



**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
KİM – YL – 2007 - 0001**

**KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLI AKRİLAMİD/SİTRAKONİK
ASİT/SODYUM AKRİLAT TERPOLİMERLERİNİN
HAZIRLANIŞI, KARAKTERİZASYONU VE SOĞURUM
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Havva Berna DURUKAN

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Erdener KARADAĞ**

AYDIN-2007

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİM – YL – 2007-0001**

**KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLI AKRİLAMİD/SİTRAKONİK
ASİT/SODYUM AKRİLAT TERPOLİMERLERİNİN
HAZIRLANIŞI, KARAKTERİZASYONU VE SOĞURUM
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Havva Berna DURUKAN

**DANIŞMAN:
Prof. Dr. Erdener Karadağ**

AYDIN-2007

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

Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Havva Berna DURUKAN tarafından hazırlanan Kimyasal Çapraz Bağlı Akrilamid/Sitrakonik Asit/Sodyum Akrilat Terpolimerlerinin Hazırlanışı, Karakterizasyonu ve Soğurum Özelliklerinin Araştırılması başlıklı tez, 12.06.2007 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ	ADÜFEF Kimya Bölümü	
Üye : Doç. Dr. Sinan AKGÖL	ADÜFEF Kimya Bölümü	
Üye : Yrd. Doç. Dr. Kubilay METİN	ADÜFEF Biyoloji Bölümü	

İntihal Beyan Sayfası

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Adı Soyadı: Havva Berna Durukan

İmza:

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLI AKRİLAMİD/SİTRAKONİK ASİT/SODYUM AKRİLAT TERPOLİMERLERİNİN HAZIRLANIŞI, KARAKTERİZASYONU VE SOĞURUM ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Havva Berna DURUKAN

Adnan Menderes Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Erdener Karadağ

Bu çalışmada, akrilamid monomeri ile birlikte yardımcı monomerler; sitrakonik asit ve sodyum akrilat kullanılarak, kimyasal çapraz bağlı terpolimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve sentezlenen polimerlerin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Kimyasal çapraz bağlı akrilamid/sitrakonik asit/sodyum akrilat ve akrilamid/sodyum akrilat/sitrakonik asit polimerleri, çapraz bağlayıcılar olarak etilen glikol dimetakrilat ve 1,4-bütandiol dimetakrilat kullanılarak sulu çözeltide serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. Tepkimede başlatıcı olarak amonyum persülfat, hızlandırıcı olarak N,N,N',N' -tetrametiletilediamin kullanılmıştır.

Sentezlenen kimyasal çapraz bağlı polimerlerin yapısal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi ile yapılmıştır. Şişme karakterizasyonu için akrilamid/ sitrakonik asit/sodyum akrilat ve akrilamid/sodyum akrilat/sitrakonik asit polimerlerine 25°C'da dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Şişme kinetiği ve difüzyon mekanizması ile ilgili parametreler şişme çalışmaları kullanılarak hesaplanmıştır.

Kimyasal apraz bağlı akrilamid/sitrakonik asit/sodyum akrilat ve akrilamid/sodyum akrilat/sitrakonik asit polimerlerinin yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılmak için Basic Blue 12 (BB 12) gibi bir boyarmadde ve uranil iyonlarını içeren uranyum asetat gibi iki model seçilmiştir. Kimyasal apraz bağlı akrilamid/sitrakonik asit/sodyum akrilat ve akrilamid/sodyum akrilat/sitrakonik asit polimerleri, 25°C'ta BB 12'nin ve uranyum asetatın sulu çözeltileri ile dengeye gelinceye dek etkileştirilerek soğurum özellikleri araştırılmıştır. Deneyler sonucunda %21,70-78,91 oranında BB 12, %18,46-40,72 oranında uranil iyonu soğurumu saptanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Akrilamid/sitrakonik asit/sodyum akrilat, Akrilamid/sodyum akrilat/sitrakonik asit, çapraz bağlanma, hidrojel, sitrakonik asit, sodyum akrilat, şişme, yüzeye soğurum.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF CHEMICALLY CROSSLINKED ACRYLAMIDE/CITRACONIC ACID/SODIUM ACRYLATE TERPOLYMERS

Havva Berna DURUKAN

Adnan Menderes University
Faculty of Arts and Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Erdener Karadağ

In this study, it was aimed that synthesis of chemically crosslinked terpolymers by using acrylamide as monomers with citraconic acid and sodium acrylate, characterization and the investigation of adsorption properties of synthesized polymers. Chemically crosslinked acrylamide/citraconic acid/sodium acrylate and acrylamide/sodium acrylate/citraconic acid polymers were prepared by free radical polymerization in aqueous solution using ethylene glycol dimethacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate as crosslinkers. Ammonium persulphate as initiator and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine as accelerator were used in the reaction.

Structural characterization of chemically crosslinked polymers was made with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis. Dynamic swelling tests were applied to chemically crosslinked acrylamide/citraconic acid/sodium acrylate and acrylamide/sodium acrylate/citraconic acid polymers at 25°C for swelling characterization. Parameters about swelling kinetics and diffusion mechanism were calculated by using of the results of swelling studies.

Basic Blue 12 (BB 12) and uranium acetate (for uranyl ions) were selected as model molecules to investigate adsorption properties of chemically crosslinked acrylamide/citraconic acid/sodium acrylate and acrylamide/sodium

acrylate/citraconic acid polymers. Adsorption properties were investigated by interacting of chemically crosslinked acrylamide/ citraconic acid/sodium acrylate and acrylamide/sodium acrylate/citraconic acid polymers samples with BB 12 and uranium acetate (for uranyl ions) until equilibrium at 25°C. At the end of the experiments 21,70-78,91 % BB 12, and 18,46-40,72 % uranyl ions adsorptions were determined.

KEY WORDS: acrylamide/citraconic acid/sodium acrylate, acrylamide/sodium acrylate/citraconic acid, crosslinking, hydrogel, citraconic acid, sodium acrylate, swelling, adsorption.

ÖNSÖZ

Çapraz bağlı ve hidrofilik karakterde fonksiyonel polimerler olarak bilinen hidrojeller, bünyelerinde yüksek su tutma kapasiteleri olması nedeniyle, adsorpsiyon ve denetimli salınım sistemleri için oldukça uygun polimerlerdir. Bu sebeple, su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atıklardan suyun uzaklaştırılması gibi uygulamalarda hidrojellerden yararlanılır. Boyarmaddeler, kağıt, deri, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Boyarmaddeler ve sularda kirlenmeye neden olan radyoaktif atıklar, içme ve kullanma sularına karışarak canlılar için tehdit oluşturan kirlilik yaratmaktadır.

Bu çalışmada çevre kirliliğinin önemli bir problemi olan ağır metal/boyarmaddelerin uzaklaştırılması için yeni kimyasal çapraz bağlı terpolimerler sentezlenmiş, spektroskopik analizleri ve şişme karakterizasyonları yapılmış, boyarmadde ve uranyum tuzlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir.

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 06 002 no’lu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu’na teşekkürü bir borç bilirim.

Fotoğrafların çekimi, kimyasal yapıların çizilmesi ve diğer yardımlarından dolayı sevgili arkadaşım Araş. Gör. Ömer Barış ÜZÜM’e, yine fotoğraf çekimi konusunda ve diğer konulardaki yardımlarından dolayı sevgili arkadaşım Araş. Gör. Semiha KUNDAKÇI’ya, fotoğraf makinesini bizden esirgemeyen Araş. Gör. Aziz AVCI’ya, ayrıca spektroskopik karakterizasyon için gereken FT-IR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Araş. Gör. Emrah GİZİROĞLU’na çok teşekkür ederim.

Havva Berna Durukan

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
İNTİHAL BEYAN SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
EKLER DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLEŞME, ÇAPRAZ BAĞLANMA ve HİDROJELLER.....	4
2.1. Genel Kavramlar.....	4
2.2. Polimerleşme Tepkimeleri.....	7
2.2.1. Kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi.....	7
2.2.2. Zincir (katılma) polimerleşmesi.....	8
2.3. Çapraz Bağlanma.....	11
2.4. Hidrojeller.....	14
2.4.1. Hidrojel sentezi.....	15
2.4.2. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel sentezi.....	17
2.4.3. Suyun konumu.....	18

2.5. Hidrojellerin kullanım alanları.....	19
2.5.1. Hidrojellerin adsorban olarak kullanımı.....	19
2.5.2. Potansiyel su kirliliği.....	20
2.5.3. Su kirliliğinin giderilmesi.....	20
3. ADSORPSİYON.....	22
3.1. Adsorpsiyon Türleri.....	22
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Etkenler.....	23
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	23
3.4. Giles Adsorpsiyon İzotermi.....	24
3.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları.....	25
3.6. Adsorpsiyonun Uygulama Alanları.....	27
4. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON.....	28
4.1. Spektroskopik Özellikler.....	28
4.2. Şişme Karakterizasyonu.....	28
4.2.1. Dinamik şişme çalışmaları.....	28
4.2.2. Dengede su içeriği.....	29
4.2.3. Şişme kinetiği.....	29
4.2.4. Suyun difüzyonu.....	30
5. DENEYSEL TEKNİK.....	32
5.1. Deneylerin Yapıldığı Yer ve Tarih.....	32
5.2. Kullanılan Maddeler.....	32
5.3. Polimerik Örneklerin Hazırlanması.....	33

5.4. Polimerik Örneklerin Karakterizasyonu.....	34
5.4.1. Spektroskopik analiz.....	34
5.4.2. Şişme karakterizasyonu.....	34
5.5. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları.....	34
5.5.1. Boyarmadde soğurumu.....	35
5.5.2. Uranil iyonu soğurumu.....	35
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
6.1. Giriş.....	37
6.2. Polimer Örneklerinin Hazırlanması.....	37
6.3. Spektroskopik Karakterizasyon.....	40
6.4. Şişme Karakterizasyonu.....	44
6.4.1. Denge şişme değerleri.....	44
6.4.2. Şişmeye CITA ve SA etkisi.....	50
6.4.3. Şişmeye çapraz bağlayıcı etkisi.....	50
6.4.4. Dengede su içeriği.....	51
6.4.5. Şişme kinetiği.....	52
6.4.6. Suyun difüzyonu.....	55
6.5. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	61
6.5.1. Boyarmadde adsorpsiyonu.....	61
6.5.1.1. Bağlanma izotermi.....	61
6.5.1.2. Denge adsorpsiyon çalışmaları.....	64

6.5.2. Uranil iyonlarının adsorpsiyonu.....	71
6.5.2.1. Bağlanma izotermi.....	71
6.5.2.2 Denge adsorpsiyon çalışmaları.....	73
7. SONUÇLAR.....	79
KAYNAKLAR.....	85
EKLER.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	93

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama
$\% Ads$	Adsorpsiyon yüzdesi
AAm	Akrilamid
AAm/CITA/E	EGDMA ile çapraz bağlanmış akrilamid /sitrakonik asit polimeri
AAm/CITA/B	BDMA ile çapraz bağlanmış akrilamid/sitrakonik asit polimeri
AAm/CITA/SA	Akrilamid/sitrakonik asit/sodyum akrilat
AAm/CITA/SA/E	EGDMA ile çapraz bağlanmış akrilamid /sitrakonik asit/sodyum akrilat terpolimeri
AAm/CITA/SA/B	BDMA ile çapraz bağlanmış akrilamid/sitrakonik asit/sodyum akrilat terpolimeri
AAm/SA/CITA	Akrilamid/sodyum akrilat/sitrakonik asit
AAm/SA/CITA/E	EGDMA ile çapraz bağlanmış akrilamid sodyum akrilat sitrakonik asit terpolimeri
AAm/SA/CITA/B	BDMA ile çapraz bağlanmış akrilamid/sodyum akrilat/sitrakonik asit terpolimeri
APS	Amonyum persülfat
BDMA	1,4-Bütandiol dimetakrilat
BB 12	Basic Blue 12
C	Adsorpsiyonda adsorplanan çözünenin ilk derişimi
C_b	Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hidrojel

	tarafından adsorplanan maddenin miktarı
C_s	Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çözeltinin denge derişimi
CITA	Sitrakonik asit
D	Difüzyon katsayısı
dS/dt	Şişme hızı
DSI	Dengede su içeriğı
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
F	Şişme kesri
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
k	Jelin ağ yapısına bağılı olarak değışen bir sabit
K_d	Dağılma katsayısı
k_s	Şişme hız sabiti
m_0	Kuru polimerin kütlesi
m_d	Dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesi
m_t	t süre sonunda şişmiş polimerin kütlesi
M_d	Şişme çalışmalarında, dengedeki jelin içerdığı çözücü kütlesi
M_t	t anında şişmiş jelin içerdığı çözücü kütlesi
n	Difüzyon üsteli
P	1 Litre çözeltideki polimerin tekrarlayan biriminin mol sayısı

q	Polimerin birim kütlesi tarafından soğurulan madde miktarı
r	Şişmiş jelin yarıçapı
r_b	Başlangıç şişme hızı
r_{bag}	Bağlanma oranı
S	Şişme değeri
$\% S$	Yüzde şişme
$\% S_d$	Yüzde denge şişme değeri
S_{max}	Teorik denge şişme değeri
SA	Sodyum akrilat
t	Süre (dakika)
TEMED	N,N,N',N' -Tetrametiletilendiamin
UA	Uranil asetat
v	Hacim

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Monomer moleküllerinden polimer molekülünün oluşma tepkimesi	4
Şekil 2.2. Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri.....	6
Şekil 2.3 Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.4 Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.....	9
Şekil 2.5 Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri.....	12
Şekil 2.6 Çapraz bağlı hidrojenin yapısı.....	15
Şekil 2.7 Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi.....	16
Şekil 3.1 Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi.....	25
Şekil 6.1 AAm ve CITA ve SA monomerlerinin kimyasal yapıları ve AAm/CITA/SA terpolimerlerinde olası bağlanma mekanizması.....	38
Şekil 6.2 AAm ve SA ve CITA monomerlerinin kimyasal yapıları ve AAm/SA/CITA terpolimerlerinde olası bağlanma mekanizması.....	38
Şekil 6.3 EGDMA'ın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları.....	39
Şekil 6.4 BDMA'ın kimyasal yapısı ve olası bağlanma noktaları.....	39
Şekil 6.5 EGDMA ile çapraz bağlı 0-60 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları.....	41
Şekil 6.6 BDMA ile çapraz bağlı 0-60 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları.....	41
Şekil 6.7 EGDMA ile çapraz bağlı 0-60 mg SA ve 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları.....	42

Şekil 6.8 BDMA ile çapraz bağlı 0-60 mg SA ve 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları.....	42
Şekil 6.9 AAm, CITA, SA monomerlerine ait FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 6.10 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA hidrojellerinin şişme izotermi	45
Şekil 6.11 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA hidrojellerinin şişme izotermi.....	45
Şekil 6.12 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA hidrojellerinin şişme izotermi.....	46
Şekil 6.13 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA hidrojellerinin şişme izotermi.....	46
Şekil 6.14 EGDMA ile çapraz bağlı hidrojellerin kuru ve şişmiş görüntüleri.....	48
Şekil 6.15 BDMA ile çapraz bağlı hidrojellerin kuru ve şişmiş görüntüleri.....	48
Şekil 6.16 EGDMA ile çapraz bağlı hidrojellerin kuru ve şişmiş görüntüleri.....	49
Şekil 6.17 BDMA ile çapraz bağlı polimerlerin kuru ve şişmiş görüntüleri.....	49
Şekil 6.18 AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerlerinde yüzde şişme değerlerinin monomer içeriği ile değişimi.....	50
Şekil 6.19 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde şişme kinetiği eğrileri.....	53
Şekil 6.20 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde şişme kinetiği eğrileri.....	53
Şekil 6.21 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA polimerlerinde şişme kinetiği eğrileri.....	54
Şekil 6.22 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA polimerlerinde şişme kinetiği eğrileri.....	54
Şekil 6.23 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde $\ln F - \ln t$ değişimi.....	57

Şekil 6.24 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.....	57
Şekil 6.25 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA polimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.....	58
Şekil 6.26 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA polimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.....	58
Şekil 6.27 BDMA ve EGDMA ile çapraz bağlı 40 mg SA ve 40 mg CITA içeren polimerlerde BB 12 bağlanma izotermi.....	63
Şekil 6.28 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerine BB 12 soğurumu.....	65
Şekil 6.29 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA hidrojellerine BB 12 soğurumu.....	65
Şekil 6.30 Polimerik örneklerin BB 12 çözeltisindeki görünüşleri.....	66
Şekil 6.31 Polimerik örneklerin BB 12 çözeltisindeki görünüşleri.....	66
Şekil 6.32 Polimerik örneklerin BB 12 çözeltisindeki görünüşleri.....	67
Şekil 6.33 Polimerik örneklerin BB 12 çözeltisindeki görünüşleri.....	67
Şekil 6.34 EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı 40 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojellerinde uranil iyonu bağlanma izotermi.....	72
Şekil 6.35 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerine uranil iyonu soğurumu.....	74
Şekil 6.36 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerine uranil iyonu soğurumu.....	74
Şekil 6.37 Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki görünüşleri.....	75
Şekil 6.38 Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki görünüşleri.....	75
Şekil 6.39 Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki	

görünümleri.....	76
Şekil 6.40 Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltilisindeki görünümleri.....	76
Şekil 6.41 Polimerik örneklerin suda, BB 12 ve UA çözeltilisindeki değişimleri.....	78
Şekil 6.42 Polimerik örneklerin suda, BB 12 ve UA çözeltilisindeki değişimleri.....	78

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1 Polimerik jellerin çapraz bağlanma yöntemi ile mekanizması.....	13
Çizelge 2.2 Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler.....	17
Çizelge 3.1 Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri.....	25
Çizelge 5.1 Hidrojellerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları.....	32
Çizelge 5.2 Katyonik boyarmadde Basic Blue 12' nin kimyasal formülü ve bazı özellikleri.....	33
Çizelge 6.1 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojellerinde % S_d değerlerinin CITA miktarları ile değişimi.....	47
Çizelge 6.2 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojellerinde % S_d değerlerinin SA miktarları ile değişimi.....	47
Çizelge 6.3 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojellerinde DSI değerlerinin CITA ile değişimi.....	51
Çizelge 6.4 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojellerinde DSI değerlerinin SA ile değişimi.....	51
Çizelge 6.5 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojellerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler.....	55
Çizelge 6.6 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojellerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler.....	55
Çizelge 6.7 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojellerinde difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri.....	59
Çizelge 6.8 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojellerinde difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri.....	59
Çizelge 6.9 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojellerinde difüzyon katsayılarının CITA ile değişimi.....	60

Çizelge 6.10 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojellerinde difüzyon katsayılarının SA ile değişimi.....	60
Çizelge 6.11 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA polimeri için BB 12 adsorpsiyonunda hesaplanan soğurum parametreleri.....	68
Çizelge 6.12 40 mg CITA içeren AAm /SA/CITA BB 12 adsorpsiyonunda hesaplanan soğurum parametreleri.....	68
Çizelge 6.13 Boyarmadde ile AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA hidrojelleri arasındaki olası etkileşimler.....	70
Çizelge 6.14 40 mg SA içeren değişik CITA içerikli AAm/CITA/SA hidrojellerinde uranil iyonu adsorpsiyonunda hesaplanan soğurum parametreleri.....	77
Çizelge 6.15 40 mg CITA içeren değişik SA içerikli AAm/CITA/SA hidrojellerinde uranil iyonu adsorpsiyonunda hesaplanan soğurum parametreleri.....	77

EKLER DİZİNİ

EK 1. BB 12 çözeltisinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi.....	92
EK 2. UA çözeltisinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi.....	93

1. GİRİŞ

Monomer adı verilen küçük moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşan polimerlerin kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır. Polimerlerin varlığı ilk olarak 1920’li yıllarda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş ve geçen yıllar içinde polimerler günlük yaşantımızın hemen her safhasında kullanılır hale gelmiştir. Sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle polimerik malzemelerin kullanım alanları giderek artmaktadır. Polimerler bugün uzay teknolojisindeki araştırmalarda, yapay organ yapımında, tarımsal alanda gübrelerin denetimli salınımında kullanılmalarından, biyobozunur polimerik atel yapımına kadar değişen çok geniş bir aralık içerisinde kullanılmaktadır. Polimerlerin günümüz teknolojisi için vazgeçilemez olması bu konuda birçok araştırma yapılmasına neden olmuştur.

Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu makromoleküllere “Polimer” denir. Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile “Homopolimer” oluşurken, değişik monomerlerden oluşan polimerler “Kopolimer” olarak nitelendirilir (Sorenson ve ark., 2001; Saçak, 2002; Rubinstein ve Colby 2004; Sperling, 2006).

Polimerler sentezlenme tekniğine göre; doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı olarak sınıflandırılır. Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu bir ağ yapıda bulundukları ve zincirler güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmezler (Osada ve Khokhlov, 2001; Karadağ ve ark., 2005a; Orakdoğan ve Okay, 2006; Karadağ ve ark., 2006).

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, uygun çözücülerde belirli bir süre bekletildiklerinde şişebilirler. Bu şekilde şişebilen polimerik yapılara jel adı verilmektedir. Diğer bir deyişle; içerisine çözücü olarak şişebilme yeteneğine sahip çapraz bağlı ağ yapılı, homo ya da kopolimerler kserojel olarak adlandırılmaktadır. Kütlesinin en az % 20’si kadar su alabilen kserojel ise hidrojel olarak tanımlanmaktadır (Berger *et al.*, 2004; Karadağ ve ark., 2005a; Lemma *et al.*, 2006).

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

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

Hidrojeller bünyelerinde büyük oranda su tutma kapasiteleri olması nedeniyle, adsorpsiyon için oldukça uygun polimerlerdir. Bu sebeple su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, iyon değişimi ve kromatografik uygulamalar, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atıklardan suyun uzaklaştırılması gibi uygulamalarda hidrojellerden yararlanılır. Özellikle ağır metal veya boyarmadde içerikli endüstriyel atık suların bu tip kirletici türlerden arındırılması amacı ile çok sayıda çalışma yapılmıştır. Boyarmaddeler, kağıt, deri, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Yine sularda kirlenmeye neden olan radyoaktif atıkların yer altında ve denizlerin derinliklerinde saklandıkları depolardan sızarak ya da bir takım kazalar sonucu atmosfere karışan, çevre sularında ve denizlerde doğal olarak bulunan radyasyonun içme ve kullanma sularına karışması ile canlılar için tehdit oluşturan bir kirlilik söz konusudur (Saraydın ve ark., 2001; Karadağ ve ark., 2002a; Li *et al.*, 2002; Rodriguez ve Katime, 2003; Hegazy *et al.*, 2004; Abd El-Aal *et al.*, 2005; Karadağ ve Üzümlü, 2005b; Şolpan ve Kölge, 2006).

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

Hidrojeller çapraz bağlayıcılar ile polimerleştirildiklerinde, şişme özelliklerinin ve su tutma yeteneklerinin arttığı bazı çalışmalarda belirtilmiştir. Bu amaçla kullanılan pek çok çapraz bağlayıcı madde vardır (Hennik ve Van Nostrum, 2002; Li *et al.*, 2002).

Hidrojeller birçok yöntemle elde edilmektedirler. Monomerlerden çıkılarak elde edilebileceği gibi, polimerlerden çıkılarak hidrojel eldesi de mümkündür. Monomerlerden saf olarak ve çapraz bağlayıcı maddelerle birlikte ve iyonlaştırıcı radyasyon (UV-ışınları, γ -ışınları, X-ışınları) kullanılarak kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, gaz fazı ve plazma polimerizasyonu ile çapraz bağlı polimerlerin eldesi mümkündür. (Saraydın ve ark., 2004).

Akrilamid esaslı hidrojellerin hazırlanmasında, hidrofilik monomer içeren çok sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalarda, krotonik asit, sodyum akrilat, mesakonik asit, itakonik asit, maleik asit v.b. pek çok hidrofilik monomerlerin kullanıldığı bilinmektedir (Karadağ ve Saraydın., 2002b; Karadağ ve Saraydın., 2002c; Karadağ ve Üzümlü., 2005b; Üzümlü ve Karadağ., 2006a; Saraydın ve ark., 2000; Valles *et.al.*, 2000; Karadağ ve ark., 2006).

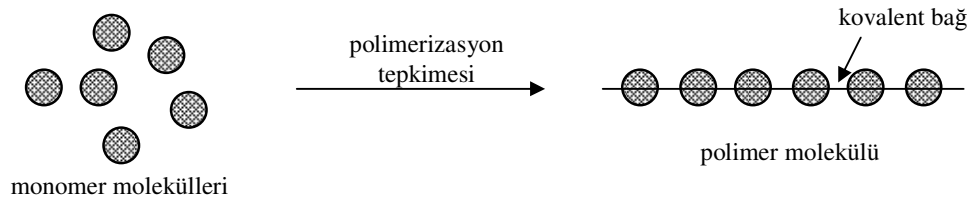
Bu çalışmada çapraz bağlı akrilamid kopolimerlerinin su tutma ve soğurum yeteneğini arttırabilmek amacıyla, yardımcı iki monomer olarak hidrofilik gruplar içeren sitrakonik asit (CITA) ve sodyum akrilat (SA) varlığında, etilen glikol dimetakrilat ve 1,4 bütandiol dimetakrilat gibi iki çapraz bağlayıcı kullanılarak, “yeni” kimyasal çapraz bağlı, akrilamid esaslı terpolimerler sentezlenmiştir.

