

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2014 – YL – 024**

**KSANTAN GAM ve SEPIYOLİT İÇEREN YENİ
AKRİLAMİD/ÇİNKO AKRİLAT KOMPOZİT
HİDROJELLERİN HAZIRLANIŞI,
KARAKTERİZASYONU ve ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hatice ÖDEMİŞ

**DANIŞMAN:
Prof. Dr. Erdener KARADAĞ**

AYDIN-2014

ÖZET

KSANTAN GAM ve SEPIYOLİT İÇEREN YENİ AKRİLAMİD/ÇİNKO AKRİLAT KOMPOZİT HİDROJELLERİN HAZIRLANIŞI, KARAKTERİZASYONU ve ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice ÖDEMİŞ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ
2014, 101 sayfa

Bu çalışmada, yardımcı monomer olarak çinko akrilat, kil olarak sepiyolit ve doğal bir polimer olan ksantan gam içeren akrilamid esaslı anyonik yarı-IPN'ler ve kompozit hidrojel sentezlenmiştir. Çalışmada elde edilen hidrojel, poli(etilen glikol) diakrilat gibi bir çapraz bağlayıcının kullanılmasıyla çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. Kimyasal çapraz bağlı kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi ile yapılmıştır. Yarı-IPN'lerin ve hidrojelin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek için SEM mikrografları çekilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin şişme özelliklerini araştırmak amacıyla 25°C'da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler yardımıyla şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması ile ilgili parametreler hesaplanmıştır. Çapraz bağlı kopolimerlerin soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, model molekül olarak janus green B seçilmiştir. Sentezlenen yarı-IPN'lerin ve hidrojelin janus green B boyarmaddesini sulu çözeltilerden yüksek oranda soğurdukları belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Akrilamid, kompozit, sepiyolit, kil, yarı-IPN, ksantan gam, hidrojel, yüzeye soğurum, janus green B.

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION and INVESTIGATION of ADSORPTION PROPERTIES of NEW ACRYLAMIDE/ZINC ACRYLATE COMPOSITE HYDROGELS CONTAINING XANTHAN GUM and SEPIOLITE

Hatice ÖDEMiŞ

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ
2014, 101 pages

In this study, acrylamide based anionic semi-IPNs and composite hydrogels containing zinc acrylate as comonomers, sepiolite as a clay and xanthan gum as a natural polymer are synthesized. Hydrogels which synthesized in this study were prepared by free radical polymerization in aqueous solution using poly(ethylene glycol) diacrylate as a crosslinker. Structural characterization of chemically crosslinked polymers was made by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were taken for determination of surface porosity of semi-IPN's and composite hydrogels. Dynamic swelling tests were applied at 25°C for the purpose of investigation of swelling properties of crosslinked copolymers. According to obtained data, parameters concerning swelling kinetics and diffusion mechanism were calculated. For the aim of investigation of adsorption properties of crosslinked copolymers, janus green B was chosen as model molecule. It was determined that semi-IPNs and composite hydrogels adsorbed dye of janus green B from aqueous solutions in high level.

Key Words: Acrylamide, composite, sepiolite, clay, semi-IPN, xanthan gum, hydrogel, adsorption, janus green B.

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

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

15/05/2014

Hatice ÖDEMİŞ

ÖZET

KSANTAN GAM ve SEPIYOLİT İÇEREN YENİ AKRİLAMİD/ÇİNKO AKRİLAT KOMPOZİT HİDROJELLERİN HAZIRLANIŞI, KARAKTERİZASYONU ve ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice ÖDEMİŞ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ
2014, 101 sayfa

Bu çalışmada, yardımcı monomer olarak çinko akrilat, kil olarak sepiyolit ve doğal bir polimer olan ksantan gam içeren akrilamid esaslı anyonik yarı-IPN'ler ve kompozit hidrojel sentezlenmiştir. Çalışmada elde edilen hidrojel, poli(etilen glikol) diakrilat gibi bir çapraz bağlayıcının kullanılmasıyla çözelti ortamında serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. Kimyasal çapraz bağlı kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi ile yapılmıştır. Yarı-IPN'lerin ve hidrojelin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek için SEM mikrografları çekilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin şişme özelliklerini araştırmak amacıyla 25°C'da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler yardımıyla şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması ile ilgili parametreler hesaplanmıştır. Çapraz bağlı kopolimerlerin soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, model molekül olarak janus green B seçilmiştir. Sentezlenen yarı-IPN'lerin ve hidrojelin janus green B boyarmaddesini sulu çözeltilerden yüksek oranda soğurdukları belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Akrilamid, kompozit, sepiyolit, kil, yarı-IPN, ksantan gam, hidrojel, yüzeye soğurum, janus green B.

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION and INVESTIGATION of ADSORPTION PROPERTIES of NEW ACRYLAMIDE/ZINC ACRYLATE COMPOSITE HYDROGELS CONTAINING XANTHAN GUM and SEPIOLITE

Hatice ÖDEMiŞ

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ
2014, 101 pages

In this study, acrylamide based anionic semi-IPNs and composite hydrogels containing zinc acrylate as comonomers, sepiolite as a clay and xanthan gum as a natural polymer are synthesized. Hydrogels which synthesized in this study were prepared by free radical polymerization in aqueous solution using poly(ethylene glycol) diacrylate as a crosslinker. Structural characterization of chemically crosslinked polymers was made by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were taken for determination of surface porosity of semi-IPN's and composite hydrogels. Dynamic swelling tests were applied at 25°C for the purpose of investigation of swelling properties of crosslinked copolymers. According to obtained data, parameters concerning swelling kinetics and diffusion mechanism were calculated. For the aim of investigation of adsorption properties of crosslinked copolymers, janus green B was chosen as model molecule. It was determined that semi-IPNs and composite hydrogels adsorbed dye of janus green B from aqueous solutions in high level.

Key Words: Acrylamide, composite, sepiolite, clay, semi-IPN, xanthan gum, hydrogel, adsorption, janus green B.

ÖNSÖZ

Farklı karakterlerdeki malzemelerin en iyi özelliklerini yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla, iki veya daha fazla mikro veya makro bileşenin karışımı veya birleşimiyle oluşan malzemeler “kompozit malzemeler” olarak adlandırılırlar. Kompozit grubu malzemelere değişik özellikler katmak için çeşitli kil mineralleri ile çapraz bağlı polimerlerin değişik özellikleri birleştirilerek, “polimer/kil kompozit” sistemler oluşturulabilir. Polimerlerin uygulama alanlarını genişletmek için bazı biyopolimerik gruplar birlikte kullanılarak yeni malzemeler üretilebilir.

Hidrojeller, üç boyutlu ağ yapıya sahip hidrofilik polimerler olarak tanımlanırlar. Bu polimerler büyük miktarlarda suyu soğurabilir ve soğurdukları suyu bünyelerinde tutabilirler. Ayrıca adsorpsiyon ve denetimli salınım sistemleri için de oldukça uygundur. Çapraz bağlı bu polimerler sağlık ürünleri, biyomedikal bilimler, eczacılık ve mekanik mühendislik gibi çeşitli alanlarda araştırılmakta olan malzemelerdir. Bu çalışmada yeni kimyasal çapraz bağlı kopolimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin spektroskopik analizleri ve şişme karakterizasyonları yapılmış, boyarmaddenin sulu çözeltilerinden adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir.

Lisansüstü eğitimim süresince tezimin planlanıp yürütülmesinde büyük titizlik, sabır ve özveriyle destek olan, çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, yol gösteren, bilgi ve tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erdener KARADAĞ’a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için ihtiyaç duyduğum imkanları bana sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne ve FEF 14 023 no’lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu’na teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ömer Barış ÜZÜM ve Arş. Gör. Dr. Semiha KUNDAKCI’ya, çok teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşım Ceren GÖKCEN’e ve laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Hande EKREN’e çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi eğitimimde de her zaman yanımda olan ve her konuda desteklerini esirgemeyen annem Nurşen ÖDEMİŞ, babam Güral ÖDEMİŞ ve yol göstericim, örnek aldığım canım ağabeyim Ali İhsan ÖDEMİŞ’e sonsuz teşekkür ederim.

Hatice ÖDEMİŞ

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
EKLER DİZİNİ.....	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Kompozit Malzemeler.....	5
2.1.1. Kompozit Malzemelerin Gruplandırılması	6
2.1.2. Polimer Kompozitler	6
2.1.3. Polimer Kompozitlerin Kullanım Alanları.....	6
2.1.4. Polimer/Kil Kompozitler.....	7
2.1.5. Sepiyolit	7
2.2. Polimerler	9
2.3. Hidrojeller	10
2.3.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması	12
2.3.2. Hidrojellerin Kullanım Alanları	12
2.3.3. İyonik Hidrojeller.....	13
2.3.4. İç İç Geçmiş Polimerik Ağ Yapılı Hidrojeller	13
2.3.5. Yarı-IPN Oluşumunda Kullanılan Polimerler	14
2.3.6. Polisakkaritler	14
2.3.7. Ksantan Gam.....	15
2.4. Hidrojel Sentezi.....	17
2.5. Hidrojellerde Şişme ve Difüzyon.....	18
2.6. Hidrojellerde Karakterizasyon	20
2.6.1. Spektroskopik Karakterizasyon	20
2.6.2. SEM Analizi.....	20
2.6.3. Şişme Karakterizasyonu	20
2.6.4. Difüzyon.....	22
2.7. Çevrede Su Kirliliği	24

2.7.1. Çevrede Su Kirliliğinin Giderilmesi.....	24
2.8. Adsorpsiyon.....	25
2.8.1. Adsorpsiyon Tanımı	25
2.8.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	26
2.8.3. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları.....	26
2.8.4. Sulu Ortamlardan Boyarmadde Uzaklaştırılması	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	29
3.2. Polimerik Örneklerin Hazırlanması.....	30
3.2.1. Hidrojel ve yarı-IPN'lerin Sentezi.....	30
3.3. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu	34
3.3.1. Spektroskopik Karakterizasyon.....	34
3.3.2. Şişme Karakterizasyonu	34
3.3.3. SEM Analizi	35
3.3.4. Boyarmadde Soğurumu	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması.....	36
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon.....	39
4.3. Şişme Karakterizasyonu	42
4.3.1. Denge Şişme Değerleri.....	42
4.3.2. Şişmeye SP ve KsG Etkisi.....	49
4.3.3. Şişmeye Yardımcı Monomer Etkisi	53
4.3.4. Denge Su İçeriği	54
4.3.5. Şişme Kinetiği	55
4.3.6. Suyun Difüzyonu.....	60
4.3.7. Suyun Soğurum Hızı	65
4.4. SEM Çalışmaları	70
4.5. Yüze Soğurum	73
5. SONUÇ.....	85
KAYNAKLAR.....	89
EKLER	99
ÖZGEÇMİŞ.....	101

SİMGELER DİZİNİ

A _{Am}	Akrilamid
A _{Am} /Z _A	Akrilamid/Çinko Akrilat
A _{Am} /Z _A /K _{sG}	Akrilamid/Çinko akrilat/Ksantan gam
A _{Am} /Z _A /S _P	Akrilamid/Çinko akrilat/Sepiyolit
A _{Am} /Z _A /S _P /K _{sG}	Akrilamid/Çinko akrilat/Sepiyolit/Ksantan gam
APS	Amonyum persülfat
%Ads	Yüzde adsorpsiyon
C	Çözeltilinin başlangıç derişimi
C _b	Hidrojel tarafından soğurulan çözünenin derişimi
cm	Santimetre
C _s	Çözeltilinin denge derişimi
D	Difüzyon katsayısı
dak	Dakika
dS/dt	Şişme hızı
DSİ	Dengede su içeriği
F	Şişme kesri
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
g	Gram
JGB	Janus green B (Union green B)
k	Difüzyon sabiti
KBr	Potasyum bromür
K _d	Dağılma katsayısı
k _s	Şişme hız sabiti
k _{ss}	Su soğurum hız sabiti
K _{sG}	Ksantan gam
m	Metre
M	Molar (mol dm ⁻³)
M _d	Dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mmol	Milimol
M _n	Sayıca ortalama mol kütlesi
M _t	t anında jelin içerdiği çözücü miktarı

n	Difüzyon üsteli
nm	Nanometre
PEGDA	Poli(etilen glikol) diakrilat
q	1.0 g hidrojelın adsorpsiyon kapasitesi
r	Şişmiş jelin yarıçapı
r_0	Başlangıç şişme hızı
S	t anındaki şişme değeri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
S_d	Dengede şişme
S_{mak}	Jelin denge anındaki (teorik) şişme değeri
SP	Sepiyolit
t	Süre (dakika)
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletilediamin
v	Hacim (L)
W_d	Dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesi
W_t	t süre sonraki şişmiş polimer kütlesi
W_0	Kuru polimer kütlesi
ZA	Çinko akrilat
λ_{mak}	Maksimum dalga boyu
π	pi sayısı, (3,141592654)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü.....	8
Şekil 2.2. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleri ile birbirlerine bağlanarak iri polimer moleküllerini oluşturması.....	10
Şekil 2.3. Çapraz bağlı hidrojinin yapısı	11
Şekil 2.4. IPN tipi hidrojel türleri.....	14
Şekil 2.5. Ksantan gam'ın molekül yapısı.....	16
Şekil 2.6. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilecek üç durumun şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.1. Polimerik örneklerin hazırlanma şeması.....	34
Şekil 3.2. Çapraz bağlı hidrojellerin boyar madde soğurumu	35
Şekil 4.1. AAm monomeri ve ZA yardımcı monomerinin kimyasal yapısı.....	36
Şekil 4.2. Poli(etilen glikol)diakrilat'ın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları..	37
Şekil 4.3. APS/TEMED ile serbest radikal oluşumunun şematik gösterimi	38
Şekil 4.4. Çapraz bağlı AAm/ZA kopolimerlerinin hazırlanması.....	38
Şekil 4.5. AAm/ZA hidrojellerinin FT-IR spektrumları	39
Şekil 4.6. AAm/ZA/SP hidrojellerinin FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 4.7. AAm/ZA/KsG hidrojellerinin FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 4.8. AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin FT-IR spektrumları	41
Şekil 4.9. AAm/ZA hidrojellerinin şişme izotermi.....	43
Şekil 4.10. AAm/ZA/SP hidrojellerinin şişme izotermi	43
Şekil 4.11. AAm/ZA/KsG hidrojellerinin şişme izotermi	44
Şekil 4.12. AAm/ZA/KsG/SP hidrojellerinin şişme izotermi.....	44
Şekil 4.13. AAm/ZA hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	46
Şekil 4.14. AAm/ZA/SP hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri.....	46
Şekil 4.15. AAm/ZA/KsG hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	47
Şekil 4.16. AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	47
Şekil 4.17. AAm/ZA ve AAm/ZA/SP hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	48
Şekil 4.18. AAm/ZA ve AAm/ZA/KsG hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	48
Şekil 4.19. AAm/ZA ve AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	49

Şekil 4.20. Farklı SP içeriğine sahip AAm/ZA/SP hidrojenlerinin şişme izotermi	50
Şekil 4.21. Farklı KsG içeriğine sahip AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin şişme izotermi	50
Şekil 4.22. Farklı SP içeriğine sahip AAm/ZA/SP hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	52
Şekil 4.23. Farklı KsG içeriğine sahip AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	52
Şekil 4.24. Şişme değerlerinin ZA içeriği ile değişimi	53
Şekil 4.25. AAm/ZA hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri	56
Şekil 4.26. AAm/ZA/SP hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri	56
Şekil 4.27. AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri	57
Şekil 4.28. AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri	58
Şekil 4.29. Farklı KsG içeriğine sahip AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri	59
Şekil 4.30. Farklı SP içeriğine sahip AAm/ZA/SP hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri	59
Şekil 4.31. AAm/ZA hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi	61
Şekil 4.32. AAm/ZA/SP hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi	61
Şekil 4.33. AAm/ZA/KsG hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi	62
Şekil 4.34. AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi	62
Şekil 4.35. Farklı SP içeriğine sahip AAm/ZA/SP hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi	64
Şekil 4.36. Farklı KsG içeriğine sahip AAm/ZA/KsG hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi	64
Şekil 4.37. AAm/ZA hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi	66
Şekil 4.38. AAm/ZA/SP hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi	66
Şekil 4.39. AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi	67
Şekil 4.40. AAm/ZA/KsG/SP hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi	67
Şekil 4.41. Farklı SP içeriğine sahip AAm/ZA/SP hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi	69
Şekil 4.42. Farklı KsG içeriğine sahip AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi	69
Şekil 4.43. 0 ZA (a) ve 60 ZA (b) hidrojenlerinin SEM mikrografları	71
Şekil 4.44. 0 ZA/SP (a) ve 60 ZA/SP (b) hidrojenlerinin SEM mikrografları	71

Şekil 4.45. 0 ZA/KsG (a) ve 60 ZA/KsG (b) hidrojenlerinin SEM mikrografları.....	72
Şekil 4.46. 0 ZA/SP/KsG (a) ve 60 ZA/SP/KsG (b) hidrojenlerinin SEM mikrografları.....	72
Şekil 4.47. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/ZA hidrojenlerine JGB soğurumu	74
Şekil 4.48. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/ZA/SP yarı-IPN'lerine JGB soğurumu	74
Şekil 4.49. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/ZA/KsG yarı-IPN'lerine JGB soğurumu	75
Şekil 4.50. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/ZA/SP/KsG yarı-IPN'lerine JGB soğurumu	75
Şekil 4.51. AAm/ZA hidrojenlerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisindeki görünümleri	76
Şekil 4.52. AAm/ZA/SP hidrojenlerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisindeki görünümleri	76
Şekil 4.53. AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisindeki görünümleri	77
Şekil 4.54. AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisindeki görünümleri	77
Şekil 4.55. AAm/ZA hidrojenlerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisinden çıkarılmış hallerinin görünümleri	80
Şekil 4.56. AAm/ZA/SP hidrojenlerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisinden çıkarılmış hallerinin görünümleri	80
Şekil 4.57. AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisinden çıkarılmış hallerinin görünümleri	81
Şekil 4.58. AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerinin farklı derişimlerde JGB çözeltisinden çıkarılmış hallerinin görünümleri	81
Şekil 4.59. AAm/ZA ve AAm/ZA/SP hidrojenlerinin kuru, suda ve JGB çözeltisindeki görünümleri	82
Şekil 4.60. AAm/ZA ve AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin kuru, suda ve JGB çözeltisindeki görünümleri	82
Şekil 4.61. AAm/ZA ve AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerinin kuru, suda ve JGB çözeltisindeki görünümleri	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Hidrojel ve yarı-IPN üretiminde kullanılan kimyasalların formülleri ve kısaltmaları	29
Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan JGB'nin kimyasal formülü ve bazı özellikleri.....	30
Çizelge 3.3. Polimerik örneklerin hazırlanmasında kullanılan ZA, KsG ve SP içeriklerinin bileşimlerine göre değişimleri.....	33
Çizelge 4.1. Hazırlanan AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin denge şişme (S_d) değerleri	45
Çizelge 4.2. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip, 60 mg ZA içeren AAm/ZA/SP ve AAm/ZA/KsG hidrojellerinin S_d değerleri	51
Çizelge 4.3. Hazırlanan AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin denge su içeriği (DSİ) değerleri....	54
Çizelge 4.4. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip 60 mg ZA içeren AAm/ZA/SP ve AAm/ZA/KsG hidrojellerinin denge su içeriği (DSİ) değerleri	54
Çizelge 4.5. AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler	58
Çizelge 4.6. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip ve 60 mg ZA içeren hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler	60
Çizelge 4.7. AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG ve AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri	63
Çizelge 4.8. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip 60 mg ZA içeren hidrojellerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri	65
Çizelge 4.9. AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinde su soğurum hız sabiti değerleri	68
Çizelge 4.10. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip 60 mg ZA içeren hidrojellerin su soğurum hız sabiti değerleri	70
Çizelge 4.11. AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin %Ads, q ve K_d değerleri.....	78
Çizelge 4.12. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip, 60 mg ZA içeren hidrojellerinin %Ads, q ve K_d değerleri.....	79

EKLER DİZİNİ

Ek 1.1. Janus green B çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi	99
--	----

1. GİRİŞ

Makroskobik olarak birbirinden farklı iki ya da daha fazla malzemenin bir araya getirilmesi ile üretilen malzemeler “kompozit malzemeler” olarak adlandırılırlar. Kompozit malzemelerin hazırlanmasında temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini sadece bir üründe birleştirmektir. Kompozit malzemeler, yüksek direnç, tasarım esnekliği, elektriksel özellikler, korozyona dayanım, kalıplama kolaylığı, şeffaflık, ahşap, beton ve demir yüzeylere uygulanabilme gibi avantajlara sahiptirler (Sorenson vd., 2001; Saçak, 2010).

Monomerler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Polimerler ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllü kimyasallardır. Polimerler, hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal yolla aşınmaya uğramayan maddelerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Polimer kimyası, kimya yanında yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak gözükmektedir (Saçak, 2010).

Polimer kompozitler, korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay, hafif, karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek malzemelerdir. Polimer ve polimer kompozitlerin başlıca hedefleri en az çelik kadar sağlam, olabildiğince hafif, yüksek kullanım sıcaklıklarına dayanıklı ve ekonomik malzeme üretimidir (Şahin, 2006).

Kompozit malzeme üretiminde genellikle toz halde kil ve silikajel gibi soğurucuların uygulamalardaki zorlukları ve kullanımdaki güçlükleri gidermek için, bunların destek bir yapıya bağlanarak kullanılması uygulamadaki kolaylığı arttırmıştır. Bu anlamda bazı polimerlerin, kil veya silikajel’den oluşan kompoziti hazırlanarak kullanım için uygun ve yüksek soğurum yeteneğine sahip “polimer/kil kompozitler” elde edilebilir.

Sepiyolit, montmorillonit, bentonit, kaolin, illit gibi kil mineralleri; poliakrilamid, poli(N-izopropilakrilamid), poli(akrilik asit), polianilin, polistiren gibi polimerler ile birlikte birçok çalışmada oldukça sık kullanılmıştır (Ulusoy vd., 2005; Kaşgöz vd., 2008; Kundakçı vd., 2008; Ulusoy vd., 2009; Wang vd., 2011; Zhang vd., 2012; An vd., 2012; Mahdavinia vd., 2013; Kumar vd., 2013; Rashidzadeh vd., 2014).

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikat'dan meydana gelen doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit, Si-O tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir. Sepiyolit kendine has yapısı itibarıyla son derece yüksek bir adsorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300°C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi azalır. Sepiyolit jel oluşturma özelliğine sahip önemli kil minerallerindendir. Bu diğer killere göre düşük konsantrasyonlarda, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile yüksek viskoziteli ve duyarlı süspansiyonlar oluşturabilirler. Sahip olduğu özellikleri sebebiyle son yıllarda bir çok çalışmada sepiyolit minerali sıkça kullanılmıştır (Sabah ve Çelik, 1999).

Hidrojeller, su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı, üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir. Su içeriği kendi kütlelerinden % 100 daha fazla olan hidrojelere "süper soğurucu" denir. Bir polimerin hidrojel olabilmesi için ana zincirde ya da yan dallarda hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilen su sever grupların bulunması gerekir. Son yıllarda hem bilimsel hem de teknolojik açıdan hidrojellerin önemi gittikçe artmakta ve geniş kullanım alanına yayılmaktadır. Hidrojeller, çok iyi su tutabilme-suda/sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık gibi alanlarda kullanılır (Ganji vd., 2010; Liu vd., 2010; Patrickios, 2010; Hofmann, 2012; Wang vd., 2013a).

Mekanik olarak dayanıklı polimerlerin geliştirilmesi amacıyla, kendisini oluşturan polimerlerden birisinin veya tümünün çapraz bağlı olduğu, üç boyutlu ağ yapıları olan "İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler" (Interpenetrating Polymer Network, IPN) kullanılabilir. IPN'i oluşturan iki polimerik örgünün birbirleriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırır. Faz oluşumunu engeller. IPN'i oluşturan polimerler

arasında kimyasal bağ bulunmadığı için her iki bileşende kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşturabilir. IPN'i oluşturan polimerlerden bir tanesi düz zincirli yapıda bulunursa bu tür yapılar yarı-IPN olarak adlandırılırlar. Yarı-IPN tipi hidrojellerde polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez. Bu tür polimerlerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı veya kovalent bağısız olarak yer alabilirler. IPN'lerin üretiminde ksantan gam, jelatin, karragenan, karboksimetil selüloz, kitin, kitosan, aljinat gibi doğal polimerlerin yanında poli(vinil alkol), poli(etilen glikol), poliakrilamid, poli(N-izopropil alkol) gibi yapay polimerler de kullanılabilir. Kullanım amacı ve yerine göre bu polimerlerin bir araya getirilmesi ile farklı özelliklere sahip IPN yapılar oluşturulabilir.

Doğal polimerler, biyoyumluluk, biyobozunurluk, toksik olmama ve çevresel koşullara daha kolay uyum sağlama özelliklerinden dolayı IPN oluşumunda oldukça fazla kullanılan yapılar olmuşlardır. Son yıllarda çoğu araştırmacı, ksantan gam, jelatin, karragenan, nişasta, kitin, kitosan, aljinat, karboksimetil selüloz, dextran gibi doğal polimerler üzerinde çalışmalar yapmaya odaklanmıştır (Shukla ve Srivastava, 1995; Zhao vd., 2006; Wang vd., 2011; Bhattacharya vd., 2012; Bardajee ve Hooshyar, 2013; Dragan, 2014).

Yapılan çalışmada doğal polimer olan ksantan gam kullanılmıştır. Birçok alanda yaygın olarak kullanılan ksantan gam, *Xanthomonas campestris* isimli bir bakteri kullanılarak fermentasyon ile üretilen bir heteropolisakkarittir ve temel olarak selülozda olduğu gibi 1,4-β-D-glukoz birimlerinin bulunduğu bir polimer iskeletinden oluşmaktadır. Hem sıcak hem de soğuk suda çözülmesi, düşük polisakkarit derişimlerinde bile çözeltilere yüksek viskozitesi vermesi, geniş sıcaklık aralıklarında ksantan tarafından oluşturulan çözeltilerin viskozitesinde minimum değişim görülmesi, hem asidik hem de alkali çözeltilerde çözünmesi ve kararlı olması gibi özellikleri nedeniyle pek çok alanda kullanılan bir polisakkarittir (Garcia-Ochoa vd., 2000; Iseki vd., 2001; Gils vd., 2009; Bhattacharya vd., 2012; Maia vd., 2012; Bhattacharya vd., 2013; Bueno vd., 2013; Xiong vd., 2013; Jaipal vd., 2013; Izawa vd., 2014).

Şişme, küçük moleküllü bir sıvının, polimer yapısında değişme ile birlikte polimer tarafından soğurulmasıdır. Şişme, polimer molekülleri çok büyük olduğu için tek yönlü karışmadır. Şişmeler sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırlı şişme, küçük moleküllü sıvılar ve polimerlerin etkileşmesidir.

Sıvıların polimer tarafından tutulma aşaması sınırlandığı zaman, polimerin kendiliğinden çözünmesi mümkün değildir. Sınırsız şişme kendiliğinden çözeltiliye dönüşen şişmedir. Bir polimerin çözünmesinde, karışan bileşen moleküllerinin büyüklük bakımından binlerce kez farklı olmalıdır ve bu nedenle farklı hareketliliğe sahip olmalıdır (Altay, 2010).

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

Ksantan gam ve sepiyolit içeren akrilamid esaslı yeni bir polimerik adsorban ya da taşıyıcı sistem sulu çözelti ortamında serbest radikalik katılma polimerleşmesi ile elde edilmiştir. Radikalik polimerleşme tepkimesini başlatmak amacıyla amonyum persülfat (APS) ve tepkimenin hızla ilerlemesini sağlamak amacıyla *N,N,N',N'*-tetrametiletilediamin (TEMED) kullanılmıştır. Sentez aşamasında, yardımcı monomer çinko akrilat (ZA) oranı değiştirilerek kopolimer ve kompozit polimerlerin özelliklerine yardımcı monomer etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen hidrojel ve polimerik kompozitlere 25°C'ta dinamik şişme testleri uygulanarak şişme karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Spektroskopik karakterizasyon için FT-IR spektroskopisinden, gözenek yapısının aydınlatılması amacıyla da SEM tekniğinden yararlanılmıştır.

Hidrojellerin ve polimerik kompozitlerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla katyonik özellikteki boyarmadde janus green B model molekül olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların sonunda soğurumun temel ilkeleri ortaya koymak amacıyla adsorpsiyon kapasitesi, yüzde adsorpsiyon ve dağılma katsayısı gibi soğurum parametreleri hesaplanarak çinko akrilat (ZA), ksantan gam (KsG) ve sepiyolit (SP) soğurumu nasıl etkiledikleri araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Kompozit Malzemeler

Makroskobik olarak birbirinden farklı iki ya da daha fazla malzemenin bir araya getirilmesi ile üretilen malzemeler “kompozit malzemeler” olarak adlandırılırlar. Karbon elyafı plastikler, çelik donatılı beton elemanlar ve otomobil lastikleri kompozitlere örnek olarak verilebilir (Şahin, 2006).

Kompozit malzemelerin hazırlanmasında temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini sadece bir üründe birleştirmektir. Bir araya getirilmeleri ile oluşan kompozit malzeme, her ikisinden farklı özelliklere sahiptir. Kompozit malzeme üretimi ile yüksek dayanım, yüksek sertlik, mükemmel aşınma direnci, yüksek sıcaklık kapasitesi, iyi korozyon direnci, iyi termal ve ısı iletkenliği, hafif malzeme, ekonomik ve estetik görünüm gibi yeni özellikler sağlanabilmektedir. Yeni polimerik malzeme üretiminde kullanılan yapılar polimerler, çapraz bağlı polimerler, iç içe geçmiş ağ yapıları sistemler ve hidrojelldir (Sorenson vd., 2001; Saçak, 2010).

Kompozit malzemeler, “matris” olarak adlandırılan malzemeye farklı güçlendirici maddelerin katılmasıyla hazırlanır. Üç temel elemanı vardır. Bunlar;

a) Matris elemanı: Takviye elemanını bir arada tutan, dış etkenlerden koruyan ve kompozit şeklini belirleyen yapıdır. Matrisler kullanım yerlerine göre seçilirler. Çeşitli polimerler matris olarak kullanılır.

b) Takviye (destek) elemanı: Kompozit malzemenin dayanıklılığında sorumlu, “Çekirdek” olarak ta adlandırılan elemanıdır. Genellikle cam, karbon, kılcal kristal, polimer lif ve çeşitli toz seramikler kullanılır.

c) Katkı maddeleri: Özelliklerin geliştirilmesi için matrise farklı kimyasallar, dolgu maddeleri ve diğer katkı maddeleri eklenir.

2.1.1. Kompozit Malzemelerin Gruplandırılması

Kompozit malzeme türleri; polimer kompozitler, metal kompozitler, seramik kompozitler ve diğerleridir. Yapılarındaki malzemelerin formuna göre kompozit malzemeler; elyaf takviyeli kompozitler, parçacık takviyeli kompozitler, tabakalı kompozitler ve karma kompozitler olarak sınıflandırılırlar (Saçak, 2010).

