



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**N-VİNİL 2-PIROLİDON ESASLI NANOKOMPOZİT
HİDROJELLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI**

Gülşah ÇÖLE

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

Danışman

Prof.Dr. Gamze GÜÇLÜ

Haziran, 2012

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**N-VİNİL 2-PIROLİDON ESASLI NANOKOMPOZİT
HİDROJELLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI**

Gülşah ÇÖLE

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

Danışman


Prof.Dr. Gamze GÜÇLÜ


Haziran, 2012


İSTANBUL

2601090098 Öğrenci numaralı Gülşah ÇÖLE tarafından hazırlanan bu çalışma 27/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
(Danışman)


Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Işıl ACAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. Mustafa ÖZYÜREK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin
17262 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarımnda bana her zaman destek olan, bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyip yol gösteren çok değerli hocam Prof.Dr.Gamze GÜÇLÜ'ye en içten dileklerle çok teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, desteğini her zaman hissettiğim Doç.Dr. Işıl ACAR ve Araş. Gör. Mehmet Koray GÖK 'e teşekkürü borç bilirim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca hep yanımda olan ve beni destekleyen biricik aileme ve sözlüme sonsuz teşekkür ederim.

Haziran, 2012

Gülşah ÇÖLE

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. POLİMERİZASYON.....	3
2.1.1. Polimer	3
2.1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları.....	3
2.1.2.1. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	4
2.1.2.2. Adım (Kondenzasyon) Polimerizasyonu.....	8
2.1.3. Polimerizasyon Teknikleri	8
2.1.3.1. Kütle Polimerizasyonu.....	9
2.1.3.2. Çözelti Polimerizasyonu	9
2.1.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	10
2.1.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	11
2.2. HİDROJELLER.....	11
2.2.1 Hidrojellerin Şişmesi.....	12
2.2.1.1 Şişme Karakterizasyonu.....	13
2.2.2. Hidrojellerin sınıflandırılması	15
2.2.2.1. Hidrojellerin Hazırlama Yöntemine Göre Sınıflanması.....	15

2.2.2.2. Hidrojellerin Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflanması	16
2.2.2.3. Hidrojellerin İçerdikleri Yan Gruplara Göre Sınıflanması.....	16
2.2.2.4. Hidrojellerin Çapraz Bağlanma Durumuna Göre Sınıflanması	17
2.2.2.5. Hidrojellerin Ortam Koşullarına Duyarlılıklarına Göre Sınıflanması	17
2.3. NANOTEKNOLOJİ.....	18
2.3.1. Nano bilimi ve Nanoteknolojinin Tanımı.....	18
2.3.2. Nanoteknolojinin Tarihi.....	19
2.3.3. Nanomalzeme Elde Etme Yöntemleri	20
2.3.4. Nanoteknolojinin Amaçları.....	20
2.3.5. Nanoteknolojinin Kullanım Ve Uygulama Alanları	21
2.3.5.1. Endüstriyel Alan.....	21
2.3.5.2. Tıp ve Sağlık Alanı	21
2.3.5.3. Bilimsel Araştırmalar.....	22
2.3.6. Nanoteknolojinin Günümüzde Uygulama Örnekleri	22
2.3.7. Türkiye'de Nanoteknolojinin Durumu	23
2.4. KOMPOZİTLER.....	23
2.4.1. Kompozit Malzeme	23
2.4.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	25
2.4.3. Kompozitler Malzemelerin Sağladığı Avantajlar	25
2.5. NANOKOMPOZİTLER.....	27
2.5.1. Nanokompozit.....	27
2.5.2. Killer	27
2.5.2.1 Yapısı	28
2.5.2.2 Killerin Sınıflandırılması	28
2.5.2.3 Kaolinit	29
2.5.2.4 Montmorillonit.....	30
2.5.2.5. Organokil Eldesi	31
2.5.3. Polimer Nanokompozitler	32
2.5.3.1. Üretim yöntemleri	33
2.5.3.2. Polimerik Nanokompozitlerin Kullanım Alanları	34
2.5.3.3 Polimerik Nanokompozitlerin Malzeme Özellikleri	36
2.5.4. Nanokompozit Hidrojeller	36
2.6. ADSORPSİYON	39
2.6.1. Genel Bilgi.....	39
2.6.2. Adsorbanların Özellikleri.....	39
2.6.3. Adsorpsiyon Kinetiği	40

2.6.4. Adsorpsiyon İzotermleri.....	41
2.6.4.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	42
2.6.4.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	43
2.7. SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDELERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA HİDROJELLERİN VE NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	44
2.8. N-VİNİL-2-PIROLİDON ESASLI KOPOLİMERİK HİDROJELLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	48
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	50
3.1 KİMYASAL MADDELER.....	50
3.1.1. N-Vinil-2-Pirolidon (NVP)	50
3.1.2. İtakonik Asit (IA).....	51
3.1.3. N,N'- Metilen Bisakrilamid (NMBA)	52
3.1.4. Amonyum Persülfat (APS).....	53
3.1.5. TEMED (N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin)	53
3.1.6. Organo Kil	54
3.1.7. Safranin-T.....	55
3.1.8. Brilliant Cresyl Blue	56
3.2. CİHAZLAR.....	56
3.2.1. Sirkülasyonlu Su Banyosu.....	56
3.2.2. Vakum Etüvü.....	57
3.2.3. Görünür Bölge Spektrofotometresi.....	57
3.2.4. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi	58
3.2.5. pH Metre	58
3.2.6. XRD	59
3.2.7. SEM.....	59
3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	59
3.3.1. Hidrojellerin Sentezi	59
3.3.2 Hidrojellerin Karakterizasyonu	60
3.3.2.1. Hidrojellerin Su Absorplama Kapasitelerinin Belirlenmesi	60
3.3.2.2. Hidrojellerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	60
3.3.3. Adsorbsiyon Denemeleri.....	61
3.3.3.1. Zamana Bağlı Boya Tutma Denemeleri.....	61
3.3.3.2. Adsorpsiyon İzotermleri.....	61

4. BULGULAR	62
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	96
5.1. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU	96
5.1.1. FTIR Analizi	96
5.1.2. XRD ve SEM Analizi	100
5.1.3. Hidrojellerin Mekanik Özellikleri	103
5.1.4. Hidrojellerin Şişme Özellikleri	105
5.2. HİDROJELLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN KATYONİK BOYAR MADDELERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI	110
5.2.1. Optimum Adsorban Miktarının Belirlenmesi	110
5.2.2. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi	110
5.2.3. Hidrojellerin Boya Tutma Kapasitelerinin Zamanla Değişimi	111
5.2.4. Hidrojellerin Boya Tutma Denemelerine Ait Kinetik Modeller	114
5.2.5. Hidrojellerin Boya Tutma Denemelerine Ait Adsorpsiyon İzotermeleri	121
5.3. SONUÇ	126
KAYNAKLAR	128
ÖZGEÇMİŞ	137

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Kaolinitin yapısı (Yılmaz, 2007).....	30
Şekil 2.2: Montmorillonitin yapısı (Yılmaz, 2007)	30
Şekil 3.1: N-Vinil-2-Pirolidon	50
Şekil 3.2: NVP Monomerine Ait FTIR Grafiği	51
Şekil 3.3: IA.....	52
Şekil 3.4: IA Monomerine Ait FTIR Grafiği.....	52
Şekil 3.5: NMBA	53
Şekil 3.6: APS.....	53
Şekil 3.7: TEMED	54
Şekil 3.8: Organo Kilin XRD Grafiği.....	54
Şekil 3.9: Organo kilin FTIR grafiği	55
Şekil 3.10: Safranin-T.....	55
Şekil 3.11: Brilliant Cresyl Blue.....	56
Şekil 3.12: Polyscience Sirkülasyonlu Su Banyosu (Cole-Parmer, 2012)	57
Şekil 3.13: Memmert Vakum Etüvü (Memmert, 2012)	57
Şekil 3.14: Görünür Bölge Spektrofotometresi (Optima, 2012).....	58
Şekil 3.15: pH metre (Labomar, 2012).....	58
Şekil 4.1: H-% 1-0 hidrojelinin FTIR grafiği	64
Şekil 4.2: H-% 1-1 hidrojelinin FTIR grafiği	67
Şekil 4.3: H-% 1-1 hidrojelinin XRD grafiği	67
Şekil 4.4: H-% 1-3 hidrojelinin XRD grafiği	70
Şekil 4.5: H-% 1-5 hidrojelinin FTIR grafiği	73
Şekil 4.6: H-% 1-5 hidrojelinin XRD grafiği	74
Şekil 4.7: H-% 1-10 hidrojelinin XRD grafiği	77
Şekil 4.8: H-% 1-20 hidrojelinin FTIR grafiği	80
Şekil 4.9: H-% 1-20 hidrojelinin XRD grafiği	81
Şekil 4.10: H-%0,5-1 hidrojelinin XRD grafiği	85

Şekil 4.11: H-%0,5-5 hidrojelinin XRD grafiği	88
Şekil 4.12: H-%0,5-10 hidrojelinin XRD grafiği	91
Şekil 4.13: H-%0,5-20 hidrojelinin XRD grafiği	94
Şekil 5.1: H-%1-0 hidrojelinin ve monomerlerin FTIR spektrumları	96
Şekil 5.2: Organo kil ve %1 çapraz bağlayıcılı hidrojellerin FTIR spektrumları.....	97
Şekil 5.3: Kil içermeyen hidrojel ST boyar maddesini adsorplamadan önce ve sonraki FTIR spektrumları	98
Şekil 5.4: Kil içermeyen hidrojel BCB boyar maddesini adsorplamadan önce ve sonraki FTIR spektrumları	98
Şekil 5.5: Nanokompozit hidrojel ST boyar maddesini adsorplamadan önce ve sonraki FTIR spektrumları	99
Şekil 5.6: Nanokompozit hidrojel BCB boyar maddesini adsorplamadan önce ve sonraki FTIR spektrumları	99
Şekil 5.7: %0,5 çapraz bağlayıcı içeren nanokompozit hidrojellerin ve organo kilin XRD grafikleri.....	101
Şekil 5.8: %1 çapraz bağlayıcı içeren nanokompozit hidrojellerin ve organo kilin XRD grafikleri	101
Şekil 5.9: Organokil içeren ve içermeyen hidrojellerin SEM fotoğrafları	102
Şekil 5.10: Boya adsorplamış ve adsorplamamış nanokompozit hidrojel SEM fotoğrafları.....	103
Şekil 5.11: %1 NMBA içeren hidrojellerin zamana bağlı olarak su tutma kapasitelerinin değişimi	106
Şekil 5.12: %0,5 NMBA içeren hidrojellerin zamana bağlı olarak su tutma kapasitelerinin değişimi.....	107
Şekil 5.13: %0,5 ve %1 NMBA içeren hidrojellerin denge su tutma kapasiteleri	107
Şekil 5.14: a) H-%05-1 b) H-%05-5 hidrojelleri için Fick Kanunu uygulaması.....	109
Şekil 5.15: Hidrojellerin denge boyar madde tutma kapasitelerinin adsorban miktarına bağlı olarak değişimi.....	110
Şekil 5.16: %1 NMBA içeren hidrojellerinin Safranin-T tutma kapasitelerinin zamanla değişimi	112
Şekil 5.17: %0,5 NMBA içeren hidrojellerinin Safranin-T tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.....	113

Şekil 5.18: %0,5 NMBA ve %1 NMBA içeren hidrojenlerinin Safranin-T tutma kapasitelerinin karşılaştırılması.....	113
Şekil 5.19: Hidrojellerin Safranin-T ve Brillant Cresyl Blue tutma kapasitelerinin karşılaştırılması	114
Şekil 5.20: H-%1-0 hidrojeninin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	115
Şekil 5.21: H-%1-1 hidrojeninin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	116
Şekil 5.22: H-%1-3 hidrojeninin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	116
Şekil 5.23: H-%1-5 hidrojeninin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	117
Şekil 5.24: H-%1-10 hidrojeninin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	117
Şekil 5.25: H-%1-20 hidrojeninin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	118
Şekil 5.26: H-%05-1 hidrojeninin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	118
Şekil 5.27: H-%05-5 hidrojeninin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	119
Şekil 5.28: H-%05-10 hidrojeninin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	199
Şekil 5.29: H-%05-20 hidrojeninin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	120
Şekil 5.30: H-%1-0 hidrojeni ile Safranin-T adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri.....	122
Şekil 5.31: H-%1-1 hidrojeni ile Safranin-T adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri.....	123
Şekil 5.32: H-%1-5 hidrojeni ile Safranin-T adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri.....	124
Şekil 5.33: H-%1-10 hidrojeni ile Safranin-T adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri.....	125

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1: Hidrojellerin sembolleri ve bileşimleri	62
Tablo 4.2: H-% 1-0 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri.....	63
Tablo 4.3: H-% 1-0 Hidrojelinin mekanik özellikleri	63
Tablo 4.4: H-% 1-0 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri.....	65
Tablo 4.5: H-% 1-1 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri.....	66
Tablo 4.6: H-% 1-1 Hidrojelinin mekanik özellikleri	66
Tablo 4.7: H-% 1-0 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri.....	68
Tablo 4.8: H-% 1-3 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri.....	69
Tablo 4.9: H-% 1-3 Hidrojelinin mekanik özellikleri	70
Tablo 4.10: H-% 1-3 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri.....	71
Tablo 4.11: H-% 1-5 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri.....	72
Tablo 4.12: H-% 1-5 Hidrojelinin mekanik özellikleri	73
Tablo 4.13: H-% 1-5 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri.....	75
Tablo 4.14: H-% 1-10 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri.....	76
Tablo 4.15: H-% 1-10 Hidrojelinin mekanik özellikleri	77
Tablo 4.16: H-% 1-10 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri.....	78
Tablo 4.17: H-% 1-20 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri.....	79
Tablo 4.18: H-% 1-20 Hidrojelinin mekanik özellikleri	80
Tablo 4.19: H-% 1-20 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri.....	82
Tablo 4.20: H-% 0,5-1 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri.....	84
Tablo 4.21: H-% 0,5-1 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri.....	86
Tablo 4.22: H-% 0,5-5 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri.....	87
Tablo 4.23: H-% 0,5-5 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri.....	89
Tablo 4.24: H-% 0,5-10 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri.....	90
Tablo 4.25: H-% 0,5-10 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri.....	92
Tablo 4.26: H-% 0,5-20 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri.....	93
Tablo 4.27: H-% 0,5-20 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri.....	95

Tablo 5.1: Hidrojellerin mekanik özellikleri.....	104
Tablo 5.2: Hidrojellerin Fick Kanunu uygulamasından elde edilen difüzyon parametreleri	108
Tablo 5.3: Hidrojellerin denge boyar madde tutma kapasitelerinin pH değerine bağlı olarak değişimi.....	111
Tablo 5.4: Pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden kinetik modellere göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları.....	120
Tablo 5.5: Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri	121

SEMBOL LİSTESİ

k_d	: başlatıcının ayrışma reaksiyonu hız sabiti
k_1	: başlama basamağı hız sabiti
k_p	: büyüme reaksiyonu hız sabiti
$R\bullet$: başlatıcı radikal
m_0	: kuru polimer kütlesi
m_t	: t süre sonraki şişmiş polimer kütlesi
m_d	: dengedeki şişmiş polimer kütlesi
n	: difüzyon üsteli
k	: jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen sabit
F	: jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranı
q_e	: dengede birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı
q_t	: herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı
k_1	: pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
k_2	: pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
t	: süre
C_e	: denge halinde çözelti konsantrasyonu
K	: freundlich izoterm sabiti
n	: freundlich izoterm sabiti
q_0	: birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarı
b	: adsorban ile adsorbat arasındaki ilgiyi gösteren sabit
Q_e	: denge şişme değeri
$W_{1,jel}$: dengedeki jelin tartılan ağırlığı
$W_{k,jel}$: kuru jelin ağırlığı
E_{mod}	: elastik modül
F_{max}	: maksimum kuvvet
dl	: uzama
Q_t	: herhangi bir t anında adsorplanan boya miktarı
C_i	: başlangıç boya konsantrasyonu
C_t	: çözelti içerisinde tutulmadan kalan boya konsantrasyonu
V	: çözelti içerisinde tutulmadan kalan boya konsantrasyonu
T	: örnek tartım

ÖZET

N-VİNİL 2-PIROLİDON ESASLI NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Hidrojelere üç boyutlu ağ şebeke yapısında ve çok yüksek miktarlarda su absorplama kapasitesine sahip maddelerdir. Nanokompozit, iki veya daha fazla faz içeren ve bu fazlara girenlerden en az biri 10^{-9} (1nm) boyutunda olan karma malzemelerdir.

Çevre kirliliği, gelişen teknolojiyle birlikte nüfus artışına ve endüstrileşmeye bağlı olarak artmaktadır ve bunun sonucu olarak bu kirliliğin azaltılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle tekstil fabrikalarında üretim aşamalarına göre çeşitli bileşim ve miktarlarda atık sular oluşmaktadır. Son yıllarda atık suların temizlenmesinde nanokompozit hidrojellerin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Bu çalışmada, çapraz bağ yoğunluğu farklı iki seri N-vinil-2-pirolidon- itakonik asit (NVP-IA) esaslı kopolimerik hidrojelere ve farklı oranlarda organokil miktarı içeren nanokompozit hidrojelere çözelti ortamında serbest radikal katılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen bu hidrojelere X ışınları kırınımı tekniği (XRD), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Organo kil ve çapraz bağlayıcı miktarının hidrojellerin ve nanokompozit hidrojellerin şişme davranışı ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca, bu tez kapsamında, NVP-IA esaslı nanokompozit hidrojelere kullanılarak sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılması incelenmiştir. Bu amaçla, çözelti ile temas süresi, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, pH, adsorban miktarı, nanokompozit hidrojellerin organo kil içeriği, hidrojinin çapraz bağ yoğunluğu gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Hidrojellerin boya uzaklaştırma kapasiteleri Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Sonuç olarak, NVA-IA esaslı nanokompozit hidrojellerin, sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımının mümkün olduğu görülmüştür.

SUMMARY

SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF N-VINYL 2- PYROLIDONE BASED NANOCOMPOSITE HYDROGELS

Hydrogels have three-dimensional network structure and which capacities absorb large quantities of water. Nanocomposite are composite materials, containing two or more phase and at least one of these phases incomming is 10^{-9} (1 nm) size.

Environmental pollution increases with the developing technology depending on the population growth and industrialization and as a result, it is needed to reduce the pollution. Especially, according to particular stages of production in textile factories, the various composition and quantities of waste water are occurred. In recent years, nanocomposite hydrogels are widely used as adsorbent in cleaning of waste waters.

In this study, two series of N-vinyl-2-pyrrolidone-itaconic acid (NVP-IA)-based copolymeric hydrogels with different cross-linking density and the nanocomposite hydrogels which consist of the different amount of organoclay are synthesized by free radical addition polymerization in solution. These hydrogels have been characterized by X-ray diffraction technique (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electrone Microscope (SEM). The effect of the amounts of the organo clay and crosslinking density on the hydrogels and nanocomposite hydrogels' swelling behaviours and mechanical properties are investigated. In addition, the removal of cationic dyes from aqueous solutions by nanocomposite hydrogels based NVP-IA was investigated in this thesis. For this purpose, effecting of various factors such as treatment time with the solution, initial dye concentration, pH, amount of adsorbent, organo clay contents of nanocomposite hydrogels, crosslinking density of hydrogels on the dye removal capacities of hydrogels was investigated. Dye removal capacities of hydrogels were determined using visible spectrophotometer. Conclusively, it is observed that it is possible to remove cationic dyes from aqueous solutions by using nanocomposite hydrogels based NVA-IA as adsorbent.

1. GİRİŞ

Hidrojeller suda çözünmeyip sulu ortamda şişebilen üç boyutlu ağ yapısına sahip malzemelerdir. Bu özelliklerinden ötürü kontak lens yapımında, yara iyileşmesinde biyoadhezif madde olarak, yapay böbrek membranları, kontrollü ilaç salım sistemleri vb. gibi alanlardaki kullanımlarının yanında atık suların arıtılmasında adsorban olarak da kullanılmaktadırlar. Son yıllarda, atık sulardan boyar maddelerin ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, yüksek adsorplama kapasiteleri nedeniyle, hidrojellerin kullanımı önem kazanmıştır.

Gelişen teknolojiyle beraber hidrojellerin özelliklerini de geliştirmek mümkün olmaktadır. Özellikle 2000'li yılların başından itibaren günümüze kadar hızla gelişen nanoteknoloji sayesinde nanopartiküller, istenilen ürünler içinde dağıtılarak daha üstün özellikte nanaokompozit hidrojeller elde edilebilmektedir. Hem hidrojellerin adsorplama özelliklerinden yararlanıp hemde nanoteknoloji yardımıyla bu özellikleri üstün kılmak mümkün olabilmektedir.

Tekstil endüstrisi, Türkiye'de en hızlı gelişen sanayilerden biridir. Bu hızlı gelişim, üretimden sonra arta kalan yüksek kirlilik taşıyan atık suların arıtılması gerekliliğini de beraberinde getirmektedir. Tekstil fabrikalarında üretim aşamalarına göre çeşitli bileşim ve miktarlarda anyonik ve katyonik boyar madde içeren atıksular oluşmaktadır. Bu atıksuların boyar maddelerden arıtılması konusunda nanokompozit hidrojellerin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Yapılan literatür araştırmasında, boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılmasında farklı polimerik adsorbanların, hidrojellerin ve nanokompozit hidrojellerin kullanımı ile ilgili çalışmaların mevcut olduğu görülmüştür. Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarda, üstün mekanik özellikleri nedeniyle adsorban olarak nanokompozit hidrojeller daha çok tercih edilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında üretilen N-vinil-2-pirolidon-itakonik asit/organo kil nanokompozit hidrojellerinin sentezi ve sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgili bir çalışmaya kaynak araştırmasında rastlanmamış olup tez kapsamında gerçekleştirilen çalışma özgündür.

Bu çalışmada, çapraz bağ yoğunluğu farklı iki seri N-vinil-2-pirolidon- itakonik asit (NVP-IA) esaslı kopolimerik hidrojel ve farklı oranlarda organokil miktarı içeren nanokompozit hidrojel çözelti ortamında serbest radikal katılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen bu hidrojel XRD, FTIR ve SEM analizlerinden yararlanılarak karakterize edilmişlerdir. Organo kil ve çapraz bağlayıcı miktarının hidrojel ve nanokompozit hidrojel şişme davranışı ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca, bu tez kapsamında, NVP-IA esaslı nanokompozit hidrojel kullanılarak sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılması incelenmiştir. Katyonik boya olarak Safranin-T ve Brilliant Cresyl Blue boyar maddeleri ile çalışılmıştır. Bu amaçla, çözelti ile temas süresi, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, pH, adsorban miktarı, nanokompozit hidrojel organo kil içeriği, hidrojel çapraz bağ yoğunluğu gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Hidrojelin boya uzaklaştırma kapasiteleri Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir.

Bu çalışmanın Genel Kısımlar Bölümü'nde, tez konusu ile bağlantılı olarak polimerler hidrojel, nanoteknoloji, kompozitler, nanokompozitler, nanokompozit hidrojel adsorpsiyon konularında bilgi verilmiştir. Ayrıca, sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılmasında hidrojel ve nanokompozit hidrojel kullanımı ile ilgili günümüze kadar yapılmış olan çalışmalar özetlenmiştir.

Malzeme ve Yöntem Bölümü'nde ise, hidrojel ve nanokompozit hidrojel üretiminde kullanılacak kimyasal maddeler, deneysel yöntemler, analizlerde kullanılan yöntem ve cihazlar hakkında bilgi verilmiştir.

Bulgular Bölümü'nde tez kapsamında gerçekleştirilen denemeler ayrı ayrı sunulmuş ve elde edilen sonuçlar tablolar halinde aktarılmıştır.

Tartışma ve Sonuç Bölümü'nde ise çalışmamızda elde edilen bulgular değerlendirilerek, sonuçlar yorumlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERİZASYON

2.1.1. Polimer

Polimer; kelimenin yapısı poli-mer şeklinde olup; bilimsel olarak mer adı verilen aynı ya da farklı birimin n sayıda tekrarı ile oluşan büyük moleküllü bileşikler olarak tanımlanırlar (Çataltaş, 1979). Bir polimerdeki monomer sayısı polimerizasyon derecesiyle ifade edilir. Bir monomerin polimerize edilebilmesi için aktive edilebilir bir çifte bağa ya da birden fazla fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır. Monomerden polimer elde edilmesini sağlayan bu reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir (Özkahraman, 2009).

Polimerler oluştuğu monomer sayısına bağlı olarak adlandırılırlar. İki fonksiyonlu monomerlerin birleşmesiyle lineer, daha çok fonksiyonel grup içeren monomerlerin birleşmesiyle dallanmış ya da çapraz bağlı polimerler oluşmaktadır (Sacak, 2005). Aynı tür monomerlerin oluşturduğu polimerlere homopolimer, iki farklı türde monomerlerin oluşturduğu polimerlere kopolimer, üç farklı türde monomerin birleşmesiyle oluşan polimerlere ise terpolimer adı verilmektedir. Oluşum mekanizmalarının sonucu çok çeşitli özellik ve kullanım alanına sahiptirler (Özkahraman, 2009).

Polimerler ısıya maruz bırakıldıklarında gösterdikleri davranışa göre de termoplastik ve termoset olarak adlandırılırlar. Termoplastikler lineer ve dallı zincir yapısına sahiptirler. Defalarca ısıtılıp soğutularak şekillendirilebilirler. Bu işlemler sonrasında özelliklerini kaybetmezler. Termosetler ise, yüksek çapraz bağlı ağ yapılar olup, ısıtılıp soğutulduklarında geri dönülmez bir şekil değişimine uğrarlar (Çataltaş, 1979).

2.1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları

Başlıca katılma (zincir) polimerizasyonu ve adım (kondenzasyon) polimerizasyonu olmak üzere iki tür polimerizasyon reaksiyonundan söz edilebilir (Pişkin, 1987).

2.1.2.1. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda doymamış bağlar içeren monomerler birbirine katılarak polimerizasyon gerçekleşir. Katılma polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar ve koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir (Özkahraman, 2009). Aşağıda bizim de tez kapsamındaki reaksiyonlarımızda kullandığımız “Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu” reaksiyonlarının mekanizması özetlenmiştir.

Serbest radikal katılma polimerizasyonu bir zincir reaksiyonu olup, ilerleyişini dört basamakta inceleyebiliriz;

Başlama: Aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adım,

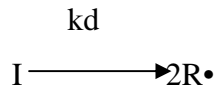
Büyüme: Monomerlerin aktif merkezlere, aktif merkezleri koruyarak katıldığı adım,

Sonlanma: Aktif merkezlerin yok olduğu adım,

Zincir transferi : Aktif merkezin bir başka moleküle aktarıldığı adım olmak üzere dört aşamadır (Hazer, 1993).

Başlama:

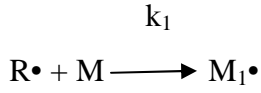
Başlatıcı olarak peroksit ve diazotbileşikleri tercih edilebilir. Ardından başlatıcı olarak kullanılan madde ısı, ışık, vb. etkenler ile bozunarak bir çift radikal oluşturur. Serbest radikaller vinil monomerlerindeki radikal çifte bağ ile reaksiyona girer ve yeni radikal oluştururlar. Bu aşamada reaksiyonda başlatıcı “I”, radikal “R” ile simgelenir.



k_d : Başlatıcının ayrışma reaksiyonu hız sabiti

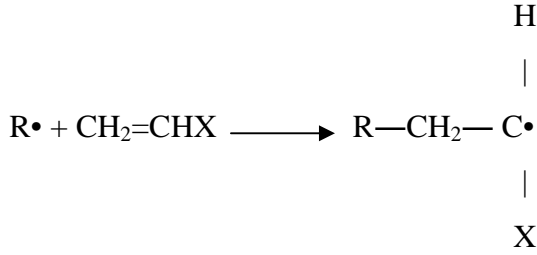
$R\cdot$: Başlatıcı radikal ya da primer radikal

Başlatıcının ayrışması ile bir çift radikal oluşur. $R\cdot$ radikaline, ilk monomer molekülünün (M) katılması ile zincir başlatıcı $M_1\cdot$ radikalinin oluşmasını sağlar.



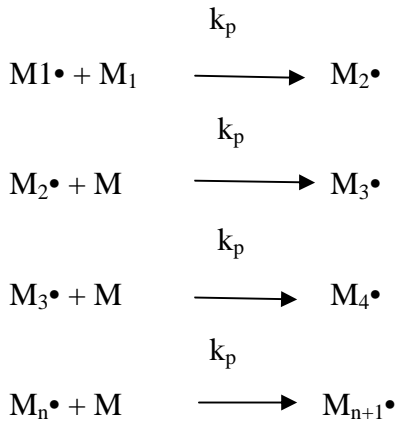
k_1 : Başlama basamağının hız sabiti

Bir vinil monomerinin polimerizasyonu durumunda, reaksiyon aşağıdaki şekliyle yazılabilir (Baysal ; 1981)



Büyüme

Başlama basamağında meydana gelen zincir başlatıcı $M_1\cdot$ radikali, monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Büyüme basamağında, yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir.



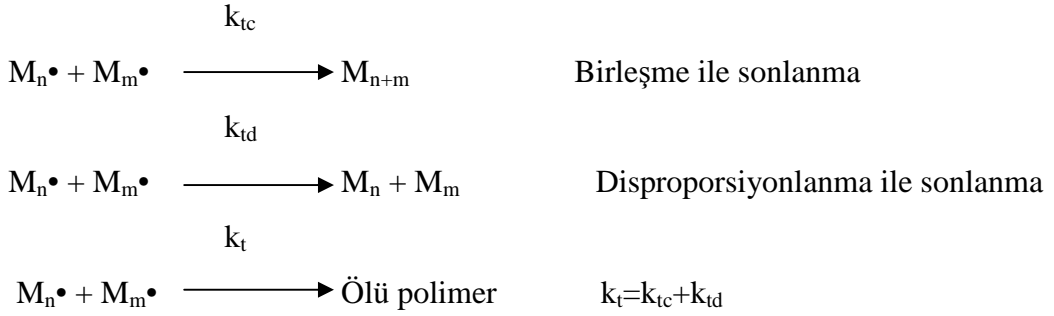
k_p : Büyüme reaksiyonu hız sabiti

Zincirin büyümesine yol açan büyüme reaksiyonu, çok büyük bir hızla ilerler. (Özkahraman, 2009)

Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalmasa bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron çiftli bir kovalent bağ oluşturma ihtimalleri yüksektir ve böylece radikal aktifliklerini yitirirler. Bu durum olmasaydı, ortamdaki bütün monomerler tükeninceye kadar çoğalma sürerdi. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi şeklinde gerçekleşir (Özkahraman, 2009).

Sonlanma basamağı iki türlü olabilir.



Reaksiyonu ile sonlanma basamağı yukarıdaki gibi gösterilebilir (Keleş, 2004)

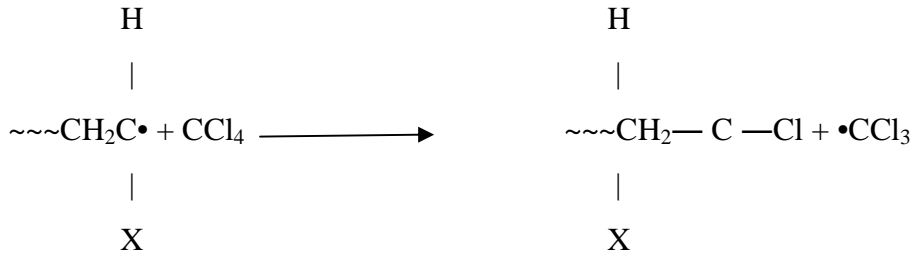
Zincir Transferi

İdeal bir serbest radikal katılma polimerizasyonunun;

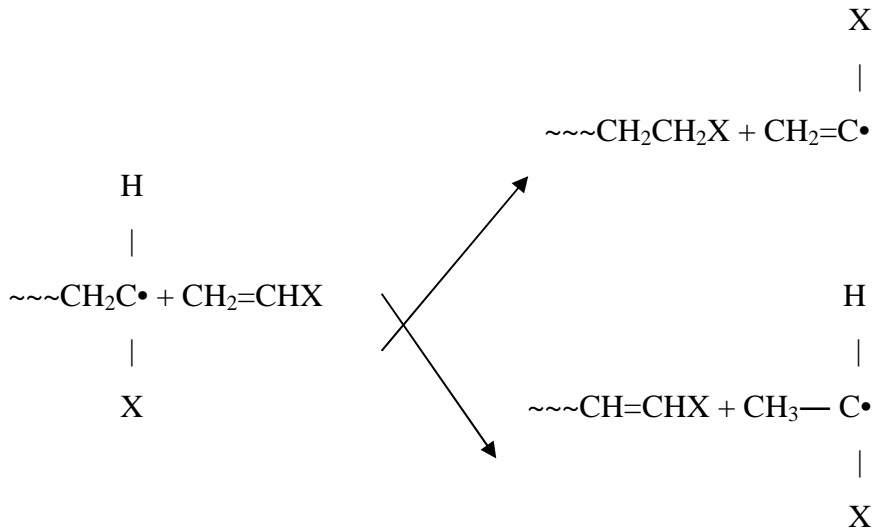
- i. Başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin monomer molekülleriyle etkileşerek ilk monomerik aktif merkezleri oluşturması
- ii. Monomerik aktif merkezlerin yalnızca monomer moleküllerini katarak doğrusal bir şekilde büyümesi
- iii. Polimer zincirlerinin sonlanması adımlarını izlemesi beklenir (Saçak, 2005)

Ancak polimerizasyon ortamının sıcaklığı yeterince yükseltirse, polimerizasyonun tersi anlamına gelen depolimerizasyon tepkimelerde etkin olmaya başlayabilir. Zincir transferi de denilen bu tip reaksiyonlar Flory (1937) tarafından saptanmıştır. Zincir transferi, büyümekte olan bir zincir radikalinin aktifliğinin sistemde bulunan bir başka

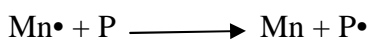
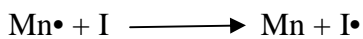
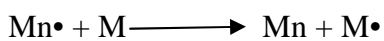
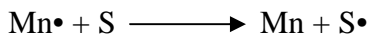
moleküle aktarılması olarak tanımlanır. Radikalın aktarıldığı molekül, monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ya da sistemde bulunan başka maddelerin molekülleri olabilir. Radikalın aktarıldığı molekül, doymamış bir molekül ise radikale bir atom transferi olur (Pabuccuoglu, 2010).