Tez çalışmasında hazırlanan terpolimerlerin yapılarını aydınlatabilmek için değişik içerikli polimerik yapıların FT-IR spektrumları alınarak yapısal analizleri yapılmaya çalışılmıştır. Yine çalışmada elde edilen çapraz bağlı polimerik sistemlere dinamik şişme testleri uygulanmış, şişme ve su difüzyonu ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanarak şişme karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır. Çalışmanın son aşamasında, elde edilen polimerik yapıların sulu ortamlarda “kirletici” olarak bulunabilecek “Basic Blue 12 (Nil Mavisi)” gibi katyonik bir boyarmaddeyi sulu çözeltilerinden ve yine sulu ortamlarda kirletici olarak bulunabilecek “uranil iyonlarını”, sulu uranyum asetat çözeltilerinden soğurma özellikleri incelenmiş, çözelti derişimlerinin ve yardımcı monomerlerin kütledeki değişimin soğurumu nasıl etkilediği incelenmiştir.

2. POLİMERLEŞME, ÇAPRAZ BAĞLANMA ve HİDROJELLER

2.1. GENEL KAVRAMLAR

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere denir. Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen *poly-* ve tanecik anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türetilmiştir. Monomer molekülleri Şekil 2.1’de gösterilen polimerleşme tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. (Saçak, 2002)

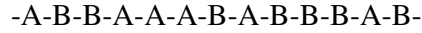


Şekil 2.1 Monomer moleküllerinden polimer molekülünün oluşma tepkimesi

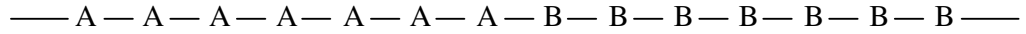
Homopolimer tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere denir. Örneğin saf haldeki polietilen bir homopolimerdir. **Kopolimer**, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer bulunan polimerdir. Örneğin Akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte kopolimerleşme stiren-akrilonitril kopolimerini verir. Kopolimerlerin zincirlerinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunursa **terpolimer** olarak tanımlanır.

Uygulanan polimerleşme yöntemi ve polimerleşme mekanizması, A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini etkileyebilmektedir. A ve B birimleri rastgele, ardışık veya bloklar halinde ana zincirlerde yer alabilirler. Ayrıca, bir polimer yanında farklı bir monomerin polimerleştirilmesiyle veya iki farklı homopolimer kullanılarak, kopolimerlerin bir başka türü olan aşırı kopolimerlerde hazırlanabilir.

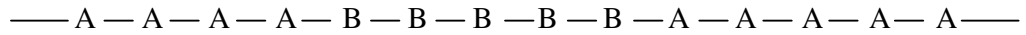
(a) **Rastgele kopolimer:** : Bu tip kopolimerlerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Gelişigüzel dizilmişlerdir. Olefinlerin radikalik kopolimerleşme genelde rastgele kopolimerler verir.



(b) **Blok(Bölge) kopolimer:** Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu yer alır. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimere geçilir. Benzer işlemlerle blok sayısı arttırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır.



İki bloklu kopolimer

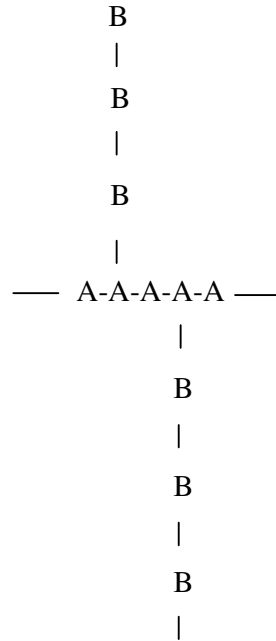


Üç bloklu kopolimer

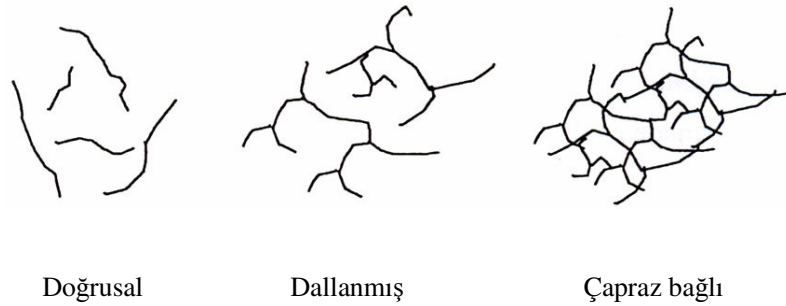
(c) **Ardışık kopolimer:** Ardışık kopolimerde, A ve B monomer birimleri polimer zincirinde bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır.



(d) **Aşı kopolimer:** Aşı kopolimerlerde, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Aşılama noktalarının sayısı az ya da çok olabilir. Aşı kopolimerlerinin özellikleri, genelde homopolimerlerinin özellikleri arasına düşer.



Polimerler (ister homopolimer isterse kopolimer olsun), doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olabilirler (Saçak, 2002). Polimerlerin; doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıları Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Polimerlerde gözlenen yapısal zincir biçimleri

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

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

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

2.2. POLİMERLEŞME TEPKİMELERİ

Çok sayıdaki aynı veya farklı monomerlerin bir kimyasal işlemle birbirleriyle birleşerek uzun zincirler oluşturmalarına *polimerleşme* denir.

Polimerlerin sentezinde yararlanılan tepkimeler işleyiş mekanizmaları açısından kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere iki grup altında incelenebilir (Saçak, 2002).

2.2.1. Kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkarak tepkimeye girmesiyle elde edilir. . -OH, -COOH, -NH₂, vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler, esterleşme ve amidleşme gibi tepkimelerle genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük moleküller çıkarak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

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

Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması Şekil 2.3’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

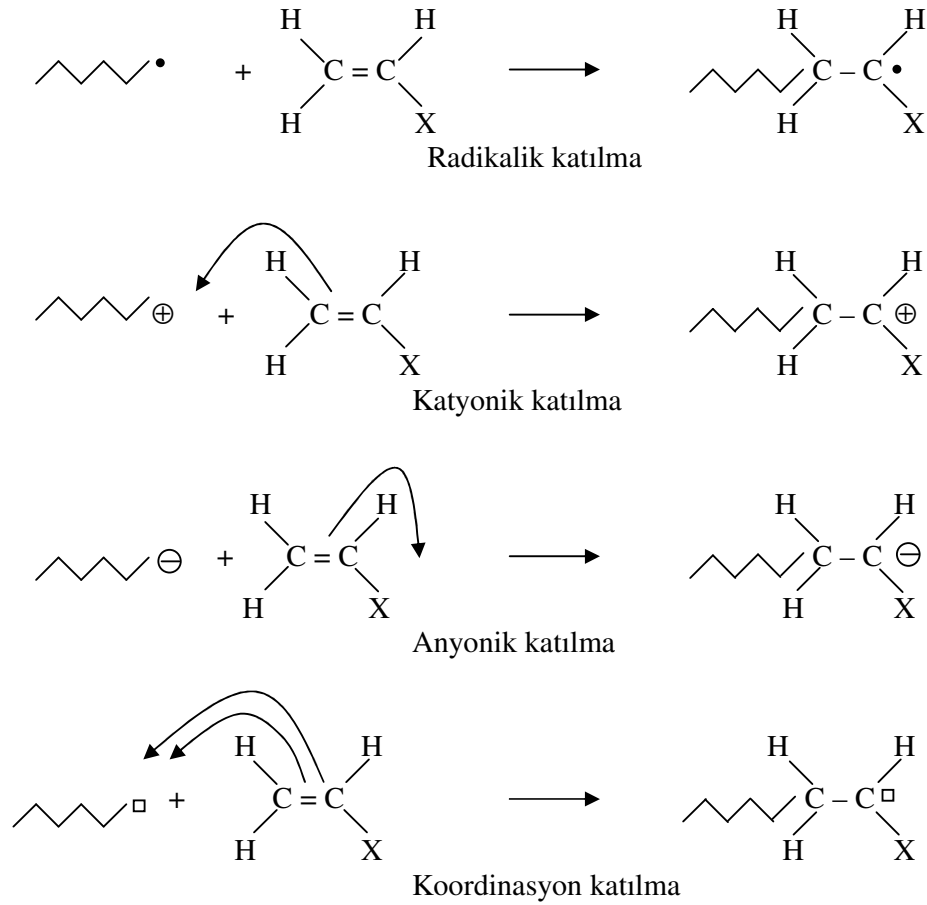
2.2.2. Zincir (katılma) polimerleşmesi

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

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

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

Serbest radikal polimerleşmesi; radikallerle yürütülen zincir polimerleşmesi olup, önceden de değinildiği gibi başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gelişir. Bir vinil monomeri ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 2.4’deki gibi gösterilebilir (Osada ve Khokhlov, 2001; Saçak, 2002; Rubinstein ve Colby, 2004).



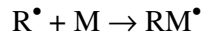
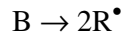
Şekil 2.4 Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları

→ ; elektron yoğunluğunun yönü • ; çiftlenmemiş elektronu

□ ; bir çift elektron için boşluğu göstermektedir.

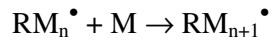
Başlama basamağında, monomer molekülleri, kimyasal (başlatıcılar) ya da fiziksel (UV, yüksek enerjili ışınlar, ısı, ışık, ses dalgaları gibi) yollarla etkileştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan kimyasal başlatıcıların eklenmesidir. Başlatıcılar;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

aril peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları) kullanılmaktadır. Başlama basamağı tepkimeleri;



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

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



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



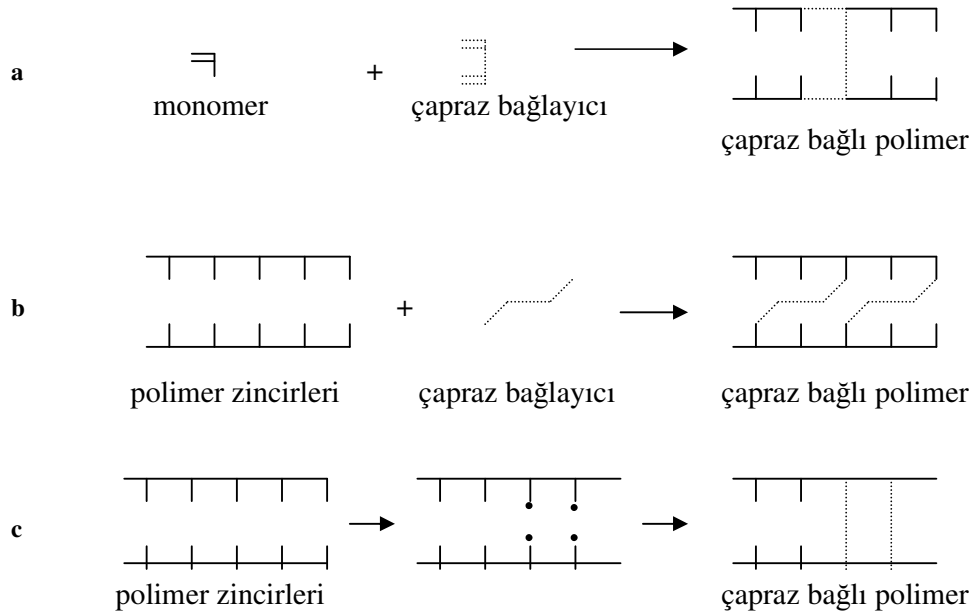
Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve kation) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüyebilir. Bir monomerin hangi iyonik mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme anyonik, elektron itici ise polimerleşme katyonik mekanizma üzerinden yürür. İyonik

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

2.3. ÇAPRAZ BAĞLANMA

Doğrusal ya da dallanmış polimerler, zincir yapılarına göre polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Dallanmış polimerlerde her dal bir zincire ait iken çapraz bağlı polimerlerde dallar birden fazla zincire aittir ve bu zincirler birbirine güçlü kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu nedenle çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler *jel* olarak tanımlanırlar. Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, *kimyasal* ve *fiziksel* olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir (Osada ve Khokhlov, 2001; Hennink ve Nostrum, 2002; Rubinstein ve Colby, 2004; Orlov *et al.*, 2005).

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



Şekil 2.5 Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri

Kimyasal jellerde çapraz bağlanma tepkimesi çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer oluşumu sırasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabildiği gibi (Şekil 2.5.a) oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de (Şekil 2.5.b) olabilmektedir. Çapraz bağlayıcı maddeler, çapraz bağ dönüşümünü hızlandırıcı ve arttırıcı etki yaparlar. Şekil 2.5.a tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde en çok kullanılanlar; N,N'-metilenbisakrilamid, etilen glikol dimetakrilat, 1,4 bütandiol dimetakrilat, gibi iki fonksiyonlu, trimetilol propantriakrilat ve trimetilol propantrimetakrilat gibi üç fonksiyonlu çapraz bağlayıcılardır (Karadağ ve ark., 2002a; Karadağ ve Saraydın, 2002b; Karadağ ve Saraydın, 2002c). Şekil 2.5.b tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde ise, glutaraldehit, glioksal gibi çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır.

Ayrıca iyonlaştırıcı ışınlar ile çapraz bağlayıcı kullanılmaksızın çapraz bağlanma da olabilmektedir (Şekil 2.5.c). İyonlaştırıcı ışınlar suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar enerji taşıyan elektromagnetik yayınımdır.

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

Kimyasal ve fiziksel jellerde çapraz bağ oluşumu ve sınıflandırılması Çizelge 2.1'de özetlenmektedir (Osada ve Khoklov., 2001).

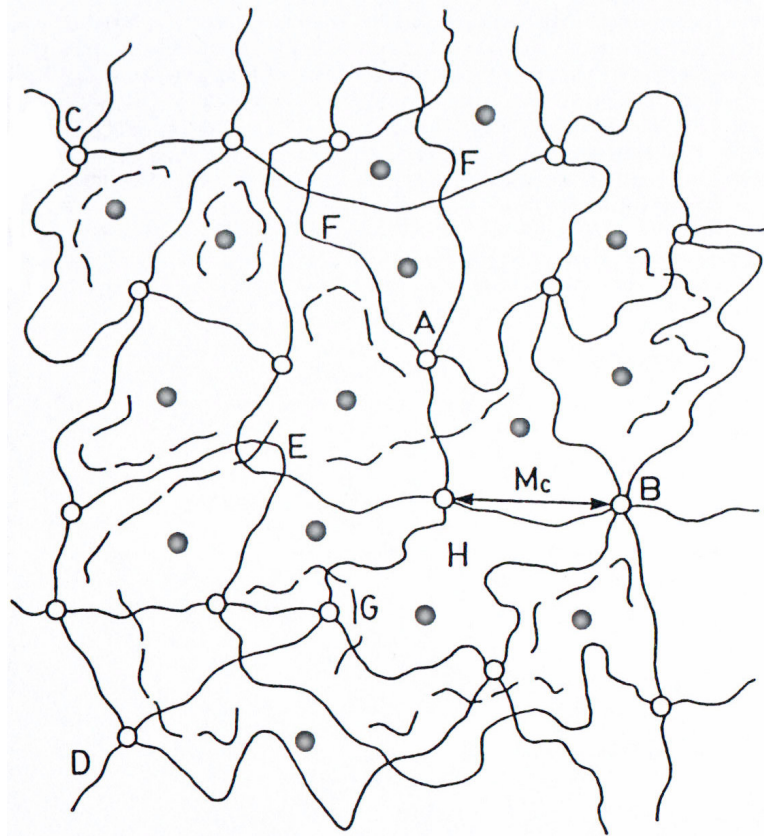
Çizelge 2.1 Polimerik jellerin çapraz bağlanma yöntemi ile mekanizması

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

2.4. HİDROJELLER

Üç boyutta çapraz bağlı ve susever gruplar içeren ağ yapılı polimerler hidrojel olarak tanımlanır. Hidrojeller susever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Hidrojeller yapılarına kendi kütlelerinin en az % 20'si kadar su alma yeteneğine sahiptirler. Çapraz bağ yapıdaki bağlar kovalent ya da iyonik bağlardır. Bu hidrojinin çapraz bağlı yapısı şekil 2.6'da verilmiştir.

Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral hidrojeller, iyonik hidrojeller, iç içe girmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip susever grupların bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağlı polimer hacim ve kütle artışıyla şişmeye başlar. Çapraz bağlı polimerdeki susever grupların fazla sayıda olması daha fazla şişmeye sebep olur.



Şekil 2.6 Çapraz bağlı hidrojel yapı. A; Dört fonksiyonlu, B; Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D; Zincir uçlarıdır. E; Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F; İki zincir takılmasını göstermektedir. G; Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. Mc; İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesidir. H; difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk. •; Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon yapan çözücü

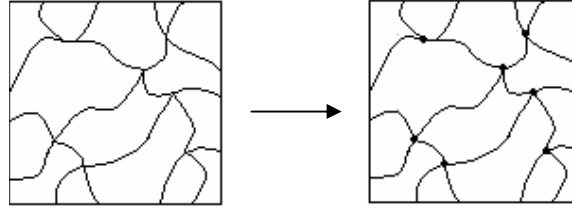
2.4.1. Hidrojel sentezi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir (Hennink ve Van Nostrum, 2002; Saraydın ve ark., 2004).

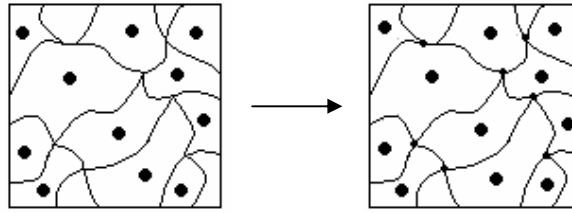
- ❖ Çözelti veya katı haldeki kopolimer ya da homopolimerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir biyolojik sıvı veya çözücüde şişmeye bırakılması.

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

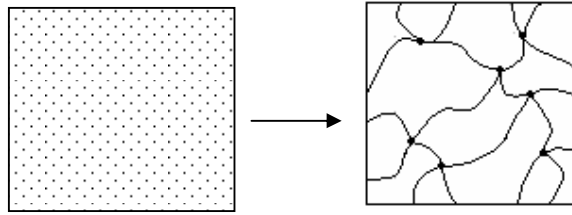
Anlatılan bu durumları daha iyi açıklamak için Şekil 2.7 düzenlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.7 Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi

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

Hidrojellerin hazırlanışında kullanılan bazı önemli monomerler, bu monomerlerin kısa gösterimleri ve kimyasal formülleri Çizelge 2.2’de sunulmuştur. Bu tür monomerler içerisinde en çok 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2 Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler

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

2.4.2. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel sentezi

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

Hidrofilik polimerlerin büyük çoğunluğunda, hidroksil grubu da içeren iki ya da çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır. Formaldehit, asetaldehit, ve glutaraldehit gibi aldehitler, maleik ve okzalik asit, etilen glikol dimetakrilat, 1,4-bütandiol dimetakrilat, trimetilol propan triakrilat, *N,N'*-metilenbisakrilamid, triallil amin, divinil sülfat ve seryum yükseltgenme–indirgenme sistemleri çapraz bağlayıcı maddeler olarak bu tür hidrojel hazırlama tekniğinde kullanılır (Alvarez-Lorenzo ve Concheiro, 2002; Hennink ve Van Nostrum, 2002; Karadağ ve ark., 2002a; Karadağ ve Saraydın, 2002b; Karadağ ve Saraydın, 2002c; Kabiri *et al.*, 2003; Saraydın ve ark., 2004). Hidrojel üretiminde kullanılan kopolimerleşme/çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En çok kullanılan başlatıcılar, azobisisobutironitril (AIBN), amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir.

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

2.4.3. Suyun konumu

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

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

2.5. HİDROJELLERİN KULLANIM ALANLARI

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme/suda-sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; kontrollü salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar (Rosso *et al.*, 2003; Magnin *et al.*, 2004; Moradi *et al.*, 2004).

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

2.5.1. Hidrojellerin adsorban olarak kullanımı

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

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.

2.5.2. Potansiyel su kirliliği

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

2.5.3. Su kirliliğinin giderilmesi

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

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

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

Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;

- ❖ yükseltgenme – indirgenme ve nötralleştirme
- ❖ çöktürme

- ❖ adsorpsiyon (yüzeye soğurma)
- ❖ özütleme
- ❖ yüzdürme
- ❖ iyon değişimi

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

3. ADSORPSİYON

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.

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Yüzeye tutunma, fiziksel kuvvetlerle (van der Waals kuvvetleri) ile oluyorsa buna *fiziksel adsorbsiyon* 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 (Adamson, 1999).

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

3.2. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN ETKENLER

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

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

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

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

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

3.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Sabit sıcaklık ve basınçta adsorplanan madde miktarının adsorplanmadan kalan adsorplananın denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eş sıcaklık eğrilerine *adsorpsiyon izoterm*leri denir.

Gazların ve sıvıların katılar tarafından adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarda yaygın kullanılan adsorpsiyon izotermlerinin Braun, Emet ve Teller ile Giles tarafından yapılan iki önemli sınıflandırması bulunmaktadır.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu için Braun, Emet ve Teller tarafından geliştirilen beş tip adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Ancak bu izotermelerde, çözücü etkisi ve çözünenlerin kendi aralarındaki etkileşimler yok sayıldığından çözelti adsorpsiyonunda elde edilen izotermilerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir. Bu nedenle çözelti adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasında Giles sınıflandırması kullanılmaktadır (Giles *et al.*, 1974a; Giles *et al.*, 1974b). Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzer organik moleküllerin yoğun bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir (Saraydın ve ark., 2001; Şolpan ve Kölge, 2006, Üzümlü ve Karadağ, 2006a, Üzümlü ve Karadağ 2006b, Karadağ ve ark., 2007).

3.4. GİLES ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Giles ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Dengedeki bir adsorpsiyon sisteminde, çözünen maddenin derişimleri arasında;

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

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

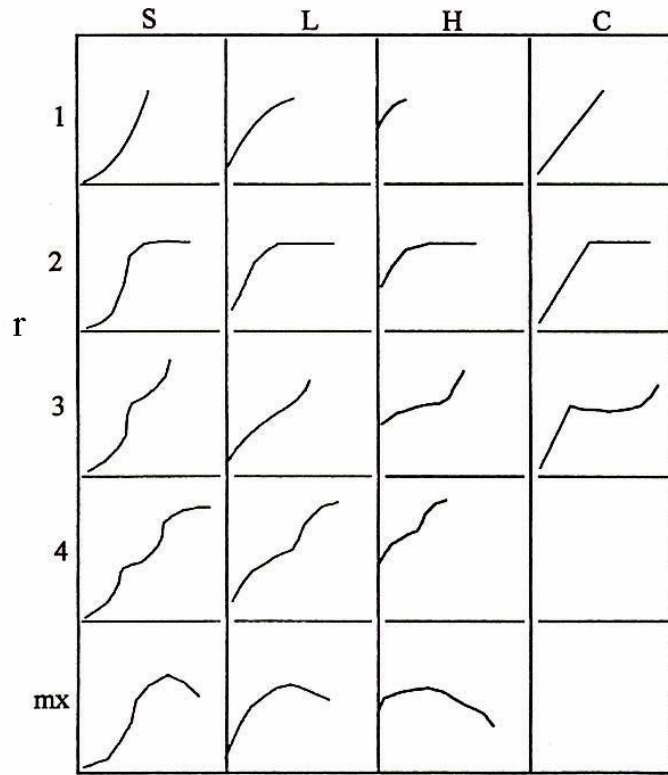
C ve C_s kullanılarak çözünenin adsorplayıcıdaki denge derişimi, C_b bulunabilir. Bu değerdan yararlanılarak bağlanma oranı, r_{bag} bulunur.

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

Eşitlikte kullanılan P ; bir litre çözeltideki polimerin yinelenen biriminin ya da monomerin mol sayısını ifade etmektedir. Buna göre bağlanma oranı, herhangi bir denge derişiminde, her bir monomer birimine bağlanmış soğurulan moleküllerinin ortalama sayısını gösterir.

Bağlanma oranına karşı çözünenin çözeltideki denge derişiminin, C_s grafiğe geçirilmesi ile adsorpsiyon izotermi elde edilir.

Elde edilen bu izoterm, eğrinin ilk kısmında görülen bükülmenin doğasına göre dört ana sınıfa ayrılıp bunlar da kendi aralarında alt gruplara bölünmüştür. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Ana gruplar; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir. Her bir grup kendi arasında alt gruplara bölünmüştür (Giles *et al.*, 1974a; Giles *et al.*, 1974b).



