incelendiğinde bentonit içeren polimerik örneklere ait spektrumda görülen 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki geniş pik OH gruplarına ait gerilme bandları olabilir. Şekil 16’da saf bentonitin FT-IR spektrumu sunulmuştur. Bentonite ilişkin karakteristik pikler; 1640  $\text{cm}^{-1}$ ’deki, OH gerilme bandına karşılık gelen pik ve 1041  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında görülen band Si-O gerilme bandına karşılık gelen karakteristik bağ gerilmeleridir (S. Özcan and A. Özcan, 2004).



Şekil 16. Bentonit mineraline ait FT-IR spektrumu.

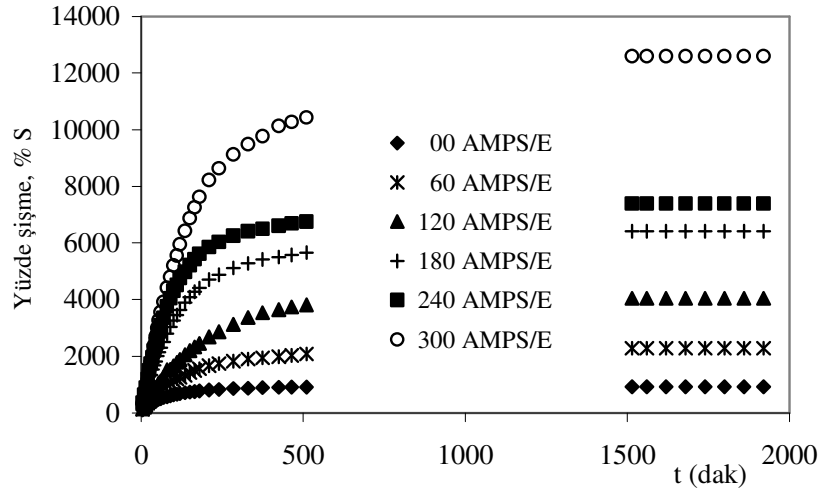
Tüm analizler birlikte değerlendirildiğinde AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* esaslı kopolimerik sistemlerin yapısal anlamda oluştukları ileri sürülebilir. Bazı karakteristik bağlar, absorpsiyon şiddetlerinde azalma, yeni bağlanmalar nedeni ile yeni band oluşumları nicel olarak yeni kopolimerlerin ve yeni bentonit içeren kopolimerik sistemlerin elde edildiklerine spektroskopik açıdan birer yapısal kanıt olabilir.

## 7.4. Şişme Karakterizasyonu

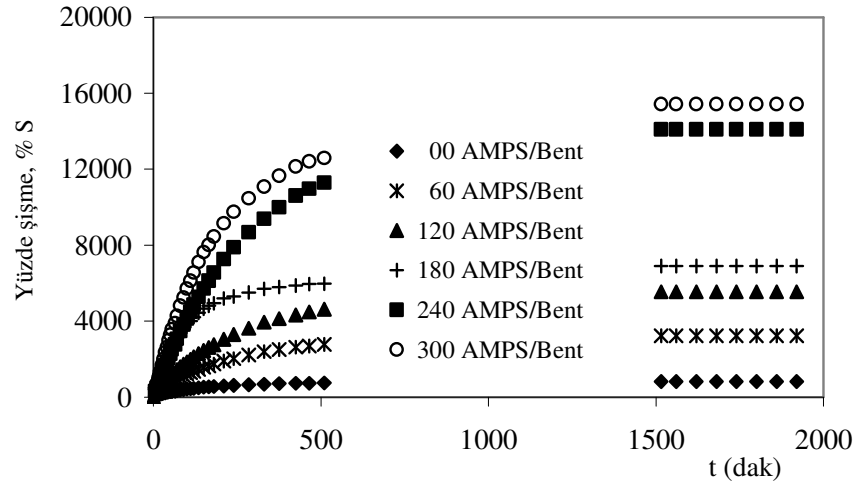
Hidrojellerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenebilmesi için EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlanmış polimerik örnekler sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı polimer örnekleri duyar tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik ürünün damıtık suya konulma anı “0” olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında banyodan alınan örneklerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartılmıştır.

### 7.4.1 Denge şişme değerleri

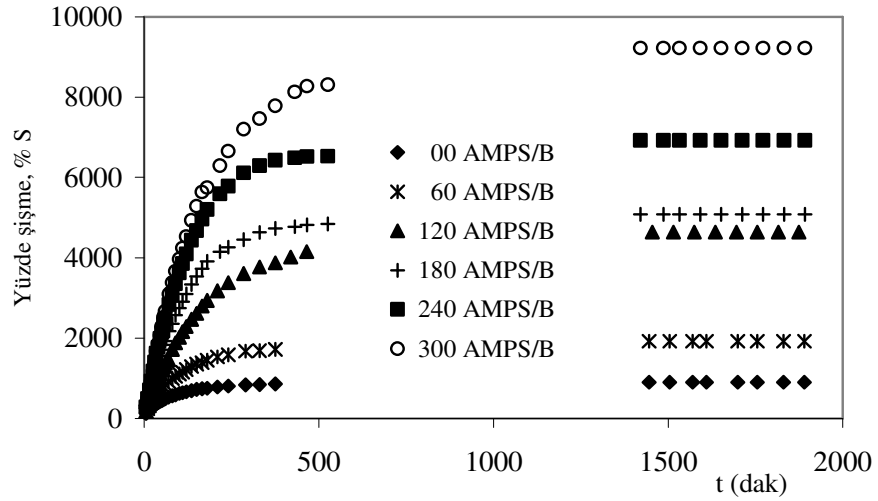
Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen veriler yardımıyla  $\% S - t$  grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Her iki çapraz bağlayıcı içeren AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/AMPS/*Bent* çapraz bağlı kompozit kopolimerlerin şişme izotermi Şekil 17- Şekil 20’de sunulmuştur. Bu izotermi incelendiğinde, AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/AMPS/*Bent* çapraz bağlı kompozit kopolimerik örneklerin Eşitlik 6 yardımı ile hesaplanan yüzde şişme değerlerinin bir süre sonra dengeye gelerek sabit bir denge değerine ulaştığı gözlenmektedir. Bu sabit değer, denge yüzde değeri,  $\% S_d$  olarak adlandırılmıştır. Şekil 17 - Şekil 20 incelenerek şişme izoterminden okunan denge yüzde şişme değerleri Çizelge 6’da sunulmuştur. Çizelge 6’da AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/AMPS/*Bent* çapraz bağlı kompozit kopolimerik örneklerdeki; çapraz bağlayıcı türü, hazırlanan kopolimerik sistemlerde değişen AMPS içeriği ve hazırlanan sistemlerde yer alan bentonitin, AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/AMPS/*Bent* çapraz bağlı kompozit kopolimerik örneklerin denge yüzde şişme değerlerini nasıl etkilediği bir arada sunulmuştur.



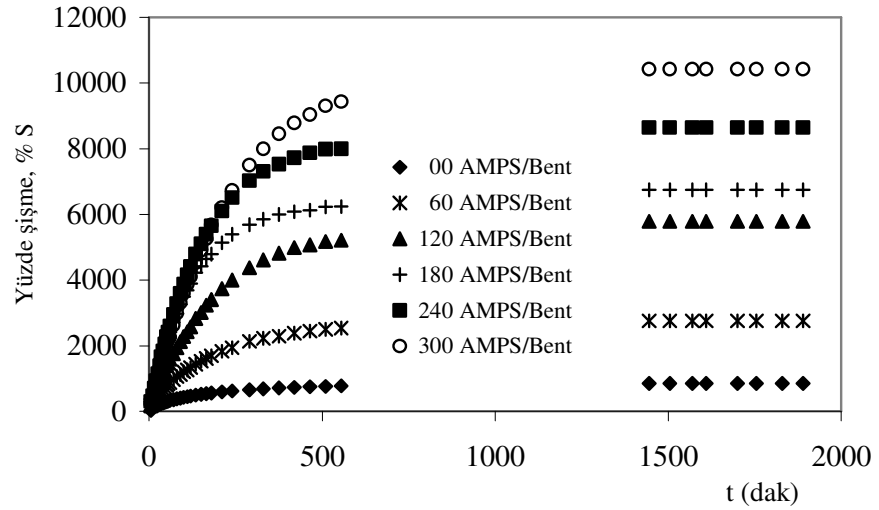
Şekil 17. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerinin şişme izotermeleri.



Şekil 18. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent hidrojenlerinin şişme izotermeleri.



Şekil 19. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenlerinin şişme izotermi.



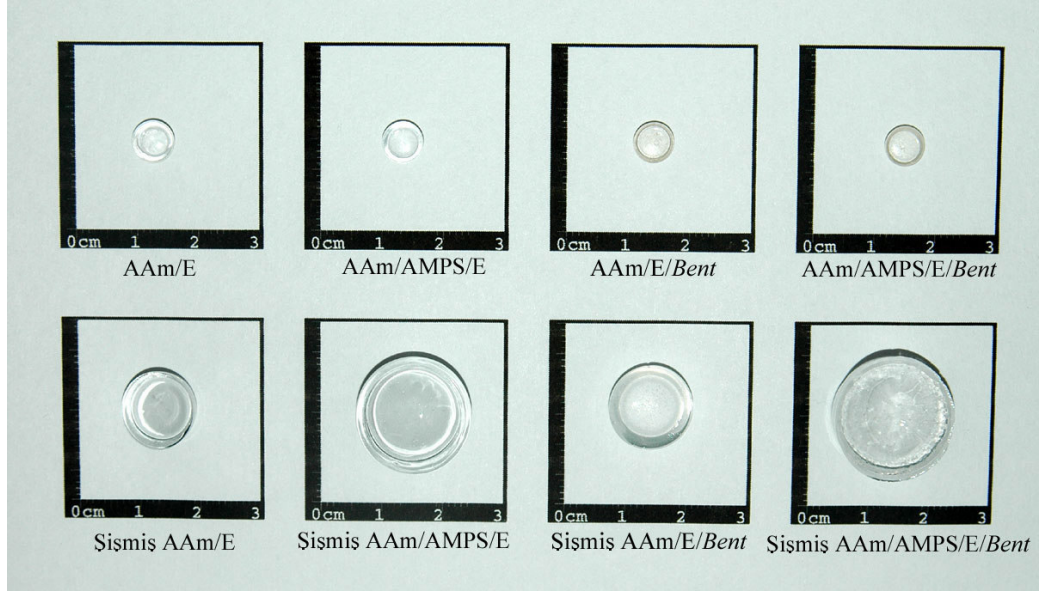
Şekil 20. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent hidrojenlerinin şişme izotermi.

Çizelge 6. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* hidrojelinde %  $S_d$  değerlerinin bentonit, AMPS ve çapraz bağlayıcı ile değişimi.

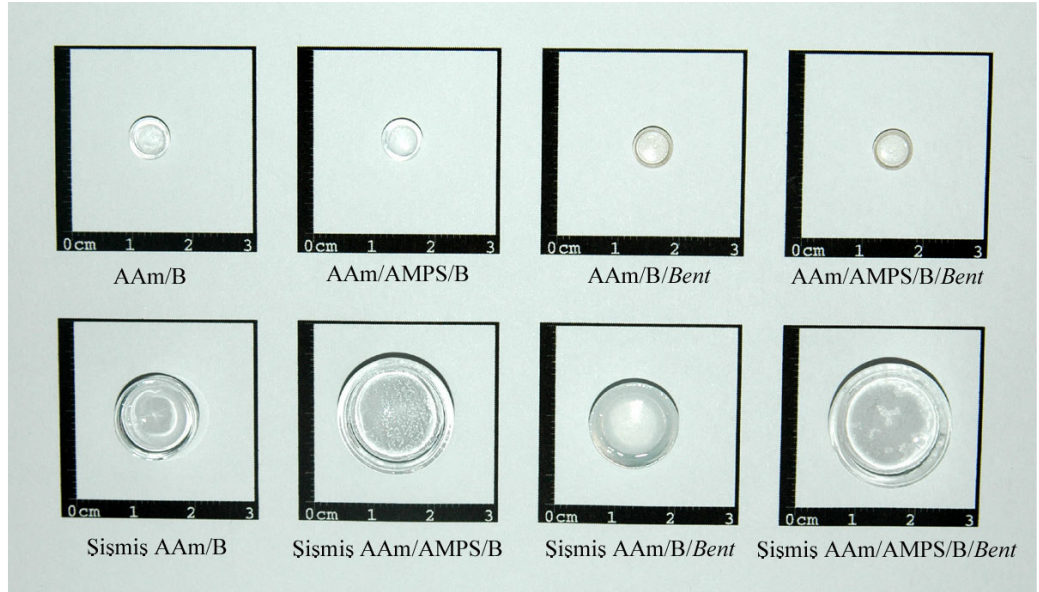
	AAm/AMPS		AAm/AMPS/ <i>Bent</i>	
	EGDMA	BDMA	EGDMA	BDMA
AMPS / mg	Denge yüzde şişme, % $S_d$			
00	927	905	828	849
60	2282	1920	3225	2756
120	4051	4639	5550	5790
180	6418	5081	6911	6752
240	7394	6924	14096	8650
300	12603	9222	15421	10422

Çizelge 6'dan da izlendiği gibi AMPS'in ve bentonitin yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde genelde artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni AAm hidrojeline oranla, AAm/AMPS hidrojelinde ve AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidrojelinde hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. %  $S_d$  değerlerindeki artış; AMPS içeriğindeki değişime ve çapraz bağlayıcıların türüne bağlı olarak da araştırılabilir.

Suda bekletilen AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemleri ile AAm/AMPS/*Bent* çapraz bağlı kompozit kopolimerik örneklerin fiziksel olarak nasıl etkilediğini görsel olarak sunabilmek için EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemleri ile AAm/AMPS/*Bent* çapraz bağlı kompozit kopolimerik örneklerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları Şekil 21 ve Şekil 22'de birlikte sunulmuştur.



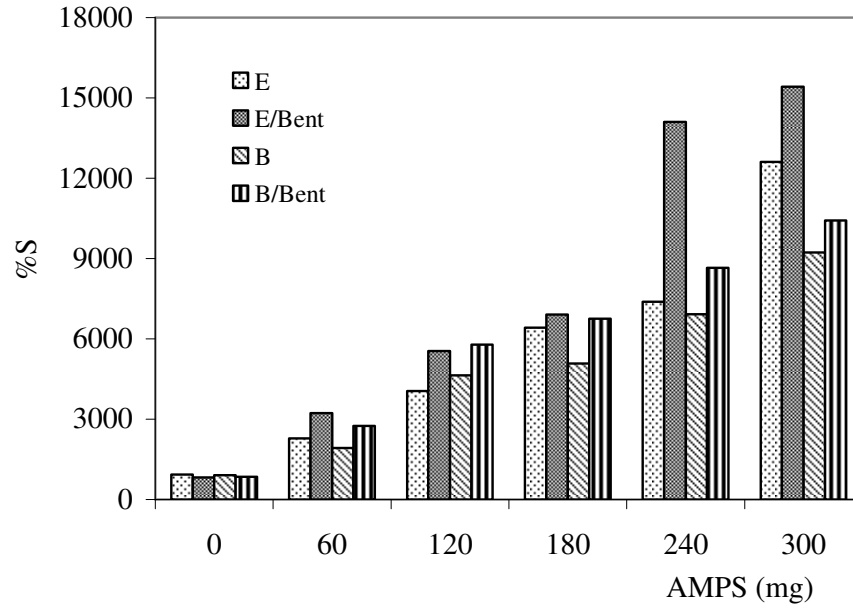
Şekil 21. EGDMA ile çapraz bağlı hidrojellerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları.



Şekil 22. BDMA ile çapraz bağlı hidrojellerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları.

### 7.4.2. Şişmeye AMPS etkisi

AMPS'in yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde önemli oranlarda fark edilir artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. AAm hidrojeline oranla, yapıya daha fazla su sever —COOH , —NH— ve —S(O)<sub>2</sub>OH gruplarının eklenmiş olması, denge şişme değerlerinin % 800-900 gibi değerlerden, % 15000 gibi değerlere çıkmasına sebep olur. Suyun olası hidrojen bağı oluşturması ile çapraz bağı yapının daha da geniş bir hacme doğru büyüme ya da yönelme isteği sonucu şişme değerlerinde artışlar gözlenir.



Şekil 23. Yüzde şişme değerlerinin bentonit ve AMPS içeriği ile değişimi.



### 7.4.3. Şişmeye çapraz bağlayıcı etkisi

AMPS miktarının artması ile, kullanılan iki çapraz bağlayıcı ile hazırlanan kopolimerik örnekler denge şişme değerlerinde artış göstermiştir. Çizelge 6'da verilen sayısal değerler karşılaştırıldığında, EGDMA ile çapraz bağlanan kopolimer örneklerinin BDMA ile çapraz bağlanan örneklere göre daha fazla şiştiği görülebilir. EGDMA gibi bir çapraz bağlayıcının ana zincirinde iki CH<sub>2</sub> grubu birbirini izler. Oysa BDMA'da dört CH<sub>2</sub> grubu birbirini izlemektedir. Diğer fonksiyonel gruplar tümü ile aynıdır. Zincirde yer alan hidrofobik (su sevmeyen) CH<sub>2</sub> gruplarının sayısal değişikliği nedeni ile, EGDMA'nın hidrofilik (su sever) karakterinin, BDMA'nın hidrofilik karakterine oranla daha fazla olması beklenir. Bu da sonuçta daha hidrofilik karakter taşıyan yapılarda daha fazla hidrojen bağı ile suyun sisteme bağlanmasını gerektirir. Böylelikle de şişme değerlerinde değişiklikler oluşur.

### 7.4.4. 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 ulaşır. Bu noktada hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Denge sıvı içeriği (denge su içeriği, *DSI*) bu durumdaki hidrojeller için hesaplanan ve biyoyumluluk için oldukça önemli bir parametredir. Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan *DSI* değerleri Çizelge 7'de verilmiştir. Hidrojeller için *DSI* değerlerinin 0,60'dan büyük olması, bu yapıların biyoyumluluğunun bir göstergesidir. Elde edilen bu değerler ışığında AAm/AMPS hidrojelleri ve AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidrojellerinin biyomateryal olarak kullanılabilmesi söylenebilir.

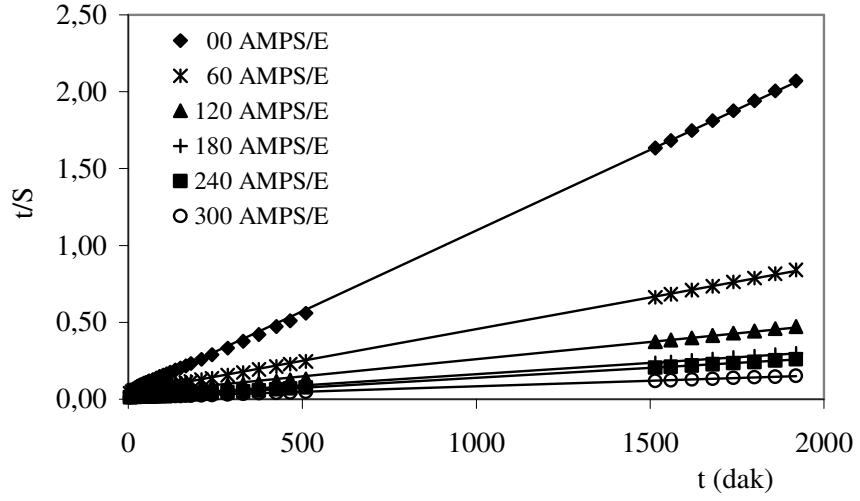
Çizelge 7. AAm/AMPS hidrojenleri ve AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojenlerinde  $DSI$  değerlerinin bentonit, AMPS ve çapraz bağlayıcı ile değişimi.

