

**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2012-YL-014**

**MALEİK ASİT, NİŞASTA VE KAOLİN İÇEREN
AKRİLAMİD ESASLI KOMPOZİT HİDROJELLERİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE YÜZEYE
SOĞURUM ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

Fulya TOPAÇ

**Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Erdener KARADAĞ**

AYDIN

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Fulya TOPAÇ tarafından hazırlanan “Maleik asit, nişasta ve kaolin içeren akrilamid esaslı kompozit hidrojellerin hazırlanması, karakterizasyonu ve yüzeye soğurum çalışmalarının değerlendirilmesi” başlıklı tez, 11.06.2012 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

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

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu yüksek lisans tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla () tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN

Enstitü Müdürü

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

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

...../...../2012

İmza

Fulya TOPAÇ

ÖZET**MALEİK ASİT, NIŞASTA VE KAOLİN İÇEREN
AKRİLAMİD ESASLI KOMPOZİT HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE YÜZEYE SOĞURUM ÇALIŞMALARININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Fulya TOPAÇ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ
2012, 95 sayfa

Bu çalışmada, yardımcı monomer olarak maleik asit ve nişasta gibi doğal bir polimer/polisakkarit içeren akrilamid esaslı polielektrolit karakterde yeni hidrojellerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Hidrojel sistemler, poli(etilen glikol)diakrilat gibi bir çapraz bağlayıcı kullanılarak, çözelti ortamında serbest radikal polimerleşmesi ile elde edilmiştir. Yeni bir kompozit malzeme oluşturmak amacı ile hazırlanan çapraz bağlı polimerik örnekler kaolin gibi bir kil mineralinin sudaki süspansiyonunda uzun süre bekletilerek çapraz bağlı sisteme kaolin mineralinin yerleştirilmesi sağlanarak bazı fiziksel özelliklerde yeni iyileştirmeler amaçlanmıştır.

Kimyasal çapraz bağlı kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi ile yapılmıştır. Hidrojellerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek için taramalı elektron mikroskopi (SEM) fotoğrafları değerlendirilmiştir.

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 için, toluidin blue gibi bir katyonik boyarmadde seçilmiştir. Bu çalışmada sentezlenen polimerik sistemlerin toluidin blue boyarmaddesini sulu çözeltilerden yüksek oranda soğurdukları belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Akrilamid, maleik asit, hidrojel, kaolin, nişasta, yüzeye soğurum, salınım, toluidin blue.

ABSTRACT**PREPARATION, CHARACTERIZATION and EVALUATION of
SORPTION STUDIES of ACRYLAMIDE BASED COMPOSITE
HYDROGELS CONTAINING MALEIC ACID, STARCH and KAOLIN**

Fulya TOPAÇ

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ
2012, 95 pages

In this study, acrylamide monomer and maleic acid as a comonomer and in order to form a composite structure with starch as a naturel polymer and kaolin as a clay mineral have been synthesized for the production of chemically crosslinked copolymers. Hydrogel systems were prepared by free radical polymerization in aqueous solution using poly(ethylene glycol) diacrylate as a crosslinker.

Structural characterization of prepared chemically crosslinked polymers were tried to determine by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs were taken for determination of surface porosity of hydrogels.

Dynamic swelling tests were applied at 25°C for the purpose of investigation of swelling properties of crosslinked copolymers. According to obtained data, parameters concerning swelling kinetics and diffusion mechanism were calculated.

A cationic dye such as toluidine blue was selected as model molecule to investigate of adsorption properties of hydrogels. It was determined that crosslinked copolymers adsorbed dye of toluidine blue from aqueous solutions in high level.

Key words: Acrylamide, starch, clay, kaolin, hydrogel, composite, adsorption, toluidine blue.

ÖNSÖZ

Kompozit malzemeler; belirli bir amaca yönelik olarak en az iki farklı malzemenin bir araya getirilmesiyle meydana gelen malzeme grubudur. Üç boyutlu nitelikteki bu bir araya getirmede amaç, bileşenlerin hiç birinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir. Farklı malzemelerin bir araya getirilmesiyle oluşturulan bu kompozitlerin özelliklerinin belirlenebilmesi için şişme karakterizasyonu ve boyarmadde adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışmada amaç kağıt, deri, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan boyarmadde ve kirleticilerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasına öncülük edecek yeni malzemeleri sentezlemek ve karakterizasyonlarını yapmaktır.

Tez konusunun seçiminde ve yürütülmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen ve beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Erdener KARADAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için ihtiyaç duyduğum imkanları bana sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na ve FEF 12 017 no'lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç.Dr. Ömer Barış ÜZÜM ve Arş. Gör. Dr. Semiha KUNDAKCI'ya çok teşekkür ederim.

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. Polimerler.....	5
2.2. Çapraz Bağlanma	9
2.3. Hidrojeller	10
2.3.1. Kaolin.....	12
2.3.2. Nişasta.....	16
2.4. Kompozit Malzemeler.....	18
2.5. Hidrojel Karakterizasyonu	19
2.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon.....	19
2.5.2. SEM Analizi.....	19
2.5.3. Şişme Karakterizasyonu.....	19
2.6. Hidrojellerin Kullanım Alanları	22
2.6.1. Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı.....	23
2.6.2. Potansiyel Su Kirliliği	23
2.6.3. Su Kirliliğinin Giderilmesi.....	24
2.6.4. Adsorpsiyon	25

2.6.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları.....	27
2.6.6. Boyarmadde Uzaklaştırılması.....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	29
3.2. Polimerik Örneklerin Hazırlanması.....	29
3.2.1. Çapraz Bağlı AAm/MA Kopolimerlerinin Hazırlanması.....	30
3.2.2. Çapraz Bağlı AAm/MA/N Kopolimerlerinin Hazırlanması.....	31
3.2.3. Çapraz Bağlı AAm/MA/K ve AAm/MA/N/K Kopolimerlerinin Hazırlanması	31
3.3. Şişme Çalışmaları.....	31
3.4. Soğurum Çalışmaları	32
3.5. Spektroskopik Analiz	34
3.6. SEM Analizi	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	35
4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması.....	35
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon.....	36
4.3. Şişme Karakterizasyonu	39
4.3.1. Denge Şişme Değerleri.....	39
4.3.2. Dengede Su İçeriği	47
4.3.3. Şişme Kinetiği	49
4.3.4. Suyun Difüzyonu.....	56
4.4. SEM Çalışmaları	62
4.5. Yüzeye Soğurum	65
5. SONUÇ.....	75
KAYNAKLAR.....	79
EKLER	93
ÖZGEÇMİŞ.....	95

SİMGELER DİZİNİ

AAm	Akrilamid
AAm/N	Akrilamid/nişasta
AAm/K	Akrilamid/kaolin
AAm/N/K	Akrilamid/nişasta/kaolin
AAm/MA	Akrilamid/maleik asit
AAm/MA/N	Akrilamid/maleik asit/nişasta
AAm/MA/K	Akrilamid/maleik asit/kaolin
AAm/MA/N/K	Akrilamid/maleik asit/nişasta/kaolin
APS	Amonyum persülfat
%Ads	Yüzde adsorpsiyon
C	Çözeltinin başlangıç derişimi
C _b	Hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimi
cm	Santimetre
D	Difüzyon katsayısı
dak	Dakika
dS/dt	Şişme hızı
DSİ	Dengede su içeriği
F	Şişme kesri
FT-IR	Fourier Transform İnfared Spektroskopisi
G	Gram
k	Difüzyon sabiti
K	Kaolin
KBr	Potasyum bromür
K _d	Dağılma katsayısı
k _s	Şişme hız sabiti
m	Hidrojelin kütlesi
MA	Maleik asit
M _d	Dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
M _n	Sayıcı ortalama mol kütlesi
M _t	t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi

n	Difüzyon üsteli
N	Nişasta
nm	Nanometre
PEGDA	Poli(etilen glikol) diakrilat
q	1.0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı
r	şişmiş jelin yarı çapı
r_0	Başlangıç şişme hızı
S	t anındaki şişme değeri
SEM	Taramalı elektron mikroskopu (Scanning Electron Microscopy)
S_{mak}	Jelin denge anındaki (teorik) şişme değeri
%S	Yüzde şişme
% S_d	Denge yüzde şişme
t	Süre (dakika)
TB	Toluidin blue
TEMED	N,N,N',N'- Tetrametiletildiamin
v	Hacim (L)
W_d	Dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesi
W_t	t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesi
W_o	Kuru polimer kütlesi
λ_{mak}	Maksimum dalga boyu
π	pi sayısı, (3,141592654)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleri ile birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluşturması.....	5
Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi	7
Şekil 2.3. Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.....	8
Şekil 2.4. Çapraz bağlanma tepkimeleri.....	10
Şekil 2.5. Çapraz bağlı hidrojelın yapısı	11
Şekil 2.6. Kaolinin yapısı	14
Şekil 2.7. Nişastanın yapısı	16
Şekil 2.8. Amiloz ve amilopektinin yapısı	17
Şekil 3.1. Çapraz bağlı kopolimerlerin hazırlanması, şişme ve soğurum çalışmalarında kullanılmaları.....	33
Şekil 4.1. Monomerlerin ve kopolimerin kimyasal yapısı	35
Şekil 4.2. Poli(etilen glikol) diakrilat'ın kimyasal yapısı ve bağlanma noktaları.....	36
Şekil 4.3. AAm, MA, N ve K'nin FT-IR spektrumları	37
Şekil 4.4. MA içermeyen hidrojel ve yarı-IPN'lerin FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.5. MA içeren yarı-IPN'lerin FT-IR spektrumları.....	38
Şekil 4.6. AAm/MA hidrojellerinin şişme izotermi.....	39
Şekil 4.7. AAm/MA/N yarı-IPN'lerinin şişme izotermi.....	40
Şekil 4.8. AAm/MA/K yarı-IPN'lerinin şişme izotermi.....	40
Şekil 4.9. AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinin şişme izotermi.....	41
Şekil 4.10. AAm/MA hidrojellerinin ve AAm/MA/N yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri.....	42
Şekil 4.11. AAm/MA hidrojellerinin ve AAm/MA/K yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri.....	43

Şekil 4.12. AAm/MA hidrojellerinin ve AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	43
Şekil 4.13. AAm/MA/N hidrojellerinin ve AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri	44
Şekil 4.14. AAm/MA/K hidrojellerinin ve AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri.....	44
Şekil 4.15. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N yarı-IPN'lerinin şişme izotermeleri	45
Şekil 4.16. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinin şişme izotermeleri.....	45
Şekil 4.17. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri.....	46
Şekil 4.18. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri.....	47
Şekil 4.19. AAm/MA hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	49
Şekil 4.20. AAm/MA/N hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	50
Şekil 4.21. AAm/MA/K hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri	50
Şekil 4.22. AAm/MA/N/K hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri.....	51
Şekil 4.23. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri	53
Şekil 4.24. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinin şişme kinetiği eğrileri.....	54
Şekil 4.25. AAm/MA yarı-IPN'lerinde $\ln F - \ln t$ değişimi.....	56
Şekil 4.26. AAm/MA/N yarı-IPN'lerinde $\ln F - \ln t$ değişimi.....	57
Şekil 4.27. AAm/MA/K yarı-IPN'lerinde $\ln F - \ln t$ değişimi.....	57
Şekil 4.28. AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinde $\ln F - \ln t$ değişimi.....	58

Şekil.4.29. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N yarı-IPN'lerinin lnF-Int değişimi	60
Şekil 4.30. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinin lnF-Int değişimi	60
Şekil 4.31. 60 mg MA içeren yarı-IPN ve hidrojellerin SEM mikrografları.....	63
Şekil 4.32. MA içermeyen yarı-IPN ve hidrojellerin SEM mikrografları.....	64
Şekil 4.33. AAm/MA hidrojellerine TB soğurumu.....	66
Şekil 4.34. AAm/MA/N hidrojellerine TB soğurumu.....	66
Şekil 4.35. AAm/MA/K hidrojellerine TB soğurumu.....	67
Şekil 4.36. AAm/MA/N/K hidrojellerine TB soğurumu.....	67
Şekil 4.37. AAm/MA yarı-IPN'lerinin farklı derişimlerde sulu TB çözeltilindeki görünümleri	68
Şekil 4.38. AAm/MA/N hidrojellerinin farklı derişimlerde sulu TB çözeltilindeki görünümleri	69
Şekil 4.39. AAm/MA/K hidrojellerinin farklı derişimlerde sulu TB çözeltilindeki görünümleri	69
Şekil 4.40. AAm/MA/N/K hidrojellerinin farklı derişimlerde sulu TB çözeltilindeki görünümleri	70
Şekil 4.41. AAm/MA hidrojellerinin ve AAm/MA/N yarı-IPN'lerinin kuru, suda ve sulu TB çözeltilindeki görünümleri.....	73
Şekil 4.42. AAm/MA hidrojellerinin ve AAm/MA/K yarı-IPN'lerinin kuru, suda ve sulu TB çözeltilindeki görünümleri.....	73
Şekil 4.43. AAm/MA hidrojellerinin ve AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinin kuru, suda ve sulu TB çözeltilindeki görünümleri.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kil minerallerinin kullanıldığı bazı endüstri dalları ve kullanım amaçları	15
Çizelge 3.1. Yarı-IPN üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları	29
Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan toluidin blue'nun bazı özellikleri	30
Çizelge 4.1. AAm/MA hidrojenlerinin ve AAm/MA/N, AAm/MA/K ve AAm/MA/N/K yarı-IPN'lerinin %Sd değerlerinin değişimi.....	41
Çizelge 4.2. MA içeren yarı-IPN'lerde %Sd değerlerinin N miktarı ile değişimi .	46
Çizelge 4.3. MA içeren yarı-IPN ve hidrojenlerin DSİ değerleri	48
Çizelge 4.4. Farklı N içeriğine sahip MA içeren yarı-IPN'lerin DSİ değerleri	48
Çizelge 4.5. MA içeren yarı-IPN'lerin ve hidrojenlerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler.....	52
Çizelge 4.6. Farklı N içeriğine sahip MA içeren yarı-IPN'lerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler.....	55
Çizelge 4.7. MA içeren yarı-IPN'lerin ve hidrojenlerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri.....	59
Çizelge 4.8. Farklı N içeriğine sahip MA içeren yarı-IPN'lerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri	61
Çizelge 4.9. MA içeren yarı-IPN'lerin ve hidrojenlerin q, % Ads ve Kd değerleri	71
Çizelge 4.10. Farklı N içeriğine sahip MA içeren hidrojenlerin ve yarı-IPN'lerin q, % Ads ve Kd değerleri.....	72

EKLER DİZİNİ

Ek 1.1. Toluidin blue çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi.....	93
--	----

1. GİRİŞ

1930'lardan başlamak üzere, özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Polimerler günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar, yapıştırıcılar türü malzemelerin üretiminde yararlanılan temel girdilerdir. Yapıları polimer olan bu malzemelerin insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken malzemelerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimyası, kimya yanında yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak görülmektedir.

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirlerden oluşmuş dev moleküller topluluğudur. Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile "Homopolimer" oluşurken, değişik monomerlerden oluşan polimerler "Kopolimer" olarak nitelendirilir. Polimerler, polimerleşme tepkimesine ya da elde edilme tekniğine göre doğrusal ve dallanmış yapıda olduğu gibi çapraz bağlı ağ yapıda da olabilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu-ağ yapıda oldukları ve güçlü kovalent bağlarla birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler (Rubinstein ve Colby, 2004; Orakdoğan ve Okay, 2006; Gooch, 2007; Mark, 2007; Kundakcı vd., 2008; Üzüm vd., 2008; Elnashar, 2010; Patrickios, 2010; Shoichet, 2010).

Hidrojeller, sulu ortam ile temas ettiğinde çözünmeyen, suyun büyük miktarını bünyesinde tutarak şişme özelliği gösteren, çok sayıda hidrofilik gruplar içeren, üç boyutlu-ağ yapıları polimerlerdir. Yüksek su tutabilme özelliklerinden dolayı "açık ağ yapıları" olarak da adlandırılırlar. Ayrıca hidrojellerin şişme özellikleri, pH, sıcaklık, elektrik alan, morötesi ışınım gibi dış etkenlere bağlı olarak değişim gösterdiği için "akıllı polimerler" de denilmektedir. Değişik geometrik şekillerde hazırlanma kolaylığı, yüksek su içeriği, yumuşak ve kauçuğumsu yapısı, biyolojik sıvılar ile uyumlu olması ve etrafındaki dokulara maksimum uyum göstermesi gibi

eşsiz özelliklere sahip olmaları hidrojellerin biyomateryal olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı çok yönlü malzemeler olan hidrojeller, biyotıp ve eczacılık alanındaki çalışmalarda geniş bir uygulama alanına sahiptir. (Rubinstein ve Colby, 2004; Bajpai ve Sharma, 2005; Gooch, 2007; Lee ve Lee, 2007; Mark, 2007; Paul ve Robeson, 2008; Pawde ve Deshmukh, 2008; Peng vd., 2008; Saçak, 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Li vd., 2009a; Lyons vd., 2009; Tomic vd., 2009; Antonietti ve Fratzl, 2010; Ganji vd., 2010; Jagur-Grodzinski, 2010; Patrickios, 2010; Shoichet, 2010; Humelnicu vd., 2011).

Polisakkaridler, geniş ölçüde kullanım alanına sahip olan ve doğada yaygın olarak bulunan doğal polimerlerdir. Doğal polimerler, biyoyumluluk, biyobozunurluk, toksik olmama ve çevresel koşullara kolay uyum sağlama özelliklerinden dolayı araştırmacıların yoğun bir şekilde ilgisini çeken yapılar olmuşlardır. Son yıllarda çoğu araştırmacı, jelatin, nişasta, kitin, kitosan, aljinat, karboksimetil selüloz, dextran gibi doğal polimerler üzerinde çalışmalar yapmaya odaklanmışlardır. Nişasta, bitkiler tarafından sentezlenebilen ve doğada yaygın olarak bulunan bir maddedir. D-glukoz birimleri içeren bir polisakkariddir. Zincirler α konfigürasyonunda bağlanmıştır. Nişasta, amiloz ve amilopektin adı verilen iki farklı makromolekülden oluşmaktadır. Nişastanın endüstriyel olarak, kağıt, yiyecek, tekstil, farmakoloji ve biyomateryal alanlarında çok geniş bir uygulama sahası vardır (Zhbakov vd. 2000; Kosmala vd. 2000; Khurma vd. 2006; Klouda ve Mikos, 2008; Farris vd., 2009; Martinez-Ruvalcaba vd., 2009).

Killer yüksek mekanik mukavemet ve kimyasal dirence sahip, doğal, bol bulunan ve ucuz malzemelerdir. Hidrofilik doğası sebebiyle su absorplayıcı olarak kullanmaya uygundur (Kaşgöz vd. 2008). Son yıllarda montmorillonit, kaolin ve atapulgit gibi doğal kil mineralleri; pestisit taşıyıcıları, nükleer atık depolama, antibakteriyel maddeler, elektrot, sensör, nanokompozit, soğurucu vb. çalışma alanlarında yaygın olarak kullanılır. Günümüzde, kil minerallerinin yüzey modifikasyonu, kil ve kil minerallerinin pratik uygulamalarını geliştirmek için giderek daha önemli hale gelmiştir (Liu, 2007).

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları spektroskopik ve şişme özelliklerinin araştırılmasına yönelik yöntemlerdir. Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem Fourier Transform Infrared Spektroskopisidir (FT-IR). FT-IR spektroskopisi ile polimerlerin yapısal analizleri yapılmaktadır (Rabek, 1980; Braun, 1987; Skoog ve Leary, 1992; Lyons vd., 2009; Wei vd., 2011).

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

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

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

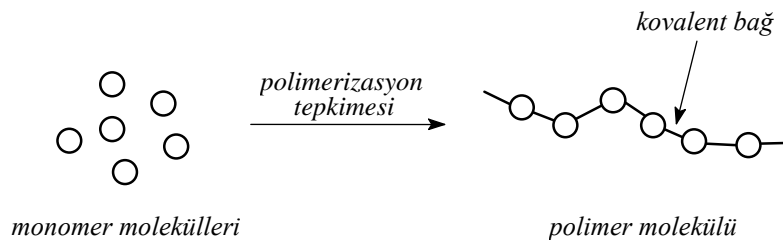
Ağ yapılı polimerik sistemler yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü, adsorpsiyon için çok uygundur. Ağır metal iyonlarının ve boyarmaddelerin yüzeye soğurum yöntemiyle sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında kullanılabilirler. Bu amaçla kullanılacak ağ yapılı polimerlerin soğurum özellikleri, sabit sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon çalışmaları ile belirlenir. Oluşturulan adsorpsiyon izotermi yardımcıyla adsorpsiyon kapasitesi, yüzde adsorpsiyon ve dağılım katsayısı gibi parametreler hesaplanabilir (Karadağ vd., 2009; Kundakçı vd., 2009; Li, vd., 2009b; Wang vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Polimerler

Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen *poly-* ve tanecik, küçük parça anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türemiştir.

Monomer molekülleri şekil 2.1’de basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir.



Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleri ile birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluşturması

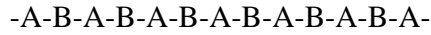
Tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere “Homopolimer” adı verilirken, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı iki monomer bulunduran polimerler “Kopolimer” olarak adlandırılır.

A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması etkileyebilmektedir. Kopolimer ana zincirleri üzerinde A ve B birimleri rastgele, ardışık veya bloklar halinde dizilebilirler.

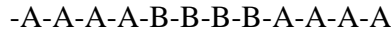
a) Rastgele kopolimer: Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Rastgele kopolimerlerin özellikleri genellikle kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.



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



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



Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından;

- Basamaklı (kondensasyon) polimerizasyon
- Katılma polimerizasyonu

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar.

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbiri ile tepkimeye girebilir. Polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler ve yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonunun sonlarına doğru elde edilir. Basamaklı polimerizasyon; kondensasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu gibi organik tepkimeler üzerinden ilerleyebilmektedir.

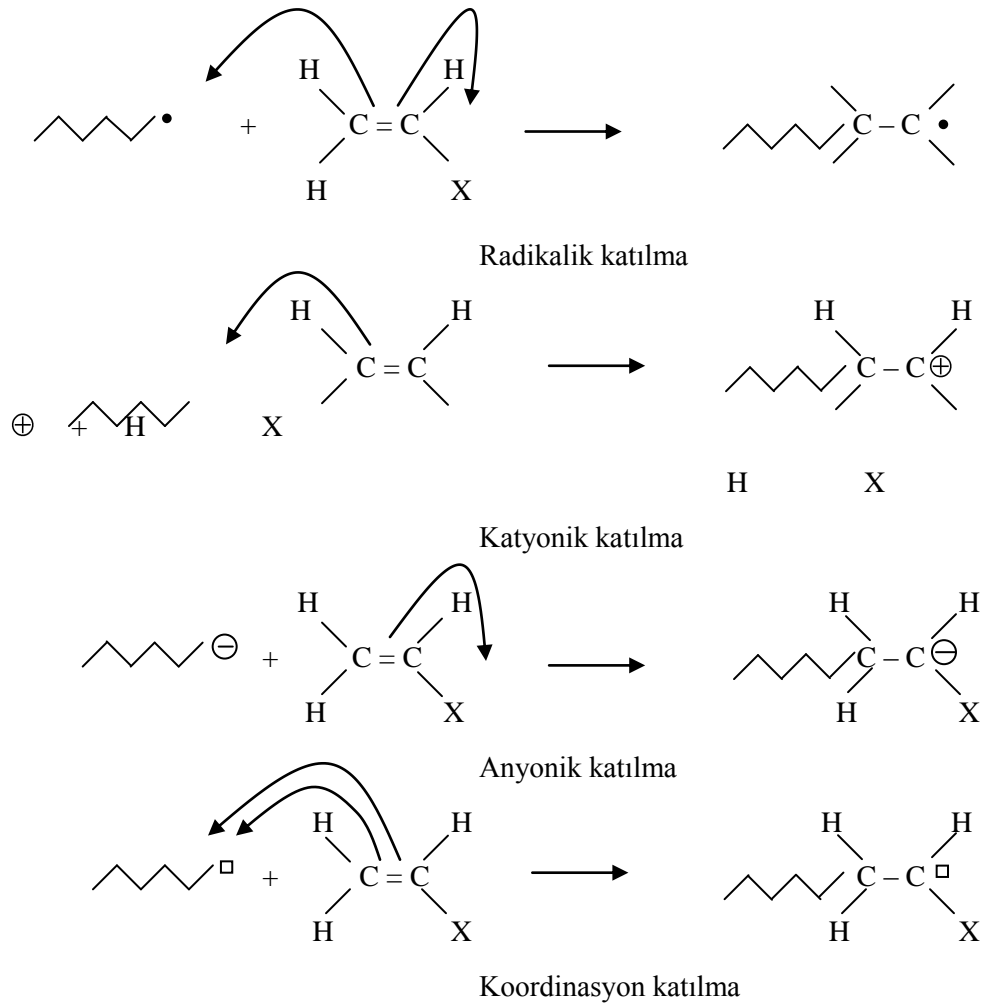
Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelere katılan kısmıdır.