Şekil 3.1 Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi

3.5. DENGİ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında, adsorpsiyonun nicel temellerini daha somut açıklayabilmek için bazı adsorpsiyon parametreleri hesaplanarak, bu parametrelerin çözelti derişimi, adsorplayıcının kütlesi ve adsorplayıcının kimyasal yapısı ile nasıl değişim gösterdiği de yorumlanabilir. Bu açıdan üzerinde durulacak ilk önemli

parametre, çapraz bağlı polimerin birim kütlesi tarafından soğurulan madde miktarıdır. Çapraz bağlı polimerin birim kütlesi tarafından soğurulan madde miktarı, q , aşağıdaki eşitlik yardımı ile kolayca hesaplanabilmektedir (Ekici ve ark., 2003; Şolpan ve ark., 2003; Karadağ ve Üzümlü, 2005b).

$$q = \frac{C - C_s}{m} \times v \quad (3)$$

Bu eşitlik yardımıyla 1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı, q hesaplanabilir. Eşitlikte, C ; çözeltinin başlangıç derişimi, C_s ; çözeltinin denge derişimi, v , çözelti hacmi ve m ; hidrojin kütlesidir. Bu şekilde hesaplanan, q değerlerinin çözeltinin denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izoterm, çapraz bağlı polimer ve çözeltideki çözünen madde arasında gerçekleşen adsorpsiyon hakkında bilgi verebilir.

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

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

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

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

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

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

3.6. ADSORPSİYONUN UYGULAMA ALANLARI

Adsorpsiyon gaz tepkimelerinin katalizlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Katı yüzeyinde oluşan gaz adsorpsiyonu ve bununla gerçekleştirilen tepkimeler bugün endüstride büyük önem taşımaktadır. Çözeltiden adsorpsiyon ise, şekerin beyazlatılması ve birçok renkli maddenin boyalardan arındırılmasında kullanılmaktadır. Yine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu çözeltiden adsorpsiyonun uygulama alanlarından biridir. Çözelti ya da gaz ortamındaki bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, saflaştırılması, nitel ve nicel analizi yapılmaktadır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri

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

4. HİDROJELLERDE KARAKTERİZASYON

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

Hidrojellerin karakterizasyonunda ısısal ve spektroskopik özelliklerinin yanı sıra ağ yapının tanımlanması, şişme özelliklerinin araştırılması, difüzyon türü ve difüzyon mekanizmasının incelenmesi gerekir.

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

4.1. SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLER

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem infrared (IR) spektroskopisidir. IR spektroskopisi ile polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır. Günümüzde bilgisayar bağlantılı Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometreleri ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. Dalga boyu ayırıcısı yerine bir interferometrenin kullanıldığı bu teknikte, tüm dalgaboylarında yayılan ışınımın bilgisayar yardımıyla her dalgaboyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir (Skoog ve Leary, 1992; Rabek., 1980).

4.2. ŞİŞME KARAKTERİZASYONU

4.2.1. Dinamik şişme çalışmaları

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele

girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (Saraydın ve ark., 2004).

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütleindeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Dolbow *et al.*, 2004, Karadağ ve ark., 2007).

% Şişme, (% S); aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

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

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

4.2.2. Dengede su içeriği

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği, DSI ;

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

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte m_d ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini, m_0 ; kuru polimerin kütlesini göstermektedir (Saraydın ve ark., 2004).

4.2.3. Şişme kinetiği

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

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

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

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

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

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

4.2.4. Suyun difüzyonu

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

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

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

F ; jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır. Difüzyon türünün belirlenebilmesi için n parametresinin bilinmesi gerekir. Difüzyon üsteli n , şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kesiminin ($F < 0,60$) jele girmesi için geçen zaman aralığında $\ln F - \ln t$ grafiğinden elde edilecek doğrunun eğiminden bulunabilmektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

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

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

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

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

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

$$D = \pi r^2 \left(\frac{k}{4} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

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

5. DENEYSEL TEKNİK

5.1. DENEYLERİN YAPILDIĞI YER VE TARİH

Bu çalışma Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında, Haziran 2005-Haziran 2007 tarihleri arasında yapılmıştır.

5.2. KULLANILAN MADDELER

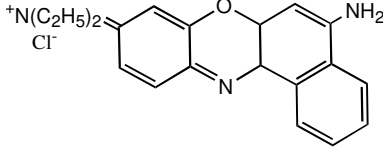
Bu çalışmada, çapraz bağlı polimerlerin üretiminde monomer olarak akrilamid (Merck, Schuchardt, Almanya), yardımcı monomerler olarak sitrakonik asit (Aldrich, Steinhelm, Almanya), sodyum akrilat (Aldrich, Milwaukee, (USA) çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (Merck, Schuchardt, Almanya) ve 1,4-bütandiol dimetakrilat (Aldrich, Steinhelm, Almanya), başlatıcı olarak amonyum persülfat (Merck, Darmstadt, Almanya) ve hızlandırıcı olarak *N,N,N',N'*-tetrametil etilendiamin (Merck, Schuchardt, Almanya) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların formülleri ve kısa gösterimleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Hidrojellerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları

Madde	Formül	Gösterim
Akrilamid (propen amid)	$H_2C=CHCONH_2$	AAm
Sitrakonik asit	$CH_3C(CO_2H)=CHCO_2H$	CITA
Sodyum akrilat	$H_2C=CHCO_2Na$	SA
Amonyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	APS
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletiletilendiamin	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	TEMED
Etilen glikol dimetakrilat	$[H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2]_2$	EGDMA
1,4-Bütandiol dimetakrilat	$[H_2C=C(CH_3)CO_2CH_2CH_2]_2$	BDMA

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan katyonik boyarmadde, Basic Blue 12 (Nil mavisi, BB 12), uranil asetat (UA) ve uranil iyonlarının spektrofotometrik olarak izlenmesinde kompleks yapıcı olarak kullanılan sodyum salisilat (Merck, Darmstad, Almanya) firmasından sağlanmıştır.

Çizelge 5.2 Katyonik boyarmadde Basic Blue 12' nin kimyasal formülü ve bazı özellikleri (Karadağ ve ark., 1998)

İsim	Kimyasal Formül	$\lambda_{\text{mak}}(\text{nm})$	Renk İndeks No
Nil Mavisi (Basic Blue 12) (BB 12)		600	51180

5.3. POLİMERİK ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada kullanılan çapraz bağlı AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerleri serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile çözelti ortamında hazırlanmışlardır. Polimerlerin hazırlanmasında çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar olan EGDMA ve BDMA kullanılmıştır. AAm/CITA/SA polimerini sentezlemek için 1,0 g/ 14,07 mmol AAm monomerinin 1,0 mL sudaki çözeltisine 0 mg, 10 mg/ 76,86 mmol, 20 mg/ 153,73 mmol, 30 mg/ 230,59 mmol, 40 mg/ 307,46 mmol, 50 mg/ 384,32 mmol, 60 mg / 461,18 mmol CITA yardımcı monomeri ve her birine 40 mg/ 425,31 mmol SA monomeri eklenmiştir. AAm/SA/CITA polimeri için 0 mg, 10 mg/ 106,32 mmol, 20 mg/ 212,65 mmol, 30 mg/ 318,98 mmol, 40 mg/ 425,31 mmol, 50 mg/ 531,63 mmol, 60 mg/ 637,96 mmol SA yardımcı monomeri ve her birine 40 mg / 307,46 mmol CITA monomeri eklenmiştir. Elde edilen bu monomer karışımlarına, sırasıyla %1'lik çapraz bağlayıcı EGDMA çözeltisinden 0,25 mL/ 0,013 mmol yada BDMA çözeltisinden 25 mL/ 0,011 mmol, 5 g/ 100 mL'lik başlatıcı (APS) çözeltisinden 0,2 mL/ 0,044 mmol ve %1'lik hızlandırıcı (TEMED) çözeltisinden 0,25 mL/ 0,017 mmol eklenir. Hazırlanan çözelti yaklaşık 3 mm çapındaki plastik pipetlere

doldurularak oda sıcaklığında jelleşmeye bırakılır. Oluşan hidrojeller plastik pipetlerden çıkarılarak 3-4 mm uzunluğunda kesilir ve önce açık havada sonrada vakumda kurutularak saklanır.

5.4. POLİMERİK ÖRNEKLERİN KARAKTERİZASYONU

Hazırlanan çapraz bağlı AAm/CITA/SA ile AAm/SA/CITA polimerik sistemleri karakterize edebilmek için, aşağıda değinilen karakterizasyon yöntemlerinden yararlanılmıştır.

5.4.1. Spektroskopik analiz

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

5.4.2. Şişme karakterizasyonu

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

5.5. DENGİ ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

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

Bu amaçla kirleticisi kaynaklar olarak, önce boyarmaddelerin oluşturabileceği kirliliğin giderilmesini araştırmak için BB 12'nin sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Radyoaktif element iyonlarının oluşturabileceği kirliliğin araştırılması için de UA gibi bir tuzun sulu çözeltileri hazırlanarak adsorpsiyon çalışmaları başlatılmıştır.

5.5.1. Boyarmadde soğurumu

Kuru haldeki polimerik örnekler boyarmadde çözeltilerinde bir süre bekletildiklerinde çözeltilere uygun renklenmeler göstermişlerdir. Yapılan bu ön denemelerle AAm/CITA/SA hidrojenleri ile AAm/SA/CITA hidrojenlerinin BB 12 boyarmaddesini soğurabileceği görülmüş ve yüzeye soğurum çalışmalarında kullanılmıştır. Boyarmadde soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için $0,3 \times 10^{-5}$ – $4,7 \times 10^{-5}$ M arasında değişen derişimlerde boyarmadde çözeltileri 40 mg CITA ve 40 mg SA içeren çapraz bağı AAm/CITA/SA polimerik örnekler dengeye gelene kadar 25°C 'da etkileştirilmişlerdir.

Ayrıca CITA içeriği ile, soğurumun nasıl değiştiğini araştırabilmek için $3,0 \times 10^{-5}$ M sabit derişimde boyarmadde çözeltileri ile 0, 10, 20, 30, 40,50 ve 60 mg CITA, 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA ve 0, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mg SA, 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA çapraz bağı polimerik örneklerin etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojenler dekantasyonla çözeltilerden ayrılmış ve çözeltilerin absorpsanları SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak 600 nm'de ölçülmüştür. Daha önce hazırlanan, EK-1'de sunulan çalışma eğrisi yardımıyla ölçülen absorpsan değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

5.5.2. Uranil iyonu soğurumu

Uranil iyonu soğurumunu nicel olarak açıklayabilmek için $1,2 \times 10^{-3}$ – 10×10^{-3} M arasında değişen derişimlerde UA çözeltileri ile 40 mg CITA içeren ve 40 mg SA içeren çapraz bağı AAm/CITA/SA polimerik örnekler 25°C 'da dengeye gelene dek etkileştirilmişlerdir.

Ayrıca CITA içeriğinin değişimiyle soğurumun nasıl değiştiğini araştırabilmek için 10×10^{-3} M sabit derişimde UA çözeltileri ile 0, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mg CITA, 40 mg SA içeren ve 0, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mg SA, 40 mg CITA içeren çapraz bağı polimerik örneklerin etkileşmeleri sağlanmıştır. Dengeye gelen hidrojenler, dekantasyonla çözeltilerden ayrılmıştır. Çözeltilerden alınan 10,0 mL örnek üzerine uranil iyonlarının spektrofotometrik olarak izlenmesinde kompleks yapıcı olarak % 1'lik sodyum salisilat çözeltisinden 1 mL eklenerek renkli çözeltiler elde edilmiştir. Bu

renkli kompleks içeren çözeltilerin absorbanları SHIMADZU UV-1601 model UV-VIS spektrofotometre kullanılarak, 414 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Kantoğlu ve ark., 1999; Karadağ ve ark., 2007). Daha önce hazırlanan ve EK-2’de sunulan çalışma eğrisi yardımıyla ölçülen absorban değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

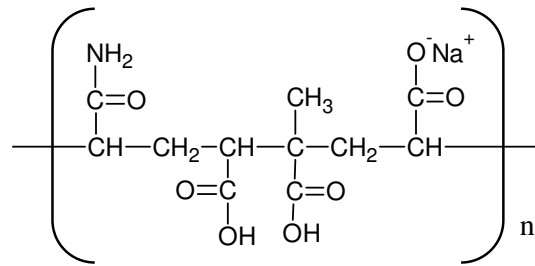
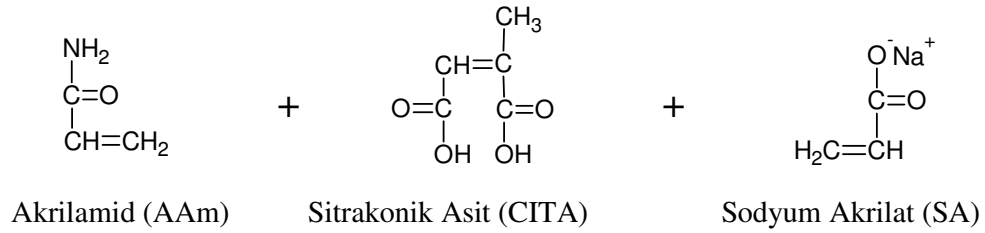
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. GİRİŞ

Bu çalışmada; sitrakonik asit gibi bir dikarboksilik asidin bilinen ve istenilen özelliklerinden yararlanmak amacı ile akrilamid monomeri ve çok iyi su tutucu olduğu ve iyonik gruplar içerdiği bilinen sodyum akrilat, yardımcı monomeri kullanılarak AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA hidrojelleri hazırlanmış ve sitrakonik asit ve sodyum akrilatın yapıya eklenmesi ile oluşturulan polimerik sisteminin suda ve sulu ortamlarda şişme özellikleri ile yüzeye soğurum özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Polimerleşme, EGDMA ve BDMA gibi iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak çözeltide radikalik katılma tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan polimerik örneklerin yapısal analizleri için IR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Polimerik örneklere uygulanan dinamik şişme testleri, kütle ölçümü yöntemi ile izlenerek şişme ve difüzyon özellikleri ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanabilmiştir. Üretilen polimerik örneklerin karakterizasyonları yapılarak, çevre sularında kirlenmenin önemli bir boyutu olan boyarmadde ve ağır metal iyonlarının oluşturabileceği kirliliğin giderilmesindeki kullanılabilirliği araştırılmak istenmiştir. Bu amaçla, çalışmanın son bölümünde AAm/CITA/SA hidrojelleri ile AAm/SA/CITA hidrojellerinin, kirleticiler olarak nitelendirmek amacı ile BB 12 gibi katyonik bir boyarmaddenin ve UA gibi bir tuzun, laboratuvar ortamında hazırlanan sulu çözeltilerinden soğurup soğuramayacakları spektrofotometrik yöntemle izlenmeye çalışılmıştır.

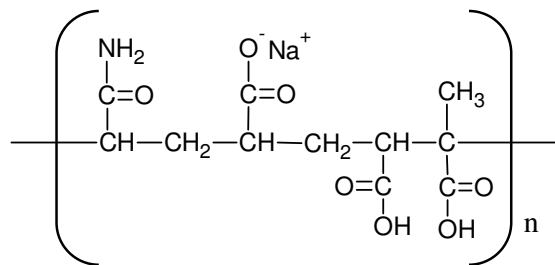
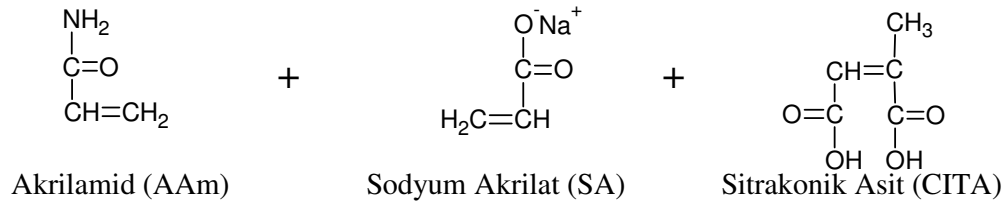
6.2. POLİMER ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI

Polimer örneklerinin sentezinin ilk aşamasında, hidrofilik bir monomer olan CITA ve SA ile AAm'in çapraz bağlı polimerleri üretilmiştir. Hidrojeller kimyasal çapraz bağlayıcılar kullanılarak çözelti ortamında serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir. Akrilamid monomerinin sudaki çözeltisine, farklı özelliklerde hidrojeller elde edebilmek amacıyla değişen miktarlarda CITA ve SA yardımcı monomerleri eklenmiş, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı yardımıyla çapraz bağlı polimerlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. AAm ile CITA ve SA arasındaki olası bağlanma mekanizması Şekil 6.1-6.2'de sunulmuştur.



AAm/CITA/SA terpolimeri

Şekil 6.1 AAm, CITA, SA monomerlerinin kimyasal yapıları ve AAm/CITA/SA terpolimerinde olası bağlanma mekanizması



AAm/SA/CITA terpolimeri

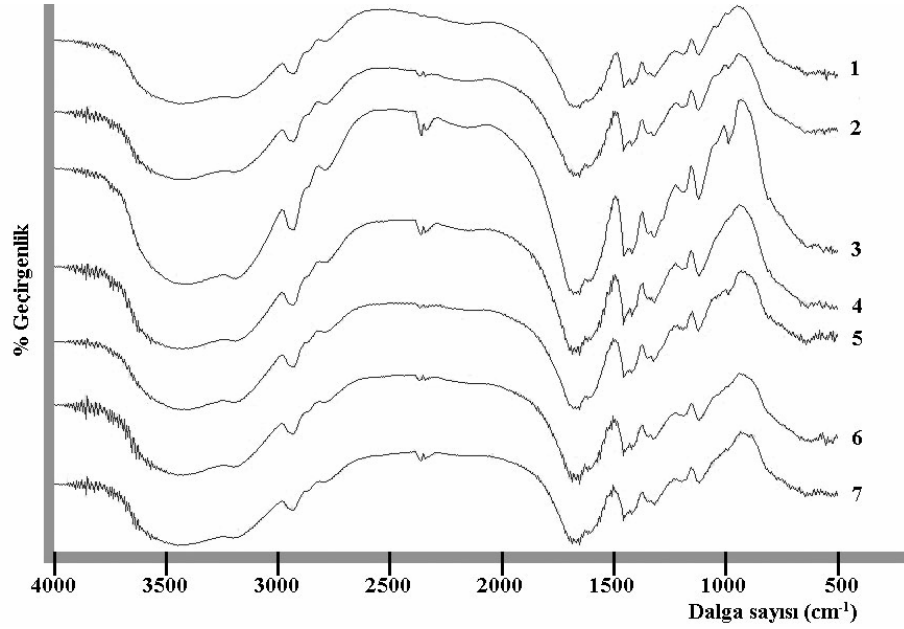
Şekil 6.2 AAm, SA, CITA monomerlerinin kimyasal yapıları ve AAm/SA/CITA terpolimerinde olası bağlanma mekanizması

Üretim sırasında çapraz bağlanmayı sağlamak üzere iki fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar olan EGDMA ve BDMA gibi iki farklı kimyasal çapraz bağlayıcı

6.3. SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYON

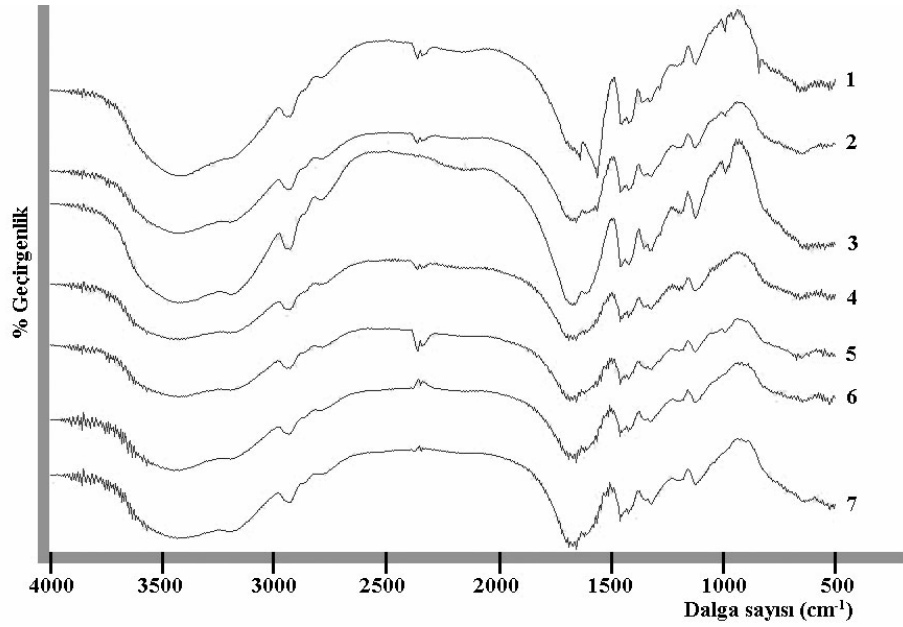
Hazırlanan polimerik örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla artan CITA içeriği ve artan SA ile meydana gelen değişikliklileri yorumlayabilmek için 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 mg CITA ve 40 mg SA içeren ayrıca 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 mg SA ve 40 mg CITA içeren EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlanmış polimerik örneklerin spektrumları alınmıştır. 500-4000 cm^{-1} dalga sayısı arasında alınan spektrumlar Şekil 6.5-6.8’de gösterilmiştir.

Hazırlanan polimerik örneklerin sert oluşu ile örnek hazırlamada zorlukla karşılaşmıştır. Bu zorluk, tüm çapraz bağlı polimerlerin, FT-IR analizi örnek hazırlama aşamasında görülmüştür. Bu zorluklara karşın, yine de FT-IR spekturumları alınıp, değerlendirilmeye çalışılmıştır. Şekil 6.5’de EGDMA, Şekil 6.6’da BDMA ile çapraz bağlanmış değişik içeriklerde CITA ve sabit miktarda SA içeren AAm/CITA/SA polimerlerinin, Şekil 6.7’de EGDMA, Şekil 6.8’de BDMA ile çapraz bağlanmış AAm/SA/CITA polimerlerinin FT-IR spektrumları görülmektedir.