	AAm/AMPS		AAm/AMPS/Bent	
	EGDMA	BDMA	EGDMA	BDMA
AMPS / mg	Denge su içeriği, $DSI$			
00	0,9027	0,9005	0,8922	0,8943
60	0,9580	0,9505	0,9699	0,9650
120	0,9759	0,9789	0,9823	0,9830
180	0,9847	0,9807	0,9857	0,9854
240	0,9867	0,9858	0,9930	0,9886
300	0,9921	0,9893	0,9936	0,9905

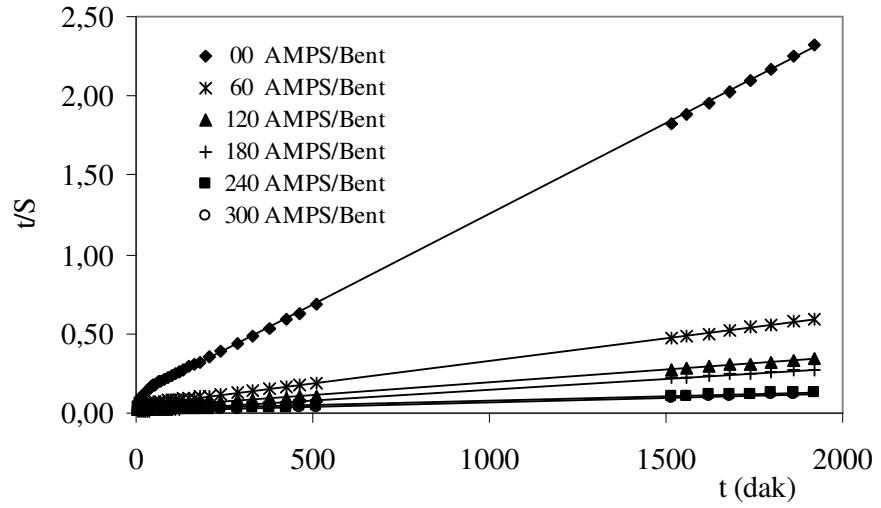
#### 7.4.5. şişme kinetiği

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır. Eşitlik 8’de verilen bağıntı değerlendirilerek elde edilen Eşitlik 9 kullanılarak şişme kinetiğinin matematiksel analizi yapılabilir. Bu bağıntı ile bulunan sonuçlar değerlendirilerek çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenleri ve AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojenlerinde şişme karakterizasyonunun temelleri daha iyi ortaya konulabilir.

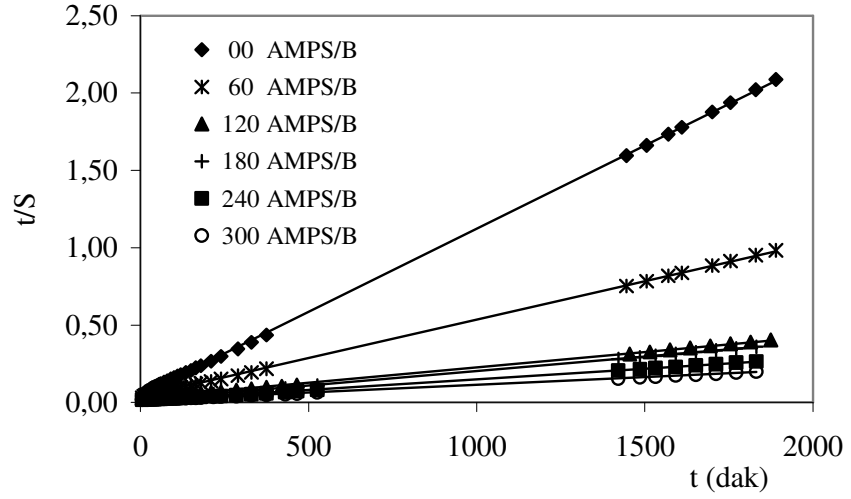
Hazırlanan apraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti,  $k_s$ , başlangıç şişme hızı,  $r$  ve teorik denge şişme değeri,  $S_{max}$  Eşitlik 9 yardımıyla hesaplanmış ve izelge 8’de sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için şekil 24-şekil 27’de sunulan  $t/S - t$  grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır.



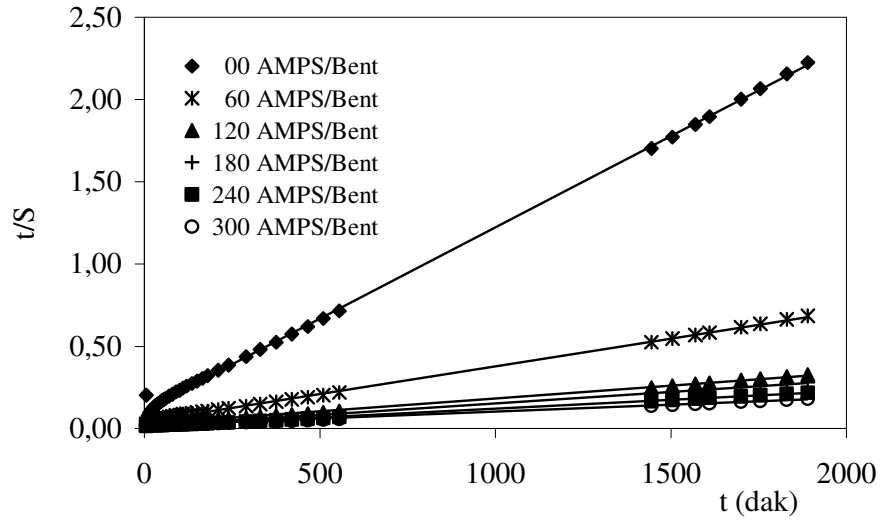
Şekil 24. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerinde şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 25. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojelinde şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 26. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerinde şişme kinetiği eğrileri.



Şekil 27. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojellerinde şişme kinetiği eğrileri.

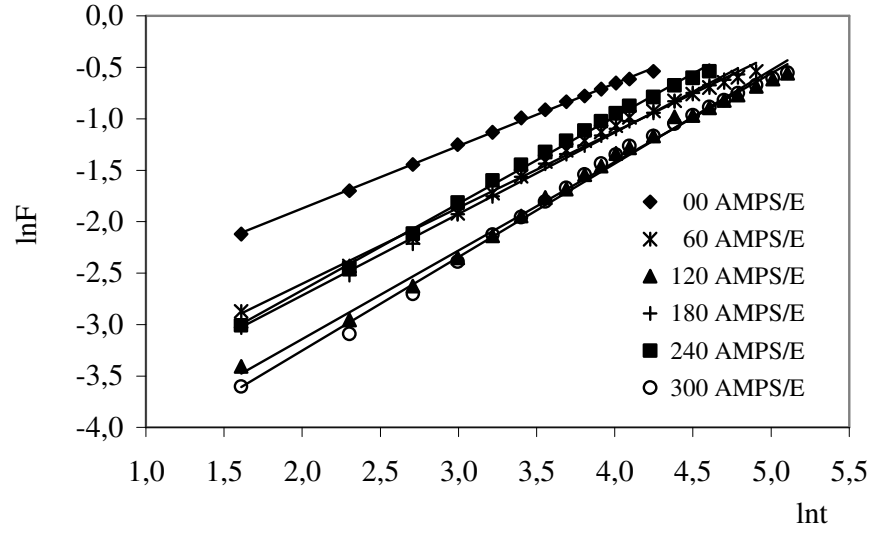
Çizelge 8. AAm/AMPS hidrojel ve AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidrojellerinde şişme kinetiği ile ilgili parametreler.

AMPS / mg	00	60	120	180	240	300
	Başlangıç şişme hızı, $r$ (dS/dt) <sub>0</sub> ; g <sub>su</sub> / g <sub>jel</sub> dak					
EGDMA	21,04	22,40	27,42	61,20	88,81	78,43
EGDMA/ <i>Bent</i>	9,05	20,82	28,49	77,76	56,34	84,10
BDMA	20,13	26,43	34,61	58,58	72,20	65,02
BDMA/ <i>Bent</i>	8,78	23,26	36,93	67,52	66,93	51,87
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^6$ , g <sub>jel</sub> /g <sub>su</sub> dak					
EGDMA	23,17	3,79	1,38	1,31	1,46	0,40
EGDMA/ <i>Bent</i>	11,82	1,66	0,72	1,47	0,21	0,29
BDMA	23,23	6,55	1,35	2,02	1,32	0,63
BDMA/ <i>Bent</i>	10,89	2,63	0,89	1,30	0,75	0,36
	Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{max}$ , g <sub>su</sub> / g <sub>jel</sub>					
EGDMA	953	2430	4460	6845	7788	13939
EGDMA/ <i>Bent</i>	875	3535	6289	7283	16581	17304
BDMA	931	2009	5058	5391	7396	10154
BDMA/ <i>Bent</i>	902	2973	6431	7210	9434	11967

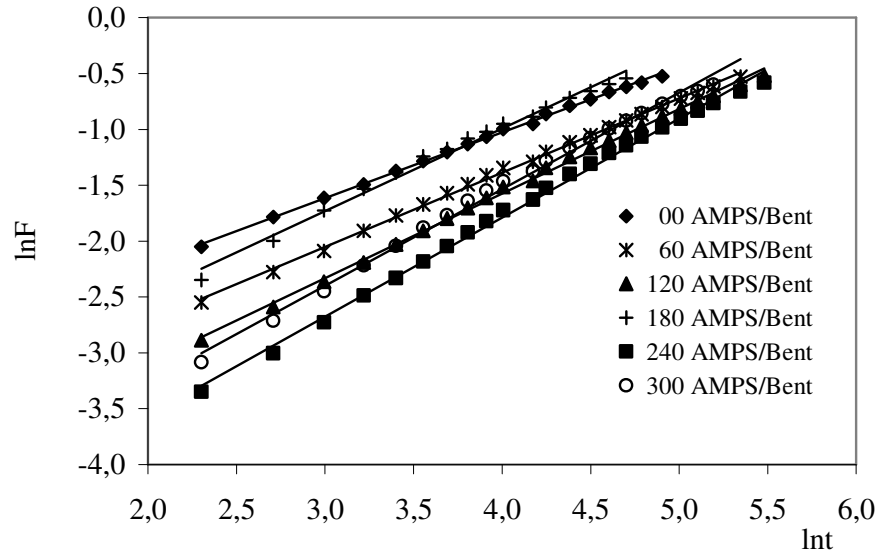
Çizelge 8 incelendiğinde en belirgin özellik,  $S_{max}$  değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin akrilamid hidrojel ve AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidrojel şişme testleri sonunda % 927-905 şişme gösterirlerken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, % 953-931 olarak hesaplanmışlardır. Sonuçlardaki bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

#### 7.4.6. Suyun difüzyonu

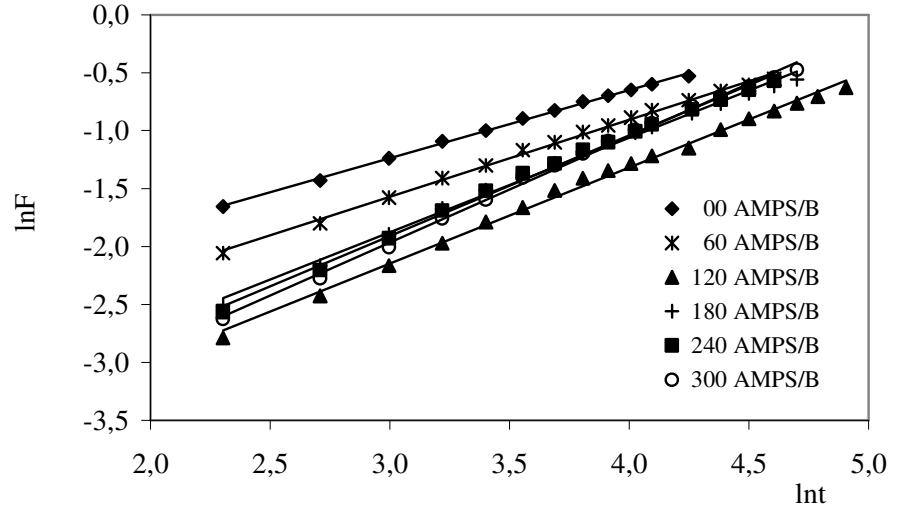
Çapraz bağı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Peppas and Franson, 1983; Ende and Peppas, 1996; Ende and Peppas, 1997). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 10'da sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Bu amaçla EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlanmış AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerine su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 10'da verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak  $\ln F - \ln t$  grafikleri çizilmiştir. Şekil 28-Şekil 31'de sunulan grafiklerin çizilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli,  $n$  ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti,  $k$  değerleri hesaplanarak Çizelge 9'da sunulmuştur.



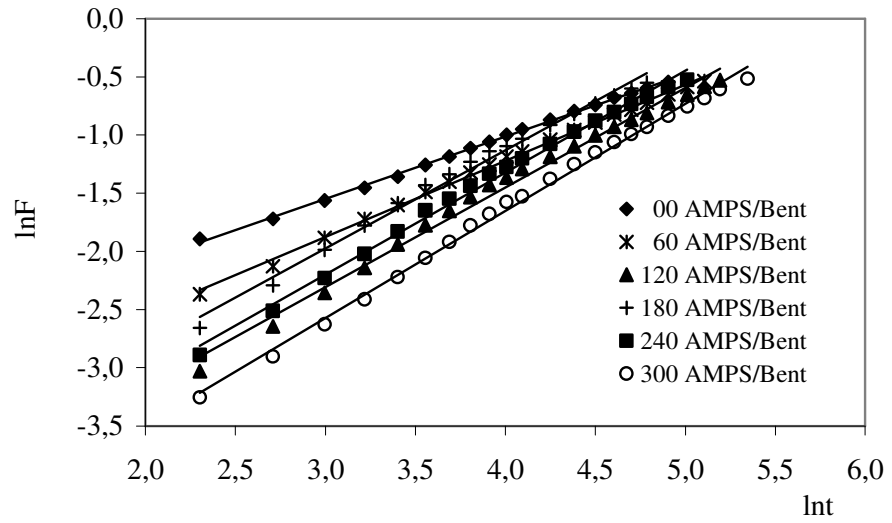
Şekil 28. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerinde  $\ln F$ - $\ln t$  değişimi.



Şekil 29. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojelinde  $\ln F$ - $\ln t$  değişimi.



Şekil 30. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerinde  $\ln F$ - $\ln t$  değişimi.



Şekil 31. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojellerinde  $\ln F$ - $\ln t$  değişimi.



Çizelge 9. AAm/AMPS hidrojenleri ve AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidrojenlerinde difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri.

	AAm/AMPS		AAm/AMPS/ <i>Bent</i>	
	EGDMA	BDMA	EGDMA	BDMA
AMPS / mg	Difüzyon üsteli, $n$			
00	0,61	0,59	0,59	0,54
60	0,74	0,67	0,66	0,65
120	0,86	0,83	0,76	0,86
180	0,79	0,81	0,74	0,84
240	0,84	0,86	0,89	0,88
300	0,91	0,92	0,87	0,92
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$			
00	45,73	49,57	34,01	42,39
60	16,88	28,25	17,45	21,49
120	7,72	9,72	9,90	7,63
180	13,57	13,30	19,22	11,02
240	12,90	10,96	4,78	8,01
300	6,29	9,00	6,76	4,82

Difüzyon üsteli  $n$ , difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için  $n$  değerleri 0,54 ile 0,92 arasında bulunmuştur. Bu değerler 0,5 - 1 aralığındadır. Bu durumda AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* hidrojenlerinin difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani AAm/AMPS hidrojenleri ve AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidrojenlerinin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

Hidrojenlerin şişme karakterizasyonları yapılırken hesaplanması gereken önemli parametrelerden birisi difüzyon katsayısı  $D$ 'dir. Difüzyon katsayısı hesaplanırken Eşitlik 10 ve Eşitlik 11 birlikte kullanılır. Eşitlik 10'nun logaritmik formunun grafikleri daha önce Şekil 28-Şekil 31'de verilmiştir. Çizilen bu grafiklerden elde edilen doğruların eğimi,  $n$ , kesimi,  $k$  ve dengeye ulaşan hidrojenlerin yarıçapları,  $r$  kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları Çizelge 10'da sunulmuştur.

Çizelge 10. Difüzyon katsayılarının bentonit, AMPS ve çapraz bağlayıcı ile değişimi.

	AAm/AMPS		AAm/AMPS/Bent	
	EGDMA	BDMA	EGDMA	BDMA
AMPS / mg	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^4$			
00	5,15	4,60	2,73	3,20
60	7,71	8,17	4,44	5,54
120	15,84	19,24	11,69	22,94
180	21,22	31,95	25,51	34,08
240	38,89	39,86	29,78	35,66
300	39,47	57,92	38,96	32,97

Çizelge 10 incelendiğinde difüzyon katsayılarının, bentonit, AMPS içeriği ve çapraz bağlayıcı değişimi ile uyumlu bir gidiş gösterdiği söylenebilir. AMPS içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında bir artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak AMPS içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlenen su miktarındaki artış verilebilir. Polimerik örneklere bentonit eklenmesi ile difüzyon katsayılarında düzenli bir düşüş gözlenmiştir. Bentonit kendisi de çok iyi su soğurma özelliğine sahip olduğu için jele difüzlenen suyun bir kısmını bentonitin kendi üzerine soğurduğu ve bununda suyun jele olan difüzyonunu azalttığı söylenebilir.

## 7.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Değişik kütlelerde AMPS içeren AAm/AMPS hidrojenleri ve AAm/AMPS/*Bent* kompozit hidrojenlerinin karakterizasyon çalışmalarından sonra, bazı su kirletici türlerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmalarındaki uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Bu amaçla çevrede su kirletici olabilecek ve kolay izlenebilecek model yapılar üzerinde durulmuştur. Kirletici kaynaklar olarak seçilen bu gruplar içerisinde boyarmaddelerin oluşturabileceği kirliliğin araştırılması için lauths violetin sulu çözeltisi ile, radyoaktif element iyonlarının oluşturabileceği kirliliğin giderilmesini araştırmak amacı ile seçilen uranil asetat tuzunun sulu çözeltisi ile çalışılmıştır.