Radikalın aktarıldığı molekül, doymamış karakter taşıyorsa (örneğin vinil monomeri gibi) transfer iki şekilde gerçekleşebilir.



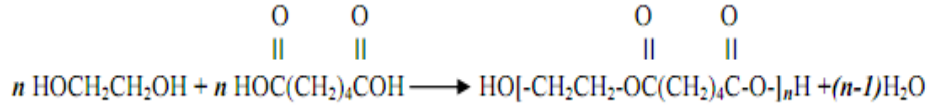
Zincir transferi ile ilgili reaksiyon denklemleri genel olarak aşağıdaki gibidir.



Bu denklemlerde S, M, I ve P çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini gösterirler (Baysal, 1981; Özkahraman, 2009).

2.1.2.2. Adım (Kondenzasyon) Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, küçük bir molekülün çıkması ile benzer veya farklı yapıdaki monomerlerin reaksiyona girmesi sonucu elde edilir. Bu tür oluşuma kondenzasyon polimerizasyonu (adım polimerizasyonu) denir (Pabuccuoğlu,2010). Burada en önemli ön koşul; H₂O, NH₃, CO₃ v.b. gibi küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluşturmaktır.



Bu reaksiyonda etilen glikol ile adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Poliester formülünde n ile gösterilen birim polimer zincirinde yinelenmektedir. Bu birime yinelenen birim denir. Yinelenen birimin bileşeni reaksiyona giren iki monomerinkinden farklıdır. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonudur. Reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer (Hazer,1993). Basamaklı polimerizasyon; polimerlerin molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Basamaklı polimerizasyonda reaksiyon derecesi, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olduğundan istenilen molekül ağırlığı reaksiyonun uygun bir süre sonunda durdurulması ile elde edilir (Saçak,2005).

Reaksiyon, reaksiyona giren maddelerden birinin tamamen tükenmesi ve bütün zincirlerin her iki yönde aynı fonksiyonlu gruplarla sonlanması ile durdurulur.

2.1.3. Polimerizasyon Teknikleri

Polimerizasyon reaksiyonları laboratuvar şartlarında ya da endüstriyel amaçlar için yapılır. Bu reaksiyonlar genellikle aşağıdaki gibi fiziksel yöntemlerle elde edilir. (Saçak, 2005)

Bunlar;

- Kütle (Blok) polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu

2.1.3.1. Kütle Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiği tekniktir. Sıvı, katı, gaz halindeki monomerler bu yolla polimerleştirilebilir. Kütle polimerizasyonun da reaksiyonlar ekzotermiktir, bu nedenle ısı transferi kolayca yapılabilir (Köytepe ve diğerleri, 2006).

Bu polimerizasyonun diğer polimerizasyon yöntemlerine göre polimerizasyon hızının yüksek olması, uygulama kolaylığı, basit ve ekonomik olması, oldukça saf, temiz polimer eldesi, polimerin doğrudan işlenebilmesi gibi üstünlükleri bulunmaktadır. Ancak polimerizasyon sırasında artan ortam viskozitesi, ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırır. Ayrıca tepkimeye girmeyen monomerlerin temizlenmesi gerekir. En önemli dezavantajı açığa çıkan ısının ortamdaki kolayca uzaklaştırılmamasıdır ve sıcaklık kontrolü oldukça zordur. Bu dezavantajlar büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar.

Özellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılan polimerizasyon yöntemidir. Kondenzasyon polimerizasyonları için elverişlidir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer, reaksiyonunun en son aşamalarına kadar oluşamaz (Al, 2008).

2.1.3.2. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü polimerizasyon ortamını

seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir. (Köytepe ve diğ., 2006)

Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine çok dikkat edilmelidir. Çözücünün kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Çözücü olarak su da kullanılabilir örneğin, poliakrilamid, poli(akrilik asit), poli(metilmetakrilat) gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir (Köytepe ve diğerleri, 2006; Saçak, 2005) .

2.1.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Bu yöntemde monomer uygun bir dağıtma ortamı içerisinde süspansiyon haline getirilir. Süspansiyon polimerizasyonunda, su en çok kullanılan dispersiyon ortamıdır. Monomer sulu fazda 0,01–0,5 cm çapında damlalar halinde dağıtılır, yani monomerin suda süspansiyonu yapılır (Besergil, 2003). Süspansiyonunun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için stabilizör kullanılır. Polimer boncuklarının büyüklük dağılımı, karıştırma hızı, karıştırma tipi, monomer fazın hacim fraksiyonu, kullanılan stabilizörün türü ve konsantrasyonu ile kontrol edilir. Stabilizörler, polimerizasyonun başlangıç aşamasında monomer damlacıklarının birleşmesini, son aşamada ise oluşan polimer taneciklerinin aglomerasyonunu engellemek için kullanılır (Özkahraman, 2009). Stabilizatör olarak genellikle jelâtin, kaolin, pudra, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Ayrıca mekanik karıştırma ile damlaların birbirine yapışması engellenir. Polimerizasyon başlatıcısı olarak monomerde (organik fazda) çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Polimerizasyon sonunda elde edilen polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur (Keleş, 2004; Pişkin, 1987).

2.1.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu birbirine karışmayan iki fazdan oluşmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda emülsiyon ortamı olarak genellikle su kullanılır. Emülsiyon yapıcılar yüzey aktif maddeler olup molekül yapılarında hidrofil ve hidrofob gruplar bulundurulur ve bu moleküller polimerizasyon ortamında misel denilen küçük koloidal tanecikler oluştururlar (Baysal, 1981). Misellerde, emülsiyon yapıcı molekülün hidrofil ucu misel yüzeyine doğru, hidrofob ucu ise miselin merkezine doğru yönelir (Sacak, 2005). Miseller oluşuktan sonra ortama monomer katılır ve monomerin bir kısmı miseller içerisine girer. Polimerizasyon miseller içerisinde gerçekleşir (Saçak, 2005). Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge bulunur. Her misel 50- 100 emülsiyon yapıcı madde molekülünden oluşur. Emülsiyon yapıcının miktarı monomere göre arttırılırsa daha küçük boyutlarda, ama çok daha fazla sayıda misel tanecikleri oluşur ve sonuç olarak daha düşük molekül ağırlıklı polimer meydana gelir. Bu yolla polimerin molekül ağırlığını kontrol etmek mümkündür ve molekül ağırlığı dağılımı çok azdır. Reaksiyon ortamının oksijenle temasını kesmek amacıyla azot atmosferinde çalışılır. Diğer sistemlerle kıyaslandığında yüksek polimerizasyon hızı sayesinde yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir (Pişkin, 1999). Ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma ve ısı transferi kolaydır. Üretim sürecinde fazla katkı maddesi kullanıldığından ürünlerde safsızlık oranı yüksektir (Keleş, 2004).

2.2. HİDROJELLER

Yapılarına çözücü alabilen ve çözücü alma kapasitesi kendi kütlelerinin en az %20'si olan çapraz bağlı polimerler kserojel olarak tanımlanır. Çözücü olarak su kullanıldığında bu jellere hidrojel denir. Hidrojeller, çok miktarda su absorplama yeteneğine sahip homopolimer ya da kopolimerlerden oluşan, çapraz bağlı çözünmeyen polimerik ağ yapılar olarak tanımlanabilirler (Byrme ve diğerleri, 2002). Çapraz bağlı bu yapıda bağlar kovalent ya da iyonik olabilir. Bu bağlardan daha zayıf bağlar olan van der Waals ve hidrojen bağları da çapraz bağ gibi davranabilirler. Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında -OH, -NH₂, -COOH, -COOR vb. gibi polar su sever fonksiyonel grupların olması gerekmektedir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar.

Bağlı duruma geçen su ile çevrilen su sever gruplardan dolayı jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jeldeki su sever grupların fazlalığı şişmeyi daha da arttırır. Hidrojellerin ilk uygulamalarından biri, kontakt lens eldesinde kullanılmalarıdır (Fillmore ve diğerleri, 1979).

2.2.1 Hidrojellerin Şişmesi

Polimer yapısındaki belirli bir hacmin ani değişimine şişme denir (Özgündüz,2006). Şişme sadece küçük çözücü moleküllerinin, polimerin gözenek ve boşluklarına dolarak polimer fazına girmesi olayı değildir. Aynı zamanda küçük moleküllü bir sıvının polimer yapısında bir değişme oluşturması ile birlikte polimer tarafından soğurulması prosesi de şişmedir (Khare ve diğerleri, 1993).

Şişme, polimer moleküllerinin çok büyük olmasından dolayı tek yönlü karışma ile gerçekleşir. Küçük moleküllü bir sıvının polimerdeki bir çözeltisi olan şişmiş polimer, saf haldeki küçük moleküllü sıvı tabakası ile belli bir süre için birlikte bulunur. Ardından polimer zincirleri yeterli bir miktarda birbirlerinden uzaklaşır ve çözücü molekülleri polimer içine yavaş yavaş difüzyonlanmaya başlarlar. Burada daha derişik bir çözelti tabakası ile daha seyreltik bir çözelti tabakası bir arada bulunur. Bir süre daha geçtikten sonra, bu iki tabakanın derişimleri birbirine eşit olur ve tek fazlı homojen bir sistem ortaya çıkar. Şişme sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırsız şişme kendiliğinden çözeltiye dönüşen şişmedir. Böyle bir olaya çözünme denir (Özgündüz, 2006).

Küçük moleküllü bir sıvının hareketliliği çok yüksek, makromoleküllerin hareketliliği ise tersine çok düşüktür. Bu yüzden büyük moleküller bir çözücü fazına geçmekte zorlanırlar ve bir polimer çözünmeden önce içine çok miktarda sıvı alarak şişer. Sınırlı şişme küçük moleküllü sıvılar ile polimerlerin etkileşmesidir. Sıvıların polimer tarafından tutulma aşaması sınırlandığı zaman, polimerin kendiliğinden çözünmesi mümkün olmaz yani polimer zincirleri tam olarak ayrılamazlar. Sonuçta birisi küçük moleküllü sıvının polimerdeki çözeltisi ve diğeri saf haldeki küçük moleküllü sıvı olmak üzere iki faz bir arada bulunur. Bu fazlar açıkça gözle görülebilir bir ara yüzey ile ayrılmıştır ve dengededir. Eğer polimer kimyasal bağlardan meydana gelen bir ağ

yapıya sahipse, polimerin ısıl bozunma sıcaklığının altındaki herhangi bir sıcaklıkta zincirler birbirinden ayrılamaz. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmez ama jel oluşturarak şişebilirler. Şişme, polimerik ağ yapılarının karakteristik bir özelliğidir. Çapraz bağlanma miktarına bağlı olarak polimerik ağlar çözünmeden çok yüksek miktarda sıvı absorplayabilirler. Bir polimerik jelin şişme yeteneğini içerdiği fonksiyonel grupların birbiriyle ve çözücüyle etkileşimi belirlemektedir. Zincirler arası itme ve çekme, kovalent olmayan elektrostatik, hidrofobik, Van der Waals ve hidrojen bağından etkilenmektedir. Hidrofobik etkileşimler bu tür fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimlerdir ve bu da jelin şişme davranışını etkilemektedir (Chung ve diğerleri, 2001; Arndt ve diğerleri, 1994; Kim ve diğerleri, 2003).

2.2.1.1 Şişme Karakterizasyonu

a. Dinamik şişme çalışmaları

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Alexev ve diğ., 1999; Dolbow ve diğ., 2004).

% Şişme, % S; aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\%S = (m_1 - m_0) * 100 / m_0 \quad (2.1)$$

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 sahip olur.

b. Denge de su içeriği

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için denge şişme değeri (S_d)

$$S_d = (m_d - m_0) / m_d \quad (2.2)$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte m_d ; dengedeki sismis hidrojel kütlesini, m_0 ; kuru hidrojel kütlesini göstermektedir (Saraydın ve diğerleri, 2004).

c. Şişme Kinetiği ve Diffüzyon Türünün Belirlenmesi

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

$$F = M_t / M_d = kt^n \quad (2.3)$$

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 ağyapısına bağlı olarak değişen bir sabiti göstermektedir (Fick Sabiti).

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

$$\ln F = \ln k + n \ln T \quad (2.4)$$

Çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı hidrojellerde sismeyi denetleyen iki önemli parametredir. Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılmaktadır (Peppas ve diğerleri, 1986; Ende ve diğerleri, 1996; Ende ve diğerleri, 1997; Evren, 2012; Emik, 2003; Dalaran, 2011).

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

Fick tipi olmayan difüzyon (Non-Fickian) : $0,5 < n < 1$ olması durumunda, hidrojin şişmesi relaksasyon kontrollüdür. Yani suyun difüzyonu polimer segmentlerinin genişlemesi ile sınırlandırılmış olup suyun difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha büyüktür.

Pseudo-Fickian difüzyon: $n < 0,5$ olması durumunda difüzyon tipi “Pseudo Fickian Difüzyon” olarak tanımlanır.

Süper durum (Durum II) : Birçok uygulamada da arzu edilen $n = 1$ olduğu durumda, hidrojin şişmesine, suyun difüzyon hızı ve polimer zincirlerinin gevşeme hızı aynı anda etki eder. Hız kontrolü, çözücü difüzyonu ve polimer relaksasyonu ile birlikte sağlanmaktadır. Süper durumda kütle iletimi zamanla lineer ilişkilidir.

2.2.2. Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojellerin için farklı sınıflandırmalar yapılabilir. Hidrojeller, hazırlama yöntemine, fiziksel yapılarına, içerdikleri yan gruplara, çapraz bağlanma durumlarına göre ve ortam koşullarına duyarlılıklarına göre sınıflandırılabilirler.

2.2.2.1. Hidrojellerin Hazırlama Yöntemine Göre Sınıflanması

Hidrojeller hazırlama yöntemine göre dört sınıfta incelenirler (Hazer ,1993);

1- Hopolimer hidrojeller: Tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuş yapılardır .

2-Kopolimer hidrojeller: İki monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşur. Ancak monomerden en az birinin hidrofilik yapıda olması gerekir.

3-Çoklu polimer hidrojeller: Üç yada daha fazla sayıda komonomerin reaksiyonu ile oluşurlar .

4-IPN(interpenetrating) hidrojeller: Çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşurlar.

2.2.2.2. Hidrojellerin Fiziksel Yapılarına Göre Sınıflanması

Hidrojeller fiziksel yapılarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar (Erce, 2006);

1- Amorf hidrojeller : Makromolekül zincirleri gelişigüzel yerleşmiştir.

2-Yarı kristalin hidrojeller: Yapı içerisinde makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımlar mevcuttur.

3-Hidrojen bağlı yapılar: 3 boyutlu yapı hidrojen bağlarıyla oluşmuştur.

2.2.2.3. Hidrojellerin İçerdikleri Yan Gruplara Göre Sınıflanması

Başlıca iki ana grup altında incelenirler. Bunlar;

1-İyonik Hidrojeller: Anyonik, katyonik ve amfolitik hidrojeller olarak üçe ayrılırlar. Yapılarındaki iyonize olabilen gruplar, uygun pH ve iyonik şiddette, iyonize olarak hidrojelde sabit yükler oluştururlar (Khare ve diğerleri, 1993).

2- İyonik Olmayan Hidrojeller: Yapılarında iyonik grup içermediklerinden yüksüzdürler. Akriamid esaslı hidrojeller bu gruba örnek olarak verilebilir (Özkahraman, 2009).

2.2.2.4. Hidrojellerin Çapraz Bağlanma Durumuna Göre Sınıflanması

Hidrojeller, çapraz bağlanma durumuna göre iki gruba ayrılırlar.

1- Fiziksel Hidrojeller: Bu yapılarda çapraz bağlanma kovalent karakterde değildir. Bu tür hidrojellerde zincir etkileşimleri söz konusudur. Bu etkileşimler hidrojen bağı, iyonik çekimler gibi ikincil kuvvetlerdir (Park ve diğerleri, 1993).

2-Kimyasal Hidrojeller: Kovalent bağlarla çapraz bağlanmış hidrojellerdir (Park ve diğerleri, 1993).

2.2.2.5. Hidrojellerin Ortam Koşullarına Duyarlılıklarına Göre Sınıflanması

Hidrojeller ortam koşullarına duyarlılıkları açısından çeşitli sınıflara ayrılırlar. Çevresel faktörlerin çok küçük değişimlere uğramasıyla, mikro yapılarında, hidrofilitikten hidrofobluğa ani ve geri dönüşlü geçiş yapabilirler (Gehrke ve diğerleri, 1998).

Sıcaklığa Duyarlı Jeller: Jellerin sıcaklığa duyarlılığı, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerin sıcaklığa duyarlılığı ile ilgilidir (Okay ve diğerleri, 2002). Bu polimerlerin en önemli özellikleri diğer metaryallerin aksine sıcaklık artışı ile büzülmesidir. Bu tür polimerler sıcaklık belli bir değerin üstüne çıktığında faz ayrımı meydana gelerek büzülür. Bu sınır sıcaklık değerine en düşük kritik çözelti sıcaklığı (lower critical solution temperature) LCTS adı verilir (Gürdağ, 2010). Örnek olarak, poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) ve poli(vinilmetileter) (PVME) polimerleri verilebilir.

pH'a Duyarlı Hidrojeller: pH' a bağlı olarak şişme yada büzülme davranışının gözlemlendiği iyonik ağ yapılarıdır. Bu iyonik ağ şeklindeki yapılar zincirlerine takılı hem asidik hem de bazik gruplar içerir (Yılmazturk, 1998). Uygun pH ve iyonik güce sahip sulu ortamda bu gruplar iyonlaşarak jel de sabit bir elektriksel yük (negatif yada pozitif) oluştururlar. Bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucunda ağ yapıya çözücü girişi artarak yapı şişer (Oğuz ve diğ., 2001).

Elektriksel Alana Duyarlı Hidrojeller : Bu tip jeller daha çok dış alandan gelen uyarılara cevap verebilen hidrojellerden üretilirler (Saçak, 2005). Jel, gözenekli zar (membran) şeklinde hazırlanır ve kenarlarındaki bir desteğe tutturulur. Elektrik akımı uygulayarak jel büzülmesi veya şişmesi sağlanabilir. Jel büzüldüğünde zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman gözenekler büzülür ve akış durur. Akımı, orta değerlerde tutarak gözenek boyutunu kontrol edilebilmektedir. Böylelikle hangi akım değerlerinde hangi moleküllerin membrandan geçebileceğinin anlaşılması mümkün olmaktadır (Özkahraman 2009).

Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller: Kolloidal haldeki manyetik parçacıkların çapraz bağlı hidrojellerin içine yerleştirilmesiyle oluşmaktadır. Jel manyetik alana girdiğinde ısınırken manyetik alan kaldırıldığında jel soğuyarak başlangıç haline gelmektedir (Gürdağ, 2010).

2.3. NANOTEKNOLOJİ

2.3.1. Nano bilimi ve Nanoteknolojinin Tanımı

Nanobilimi maddenin 1-100 nm boyutlarında gösterdiği özellikleri anlamak ve bulmak, nanoteknoloji ise bu özellikleri kullanarak insan hayatını kolaylaştıracak ve iyileştirecek yeni ve daha iyi özelliklere sahip ürünler elde etmeyi hedefleyen teknoloji alanıdır (Erkoç, 2011). Nanoteknolojinin temeli, doğadaki atomik dizilimi taklit etmeye dayanır. Böylelikle istenen ürünü elde etmek için atomlar ve moleküller tek tek alınıp hassas bir şekilde birleştirilirler (Köytepe ve diğerleri, 2006). Yunancada 'cüce' anlamına gelen nano, fizikte ise 1 metrenin milyarda birine eşittir.

$$1\text{m} = 10^3 \text{ mm} = 10^6 \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm}$$

2.3.2. Nanoteknolojinin Tarihi

Nanoteknoloji 29 Aralık 1959'da Amerikan Fizik Cemiyetinde Richard Feynman'ın "Plent of room at the bottom" adlı konuşmasında nanoteknolojide yapılabilen olaylardan bahsetmesi ile başlamıştır. Feynman atomları ve molekülleri çok hassas aletlerle istediği gibi düzenleyerek, çok küçük boyutlarda operasyon yapılabilabileceğinden bahsetmiştir. Feynman küçük boyutlarda Van der Waals gibi mikro düzeyde zayıf kuvvetlerin önemli hale geleceğini, yerçekimi gibi kanunların öneminin azalacağını savunmuştur. (Nanoturk, 2011)

Nanoteknoloji terimi ilk kez "Temel Nano-Teknoloji Konseptleri" adlı makalede Norio Taniguchi (1974) tarafından kullanıldı. Norio Taniguchi'ye göre nanoteknoloji : "Atom-atom ya da molekül-molekül ayırma, birleştirme, bozma sürecidir." (Nanoturk, 2011)

Ardından 1981'de STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) Gerd Binnig ve Gerhard Rohrer tarafından üretilmiştir. Bu mikroskop ile atomların yerlerinin değiştirilebilmesi mümkün olmuştur. 1986'da Binnig, Quate ve Gerber atomik kuvvet mikroskobunu (AFM) üretmiştir. 1988' de ilk nanoteknoloji dersi Eric Drexler tarafından verilmiştir. 1989'da IBM bilim adamı Don Eigler nikel yüzeye ksenon atomları ile IBM yazısını yazmıştır. 1989'da ilk nanoteknoloji "Nanotechnology" dergisi yayına çıkmıştır ve bu dergi hala yayımlanmaktadır. 1990'da Japonya nanoteknoloji projelerine başlamıştır. 1991'de Sumio Iijima karbon nanotüpü üretmiştir. 1993'de ilk Feynman Ödülü verilmiştir. 1996'da Nasa nanoteknoloji üzerinde çalışmaya başlamıştır. Aynı yıl ilk nanoteknoloji şirketi Zynex kurulmuştur. 2001' de Askeri gelişmeler için nanoteknolojik araştırmalara başlanmıştır. Nanoteknoloji hızlı bir şekilde 21. yüzyılın endüstriyel devrimi olarak görülmektedir. Nanoteknoloji yediğimiz gıda ürünlerinden, giydiğimiz kıyafetlere, kullandığımız ilaçlardan, bilgisayarlarımızın gücüne, sürdüğümüz otomobillerden, yaşadığımız evlere kadar hayatımızın her noktasını etkileyecektir. Uzun vadede nanoteknolojinin etkisi tarihte buhar gücünün, elektriğin kullanımı kadar yaygın olacağı düşünülmektedir (Doğan, 2006).

2.3.3. Nanomalzeme Elde Etme Yöntemleri

Nanoyapı elde etmek için iki ana yöntem vardır. Aşağıdan yukarıya (“bottom-up”) ve yukarıdan aşağıya (“top down”) olarak isimlendirilen bu iki yöntemi şöyle özetleyebiliriz:

Bottom-up, aşağıdan yukarıya yaklaşımı (küçükten büyüğe), moleküler nanoteknolojiyi belirtir. Organik veya inorganik yapıları, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder (Nanotek, 2009).

Top-down, yukarıdan aşağıya yaklaşımı (büyükten küçüğe), makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade eder. Teknolojinin bugünkü yüksek seviyesi sebebi ile yapılan çalışmaların çoğu yukarıdan aşağıya (top-down) sınıfına girmektedir (Kimyaevi, 2011).

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren birçok endüstride kullanılan yöntemler sürekli iyileştirilmiş, üstün kalite anlayışı geliştirilmiştir. Mikroteknoloji ürünü olarak tanımlayabileceğimiz parçalar otomobil, elektronik, iletişim gibi sektörlerde çok kullanılır olmuştur. Günümüzde ise mikroteknolojilerden daha küçük teknolojilerin, nanoteknolojinin, kullanımını yaygınlaşmaktadır. Nanoteknoloji ile sanayide, bilişim teknolojilerinde, sağlık sektöründe ve daha birçok alanda yeni ürünler geliştirilecek, günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değişecektir (Nanotek, 2009).

2.3.4. Nanoteknolojinin Amaçları

Nanoteknoloji, nano ölçeğinde atom üstüne atom koyarak cisimler yaratmayı, elmas benzeri karbon kristalleriyle, bilye yatakları ve eksenler oluşturmayı amaçlamaktadır. Bu sayede çok hafif, yüksek mukavemetli, akıllı, çok ucuz, temiz materyaller elde edilecektir. (Aroguz, 2004)

İlerideki yıllarda nanometre ölçekli yapıların analizi, nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması, nanometre ölçekli yapıların imalatı, nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi, nano ölçekli cihazların geliştirilmesi amaçlanmaktadır (Nanoturk, 2011).

2.3.5. Nanoteknolojinin Kullanım Ve Uygulama Alanları

Nanoteknoloji elektronik ve yarı iletken teknolojisinden, biyo-sensörlere, nano tüplerden nano tanecik sistemlerine, katalizörlerden akıllı moleküllere, yüzey kaplamalardan nanoboyutta boyamalara, mikro cerrahiden nano robotlara kadar bir çok alanda kullanım olanağı bulmuştur. Başlıca uygulamalarını üç alanda toplayabiliriz (Doğan, 2006).

2.3.5.1. Endüstriyel Alan

Mikro makineler, mikro pompalar, mikro sensörler geliştirme, opto-elektronik elemanların imali, bir araya getirilmesi, nano boyutlu kaplamalar, monolayer katalizörlerle tepkimelerin kontrolü, nano boyutlu elemanlar arası bağlantılar, chip ve CD üretimi olarak sıralanabilir (Chiang ve diğ., 2005).

2.3.5.2. Tıp ve Sağlık Alanı

Mikro-nano cerrahi(özellikle göz ve beyin cerrahisi), hücre, doku ve moleküler (DNA gibi) hasar belirlenmesi ve onarımı, biyosensörler, floresans ve fosforesans nano tanecik sistemleri içeren yarı iletken maddeleri kullanarak antikor ve DNA dedektörleri gelişimi, bu sistemleri kullanarak kan örneklerinde bir çok patojenik ve hasarlı yapıların aynı anda ve paralel belirlenmesi örnek olarak verilebilir (Chiang ve diğ., 2005).

2.3.5.3. Bilimsel Araştırmalar

Yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, yüzey işlemleri, nano litografi, akıllı moleküllerin geliştirilmesi, atom ve moleküllerin istenilen yere taşınması veya önce ayrılarak sonra tekrar birleştirilmesi, mikroorganizmaların taşınması, DNA-modifikasyonu, nanoteknolojinin yeni kullanım alanlarının araştırılması bazı araştırma konularıdır (Chiang ve diğ., 2005).

2.3.6. Nanoteknolojinin Günümüzde Uygulama Örnekleri

- 1-Karbon nanotüp ve nano litografi,
- 2-Karbon lifler üreterek hidrojen bataryası olarak kullanma,
- 3-Nano kütüphaneler,
- 4-Veri bilgi depolama,
- 5- Hücre onarım robotları,
- 6- Nano robot ve nano ölçekli ilaç taşıyıcıların yapımı,
- 7- Nanocerrahi,
- 8-Plastik şişelerin monolayer silisyum dioksitle kaplayarak cam ve plastiğin üstün özelliklerinin birleştirilmesi,
- 9- Polietilen üretiminde zincir yapısı değişimi ile çelikten sağlam taşıyıcı halat üretimi,
- 10- n ve p tipi transistör ve elektronik devrelerin imali,
- 11-Femto saniye-nanoteknoloji ile moleküllerde birçok kimyasal ve fiziksel özelliğin ölçülmesi,
- 12-Tekstilde nanoteknoloji uygulaması ile nanometre kalınlıkta liflerden, özellikle karbon liflerden kumaş hazırlanması, kumaşların monolayer bir madde ile kaplanarak su tutmayan ve yanmayan ama esnekliğini koruyan kumaş üretimi.
- 13-Nano partiküllerden boya hazırlayarak çizilmez ve dayanıklı yüzey boyamaları ve yüzey işlemleri,
- 14- Nano boyutta organometalik katalizörlerle yüzeyin kaplanması ve yüzey tepkimelerinin kontrolü (Dağ, 2006).

2.3.7. Türkiye'de Nanoteknolojinin Durumu

Gelişmiş ülkelerde 1990'lı yıllarında nanoteknoloji süreci başlamıştır ancak ülkemizde nanoteknolojinin önemini farkını varılması uzun yıllar almıştır. İleri teknoloji ülkelerinin konuya yaptıkları yatırımlar katlanıp, uzun dönem planları ortaya çıkınca nanoteknolojinin yaklaşmakta olan yeni bir teknoloji devrimi olduğu anlaşılmıştır. Ülkemizde nanoteknolojinin önemi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) projesi ile çeşitli kesimlere duyurulmuştur (Süzer, 2006). Bu oluşum ardından Nanoteknoloji Türkiye'de büyük holdinglerin dönem planlarında yer almaya başlamıştır. Ancak şu aşamada Türkiye üretici pozisyonuna geçmek yerine nanoteknoloji ürünlerini ithal etmektedir. Nanoteknolojide hızla yol alınabilmesi ülke ekonomisine katkı yapar duruma gelebilmesi için ülkemizde nanoteknoloji alanındaki AR-GE çalışmalarına ve bu alanda yapılan bilimsel araştırmalara önem verilmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda üniversitelerde "Nanoteknoloji Merkezlerinin" kurulması, bu alanda yapılacak çalışmalara destek verilmesi önem taşımaktadır. Örneğin ABD'de Cornell Üniversitesinde kurulan nanoteknoloji araştırma merkezi (CNC) ABD'nin her köşesinden çok sayıda araştırmacıya etkin bir hizmet sunarak nanoteknoloji alanındaki çalışmaları desteklemektedir (Çıracı , 2006).

2.4. KOMPOZİTLER

2.4.1. Kompozit Malzeme

İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan malzemelere "Kompozit Malzeme" denir (Pişkin, 1999). Başka bir deyişle birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacı ile bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden veya fazlardan oluşan malzemeler olarak da adlandırılabilir.

Kompozit malzeme türleri şunlardır:

Polimer Kompozitler,

Metal Kompozitler,

Seramik Kompozitler.

Kompozit malzemelerin üç ana elemanı bulunmaktadır. Bunlar;

a. Matris Elemanı

Kompozit malzemelerde matrisin üç temel fonksiyonu vardır. Bunlar, takviye elemanını bir arada tutmak, yükü takviye elemanlarına dağıtmak ve takviye elemanlarını çevresel etkilerden korumaktır (Besergil,2003). İdeal bir matris malzemesi başlangıçta düşük viskoziteli bir yapıda iken daha sonra takviye elemanını sağlam ve uygun bir şekilde çevreleyebilecek katı forma kolaylıkla geçebilmelidir. Matris malzemesi, termoset veya termoplastik polimer malzeme olarak sürekli fazı oluşturur. Termosetler grubunda ağırlıklı olarak poliesterler kullanılır. Termoplastik grubunda poliamid ve polipropilen yaygın olarak kullanılmaktadır.

b. Takviye Elemanı

Kompozit malzemeler, kullanılan takviye elemanının türüne göre, tanecik takviyeli ve lif takviyeli kompozitler olarak iki grupta incelenirler (Saçak, 2005). Matris malzeme içinde yer alan takviye elemanı kompozit yapının temel mukavemet elemanlarıdır. Düşük yoğunluklarının yanı sıra yüksek elastik modülüne ve sertliğe sahip olan elyaflar, kimyasal korozyona da dirençlidir (Baysal, 1981). Günümüzde kompozit yapılarda kullanılan en önemli takviye malzemeleri elyaflardır. Bu elyaflar özellikle modern kompozitlerin oluşturulmasında önemli bir yer tutarlar. Karbon, grafit, boron, silisyum karbür, alümina, cam ve polietilen, kısa veya uzun sürekli elyaf formunda kullanılır ve matrisi yaklaşık % 60 hacim oranında pekiştirici işlevi olan malzemelerdir (Pabuccuoglu, 2010). Tanecikli takviye elemanı olarak ise kil, mika, silikatlar, mikroküreler, metal tozları, veya parçaları kullanılabilir. Tanecikli takviye elemanları ucuzdurlar, kompozitlerinin yapımı kolaydır ve karmaşık geometrili ürünlerin üretiminde sorun yaratmazlar (Saçak, 2005).

c. Katkı Maddeleri

Dolgular, kimyasallar ve diğer katkıları matrise yapının iyileştirilmesi ve geliştirilmesi amacıyla ilave edilmektedirler. Bu gruptaki kompozit malzemeler uçak-uzay, savunma,

yapı-inşaat, tüketim mallarında, korozyon dayanımı gerektiren uygulamalarda, elektrik-elektronik, denizcilik, kara taşıtlarında ve özel amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle otomotiv sektöründe giderek artan ve % 6'ya yaklaşan bir uygulama artış hızı görülmektedir (Besergil, 2003).

2.4.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin sınıflandırılması (Besergil,2003)

- a. Elyafli kompozitler,
- b. Parçacıklı kompozitler,
- c. Tabakalı kompozitler,
- d. Karma kompozitler.

2.4.3. Kompozitler Malzemelerin Sağladığı Avantajlar

- 1. Yüksek mukavemet :** Kompozitler yüksek mukavemet değerleri sağlayan malzemeler arasında en etkin olanlardan birisidir.
- 2. Hafiflik :** Kompozitler birim alan ağırlığında hem takviyesiz plastıklere, hem de metallere göre daha hafiftirler.
- 3. Tasarım esnekliği :** Kompozitlerden bir tasarımcının aklına gelebilecek her türlü karmaşık, basit, geniş, küçük, yapısal, estetik, dekoratif yada fonksiyonel amaçlı ürün tasarlanabilir.
- 4. Boyutsal stabilite :** Çeşitli mekanik, çevresel baskılar altında termoset kompozit ürünler şekillerini ve işlevselliklerini korumaktadırlar.
- 5. Yüksek Dielektrik Direnimi :** Kompozitlerin göze çarpan elektrik yalıtım özellikleri, birçok komponentin üretimi konusunda tercih nedenidir.
- 6. Korozyon dayanımı :** Kompozitlerin antikoroziv özelliği, diğer üretim malzemelerinden üstün olan niteliklerinden biridir.

7. Kalıplama kolaylığı : Çelik türündeki geleneksel malzemeler parçanın birleştirilmesi ve sonradan monte edilmesi gibi işlemler gerektirir. Kompozitler bu işlemleri tek parçada kalıplama olanağı ile ortadan kaldırmaktadırlar.

8.Yüzey uygulamaları : Kompozit ürünlerde matris elemanı olarak sıklıkla kullanılan poliester reçine, özel pigment katkıları ile sonradan renklendirilebildiği gibi amaca göre kendinden renkli olarak da üretilebilir.