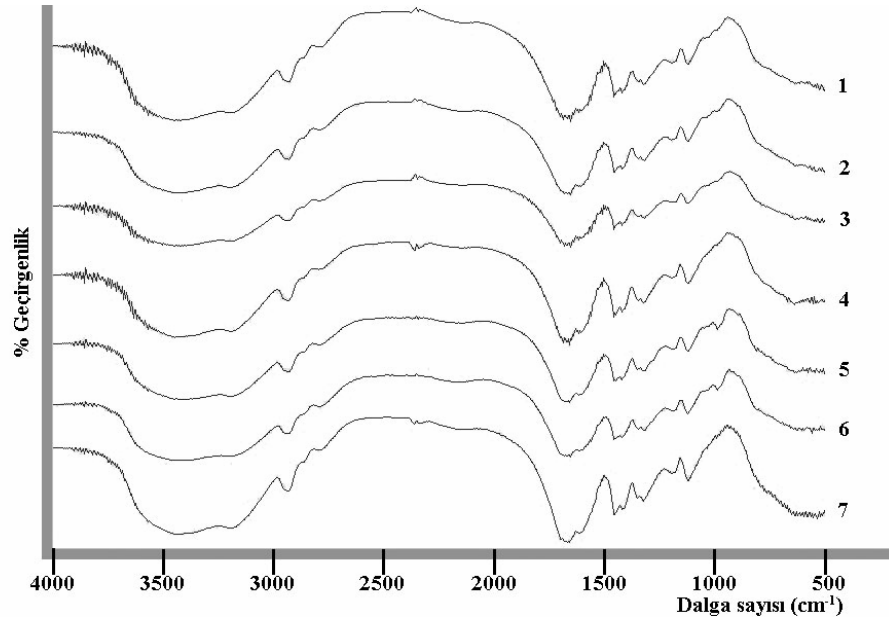
Şekil 6.5 EGDMA ile çapraz bağlı 0-60 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları

1- 0 mg CITA; 2- 10 mg CITA; 3- 20 mg CITA;
4- 30 mg CITA; 5- 40 mg CITA; 6- 50 mg CITA; 7- 60 mg CITA



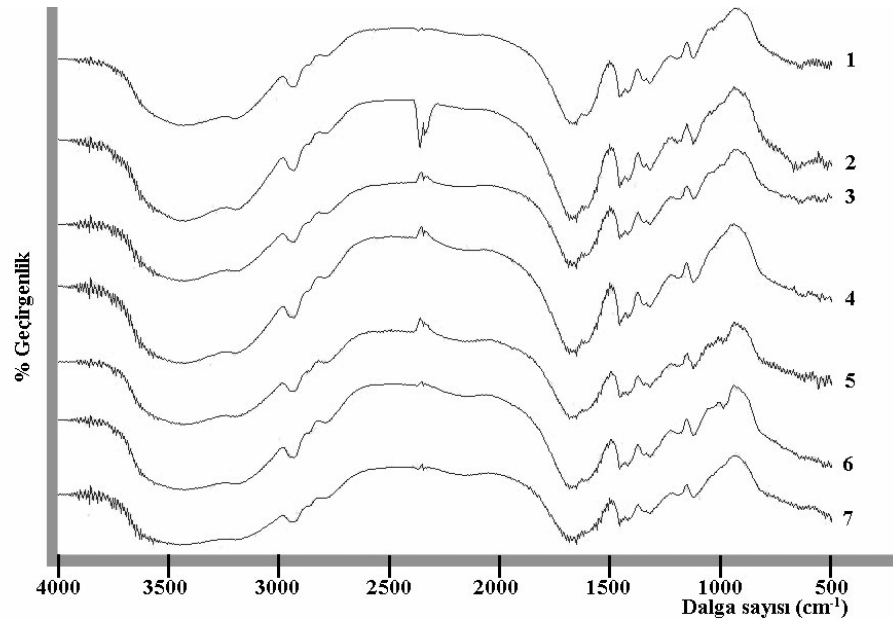
Şekil 6.6 BDMA ile çapraz bağlı 0-60 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları

1- 0 mg CITA; 2- 10 mg CITA; 3- 20 mg CITA;
4- 30 mg CITA; 5- 40 mg CITA; 6- 50 mg CITA; 7- 60 mg CITA



Şekil 6.7 EGDMA ile çapraz bağlı 0-60 mg SA ve 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları

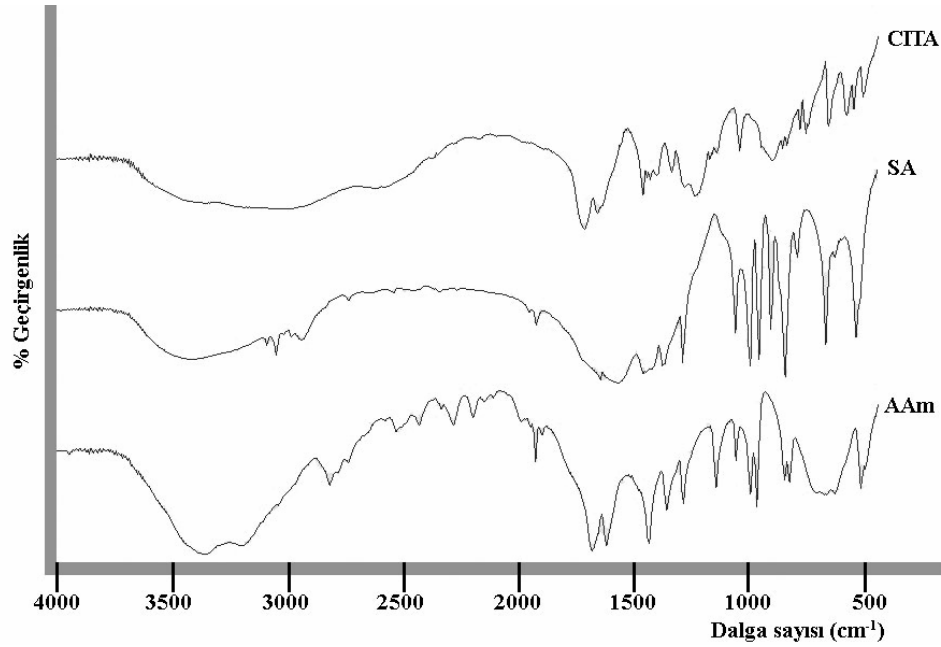
1- 0 mg SA; 2- 10 mg SA; 3- 20 mg SA;
4- 30 mg SA; 5- 40 mg SA; 6- 50 mg SA; 7- 60 mg SA



Şekil 6.8 BDMA ile çapraz bağlı 0-60 mg SA ve 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA polimerik örneklerin FT-IR spektrumları

1- 0 mg SA; 2- 10 mg SA; 3- 20 mg SA;
4- 30 mg SA; 5- 40 mg SA; 6- 50 mg SA; 7- 60 mg SA

Spektrumlar incelendiğinde, 1600 cm^{-1} 'de gözlenen geniş band, yapıda hidrojen bağı yapan NH_2 gruplarının varlığı ile ilgilidir. 1100 cm^{-1} civarında olan bantlar karboksilli asit yapısındaki C=O gerilimine karşılık gelir. Yapıdaki C-H gerilme titreşimleri $2700\text{-}2900$ arasında izlenmektedir. $1400\text{-}1600$ arasındaki bantlar CH_2 gerilme titreşimi olabilir. 1700 'lerde gözlenen band, sodyum akrilatan gelen karboksilat grubudur (Mohan ve Geckeler 2006). $1000\text{-}1200$ arasındaki band alifatik C-N gerilme titreşimleri olabilir (Skoog and Leary, 1992). 1665 cm^{-1} 'deki band yine AAm çapraz bağı polimerindeki karakteristik karbonil bağı (C=O) gerilme titreşimini gösterir.



Şekil 6.9 AAm, CITA, SA monomerlerine ait FT-IR spektrumu

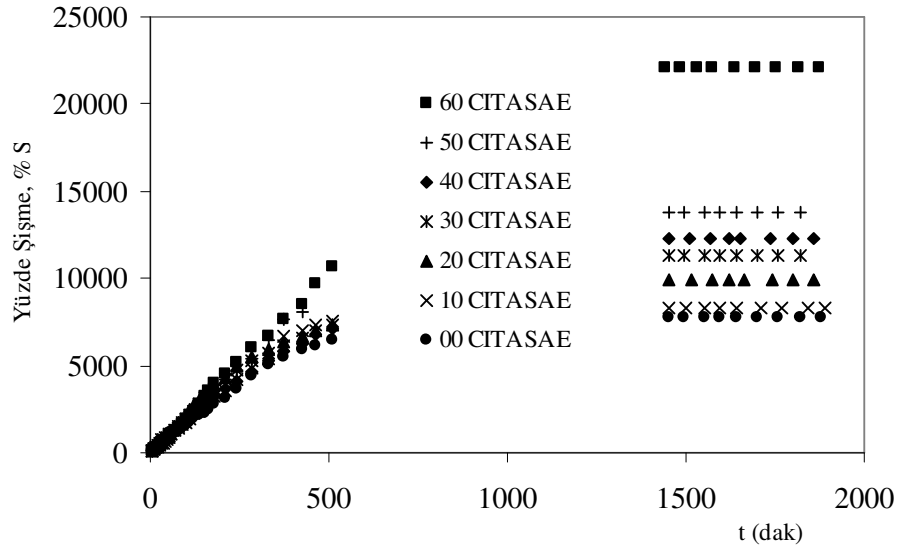
Şekil 6.9'da AAm, CITA, SA monomerlerine ait spektrum görülmektedir. AAm'e ait spektrum incelendiğinde, $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş band, NH_2 gerilmesine ait titreşimdir. $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ arası C-N gerilme titreşimidir. 1300 'lerde alifatik C-H gerilmesi görülür. 1600 'lerde ise N-H bağı görülebilir. SA'ya ait spektrum incelendiğinde ise, 1700 'lerde karboksilat gurubu görülür (Mohan ve Geckeler 2006). C=C bağı ise, 1600 'lerde görülebilmektedir. CITA' ya ait spektrum incelendiğinde ise, 1700 'lerde C-O , 1640 civarında C=C bağı görülmektedir.

6.4. ŞİŞME KARAKTERİZASYONU

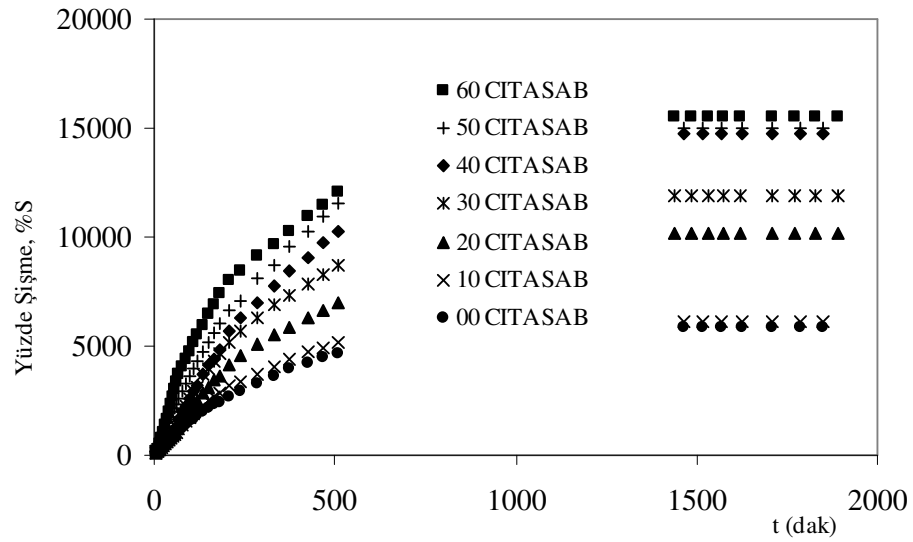
Hidrojellerin karakterizasyonunda oldukça önemli olan şişme davranışının ve difüzyon özelliklerinin incelenebilmesi için EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlanmış polimerik örnekler sabit sıcaklıkta dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla kuru çapraz bağlı polimer örnekleri duyar tartım yapan bir terazide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

6.4.1 Denge şişme değerleri

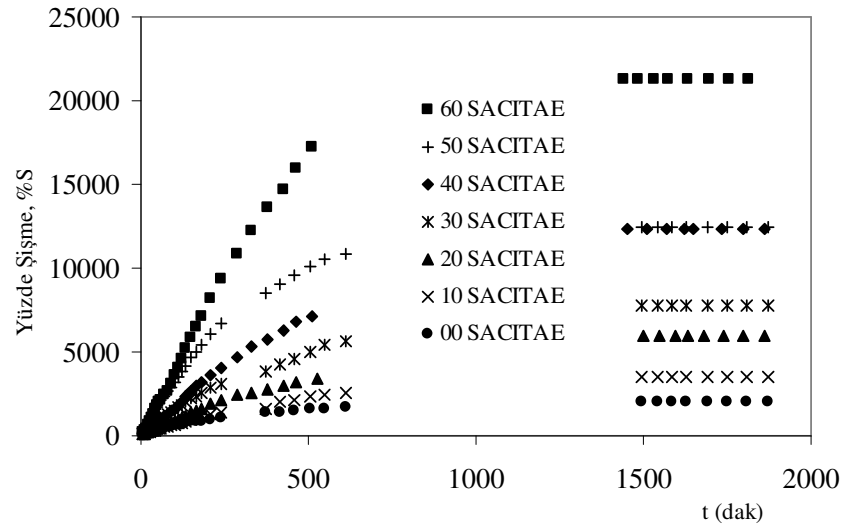
Dinamik şişme testleri sonunda elde edilen veriler yardımıyla $\% S - t$ grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Her iki çapraz bağlayıcı içeren AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik sistemler ile AAm/SA/CITA çapraz bağlı polimerlerin şişme izotermi Şekil 6.10-6.13’de sunulmuştur. Bu izotermi incelendiğinde, AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik sistemler ile AAm/SA/CITA çapraz bağlı polimerik örneklerin Eşitlik 6 yardımı ile hesaplanan yüzde şişme değerlerinin bir süre sonra dengeye gelerek sabit bir denge değerine ulaştığı gözlenmektedir. Bu sabit değer, denge yüzde şişme değeri, $\% S_d$ olarak adlandırılmıştır. Şekil 6.10-6.13 incelenerek şişme izoterminden okunan denge yüzde şişme değerleri Çizelge 6.1-6.2’de sunulmuştur. Çizelge 6.1’de AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik sistemlerdeki çapraz bağlayıcı türü, hazırlanan polimerik sistemlerde değişen CITA içeriği, Çizelge 6.2’de yine çapraz bağlayıcı türü ve hazırlanan polimerik sistemlerde değişen SA içeriğinin, yüzde denge şişme değerlerini nasıl etkilediği görülmektedir.



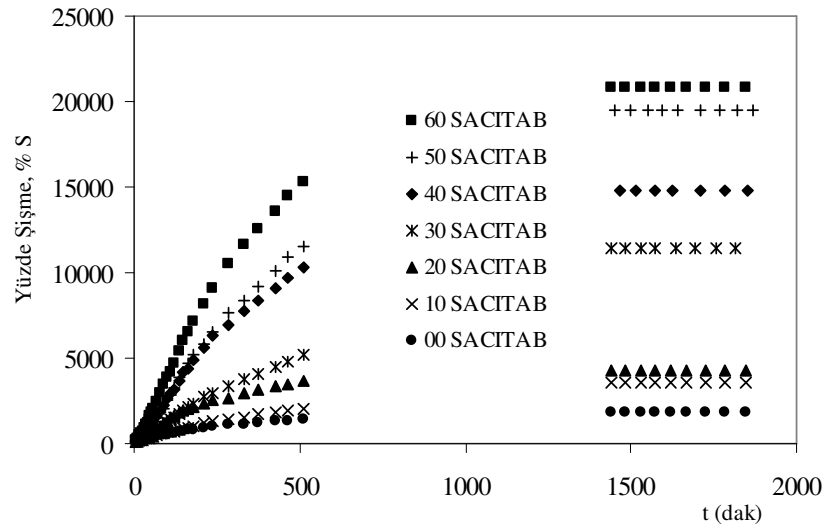
Şekil 6.10 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA hidrojellerinin şişme izotermeleri



Şekil 6.11 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA hidrojellerinin şişme izotermeleri



Şekil 6.12 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA hidrojenlerinin şişme izotermi



Şekil 6.13 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA hidrojenlerinin şişme izotermi

Çizelge 6.1 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojenlerinde % S_d değerlerinin CITA miktarları ile değişimi

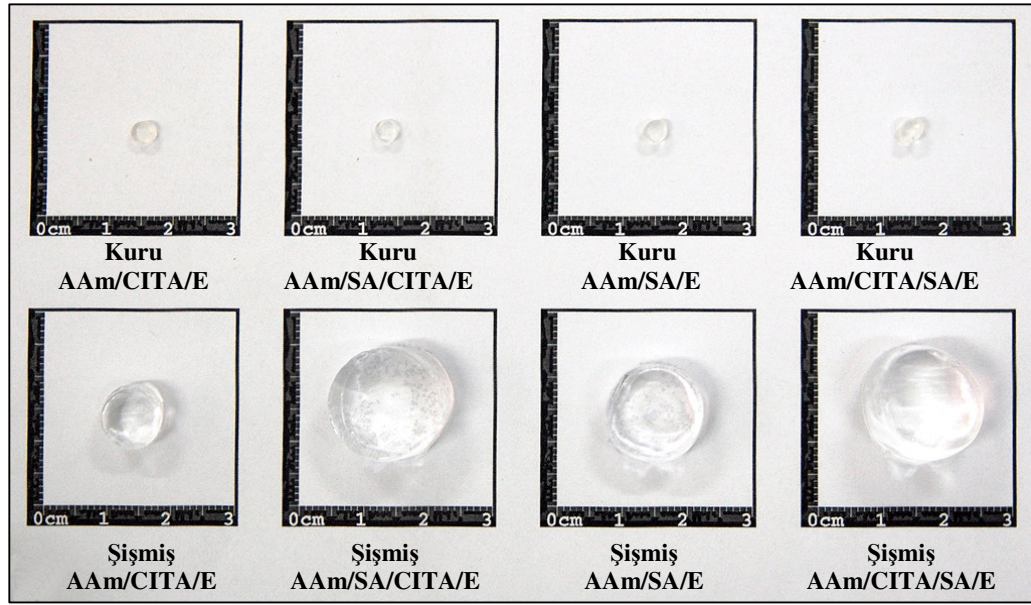
CITA, mg	0	10	20	30	40	50	60
	Yüzde denge şişme , % S_d						
EGDMA	7776	8338	9900	11323	12292	13760	22098
BDMA	5819	6135	10137	11925	14763	14967	15523

Çizelge 6.2 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojenlerinde % S_d değerlerinin SA miktarları ile değişimi

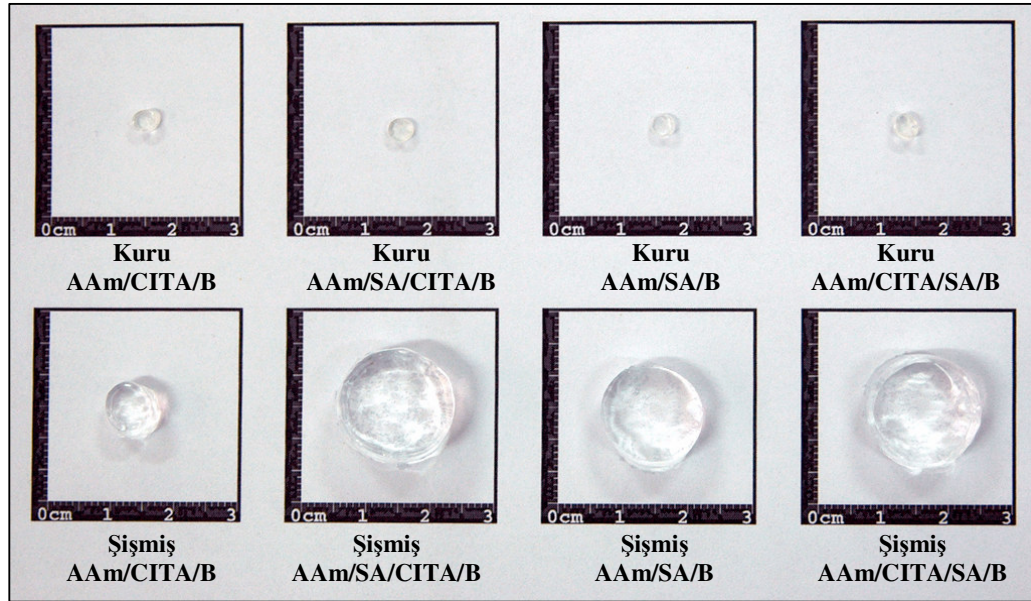
SA, mg	0	10	20	30	40	50	60
	Yüzde denge şişme , % S_d						
EGDMA	2023	3548	5984	7723	12292	12402	21248
BDMA	1797	3570	4330	11459	14763	19504	20824

Çizelge 6.1 ve 6.2’de görüldüğü gibi CITA ve SA’nın yapıya girmesiyle yüzde denge şişme değerlerinde bir artış gözlenmektedir. Bunun nedeni, AAm hidrojenine oranla, AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA hidrojenlerinde su sever grupların fazlalığıdır. EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı AAm polimerinin % S_d değerleri sırasıyla, % 770 ve % 1370’dir (Karadağ ve Saraydın., 2002c).

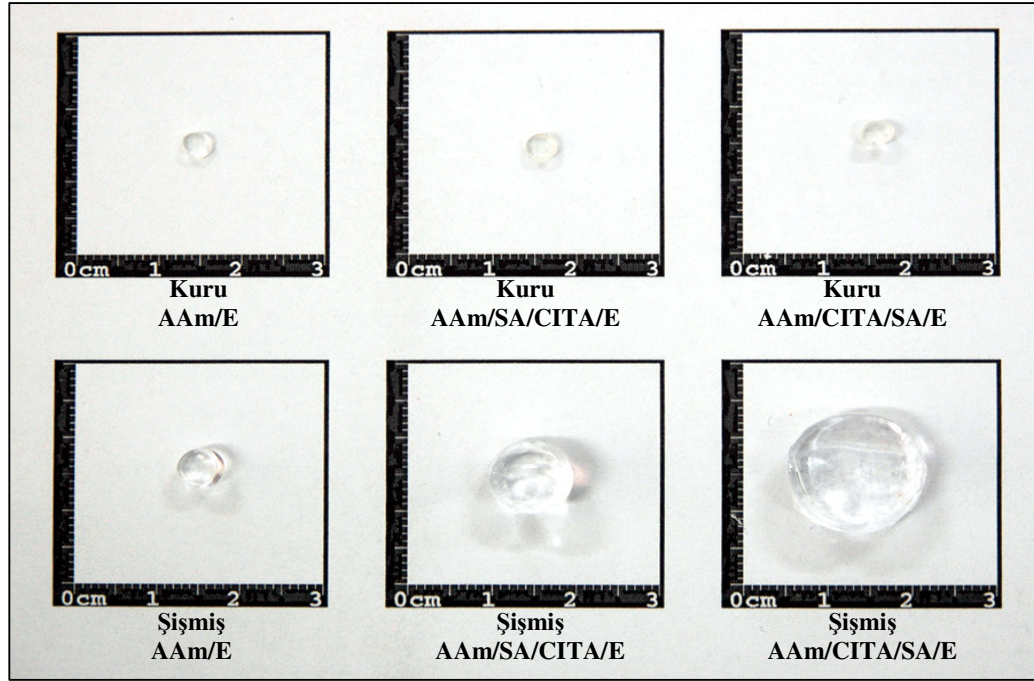
Suda bekletilen AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik sistemleri ile AAm/SA/CITA çapraz bağlı polimerik örneklerin fiziksel olarak nasıl etkilediğini görsel olarak sunabilmek için EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı polimerlerin kuru ve suda şişmiş hallerinin fotoğrafları Şekil 6.14-6.17’de verilmiştir.



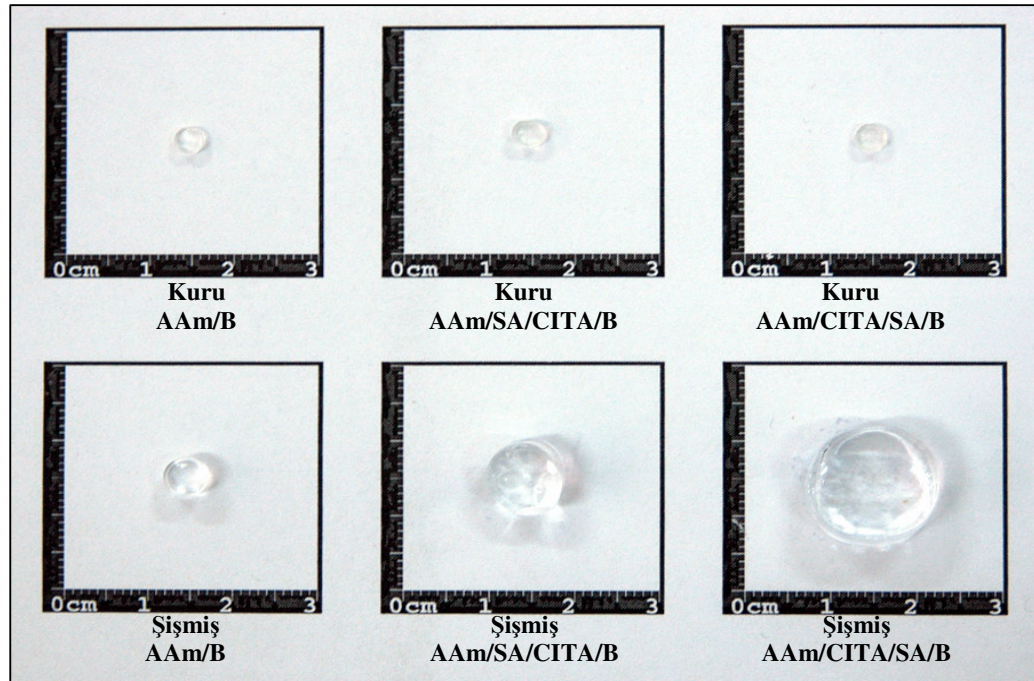
Şekil 6.14 EGDMA ile çapraz bağlı hidrojellerin kuru ve şişmiş görüntüleri



Şekil 6.15 BDMA ile çapraz bağlı hidrojellerin kuru ve şişmiş görüntüleri



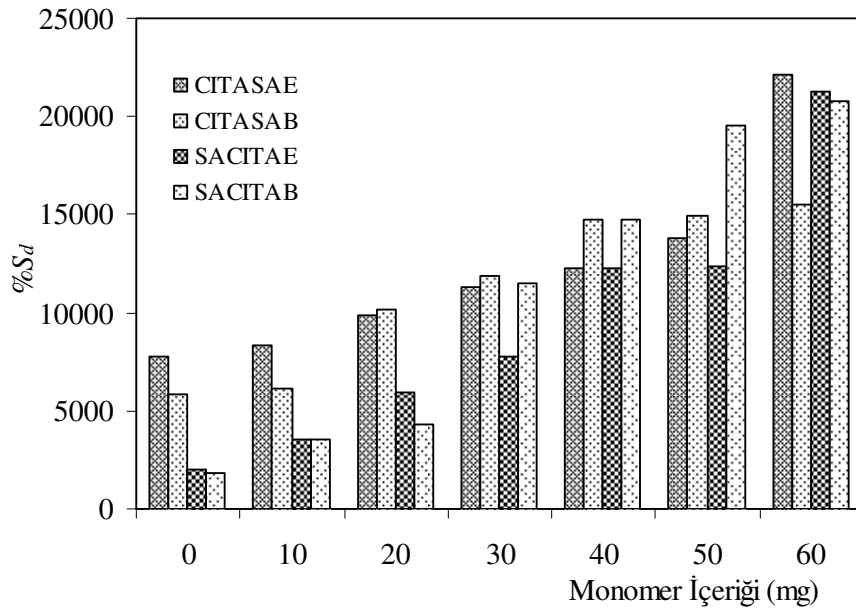
Şekil 6.16 EGDMA ile çapraz bağlı hidrojellerin kuru ve şişmiş görüntüleri



Şekil 6.17 BDMA ile çapraz bağlı polimerlerin kuru ve şişmiş görüntüleri

6.4.2. Şişmeye CITA ve SA etkisi

SA ve CITA'nın yapıya girmesi ile yüzde denge şişme değerlerinde önemli oranlarda fark edilir artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni hidrofilik/su sever grupların fazlalığıdır. AAm hidrojeline oranla, yapıya daha fazla su sever —COOH gruplarının eklenmiş olması denge şişme değerlerinin % 700-1300 gibi değerlerden (Karadağ ve Saraydın, 2002c), % 20000 gibi değerlere çıkmasına sebep olur. Suyun olası hidrojen bağı oluşturması ile çapraz bağlı yapının daha da geniş bir hacme doğru büyüme ya da yönelme isteği sonucu şişme değerlerinde artışlar gözlenir.