Kompozit malzemeler, yüksek direnç, tasarım esnekliği, elektriksel özellikler, korozyona dayanım, kalıplama kolaylığı, şeffaflık, ahşap, beton ve demir yüzeylere uygulanabilme, yanmazlık, içerisine farklı malzemeler yerleştirebilme, tamir edilebilirlik ve işlenebilirlik gibi avantajlar sağlar (Şahin, 2006; Saçak, 2010).

2.1.2. Polimer Kompozitler

Korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay, hafif, karmaşık geometrilere biçimlendirilebilen, birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek malzemelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar.

Polimer ve polimer kompozitlerin başlıca hedefleri en az çelik kadar sağlam, olabildiğince hafif, yüksek kullanım sıcaklıklarına dayanıklı ve ekonomik malzeme üretimidir. Çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılan polimerik kompozitler, hafiflik ve mekanik dayanım gibi özellikler ile birlikte, insan dokusu ile uyum sağlayabilen ve sertlik derecesi ayarlanabilen yapay doku ve organlar gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır (Şahin, 2006).

2.1.3. Polimer Kompozitlerin Kullanım Alanları

Polimer kompozitler; korozyona dirençli, işlenmeleri kolay, hafif malzemelerdir. Uzun süreli kullanımlara yatkındırlar, karmaşık geometrilere biçimlendirilebilirler ve birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksektir. Bu özellikleri sebebiyle birçok alanda kullanılırlar (Kaşgöz vd., 2008; Kundakcı vd., 2008; Wang vd., 2011; Zhang vd., 2012; An vd., 2012; Ajbary vd., 2013; Maqueda vd., 2013).

Polimer kompozitler yaygın olarak uçak, roket, füze gövdeleri, kalitesi yüksek spor malzemeleri, yapay kemik gibi maliyetinin önemli olmadığı alanların yanında lastik, otomotiv, ilaç, elektronik, çevre, biyomühendislik, biyoteknoloji gibi alanlarda kullanılmaktadırlar (Ulusoy vd., 2005; Wang vd., 2011; Maqueda vd., 2013; Rashidzadeh vd., 2014).

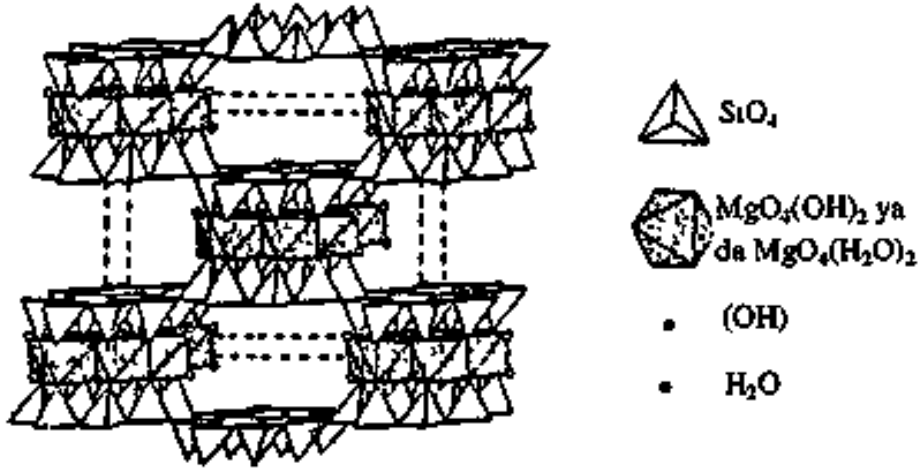
2.1.4. Polimer/Kil Kompozitler

Genellikle toz halde kil ve silikajel gibi soğurucuların uygulamalardaki zorlukları ve kullanımdaki güçlükleri gidermek için, bunların destek bir yapıya bağlanarak kullanılması uygulamadaki kolaylığı arttırmıştır. Bu anlamda bazı polimerlerin, kil veya silikajel den oluşan kompoziti hazırlanarak kullanım için uygun ve yüksek soğurum yeteneğine sahip polimer kompozitler elde edilebilir. Farklı maddeleri soğurabilmek için yüksek yeteneğe sahip farklı kil mineralleriyle hidrojenlerin esneklik, geçirgenlik gibi özellikleri birleştirilerek oluşturulan polimer kompozit sistemler ile yapılan fazla sayıda çalışma mevcuttur. Sepiyolit, montmorillonit, bentonit, kaolin, illit gibi kil mineralleri poliakrilamid, poli(N-izopropilakrilamid), poli(akrilik asit), polianilin, polistiren gibi polimerler bu çalışmalarda oldukça sık kullanılmışlardır (Ulusoy vd., 2005, 2009; Kaşgöz vd., 2008; Kundakçı vd., 2008; Wang vd., 2011; Zhang vd., 2012; An vd., 2012; Mahdavinia vd., 2013; Kumar vd., 2013; Rashidzadeh vd., 2014; Karadağ vd., 2014).

2.1.5. Sepiyolit

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikat'dan meydana gelen doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit, Si-O tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. Sepiyolit, Fersman'a göre tabiatta iki değişik polifonik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf halde olan α -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller halinde oluşan β -sepiyolit'tir. Günümüzde "sanayi sepiyoliti" olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibarıyla α -sepiyolit'ten ayrılır (Sabah ve Çelik, 1999;)

Sepiyolit'in kimyasal formülü, $Mg_2H_2(SiO_3)_3 \cdot xH_2O$ dur. Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan bir kil mineralidir (Şekil 2.1). Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir (Sabah ve Çelik, 1999).



Şekil 2.1. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Sabah ve Çelik, 1999)

Sepiyolit kendine has yapısı itibariyle son derece yüksek bir adsorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. $300^\circ C$ 'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi azalır. Sepiyolit'in genleşme özelliği yoktur. Su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Sepiyolit, genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır (Sabah ve Çelik, 1999).

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur.

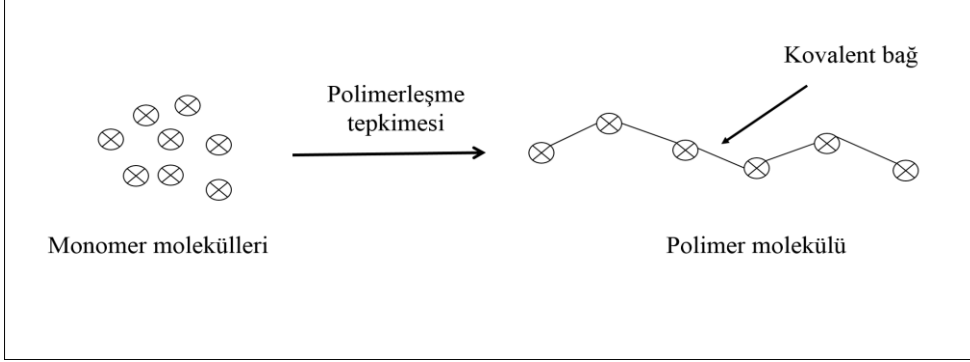
Bunlar :

- ⌘ Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.
- ⌘ Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{+2} iyonu için iki H_2O molekülü). Bunlar, adsorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.
- ⌘ Lif eksenini boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötralleştirir.

Sepiyolit jel oluşturma özelliğine sahip önemli kil minerallerindendir. Bu diğer killere göre düşük konsantrasyonlarda, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile yüksek viskoziteli ve duyarlı süspansiyonlar oluşturabilirler. Sepiyolit, polar olmayan çözücülerle'de duyarlı süspansiyonlar oluşturabilir; ancak, daha önceden sepiyolitinin hidrofil yüzeyinin yüzey aktif bir madde ile değiştirilmesi gereklidir (Sabah ve Çelik, 1999; Söylemez vd., 2013; Mahdavinia vd., 2013; Fernandez-Garsia vd., 2013).

2.2. Polimerler

Monomerler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Polimerler ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllü kimyasallardır. Monomer molekülleri Şekil 2.2'de basitçe gösterilen polimerleşme tepkimeleriyle birbirlerine bağlanırlar ve polimer molekülüne dönüşürler (Sperling, 2006; Gooch, 2007; Patrickios, 2010; Saçak, 2010).



Şekil 2.2. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleri ile birbirlerine bağlanarak iri polimer moleküllerini oluşturması

Bazı polimer moleküllerinin, geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyük olabileceğine yönelik ilk görüş 1920’de Staudinger tarafından ortaya atılmıştır. Bu öneri 10 yıl sonra kabul edilmiş ve “polimer” kelimesi bilimsel alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak farklı yapı ve özelliklerde polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerden yapılan ürünler hızla metal ve seramik türü malzemelerin yerini almıştır. Polimerlerden yapılmış farklı özelliklere sahip ürünler değişik alanlarda kullanılırlar (Saçak, 2010).

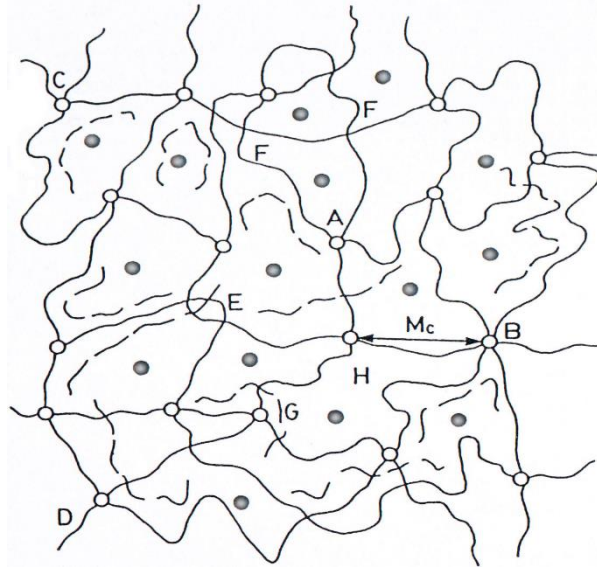
Polimerler insan yaşamını önemli ölçüde kolaylaştırırlar. Modern dünyanın vazgeçilmezleri haline gelen polimerlerin, insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, optik özellikleri camdan iyi olan poli(metil metakrilat)’tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir (Sperling, 2006; Gooch, 2007; Saçak, 2010).

2.3. Hidrojeller

Hidrojeller, su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı, üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir. Su içeriği kendi kütlelerinden %100 daha fazla olan hidrojellere “süper soğurucu” denir. Bir polimerin hidrojel olabilmesi için ana zincirde ya da yan dallarda hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilen su sever grupların bulunması gerekir. Bu gruplar nedeniyle bağlı duruma geçen su, çapraz bağlı polimerde hacim ve kütle artışıyla şişmeye neden olur. Çapraz bağlı polimerdeki su sever grupların sayısının fazla

olması daha çok şişmeye sebep olur (Kopecek vd., 2007; Üzüm, 2008; Ganji vd., 2010; Liu ve Urban, 2010; Laftah vd., 2011).

Hidrojellerin üç boyutlu yapısı kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşim, hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir. Hidrofobik etkileşimler, fiziksel çapraz bağ benzerinde etkileşimler olduğu için jellerin şişme davranışını doğrudan etkiler. Hidrojeller yapılarında çok fazla su bulundurmaları, yumuşak ve esnek yapıları gibi taşıdıkları birçok fiziksel özellik açısından canlı dokularla karşılaştırıldıklarında, büyük bir benzerlik göstermektedir. Bir hidrojelın çapraz bağı yapıları Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Çapraz bağı hidrojelın 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 moleköl kütlesidir. H; difüzlenme için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. •; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzlenen çözücü (Üzüm, 2008).

2.3.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller, hazırlanma yöntemlerine, fiziksel yapılarına, iyonik yüklerine ve çapraz bağlanma durumuna göre sınıflandırılabilirler (Hasgül, 2013).

İçerdikleri yan gruplara göre:

İyonik hidrojeller (anyonik, katyonik, poliamfolitik)
İyonik olmayan hidrojeller (nötral)

Çapraz bağlanmalarına göre:

Fiziksel hidrojeller
Kimyasal hidrojeller

Hazırlanma yöntemlerine göre:

Kopolimer hidrojeller
Homopolimer hidrojeller
Çoklu polimer hidrojeller

2.3.2. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Son yıllarda hem bilimsel hem de teknolojik açıdan hidrojellerin önemi gittikçe artmakta ve geniş kullanım alanına yayılmaktadır. Hidrojeller, çok iyi su tutabilme, suda/sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı aşağıdaki alanlarda kullanılır (Ganji vd., 2010; Liu ve Urban, 2010; Patrickios, 2010; Hofmann, 2012; Wang vd., 2013a).

- ⌘ Biyoteknoloji
- ⌘ Biyomühendislik
- ⌘ Biyomedikal bilimler
- ⌘ Eczacılık
- ⌘ Tarım
- ⌘ Veterinerlik
- ⌘ Yiyecek endüstrisi
- ⌘ Telekomünikasyon

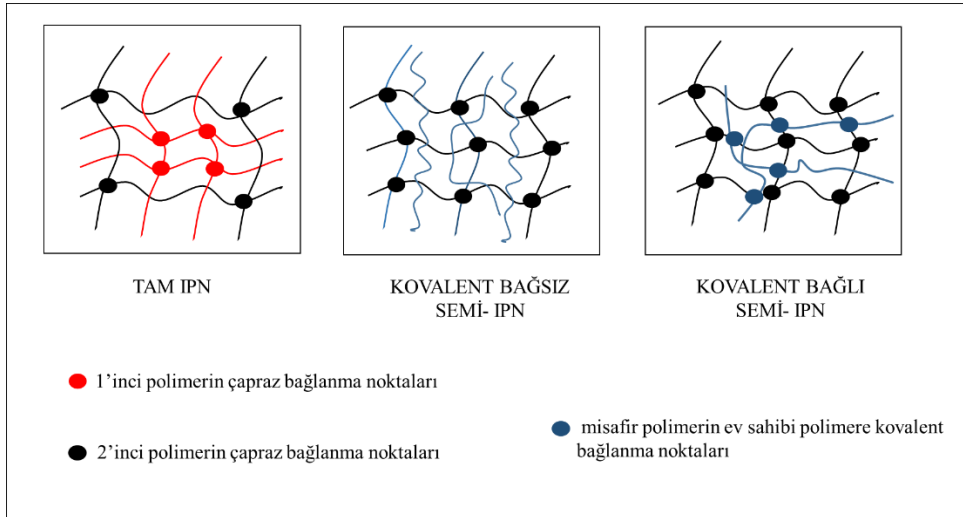
2.3.3. İyonik Hidrojeller

İyonik hidrojeller, polielektrolit olarak da bilinirler ve iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar. Bu hidrojeller monomer yükünün pozitif ya da negatif olmasına göre kationik ve anyonik hidrojeller olarak adlandırılırlar. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin ikisinin de bulunduğu hidrojeller de poliamfolitik hidrojeller olarak adlandırılır. İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıklarını artırır. Bu iyonik ağ yapılar asidik ve bazik gruplar içerirler. Uygun sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve jelde sabit yükler oluşur. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda ağ yapısı içerisine daha çok çözücü girebilir ve şişme dereceleri artar (Asıl, 2006; Gnanou ve Fontanille, 2008).

2.3.4. İç İç Geçmiş Polimerik Ağ Yapılı Hidrojeller

“İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler” (Interpenetrating Polymer Network, IPN) kendisini oluşturan polimerlerden birisinin veya tümünün çapraz bağlı olduğu, üç boyutlu ağ yapılarıdır. IPN’i oluşturan her bir ağ yapısı aynı anda ya da sonradan oluşturulabilir. IPN’i oluşturan iki polimerik örgünün birbirleriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırır. Faz oluşumunu engeller. IPN’i oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığı için her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşturabilir.

IPN’deki yapılar kimyasal olarak da birbirlerine bağlanabilirler. IPN’lerden hazırlanan materyaller içerdikleri polimerik ağ yapılarının özelliklerini gösterirler. IPN’i oluşturan polimerlerden bir tanesi düz zincirli yapıda bulunursa bu tür yapılar yarı-IPN olarak adlandırılırlar. Yarı-IPN tipi hidrojellerde polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez. Bu tür polimerlerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapısının içinde kovalent bağlı veya kovalent bağımsız olarak yer alabilirler (Mishra vd., 2007; Bhattacharya vd., 2012; Dragan ve Loghin, 2013; Dragan, 2014; Karadağ vd., 2014; Kundakcı ve Karadağ, 2014).



Şekil 2.4. IPN tipi hidrojel türleri (Hasgül, 2013)

2.3.5. Yarı-IPN Oluşumunda Kullanılan Polimerler

IPN'lerin üretiminde ksantan gam, jelatin, karragenan, karboksimetil selüloz, kitin, kitosan, aljinat gibi doğal polimerlerin yanında poli(vinil alkol), poli(etilen glikol), poliakrilamid, poli(N-izopropil alkol) gibi yapay polimerler de kullanılmaktadır. Kullanım amacı ve yerine göre bu polimerlerin bir araya getirilmesi ile farklı özelliklere sahip IPN yapılar oluşturulabilir (Shukla ve Srivastava, 1995; Zhao vd., 2006; Wang vd., 2011; Bhattacharya vd., 2012; Bardajee ve Hooshyar, 2013; Dragan, 2014; Kundakçı ve Karadağ, 2014).

2.3.6. Polisakkaritler

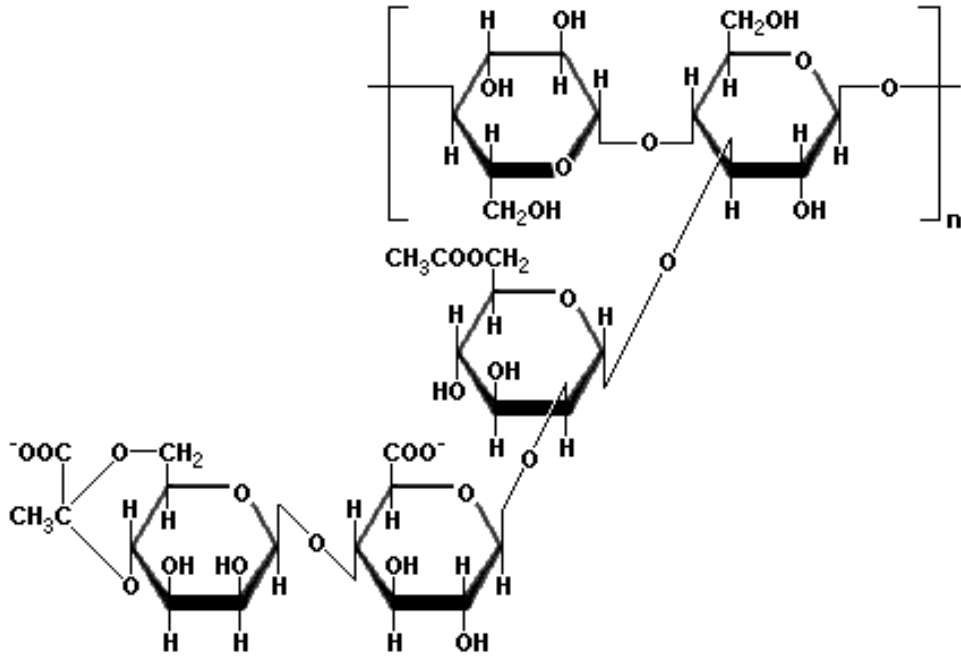
Polisakkaritler, monosakkaritlerin bir araya gelmesi ile oluşan maddelerdir. Yapılarında saf monosakkaritler bulunacağı gibi, monosakkaritlerin oksidasyon ürünleri ve diğer bazı kimyasal gruplar da bulunabilir. Bunlar tatlı maddeler değildir. Çoğunlukla beyaz şekilsiz toz halinde olurlar. Saf halde iken indirgeme, aldehid veya keton özelliği göstermezler. Mol kütleleri genellikle yüksektir. $1,0 \times 10^4$ ile $4,0 \times 10^6$ arasında değişebilir. Şekilleri düz zincir, dallanmış veya halka şeklinde olabilirler. Bilinen monosakkarit sınıflarının sonuna "an" eki getirilerek adlandırılırlar (Pentozan veya pentan, heksozan veya heksan, araban, glukon, mannan, galaktan gibi). Eğer tek tür monosakkaritten meydana gelirse,

“Homopolisakkaritler” denilir. İlerinde diğer gruplar da bulunursa (Uronik asitler gibi) “Heteropolisakkarit” adını alırlar (Bingöl, 1976).

Doğal polimerler olan polisakkaritler, biyoyumluluk, biyobozunurluk, toksik olmama ve çevresel koşullara daha kolay uyum sağlama özelliklerinden dolayı IPN oluşumunda oldukça fazla kullanılan yapılar olmuşlardır. Son yıllarda çoğu araştırmacı, ksantan gam, jelatin, karragenan, nişasta, kitin, kitosan, aljinat, karboksimetil selüloz, dekstran gibi doğal polimerler üzerinde çalışmalar yapmaya odaklanmıştır (Zhao vd., 2006; Wang vd., 2011; Bhattacharya vd., 2012; Bardajee ve Hooshyar, 2013; Dragan, 2014; Kundakcı ve Karadağ, 2014).

2.3.7. Ksantan Gam

Birçok alanda yaygın olarak kullanılan Ksantan gam, *Xanthomonas campestris* isimli bir bakteri kullanılarak fermentasyon ile üretilen anyonik bir heteropolisakkarit olup, fermentasyon ortamını karbohidrat, uygun bir azot kaynağı ve potasyum fosfat oluşurmaktadır. D-glukoz ve D-mannoz ile D-glukoronik asit ve pürivik asit içermektedir. Sodyum, potasyum veya kalsiyum tuzları olarak hazırlanmaktadır. özelteleri yüksüzdür. Heteropolisakkarit olan ksantan gam, temel olarak selülozda olduğu gibi 1,4-β-D-glukoz birimlerinin bulunduğu bir polimer iskeletinden oluşmaktadır. Polimer, % 4,7 oranında o-asetil grupları ve %3,0-3,5 oranlarında pürivik asit içermektedir. Ksantan gam'ın kimyasal yapısı Şekil 2.5'te verilmiştir (Garcia-Ochoa vd., 2000; Iseki vd., 2001; Gils vd., 2009; Bhattacharya vd., 2012; Maia vd., 2012; Bhattacharya vd., 2013; Bueno vd., 2013; Xiong vd., 2013; Jaipal vd., 2013; Izawa vd., 2014).



Şekil 2.5. Ksantan gam'ın molekül yapısı (Jaipal vd., 2013)

Ksantan gamın özellikleri ve yararları;

- ⌘ Hem sıcak hem de soğuk suda çözülmesi,
- ⌘ Düşük polisakkarit derişimlerinde bile çözeltilere yüksek viskozitesi vermesi,
- ⌘ Geniş sıcaklık aralıklarında ksantan tarafından oluşturulan çözeltilerin viskozitesinde minimum değişim görülmesi,
- ⌘ Hem asidik, hem de alkali çözeltilerde çözünmesi ve kararlı olması,
- ⌘ Yüksek tuz derişimlerine sahip çözeltilerde kararlı olması,
- ⌘ Enzimatik degradasyona yüksek direnç göstermesi,
- ⌘ Donma/çözünme aşamalarından sonra kararlılığı sağlaması,
- ⌘ Oldukça etkili bir emülsiyon stabilizatörü olması,
- ⌘ Mükemmel ağız tadı vermesi,
- ⌘ Diğer hidrokolloidlerle sinerjik özellik göstermesi.

Gıda uygulama alanlarını;

- ⌘ Salça ve salata sosları,
- ⌘ Fırıncılık ve pasta ürünleri,
- ⌘ Et ürünleri,
- ⌘ İçecekler,
- ⌘ Meyve preparatları,
- ⌘ Toz ürünler oluşturmaktadır.

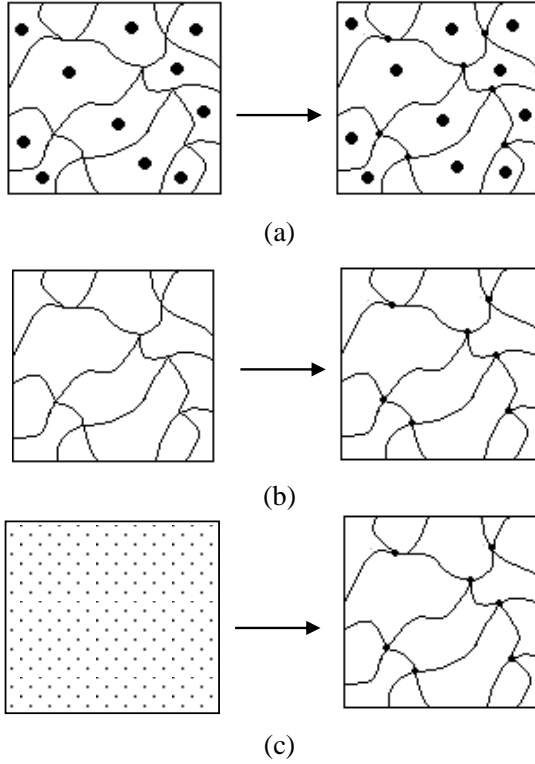
Teknik alanlarda ise diş macunu, kozmetik, temizleme ürünleri, kaplama ve boyalarda ve yangın söndürme aletlerinde kullanılmaktadır.

2.4. Hidrojel Sentezi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir (Karadağ vd., 2010, 2014; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Kundakçı vd., 2012; Hoffman, 2012; Cui vd., 2014; Peng vd., 2014; Kundakçı ve Karadağ, 2014).

- ⌘ Çözelti veya katı haldeki kopolimer ya da homopolimerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir biyolojik sıvı veya çözücüde şişmeye bırakılması.
- ⌘ Bir veya daha çok, tek fonksiyonlu veya çok fonksiyonlu monomerlerin birlikte kopolimerleşme ve çapraz bağlanmasının sonrasında uygun bir ortamda şişmeye bırakılması.

Anlatılan bu durumları daha iyi açıklamak için Şekil 2.6 düzenlenmiştir.



Şekil 2.6. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilecek üç durumun şematik gösterimi

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

2.5. Hidrojellerde Şişme ve Difüzyon

Şişme, küçük moleküllü bir sıvının, polimer yapısında değişme ile birlikte polimer tarafından soğurulmasıdır. Yapısal boşluklara girerken çözücü molekülleri, polimerlerin süper moleküler yapılarının aralarını zorla açar. Buna yapılar arası şişme denir. Eğer yapıların içine girerlerse, mikromoleküller zorla açılır. Buna da yapı içi şişme denir. Çözücü miktarı artarken, polimer yapısı yavaş yavaş birbirinden ayrılır ve çözeltide, içinde çözücü bulunan oynak bir polimerik ağ yapı

meydana gelir (Basan, 2001; Altay, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Kundakcı vd., 2008, 2009, 2012; Nalbantoğlu, 2012; Hasgül, 2013; Karadağ vd., 2014; Kundakcı ve Karadağ, 2014).

Şişme, polimer molekülleri çok büyük olduğu için tek yönlü karışmadır. Küçük molekülle bir sıvının polimerdeki çözeltisi olan şişmiş polimer, saf haldeki küçük molekülle sıvı tabakası ile belli bir süre için birlikte bulunur. Polimer zincirleri yeterli miktarda birbirlerinden uzaklaştıkları zaman çözücü molekülleri içine yavaş yavaş difüzyonla başlarlar. Burada derişik bir çözelti tabakası ile seyreltik bir çözelti tabakası bir arada bulunur. Biraz zaman geçtikten sonra, bu iki tabakanın derişimleri eşit olur ve tek fazlı homojen bir sisteme dönüşür (Altay, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Kundakcı vd., 2008, 2009, 2012; Nalbantoğlu, 2012; Hasgül, 2013).

Şişmeler sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırlı şişme, küçük molekülle sıvılar ve polimerlerin etkileşmesidir. Sıvıların polimer tarafından tutulma aşaması sınırlandığı zaman, polimerin kendiliğinden çözünmesi mümkün değildir, yani polimer zincirleri birbirlerinden tam olarak ayrılmazlar. Eğer polimer kimyasal bağlardan meydana gelen bir ağ yapıya sahipse, polimerin ısıl bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirlerinden ayrılamaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmezler. Ama jel oluşturarak şişebilir (Altay, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Kundakcı vd., 2008, 2009, 2012; Nalbantoğlu, 2012; Hasgül, 2013; Karadağ vd., 2014; Kundakcı ve Karadağ, 2014).

Sınırsız şişme kendiliğinden çözeltiliye dönüşen şişmedir. Bir polimerin çözünmesinde, karışan bileşen moleküllerinin büyüklük bakımından binlerce kez farklı olmalıdır ve bu nedenle farklı hareketliliğe sahip olmalıdır. Küçük molekülle sıvının hareketliliği çok yüksek ve makro moleküllerinin hareketliliği ise çok azdır. Bu yüzden büyük moleküller çözücü fazına geçmek için fazla zamana sahip değildir. Bir polimer çözünmeden önce çok miktarda sıvıyı absorblar, yani şişer (Altay, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Kundakcı vd., 2008, 2009, 2012; Nalbantoğlu, 2012; Hasgül, 2013; Karadağ vd., 2014; Kundakcı ve Karadağ, 2014).

2.6. Hidrojellerde Karakterizasyon

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

2.6.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (IR) spektroskopisidir. IR spektroskopisi ile polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır. Günümüzde bilgisayar bağlantılı fourier transform infrared spektrofotometreleri (FT-IR) ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. Dalga boyu ayırıcısı yerine bir interferometrenin kullanıldığı bu teknikte, tüm dalga boylarında yayılan ışınlar bilgisayar yardımıyla her dalga boyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir (Skoog ve Leary, 1992; Hasgöl, 2013; Cui vd., 2014; Gupta vd., 2014; Liu vd., 2014; Karadağ vd., 2014; Kundakcı ve Karadağ, 2014).

2.6.2. SEM Analizi

Üretimleri gerçekleştiren polimerik yapıların yüzey özelliklerinin incelenmesi, polimerlerin karakterizasyonu için oldukça önemlidir. polimerik örneklerin yüzey özelliklerini ve gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla sık kullanılan yöntemlerden biri taramalı elektron mikroskopi (Scanning Electron Microscopy, SEM) yöntemidir (Bhattacharya vd., 2012; Bueno vd., 2013; Dragan, 2014; Singh ve Bala, 2014; Cui vd., 2014; Gupta vd., 2014; Liu vd., 2014; Karadağ vd., 2014; Kundakcı ve Karadağ, 2014).

2.6.3. Şişme Karakterizasyonu

Çapraz bağı ağ yapılı polimerler ve kopolimerler uygun çözücü ortamına konulduklarında, çözücü yapıya girer ve şişme başlar. Belirli bir süre sonunda çözücünün jele girme hızı, jelden salım hızına eşit olur ve dengeye ulaşılır.

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimer ve kopolimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi önemlidir. Bu nedenle öncelikle şişme eğrileri oluşturulmalıdır. Şişme eğrileri, uygun çözücü ortamına bırakılan polimerin kütleindeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla izlenmesi ile oluşturulur (Evmenenko vd., 1999; Dolbow vd., 2004; Kaşgöz vd., 2008; Kundakcı vd., 2008, 2009, 2012; Ganji vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Bueno vd., 2013; Rashidzadeh vd., 2014; Cui vd., 2014; Gupta vd., 2014; Liu vd., 2014; Souda ve Sreejith, 2014).