9.Şeffaflık özelliği : Kompozitler cam kadar ışık geçirgen olabilir. Tam şeffaf olduklarında ışığı yayması sayesinde, diffüze ışığın önem kazandığı seralarda ve güneş kolektörü yapımında önemli avantaj sağlarlar.

10.Beton yüzeylere uygulama imkanı : Kompozitler beton yüzeylere mükemmel yapışır. Özellikle, betonun gözenekli olması nedeniyle, kompoziti oluşturan ana malzemelerden poliester reçinenin beton gözeneklerinden sızması ve beton kütle içinde sertleşmesinden dolayı mükemmel bir yapışma sağlanır.

11.Ahşap yüzeylere uygulama imkanı : Kompozitler ahşap yüzeylere yapışma özelliğine sahiptir. Ancak ahşabın kuru olması ve stiren içeren poliester reçine ile iyi bir şekilde emdirilmesi gerekir.

12.Demir yüzeylere uygulama imkanı : Demir yüzeyleri pas ve yağ kalıntılarından temizlendikten sonra kompozitlerle kaplanabilir. Bu sayede demir ve çelik yüzeyler, kompozitlerle kaplanarak korozyon etkilerinden korunmaktadır.

13.Yanmazlık özelliği : Kompozitlerin alev dayanımı, kullanılan poliesterin özelliğine bağlıdır. Alev dayanım özelliğinin arandığı yerlerde “Alev dayanımlı” poliester kullanılarak kompozite aleve karşı dayanım özelliği kazandırılabilir.

14.Kompozitler sıcaklıktan etkilenmez : Poliester esaslı kompozit ürünler, termoset plastikler grubundan poliester reçineler ile yapıldığı için yumuşamaz ve şekil değiştirmez. Isı dayanıklılığı kullanılan poliester reçinenin cinsine bağlıdır.

15.Kompozitler içine farklı malzemeler gömülebilir : Kompozitler içine demir, ahşap, halat, tel, mukavva, poliüretan sert köpük gibi malzemeler gömülerek mekanik özellikleri farklılaştırılabilir.

16.Tamir edilebilirlik özelliği : Tamir izlerinin görünmemesi için, onarım işleminin bir kalıp üzerinde yapılması, yada onarımdan sonra zımpara veya boya yapılması gerekir.

17.Kompozitler kesilip delinebilir : Kompozitler, tahta gibi kolayca kesilir, delinir, zımparalanır. Bu amaçla kullanılan aletlerin sert çelik veya elmas uçlu olması halinde daha iyi sonuç alınmaktadır (İkizler,1982).

2.5. NANOKOMPOZİTLER

2.5.1. Nanokompozit

Genel olarak bileşimine girenlerden en az biri 10^{-9} m (1nm) boyutunda olmak üzere farklı yapıdaki iki veya daha fazla sayıda fazdan oluşan birleşik/karma malzeme olarak tanımlanmaktadır (Erkoç, 2011).

Nanokompozit terimi, seramik, metal, plastik gibi genel temel malzeme grupları için moleküler seviyede yapısı düzenlenmiş kompozit malzemelerin isimlendirilmesi için kullanılır. Bunun yanında nanokompozit yapılar ve dispersiyonlar hem organik (sentetik veya doğal) ve anorganik materyaller hem de bunların karışımları yani hibritleri üzerinde yoğunlaşmıştır (Erkoç, 2011).

2.5.2. Killer

Genel olarak kil, bir kristal yapısına sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, yeteri miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan bir malzemedir. (Yılmaz, 2007) Minerolojik bileşiminde %90'a kadar kil minerali bulunduran kayalara kil denilmektedir. Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyumlu silikat bileşikler olduğunu göstermiştir. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanır. Killer alüminyuma ilave olarak, özellikle magnezyum ve demir içerirler. Bazıları ise hiç alüminyum bulundurmaz (Albayrak, 2003).

Kilin kimyasal bileşim formülü : $mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$

Killer ince taneli yapılardan ve üst üste sıralanmış katmanlardan oluşmaktadırlar (Al, 2008) .

Kil, önemli bir endüstriyel hammaddedir. Dünyadaki çeşitli büyüklükteki yataklar tuğla, boru, çanak, çömlek yapımında, seramik, kimya, kozmetik, kağıt, kauçuk sanayisinde, özellikle sondaj çamuru, petrol işlenmesinde katalizör olarak kullanılır (Yılmaz, 2007).

2.5.2.1 Yapısı

Killer hakkında modern bilgilerin çoğu, XRD kameraları ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmiştir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanmakta, kimyasal bileşimdeki anormallikler açıklanmakta ve sınıflandırma yapılmaktadır (Akıncı,1963).Tüm kil minerallerinin farklı iki yapı taşından oluştuğu belirlenmiştir.

İlk yapı, merkezde silisyum atomu, köşelerinde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksilin yer aldığı düzgün dörtyüzlüdür. Bu yapıya tetrahedral tabaka denir (Al, 2008).

İkincisi ise; merkezde alüminyum, demir veya magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksil iyonlarının yer aldığı düzgün sekizyüzlüdür. Oluşan bu yapıya ise oktahedral tabaka denir (Al, 2008).

2.5.2.2 Killerin Sınıflandırılması

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine buldukları ortamlarına göre sınıflandırılmıştır.

A. Amorf olanlar: Allofon grubu

B. Kristalin olanlar:

1. İki tabakalı tipler

- i. Eş boyutlu olanlar Kaolin grubu kaolinit, dikit, nakrit
- ii. Uzamış olan Halloyisit grubu

2. Üç tabakalı tipler

i. Genişleyen şebeke yapılı olanlar

Eş boyutlu olanlar:Montmorillonit grubu: montmorillonit, sasonit.

Uzamış olanlar:Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit

ii. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar: İllit grubu

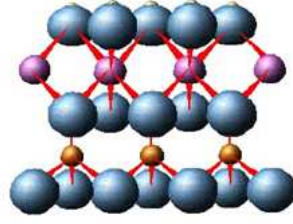
3. Düzenli karışık tabakalı tipler:Klorit grubu

4. Zincir yapılı tipler: Atapuljit, sepiyolit, paligorskit (Akıncı, 1963)

Genişleyen şebeke grubuna giren montmorillonit, yüksek katyon değiştirme kapasitesi, şişme kapasitesi, yüksek yüzey alanı, güçlü adsorbsiyon ve absorpsiyon özelliklerinden dolayı, uygulamalarda geniş yer tutmaktadır (Al, 2008).

2.5.2.3 Kaolinit

Kaolinit en çok rastlanan kaolin mineralidir. Kaolinitin, kapalı formülü $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ 'dir. Kimyasal bileşimi %41.2 Al_2O_3 , %48 SiO_2 ve %10.8 H_2O 'dur. Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzündeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla birim katmanı olmuştur. Çok sayıda örneğin yaklaşık 100 birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve partiküllerin gelişi güzel dağılarak bir araya gelmesiyle kaolinit minerali oluşmuştur (Çetintaş, 1999). En basit bileşim kaolinitin katman yapısıdır tek oktahedral tabaka bazı oksijen atomlarının paylaşımı ile bir tek tetrahedral tabakaya bağlanmıştır. İki katman sınırsız olarak iki boyutta genişlemekte ve bu katmanların bir dizisi üst üste gelerek kil kristalini oluşturmaktadır (Akıncı, 1963).

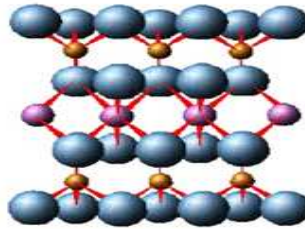


Şekil 2.1: Kaolinitin yapısı (Yılmaz, 2007)

Kaolinit, saf halde beyaz, kirli sarı renkli, plastik özellikte, toprağımsı kitleler halinde bir görünüme sahip olup, asitlerde erimeyen bir mineraldir. Küçükpulcuklar halinde bulunur. 800°C’ da sertleşir, 1000°C’ a kadar ısıtıldığında mullite dönüşür. 1850 °C sıcaklıkta erir (Yılmaz, 2007).

2.5.2.4 Montmorillonit

Montmorillonitin kapalı formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ ’ dur. Fakat teorik formül şebeke yapısına giren ilavelerle değişebilir. Bu grupta çok sayıda kil minerali vardır. Bu gruptaki mineraller su alarak fazlaca şişer ve ilk hacminin 10 katına kadar genişler. Renkleri kahverengi, sarı, beyaz veya yeşildir. Benzidin ile maviye boyanabilmesi ile tanınır (Akıncı, 1963).



Şekil 2.2: Montmorillonitin yapısı (Yılmaz, 2007)

Şekilde oktahedral ve tetrahedral tabakalar bir arada gösterilmiştir. Montmorillonitte bir oktahedral tabaka iki tetrahedral tabaka arasında yer almıştır. Böylece teorik Si/Al oranı kaolindeki oranın iki katıdır. Kaolin tipi bir kil iki katmanlı bir yapıya sahiptir; Montmorillonit modelinde bir kil ise, üç katmanlı bir yapıya sahiptir (Yılmaz, 2007). Bu partiküllerdeki katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi, alumina tabakasındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al^{+3} yerine Mg^{+2} ,

Fe^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+1} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonları geçmesi nedeniyle mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu fazlalık katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içindeki elektro nötrallik sağlamaktadır. Katmanlar arasındaki katyonlar kil yapısına zayıf olarak tutunmuşlardır ve diğerleriyle hemen yer değiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kili tipik olarak iyon değişimi için yüksek bir kapasiteye sahiptir (Akıncı, 1963). Bir kil içinde kütsel olarak en yüksek oranda bulunan mineral ana mineraldir. Ana minerali kaolinit olan killere "kaolin" adı verildiği halde ana minerali montmorillonit veya montmorillonitten izomorf iyon değişimleri ile oluşan diğer şebeke yapıları olanlara "bentonit" adı verilir (Çetintaş, 1999).

2.5.2.5. Organokil Eldesi

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında eğer anorganik bileşen olan kil ile organik bileşen olan polimer arasında zayıf bir fiziksel etkileşim varsa bu durumda polimer matris ile kil mineralinin sadece fiziksel bir karışımı meydana gelmektedir. Bu durumda elde edilen son ürün zayıf mekanik ve ısı özelliklerine sahip olmaktadır. Dolayısıyla bu ürün için nanokompozitin oluştuğundan bahsedilememektedir. Bu durumun başlıca nedeni tabakalı killerin hidrofiliteilerinin yani polaritelerinin yüksek olması matris olarak kullanılan bazı polimer tiplerinin polar değil de apolar durumda olmasıdır. Buna karşın polimer ve tabakalı kil arasında çok kuvvetli etkileşimlerin olması durumunda kil minerali ile polimer matrisin nanometre ölçeğinde tek faz halinde homogen bir dispersiyonu sağlanarak gerçek bir polimer nanokompozit elde edilebilir. Bu ise kullanılan polimer matrisin de polaritesinin kile benzer şekilde yüksek olması veya apolar yapıdaki polimere uyumluluk göstermesi için kullanılan kilin hidrofil yani polar olan yapısının apolar hale getirilmesiyle sağlanabilmektedir (Pabuccuoglu, 2010).

Organokiller sadece polar yapıda olan kilin polar olmayan polimer molekülleri ile uyumlu olması için üretilmemektedir. Killer bilhassa sodyum formunda olduklarında, suda dağıtıldıklarında nm ölçeğinde yığından ayrılmış tabakalar halinde bulunurken, sulu olmayan yani apolar çözücülerde tabakaların yığından ayrılmaları mümkün olmadığı için sodyum iyonunun pozitif yüklü organik katyonlarla yer değiştirmesi gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla killerin apolar çözücülerin bulunduğu ortamlarda

kullanılmaları mümkün olmaktadır. Böylelikle kil minerallerine bazı modifikasyon işlemleri gerekmektedir (Robeson ve diğerleri, 2008). En çok kullanılan bileşikler, oktadesilamin ve hegzadesilamin ve türevleri, örneğin; dimetiloktadesilamin, oktodesiltrimetilamonyum klorür/bromür, stearildimetilbenzilamonyum klorür, distearildimetilamonyum klorür, hegzadesiltrimetilamonyum klorür gibi azotlu katyonik bileşikler veya tetrabutylfosfonyum bromür, butiltrifenilfosfonyum bromür, hegzadesilbutylfosfonyum bromür gibi fosforlu katyonik bileşiklerdir (Karagöz, 2009). Sulu ortamlarda kilin yüzeyine yüzey aktif ile hidrofob özellik kazandırılabilir. Bu işleme kilin organik olarak modifikasyonu işlemi/organo kil eldesi/organofilik kil eldesi/killerin hidrofobik modifikasyonu işlemi denir (Pabuccuoglu, 2010).

Organokil elde edilmesinde uygulanan işlem kilin organik moleküllerle işlem görmesidir. Bu ise genellikle katyonik yüzey aktif maddelerle iyon değiştirme reaksiyonları ile yapılabilmektedir. Kullanılan katyonik yüzey aktif maddelerin başlıca primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner alkil amonyum veya alkil fosfonyum katyonlarını içermeleri gerekmektedir (Robeson ve diğ., 2008). Kilin adsorblamış olduğu anorganik iyonlar (genellikle sodyum iyonu gibi küçük iyonlar) hacimli organik onium katyonları ile (alkil amonyum veya alkil fosfonyum tuzları) yer değiştirebilmektedirler. Dolayısıyla kilin katyon değiştirme kapasitesi (CEC) değerine bağlı olarak iyon değişimi gerçekleştiğinde tabakalar arasında yer alan yani organo silikatlardaki (organokildeki) alkil amonyum veya alkil fosfonyum katyonları kilin yüzey enerjisini düşürmektedirler (Pabuccuoglu, 2010). Bunun sonucunda hem yüzeylerin fizikokimyasal yapısı değişir, polimer matris ile ıslanma karakteristikleri iyileşir ve hem de tabakalar arası doğal mesafe bir miktar açılmaktadır. Bu genişleme daha sonraki adımlarda organo kil tabakaları arasına polimer zincirlerinin difüzyonunu kolaylaştırmaktadır.

2.5.3. Polimer Nanokompozitler

Genel olarak; temel yapının veya matrisin polimer olması (organik yapı) şartıyla, bu matris içerisinde homojen olarak dağıtılmış nano boyutlu organik/anorganik, doğal/sentetik ikinci bir fazın veya katkı/dolgunun (tanecik, elyaf, tabaka vb.) bulunduğu karma malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Pabuccuoglu, 2010).

Polimer nanokompozit hazırlamada kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedirler. Bunlardan en çok kullanılanlar doğal mineraller olan killer (montmorillonit, kaolen, sepiyolit vb.) ve doğal kilin yapısına benzer olarak sentezlenen sentetik killerdir (Aroğuz, 2004).

Kilin dışındakiler ise, karbon malzemeler (nano boyutlu karbon siyahı, tek ya da çok cidarlı karbon nano tüpler, grafit tabakaları vb.), nano boyutlu çeşitli metaller, metal tuzları ve metal oksitler, amorf silika, polihedral silisyum bileşikleri (silsequioxane vb.) ve selüloz lifleridir (Robeson ve diğ., 2008).

2.5.3.1. Üretim yöntemleri

Polimer nanokompozit hazırlamak için başlıca 3 ana yöntem kullanılmaktadır. Bunlar ise eş-anlı (In-situ) polimerizasyon, eriyikte harmanlama, çözeltide harmanlamadır (Pabuccuoglu, 2010).

Genellikle dolgu maddesi olarak kil kullanıldığından bazı polimerler durumunda polimerin yapısal karakteristiği dolayısıyla uyumlu olabilmesi için kilin yapısında modifikasyon yapma gereği duyulur. Bu durum organo-kil elde edilmesi ile aşılır. Nanokompozit hazırlamada ayrı bir yöntem değil bir aşama olarak görülmektedir (Sacak, 2005).

- Eş-anlı (In-situ) polimerizasyon yöntemi: Bu yöntemde birinci aşamada monomerlerin uygun ortamda (örneğin çözeltide) ve şartlarda kil ile karıştırılarak kil tabakaları arasına difüzyonu sağlanır. Ardından kil tabakaları içerisinde polimerizasyon sağlanır. Büyüyen zincir kil tabakalarını açar ve böylece kil polimer matris içerisinde dağılır. Polimerizasyon reaksiyonu katılma, kondenzasyon ve halka açılması şeklinde olabileceğinden, polistiren, poliakrilatlar gibi vinil polimerlerinin nanokompozitlerinin veya poliester gibi polikondenzasyon ürünü polimerlerin nanokompozitlerinin hazırlanabilmesi mümkündür. Katalizör, nano dolgu bazı durumlarda reaksiyonu kötü yönde etkileyebileceği için tercih edilmektedir (Pabuccuoglu, 2010)

- Eriyikte harmanlama yöntemi: En önemli nanokompozit hazırlama yöntemidir. Endüstriyel polimer işleme yöntemlerinden birisi olan eriyikte çalışma yöntemi plastik ve kompozit malzemelerin şekillendirilmesi için son derece pratiktir. Bu yöntemde kullanılan sistemler çeşitli tipteki ekstruderlerdir (Robeson, 2008). Sistemde polimer ile kilin aynı zamanda harmanlanması ve oluşan nanokompozitin şekillendirilmesini sağlarlar. Bu şekillendirme prosesinde ekstruderde kalma süresi kısadır. Bu kısa sürede kil etkin olarak dağıtılamaz böylelikle homojen bir kil polimer karışımı hazırlanamaması gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bunların yanında şekillendirme sıcaklığı yüksek olan polimerler de ise kil tabakaları arasında bazı organik grupların bozunması sonucunda kil tabakalarının daralması ve polimer matrisin difüzyonunun güçleşmesi gibi sorunlar da göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenle, kilin polimerde dağılımını başlıca ekstruderde kalma süresi, kalma süresi dağılımı, proses viskozitesi gibi faktörlerin etkileyeceği düşünüldüğünde bu yöntemde uygun uyumlaştırıcının, bileşimin ve proses şartlarının seçmenin polimer nanokompozit yapısı üzerinde ne kadar önemli olduğu açıkça anlaşılmaktadır (Pabuccuoglu, 2010).
- Çözeltide harmanlama yöntemi: Bu yöntemde polimerin uygun bir çözeltisi hazırlanır. Ardından kullanılacak olan nano kil ilave edilerek karıştırılır ve çözücü uzaklaştırıldığında polimer-kil nanokompozit elde edilir. Bu yöntemdeki etkin parametreler, başlıca polimer çözeltisinin konsantrasyonu, viskozitesi, karıştırma şartları, kilin kullanılan çözücüye karşı davranışı olup, kilin dağılımını dolayısıyla nanokompozitin özelliklerini etkilerler. Bu yöntem dağılımın maksimum olduğu en ideal yöntem olmasına karşın fazla miktarda organik çözücü kullanımı olduğundan ekonomik değildir. Ancak daha çok kil katkılı lateks ve boya dispersiyonlarının hazırlanması için tercih edilmektedir (Çataltaş, 1979).

2.5.3.2. Polimerik Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal malzemelere alternatif olan polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin işlenme kolaylığı,

mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlarıdır.

Polimerik kompozitler daha çok elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin, elektronik elemanlarda kullanılan polimerlerin yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları istenmektedir, bu yüzden ısı iletken olan polimerler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerizasyon ile birleştirilen kil-polimer nanokompozitleri organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir (Pişkin, 1999). Yapılan birçok çalışma sonucunda, polimerik nanokompozitler günümüzde otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır. Çok düşük dolgu maddesi içerikli malzemelerde geleneksel talk dolgulu kompozitlere göre 10 kat daha hafif ve 10 kat daha mukavemetli durumdadır (Robeson ve diğ., 2008). Bu önemli özellik bu malzemeleri otomotiv için çok uygun kılmaktadır.

Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistor, kapasitör, sensör) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektroeolojik çalışmalardır.

Sağlık sektöründe de yoğun bir şekilde polimerik nanokompozit geliştirme ve kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır. N-İzopropil akrilamid esaslı polimerik nanokompozitler, proteinler, DNA, RNA gibi biyomoleküllerin ayrılması ve saflaştırılması, çeşitli enzimlerin immobilizasyonu amacıyla da kullanılmaktadır (Robeson ve diğ., 2008). Ülkemizde nanoteknoloji en çok bu tür akıllı polimer olarak adlandırılabilen polimerleri geliştirme, akıllı moleküllerle tepkime türünü kontrol altında tutma şeklinde gelişmektedir. Bazı araştırmacılar da nano tanecik şeklinde polimerleri hazırlayarak gen tedavisinde kullanılabilmesini hedeflemektedirler (Besergil, 2003).

2.5.3.3 Polimerik Nanokompozitlerin Malzeme Özellikleri

Nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli derecede geliştirilmiş mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikler sergilemektedirler. Benzer şekilde, nanokompozitler de geleneksel kompozit sistemlerine kıyasla, elde edilen ısı kararlılık, yanmazlık, fiziksel, mekanik ve bariyer özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır. İlk olarak Toyota araştırma geliştirme grubunun, poliamid-6 ve montmorillonit kullanarak oluşturduğu polimer nano kompozit malzemenin mekanik ve bariyer özelliklerinde çok önemli gelişmeler sağlanmıştır (Robeson ve diğerleri, 2008).

Ek fazın elastiklik, ısı genleşme gibi fiziksel özellikleri, kompozitin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ayrıca ana yapı içerisindeki parçacık büyüklüğü de kompozitin mukavemetini etkiler. Parçacık takviyeli kompozitler ana yapıya göre oldukça yüksek mukavemet özelliği gösterirler (Hazer,1993).

2.5.4. Nanokompozit Hidrojeller

Günümüzde nanoteknoloji uygulamaları alanında yapılan çalışmalarda kilin hidrojel matriste yer almasıyla hidrojin başlıca mekaniksel, şişme ve ısı özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Kaolin, mika, bentonit ve hidrokalsit gibi anorganik materyallerin nano ve mikro parçacıkları son yıllarda yapılan çalışmalarda süperabsorban bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır (Tanaka, 1992). Bu şekilde sentezlenen hidrojellere yani yapısında belirtilen tipte kil bulunan hidrojellere nanokompozit hidrojel denir (Gemeinhart ve diğerleri, 2004). Bu parçacıkları kullanmanın başlıca hedefi maliyeti düşürmek, şişmiş jelin dayanımını arttırmak ve nem sensörleri gibi özel uygulamalar için yeni malzemeler hazırlamaktır. Ancak bazı uygulamalarda bu anorganik parçacıkların bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu parçacıklar hidrojin şişme kapasitesini ve şişme hızını azaltmaktadır. Sepiyolit bilindiği gibi bol miktarda bulunan lifli talk benzeri bir mineraldir. Yapısal karakteristikleri dolayısıyla suya ve diğer maddelere karşı yüksek bir absorblama kabiliyeti bulunmaktadır. Bu nedenle de nanokompozit hidrojellerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır.

Yapılan kaynak araştırmasında, nanokompozit hidrojenlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili pek çok çalışmaya rastlanmış ve bu çalışmalara ait kısa bir özet aşağıda sunulmuştur.

Lee ve Fu, 2003 yılında gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarında, N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve organik montmorillonit kullanarak, farklı oranlarda kil içeren nanokompozit hidrojenler sentezlemişlerdir. Hazırlanmış oldukları hidrojenlerin su absorplama kapasiteleri ve mekanik özellikleri üzerine kilin etkisini incelemişlerdir (Lee ve Fu, 2003) .

Diğer bir grup araştırmacı ise, poliakrilamid esaslı nanokompozit hidrojenler hazırlamışlardır. Nanokompozit hidrojenlerin hazırlanmasında, %5-40 arasında değişen oranlarda attapulgit, kaolinit, mika, vermiculit ve Na-montmorillonit gibi farklı kil türleri kullanılmıştır. Elde edilen nanokompozit hidrojenlerin, termal stabiliteleri, su absorplama kapasiteleri tayin edilerek karşılaştırılmıştır. Ayrıca hidrojenlerin farklı konsantrasyonlardaki, NaCl, CaCl₂ ve FeCl₃ çözeltileri içerisindeki şişme özellikleri de test edilmiş ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir (Zhang ve Wang, 2007).

2005 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada da, Akrlamid-Akrilik asit- Attapulgit nanokompozit hidrojenleri farklı kil oranlarında çalışılarak sentezlenmiştir. Attapulgit içeriğinin jellerin şişme davranışları üzerine etkisi incelenmiştir (Li ve Wang, 2005) .

Yukarıda özetlenen çalışmalar sentetik polimer esaslı nanokompozit hidrojenlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgilidir. Literatürde, doğal esaslı polimerik nanokompozit hidrojenlerin sentezi ve uygulamaları ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalara ait kısa bir özet aşağıda sunulmuştur.

Nişasta ve diğer doğal polimerlerin, çeşitli monomerler ve montmorillonit, attapulgit, bentonit, kaolinit gibi farklı killer kullanılarak nanokompozit hidrojenlerin sentezi, karakterizasyonu ve su absorplama özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır (Al, 2008).

Li ve arkadaşları, attapulgit varlığında nişasta üzerine akrilamid graft kopolimerizasyonunu incelemişlerdir. Çalışma kapsamında sentezlenen nanokompozit hidrojenlerin su absorplama kapasiteleri üzerine çapraz bağlama vasıtası, başlatıcı ve attapulgit miktarlarının, başlangıçta kullanılan nişasta/akrilamid molar oranının etkisi incelenmiştir. Optimum kil miktarı %10 olarak belirlenmiştir (Li ve diğ., 2005; Al, 2008).

Wu ve arkadaşları, 2003 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında, nişastanın kaolinit, bentonit ve sersit mineralleri varlığında, akrilamidle olan graft polimerizasyonunu incelemişler, kaolinitin varlığında elde edilen graft ürünlerinin daha yüksek su absorpsiyonu gösterdiklerini belirtmişlerdir. Bu durumu kaolinitin çözelti içerisinde hem rahatlıkla disperse edilebilmesi, hem de nişasta ve akrilamid üzerine çapraz bağlanabilmesiyle açıklamışlardır (Wu ve diğ., 2003; Al, 2008).

Aynı araştırmacılar, farklı oranlarda kaolinit kullanarak elde ettikleri poliakrilamid esaslı nanokompozit hidrojenlerin su absorplama kapasitelerini incelemişlerdir. %0-20 kaolinit içeriğinde, kaolinit miktarı arttıkça su absorplama kapasitesinin arttığını ve %20'nin üzerinde kaolinit kullanıldığında ise su absorplama kapasitesinde düşüş meydana geldiğini gözlemlemişlerdir (Wu ve diğ., 2000; Al, 2008).

Al ve arkadaşları, nişasta üzerine akrilik asit graft kopolimerizasyonunu, montmorillonit varlığında gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, kil miktarının kopolimerlerin graft yüzdesi üzerine etkisini incelemiş ve kullanılan kil miktarının %1'den %10'a kadar artırılmasının graft kopolimerizasyonunun ilerleyişi üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Sentezlenen hidrojenlerin tümünün graft yüzdesi değerleri birbirine oldukça yakın olup %26-30 arasında değişmektedir. Çalışma kapsamında ayrıca nanokompozit hidrojel içerisindeki kil miktarının artışının hidrojenin su absorplama kapasitesi üzerine etkisi de incelenmiştir. Maksimum su absorplama kapasitesi değerine %1 kil içeriğinde ulaşılmıştır. Aynı araştırmacılar, gerçekleştirmiş oldukları iki çalışmada nanokompozit hidrojenlerin, sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımlarını da incelemişlerdir (Al ve diğ., 2008; Güçlü ve diğ., 2010).

2.6. ADSORPSİYON

2.6.1. Genel Bilgi

Adsorpsiyon; bir maddenin diğ er bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağı lı olarak o yüzeye birleşmesidir (Berkem, 1987). Konsantrasyonun artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalış ı halinde negatif adsorpsiyon meydana gelir. Sıvıların, yüzeydeki mikroskobik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasıyla ise kılcal adsorpsiyon meydana gelir (Pekin, 1977).

Adsorbsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve Van der Walls kuvvetlerinden ileri gelir (Berkem,1987). Adsorpsiyon işleminde, adsorplanan türlere yani yüzeye tutunan maddeye adsorbat denir (Berkem,1987). Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleş en maddeye yani tutunulan madde veya adsorplayan maddeye adsorban denir (Rauf ve diğ ., 2003). Katı veya sıvı olabildiğ i gibi doğ al veya yapay olarak da sınıflandırılabilir.

Adsorpsiyon işleminin ilerleyiş i, adsorban ve adsorbentin etkileş imine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağı ldır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler.

2.6.2. Adsorbanların Özellikleri

Adsorbanlar zehirsiz, çevre için zararsız olmalıdırlar. Sıklıkla kullanılabilmeleri için ucuz ve kolay elde edilebilir olmaları gerekmektedir. Adsorplanacak madde ile etkileş ime girebilmeleri için fonksiyonel gruplar bulundurmalı ve iyi bir adsorbanın temel özelliğ i olan birim kütle baş ına geniş yüzey alanına sahip olmalıdırlar. Reaksiyonlarda problem yaratmaması için suda çözünmemelidirler.Kolayca geri kazanılabilmeleri istenilen diğ er özelliklerden biridir (Berkem, 1987). Adsorplayıcı maddenin yani adsorbanın tanecikli yapıda olması önemlidir çünkü bu yapılar yüzey alanını arttırırlar. Tanecik çapı adsorban seçiminde belirleyici bir faktördür (Rauf ve diğ .,2003)

Adsorbanlar iki çeşittirler. Bunlar:

- 1) Doğal Adsorbanlar (kitosan, zeolit, kil, selüloz)
- 2) Yapay Adsorbanla (aktif karbon, silika jeller)

Doğal adsorbanlar, kolay elde edilebilen maddelerdir. Ön işlemler gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorban türüdür. Maliyeti azdır bu yüzden daha çok tercih edilirler. Çok fazla atık çıkarmazlar bu nedenle çevreye zararları azdır. Dezavantajı her materyale uygulanamayışlarıdır.

Yapay adsorbanlar, fabrikalarda üretilen maddelerdir. Üretimi zor, maliyeti yüksektir. Zehirli ve sağlığa zararlı olabilirler. Avantajları istenilen özellikte oluşturulabilmeleridir.

2.6.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için geliştirilmiştir ve adsorpsiyon prosesinin hızının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon mekanizması adsorbanın fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerine bağlıdır.

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede kullanılan kinetik modellerden Lagergren tarafından geliştirilen pseudo-first-order kinetik modele ait eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$dq_t/dt=k_1(q_e - q_t) \quad (2.5)$$

Bu ifadenin integrasyonu sonucunda aşağıda verilen 2.6 nolu eşitlik elde edilir.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad (2.6)$$

q_e : Dengede birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

t : Süre (dk)

Eşitliğin son halinden yola çıkılarak çizilen $\log(q_e - q_t)$ ile t arasındaki grafiğin doğrusal olması adsorpsiyon kinetiğinin pseudo-first-order hız denklemine uyduğunu göstermektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden k_1 değeri, kesim noktasından ise teorik q_e değeri hesaplanır.

Bunun dışında adsorpsiyon kinetiği katı fazın adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan pseudo-second-order kinetik modeliyle de ifade edilebilir (Eşitlik 2.7).

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t) \quad (2.7)$$

Bu ifadenin integrasyonu sonucunda elde edilen denklem aşağıda verilmiştir;

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (t/q_e) \quad (2.8)$$

q_e : Denge de birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 : Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($g \text{ mg}^{-1} dk^{-1}$)

t : Süre (dk)

İkinci derece kinetik denklemi uygulandığında zamana karşı t/q_t değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması adsorpsiyon kinetiğinin pseudo-second-order hız denklemine uyduğunu göstermektedir. q_{eq} ve k_2 değerleri bu doğrunun eğim ve kesim noktasından hesaplanabilir (Pekin, 1977).

2.6.4. Adsorpsiyon İzotermi

Bir çok etkenlere bağlı olan adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından

adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir (Berkem, 1987).

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermi ile ifade edilirler. Bu izotermi, birim kütle tutucu katıda biriken çözünmüş madde mol sayısı ve sabit sıcaklıkta dengede çözülmüş kalan çözünmüş madde konsantrasyonu arasındaki ilişkidir (Rthven, 1984). İzoterm, deneysel olarak, adsorblayıcının bilinen bir miktarının, başlangıçtaki çözünmüş madde konsantrasyonu bilinen bir sıvının belirli bir hacmine karıştırılması ile elde edilir. Sistemin belirlenen bir sıcaklıkta dengeye gelmesi sağlanır ve sıvı fazdaki çözünmüş madde konsantrasyonu ölçülür. Konsantrasyon değişimi, adsorbe edilen çözünmüş madde mol sayısını hesaplamak için kullanılır.

2.6.4.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich tarafından adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem geliştirilmiştir. Freundlich' e göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Yani Freundlich izotermi adsorpsiyon merkezlerinin birbirlerinden farklı olduğu heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade etmektedir (Özkahraman, 2009).

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_e = KC_e^{(1/n)} \quad (2.9)$$

q_e : Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)

K : Freundlich izoterm sabiti

n : Freundlich izoterm sabiti

Eşitlik 2.9'da gösterilen Freundlich denklemi doğrusal hale getirilirse aşağıda verilen eşitlik elde edilir.

$$\ln q_e = \log K + 1/n \ln C_e \quad (2.10)$$

$\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından yararlanılarak Freundlich izoterm sabitleri n ve K değerleri hesaplanır.

2.6.4.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterminde, adsorbanın yüzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinin sadece bir molekül adsorplayabileceği kabul edilmiştir. Ayrıca, tüm adsorpsiyon merkezleri adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uyguladığından, adsorbe olan bir molekül, bitişik adsorpsiyon merkezindeki başka bir molekülle herhangi bir etkileşim içinde bulunmaz. Adsorban yüzeyinde bulunan tüm aktif merkezlerin adsorplanacak moleküllere karşı aynı ilgiyi gösterdiği kabul edilmiş olduğundan Langmuir izotermi tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamada kullanılır (Özkahraman, 2009).

Langmuir tarafından geliştirilen izoterm denklemi eşitlik 2.11'de gösterilmiştir.

$$C_e / q_e = 1 / q_0 b + C_e / q_0 \quad (2.11)$$

q_e : Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)

q_0 : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarı (mg/g)

b : Adsorban ile adsorbat arasındaki ilgiyi gösteren sabit.

Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu belirlemek için gerekli olan R_L (dağılma sabiti) değerleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$R_L = 1 / (1 + b C_e) \quad (2.12)$$

C_e / q_e ile C_e arasında çizilen grafiğinin doğrusal olması ve R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu belirtir.

2.7. SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDELERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA HİDROJELLERİN VE NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Yapılan kaynak araştırmasından elde edilen sonuçlara bağlı olarak, hidrojeller ve nanokompozit hidrojeller konusunda yapılan çalışmaları, iki ana başlık altında toplamak mümkündür. Birinci grup olarak tanımlayabileceğimiz çalışmalar hidrojellerin ve nanokompozit hidrojellerin sentezi, karakterizasyonu ve şişme özelliklerinin incelenmesi ile ilgilidir. Daha önceki bölümlerde de bahsetmiş olduğumuz gibi, hidrojeller veya hidrojel içeren yapılar, doğaları gereği şişme özelliğine sahiptirler. Hidrojeller sulu ortamda şişebilen üç boyutlu çapraz bağlı polimerik yapılardır. Dolayısıyla hidrojeller ile ilgili çalışmaların ilk grubunu da, hidrojellerin sentezi ve en karakteristik özellikleri olan şişme özelliklerinin incelenmesi konuları oluşturmaktadır. Bu grup çalışmalara ait ve kendi çalışma konumuzla bağlantılı olabilecek kısa bir literatür özeti Bölüm 2.5.4 'de sunulmuştur.

Hidrojel ve nanokompozit hidrojeller ile ilgili ikinci grup çalışmalar ise, sentezlenen hidrojellerin uygulama alanları ile ilgili çalışmalardır. Gerek hidrojellerin gerekse nanokompozit hidrojellerin en yaygın kullanım alanları atık sulardan tekstil boyar maddelerinin, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması ve kontrollü ilaç salım çalışmalarıdır. Bu tez kapsamında, sentezlemiş olduğumuz nanokompozit hidrojellerin sulardan katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanımını incelenmiştir.

Anyonik ve katyonik boyar maddeler, başlıca tekstil endüstrisi atık sularında olmak üzere endüstriyel atık sularda önemli miktarda bulunmakta ve çevresel faktörler dolayısıyla bu kirliliklerin atık sulardan uzaklaştırılması gün geçtikçe daha çok önem kazanmaktadır. Adsorpsiyon, atık sulardan safsızlıkların uzaklaştırılmasında kullanılan en yaygın yöntemlerden bir tanesidir. Dolayısıyla, atık sulardan tekstil boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında farklı adsorbanların kullanımını ve yeni adsorbanların sentezi ve uygulamaları ile ilgili literatürde pek çok çalışma mevcuttur.

Yapılan kaynak araştırmasında, aktif karbon (Amin, 2008; Khaled ve diğ., 2009), kil (Tahir ve Rauf, 2006; Tsai ve diğ., 2004; İyim ve Güçlü; 2009), organo kil (Baskaralingam ve diğ., 2006), uçucu kül (Pura ve Atun, 2009) gibi adsorbanların sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanıldığı ve bu konuda pek çok çalışmanın mevcut olduğu görülmüştür. Ayrıca atık geri kazanımı kaynaklı adsorbanların kullanımı ile ilgili çalışmalara da rastlanmıştır (Güçlü, 2010; Acar ve diğ., 2012).

Doğal ve sentetik esaslı polimerlerin ve özellikle de hidrojellerin adsorban olarak kullanımı ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Doğal polimerik adsorban olarak genellikle nişasta, selüloz ve çitosan graft kopolimerler kullanılmıştır. Bu konuda gerçekleştirilen çalışmaların özeti aşağıda sunulmuştur.

Güçlü ve Keleş, nişasta üzerine akrilik asit graft kopolimerizasyonu ile elde etmiş oldukları hidrojellerin, sulu çözeltilerden katyonik bir boya olan Safranin-T'nin uzaklaştırılmasında kullanımını incelemiştir (Güçlü ve Keleş, 2007).

Özkahraman ve arkadaşları, çitosan-graft-itakonik asit ve çitosan-graft-krotonik asit kopolimerlerinin sulu çözeltilerden yine katyonik bir boya madde olan Brilliant Green'in uzaklaştırılmasında kullanımını incelemiştir. Çitosan-graft-itakonik asit kopolimerinin boya adsorplama kapasitesinin çitosan-graft-krotonik asit kopolimerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Özkahraman ve diğ., 2011). Diğer bir grup araştırmacı ise, çitosan-graft-polimetilmetakrilat kopolimerlerinin anyonik azo boyalarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanımı üzerine çalışmışlardır. Anyonik boya madde olarak da, Procion Yellow MX 8G, Remazol Brilliant Viole 5R, Reactive Blue 81 kullanılmıştır. Kopolimerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH'ın etkisi incelenmiş ve optimum pH değeri olarak da pH 4 belirlenmiştir. Ayrıca çitosan-graft-polimetilmetakrilat kopolimerlerinin boya adsorplama kapasitelerinin, çitosanın aynı boyaları adsorplama kapasiteleri ile karşılaştırıldığında, belirgin ölçüde daha yüksek olduğu da gözlenmiştir (Singh ve diğ., 2009).

Çitosan, anyonik boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılmasında, adsorban olarak kullanılmaktadır. Cestari ve diğerleri, sulu çözeltilerden anyonik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında, adsorban olarak çapraz bağlanmış çitosan boncukları kullanmışlardır. Anyonik boyar madde olarak, Rective Yellow GR, Reactive Blue RN ve Rective Red RB seçilmiştir. Kullanılan boyar maddenin yapısının ve sıcaklığın adsorpsiyon kinetiği üzerine etkisi incelenmiştir (Cestari ve diğ., 2004).

Sulu çözeltilerden gerek anyonik gerekse katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılması amaçlı kullanılmak üzere farklı özelliklere sahip sentetik polimer esaslı hidrojenlerin sentezi ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Akkaya ve arkadaşları tarafından, 2009 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, akrilik asit-2-akrilamido 2- metilpropan sülfonik asit hidrojenleri sentezlenerek, sulu çözeltilerden Brilliant Cresyl Blue ve Safranin-T katyonik boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında kullanımları incelenmiştir. Farklı akrilik asit/2-akrilamido 2- metilpropan sülfonik asit mol oranlarında ve farklı çapraz bağlama vasıtası miktarları ile çalışılarak hazırlanan hidrojenlerin boya tutma kapasiteleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Hidrojenin bileşimindeki 2-akrilamido 2- metilpropan sülfonik asit miktarının artması ve çapraz bağlama vasıtası miktarının düşmesi ile hidrojenlerin su absorplama kapasiteleri ve boya adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır (Akkaya, 2009).

Karadağ ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen farklı çalışmalarda, akrilamid/maleik asit, akrilamid/itakonik asit, N-vinyl-2-pirolidon/akrilo nitril, akrilamid/akrilik asit sodium tuzu, akrilamid/2-akrilamido 2-metilpropan sülfonik asit içeren hidrojenler hazırlanarak bu hidrojenlerin, çeşitli boyar maddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanımı denenmiştir (Saraydın ve diğ., 1996a; Saraydın ve diğ., 1996b; Karadağ ve diğ., 1998; Şahiner ve diğ., 1998, Üzüm ve diğ., 2006, Kundakçı ve diğ., 2008).

Hidrojenler su absorplama kapasiteleri çok yüksek olan ancak şişmiş durumda genişlemiş olan yapıları dolayısıyla daha zayıf mekanik özelliklere sahip olan ürünlerdir. Bu amaçla nano boyuttaki partiküllerin hidrojen yapısı içerisinde dağıtılması

ile düşük ürün maliyeti, yüksek su absorblama özelliği, üstün mekanik özellikler gibi iyileştirilmiş özelliklere sahip olan hidrojel esaslı nanokompozitler hazırlanmaktadır. Yapıya katılan nano boyuttaki partiküller ile hem mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hem de yüksek olan su tutma kapasitelerinin korunması hatta daha da iyileştirilmesi amaçlanmaktadır (Topuz, 2008). Yapılan kaynak araştırması özellikle son yıllarda, hidrojellerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, kil katkılı nanokompozit hidrojellerin sentezi ve uygulamaları ile ilgili çalışmaların önem kazandığını göstermektedir. Aşağıda bu çalışmaların kısa bir özeti sunulmuştur.

Al ve arkadaşları, sentezledikleri nişasta-graft-akrilik asit/montmorillonit nanokompozit hidrojelleri, sulu çözeltilerden katyonik bir boyar madde olan Safranin-T'nin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanmışlardır. Kullanılan kil oranının hidrojinin metal iyonu adsorplama kapasitesi üzerine etkisini incelemişlerdir. Ayrıca zamana bağlı olarak hidrojellerin metal iyonu adsorplama kapasiteleri tayin edilerek, kullanılan kil miktarının değişimine bağlı olarak adsorpsiyon hızının değişimi incelenmiştir (Al ve diğ., 2008).

Dalaran ve arkadaşları ise, gerçekleştirmiş oldukları iki ayrı çalışmada, montmorillonit katkılı sentetik polimer esaslı farklı kopolimerler sentezlemişlerdir. Bu çalışmaların birincisinde, 2-(dimetil amino)etil metakrilat (DMAEMA)/ 2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asit (AMPS)/ 2-hidroksietil metakrilat(HEMA) terpolimeri / montmorillonit (MMT) diğesinde ise, akrilik asit (AA)/ 2-(dimetil amino)etil metakrilat (DMAEMA) / montmorillonit (MMT) nanokompozit hidrojellerini, hazırlayarak, bu ürünleri sulu çözeltilerden indigo karmen anyonik boyar maddesinin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır (Dalaran ve diğ., 2009; Dalaran ve diğ., 2012). Diğeri bir grup araştırmacı da, indigo karmen anyonik boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak polianilin kullanıldığını incelemişlerdir (Yaşar ve diğ., 2011).

2008 yılında yapılan diğeri bir çalışmada ise, poliakrilamid/laponit nanokompozit hidrojelleri sentezlenerek, katyonik bir boyar madde olan kristal viyole boyar maddesinin sular çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanımı araştırılmıştır (Li ve diğ., 2008).

2.8. N-VİNİL-2-PIROLİDON ESASLI KOPOLİMERİK HİDROJELLERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında N-vinil-2-pirolidon esaslı kopolimerik nanokompozit hidrojellerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple, aşağıda, N-vinil-2-pirolidon esaslı kopolimerik hidrojellerin sentezi ve uygulamaları ile ilgili literatürde mevcut olan çalışmaların kısa bir özeti verilmiştir.

N-N-metilen-bisakrilamid kullanılarak serbest radikal katılma polimerizasyonu ile elde edilen çapraz bağlı N-vinil 2- pirolidon/akrilik asit/2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (NVP/AAc/AMPS) hidrojellerinin şişme davranışları ve metal iyon adsorbsiyonları araştırılmıştır. Şişme denemelerinden AMPS içeriği yüksek olan hidrojelin, yüksek şişme özelliği gösterdiği bulunmuştur. Bu hidrojeller Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmışlardır. Hidrojelin metal iyonlarına ilgisi sırasıyla, $Cd > Cu > Fe$ şeklinde bulunmuştur (Yetimoğlu ve diğ., 2007; Evren, 2012).

El-Hag Ali ve diğ. tarafından poli(vinilpirolidon)/akrilik asit kopolimerinin şişme davranışı üzerine pH etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, Fe^{3+} , Cu^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılma denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, ortamın pH'ının ve temas süresinin etkisi ile uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarının arttığı gözlemlenmiştir. pH 1-4 arasında iken şişme derecesinin kopolimerdeki PVP miktarının artması ile yükseldiği, pH 6-7 arasında azaldığı, pH 5 iken ise tüm bileşimlerdeki şişme derecesinin neredeyse aynı olduğu bulunmuştur (El-Hag Ali ve diğ., 2003, Evren, 2012).

Essawy ve Ibrahim farklı bileşimlerde metilenbisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcısı ile poli(N-vinilpirolidon-co-metilakrilat) esaslı iki farklı grup hidrojel hazırlamışlardır. Birinci grupta, NMBA oranı sabit tutularak VP/MA oranı değiştirilmiş; ikinci grupta ise, monomer oranı sabit tutulurken NMBA farklı oranlarda katılmıştır. Hazırlanan bu hidrojeller ile sentetik atık sulardan Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması denemeleri yapılmıştır. Artan pH değerleri ve artan etkileşim süreleri sonucunda adsorblanan iyon miktarlarının arttığı gözlemlenmiş ve en çok adsorblanmanın ise Cu^{2+} iyonunda olduğu bulunmuştur (Essawy ve Ibrahim, 2004).

İnam ve diğ. poli(vinil-2-pirolidon-g-sitrik asit) hidrojeni ile U^{4+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorbsiyonu üzerine araştırma yapmışlardır. Yarışmalı adsorbsiyon değerleri N-vinil-2-pirolidon polimerine göre oldukça düşük iken; sitrik asit ilavesi ile bu değerlerin yükseldiği gözlemlenmiştir. Yarışmalı adsorbsiyon ile iyonların hidrojele ilgisi ise $U > Pb > Cd$ olarak belirlenmiştir (İnam ve diğ., 2003; Evren, 2012).

Çaykara ve İnam, poli(N-vinil-2-pirolidon) ve poli(N-vinil-2-pirolidon/akrilik asit) hidrojenlerini γ ışınması ile sentezlemişlerdir. Yarışmalı koşullarda metal iyonlarının hidrojelere olan ilgileri sırasıyla $Zn > Pb > Cu > Cd$ şeklindedir. Sulu ortamda sıcaklığın artması ile metal iyonlarının adsorbsiyonu azalmıştır (Çaykara ve İnam, 2003; Evren, 2012).

2012 yılında yapılan bir çalışmada ise, N-vinil 2- pirolidon/itakonik asit kopolimerleri farklı çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenerek, atık sulardan Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorplanmasında kullanımları incelenmiştir (Evren, 2012).

Yukarıda verilen kaynak araştırmasının özetinden de görüldüğü gibi, gerek boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılmasında farklı adsorbanların kullanımı ile ilgili gerekse N-vinil 2- pirolidon esaslı hidrojenlerin sentezi ve özellikle ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Ancak bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirdiğimiz gibi, N-vinil pirolidon-itakonik asit/MMT nanokompozit hidrojenlerinin sentezi ve sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgili bir çalışma mevcut olmayıp tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar özgündür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KİMYASAL MADDELER

3.1.1. N-Vinil-2-Pirolidon (NVP)

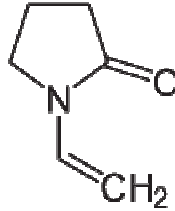
Sulu çözeltileri berrak ve hafif sarımsıdır. Toz ürünleri ise beyazdır N-Vinil-2-Pirolidon denemelerde monomer olarak kullanılmıştır. Suda, etanolde ve izopropanolde çözünmektedir. Elektrolitik karaktere sahip değildir. Teması durumunda deri ve gözde tahrişe neden olmaktadır. Tıp, tekstil, kozmetik alanlarında kullanılmaktadır (Evren, 2012).

Molekül ağırlığı: 111 g/mol

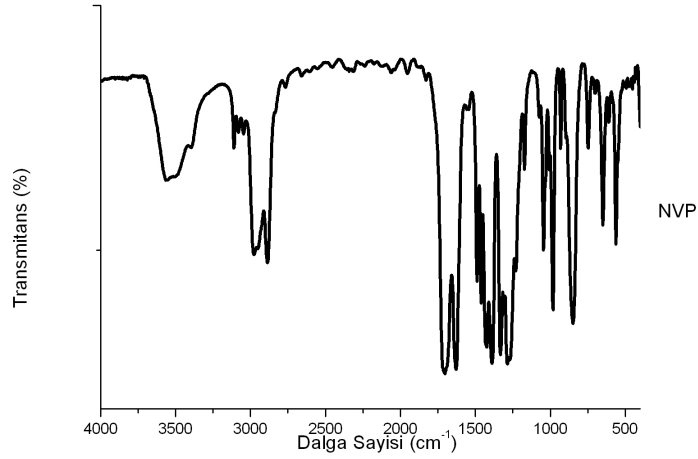
Yoğunluk: 1,040g/mL

Erime Sıcaklığı: 13-14 °C

Kaynama Sıcaklığı: 90-92 °C



Şekil 3.1: N-Vinil-2-Pirolidon



Şekil 3.2 : NVP Monomerine Ait FTIR Grafiği

3.1.2. İtakonik Asit (IA)

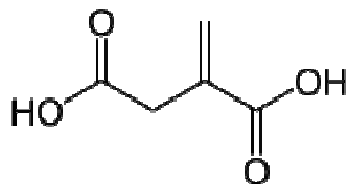
Küf veya karbohidratların fermantasyonundan elde edilir. Kokusuz ve beyaz kristalin bir maddedir. Diğer adı metilen süksinik asittir. Oda sıcaklığında katı halde bulunmasına rağmen suda, etanolde ve asetonda çözünür (Evren,2012).

Molekül ağırlığı: 130,1 g/mol

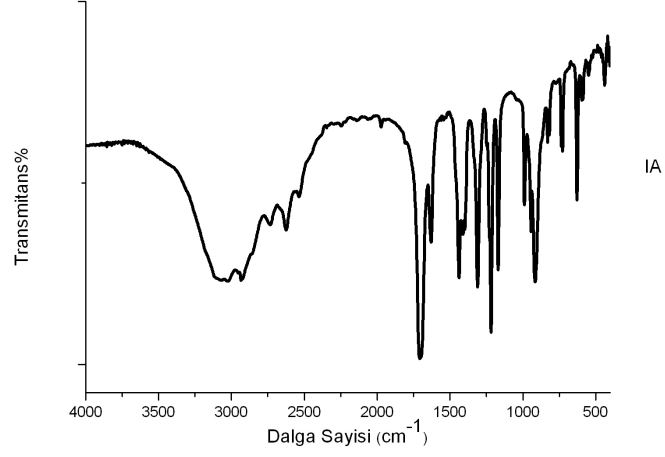
Yoğunluk: 1,63 g/cm³

Erime Sıcaklığı: 162-164 °C

Akrilik elyafların üretiminde üçüncü monomer olarak kullanıldığında elyafa kolay boyanabilme ve iyi temas özellikleri katmaktadır. Dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır. Ürünlere su geçirmezlik, izolasyon, korozyon gibi özellikler sağlamaktadır. Dişçiliğe ait yapışkanların üretiminde kullanılmakla beraber eczacılıkta kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanımı da denenmektedir (Ekşi, 2006).



Şekil 3.3: IA



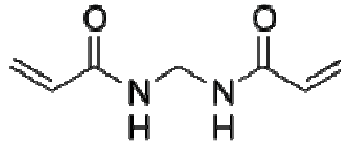
Şekil 3.4: IA Monomerine Ait FTIR Grafiği

3.1.3. N,N' - Metilen Bisakrilamid (NMBA)

Oda şartlarında kristal halde bulunan beyaz renkli toz görünümünde bir maddedir. Suda çözünebilmektedir. Kokusu olmayan bu madde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Evren,2012).

Molekül ağırlığı: 154,17 g/mol,

Erime Noktası: 185 °C



Şekil 3.5: NMBA

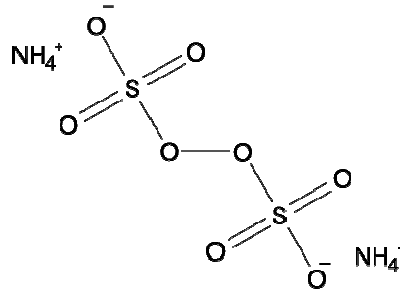
3.1.4. Amonyum Persülfat (APS)

Beyaz bir kristal olan görünümündedir ve sudaki çözünürlüğü yüksektir. Yüksek derecede okside edici özelliğinden yararlanmak için radikalik başlatıcı olarak kullanılmıştır. Yanıcı olmamasına karşın serbest oksijen nedeniyle yanıcı maddelerin parlamasına yardımcı olur.

Molekül ağırlığı: 228,2 g/mol

Yoğunluk: 1,98 g/cm³

Erime Sıcaklığı: 120 °C



Şekil 3.6: APS

3.1.5. TEMED (N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin)

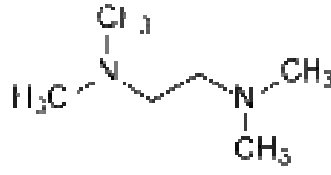
Oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaktadır. Görevi reaksiyonu hızlandırmaktır.

Molekül Ağırlığı: 116,24 g/mol

Yoğunluk: 0,78 g/cm³

Erime Sıcaklığı: -55 °C

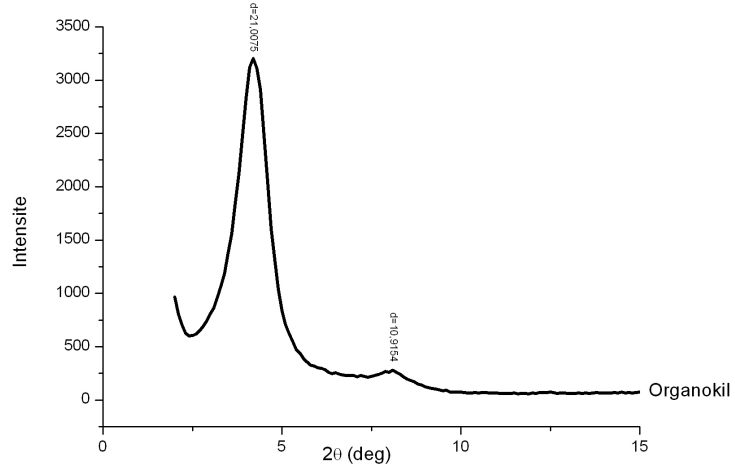
Kaynama Sıcaklığı: 120-122 °C



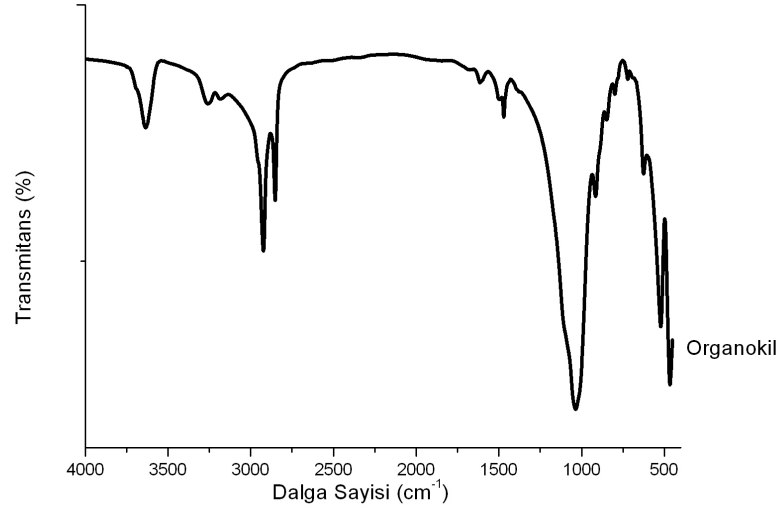
Şekil 3.7: TEMED

3.1.6. Organo Kil

Denemelerimizde kullanılan organo kil, Sigma-Aldrich ürünü (Nanoclay, Nanomer 1.3E) olup yüzeyi oktadesil amin ile (%25-30 ağırlıkça) modifiye edilmiş montmorillonittir. Organo kilin XRD ve FTIR grafikleri, sırasıyla, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir.



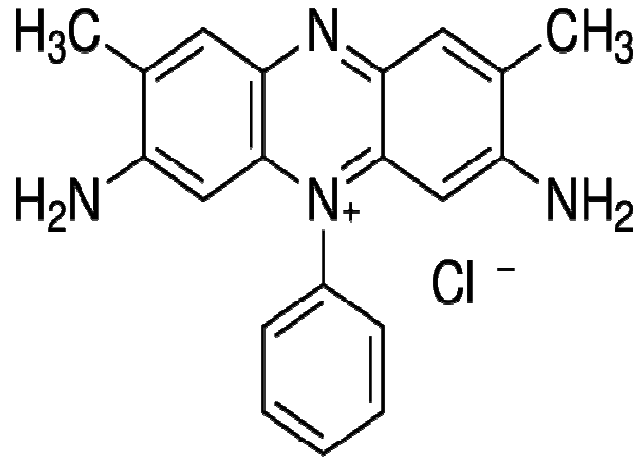
Şekil 3.8: Organo Kilin XRD Grafiği



Şekil 3.9 :Organo kilin FTIR grafiği

3.1.7. Safranin-T

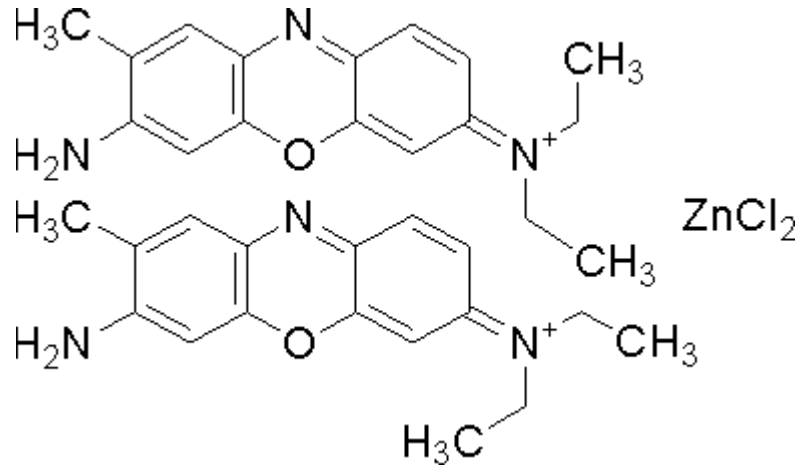
Safranin-T (ST) katyonik özellikte bir boyar maddedir. Kırmızı renklidir. Kimyasal formülü Şekil 3.10’de verilmiştir. Örneklerin Safranin-T boyar maddesini tutma kapasitelerinin tayininde Görünür Alan Spektrofotometresinde 530 nm’de çalışılmıştır.



Şekil 3.10: Safranin-T

3.1.8. Brilliant Cresyl Blue

Brilliant Cresyl Blue (BCB) katyonik özellikle bir boyar maddedir. Mavi renklidir. Kimyasal formülü Şekil 3.11'da verilmiştir. Örneklerin Brilliant Cresyl Blue boyar maddesini tutma kapasitelerinin tayininde Görünür Alan Spektrofotometresinde 622 nm'de çalışılmıştır.



Şekil 3.11: Brilliant Cresyl Blue

3.2. CİHAZLAR

3.2.1. Sirkülasyonlu Su Banyosu

Polimerizasyon reaksiyonları ve sabit sıcaklık gerektiren tüm denemelerde su banyosu kullanılmıştır. -50 ile 200 °C arasında $\pm 0,01$ °C hassasiyetle sahip çalışma prensibine sahiptir.



Şekil 3.12: Polyscience Sirkülasyonlu Su Banyosu (Cole-Parmer, 2012)

3.2.2. Vakum Etüvü

Hazırlanan örneklerin kurutulması için, 0-200 °C aralığında çalışan şekil 3.13’de görülen vakum etüvü kullanılmıştır.



Şekil 3.13 : Mettler Vakum Etüvü (Mettler, 2012)

3.2.3. Görünür Bölge Spektrofotometresi

Spektrofotometrik ölçümlerin yapılmasında Optima SP-300 Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır.



Şekil 3.14 : Görünür Bölge Spektrofotometresi (Optima, 2012)

3.2.4. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi

İstanbul Üniversitesi İleri analizler Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR Spektrum Cihazı ürünlerin yapı aydınlatmasında, kullanılmıştır. FTIR analizleri ATR ünitesi kullanılarak ve $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çalışılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. pH Metre

Çözeltilerimizin pH ayarlanmalarında, Hanna HI 221 model, $\pm 0,01$ hassasiyetle ölçüm yapabilen Şekil 3.15’de gösterilen pH metre kullanılmıştır.



Şekil 3.15 : pH metre (Labomar, 2012)

3.2.6. XRD

İstanbul Üniversitesi İleri analizler Laboratuvarında bulunan Rigaku D/Max-2200/PC XRD Cihazı ürünlerimizin XRD analizlerinde kullanılmıştır.

3.2.7. SEM

SEM fotoğrafları, Quanta FEG 450 model taramalı elektron mikroskopunda, 20 000 ve 80 000 büyütmede alınmıştır.

3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.3.1. Hidrojellerin Sentezi

Yapılan çalışmada, çapraz bağ miktarı farklı iki seri N-vinilpirolidon- itakonik asit (NVP-IA) esaslı kopolimerik hidrojel, çözelti ortamında serbest radikal katılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Hidrojellerin hazırlanmasında çapraz bağlayıcı olarak N,N'-Metilenbisakrilamid (NMBA) kullanılmıştır. Öncelikle deney tüplerinde bulunan itakonik asit (IA) monomerleri üzerine destile su eklenmiş ve kaynar su banyosunda çözülmüştür. Aynı bir deney tüpünde o denemede kullanılacak organo kil oranına bağlı olarak değişen miktarlarda alınan kil üzerine NVP eklenmiş ve takiben bu karışım IA çözeltisi üzerine ilave edilmiştir. Daha sonra reaksiyon karışımına, başlatıcı olarak APS ve hızlandırıcı olarak TEMED ilavesi yapılmıştır. Farklı oranlardaki NMBA öncelikle suda çözülmüş ardından deney tüplerine eklenmiştir. İnert bir reaksiyon ortamı sağlamak üzere deney tüplerinden azot gazı geçirilmiştir. Hava almaması için uygun ortam sağlanmıştır. Daha sonra deney tüpleri 20°C'deki su banyosu içerisinde jel oluşumu tamamlanana kadar bekletilmiştir. Jelleşme reaksiyonları tamamlandıktan sonra tüpler kırılarak, jeller alınmış ve disk şeklinde kesildikten sonra mekanik dayanımları test edilmiştir. Daha sonra, hidrojeller destile su içerisine alınarak her gün suları değiştirilerek 1 hafta süre ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Hidrojeller şişmiş durumda iken yeniden mekanik özellikleri tayin edilmiştir. Takiben hidrojeller vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.3.2 Hidrojellerin Karakterizasyonu

3.3.2.1. Hidrojellerin Su Absorplama Kapasitelerinin Belirlenmesi

Hidrojellerin başlangıçtaki kuru ağırlıkları tayin edildikten sonra, bu örnekler suyu süzdürebilen ancak hidrojel çıkışına izin vermeyen keseciklerin içerisine alınarak, destile su içerisine daldırılmışlardır. Belirli t sürelerinde kese içindeki hidrojeller alınarak, yüzey suyunun giderilmesi amacıyla süzgeç kâğıdı ile kurulanıp tartılmışlardır. Şişmiş örnekler için eşitlik 3.1 kullanılarak denge şişme değerleri hesaplanmıştır.

$$Q_e = (W_{i,jel} - W_{k,jel}) / W_{k,jel} \quad (3.1)$$

Q_e : Denge şişme değeri (g su/g hidrojel)

$W_{i,jel}$: Dengedeki jelin tartılan ağırlığı (g)

$W_{k,jel}$: Kuru jelin ağırlığı (g)

3.3.2.2. Hidrojellerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Hazırlanan hidrojeller tüp içerisinden çıkarıldıktan sonra 1cm yüksekliğinde diskler halinde kesilmiştir. Hidrojellerin mekanik özelliklerinin tayin edilmesinde, Zwick/Roell (Z0,5 TH) model bilgisayar kontrollü test cihazı kullanılmıştır. En fazla % 100 deformasyon sağlanana kadar 12 mm çapında proba 10mm/dak hızla kuvvet uygulanmıştır. Sonuçlar elastik modül (E_{mod}) (KPa), maksimum kuvvet (F_{max}) (N) ve maksimum kuvvetteki deformasyon sıkışma (dL) (%) olarak alınmıştır.

3.3.3. Adsorbsiyon Denemeleri

3.3.3.1. Zamana Bağlı Boya Tutma Denemeleri

Boya tutma denemelerinde katyonik özellikte olan Safranin T (ST) ve Brilliant Cresyl Blue (BCB) boyar maddeleri kullanılmıştır.

Boya çözeltileri destile su kullanılarak 500 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır. 0,05 g'lık hidrojel örnekleri 50 mL'lik boya çözeltileri içerisine alınarak bekletilmiş ve 1/2, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 96, 168 saat sonunda boya çözeltilerinden örnekler alınmıştır. Alınan örneklerde tutulmadan kalan boya miktarları Görünür Bölge Spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Herbir ürünün boya tutma kapasiteleri hesaplanmıştır.

$$Q_t = [(C_i - C_t) \times V] / T \quad (3.3)$$

Q_t : Herhangi bir t anında adsorplanan boya miktarı (mg/g)

C_i : Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)

C_t : Çözelti içerisinde tutulmadan kalan boya konsantrasyonu (mg/L)

V: Çözelti hacmi (L)

T: Örnek tartım (g)

3.3.3.2. Adsorpsiyon İzotermeleri

Hidrojel örneklerinin ağır metal iyonu adsorpsiyon davranışının Freundlich ve Langmuir izotermine uygunluğunu incelemek üzere, 100-800 ppm' lik ST ve BCB nin sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Hidrojel örneklerinin üzerine 25'şer mL farklı konsantrasyonlarda hazırlanan ST ve BCB çözeltilerinden ilave edilmiştir. Hidrojellerin farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri içerisindeki denge adsorpsiyon kapasiteleri tayin edilerek Freundlich ve Langmuir izotermine uygunlukları belirlenmiştir.