Şekil 2.2. Kondensasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif bir merkeze birer birer katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir büyümesi ve sonlanması birlikte ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden yararlanmaktır (radikalik katılma polimerizasyonu). Serbest radikaller kimyasal maddeler kullanılarak veya ısı, ışın gibi fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında oluşturulabilir.



Şekil 2.3. Vinil monomeri için katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları

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

Katılma polimerizasyonu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de gerçekleştirilebilir (iyonik katılma polimerizasyonu). İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir.

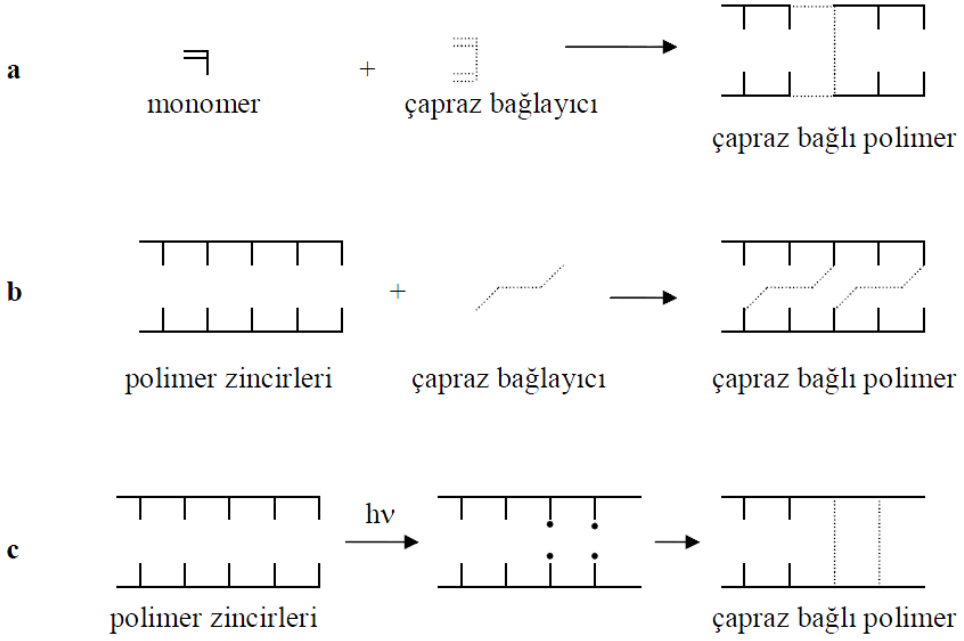
Katyonik polimerizasyonda zincir büyümesinden katyonik merkezler sorumlu iken anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler.

2.2. Çapraz Bağlanma

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

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

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

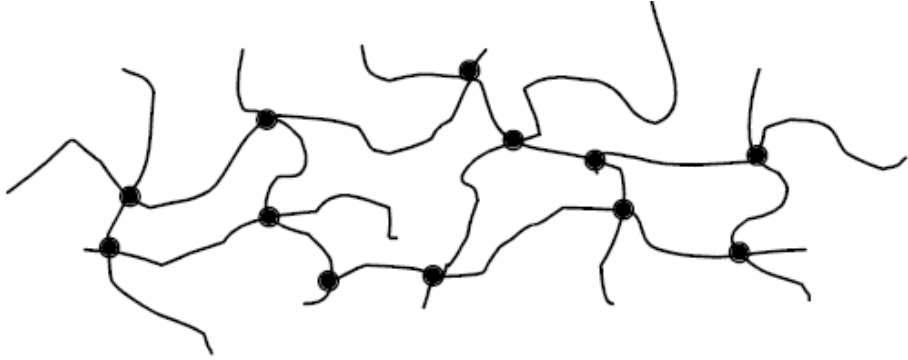


Şekil 2.4. Çapraz bağlanma tepkimeleri

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez.

2.3. Hidrojeller

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



Şekil 2.5. Çapraz bağlı hidrojinin yapısı.

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

Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip hidrofilik grupların bulunması gerekir.

Hidrojeller suyu absorblamaya başladığı zaman, ilk olarak su molekülleri matris yapının içine girerek en polar olan hidrofilik gruplara bağlanır ve primer suyun bağlanmasına izin verir. Polar gruplar hidratlandığı için ağ yapı şişer ve hidrofobik gruplar açığa çıkar. Bu gruplar birbirleri ve su molekülü ile etkileşirler ve bu da su moleküllerinin hidrofobik olarak bağlanmasına neden olur. Buna sekonder bağı su da denilir. Birincil ve ikincil bağı su genelde bir arada bulunurlar ve buna basit bir adlandırma ile toplam bağı su da denilmektedir. Polar ve hidrofobik alanlar birbirleri ile ve bağı olan su molekülü ile etkileştikten sonra ağ yapıdaki zincirlerde suyun ozmotik kuvvetinden dolayı ağ yapının içine ilave edilen su alınmaya başlanacaktır. Bu ek şişme özelliği kovalent ve fiziksel çapraz bağlarla karşı karşıya gelmektedir ve bu da ağ yapı içindeki elastik itme kuvvetlerinin oluşmasına izin vermektedir. Tüm bunların sonucunda da hidrojel bir şişme dengesine ulaşmış olmaktadır (Kenkare vd., 2000).

Hidrojeller, ıslak, yumuşak aynı zamanda görünüş olarak katıya benzer özellikte olup geniş deformasyon özelliğine sahip materyallerdir. Endüstride kullanılan metal, seramik ve plastik gibi birçok kuru ve sert özellikteki maddenin aksine jeller ıslak ve yumuşak özellik göstermektedirler. Yaşayan organizmaların yapısında da jeller geniş ölçüde bulunmaktadır. Derinin dış katmanları, memelilerin dokuları %90 oranında su içeren ve büyük ölçüde protein ve polisakkarit ağlarından oluşan sulu jel materyallerdir. Bu özellikler, organizmalardaki iyon alış-verişini kolaylaştırdığı gibi molekülün katılığının devamını da sağlamaktadır (Lee ve Mooney, 2004).

Hidrojeller, anyonik, katyonik ve amfolitik olarak sınıflandırılabilir. Hidrojellerin çoğu, pH, iyonik güç, çözücü bileşimi, ışık ve elektrik alanı gibi çevresel uyarıcılara cevap verir. Bu benzersiz özellik, bir hidrojelin etkin hizmet edebileceği geniş bir uygulama yelpazesi yaratır. Bunlar arasında doku mühendisliği, yapay kaslar için yara kapama malzemesi, enzim biyosensörü, kontakt lens, ilaç salınım ayırma cihazları, sensörler, metal parçacık hazırlanması, boya adsorpsiyonu, tarım (gübre ve zirai ilaç kontrollü salınım), filtreler, kataliz ve optik olarak transparan malzemeler vardır. Uygulamaya bağlı olarak bu hidrojeller küp, içi boş tüp, çubuk, levha ve film gibi farklı şekilde hazırlanabilir.(Saraydın vd., 2002; Öztop vd., 2010; Kabiri vd., 2011)

2.3.1. Kaolin

Kil genel anlamda belirli bir kristal yapısına sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan bir malzemedir. Killer, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından oluşmaktadırlar. Kil terimi; hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozunma ürünleri, hem de sedimentasyon yoluyla çökelmiş malzemeler için kullanılmaktadır. Killerin tane büyüklüğü genel olarak 2 mikrondan daha küçüktür.

Kil minerallerinin sınıflandırılmasında farklı bilim adamları tarafından farklı öneriler getirilmiştir. R.E. Grim “Clay Mineralogy” isimli kitabında kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapmıştır. Bu sınıflama aşağıda verilmiştir:

I. Amorf olanlar: Allofan grubu

II. Kristalin olanlar :

A. İki tabakalı tipler (levha yapılar bir adet silis tetraederi tabakası ile bir adet alüminyum oktaederi tabakasından oluşurlar)

1. Eşboyutlu olanlar: Kaolin grubu kaolinit, dikit, nakrit.

2. Uzamış olanlar: Halloysit grubu

B. Üç tabakalı tipler (levhalı yapılar 2 silis tetraederi tabakasıyla bir adet merkezi dioktaedral veya trioktaedral tabakadan oluşurlar)

1. Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

a) Eşboyutlu olanlar: Montmorillonit grubu: montmorillonit, saponit, vb.

b) Uzamış olanlar: Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit.

2. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar: İllit grubu

C. Düzenli karışık tabakalı tipler (farklı tiplerin ardışık tabakalarının düzenli istifleri)

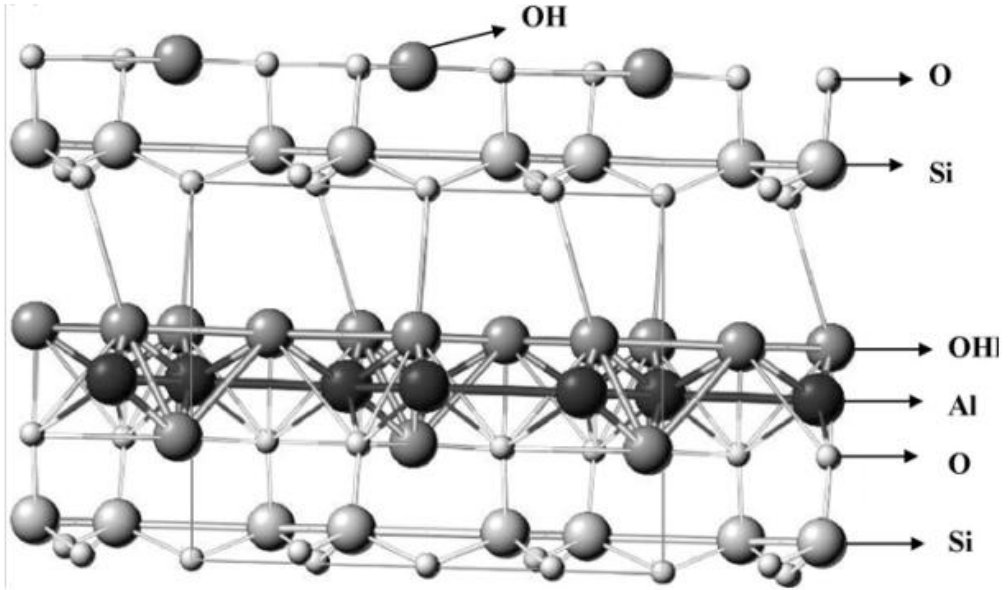
Klorit grubu

D. Zincir yapılı tipler (silis tetraederi zincirleri, birbiriyle Al ve Mg atomlarını içeren hidroksiller ve oktaedral oksijen gruplarıyla bağlanır.)

Atapulgit, sepiyolit, paligorskit (Köytepe, 2000).

Önemli bir kil minerali olan kaolin, sahip olduğu üstün fiziksel, kimyasal, reolojik, elektrokinetik ve sorptif özellikleri nedeniyle birçok sektörde çok çeşitli amaçlar için tercih edilen endüstriyel hammaddelerden biridir. Örneğin, beyaz veya beyaza çok yakın tonlardaki ham ve/veya pişme rengi, yüksek Al_2O_3 içeriği, su ile muamele edilince plastik özellik kazanması, şekillendirilebilmesi ve kurutulduğunda ve/veya pişirildiğinde mukavemet kazanması gibi özellikleri, kaolini vazgeçilemez bir seramik ve çimento hammaddesi yapmıştır.

Diğer kil mineralleri gibi tabakalı yapıda olması ve tabakaları arasında az da olsa değişebilir katyonlar barındırması nedeniyle ilaç, kozmetik, boya, plastik ve kağıt kaplama gibi uygulamalarda dolgu maddesi olarak kullanımını sağlamıştır. Kaolinin kristal yapısı silika tetrahedral ve alümina oktahedral tabakalardan oluşmaktadır ve birim hücresi $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ bileşimine sahiptir. (Nandi vd., 2008; Eygi ve Ateşok, 2010; Wang vd., 2011)



Şekil 2.6. Kaolinin yapısı

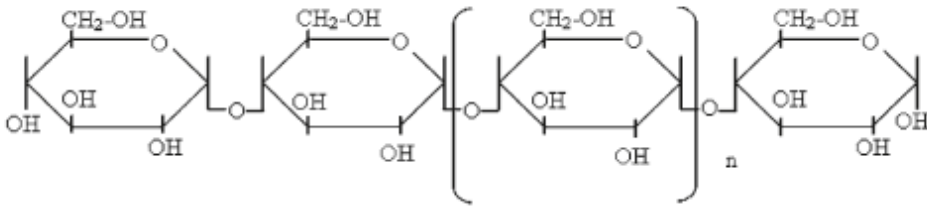
Çizelge’de kil minerallerinin bazı kullanım alanları ve amaçları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kil minerallerinin kullanıldığı bazı endüstri dalları ve kullanım amaçları

KİL MİNERALİ	ENDÜSTRİ DALI	KULLANIM AMACI
Bentonit, Kaolinit	Seramik	Hammadde
Ca-Smektit, Kaolinit	Petrol	Katalizör, adsorban
Na-Smektit	Nükleer	Adsorban
Bentonit	Şarap, Şıra	Adsorban
Bentonit	Çimento	Katkı maddesi
Bentonit	Tekstil	Adsorban
Na-Smektit	Sabun	Adsorban
Na-Smektit	Kozmetik	Adsorban
Kaolinit, Bentonit	Kağıt	Katkı maddesi
Bentonit	İlaç	Katkı ve koruyucu
Na-Smektit	Şeker	Adsorban
Organik kaplı smektit	Boya	Adsorban katkı maddesi
Bentonit	Deri	Adsorban
Bentonit	Mineral	Peletleme
Bentonit	Refrakter	Hammadde

2.3.2. Nişasta

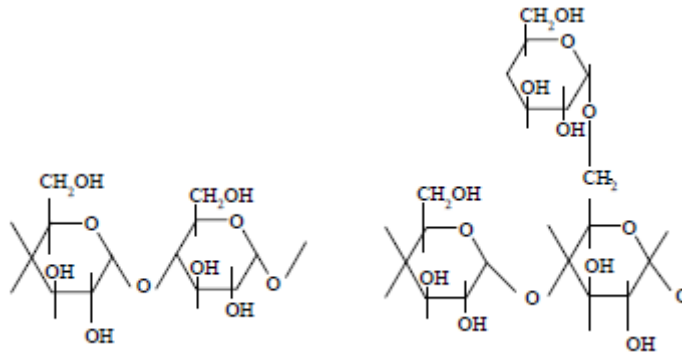
Polisakkaridler, geniş ölçüde kullanım alanına sahip olan ve doğada yaygın olarak bulunan biopolimerlerdir. Zincir uzunluklarına, anomerik konfigürasyonlarına, monosakkarit birimlerine ve D- ya da L- konfigürasyonunda olmalarına göre sınıflandırılırlar. Polisakkaridlerin fizikokimyasal özelliklerini zincir konformasyonu ve moleküller arası birleşme etkilemektedir. Polisakkaridlerin yapısındaki atomların düzeni, molekül içi ve moleküllerarası kuvvetlerden etkilenmektedir (Zhbankov vd. 2000). Doğal polisakkaridler, değişik monosakkarit birimlerinden oluşan kompleks yapılar olup bunların kimyasal yollarla elde edilmesi oldukça zor ve maliyeti yüksek olan bir işlemdir. Günümüzde polisakkaridlerin sentezlenmesi için enzimatik yöntemler geliştirilmiştir (Li vd. 2005). Polisakkaridlerin, endüstrideki uygulama alanları ve önemi, düşük maliyetin yanısıra, ürünlerinin biyobozunabilir ve biyoyumlu maddeler olmalarından dolayı giderek artmaktadır. Hidroksil gruplarınca zengin olan polisakkaritlerden elde edilen organik materyaller (örneğin, jeller) tarımdan, endüstriye ve medikal uygulamalara kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Özellikle nişasta, selüloz, kitin, kitosan gibi polisakkaritlerden elde edilen polimerler ve polimerik hidrojeliler insan sağlığı ve hijyeni ürünlerinde (bebek bezi, pedler, ameliyat pedleri, v.b.), oftalmik materyallerde, yumuşak kontakt lens yapımında, yapay doku yapımında kullanılmaktadır (Cao vd. 2002). Ayrıca bu medikal ürünlere ek olarak ilaç endüstrisinde kontrollü ilaç salınım sistemlerinde, kayak pistlerinde yapay kar elde etmede ve endüstride geniş ölçüde kullanılmaktadırlar (Kabiri vd. 2003).



Şekil 2.7. Nişastanın yapısı

Nişasta D-glukoz birimleri içeren bir polisakariddir. Zincirler α konfigürasyonunda bağlanmıştır. Amiloz ve amilopektin adı verilen iki farklı makromolekülden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 10^5 ve 10^6 arasında değişen amiloz, düzlemsel yada seyrek dallanmış yapıda bulunan $\alpha,1-4$ bağları içeren bir karbonhidrattır. Yüksek molekül ağırlıklı (10^7-10^9) ve çok dallanmış bir polimer olan amilopektin de ise zincir, spiral şeklinde olup tek ya da çift heliks yapıdadır. Amilopektin $\alpha,1-4$ bağlarının yanında dallanmış noktaların olduğu her 22 ile 70 glukoz biriminde bir $\alpha,1-6$ bağı içerir (Li ve Yeh, 2001; Avella vd., 2005; Appelqvist ve Debet, 2009; Al-Karawi ve Al-Daraji, 2010).

Nişastadaki doğrusal yapı olan amiloz, yapının %15-25'ini oluştururken, yapının geriye kalanını amilopektin oluşturmaktadır. Nişasta, makromoleküllerin radyal eksende yerleştikleri özel bir granüler yapı göstermektedir. Bu yapıda, makromolekül içindeki hidrojen bağları, yapıya katılan su molekülleri ile hidroksil gruplarının arasında yer almaktadır. Amilopektin nişasta içindeki baskın olan kristalin yapıyı oluştururken amiloz yapıda da kristalin bölgelere rastlanabilmektedir (Thompson 2000).



Amiloz

Amilopektin

şekil 2.8. Amiloz ve amilopektinin yapısı

2.4. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme, iki ya da daha fazla sayıda, aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzeme de toplamak amacıyla, makro düzeyde birleştirilmesiyle oluşturulan malzemeler olarak adlandırılır.

Kompozit malzemelerin en önemli avantajı bileşenlerinin en iyi özelliklerinin bir malzeme de toplanmasıdır. Kompozit malzeme üretilmesi ile

- Yüksek dayanım,
- Yüksek elastikiyet,
- Yüksek yorulma dayanımı,
- Mükemmel aşınma direnci,
- Yüksek sıcaklık kapasitesi,
- İyi korozyon direnci,
- İyi termal ve ısı iletkenliği,
- Düşük ağırlık,
- Çekicilik ve estetik görünüm vb.

özellikler sağlanabilmektedir.

Bütün bu özellikler aynı zamanda oluşmaz ve herhangi bir uygulama için böyle bir gereksinime ihtiyaç da yoktur. Özellikleri bilinen bileşenlerden yararlanılarak bir kompozit malzemenin bazı özellikleri, örneğin, yoğunluk, elastik modülleri ve çekme dayanımları vb. hesaplanabilir. Fakat bu özellikler için gerekli şartlar, uygun matriks ve takviye eleman çifti, üretim tekniği, optimizasyonu, bileşenlerin mukavemet özellikleri ve diğer faktörler göz önüne alınarak üretim yapılırsa istenilen özelliği elde etmek mümkündür.

Kompozit malzemelerin avantajları yanında bazı dezavantajları da vardır. Bunlar;

- Üretimin güçlüğü,
- Pahalı olması,
- İşlenmesinin güç olması yanında maliyetin yüksek oluşu ve gerekli yüzey kalitesinin elde edilemeyişi,
- Diğer malzemeler gibi geri dönüşümün olmayışı,
- Kırılma uzamasının az oluşu gibi faktörler sayılabilir.

2.5. Hidrojel Karakterizasyonu

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

2.5.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (IR) spektroskopisidir. IR spektroskopisi ile polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır. Günümüzde bilgisayar bağlantılı Fourier Transform İnfrared Spektrofotometreleri (FT-IR) ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. Dalgaboyu ayırıcısı yerine bir interferometrenin kullanıldığı bu teknikte, tüm dalgaboylarında yayılan ışınımın bilgisayar yardımıyla her dalgaboyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir (Braun, 1987; Skoog ve Leary, 1992).

2.5.2. SEM Analizi

Üretimleri gerçekleştirilen polimerik yapıların yüzey özelliklerinin incelenmesi polimerlerin karakterizasyonu açısından oldukça önemlidir. Polimerik örneklerin yüzey özellikleri ve gözenekliliği hakkında fikir edinebilmek amacı ile en sık kullanılan yöntemlerden biri taramalı elektron mikroskopi (Scanning Electron Microscopy, SEM) yöntemidir (Gutierrez vd., 2007; Yu ve Xiao, 2008; Abou Taleb vd., 2009; Eid vd., 2009; Hong vd., 2009; Nunes vd., 2010; Zhang vd., 2010; Wei vd., 2011).

2.5.3. Şişme Karakterizasyonu

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

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

% Şişme (%S);

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

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

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

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte W_d ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini, W_0 ; kuru polimerin kütlesini göstermektedir.

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

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

eşitliği uygulanır. Eşitlikte dS/dt ; şişme hızını, S_{mak} ; jelin denge anındaki (t_{den}) şişme değerini, S ; t anındaki şişme değerini ve k_s ; şişme hız sabitini göstermektedir.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.6. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojellerin çoğu, pH, iyonik güç, çözücü bileşimi, ışık ve elektrik alanı gibi çevresel uyarıcılara cevap verir. Bu benzersiz özellik, bir hidrojele etkin hizmet edebileceği geniş bir uygulama yelpazesi yaratır. Bunlar arasında doku mühendisliği, yapay kaslar için yara kapama malzemesi, enzim biyosensörü, kontakt lens, ilaç salınım ayırma cihazları, sensörler, metal parçacık hazırlanması, boya adsorpsiyonu, tarım (gübre ve zirai ilaç kontrollü salınım), filtreler, kataliz ve optik olarak transparan malzemeler vardır. Uygulamaya bağlı olarak bu hidrojeller küp, içi boş tüp, çubuk, levha ve film gibi farklı şekilde hazırlanabilir (Saraydın vd. 2002; Kabiri vd. 2011).

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme/suda-sulu ortamlarda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; denetimli salınım sistemleri, yapay organ yapımı, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kırıkta, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar (Rosso vd., 2003; Ekici ve Saraydın, 2004; Magnin vd., 2004; Moradi vd., 2004; Verestiuc vd., 2004; Bajpai vd., 2008; Kundakcı vd., 2008; Üzüm vd., 2008, 2009; Karadağ vd. 2009, 2010; Patrickios, 2010; Üzüm ve Karadağ, 2010, 2011).

2.6.1. Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı

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

2.6.2. Potansiyel Su Kirliliği

Akarsu, göl ve denizlerdeki canlı yaşamın ya da ekolojik dengenin zaman içerisinde değişmesi, sularda kirlenme olgusunun oluşmasına neden olur. İçme ve kullanma amacı ile kullanılan su kaynaklarının doğal bileşimlerinde oluşan değişimler çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı olabilecek seviyelere ulaştığında kullanım alanlarında daralmalar oluşur. Bu nedenle, kirli suların mutlaka temizlenmesi gerekir. Değişik su kirleticileri vardır. Bunların başlıcaları, organik kirleticiler, mikroorganizmalar, endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri-gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar) ve radyoaktif kirleticilerdir (Rıfı vd., 1995; Kioussis vd., 2000; Li vd., 2002; Manju vd., 2002; El-Hag Ali vd., 2003; Hull vd., 2004; Kara vd., 2004; Crini, 2005; Üzüm vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Chu ve Hsiao, 2009; Üzüm ve Karadağ, 2010; Wojnarovits vd., 2010).