Şişme (S);

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

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte W_0 ; başlangıçtaki kuru polimerin kütleini, W_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütleini ifade eder. Denge durumunda, şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Çözücüyle dengede bulunan hidrojel için dengede sıvı içeriği (DSİ);

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

eşitliği ile hesaplanır (Karadağ vd., 2014; Kundakcı ve Karadağ, 2014). Eşitlikte W_d ; dengedeki şişmiş polimerin kütleini, W_0 ; kuru polimerin kütleini ifade eder.

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrilerinin ikinci dereceden olduğu varsayılır ve;

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

eşitliği uygulanır (Kundakcı vd., 2011). Eşitlikteki 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 $t=t_{\text{den}}$ için $S=S_{\text{mak}}$ sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

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

eşitliği elde edilir.

Eşitlikte $A(=1/S_{\text{mak}}^2 k_s)$; başlangıç şişme hızının $(1/r_0)$ tersi, $B(=1/S_{\text{mak}})$ ise en büyük şişme değerinin tersidir (Peniche vd., 1997; Azizian, 2004; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2012).

Polimerik ve kopolimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan temel yasalar Fick yasalarıdır. Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği verilen eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1996, 1997; Saraydın vd., 2004; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011, 2012; Nalbantoğlu, 2012; Hasgöl, 2013; Kundakcı ve Karadağ, 2014; Karadağ vd., 2014).

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

Bu eşitlikte M_t ; t anında jelin içerdiği çözücü miktarını, M_d ; denge halinde jelin içerdiği çözücü kütlesi, n; çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üstelini ve k; difüzyon sabitini göstermektedir. F; jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır.

2.6.4. Difüzyon

Difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da, şişme davranışı gösteren ağ yapıları polimerlerin karakterizasyonunda önemlidir. Difüzyon türünün belirlenebilmesi için eşitlik 5'te verilen difüzyon üsteli (n) parametresinin bilinmesi gerekir. Difüzyon üsteli (n), şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kesiminin ($F < 0,60$) jele girmesi için geçen zaman aralığında $\ln F - \ln t$ doğrusunun eğiminden bulunmaktadır. Bu doğrunun kesim noktası ise k değerini verir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılabilir.

Çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı, hidrojellerde şişmeyi denetleyen iki önemli parametredir. Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılmaktadır (Ende ve Peppas, 1996, 1997; Karadağ vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011; Kundakcı vd., 2012; Kundakcı ve Karadağ, 2014).

- ℵ *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 ile denetlenir ve polimerik yapıya giren ya da yapıdan çıkan türün miktarı zamanın karekökü ile orantılı olarak artar ($n=0,5$).
- ℵ *Süper durum II (Durum II)*: Difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu difüzyon türüdür ($n=1$).
- ℵ *Fick tipi olmayan ya da anormal tip difüzyon (Durum III)*: Şişme üzerinde difüzyon ve durulmanın aynı anda etkin olduğu difüzyon türüdür ($0,5 < n < 1$).

Şişme kinetiğinin incelenmesinde önemli olan parametrelerden birisi de difüzyon katsayısıdır. Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı D , Fick'in II. yasasının düzenlenmesi ve kısa zaman aralığında çözülmesi ile elde edilen Eşitlik 6 yardımıyla bulunabilir (Dengre vd., 2000; Ganji vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011; Kundakcı vd., 2012; Kundakcı ve Karadağ, 2014; Karadağ vd., 2014).

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

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

Şişme kinetiğinin incelenmesinde bir diğer önemli parametre de su soğurum hız sabiti (K_{ss}) dir. Bu parametrenin hesaplanması için aşağıda verilen bağıntı kullanılır.

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

Bu eşitlikte F ; jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır. E ; şişme kinetiği ile ilgili sabit değerdir. K_{ss} nin hesaplanması için $-\ln(1-F) - t$ grafikleri oluşturulur ve elde edilen doğrunun eğiminden K_{ss} değeri bulunur (Ali vd., 2003; Karadağ vd., 2004, 2005; Hasgül, 2013).

2.7. Çevrede Su Kirliliği

Akarsu, göl ve denizlerdeki canlı yaşamın ve ekolojik dengenin zaman içerisinde değişmesi, sularda kirlenme ifadesinin ortaya çıkmasına neden olur. İçme ve kullanma amacı ile kullanılan su kaynaklarının doğal yapılarında oluşan değişimler, çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı olabilecek seviyelere ulaştığı zaman kullanım alanlarında daralmalar meydana gelir. Bu sebeple, kirli suların mutlaka temizlenmesi gereklidir.

Değişik su kirleticiler vardır. Bunların başında, organik kirleticiler, mikroorganizmalar, endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri, gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar) ve radyoaktif kirleticiler vardır (Rıfı vd., 1995; Li vd., 2002; Manju vd., 2002; Hull vd., 2004; Crini, 2006; Üzümlü vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Üzümlü ve Karadağ, 2010; Wojnarovits vd., 2010; Deng vd., 2013; Dragan ve Loghin, 2013; Mahdavinia ve Asgari, 2013; Souda ve Sreejith, 2014).

2.7.1. Çevrede Su Kirliliğinin Giderilmesi

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

- ℵ Mekanik arıtma (çöktürme, süzme)
- ℵ Kimyasal arıtma (çöktürme, nötralleştirme, yüzeye soğurma, vb.)
- ℵ Biyolojik arıtma

Mekanik olarak arıtma yapıldıktan sonra gerekliliğe göre biyolojik ya da kimyasal arıtma yapılabilir. Kimyasal arıtma yine kirlenmiş suyun niteliğine uygun olarak seçilebilecek çeşitli yöntemlerle yapılır. Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;

- ℵ yükseltgenme, indirgenme ve nötralleştirme
- ℵ çöktürme
- ℵ adsorpsiyon (yüzeye soğurma)
- ℵ özütleme
- ℵ yüzdürme
- ℵ iyon değişimi

Önemli bir arıtma yöntemi olan yüzeye soğurma, özellikle boyarmadde ve ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılarak kirli suların temizlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüzeye tutucu maddelerden (aktif karbon, kok, cüruf, turba, kil, yapay iyon değıştiriciler ve hidrojeller) yapılan süzgeçten kirli su yavaş yavaş geçirilebileceği gibi bu maddelerle kirli su bir süre etkileştirilerek sudaki kirliliğin uzaklaştırılması sağlanabilmektedir (Crini, 2006; Wang vd., 2010; Humelnicu vd., 2011; Kundakcı vd., 2012; Dragan ve Loghin, 2013; Mahdavinia ve Asgari, 2013; Zhou vd., 2013).

2.8. Adsorpsiyon

2.8.1. Adsorpsiyon Tanımı

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeye tutunmasıdır. Hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında meydana gelir. Bir diğer ifade ile, karışmayan iki faz etkileştirildiği zaman ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalması olayıdır. Adsorpsiyon olayında yüzeye soğurulan madde adsorplanan, soğurumun gerçekleştiği yüzey ise adsorplayıcı (adsorban) olarak adlandırılır. Farklı ara yüzeylerde gerçekleşen farklı adsorpsiyon türleri, kullanıldıkları alanlar için büyük öneme sahiptir (Sarıkaya, 2008).

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 ifade edilir (Sarıkaya, 2008).

Yüzey ile tutunan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel adsorpsiyon enerjisi en çok -20 kJ mol^{-1} dür. Fiziksel adsorpsiyonda tutunma zayıf kuvvetlerle olduğu için ortaya çıkan enerji miktarı düşüktür ve bu enerji miktarı, tutunan maddenin yapısındaki bağları kırmakta yeterli olmaz. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunur (Sarıkaya, 2008).

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı ile yüzey arasında sürekli bir yük aktarımı söz konusudur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi çok yüksek olup -200 kJ mol^{-1} civarındadır (Sarıkaya, 2008).

2.8.2. Adsorpsiyon İzotermi

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

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait beş tip adsorpsiyon izotermi gözlenmiştir. Brauner, Emet ve Teller tarafından geliştirilen bu beş adsorpsiyon izotermi tipi, gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda doğru sonuçlar vermektedir. Fakat bu izotermelerde, çözücü etkisi ve çözünenlerin kendi aralarındaki etkileşimleri yok sayıldığı zaman, çözelti adsorpsiyonunda elde edilen izotermilerin açıklanmasında eksiklikler görülür (Zhang vd., 2003; Karadağ vd., 2007; Üzüm vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Li vd., 2009; Wang vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011; Marandi vd., 2013; Chen vd., 2013).

Çözeltiden ya da sıvı karışımlardan istenmeyen bir türün ortamdaki uzaklaştırılmasına dair çalışmalar yaygın bir biçimde devam etmektedir. Çözelti adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles sınıflandırılması kullanılmaktadır. Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzeri organik moleküllerin yoğun olarak bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir (Üzüm ve Karadağ, 2011, 2012; Karadağ ve Kundakcı, 2012; Marandi vd., 2013; Wang vd., 2013b).

2.8.3. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

Denge adsorpsiyon uygulamalarında 1,0 g çapraz bağlı polimer tarafından soğurulan madde miktarının, yani adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanması sıkça kullanılan bir yöntemdir. Farklı derişimde çözeltiler ile çapraz bağlı polimerin etkileştirilmesi sonucu, sabit sıcaklıkta derişimin adsorpsiyona etkisi incelenir. Bu amaçla aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır (Li vd., 2009; Humelnicu vd., 2011; Marandi vd., 2013; Wang vd., 2013b; Dragan ve Loghin, 2013; Kundakcı ve Karadağ, 2014; Karadağ vd., 2014).

$$q = \frac{C - C_s}{m} \times v \quad (8)$$

Burada q; 1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı, C; çözeltinin başlangıç derişimi, C_s; çözeltinin denge derişimi, v; çözelti hacmi ve m; hidrojin kütlesidir. Hesaplanan q değerlerinin çözeltinin son derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izoterm, çapraz bağı polimer ve çözeltideki çözünen madde arasında gerçekleşen adsorpsiyon ile ilgili bilgi verir.

Çözelti ile dengede bulunan çapraz bağı polimer ve çözücü arasında gerçekleşen adsorpsiyon için hesaplanabilecek diğeri bir parametre de, çapraz bağı polimerin adsorpsiyon yüzdesidir. %Ads aşağıdaki gibi hesaplanır,

$$\%Ads = \frac{C_b}{C} \times 100 \quad (9)$$

Eşitlikte C_b; hidrojel tarafından adsorplanan madde miktarıdır ve C_b=C-C_s eşitliği ile hesaplanır (Üzüm ve Karadağ, 2011; Hasgül, 2013; Kundakcı ve Karadağ, 2014; Karadağ vd., 2014).

Çözünenlerin, sulu faz ve adsorplayıcı arasındaki dağılımları dağılma katsayısı ile tanımlanır. Çözünenin toplam derişimi ve soğurulan türlerin toplam derişimi ile ilişkili olan dağılma katsayısı, K_d, aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Schwarte ve Peppas, 1998; Şahiner vd., 1998; Missana vd., 2003; Kundakcı vd., 2008; Humelnicu vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011; Karadağ ve Kundakcı, 2012; Karadağ ve Üzüm, 2012; Marandi vd., 2013; Wang vd., 2013b; Kundakcı ve Karadağ, 2014; Karadağ vd., 2014).

$$K_d = \frac{C_b}{C_s} \quad (10)$$

Burada K_d; denge halindeki dağılma katsayısını, C_s; çözeltiliye ait denge derişimini, C_b; çapraz bağı polimer tarafından adsorplanan çözünenin derişimini ifade eder.

2.8.4. Sulu Ortamlardan Boyarmadde Uzaklaştırılması

Boyarmaddeler uygulandığı malzemeye kalıcı biçimde rengini veren, yoğun renkli ve karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Bu tür maddeler kağıt, kürk, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır.

Boyarmaddelerin üretim ve uygulama sürecinde oluşan atıklar suyu kirletmektedir. Boyarmaddeler, farklı sınıf ve türlere ayrılmış asidik, bazik yada nötral organik bileşiklerdir. Boyarmaddelerin sularda oluşturabilecekleri nötralleşme yada yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri, suda çözünmüş olarak bulunan oksijenin gereksiz yere harcanmasına neden olur. Böylece suyun kimyasal oksijen gereksinimi (COD) artar (kimyasal oksijen gereksinimi sularda bulunan organik maddelerin tümünün yükseltgenmesi için gereken oksijen gereksinimi olarak tanımlanabilir). Bu durum, suda yaşayan canlı organizmaların oksijen gereksiniminin karşılanmamasına ve ölümlerine neden olur. Su kirliliğinin giderilmesinde kullanılan yüzeye soğurma önemli bir yöntemdir.

Yüzeye soğurma tekniği ile boyarmadde uzaklaştırılmasında, akrilamid esaslı çapraz bağlı polimerlerin kullanıldığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Karadağ vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Ozay vd., 2009; Li vd., 2009; Karadağ vd., 2009, 2010; Wu vd., 2010; Humelnicu vd., 2011; Kundakcı vd., 2009, 2011; Üzüm ve Karadağ; 2006, 2011; Zhou vd., 2013; Shi vd., 2013; Mahdavinia ve Asgari, 2013; Dobritoiu ve Patachia, 2013; Dragan ve Loghin, 2013; Ajbary vd., 2013; Kundakcı ve Karadağ, 2014; Zhou vd., 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Yapılan çalışmada, çapraz bağlı kopolimer üretiminde monomer olarak akrilamid (AAm) (Sigma, Steinhelm, Almanya), yardımcı monomer olarak çinko akrilat (ZA) (Aldrich, Steinhelm, Almanya), çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) ($M_n=700 \text{ g mol}^{-1}$) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Yarı-IPN oluşturmak üzere doğal bir polimer olan Ksantan Gam (KsG) (Fluka, Steinhelm, Almanya) ve kil olarak sepiyolit (SP) (Aldrich, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Sigma, Steinhelm, Almanya) ve hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin (TEMED) (Sigma, Steinhelm, Almanya) kullanılarak çapraz bağlı kopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kimyasalların formül ve kısaltmaları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

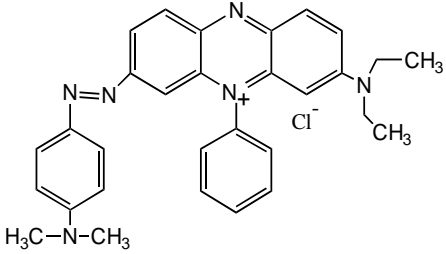
Çizelge 3.1. Hidrojel ve yarı-IPN üretiminde kullanılan kimyasalların formülleri ve kısaltmaları

Madde	Formül	Kısa gösterim
Akrilamid (propen amid)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$	AAm
Çinko akrilat	$(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2\text{Zn}$	ZA
Poli(etilen glikol) diakrilat	$\text{CH}_2=\text{CHCO}[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	PEGDA
Ksantan gam	$(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29})_n$	KsG
Sepiyolit	$\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SP
Amonyum persülfat	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	APS
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletilendiamin	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	TEMED

Polimerik kompozit hidrojellerin yüzey soğurum özelliklerinin incelenmesi için boyarmadde olarak katyonik karakterdeki janus green B (JGB) (union green B) kullanılmıştır (Üzüm, 2008; Üzüm ve Karadağ, 2011, 2012).

Kullanılan boyar maddenin kimyasal formülü, kısa gösterimi ve bazı özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan JGB’nin kimyasal formülü ve bazı özellikleri

İsim	Kimyasal Formül	Mol Kütlesi (g mol ⁻¹)	λ_{mak} (nm)	Renk İndeks No
Janus green B (JGB) (Union green B)		511,07	660	11050

3.2. Polimerik Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada yardımcı monomer olarak çinko akrilat kullanılarak akrilamid esaslı hidrojenler ve polimerik kompozitler, çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesiyle PEGDA çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezlenmiştir. Üretim için kullanılan yöntem aşağıda ayrıntılı açıklanmıştır.

3.2.1. Hidrojel ve yarı-IPN’lerin Sentezi

AAM esaslı anyonik hidrojenlerin sentezinde yardımcı monomer olan çinko akrilat ve çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Doğal polimer olan KsG içeren polimerik yapıların üretiminde %2,0’lik KsG çözeltisi kullanılmıştır. Oda sıcaklığında hazırlanan KsG sulu çözeltisinden, polimerik yapıların %1,0 KsG içeriğine sahip olabilmeleri için, belirli hacimlerde kullanılmıştır. Kompozit kopolimerlerin üretiminde %2,0’lik su – SP süspansiyonu kullanılmıştır. Oda sıcaklığında hazırlanan su – SP süspansiyonundan, polimerik yapıların %1,0 SP içeriğine sahip olabilmeleri için, belirli hacimlerde kullanılmıştır.

AAM/ZA üretimi: Akrilamid esaslı hidrojelleri sentezlemek için kullanılan AAm monomer miktarı sabit tutulmuş ve eklenen ZA yardımcı monomerinin miktarı değiştirilerek çapraz bağlayıcı yardımıyla çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme yöntemi kullanılmıştır. Hidrojel sentezi için, 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri 1,0 mL suda çözülerek sulu AAm çözeltisi hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltilere ayrı ayrı sırasıyla 0 mg, 20 mg (0,096 mmol), 40 mg (0,195 mmol), 60 mg (0,289 mmol), 80 mg (0,386 mmol) şeklinde değişen oranlarda ZA eklenerek monomer karışımı elde edilmiştir (Çizelge 3.3). Bu karışıma, sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1,0'lik çapraz bağlayıcı PEGDA, 5,0 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1,0'lik TEMED eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara doldurularak çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimer örnekleri açık havada kurutulmuştur. Sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakum etüvünde 10 gün bekletilerek tamamen kurumaları sağlanmıştır.

AAM/ZA/KsG üretimi: 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri, %2,0'lik 0,5 mL KsG çözeltisi ve 0,5 mL saf sudan oluşan 1,0 mL çözeltiliye 0 mg, 20 mg (0,096 mmol), 40 mg (0,195 mmol), 60 mg (0,289 mmol), 80 mg (0,386 mmol) ZA eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1,0'lik çapraz bağlayıcı PEGDA, 5,0 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1,0'lik TEMED eklenmiştir (Çizelge 3.3). Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara doldurularak çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimer örnekleri açık havada kurutulmuştur. Sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakum etüvünde 10 gün bekletilerek tamamen kurumaları sağlanmıştır.

Farklı miktarlarda ksantan gam içeren AAM/ZA/KsG üretimi: KsG miktarının değişimi ile üretilen hidrojellerin özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemek için 60 mg (0,289 mmol) ZA miktarı sabit tutularak, %0,5; %1,0; %1,5 ve %2,0 KsG içeriğine sahip polimerik yapılar üretilmiştir. 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomerinin, 0,25; 0,5; 0,75 ve 1,0 mL (%2,0'lik) KsG çözeltisi ve sırasıyla 0,75; 0,5; 0,25 ve 0,0 mL saf sudan oluşan 1,0 mL çözeltilisine 60 mg (0,289 mmol) ZA eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1,0'lik çapraz bağlayıcı PEGDA, 5,0 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1,0'lik TEMED eklenmiştir (Çizelge

3.3). Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara doldurularak çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimer örnekleri açık havada kurutulmuştur. Sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakum etüvünde 10 gün bekletilerek tamamen kurumaları sağlanmıştır.

AAM/ZA/SP üretimi: 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri, %2,0'lik 0,5 mL su – SP süspansiyonu ve 0,5 mL saf sudan oluşan 1,0 mL çözeltiliye 0 mg, 20 mg (0,096 mmol), 40 mg (0,195 mmol), 60 mg (0,289 mmol), 80 mg (0,386 mmol) ZA eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1,0'lik çapraz bağlayıcı PEGDA, 5,0 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1,0'lik TEMED eklenmiştir (Çizelge 3.3). Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara doldurularak çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimer örnekleri açık havada kurutulmuştur. Sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakum etüvünde 10 gün bekletilerek tamamen kurumaları sağlanmıştır.

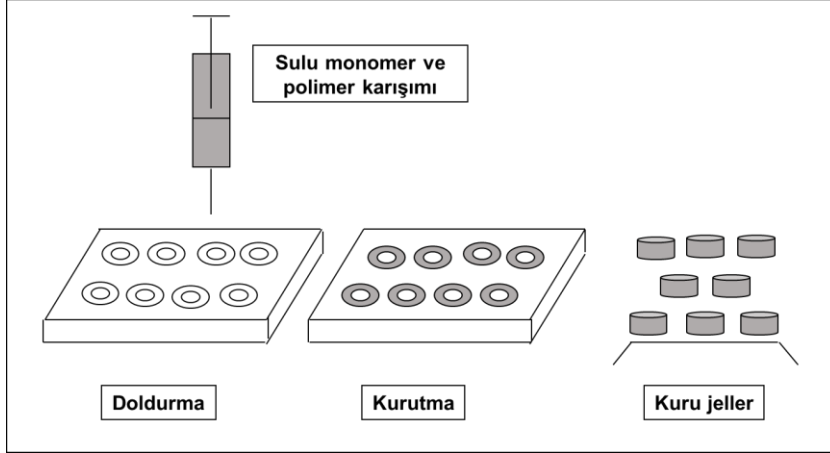
Farklı miktarlarda sepiyolit içeren AAM/ZA/SP üretimi: SP miktarının değişimi ile üretilen hidrojenlerin özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemek için 60 mg (0,289 mmol) ZA miktarı sabit tutularak, %0,5; %1,0; %1,5 ve %2,0 SP içeriğine sahip polimerik yapılar üretilmiştir. 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomerinin, 0,25; 0,5; 0,75 ve 1,0 mL (%2,0'lik) su – SP süspansiyonu ve sırasıyla 0,75; 0,5; 0,25 ve 0,0 mL saf sudan oluşan 1,0 mL çözeltilisine 60 mg (0,289 mmol) ZA eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL (0,004 mmol) %1,0'lik çapraz bağlayıcı PEGDA, 5,0 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1,0'lik TEMED eklenmiştir (Çizelge 3.3). Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara doldurularak çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimer örnekleri açık havada kurutulmuştur. Sonra kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakum etüvünde 10 gün bekletilerek kurumaları sağlanmıştır.

AAM/ZA/KsG/SP üretimi: 1,0 g (14,07 mmol) AAm monomeri, %2,0'lik 0,5 mL KsG çözeltisi ve %2,0'lik 0,5 mL su – SP süspansiyonundan oluşan 1,0 mL çözeltiliye 0 mg, 20 mg (0,096 mmol), 40 mg (0,195 mmol), 60 mg (0,289 mmol), 80 mg (0,386 mmol) ZA eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL (0,004

mmol) %1,0'lik çapraz bağlayıcı PEGDA, 5,0 g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL (0,044 mmol) ve 0,25 mL (0,017 mmol) %1,0'lik TEMED eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler çapı 0,7 cm ve yüksekliği 0,3 cm olan özel polimerik silindirik kalıplara doldurularak çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Çapraz bağlanmaları tamamlanan polimer örnekler açık havada kurutulmuş ve kalıplardan çıkarılan polimerik örnekler, vakum etüvünde 10 gün bekletilmiştir. AAm/ZA, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG/SP hidrojel ve yarı-IPN'lerin hazırlanmasında Çizelge 3.3'de verilen değerlere uyulmuştur.

Çizelge 3.3. Polimerik örneklerin hazırlanmasında kullanılan ZA, KsG ve SP içeriklerinin bileşimlerine göre değişimleri

Hidrojinin Kısa Adı	ZA (mg)	Saf su (mL)	%2,0'lik KsG sulu çözeltisi (mL)	%2,0'lik su-SP süspansiyonu (mL)
AAm/ZA	0-80	1,00	-	-
AAm/ZA/KsG	0-80	0,50	0,50	-
AAm/ZA/SP	0-80	0,50	-	0,50
AAm/ZA/KsG/SP	0-80	-	0,50	0,50
AAm/ZA/KsG (KsG değişimi)	60	0,75-0,50-0,25-0,00	0,25-0,50-0,75-1,00	-
AAm/ZA/SP (SP değişimi)	60	0,75-0,50-0,25-0,00	-	0,25-0,50-0,75-1,00



Şekil 3.1. Polimerik örneklerin hazırlanma şeması

3.3. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu

Hazırlanan polimerlerin karakterizasyonu için spektroskopik karakterizasyon ve şişme karakterizasyonu yöntemleri uygulanmıştır. Çapraz bağlı yapıların yüzey özellikleri ile ilgili bilgi edinebilmek için taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscopy, SEM) mikrografları da alınmıştır. Ayrıca yüzey soğurum özelliklerini araştırmak amacıyla boyarmadde soğurum çalışmaları yapılmıştır.

3.3.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Polimerlerin spektroskopik karakterizasyonlarının yapılması için çapraz bağlı kopolimerlerin KBr kullanılarak hazırlanan tabletlerinin FT-IR spektrumları alınmıştır. Spektrumların alınabilmesi için Adnan Menderes Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan VARIAN FTS 800 FT-IR Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (Amerika) kullanılmıştır.

3.3.2. Şişme Karakterizasyonu

Hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlere 25°C'da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bunun için kuru haldeki kopolimerler 0,0001 g duyarlılıkta tartım yapabilen DENVER TP-214 elektronik terazi yardımıyla tartılarak MEMMERT WB 29 su banyosunda $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta, içinde damıtık su bulunan beherlere konularak şişmeye bırakılmıştır. Polimerik örneğin suya bırakıldığı an $t=0$ alınmış ve belirli zaman aralıklarında çıkarılan hidrojeller yüzeyindeki su

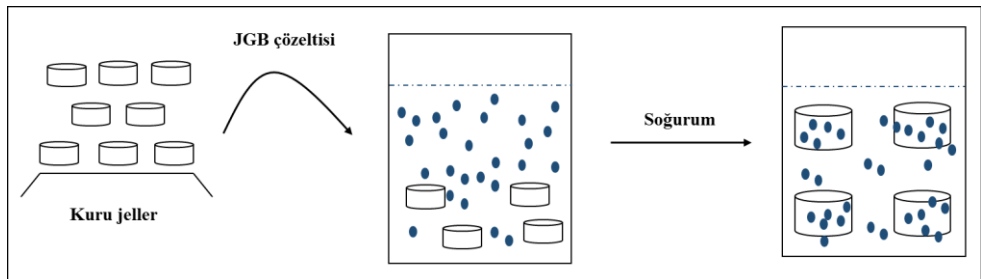
kurulanıp aynı duyarlılıkla tartılmıştır. Değişmeyen kütle değeri elde edilene kadar işleme devam edilmiştir. Değişmeyen değerler elde edildiğinde şişmenin dengeye ulaştığı kabul edilmiştir ve deney sonuçlandırılmıştır.

3.3.3. SEM Analizi

Çalışmada hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlerin yüzey görünümü hakkında bilgi edinebilmek için SEM mikrografları çekilmiştir. SEM çekimi için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (İYTE), Malzeme Araştırma Merkezi'nde (MAM) bulunan Phillips XL-30S FEG, FEI QUANTA 250 FEG (Hollanda) cihazı kullanılmıştır.

3.3.4. Boyarmadde Soğurumu

Kuru haldeki çapraz bağlı polimerik örnekler boyarmadde çözeltilerinde bir süre bekletildiklerinde, örneklerde uygun renklenmeler görülmüştür. Yapılan ön denemelerde yarı-IPN ve hidrojellerin JGB'yi soğurabileceği görülmüş ve yüzey soğurum çalışmalarında bu boyarmadde kullanılmıştır. Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için $2,0 \times 10^{-4}$ – $20,0 \times 10^{-4}$ M arasında değişen derişimlerde sulu boyarmadde çözeltileri ile 60 mg (0,289 mmol) ZA (yardımcı monomer) içeren çapraz bağlı kopolimerler dengeye gelene kadar 25°C 'da etkileştirilmişlerdir. Yardımcı monomer içeriğinin soğuruma etkisini araştırmak için $20,0 \times 10^{-4}$ M sabit derişimde boyarmadde çözeltileri ile 20; 40; 60 ve 80 mg ZA (yardımcı monomer) içeren çapraz bağlı kopolimerlerin etkileşmesi sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojeller dekantasyon yöntemi ile çözeltiden ayrılmış ve çözelti absorbansları ADÜ FEF Kimya Bölümü'nde bulunan SHIMADZU UV-VIS spektrofotometre (Avustralya) kullanılarak 660 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Üzüm, 2008). Ölçüm için referans olarak saf su kullanılmıştır. Öncesinde hazırlanan ve ekte sunulan çalışma eğrisi yardımıyla ölçülen absorbans değerlerine karşılık gelen derişimler hesaplanmıştır.



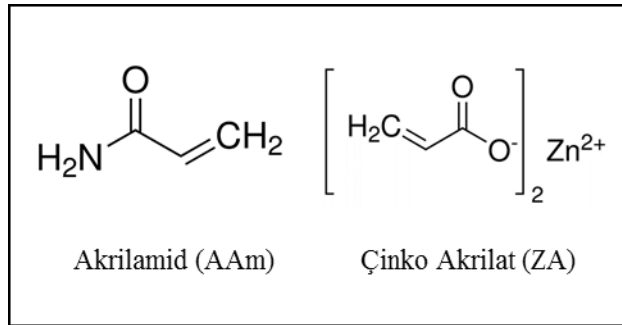
Şekil 3.2. Çapraz bağlı hidrojellerin boyar madde soğurumu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması

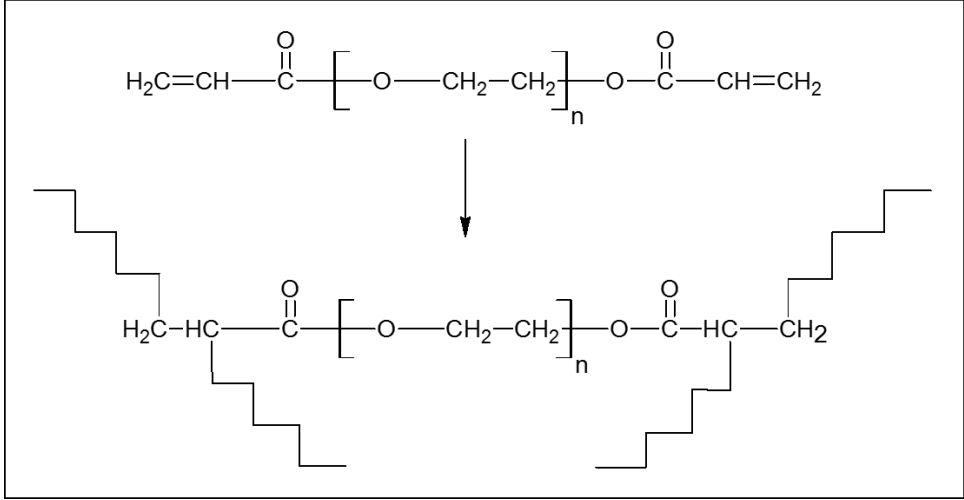
Bu çalışmada akrilamid (AAm) monomeri ve çinko akrilat (ZA) yardımcı monomeri kullanılarak hidrojel sentezlenmiştir. Hidrojellerin elde edilmesi için doğal bir polimer olan ksantan gam (KsG) kullanılmıştır. Ayrıca polimer kompozit yapıların elde edilmesi için sepiyolit (SP) kili kullanılmıştır. Monomerler poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) çapraz bağlayıcısı kullanılarak radikalik polimerleşme tepkimesi ile polimerleştirilmiştir. Spektroskopik karakterizasyon ve şişme karakterizasyonu yöntemleri kullanılarak çapraz bağlı kopolimerlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polimerik örneklerin yüzey özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM mikrografları alınmıştır. Üretilen çapraz bağlı kopolimerlerin, çevre kirliliğinin önemli bir sorunu olan boyarmadde kirliliğinin giderilmesinde adsorban olarak kullanımı için yüzeye soğurum çalışmaları yapılmıştır.