4. BULGULAR

Bölüm 3.3.1' de anlatıldığı gibi, tez kapsamında, iki seri N-vinilpirolidon/itakonik asit (NVP/IA) esaslı kopolimerik hidrojel, farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında sentezlenmiştir. Bu denemelerin ayrıntılı bir şekilde anlatımı aşağıda verilmiştir. Sentezlenen hidrojellerin sembolleri ve bileşimleri Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo. 4.1: Hidrojellerin sembolleri ve bileşimleri

Hidrojellerin Sembolleri	NVA/IA (molce)	APS (% molce) (monomere göre)	TEMED (% molce) (monomere göre)	NMBA (% molce) (monomere göre)	Organo Kil (% ağırlıkça) (monomere göre)
H-%1-0	7/3	1	4	1	0
H-%1-1	7/3	1	4	1	1
H-%1-3	7/3	1	4	1	3
H-%1-5	7/3	1	4	1	5
H-%1-10	7/3	1	4	1	10
H-%1-20	7/3	1	4	1	20
H-%05-0	7/3	1	4	0,5	0
H-%05-1	7/3	1	4	0,5	1
H-%05-5	7/3	1	4	0,5	5
H-%05-10	7/3	1	4	0,5	10
H-%05-20	7/3	1	4	0,5	20

Deneme 1(H-%1-0): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17 g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve üzerine 2,25 mL NVP ilave edilmiştir. Aynı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,075 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı

olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1' i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,045 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-%1-0) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinde çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Ancak, bu denemede elde edilen hidrojel renksiz, yumuşak, son derece yapışkan elde edilmiştir. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40 ⁰C' de etüvde kurutulmuştur. Ardından öğütülmüştür.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1' de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-%1-0 ' in denge şişme değeri 42 g H₂O/g hidrojel' dir. H-%1-0 ' in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2: H-%1-0 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (saat)	Su Absorplama Kapasitesi (g H ₂ O/ g hidrojel)
0,5	12,5
1	14,8
1,5	33,9
2	37,5
3	40
4	42
5	42

H-%1-0 hidrojinin mekanik özellikleri Bölüm 3.3.2.3' de belirtilen şekilde tayin edilmiştir. Hidrojin mekanik özellikleri, hazırlama sonrası tüpten çıkarıldıktan sonra ve denge şişme değerine ulaştıktan sonra olmak üzere iki farklı durumda test edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.3 de sunulmuştur.

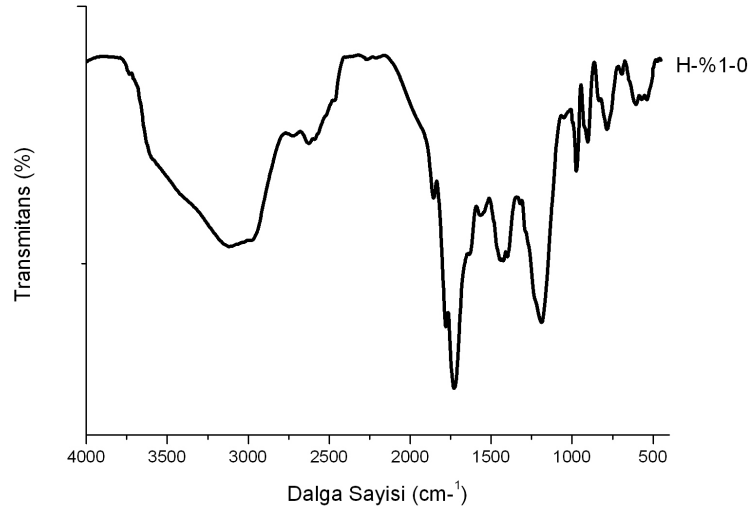
Tablo 4.3 : H-%1-0 Hidrojelinin mekanik özellikleri

Hidrojel	Su Absorplamadan Önce *			Su Absorplamadan Sonra**		
	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)
H-%1-0	8,6	6,3	100	1,8	0,6	59

* Hidrojeller elde edildikten sonra saflandırma öncesi mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

** Denge su absorplama kapasitesine ulaşmış şişmiş haldeki hidrojenlerin mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

H-%1-0 hidrojinin FTIR grafiği Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: H-%1-0 hidrojinin FTIR grafiği

Bu denemede elde edilen H-%1-0 hidrojeni sulu çözeltilerden Safranin-T ve Brilliant Cresyl Blue katyonik boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Her iki boyar madde için, boya tutma kapasitelerinin zamanla değişimleri, Tablo 4.4’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, ST için, H-%1-0 hidrojeni, yaklaşık 5 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. BCB için ise, denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşma süresi yaklaşık 3 saattir. H-%1-0 hidrojinin denge boya adsorpsiyon kapasitesi değerleri, ST ve BCB için sırasıyla, 507 mg/g ve 291 mg/g’dir.

Tablo 4.4 : H-%1-0 Hidrojelinin zamana bağılı boyama tutma kapasiteleri

Zaman (saat)	ST Adsorplama Kapasitesi (mg/g)	BCB Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
0,5	141	78
1	220	207
2	424	285
3	482	287
4	494	287
5	497	287
6	498	287
7	499	287
24	507	291
48	507	291

Deneme 2(H-%1-1): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17 g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve 0,04 g organo kil 2,25 mL NVP ile karıştırılarak IA çözeltisi üzerine ilave edilmiştir. Ayrı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,075 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1' i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,045 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-%1-1) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinden çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Ancak, bu denemede elde edilen hidrojel renksiz, yumuşak, son derece yapışkan elde edilmiştir. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40⁰C' de etüvde kurutulmuştur. Ardından öğütülmüştür.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1' de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-%1-1 ' in denge şişme değeri 48,7 g H₂O/g hidrojel' dir. H-%1-1' in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.5' da verilmiştir.

Tablo 4.5: H-%1-1 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (saat)	Su Absorplama Kapasitesi (g H ₂ O/ g hidrojel)
0,5	13,6
1	20,0
1,5	25,4
2	27,5
3	32,0
4	34,7
5	36,2
6	37,2
7	39,4
24	41,2
48	45,2
72	48,7
96	48,7

H-%1-1 hidrojinin mekanik özellikleri Bölüm 3.3.2.3' de belirtilen şekilde tayin edilmiştir. Hidrojinin mekanik özellikleri, hazırlama sonrası tüpten çıkarıldıktan sonra ve denge şişme değerine ulaştıktan sonra olmak üzere iki farklı durumda test edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.6 de sunulmuştur.

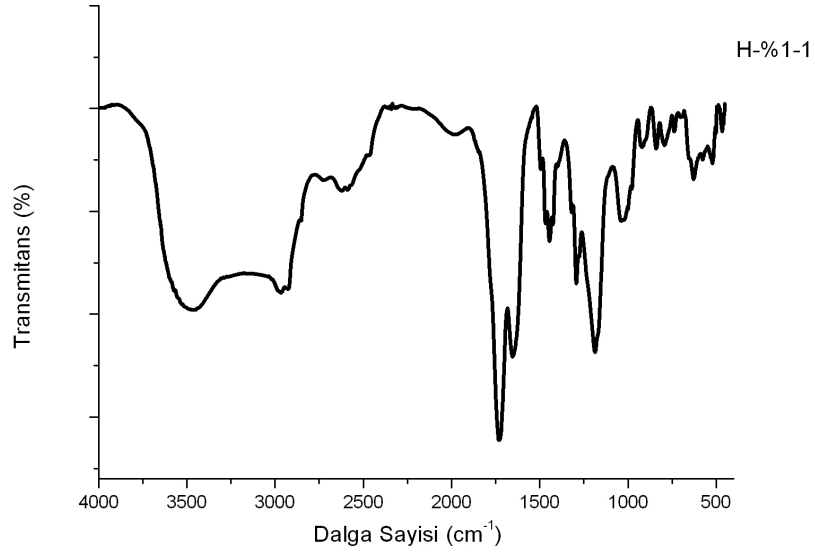
Tablo 4.6 : H-%1-1 Hidrojelinin mekanik özellikleri

Hidrojel	Su Absorplamadan Önce *			Su Absorplamadan Sonra**		
	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)
H-%1-1	9,2	9,7	100	0,9	0,3	32

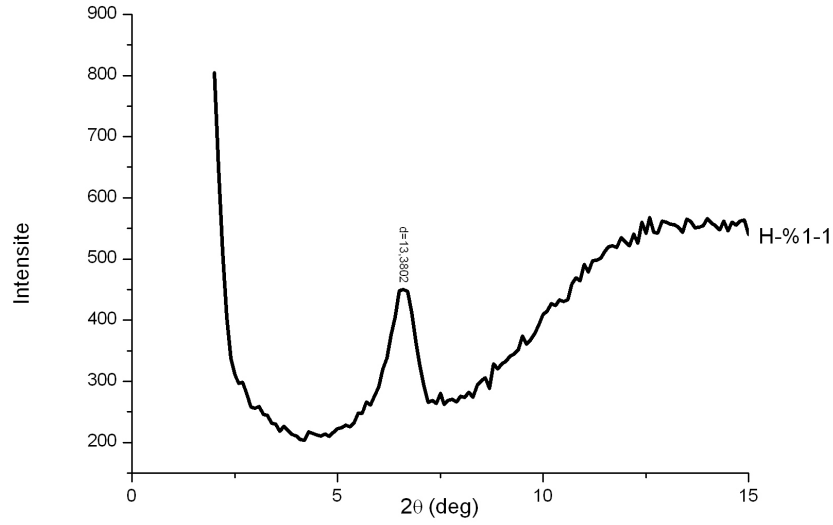
* Hidrojeller elde edildikten sonra saflandırma öncesi mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

** Denge su absorplama kapasitesine ulaşmış şişmiş haldeki hidrojinin mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

H-%1-1 hidrojelinin FTIR ve XRD grafikleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: H-%1-1 hidrojelinin FTIR grafiği



Şekil 4.3: H-%1-1 hidrojelinin XRD grafiği

Bu denemede elde edilen H-%1-1 hidrojel sulu çözeltilerden Safranin-T ve Brilliant Cresyl Blue katyonik boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Her iki boyar madde için, boya tutma kapasitelerinin zamanla değişimleri, Tablo 4.7’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, ST için, H-%1-1 hidrojel, yaklaşık 96 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. BCB için ise, denge adsorpsiyon

kapasitesine ulaşma süresi yaklaşık 6 saattir. H-%1-1 hidrojelinin denge boya adsorpsiyon kapasitesi değerleri, ST ve BCB için sırasıyla, 495 mg/g ve 290 mg/g'dır.

Tablo 4.7 : H-%1-1 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri

Zaman (saat)	ST Adsorplama Kapasitesi (mg/g)	BCB Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
0,5	80	-
1	220	26
2	120	190
3	196	253
4	290	268
5	352	276
6	384	280
7	404	286
24	447	290
48	467	290
72	472	-
96	495	-
183	495	-

Deneme 3(H-%1-3): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17 g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve üzerine 2,25 mL NVP ilave edilmiştir. 0,11g kil ilave edilmiştir. Ayrı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,075 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1 i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,045 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinden 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan

çıkarılan jel (H-%1-3) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinden çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Ancak, bu denemede elde edilen hidrojel açık sarı, sert elde edilmiştir. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40 °C' de etüvde kurutulmuştur. Ardından öğütülmüşlerdir.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1' de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-%1-3 ' in denge şişme değeri 17,5 g H₂O/g hidrojel' dir. H-%1-3 ' in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.8 ' de verilmiştir.

Tablo 4.8 : H-%1-3 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (saat)	Su Absorplama Kapasitesi (g H ₂ O/ g hidrojel)
0,5	9,0
1	10,5
1,5	10,8
2	12,0
3	13,1
4	14,8
5	15,5
6	16,1
7	16,1
24	16,1
48	16,5
72	17,5
96	17,5

H-%1-3 mekanik özellikleri Bölüm 3.3.2.3' de belirtilen şekilde tayin edilmiştir. Hidrojelin mekanik özellikleri, hazırlama sonrası tüpten çıkarıldıktan sonra ve denge şişme değerine ulaştıktan sonra olmak üzere iki farklı durumda test edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.9 de sunulmuştur.

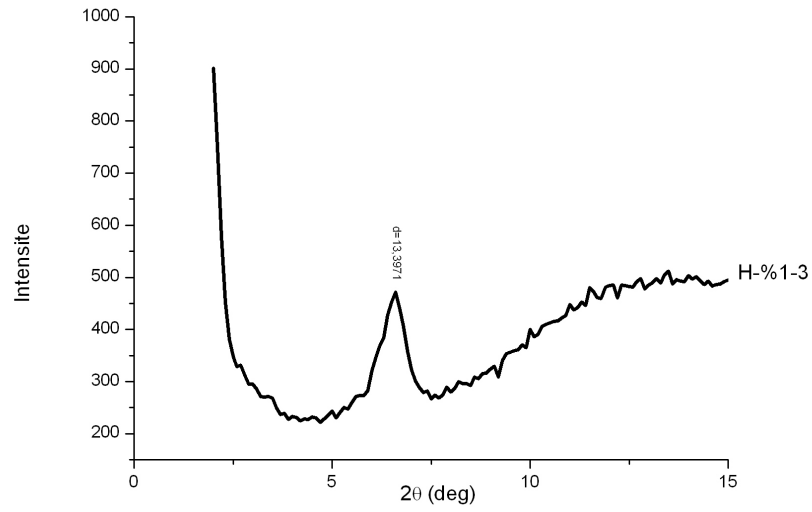
Tablo 4.9: H-%1-3 Hidrojelinin mekanik özellikleri

Hidrojel	Su Absorplamadan Önce *			Su Absorplamadan Sonra**		
	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)
H-%1-3	14,7	60,6	82	8,5	2,4	42

* Hidrojeller elde edildikten sonra saflandırma öncesi mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

** Denge su absorplama kapasitesine ulaşmış şişmiş haldeki hidrojenlerin mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

H-%1-3 hidrojinin XRD grafiği Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4: H-%1-3 hidrojinin XRD grafiği

Bu denemede elde edilen H-%1-3 hidrojinin sulu çözeltilerden Safranin-T ve Brilliant Cresyl Blue katyonik boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Her iki boyar madde için, boya tutma kapasitelerinin zamanla değişimleri, Tablo 4.10’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, ST için, H-%1-3 hidrojinin, yaklaşık 96 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. BCB için ise, denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşma süresi yaklaşık 48 saattir. H-%1-3 hidrojinin denge boya adsorpsiyon kapasitesi değerleri, ST ve BCB için sırasıyla, 457 mg/g ve 291 mg/g’dir.

Tablo 4.10 : H-%1-3 Hidrojelinin zamana bağılı boyama tutma kapasiteleri

Zaman (saat)	ST Adsorplama Kapasitesi (mg/g)	BCB Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
0,5	8	-
1	18	-
2	74	-
3	109	22
4	145	8
5	190	44
6	216	70
7	242	199
24	333	276
48	398	280
72	422	285
96	457	291

Deneme 4(H-%1-5): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17 g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve üzerine 2,25 mL NVP ilave edilmiştir. 0,18 g kil eklenmiştir. Ayrı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,07 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1 i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,045 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-%1-5) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinden çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Ancak, bu denemede elde edilen hidrojel sarı, sert elde edilmiştir. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel

yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40⁰C de etüvde kurutulmuştur. Ardından öğütülmüşlerdir.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1' de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-%1-5 ' in denge şişme değeri 14,8 g H₂O/g hidrojel' dir. H-%1-5 ' in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.11' de verilmiştir.

Tablo 4.11: H-%1-5 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (saat)	Su Absorplama Kapasitesi (g H ₂ O/ g hidrojel)
0,5	6,2
1	6,6
1,5	8,3
2	8,8
3	9,6
4	10,8
5	11,0
6	11,3
7	11,8
24	12,4
48	14,4
72	14,8
96	14,8

H-%1-5 mekanik özellikleri Bölüm 3.3.2.3' de belirtilen şekilde tayin edilmiştir. Hidrojelin mekanik özellikleri, hazırlama sonrası tüpten çıkarıldıktan sonra ve denge şişme değerine ulaştıktan sonra olmak üzere iki farklı durumda test edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.12 de sunulmuştur.

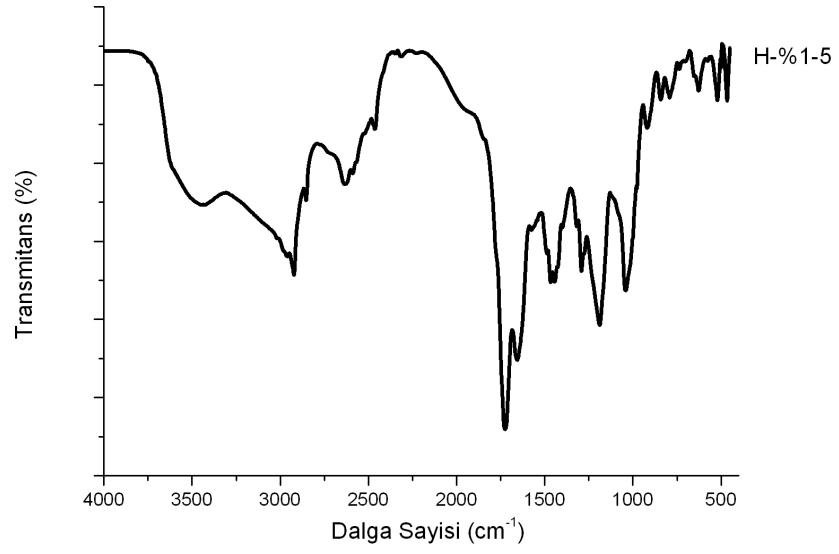
Tablo 4.12: H-%1-5 Hidrojelinin mekanik özellikleri

Hidrojel	Su Absorplamadan Önce *			Su Absorplamadan Sonra**		
	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)
H-%1-5	52	110	82	12,5	4,1	77

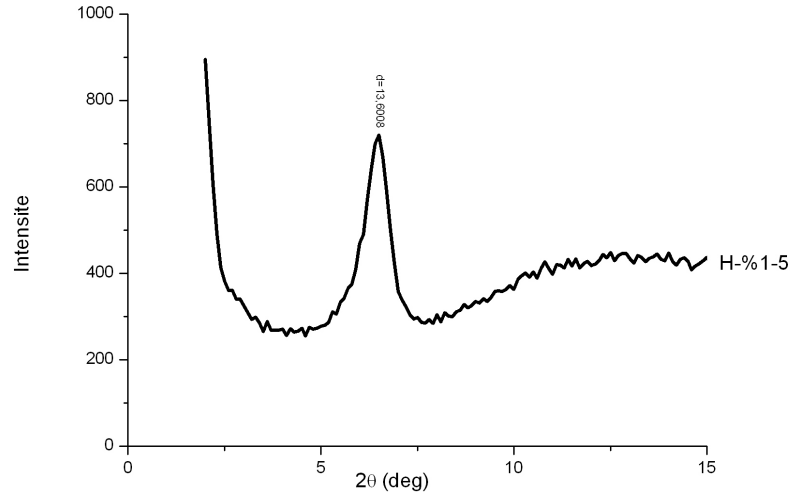
* Hidrojeller elde edildikten sonra saflandırma öncesi mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

** Denge su absorplama kapasitesine ulaşmış şişmiş haldeki hidrojenlerin mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

H-%1-5 hidrojelinin FTIR ve XRD grafikleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5: H-%1-5 hidrojelinin FTIR grafiği



Şekil 4.6: H-%1-5 hidrojelinin XRD grafiği

Bu denemede elde edilen H-%1-5 hidrojelini sulu çözeltilerden Safranin-T ve Brilliant Cresyl Blue katyonik boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Her iki boyar madde için, boya tutma kapasitelerinin zamanla değişimleri, Tablo 4.13’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, ST için, H-%1-5 hidrojelini, yaklaşık 48 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. BCB için ise, denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşma süresi yaklaşık 7 saattir. H-%1-5 hidrojelini denge boya adsorpsiyon kapasitesi değerleri, ST ve BCB için sırasıyla, 492 mg/g ve 290 mg/g’dir.

Tablo 4.13: H-%1-5 Hidrojelinin zamana bağılı boyama tutma kapasiteleri

Zaman (saat)	ST Adsorplama Kapasitesi (mg/g)	BCB Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
0,5	44	-
1	121	-
2	233	31
3	315	80
4	353	177
5	390	209
6	403	225
7	430	280
24	456	284
48	481	289
72	489	289
96	492	290

Deneme 5(H-%1-10): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17 g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve üzerine 2,25 mL NVP ilave edilmiştir. 0,35 g kil eklenmiştir. Ayrı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,07 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1 i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,045 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-%1-10) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinde çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu

değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40 °C' de etüvde kurutulmuştur. Ardından öğütülmüşlerdir.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1' de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-%1-10' in denge şişme değeri 11,5 g H₂O/g hidrojel' dir. H-%1-10 ' in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.14' de verilmiştir.

Tablo 4.14: H-%1-10 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (saat)	Su Absorplama Kapasitesi (g H ₂ O/ g hidrojel)
0,5	6,5
1	6,8
1,5	6,8
2	7,5
3	9,2
4	9,3
5	9,8
6	10,2
7	10,6
24	11,5
48	11,5
72	11,5
96	11,5

H-%1-10 mekanik özellikleri Bölüm 3.3.2.3' de belirtilen şekilde tayin edilmiştir Hidrojelin mekanik özellikleri, hazırlama sonrası tüpten çıkarıldıktan sonra ve denge şişme değerine ulaştıktan sonra olmak üzere iki farklı durumda test edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.15 de sunulmuştur.

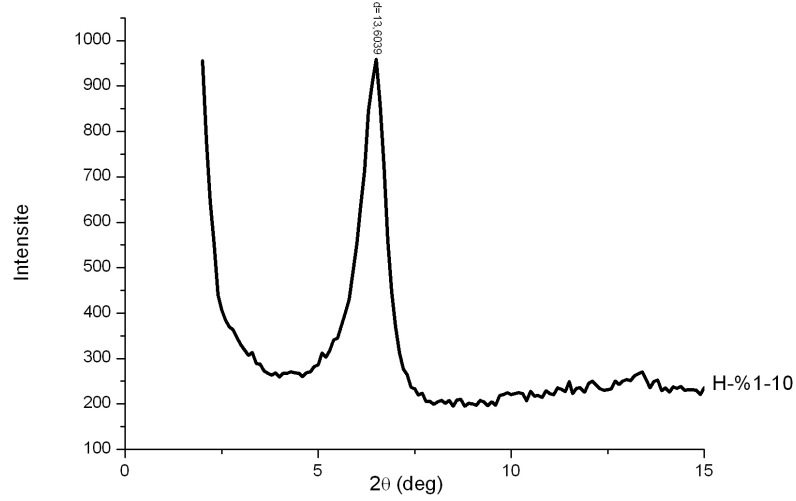
Tablo 4.15: H-%1-10 Hidrojelinin mekanik özellikleri

Hidrojel	Su Absorplamadan Önce *			Su Absorplamadan Sonra**		
	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)
H-%1-10	104	73	83	2,5	0,4	22

* Hidrojeller elde edildikten sonra saflandırma öncesi mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

** Denge su absorplama kapasitesine ulaşmış şişmiş haldeki hidrojenlerin mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

H-%1-10 hidrojinin XRD grafiği Şekil 4.7 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: H-%1-10 hidrojinin XRD grafiği

Bu denemede elde edilen H-%1-10 hidrojeni sulu çözeltilerden Safranin-T ve Brilliant Cresyl Blue katyonik boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Her iki boyar madde için, boya tutma kapasitelerinin zamanla değişimleri, Tablo 4.16'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, ST için, H-%1-10 hidrojeni, yaklaşık 24 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. BCB için ise, denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşma süresi yaklaşık 24 saattir. H-%1-10 hidrojinin denge boya adsorpsiyon kapasitesi değerleri, ST ve BCB için sırasıyla, 387 mg/g ve 290 mg/g'dır.

Tablo 4.16 : H-% 1-10 Hidrojelinin zamana bağı boyama tutma kapasiteleri

Zaman (saat)	ST Adsorplama Kapasitesi (mg/g)	BCB Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
0,5	84	-
1	128	-
2	206	17
3	282	98
4	320	150
5	337	203
6	353	223
7	359	273
24	387	286
48	387	289
72	387	289
96	387	290

Deneme 6(H-%1-20): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17 g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve üzerine 2,25 mL NVP ilave edilmiştir. 0,70 g kil eklenmiştir. Aynı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,07 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1 i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,045 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-%1-20) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinde çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su

içerisine alınmıştır. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40 °C' de etüvde kurutulmuştur.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1' de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-%1-20' in denge şişme değeri 9,9 g H₂O/g hidrojel' dir. H-%1-20 ' in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.17' de verilmiştir.

Tablo 4.17: H-%1-20 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (saat)	Su Absorplama Kapasitesi (g H ₂ O/ g hidrojel)
0,5	5,1
1	6,1
1,5	7,6
2	8,2
3	8,6
4	9,2
5	9,5
6	9,9
7	9,9
24	9,9
48	9,9
72	9,9
96	9,9

H-%1-20 mekanik özellikleri Bölüm 3.3.2.3' de belirtilen şekilde tayin edilmiştir. Hidrojelin mekanik özellikleri, hazırlama sonrası tüpten çıkarıldıktan sonra ve denge şişme değerine ulaştıktan sonra olmak üzere iki farklı durumda test edilmiş ve sonuçlar Tablo 4.18 de sunulmuştur.

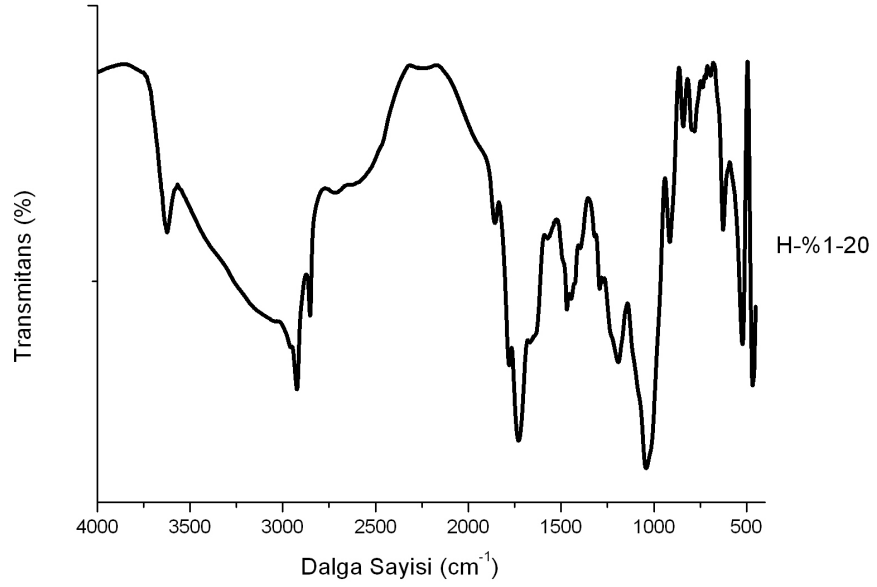
Tablo 4.18: H-%1-20 Hidrojelinin mekanik özellikleri

Hidrojel	Su Absorplamadan Önce *			Su Absorplamadan Sonra**		
	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)
H-%1-20	13,3	27,5	71	-	-	-

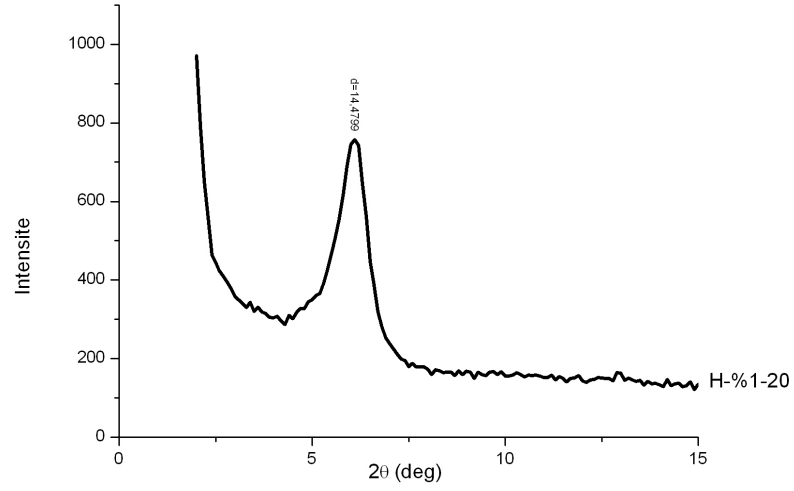
* Hidrojeller elde edildikten sonra saflandırma öncesi mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

** Denge su absorplama kapasitesine ulaşmış şişmiş haldeki hidrojellerin mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

H-%1-20 hidrojinin FTIR ve XRD grafikleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8: H-%1-20 hidrojinin FTIR grafiği



Şekil 4.9: H-%1-20 hidrojelinin XRD grafiği

Bu denemede elde edilen H-%1-20 hidrojelini sulu çözeltilerden Safranin-T ve Brilliant Cresyl Blue katyonik boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Her iki boyar madde için, boya tutma kapasitelerinin zamanla değişimleri, Tablo 4.19'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, ST için, H-%1-20 hidrojelini, yaklaşık 48 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. BCB için ise, denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşma süresi yaklaşık 7 saattir. H-%1-20 hidrojelini denge boya adsorpsiyon kapasitesi değerleri, ST ve BCB için sırasıyla, 382 mg/g ve 290 mg/g'dır.

Tablo 4.19 : H-% 1-20 Hidrojelinin zamana bağı boyama tutma kapasiteleri

Zaman (saat)	ST Adsorplama Kapasitesi (mg/g)	BCB Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
0,5	71	-
1	82	-
2	92	46
3	97	98
4	134	143
5	155	180
6	177	218
7	184	283
24	244	287
48	282	290
72	282	290
96	282	290

Deneme 7(H-%0,5-0): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17 g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve üzerine 2,25 mL NVP ilave edilmiştir. Aynı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,07 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1 i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,023 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-%0,5-0) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinde çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Ancak, bu denemede elde edilen hidrojel seffaf ve oldukça yapışkan elde edilmiştir. Elde edilen ürün hidrojel yapısında olmayıp deney tüpünden ayrılarak sağlıklı bir

saflandırma işlemi uygulanamamıştır. Sonuç olarak bu ürüne ait su absorplama ve boya adsorpsiyonuna ait sonuçlar mevcut değildir.

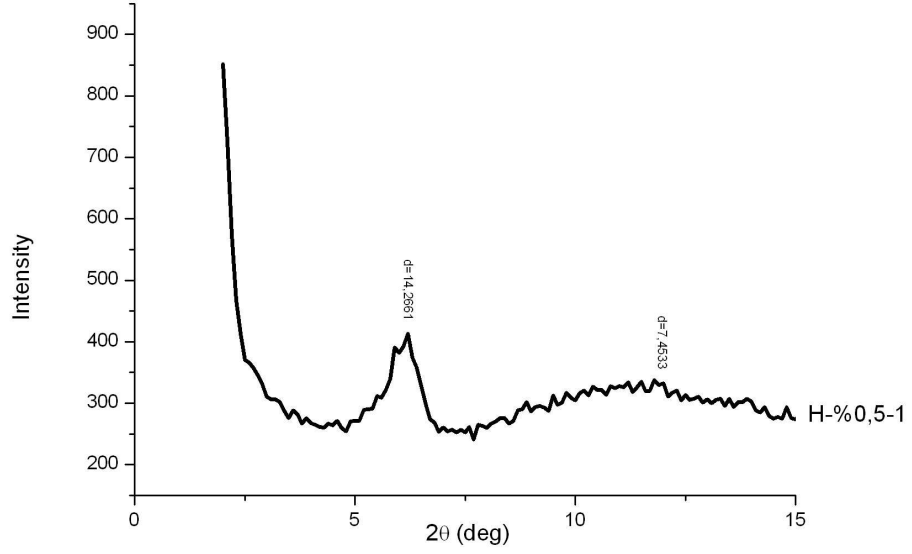
Deneme 8(H-%0,5-1): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17 g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve üzerine 2,25 mL NVP ilave edilmiştir. Üzerine 0,0362 g kil eklenmiştir. Aynı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,07 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1 i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,023 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda bekletilmiştir 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-%0,5-1) saflandırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinde çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Ancak, bu denemede elde edilen hidrojel oldukça yapışkan ve yumuşak olarak elde edilmiştir. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40⁰C' de etüvde kurutulmuştur. Ardından öğütülmüşlerdir.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1' de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-%0,5-1' in denge şişme değeri 300 g H₂O/g hidrojel' dir. H-%0,5-1' in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.20' de verilmiştir.

Tablo 4.20: H-%0,5-1 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (saat)	Su Absorplama Kapasitesi (g H ₂ O/ g hidrojel)
0,25	60,3
0,5	100,6
1	130,6
2	155,2
3	169,7
4	176,4
5	184,3
6	187,6
24	200,6
48	233,2
72	259,4
96	273,6
168	279,2
192	300,0
216	300,0

H-%0,5-1 hidrojelinin XRD grafikleri Şekil 4.10'de gösterilmiştir.



Şekil 4.10: H-%0,5-1 hidrojelinin XRD grafiği

Bu denemede elde edilen H-%0,5-1 hidrojelini sulu çözeltilerden Safranin- kationik boyar maddesinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bu boyar madde için, boya tutma kapasitelerinin zamanla değişimleri, Tablo 4.21'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, ST için, H-%0,5-1 hidrojelini, yaklaşık 48 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. H-%0,5-1 hidrojelinin denge boya adsorpsiyon kapasitesi değeri ST için 559 mg/g 'dır.

Tablo 4.21 : H-%0,5-1 Hidrojelinin zamana bağı boyama tutma kapasiteleri

Zaman (saat)	ST Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
0,5	500
1	536
2	548
3	549
4	550
5	551
6	552
24	556
48	558
72	559
96	559

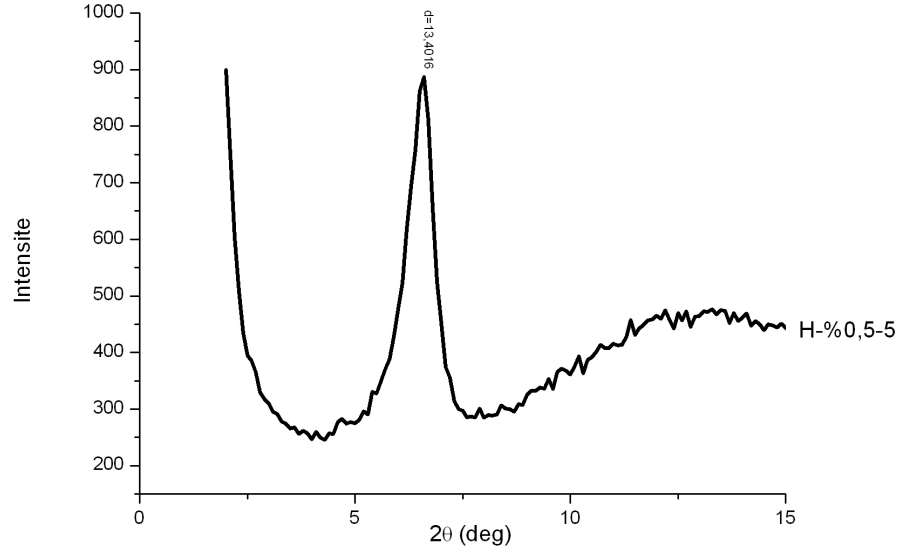
Deneme 9(H-%0,5-5): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17 g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve üzerine 2,25 mL NVP ilave edilmiştir. Üzerine 0,175 g kil eklenmiştir. Ayrı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,07 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1 i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,023 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-%0,5-5) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinde çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40⁰C' de etüvde kurutulmuştur. Ardından öğütülmüşlerdir.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1’ de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-%0,5-5’ in denge şişme değeri 317 g H₂O/g hidrojel’ dir. H-%0,5-5’ in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.22’ de verilmiştir.