2.6.3. Su Kirliliğinin Giderilmesi

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

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

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

Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;

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

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

2.6.4. Adsorpsiyon

Bir katı ya da sıvı içindeki iyonlar, atomlar ya da moleküller arası kuvvetler, çevresindeki diğer iyonlar ya da moleküller tarafından dengelenirken, yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı dengede değildir. Bu nedenle katı ve sıvı yüzeyleri temas ettikleri gaz ya da sıvıları çekerler. Bu kuvvetlerle katı ya da sıvı yüzeyinde maddelerin tutunmasına *adsorpsiyon* denir. Bir başka anlatımla, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde, ara yüzeyde türlerden birinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutunan maddeye *adsorplanan*, bu yüzeye ise *adsorplayıcı* denir. Farklı tipte ara yüzeylerde gerçekleşen farklı adsorpsiyon türleri kullanıldıkları alanlar için oldukça büyük öneme sahiptir.

Yüzeye tutunma, fiziksel kuvvetler (van der Waals kuvvetleri) ile oluyorsa buna *fiziksel adsorpsiyon* ya da *van der Waals adsorpsiyonu* denir. Eğer tutunma, oldukça yüksek enerjili kimyasal bağ oluşumu ile gerçekleşiyorsa buna da *kimyasal adsorpsiyon* denir. Yüzey ile tutunan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel adsorpsiyon enerjisi en çok -20 kJ mol^{-1} 'dür. Fiziksel adsorpsiyonda tutunma zayıf kuvvetlerle olduğu için ortaya çıkan enerji miktarı düşüktür ve bu enerji miktarı, tutunan maddenin yapısındaki bağları kırmaya yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı ile yüzey arasında sürekli bir yük aktarımı söz konusudur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi çok yüksek olup -200 kJ mol^{-1} civarındadır.

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

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

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

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

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

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

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

Çözeltiden ya da sıvı karışımlardan istenmeyen bir türün ortamdan uzaklaştırılmasına dönük çalışmalar yaygın bir biçimde devam etmektedir. Çevre kirliliğinin azaltılmasına dönük bu işlemlerde polimerler ve türevleri de yoğun olarak kullanılmaktadır (Matsuda vd., 1998; Manju vd., 2002; Kilislioğlu, 2003; Zhang vd., 2003; Karadağ vd., 2007; Üzüm vd., 2007; Kundakcı vd., 2008; Li vd., 2009b; Wang vd., 2010; Wojnarovits vd., 2010; Humelnicu vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011).

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

2.6.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

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

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

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

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

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

Eşitlikte C_b; hidrojel tarafından adsorplanan çözünenin derişimi verir.

Çözünenlerin, bir sulu faz ve adsorplayıcı arasındaki dağılımları genellikle dağılıma katsayısı ile tanımlanabilir. Çözünenin toplam derişimi ve soğurulan türlerin toplam derişimi ile ilişkili olan dağılıma katsayısı, K_d , aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Schwarte ve Peppas, 1998; Şahiner vd., 1998; Missana vd., 2003; Kundakcı vd., 2008; Li vd., 2009b; Humelnicu vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2011).

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

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

2.6.6. Boyarmadde Uzaklaştırılması

Boyarmaddeler uygulandığı malzemeye kalıcı biçimde rengini veren yoğun renkli ve karmaşık yapılu organik bileşiklerdir. Bu tür maddeler kağıt, deri, kürk, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin hem üretim hem de uygulama sürecinde oluşan atıklar suyu kirletmektedir.

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

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

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

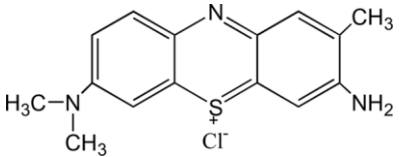
Bu çalışmada, çapraz bağlı kopolimerlerin üretiminde monomer olarak akrilamid (AAm) (MERCK, Schuchardt, Almanya), yardımcı monomer olarak maleik asit (MA) (MERCK, Schuchardt, Almanya) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol)diakrilat (PEGDA) ($M_n=700$) (ALDRICH, Steinhelm, Almanya), doğal polimer olarak nişasta (N) (CARLO ERBA, Rodana, İtalya) ve kil minerali olarak kaolin (K) (FLUKA, Steinhelm, Almanya) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (MERCK, Darmstadt, Almanya) ve hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) (MERCK, Schuchardt, Almanya) kullanılarak çapraz bağlı kopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu kimyasalların formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrojel üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları

Madde	Formül	Kısa Gösterim
Akrilamid	$H_2C=CHCONH_2$	AAm
Maleik asit	$HOOCCH=CHCOOH$	MA
Nişasta	$(C_6H_{10}O_5)_n$	N
Kaolin	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	K
Poli (etilen glikol) diakrilat	$CH_2=CHCO[OCH_2CH_2]_nOCOCH=CH_2$	PEGDA
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	APS
N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	TEMED

Hidrojellerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması için boyarmadde olarak katyonik özellikteki monovalent bir boya olan “toluidin blue” (TB) seçilmiştir (Karadağ vd. 2009). Soğurum çalışmalarında kullanılan boyarmaddenin kimyasal formülü, kısa gösterimi ve bazı özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Soğurum çalışmalarında kullanılan toluidin blue’nun bazı özellikleri

İsim	Kimyasal Formül	Mol Kütlesi (g mol ⁻¹)	λ_{mak}	Renk İndeks No
Toluidin Blue (TB)		305.83	626	52040

3.2. Polimerik Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan akrilamid esaslı anyonik hidrojellerin sentezi serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlı yapıların sentezlenmesinde PEGDA kimyasal çapraz bağlayıcısı kullanılmıştır. Hidrojellerin sentezlenmeleri için kullanılan yöntem aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.2.1. Çapraz Bağlı AAm/MA Kopolimerlerinin Hazırlanması

1,0 g AAm monomerine 1,0 mL su ve 0 mg, 20 mg, 40 mg, 60 mg ve 80 mg MA eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL %1,0’lik PEGDA, 5g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL ve 0,25 mL %1,0’lik TEMED eklenmiştir. İyice karıştırılarak hazırlanan çözelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak etüvde 70°C sıcaklıkta polimerleşmeye bırakılmıştır. Tepkimenin tamamlanması ile oluşan örnekler 3-4 mm uzunluğunda kesilerek önce açık havada daha sonra vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.2.2. Çapraz Bağlı AAm/MA/N Kopolimerlerinin Hazırlanması

1,0 g AAm monomerine %1,0'lik nişasta çözeltisinden 1,0 mL ve 0 mg, 20 mg, 40 mg, 60 mg ve 80 mg MA eklenerek hazırlanan karışıma sırasıyla 0,25 mL %1,0'lik PEGDA, 5g/100 mL APS çözeltisinden 0,2 mL ve 0,25 mL %1,0'lik TEMED eklenmiştir. İyice karıştırılarak hazırlanan çözelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak etüvde 70°C sıcaklıkta polimerleşmeye bırakılmıştır.

Tepkimenin tamamlanması ile oluşan örnekler 3-4 mm uzunluğunda kesilerek önce açık havada daha sonra vakum etüvünde kurutulmuştur.

Nişasta miktarının değişimi ile kopolimerlerin özelliklerinde nasıl bir değişim görüldüğünü araştırabilmek amacıyla 60 mg MA miktarı sabit tutularak %0,5; %1,0; %1,5 ve %2,0 N içeriğine sahip kopolimerler üretilmiştir.

3.2.3. Çapraz Bağlı AAm/MA/K ve AAm/MA/N/K Kopolimerlerinin Hazırlanması

Hazırlanan AAm/MA ve AAm/MA/N kopolimerleri %1,0'lik su-kaolin karışımına bırakılmış ve 3 gün boyunca bir magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Kaolin karışımından çıkarılan polimerler ilk olarak açık havada daha sonra vakumda kurumaya bırakılmıştır.

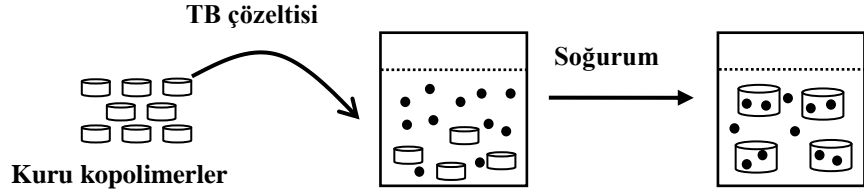
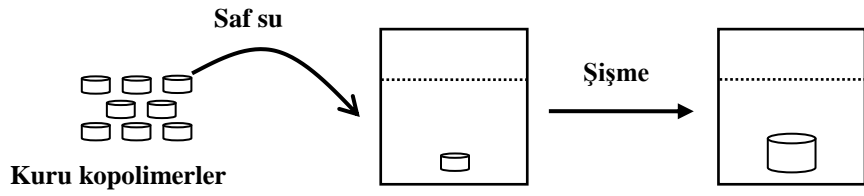
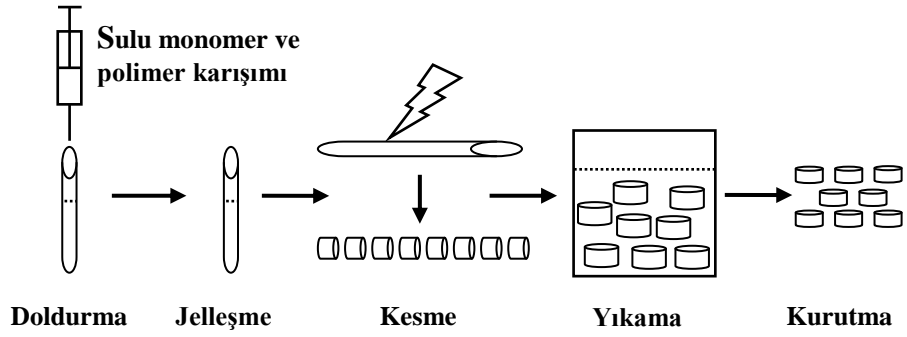
3.3. Şişme Çalışmaları

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

Kuru haldeki AAm/MA kopolimeri 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen SCALTEC SPB31 elektronik hassas terazi yardımıyla tartılarak, MEMMERT WB 29 su banyosunda 25±0,1 °C sabit sıcaklıkta, içerisinde saf su bulunan behere konularak şişmeye bırakılmıştır. Polimerik örneğin suya bırakıldığı an t=0 olarak alınmış ve belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan hidrojel dış yüzeyindeki su kurularak aynı duyarlılıkla tartılmıştır. Zamanla değişmeyen kütle değerleri elde edilene dek düzenli olarak tartıma devam edilmiştir.

3.4. Soğurum Çalışmaları

Kuru haldeki çapraz bağlı kopolimerler sulu TB çözeltilerinde bir süre bekletildiklerinde çözeltilere uygun renklenmeler göstermişlerdir. Yapılan bu ön denemelerle hidrojellerin TB'yu soğurabileceği görülmüş ve yüzeye soğurum çalışmalarında kullanılmıştır. Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için $3,0 \times 10^{-5} - 6,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen derişimlerde sulu TB çözeltileri ile 60 mg MA içeren çapraz bağlı kopolimerler dengeye gelene kadar 25°C 'da etkileştirilmişlerdir. Ayrıca yardımcı monomer içeriğinin soğuruma etkisini araştırabilmek için $5,0 \times 10^{-5}$ M sabit derişimde boyarmadde çözeltileri ile 0-80 mg MA içeren çapraz bağlı kopolimerlerin etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojeller dekantasyonla çözeltiden ayrılmış ve çözeltilerin absorbansları SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak 626 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Karadağ vd. 2009). Ölçümler sırasında referans olarak saf su kullanılmıştır. Daha önce hazırlanan ve EK 1'de sunulan çalışma eğrisi yardımıyla ölçülen absorbans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.



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

3.5. Spektroskopik Analiz

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

3.6. SEM Analizi

Bu çalışmada hazırlanan çapraz bağlı kopolimerlerin yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM mikrografları çekilmiştir. SEM mikrograflarının çekiminde İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü (İYTE), Malzeme Araştırma Merkezi'nde (MAM), bulunan Phillips XL-30S FEG, FEI QUANTA 250 FEG cihazı kullanılmıştır.

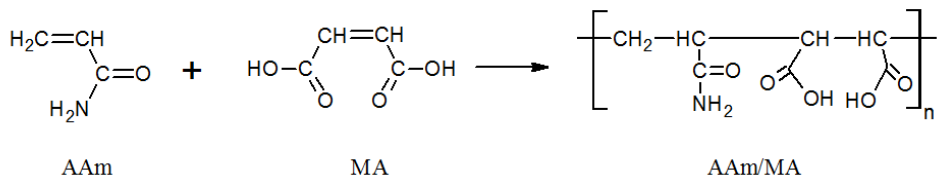
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Hazırlanması

Bu çalışmada, hidrofilik gruplar taşıyan MA yardımcı monomeri kullanılarak, akrilamid esaslı anyonik hidrojeller üretilmiştir. Kopolimerlerin elde edilmesi için doğal bir polimer olan nişasta ile çapraz bağlayıcı olarak PEGDA kullanılmıştır. Spektroskopik karakterizasyon ve şişme karakterizasyonu yöntemleri kullanılarak çapraz bağlı kopolimerlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polimerik örneklerin yüzey özellikleri hakkında fikir edinebilmek amacı ile SEM mikrografları alınmıştır. Üretilen çapraz bağlı kopolimerlerin, çevre kirliliğinin önemli bir sorunu olan boyarmadde kirliliğinin giderilmesinde adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır.

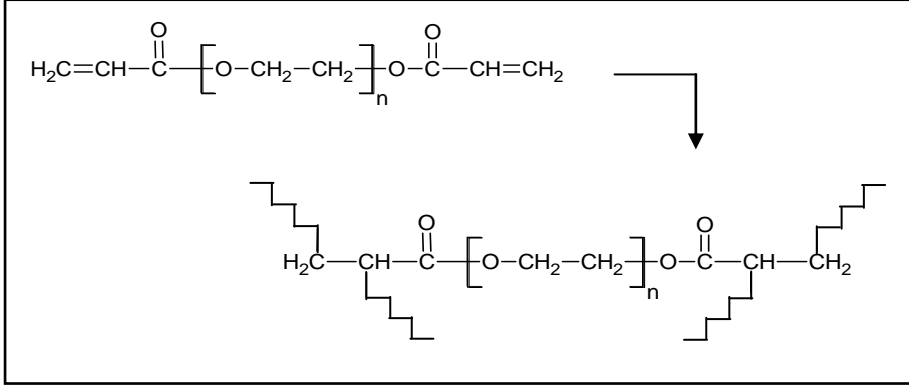
Nişasta içeren ve nişasta içermeyen hidrojeller, kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile üretilmişlerdir. AAm monomerinin su ve nişasta çözeltisine, farklı özelliklerde polimerik örnekler elde edebilmek amacıyla, değişen miktarlarda MA yardımcı monomeri ile çapraz bağlayıcı (PEGDA), başlatıcı (APS) ve hızlandırıcı (TEMED) eklenmesiyle çapraz bağlı kopolimerlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir.

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



Şekil 4.1. Monomerlerin ve kopolimerin kimyasal yapısı

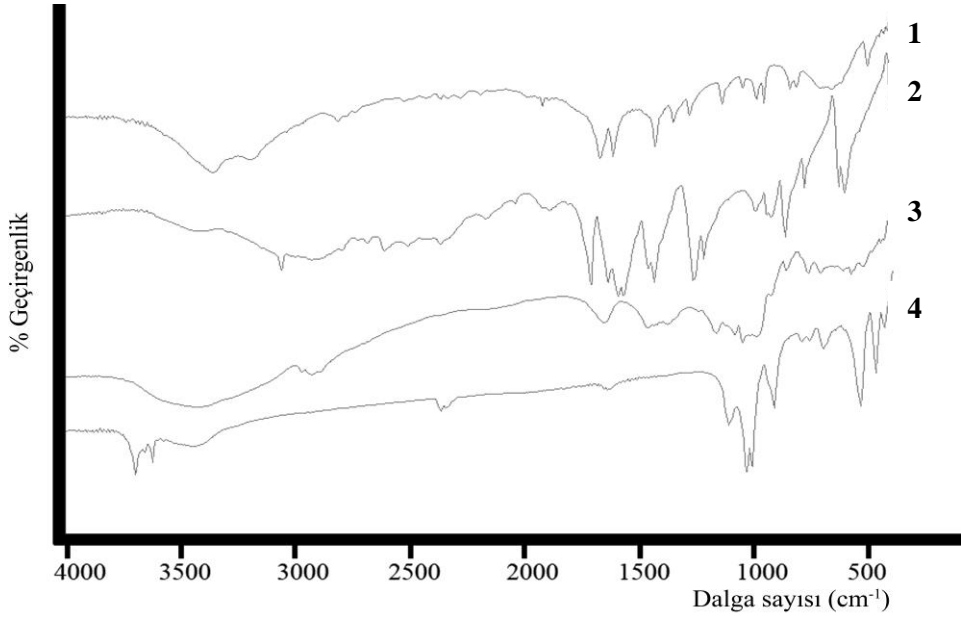
Üretim sırasında çapraz bağlanmayı sağlamak üzere iki fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı olan PEGDA kullanılmış ve kimyasal çapraz bağlı hidrojeller elde edilmiştir. Kullanılan PEGDA'nın kimyasal yapısı ve çapraz bağlanmanın şematik gösterimi Şekil 4.2'de sunulmuştur.



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

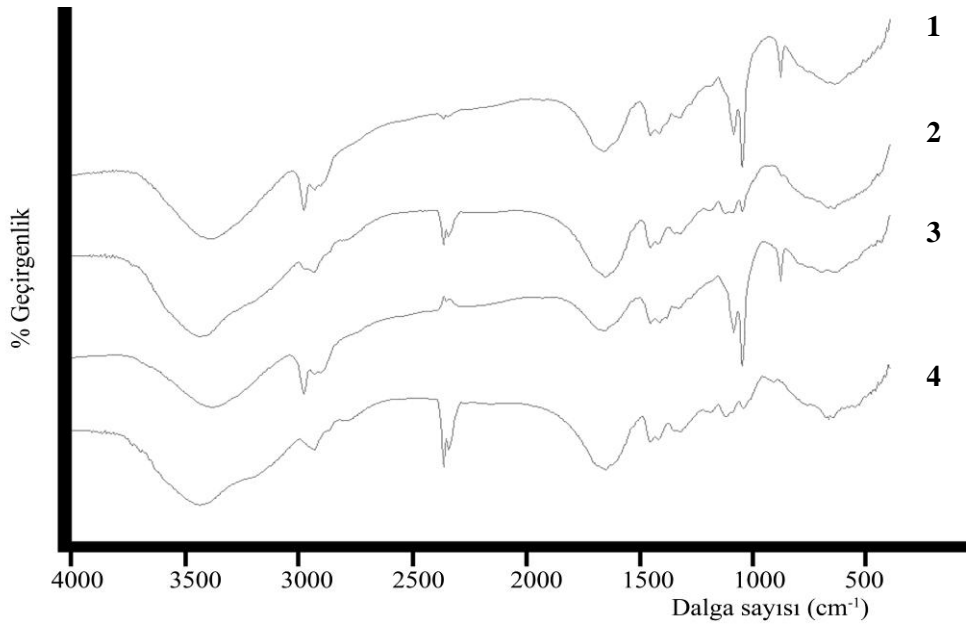
4.2. Spektroskopik Karakterizasyon

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



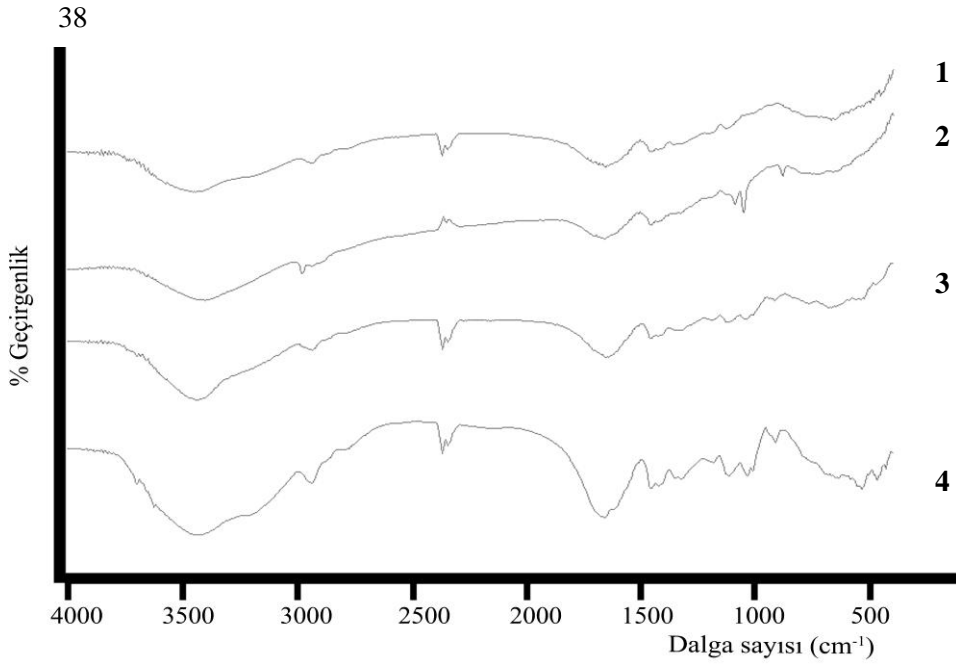
Şekil 4.3. AAm, MA, N ve K'nin FT-IR spektrumları

1- AAm; 2- MA; 3- N; 4- K



Şekil 4.4. MA içermeyen kopolimerlerin FT-IR spektrumları

1- AAm; 2- AAm/N; 3- AAm/K; 4- AAm/N/K



Şekil 4.5. MA içeren kopolimerlerin FT-IR spektrumları

1- AAm/MA; 2- AAm/MA/N; 3- AAm/MA/K; 4- AAm/MA/N/K

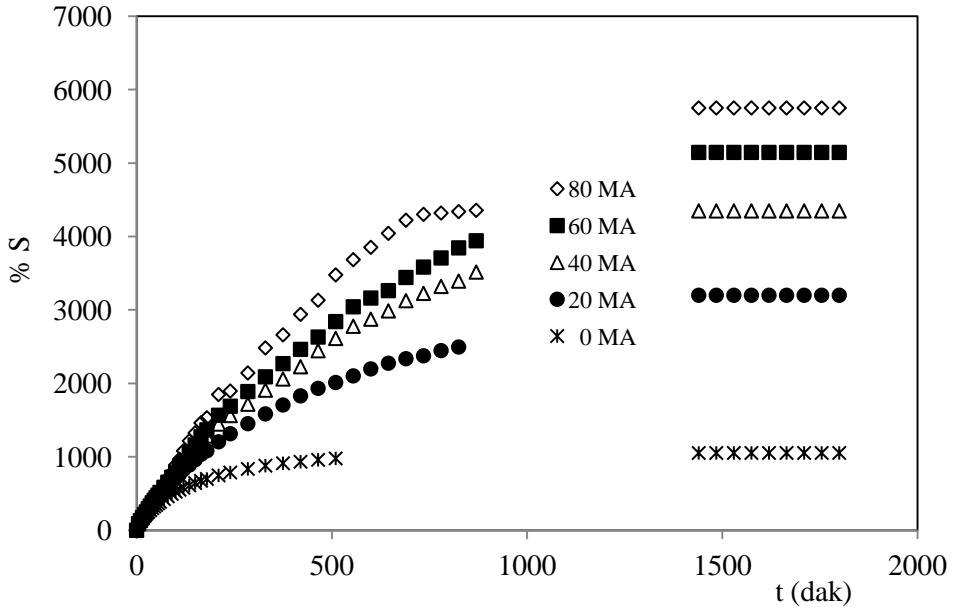
Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5 incelendiğinde 3400-3600 cm⁻¹ civarlarında görülen pikler –OH bandı ve NH gerilmelerini gösterir. Kaoline ait –OH bandı 3600-3700 cm⁻¹ civarlarında görülmektedir. 2900-3000 cm⁻¹ aralığındaki pikler C-H gerilmelerini temsil eder. C=O gerilimi 1650-1750 cm⁻¹ aralığında görülmektedir. Akrilamide ait –CONH₂ bandı 1600 cm⁻¹ dedir. Kaoline ait Si-O gerilimi 1110 cm⁻¹ de görülürken Al-O-H gerilimi 900-980 cm⁻¹ de gözlenmektedir. Nişastaya ait C-N gerilimi 1400 cm⁻¹ civarlarındadır. 1396 cm⁻¹ de CH₂ gerilimlerine rastlanır (Xu vd. 2005; Lanthong vd. 2006; Şolpan vd. 2007; Pourjavadi vd. 2008; Patel vd. 2011).