KsG ile SP içeren ve KsG ve SP içermeyen hidrojel, kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile üretilmişlerdir. AAm monomerinin su, KsG ve SP çözeltisine, farklı özelliklerde polimerik örnekler elde edebilmek amacıyla değişen miktarlarda ZA yardımcı monomeri eklenmiştir. Çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı yardımıyla çapraz bağlı kopolimerlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de AAm monomeri ile ZA yardımcı monomerinin kimyasal yapıları verilmiştir.



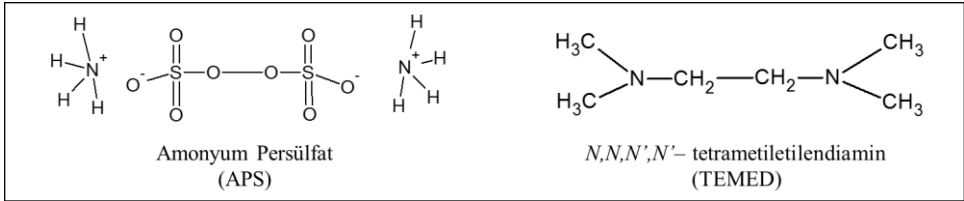
Şekil 4.1. AAm monomeri ve ZA yardımcı monomerinin kimyasal yapısı

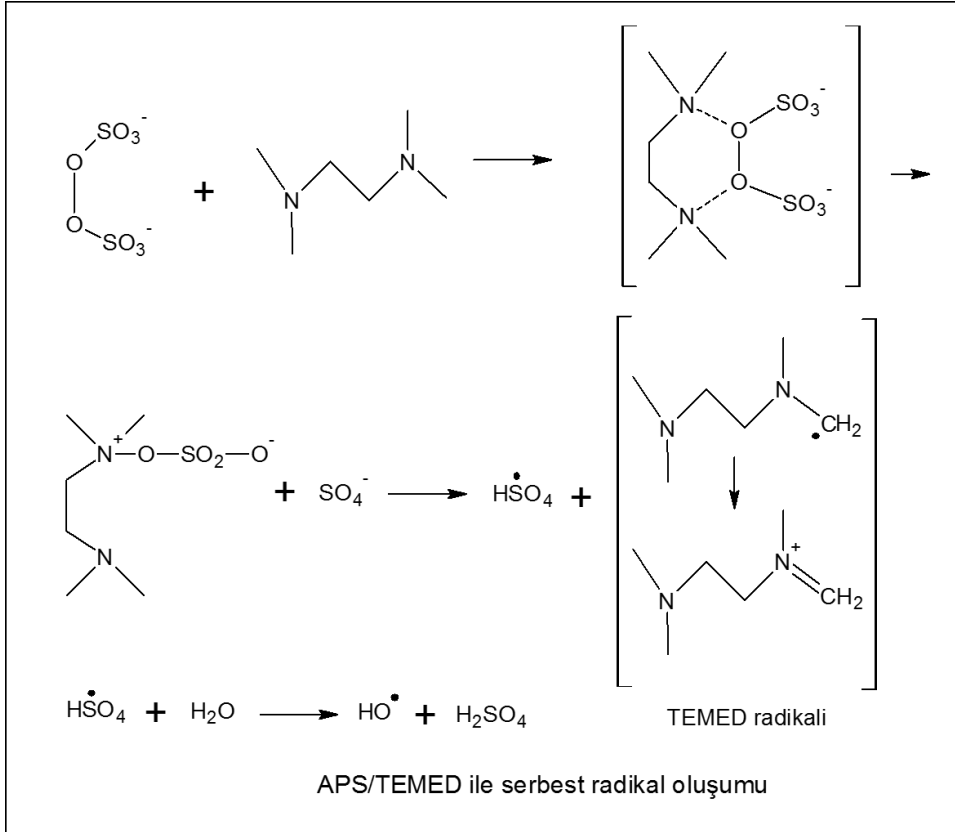
Üretim sırasında çapraz bağlanmayı sağlamak amacıyla iki fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı olan PEGDA kullanılmış ve hidrojel elde edilmiştir. Kullanılan PEGDA'nın kimyasal yapısı ve çapraz bağlanmanın şematik gösterimi Şekil 4.2'de verilmiştir.



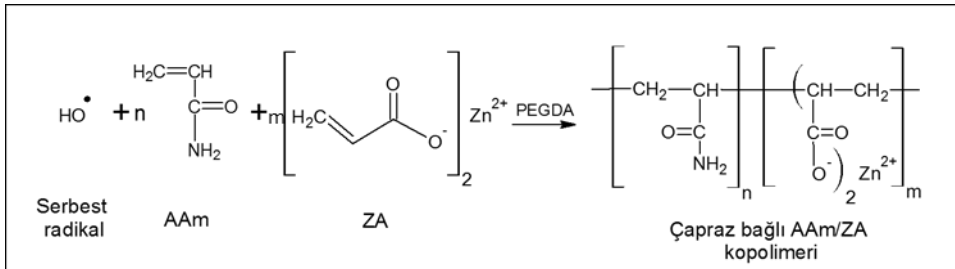
Şekil 4.2. Poli(etilen glikol) diakrilat'ın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları

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





Şekil 4.3. APS/TEMED ile serbest radikal oluşumunun şematik gösterimi (Mohan vd., 2006)

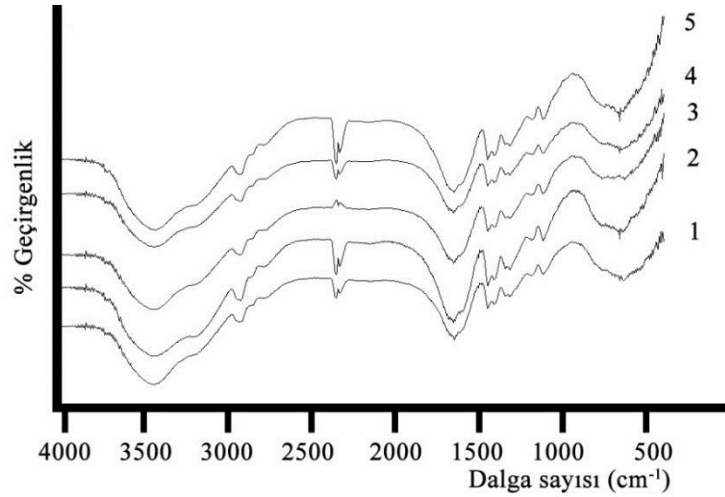


Şekil 4.4. Çapraz bağlı AAm/ZA kopolimerlerinin hazırlanması

Şekil 4.3 ve 4.4'te APS ile TEMED'in serbest radikal oluşum mekanizması ve oluşan serbest radikal ile AAm ve ZA'dan çapraz bağlı AAm/ZA kopolimerlerinin elde edilmesi gösterilmiştir.

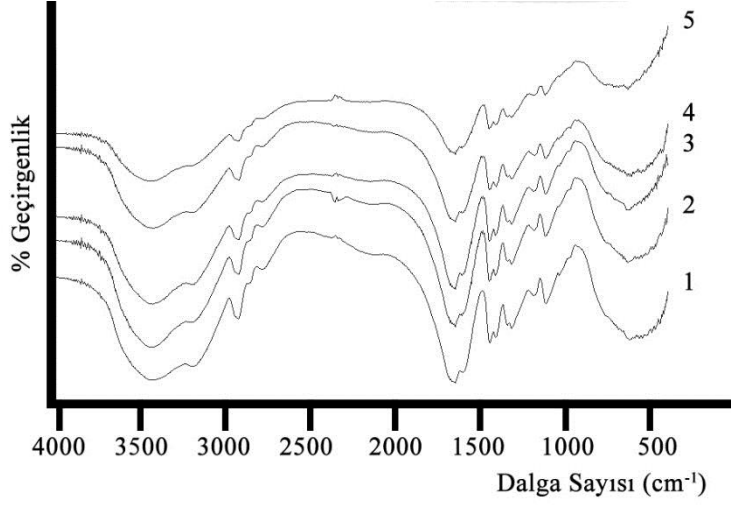
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon

Hazırlanan hidrojellerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR Spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla çapraz bağlı kopolimerlerin spektrumları alınmıştır. 5000-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alınan spektrumlar aşağıda sunulmuştur.



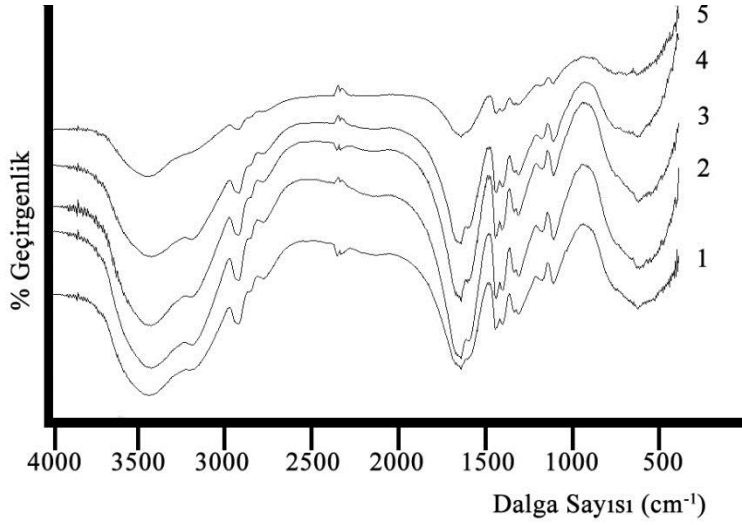
Şekil 4.5. AAm/ZA hidrojellerinin FT-IR spektrumları

1) 00 ZA 2) 20 ZA 3) 40 ZA 4) 60 ZA 5) 80 ZA



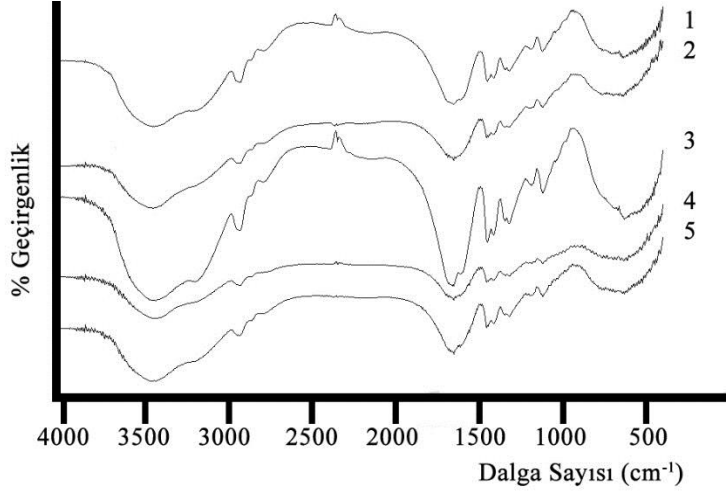
Şekil 4.6. AAm/ZA/SP hidrojenlerinin FT-IR spektrumları

1) 00 ZA 2) 20 ZA 3) 40 ZA 4) 60 ZA 5) 80 ZA



Şekil 4.7. AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin FT-IR spektrumları

1) 00 ZA 2) 20 ZA 3) 40 ZA 4) 60 ZA 5) 80 ZA



Şekil 4.8. AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerinin FT-IR spektrumları

1) 00 ZA 2) 20 ZA 3) 40 ZA 4) 60 ZA 5) 80 ZA

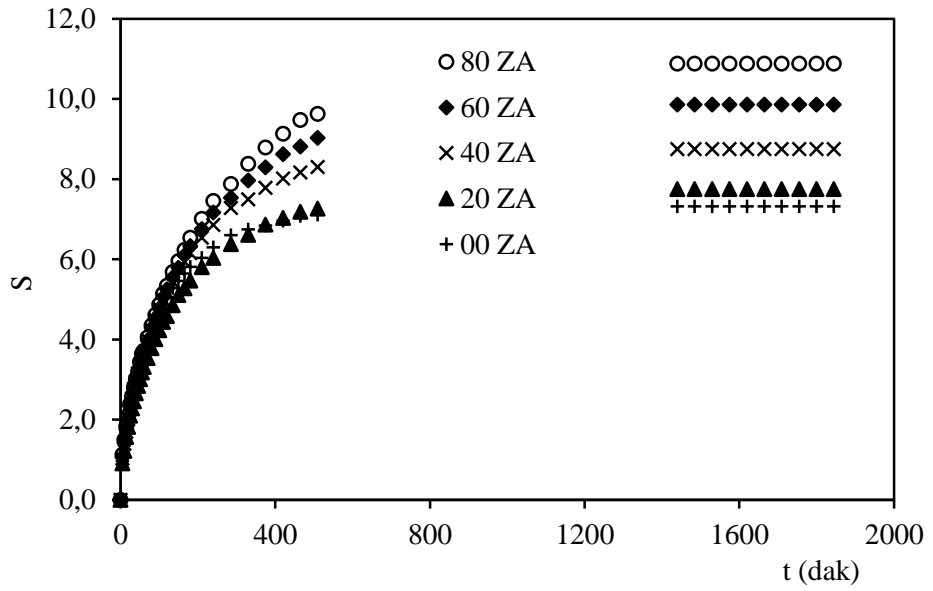
Şekil 4.5 – 4.8’de sunulan spektrumlar incelendiğinde 3000 – 3600 cm^{-1} arasında görülen geniş band, AAm’e ait N-H gerilmeleri ile KsG ve SP’in yapısında bulunan O-H gerilmelerinin üst üste çakışması olarak açıklanabilir. 1600 – 1700 cm^{-1} civarında görülen bandlar AAm ve ZA çapraz bağlı polimerlerindeki karakteristik karbonil bağ (C=O) gerilme titreşimini ifade eder. 2900 cm^{-1} civarında görülen pik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1250 – 1300 cm^{-1} arasında gözlenen pikler alifatik C-N titreşimleri olabilir. 2800 – 2900 cm^{-1} ve 1400 – 1500 cm^{-1} arasında görülen bandlar $-\text{CH}_2-$ gerilme titreşimleri olabilir. Ayrıca akrilamidde bulunan $-\text{CONH}_2$ bandı 1600 cm^{-1} civarında gözlenmektedir (Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011; Karadağ vd., 2014)

4.3. Şişme Karakterizasyonu

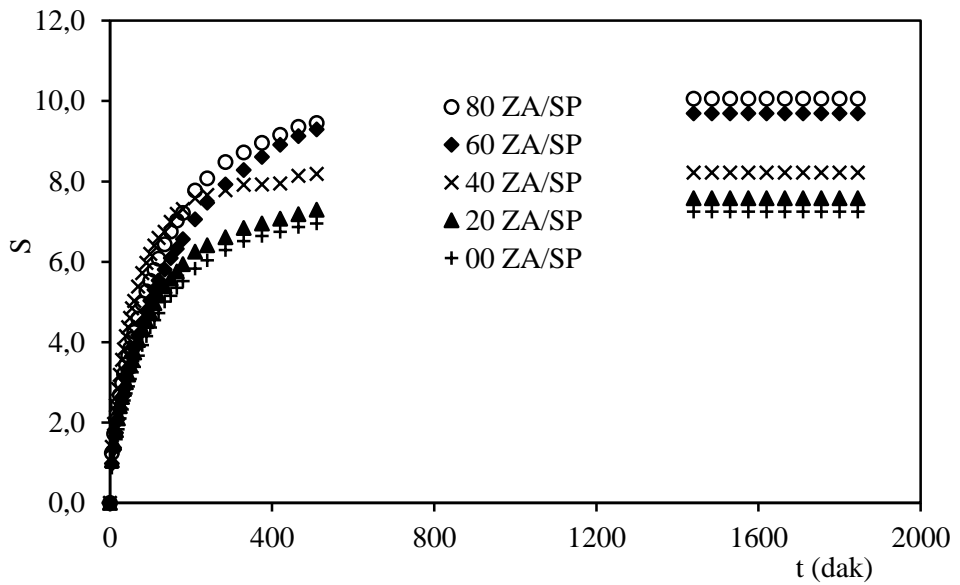
Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenmesi amacıyla hidrojellere sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı polimerik sistemler, duyarlı tartım yapan bir terazide tartılmış ve kuru polimerik örneğin damıtık suya konulma anı “0” olarak alınmıştır. Belirli süre aralıklarında sudan alınan örneklerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartılmıştır.

4.3.1. Denge Şişme Değerleri

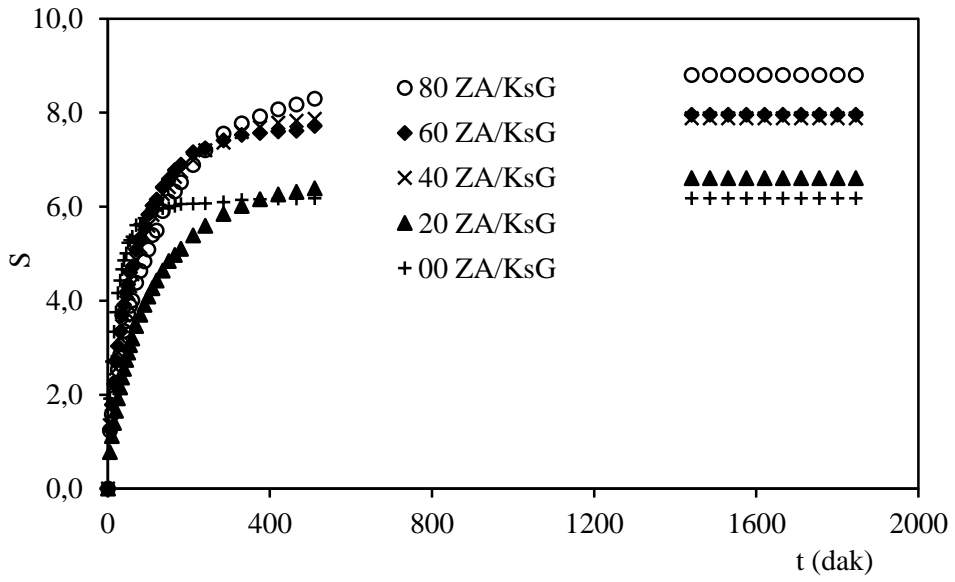
Dinamik şişme testleri sonunda çapraz bağlı polimerler dengeye gelerek sabit bir şişme (S) değerine ulaşmışlardır. Bu değer denge şişme değeri (S_d) olarak adlandırılır ve elde edilen veriler yardımıyla S – t grafikleri çizilerek şişme izotermleri oluşturulmuştur. Oluşturulan şişme izotermleri aşağıda verilmiştir.



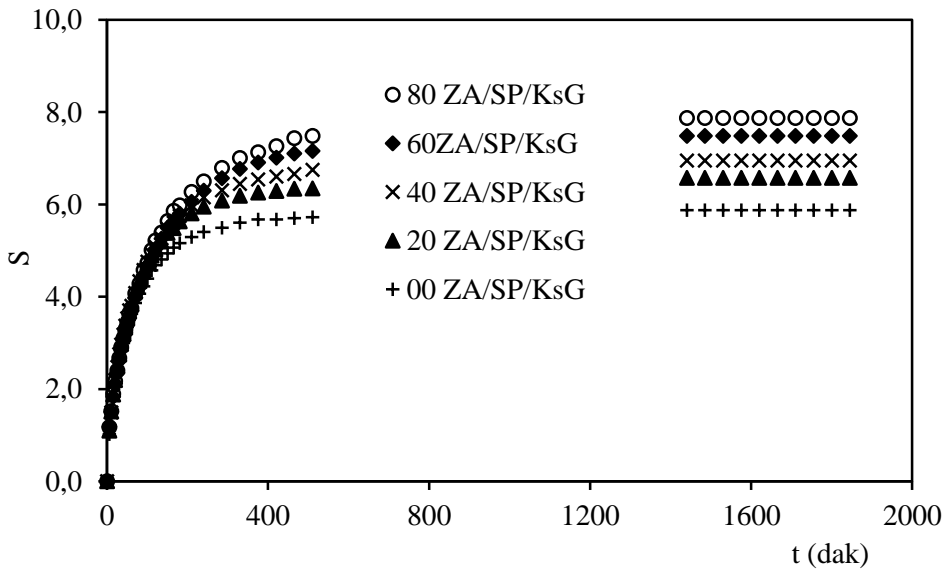
Şekil 4.9. AAm/ZA hidrojjlerinin şişme izotermi



Şekil 4.10. AAm/ZA/SP hidrojjlerinin şişme izotermi



Şekil 4.11. AAm/ZA/KsG hidrojellerinin şişme izotermeleri



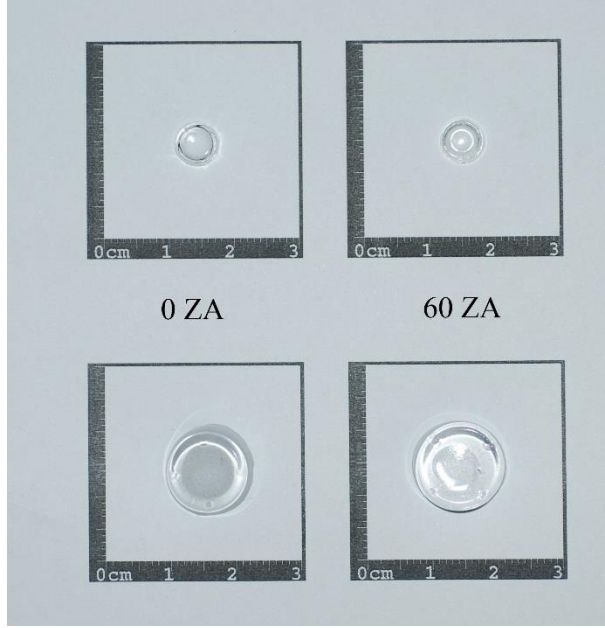
Şekil 4.12. AAm/ZA/KsG/SP hidrojellerinin şişme izotermeleri

Çizelge 4.1 Hazırlanan AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerinin denge şişme (S_d) değerleri

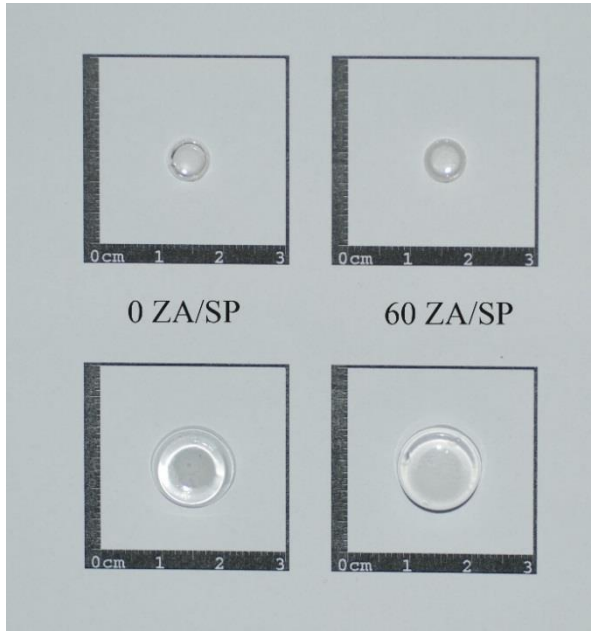
	AAm/ZA	AAm/ZA/SP	AAm/ZA/KsG	AAm/ZA/ KsG/SP
ZA/mg	Denge şişme değerleri, S_d			
0	7,315	7,252	6,177	5,875
20	7,747	7,582	6,609	6,575
40	8,749	8,219	7,879	6,951
60	9,856	9,695	7,953	7,484
80	10,883	10,061	8,798	7,873

Çizelge 4.1. incelendiğinde, kopolimerdeki ZA içeriklerinin artması ile S_d değerlerinde de artışlar olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi, AAm hidrojeline oranla AAm/ZA hidrojelinde bulunan hidrofilik grupların artması ile doğru orantılı olarak S_d değerleri artmaktadır. Sabit SP ve KsG eklenmesi ile üretilen hidrojenlerin ZA artışına bağlı olarak şişme değerleri de artmıştır. Ancak SP ve KsG eklenen hidrojenlerin SP ve KsG içermeyen hidrojenlere göre şişme değerlerindeki artışın daha düşük olduğu görülmüştür.

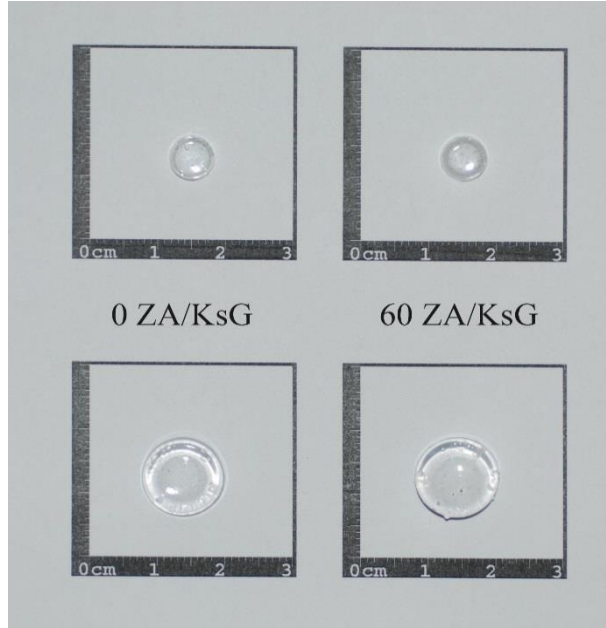
Suda bekletilen hidrojenlerin fiziksel olarak nasıl etkilendiğini görsel olarak sunabilmek amacı ile çapraz bağlı hidrojenlerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları aşağıda verilmiştir.



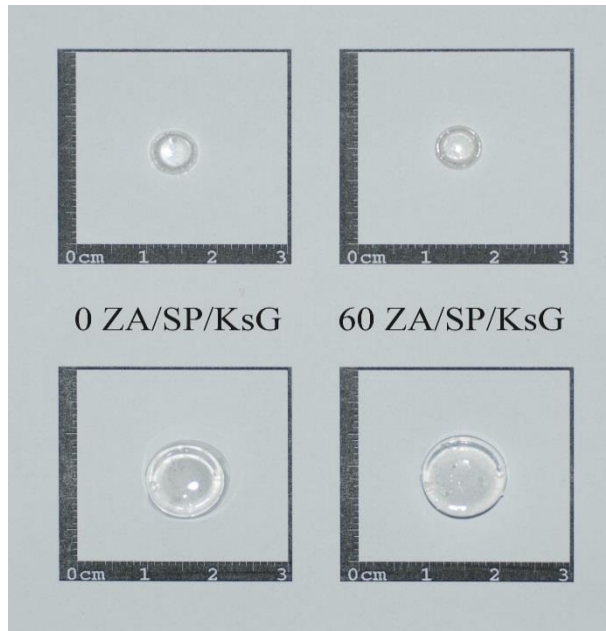
Şekil 4.13. AAm/ZA hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



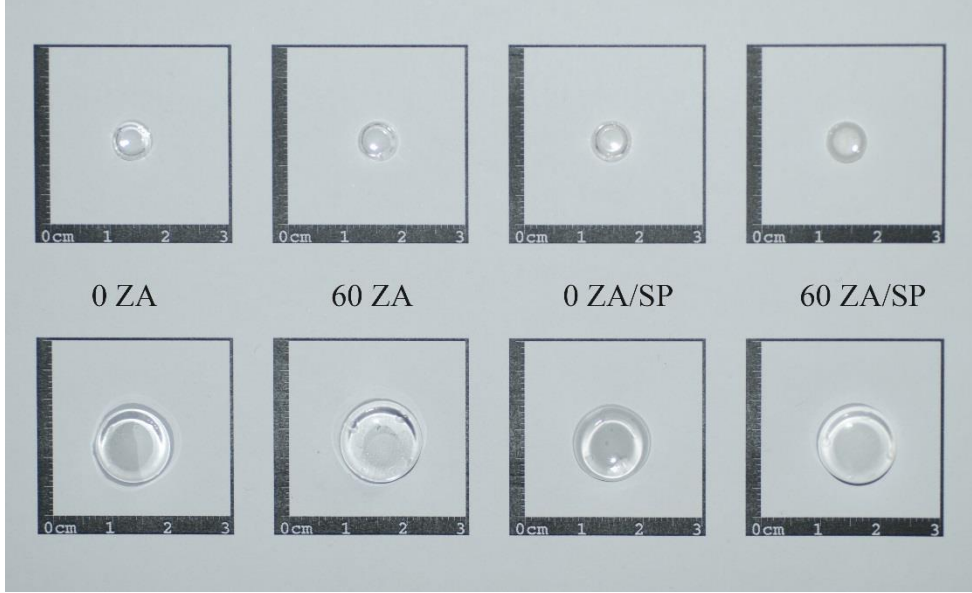
Şekil 4.14. AAm/ZA/SP hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



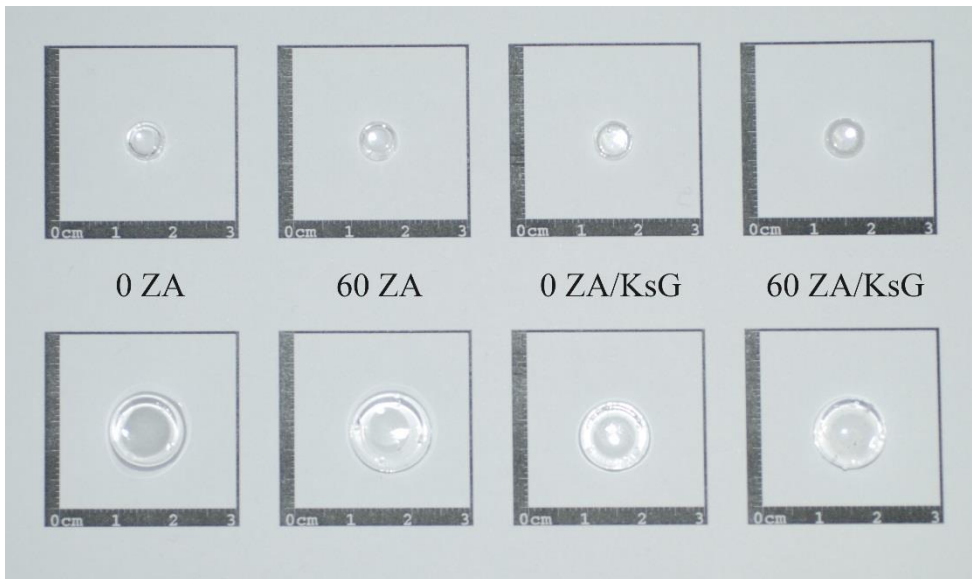
Şekil 4.15. AAm/ZA/KsG hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