Tablo 4.22: H-%0,5-5 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (saat)	Su Absorplama Kapasitesi (g H ₂ O/ g hidrojel)
0,25	36,2
0,5	64,1
1	95,9
2	119,8
3	139,4
4	151,7
5	157,3
6	163,2
24	197,7
48	224,1
72	249,5
96	264,4
168	288,6
192	317,0
216	317,0

H-%0,5-5 hidrojelinin XRD grafikleri Şekil 4.11 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: H-%0,5-5 hidrojelinin XRD grafiği

Bu denemede elde edilen H-%0,5-5 hidrojelini sulu çözeltilerden Safranin- kationik boyar maddesinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bu boyar madde için, boya tutma kapasitelerinin zamanla değişimleri, Tablo 4.23'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, ST için, H-%0,5-5 hidrojelini, yaklaşık 48 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. H-%0,5-5 hidrojelinin denge boya adsorpsiyon kapasitesi değeri ST için 544 mg/g 'dır.

Tablo 4.23 : H-%0,5-5 Hidrojelinin zamana bağılı boyama tutma kapasiteleri

Zaman (saat)	ST Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
0,5	482
1	518
2	532
3	534
4	535
5	536
6	537
24	538
48	541
72	543
96	544

Deneme 10 (H-%0,5-10): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17 g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve üzerine 2,25 mL NVP ilave edilmiştir. Üzerine 0,35 g kil eklenmiştir. Aynı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,07 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1 i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,023 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-%0,5-10) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinden çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu

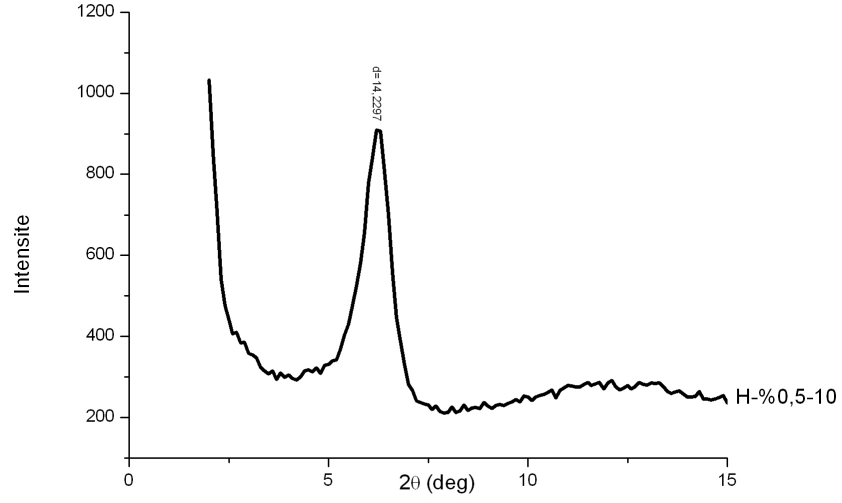
değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40 °C' de etüvde kurutulmuştur. Ardından öğütülmüşlerdir.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1' de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-%0,5-10' in denge şişme değeri 22,5 g H₂O/g hidrojel' dir. H-%0,5-10' in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.24' de verilmiştir.

Tablo 4.24: H-%0,5-10 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (saat)	Su Absorplama Kapasitesi (g H ₂ O/ g hidrojel)
0,25	8,1
0,5	8,7
1	11,8
2	11,8
3	14,7
4	18,5
5	18,5
6	18,5
24	21,2
48	22,5
72	22,5
96	22,5
168	22,5
192	22,5
216	22,5

H-%0,5-10 hidrojelinin XRD grafikleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: H-%0,5-10 hidrojelinin XRD grafiği

Bu denemede elde elde edilen H-%0,5-10 hidrojelini sulu çözeltilerden Safranin-katyonik boyar maddesinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bu boyar madde için, boya tutma kapasitelerinin zamanla değişimleri, Tablo 4.25’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, ST için, H-%0,5-10 hidrojelini, yaklaşık 96 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. H-%0,5-10 hidrojelinin denge boya adsorpsiyon kapasitesi değeri ST için 335 mg/g ’dır.

Tablo 4.25 : H-%0,5-10 Hidrojelinin zamana bağılı boyama tutma kapasiteleri

Zaman (saat)	ST Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
0,5	167
1	202
2	230
3	247
4	253
5	277
6	293
24	303
48	320
72	322
96	335

Deneme 11(H-%0,5-20): Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 7/3 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,17g IA deney tüpü içerisine alınarak 1 mL suda çözülmüş ve üzerine 2,25 mL NVP ilave edilmiştir. Üzerine 0,70 g kil eklenmiştir. Ayrı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 0,07 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 4' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,18 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 1 i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,023 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda 1 hafta süreyle bekletilmiştir. Jelleşmenin tamamlanmasından sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-%0,5-20) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinde çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Ancak, bu denemede elde edilen hidrojel yeşil zeytin renginde ve oldukça sert olarak elde edilmiştir. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün

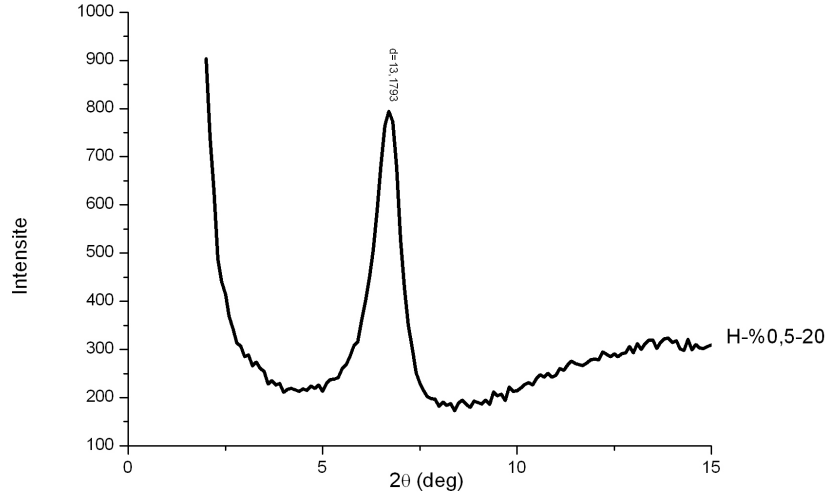
suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40 °C' de etüvde kurutulmuştur. Ardından öğütülmüşlerdir.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1' de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-%0,5-20' in denge şişme değeri 12,4 g H₂O/g hidrojel' dir. H-%0,5-20' in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.26' de verilmiştir.

Tablo 4.26: H-%0,5-20 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (saat)	Su Absorplama Kapasitesi (g H ₂ O/ g hidrojel)
0,25	6,7
0,5	8,3
1	8,3
2	8,3
3	10,8
4	11,8
5	11,8
6	11,9
24	11,8
48	12,4
72	12,4
96	12,4
168	12,4
192	12,4
216	12,4

H-%0,5-20 hidrojelinin XRD grafikleri Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.13: H-%0,5-20 hidrojelinin XRD grafiği

Bu denemede elde edilen H-%0,5-20 hidrojel sulu çözeltilerden Safranin-katyonik boyar maddesinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bu boyar madde için, boya tutma kapasitelerinin zamanla değişimleri, Tablo 4.27’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, ST için, H-%0,5-20 hidrojel, yaklaşık 48 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. H-%0,5-20 hidrojelinin denge boya adsorpsiyon kapasitesi değeri ST için 294 mg/g ’dır.

Tablo 4.27 : H-%0,5-20 Hidrojelinin zamana bağlı boyama tutma kapasiteleri

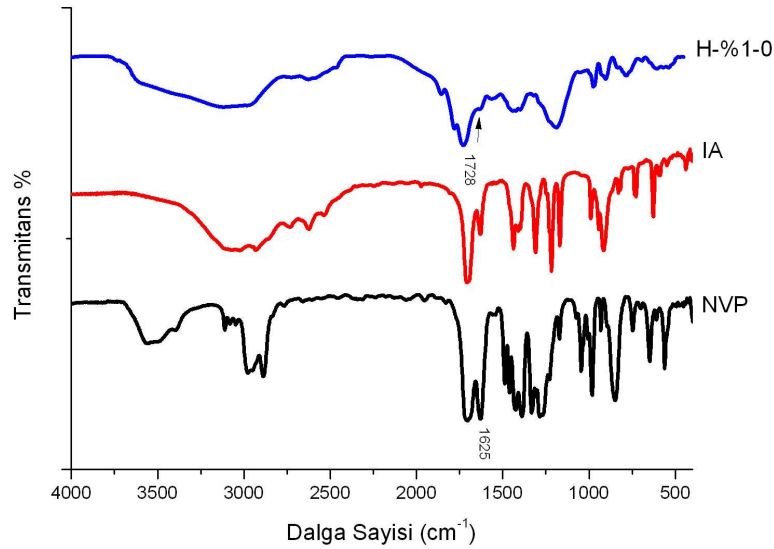
Zaman (saat)	ST Adsorplama Kapasitesi (mg/g)
0,5	72
1	94
2	127
3	131
4	144
5	176
6	190
24	235
48	294
72	294
96	294

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU

5.1.1. FTIR Analizi

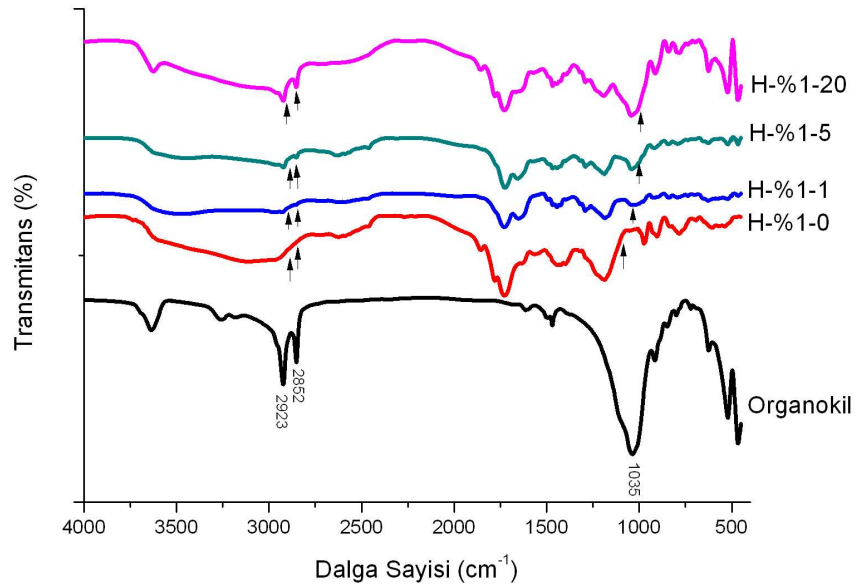
Şekil 5.1’ de NVP, IA monomerleri ve Deneme 1 ürünü H-%1-0 hidrojelinin FTIR spektrumları görülmektedir. NVP’ ye ait spektrumda 1625 cm^{-1} ’ de olefinik C=C gerilmesinden kaynaklanan şiddetli bir pik görülmektedir. [Erdik,1993]. NVP-IA kopolimerinin (H-%1-0 hidrojelinin) spektrumunda ise beklenildiği gibi, vinil grubundan kaynaklanan 1625 cm^{-1} piki yok olmaktadır. Bu durum her iki monomerde de mevcut olan vinil gruplarında bulunan çifte bağların açılarak kopolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Kopolimere ait spektrumda, polimer zincirinde mevcut olan karboksil gruplarından kaynaklanan 1728 cm^{-1} piki de belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir [Silverstein,1966].



Şekil 5.1: H-%1-0 hidrojelinin ve monomerlerin FTIR spektrumları

Şekil 5.2’ de ise organo kilin, kil içermeyen hidrojel ve organo kil içeren nanokompozit hidrojellerin FTIR spektrumları verilmiştir. Organo kile ait spektrumda 1035 cm^{-1} ’ de gözlenen şiddetli pik, kil yüzeyinde mevcut serbest SiOH gruplarının Si-O bağı gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu band kil tipine bağlı olarak 1045 cm^{-1} , 1039 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} değerlerinde de gözlenebilmektedir [Dalaran ve

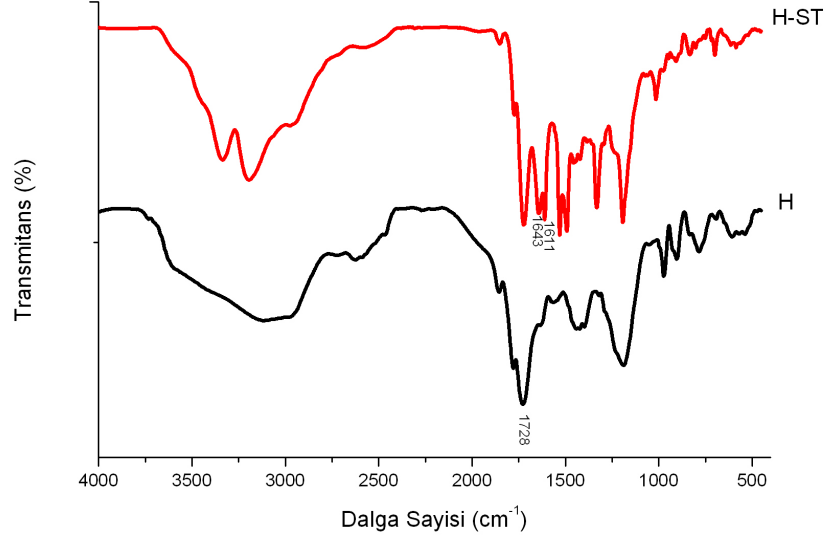
ark.,2011]. Yine organo kile ait spektrumda, 2852 cm^{-1} ve 2923 cm^{-1} 'de, kilin modifikasyonunda kullanılan oktadesil aminin içerdiği uzun zincirli alkil grubundan kaynaklanan iki şiddetli pik gözlenmektedir [Silverstein, 1966]. Gerek kil yapısında mevcut SiOH gruplarından kaynaklanan 1035 cm^{-1} 'de gözlenen pik, gerekse kilin modifikasyonunda kullanılan oktadesil amininden kaynaklanan 2852 cm^{-1} ve 2923 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, beklenildiği gibi, kil içermeyen hidrojele ait spektrumda gözlenmezken, nanokompozit hidrojelere ait spektrumlarında, nanokompozit hidrojel yapısı içerisinde organo kilin mevcut olması dolayısıyla belirgin şekilde gözlenmektedir.



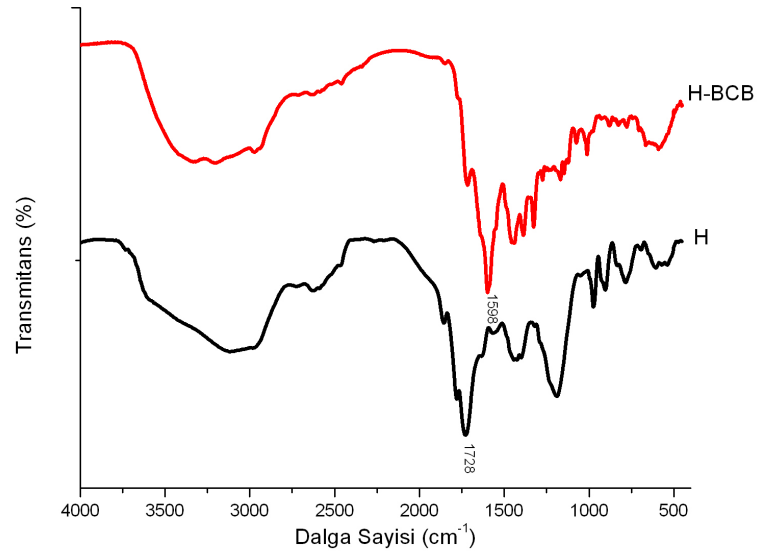
Şekil 5.2: Organo kil ve %1 çapraz bağlayıcılı hidrojellerin FTIR spektrumları

Şekil 5.3-5.6'da ise "safranin-T" ve "brillant cresyl blue" katyonik boyar maddelerini adsorplamış hidrojellerin FTIR spektrumları, orijinal hidrojellerin FTIR spektrumları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi, orijinal hidrojelere ait spektrumlarında yaklaşık $1728\text{--}1729\text{ cm}^{-1}$ 'de karboksil grubundan kaynaklanan pikler gözlenmektedir. Her iki boyanın adsorpsiyonu sonrası, hidrojellerin FTIR spektrumlarında, $1600\text{ cm}^{-1}\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ 'de iyonize olmuş karboksil gruplarından kaynaklanan şiddetli bir pik gözlenmektedir. Ayrıca hidrojel tarafından adsorplanan katyonik boyaların her ikisinin de yapısında mevcut olan aromatik halkaya bağlı -NH_2 grubunun N-H düzlem içi eğilmesinden kaynaklanan 1643 cm^{-1} piki de [Erdik, 1993;

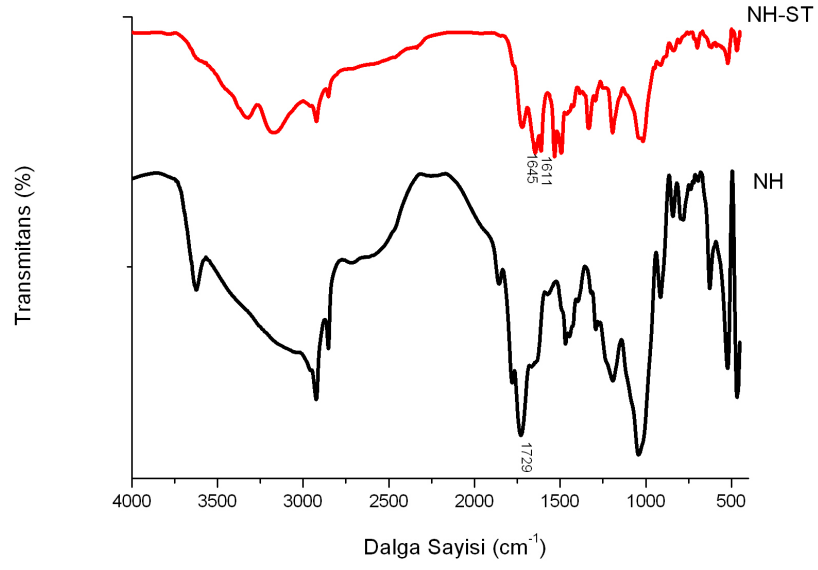
Silverstein, 1966] boya adsorplamış hidrojellerin FTIR spektrumlarında gözlenmektedir.



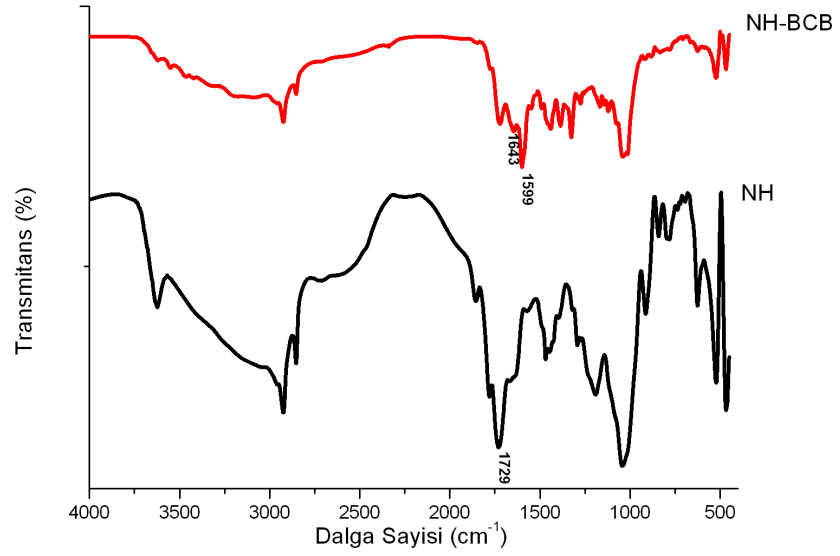
Şekil 5.3: Kil içermeyen hidrojinin ST boya maddesini adsorplamadan önce ve sonraki FTIR spektrumları



Şekil 5.4: Kil içermeyen hidrojinin BCB boya maddesini adsorplamadan önce ve sonraki FTIR spektrumları



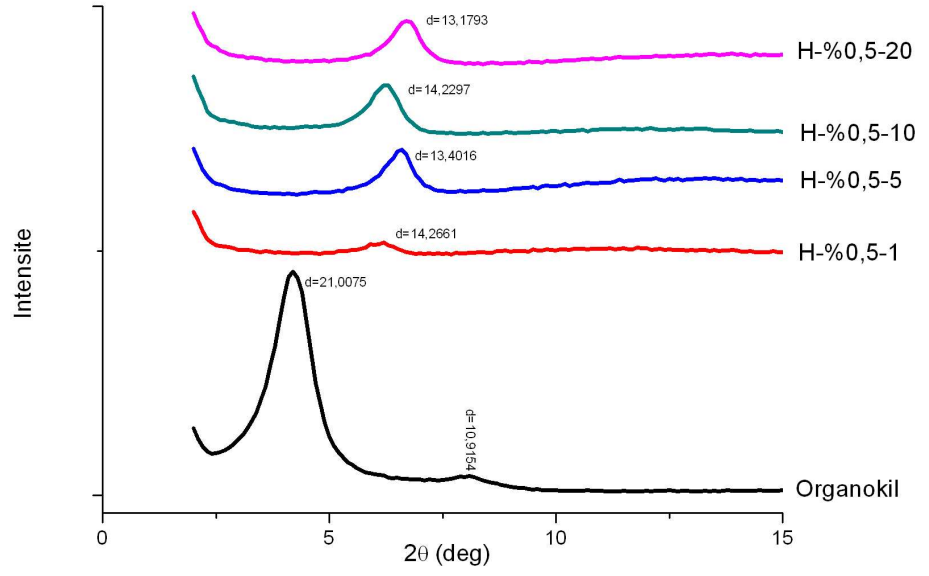
Şekil 5.5: Nanokompozit hidrojinin ST boyar maddesini adsorplamadan önce ve sonraki FTIR spektrumları



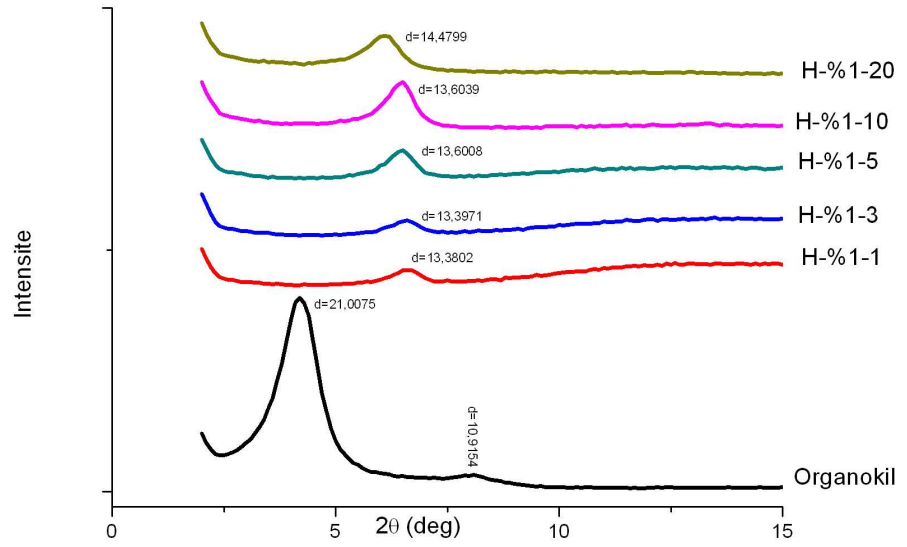
Şekil 5.6: Nanokompozit hidrojinin BCB boyar maddesini adsorplamadan önce ve sonraki FTIR spektrumları

5.1.2. XRD ve SEM Analizi

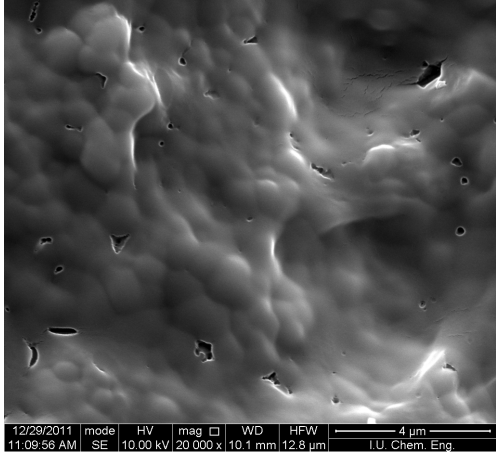
Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de sırasıyla, %0,5 çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin ve %1 çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin XRD grafikleri kullanılan organo kilin XRD grafiği ile birlikte sunulmuştur. Şekillerden de görüldüğü gibi, organo kilin XRD grafiğinde $2\theta=4,2^\circ$ ’de keskin bir kırınım piki ($d=21$ nm) gözlenmektedir. Ayrıca intensitesi daha düşük olan ikinci bir kırınım piki de $2\theta=8,1^\circ$ ’de ($d= 10,9$ nm) gözlenmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi, gerek % 0,5 gerekse %1 çapraz bağlayıcı içeren nanokompozit hidrojenlere ait XRD grafiklerinde, yaklaşık $2\theta=8,1^\circ$ ’de gözlenen kırınım piki $2\theta=6,4^\circ$ ’e ($d= 13,4-14,5$ nm arasındadır) kaymıştır. $2\theta=4,2^\circ$ ’de gözlenen keskin kırınım piki ise, muhtemelen $2\theta= 2^\circ$ ’den daha düşük değerlere kaydığından nanokompozit hidrojenlere ait XRD grafiklerinde gözlenmemektedir. Ancak cihazın ölçüm sınırları $2\theta= 2^\circ$ ’de başladığı için XRD ölçümlerimiz $2\theta=2-15^\circ$ aralığında yapılmıştır. Bu sebeple nanokompozit hidrojenlere ait XRD grafiklerinde, bu kırınım piki gözlenememiştir. Elde edilen sonuçlar, organo kile ait her iki kırınım pikinde de bir kayma olduğunu göstermektedir. Buna göre, hazırlamış olduğumuz nanokompozit hidrojen yapısı içerisinde, kil tabakaları arasındaki boşlukların artarak, hidrojenin kil tabakaları arasına girdiği ve organo kilin interkale yapıda dağılım gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Hidrojenlere ait farklı büyütme oranlarında alınan SEM fotoğrafları da bu sonuçları desteklemektedir (Şekil 5.9). Kil içermeyen hidrojenle ait SEM fotoğrafı ile nanokompozit hidrojenin SEM fotoğrafı karşılaştırıldığında, nanokompozit hidrojenle ait SEM fotoğrafında, yapısında mevcut organo kilden kaynaklanan tabakalı görünüm net bir şekilde görülmekte ve her iki hidrojenle ait görünümün oldukça farklı olduğu açıkça gözlenmektedir.



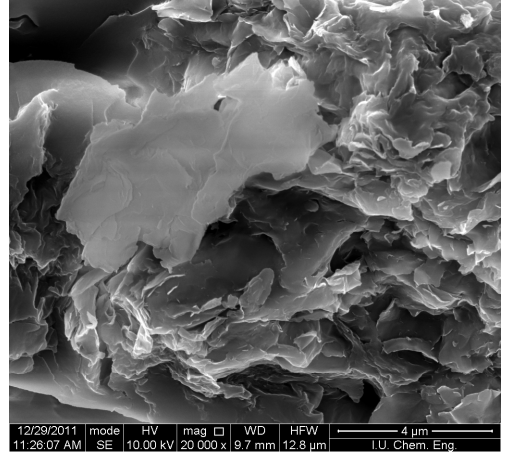
Şekil 5.7: %0,5 çapraz bağlayıcı içeren nanokompozit hidrojenlerin ve organo kilin XRD grafikleri



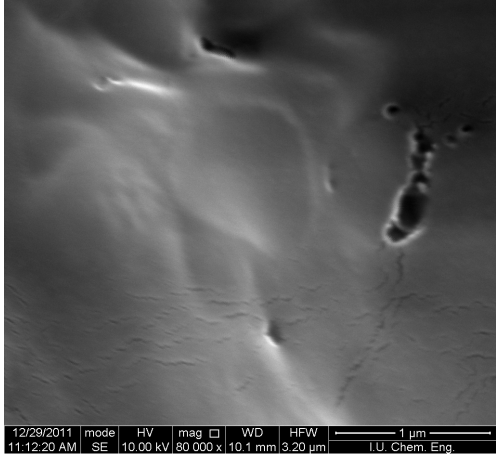
Şekil 5.8: %1 çapraz bağlayıcı içeren nanokompozit hidrojenlerin ve organo kilin XRD grafikleri



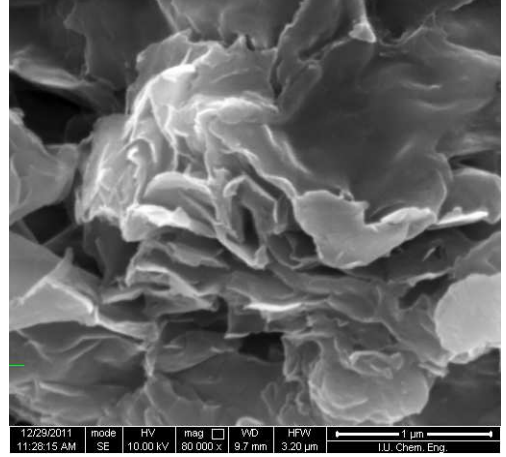
(a)



(b)



(c)



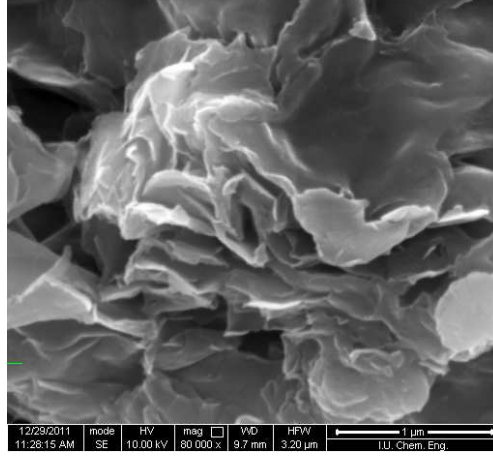
(d)

Şekil 5.9: Organokil içeren ve içermeyen hidrojelere SEM fotoğrafları

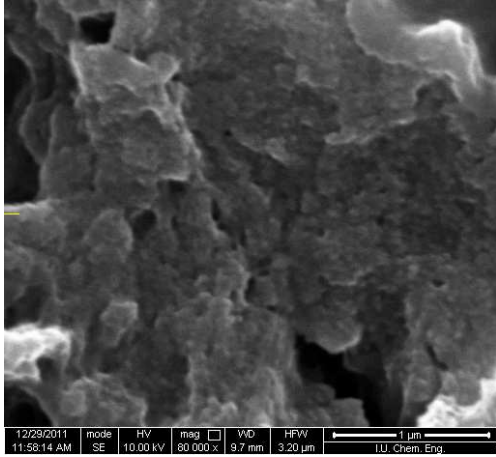
- (a) Hidrojel (20 000 büyütme); (b) Nanokompozit hidrojel (20 000 büyütme)
 (c) Hidrojel (80 000 büyütme); (d) Nanokompozit hidrojel (80 000 büyütme)

Şekil 5.10'da ise, nanokompozit hidrojin boya adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki SEM fotoğrafları görülmektedir. Nanokompozit hidrojin SEM fotoğrafında, nanokompozit yapısında mevcut olan organo kilden kaynaklanan tabakalı görünüm, boyar madde adsorpsiyonu sonrası yok olmaktadır. Bunun sebebi de, katyonik boyar madde moleküllerinin pozitif yükleri ile nanokompozit hidrojel yüzeyindeki karboksil gruplarının iyonizasyonu sonucu oluşan negatif yüklerin arasında meydana gelen elektrostatik çekim dolayısıyla, boyar madde moleküllerinin nanokompozit hidrojel

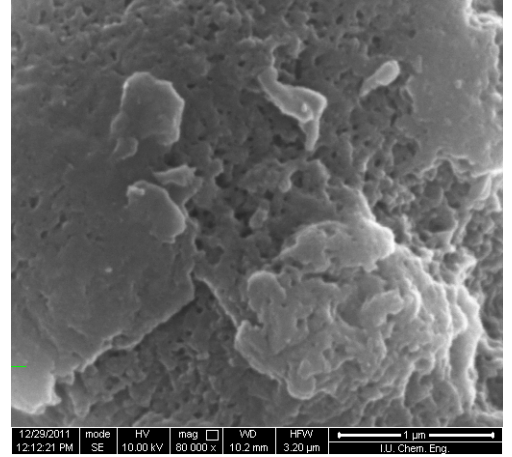
yüzeyinde tutulması ve buna bağlı olarak da nanokompozit hidrojin yüzey görünümünün değişmesidir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.10: Boya adsorplamış ve adsorplamamış nanokompozit hidrojin SEM fotoğrafları

(a) Nanokompozit hidrojel; (b) ST adsorplamış nanokompozit hidrojel; (c) BCB adsorplamış nanokompozit hidrojel

5.1.3. Hidrojellerin Mekanik Özellikleri

Hidrojel örneklerinin karakterizasyonu amacıyla hidrojellerin mekanik özellikleri, hem saflandırmadan önce hem de saflandırıldıktan sonra şişme değerlerine ulaştıktan sonra olmak üzere iki ayrı aşamada belirlenmiştir. %0,5 çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin mekanik dayanımları düşük olup sağlıklı sonuçlar elde edilemediğinden, sadece %1 çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Hidrojeller için,

elastik modül, maksimum kuvvet ve maksimum kuvvet uygulandığında meydana gelen sıkışma (maksimum deformasyon) değerleri tayin edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.1' de sunulmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, organo kil miktarı %10'a kadar arttırıldığında, artan kil miktarı ile nanokompozit hidrojenlerin elastik modül değerleri de 8,6 kPa değerinden 104 kPa değerine artış göstermiştir. Yine tablodan görüldüğü gibi, artan kil miktarına bağlı olarak, elastik modül artarken nanokompozit hidrojenlerin % maksimum deformasyon değerleri bir miktar düşmektedir. Bu beklenen bir sonuç olup, nanokompozit hidrojel yapısındaki kil miktarının artışı ile hidrojenlerin sertlikleri artarken esneklerinin azalmasından kaynaklanmaktadır. %20 kil miktarına ulaşıldığında ise, nanokompozit hidrojel yapısındaki kil miktarının fazlalığı, hidrojenin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. H-%1-20 hidrojeninin sertliği ve esnekliği H-%1-10 hidrojeni ile karşılaştırıldığında düşmekte ve bu nanokompozit hidrojel kolaylıkla dağılarak parçalanmaktadır.