4.3. Şişme Karakterizasyonu

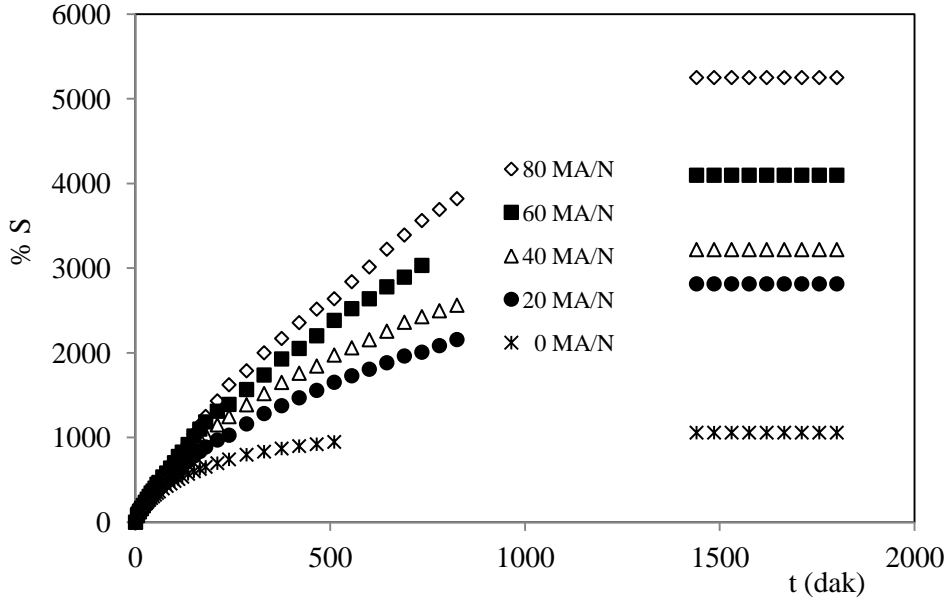
Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenmesi için PEGDA ile çapraz bağlı hidrojellere sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı kopolimer, duyar tartım yapan bir terazide tartılmıştır. Kuru polimerik ürünün damıtık suya konulma anı “0” olarak alınmıştır ve belirli süre aralıklarında sudan alınan örneklerin yüzeyindeki su kurulandıktan sonra tartılmıştır.

4.3.1. Denge Şişme Değerleri

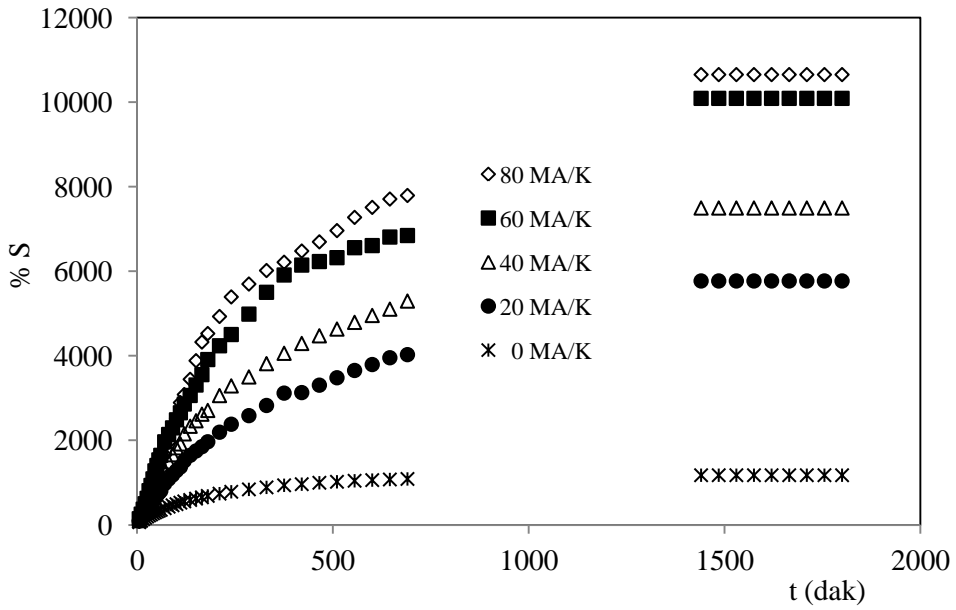
Dinamik şişme testleri sonunda çapraz bağlı polimerler dengeye gelerek sabit bir yüzde şişme (%S) değerine ulaşmışlardır. Bu değer denge yüzde şişme (%S_d) değeri olarak adlandırılır. Elde edilen veriler yardımıyla %S – t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Oluşturulan şişme izotermi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



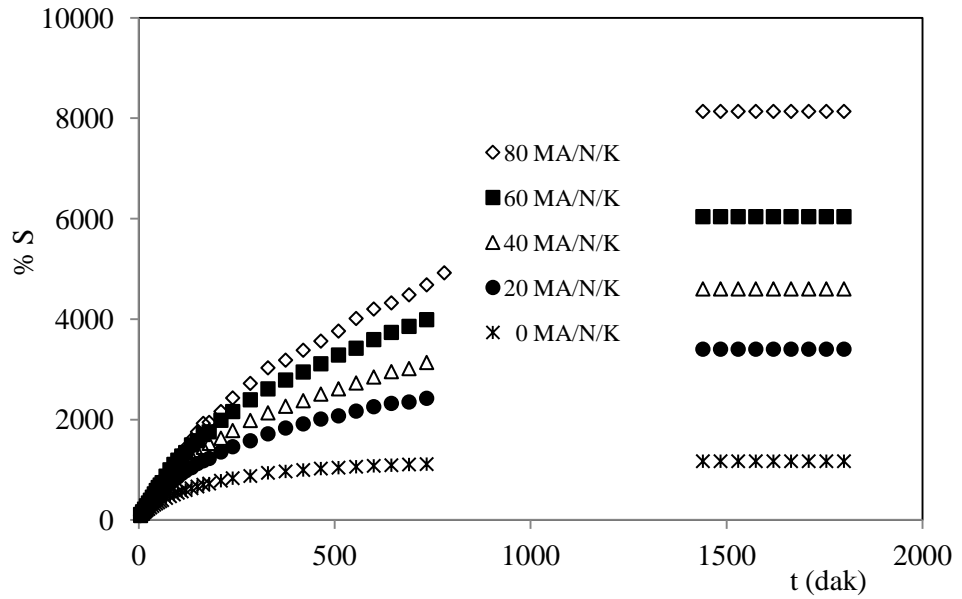
Şekil 4.6. AAm/MA hidrojellerinin şişme izotermi



Şekil 4.7. AAm/MA/N hidrojellerinin şişme izotermleri



Şekil 4.8. AAm/MA/K hidrojellerinin şişme izotermleri



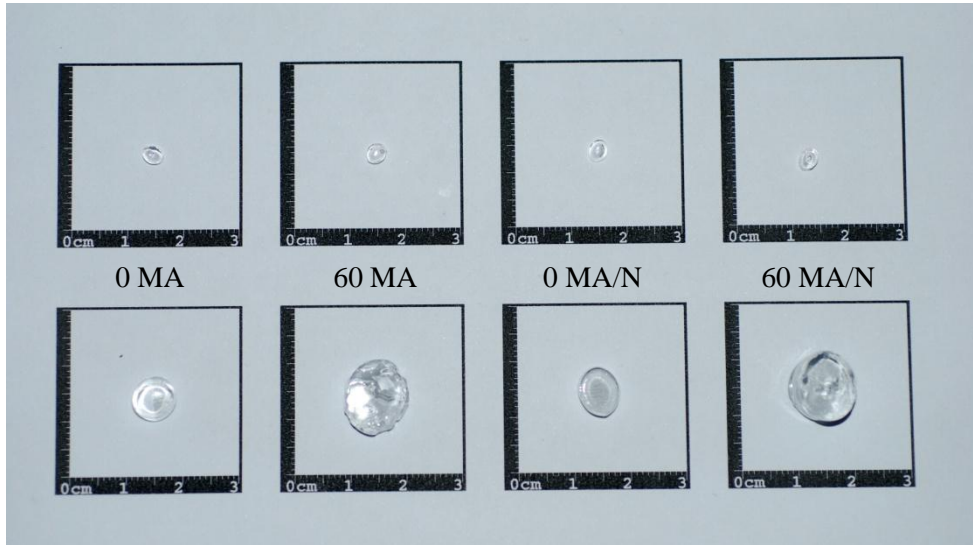
Şekil 4.9. AAm/MA/N/K hidrojenlerinin şişme izotermi

Çizelge 4.1. AAm/MA, AAm/MA/N, AAm/MA/K ve AAm/MA/N/K hidrojenlerinin %S_d değerlerinin değişimi

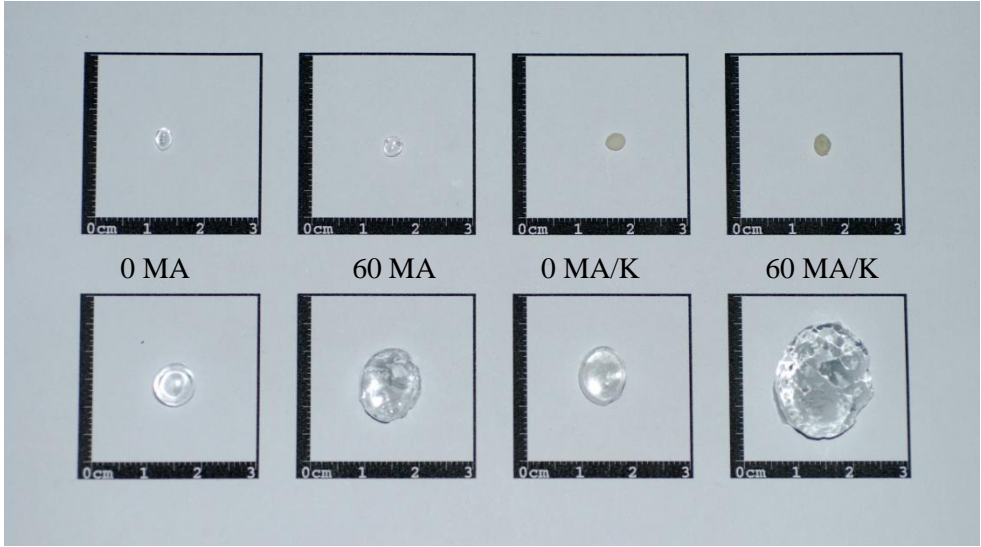
	AAm/MA	AAm/MA/N	AAm/MA/K	AAm/MA/N/K
MA/mg	Denge yüzde şişme, %S _d			
0	1051	1056	1175	1169
20	3198	2813	5770	3400
40	4347	3218	7495	4600
60	5143	4096	10088	6038
80	5749	5250	10650	8134

Çizelge 4.1 incelendiğinde, kopolimerdeki MA miktarının artışıyla %S_d değerlerinde önemli artışlar olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi, MA molekülünde bulunan hidrofilik grupların artması ile doğru orantılı olarak %S_d değerleri artmaktadır. N içermeyen hidrojellerin tümünde, N içeren hidrojel yapılara oranla daha yüksek şişme değerleri izlenmiştir. Bunun nedeni hidrojellerin ağ yapısı içerisinde bulunan N moleküllerinin, kullanılabilir serbest hacmi azaltması ve bu nedenle şişme değerlerinin azalması olabilir. K içeren hidrojeller incelendiğinde K içermeyenlere oranla çok daha yüksek şişme gözlenmiştir. Nedeni K'nin çapraz bağlanmaya katılmayıp gözenek aralarına yerleşmesi olabilir. Hem N hem de K içeren hidrojeller ise sadece K içerenlerle kıyaslandığında şişme oranının daha düşük olduğu görülmüştür.

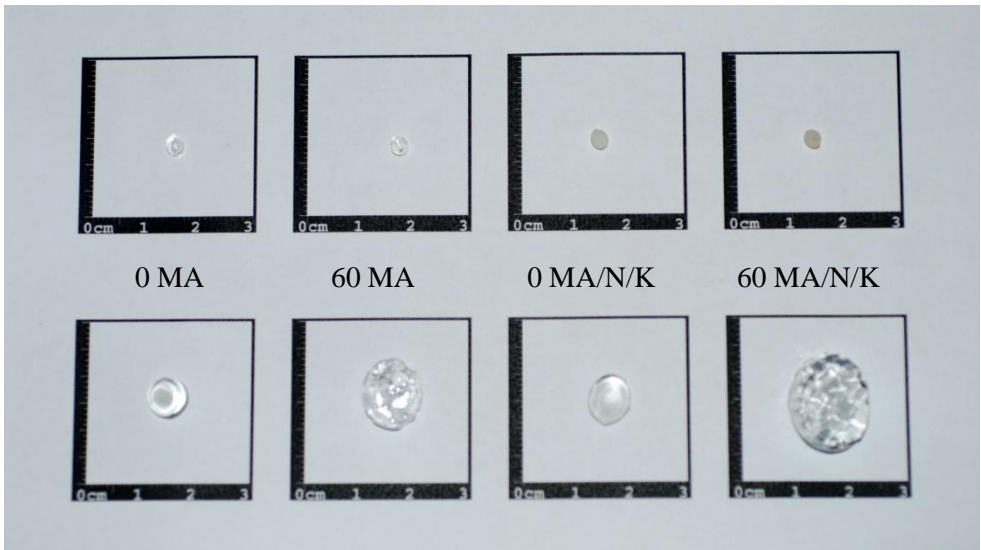
Suda bekletilen hidrojellerin fiziksel olarak nasıl etkilendiğini görsel olarak sunabilmek amacı ile PEGDA ile çapraz bağlı polimerik örneklerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları aşağıda sunulmuştur.



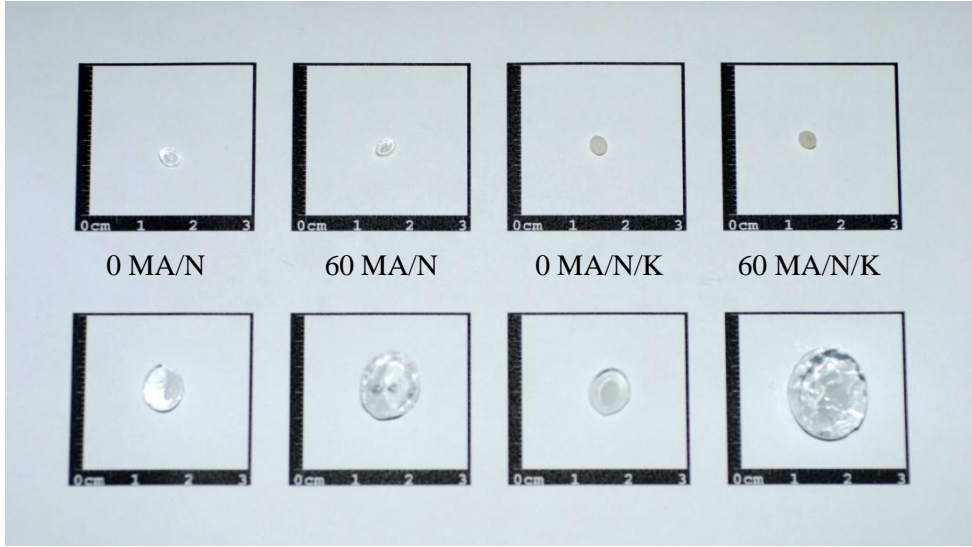
Şekil 4.10. AAm/MA ve AAm/MA/N hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



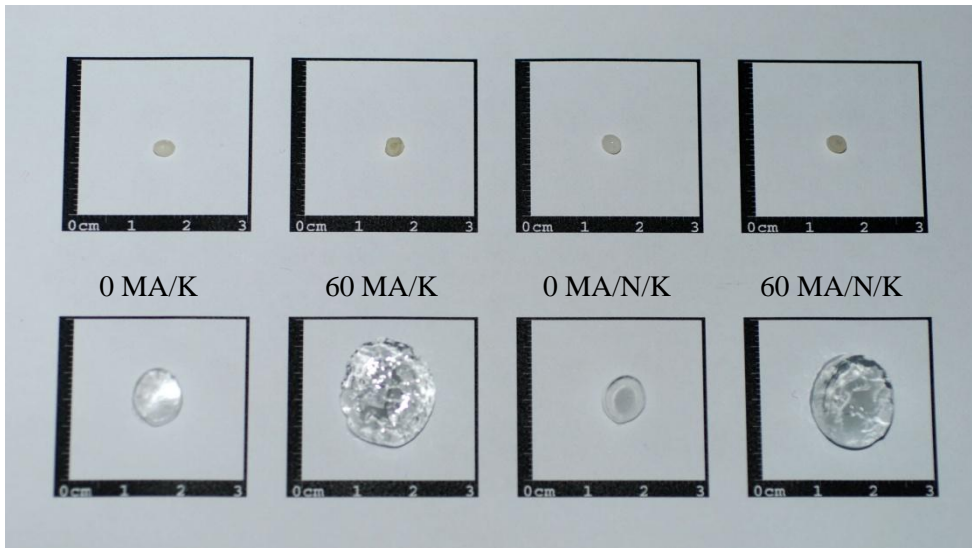
Şekil 4.11. AAm/MA ve AAm/MA/K hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



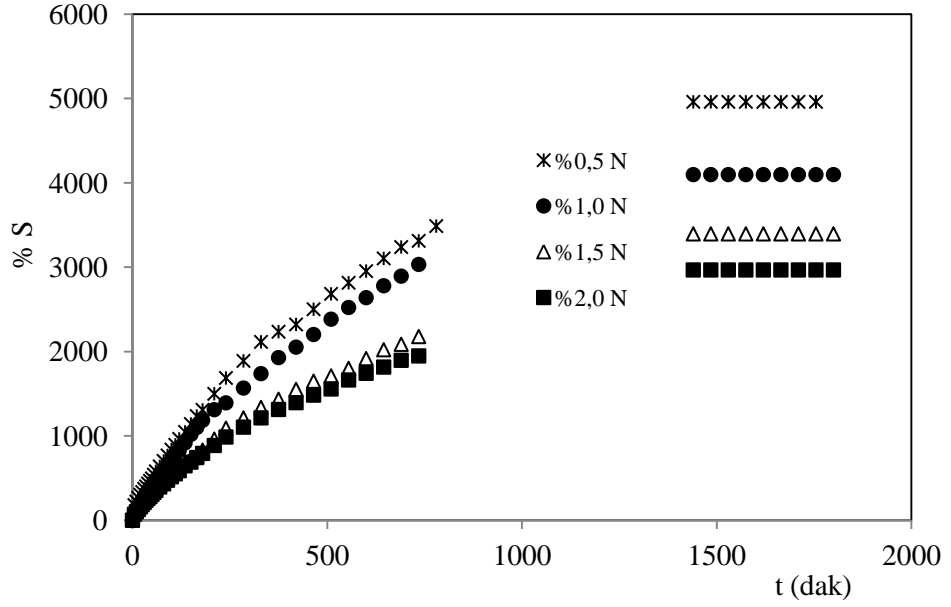
Şekil 4.12. AAm/MA ve AAm/MA/N/K hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



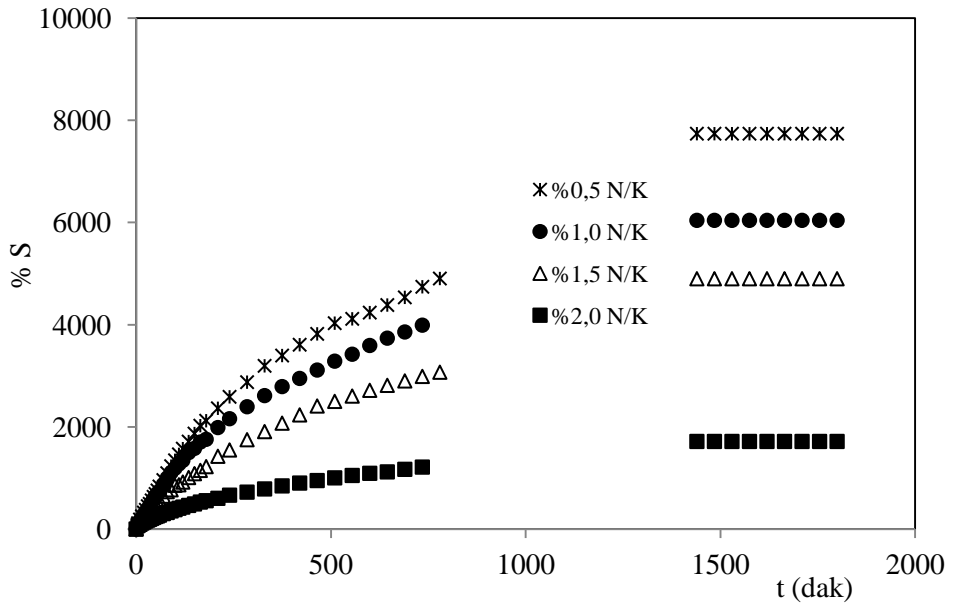
Şekil 4.13. AAm/MA/N ve AAm/MA/N/K hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



Şekil 4.14. AAm/MA/K ve AAm/MA/N/K hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



Şekil 4.15. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N hidrojellerinin şişme izotermeleri

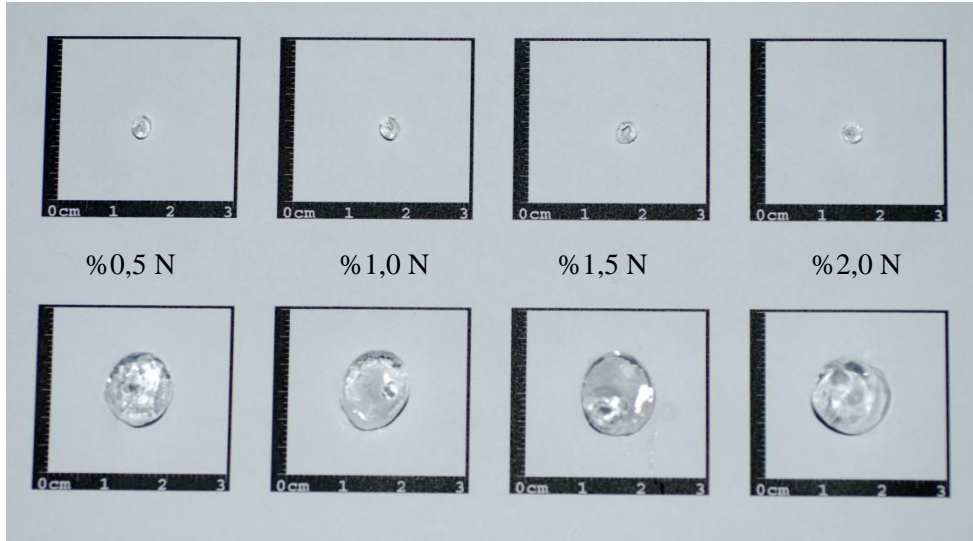


Şekil 4.16. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N/K hidrojellerinin şişme izotermeleri

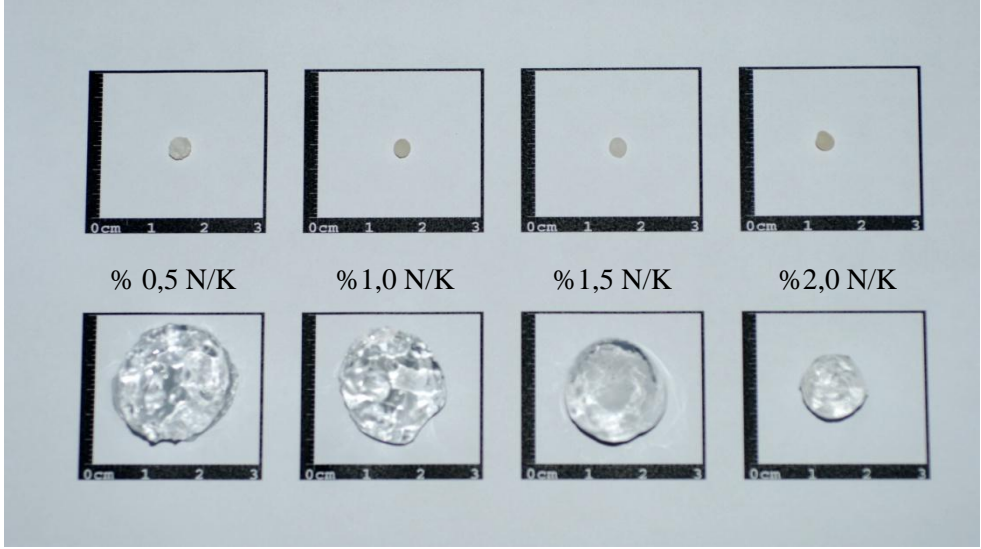
Çizelge 4.2. MA içeren hidrojelde %S_d değerlerinin N miktarı ile değişimi

N/mL	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
60 mg MA	Denge yüzde şişme, %S _d			
	4959	4096	3394	2966
Kaolin	7734	6038	4897	1713

Çizelgede 4.2’de görüldüğü gibi, hidrojelde bulunan N miktarının artması %S_d değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. Bu sonuçlar, hidrojelde bulunan N moleküllerinin suyun hidrofilik gruplarla etkileşimini engellemesi ve çapraz bağlı yapının gözeneklerinde bulunan polimer nedeniyle suyun difüzelebileceği boşlukların azalması şeklindeki açıklamayı doğrulamaktadır. K eklenmesi her ne kadar dengede yüzde şişme değerlerini arttırsa da içeriğindeki N oranı arttıkça denge yüzde şişme değeri azalmaktadır.