### 7.5.1. Boyarmadde adsorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmalarında ilk önemli sonuç, AAm çapraz bağlı polimerik sistemlerin LV'yi soğurmadığının belirlenmesidir. LV içinde bekletilen, EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı AAm polimerik hidrojenli, kendi renksiz görünümünü korumuştur. Oysa yapıya AMPS eklenmesi ile elde edilen EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı kopolimerler LV'in sulu çözeltilerinde bekletildiğinde, LV'in rengine uygun, mavi tonlarda renklenmeler gözlenmiştir (Şekil 36-43).

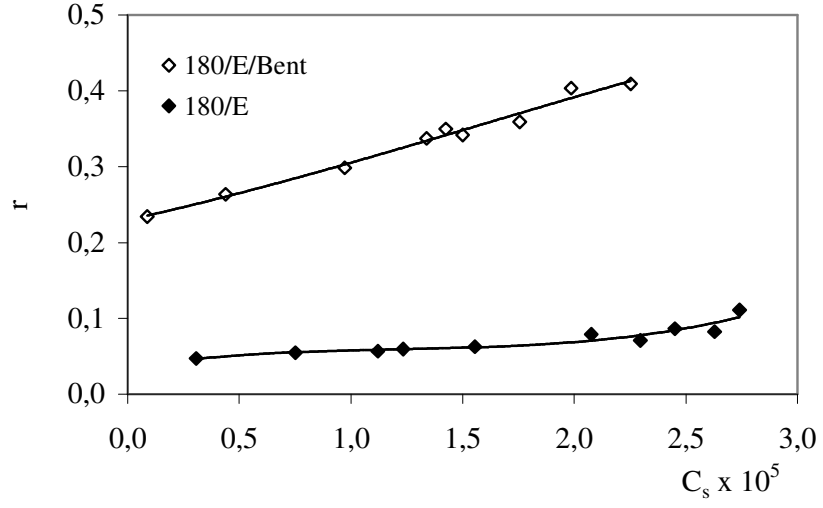
### Bağlanma izotermeleri

Çözelti adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles ve arkadaşlarınca oluşturulan bir sınıflandırılma yaygın olarak kullanılmaktadır (Giles et al., 1974a; Giles et al., 1974b). Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzer organik moleküllerin yoğun bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir (Karadağ et al., 1996; Saraydın et al., 2001; Şolpan and Köse, 2006).

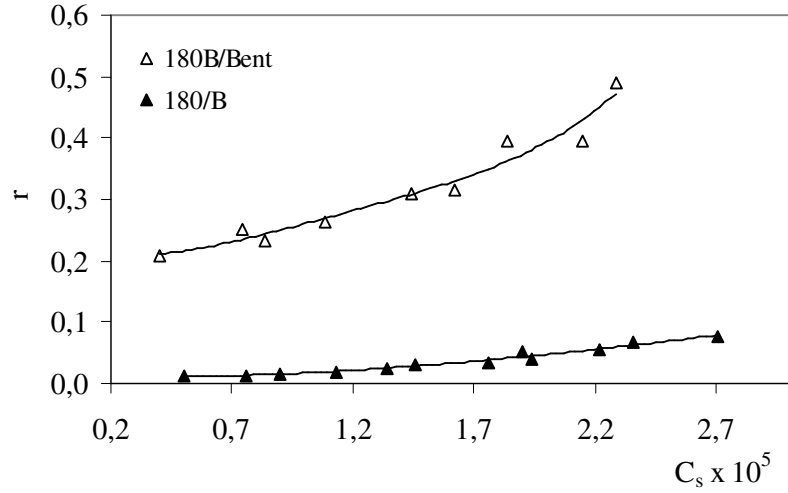
Adsorpsiyonla ilgili olarak önemli nicel temellerin araştırabileceği alanlardan birisi de bağlanma izotermilerin oluşturulması ve bağlanma izotermilerinin hangi tipte bir bağlanma karakteri taşıdığıının belirlenmesi biçiminde olabilir. Bu amaçla bağlanma oranı,  $r$ 'ye karşı çözünenin çözeltideki denge derişimi,  $C_s$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile bağlanma izotermi elde edilir. Bağlanma oranı, herhangi bir denge derişiminde, her bir monomer birimine bağlanmış soğurulan moleküllerinin ortalama sayısını gösterir (Molyneux and Vekavakayanondha, 1986).

AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/AMPS/*Bent* çapraz bağlı kompozit kopolimerik örneklerin derişimi bilinen lauths violet çözeltilerinde belirli süre bekletildikten sonra spektrofotometrik yöntemle belirlenen denge derişimleri Eşitlik 2'de yerine konularak değerlendirilmesinden sonra oluşturulan bağlanma izotermi Şekil 32-Şekil 33'de sunulmuştur.

Bağlanma izotermi incelendiğinde, AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/AMPS/*Bent* çapraz bağlı kompozit kopolimerik örneklere LV soğurumunda Giles adsorpsiyon sınıflandırmasına göre L tipi bir soğurum olduğu ileri sürülebilir. L tipi izotermde, adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini ya da kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda adsorplanan moleküllerin düşey olarak da yönlenebileceği bilinmektedir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde; adsorplanan moleküller daha çok düzlemsel olarak adsorplanmışlardır.



Şekil 32. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS ve AAm/AMPS/Bent kopolimerlerinde LV bağlanma izotermi.



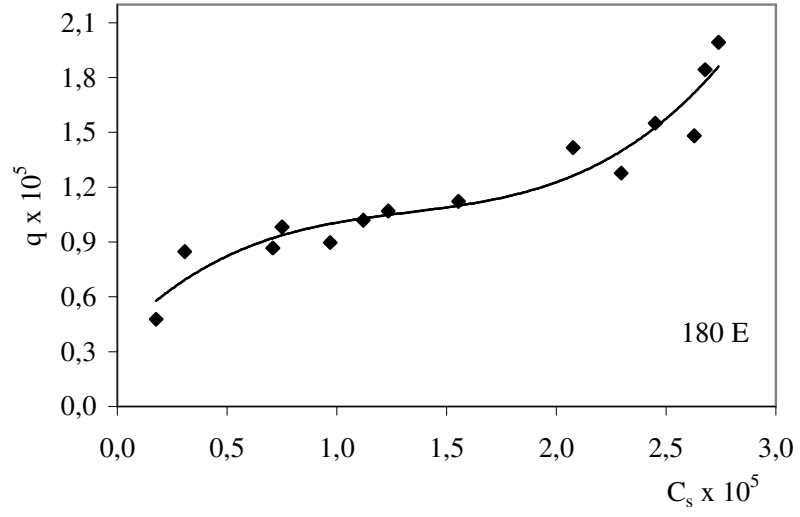
Şekil 33. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS ve AAm/AMPS/Bent kopolimerlerinde LV bağlanma izotermi.

## **Denge Adsorpsiyon çalışmaları**

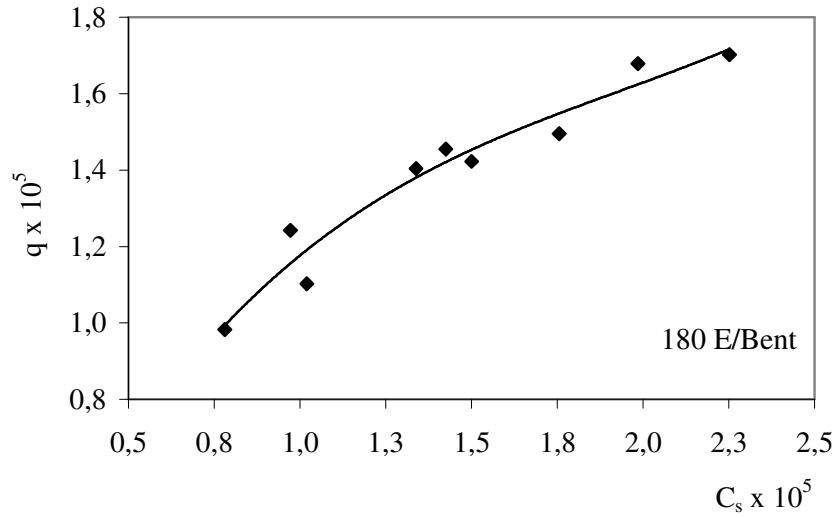
Boyarmadde soğurumunu nicel olarak izlemek için yapılan denemelerde önce boyarmadde çözeltisinin derişimi sabit tutularak, AMPS içeriği ve bentonitin etkisi araştırılmıştır. Daha sonra ise sabit AMPS içeriği ile değişik derişimlerdeki boyarmadde çözeltileri ile çalışılmıştır.

Bu amaçla boyarmadde için adsorpsiyon izotermi oluşturularak 1,0 g çapraz bağlı polimerik örnek tarafından soğurulan boyarmaddenin mol miktarı,  $q$  hesaplanmıştır. Lauths violet için Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanan  $q$  değerleri ve çözeltinin denge derişimi,  $C_s$  kullanılarak çizilen grafikler Şekil 34-Şekil 37'de sunulmuştur. Grafiklerden yararlanarak EGDMA ve BDMA çapraz bağlayıcıları ile hazırlanan polimerik örneklerin lauths violet boyarmaddesini çözelti derişimi arttıkça daha fazla soğurduğu söylenebilir. Şekil 38-Şekil 45'de polimerik örneklerin farklı derişimlerde lauths violet içeren çözeltilerde dengeye gelene dek bekletildikten sonraki görünümünü gösteren fotoğraflar sunulmuştur.

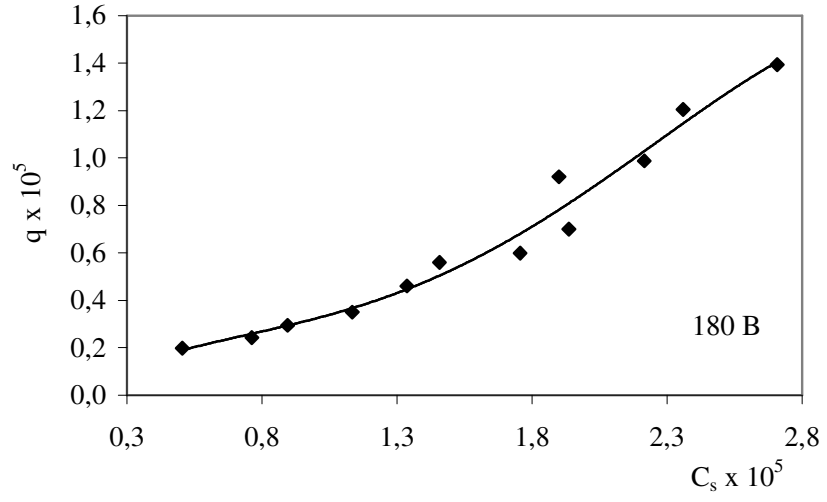
Boyarmadde soğurumunda, kopolimerde bulunan AMPS içeriğinin etkisi oldukça önemlidir. Soğuruma AMPS etkisini araştırmak üzere AAm/AMPS hidrojelleri ve AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojelleri,  $5 \times 10^{-5}$  M lauths violet boyarmaddesinin sulu çözeltileri ile etkileştirilmişlerdir. Etkileşim sonucu  $q$ , Eşitlik 4 yardımı ile hesaplanan  $\% Ads$  ve Eşitlik 5 yardımıyla hesaplanan dağılma katsayısı  $K_d$ , değerleri, değişen AMPS içeriklerine göre değerlendirilerek Çizelge 11'de sunulmuştur.



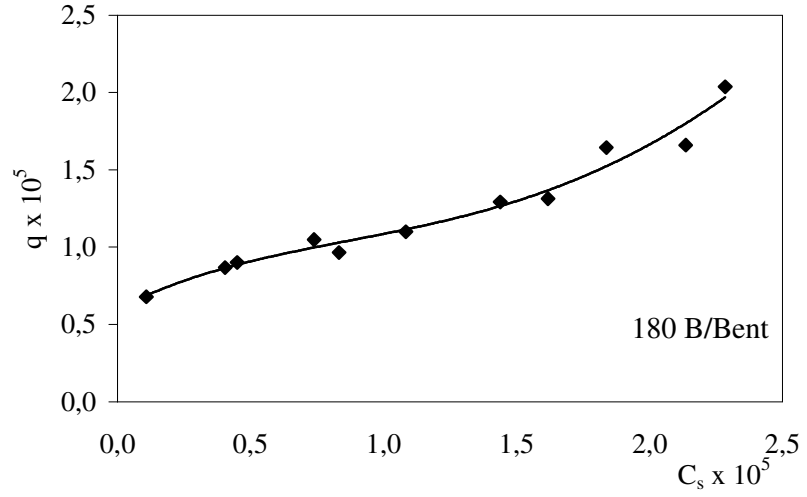
Şekil 34. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerine LV soğurumu.



Şekil 35. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojellerine LV soğurumu.

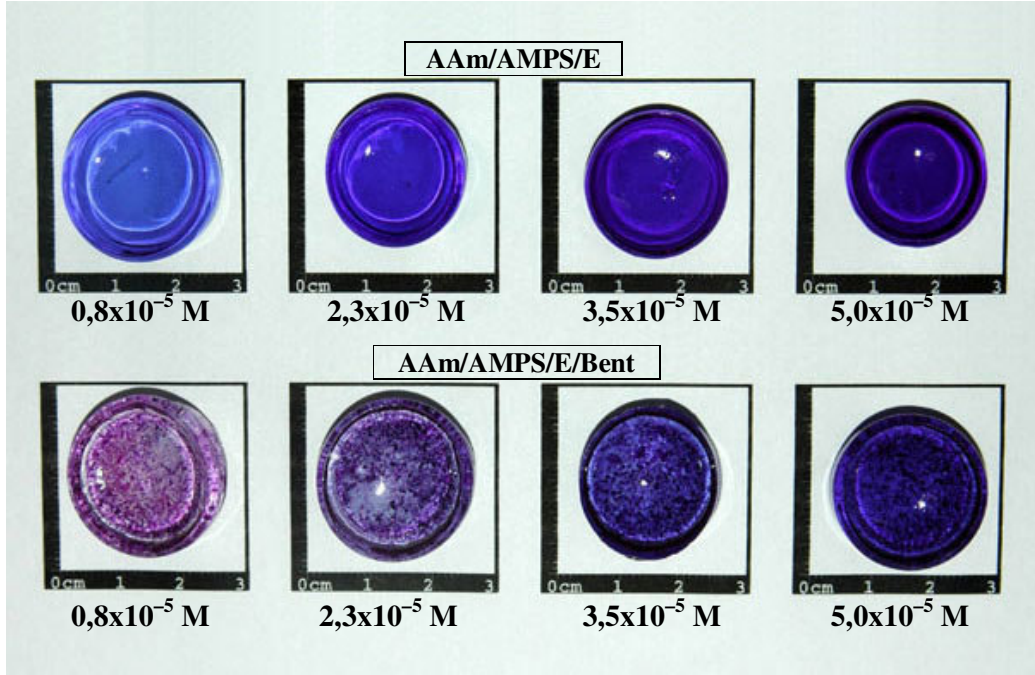


Şekil 36. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerine LV soğurumu.

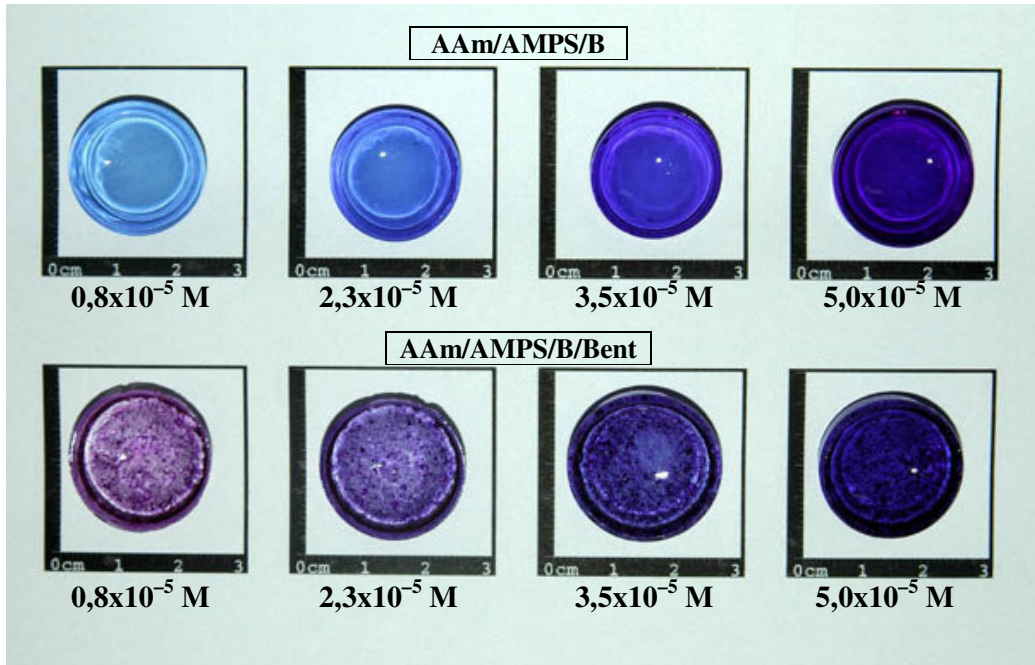


Şekil 37. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojellerine LV soğurumu.