Şekil 6.18 AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerlerinde yüzde şişme değerlerinin monomer içeriği ile değişimi

6.4.3. Şişmeye çapraz bağlayıcı etkisi

CITA miktarının artması ile ve SA miktarının artması ile, kullanılan iki çapraz bağlayıcı ile hazırlanan polimerik örnekler denge şişme değerlerinde artış göstermiştir. Çizelge 6.1-6.2'de verilen sayısal değerler karşılaştırıldığında, EGDMA ile çapraz bağlanan polimer örneklerinin BDMA ile çapraz bağlanan örneklere göre daha fazla şiştiği görülebilir. EGDMA gibi bir çapraz bağlayıcının ana zincirinde iki CH₂ grubu birbirini izler. Oysa BDMA'da dört CH₂ grubu birbirini izlemektedir.

Diğer fonksiyonel gruplar tümü ile aynıdır. Zincirde yer alan hidrofobik (su sevmeyen) CH_2 gruplarının sayısal değişikliği nedeni ile EGDMA'nın hidrofilik (su sever) karakterinin, BDMA'nın hidrofilik karakterine oranla daha fazla olması beklenir. Bu da sonuçta daha hidrofilik karakter taşıyan yapılarda daha fazla hidrojen bağı ile suyun sisteme bağlanmasını gerektirir. Böylelikle de şişme değerlerinde değişiklikler oluşur.

6.4.4. Denge su içeriği

Çapraz bağlı polimerler çözücü ortamına bırakıldıktan belirli bir süre sonra, çözücünün yapıya girme ve yapıdan salınma hızları eşit hale gelir ve dengeye ulaşır. Bu noktada hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Denge sıvı içeriği (denge su içeriği, DSI) bu durumdaki hidrojeller için hesaplanan ve biyoyumluluk için oldukça önemli bir parametredir. Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan DSI değerleri Çizelge 6.3-6.4'de verilmiştir. Hidrojeller için DSI değerlerinin 0,60'dan büyük olması, bu yapıların biyoyumluluğunun bir göstergesidir. Elde edilen bu değerler ışığında AAm/CITA/SA hidrojelleri ve AAm/SA/CITA hidrojellerinin biyomateryal olarak kullanılabileceği söylenebilir.

Çizelge 6.3 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojellerinde DSI değerlerinin CITA ile değişimi

CITA, mg	0	10	20	30	40	50	60
	Denge su içeriği, DSI						
EGDMA	0,9873	0,9881	0,9900	0,9912	0,9919	0,9927	0,9954
BDMA	0,9831	0,9839	0,9900	0,9916	0,9932	0,9933	0,9935

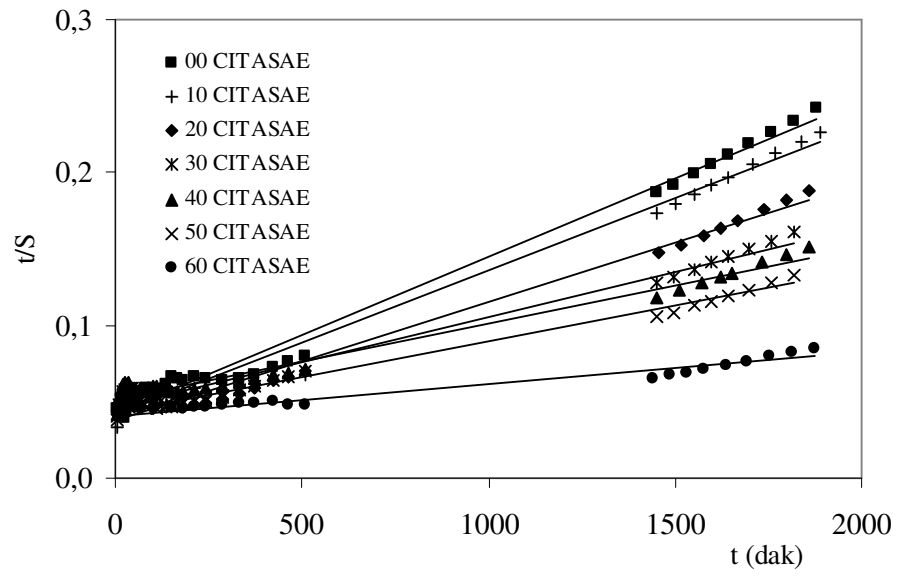
Çizelge 6.4 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojellerinde DSI değerlerinin SA ile değişimi

SA, mg	00	10	20	30	40	50	60
	Denge su içeriği, DSI						
EGDMA	0,9529	0,9725	0,9835	0,9872	0,9919	0,9920	0,9953
BDMA	0,9472	0,9727	0,9774	0,9913	0,9932	0,9951	0,9952

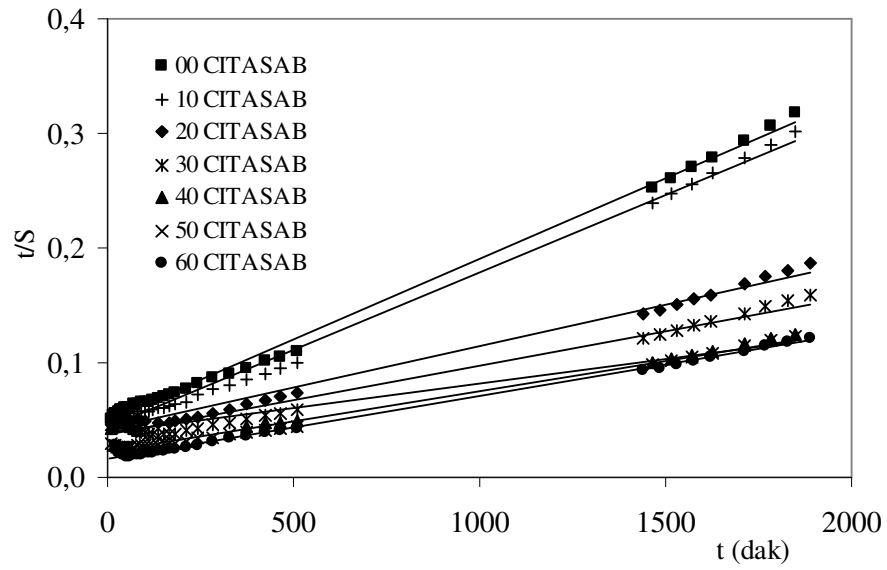
6.4.5. Şişme kinetiği

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

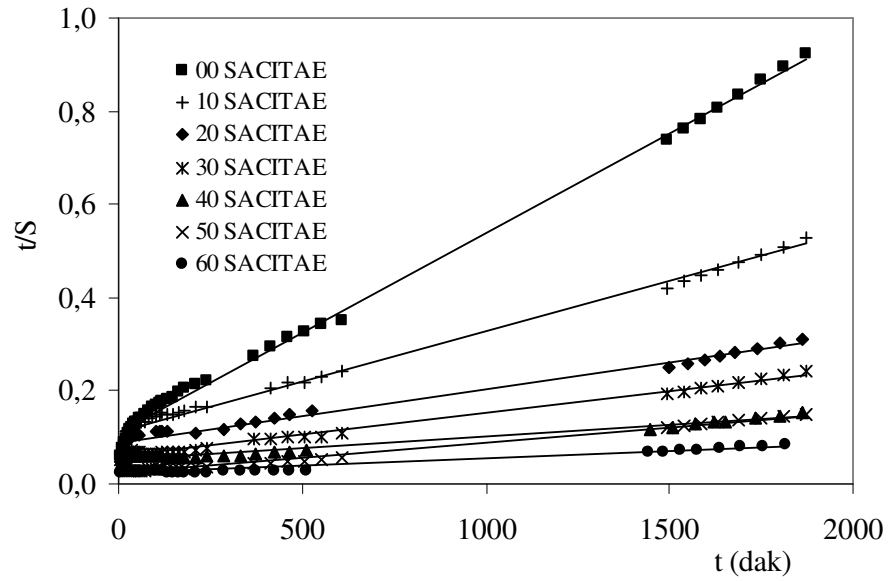
Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti, k_s , başlangıç şişme hızı, r_b ve teorik denge şişme değeri, S_{max} Eşitlik 9 yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 6.5-6.6’da sunulmuştur. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 6.19-6.22’de sunulan $t/S - t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır.



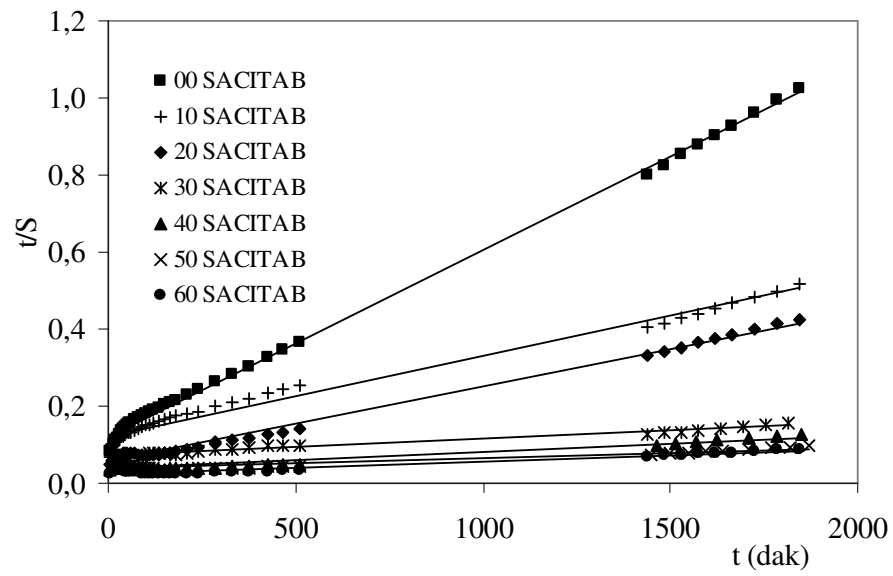
Şekil 6.19 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde şişme kinetiği eğrileri



Şekil 6.20 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde şişme kinetiği eğrileri



Şekil 6.21 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA polimerlerinde şişme kinetiği eğrileri



Şekil 6.22 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA polimerlerinde şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 6.5 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojenlerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

CITA, mg	0	10	20	30	40	50	60
	Başlangıç şişme hızı, $r_b (dS/dt)_0$; g_{su} / g_{jel} dak						
EGDMA	23,47	24,51	26,71	21,50	19,45	23,64	18,69
BDMA	20,08	22,77	23,69	27,10	27,17	44,64	60,24
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^8$; g_{jel} / g_{su} dak						
EGDMA	23,27	20,25	17,11	8,40	4,86	5,91	0,97
BDMA	20,08	22,77	46,48	10,58	4,34	11,16	15,06
	Teorik denge (yüzde) şişme, S_{max} ; g_{su} / g_{jel}						
EGDMA	9803	10526	12820	16949	20000	21276	25000
BDMA	7092	10000	13698	16393	20000	20000	20000

Çizelge 6.6 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojenlerinin şişme kinetiği ile ilgili parametreler

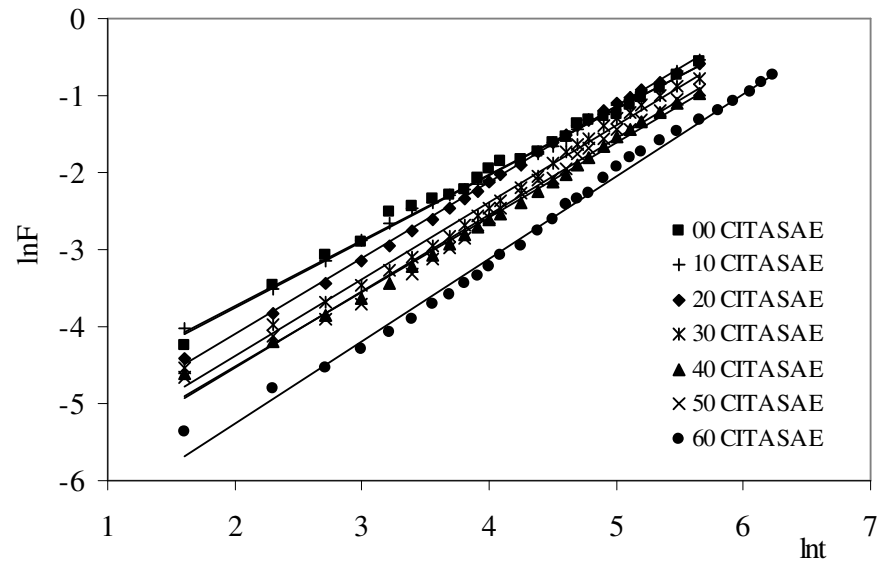
SA, mg	0	10	20	30	40	50	60
	Başlangıç şişme hızı, $r_b (dS/dt)_0$; g_{su} / g_{jel} dak						
EGDMA	9,04	9,09	11,53	17,21	20,79	40,48	56,49
BDMA	8,33	7,85	17,79	13,44	34,72	33,22	48,54
	Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^8$; g_{jel} / g_{su} dak						
EGDMA	1,44	0,36	0,11	0,14	0,05	0,15	0,09
BDMA	2,08	0,31	0,71	2,15	8,68	3,05	7,76
	Teorik denge (yüzde) şişme, S_{max} ; g_{su} / g_{jel}						
EGDMA	2500	4610	8772	10638	20000	16660	25000
BDMA	2066	4902	5128	18000	20000	25000	28000

Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6 incelendiğinde en belirgin özellik, S_{max} değerleri ile daha önceden hesaplanan denge yüzde şişme değerlerinin uyumudur. Örneğin BDMA ile çapraz bağlanmış 20 mg SA içeren, AAm/SA/CITA polimerinde, yüzde denge şişme değeri 4330 iken, aynı polimerik örneğin, teorik denge yüzde şişme değeri 5128'dir.

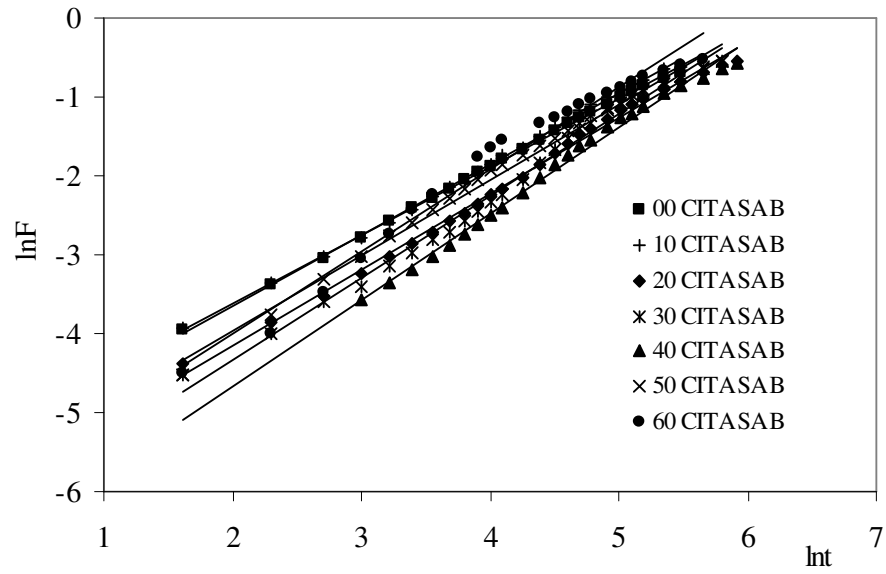
6.4.6. Suyun difüzyonu

Çapraz bağlı polimerik yapıların temel şişme davranışlarının ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Ende ve Peppas, 1996; Ende ve Peppas, 1997). Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik 10'da

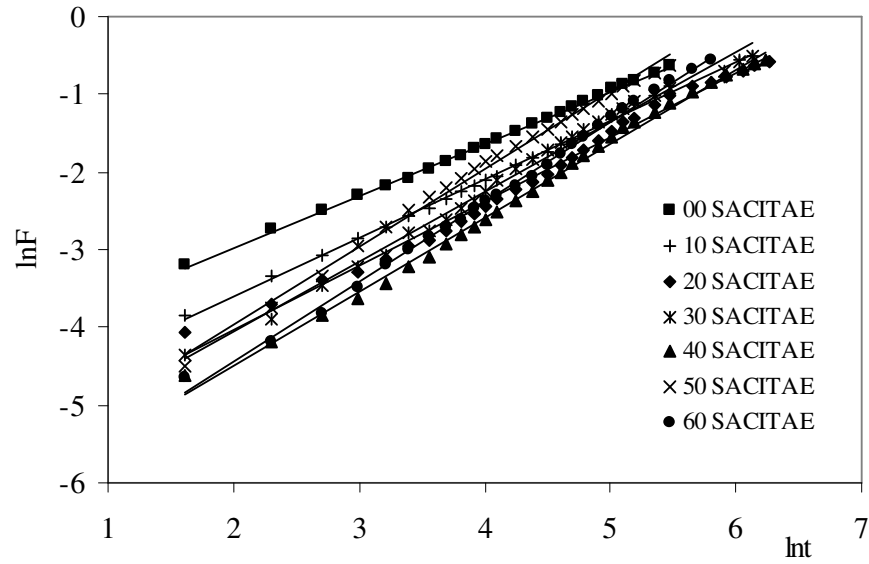
sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Bu amaçla EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlanmış AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerlerine su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 10'da verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilmiştir. Şekil 6.23-6.26'da sunulan grafiklerin çizilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli, n ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti, k değerleri hesaplanarak Çizelge 6.7-6.8'de sunulmuştur.



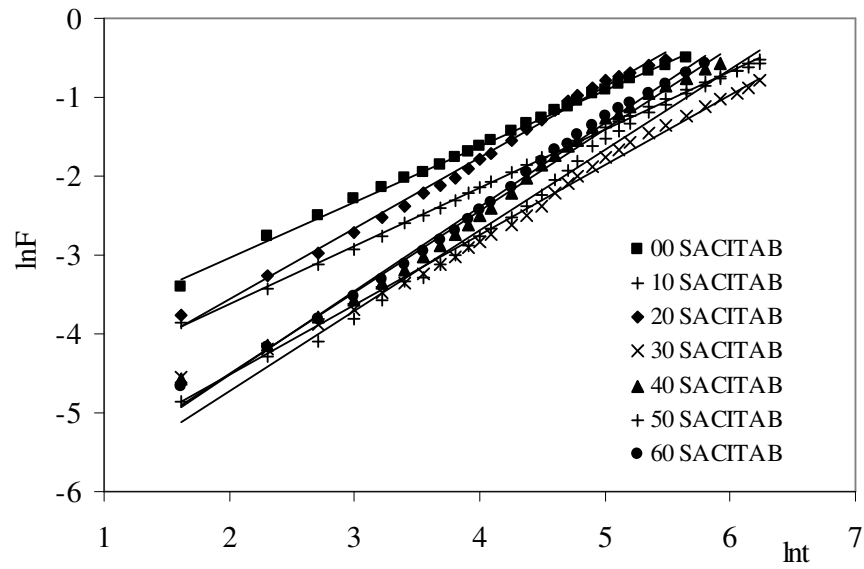
Şekil 6.23 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



Şekil 6.24 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



Şekil 6.25 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA polimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi



Şekil 6.26 BDMA ile çapraz bağlı AAm/SA/CITA polimerlerinde $\ln F$ - $\ln t$ değişimi

Çizelge 6.7 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojellerinde difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri

CITA, mg	0	10	20	30	40	50	60
	Difüzyon üsteli, n						
EGDMA	0,85	0,86	0,98	1,00	0,96	0,99	1,07
BDMA	0,86	0,89	0,95	1,03	1,09	0,95	1,10
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$						
EGDMA	4,31	4,15	2,27	1,67	1,59	1,44	0,60
BDMA	4,77	4,38	2,35	1,63	1,06	2,86	1,87

Çizelge 6.8 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojellerinde difüzyon üstelleri ve difüzyon sabitleri

SA, mg	0	10	20	30	40	50	60
	Difüzyon üsteli, n						
EGDMA	0,66	0,75	0,82	0,90	0,95	0,99	1,03
BDMA	0,70	0,73	0,89	0,88	1,03	1,01	1,05
	Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$						
EGDMA	13,00	6,03	3,97	2,84	1,67	2,58	1,50
BDMA	11,79	6,10	4,69	1,85	1,42	1,15	1,32

Difüzyon üsteli n , difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Hazırlanan çapraz bağlı polimerler için n değerleri 0,85 ile 1,07 arasında bulunmuştur. Fick yasalarına göre, Fick tipi olmayan ya da anormal tip difüzyonda (III.Durum) n değerleri 0,5 -1 aralığındadır. Bu durumda AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA hidrojellerinin difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon sınıfına girmektedir. Yani AAm/CITA/SA hidrojelleri ve AAm/SA/CITA hidrojellerinin şişmesi sırasında difüzlenmenin ve durulmanın aynı anda etkin olduğu söylenebilir.

Hidrojellerin şişme karakterizasyonları yapılırken hesaplanması gereken önemli parametrelerden birisi difüzyon katsayısı D 'dir. Difüzyon katsayısı hesaplanırken Eşitlik 10 ve Eşitlik 11 birlikte kullanılır. Eşitlik 10'nun logaritmik formunun grafikleri daha önce Şekil 6.23-6.26'da verilmiştir. Çizilen bu grafiklerden elde edilen doğruların eğimi, n , kesimi, k ve dengeye ulaşan hidrojellerin yarıçapları, r kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayıları Çizelge 6.9-6.10'da sunulmuştur.

Çizelge 6.9 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojelinde difüzyon katsayılarının CITA ile değişimi

CITA, mg	0	10	20	30	40	50	60
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^4$						
EGDMA	27,86	32,08	52,74	49,98	38,17	48,85	41,96
BDMA	33,33	45,02	42,35	62,03	67,01	69,36	117,82

Çizelge 6.10 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojelinde difüzyon katsayılarının SA ile değişimi

SA, mg	0	10	20	30	40	50	60
	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^4$						
EGDMA	7,31	11,23	31,48	32,72	32,28	88,64	72,14
BDMA	6,63	5,79	24,87	15,68	56,73	50,73	51,82

Çizelge 6.9-6.10 incelendiğinde difüzyon katsayılarının, CITA, SA içeriği ve çapraz bağlayıcı değişimi ile uyumlu bir gidiş gösterdiği söylenebilir. CITA içeriğinin ve SA içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında bir artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak CITA içeriğinin ve SA içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlenen su miktarındaki artış verilebilir.

6.5. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Değişik kütlelerde CITA içeren ve sabit kütlede SA içeren AAm/CITA/SA hidrojenleri ve değişik kütlelerde SA içeren ve sabit kütlede CITA içeren AAm/SA/CITA hidrojenlerinin karakterizasyon çalışmalarından sonra, bazı su kirlenici türlerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmalarındaki uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Bu amaçla çevrede su kirlenici olabilecek ve kolay izlenebilecek model yapılar üzerinde durulmuştur. Kirlenici kaynaklar olarak seçilen bu gruplar içerisinde boyarmaddelerin oluşturabileceği kirliliğin araştırılması için BB 12 sulu çözeltisi ile radyoaktif element iyonlarının oluşturabileceği kirliliğin giderilmesini araştırmak amacı ile seçilen UA tuzunun sulu çözeltisi ile çalışılmıştır.

6.5.1. Boyarmadde adsorpsiyonu

Adsorpsiyon çalışmalarında ilk önemli sonuç, AAm çapraz bağlı polimerik sistemlerin BB 12'yi soğurmadığının belirlenmesidir. BB 12 içinde bekletilen, EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı AAm polimerik hidrojeni, kendi renksiz görünümünü korumuştur. Oysa yapıya CITA ve SA eklenmesi ile elde edilen EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı polimerler BB 12 sulu çözeltilerinde bekletildiğinde, BB 12'nin rengine uygun, mavi tonlarda renklenmeler gözlenmiştir.