Şekil 4.17. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri



Şekil 4.18. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N/K hidrojenlerinin kuru ve suda şişmiş görünümleri

4.3.2. 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 su içeriği (DSİ) bu durumdaki hidrojenler için hesaplanan ve biyoyumluluk için oldukça önemli olan bir parametredir. Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanan DSİ değerleri Çizelge 4.3- 4.4'de verilmiştir. Hidrojenler için DSİ değerlerinin 0,60'dan büyük olması, bu yapıların, potansiyel biyoyumluluğunun bir göstergesidir.

Çizelge 4.3. MA içeren hidrojellerin DSİ değerleri

	AAm/MA	AAm/MA/N	AAm/MA/K	AAm/MA/N/K
MA/mg	Denge su içeriği, DSİ			
0	0,9131	0,9135	0,9216	0,9212
20	0,9697	0,9657	0,9830	0,9714
40	0,9775	0,9699	0,9868	0,9787
60	0,9809	0,9762	0,9902	0,9837
80	0,9829	0,9813	0,9908	0,9879

Çizelge 4.4. Farklı N içeriğine sahip MA içeren hidrojellerin DSİ değerleri

N/mL	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
60 mg MA	Denge su içeriği, DSİ			
	0,9798	0,9762	0,9714	0,9674
Kaolin	0,9872	0,9837	0,9800	0,9449

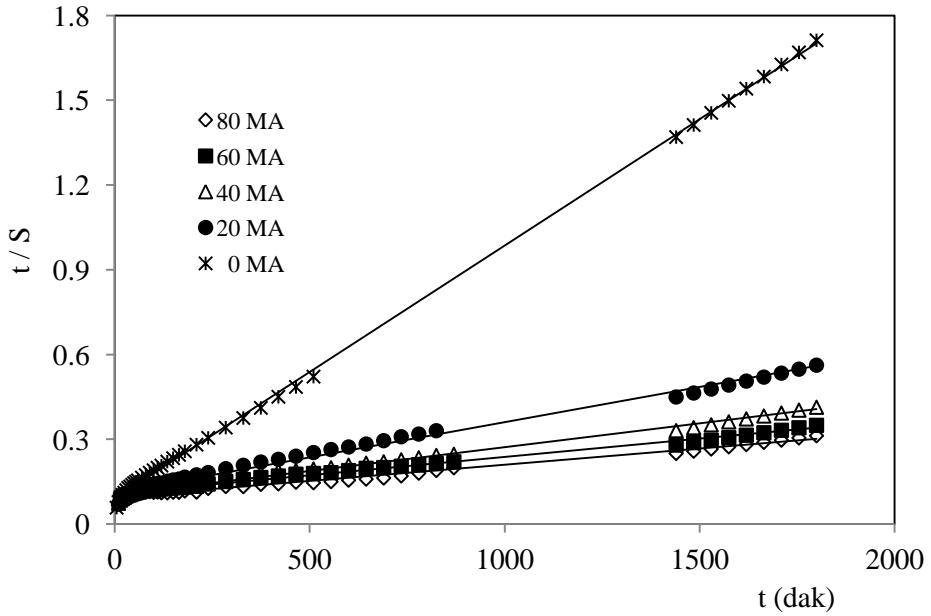
Çizelge 4.3 incelendiğinde hidrojel içeriğindeki MA miktarı arttıkça DSİ'nin arttığı gözlenmiştir. DSİ, K ve N içeren hidrojeller incelendiğinde değişiklik göstermektedir. K içeren hidrojellerin denge su içeriği N içerenlere oranla yüksektir. DSİ ve %S_d değerleri kıyaslandığında birbiriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.4 incelendiğinde N miktarının artmasıyla DSİ'nin azaldığı görülmüştür. Değişen N içeriğine sahip kopolimerlere K yüklemesi yapıldığında DSİ değerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Bu değişim K miktarı artmasıyla azalma göstermiş ancak N içeren hidrojellerle kıyaslandığında arttığı görülmüştür. DSİ ve %S_d değerleri kıyaslandığında birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

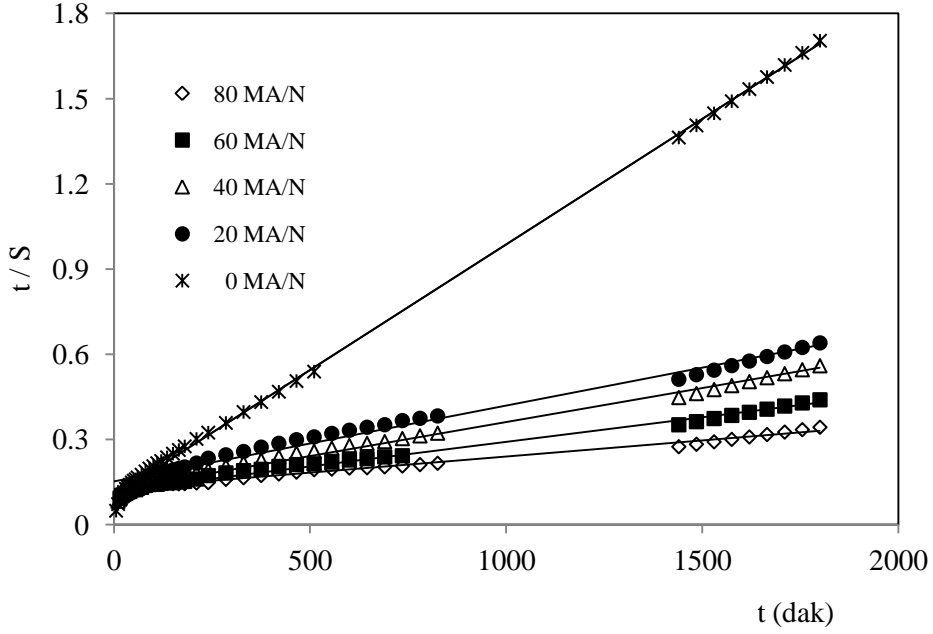
4.3.3. Şişme Kinetiği

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

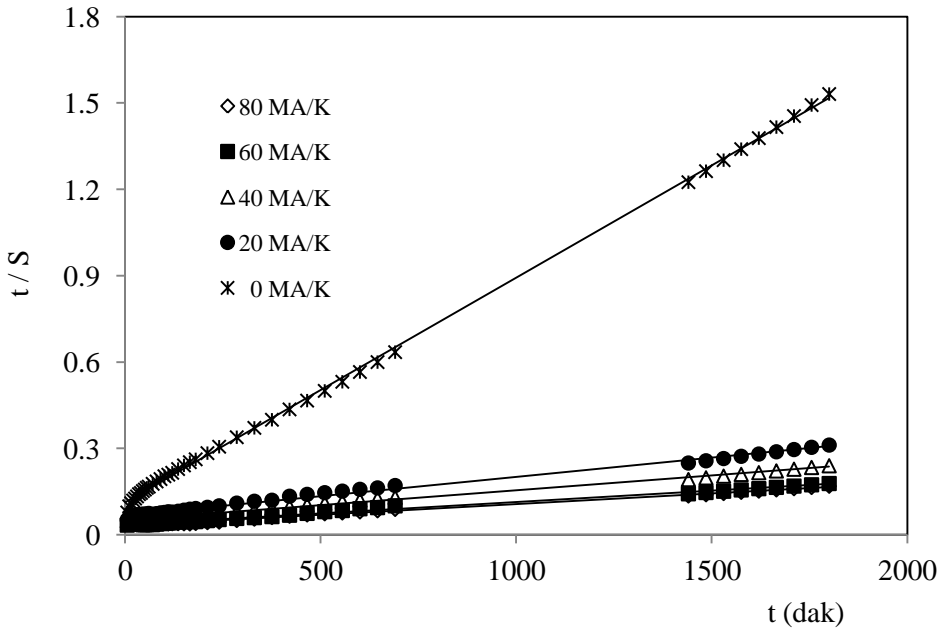
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti k_s , başlangıç şişme hızı r ve teorik denge şişme değeri S_{mak} Eşitlik 4 yardımıyla hesaplanmış ve çizelgelerde sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için aşağıda sunulan $t/S - t$ grafikleri çizilerek elde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



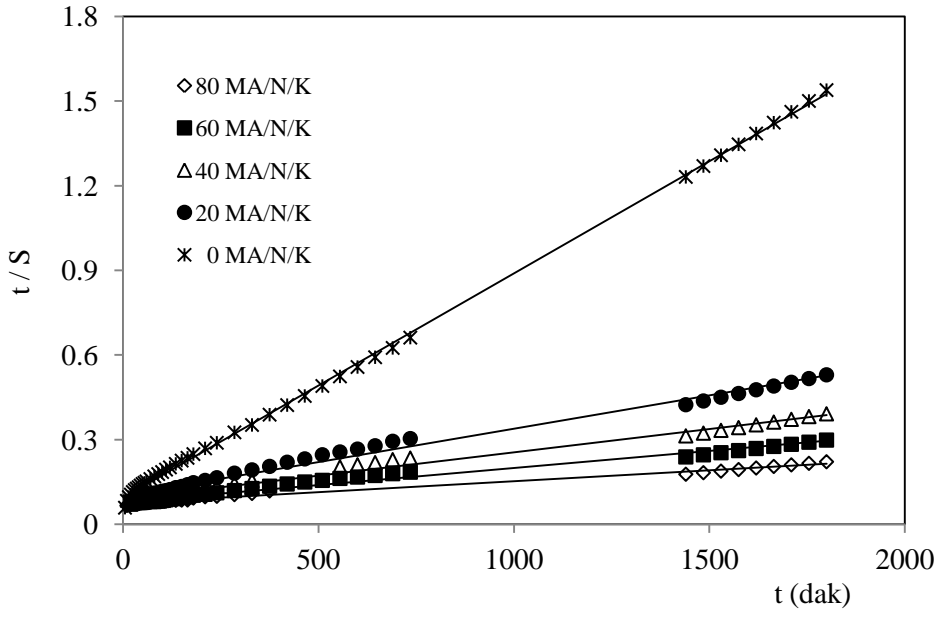
Şekil 4.19. AAm/MA hidrojjlerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.20. AAm/MA/N hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.21. AAm/MA/K hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri

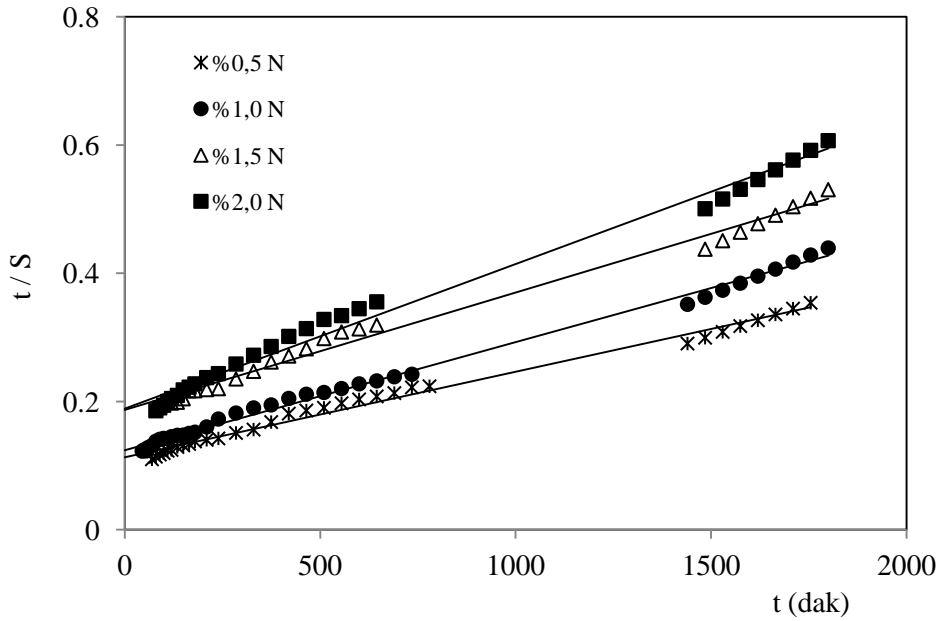


Şekil 4.22. AAm/MA/N/K hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri

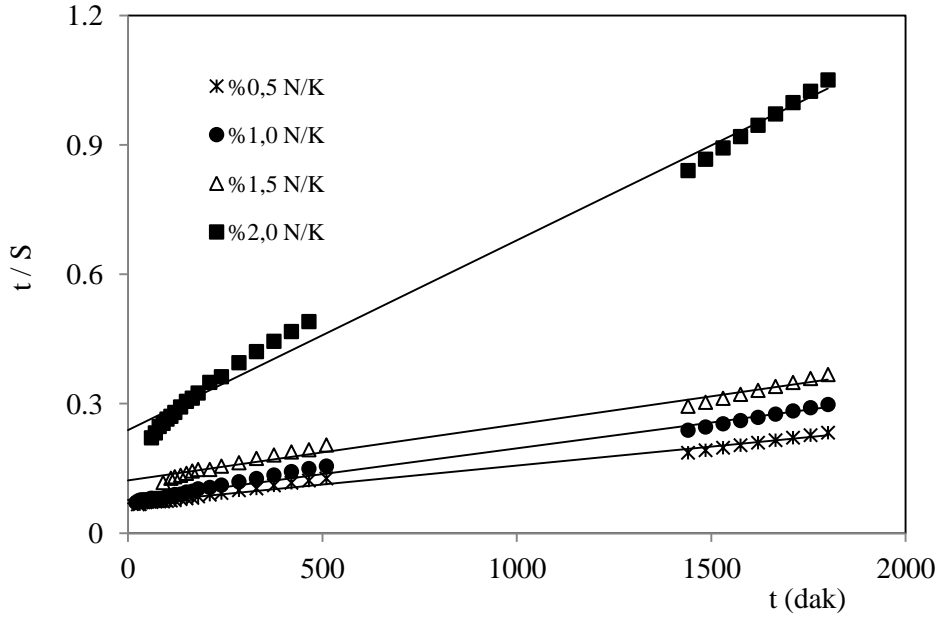
Çizelge 4.5. MA içeren hidrojelilerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

	AAm/MA	AAm/MA/N	AAm/MA/K	AAm/MA/N/K
MA/mg	Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dt)_{0,g_{su}/g_{jel}}$ dak			
0	11,0023	9,7087	8,9047	10,5529
20	9,0009	6,5402	14,9432	9,8232
40	9,7087	8,2237	19,7161	11,1857
60	9,2507	8,4175	28,7522	12,7275
80	10,5252	7,9302	30,7219	13,2767
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^7, g_{jel}/g_{su}$ dak			
0	88,0525	75,7837	54,2458	66,6303
20	5,5851	4,6450	2,6872	5,4943
40	2,7598	4,7171	2,0998	3,0675
60	1,5489	2,5134	1,7826	1,8511
80	1,3823	1,0216	1,6878	0,7904
	Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{mak}, g_{su}/g_{jel}$			
0	1118	1132	1281	1258
20	4014	3752	7457	4228
40	5931	4175	9690	6039
60	7728	5787	12700	8292
80	8726	8818	13492	12960

MA içeren hidrojel için S_{mak} değerleri ile $\%S_d$ değerleri karşılaştırıldığında uyum içerisinde oldukları söylenebilir. AAm/MA hidrojel için dinamik şişme testleri sonunda $\%1051-5749$ şişme değeri gösterirken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, $\%1118-8726$ olarak hesaplanmışlardır. AAm/MA/N hidrojel için dinamik şişme testlerinden elde edilen değerler $\%1056-5250$, kinetik analizden elde edilen değerler ise $\%1132-8818$ arasında değişmektedir. AAm/MA/K hidrojel için, $\%S_d$ değeri, $\%1175-10650$ iken, S_{mak} değeri $\%1281-13492$ arasında değişim göstermektedir. AAm/MA/N/K için, $\%S_d$ değeri, $\%1169-8134$ iken, S_{mak} değeri $\%1258-12960$ arasındadır.



Şekil 4.23. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N hidrojel için şişme kinetiği eğrileri



Şekil 4.24. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N/K hidrojjellerinin şişme kinetiği eğrileri

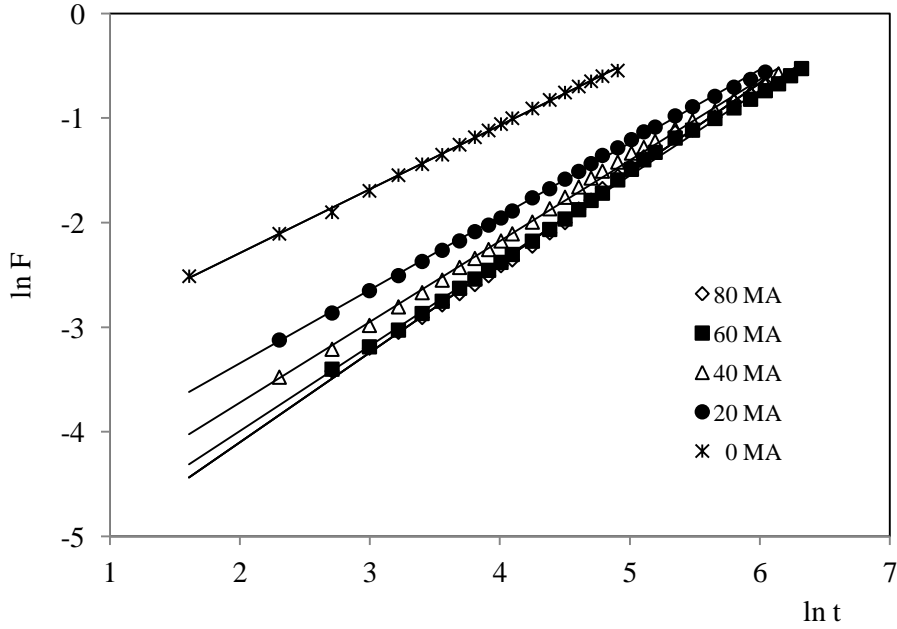
Çizelge 4.6. Farklı N içeriğine sahip MA içeren hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

N/mL	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dt)_{0,g_{su}/g_{jel}}$ dak			
	8,8261	8,0580	5,3419	5,2854
Kaolin	14,4718	13,0548	8,1833	4,1823
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^7, g_{jel}/g_{su}$ dak			
	1,5683	2,2906	1,7869	2,6853
Kaolin	1,1138	1,8767	1,3829	8,0859
	Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{mak}, g_{su}/g_{jel}$			
	7502	5931	5467	4436
Kaolin	11399	8340	7692	2274

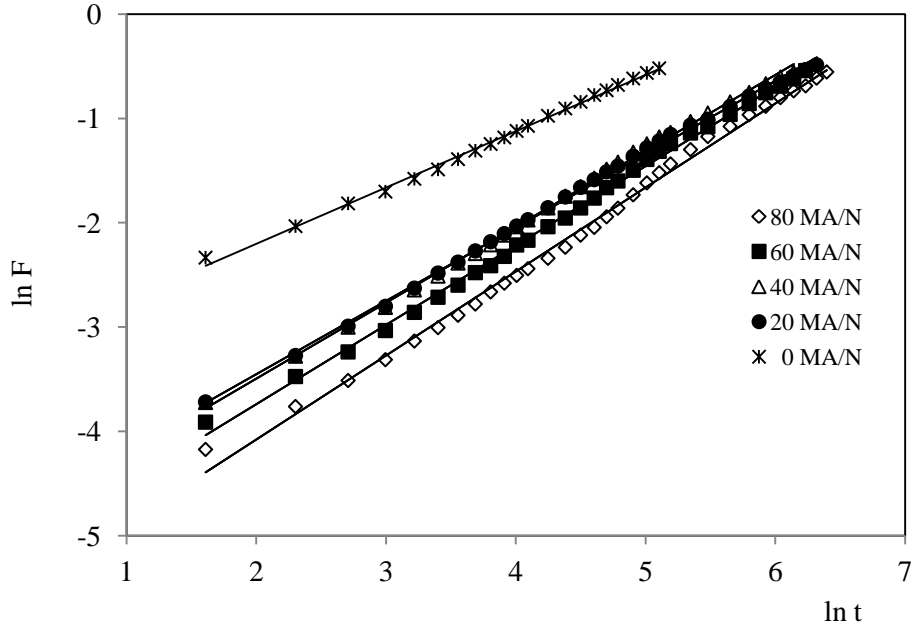
N değişimi içeren hidrojeller için S_{mak} değerleri ile $\%S_d$ değerleri karşılaştırıldığında uyum içerisinde oldukları söylenebilir. %0,5-2,0 N içeren hidrojellerin dinamik şişme testleri sonunda %4959-2966 şişme değeri gösterirken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, %7501-4436 olarak hesaplanmıştır. %0,5-2,0 N/K içeren hidrojellerin dinamik şişme testleri sonunda ise %7734-1713 şişme değeri gösterirken, şişme kinetiği analizleri sonucu bu değerler, %11398-2274 arasındadır.