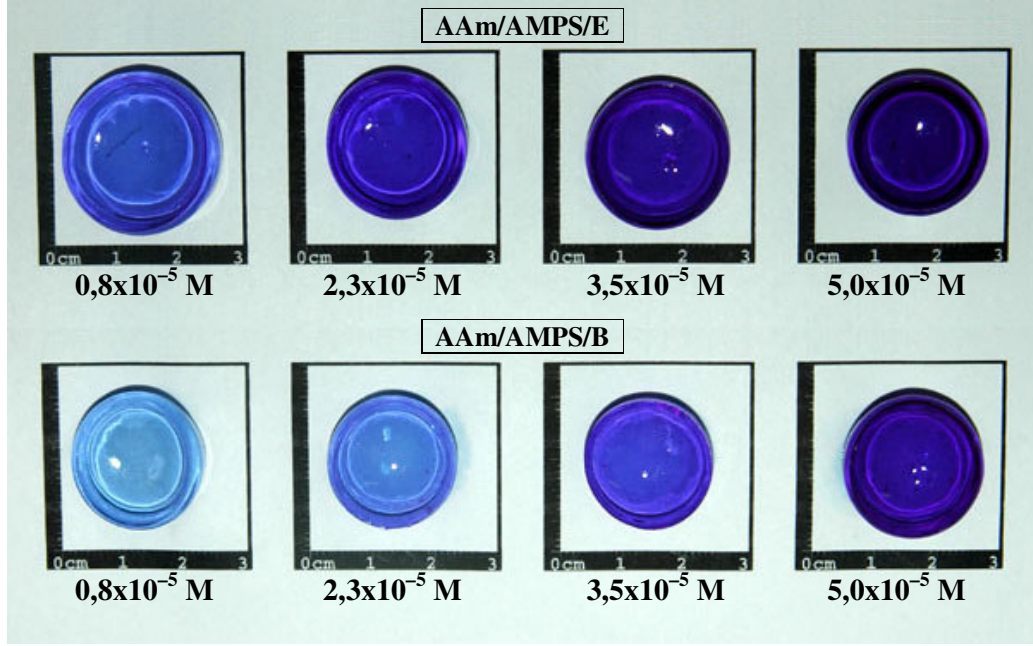




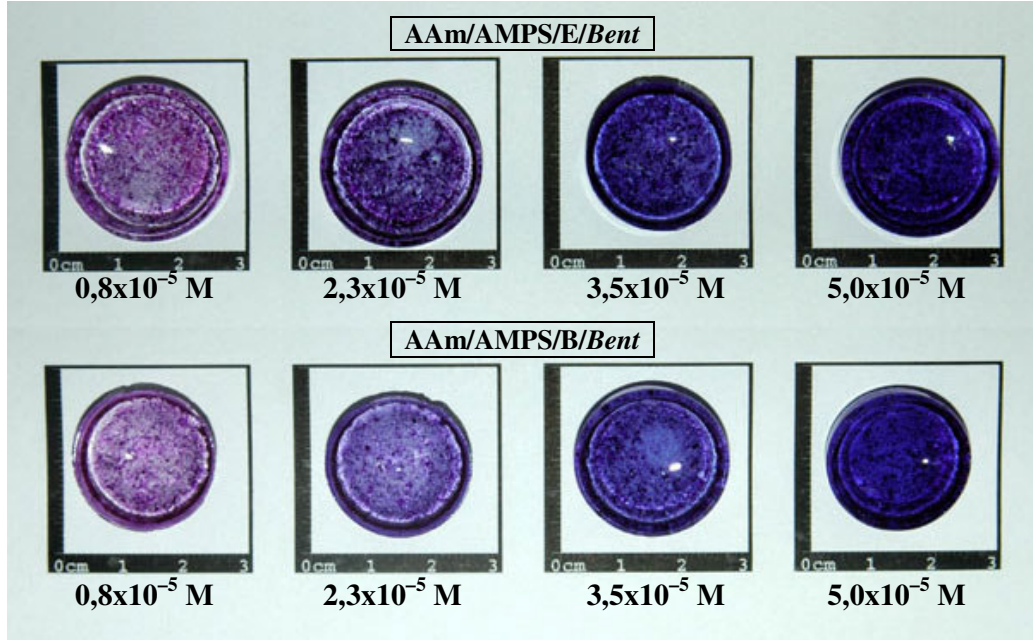
Şekil 38. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki LV çözeltisinde beklemiş görünümleri.



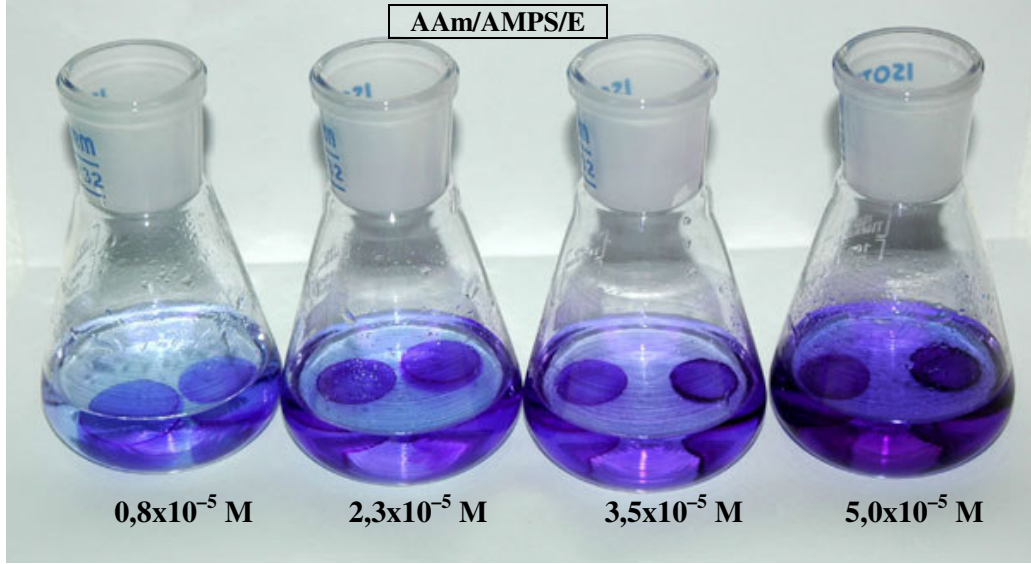
Şekil 39. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki LV çözeltisinde beklemiş görünümleri.



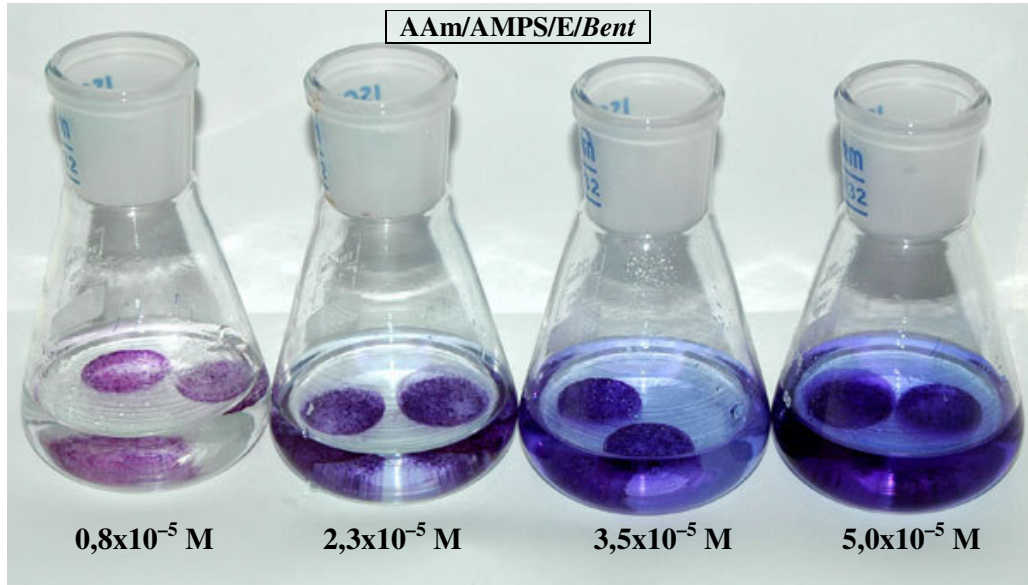
Şekil 40. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki LV çözeltisinde beklemiş görünümleri.



Şekil 41. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki LV çözeltisinde beklemiş görünümleri.

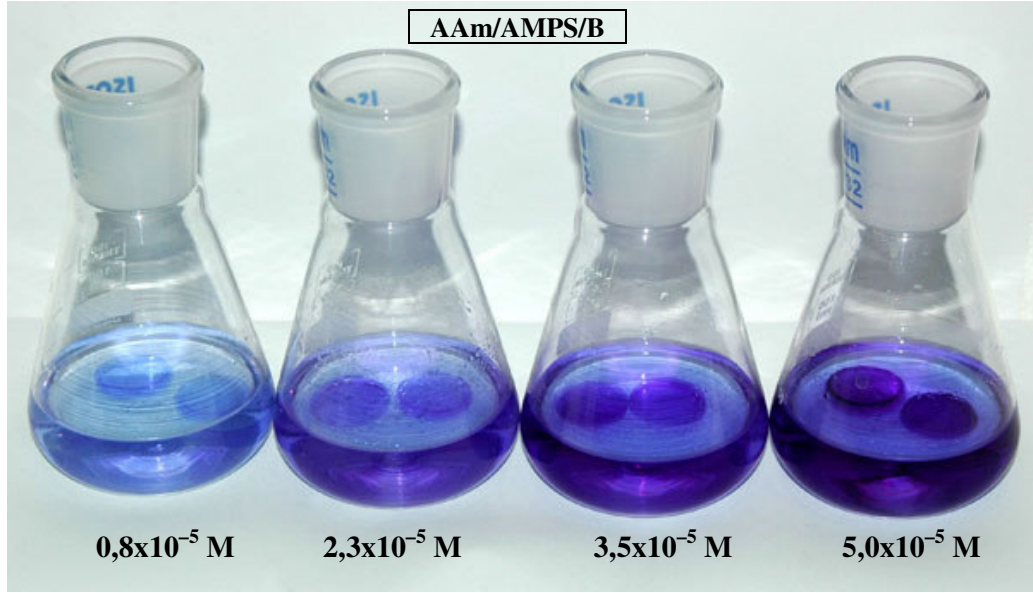


Şekil 42. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki LV çözeltilisindeki görünümleri.

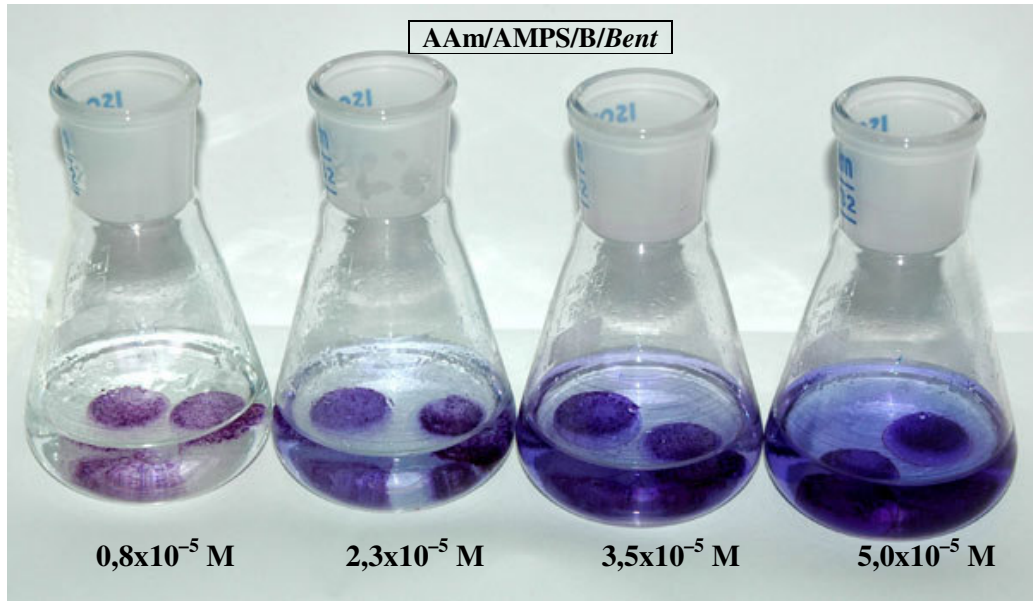


Şekil 43. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki LV çözeltilisindeki görünümleri.





Şekil 44. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki LV çözeltilisindeki görünümleri.



Şekil 45. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki LV çözeltilisindeki görünümleri.

Çizelge 11. LV adsorpsiyonunda hesaplanan  $q$ , % Ads ve  $K_d$  değerleri.

AMPS / mg	60	120	180	240	300
	$q \times 10^5$				
EGDMA	0,87	1,23	1,84	2,05	2,27
EGDMA/Bent	1,69	1,95	1,99	2,49	2,60
BDMA	1,20	1,12	1,72	2,54	2,39
BDMA/Bent	1,65	1,78	2,26	2,49	3,71
	% Ads				
EGDMA	22,15	34,86	46,48	55,69	62,20
EGDMA/Bent	34,73	47,16	54,18	57,14	62,79
BDMA	31,99	35,09	45,48	61,61	68,99
BDMA/Bent	43,25	46,53	52,27	61,88	65,57
	$K_d$				
EGDMA	0,28	0,54	0,87	1,26	1,65
EGDMA/Bent	0,53	0,89	1,18	1,33	1,69
BDMA	0,47	0,54	0,83	1,60	2,22
BDMA/Bent	0,76	0,87	1,10	1,62	1,90

Çizelge 11 değerlendirildiğinde, şişme değerlerinde gözlenen karakteristik davranışın burada da bulunduğu gözlenmiştir. Yani AMPS içeriğindeki artış ile boyarmadde soğurum değerlerinde de artışlar gözlenmektedir.

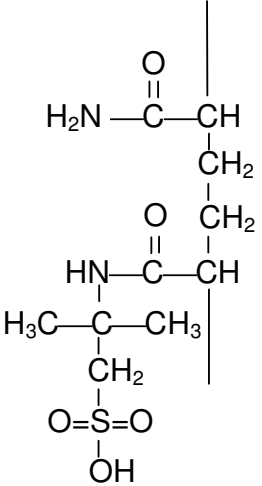
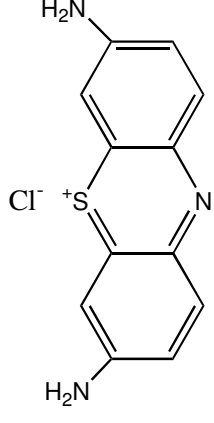
LV adsorpsiyonunda,  $q$  ve % Ads değerlerinde beklendiği gibi AMPS içeriği arttıkça, soğurum değerlerinde olumlu artışlar olmaktadır. Sistemlerde bentonitin kullanımı ile özellikle EGDMA ile çapraz bağlı olan kopolimerik yapılarda daha iyi soğurum gözlenmektedir.

Diğer önemli bir parametrede dağılım katsayısıdır. Dağılım katsayılarında AMPS artışı ile önemli ve olumlu değişimler görülür. AMPS içeriği artırılan yapılarda, daha iyi bir boya soğurumu olduğu görülür.

Sistemlere bentonit eklenmesi ile  $q$ , % Ads ve  $K_d$  değerlerinde genelde artışlar görülmektedir.

Boyarmadde ile çapraz bağlı AAm/AMPS hidrojenleri arasında oluşan etkileşimlerin nedeni olarak; Çizelge 12'den de izlenebileceği gibi boyarmaddede bulunan H atomu ve amin grupları ile kopolimerik yapıdaki N, O, C=O, metin ve metil grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumları, boyarmaddedeki benzen halkası ile kopolimerik yapıdaki H atomları arasındaki olası hidrofobik etkileşimler, boyarmaddedeki benzen halkaları ile kopolimerik yapıdaki amid grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimler ve nihayet boyarmaddelerde bulunan polarlanabilen aromatik gruplar ile kopolimerik yapıdaki amid grubu arasında dipol-indüklenmiş dipol etkileşimleri sayılabilir (Molyneux and Vekavakayanondha, 1986; Saraydın and Karadağ, 1996).

Çizelge 12. Boyarmadde ile AAm/AMPS hidrojenleri arasındaki etkileşimler.

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

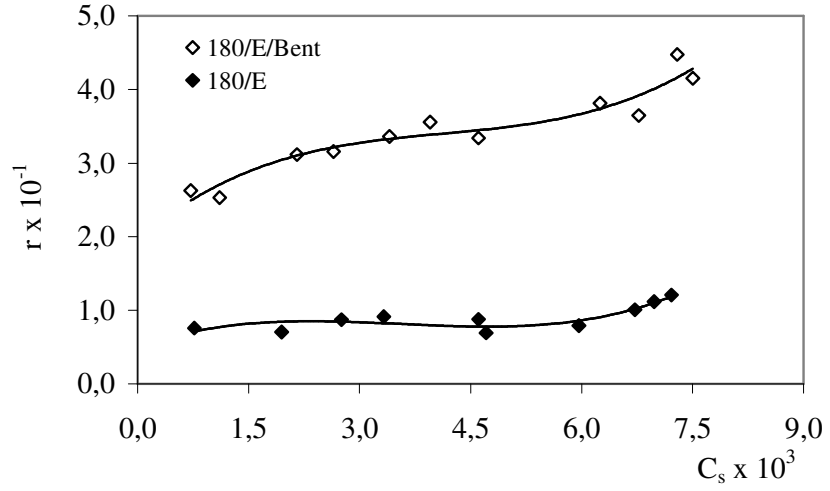
### **7.5.2. Uranil iyonlarının adsorpsiyonu**

Uranil iyonu adsorpsiyon çalışmalarında ise, yine ilk olarak AAm çapraz bağlı polimerik sistemlerin uranil iyonlarını soğurup soğurmadığı araştırılmıştır. UA çözeltisinde bekletilen, EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı AAm polimerik hidrojelinde, LV' de olduğu gibi herhangi bir renklenme gözlenmemiştir. Oysa yapıya AMPS eklenmesi ile elde edilen EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı kopolimerler UA'ın sulu çözeltilerinde bekletildiğinde, UA'ın rengine uygun, sarı tonlarda renklenmeler gözlenmiştir (Şekil 52-59).

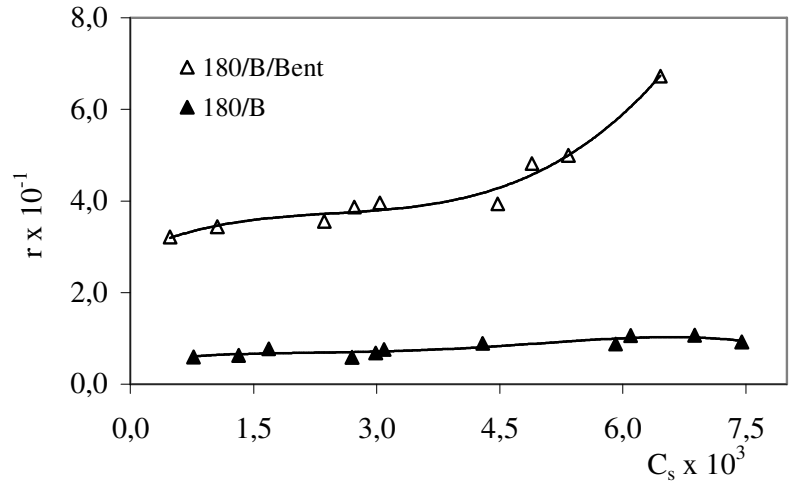
### **Bağlanma izotermeleri**

AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/AMPS/*Bent* çapraz bağlı kompozit kopolimerik örneklerin, derişimi bilinen UA çözeltilerinde belirli süre bekletildikten sonra spektrofotometrik yöntemle belirlenen denge derişimleri Eşiklik 2'de yerine konularak değerlendirilmesinden sonra oluşturulan bağlanma izotermeleri Şekil 46-Şekil 47'de sunulmuştur.

Bağlanma izotermeleri incelendiğinde, AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/AMPS/*Bent* çapraz bağlı kompozit kopolimerik örneklere uranil iyonu soğurumunda Giles adsorpsiyon sınıflandırmasına göre yine L tipi bir soğurum olduğu ileri sürülebilir. L tipi izotermelerde, önceden de açıklandığı gibi adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini ya da kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda adsorplanan moleküllerin düşey olarak da yönlenebileceği bilinmektedir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde; adsorplanan moleküller daha çok düzlemsel olarak adsorplanmışlardır.



Şekil 46 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS ve AAm/AMPS kompozit hidrojellerinde uranil iyonu bağlanma izotermi.



Şekil 47 BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS ve AAm/AMPS kompozit hidrojellerinde uranil iyonu bağlanma izotermi.