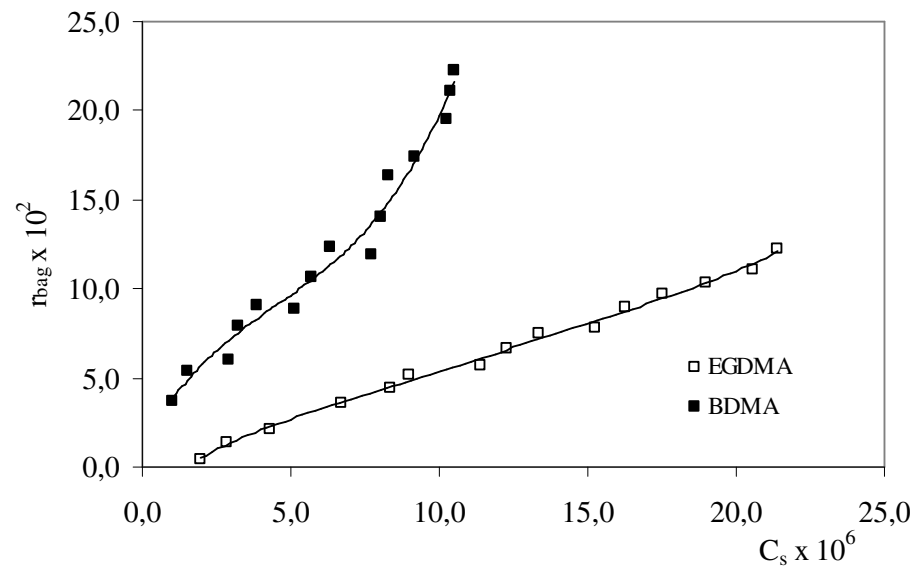
6.5.1.1. Bağlanma izotermi

Çözelti adsorpsiyon izotermi'nin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles ve arkadaşlarınca oluşturulan bir sınıflandırılma yaygın olarak kullanılmaktadır (Giles *et al.*, 1974a; Giles *et al.*, 1974b). Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzer organik moleküllerin yoğun bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir (Saraydın ve ark., 2001; Şolpan ve Kökge, 2006, , Üzümlü ve Karadağ, 2006a, Üzümlü ve Karadağ 2006b, Karadağ ve ark., 2007).

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

40 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik sistemler derişimi bilinen BB 12 çözeltiğinde belirli süre bekletildikten sonra spektrofotometrik yöntemle belirlenen denge derişimleri Eşitlik 2'de yerine konularak değerlendirilmesinden sonra oluşturulan bağlanma izotermi Şekil 6.27'de sunulmuştur. 40 mg SA ve 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA çapraz bağlı polimerik örneklerinin içeriği, AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik örnekleriyle aynı içerikte olduğundan AAm/SA/CITA polimerleri için bağlanma izotermi oluşturulmasına gerek duyulmamıştır.

Bağlanma izotermi incelendiğinde, AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik sistemlere BB 12 soğurumunda Giles adsorpsiyon sınıflandırmasına göre L tipi bir soğurum olduğu ileri sürülebilir (Giles *et al.*, 1974a; Giles *et al.*, 1974b). L tipi izotermde, adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini ya da kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda adsorplanan moleküllerin düşey olarak da yönlenebileceği bilinmektedir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde; adsorplanan moleküller daha çok düzlemsel olarak adsorplanmışlardır.



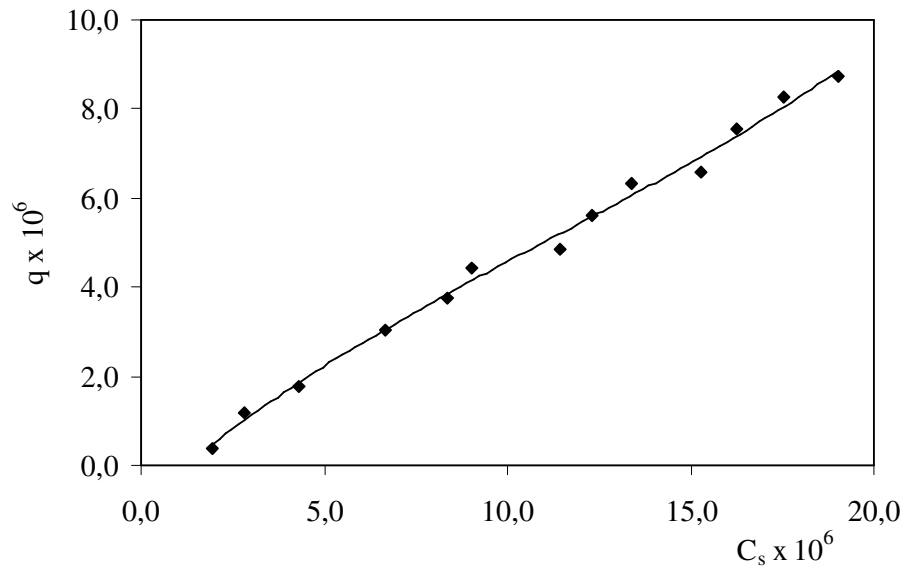
Şekil 6.27 BDMA ve EGDMA ile çapraz bağlı 40 mg SA ve 40 mg CITA içeren AAm/CITA/SA polimerlerinde BB 12 bağlanma izotermi

6.5.1.2. Denge Adsorpsiyon çalışmaları

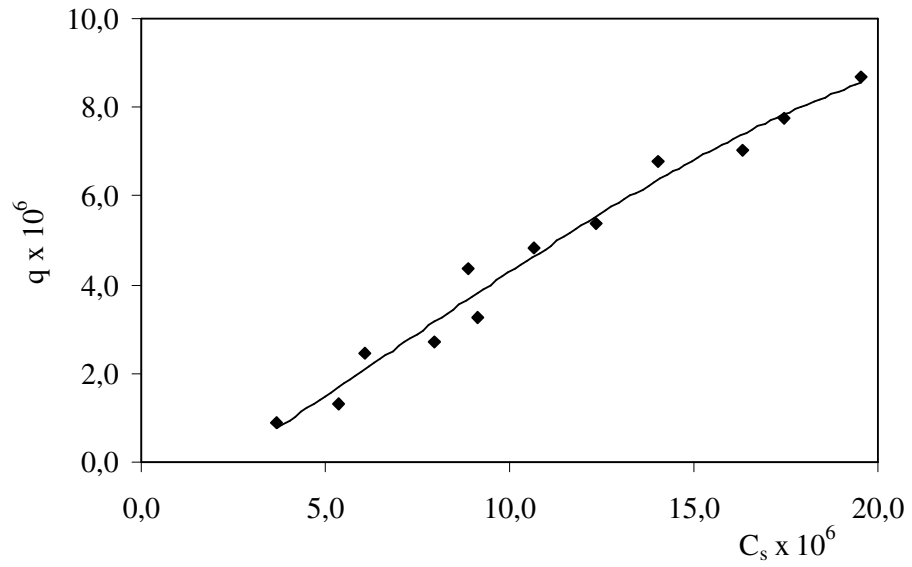
Boyarmadde soğurumunu nicel olarak izlemek için yapılan denemelerde önce boyarmadde çözeltisinin derişimi sabit tutularak, CITA içeriğı SA'nın etkisi araştırılmıştır. Daha sonra ise sabit CITA ve SA içeriğı ile değışik derişimlerdeki boyarmadde çözeltileri ile çalışılmıştır.

Bu amaçla boyarmadde için adsorpsiyon izotermi oluşturularak 1,0 g çapraz bağı polimerik örnek tarafından soğurulan boyarmaddenin mol miktarı, q hesaplanmıştır. BB 12 için Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanan q değıerleri ve çözeltinin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen grafikler Şekil 6.28-6.29'da sunulmuştur. Grafiklerden yararlanarak EGDMA ve BDMA çapraz bağlayıcıları ile hazırlanan polimerik örneklerin BB 12 boyarmaddesini çözelti derişimi arttıkça daha fazla soğurduğu söylenebilir. Şekil 6.30-6.33'de polimerik örneklerin farklı derişimlerde BB 12 içeren çözelti dengeye gelene dek bekletildikten sonraki görünümünü gösteren fotoğraflar sunulmuştur.

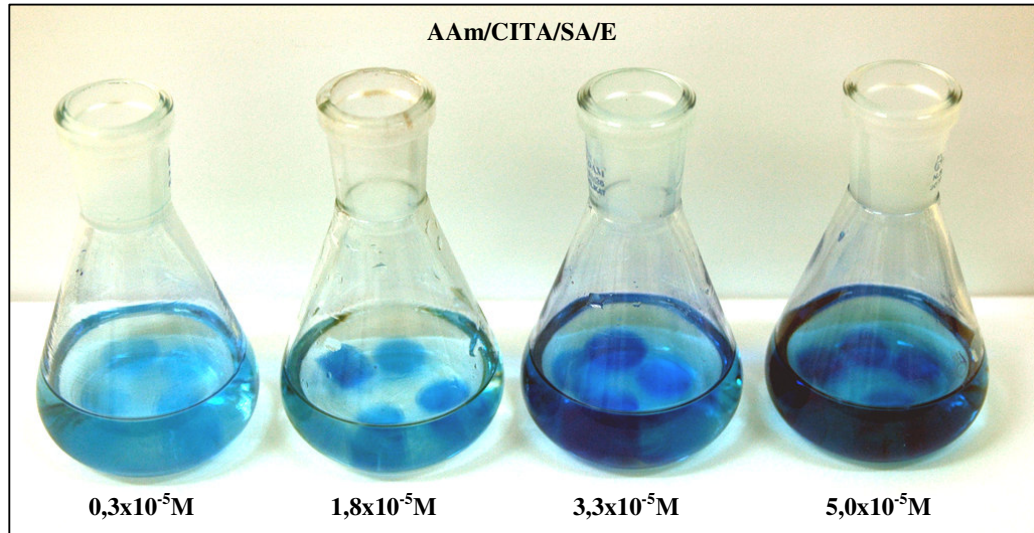
Boyarmadde soğurumunda, polimerde bulunan CITA ve SA içeriğinin etkisi oldukça önemlidir. Soğuruma CITA etkisini araştırmak üzere AAm/CITA/SA hidrojelleri ve SA içeriğini araştırmak üzere AAm/SA/CITA hidrojelleri, $5,0 \times 10^{-5}$ M BB 12 boyarmaddesinin sulu çözelti ile etkileştirilmişlerdir. Etkileşim sonucu 1,0 g hidrojel tarafından adsorplanan madde miktarı (q), yüzde adsorpsiyon ($\%Ads$), dağılma katsayısı (K_d) değıerleri değışen CITA içeriğı ve değışen SA içeriklerine göre değıerlendirilerek Çizelge 6.11-6.12'de sunulmuştur.



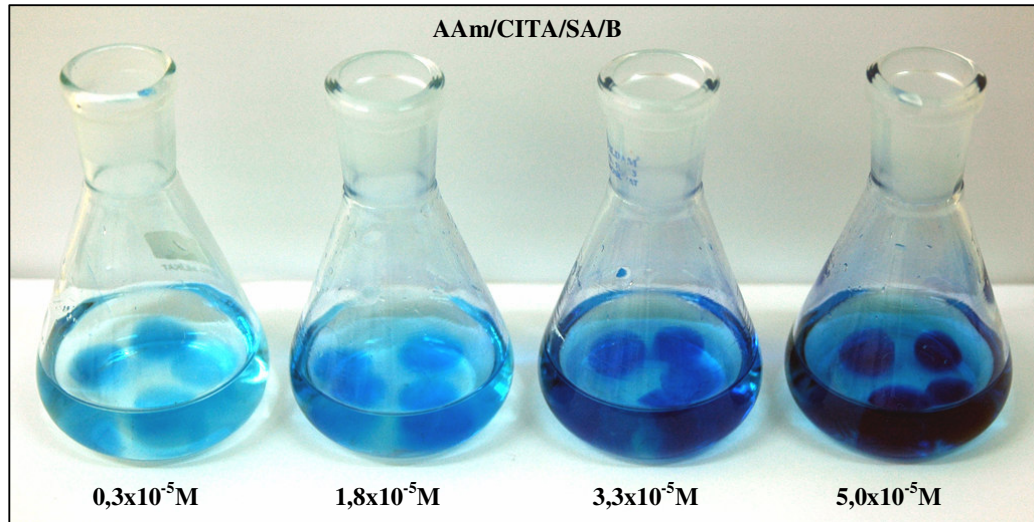
Şekil 6.28 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerine BB 12 soğurumu



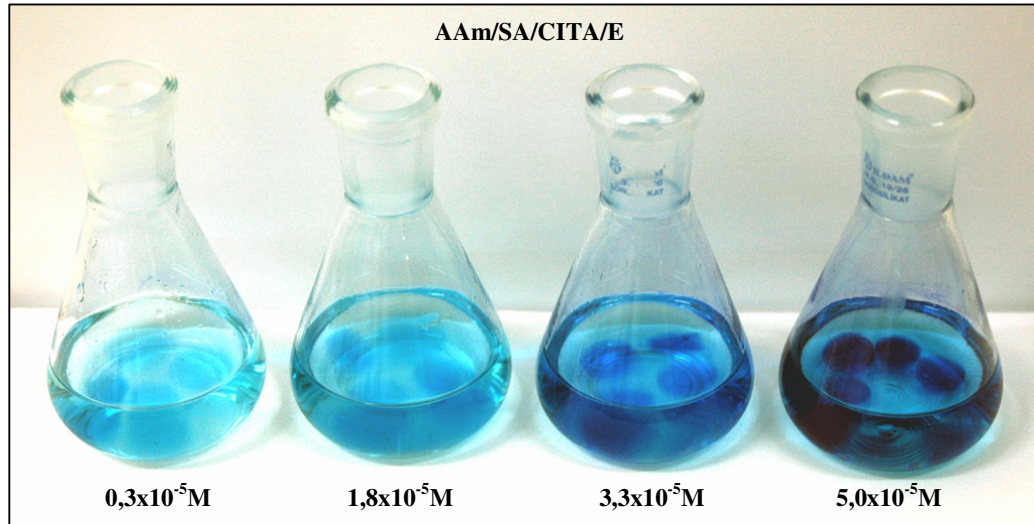
Şekil 6.29 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA hidrojellerine BB 12 soğurumu



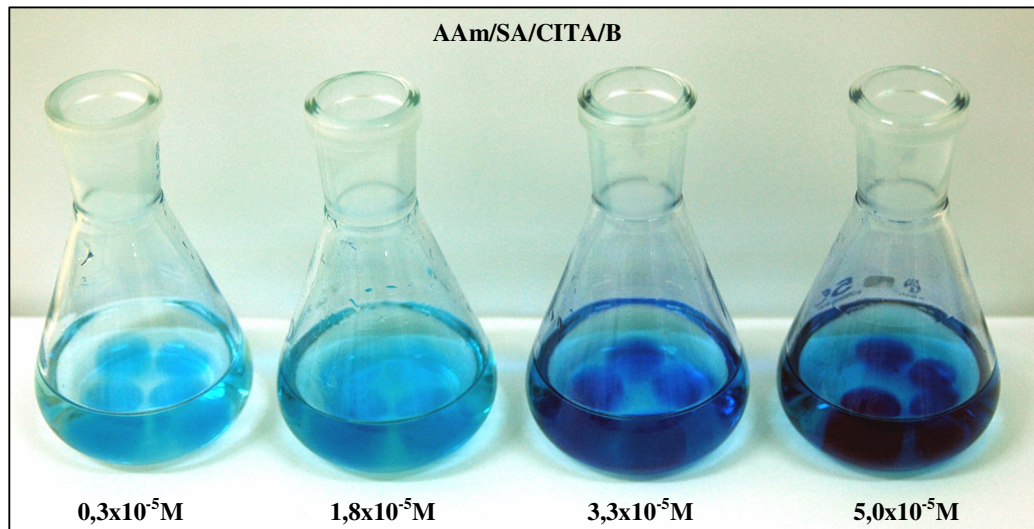
Şekil 6.30 Polimerik örneklerin BB 12 çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 6.31 Polimerik örneklerin BB 12 çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 6.32 Polimerik örneklerin BB 12 çözeltisindeki görünüşleri



Şekil 6.33 Polimerik örneklerin BB 12 çözeltisindeki görünüşleri

Çizelge 6.11 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojel­leri için BB 12 adsorpsiyonunda hesaplanan soğurum parametreleri

CITA, mg	00	10	20	30	40	50	60
	$q \times 10^5$						
EGDMA	0,90	0,83	0,83	0,72	0,62	0,47	0,47
BDMA	0,89	0,87	0,79	0,68	0,66	0,60	0,59
	% Ads						
EGDMA	77,03	76,43	74,94	59,27	56,49	42,61	41,72
BDMA	78,91	77,22	64,23	59,97	60,36	53,32	51,93
	K_d						
EGDMA	3,35	3,24	2,99	1,46	1,30	0,74	0,72
BDMA	3,74	3,39	1,80	1,50	1,52	1,14	1,08

Çizelge 6.12 40 mg CITA içeren AAm /SA/CITA hidrojel­leri için BB 12 adsorpsiyonunda hesaplanan soğurum parametreleri

SA, mg	00	10	20	30	40	50	60
	$q \times 10^5$						
EGDMA	0,30	0,55	0,69	0,78	0,85	0,78	0,77
BDMA	0,27	0,54	0,60	0,72	0,75	0,81	0,72
	% Ads						
EGDMA	26,36	45,60	61,18	66,53	69,80	71,09	72,39
BDMA	21,70	46,70	55,23	60,38	67,03	68,02	65,14
	K_d						
EGDMA	0,36	0,84	1,58	1,99	2,31	2,46	2,50
BDMA	0,28	0,88	1,23	1,52	2,03	2,13	1,87

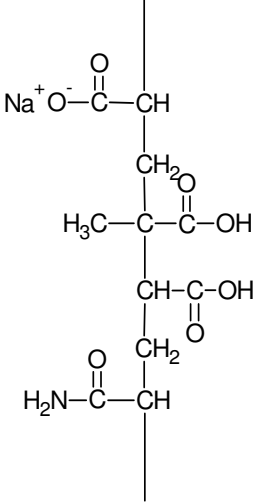
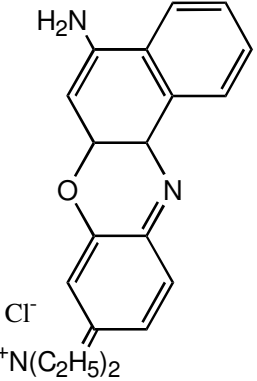
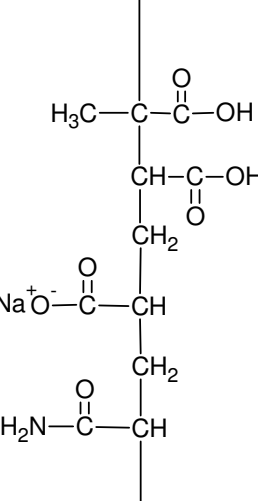
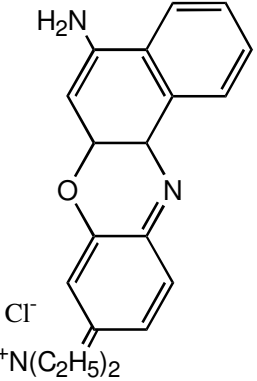
Çizelge 6.11 ve Çizelge 6.12 değ­erlendirildiğinde, CITA içeriğindeki artış ile boyarmadde soğurum değ­erlerinde de azalma, SA içeriğindeki artış ile de boyarmadde soğurum değ­erlerinde artış gözlenmektedir.

Sisteme CITA eklenmesi ile q , % Ads değ­erlerinde genelde azalma görülmektedir. SA eklenmesiyle ise bu değ­erlerde genel bir artış izlenmektedir. AAm/SA/CITA terpolimerlerinde daha iyi bir soğurum olduğu söylenebilir.

Diğ­er önemli bir parametrede dağılım katsayısıdır. Dağılım katsayıları incelendiğinde de benzer durumlar ortaya çıkar. CITA içeriğini artmasıyla bu değ­er azalmakta, SA içeriğinin artmasıyla ise giderek artmaktadır. Bu durumda, AAm/SA/CITA

polimerlerinin daha iyi bir boya doğurumu geręekleřtirdięi söylenebilir. Çapraz bağlayıcı açısından değerlendirecek olursak, EGDMA ile çapraz bağlanmış terpolimerlerde boya soğurumunun daha fazla olduğunu görmekteyiz.

Çizelge 6.13 Boyarmadde ile AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA hidrojelieri arasındaki olası Etkileşimler

Terpolimer zinciri AAm/CITA/SA	Nil mavisi (BB 12)	Etkileşim tipi	Terpolimer	Boya
		Hidrojen bağı	N ve O atom C=O, metin, metil	H atomu Amin
		Hidrofobik	Hidrojen atomu	Benzen halkası
		Dipol – dipol	Amid grubu	Benzen halkası
		Dipol- indüklenmiş dipol	Amid grubu	Polarla- nabilen aroma- tik grup
Terpolimer zinciri AAm/SA/CITA	Nil mavisi (BB 12)	Etkileşim tipi	Terpolimer	Boya
		Hidrojen bağı	N ve O atom C=O, metin, metil	H atomu Amin
		Hidrofobik	Hidrojen atomu	Benzen halkası
		Dipol – dipol	Amid grubu	Benzen halkası
		Dipol- indüklenmiş dipol	Amid grubu	Polarla- nabilen aroma- tik grup

Boyarmadde ile AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA hidrojelieri arasında oluşan etkileşimlerin nedeni olarak; Çizelge 6.13'den izlenebileceği gibi boyarmaddede bulunan H atomu ve amin grupları ile terpolimerik yapıdaki C=O, N, O, metil ve metil grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumları, boyarmaddedeki benzen halkası ile terpolimerik yapıdaki H atomları arasındaki olası hidrofobik etkileşimler,

boyarmaddedeki benzen halkaları ile terpolimerik yapıdaki amid grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimler ve nihayet boyarmaddelerde bulunan polarlanabilen aromatik gruplar ile terpolimerik yapıdaki amid grubu arasında dipol-indüklenmiş dipol etkileşimleri sayılabilir (Molyneux ve Vekavakayanondha, 1986; Saraydın ve Karadağ, 1996).

6.5.2. Uranil iyonlarının adsorpsiyonu

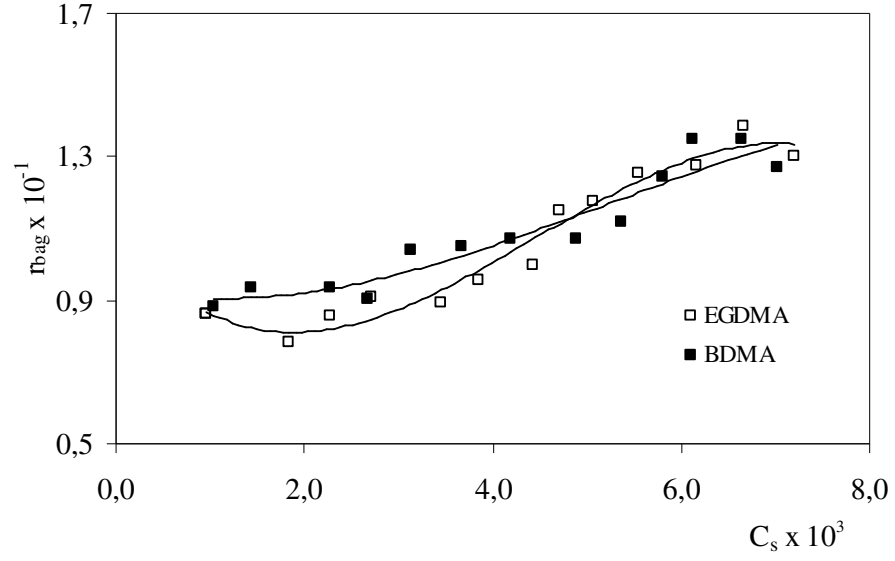
Uranil iyonu adsorpsiyon çalışmalarında ise, yine ilk olarak AAm çapraz bağlı polimerik sistemlerin uranil iyonlarını soğurup soğurmadığı araştırılmıştır. UA çözeltisinde bekletilen, EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı AAm polimerik hidrojelinde, BB 12' de olduğu gibi herhangi bir renklenme gözlenmemiş, ayrıca yapıya CITA eklenmesiyle de herhangi bir renklenme görülememiştir. Oysa yapıya SA eklenmesi ile elde edilen EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı polimerler UA'ın sulu çözeltilerinde bekletildiğinde, UA'ın rengine uygun, sarı tonlarda renklemeler gözlenmiştir.

6.5.2.1. Bağlanma izotermi

40 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik sistemleri, derişimi bilinen UA çözeltilerinde belirli süre bekletildikten sonra spektrofotometrik yöntemle belirlenen denge derişimleri, Eşiklik 2'de yerine konularak değerlendirilmesinden sonra oluşturulan bağlanma izotermi Şekil 6.34'de sunulmuştur. 40 mg SA ve 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA çapraz bağlı polimerik örneklerinin içeriği, AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik örnekleriyle aynı içerikte olduğundan AAm/SA/CITA polimerleri için bağlanma izotermlerinin oluşturulmasına gerek duyulmamıştır.

Bağlanma izotermi incelendiğinde, AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerlere uranil iyonu soğurumunda Giles adsorpsiyon sınıflandırmasına göre yine L tipi bir soğurum olduğu ileri sürülebilir. L tipi izotermelerde, önceden de açıklandığı gibi adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini ya da kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda adsorplanan moleküllerin düşey olarak da

yönlenebileceği bilinmektedir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde; adsorplanan moleküller daha çok düzlemsel olarak adsorplanmışlardır.