Hidrojenler denge şişme değerlerine ulaştıklarında mekanik özellikleri tekrar tayin edilmiştir. Beklenildiği gibi su absorpsiyonu sonrası hidrojenlerin tümünün mekanik dayanımları daha düşüktür. %5 kil miktarına kadar, kil miktarının artışı ile hidrojenlerin elastik modülleri 1,8 kPa değerinden 12,5 kPa değerine artış göstermektedir. %10 kil miktarına ulaşıldığında ise, nanokompozit hidrojenin elastik modül değeri, 2,5 kPa değerine düşmektedir. Denge şişme değerine ulaşmış olan H-%1-10 hidrojeninin sertliği ve esnekliği daha düşük olup küçük bir kuvvet uygulaması ile kolaylıkla dağılabilmektedir. %20 kil içeren hidrojel ise denge şişme değerine ulaştığında, şeklini koruyamayarak dağıldığından, şişmiş formda mekanik özellikleri tayin edilememiştir.

Tablo 5.1. Hidrojenlerin mekanik özellikleri

Hidrojel	Su Absorplamadan Önce *			Su Absorplamadan Sonra**		
	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)
H-%1-0	8,6	6,3	100	1,8	0,6	59
H-%1-1	9,2	9,7	100	0,9	0,3	32
H-%1-3	14,7	60,6	82	8,5	2,4	42
H-%1-5	52	110	82	12,5	4,1	77
H-%1-10	104	73	83	2,5	0,4	22
H-%1-20	13,3	27,5	71	-	-	-

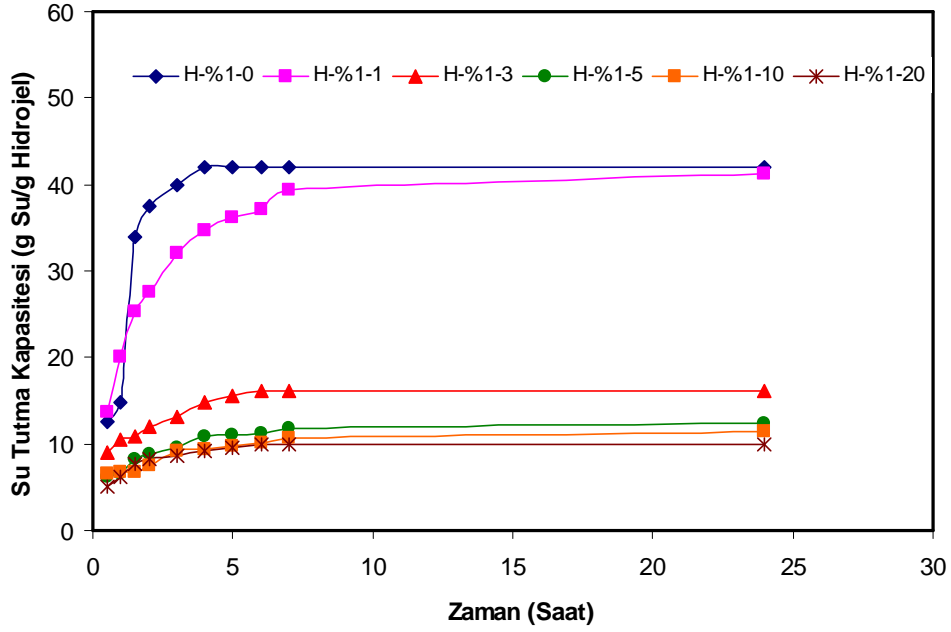
* Hidrojenler elde edildikten sonra saflandırma öncesi mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

** Denge su absorplama kapasitesine ulaşmış şişmiş haldeki hidrojenlerin mekanik özellikleri tayin edilmiştir.

5.1.4. Hidrojellerin Şişme Özellikleri

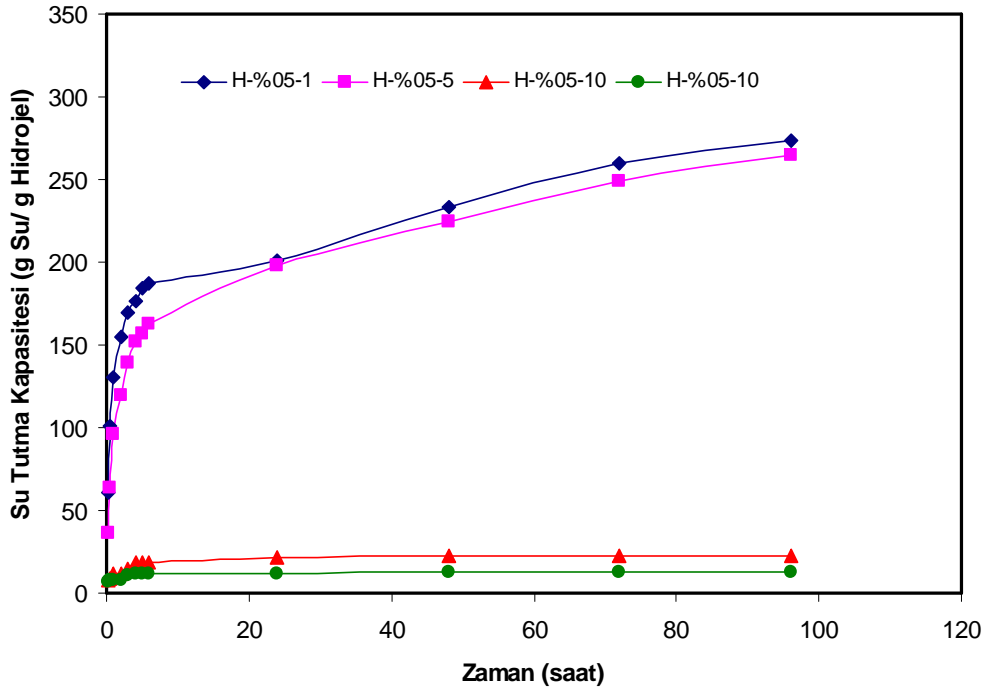
Organo kilin ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan NMBA'in hidrojellerin su absorplama kapasitesine etkisini belirlemek üzere, hidrojellerin zamana bağlı su tutma kapasiteleri incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 5.11 ve Şekil.12' de gösterilmiştir.

Şekil 5.11'da, %1 çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin zamana bağlı su tutma kapasitelerinin değişimi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kil içermeyen H-%1-0 hidrojeli ve %1 kil içeren H-%1-1 hidrojellerin su tutma kapasiteleri, birbirine oldukça yakın olup, H-%1-3, H-%1-5, H-%1-10 ve H-%1-20 hidrojellerinin su tutma kapasitelerinden sırasıyla yaklaşık olarak, 2,5 kat, 3 kat, 4 kat ve 5 kat daha yüksektir. Bu sonuçları değerlendirdiğimizde, %1 oranına kadar organo kil ilavesinin, nanokompozit hidrojellerin su tutma kapasiteleri üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı görülmektedir. Kil miktarı %3 değerine ulaştıktan sonra ise, artan kil miktarına bağlı olarak nanokompozit hidrojellerin su tutma kapasiteleri düşmektedir. Bu da beklenen bir sonuç olup, muhtemelen, hem hidrofob karakterdeki organo kilin yapıya girmesiyle, kil miktarı belli bir yüzdeye ulaştıktan sonra, hidrojellerin su absorpsiyonunu engellemesinden hem de kilin nanokompozit hidrojel yapısı içerisinde çapraz bağlayıcı görevi görerek çapraz bağ yoğunluğunu arttırmasından kaynaklanmaktadır.

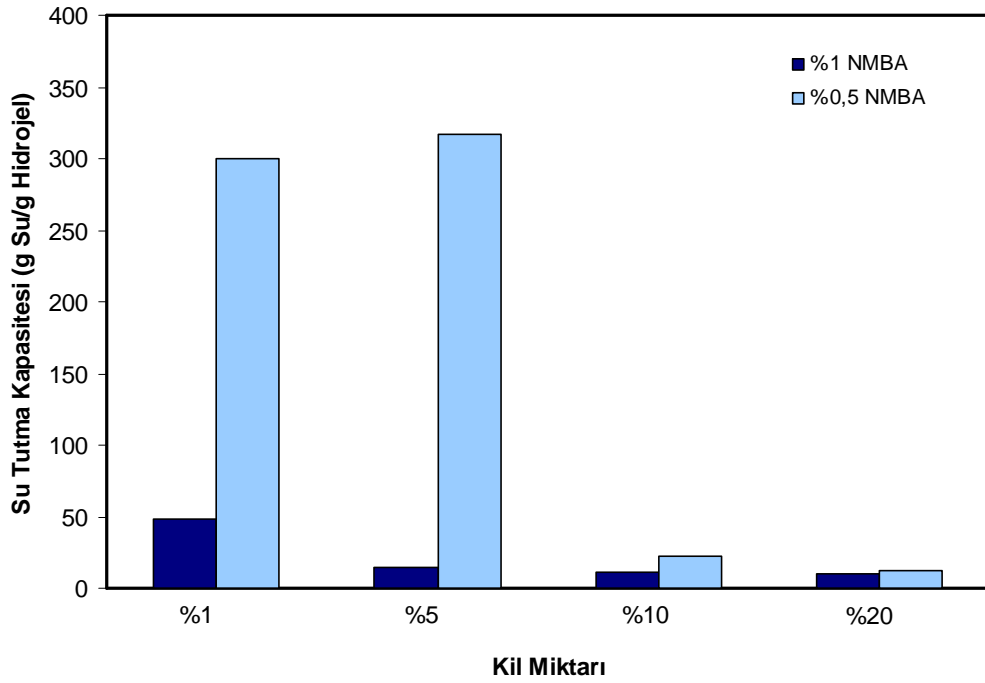


Şekil 5.11: %1 NMBA içeren hidrojenlerin zamana bağlı olarak su tutma kapasitelerinin değişimi

Şekil 5.12’de ise, %0,5 çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin zamana bağlı su tutma kapasitelerinin değişimi görülmektedir. %0,5 çapraz bağlayıcı içeren ve organo kil içermeyen H-%05-0 örneği, jel formunda elde edilememiştir. Jelleşme süresinin sonunda, jel formunda olmayan yapışkan viskoz bir sıvı olarak elde edilen bu ürün, şişme denemelerinde kısmen suda çözünerek suya geçmiş ve su tutma kapasitesi tayini denemelerinde bu ürüne ait sağlıklı sonuçlar elde edilemediğinden, H-%05-0 örneğini ait sonuçlar grafikte gösterilmemiştir. % 0,5 çapraz bağlayıcı içeren nanokompozit hidrojenlerin zamana bağlı su tutma kapasiteleri ise Şekil 5.12’de sunulmuştur. Şekilden görüldüğü gibi, %1 ve %5 organo kil içeren nanokompozit hidrojenlerin su tutma kapasiteleri birbirine yakın olup, %10 ile %20 oranında kil içeren hidrojenlerden yaklaşık 15-25 kat daha yüksektir. Bu seri hidrojenlerde çapraz bağlayıcı oranı daha düşük olduğundan, %5 organo kil oranına ulaşıncaya kadar hidrojenlerin su tutma kapasiteleri organo kil ilavesinden belirgin şekilde etkilenmemektedir. Ancak organo kil içeriği %10 değerine ulaştığında, nanokompozit hidrojenlerin su tutma kapasiteleri belirgin ölçüde değişmektedir.



Şekil 5.12: %0,5 NMBA içeren hidrojenlerin zamana bağlı olarak su tutma kapasitelerinin değişimi



Şekil 5.13: %0,5 ve %1 NMBA içeren hidrojenlerin denge su tutma kapasiteleri

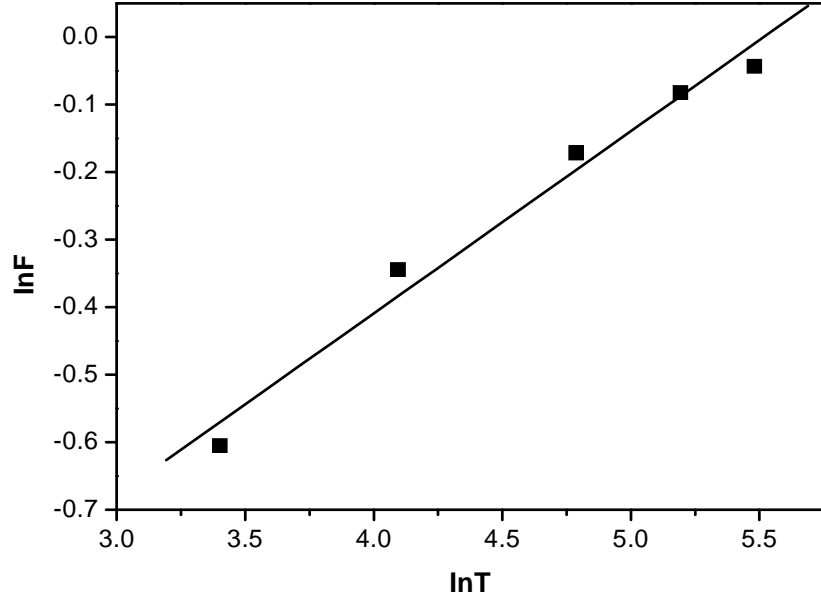
Şekil 5.13'den görüldüğü gibi, hidrojel yapısında çapraz bağ yoğunluğunun artması hidrojellerin su tutma kapasitelerini önemli ölçüde düşürmektedir. Bu etki özellikle düşük miktarda organo kil içeren nanokompozit hidrojellerde daha belirgindir. Organo kil miktarının artışı, zaten hidrojellerin su tutma kapasitelerini sınırladığından, %10 organo kil içeriğine ulaşıldıktan sonra, çapraz bağlayıcı oranındaki artışın su tutma kapasitesi üzerindeki etkisi azalmaktadır.

Hidrojellere suyun difüzyon tipini belirlemek üzere, şişme kinetiği verileri kullanılarak, H-%0,5-1, H-%0,5-5 hidrojelleri için, F değerleri hesaplanmış ve Bölüm 2.2.1.1'de verilen eşitlik 2.4'den yararlanılarak ayrı ayrı $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilerek Şekil 5.14'de gösterilmiştir. %1 çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerinin su absorplama kapasiteleri düşük olduğundan ve bu kapasiteye ulaşmak için geçen sürenin de uzun olması sebebiyle bu hidrojeller için Fick Kanunu sağlıklı bir şekilde uygulanamamış ve bu hidrojellere ait parametreler hesaplanmamıştır. Sadece %5 çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerden H-%0,5-1, H-%0,5-5 hidrojelleri için Fick Kanunu uygulanarak difüzyon tipi belirlenmiş ve ilgili parametreler, n , k , ve R^2 değerleri, hesaplanmış ve bu değerler Tablo 5.2'de verilmiştir.

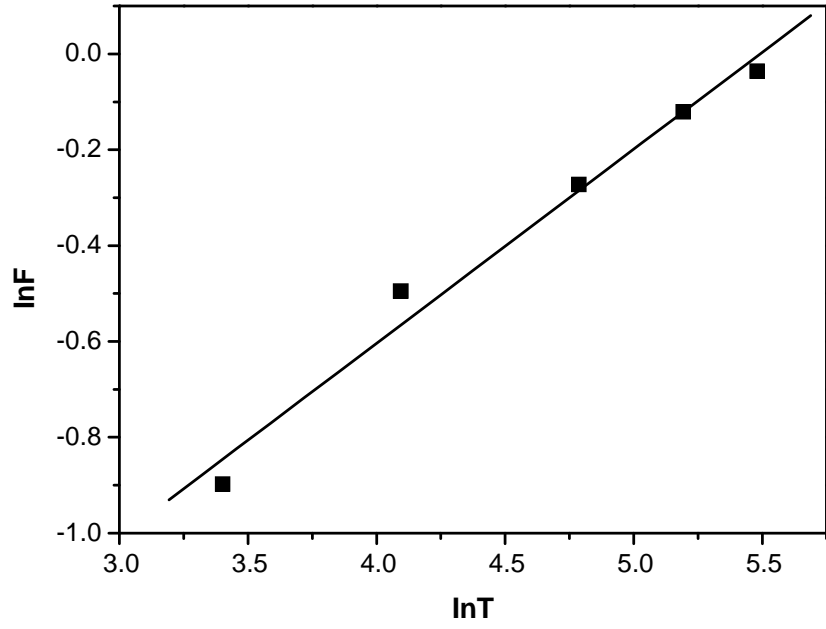
Tablo 5.2: Hidrojellerin Fick Kanunu uygulamasından elde edilen difüzyon parametreleri

	Fick Kanunu' na ait değerler		
	N	k	R^2
H-%05-1	0,2695	0,2260	0,9892
H-%05-5	0,4049	0,1082	0,9907

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, n değeri her iki ürün için de 0,5 değerinin altında olduğundan, nanokompozit hidrojellerin şişme davranışlarının Pseudo-Fickian tipte olduğunu söyleyebiliriz.



(a)



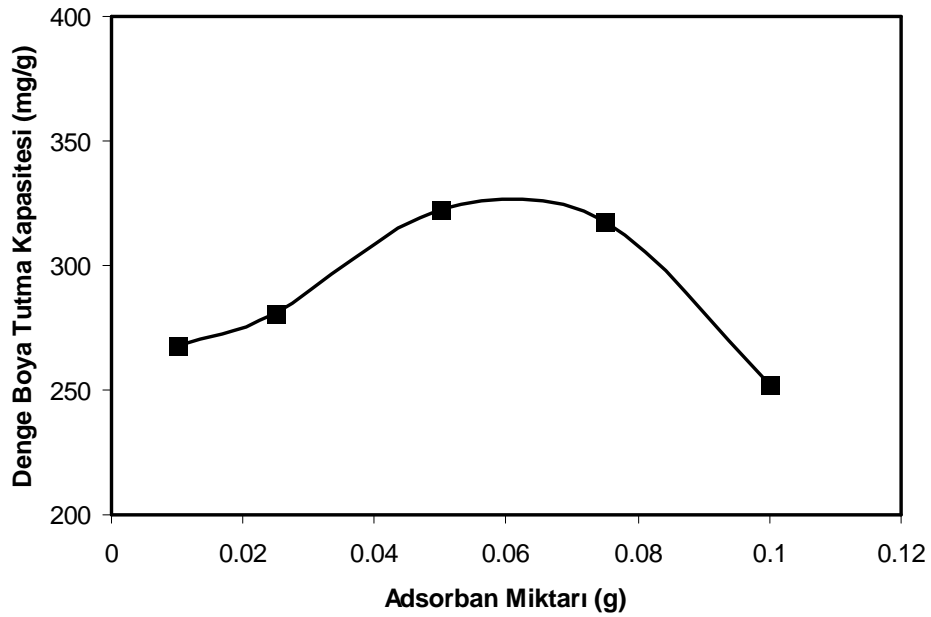
(b)

Şekil 5.14: a) H-%05-1 b) H-%05-5 hidrojenleri için Fick Kanunu uygulaması

5.2. HİDROJELLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN KATYONİK BOYAR MADDELERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

5.2.1. Optimum Adsorban Miktarının Belirlenmesi

Sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılması denemeleri için uygun adsorban dozunun tayin edilmesi ile ilgili denemelerde, nanokompozit hidrojelın değişen miktarları ile çalışılarak, Safranin-T boyar maddesi için denge boya tutma kapasiteleri tayin edilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.15’de sunulmuştur.



Şekil 5.15: Hidrojellerin denge boya madde tutma kapasitelerinin adsorban miktarına bağlı olarak değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi, maksimum boya madde adsorpsiyon kapasitesi, 0,05 gram nanokompozit hidrojel adsorban olarak kullanıldığında elde edilmiştir. Bu aşamadan sonra gerçekleştirilen tüm adsorpsiyon denemelerinde, adsorban miktarı 0,05 gram olarak alınmıştır.

5.2.2. Optimum pH Değerinin Belirlenmesi

Sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılması denemeleri için uygun pH değerinin tayin edilmesi ile ilgili denemelerde, farklı pH’larda çalışılarak, Safranin-

T boyar maddesi için denge boya tutma kapasiteleri tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.3'de sunulmuştur.

Tablo 5.3: Hidrojellerin denge boyar madde tutma kapasitelerinin pH değerine bağlı olarak değişimi

pH	Denge Safranin-T Tutma Kapasitesi (mg/g)
2	127
4	454
6	458
8	415

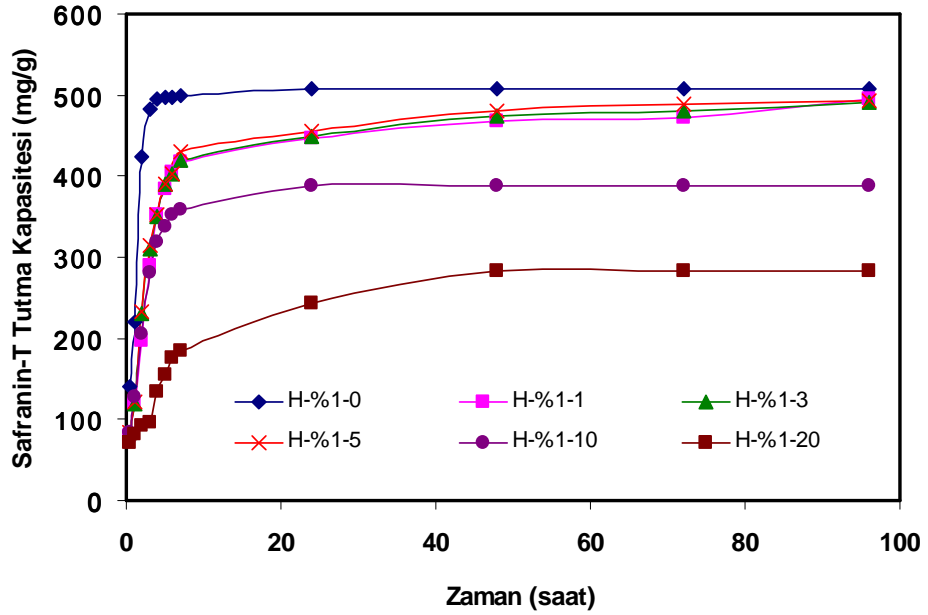
Tablodan da görüldüğü gibi, pH=4-6 aralığında daha yüksek boyar madde tutma kapasitesi değerleri elde edilmiştir. En yüksek boyar madde adsorplama kapasitesi ise, pH=6 değerinde elde edilmiş olduğundan, bu aşamadan sonra gerçekleştirilen tüm adsorpsiyon denemeleri, pH=6 da gerçekleştirilmiştir.

5.2.3. Hidrojellerin Boya Tutma Kapasitelerinin Zamanla Değişimi

%1 ve %0,5 NMBA içeren hidrojel ürünlerinin zamana bağlı boya tutma kapasitelerini Safranin-T katyonik boyar maddesi için belirlemek üzere, H-%1-0, H-%1-1, H-%1-3, H-%1-5, H-%1-10, H-%1-20, H-%0,5-1, H-%0,5-5, H-%0,5-10, H-%0,5-20 hidrojelleri için zamana bağlı boya tutma çalışmaları yapılmış ve sonuçlara ait grafikler Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiştir.

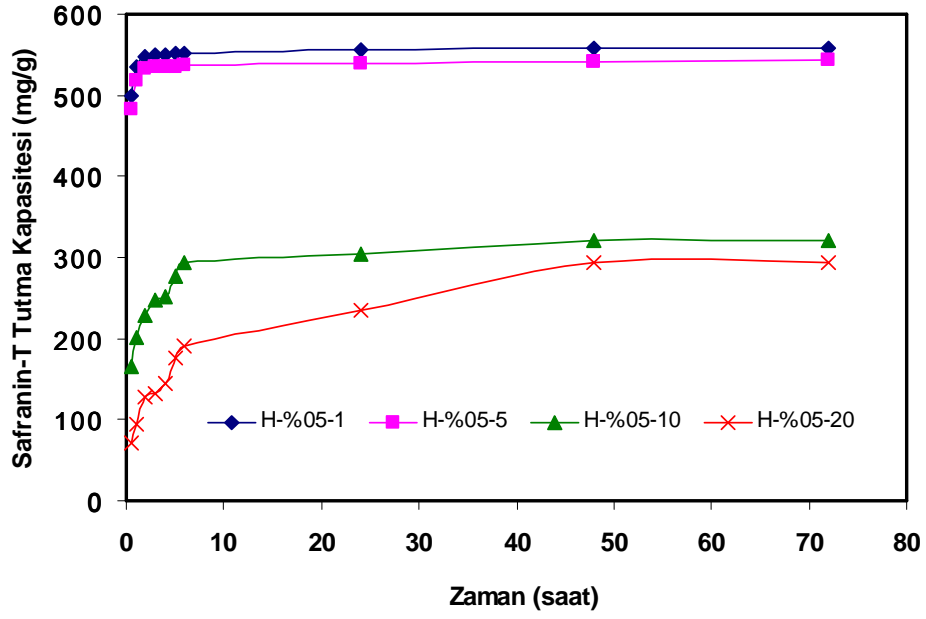
Şekil 5.16'de, %1 NMBA içeren hidrojellerin zamana bağlı Safranin-T tutma kapasitelerinin değişim grafiği görülmektedir. Grafiktende de görüldüğü gibi, H-%1-0, H-%1-1, H-%1-3, H-%1-5 hidrojellerinin denge boya tutma kapasiteleri birbirine oldukça yakın değerdedir. Ancak organo kil ilavesi denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşma süresini bir miktar etkilemektedir. Organo kil içermeyen hidrojel yaklaşık 24 saatte denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmakta, kil içeren nanokompozit hidrojeller ise denge değerine yaklaşık 48 saatte ulaşmaktadır. %10 ve %20 kil içeriğine ulaşıldığında ise, nanokompozit hidrojellerin boya tutma kapasitelerinde belirgin bir düşme gözlenmektedir. Hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri ve hızlarında gözlenen bu farklılıklar, kil miktarının artışıyla nanokompozit hidrojel yapısı içerisindeki çapraz bağ

noktalarının artmasından ve boya molekülleri ile hidrojel hidrofilik gruplarının etkileşiminin güçleşmesinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak %5 oranına kadar organo kil içeriği %1NMBA içeren nanokompozit hidrojellerin Safranin-T tutma kapasitelerini kayda değer ölçüde düşürmemiştir ve bu hidrojellerin mekanik özellikleri de %5 kil miktarına kadar artan kil miktarı ile artış göstermektedir. Dolayısıyla, %1-5 arasında organo kil içeriğine sahip NVP-IA kopolimeri esaslı nanokompozit hidrojellerin istenilen mekanik özellik değerine de bağlı olarak sulu çözeltilerden Safranin-T boyar maddesinin uzaklaştırılmasında kullanıma en uygun adsorbanlar olduklarını söyleyebiliriz.

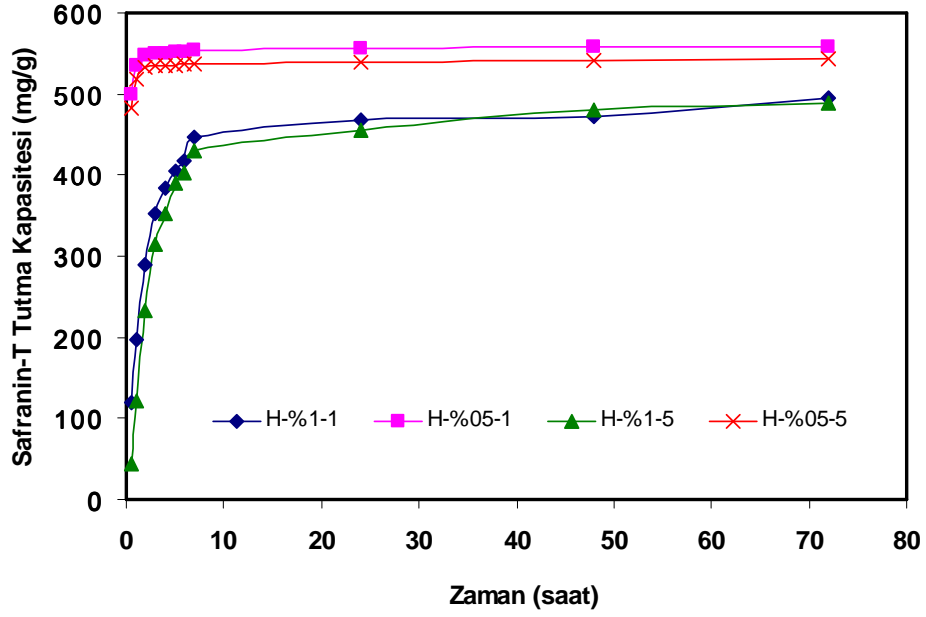


Şekil 5.16: %1 NMBA içeren hidrojellerinin Safranin-T tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

Şekil 5.17'da, %0,5 NMBA içeren hidrojellerin zamana bağlı Safranin-T tutma kapasitelerinin değişim grafiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar %1 NMBA içeren nanokompozit hidrojeller için elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Bu hidrojel serisinde, daha önceki bölümlerde de belirtmiş olduğumuz gibi, kil içermeyen denemede hidrojel yapısında ürün elde edilemediğinden, H-%0,5-0 ürünü için boya tutma sonuçları mevcut değildir. Grafikten de görüldüğü gibi, %1 ve %5 organo kil içeren hidrojellerin Safranin-T tutma kapasiteleri birbirine çok yakındır. %10 ve %20 organo kil içeren hidrojellerin boya tutma kapasitelerinde de belirgin bir düşüş söz konusudur.



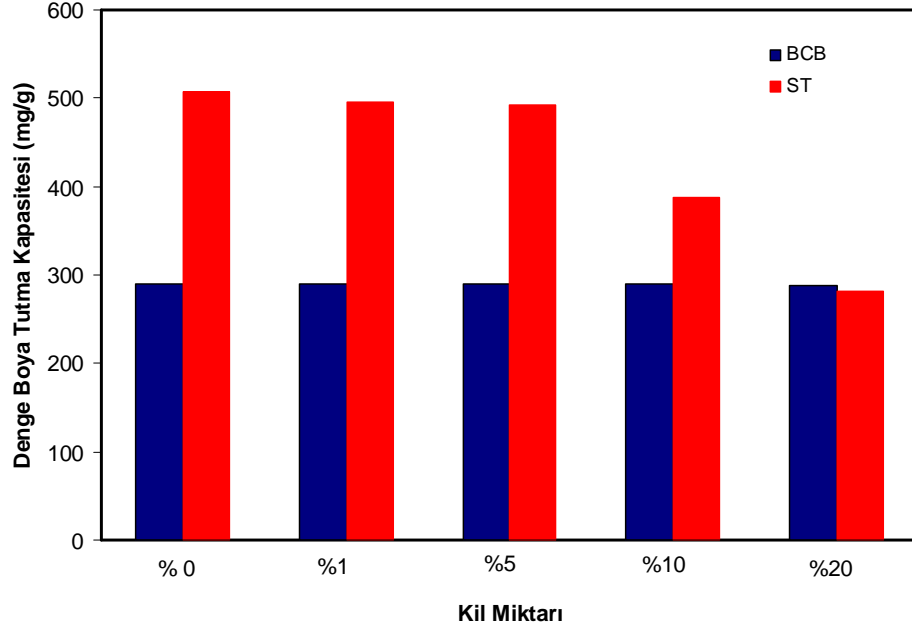
Şekil 5.17: %0,5 NMBA içeren hidrojenlerin Safranin-T tutma kapasitelerinin zamanla değişimi



Şekil 5.18: %0,5 NMBA ve %1 NMBA içeren hidrojenlerin Safranin-T tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

Şekil 5.18'de, nanokompozit hidrojenler içerisinde en yüksek boya tutma kapasitesi değerlerine sahip olan, organo kil içeriği %1 ve %5 olan hidrojenlerin, %0,5 ve %1 NMBA içermeleri durumunda, boya tutma kapasitelerinde meydana gelen değişim karşılaştırmıştır. %1 NMBA içeren hidrojenlerin boya tutma kapasiteleri, %0,5 NMBA

içeren hidrojenlerin boya tutma kapasitelerinden yaklaşık %10 daha düşük olmasına rağmen bu hidrojenlerin mekanik dayanımları belirgin ölçüde daha üstün olması nedeniyle, %1 NMBA içeren nanokompozit hidrojenlerin sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması için daha uygun bir adsorban olduğunu söyleyebiliriz. Bu sebeple sulu çözeltilerden Brillant Cresyl Blue katyonik boyar maddesinin uzaklaştırılması ile ilgili denemelerde, %1 NMBA içeren hidrojenler kullanılmıştır.



Şekil 5.19: Hidrojenlerin Safranin-T ve Brillant Cresyl Blue tutma kapasitelerinin karşılaştırılması

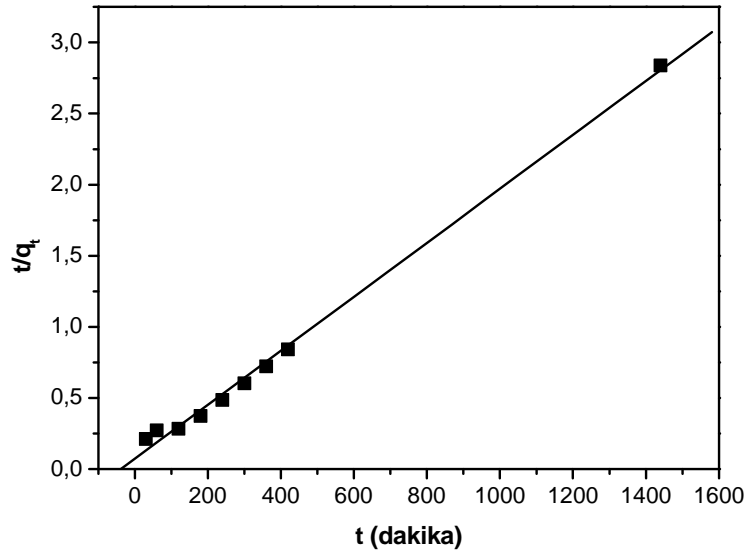
Şekil 5.19’de hidrojenlerin Safranin-T ve Brillant Cresyl Blue tutma kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi, hidrojenlerin tümünün Safranin-T tutma kapasiteleri, Brillant Cresyl Blue tutma kapasitelerinden daha yüksektir. Bu sonuç, kullanılan katyonik boyar maddelerin yapısı ile ilgili olup, boyar maddenin pozitif yüklü gruplarının hidrojenin negatif yüklü grupları ile etkileşiminin boyar maddenin yapısına bağlı olarak daha kolay ya da daha güç olmasından kaynaklanmaktadır.