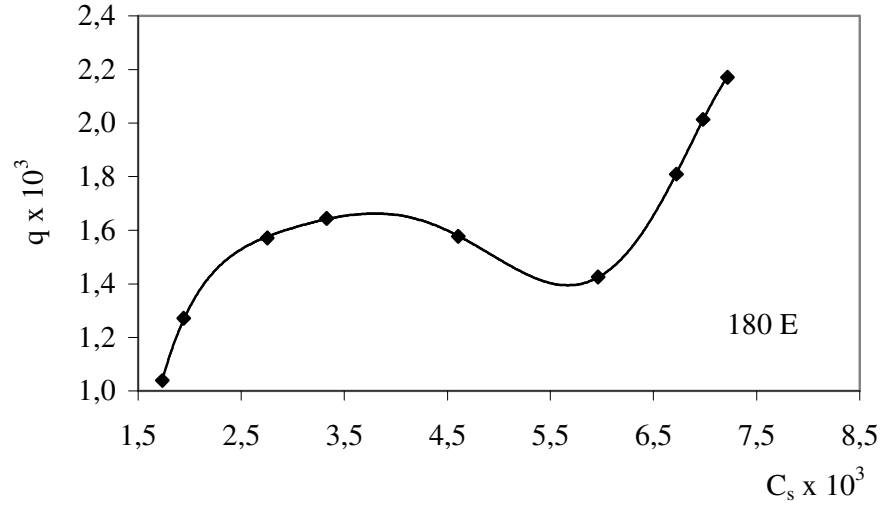


## **Denge Adsorpsiyon çalışmaları**

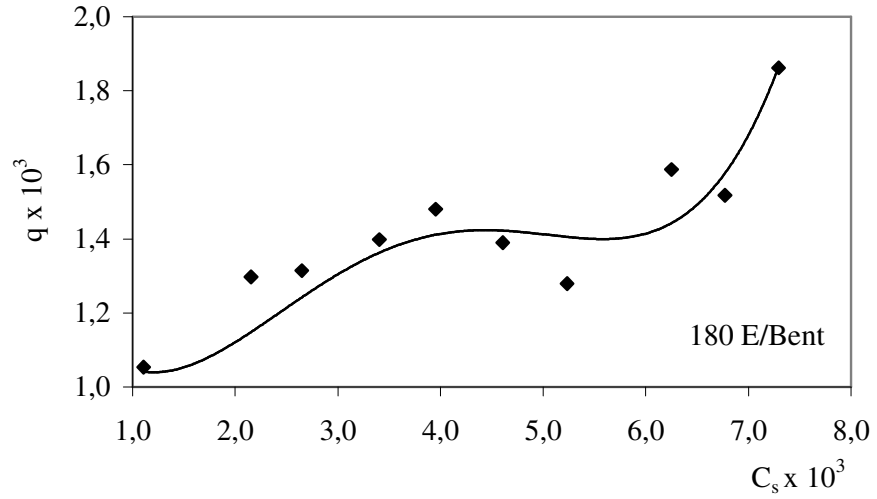
Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada UA çözeltisi derişiminin adsorpsiyona etkisi, ikinci aşamada ise çapraz bağı polimerik örneklerin AMPS miktarındaki değişimin uranil iyonu adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır.

Bu amaçla bilinen derişimde uranil asetat çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan kuru polimerik örnekler tartılarak erlenlere konulmuş ve üzerlerine bilinen derişimde uranil asetat çözeltisi eklenmiştir.  $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'daki su banyosunda dengeye gelene dek bekletilen polimerik örnekler su banyosundan çıkarılarak dekantasyonla çözeltiden ayrılmışlardır. Çözeltiden alınan 10,0 mL örnek üzerine kompleksleştirici olarak kullanılan sodyum salisilat çözeltisinden 1,0 mL eklenmiştir. ~30 dak bekletilen bu kompleks çözeltinin ışık soğurum değerleri UV-VIS spektrofotometre kullanılarak uygun dalga boyunda ölçülmüştür. Daha önce hazırlanan, EK-2'de sunulan çalışma eğrileri yardımıyla ölçülen absorbans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

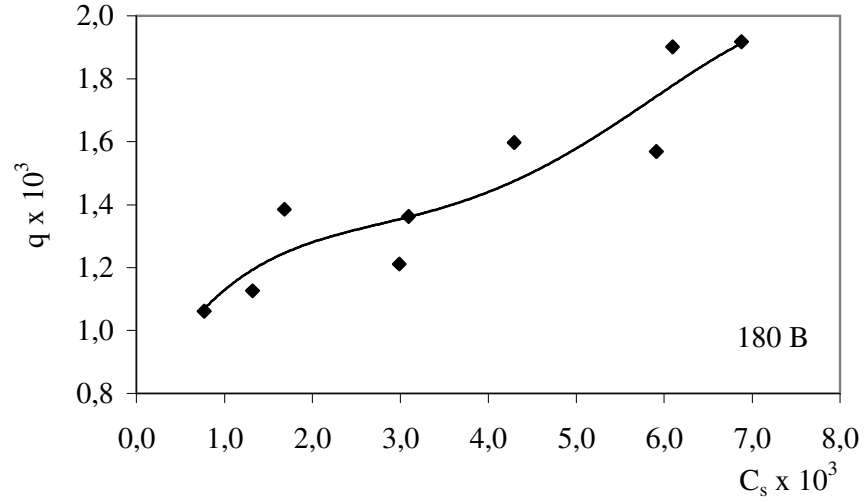
Uranil asetat için Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanan  $q$  değerleri ve çözeltinin denge derişimi,  $C_s$  kullanılarak çizilen grafikler Şekil 48-Şekil 51'de gösterilmiştir. Grafiklerden yararlanarak EGDMA ve BDMA çapraz bağlayıcıları ile hazırlanan polimerik örneklerin uranil asetat çözeltisini çözelti derişimi arttıkça daha fazla soğurduğu söylenebilir. Soğuruma AMPS etkisini araştırmak üzere AAm/AMPS hidrojelleri ve AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojelleri, 0,01 M uranil asetatın sulu çözeltileri ile etkileştirilmişlerdir. Etkileşim sonucu,  $q$ , %  $Ads$  ve  $K_d$  değerleri değişen AMPS içeriklerine göre değerlendirilerek Çizelge 13'de sunulmuştur. Şekil 52-Şekil 59'da polimerik örneklerin farklı derişimlerde uranil asetat içeren çözeltilerde dengeye gelene dek bekletildikten sonraki görünümelerini gösteren fotoğraflar sunulmuştur.



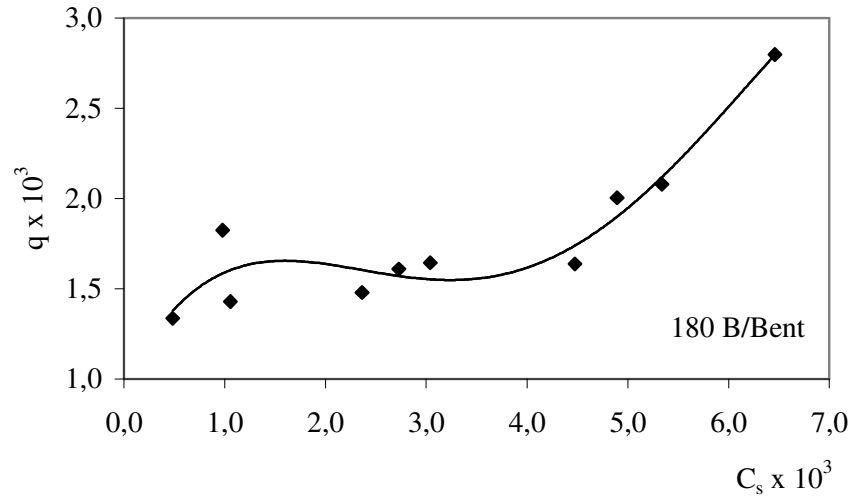
Şekil 48. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerine uranil iyonu soğurumu.



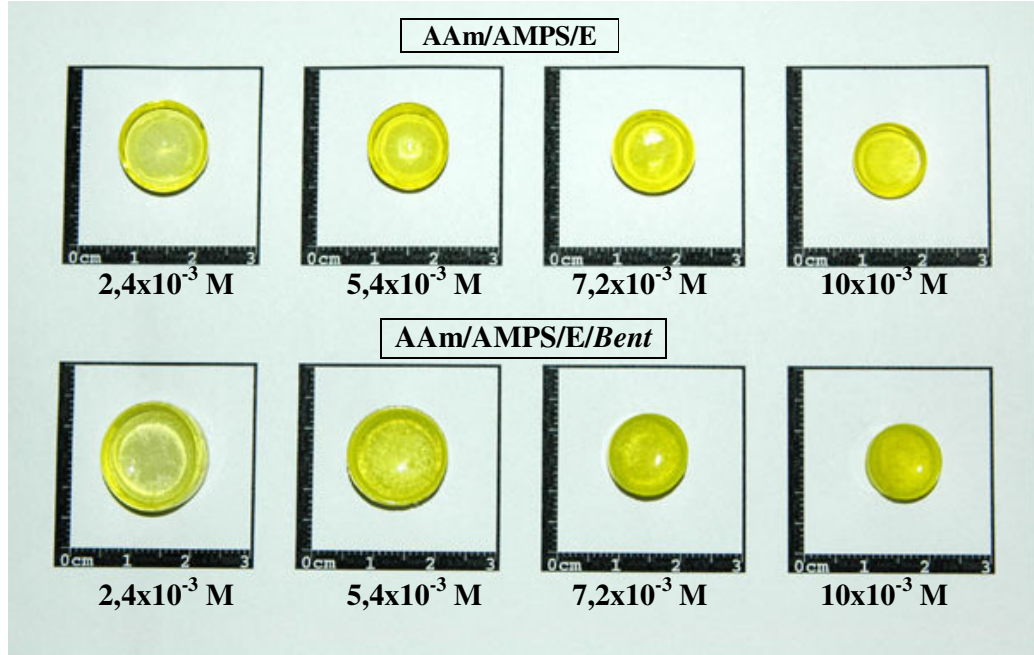
Şekil 49. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojellerine uranil iyonu soğurumu.



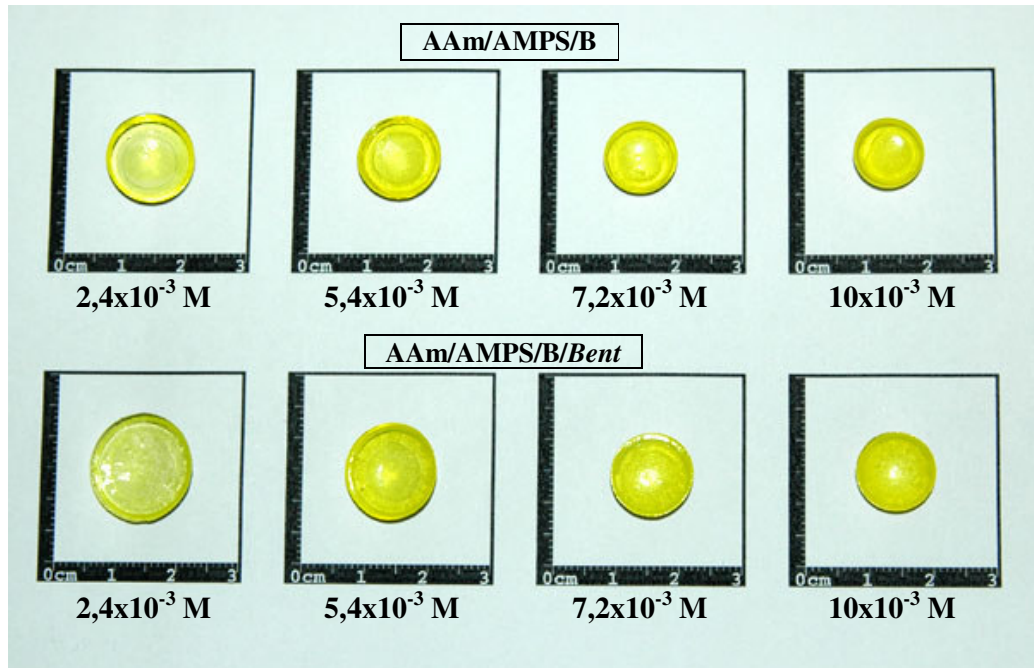
Şekil 50. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerine uranil iyonu soğurumu.



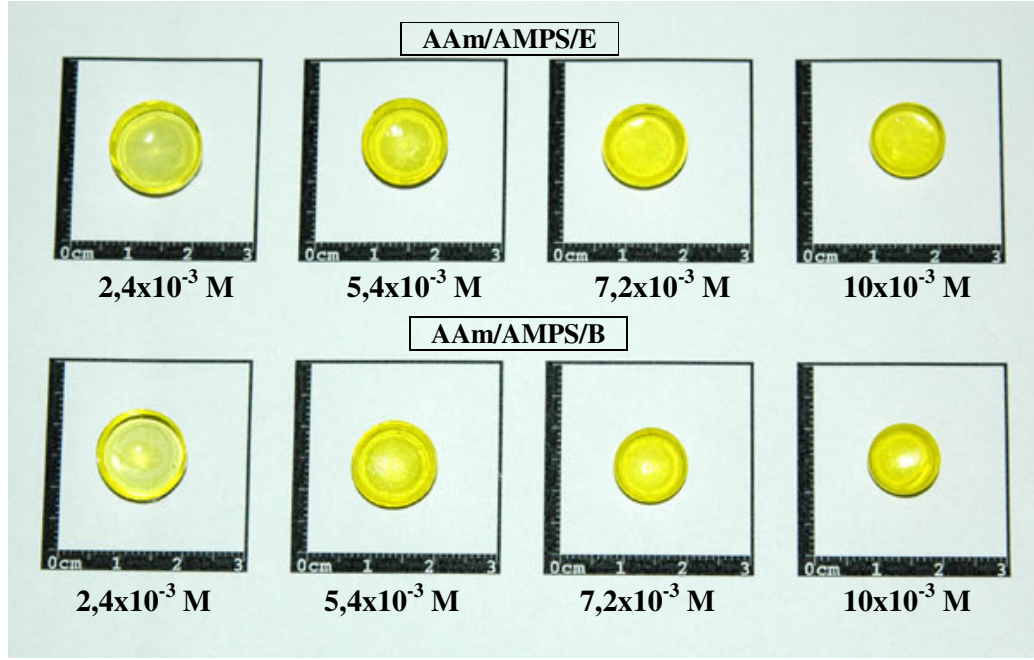
Şekil 51. BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent kompozit hidrojellerine uranil iyonu soğurumu.



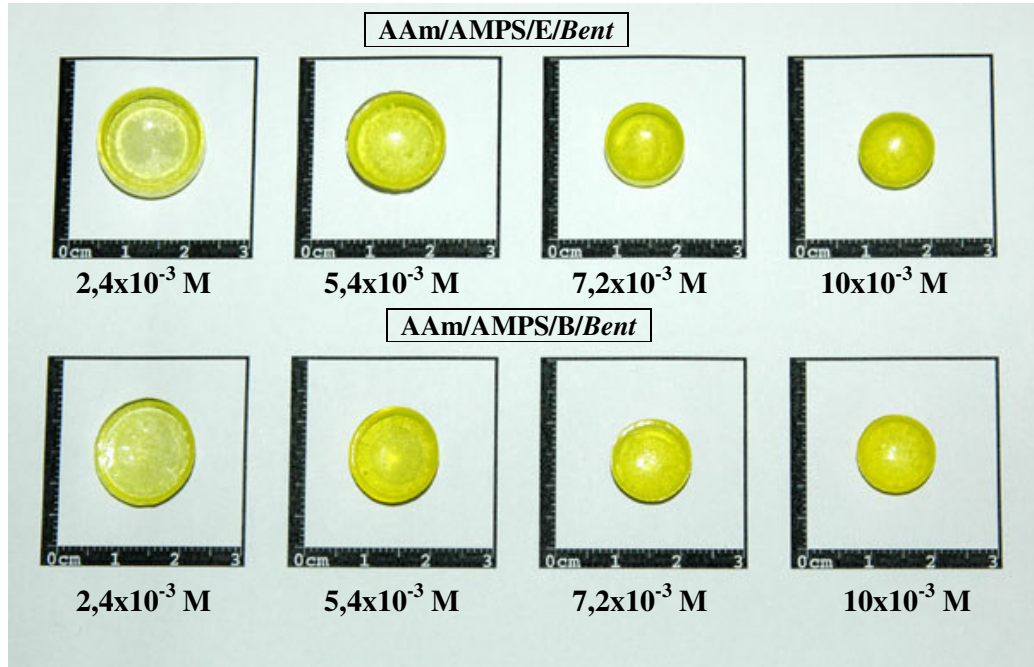
Şekil 52. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki görünümüleri.



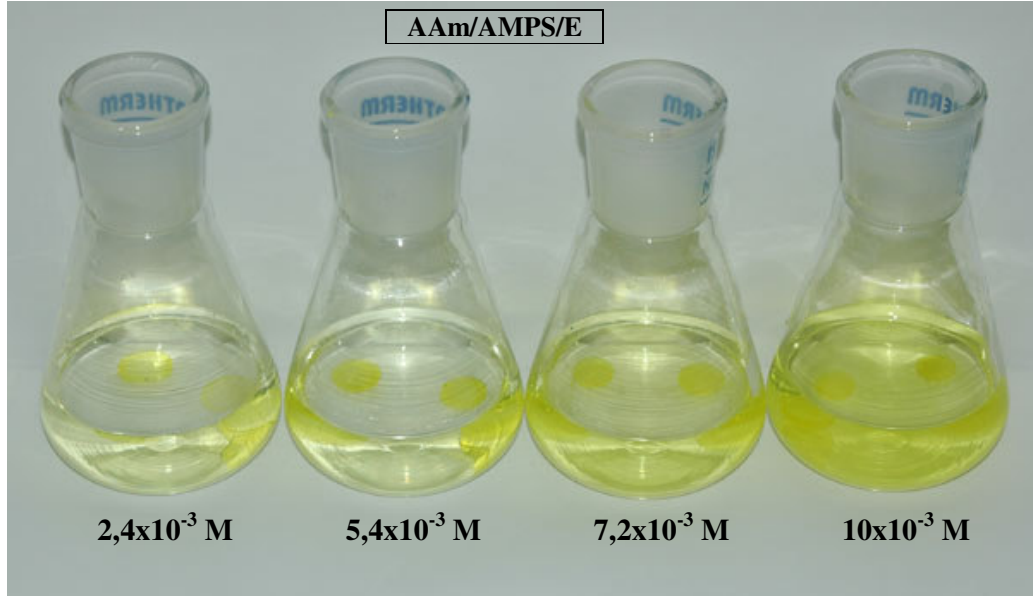
Şekil 53. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki görünümüleri.