4.3.4. Suyun Difüzyonu

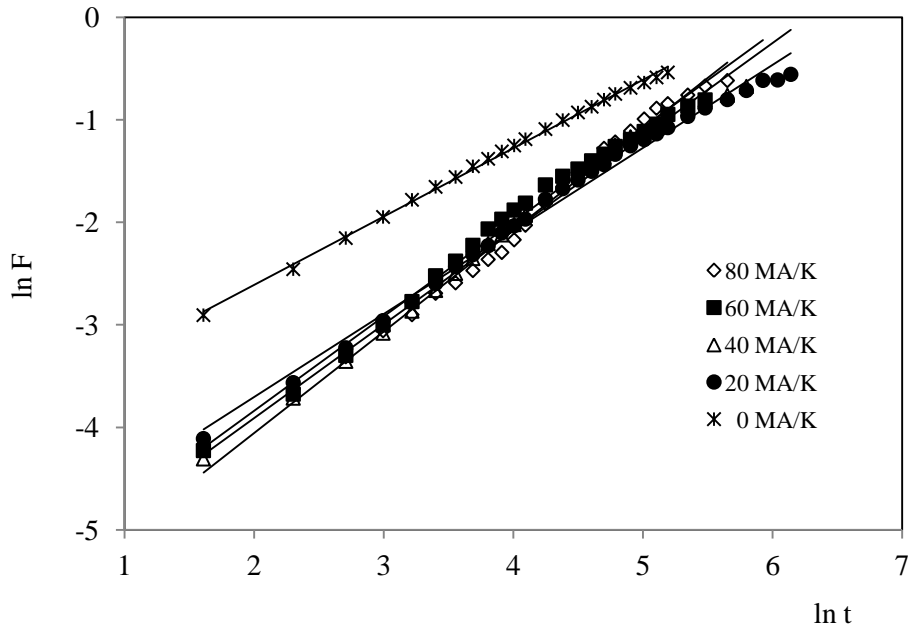
Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Peppas ve Franson, 1983; Ende ve Peppas, 1996, 1997; Ganji vd., 2010; Karadağ vd., 2010; Üzüm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



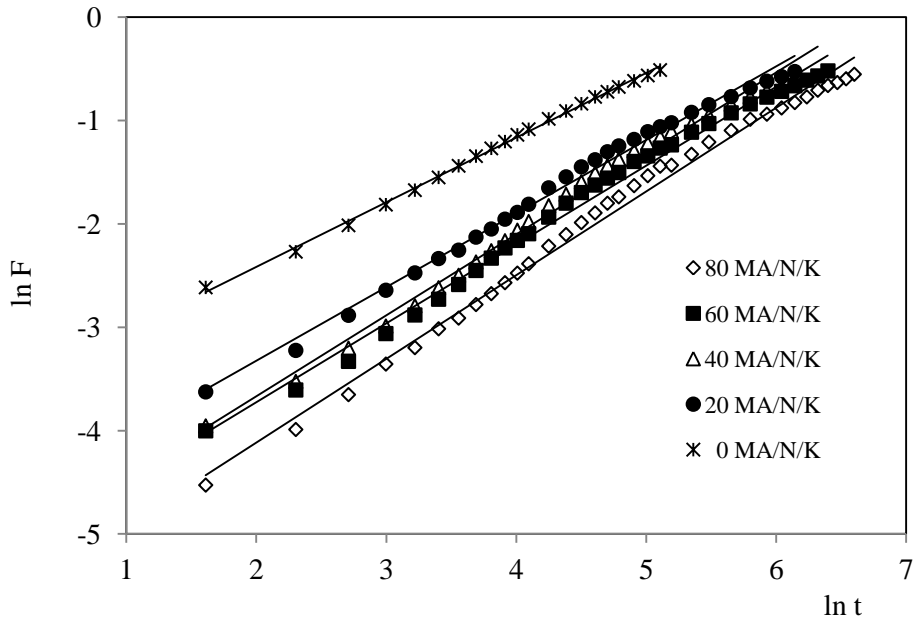
Şekil 4.25. AAm/MA hidrojellerinde $\ln F - \ln t$ değişimi



Şekil 4.26. AAm/MA/N hidrojenlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



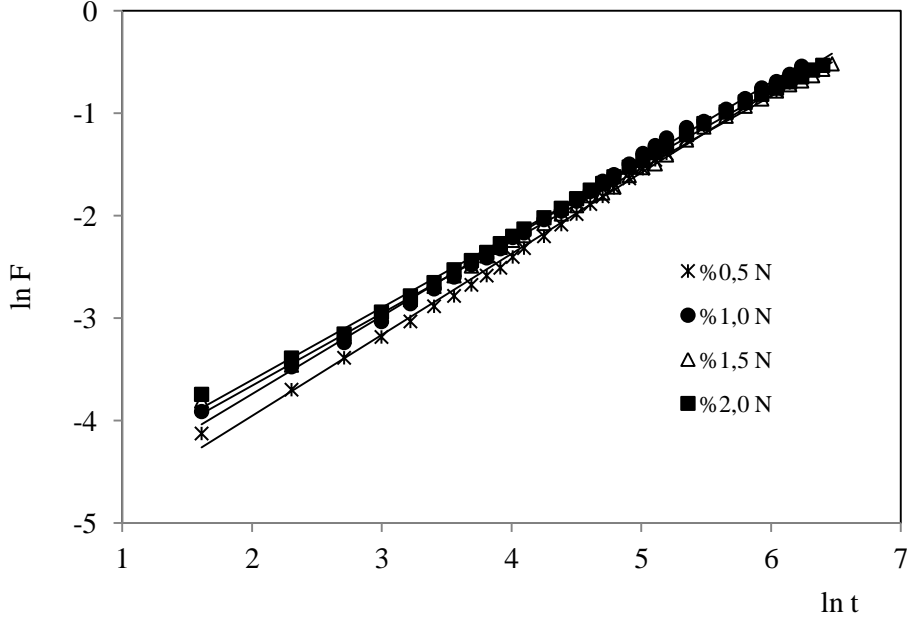
Şekil 4.27. AAm/MA/K hidrojenlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



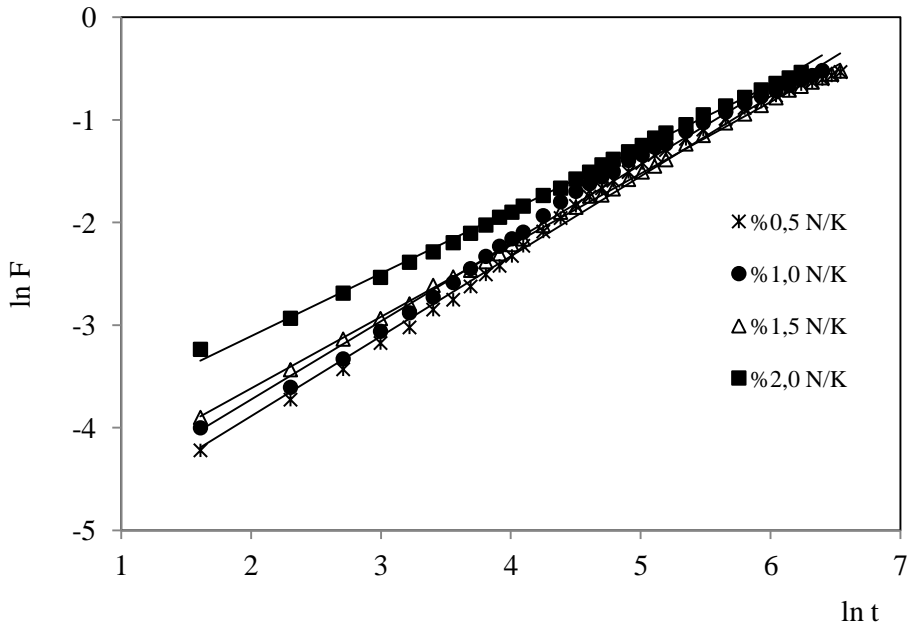
Şekil 4.28. AAm/MA/N/K hidrojenlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi

Çizelge 4.7. MA içeren hidrojenlerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri

	AAm/MA	AAm/MA/N	AAm/MA/K	AAm/MA/N/K
MA/mg	Difüzyon üsteli, n			
0	0,6103	0,5396	0,6667	0,6251
20	0,7018	0,7031	0,8099	0,7119
40	0,7729	0,7279	0,9147	0,7835
60	0,8146	0,7603	0,9206	0,7630
80	0,8583	0,8052	0,9890	0,8102
	Difüzyon sabiti, k x 10 ³			
0	29,85	37,61	19,37	25,59
20	8,654	7,764	4,873	8,677
40	5,159	7,083	3,213	5,328
60	3,615	5,195	3,418	5,241
80	2,975	3,384	2,400	3,231
	Difüzyon katsayısı, D x 10 ⁴			
0	1,2443	0,4523	1,6278	1,2276
20	1,7952	1,2493	3,2299	2,1863
40	2,3863	1,6419	5,5021	2,7635
60	2,7342	2,1568	8,1766	2,6066
80	3,9372	2,1577	10,2248	2,7205



Şekil 4.29. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N hidrojenlerinin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



Şekil 4.30. Farklı N içeriğine sahip AAm/MA/N/K hidrojenlerinin $\ln F$ - $\ln t$ değişimi

Çizelge 4.8. Farklı N içeriğine sahip MA içeren hidrojellerin difüzyon üsteli, difüzyon sabiti ve difüzyon katsayısı değerleri

N/mL	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
	Difüzyon üsteli, n			
	0,7908	0,7603	0,7056	0,7056
Kaolin	0,7798	0,763	0,6982	0,6117
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$			
	3,9434	5,1948	6,2949	6,6502
Kaolin	4,3049	5,2423	6,6376	13,1281
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^4$			
	2,8282	2,1568	1,3515	0,9186
Kaolin	3,5294	2,6075	1,4862	0,7851

Difüzyon üsteli n, difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Hazırlanan çapraz bağlı tüm polimerler için n değerleri 0,53 ile 0,99 arasında değişim göstermektedir. Bu değerler $0,5 < n < 1$ aralığındadır. Bu durumda, tüm hidrojellerin su difüzyonunun türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani hidrojellerin şişmesi sırasında difüzyonun ve durulmanın aynı anda olduğu söylenebilir.

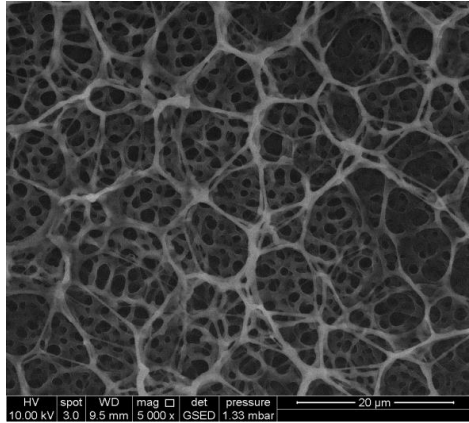
Hidrojellerin şişme karakterizasyonu yapılırken hesaplanan parametrelerden biri de difüzyon katsayısı, D'dir. Difüzyon katsayısı hesaplanırken Eşitlik 5 ve Eşitlik 6 birlikte kullanılır. $\ln F - \ln t$ grafiklerinin eğim ve kesim noktalarından hesaplanan difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleri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

Difüzyon katsayısı değerleri incelendiğinde, yardımcı monomer içeriği ile uyumlu bir değişim gösterdiği söylenebilir. Yardımcı monomer içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında genel bir artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak yardımcı monomer içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlenen su miktarındaki artış verilebilir. N eklenmesi ile difüzyon katsayısı değerlerinde genel bir düşüş gözlenirken K eklenmesi sonucu artış olduğu izlenmiştir. Bunun nedeni yapıya eklenen iri polimer moleküllerinin suyun difüzyonunu engellemesi olarak düşünülebilir. K yapıda çapraz bağlanmaya katılmadığı için polimerik yapıya difüzlenen su miktarında artışa sebep olmuş olabilir.

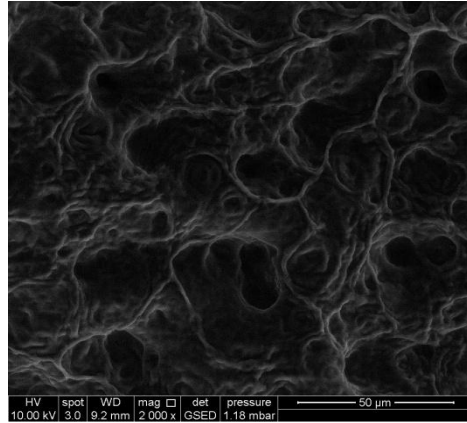
4.4. SEM Çalışmaları

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

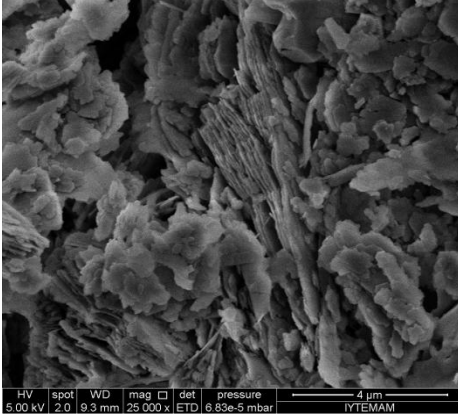
Mikrograflar incelendiğinde yüzeylerde mikrometre ölçeğinde gözenek ve içe doğru ilerleyen kanal ve boşluklar izlenmektedir.



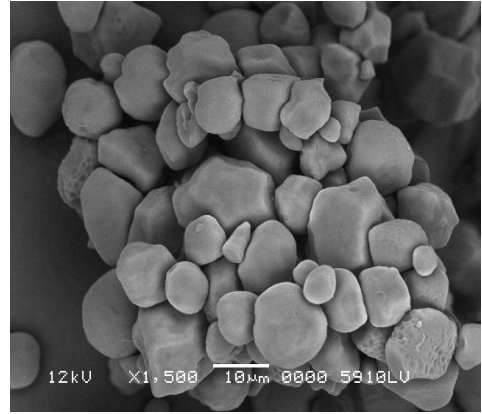
AAm



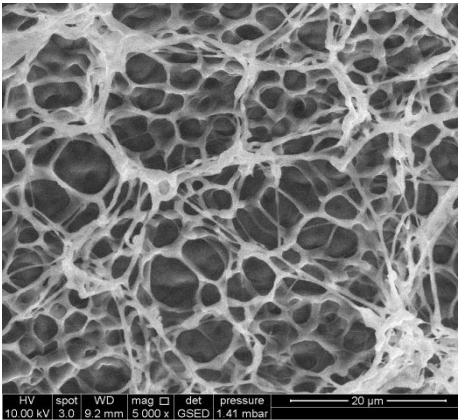
AAm/MA



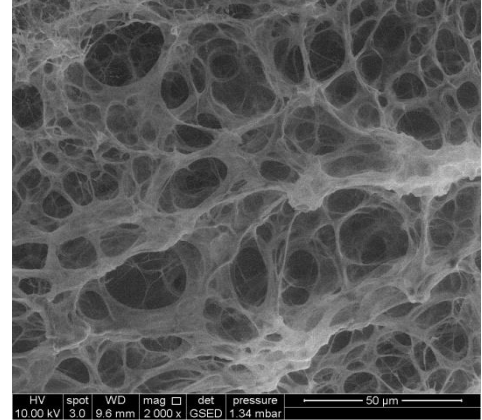
Kaolin



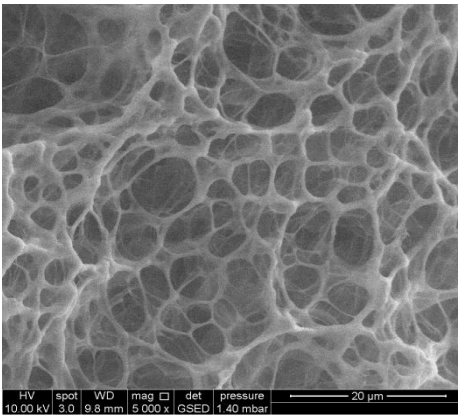
Nişasta (Demir, 2006)



AAm/MA/N

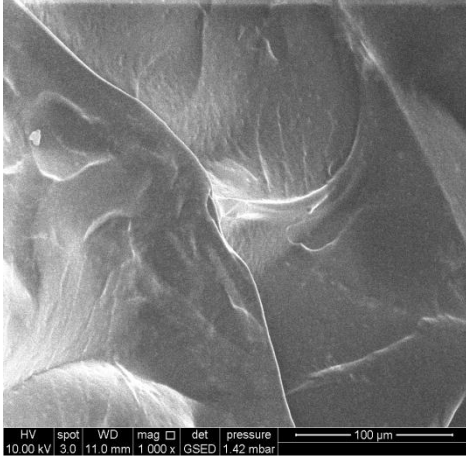


AAm/MA/K

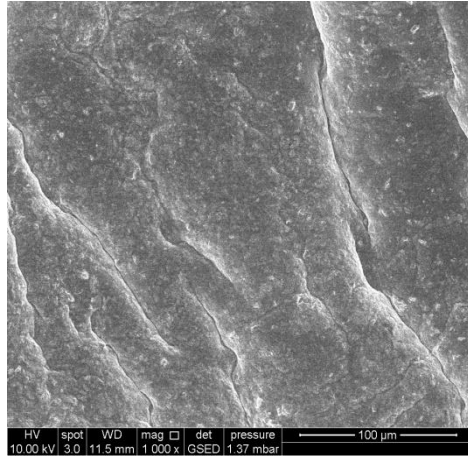


AAm/MA/N/K

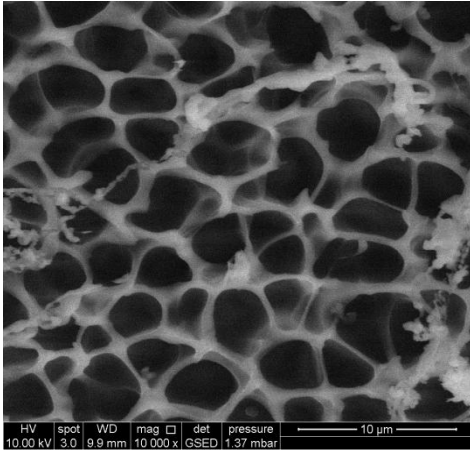
Şekil 4.31. 60 mg MA içeren hidrojenlerin SEM mikrografları



AAm/N



AAm/K



AAm/N/K

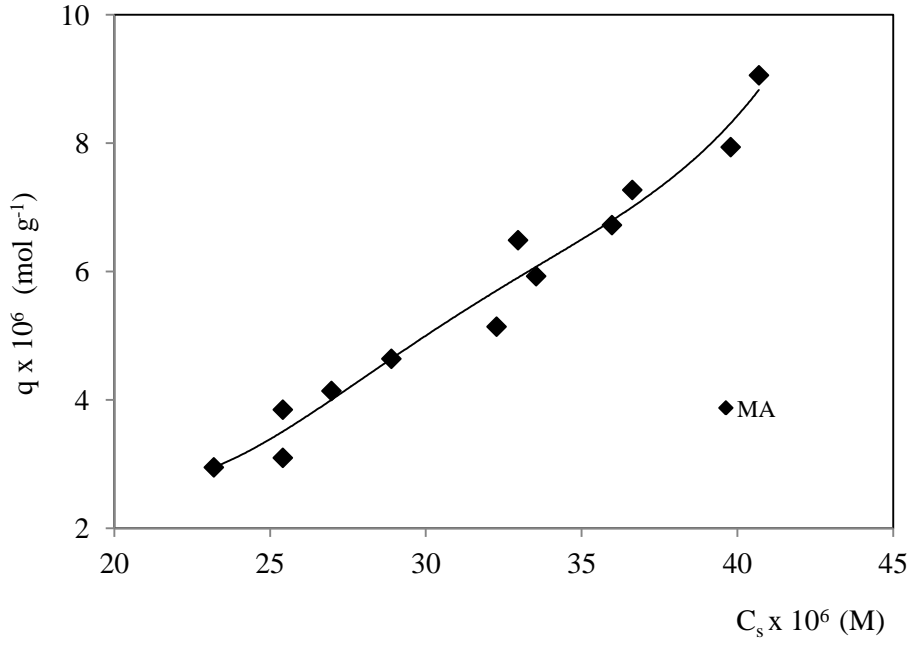
Şekil 4.32. MA içermeyen hidrojellerin SEM mikrografları

4.5. Yüzeğe Soğurum

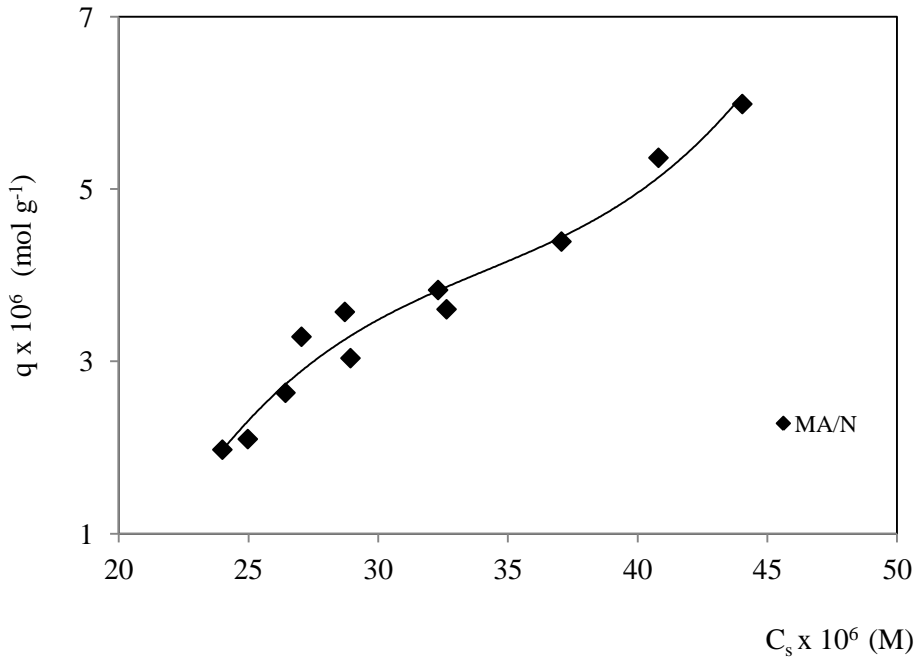
MA yardımcı monomeri kullanılarak üretilen anyonik özellikteki hidrojenlerin yüzeğe soğurum özelliklerinin araştırılabilmesi için, sulu ortamlarda katyonik özellik gösteren bir boyarmaddenin model molekül olarak kullanılması amaçlanmıştır. Kimyasal yapısı Çizelge 3.2’de sunulan toluidin blue (TB) katyonik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

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

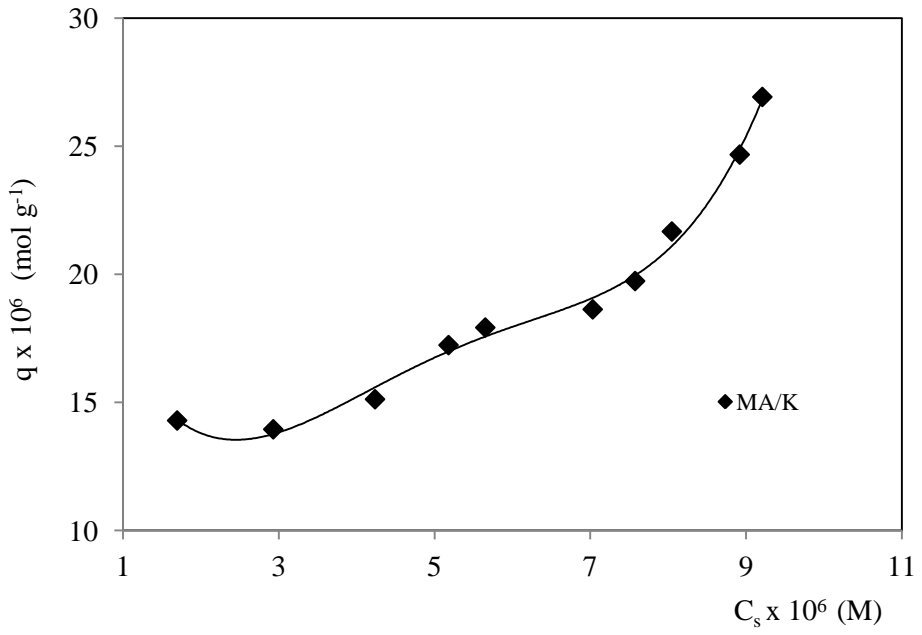
Boyarmadde soğurumuna derişimin etkisini araştırabilmek amacıyla, 60 mg sabit kütlede yardımcı monomer içeriğine sahip hidrojenlerin, $3,00 \times 10^{-5}$ – $6,00 \times 10^{-5}$ M arasında değışen 16 farklı derişimde TB çözeltileri ile dengeye gelene dek etkileşmeleri sağlanmıştır. 25°C ’da gerçekleştirilen 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. TB için Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan q değıerleri ve çözeltilerin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen grafikler, Şekil 4.33-4.36’de sunulmuştur.