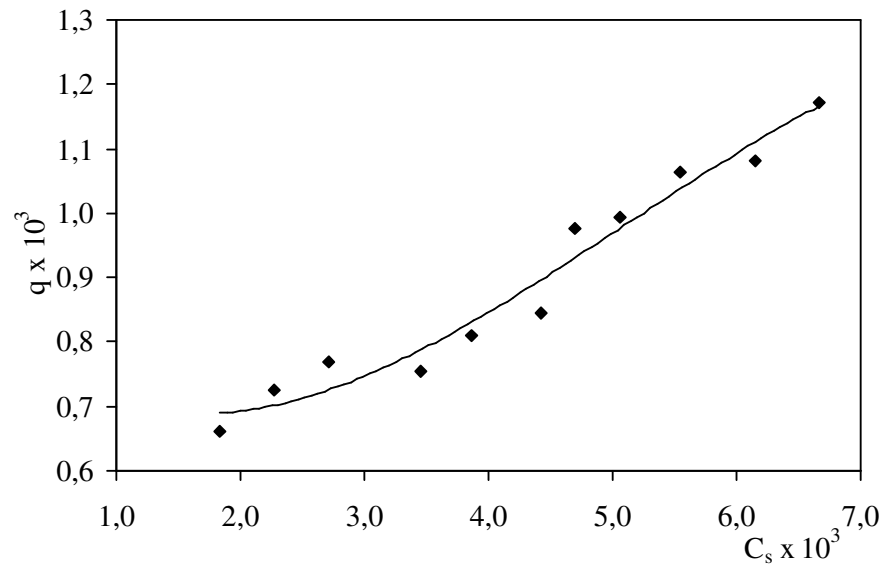
Şekil 6.34 EGDMA ve BDMA ile çapraz bağlı 40 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA hidrojellerinde uranil iyonu bağlanma izotermi

6.5.2.2. Denge Adsorpsiyon çalışmaları

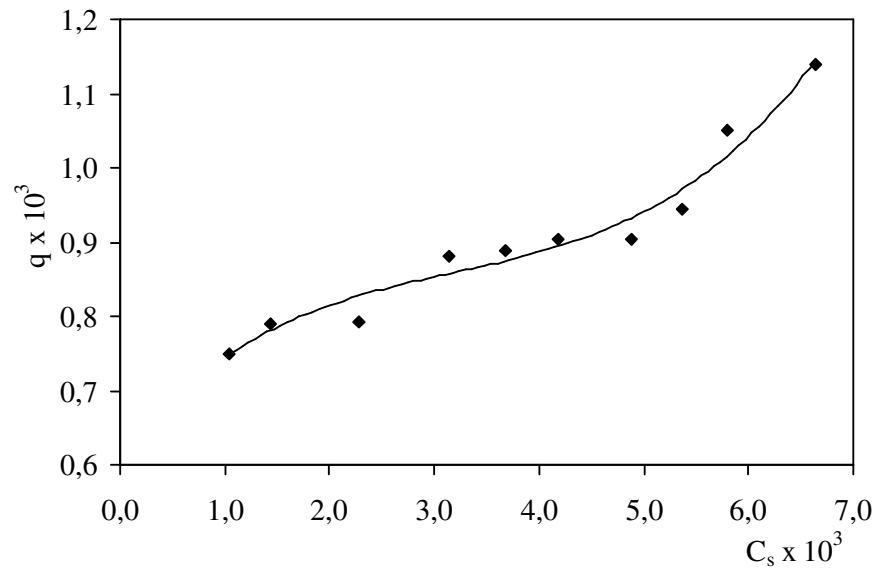
Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada UA çözeltisi derişiminin adsorpsiyona etkisi, ikinci aşamada ise çapraz bağı polimerlerin CITA ve SA miktarındaki değışimin uranil iyonu adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır.

Bu amaçla bilinen derişimde UA çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan kuru polimerik örnekler tartılarak erlenlere konulmuş ve üzerlerine bilinen derişimde UA çözeltisi eklenmiştir. $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'daki su banyosunda 4 gün (dengeye gelene dek) bekletilen polimerik örnekler su banyosundan çıkarılarak dekantasyonla çözeltden ayrılmışlardır. Çözeltden alınan 10,0 mL örnek üzerine kompleksleştirici olarak kullanılan sodyum salisilat çözeltisinden 1,0 mL eklenmiştir. ~30 dak bekletilen bu kompleks çözeltinin ışık soğurum değerleri UV-VIS spektrofotometre kullanılarak uygun dalga boyunda (414 nm) ölçülmüştür. Daha önce hazırlanan, EK-2'de sunulan çalışma eğrileri yardımıyla ölçülen absorbans değerlerinin derişim karşılıkları hesaplanmıştır.

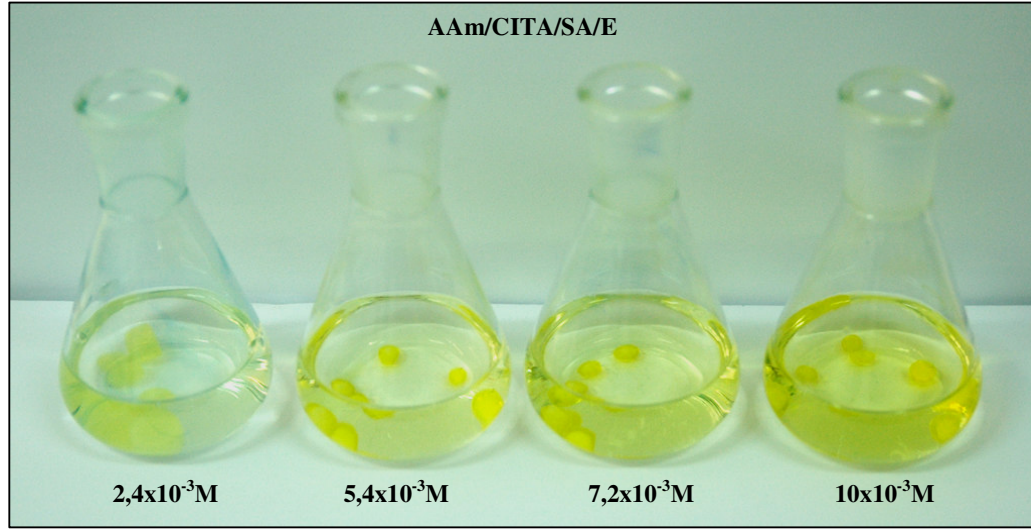
UA için Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanan q değerleri ve çözeltinin denge derişimi, C_s kullanılarak çizilen grafikler Şekil 6.35-6.36'da gösterilmiştir. Grafiklerden yararlanarak EGDMA ve BDMA çapraz bağlayıcıları ile hazırlanan polimerik örneklerin UA çözeltisini çözelti derişimi arttıkça daha fazla soğurduğu söylenebilir. Soğuruma CITA etkisini araştırmak üzere AAm/CITA/SA hidrojenleri ve SA etkisini araştırmak üzere AAm/SA/CITA hidrojenleri, 0,01 M UA'nın sulu çözeltileri ile etkileştirilmişlerdir. Etkileşim sonucu, q , $\% Ads$ ve K_d değerleri değişen içeriklerine göre değerlendirilerek Çizelge 6.14-6.15'de sunulmuştur. Şekil 6.37-6.40'da polimerik örneklerin farklı derişimlerde UA içeren çözeltilerde dengeye gelene dek bekletildikten sonraki görünümelerini gösteren fotoğraflar sunulmuştur.



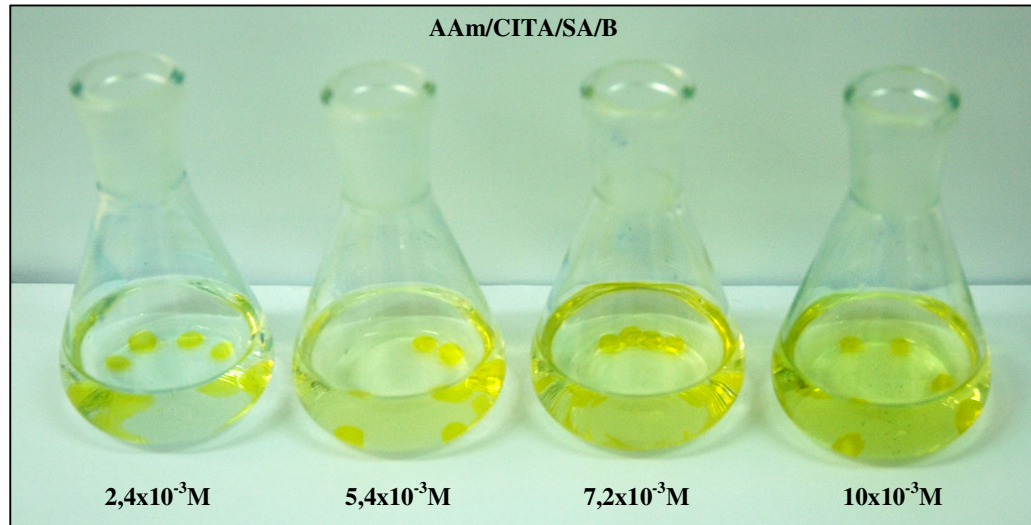
Şekil 6.35 EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerine uranil iyonu soğurumu



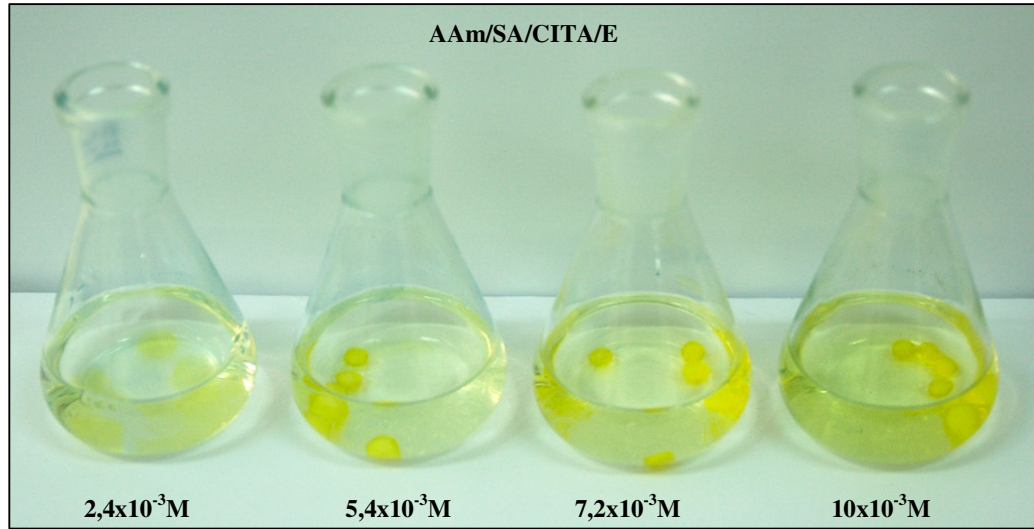
Şekil 6.36 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerine uranil iyonu soğurumu



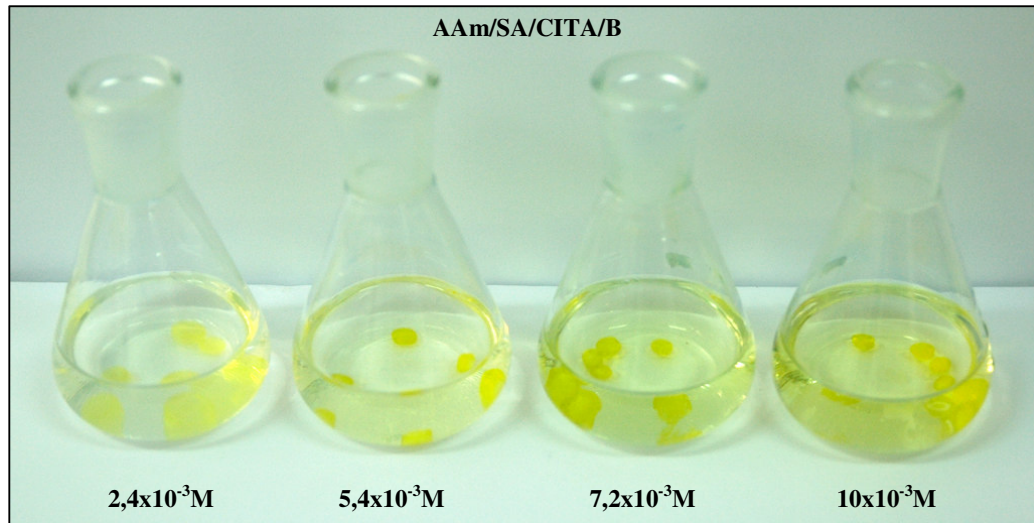
Şekil 6.37 Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki görünümüleri



Şekil 6.38 Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki görünümüleri



Şekil 6.39 Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki görünümüleri



Şekil 6.40 Polimerik örneklerin farklı derişimlerdeki UA çözeltisindeki görünümüleri

Çizelge 6.14 40 mg SA içeren değişik CITA içerikli AAm/CITA/SA hidrojelinde uranil iyonu adsorpsiyonunda hesaplanan soğurum parametreleri

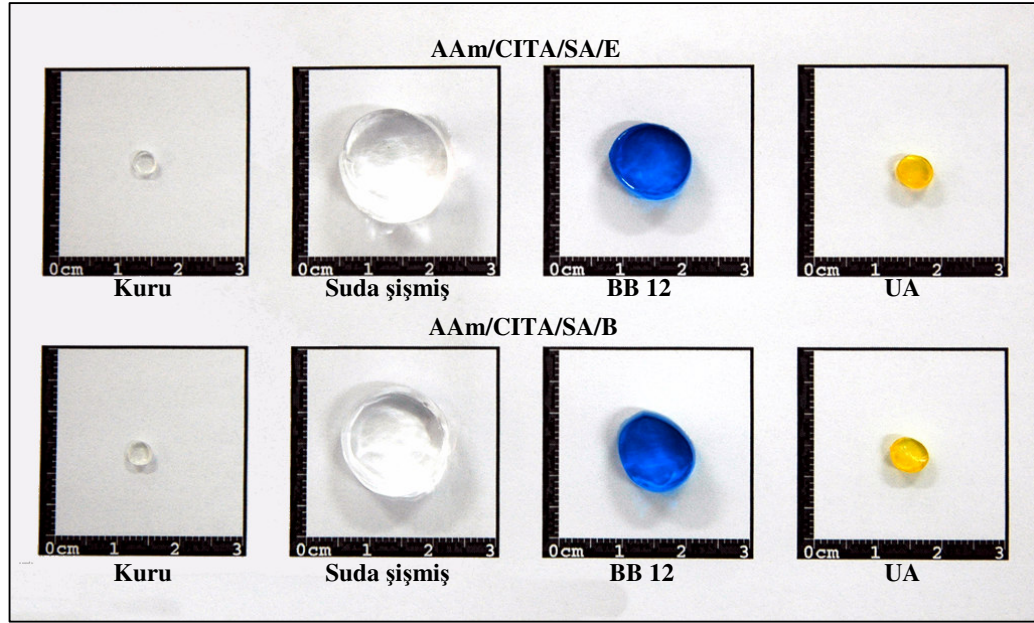
CITA, mg	00	10	20	30	40	50	60
	$q \times 10^3$						
EGDMA	0,91	0,78	0,96	1,20	1,31	1,21	1,36
BDMA	0,94	0,79	0,94	1,21	1,14	1,26	1,42
	% Ads						
EGDMA	24,35	21,02	24,86	31,76	34,32	32,27	38,41
BDMA	26,14	22,56	26,65	34,58	32,28	34,83	40,72
	K_d						
EGDMA	0,32	0,27	0,33	0,47	0,52	0,48	0,62
BDMA	0,35	0,29	0,36	0,53	0,48	0,53	0,69

Çizelge 6.15 40 mg CITA içeren değişik SA içerikli AAm/SA/CITA hidrojellerinde uranil iyonu adsorpsiyonunda hesaplanan soğurum parametreleri

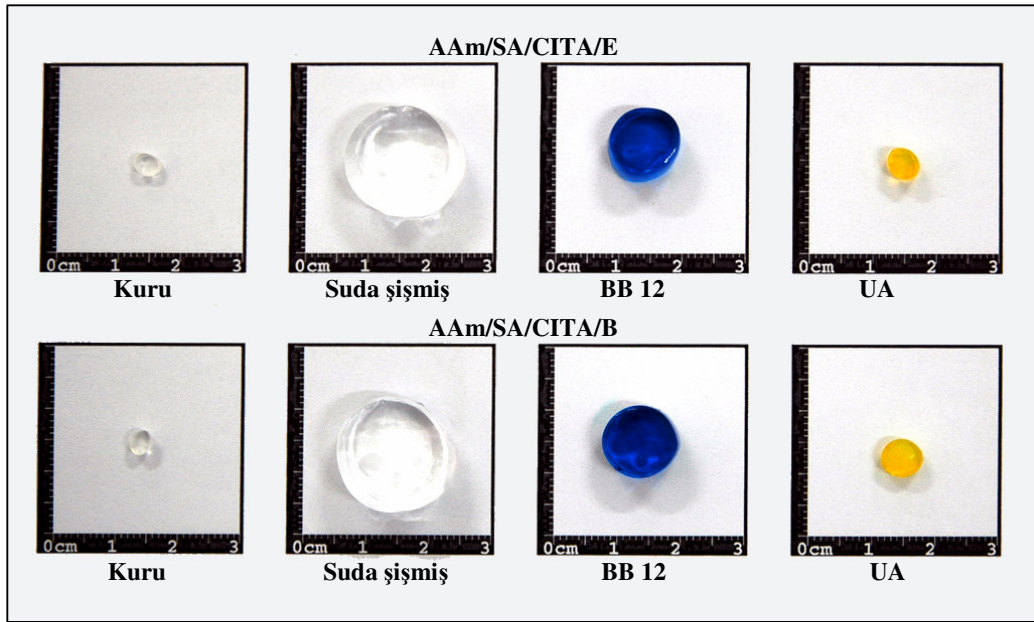
SA, mg	00	10	20	30	40	50	60
	$q \times 10^3$						
EGDMA	0,70	0,98	1,11	1,20	1,23	1,24	1,32
BDMA	0,58	0,88	1,11	1,27	1,09	1,36	1,54
	% Ads						
EGDMA	18,46	25,37	27,16	29,21	31,76	32,53	36,37
BDMA	14,37	21,79	28,69	31,01	29,72	36,11	40,72
	K_d						
EGDMA	0,23	0,34	0,37	0,41	0,47	0,48	0,57
BDMA	0,17	0,28	0,40	0,45	0,42	0,57	0,69

Uranil iyonu ile ilgi olarak q değerleri yorumlandığında, CITA artışı ile bu değerlerde genelde artış olduğu söylenebilir. BDMA ile çapraz bağlı olanlarda biraz daha iyi soğurum göze çarpar. Bu gidişe, % Ads değerleri incelendiğinde de ulaşılabilir. q ve % Ads değerleri benzer karakterde davranış göstermiştir.

Dağılım katsayıları incelendiğinde, CITA ve SA içeriğinin artmasıyla bu değerlerin arttığı görülmektedir. AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA terpolimerleri, uranil iyonların soğurumunda olumlu bir gidiş göstermiştir.



Şekil 6.41 Polimerik örneklerin suda, BB 12 ve UA çözeltisindeki değişimleri



Şekil 6.42 Polimerik örneklerin suda, BB 12 ve UA çözeltisindeki değişimleri

7. SONUÇLAR

- Bu çalışmada çapraz bağlı akrilamid polimerlerinin su tutma ve soğurum yeteneğini arttırabilmek amacıyla, yardımcı monomer olarak hidrofilik gruplar içeren sitrakonik asit ve sodyum akrilat varlığında, etilen glikol dimetakrilat ve 1,4 bütandiol dimetakrilat gibi iki çapraz bağlayıcı kullanılarak, “yeni” kimyasal çapraz bağlı, terpolimerleri sentezlenmiştir. Etilen glikol dimetakrilat ve 1,4 bütandiol dimetakrilat gibi iki çapraz bağlayıcı kullanılarak elde edilen kimyasal çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerik sistemlerin dağılımı aşağıdaki gibi olmuştur.

0-60 mg CITA ve 40 mg SA içeren EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik sistemler;

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1- 0 mg CITA / 40 mg SA | 2- 10 mg CITA / 40 mg SA |
| 3- 20 mg CITA / 40 mg SA | 4- 30 mg CITA / 40 mg SA |
| 5- 40 mg CITA / 40 mg SA | 6- 50 mg CITA / 40 mg SA |
| 7- 60 mg CITA / 40 mg SA | |

0-60 mg CITA ve 40 mg SA içeren BDMA ile çapraz bağlanmış AAm/CITA/SA çapraz bağlı polimerik sistemler;

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1- 0 mg CITA / 40 mg SA | 2- 10 mg CITA / 40 mg SA |
| 3- 20 mg CITA / 40 mg SA | 4- 30 mg CITA / 40 mg SA |
| 5- 40 mg CITA / 40 mg SA | 6- 50 mg CITA / 40 mg SA |
| 7- 60 mg CITA / 40 mg SA | |

SA değişiminin hidrojellerde oluşturduğu yeni özellikleri araştırmak üzere kimyasal çapraz bağlı AAm/SA/CITA polimerik sistemlerin dağılımı aşağıdaki gibi olmuştur.

0-60 mg SA ve 40 mg CITA içeren EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm/SA/CITA çapraz bağlı polimerik sistemler;

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1- 0 mg SA / 40 mg CITA | 2- 10 mg SA / 40 mg CITA |
| 3- 20 mg SA / 40 mg CITA | 4- 30 mg SA / 40 mg CITA |
| 5- 40 mg SA / 40 mg CITA | 6- 50 mg SA / 40 mg CITA |
| 7- 60 mg SA / 40 mg CITA | |

0-60 mg SA ve 40 mg CITA içeren BDMA ile çapraz bağlanmış AAm/SA/CITA çapraz bağlı polimerik sistemler;

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| 1- 0 mg SA / 40 mg CITA | 2- 10 mg SA / 40 mg CITA |
| 3- 20 mg SA / 40 mg CITA | 4- 30 mg SA / 40 mg CITA |
| 5- 40 mg SA / 40 mg CITA | 6- 50 mg SA / 40 mg CITA |
| 7- 60 mg SA / 40 mg CITA | |

- Bu çalışmada hazırlanan sistemlerin yapısal karakterizasyonlarını yapabilmek için değişik içerikli polimerlerin FT-IR spektrumları alınarak yapısal analizleri yapılmaya çalışılmıştır.
- Hazırlanan tüm çapraz bağlı polimerik sistemler suda şişme özelliği gösterdikleri ve kütlelerinin % 20'sinden fazla su aldıklarından dolayı hidrojel olarak adlandırılmışlardır.
- Kimyasal çapraz bağlı AAm polimerlerine uygulanan dinamik şişme testleri sonucu, EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 700'lerde iken (Karadağ ve Saraydın., 2002c), yapıya 40 mg CITA, değişik miktarlarda SA'nın yapıya eklenmesiyle yüzde şişme değerleri % 7700-22000 arasında düzenli bir artış göstermiştir.. Benzer durum BDMA ile çapraz bağlı ile polimerlerde görülmüştür. AAm polimerlerinde yüzde şişme değeri % 1300'lerde (Karadağ ve Saraydın., 2002c) iken, 40 mg SA, değişik miktarlarda CITA

eklenmesiyle 5800-15500 arasında düzgün olarak artan yüzde şişme değerlerine ulaşılmıştır.

- 0-60 mg arasında değişen miktarlarda SA içeren ve her birinde sabit miktarlarda CITA içeren polimerlere uygulanan dinamik şişme testleri sonucunda, EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerde yüzde şişme değerleri % 2000-21000, BDMA ile çapraz bağlı polimerlerde ise yüzde şişme değerleri % 1800-20000 arasında bir artış göstermektedir.
- Çapraz bağlı polimerik sistemlerde, yapıya CITA ve SA eklendikçe yüzde şişme değerlerinde artışlar gözlenmektedir. Bunun nedeni de CITA ve SA üzerinde yer alan hidrofilik gruplardır.
- Dengede su içeriğinin belirlenmesi ile ilgili olarak yapılan çalışmaların sonunda tüm sistemlerde dengede su içeriğinin 0,9472 ile 0,9954 arasında değiştiği izlenmektedir. Biyouyumluluk açısından sınır değer olabilecek 0,60 değerinin çok üstünde değerlerde su içeren, AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerleri potansiyel bir “biyomateriyal” olarak biyotıp, biyomühendislik gibi alanlar ile farmakolojide, veterinerlik ve gıda alanlarında kullanılabilme özelliği de taşıyabilir.
- Şişme kinetiği ile ilgili çalışmalarda tüm sistemlerde olmak üzere, başlangıç şişme hızının $7,85-60,24 \text{ g}_{\text{su}} / \text{g}_{\text{jel}} \text{ dak}$, şişme hız sabitlerinin $0,09 \times 10^{-8} - 23,27 \times 10^{-8} \text{ g}_{\text{jel}} / \text{g}_{\text{su}} \text{ dak}$ ve teorik denge yüzde şişme değerinin de % 2066-28000 $\text{g}_{\text{su}} / \text{g}_{\text{jel}}$ arasında değiştiği izlenmiştir. Başlangıç şişme hızları, SA artışı ile genelde bir artış göstermiştir. Yani daha hızlı bir şişme söz konusudur. Bu da beklenen bir sonuçtur. Şişme hız sabitlerinde, CITA artışı ve SA artışı ile azalma izlenmektedir. Burada başlangıç şişme hızı ile ters orantılı bir davranış söz konusudur. Teorik denge yüzde şişme değerleri, dinamik şişme denemeleri sonucu doğrudan hesaplanan denge yüzde şişme değerleri ile uyum içerisindedir.
- Kimyasal çapraz bağlı AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerlerine, su difüzyonun karakterini araştırmak açısından önemli bir parametre olan difüzyon üsteli değerleri 0,66-1,10 arasında değişmektedir. Bu sonuç ile suyun kimyasal çapraz bağlı terpolimere difüzyonunun non-fickian türde olduğu söylenebilir. Bu

durumda suyun gözeneklere girme hızı ile geri salınım hızlarının eşit olduğu ileri sürülebilir.