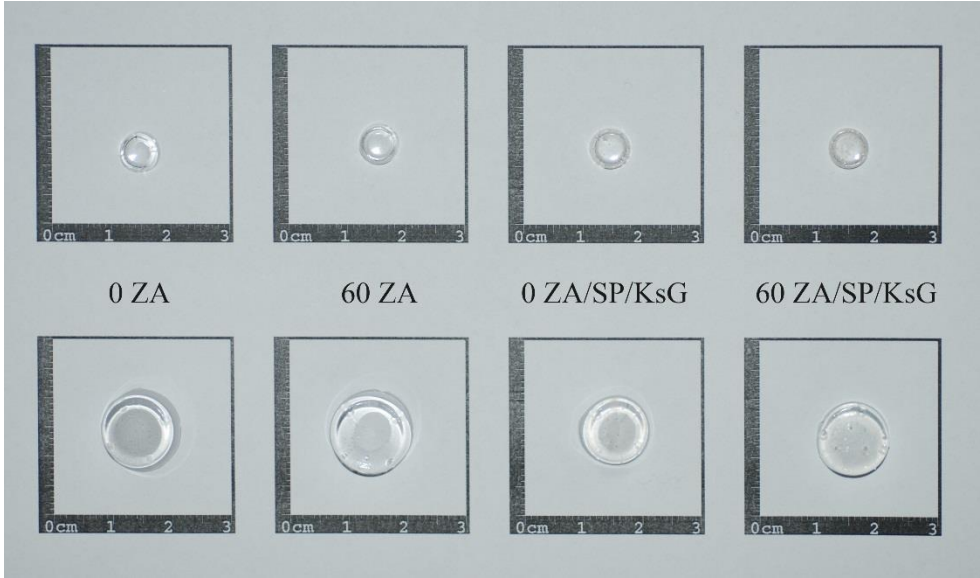
Şekil 4.16. AAm/ZA/SP/KsG hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



Şekil 4.17. AAm/ZA ve AAm/ZA/SP hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



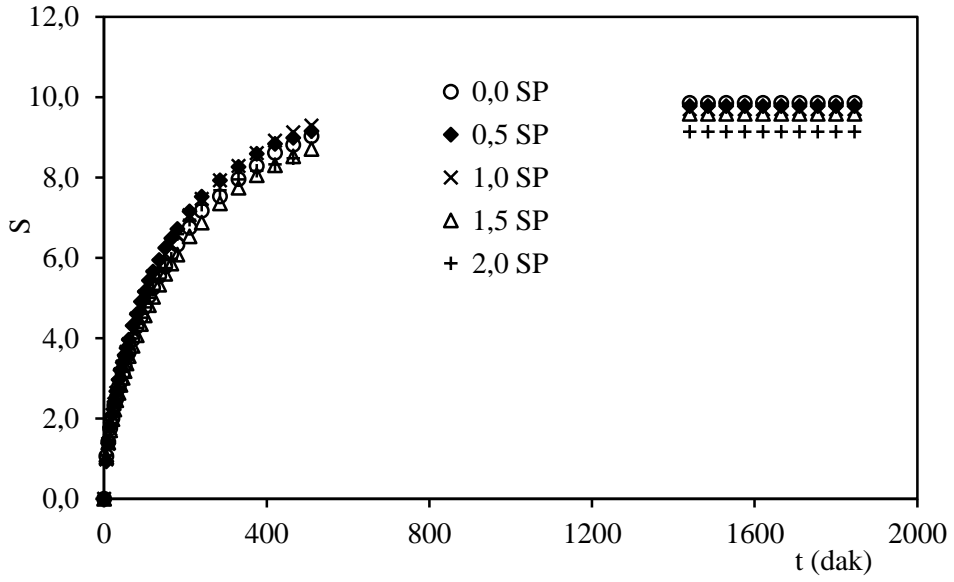
Şekil 4.18. AAm/ZA ve AAm/ZA/KsG hidrojjellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



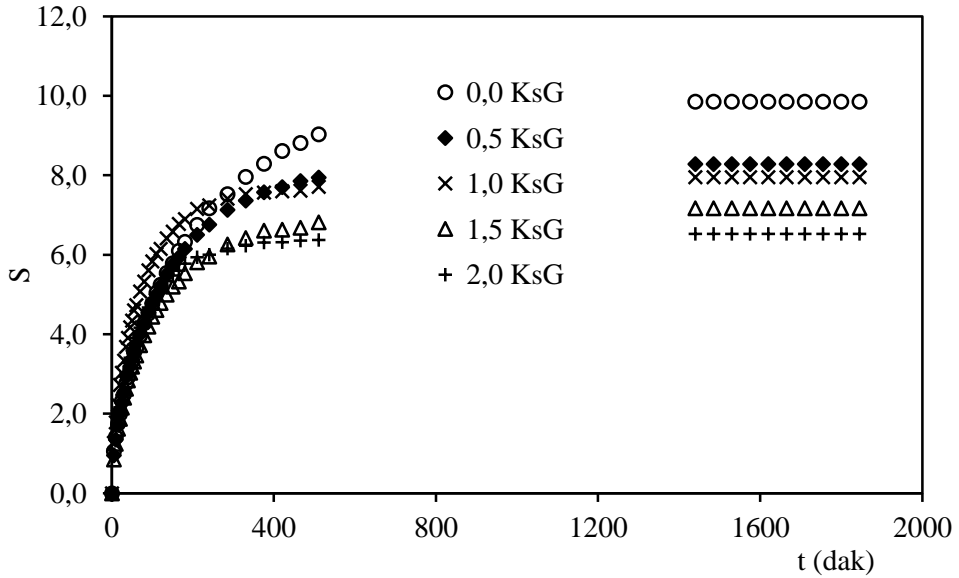
Şekil 4.19. AAm/ZA ve AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri

4.3.2. Şişmeye SP ve KsG Etkisi

Farklı SP ve KsG içeriğine sahip polimerler de dinamik şişme testleri sonunda dengeye gelerek sabit şişme değerlerine ulaşmışlardır. Denge şişme değerleri olarak adlandırılan bu değerler yardımıyla farklı SP ve KsG içeriğine sahip polimerler için S-t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. bu izotermi aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.20. Farklı SP içeriğine sahip AAm/ZA/SP hidrojellerinin şişme izotermleri



Şekil 4.21. Farklı KsG içeriğine sahip AAm/ZA/KsG hidrojellerinin şişme izotermleri

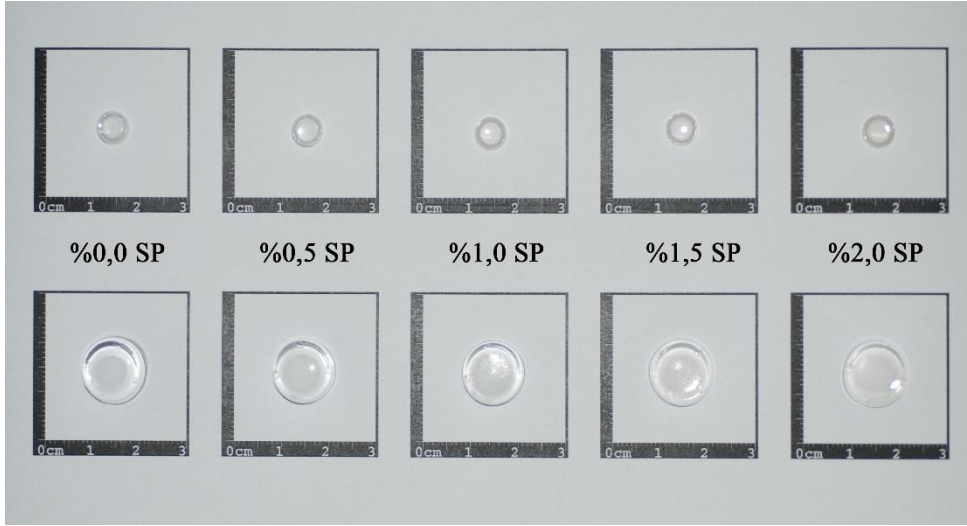
Çizelge 4.2. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip, 60 mg ZA içeren AAm/ZA/SP ve AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin S_d değerleri

	%0,0	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Denge şişme değerleri, S_d				
SP	9,856	9,781	9,695	9,588	9,139
KsG	9,856	8,286	7,953	7,175	6,529

Çizelge 4.2 incelendiğinde, 60 mg ZA içeren hidrojenlerde SP miktarının artmasıyla S_d değerlerinde düşme görülmektedir. Bunun nedeni, SP içeren kompozit hidrojenlerde SP moleküllerinin suyun hidrofilik gruplarla etkileşmesini engellemesi ile suyun difüzelebileceği boşlukların azlığı şeklinde açıklanabilir.

Aynı şekilde 60 mg ZA içeren hidrojenlerde KsG miktarının artması ile SP kiline göre S_d değerlerinde daha fazla düşme görülmektedir. Bunun nedeni de yine KsG içeren hidrojenlerde KsG moleküllerinin hidrofilik gruplarla suyun etkileşmesini önlemesi ve suyun difüzelebileceği boşlukların azalması olarak açıklanabilir.

60 mg ZA içeren farklı SP ve KsG içeriklerine sahip hidrojenlerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.22. Farklı SP içeriğine sahip AAm/ZA/SP hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



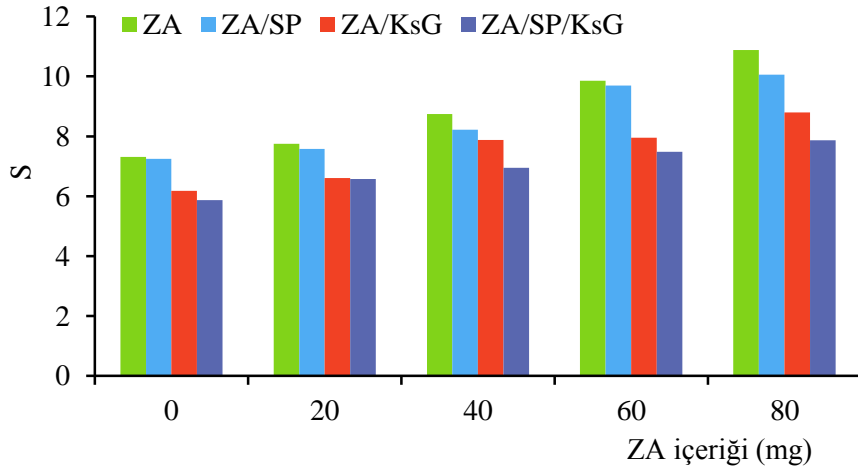
Şekil 4.23. Farklı KsG içeriğine sahip AAm/ZA/KsG hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri

4.3.3. Şişmeye Yardımcı Monomer Etkisi

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

Çizelge 4.1 incelendiğinde ZA içermeyen AAm hidrojelinde 7,315 gibi bir şişme değeri gösterirken 20-80 mg ZA içeren hidrojelinde şişme değerleri 7,747-10,883 arasında değişmiştir. Bu beklenen bir sonuç olmuştur. Benzer şekilde SP ve KsG içeren hidrojelinde şişme, ZA artışına bağlı olarak artış göstermiştir.

Genel olarak bu çalışmada elde edilen polimerik örneklerin şişme değerlerine ZA, KsG ve SP etkisinin beraber değerlendirilebilmesi için Şekil 4.24 oluşturulmuştur. Şekil 4.24'te, sentezde yer alan yardımcı monomer (ZA), kil (SP) ve doğal bir polimer olan ksantan gaminin (KsG) şişmeye olan etkisi aynı anda değerlendirilebilmiştir.



Şekil 4.24. Şişme değerlerinin ZA içeriği ile değişimi

4.3.4. Dengede Su İçeriği

Çapraz bağlı polimerler çözücü ortamına bırakıldıktan belirli bir süre sonra, çözücünün yapıya girme ve yapıdan salınma hızları eşit hale gelir ve dengeye ulaşılır. Bu noktada Hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Denge sıvı içeriği (denge su içeriği, DSİ) bu durumdaki hidrojeller için hesaplanan ve biyoyumluluk için oldukça önemli olan bir parametredir. Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanan DSİ değerleri Çizelge 4.3-4.4'de verilmiştir. Hidrojeller için DSİ değerlerinin 0,60'dan büyük olması, bu yapıların, potansiyel biyoyumluluğunun bir göstergesidir. Çizelgeler incelendiğinde, hidrojellerde, ZA miktarının artmasıyla DSİ değerleri artış göstermektedir. SP ve KsG içeren hidrojellerin DSİ değerlerinin, SP ve KsG içermeyenlere göre oranla daha düşük olduğu gözlenmektedir. Yüksek ZA içeriklerine ulaşıldığında DSİ değerlerinde önemli bir artış olmadığı izlenmektedir.

60 mg ZA içeren hidrojellerde SP ve KsG değişimi için elde edilen DSİ değerleri de S_d değerleri ile uyumlu bir şekilde, eklenen SP ve KsG miktarı ile düştüğü izlenmiştir.

Çizelge 4.3. Hazırlanan AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin denge su içeriği (DSİ) değerleri

	AAm/ZA	AAm/ZA/SP	AAm/ZA/KsG	AAm/ZA/ KsG/SP
ZA/mg	Denge su içeriği, DSİ			
0	0,8797	0,8788	0,8607	0,8545
20	0,8857	0,8835	0,8686	0,8680
40	0,8974	0,8915	0,8874	0,8742
60	0,9079	0,9065	0,8883	0,8821
80	0,9158	0,9096	0,8979	0,8873

Çizelge 4.4. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip 60 mg ZA içeren AAm/ZA/SP ve AAm/ZA/KsG hidrojellerinin denge su içeriği (DSİ) değerleri

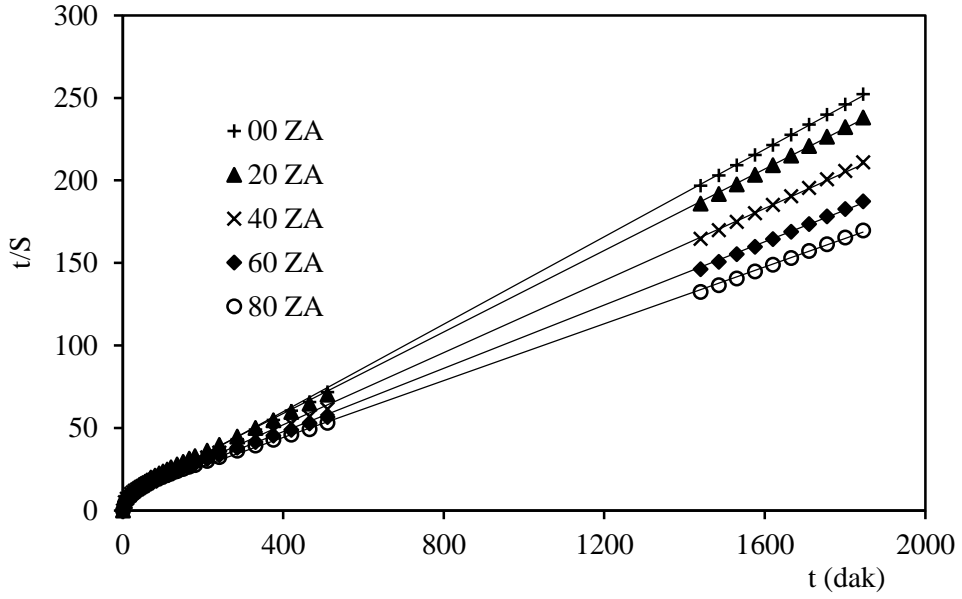
	%0,0	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Denge su içeriği, DSİ				
SP	0,9079	0,9072	0,9065	0,9056	0,9014
KsG	0,9079	0,8923	0,8883	0,8777	0,8672

4.3.5. Şişme Kinetiği

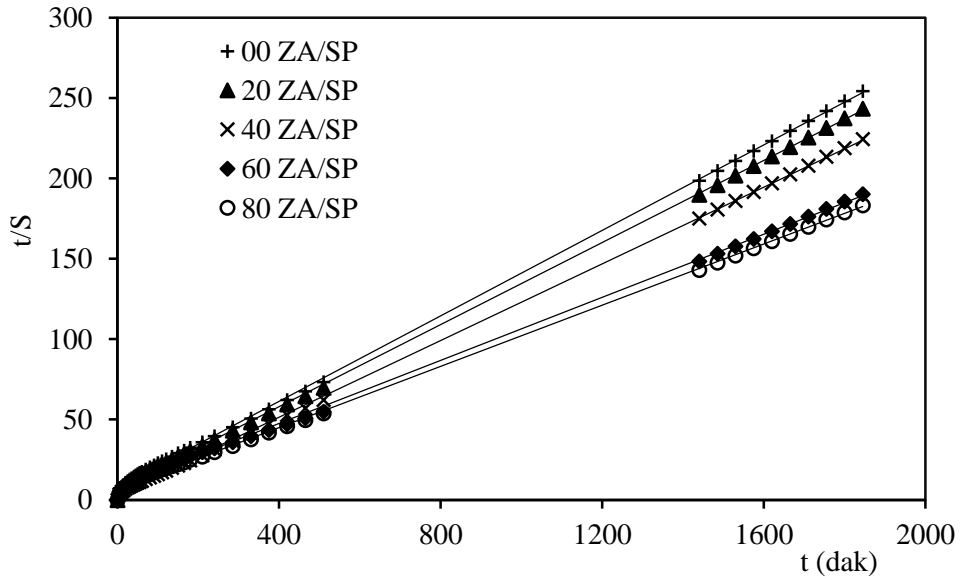
Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır. Eşitlik 3’de verilen bağıntı değerlendirilerek elde edilen Eşitlik 4 kullanılarak şişme kinetiğinin matematiksel analizi yapılabilir. Bu bağıntı ile bulunan sonuçlar değerlendirilerek çapraz bağlı polimerler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

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

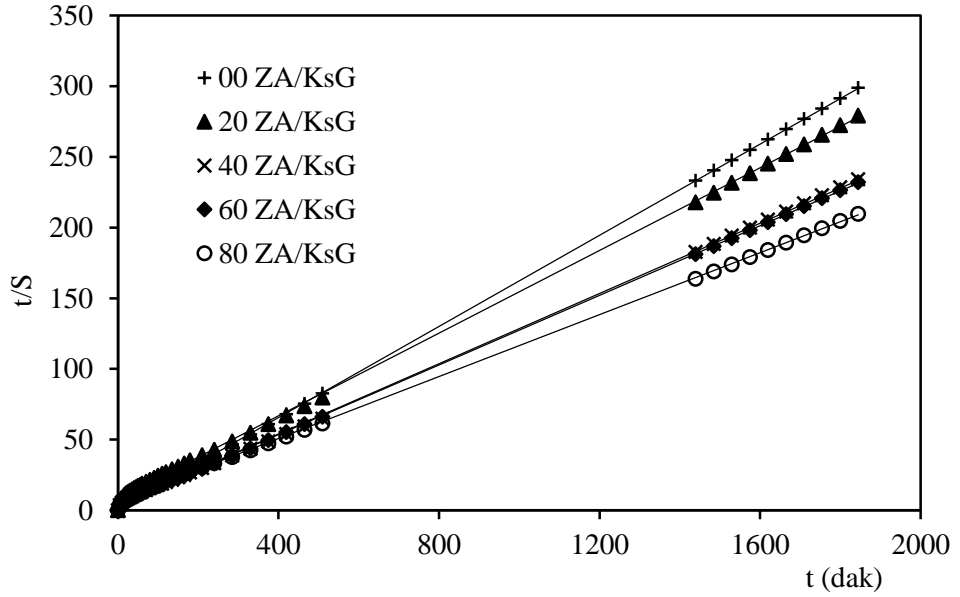
İlgili doğruların eğimlerinden Eşitlik 4’de verilen B ve doğruların kesiminden de A değerleri bulunmuştur. B değeri, $1/S_{mak}$ ’a eşit olup bu eşitlikten S_{mak} değeri bulunmuştur. A değeri $1/S_{mak}^2 k_s$ ’ye ve aynı zamanda $1/r_0$ ’a eşit olup eşitliklerden k_s ve r_0 değerleri bulunmuştur. Bulduğumuz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



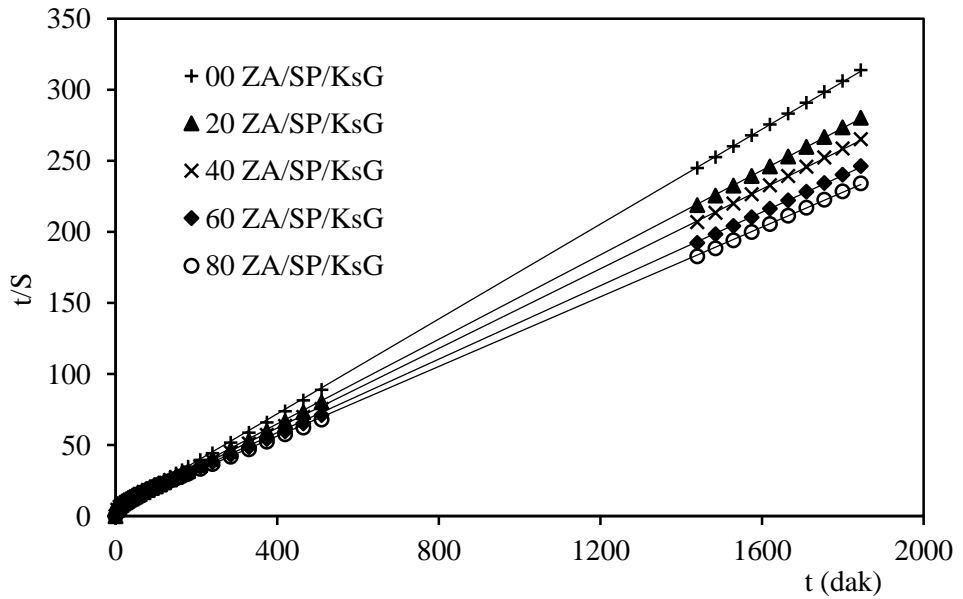
Şekil 4.25. AAm/ZA hidrojjlerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.26. AAm/ZA/SP hidrojjlerinin şişme kinetiği eğrileri



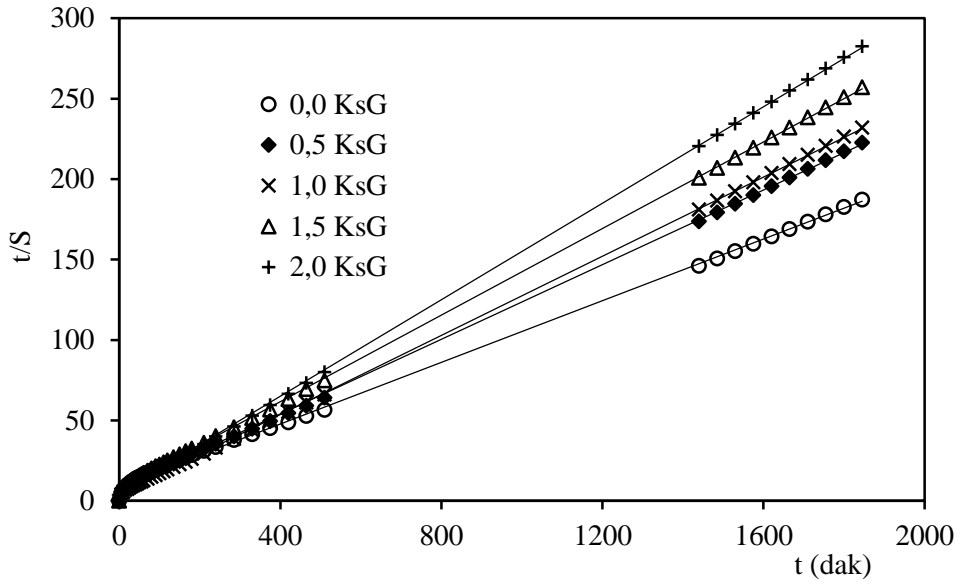
Şekil 4.27. AAm/ZA/KsG hidrojjlerinin şişme kinetiği eğrileri



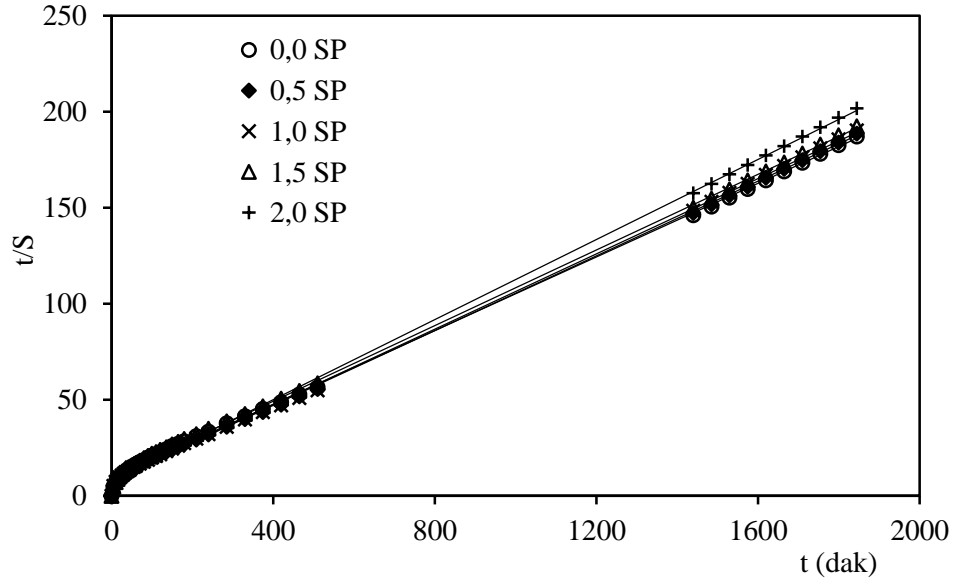
Şekil 4.28. AAm/ZA/SP/KsG hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 4.5. AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

	AAm/ZA	AAm/ZA/SP	AAm/ZA/KsG	AAm/ZA/KsG/SP
ZA/mg	Başlangıç şişme hızı, r_0 (dS/dt) ₀ , g _{su} /g _{jel} dak			
0	0,146	0,124	0,816	0,188
20	0,107	0,144	0,120	0,182
40	0,120	0,270	0,224	0,167
60	0,107	0,122	0,230	0,142
80	0,102	0,144	0,142	0,139
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^3$, g _{jel} /g _{su} dak			
0	2,558	2,182	21,166	5,232
20	1,632	2,341	2,552	4,022
40	1,432	3,387	3,448	3,283
60	0,984	1,171	3,484	2,370
80	0,757	1,305	1,700	2,087
	Teorik denge şişme, S_{mak} , g _{su} /g _{jel}			
0	7,553	7,524	6,207	5,992
20	8,104	7,837	6,845	6,725
40	9,158	8,382	8,065	7,133
60	10,428	10,194	8,130	7,734
80	11,614	10,504	9,141	8,157



Şekil 4.29. Farklı KsG içeriğine sahip AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.30. Farklı SP içeriğine sahip AAm/ZA/SP hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri

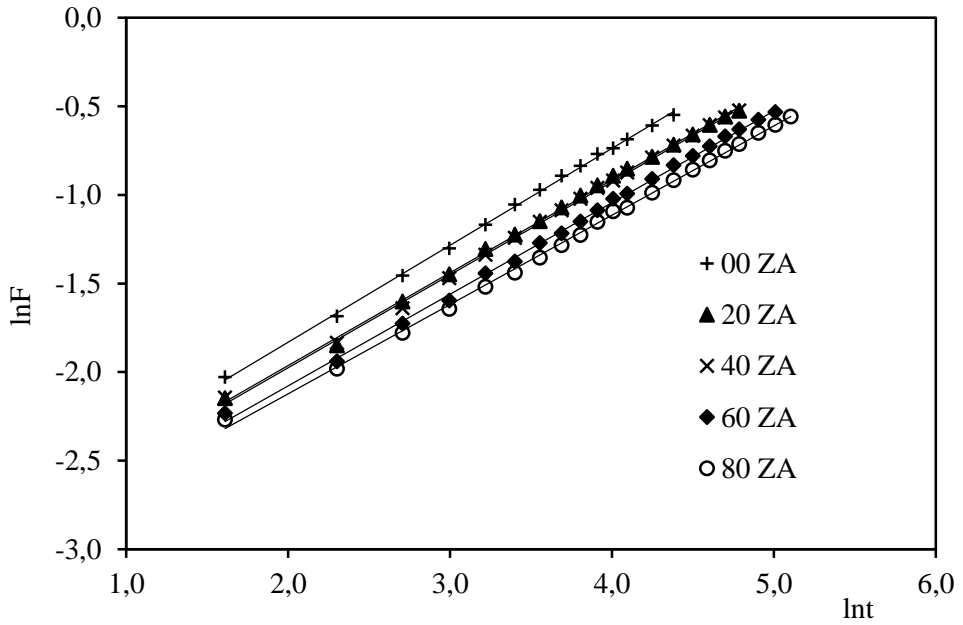
Çizelge 4.6. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip ve 60 mg ZA içeren hidrojelilerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

	%0,0	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Başlangıç şişme hızı, r_0 (dS/dt) ₀ , g _{su} /g _{jel} dak				
SP	0,107	0,124	0,122	0,102	0,122
KsG	0,107	0,131	0,230	0,127	0,198
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^3$, g _{jel} /g _{su} dak				
SP	0,984	1,174	1,171	0,988	1,322
KsG	0,984	1,760	3,484	2,308	4,465
	Teorik denge şişme, S_{mak} , g _{su} /g _{jel}				
SP	10,428	10,277	10,194	10,163	9,588
KsG	10,428	8,621	8,130	7,429	6,667

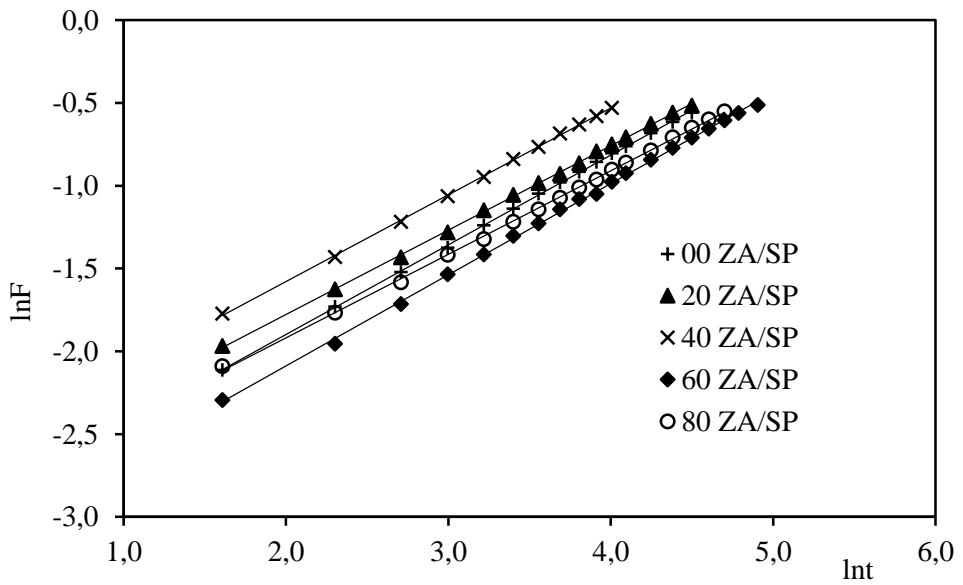
Hidrojeller için verilen Çizelge 4.5-4.6 incelendiğinde, en belirgin özellik, S_{mak} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin AAm/ZA hidrojelleri dinamik şişme testleri sonucunda 7,315-10,883 arasında şişme değerleri gösterirken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, 7,553-11,614 olarak hesaplanmıştır. SP ve KsG değişimi için elde edilen S_{mak} değerleri de aynı şekilde dinamik şişme testleri sonunda elde edilen değerler ile uyumludur. Bu uyum, şişme kinetiği analizinin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesi olabilir.