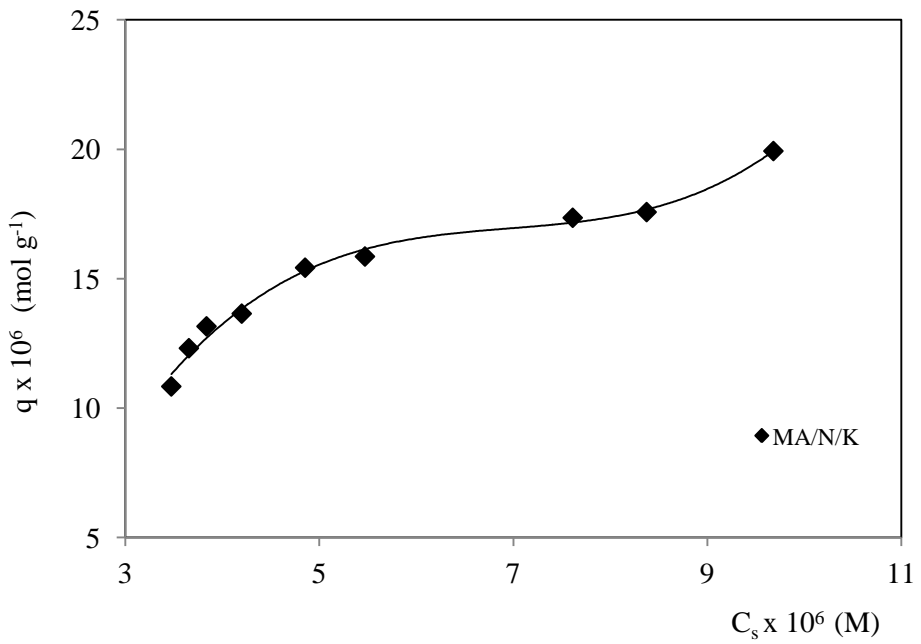
Şekil 4.33. AAm/MA hidrojellerine TB soğurumu



Şekil 4.34. AAm/MA/N hidrojellerine TB soğurumu



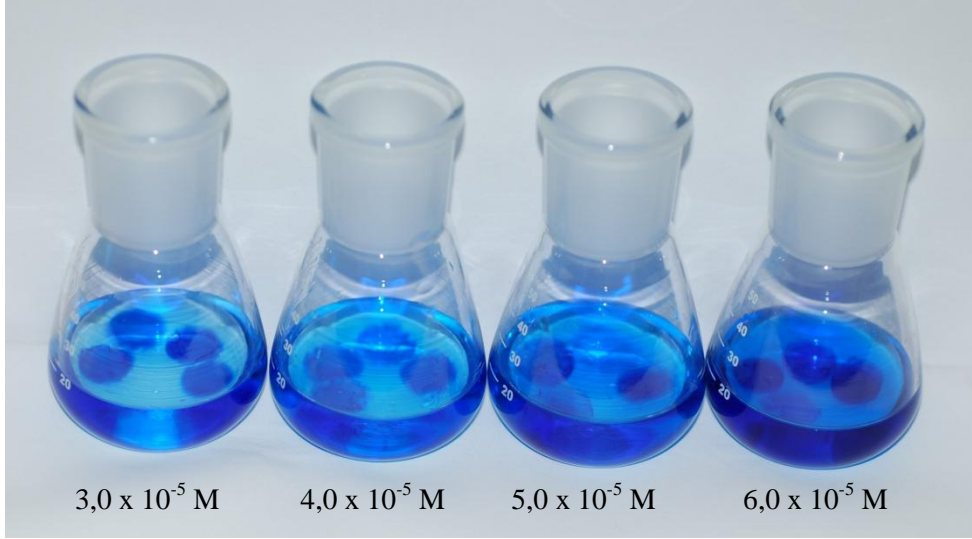
Şekil 4.35. AAm/MA/K hidrojellerine TB soğurumu



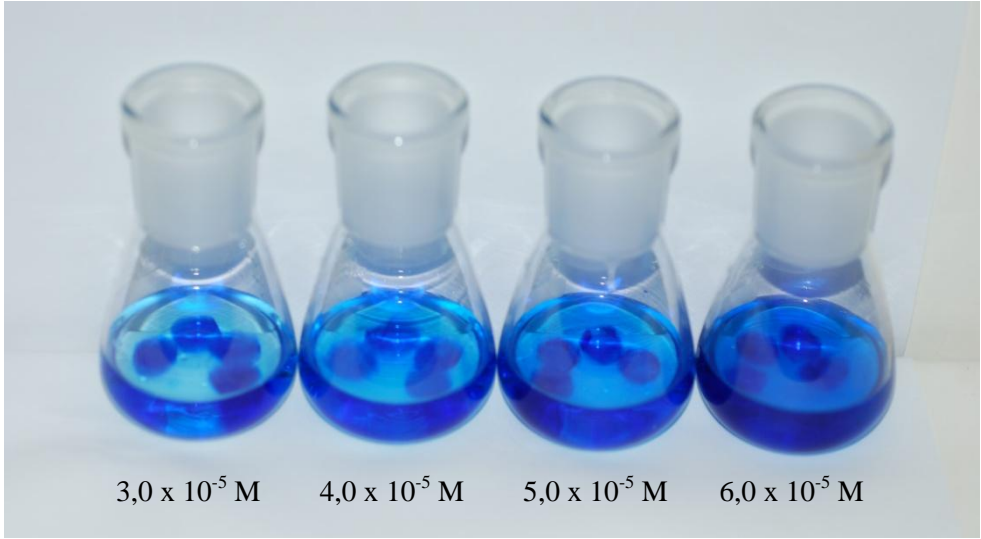
Şekil 4.36. AAm/MA/N/K hidrojellerine TB soğurumu

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

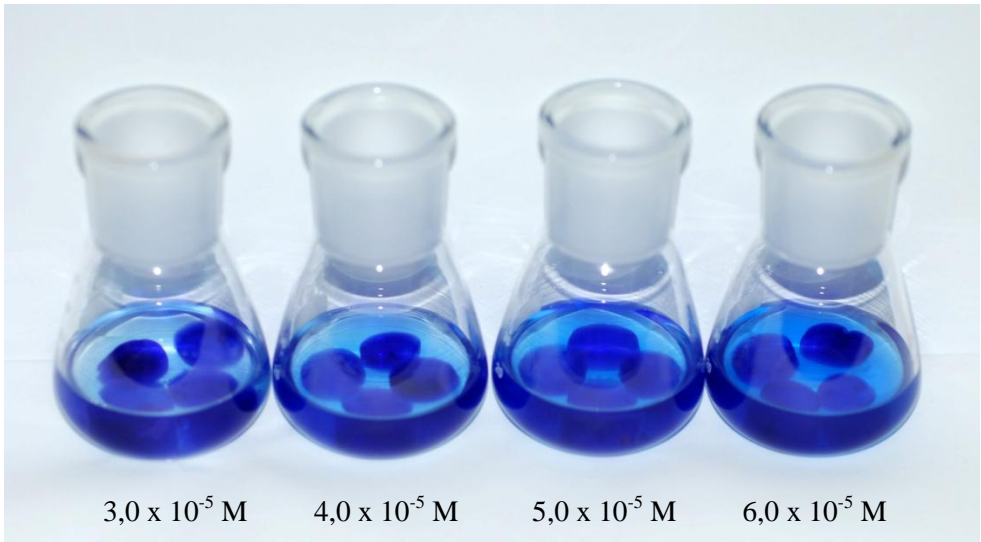
Görsel olarak fikir vermesi amacıyla, 4 farklı derişimde çözelti ile dengeye gelen hidrojellerin görünümleri şekilde sunulmuştur.



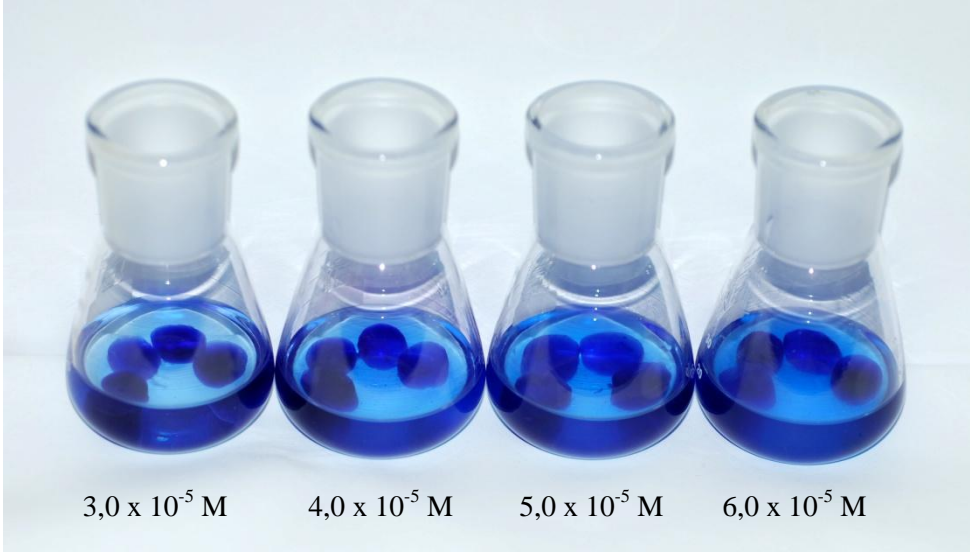
Şekil 4.37. AAm/MA hidrojellerinin farklı derişimlerde sulu TB çözeltisindeki görünümleri



Şekil 4.38. AAm/MA/N hidrojenlerinin farklı derişimlerde sulu TB çözeltisindeki görünümleri



Şekil 4.39. AAm/MA/K hidrojenlerinin farklı derişimlerde sulu TB çözeltisindeki görünümleri



Şekil 4.40. AAm/MA/N/K hidrojjlerinin farklı derişimlerde sulu TB çözeltilisindeki görünüşleri

Yüze soğuruma yardımcı monomer etkisinin araştırılması amacıyla $5,00 \times 10^{-5} \text{ M}$ sabit çözelti derişimi seçilmiştir. 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen çalışmanın ikinci kısmında, 20, 40, 60, 80 mg yardımcı monomer içeren hidrojjler sabit derişimdeki çözeltiler ile dengeye gelene dek etkileştirilmişlerdir. Ayrıca, polimerik yapıda bulunan N ve K miktarının soğuruma etkisini araştırabilmek için değışen oranlarda polimer içeren hidrojjler sabit derişimde çözeltiler ile etkileştirilmişlerdir. Eşitlik 7, 8, 9 yardımıyla hesaplanan q , %Ads ve K_d değıerleri Çizelge 4.9-4.10'da sunulmuştur.

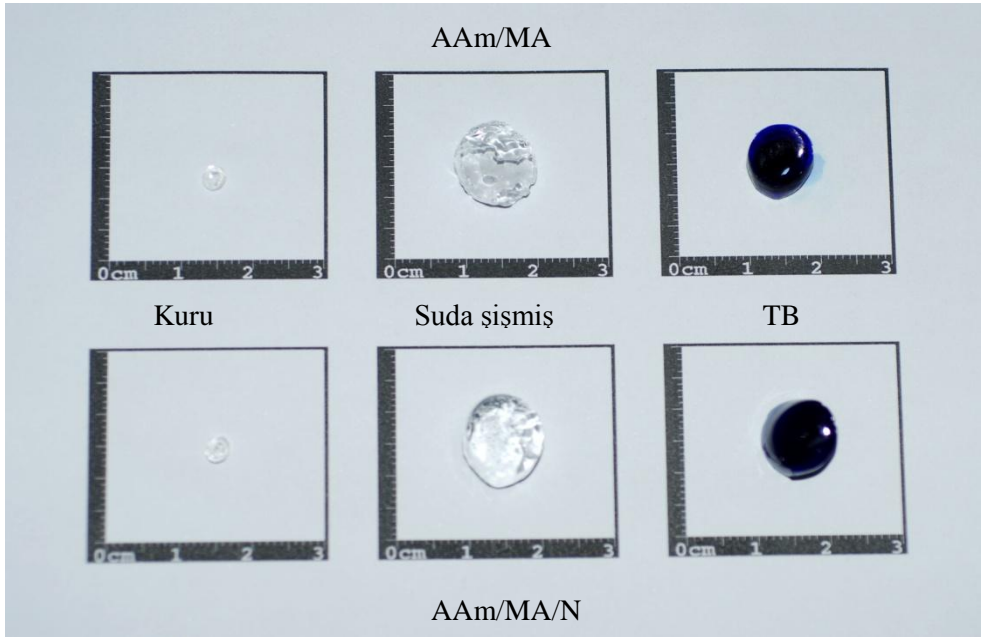
Çizelge 4.9. MA içeren hidrojenlerin q, % Ads ve K_d değerleri

	AAm/MA	AAm/MA/N	AAm/MA/K	AAm/MA/N/K
MA/mg	Yüzde adsorpsiyon, %Ads			
20	24,3610	24,6514	70,9047	81,5059
40	30,0973	31,3317	78,3110	85,5722
60	27,2654	25,1597	90,8002	88,8396
80	34,4539	42,0781	89,1301	93,9950
	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^6$ (mol g ⁻¹)			
20	10,2014	7,0272	3,1374	30,9673
40	9,8486	8,5605	4,2284	29,7539
60	11,6519	7,9318	7,8007	33,1491
80	13,0507	12,4344	7,0963	41,8873
	Dağılma katsayısı, K_d			
20	0,3221	0,3271	2,4369	4,4071
40	0,4305	0,4563	3,6106	5,9310
60	0,3748	0,3362	9,8697	7,9603
80	0,5256	0,7264	8,1997	15,6522

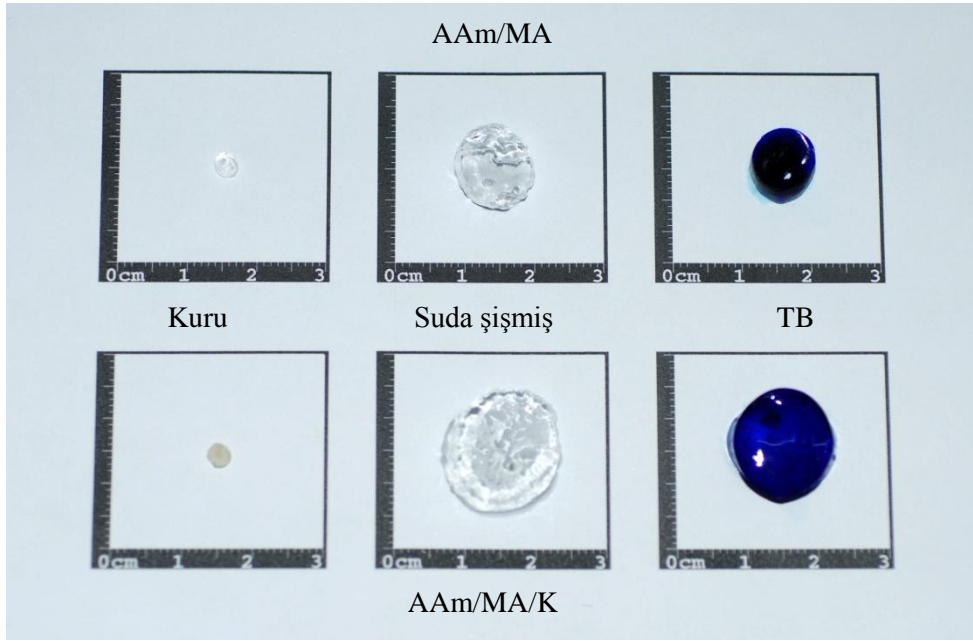
Çizelge 4.10. Farklı N içeriğine sahip MA içeren hidrojellerin q, % Ads ve K_d değerleri

N/mL	%0,5	%1,0	%1,5	%2,0
60 mg MA	Yüzde adsorpsiyon, %Ads			
	30,8234	25,1597	38,9558	36,3418
Kaolin	86,0804	88,8396	84,1925	81,6512
	Adsorpsiyon kapasitesi, $q \times 10^6$ (mol g^{-1})			
	7,9606	7,9318	9,7585	9,0493
Kaolin	24,3992	33,1491	25,2074	22,5058
	Dağılma katsayısı, K_d			
	0,4455	0,3361	0,6381	0,5709
Kaolin	6,1841	7,9603	5,3261	4,4499

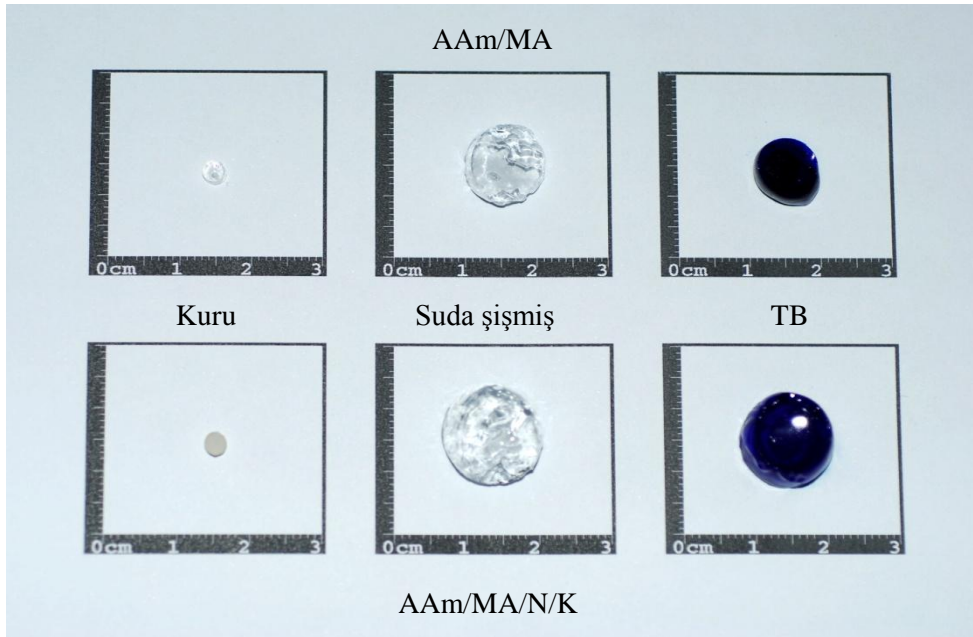
Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43'te polimerik örneklerin kuru, suda şişmiş ve sulu TB çözeltisindeki görünüşleri sunulmuştur.



Şekil 4.41. AAm/MA ve AAm/MA/N hidrojellerinin kuru, suda ve sulu TB çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 4.42. AAm/MA ve AAm/MA/K hidrojenlerinin kuru, suda ve sulu TB çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 4.43. AAm/MA ve AAm/MA/N/K hidrojenlerinin kuru, suda ve sulu TB çözeltisindeki görünüşleri

5. SONUÇ

- ❖ Bu çalışmada, çapraz bağlı polimer üretiminde yaygın olarak kullanılan akrilamid ile doğal bir polimer olan nişasta, kaolin gibi bir kil kullanılarak, yeni bir polimerik kompozit taşıyıcı/soğurucu üretimi gerçekleştirilmiştir.
- ❖ Hidrojellerin üretimleri sırasında çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol) diakrilat kullanılmıştır. Akrilamid esaslı hidrojellerin üretimi, çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir.
- ❖ Üretilen hidrojellerin FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlar yardımı ile fonksiyonel gruplara ait karakteristik bantlar izlenerek çapraz bağlı kopolimerlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.
- ❖ Çapraz bağlı kopolimerlerin gözenek yapısı hakkında fikir edinebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskopi (Scanning Electron Microscopy, SEM) yöntemi kullanılmıştır. SEM mikrografları incelendiğinde hidrojellerin gözenekli bir yapıya sahip oldukları söylenebilir.
- ❖ Çapraz bağlı kopolimerlere dinamik şişme testleri uygulanarak, şişme davranışları hakkında önemli veriler elde edilmiştir.
- ❖ Maleik asit (MA) içeren hidrojellerin denge yüzde şişme değerleri, MA miktarının artması ile %1051-5749 arasında değişim gösterirken yapıya nişasta (N) eklenmesi ile denge yüzde şişme değerleri %1056-5250 arasında değişim göstermektedir.
- ❖ MA içeren hidrojellere kaolin (K) yüklemesi yapıldığında MA/K hidrojellerinin denge yüzde şişme değerleri MA miktarının artması ile %1175-10650 arasında değişim göstermektedir. N ve K içeren hidrojellerin denge yüzde şişme değerleri ise %1169-8134 arasındadır.

- ❖ Bu değerler incelendiğinde, tüm hidrojellerde denge yüzde şişme değerleri çapraz bağlı yapıda bulunan yardımcı monomer miktarının artışı ile uyumlu bir artış göstermektedir. Yapıya N eklenmesi ile denge yüzde şişme değerlerinde düşme görülürken K eklenmesiyle artış gözlenmiştir.
- ❖ Çapraz bağlı polimerler için biyouyumluluğun potansiyel bir göstergesi olarak değerlendirilen dengede su içeriği değerleri (DSİ), MA içeren hidrojellerin tümü için, yapıdaki yardımcı monomer miktarının artışı ile artmaktadır. Tüm çapraz bağlı kopolimerler değerlendirildiğinde, DSİ değerleri 0,9131-0,9908 arasında değişmektedir. Bu değerler, biyouyumluluk için gerekli görülen 0,60 değerinin üzerindedir.
- ❖ Dinamik şişme testleri sonucunda elde edilen verilerin kinetik açıdan incelenmesi ile hesaplanan, teorik denge yüzde şişme değerleri oldukça önemlidir. Hesaplanan denge yüzde şişme değerleri, teorik denge yüzde şişme değerleri ile uyum göstermektedir. Bu durum, kinetik analizin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun iyi bir göstergesi olabilir.
- ❖ Kimyasal çapraz bağlı hidrojelere su difüzyonunun türünün araştırılması açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli (n) değerleri N içeren tüm polimerik örnekler için 0,53-0,81 arasında değişirken, N içermeyen yapılarda 0,61-0,86 arasında değişim göstermektedir. K içeren örnekler için difüzyon üsteli 0,66-0,99 arasında değişmektedir. Tüm hidrojellerin n değerleri $0,5 < n < 1,0$ aralığındadır. Bu nedenle, çapraz bağlı kopolimerlere su difüzyonu, Fick tipi olmayan (*non-Fickian*) difüzyon türüne uygundur. Bu durumda, difüzlenme ve durulmanın şişme üzerinde aynı anda etkin olduğu söylenebilir.
- ❖ Çapraz bağlı polimerik sistemlerde su difüzyonu açısından incelenecek bir diğer parametre olan difüzyon katsayısının (D) yardımcı monomer artışı ile genellikle bir artış göstermesi beklenir. Üretilen tüm polimerik sistemlerin difüzyon katsayısı değerleri incelendiğinde yardımcı monomer içeriği ile uyumlu bir artış gösterdiği söylenebilir. Bu artışın sebebi olarak yardımcı monomer içeriğinin artması ile polimerik yapılara difüzlenen su miktarındaki artış verilebilir. Difüzyon katsayısı değerleri, N içeriğine göre incelendiğinde azalış göstermiştir. Bunun nedeni yapıya eklenen iri polimer moleküllerinin suyun difüzyonunu engellemesi olarak düşünülebilir.

- ❖ Anyonik hidrojellerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, katyonik özellikteki toluidin blue (TB) boyar maddesi model molekül olarak seçilmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin soğurum özellikleri, TB derişiminin ve yardımcı monomerin etkisi açısından incelenmiştir.
- ❖ 60 mg yardımcı monomer içeren hidrojellerin, $3,0 \times 10^{-5}$ - $6,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen derişimlerdeki sulu TB çözeltileri ile 25°C sabit sıcaklıkta etkileşmeleri sağlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen denge değerleri kullanılarak q-C_s grafikleri oluşturulmuştur. MA yardımcı monomeri ile hazırlanan tüm hidrojel sistemleri için sulu TB çözeltilerinin derişimi arttıkça, 1,0 g kopolimer tarafından soğurulan boyarmadde miktarı olan q değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir.
- ❖ $5,0 \times 10^{-5}$ M sabit derişimde sulu TB çözeltileri ile 10-80 mg arasında değişen yardımcı monomer içeriğine sahip kopolimerler, 25°C sabit sıcaklıkta dengeye gelene dek etkileştirilerek, soğuruma yardımcı monomer, N ve K etkisi araştırılmış ve q, %Ads, K_d gibi parametreler hesaplanmıştır.
- ❖ Hidrojellerin q değerleri, yardımcı monomer içeriğindeki artışa paralel olarak artmaktadır. N içeren polimerik örneklerin tümü için q değerleri, $7,02 \times 10^{-6}$ – $12,43 \times 10^{-6}$ mol g⁻¹ iken N içermeyen polimerik örnekler için ise, $10,20 \times 10^{-6}$ – $13,06 \times 10^{-6}$ mol g⁻¹ arasında artış göstermektedir. Ayrıca N içermeyen polimerik yapıların, N içeren yapılara oranla daha yüksek q değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. K içeren polimerik örnekler için q değerleri $3,13 \times 10^{-6}$ – $7,10 \times 10^{-6}$ mol g⁻¹ arasında değişmektedir.
- ❖ Soğurumda hesaplanan diğer bir parametre olan %Ads değerleri de q değerleri ile uyumlu biçimde, yardımcı monomer etkisiyle artmaktadır. N içeren MA içerikli hidrojeller için %Ads değişim aralıkları %24,65-42,08, N içermeyen hidrojeller için %24,36-34,46 ve K içeren hidrojeller için %70,90-90,81 olarak belirlenmiştir.