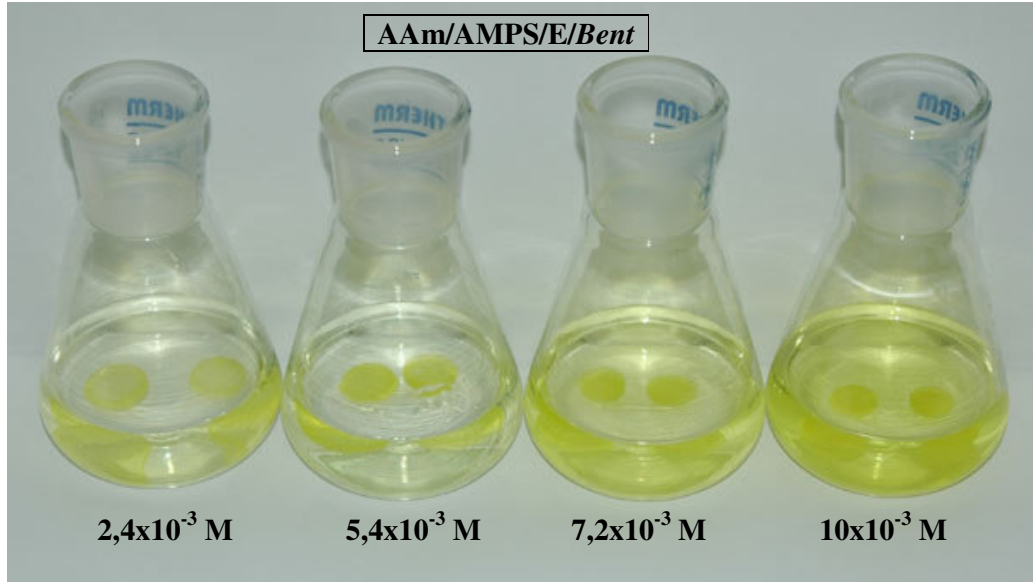
Şekil 54. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltilisindeki görünüşleri.



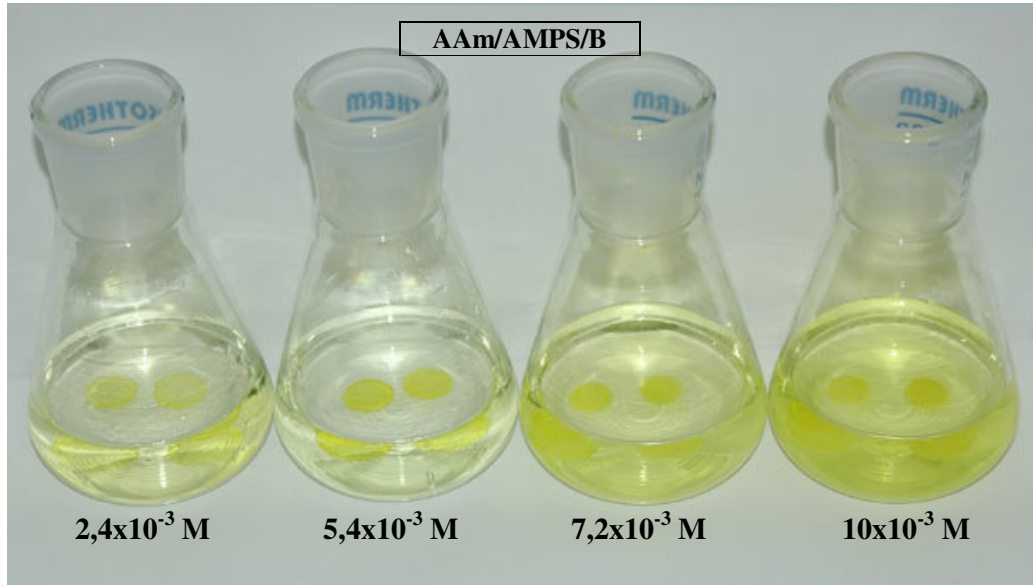
Şekil 55. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltilisindeki görünüşleri.



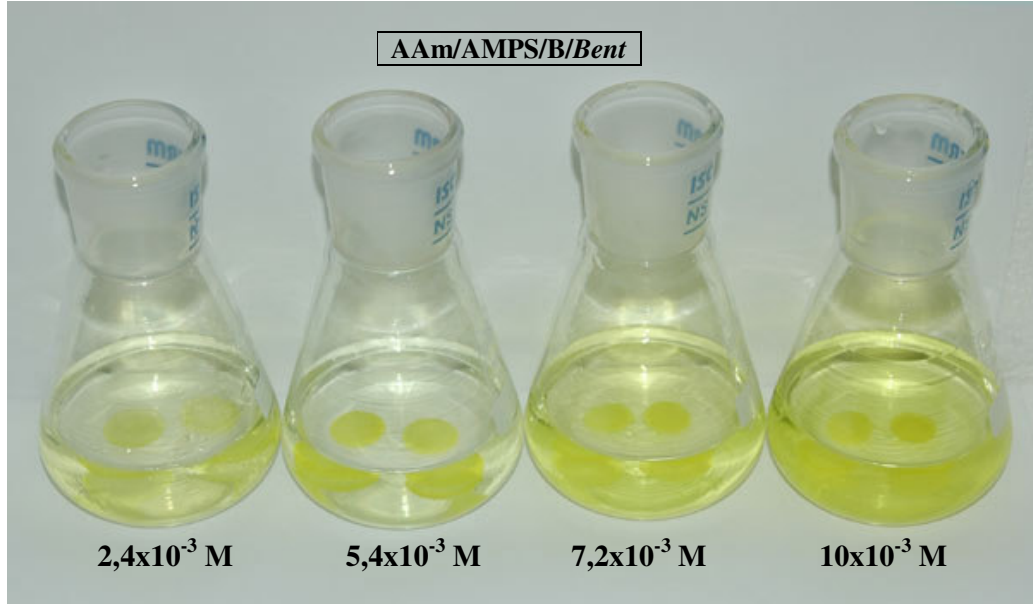
Şekil 56. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki görünümüleri.



Şekil 57. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki görünümüleri.



Şekil 58. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltilisindeki görünümleri.



Şekil 59. Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltilisindeki görünümleri.

Çizelge 13. Uranil iyonu adsorpsiyonunda hesaplanan  $q$ , %  $Ads$  ve  $K_d$  değerleri.

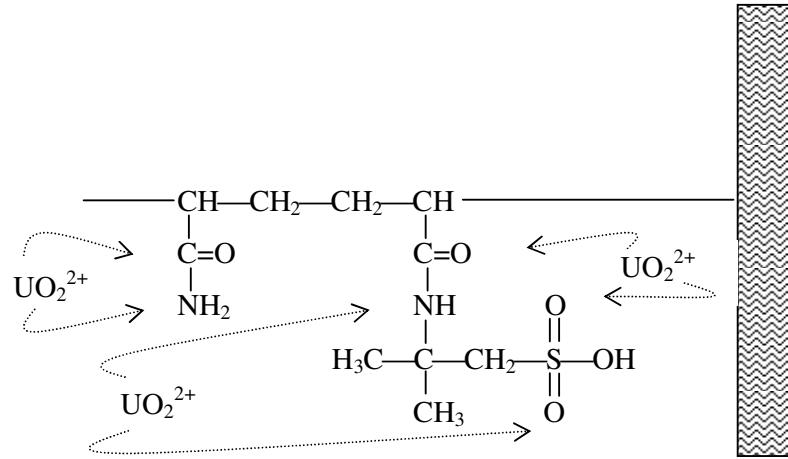
AMPS / mg	60	120	180	240	300
	$q \times 10^3$				
EGDMA	0,67	1,61	1,72	2,11	2,00
EGDMA/ <i>Bent</i>	1,13	1,55	1,53	1,82	1,70
BDMA	1,37	1,50	1,80	2,06	2,11
BDMA/ <i>Bent</i>	1,09	1,74	1,66	1,94	1,86
	% $Ads$				
EGDMA	9,05	22,62	22,88	29,92	28,88
EGDMA/ <i>Bent</i>	15,05	22,10	20,79	25,23	25,23
BDMA	17,92	21,57	26,01	24,18	29,92
BDMA/ <i>Bent</i>	14,79	20,01	19,75	22,10	26,53
	$K_d$				
EGDMA	0,10	0,29	0,30	0,43	0,41
EGDMA/ <i>Bent</i>	0,18	0,28	0,26	0,34	0,34
BDMA	0,22	0,28	0,35	0,32	0,43
BDMA/ <i>Bent</i>	0,17	0,25	0,25	0,28	0,36

Uranil iyonu ile ilgi olarak  $q$  değerleri yorumlandığında, AMPS artışı ile bu değerlerde artış olduğu gözlenmiştir. BDMA ile çapraz bağlı olanlarda biraz daha iyi soğurum göze çarpar. Bu gidişe, %  $Ads$  değerleri incelendiğinde ulaşmak olanaklıdır.  $q$  ve %  $Ads$  değerleri benzer karakterde davranış göstermiştir.

Dağılım katsayıları incelendiğinde, yine AMPS artışı ile paralel artışlar gözlenir. Çapraz bağlayıcı değişimi ile  $K_d$  değerlerinde fark edilir bir değişim izlenmektedir.

Ancak, uranil iyonu soğurumunda bentonit içeren polimerik örneklerde olumlu bir soğurum karakteri izlenememiştir.

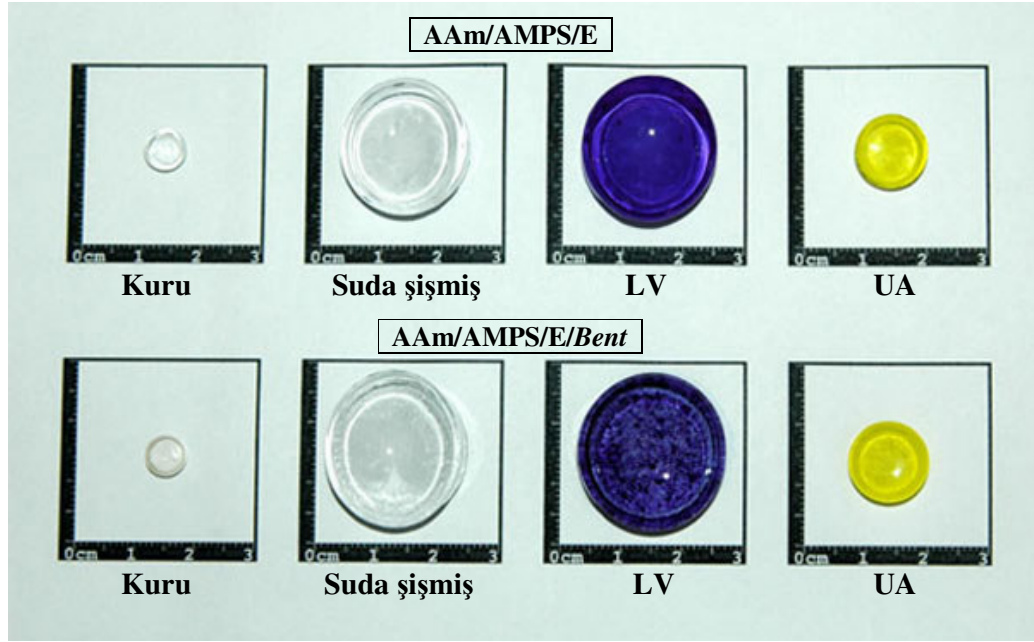




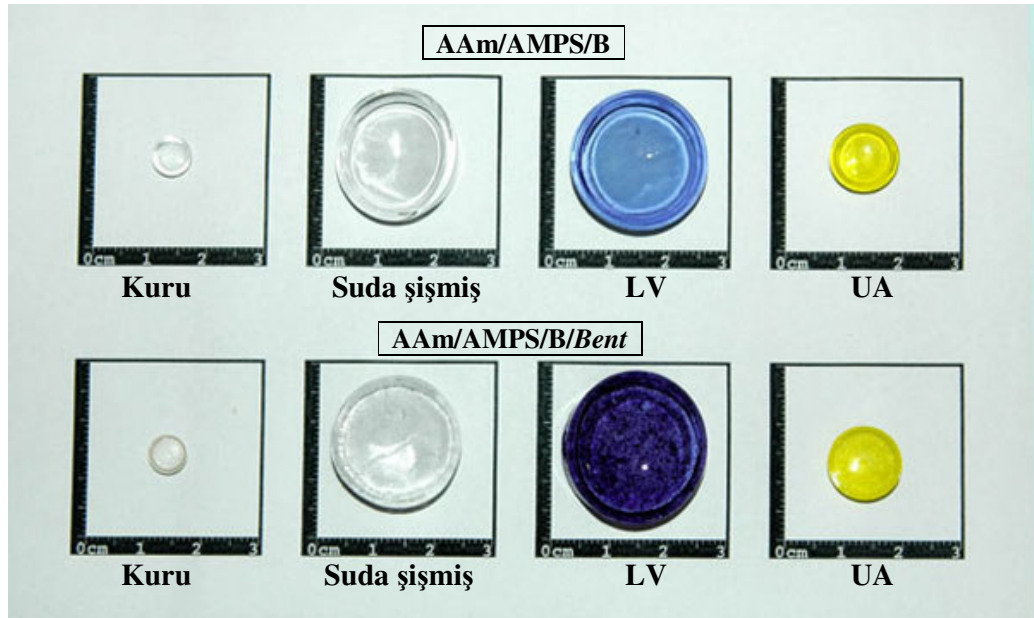
Şekil 60. AAm/AMPS hidroveli ile uranil iyonu etkileşimi.

Uranil iyonları ile AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerler arasında olan bağlanma Şekil 60'da sunulduğu gibi beklenebilir. Sistemde bulunan, hidrojen bağı yapabilecek, üzerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren merkezler ile, pozitif yüklü uranil iyonları etkileşerek bir bağlanmaya girebilirler.

Yapıda bentonitin yer alması, uranil iyonlarının polimerik sisteme bağlanacağı merkezleri adeta kapatarak polimerin soğurma kapasitesini olumsuz olarak etkilemiştir. Sonuçta bentonit içeren kompozit sistemlere oranla, bentonit içermeyen sistemlerde daha iyi soğurum izlenmiştir. Genelde AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler ile AAm/AMPS/*Bent* kompozit kopolimerlerinde LV soğurumunun daha iyi olduğu, ancak suda şişme açısından, bentonitin yapıya girmesi ile şişme değerlerinde artışların olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 61-Şekil 62’de çapraz bağlı polimerik sistemlerin dört farklı durumu sunulmuştur.



Şekil 61. Polimerik örneklerin suda, LV ve UA çözeltisindeki görünüşleri.



Şekil 62. Polimerik örneklerin suda, LV ve UA çözeltisindeki görünüşleri.

## 8. SONUÇLAR

✓ Bu çalışmada çapraz bağlı akrilamid kopolimerlerinin su tutma ve soğurum yeteneğini arttırabilmek amacıyla, yardımcı monomer olarak çok sayıda hidrofilik gruplar içeren 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit varlığında, etilen glikol dimetakrilat ve 1,4 bütandiol dimetakrilat gibi iki çapraz bağlayıcı kullanılarak, “yeni” kimyasal çapraz bağlı, akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit kopolimerleri sentezlenmiştir. Etilen glikol dimetakrilat ve 1,4 bütandiol dimetakrilat gibi iki çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen kimyasal çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerik sistemlerin dağılımı aşağıdaki gibi olmuştur.

✓

00-300 mg AMPS içeren EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler;

1- 00 mg AMPS; 2- 60 mg AMPS; 3- 120 mg AMPS;  
4- 180 mg AMPS; 5- 240 mg AMPS; 6- 300 mg AMPS;

00-300 mg AMPS içeren BDMA ile çapraz bağlanmış AAm/AMPS çapraz bağlı kopolimerik sistemler;

1- 00 mg AMPS; 2- 60 mg AMPS; 3- 120 mg AMPS;  
4- 180 mg AMPS; 5- 240 mg AMPS; 6- 300 mg AMPS;

✓ Kimyasal çapraz bağlı hidrojenlerin su tutma ve soğurum özelliklerini iyileştirebilmek ve denetleyebilmek amacı ile yüksek oranda soğurum özelliğine sahip bentonit mineralinden yararlanılarak kompozit hidrojenleri hazırlanmıştır. Yine etilen glikol dimetakrilat ve 1,4 bütandiol dimetakrilat gibi iki çapraz bağlayıcı ve bentonit kullanılarak elde edilen kimyasal çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent kopolimerik sistemlerin dağılımı aşağıdaki gibi olmuştur.

00-300 mg AMPS içeren BDMA ile çapraz bağlanmış AAm/AMPS/Bent çapraz bağlı kopolimerik sistemler;

1- 00 mg AMPS; 2- 60 mg AMPS; 3- 120 mg AMPS;  
4- 180 mg AMPS; 5- 240 mg AMPS; 6- 300 mg AMPS;

00-300 mg AMPS içeren EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm/AMPS/Bent çapraz bağlı kopolimerik sistemler;

- 1- 00 mg AMPS; 2- 60 mg AMPS; 3- 120 mg AMPS;  
4- 180 mg AMPS; 5- 240 mg AMPS; 6- 300 mg AMPS;

- ✓ Bu çalışmada hazırlanan sistemlerin yapısal karakterizasyonlarını yapabilmek için değişik içerikli polimerlerin ve kompozit yapıların FT-IR spektrumları alınarak yapısal analizleri yapılmaya çalışılmıştır.
- ✓ Spektrumlarda, dalga sayısının  $1040\text{ cm}^{-1}$  olduğu bölgedeki bandların, AMPS içeriğinin artışıyla paralel bir artış gösterdiği izlenmiştir. AMPS birimlerindeki karakteristik S=O gerilimlerine karşılık gelen bandlardaki bu artış, hazırlanan polimerik yapıya S=O içeren AMPS'in daha fazla girdiğinin önemli bir kanıtıdır. Ayrıca bentonit içeren polimerik örneklere ait spektrumlarda, bentonite ait  $1640\text{ cm}^{-1}$  ve  $1041\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen piklerin OH'a ait gerilme ve Si-O gerilme bandına karşılık gelen karakteristik pikler olduğu düşünülmektedir.
- ✓ Hazırlanan tüm çapraz bağlı kopolimerik sistemler suda şişme özelliği gösterdikleri ve kütlelerinin % 20'sinden fazla su aldıklarından dolayı hidrojel olarak adlandırılmışlardır.
- ✓ Kimyasal çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerine uygulanan dinamik şişme testleri sonucu EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 927 iken, AMPS'in yapıya eklenmesi ile AAm/AMPS kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 2282-12603 arası değerlere ulaştığı; BDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 905 iken, AMPS'in yapıya eklenmesi ile AAm/AMPS kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 1920-9222 arası değerlere ulaştığı izlenir.
- ✓ Bentonit içeren ve kimyasal çapraz bağlı AAm/AMPS/Bent kopolimerlerine uygulanan dinamik şişme testleri sonucu EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm/Bent polimerlerinde yüzde şişme değeri % 828 iken, AMPS'in yapıya eklenmesi ile AAm/AMPS/Bent kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 3225-15421 arası değerlere ulaştığı; BDMA ile çapraz bağlanmış AAm/Bent polimerlerinde yüzde

şişme değeri % 849 iken, AMPS'in yapıya eklenmesi ile AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinde yüzde şişme değerlerinin % 2756-10422 arası değerlere ulaştığı izlenir.