4.3.6. Suyun Difüzyonu

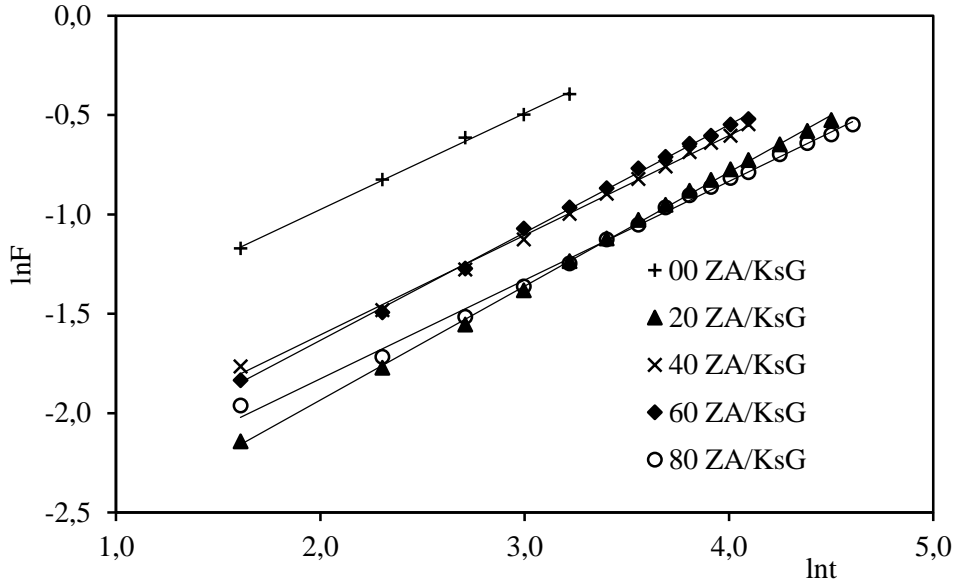
Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır. Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 5'te verilen temel bağıntı incelenmektedir. Bu amaçla PEGDA ile çapraz bağlanmış kopolimerlere su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 5'te verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilmiştir. Grafiklerde elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli n ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti k değerleri bulunmuştur. Bulunan n ve k değerlerinden Eşitlik 6'daki difüzyon katsayısı (D) hesaplanmıştır. n , k ve D değerleri Çizelge 4.7 – 4.8'de verilmiştir.



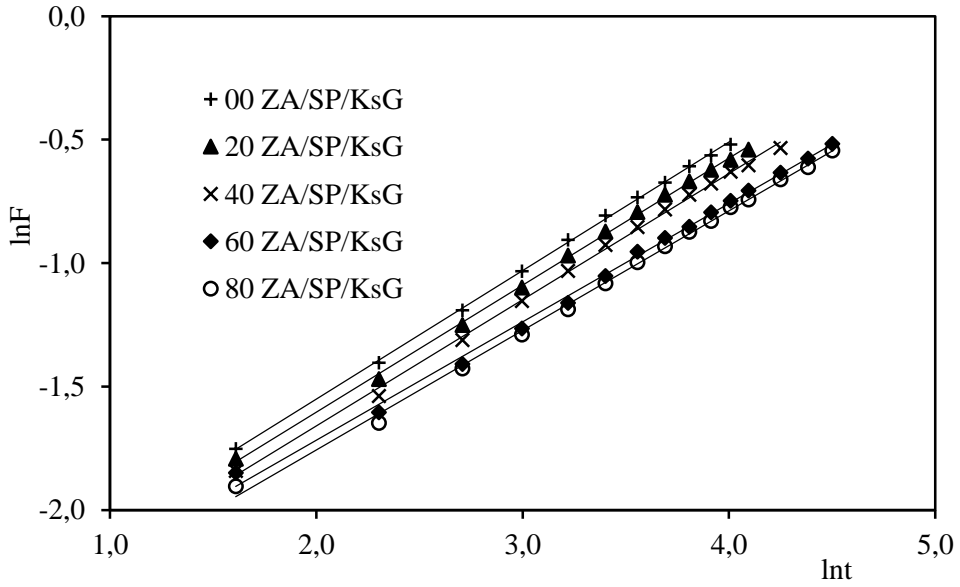
Şekil 4.31. AAm/ZA hidrojenlerinde $\ln F - \ln I$ değişimi



Şekil 4.32. AAm/ZA/SP hidrojenlerinde $\ln F - \ln I$ değişimi



Şekil 4.33. AAm/ZA/KsG hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi

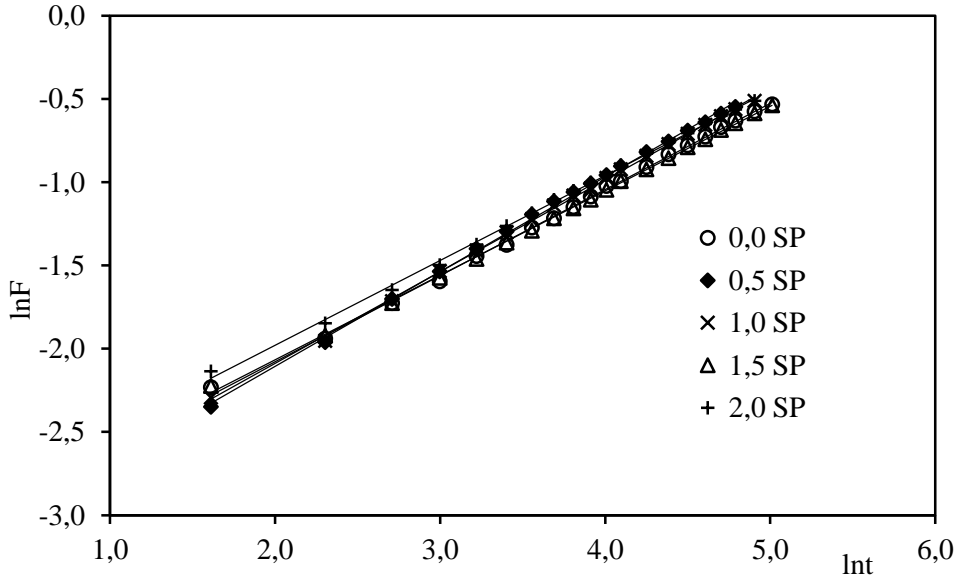


Şekil 4.34. AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi

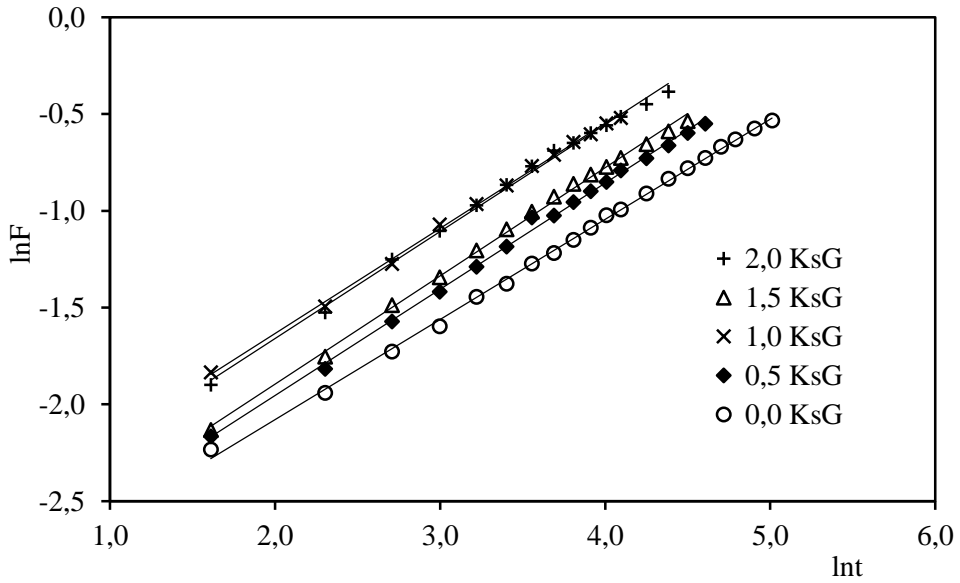
Çizelge 4.7. AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG ve AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri

	AAm/ZA	AAm/ZA/SP	AAm/ZA/KsG	AAm/ZA/SP/KsG
ZA/mg	Difüzyon üsteli, n			
0	0,547	0,442	0,484	0,521
20	0,524	0,510	0,574	0,515
40	0,524	0,524	0,502	0,511
60	0,517	0,551	0,543	0,479
80	0,504	0,505	0,497	0,484
	Difüzyon sabiti, k x 10 ³			
0	53,702	50,691	143,245	74,893
20	49,302	61,011	45,913	71,841
40	48,665	72,309	73,476	68,501
60	44,525	41,160	65,980	68,859
80	43,722	53,499	59,570	65,507
	Difüzyon katsayısı, D x 10 ⁵			
0	42,513	5,733	106,886	45,574
20	30,018	33,531	46,828	45,828
40	31,730	62,464	46,236	42,878
60	29,482	38,028	68,802	27,646
80	24,091	34,198	32,285	27,316

Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,442 ile 0,574 arasında bulunmuştur. Bu değerler yardımıyla üretilen polimerlerden bazılarının Fick tipi, bazılarının da Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girdiğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.35. Farklı SP içeriğine sahip AAm/ZA/SP hidrojelinde $\ln F - \ln I$ değişimi



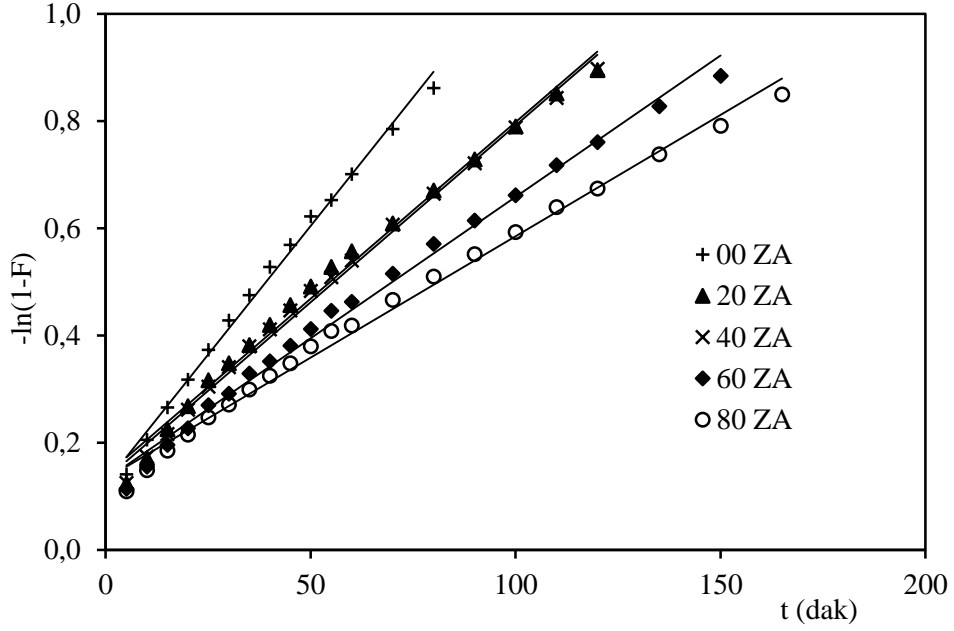
Şekil 4.36. Farklı KsG içeriğine sahip AAm/ZA/KsG hidrojelinde $\ln F - \ln I$ değişimi

Çizelge 4.8. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip 60 mg ZA içeren hidrojellerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri

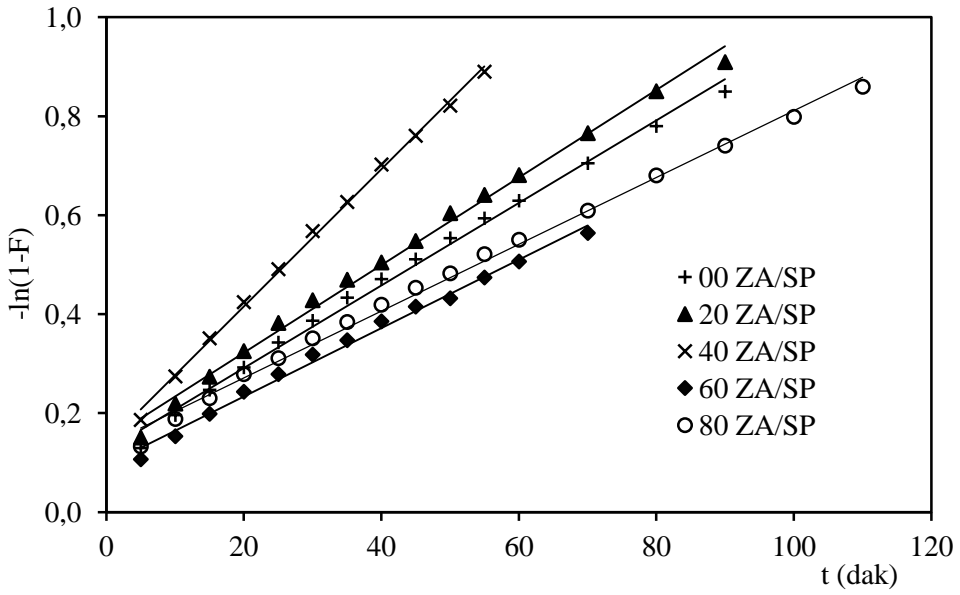
	%0,0	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Difüzyon üsteli, n				
SP	0,517	0,569	0,551	0,508	0,509
KsG	0,517	0,548	0,543	0,559	0,553
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$				
SP	44,525	39,008	41,160	45,867	49,917
KsG	44,525	47,383	65,980	49,188	62,901
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^5$				
SP	29,482	45,260	38,028	21,478	22,316
KsG	29,482	40,571	68,802	42,976	62,074

4.3.7. Suyun Soğurum Hızı

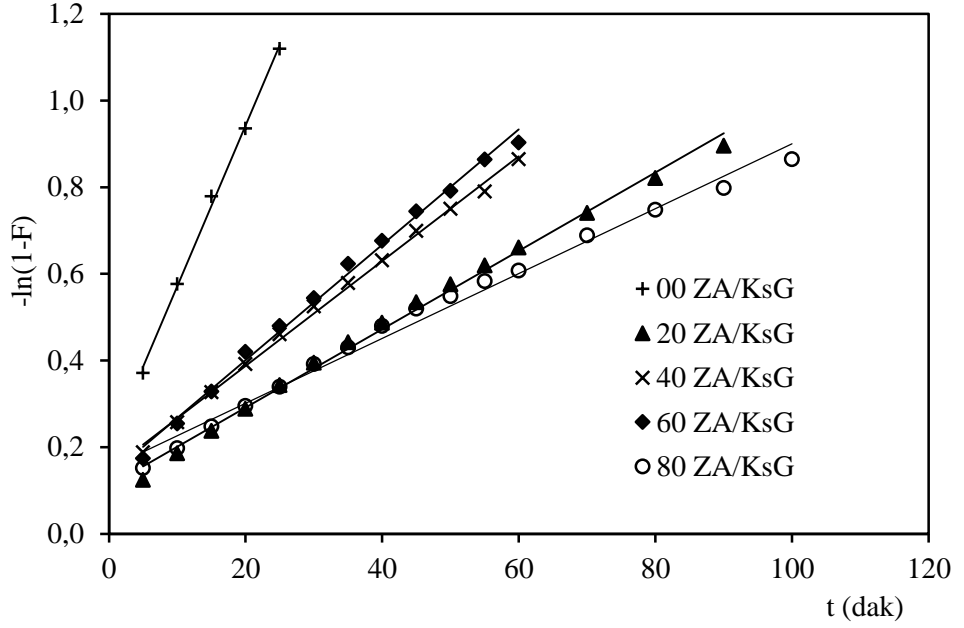
Çapraz bağlı polimer ya da gözenekli katılara suyun difüzyonunu karakterize eden bir diğer parametre de su soğurum hız sabiti (K_{ss}) dir. Eşitlik 7'den elde edilen K_{ss} değerleri değerlendirilir ve su soğurumunun temeli araştırılarak bulunur (Ali vd., 2003; Karadağ vd., 2004, 2005, 2006). $-\ln(1-F) - t$ grafiklerinin eğiminden hesaplanan K_{ss} değerleri Çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.



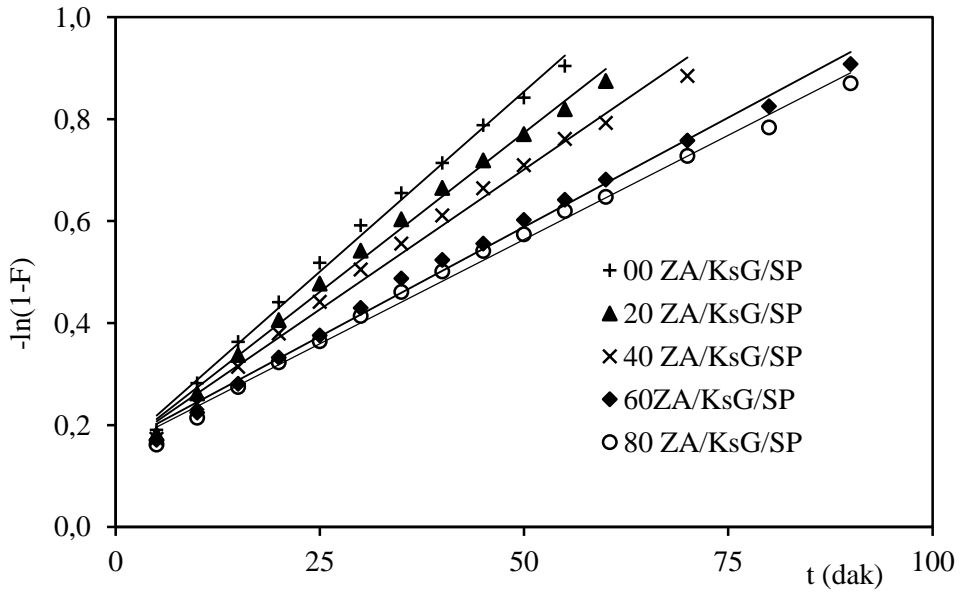
Şekil 4.37. AAm/ZA hidrojellerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi



Şekil 4.38. AAm/ZA/SP hidrojellerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi



Şekil 4.39. AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi

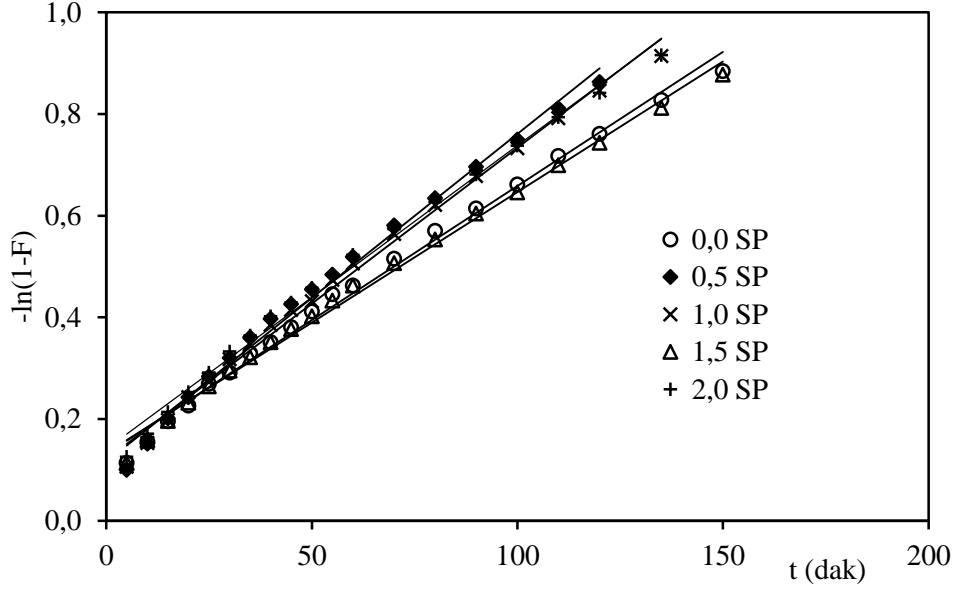


Şekil 4.40. AAm/ZA/KsG/SP hidrojenlerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi

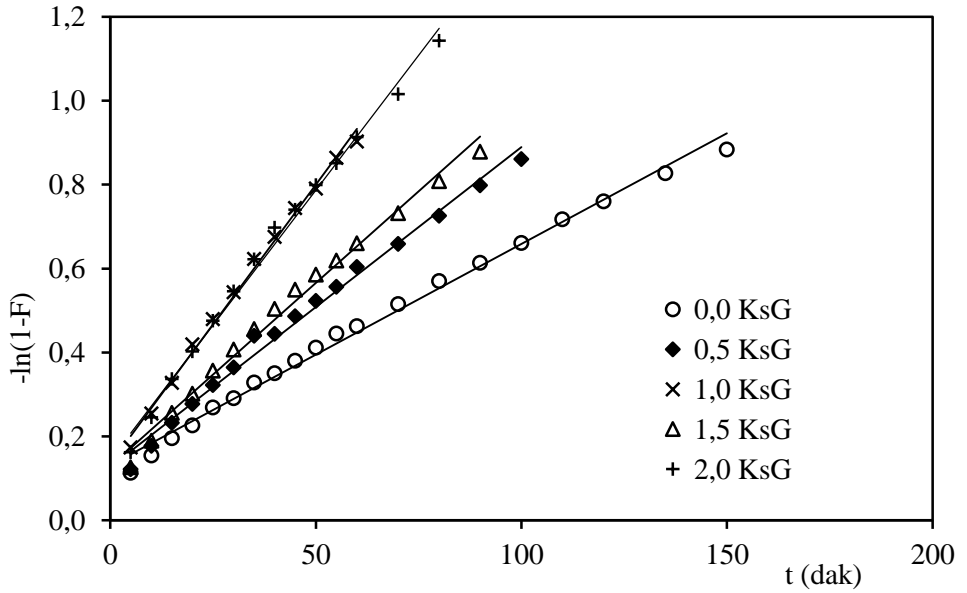
Çizelge 4.9. AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerinde su soğurum hız sabiti değerleri

	AAm/ZA	AAm/ZA/ SP	AAm/ZA/ KsG	AAm/ZA/ KsG/SP
ZA/mg	Su soğurum hız sabiti, $K_{ss} \times 10^3$			
0	9,59	8,33	37,14	14,12
20	6,59	8,85	9,04	12,49
40	6,60	13,87	12,11	10,97
60	4,53	6,92	13,31	8,58
80	5,28	6,70	7,50	8,20

K_{ss} değeri, genellikle ZA eklenmesi ile azalmıştır. Su soğurumunun düşük ZA değerlerinde artış gösterdiği söylenebilir. Aynı şekilde SP ve KsG eklenmesi ile de K_{ss} değerlerinde düşüş görülmektedir ve doğal polimer ve kil eklenmesiyle düşüş oranının, ZA eklenmesiyle oluşan düşme oranından fazla olduğu görülmektedir. Bu nedenle, AAm/ZA hidrojenlerinin gözeneklerine su difüzyonunun, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG ve AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerine göre daha kararlı bir şekilde ilerleyebileceği ya da daha kararlı davranabileceği düşünülebilir.



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



Şekil 4.42. Farklı KsG içeriğine sahip AAm/ZA/KsG hidrojellerinin $-\ln(1-F) - t$ değişimi

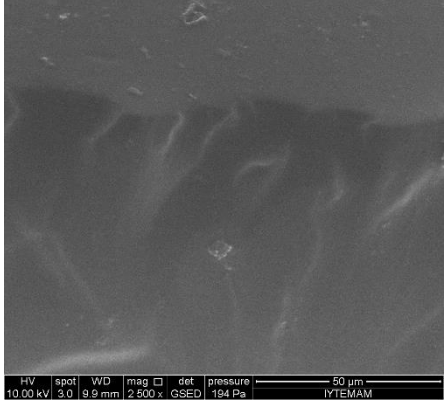
Çizelge 4.10. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip 60 mg ZA içeren hidrojenlerin su soğurum hız sabiti değerleri

	%0,0	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Su soğurum hız sabiti, $K_{ss} \times 10^3$				
SP	5,28	6,45	6,13	5,14	6,00
KsG	5,28	7,63	13,31	8,73	12,90

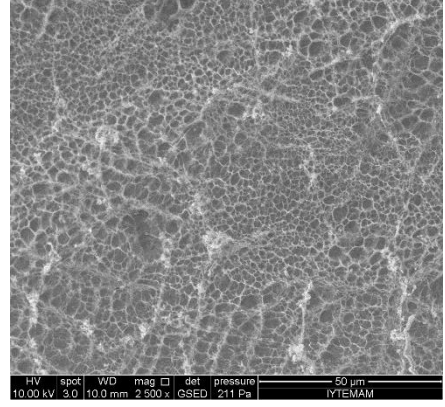
Farklı SP ve KsG içeriğine sahip 60 mg ZA içeren polimerik örneklerin K_{ss} değerleri incelendiğinde SP ve KsG içermeyenlere göre su soğurumunun yüksek SP ve KsG değerlerinde genellikle artış gösterdiği söylenebilir (Çizelge 4.10). KsG oranının artmasıyla meydana gelen K_{ss} değerindeki artış oranının, SP oranının artmasıyla meydana gelen K_{ss} değerindeki artış oranından fazla olduğu görülmüştür. Bu nedenle, değişen oranlarda SP içeren hidrojenlerin gözeneklerine su difüzyonunun, değişen oranlarda KsG içeren hidrojenlere göre daha kararlı bir şekilde ilerleyebileceği ya da daha kararlı davranabileceği söylenebilir.

4.4. SEM Çalışmaları

Hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM mikrografları alınmıştır. SEM mikrograflarının elde edilmesinde şişmiş haldeki polimerik örnekler kullanılmıştır. Farklı büyütme ölçekleri kullanılarak alınan görüntüler Şekil 4.43-4.46'da sunulmuştur. SEM mikrografları, çapraz bağlanmalar sonucunda oluşan gözenekler hakkında görsel fikir vermektedir.

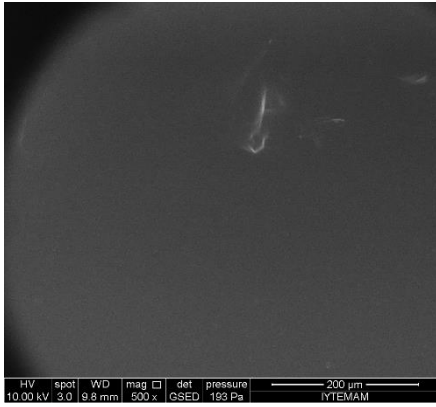


a)

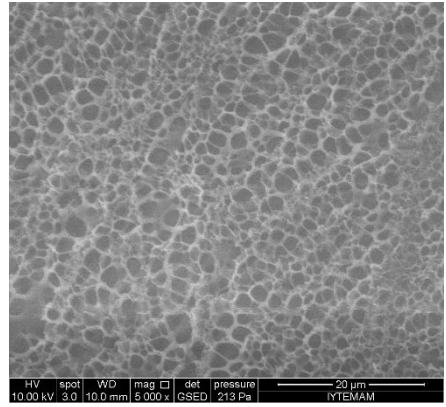


b)

Şekil 4.43. 0 ZA (a) ve 60 ZA (b) hidrojellerinin SEM mikrografları

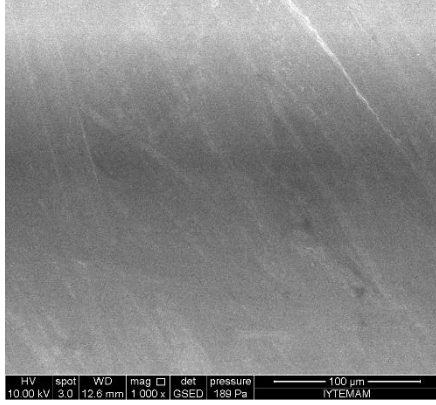


a)

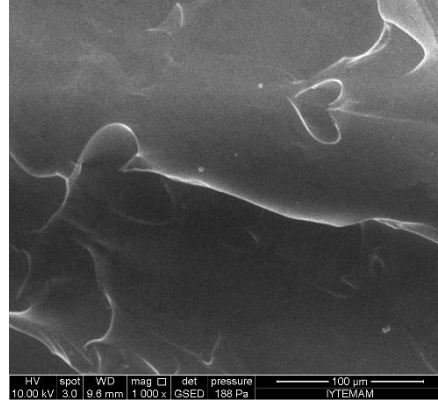


b)

Şekil 4.44. 0 ZA/SP (a) ve 60 ZA/SP (b) hidrojellerinin SEM mikrografları

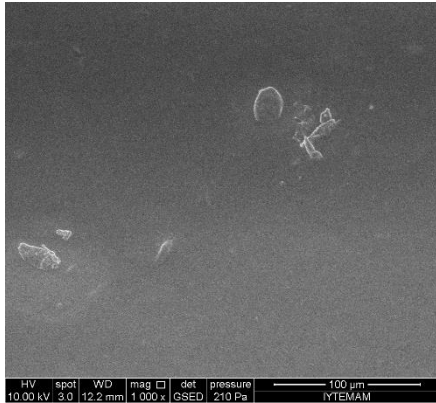


a)

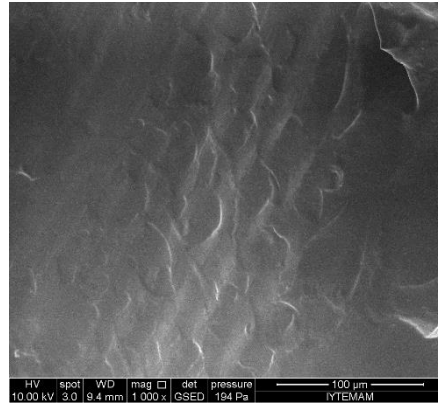


b)

Şekil 4.45. 0 ZA/KsG (a) ve 60 ZA/KsG (b) hidrojellerinin SEM mikrografları



a)



b)

Şekil 4.46. 0 ZA/SP/KsG (a) ve 60 ZA/SP/KsG (b) hidrojellerinin SEM mikrografları

4.5. Yüzeğe Soğurum

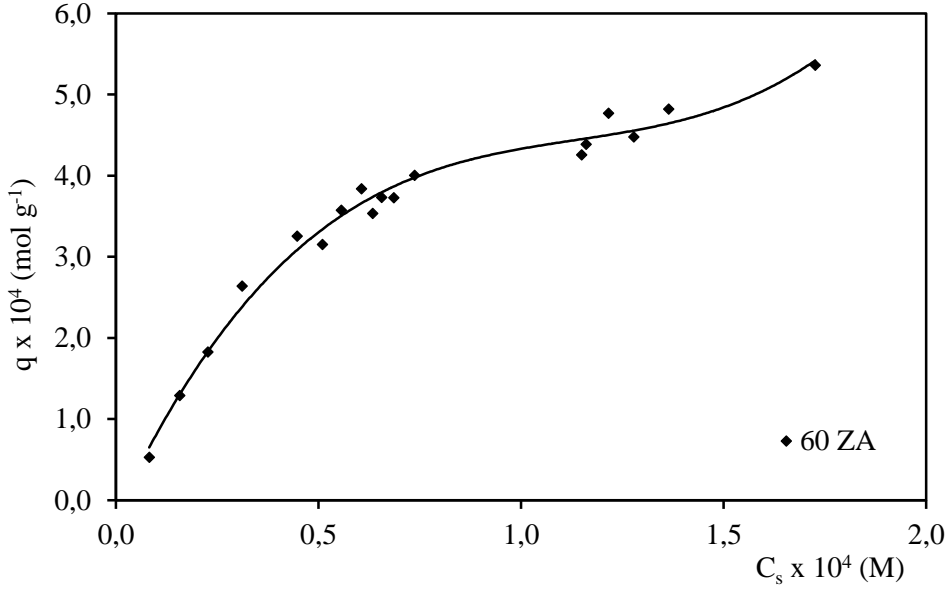
ZA yardımcı monomeri kullanılarak sentezlenen anyonik özellikteki yarı-IPN'lerin ve hidrojjelerin yüzeğe soğurum özelliklerinin araştırılabilmesi için, sulu ortamlarda katyonik özellik gösteren bir boyarmaddenin model molekül olarak kullanılması amaçlanmıştır. Kimyasal yapısı Çizelge 3.2'de sunulan JGB, katyonik özellikte bir boyarmaddedir ve anyonik özellikteki çapraz bağı polimerler ile kuvvetli etkileşim göstermesi beklenir (Karadağ vd., 1998; Üzüm, 2008).