- ❖ K_d değerleri, çapraz bağlı kopolimerlerin belirlenen bir tür için iyi bir adsorban olup olmadığının belirlenmesi amacıyla kullanılır. K_d 'nin 1,0'den büyük olması çapraz bağlı kopolimerin iyi bir adsorban olduğunun bir göstergesidir. Yardımcı monomer içeriğinin artması ile K_d değerlerinin arttığı görülmüştür. Polimerik rnekler incelendiğinde N içeren ve N içermeyen hidrojellerin K_d değerlerinin 0,32-0,73, K içeren hidrojellerin K_d değerlerinin 2,43-15,65 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir.
- ❖ Bu çalışmada, hidrofilik fonksiyonel gruplar taşıyan değişik su tutma yeteneğine sahip hidrojellerin üretimleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Üretimleri gerçekleştirilen hidrojellerin, istenmeyen ortamlardan suyun uzaklaştırılmasında ve su taşıyıcı malzemeler olarak tarımsal uygulamalarda kullanılabileceği ileri sürülebilir.
- ❖ Seçilen model molekül için iyi bir adsorplayıcı olduğu belirlenen hidrojeller, çevrede “kirletici” olarak nitelendirilebilecek, katyonik özellikteki boyarmaddelerin, ağır metal iyonlarının, bazı endüstriyel atık sularda bulunabilecek toksik türlerin ve deterjanlar gibi organik moleküllerin, yüzeye soğurma yöntemi ile sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

- Abou Taleb, M.F., İsmail, S.A., El-Kelesh, N.A. 2009. Radiation synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/methacrylic acid-gelatin hydrogel for vitro drug delivery. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 46: 170-178.
- Al-Karawi, A.J.M., Al-Daraji, A.H.R. 2010. Preparation and using of acrylamide grafted starch as polymer drug carrier. **Carbohydrate Polymers** 79: 769–774.
- Antonietti, M., Fratzl, P. 2010. Biomimetic principles in polymer and material science. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 211: 166-170.
- Aouada, F.A., Moura, M.R. de, Silva, W.T.L. da, Muniz, E.C., Mattoso, L.H.C. 2011. Preparation and characterization of hydrophilic, spectroscopic, and kinetic properties of hydrogels based on polyacrylamide and methylcellulose polysaccharide. **Journal of Applied Polymer Science**, 120: 3004-3013.
- Appelqvist, I.A.M, Debet, M.R.M. 2009. Starch-biopolymer interactions—a review. **Food Reviews International**, 13:2, 163-224.
- Avella, M., Vlieger, J.J.D., Errico, M.E., Fischer, S., Vacca,P., Volpe, M.G. 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry** 93: 467–474.
- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, 276: 47-52.
- Bajpai, A.K., Sharma, M. 2005. Preparation and characterization of binary grafted polymeric blends of polyvinyl alcohol and gelatin and evaluation of their water uptake potential. **Journal of Macromolecular Science**, 42: 663-682.
- Bajpai, A.K., Shukla, S.K., Bhanu, S., Kankane, S. 2008. Responsive polymers in controlled drug delivery. **Progress in Polymer Science**, 33: 1088-1118.
- Baykara, T., Günay, V., Musluoğlu, E. 2010. Nanoteknoloji ve nano-malzeme süreçleri. **Tübitak MAM Malzeme Enstitüsü**.

- Braun, R.D. 1987. Introduction to Instrumental Analysis. McGraw-Hill Book Company, Singapore.
- Cao, Y., Qing, X., Sun, J., Zhou, F., Lin, S. 2002. Graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl starch. **European Polymer Journal**, 38: 1921-1924.
- Chu, B., Hsiao, B.S. 2009. The role of polymers in breakthrough technologies for water purification. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 47: 2431-2435.
- Crini, G. 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, 30: 38-70.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, 97: 1061-1085.
- Demir, T.T. 2006. Nişastanın radikal graft kopolimerizasyonu. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Dengre, R., Bajpai, M., Bajpai, S.K. 2000. Release of vitamin B12 from poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-crosslinked polyacrylamide hydrogels: A kinetic study. **Journal of Applied Polymer Science**, 76: 1706-1714.
- Dolbow, J., Eliot, F., Ji, H. 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 52: 51-84.
- Eid, M., Abdel-Ghaffar, M.A., Dessouki, A.M. 2009. Effect of maleic acid content on the thermal stability, swelling behaviour and network structure of gelatin-based hydrogels prepared by gamma irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 267: 91-98.
- Ekici, S., Işıkver, Y., Şahiner, N., Saraydın, D. 2003. Adsorption of some textile dyes onto crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone). **Adsorption Science and Technology**, 21(7): 651-659.
- Ekici, S., Saraydın, D. 2004. Synthesis, characterization and evaluation of IPN hydrogels for antibiotic release. **Drug Delivery**, 11: 381-388.

- El-Hag Ali, A., Shawky, H.A., Abd El Rehim, H.A., Hegazy, E.A. 2003. Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. **European Polymer Journal**, 39: 2337-2344.
- Elnashar, M.M.M. 2010. Review Article: Immobilized molecules using biomaterials and nanobiotechnology. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, 1: 61-77.
- 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.
- Eygi, M.S., Ateşok, G. 2010. Anyonik polielektrolitlerin kaolen üzerindeki adsorplanma mekanizması. **İtü dergisi**, 3: 75-86.
- Farris, S., Schaich, K.M., Liu, L., Piergiovanni, L., Yam, K.L. 2009. Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: A review. **Trends in Food Science**, 20: 316-332.
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., Vasheghani-Farahani, E. 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: A review. **Iranian Polymer Journal**, 19(5): 375-398.
- Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. 1974a. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, **Journal of Colloid and Interface Science**, 47(3): 755-765.
- Giles, C.H., D'silva, A.P., Easton, I.A. 1974b. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 47(3): 766-778.

- Gooch, J.W. 2007. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Springer Science Business Media, LLC, Springer Street, New York, NY 10013, USA.
- Gutierrez, By M.C., Garcia-Carvajal, Z.Y., Jobbagy, M., Rubio, F., Yuste, L., Rojo, F., Ferrer, M.L., Monte, F. 2007. Poly(vinyl alcohol) scaffolds with tailored morphologies for drug delivery and controlled release. **Advanced Functional Materials**, 17: 3505-3513.
- Hoffman, A.S., 2002. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 43: 3-12.
- Hong, H., Liu, C., Wu, W. 2009. Preparation and characterization of chitosan/PEG/gelatin composites for tissue engineering. **Journal of Applied Polymer Science**, 114: 1220-1225.
- 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.
- Jagur-Grodzinski, J. 2010. Polymeric gels and hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications. **Polymer of Advanced Technologies**, 21: 27-47.
- Kabiri, K., Omidian, H., Hashemi, S.A., Zohuriaan-Mehr, M.J. 2003. Synthesis of fast swelling superabsorbent hydrogels: effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate. **European Polymer Journal**, 39: 1341-1348.
- Kabiri, M., Emami, S.H., Rafinia, M., Tahriri, M. 2011. Preparation and characterization of absorbable hemostat crosslinked gelatin sponges for surgical application. **Current Applied Physics**, 11: 457-461.
- Kara, A., Uzun, L., Beşirli, N., Denizli, A. 2004. Poly(ethylene glycol dimetacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, 106B: 93-99.

- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1996a. Interaction of some cationic dyes with acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 61(13): 2367-2372.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1996b. A study on the adsorption of some cationic dyes onto acrylamide-itaconic acid hydrogels. **Polymer Bulletin**, 35(6): 745-752.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Aydın, F. 1998a. Removal of water-soluble cationic dyes with trisyl silicas. **Turkish Journal of Chemistry**, 22: 227-236.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. 1998b. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions by acrylamide/itaconic acid hydrogels. **Water, Air and Soil Pollution**, 106(3-4): 369-378.
- Karadağ, E., Üzüm, Ö.B., Kundakcı, S., Saraydın, D. 2007. Polyelectrolyte CASA hydrogels for uptake of uranyl ions from aqueous solution. **Journal of Polymer Science**, 104: 200-204.
- Karadağ, E., Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B. 2009. Water sorption and dye uptake studies of highly swollen AAm/AMPS hydrogels and semi-IPNs with PEG. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 48: 1217-1229.
- Karadağ, E., Kırıştı, T., Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B. 2010. Investigation of sorption/swelling characteristics of chemically crosslinked AAm/SMA hydrogels as biopotential sorbent. **Journal of Polymer Science**, 117: 1787-1797.
- 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.
- Kenkare, N.R., Hall, C.K., Khan, S.A. 2000. Theory and simulation of the swelling of polymer gels, **Journal of Chemical Physics**, 113 (1): 404-418.
- Khurma, J.R., Rohindra, D.R., Nand, A.V. 2006. Synthesis and properties of hydrogels based on chitosan and poly(vinyl alcohol) crosslinked by genipin. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 43: 749-758.

- Kilislioglu, A. 2003. The effect of various and pH on the adsorption of U(VI) on Amberlite IR-118H resin. **Applied Radiation and Isotopes**, 58: 713-717.
- Kim, S.W., Bae, Y.H., Okano, T. 1992. Hydrogels: swelling, drug loading and release. **Pharmaceutical Research**, 9(3): 283-290.
- Kioussis, D.R., Wheaton, F.W., Kofinas, P. 2000. Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels. **Aquaculture Engineering**, 23: 315-332.
- Klouda, L., Mikos, A.G. 2008. Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 68: 34-45.
- Kosmala, J.D., Henthorn, D.B., Peppas, L.B. 2000. Preparation of interpenetrating Networks of gelatin and dextran as degradable biomaterials. **Biomaterials**, 21: 2019-2023.
- Koul, V., Mohammed, R., Kuckling, D., Adler, H.J.P., Choudhary, V. 2011. Interpenetrating polymer network (IPN) nanogels based on gelatin and poly(acrylic acid) by inverse miniemulsion technique: Synthesis and characterization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 83: 204-213.
- Köytepe, S. 2000. Poliimit-kil hibrit materyallerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Malatya.
- Kudaibergenov, S., Adilov, Zh., Berillo, D., Tatykhanova, G., Sadakbaeva, Zh, Abdullin, Kh., Galaev, I. 2012. Novel macroporous amphoteric gels: Preparation and characterization. **eXPRESS Polymer Letters** Vol.6, No.5 346–353.
- Kulicke, W.M., Nottelmann, H. 1989. Structure and swelling of some synthetic, semisynthetic and biopolymer hydrogels. **Polymers in Aqueous Media**, 223: 15-44.
- Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2008. Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. **Reactive & Functional Polymers**, 68: 458-473.

- Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2009. A new composite sorbent for water and dye uptake: Highly swollen acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/clay hydrogels crosslinked by 1,4-butanediol dimethacrylate. **Polymer Composites**, 30: 29-37.
- Kundakcı, S., Ögüt, H.G., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2011. Equilibrium swelling characterization and dye uptake studies of acrylamide-co-methylenesuccinic acid hydrogels and semi-IPNs with PEG. **Polymer-Plastic Technology and Engineering**, 50: 947-956.
- Lanthong, P., Nuisin, R., Kiatkamjornwong, S. 2006. Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbents, **Carbohydrate Polymers**, 66: 229–245.
- Lee, K. Y.; Mooney, D. J. 2004. Reversibly cross-linked hydrogels, **Patent US** 6:790-840.
- Lee, W.F., Lee, S.C. 2007. Effect of gelatin on the drug release behaviors for the organic hybrid gels based on the N-isopropylacrylamide and gelatin. **Journal of Material Science**, 18: 1089-1096.
- Li, J.Y., Yeh, A.I. (2001). Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. **Journal of Food Engineering**, 50: 141.
- 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, H.F., Zhang, H.S., Yi, W., Shao, J., Wang, P.G. 2005. Enzymatic synthesis of complex bacterial carbohydrate polymers, review. **Polymer Biocatalysis and Biomaterials ACS Symposium Series**, 900: 192-216.
- Li, X., Xu, S., Wang, J., Chen, X., Feng, S. 2009a. Structure and characterization of amphoteric semi-IPN hydrogel based on cationic starch. **Carbohydrate Polymers**, 75: 688-693.
- Li, P., Siddaramaiah, Kim, N.H., Yoo, G.H., Lee, J.H. 2009b. Poly(acrylamide/laponite) nanocomposite hydrogels: Swelling and cationic dye adsorption properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 111: 1786-1798.

- Lin, C.C., Metters, A.T. 2006. Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 58: 1379-1408.
- Liu, P. 2007. Polymer modified clay minerals: A review. **Applied Clay Science** 38: 64–76.
- Lyons, J.G., Gever, L.M., Nugent, M.J.D., Kennedy, J.E. 2009. Development and characterization of agar-polyvinyl alcohol blend hydrogel. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2: 485-493.
- Magnin, D., Lefebvre, J., Chornet, E., Dumitriu, S. 2004. Physicochemical and structure characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. **Carbohydrate Polymers**, 55: 437-453.
- Manju, G.N., Anoop Krishnan, K., Vinod, V.B., Anirudhan, T.S. 2002. An investigation into the sorption of heavy metal from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III)oxide. **Journal of Hazardous Materials**, B91: 221-238.
- Mark, J.E. 2007. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer Science Business Media, LLC, Springer Street, New York, NY 10013, USA.
- Martinez-Ruvalcaba, A., Sanchez-Diaz, J.C., Becerra, F., Cruz-Barba, L.E. 2009. Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels. **eXPRESS Polymer Letters**, 3: No.1, 25-32.
- Matsuda, A., Gong, J.P., Osada, Y. 1998. Effects of water and cross-linkage on the formation of organized structure in the hydrogels. **Polymer Gels and Networks**, 6: 307-317.
- 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.

- Moradi, O., Modarres, H., Noroozi, M. 2004. Experimental study of albumin and lysozyme adsorption onto acrylic acid (AA). **Journal of Colloid and Interface Science**, 271: 16-19.
- Nandi, B. K., Goswami, A., Das, A.K., Mondal, B., Purkait, M.K. 2008. Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of crystal violet dye using kaolin as an adsorbent. **Separation Science and Technology**, 43: 1382–1403.
- Nunes, P.S., Bezerra, M.S., Costa, L.P., Cardoso, J.C., Albuquerque Jr, R.L.C., Rodrigues, M.O., Barin, G.B., Silva, F.A., Araujo, A.A.S. 2010. Thermal characterization of usnic acid/collagen-based films. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 99: 1011-1014.
- Oh, J.K., Drumright, R., Siegwart, D.J., Matyjaszewski, K. 2008. The development of microgels/nanogels for drug delivery applications. **Progress in Polymer Science**, 33: 448–477.
- Orakdöğen, N., Okay, O. 2006. Reentrant conformation transition in poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels in water-organic solvent mixtures. **Polymer**, 47: 561-568.
- Özay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N., Sahiner, N. 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. **Water Research**, 43: 4403-4411.
- Özkahraman, B., Acar, I., Emik, S. 2011. Removal of cationic dyes from aqueous solutions with poly (N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels. **Polymer Bulletin**, 66:551-570.
- Öztop, H.N., Hepokur C., Saraydın D. 2010 Poly(acrylamide/maleic acid)–sepiolite composite hydrogels for immobilization of invertase. **Polymer Bulletin**, (2010) 64:27-40.
- Patel, A.M; Patel, R.G. Patel, M.P. 2011. Super absorbent hydrogel based on poly[acrylamide/maleic acid/2-methacryloxy ethyl trimethylammonium chloride]: synthesis, characterization and their application in the removal of chromium (VI) from aqueous solution, **Journal of Macromolecular Science**, Part A, 48:5, 339-347.

- Patrickios, C.S. 2010. Polymer Networks: Recent developments. **Macromolecular Symposia**, 291-292: 1-11.
- Paul, D.R., Robenson, L.M. 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, 48: 3187-3204.
- Pawde, S.M., Deshmukh, K. 2008. Characterization of polyvinyl alcohol/gelatin blend hydrogel films for biomedical applications. **Journal of Applied Polymer Science**, 109: 3431-3437.
- Peng, H.T., Martineau, L., Shek, P.N. 2008. Hydrogel-elastomer composite biomaterials: 3. Effect of gelatin molecular weight and type on the preparation and physical properties of interpenetrating polymer networks. **Journal of Material Science**, 19: 997-1007.
- Peniche, C., Cohen, M.E., Vazquez, B., Roman, J.S. 1997. Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers. **Polymer**, 38(24): 5977-5982.
- Peppas, N.A., Franson, N.M. 1983. The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, 21: 983-997.
- Peppas, N.A., Mikos, A.G. 1986. Preparation methods and structure of hydrogels. **Hydrogels in Medicine and Pharmacy**, Peppas N.A. (editor), vol: 1, Fundamentals, CRC Pres, Florida.
- Pourjavadi, A, Ayyari, M., Amini-Fazl, M.S. 2008. Taguchi optimized synthesis of collagen-g-poly(acrylic acid)/kaolin composite superabsorbent hydrogel, **European Polymer Journal**, 44: 1209–1216.
- Rabek, J.F. 1980. *Experimental Methods in Polymer Chemistry (Physical Principles and Applications)*. Wiley-Interscience Publication, USA.
- Rifi, E.H., Rastegar, F., Brunette, J.P. 1995. Uptake od cesium, strontium and europium by a poly(sodium acrylate-acrylic acid) hydrogel. **Talanta**, 42(6): 811-816.
- Rosso, F., Barbarissi, A., Barbarissi, M., Petillo, O., Margarucci, S., Calarco, A., Peluso, G. 2003. New polyelectrolyte hydrogels for biomedical applications. **Material Science and Engineering**, C 23: 371-376.

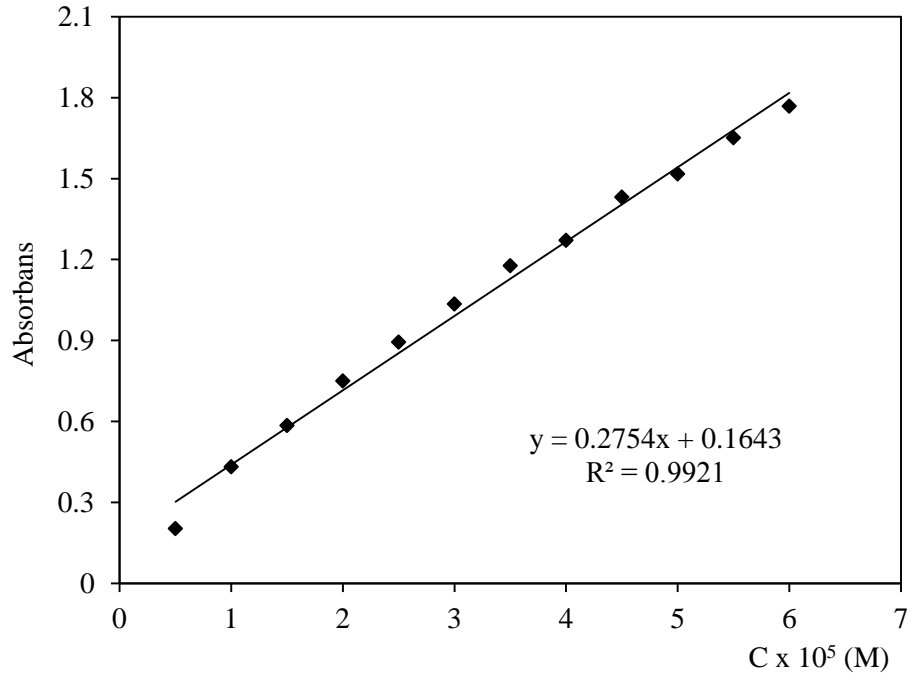
- Rubinstein, M., Colby, R.H. 2004. *Polymer Physics*. Oxford University Pres, New York, US.
- Saçak, M., 2008. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saraydın, D., Karadağ, E., Güven, O. 2001. Use of superswelling acrylamide/maleic acid hydrogels for monovalent cationic dye adsorption. **Journal of Applied Polymer Science**, 79(10): 1809-1815.
- Saraydın, D., Karadağ, E., Sahiner, N., Güven O. 2002. Incorporation of malonic acid into acrylamide hydrogel by radiation technique and its effect on swelling behavior. **Journal of Materials Science** 37: 3217–3223.
- Saraydın, D., Karadağ, E., Işıkver, Y., Şahiner, N., Güven, O. 2004. The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers. **Journal of Macromolecular Science**, Part, A-Pure and Applied Chemistry, A41(4): 421-433.
- Schwarte, L.M., Peppas, N.A. 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties. **Polymer**, 39: 6057-6066.
- Shoichet, M.S. 2010. Polymer scaffolds for biomedical applications. **Macromolecules**, 43: 581-591.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. 1992. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Florida, USA.
- Sun, K., Lan, Z., Yu, Z., Nie, X. 2011. Characterization and magnetic properties of polyethylene glycol modified NiZn ferrite thin films. **Current Applied Physics**, 11: 472-475.
- Şahin, Y. 2000. *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 recovery from aqueous systems. **Radiation Physics and Chemistry**, 52(1-6): 271-276.

- Şahiner, N., Jia, X. 2008. One step synthesis of hyaluronic acid-based (Sub)micron hydrogel particles process optimization and preliminary characterization. **Turkish Journal of Chemistry**, 32: 397-409.
- Şolpan, D., Kölge, Z., Torun, M. 2007. Preparation and characterization of poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, 42:6, 705-721.
- Thompson, D.B. 2000. On the non-random nature of amylopectin branching”, **Carbohydrate Polymers**, 43: 223-239.
- Tomic, S.L., Dimitrijevic, S.I., Marinkovic, A.D., Najman, S., Filipovic, J.M. 2009. Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid) copolimeric hydrogels. **Polymer Bulletin**, 63: 837-851.
- 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., Kundakcı, S., Karadağ, E. 2007. Uranyl ion uptake from aqueous solutions by chemically crosslinked polyelectrolyte CAMA hydrogels. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 46: 775-780.
- Üzüm, Ö.B., Durukan, H.B., Kundakcı, S., Karadağ, E. 2008. Water uptake and dye sorption studies of chemically crosslinked highly swollen novel ternary acrylamide based hydrogels including citraconic acid and sodium acrylate. **Polymers for Advanced Technologies**, 19: 775-784.
- Üzüm, Ö.B., Kundakcı, S., Karadağ, E. 2009. Equilibrium swelling studies of highly swollen acrylamide/thiosinamine hydrogels. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 48: 152–157.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2010. Equilibrium swelling studies of chemically cross-linked highly swollen acrylamide-sodium acrylate hydrogels in various water-solvent mixtures. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 49: 609-616.

- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. 2011. Dye sorption and water uptake properties of crosslinked acrylamide/sodium methacrylate copolymers and semi-interpenetrating polymer networks composed of PEG. **Separation Science of Technology**, 46: 489-499.
- Verestiuc, L., Ivanov, C., Barbu, E., Tsibouklis, J. 2004. Dual-stimuli responsive hydrogels based on poly(N-isopropylacrylamide)/chitosan semi-interpenetrating networks. **International Journal of Pharmaceutic**, 269: 185-195.
- Wang, Y., Zeng, L., Ren, X., Song, H., Wang, A. 2010. Removal of methyl violet from aqueous using poly(acrylic acid-co-acrylamide)attapulgite composite. **Journal of Environmental Sciences**, 22(1): 7-14.
- Wang, H., Li, C., Peng, Z., Zhang, S. 2011. Characterization and thermal behavior of kaolin. **J Therm Anal Calorim**, 105: 157-160
- Wei, P., Xiaowei, H., Yan, C. 2011. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/antimony-doped tin oxide nanocomposites. **International Journal of Polymeric Materials**, 60: 223-232.
- Wojnarovits, L., Foldvary, Cs.M., Takacs, E. 2010, Radiation-induced grafting of cellulose for adsorption of hazardous water pollutants: A review. **Radiation Physics and Chemistry**, 79: 848-862.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. 2010. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. **Journal of Environmental Management**, 91: 798-806.
- Xu, Y.X., Kim, K.M., Hanna, M.A., Nag, D. 2005. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization, **Industrial Crops and Products**, 21: 185–192.
- Yu, H., Xiao, C. 2008. Synthesis and properties of novel hydrogels from oxidized konjac glucomannan crosslinked gelatin for in vitro drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, 72: 479-489.
- Zhang, A., Asakura, T., Uchiyama, G. 2003. The adsorption mechanism of uranium (VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. **Reactive & Functional Polymers**, 57: 67-76.

Zhang, M., Wu, Y., Zhang, Q., Xia, Y., Li, T. 2010. Synthesis and characterization of gelatin-polydimethylsiloxane graft copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 120: 2130-2137.

Zhbankov, R.G., Firsov, S.P., Korolik, E.V., Petrov, P.T., Lapkovski, M.P., Tsarenkov, V.M., Marchewka, M.K., Ratajczak, H. 2000. Vibrational spectra and the structure of medical biopolymers, **Journal of Macromolecular Structure**, 555: 85-96.

EKLER

Ek 1.1. Toluidin blue çözeltilerinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fulya TOPAÇ
Doğum Yeri ve Tarihi : İzmir/20 Temmuz 1988

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, 2006-2010
Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, 2010-2012
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Katıldığı Projeler: II. Uluslararası Katılımlı Polimerik Kompozitler Sempozyum –
Sergi ve Proje Pazarı (2010)

İLETİŞİM

E-posta Adresi : fulyatopac@hotmail.com