✓ Çapraz bağlı polimerik ve kopolimerik sistemlerde, yapıya AMPS eklendikçe yüzde şişme değerlerinde artışlar gözlenmektedir. Bunun nedeni de AMPS üzerinde yer alan hidrofilik gruplardır.

✓ EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerinde yüzde şişme değerleri % 2282-12603 arasında değişirken, yapıya bentonit eklenmesi ile oluşan AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinde bu değerler artış göstererek % 3225-15421 arası değerlere ulaşmıştır. Aynı şekilde BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerinde yüzde şişme değerleri, % 1920-9222 arasında değişirken, AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinde bu değerler, % 2756-10422 arası değerlere ulaşarak yine bir artış göstermiştir.

✓ Denge de su içeriğinin belirlenmesi ile ilgili olarak yapılan çalışmaların sonunda tüm sistemlerde dengede su içeriğinin 0,8922 ile 0,9936 arasında değiştiği izlenmektedir. Biyouyumluluk açısından sınır değer olabilecek 0,60 değerinin çok üstünde değerlerde su içeren, AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerleri potansiyel bir "biyomateryal" olarak biyotıp, biyomühendislik gibi alanlar ile farmakolojide, veterinerlik ve gıda alanlarında kullanılabilme özelliği de taşıyabilir.

✓ Şişme kinetiği ile ilgili çalışmalarda tüm sistemlerde olmak üzere, başlangıç şişme hızının  $8,78-88,81 \text{ g}_{\text{su}} / \text{g}_{\text{jel}} \text{ dak}$ , şişme hız sabitlerinin  $0,36 \times 10^{-6} - 23,17 \times 10^{-6} \text{ g}_{\text{jel}} / \text{g}_{\text{su}} \text{ dak}$  ve teorik denge (yüzde) şişme değerinin de % 875-16581  $\text{g}_{\text{su}} / \text{g}_{\text{jel}}$  arasında değiştiği izlenmiştir. Başlangıç şişme hızları, AMPS artışı ile genelde bir artış göstermiştir. Yani daha hızlı bir şişme söz konusudur. Bu da beklenen bir sonuçtur. Şişme hız sabitlerinde, AMPS artışı ile azalma izlenmektedir. Burada başlangıç şişme hızı ile ters orantılı bir davranış söz konusudur. Teorik denge (yüzde) şişme değerleri, dinamik şişme denemeleri sonucu doğrudan hesaplanan denge yüzde şişme değerleri ile uyum içerisindedir.

- ✓ Kimyasal çapraz bağlı AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerine, su difüzyonunun karakterini araştırmak açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli değerleri 0,54-0,92 arasında değişmektedir. Bu sonuç ile suyun kimyasal çapraz bağlı kopolimere difüzyonunun non-fickian türde olduğu söylenebilir. Bu durumda suyun gözeneklere girme hızı ile geri salınım hızlarının eşit olduğu ileri sürülebilir.
- ✓ Çapraz bağlı polimerik sistemlerde su difüzyonu açısından incelenecek bir diğer parametre olan difüzyon katsayısının, AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinde bentonit, AMPS içeriği ve çapraz bağlayıcı değişimi ile uyumlu bir gidiş gösterdiği söylenebilir. AMPS içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında bir artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak AMPS içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlenen su miktarındaki artış verilebilir.
- ✓ Yine çalışmada elde edilen çapraz bağlı polimerik sistemlere dinamik şişme testleri uygulanmış, şişme ve su difüzyonu ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanarak şişme karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır. Çalışmanın son aşamasında, elde edilen polimerik yapıların sulu ortamlarda “kirletici” olarak bulunabilecek “lauths violet” gibi bir boyarmaddeyi sulu lauths violet çözeltilerinden ve yine sulu ortamlarda kirletici olarak bulunabilecek “uranil iyonlarını”, sulu uranyum asetat çözeltilerinden soğurma özellikleri incelenmiş, çözelti derişimlerinin ve yardımcı monomerin kütleindeki değişimin soğurumu nasıl etkilediği araştırılmaya çalışılmıştır.
- ✓ Yüzeye soğurum çalışmalarında sunulacak ilk somut sonuç, boyarmadde ve uranil asetat çözeltilerinde bekletilen AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerindeki renklenmedir. Akrlamid hidrojelinde herhangi bir renklenme gözlenemezken, diğer tüm polimerik örneklerde lauths violet ve uranil asetat çözeltilerinin rengine uygun renklenmeler gözlenmiştir. Bulgular ve tartışma bölümünde sunulan fotoğraflardan da izleneceği gibi lauths violet çözeltileri için mavi ve uranil asetat çözeltileri için sarı renklerde fiziksel değişimler (renklenmeler), görsel olarak izlenebilmektedir.

✓ Yüzeve soğurum çalışmalarının ilk bölümünde, EGDMA ile çapraz bağlanmış ve 180 mg AMPS içeren AAm/AMPS kopolimerlerinin 1 gramı LV'in sulu çözeltilerinden,  $0,48 \times 10^{-5} - 1,99 \times 10^{-5}$  mol arası değişen değerlerde LV'i soğurabilmiştir. BDMA ile çapraz bağlanmış 180 mg AMPS içeren AAm/AMPS kopolimerlerinin ise 1 gramı LV'in sulu çözeltilerinden,  $0,20 \times 10^{-5} - 1,39 \times 10^{-5}$  mol arası değişen değerlerde LV'i soğurmuştur.

✓ EGDMA ile çapraz bağlanmış 180 mg AMPS içeren AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinin 1 gramı LV'in sulu çözeltilerinden,  $0,76 \times 10^{-5} - 1,68 \times 10^{-5}$  mol arası değişen değerlerde LV'i soğururken, BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinin 1 gramı LV'in sulu çözeltilerinden,  $0,68 \times 10^{-5} - 2,04 \times 10^{-5}$  mol arası değişen değerlerde LV'i soğurmuştur.

✓ Uranil iyonları soğurumunun araştırıldığı ikinci bölümde ise, 180 mg AMPS içeren EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerinin 1 gramı UA'ın sulu çözeltilerinden,  $1,04 \times 10^{-3} - 2,17 \times 10^{-3}$  mol arası değişen değerlerde uranil iyonu soğurabilmiştir. BDMA ile çapraz bağlanmış 180 mg AMPS içeren AAm/AMPS kopolimerlerinin ise 1 gramı UA'ın sulu çözeltilerinden,  $1,06 \times 10^{-3} - 1,92 \times 10^{-3}$  mol arası değişen değerlerde uranil iyonu soğurmuştur.

✓ EGDMA ile çapraz bağlanmış 180 mg AMPS içeren AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinin 1 gramı UA'ın sulu çözeltilerinden,  $1,05 \times 10^{-3} - 1,86 \times 10^{-3}$  mol arası değişen değerlerde uranil iyonu soğururken, BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinin 1 gramı yine UA'ın sulu çözeltilerinden,  $1,34 \times 10^{-3} - 2,80 \times 10^{-3}$  mol arası değişen değerlerde uranil iyonu soğurmuştur.

✓ Çapraz bağlı AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinin katyonik boyarmadde adsorpsiyonunda, soğurum belirgin olarak AMPS içeriği ile artmaktadır. EGDMA ile çapraz bağlanmış, 60 mg AMPS içeren AAm/AMPS kopolimerlerinin 1 gramı LV'in sulu çözeltilerinden,  $0,87 \times 10^{-5}$  mol LV'i soğurabilirken, AMPS içeriği 300 mg'a çıkarıldığında, 1 gram aynı kuru kopolimerik örnek  $2,27 \times 10^{-5}$  mol LV'i soğurabilmektedir. BDMA ile çapraz bağlanmış, 60 mg



AMPS içeren AAm/AMPS kopolimerlerinin 1 gramı LV'in sulu çözeltilerinden,  $1,20 \times 10^{-5}$  mol LV'i soğurabilirken, AMPS içeriği 300 mg'a çıkarıldığında 1 gram aynı kuru kopolimerik örnek  $2,39 \times 10^{-5}$  mol LV'i soğurabilmektedir.

✓ Aynı inceleme AAm/AMPS/*Bent* kopolimerleri için yapıldığında EGDMA ile çapraz bağlı 60 mg AMPS içeren AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinin 1 gramı LV'in sulu çözeltilerinden,  $1,20 \times 10^{-5}$  mol LV'i soğurabilirken, AMPS içeriği 300 mg'a çıkarıldığında 1 gram aynı kuru kopolimerik örnek  $2,39 \times 10^{-5}$  mol LV'i soğurabilmektedir. BDMA ile çapraz bağlı, 60 mg AMPS içeren AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinin 1 gramı LV'in sulu çözeltilerinden,  $1,65 \times 10^{-5}$  mol LV'i soğurabilirken, AMPS içeriği 300 mg'a çıkarıldığında 1 gram aynı kuru kopolimerik örnek  $3,71 \times 10^{-5}$  mol LV'i soğurabilmektedir.

✓ Yapılan incelemeler sonunda, LV ve uranil iyonlarının AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerine soğurumunun, Giles çözelti adsorpsiyonu sınıflamasına göre, büyük bir benzeştirme ile L tipi (Langmuir adsorpsiyon) izoterm gösterdiği söylenebilir.

✓ LV katyonik boyarmaddesine ait soğurum, % adsorpsiyon açısından incelendiğinde, EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerinde % 22,15-62,20 ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinde % 34,73-62,79 arasında değişen soğurum yüzdeleri izlenirken, BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerleri % 31,99-69,99 ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerleri % 43,25-65,57 arasında değişen soğurum yüzdeleri göstermiştir.

✓ Dağılıma katsayısı değerleri, EGDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerinde 0,28-1,65, AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinde 0,53-1,69 aralığında değişirken, BDMA ile çapraz bağlı AAm/AMPS kopolimerlerinde 0,47-2,22, AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinde ise 0,76-1,90 arasında değiştiği izlenmektedir.

✓ Boyarmadde soğurum çalışmalarında sunulan; AMPS içeriğinin değişimiyle 1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı, % adsorpsiyon ve dağılıma katsayısı değerleri, uranil iyonları soğurumu ile ilgili olarak da araştırılmıştır. AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerlerinde AMPS içeriğindeki artış ile

“genellikle” bir artış karakteri göstermesine karşın, AMPS içeriği ve çapraz bağlayıcı türü açısından net bir değişim gösterememiştir.

✓ Hazırlanan AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerik sistemlerin uranil iyonu soğurumuna oranla, genel olarak LV soğurumunda daha etkin olabileceği ileri sürülebilir.

✓ Yüksek oranda su tutma yeteneği ile AAm/AMPS ve AAm/AMPS/*Bent* kopolimerleri, çevrede belirlenen sistemlerden bazı kimyasal türlerin ya da istenmeyen, kirlilik yaratan boyarmaddeleri, ağır metal iyonlarını, radyoaktif element iyonlarını özellikle uranil iyonlarını, bazı endüstriyel atık sularda bulunabilecek toksik türler ve deterjanlar gibi organik moleküler büyüklükleri vb kirleticileri üzerlerine soğurarak değişik ortamlardan uzaklaştırabilecekleri ve tarımda gübre ve tarımsal savaşım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanılacakları ileri sürülebilir.

## ÖZET

Bu çalışmada, akrilamid monomeri ile birlikte yardımcı monomer 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit ve kompozit bir yapı oluşturmak amacı ile sistemlere eklenen bentonit gibi bir kilin oluşturduğu kimyasal çapraz bağlı polimer ve kopolimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve sentezlenen polimerlerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Kimyasal çapraz bağlı akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit/bentonit kompozit kopolimerleri, çapraz bağlayıcılar olarak etilen glikol dimetakrilat ve 1,4-bütandiol dimetakrilat kullanılarak sulu çözeltide serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. Tepkimede başlatıcı olarak amonyum persülfat, hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-tetrametiletilediamin kullanılmıştır.

Sentezlenen kimyasal çapraz bağlı kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi ile yapılmıştır. Şişme karakterizasyonu için akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit/bentonit kompozit kopolimerlerine 25°C'da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması ile ilgili parametreler şişme çalışmaları kullanılarak hesaplanmıştır.

Kimyasal çapraz bağlı akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit/bentonit kompozit kopolimerlerinin yüzeye soğurum özelliklerini araştırmak için lauths violet gibi bir boyarmadde ve uranil iyonlarını içeren uranyum asetat gibi iki model molekül seçilmiştir. Kimyasal çapraz bağlı akrilamid/2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit/bentonit kompozit kopolimerleri, 25°C'ta lauths violetin ve uranyum asetatın sulu çözeltileri ile dengeye gelene dek etkileştirilerek soğurum özellikleri araştırılmıştır. Deneyler sonunda % 22,2-69,1 Lauths violet, % 9,1-29,9 Uranil iyonu soğurumu saptanmıştır.

## SUMMARY

In this study, it was aimed that synthesis of chemically crosslinked polymers by using acrylamide as monomer with 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid as comonomer and bentonite for water-absorbent composite system, characterization and the investigation of adsorption properties of synthesized polymers. Chemically crosslinked acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite composite copolymers were prepared by free radical polymerization in aqueous solution using ethylene glycol dimethacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate as crosslinkers. Ammonium persulfate as initiator and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine as accelerator were used in the reaction.

Structural characterization of chemically crosslinked acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite composite copolymers was made with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis. Dynamic swelling tests were applied to chemically crosslinked acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite composite copolymers at 25°C for swelling characterization. Parameters about swelling kinetics and diffusion mechanism were calculated by using of the results of swelling studies.

Lauths violet and uranium acetate (for uranyl ions) were selected as model molecules to investigate adsorption properties of chemically crosslinked acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite composite copolymers. Adsorption properties were investigated by interacting of chemically crosslinked acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid copolymers and acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite composite copolymers samples with lauths violet and uranium acetate (for uranyl ions) until equilibrium at 25°C. At the end of the experiments 22,2-69,1% lauths violet, and 9,1-29,9% uranyl ions adsorptions were determined.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, her konuda ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, sahip olduğu bilimsel birikimini ve tecrübelerini benimle paylaşan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erdener KARADAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı yürütebilmek için ihtiyaç duyduğum imkanları bana sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na çok teşekkür ederim.

Spektroskopik karakterizasyon için gereken FT-IR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Emrah GİZİROĞLU'na, teşekkür ederim.

Tezde yer alan fotoğrafların çekimini büyük bir titizlikle gerçekleştiren arkadaşım Arş. Gör. Aziz AVCI'ya, fotoğrafların düzenlenmesi, grafiklerin çizimi ve diğer yardımlarından, ayrıca dostluğundan ötürü sevgili arkadaşım Arş. Gör. Ömer Barış ÜZÜM'e ve burada ismini sayamadığım arkadaşlarıma da destekleri için çok teşekkür ederim.

Aldığım eğitim ve öğretimin yanında hayatım boyunca daima ilgi, destek, yardım ve fedakarlıklarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili annem Melek YAYLI ve babam İsmet YAYLI'ya, ihtiyacım olan her anda yanımda olan ve her türlü fedakarlığı gösteren canım kardeşlerim Emin ve Engin YAYLI'ya çok çok teşekkür ederim. Ayrıca eşim İrfan KUNDAKCI ve en büyük fedakarlığı gösteren canım kızım Ayça KUNDAKCI'ya sonsuz teşekkürler ediyorum.

Semiha KUNDAKCI

## KAYNAKLAR

1. ABD EL-AAL, S. E., E. S. A. HEGAZY, M. F. ABUTALEB and A. M. DESSOUKI, 2005. Radiation synthesis of copolymers for adsorption of dyes from their industrial wastes. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 753-763.
2. ADAMSON A. W. and A. P. GAST, 1999. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons Inc., Canada.
3. ALVAREZ-LORENZO, C. and A. CONCHEIRO, 2002. Reversible adsorption by a pH- and temperature-sensitive acrylic hydrogel. *Journal of Controlled Release*, 80: 247-257.
4. ANDINI, S., R. CIOFFI, F. MONTAGNARO, F. PISCIOTTA and L. SANTORO, 2006. Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite. *Applied Clay Science*, 31: 126-133.
5. ARAÚJO, E. M., T. J. A. MÉLO, L. N. L. SANTANA, G. A. NEVES, H. C. FERREIRA, H. L. LIRA, L. H. CALVALHO, M. M. A'VILA JR, M. K. G. PONTES and I. S. ARAÚJO, 2004. The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites. *Materials Science & Engineering*, B112: 175-178.
6. BACQUET, M. B. MARTEL, M. MORCELLET, K. I. BENABADJI, K. MEDJAHED, A. MANSRI, A. -H. MENIAI and M. B. LEHOCINE, 2004. Adsorption of poly(4-vinylpyridine) onto bentonites. *Materials Letters*, 58: 455-459.
7. BAJPAI, S. K. and S. SINGH, 2006. Analysis of swelling behavior of poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake. *Reactive & Functional Polymers*, 66: 431-440.
8. BERGER, J., M. REIST, J.M. MAYER, O. FELT, N.A. PEPPAS, and R. GURNY, 2004. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57: 19-34.
9. BILLMEYER, F. W., 1984. *Textbook of Polymer Science*. John Wiley & Sons Inc., US.

- 10.** BRANDL, W., G. MARGINEAN, V. CHIRILA and W. WARSCHEWSKI, 2004. Production and characterization of vapour grown carbon fiber/polypropylene composites. *Carbon*, 42: 5-9.
- 11.** BOTELHO, E. C., A. N. CAMPOS, E. DE BARROS, L. C. PARDINI and M. C. REZENDE, 2006. Damping behavior of continuous fiber/metal composite materials by the free vibration method. *Composites Part B: Engineering*, 37: 255-263.
- 12.** CAMPBELL, I. M., 1994. *Introduction to Synthetic Polymers*. Oxford University Press Inc., New York.
- 13.** CHEN, J. and K. PARK, 2000. Synthesis and characterization of superporous hydrogel composites. *Journal of Controlled Release*, 65: 73-82.
- 14.** CHEN, K. S., Y. A. KU, H. R. LIN, T. R. YAN, D. C. SHEU, T. M. CHEN and F. H. LIN, 2005. Preparation and characterization of pH sensitive poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) copolymer hydrogels. *Materials Chemistry and Physics*, 91: 484-489.
- 15.** CHUROCHKINA, N.A., S. G. STARODOUBTSEV and A. R. KHOKHLOV, 1998. Swelling and collapse of the gel composites based on neutral and slightly charged poly(acrylamide) gels containing Na-montmorillonite. *Polymer Gels and Networks*, 6: 205-215.
- 16.** DENGRE, R., M. BAJPAI and S. K. BAJPAI, 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.
- 17.** DEVINE D. M. and C. L. HIGGINBOTHAM, 2005. Synthesis and characterization of chemically crosslinked N-vinyl pyrrolidinone (NVP) based hydrogels. *European Polymer Journal*, 41: 1272-1279.
- 18.** DOLBOW, J., F. ELIOT and H. JI, 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52: 51-84.
- 19.** DURMAZ, S. and O. OKAY, 2000. Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization. *Polymer*, 41: 3693-3704.