Yüzeğe soğurum çalışmalarında temel olarak araştırılması gereken önemli iki nokta vardır. Bunlardan birinci, soğuruma çözelti derişiminin etkisi, ikincisi ise sabit çözelti derişiminde yardımcı monomer etkisidir.

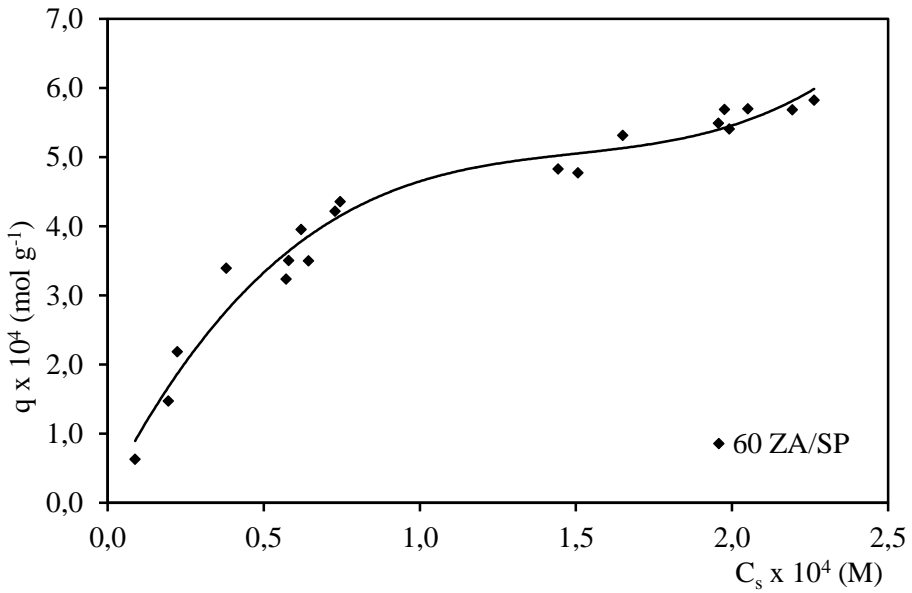
Boyarmadde soğurumuna derişimin etkisini araştırabilmek amacıyla, 60 mg sabit kütlede yardımcı monomer içeriğine sahip yarı-IPN'lerin ve hidrojjelerin, $2,0 \times 10^{-4} - 20,0 \times 10^{-4}$ M arasında değışen farklı derişimde JGB çözeltileri ile dengeye gelene dek etkileşmeleri sağlanmıştır. 25°C 'da gerçekleştirilen soğurum çalışmaları sonucu elde edilen veriler yardımıyla, denge adsorpsiyon izotermi oluşturularak adsorpsiyon kapasitesi olarak adlandırılan, 1,0 g çapraz bağı polimer tarafından soğurulan boyarmaddenin mol miktarı, q hesaplanmıştır. JGB için Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan q değıerleri ve çözeltilerin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen denge adsorpsiyon izotermi, Şekil 4.47, 4.48, 4.49 ve 4.50'de gösterilmiştir.

Grafikler incelendiğinde, adsorpsiyon izotermi derişimlerine paralel olarak aynı karakterde artışlar gösterdiği söylenebilir. Bu da beklenen bir sonuçtur. Sentezlenen yarı-IPN'lerin ve hidrojjelerin çok yoğun ortamlarda bile soğurum yapabilme yetenekleri ortaya konmuştur.

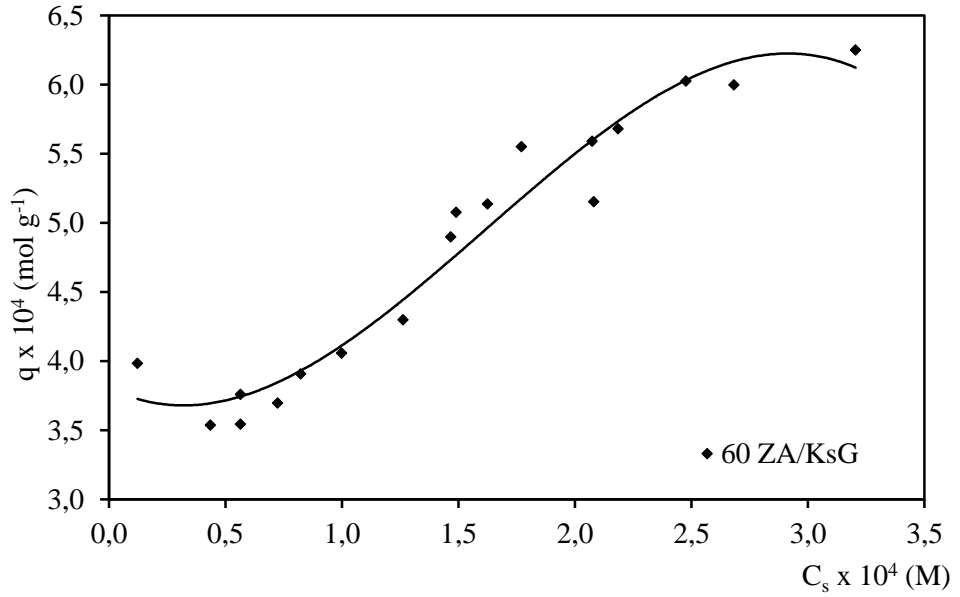
Görsel olarak fikir vermesi amacıyla, 4 farklı derişimde çözelti ile dengeye gelen yarı-IPN'lerin ve hidrojjelerin görünümü Şekil 4.51, 4.52, 4.53 ve 4.54'de verilmiştir.



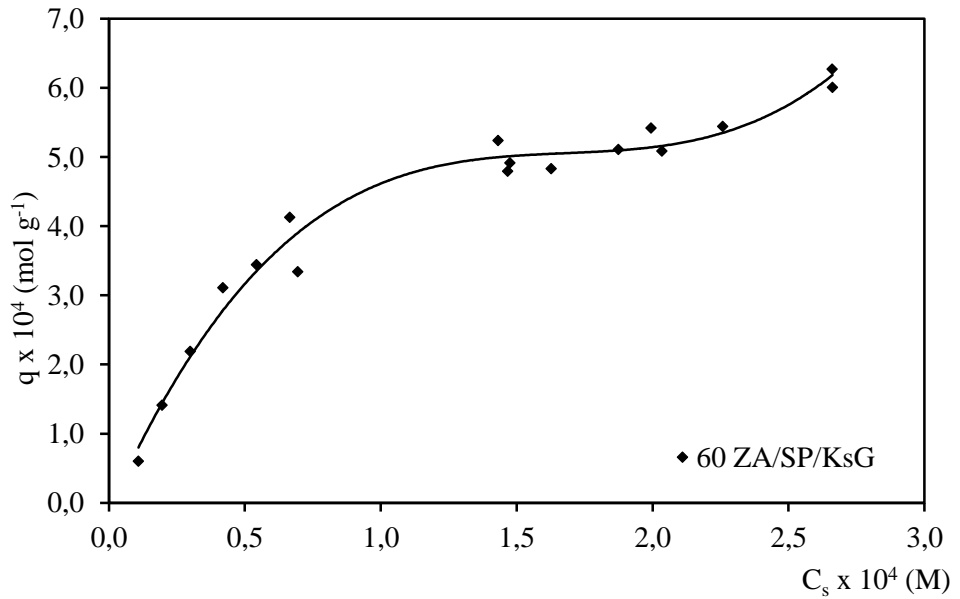
Şekil 4.47. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/ZA hidrojellerine JGB soğurumu



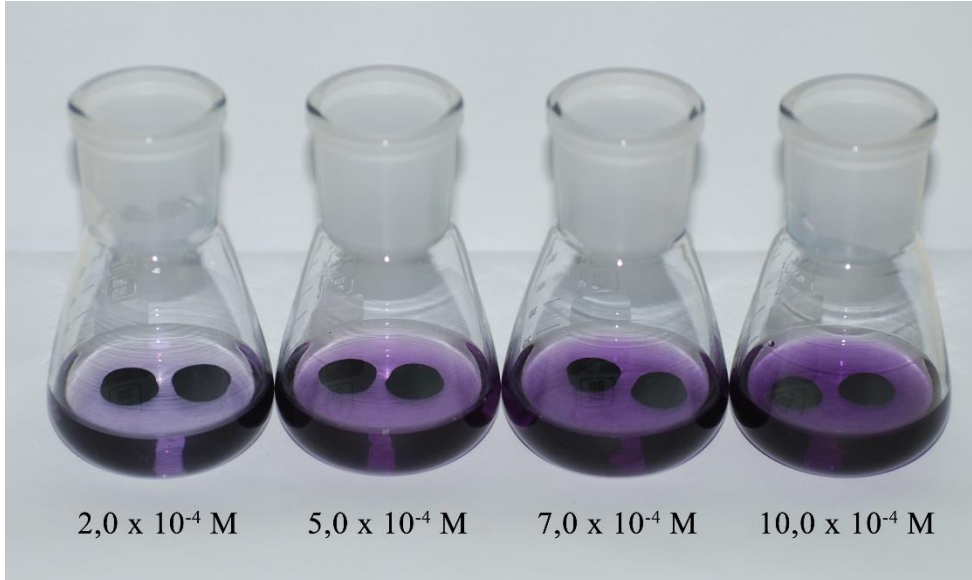
Şekil 4.48. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/ZA/SP yarı-IPN'lerine JGB soğurumu



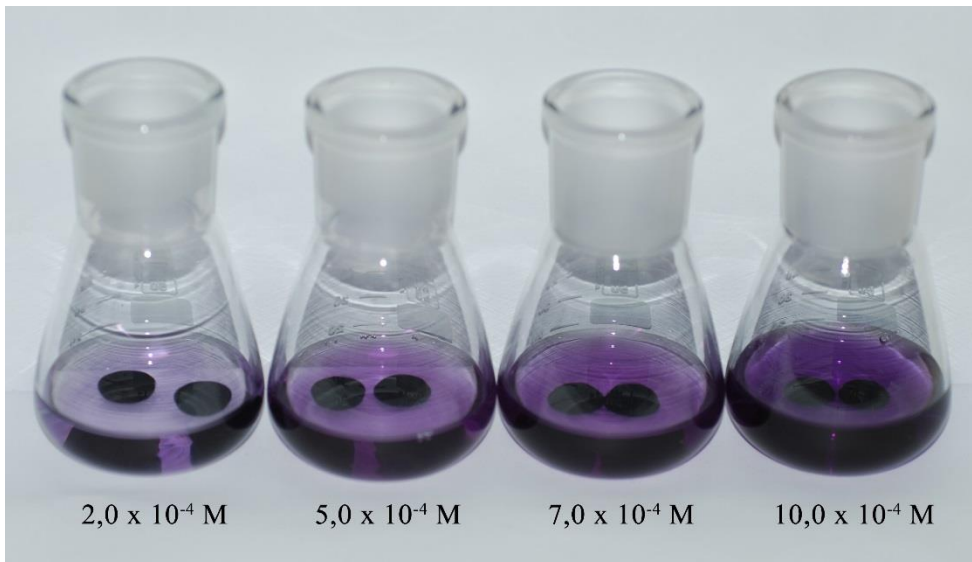
Şekil 4.49. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/ZA/KsG yarı-IPN'lerine JGB soğurumu



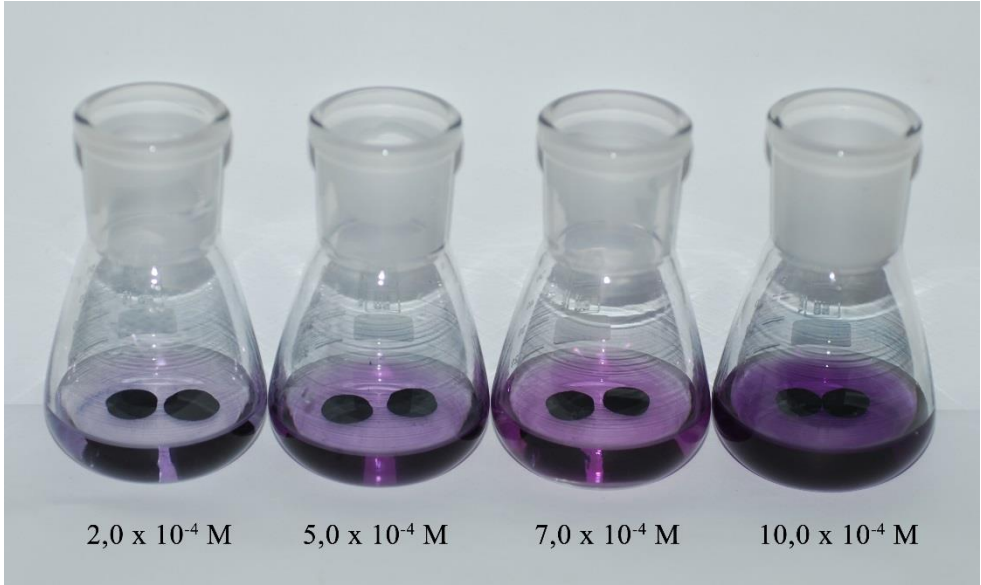
Şekil 4.50. PEGDA ile çapraz bağlı AAm/ZA/SP/KsG yarı-IPN'lerine JGB soğurumu



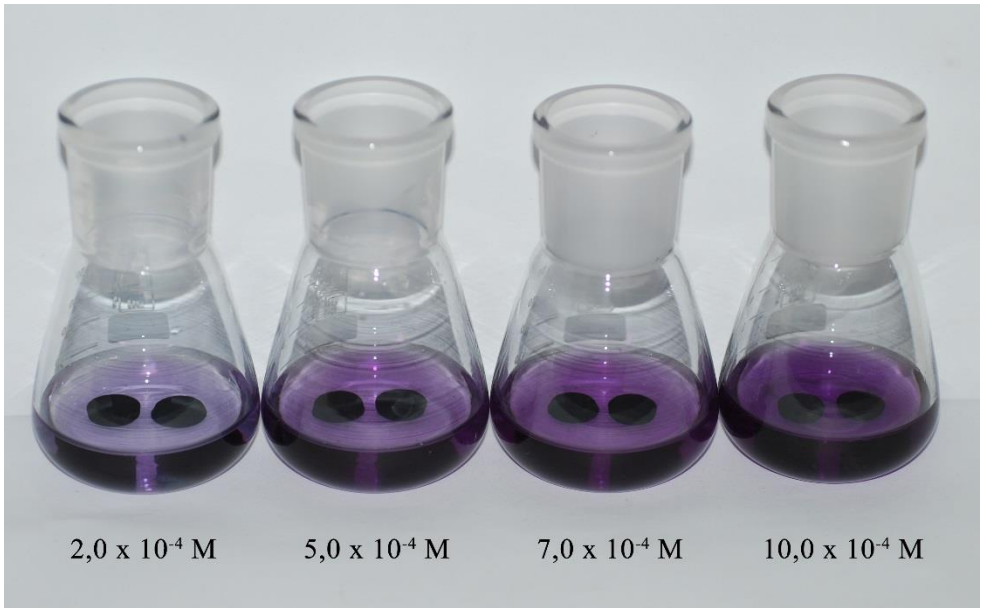
Şekil 4.51. AAm/ZA hidrojjellerinin farklı derişimlerde JGB çöztisindeki görünümleri



Şekil 4.52. AAm/ZA/SP hidrojjellerinin farklı derişimlerde JGB çöztisindeki görünümleri



Şekil 4.53. AAm/ZA/KsG hidrojellerinin farklı derişimlerde JGB çözeltilisindeki görünümleri



Şekil 4.54. AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin farklı derişimlerde JGB çözeltilisindeki görünümleri

Yüzeğe soğuruma ZA etkisinin araştırılması amacıyla $20,0 \times 10^{-4}$ M sabit çözeltili derişimi seçilmiştir. 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmanın ikinci kısmında, 20, 40, 60 ve 80 mg yardımcı monomer içeren hidrojeller sabit derişimdeki çözeltiler ile dengeye gelene kadar etkileştirilmiştir. Ayrıca, yarı-IPN yapıda bulunan SP ve KsG miktarının soğuruma etkisini araştırabilmek için değişen oranlarda polimer içeren hidrojeller sabit derişimde çözeltiler ile etkileştirilmiştir. Eşitlik 7, 8 ve 9 yardımıyla hesaplanan q, %Ads ve K_d değerleri Çizelge 4.11 ve 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin %Ads, q ve K_d değerleri

	AAm/ZA	AAm/ZA/SP	AAm/ZA/KsG	AAm/ZA/KsG/SP
ZA/mg	Yüzde adsorpsiyon, %Ads			
20	39,68	39,08	31,00	38,46
40	74,06	68,49	74,02	67,72
60	90,62	90,14	83,99	87,49
80	92,93	94,57	92,40	92,38
	Adsorpsiyon kapasitesi, q x 10^4			
20	2,47	2,64	2,57	2,79
40	4,65	4,80	4,60	4,78
60	5,71	6,07	6,50	6,15
80	6,71	6,41	5,80	6,20
	Dağılma katsayısı, K_d			
20	0,66	0,64	0,45	0,62
40	2,86	2,17	2,85	2,10
60	9,66	9,14	5,25	6,99
80	13,15	17,42	12,16	12,12

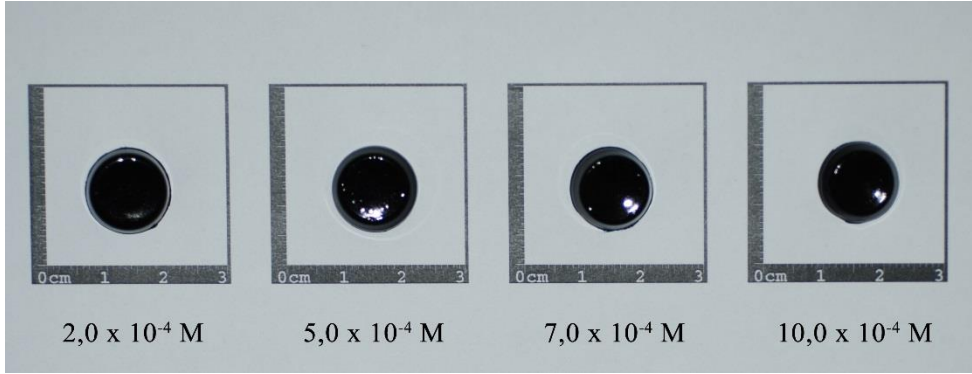
Çizelge 4.12. Farklı SP ve KsG içeriğine sahip, 60 mg ZA içeren hidrojjellerinin %Ads, q ve K_d değerleri

	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Yüzde adsorpsiyon, %Ads			
SP	89,64	90,14	89,57	89,10
KsG	90,21	83,99	92,15	87,13
	Adsorpsiyon kapasitesi, q x 10 ⁴			
SP	6,11	6,07	6,09	5,78
KsG	6,09	6,50	5,57	6,59
	Dağılma katsayısı, K_d			
SP	8,65	9,14	8,59	8,18
KsG	9,21	5,25	11,75	6,77

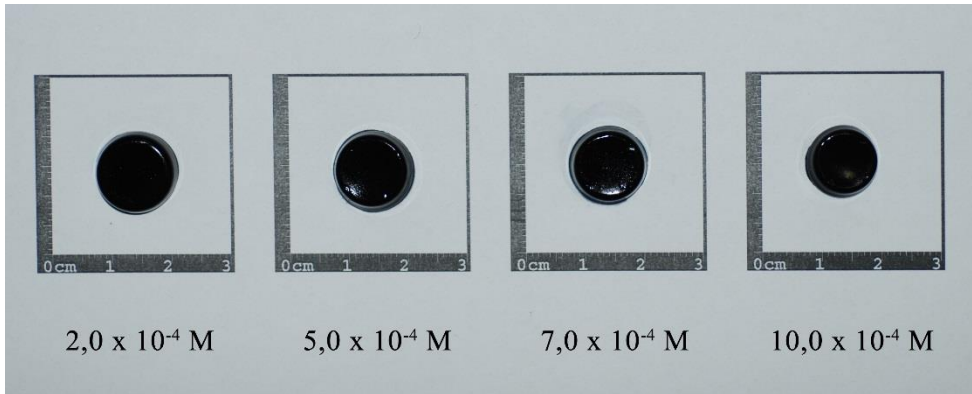
ZA içermeyen çapraz bağlı AAm polimerleri herhangi bir soğurum göstermemektedir. ZA gibi sulu ortamlarda anyonik özellik gösteren yardımcı monomerlerin çapraz bağlı kopolimerik yapıda bulunması ile katyonik moleküllere karşı duyarlı hidrojel ve yarı-IPNler elde edilmiştir. ZA miktarının artması ile artan adsorpsiyon kapasitesi değerleri bunu kanıtlar niteliktedir. Çizelge 4.11 incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin yardımcı monomer içeriğine bağlı olarak arttığı görülmektedir. %Ads ve K_d değerleri de q değerlerinde ki artışı destekler nitelikte artmıştır.

Çizelge 4.12 incelendiğinde, SP içeriğinin artmasıyla %Ads değerlerinde düşme görülmüştür. q değerlerinde de düşme gözlenmiştir ve değerler 6,11 – 5,78 arasında hesaplanmıştır. K_d değerleri de 8,65 – 8,18 arasında olacak şekilde düşmüştür. KsG içeriğinin artmasıyla da %Ads, q ve K_d değerlerinde genellikle düşüş gözlenmiştir. %Ads değerleri 89,64 – 89,10 arasında değişmiştir. q değerleri 6,09 – 6,59 arasında ve K_d değerleri de 9,21 – 6,77 arasında değişmiştir.

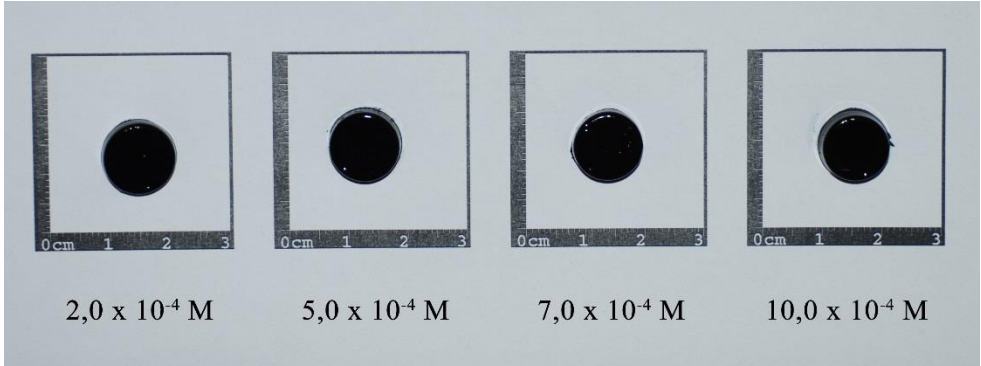
Çapraz bağlı kopolimer tarafında soğurulan boyarmadde derişiminin, çözeltide kalan boyarmadde derişimine oranlanması ile bulunan K_d değerlerinin 1'den büyük çıkması, polimerik yapının seçilen boyarmadde için iyi bir adsorban olduğu anlamına gelmektedir. Çizelgelerde sunulan K_d değerleri incelendiğinde, üretilen hidrojjellerin JGB için iyi bir adsorban oldukları söylenebilir.



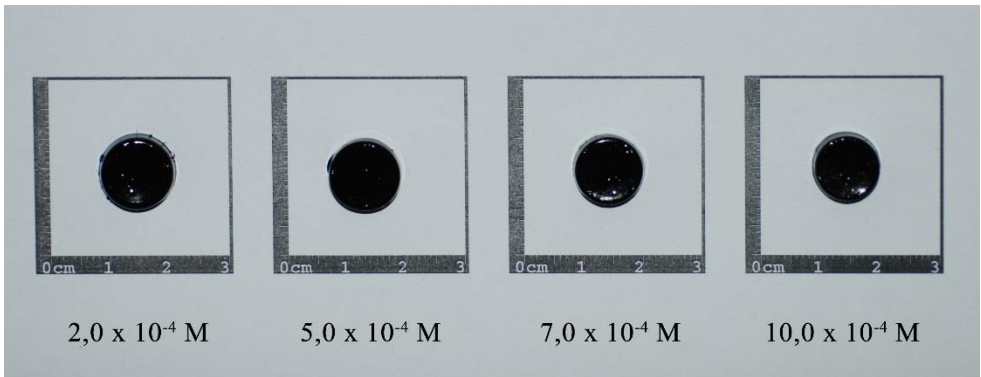
Şekil 4.55. AAm/ZA hidrojjlerinin farklı derişimlerde JGB çöztisinden çıkarılmış hallerinin görünümleri



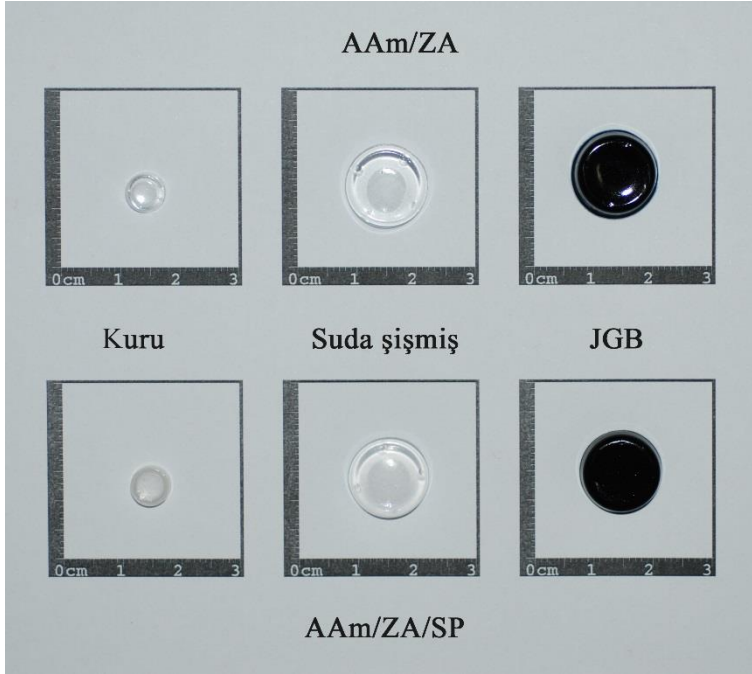
Şekil 4.56. AAm/ZA/SP hidrojjlerinin farklı derişimlerde JGB çöztisinden çıkarılmış hallerinin görünümleri



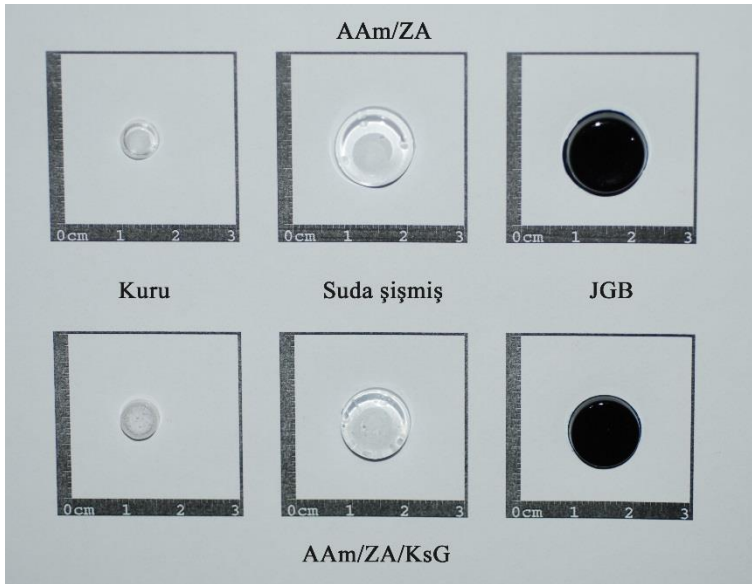
Şekil 4.57. AAm/ZA/KsG hidrojellerinin farklı derişimlerde JGB çözeltilisinden çıkarılmış hallerinin görünüşleri



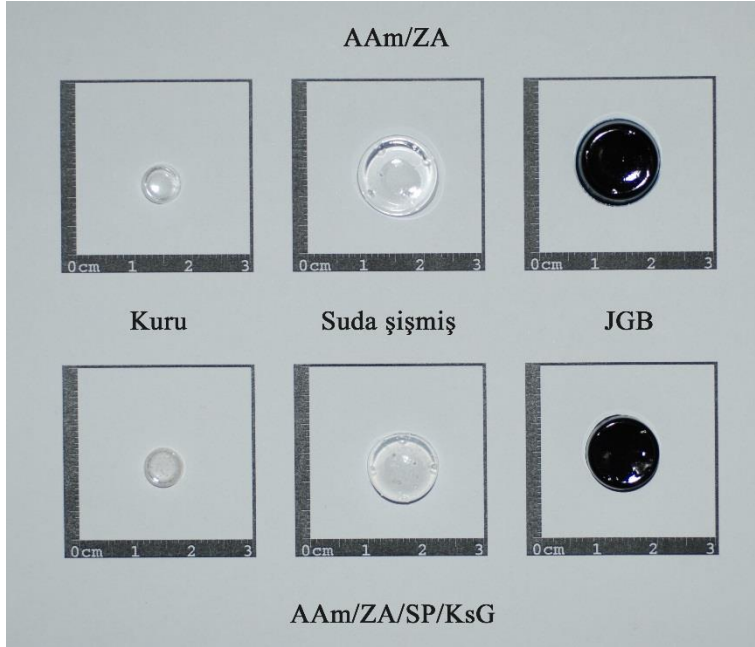
Şekil 4.58. AAm/ZA/SP/KsG hidrojellerinin farklı derişimlerde JGB çözeltilisinden çıkarılmış hallerinin görünüşleri



Şekil 4.59. AAm/ZA ve AAm/ZA/SP hidrojenlerinin kuru, suda ve JGB çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 4.60. AAm/ZA ve AAm/ZA/KsG hidrojenlerinin kuru, suda ve JGB çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 4.61. AAm/ZA ve AAm/ZA/SP/KsG hidrojenlerinin kuru, suda ve JGB çözeltilisindeki görünüşleri

5. SONUÇ

Çözelti ortamında serbest radikal katılma polimerleşmesi ile çinko akrilat, yardımcı monomerini, sepiyolit kilini ve doğal bir polimer olan ksantan gamı içeren, akrilamid esaslı anyonik yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin sentezinde poli(etilen glikol) diakrilat çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Akrilamid esaslı hidrojellerin üretimi, çözelti ortamında serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir.