- Çapraz bağlı polimerik sistemlerde su difüzyonu açısından incelenecek bir diğer parametre olan difüzyon katsayısının, AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerlerinde SA, CITA içeriği ve çapraz bağlayıcı değişimi ile uyumlu bir gidiş gösterdiği söylenebilir. SA içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında daha düzgün bir artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak SA içeriğinin artması ile polimerik yapıya difüzlenen su miktarındaki artış verilebilir.

- Yine çalışmada elde edilen çapraz bağlı polimerik sistemlere dinamik şişme testleri uygulanmış, şişme ve su difüzyonu ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanarak şişme karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır. Çalışmanın son aşamasında, elde edilen polimerik yapıların sulu ortamlarda “kirletici” olarak bulunabilecek “BB 12” gibi bir boyarmaddeyi, sulu BB 12 çözeltilerinden ve yine sulu ortamlarda kirletici olarak bulunabilecek “uranil iyonlarını”, sulu UA çözeltilerinden soğurma özellikleri incelenmiş, çözelti derişimlerinin ve yardımcı monomerin kütleindeki değişimin soğurumu nasıl etkilediği araştırılmaya çalışılmıştır.

- Yüzeye soğurum çalışmalarında sunulacak ilk somut sonuç, boyarmadde ve UA çözeltilerinde bekletilen AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerlerindeki renklenmedir. Akrilamid hidrojelinde herhangi bir renklenme gözlenemezken, diğer tüm polimerik örneklerde BB 12 ve UA çözeltilerinin rengine uygun renklenmeler gözlenmiştir. Bulgular ve tartışma bölümünde sunulan fotoğraflardan da izleneceği gibi BB 12 çözeltileri için mavi ve UA çözeltileri için sarı renklerde fiziksel değişimler (renklenmeler), görsel olarak izlenebilmektedir.

- Yüzeye soğurum çalışmalarının ilk bölümünde, EGDMA ile çapraz bağlanmış ve 40 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA terpolimerlerinin 1,0 gramı, BB 12 çözeltisini, $1,39 \times 10^{-6} - 3,8 \times 10^{-6}$ mol arasında değişen miktarlarda soğurabilmiş, BDMA ile çapraz bağlanmış 40 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA terpolimerlerinin ise 1,0 gramı BB 12’yi sulu çözeltilerinden, $0,88 \times 10^{-6} - 8,89 \times 10^{-6}$ mol arası değişen miktarlarda soğurmuştur.

- Uranil iyonları soğurumunun araştırıldığı ikinci bölümde ise, 40 mg CITA ve 40 mg SA içeren EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA terpolimerlerinin 1,0 gramı UA'ı sulu çözeltilerinden, $0,66 \times 10^{-3} - 1,17 \times 10^{-3}$ mol arası değişen değerlerde soğurabilmiştir. BDMA ile çapraz bağlanmış 40 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA terpolimerlerinin ise 1,0 gramı UA'ı sulu çözeltilerinden, $0,75 \times 10^{-3} - 1,14 \times 10^{-3}$ mol arası değişen değerlerde soğurmuştur.
- Çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinin katyonik boyarmadde adsorpsiyonunda, soğurum CITA içeriğinin artmasıyla azalmaktadır. EGDMA ile çapraz bağlanmış, 10 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA polimerlerinin 1,0 gramı BB 12'nin sulu çözeltilerinden, $0,89 \times 10^{-5}$ mol BB 12'yi soğurabilirken, SA miktarı sabit kalıp CITA içeriği 60 mg'a çıkarıldığında, 1,0 gram aynı kuru polimerik örnek $0,47 \times 10^{-5}$ mol BB 12 soğurabilmektedir. BDMA ile çapraz bağlanmış, 10 mg CITA ve 40 mg SA içeren AAm/CITA/SA polimerlerinin 1 gramı BB 12'nin sulu çözeltilerinden, $0,87 \times 10^{-5}$ mol BB 12'yi soğurabilirken, SA miktarı sabit kalıp, CITA içeriği 60 mg'a çıkarıldığında 1 gram aynı kuru polimerik örnek $0,59 \times 10^{-5}$ mol BB 12'yi soğurabilmektedir.
- Çapraz bağlı AAm/SA/CITA polimerlerinin katyonik boyarmadde adsorpsiyonunda, soğurum belirgin olarak SA içeriği ile artmaktadır. EGDMA ile çapraz bağlanmış, 10 mg SA ve 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA polimerlerinin 1,0 gramı BB 12'yi sulu çözeltilerinden, $0,55 \times 10^{-5}$ mol BB 12'yi soğurabilirken, SA miktarı 60 mg'a çıkarılıp, CITA içeriği aynı miktarda kaldığında, 1,0 gram aynı kuru polimerik örnek $0,77 \times 10^{-5}$ mol BB 12'yi soğurabilmektedir. BDMA ile çapraz bağlanmış, 10 mg SA ve 40 mg CITA içeren AAm/SA/CITA polimerlerinin 1 gramı BB 12'yi sulu çözeltilerinden, $0,54 \times 10^{-5}$ mol BB 12'yi soğurabilirken, CITA miktarı sabit kalıp, SA içeriği 60 mg'a çıkarıldığında 1 gram aynı kuru polimerik örnek $0,72 \times 10^{-5}$ mol BB 12'yi soğurabilmektedir.
- Çapraz bağlı polimerlerinin BB 12 adsorpsiyonunda, yüzde adsorpsiyon değerleri; EGDMA ile çapraz bağlanmış AAm/CITA/SA polimerlerinde % 77,03-41,72 AAm/SA/CITA polimerlerinde % 26,36-72,39 BDMA ile çapraz bağlı

AAm/CITA/SA polimerlerinde % 78,91-51,93 AAm/SA/CITA polimerlerinde % 21,70-68,02 arasında değişmektedir.

- Yapılan incelemeler sonunda, BB 12'yi ve uranil iyonlarının AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerlerine soğurumunun, Giles çözelti adsorpsiyonu sınıflamasına göre, büyük bir benzeştirme ile L tipi (Langmuir adsorpsiyon) izoterm gösterdiği söylenebilir.
- BB 12 adsorpsiyonunda, dağılma katsayısı değerleri, EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde 3,35-0,72, AAm/SA/CITA polimerlerinde 0,36-2,50 aralığında değişirken, BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA terpolimerlerinde 3,74-1,08, AAm/SA/CITA terpolimerlerinde ise 0,28-2,13 arasında değiştiği izlenmektedir.
- Boyarmadde soğurum çalışmalarında sunulan; CITA içeriğinin değişimiyle 1,0 g hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı, yüzde adsorpsiyon ve dağılma katsayısı değerleri, uranil iyonları soğurumu ile ilgili olarak da araştırılmıştır. EGDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde yüzde adsorpsiyon değerleri % 21,02-38,41 AAm/SA/CITA polimerlerinde % 18,46-36,37 BDMA ile çapraz bağlı AAm/CITA/SA polimerlerinde % 22,56-40,72 AAm/SA/CITA % 14,37-40,72 arasında giderek artan bir soğurum göstermişlerdir.
- Hazırlanan AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerik sistemlerin uranil iyonu soğurumuna oranla, genel olarak BB 12'yi soğurumunda daha etkin olabileceği ileri sürülebilir.
- Yüksek oranda su tutma yeteneği ile AAm/CITA/SA ve AAm/SA/CITA polimerleri, çevrede belirlenen sistemlerden bazı kimyasal türlerin ya da istenmeyen, kirlilik yaratan boyarmaddeleri, ağır metal iyonlarını, radyoaktif element iyonlarını özellikle uranil iyonlarını, bazı endüstriyel atık sularda bulunabilecek toksik türler ve deterjanlar gibi organik moleküler büyüklükleri v.b. kirleticileri üzerlerine soğurarak değişik ortamlardan uzaklaştırabilecekleri ve tarımda gübre ve tarımsal savaşım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanılabilecekleri ileri sürülebilir.

KAYNAKLAR

- ABD EL-AAL, S. E., HEGAZY, E. S. A., ABUTALEB M. F. and DESSOUKI A. M., 2005. Radiation synthesis of copolymers for adsorption of dyes from their industrial wastes. **Journal of Applied Polymer Science**, 96: 753-763.
- ADAMSON, A. W. and GAST, A. P., 1999. Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley & Sons Inc., Canada.
- ALVAREZ-LORENZO, C. and CONCHEIRO, A., 2002. Reversible adsorption by a pH- and temperature-sensitive acrylic hydrogel. **Journal of Controlled Release**, 80: 247-257.
- BAJPAI, S. K. and SINGH, S., 2006. Analysis of swelling behavior of poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake. **Reactive & Functional Polymers**, 66: 431-440.
- BERGER, J., REIST, M., MAYER, J.M., FELT, O., PEPPAS, N.A., and GURNY R., 2004. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 57: 19-34.
- CHEN, K. S., KU, Y. A., LIN, H. R., YAN, T. R., SHEU, D. C., CHEN, T. M. and LIN, F. H., 2005. Preparation and characterization of pH sensitive poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) copolymer hydrogels. **Materials Chemistry and Physics**, 91: 484-489.
- DENGRE, R., BAJPAI, M. and 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.
- DEVINE, D. M. and HIGGINBOTHAM, C. L., 2005. Synthesis and characterization of chemically crosslinked N-vinyl pyrrolidinone (NVP) based hydrogels. **European Polymer Journal**, 41: 1272-1279.
- DOLBOW, J., ELIOT, F. and JI, H., 2004. Chemically induced swelling of hydrogels. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 52: 51-84.
- EKİCİ, S., İŞIKVER, Y., ŞAHİNER, N. and SARAYDIN, D., 2003. Adsorption of some textile dyes onto crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone). Adsorption, **Science and Technology**, 21(7): 651-659.
- EL-HAG ALİ, A., SHAWKY, H.A., ABD EL REHİM, H.A. and 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.

ELLIOTT, J.E., MACDONALD, M., NIE, J. and BOWMAN, C.N., 2004. Structure and swelling of poly(acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure. **Polymer**, 45: 1503-1510.

ENDE, M.T. and 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. and 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.

FRANCIS, S., KUMAR, M. and VARSHNEY, L., 2004. Radiation synthesis of superabsorbent poly(acrylic acid)-carrageenan hydrogels. **Radiation Physics and Chemistry**, 69: 481-486.

GILES, C. H., SMITH, D. and 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. and 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.

GREEVER, L. M., DEVINE, D. M. and NUGENT, M. J. D., 2006. The synthesis, characterization, phase behaviour and swelling of temperature sensitive physically crosslinked poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. **European Polymer Journal**, 42: 69-80.

GUPTA, P., VERMANI, K. and GARG, S., 2002. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. **Drug Discovery Today**, 7: 569-579.

HEGAZY, E. S. A., ABD EL-AAL, S. E., ABU TALEB, M. F. and DESSOUKI, A. M., 2004. Radiation synthesis and characterization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylic acid) and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylamide) hydrogels for some metal-ion separation. **Journal of Applied Polymer Science**, 92: 2642-2652.

HENNINK, W. E. and VAN NOSTRUM, C. F., 2002. Novel crosslinking methods to design hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 54: 13-36.

HULL, L. C., GROSSMAN, C., FJELD, R. A., COATES, J. T. and ELZERMAN, A. W., 2004. Hybrid empirical-theoretical approach to modeling uranium adsorption. **Applied Geochemistry**, 19: 721-736.

İNAM, R., ÇAYKARA, T. and KANTOĞLU, Ö., 2003. Polarographic determination of uranyl adsorption onto poly(acrylamide-g-ethylenediaminetetraacetic acid) hydrogels in the presence of cadmium and lead. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 208: 400-404.

KABIRI, K., OMIDIAN, H., HASHEMI, S. A. and 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.

KANTOĞLU, Ö., M. ŞEN and O. GÜVEN, 1999. The effect of external stimuli on the uranyl ions uptake capacity of poly(*N*-vinyl 2-pyrrolidone/itaconic acid) hydrogels prepared by gamma rays. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 151: 218-221.

KARA, A., UZUN, L., BEŞİRLİ, N. and DENİZLİ, A., 2004. Poly(ethylene glycol dimetacrylate-*n*-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, 106B: 93-99.

KARADAĞ, E., D SARAYDIN, and F. AYDIN, 1998. Removal of water-soluble cationic dyes with trisyl silicas. **Turkish Journal of Chemistry**, 22: 227-236.

KARADAĞ, E., ÜZÜM, Ö. B. and SARAYDIN, D., 2002a. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. **European Polymer Journal**, 38: 2133-2141.

KARADAĞ, E. and SARAYDIN, D., 2002b. Swelling studies of super water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylolpropane triacrylate and 1,4-butanediol dimethacrylate. **Polymer Bulletin**, 48: 299-307

KARADAĞ, E. and SARAYDIN, D., 2002c. Swelling of superabsorbent acrylamide/sodium acrylate hydrogels prepared using multifunctional crosslinkers, **Turkish Journal of Chemistry**, 26: 863-875.

KARADAĞ, E., ÜZÜM, Ö. B. and SARAYDIN, D., 2005a. Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels. **Materials and Design**, 26(4): 265-270.

KARADAĞ, E. and ÜZÜM, Ö. B., 2005b. Sorption for removing Lauths violets in aqueous solutions by chemically crosslinked poly(AAm-co-SA) hydrogels. **Polymer Bulletin**, 53: 387-392.

KARADAĞ, E., ÜZÜM, Ö. B., SARAYDIN, D. and GÜVEN, O., 2006. Swelling characterization of gamma-radiation induced crosslinked acrylamide/maleic acid hydrogels in urea solutions. **Materials & Design**, 27: 576-584.

KARADAĞ E., ÜZÜM, Ö. B., KUNDAKCI, S., SARAYDIN, D., 2007. Polyelectrolyte CASA hydrogels for uptake of uranyl ions from aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, 104, 200-204

KIM, S. J., II.KIM H., PARK, S. J. and I. KIM, S., 2004a. Shape change characteristics of polymer hydrogel based on polyacrylic acid/poly(vinyl sulfonic acid) in electric fields. **Sensors and Actuators A Physical**, 115: 146-150.

KIOUSSIS, D.R., WHEATON, F.W. and KOFINAS, P., 2000. Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels. **Aquaculture Engineering**, 23: 315-332.

LEMMA, F., SPIZZIRRI, U. G., PUOCI, F., MUZZALUPO, R., TROMBINO, S., CASSANO, R., LETA, S. and PICCI, N., 2006. pH-sensitive hydrogels based on bovine serum albumin for oral drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, 312: 151-157.

LI, W., ZHAO, H., TEASDALE, P. R., JOHN, R. and 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.

MAGNIN, D., LEFEBRE, J., CHORNET, E. and DUMITRIU, S., 2004. Physicochemical and structural 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. and 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.

MCQUARRIE, D. A. and SIMON, J. D., 1997. Physical Chemistry, A Molecular Approach. Edward Brothers Inc., USA.

MISSANA, T., GARCIA-GUTIERREZ, M. and MAFFIOTE, C., 2003. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 260: 291-301.

MOHAN, Y. M., GECKELER, K.E. 2007 Polyampholytic hydrogels: poly(*N*-isopropylacrylamide)-based stimuli-responsive networks with poly(ethyleneimine) **Reactive Functional Polymers**, 67 (2007) 144-155.

MOLYNEUX, P. and VEKAVAKAYANONDHA, S., 1986. The interaction of aromatic compounds with poly(vinylpyrrolidone) in aqueous solution. **Journal of Chemical Society, Faraday Trans, L82**, 291-317.

MORADI, O., MODARRES, H. and NOROOZI, M., 2004. Experimental study of albumin and lysozyme adsorption onto acrylic acid (AA). **Journal of Colloid and Interface Science**, 271: 16-19.

ORAKDÖĞEN, N. and OKAY, O., 2006. Reentrant conformation transition in poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels in water-organic solvent mixtures. **Polymer**, 47: 561-568.

ORLOV, Y., XU, X. and MAURER, G., 2005. Swelling of nonionic N-isopropyl acrylamide hydrogels in aqueous solutions of (acetic acid or pyridine). **Fluid Phase Equilibra**, 238: 87-94.

OSADA, Y. and KHOKLOV, A. R., 2001. Polymer Gels and Networks. Marcel, Dekker Inc., New York, USA.

RABEK, J.F., 1980. Experimental Methods in Polymer Chemistry (Physical Principles and Applications). Wiley-Interscience Publication, USA.

REIS, R. L. and COHN, D., 2002. Polymer Based Systems on Tissue Engineering, Replacement and Regeneration. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

RODRÍGUEZ, E. and KATIME, I., 2003. Behaviour of acrylic acid-itaconic acid hydrogels in swelling, shrinking, and uptakes of some metal ions from aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, 90: 530-536.

ROSSO, F., BARBARISSI, A., BARBARISSI, M., PETILLO, O., MARGARUCCI, S., CALARCO, A. and PELUSO, G., 2003. New polyelectrolyte hydrogels for biomedical applications. **Materials Science and Engineering, C** 23: 371-376.

RUBINSTEIN, M. and COLBY, R. H., 2004. Polymer Physics. Oxford University Press, New York, USA.

SAÇAK, M., 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.

SARAYDIN, D. and KARADAĞ, E., 1996. A comparison of adsorption isotherms of crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone)-basic brown 1 binding system. **Turkish Journal of Chemistry**, 20 (3): 234-243.

SARAYDIN, D., KARADAĞ, E., and GÜVEN, O., 2000. Relationship between the swelling process and the releases of water soluble agrochemicals from radiation crosslinked acrylamide/itaconic acid copolymers. **Polymer Bulletin**, 45: 287-294.

SARAYDIN, D., IŞIKVER, Y. and ŞAHİNLER, N., 2001. Uranyl ion binding properties of poly(hydroxamic acid) hydrogels. **Polymer Bulletin**, 47: 81-89.

SARAYDIN, D., KARADAĞ, E., IŞIKVER, Y., ŞAHİNLER, N. and 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. and PEPPAS, N. A., 1998. Novel poly(ethylene glycol)-grafted, cationic hydrogels: preparation, characterization and diffusive properties. **Polymer**, 39: 6057-6066.

SKOOG, D. A. and LEARY, J. J., 1992. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, USA.

SORENSEN, W. R., SWEENEY, F., and CAMPBELL, T. W., 2001. Preparative Methods of Polymer Chemistry. John Wiley & Sons Inc., USA.

SPERLING, L.H. 2006. Introduction to Physical Polymer Science. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New jersey, USA.

ŞAHİNLER, N., PEKEL, N. and GÜVEN, O., 1998b. Radiation synthesis of *N*-vinyl 2-pyrrolidone/acrylonitrile interpenetrating polymer networks and their use in uranium recovery from aqueous systems. **Radiation Physics and Chemistry**, 52 (1-6): 271-276.

ŞOLPAN, D., DURAN, S., SARAYDIN D. and GÜVEN O., 2003. Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. **Radiation Physics and Chemistry**, 66(2): 117-127.

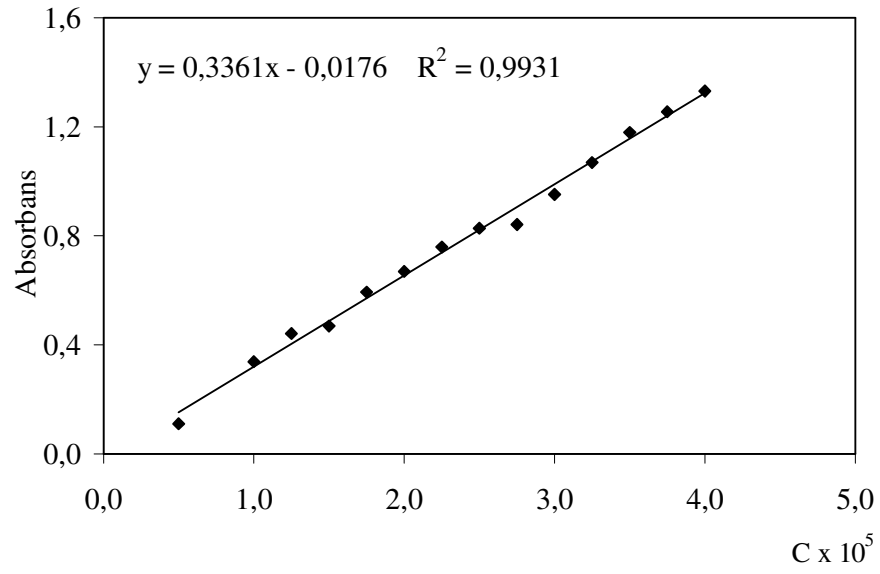
ŞOLPAN, D. and KÖLGE, Z., 2006. Adsorption of methyl violet in aqueous solution by poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels. **Radiation Physics and Chemistry**, 75: 120-128.

ÜZÜM, Ö. B. and KARADAĞ, E. 2006a. Synthetic polymeric absorbent for dye based on chemically crosslinked acrylamide/mesaconic acid hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 101, 405-413

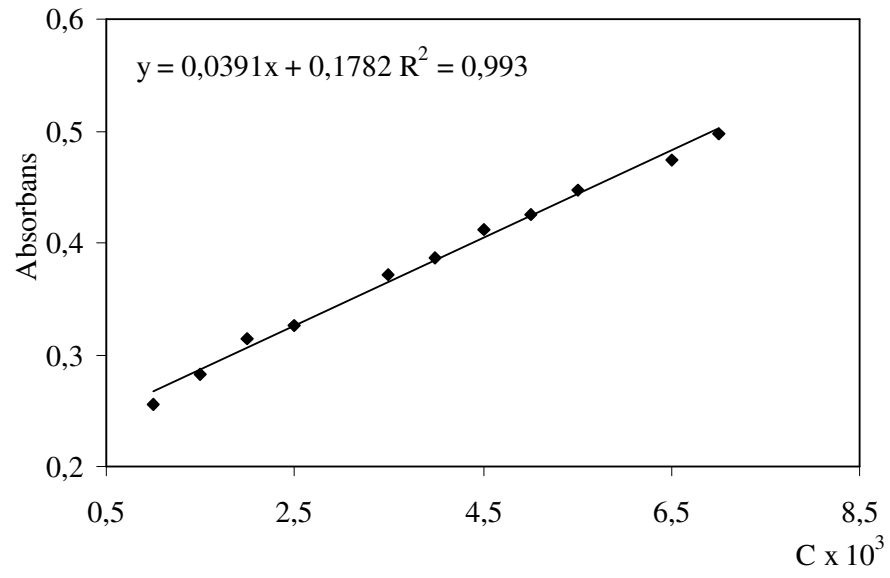
ÜZÜM, Ö. B. and KARADAĞ, E. 2006b. Uptake of basic blue 17 from aqueous solutions by using chemically crosslinked polyelectrolyte AAm/AASS hydrogels. **Adsorption**, (2006) 12:77-88

VALLÉS, E., DURANDO, D., KATIME, I., MENDIZÁBAL, E. and PUIG, J. E., 2000. Equilibrium swelling and mechanical properties of hydrogels of acrylamide and itaconic acid or its esters. **Polymer Bulletin**, 44: 109-114.

EKLER



Ek 1. BB 12 çözeltisinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi



Ek 2. UA çözeltisinin denge derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma eğrisi

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Havva Berna Durukan

Doğum Yeri ve Tarihi: 15.05.1978/ Balıkesir

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü; 1996-2001

Yabancı Dil: İngilizce

Bilgisayar Bilgisi: Windows 98, 2000, XP, 2002, MS Office 97, 2000, XP, 2003, Photoshop.

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Yayınlar

Ömer Barış ÜZÜM Semiha KUNDAKCI, **H. Berna DURUKAN**, Erdener KARADAĞ, 2007. Swelling and Dye Sorption Studies of AAm/SA Hydrogels Crosslinked by Glutaraldehyde and Divinylbenzene., *Journal of Applied Polymer Science*, 105: 2646-2654.

Ulusal Bildiriler:

1- Thionin soğurumunda AAm/SA/GL ve AAm/SA/DVB hidrojellerinin kullanımı.

H. Berna DURUKAN, Semiha KUNDAKCI, Ömer Barış ÜZÜM,

Ayşe KARAKOLLU, Erdener KARADAĞ

19. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 2005

2- TMPTA ve BDMA ile çapraz bağlanmış Akrilamid/N-vinilimidazol kopolimerlerinde su soğurum özelliklerinin araştırılması.

H. Berna DURUKAN, Ömer Barış ÜZÜM, Semiha KUNDAKCI,

Tayfun KIRIŞTI, Erdener KARADAĞ

Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, Ankara, 2006

İŞ DENEYİMLERİ:

Görev: Milli Eğitim Bakanlığı (Sözleşmeli) 2003-2004 Öğretim yılı

Söke Kavram Dershanesi

2006-2007 Öğretim yılı

İLETİŞİM

E-posta Adresi: bdurukan@adu.edu.tr