20. EKİCİ, S., Y. ÇALDIRAN, D. SARAYDIN and F. AYDIN, 1999. Akrilamid jeline tutuklanmış trisyl silikajelinde uranil iyonu adsorpsiyonunun incelenmesi. XIII. Ulusal Kimya Kongresi, Samsun.
21. EKİCİ, S., Y. IŞIKVER, N. ŞAHİNER and D. SARAYDIN, 2003. Adsorption of some textile dyes onto crosslinked poly(*N*-vinylpyrrolidone). *Adsorption, Science and Technology*, 21(7): 651-659.
22. EL-HAG ALİ, A., H.A. SHAWKY, H.A. ABD EL REHİM and E.A. HEGAZY, 2003. Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. *European Polymer Journal*, 39: 2337-2344.
23. ELLIOTT, J.E., M. MACDONALD, J. NIE and C.N. BOWMAN, 2004. Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure. *Polymer*, 45: 1503-1510.
24. ENDE, M.T. and N.A. PEPPAS, 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.
25. ENDE, M.T. and N.A. PEPPAS, 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.
26. ESPANTALEÓN, A. G., J. A. NIETO, M. FERMÁNDEZ and A. MARSAL, 2003. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science*, 24: 105-110.
27. EVMENENKO, G., V. ALEXEV, T. BUDTOVA, A. BUYANOV and S. FRENKEL, 1999. Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels. *Polymer*, 40: 2975-2979.
28. FLORY, P. J., 1953. *Principles of Polymer Chemistry*. George Banta Compant Inc., Menasha, Wisconsin.



- 29.** FRANCIS, S., M. KUMAR and L. VARSHNEY, 2004. Radiation synthesis of superabsorbent poly(acrylic acid)-carrageenan hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 69: 481-486.
- 30.** GENÇ, Ö., Y. YALÇINKAYA, E. BÜYÜKTUNCEL, A. DENİZLİ, M. Y. ARICA and S. BEKTAŞ, 2003. Uranium recovery by immobilized and dried powdered biomass characterization and comparison. *International Journal of Mineral Processing*, 68: 93-107.
- 31.** GILES, C. H., D. SMITH and A. HUITSON, 1974a. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3): 755-765.
- 32.** GILES, C. H., A. P. D'SILVA and I.A. EASTON, 1974b. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3): 766-778.
- 33.** GOMBOTZ, R. W. and A. S. HOFFMANN, 1986. Immobilization of biomolecules and cells on and within synthetic polymeric hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Peppas NA (editor), vol:5, Fundamentals, CRC Press, Florida.
- 34.** GREEVER, L. M., D. M. DEVINE and M. J. D. NUGENT, 2006. The synthesis, characterization, phase behaviour and swelling of temperature sensitive physically crosslinked poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *European Polymer Journal*, 42: 69-80.
- 35.** GREGG, S. J. and K. S. W. SING, 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press Inc., London.
- 36.** GUPTA, P., K. VERMANI and S. GARG, 2002. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug Discovery Today*, 7: 569-579.
- 37.** GÜVEN, O., M. ŞEN, E. KARADAĞ and D. SARAYDIN, 1999. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. *Radiation Physics and Chemistry*, 56: 381-386.

- 38.** HEGAZY, E. S. A., S. E. ABD EL-AAL, M. F. ABU TALEB and A. M. DESSOUKI, 2004. Radiation synthesis and characterization of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone/acrylic acid) and poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone/acrylamide) hydrogels for some metal-ion separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 92: 2642-2652.
- 39.** HEIMENZ, P. C., 1977. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker Inc., New York.
- 40.** HENNINK, W. E. and C. F. VAN NOSTRUM, 2002. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54: 13-36.
- 41.** HRON, P., J. ŠLECHTOVÁ, K. SMETANA, B. DVOŘÁNKOVÁ and P. LOPOUR, 1997. Silicone rubber-hydrogel composites as polymeric biomaterials. *Biomaterials*, 18: 1069-1073.
- 42.** HUGLIN, M. B. and M. B. ZAKARIA, 1986. Swelling properties of copolymeric hydrogels prepared by gamma irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 31: 457-475.
- 43.** HULL, L. C., C. GROSSMAN, R. A. FJELD, J. T. COATES and A. W. ELZERMAN, 2004. Hybrid empirical-theoretical approach to modeling uranium adsorption. *Applied Geochemistry*, 19: 721-736.
- 44.** İNAM, R., T. ÇAYKARA and Ö. KANTOĞLU, 2003. Polarographic determination of uranyl adsorption onto poly(acrylamide-g-ethylenediaminetetraacetic acid) hydrogels in the presence of cadmium and lead. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208: 400-404.
- 45.** KABIRI, K., H. OMIDIAN, S. A. HASHEMI and M. J. ZOHURIAAN-MEHR, 2003. Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate. *European Polymer Journal*, 39: 1341-1348.
- 46.** KANTOĞLU, Ö., M. ŞEN and O. GÜVEN, 1999. The effect of external stimuli on the uranyl ions uptake capacity of poly(*N*-vinyl 2-pyrrolidone/itaconic acid) hydrogels prepared by gamma rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 151: 218-221.

- 47.** KARA, A., L. UZUN, N. BEŞİRLİ and A. DENİZLİ, 2004. Poly(ethylene glycol dimetacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, 106B: 93-99.
- 48.** KARADAĞ; E., 1992. Akrilamid-itakonik asit hidrojenlerinin hazırlanması karakterizasyonu ve bazı su kirleticilerinin tutulmasında kullanımı. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- 49.** KARADAĞ, E., D. SARAYDIN and O. GÜVEN, 1995. Behaviors of acrylamide/itaconic acid hydrogels in uptake of uranyl ions from aqueous solution. *Separation Science & Technology*, 30 (20): 3747-3760.
- 50.** KARADAĞ, E., D. SARAYDIN and O. GÜVEN, 1996. Interaction of some cationic dyes with acrylamide/itaconic acid hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 61: 2367-2372.
- 51.** KARADAĞ, E., D. SARAYDIN, and F. AYDIN, 1998. Removal of water-soluble cationic dyes with trisyl silicas. *Turkish Journal of Chemistry*, 22: 227-236.
- 52.** KARADAĞ, E., D. SARAYDIN and O. GÜVEN, 2001. Radiation induced superabsorbent hydrogels. Acrylamide/itaconic acid copolymers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 286: 34-42.
- 53.** KARADAĞ, E., Ö. B. ÜZÜM and D. SARAYDIN, 2002a. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. *European Polymer Journal*, 38: 2133-2141.
- 54.** KARADAĞ, E. and D. SARAYDIN, 2002b. Swelling studies of super water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylolpropane triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate. *Polymer Bulletin*, 48: 299-307.
- 55.** KARADAĞ, E. and D. SARAYDIN, 2002c. Swelling of superabsorbent acrylamide/sodium acrylate hydrogels prepared using multifunctional crosslinkers, *Turkish Journal of Chemistry*, 26: 863-875.
- 56.** KARADAĞ, E., Ö. B. ÜZÜM and D. SARAYDIN, 2005a. Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels. *Materials and Design*, 26(4): 265-270.

57. KARADAĞ, E. and Ö. B. ÜZÜM, 2005b. Sorption for removing Lauths violets in aqueous solutions by chemically crosslinked poly(AAm-co-SA) hydrogels. *Polymer Bulletin*, 53: 387-392.
58. KARADAĞ, E., Ö. B. ÜZÜM, D. SARAYDIN and O. GÜVEN, 2006. Swelling characterization of gamma-radiation induced crosslinked acrylamide/maleic acid hydrogels in urea solutions. *Materials & Design*, 27: 576-584.
59. KAYA. A. and S. DURUKAN, 2004. Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. *Applied Clay Science*, 25: 83-91.
60. KIM, S. J., HAN II. KIM, S. J. PARK and SUN I. KIM, 2004a. Shape change characteristics of polymer hydrogel based on polyacrylic acid/poly(vinyl sulfonic acid) in electric fields. *Sensors and Actuators A Physical*, 115: 146-150.
61. KIM, S. J., C. K. LEE and S. I. KIM, 2004b. Electrical/pH responsive properties of poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)/hyaluronic acid hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 92: 1731-1736.
62. KIM, S.W., Y.H. BAE and T. OKANO, 1992. Hydrogels: swelling, drug loading and release. *Pharmaceutical Research*, 9 (3): 283-290.
63. KIOUSSIS, D.R., F.W. WHEATON and P. KOFINAS, 2000. Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels. *Aquaculture Engineering*, 23: 315-332.
64. KİLİSLİOĞLU, A., 2003. The effect of various and pH on the adsorption of U(VI) on Amberlite IR-118H resin. *Applied Radiation and Isotopes*, 58: 713-717.
65. KOMINE, H., 2004. Simplified evaluation for swelling characteristic of bentonites. *Engineering Geology*, 71: 265-279.
66. KOST, J. and R. LANGER, 1987. Equilibrium swollen hydrogels in controlled release applications. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, 3: 95-108.
67. KULICKE, W. M. and H. NOTTELMANN, 1989. Structure and swelling of some synthetic, semisynthetic and biopolymer hydrogels. *Polymers in Aqueous Media*, 223: 15-44.

- 68.** LAM, C. K., H. Y. CHUNG, K. T. LAU, L. M. ZHOU, M. W. H. O and D. HUI, 2005. Cluster size effect in hardness of nanoclay/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 36: 263-269.
- 69.** LEMMA, F., U. G. SPIZZIRRI, F. PUOCI, R. MUZZALUPO, S. TROMBINO, R. CASSANO, S. LETA and N. PICCI, 2006. pH-sensitive hydrogels based on bovine serum albumin for oral drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*. 312: 151-157.
- 70.** LI, W., H. ZHAO, P. R. TEASDALE, R. JOHN and S. ZHANG, 2002. Synthesis and characterization of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. *Reactive & Functional Polymers*, 52: 31-41.
- 71.** MAGNIN, D., J. LEFEBRE, E. CHORNET and S. DUMITRIU, 2004. Physicochemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. *Carbohydrate Polymers*, 55: 437-453.
- 72.** MCQUARRIE, D. A. and J. D. SIMON, 1997. *Physical Chemistry, A Molecular Approach*. Edward Brothers Inc., United States of America.
- 73.** MANJU, G. N., K. ANOOP KRISHNAN, V. B. VINOD and T. S. ANIRUDHAN, 2002. An investigation into the sorption of heavy metal from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, B91: 221-238.
- 74.** MISSANA, T., M. GARCIA-GUTIERREZ and C. MAFFIOTE, 2003. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260: 291-301.
- 75.** MOLYNEUX, P. and S. VEKAVAKAYANONDHA, 1986. The interaction of aromatic compounds with poly(vinylpyrrolidone) in aqueous solution. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans, L82*, 291-317.
- 76.** MORADI, O., H. MODARRES and M. NOROOZI, 2004. Experimental study of albumin and lysozyme adsorption onto acrylic acid (AA). *Journal of Colloid and Interface Science*, 271: 16-19.

77. ODIAN, G., 1991. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons Inc., US.
78. OKAY, O. and S. DURMAZ, 2002. Charge density dependence of elastic modulus of strong polyelectrolyte hydrogels. *Polymer*, 53: 1215-1221.
79. ORAKDÖĞEN, N. and O. OKAY, 2006. Reentrant conformation transition in poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels in water-organic solvent mixtures. *Polymer*, 47: 561-568.
80. ORATA, D. and S. K. DAVID, 2000. A comparative study of the electrochemical/electro-degradation of polyaniline from aniline loaded in a clay/polyaniline composite matrix to that of the bulk solution. *Reactive & Functional Polymers*, 43: 133-138.
81. ORLOV, Y., X. XU and G. MAURER, 2005. Swelling of nonionic N-isopropyl acrylamide hydrogels in aqueous solutions of (acetic acid or pyridine). *Fluid Phase Equilibria*, 238: 87-94.
82. OSADA, Y. and A. R. KHOKLOV, 2001. *Polymer Gels and Networks*. Marcel, Dekker Inc., New York,
83. ÖZCAN, A. S. and A. ÖZCAN, 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276: 39-46.
84. PENICHE, C., M. E. COHEN, B. VÁZQUEZ and J. S. ROMÁN, 1996. Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers. *Polymer*, 38 (24): 5977-5982.
85. PEPPAS, N. A. and N. M. FRANSON, 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.
86. PEPPAS, N. A. and A. G. MIKOS, 1986. Preparation methods and structure of hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Peppas NA (editor), vol:1, Fundamentals, CRC Press, Florida.

- 87.** PRIETO, M., Á. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ and R. MARTÍN-DÍAZ, 2000. Sorption of chromate ions diffusing through barite- hydrogel composites: Implications for the fate and transport of chromium in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 783-795.
- 88.** RABEK, J. F., 1980. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- 89.** RATNER, B. D., 1987. Hydrogel surfaces. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, 1: 85-93.
- 90.** REIS, R. L. and D. COHN, 2002. *Polymer Based Systems on Tissue Engineering, Replacement and Regeneration*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- 91.** RIFI, E. H., F. RASTEGAR and P. BRUNETTE, 1995. Uptake of cesium, strontium and europium by a poly(sodium acrylate-acrylic acid) hydrogel. *Talanta*, 42: 811-816.
- 92.** RODRÍGUEZ, E. and I. KATIME, 2003. Behaviour of acrylic acid-itaconic acid hydrogels in swelling, shrinking, and uptakes of some metal ions from aqueous solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 90: 530-536.
- 93.** ROORDA, W. E., H. E. BODDÉ, A. G. DE BOER and H. E. JUNGINGER, 1986. Synthetic hydrogels as drug delivery systems. *Pharmaceutisch Weekblad Scientific Edition*, 8: 165-189.
- 94.** ROSSO, F., A. BARBARISSI, M. BARBARISSI, O. PETILLO, S. MARGARUCCI, A. CALARCO and G. PELUSO, 2003. New polyelectrolyte hydrogels for biomedical applications. *Materials Science and Engineering, C* 23: 371-376.
- 95.** RUBINSTEIN, M. and R. H. COLBY, 2004. *Polymer Physics*. Oxford University Press, New York.
- 96.** RUDIN, A. 1982. *The Elements of Polymer Science and Engineering*. Academic Press, Inc., New York, USA.
- 97.** SAÇAK, M., 2002. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- 98.** SAÇAK, M., 2005. *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitabevi, Ankara.

- 99.** SALLEH, N. G., H. J. GLÄSEL and R. MEHNERT, 2002. Development of hard materials by radiation curing technology. *Radiation Physics and Chemistry*, 63: 475-479.
- 100.** SARAYDIN, D. and E. KARADAĞ, 1996. A comparison of adsorption isotherms of crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone)-basic brown 1 binding system. *Turkish Journal of Chemistry*, 20 (3): 234-243.
- 101.** SARAYDIN, D., E. KARADAĞ and O. GÜVEN, 1998. The releases of agrochemicals from radiation induced acrylamide/crotonic acid hydrogels. *Polymer Bulletin*, 41: 577-584.
- 102.** SARAYDIN, D., E. KARADAĞ, and O. GÜVEN, 2000. Relationship between the swelling process and the releases of water soluble agrochemicals from radiation crosslinked acrylamide/itaconic acid copolymers. *Polymer Bulletin*, 45: 287-294.
- 103.** SARAYDIN, D., Y. IŞIKVER and N. ŞAHİNER, 2001. Uranyl ion binding properties of poly(hydroxamic acid) hydrogels. *Polymer Bulletin*, 47: 81-89.
- 104.** SARAYDIN, D., E. KARADAĞ, N. ŞAHİNER and O. GÜVEN, 2002. Incorporation of malonic acid into acrylamide hydrogel by radiation technique and its effect on swelling behaviours. *Journal of Materials Science*, 37(15): 3217-3223.
- 105.** SARAYDIN, D., E. KARADAĞ, Y. IŞIKVER, N. ŞAHİNER and O. GÜVEN, 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.
- 106.** SAY, R., E. BİRLİK, A. DENİZLİ and A. ERSÖZ, 2006. Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites. *Applied Clay Science*, 31: 298-305.
- 107.** SCHWARTE, L. M. and N. A. PEPPAS, 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties. *Polymer*, 39: 6057-6066.



- 108.** SEJDIĆ, J. T. and A. J. EASTEAL, 2000. Equilibrium swelling of poly(AAm-co-AMPS) gels in surfactant solutions. *Polymer*, 41: 7451-7458.
- 109.** SKOOG, D. A. and J. J. LEARY, 1992. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, USA.
- 110.** SMALL, C. J., C. O. TOO and G. G. WALLACE, 1996. Responsive conducting polymer-hydrogel composites. *Polymer Gels and Networks*, 5: 251-265.
- 111.** SORENSON, W. R., F. SWEENY, and T. W. CAMPBELL, 2001. Preparative Methods of Polymer Chemistry. John Wiley & Sons Inc., US.
- 112.** ŞAHİNER, N., D. SARAYDIN, E. KARADAĞ and O. GÜVEN, 1998a. Swelling and dye adsorption properties of radiation induced N-ninyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels. *Polymer Bulletin*, 41: 371-378.
- 113.** ŞAHİNER, N., N. PEKEL and O. GÜVEN, 1998b. 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.
- 114.** ŞOLPAN, D., S. DURAN, D. SARAYDIN and O. GÜVEN, 2003. Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 66(2): 117-127.
- 115.** ŞOLPAN, D. and Z. KÖLGE, 2006. Adsorption of methyl violet in aqueous solution by poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 75: 120-128.
- 116.** TAHİR, S. S. and N. RAUF, 2003. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. *Journal Chemistry Thermodynamics*, 35: 2003-2009.
- 117.** TANAKA, T., 1981. Gels. *Scientific American*, 224(1): 110-123.
- 118.** ULUSOY, U. and S. ŞİMŞEK, 2005. Lead removal by polyacrylamide-bentonite and zeolite composites: Effect of phytic acid immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, B127: 163-171.

- 119.** ÜZÜM, Ö. B. and E. KARADAĞ, 2005. Equilibrium swelling studies of highly swollen acrylamide/mesaconic acid hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 2253-2259.
- 120.** VALLÉS, E., D. DURANDO, I. KATIME, E. MENDIZÁBAL and J. E. PUIG, 2000. Equilibrium swelling and mechanical properties of hydrogels of acrylamide and itaconic acid or its esters. *Polymer Bulletin*, 44: 109-114.
- 121.** WIECZOREK, M. A. KRYSZTAFKIEWICZ and T. JESIONOWSKI, 2004. Influence of modification by N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane on physicochemical properties of bentonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65: 447-452
- 122.** XIA, X., J. YIH, N. A. D'SOUZA and Z. HU, 2003. Swelling and mechanical behavior of poly(N-isopropylacrylamide)/Na-montmorillonite layered silicates composites gels. *Polymer*, 44: 3389-3393.
- 123.** YAO, K. J. and W. J. ZHOU, 1994. Synthesis and water absorbency of the copolymer of acrylamide with anionic monomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 53: 1533-1538.
- 124.** ZHANG, A., T. ASAKURA and G. UCHIYAMA, 2003. The adsorption mechanism of uranium(VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. *Reactive & Functional Polymers*, 57: 67-76.