Üretilen yarı-IPN ve hidrojellerin, FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlarda, yarı-IPN'lerde ve hidrojellerde bulunan fonksiyonel gruplara ait karakteristik bandlar izlenerek çapraz bağlı kopolimerlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çapraz bağlı kopolimerlerin gözenek yapısı hakkında fikir edinebilmek için taramalı elektron mikroskopi (Scanning Electron Microscopy, SEM) yöntemi kullanılmıştır. SEM mikrografları incelendiğinde hidrojellerin genellikle gözenekli yapıya sahip oldukları ve içerdikleri maddelere göre gözenekliliklerinin değiştiği gözlenmiştir.

Hidrojellere dinamik şişme testleri uygulanarak, şişme davranışları hakkında önemli veriler elde edilmiştir. Veriler incelendiğinde, ZA içeren hidrojellerde ZA miktarının artmasıyla şişme değerlerinin (S_d); 7,315-10,883 arasında değiştiği görülmüştür. Yapısına SP eklenen hidrojellerde ZA miktarının artmasıyla şişme değerlerinin (S_d); 7,252-10,061 arasında değiştiği görülmüştür. Yapısına KsG eklenen hidrojellerde ZA miktarının artmasıyla şişme değerlerinin (S_d); 6,177-8,798 arasında değiştiği görülmüştür. Hem SP hem de KsG eklenen hidrojellerde ise ZA eklenmesiyle şişme değerlerinin (S_d); 5,875-7,873 arasında değiştiği görülmüştür. Değerler incelendiğinde, hidrojel sistemlerde, denge şişme değerleri, çapraz bağlı yapıda bulunan ZA miktarının artışı ile uyumlu bir artış göstermiştir.

Denge şişme değerleri SP içeriğinin değişimi yönünden incelendiğinde, 60 mg ZA içeren jellerde SP miktarının artmasıyla şişme değerlerinde düşme görülmüştür. Denge şişme değerleri KsG içeriğinin değişimi yönünden incelendiğinde ise, 60 mg ZA içeren hidrojellerde KsG miktarının artmasıyla şişme değerlerinde düşme görülmüştür.

Çapraz bağlı polimerler için biyoyumluluğun potansiyel bir göstergesi olarak değerlendirilen denge su içeriği değerleri (DSİ), ZA içeren hidrojellerin tümü için yapıdaki ZA içeriğinin artışı ile artmaktadır. Tüm çapraz bağlı kopolimerler değerlendirildiğinde DSİ değerleri 0,8545-0,9158 arasında değişmektedir. Bu değerler, biyoyumluluk için gerekli olan 0,60 değerinin üzerindedir.

Verilerin kinetik açıdan incelenmesi ile hesaplanan, teorik denge şişme değerleri oldukça önemlidir. Dinamik şişme testleri sonunda hesaplanan denge şişme değerleri, teorik denge şişme değerleri ile uyum göstermektedir. Bu durum, kinetik analizin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun bir göstergesidir.

Yarı-IPN'lere ve hidrojellere su difüzyonunun araştırılması için yapılan çalışmalar sonunda, difüzyon üsteli (n), difüzyon sabiti (k) ve difüzyon katsayısı (D) değerleri hesaplanmıştır. Difüzyon üsteli değerleri, çapraz bağlı kopolimere su difüzyonunun türünün belirlenmesi açısından önem taşır. SP ve KsG içermeyen yapılarda n değerleri 0,504-0,547 arasında değişim göstermiştir. SP içeren yapılarda n değerleri 0,442-0,551 arasında değişmiştir. KsG içeren yapılarda n değerleri 0,484-0,574 arasında değişmiştir. KsG ve SP içeren yapılarda ise n değerleri 0,479-0,521 arasında değişmiştir. Elde edilen veriler sonucunda çapraz bağlı kopolimerlere su difüzyonunun bazı hidrojellerde Fick tipi, bazılarında ise Fick tipi olmayan (non-Fickian) difüzyon türüne uygun olduğu söylenebilir.

Çapraz bağlı polimerik sistemlerde su difüzyonu açısından incelenecek bir diğer parametre olan difüzyon katsayısının (D), yardımcı monomer artışı ile genellikle bir artış göstermesi beklenir. Ancak, yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin difüzyon katsayılarında net bir artıştan söz edilemez. Bunun temel nedenin, şişmiş jel örneklerin çaplarının ölçümünden gelen bazı hatalar olduğu söylenebilir.

Çapraz bağlı polimerler için suyun soğurumunu incelemek için su soğurum hız sabiti (K_{ss}) hesaplanarak değerlendirme yapılmıştır. K_{ss} değeri, genellikle ZA eklenmesiyle azalmıştır.

Anyonik hidrojellerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, katyonik özellikteki janus green B (JGB), model molekül olarak seçilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin soğurum özellikleri, JGB derişiminin, SP kil mineralinin, KsG doğal polimerinin ve ZA yardımcı monomerinin etkisi açısından incelenmiştir.

Boyar madde soğurumuna derişimin etkisini araştırabilmek amacıyla, 60 mg ZA içeriğine sahip hidrojjelerin, $2,0 \times 10^{-4} - 20,0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ arasında değişen 24 farklı derişimde JGB çözeltileri ile dengeye gelene dek etkileşmeleri sağlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen denge değerleri ile $q - C_s$ grafikleri oluşturulmuştur ve hidrojel sistemleri için sulu JGB çözeltilerinin derişimi arttıkça, 1,0 g kopolimer tarafından soğurulan boyarmadde miktarı olan q değerleri genel olarak artış göstermiştir.

Yüzeve soğuruma ZA etkisinin araştırılması amacıyla $20,0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ sabit çözeltiler derişimi seçilmiştir. 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmanın ikinci kısmında, 20, 40, 60 ve 80 mg ZA içeren hidrojjeler sabit derişimdeki çözeltilerde dengeye gelene dek etkileştirilmiş ve soğuruma ZA, SP, KsG etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonunda q , %Ads ve K_d gibi parametreler hesaplanmıştır.

ZA içeren hidrojjelerin q değerleri $2,47 \times 10^{-4} - 6,71 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ arasında değişim göstermiştir. SP içeren polimerik örneklerin q değerleri $2,64 \times 10^{-4} - 6,41 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ arasında değişmiştir. KsG içeren polimerik örneklerin q değerleri $2,57 \times 10^{-4} - 5,80 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ arasında değişim göstermiştir. Hem SP hem de KsG içeren örneklerin q değerleri ise $2,79 \times 10^{-4} - 6,20 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ arasında değişim göstermiştir.

Soğurum da hesaplanan bir diğer parametre olan %Ads değerleri de q değerlerinde olduğu gibi ZA etkisiyle genellikle artış göstermiştir. ZA içeren hidrojjelerin %Ads değerleri, %40 – %93 arasında değişim göstermiştir. SP içeren hidrojjeler için %Ads değerleri, %39 – %95 arasında değişmiştir. KsG içeren hidrojjelerde ise %Ads değişimi, %31 – %92 arasındadır. Hem SP hem de KsG içeren hidrojjelerde ise bu değişim, %38 – %92 arasındadır.

K_d değerleri, çapraz bağlı kopolimerlerin belirlenen bir tür için iyi bir adsorban olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kullanılır. K_d 'nin 1,0'den büyük olması çapraz bağlı kopolimerin iyi bir adsorban olduğunun bir göstergesidir. Hesaplanan K_d değerleri incelendiğinde, ZA içeriği 20 mg'ın üstünde olan yarı-IPN'lerin ve hidrojjelerin 1,0'den büyük K_d değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Bu değerler SP ve KsG eklenmesiyle bir miktar düşse de, 20 mg'ın üzerinde ZA içeren örneklerin K_d değerleri 1,0 den büyük bulunmuştur.

Sonuç olarak, sentezlenen yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin JGB için iyi adsorban oldukları söylenebilir.

Yüksek oranda su tutma yeteneği ile AAm/ZA, AAm/ZA/SP, AAm/ZA/KsG, AAm/ZA/SP/KsG hidrojelleri, çevrede belirlenen kimyasalların ve istenmeyen, kirlilik yaratan boyar madde, ağır metal iyonları, radyoaktif element iyonları, atık sularda bulunabilecek toksik maddeler, deterjan türü organik maddeler vb. kirleticileri üzerine soğurarak değişik ortamlardan uzaklaştırabilecekleri söylenebilir. Ayrıca üretilen yarı-IPN ve hidrojeller, gübre ve tarımsal ilaçların çevreye denetimli salınımlarında kullanılacakları söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Ajbary, M., Santos, A., Morales-Flórez, V., Esquivias, L. 2013. Removal of basic yellow cationic dye by an aqueous dispersion of Moroccan stevensite. **Applied Clay Science**, 80–81: 46–51.
- Ali, A.E., Shawsy, H.A., Abd El Rehim, H.A., Hegazy, E.A. 2003. Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. **European Polymer Journal**, 39: 2337 – 2344.
- Altay, A. 2010. Hidrofobik Grup İçeren poli (N-izopropilakrilamid) Hidrojellerin Sentezi ve Bunların faz-geçiş (LCST) Sıcaklıklarının İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- An, J., Wang, W., Wang, A. 2012. Preparation and swelling behavior of a pH-responsive psyllium-g-poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent nanocomposite. **International Journal of Polymeric Materials**, 61:906–918.
- Asıl, D. 2006. Kitosan-Poliakrilik Asit-Polisitronik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Flukanazol Salım Davranışlarının İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, 276: 47 – 52.
- Bardajee, G.R., Hooshyar, Z. 2013. Novel potentially biocompatible nanoporous hydrogel based on poly ((2-dimethylaminoethyl) methacrylate) grafted onto salep: synthesis, swelling behavior and drug release study. **Journal of Polymer Research**, 20: 67-74.
- Basan, S. 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
- Bhattacharya, S.S., Mishra, A., Pal, D., Ghosh, A.K., Ghosh, A., Banerjee, S., Sen, K.K. 2012. Synthesis and characterization of poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol)-xanthan gum interpenetrating network (IPN) superabsorbent polymeric composites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 51: 878–884.
- Bhattacharya, S.S., Mazahira, F., Banerjee, S., Verma, A., Ghosh, A. 2013. Preparation and in vitro evaluation of xanthan gum facilitated superabsorbent polymeric microspheres. **Carbohydrate Polymers**, 98: 64–72.

- Bingöl, G. 1976. Karbohidratlar. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Bueno, V.B., Bentini, R., Catalani, L.H., Petri, D.F.S. 2013. Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, 92: 1091-1099.
- Chen, Y., Chen, L., Bai, H., Li, L. 2013. Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. **Journal of Materials Chemistry A**, 1: 1992 – 2001.
- Chu, B., Hsiao, B.S. 2009. The role of polymers in break through technologies for water purification. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 47: 2431 – 2435.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, 97: 1061 – 1085.
- Cui, L., Jia, J., Guo, Y., Liu, Y., Zhu, P. 2014. Preparation and characterization of IPN hydrogels composed of chitosan and gelatin cross-linked by genipin. **Carbohydrate Polymers**, 99: 31 – 38.
- Deng, S., Xu, H., Jiang, X., Yin, J. 2013. Poly(vinyl alcohol) (PVA)-enhanced hybrid hydrogels of hyperbranched poly(ether amine) (hPEA) for selective adsorption and separation of dyes. **Macromolecules**, 46: 2399 – 2406.
- Dengre, R., Bajpai, M., Bajpai, S.K. 2000. Release of vitamin B12 from poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-crosslinked polyacrylamide hydrogels: A kinetic study. **Journal of Applied Polymer Science**, 76: 1706 – 1714.
- Dobritoiu, R., Patachia, S. 2013. A study of dyes sorption on biobased cryogels. **Applied Surface Science**, 285P: 56 – 64.
- Dolbow, J., Eliot, F., Ji, H. 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 52: 51-84.
- Dragan, E.S., Loghin, D.F.A. 2013. Enhanced sorption of methylene blue from aqueous solutions by semi-IPN composite cryogels with anionically modified potato starch entrapped in PAAm matrix. **Chemical Engineering Journal**, 234: 211–222.
- Dragan, E.S. 2014. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels: A review. **Chemical Engineering Journal**, 243: 572–590.

- Ende, M.T., Peppas, N.A. 1996. Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. I. Polymer characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, 59: 673-685.
- Ende, M.T., Peppas, N.A. 1997. Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. II. Diffusion and release studies. **Journal of Controlled Release**, 48: 47-56.
- Evmenenko, G., Alexev, V., Budtova, T., Buyanov, A., Frenkel, S. 1999. Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels. **Polymer**, 40: 2975-2979.
- Fernandez-Garsia, L., Pecharroman, C., Esteban-Cubillo, A., Tiemblo, P., Garcia, N., Menendez, J.L. 2013. Magneto-optical Faraday activity in transparent FeCo-sepiolite/polystyrene nanocomposites. **Journal of Nanoparticle Research**, 15: 2119-2125.
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., Vasheghani-Farahani, E. 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: A review. **Iranian Polymer Journal**, 19: 375-398.
- Garcia-Ochoa, F., Santos, V.E., Casas, J.A., Gomez, E. 2000. Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, 18: 549-579.
- Gils, P.S., Ray, D., Sahoo, P.K. 2009. Characteristics of xanthan gum-based biodegradable superporous hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, 45: 364-371.
- Gnanou, Y., Fontanille, M. 2008. Organic and Physical Chemistry of Polymers. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
- Gooch, J.W. 2007. Encyclopedic Dictionary of Polymers. Springer Science Business Media, LLC, Springer Street, New York, NY 10013, USA.
- Gupta, B., Tummalapalli, M., Deopura, B.L., Alam, M.S. 2014. Preparation and characterization of in-situ crosslinked pectin-gelatin hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, 106: 312 – 318.
- Hasgül, B. 2013. Karragenan Katkılı Yeni Polimer/Kil Kompozit Hidrojellerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Potansiyel Soğurum Kapasitelerinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Hoffman, A.S. 2012. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 64: 18 – 23.

- Hull, L.C., Grossman, C., Fjeld, R.A., Coates, J.T., Elzerman, A.W. 2004. Hybrid empirical-theoretical approach to modeling uranium adsorption. **Applied Geochemistry**, 19: 721 – 736.
- Humelnicu, D., Dinu, M.V., Dragan, E.S. 2011. Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. **Journal of Hazardous Materials**, 185: 447 – 455.
- Iseki, T., Takahashi, M., Hattori, H., Hatekeyama, T., Hatekeyama, H. 2001. Viscoelastic properties of xanthan gum hydrogels annealed in the sol state. **Food Hydrocolloids**, 15: 503-506.
- Izawa, H., Nishino, S., Maeda, H., Morita, K., Ifuku, S., Morimoto, M., Saimoto, H., Kadokawa, J. 2014. Mineralization of hydroxyapatite upon a unique xanthan gum hydrogel by an alternate soaking process. **Carbohydrate Polymers**, 102: 846– 851.
- Jaipal, A., Pandey, M.M., Abhishek, A., Vinay, S., Charde, S.Y. 2013. Interaction of calcium sulfate with xanthan gum: Effect on in vitro bioadhesion and drug release behavior from xanthan gum based buccal discs of buspirone. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 111: 644 – 650.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 2004. Water absorbency studies of γ radiation crosslinked poly(acrylamide-*co*-2,3-dihydroxybutanedioic acid) hydrogels. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, 225: 489 – 496.
- Karadağ, E., Üzümlü, Ö.B., Saraydın, D., Güven, O. 2005. Swelling characterization of gamma-radiation induced crosslinked acrylamide/maleic acid hydrogels in urea solutions. **Materials & Design**, 27: 576 – 584.
- Karadağ, E., Üzümlü, Ö.B., Kundakcı, S., Saraydın, D. 2007. Polyelectrolyte CASA hydrogels for uptake of uranyl ions from aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, 104: 200 – 204.
- Karadağ, E., Kundakcı, S., Üzümlü, Ö.B. 2009. Water sorption and dye uptake studies of highly swollen AAm/AMPS hydrogels and semi-IPNs with PEG. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 48: 1217 – 1229.
- Karadağ, E., Kırıştı, T., Kundakcı, S., Üzümlü, Ö.B. 2010. Investigation of sorption/swelling characteristics of chemically crosslinked AAm/SMA hydrogels as biopotential sorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, 117: 1787 – 1797.

- Karadağ, E., Nalbantoğlu, A., Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B. 2014. Highly swollen polymer/clay composite sorbent-based AAm/AMPS hydrogels and semi-IPNs composed of carboxymethyl cellulose and montmorillonite and cross-linked by PEGDA. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 53: 54 – 64.
- Kaşgöz, H., Durmuş, A., Kaşgöz, A. 2008. Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal. **Polymers for Advanced Technologies**, 19: 213-220.
- Kopecek, J., Yang, J. 2007. Hydrogels as smart biomaterials. **Polymer International**, 56: 1078 – 1098.
- Kumar, M., Tamilarasan, R., Sivakumar V. 2013. Adsorption of Victoria blue by carbon/Ba/alginate beads: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies. **Carbohydrate Polymers**, 98: 505– 513.
- Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2008. Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. **Reactive & Functional Polymers**, 68: 458-473.
- Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2009. A new composite sorbent for water and dye uptake: Highly swollen acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/clay hydrogels crosslinked by 1,4-butanediol dimethacrylate. **Polymer Composites**, 30: 29-37.
- Kundakcı, S., Öğüt, H.G., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2011. Equilibrium swelling characterization and dye uptake studies of acrylamide-co-methylenesuccinic acid hydrogels and semi-IPNs with PEG. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 50: 947 – 956.
- Kundakcı, S., Öğüt, H.G., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2012. Swelling characterization and adsorptive features of acrylamide/Itaconic acid hydrogels and semi-IPNs for uranyl ions. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 51: 1550-1561.
- Kundakcı, S., Karadağ, E. 2014. Preliminary swelling and dye sorption studies of acrylamide/4-styrenesulfonic acid sodium salt copolymers and semi-interpenetrating polymer networks composed of gelatin and/or PEG. **Polymer Bulletin**, 71: 351 – 370.
- Laftah, W.A., Hashim, S., Ibrahim, A.N. 2011. Polymer Hydrogels: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 50: 1475–1486.

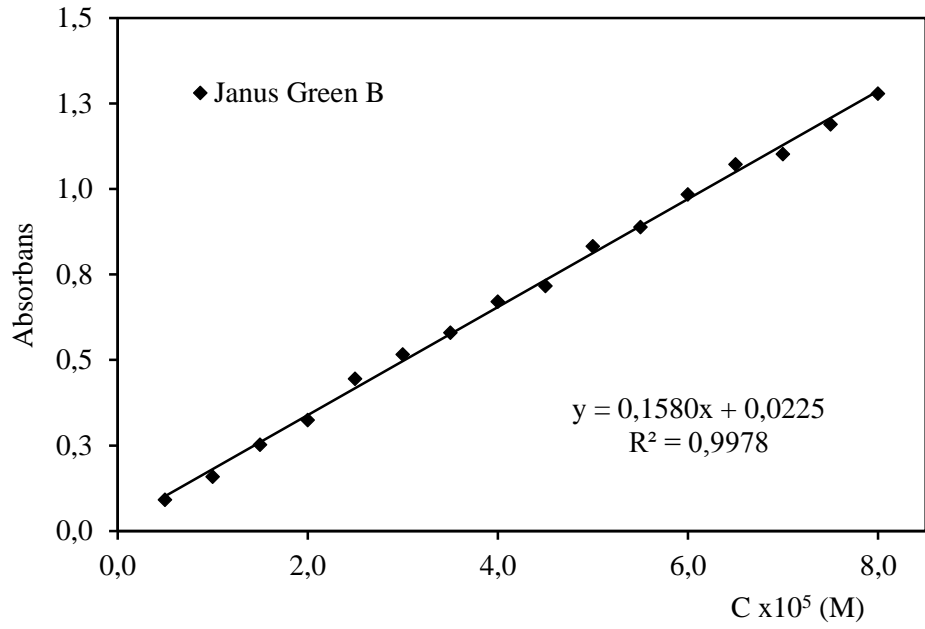
- Li, W., Zhao, H., Teasdale, P.R., John, R., Zhang, S. 2002. Synthesis and characterization of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. **Reactive & Functional Polymers**, 52: 31 – 41.
- Li, P., Siddaramaiah., Kim, N.H., Yoo, G.H., Lee, J.H. 2009. Poly(acrylamide/laponite) nanocomposite hydrogels: swelling and cationic dye adsorption properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 111: 1786-1798.
- Liu, F., Urban, M.W. 2010. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers. **Progress in Polymer Science**, 35: 3 – 23.
- Liu, J., Li, Q., Su, Y., Yue, Q., Gao, B. 2014. Characterization and swelling-deswelling properties of wheat straw cellulose based semi-IPNs hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, 107: 232 – 240.
- Mahdavinia, G. R., Asgari, A. 2013. Synthesis of kappa-carrageenan-g-poly(acrylamide)/sepiolite nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic dye. **Polymer Bulletin**, 70: 2451–2470.
- Maia, A.M.S., Silva, H.V.M., Curti, P.S., Balaban, R.C. 2012. Study of the reaction of grafting acrylamide onto xanthan gum. **Carbohydrate Polymers**, 90: 778–783.
- Manju, G.N., Anoop Krishnan, K., Vinod, V.B., Anirudhan, T.S. 2002. An investigation into the sorption of heavy metal from waste waters by polyacrylamide-grafted iron(II)oxide. **Journal of Hazardous Materials**, B91: 221 – 238.
- Marandi, G.B., Kermani, Z.P., Kurdtabar, M. 2013. Fast and efficient removal of cationic dyes from aqueous solution by collagen-based hydrogel nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 52: 310 – 318.
- Maqueda, C., dos Santos Afonso, M., Morillo, E., Torres Sánchez, R.M., Perez-Sayago, M., Undabeytia, T. 2013. Adsorption of diuron on mechanically and thermally treated montmorillonite and sepiolite. **Applied Clay Science**, 72: 175 – 183.
- Mishra, S., Bajpai, R., Katare, R., Bajpai, A.K. 2007. Radiation induced crosslinking effect on semi-interpenetrating polymer networks of poly(vinyl alcohol). **Express Polymer Letters**, 1: 407-415.

- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Maffiote, C. 2003. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on Goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 260: 291 – 301.
- Mohan, Y.M., Murthy, P.S.K., Sreedhar, B., Raju, K.M. 2006. Swelling and thermal characteristics of pH sensitive crosslinked poly(acrylamide-co-calcium methacrylate) superabsorbent copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 101: 1 – 12.
- Nalbantoğlu, A. 2012. Kimyasal Çapraz Bağlı 2-Akrilamido-2-Metil-1-Propansülfonik Asit, Sodyum Karboksimetil Selüloz ve Montmorillonit İçeren Akrilamid Esaslı Polimerik Kompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Yüzeye Soğurum Çalışmalarının Değerlendirilmesi. Adnan Menderes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N., Sahiner, N. 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. **Water Research**, 43: 4403 – 4411.
- Patrickios, C.S. 2010. Polymer networks: Recent developments. **Macromolecular Symposia**, 291-292: 1-11.
- Peng, F., Guan, Y., Zhang, B., Bian, J., Ren, J., Yao, C. 2014. Synthesis and properties of hemicelluloses-based semi-IPN hydrogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, 65: 564 – 572.
- Peniche, C., Cohen, M.E., Vazquez, B., Roman, J.S. 1997. Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers. **Polymer**, 38: 5977-5982.
- Peppas, N.A., Franson, N.M. 1983. The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers. **Journal of Polymer Science**, 21: 983-997.
- Rashidzadeh, A., Olad, A., Salari, D., Reyhanitabar, A. 2014. On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on sodium alginate-g-Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/clinoptilolite and its application as slow release fertilizer. **Journal of Polymer Research**, 21: 344-358.
- Rıfı, E.H., Rastegar, F., Brunette, J.P. 1995. Uptake of cesium, strontium and europium by a poly(sodium acrylate-acrylic acid) hydrogel. **Talanta**, 42(6): 811 – 816.
- Sabah, E., Çelik, M.S. 1999. Sepiyolit: Özellikleri ve Kullanım Alanları. 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- Saçak, M. 2010. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.

- Saraydın, D., Karadağ, E., Işıkver, Y., Şahiner, N., Güven, O. 2004. The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers. **Journal of Macromolecular Science, Part, A-Pure and Applied Chemistry**, A41(4): 421 – 433.
- Sarıkaya, Y. 2008. Fizikokimya. Gazi Kitapevi, Ankara.
- Schwarte, L.M., Peppas, N.A. 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties. **Polymer**, 39: 6057-6066.
- Shi, Y., Xue, Z., Wang, X., Wang, L., Wang, A. 2013. Removal of methylene blue from aqueous solution by sorption on lignocellulose-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite three-dimensional cross-linked polymeric network hydrogels. **Polymer Bulletin**, 70: 1163 – 1179.
- Shukla, P., Srivastava, A.K. 1995. Synthesis and properties of semi-interpenetrating network based on styrene-acrylonitrile-vinyl acetate terpolymer and zinc acrylate. **Polymer Gels and Networks**, 3: 375-386.
- Singh, B. Bala, R. 2014. Polysaccharide based hydrogels as controlled drug delivery system for GIT cancer. **International Journal of Biological Macromolecules**, 65: 524–533.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. 1992. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, Florida, USA.
- Sorenson, W., Sweeny, F., Campbell, T.W. 2011. Preparative Methods of Polymer Chemistry. John Wiley & Sons Inc., US.
- Souda, P., Sreejith, L. 2014. Environmental sensitive hydrogel for purification of waste water: part 1: synthesis and characterization. **Polymer Bulletin**, 71: 839 – 854.
- Soylemez, S., Kanik, F.E., Tarkuc, S., Udum, Y.A., Toppare, L. 2013. A sepiolite modified conducting polymer based biosensor. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 111: 549–555.
- Sperling, L.H. 2006. Introduction to Physical Polymer Science. John Willy & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA.
- Şahin, Y. 2006. Kompozit Malzemelere Giriş. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Şahiner, N., Pekel, N., Güven, O. 1998. Radiation synthesis of N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile interpenetrating polymer networks and their use in uranium recover from aqueous systems. **Radiation Physics and Chemistry**, 52(1-6): 271 – 276.

- Ulusoy, U., Şimşek, S. 2005. Lead removal by polyacrylamide/bentonite and zeolite composites: Effect of phytic acid immobilization. **Journal of Hazardous Materials**, B127: 163-171.
- Ulusoy, U., Akkaya, R. 2009. Adsorptive features of polyacrylamide-apatite composite for Pb^{2+} , UO_2^{2+} and Th^{4+} . **Journal of Hazardous Materials**, 163: 98-108.
- Üzüm, Ö.B., Kundakçı, S., Karadağ, E. 2007. Uranyl ion uptake from aqueous solutions by chemically crosslinked polyelectrolyte CAMA hydrogels. **Polymer-Plastics Technology & Engineering**, 46: 775 – 780.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2006. Synthetic polymeric absorbent for dye based on chemically crosslinked acrylamide/mesaconic acid hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 101: 405 – 413.
- Üzüm, Ö.B. 2008. Yeni Akrilamid Esaslı Anyonik IPN'lerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Şişme/Soğurum/Denetimli Salınım Potansiyellerinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Aydın.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2010. Equilibrium swelling studies of chemically crosslinked highly swollen acrylamide-sodium acrylate hydrogels in various water-solvent mixtures. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 49: 609-616.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2011. Dye sorption and water uptake properties of crosslinked acrylamide/sodium methacrylate copolymers and semi-interpenetrating polymer networks composed of PEG. **Separation Science and Technology**, 46: 489-499.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2012. Behavior of semi-IPN hydrogels composed of PEG and AAm/SMA copolymers in swelling and uptake of Janus Green B from aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, 125: 3318-3328.
- Wang, H., Li, C., Peng, Z., Zhang, S. 2011. Characterization and thermal behavior of kaolin. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 105: 157-160.
- Wang, J., Liu, F., Wei, J. 2011. Enhanced adsorption properties of interpenetrating polymer network hydrogels for heavy metal ion removal. **Polymer Bulletin**, 67: 1709–1720.
- Wang, W., Kang, Y., Wang, A. 2013a. One-step fabrication in aqueous solution of a granular alginate based hydrogel for fast and efficient removal of heavy metal ions. **Journal of Polymer Research**, 20: 101-108.

- Wang, W., Huang, D., Kang, Y., Wang, A. 2013b. One-step in situ fabrication of a granular semi-IPN hydrogel based on chitosan and gelatin for fast and efficient adsorption of Cu^{2+} ion. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 106: 51 – 59.
- Wang, Y., Zeng, L., Ren, X., Song, H., Wang, A. 2010. Removal of methyl violet from aqueous using poly(acrylic acid-co-acrylamide) attapulgite composite. **Journal of Environmental Sciences**, 22(1): 7 – 14.
- Wojnarovis, L., Foldvary, Cs.M., Takacs, E. 2010. Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants: A review. **Radiation Physics and Chemistry**, 79: 848 – 862.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. 2010. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. **Journal of Environmental Management**, 91: 798 – 806.
- Xiong, X., Li, M., Xie, J., Jin, Q., Xue, B., Sun, T. 2013. Antioxidant activity of xanthan oligosaccharides prepared by different degradation methods. **Carbohydrate Polymers**, 92: 1166–1171.
- Zhang, A., Asakura, T., Uchiyama, G. 2003. The adsorption mechanism of uranium (VI) from sea water on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. **Reactive & Functional Polymers**, 57: 67 – 76.
- Zhang, Y., Gu, Q., Dong, Z., He, P. 2012. Effect of reaction parameters on swelling properties of poly (acrylic acid-acrylamide/montmorillonite) nanocomposite superabsorbents. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 51: 407–412.
- Zhao, S.P., Ma, D., Zhang, L.M. 2006. New semi-interpenetrating network hydrogels: synthesis, characterization and properties. **Macromolecular Bioscience**, 6: 445–451.
- Zhou, Y., Zhang, M., Hu, X., Wang, X., Niu, J., Ma, T. 2013. Adsorption of cationic dyes on a cellulose-based multicarboxyl adsorbent. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 58: 413 – 421.
- Zhou, L., Huang, J., He, B., Zhang, F., Li, H. 2014. Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, 101: 574 – 581.

EKLER

Ek 1.1. Janus green B çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hatice ÖDEMİŞ
Doğum Yeri ve Tarihi : 07.02.1988 / Tire

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 2006 – 2010
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

A. Makaleler

-SCI

-Diğer

B. Bildiriler

-Ksantan Gam ve Sepiyolit İçeren Yeni Akrilamid/Çinko Akrilat Kompozit Hidrojellerinde Şişme Karakterizasyonu. **Hatice ÖDEMİŞ**, Erdener KARADAĞ

V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, Tokat 2014.

C. Katıldığı Projeler

-Adnan Menderes Üniversitesi Araştırma projeleri komisyon başkanlığı tarafından desteklenen ve 2013 yılında başlatılan “*Ksantan Gam ve Sepiyolit İçeren Yeni Akrilamid/Çinko Akrilat Kompozit Hidrojellerin Hazırlanışı, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*” (FEF 14 023) adlı yüksek lisans araştırma projesi Prof. Dr. Erdener KARADAĞ ile birlikte yürütülerek 2014 yılında sonlandırılmıştır.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: –

İLETİŞİM

E-posta Adresi : htcdms@yahoo.com.tr