5.2.4. Hidrojenlerin Boya Tutma Denemelerine Ait Kinetik Modeller

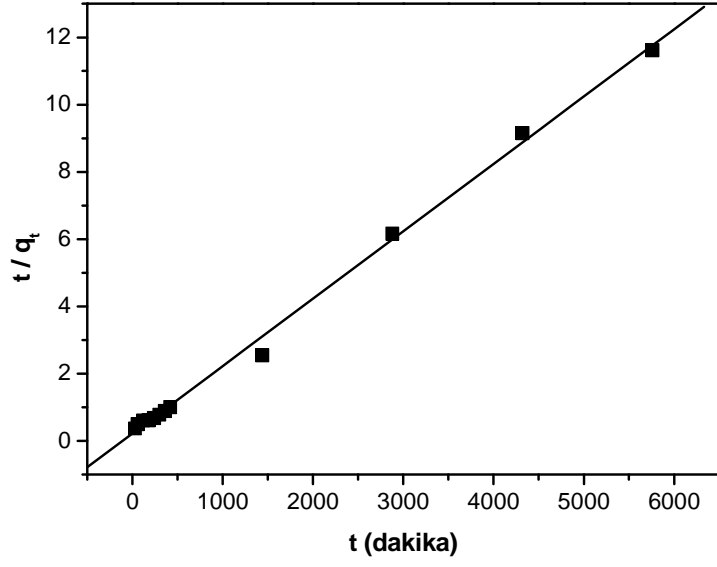
Hidrojen ürünlerinin boya adsorpsiyonunun uygun olduğu kinetik modeli belirlemek üzere, hidrojenlerin zamana bağlı adsorpsiyon denemelerinden elde edilen sonuçlardan yararlanılmış ve Bölüm 2.6.3’de tanımlanan kinetik hız denklemleri kullanılmıştır.

Safranin-T adsorpsiyonu için %1 ve %0,5 NMBA içeren hidrojeller ayrı ayrı $\log(q_e - q_t)$ ile t arasındaki grafikler çizilerek pseudo birinci dereceden ve t/q_t · nin zamana karşı grafikleri çizilerek de pseudo ikinci dereceden hız denkleminde uygunlukları belirlenmiştir. Çizilen grafikler Şekil 5.20 – Şekil 5.29’ de verilmiştir.

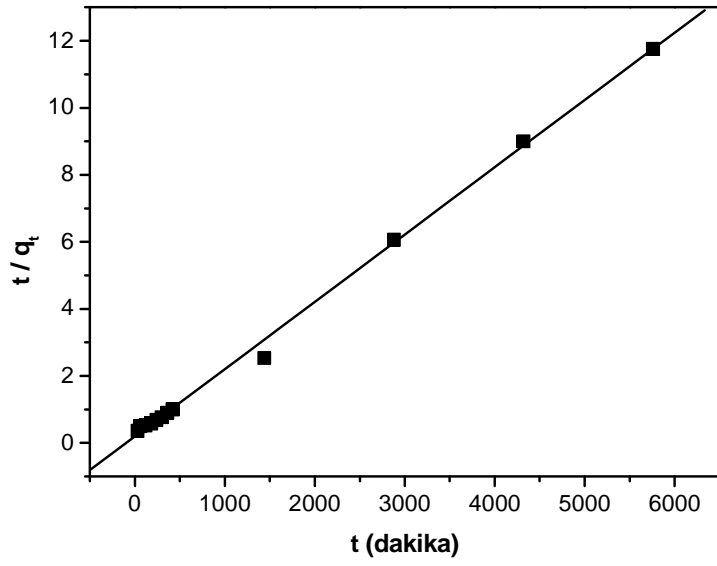
Hidrojel ürünlerinin kinetik modellerini belirlemek için çizilen grafikler kullanılarak elde edilen denklemlerden, hidrojellerin Safranin-T adsorpsiyonu için, pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden kinetik modellerine ait parametreler hesaplanarak, sonuçlar Tablo 5.4’ de verilmiştir.



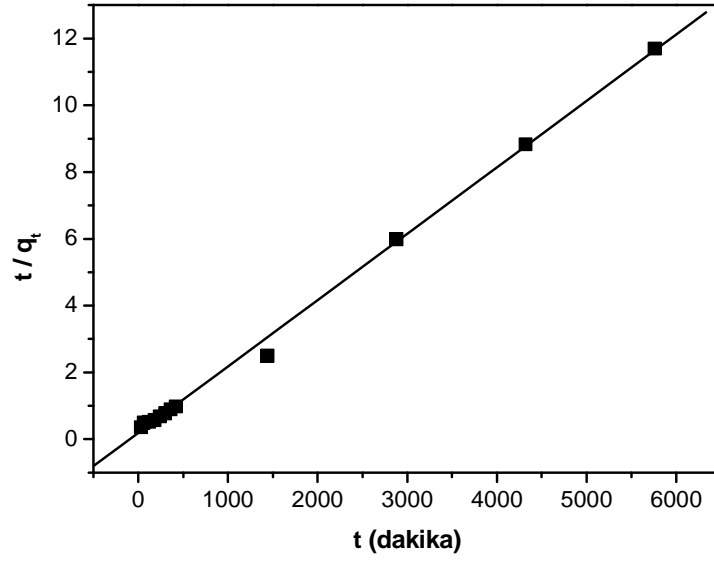
Şekil 5.20: H-%1-0 hidrojelinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



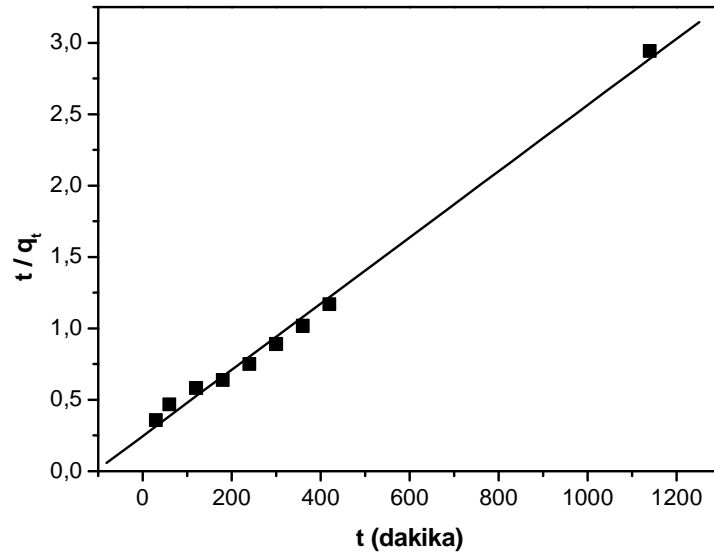
Şekil 5.21: H-% 1-1 hidrojelinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



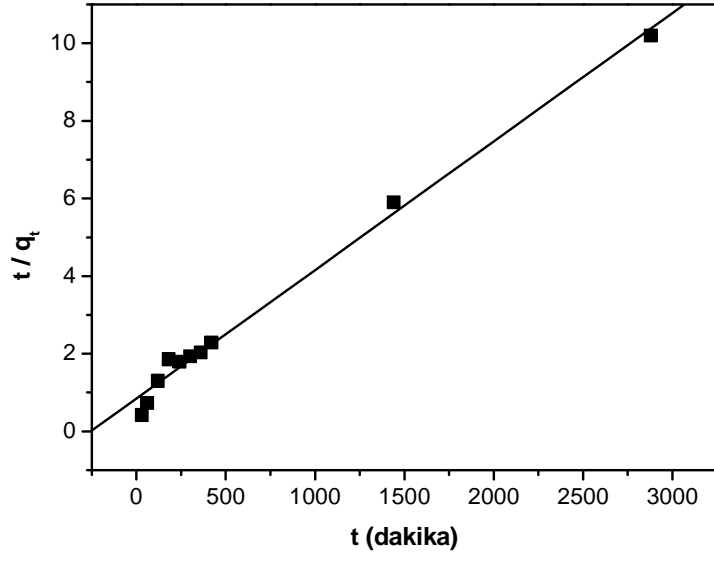
Şekil 5.22: H-% 1-3 hidrojelinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



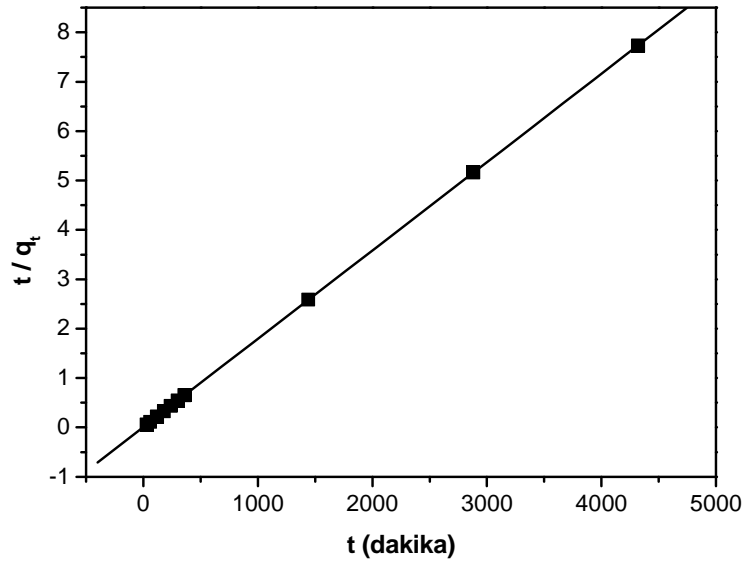
Şekil 5.23: H-%1-5 hidrojelinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



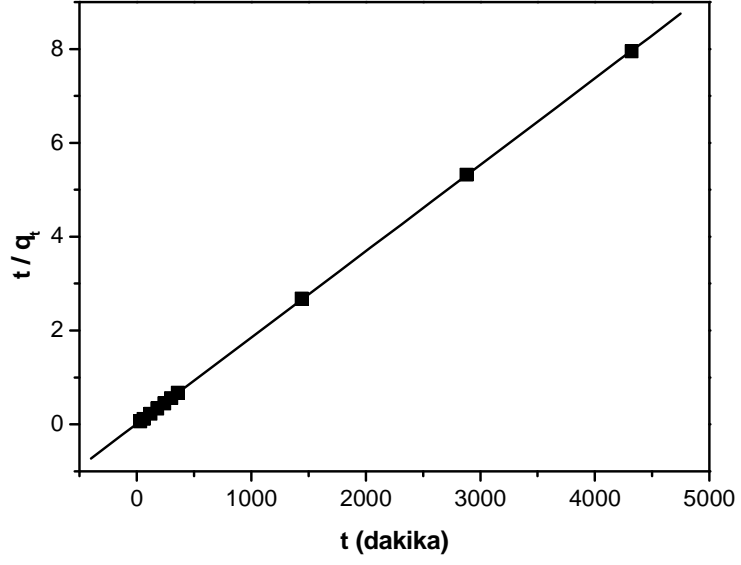
Şekil 5.24: H-%1-10 hidrojelinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



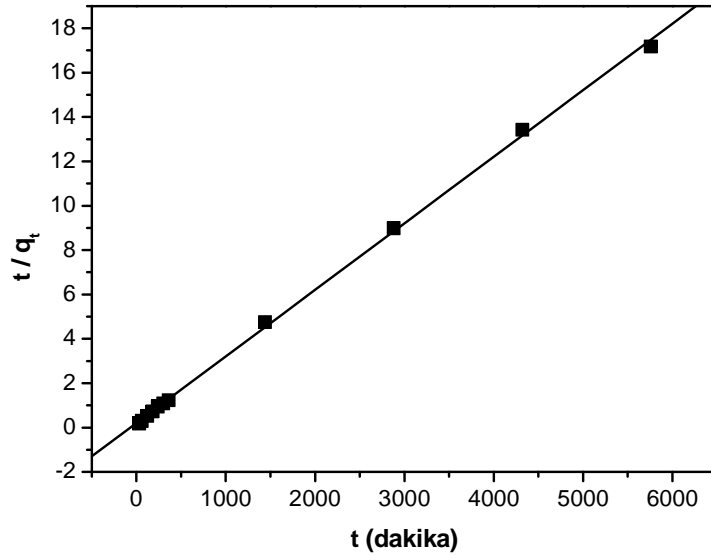
Şekil 5.25: H-%1-20 hidrojelinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



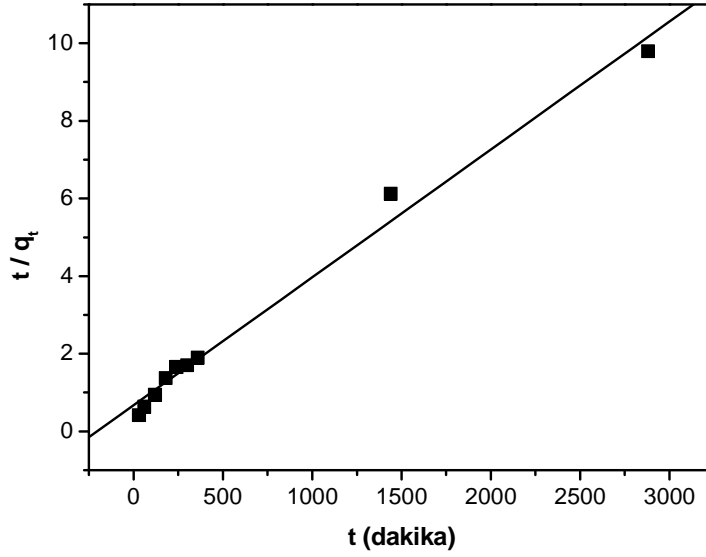
Şekil 5.26: H-%05-1 hidrojelinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.27: H-%05-5 hidrojelinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.28: H-%05-10 hidrojelinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.29: H-%05-20 hidrojelinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği

Tablo 5.4: Pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden kinetik modellere göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları

Hidrojel	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece			
	q_e (Deneysel)	R^2	q_e (Teorik)	k_1	R^2	q_e (Teorik)	k_2
H-%1-0	507	0,9348	321	0,0104	0,9979	526	$4,96 \times 10^{-5}$
H-%1-1	496	0,8449	196	$5,94 \times 10^{-4}$	0,9985	500	$1,80 \times 10^{-5}$
H-%1-3	490	0,9065	190	$7,85 \times 10^{-4}$	0,9989	497	$2,11 \times 10^{-5}$
H-%1-5	492	0,9528	205	$10,32 \times 10^{-4}$	0,9989	502	$2,11 \times 10^{-5}$
H-%1-10	388	0,9946	361	$6,42 \times 10^{-3}$	0,9973	431	$2,19 \times 10^{-5}$
H-%1-20	283	0,9694	200	$12,16 \times 10^{-4}$	0,9956	302	$1,29 \times 10^{-5}$
H-%05-1	559	0,8558	16,5	$10,34 \times 10^{-4}$	1	559	$4,42 \times 10^{-4}$
H-%05-5	543	0,5645	15,14	$7,75 \times 10^{-4}$	1	543	$1,84 \times 10^{-3}$
H-%05-10	335	0,8996	94,5	$5,36 \times 10^{-4}$	0,9997	333	$4,41 \times 10^{-5}$
H-%05-20	294	0,9281	468	$8,62 \times 10^{-4}$	0,9945	303	$1,62 \times 10^{-5}$

Tablodan ve grafiklerden açıkça görüldüğü gibi NVP-IA esaslı nanokompozit hidrojel kullanılarak sulu çözeltilerden Safranin-T katyonik boyar maddesinin adsorpsiyonu pseudo ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır. Pseudo ikinci dereceden kinetik model için hesaplanan R^2 değerlerinin tümü 0,9945-1 değerleri arasındadır. Ayrıca her iki model için hesaplanan teorik denge iyon tutma kapasitesi (q_e)

değerleri incelendiğinde, pseudo ikinci dereceden kinetik model için hesaplanan q_e değerlerinin, deneysel değerler ile birebir uyumlu olduğu, pseudo birinci dereceden kinetik model için hesaplanan değerlerin ise, deneysel değerler ile uyumsuz olduğu görülmektedir (Tablo 5.4).

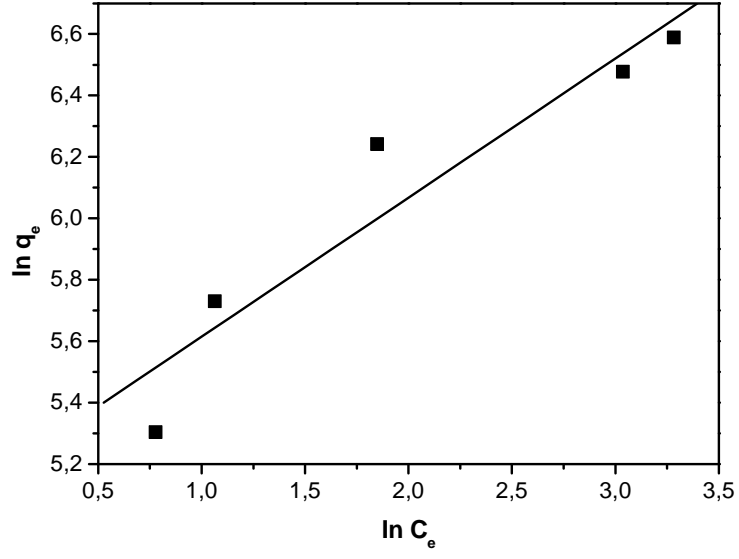
5.2.5. Hidrojellerin Boya Tutma Denemelerine Ait Adsorpsiyon İzotermeleri

NVP-IA esaslı nanokompozit hidrojellerin adsorpsiyon davranışlarını belirlemek üzere, hidrojellerin belli tartımdaki örnekleri, Safranin-T çözeltilisinin farklı konsantrasyonlarda çözeltileri ile muamele edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler yardımıyla, $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasındaki grafik çizilerek hidrojellerin adsorpsiyon davranışlarının Freundlich ve C_e/q_e ' nin C_e ' ye karşı grafiği çizilerek Langmuir izoterminde uygunlukları incelenmiştir. Freundlich ve Langmuir izotermine ait grafikler sırasıyla Şekil 5.30 ve Şekil 5.33' de gösterilmiştir.

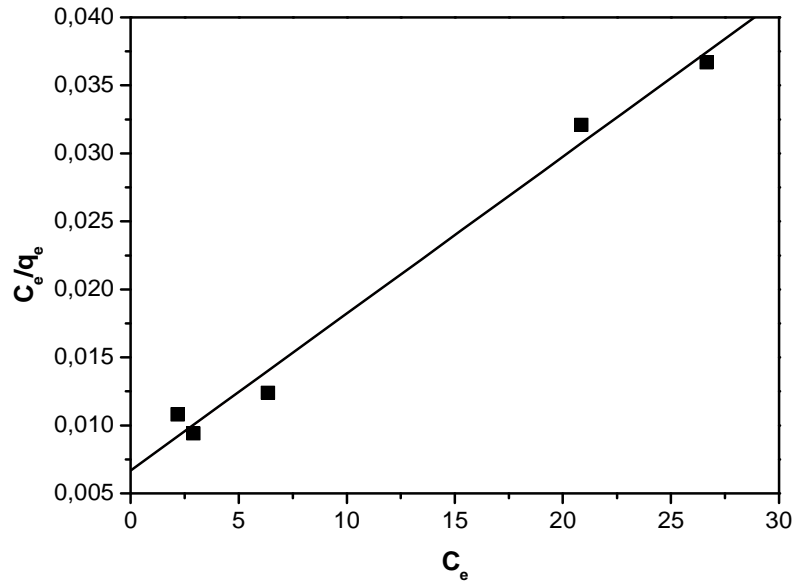
Nanokompozit hidrojellerin adsorpsiyon davranışlarını belirlemek için çizilen grafikler kullanılarak elde edilen denklemlerden, Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri hesaplanarak Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5: Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri

Hidrojel	Freundlich			Langmuir		
	R^2	K	N	R^2	B	q_0
H-%1-0	0,9482	174,5	2,2	0,9941	0,1724	869,6
H-%1-1	0,9981	252,7	3,9	0,9962	0,2032	735,3
H-%1-5	0,9909	218,2	3,2	0,9971	0,2481	740,7
H-%1-10	0,9693	142,8	2,5	0,9961	0,1199	775,2

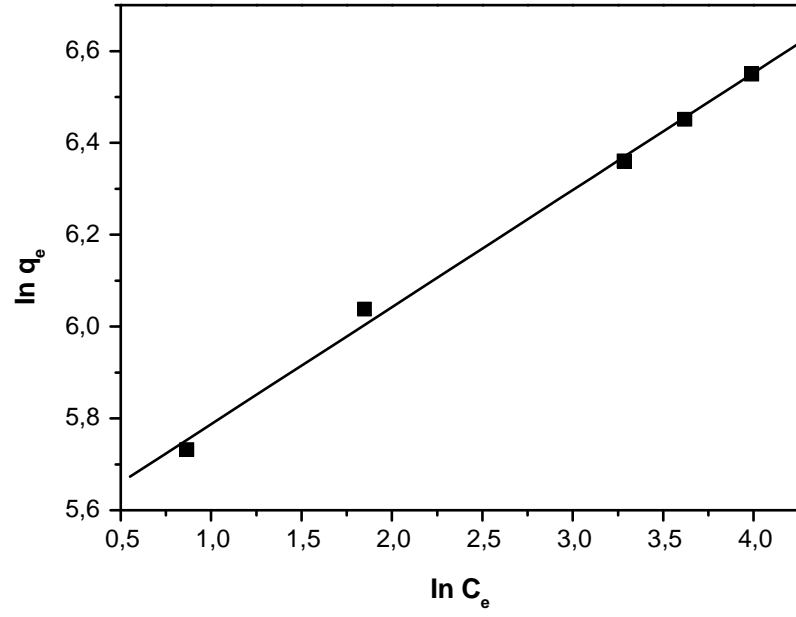


Freundlich İzotermi

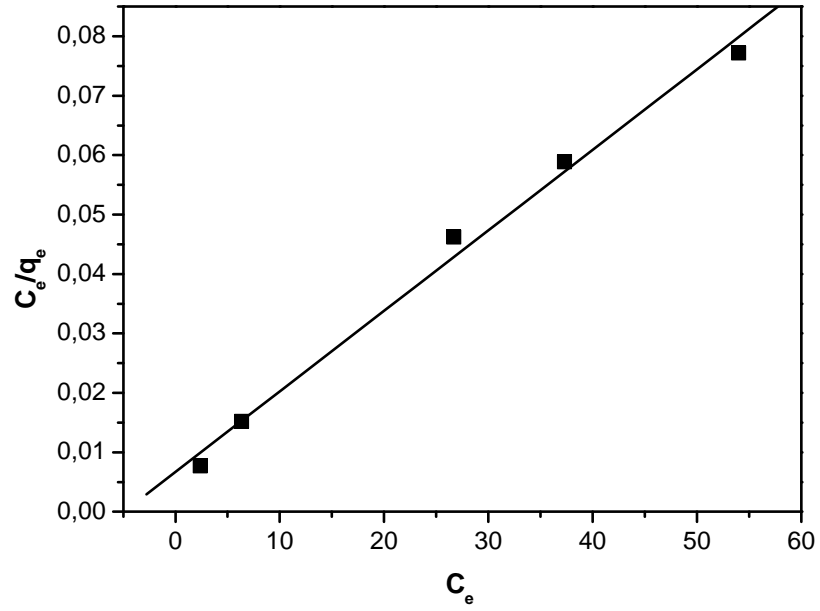


Langmuir İzotermi

Şekil 5.30: H-% 1-0 hidrojelü ile Safranin-T adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri

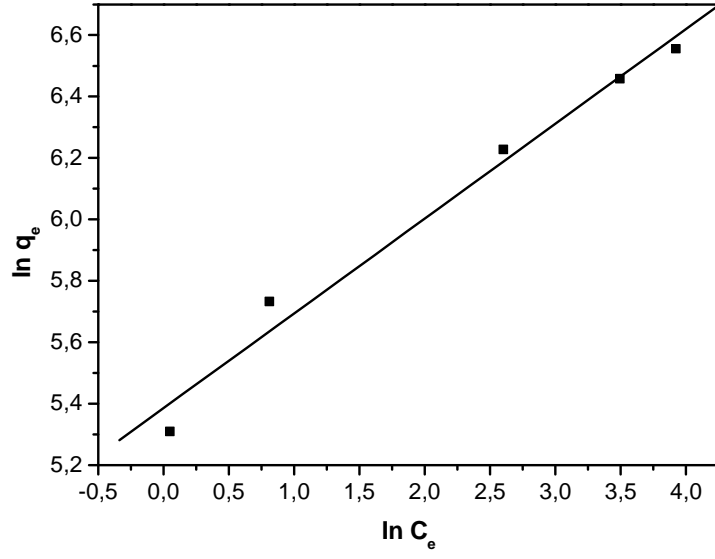


Freundlich İzotermi

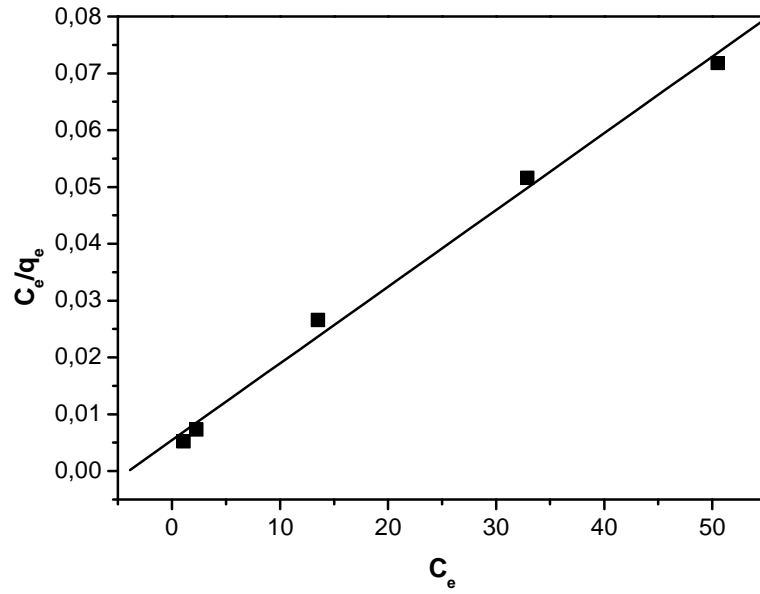


Langmuir İzotermi

Şekil 5.31: H-% 1-1 hidrojel ile Safranin-T adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri

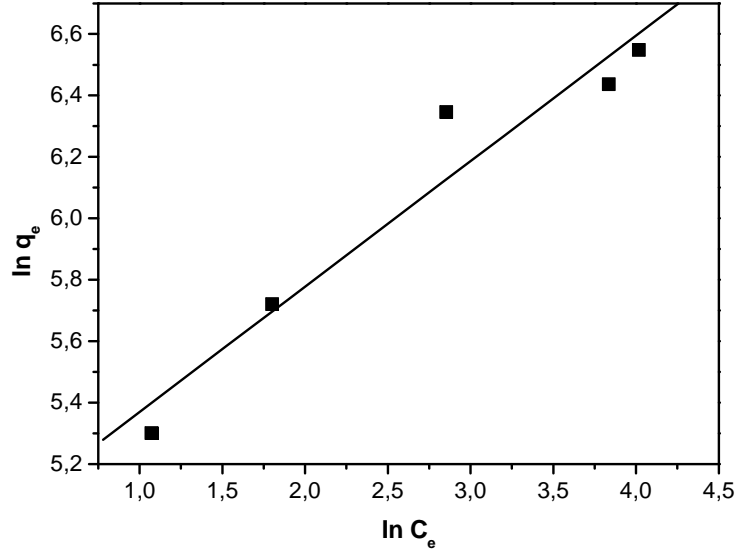


Freundlich İzotermi

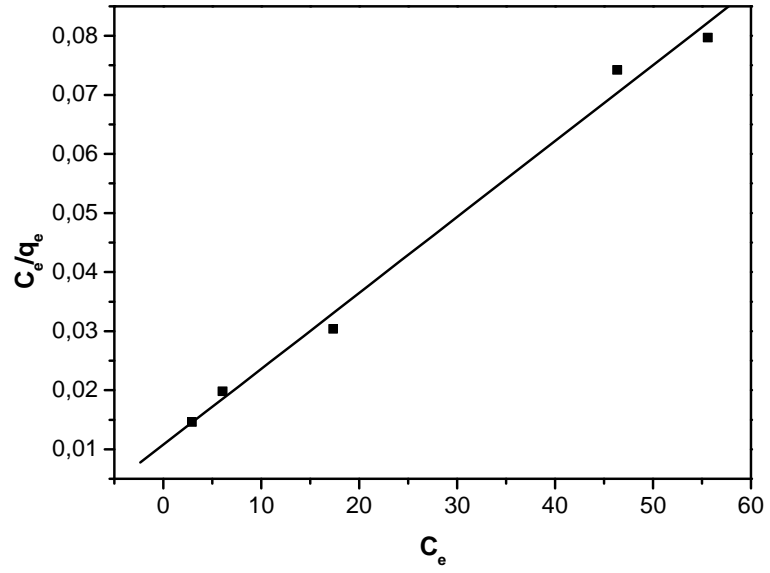


Langmuir İzotermi

Şekil 5.32: H-% 1-5 hidrojelü ile Safranin-T adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri



Freundlich İzotermi



Langmuir İzotermi

Şekil 5.33: H-%1-10 hidrojel ile Safranin-T adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm grafikleri

Tablo 5.5'den görüldüğü gibi, Langmuir izotermi için hesaplanan R^2 değerlerinin tümü 0,9941 ile 0,9971 değerleri arasındadır ve Freundlich izotermi için hesaplanan R^2 değerlerinden daha yüksektir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, NVP-IA esaslı nanokompozit hidrojeller kullanılarak sulu çözeltilerden Safranin-T katyonik boyar maddesinin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygun olduğu söylenebilir.

5.3. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, NVP ve IA monomerlerinden farklı oranlarda organo kil içeren nanokompozit hidrojeller, iki farklı çapraz bağlayıcı (NMBA) oranında çalışılarak, serbest radikal katılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Tez kapsamında hazırlanan nanokompozit hidrojellerin karakterizasyonu için, FTIR, XRD ve SEM tekniklerinden yararlanılmıştır. Ayrıca, hidrojellerin mekanik özellikleri ve su absorplama kapasiteleri de tayin edilmiştir. Takiben, hazırlanan nanokompozit hidrojellerin sulu çözeltilerden Safranin-T ve Brilliant Cresyl Blue katyonik boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında kullanımları denenmiştir. Elde edilen sonuçları kısaca özetleyecek olursak;

%0,5 NMBA içeren hidrojellerin mekanik dayanımları, %1 NMBA içeren hidrojellere göre oldukça düşüktür. Nanokompozit hidrojel yapısındaki organo kil miktarı %10'a kadar arttırıldığında, artan kil miktarı ile nanokompozit hidrojellerin sertlikleri artarken esneklerinin azalmaktadır. %20 kil miktarına ulaşıldığında ise, nanokompozit hidrojel yapısındaki kil miktarının fazlalığı, hidrojelin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir.

H-%1-0, H-%1-1, H-%1-3, H-%1-5 hidrojellerinin denge boya tutma kapasiteleri birbirine oldukça yakın değerdedir. Ancak organo kil ilavesi denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşma süresini bir miktar etkilemektedir. %10 ve %20 kil içeriğine ulaşıldığında ise, nanokompozit hidrojellerin boya tutma kapasitelerinde belirgin bir düşme gözlenmektedir.

Sonuç olarak, %5 oranına kadar organo kil içeriği %1 NMBA içeren nanokompozit hidrojellerin katyonik boyar madde tutma kapasitelerini kayda değer ölçüde düşürmemiştir ve bu hidrojellerin mekanik özellikleri de %5 kil miktarına kadar, artan kil miktarı ile artış göstermektedir. Dolayısıyla, sulu çözeltilerden katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilcek NVP-IA kopolimeri esaslı nanokompozit hidrojellerin sentezinde, %1 NMBA oranının ve istenilen mekanik özellik değerlerine bağlı olarak, %1-5 arasında organo kil oranının optimum olduğunu söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

1. ACAR, I., BAL, A., GÜÇLÜ, G., 2012, “Adsorption of basic dyes from aqueous solutions by depolymerization products of post-consumer PET bottles” *Clean-Soil, Air, Water*, 40, 325-333.
2. AKINCI, Ö., 1963, *Seramik Killeri ve Jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü*, Ankara.
3. AKKAYA, M. Ç. , EMİK, S., GÜÇLÜ, G. , İYİM, T.B. , ÖZGÜMÜŞ, S., 2009, “Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Crosslinked Acrylic Acid / Acrylamidopropane Sulfonic Acid Hydrogels” *J.Appl.Polym.Sci.114*, 1150-1159.
4. AL, E., 2008, *Nişasta esaslı nanokompozit hidrojellerin hazırlanması ve uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Entstitüsü
5. AL, E., GÜÇLÜ , G., İYİM, T.B., EMİK , S., ÖZGÜMÜŞ, S., 2008, “Synthesis and Properties of Starch-Graft-Acrylic Acid/Na-Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposite Hydrogels” *J. Appl. Polymer Science*, 109, 16-22.
6. ALBAYRAK, F., 2003, *Yöresel Killerin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimler, Entstitüsü, Eskişehir.
7. ALEXEV V., BUDTOVA T., BUYANOV A. , EMENKO, G., FRENKEL S., 1999, *Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels*, *Polymer*, 40; 2975-2979.
8. AMIN N.K., 2008, *Removal of Reactive Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated carbons Prepared from Sugarcane Bagasse Pith*, *Desalination*, 223, 152-161.
9. ARNDT K.F., AYMAN, M., 1994, “New crosslinkers to synthesize pH and temperature-sensitive ionic hydrogels” , *Macromolecules*, 14: 671-674
10. AROUZ, A.Z., 2004, *Nanoteknoloji*, Ders Notları

11. BASKARALINGAM, P., PULIKESI, M., ELANGO, D., RAMAMURTHI, V., SIVANESAN, S., 2006, *Adsorption of Acid Dye onto Organobentonite*, *J. Hazard. Mater. B* 2006, 128, 138-144.
12. BAYSAL, B., 1981, *Polimer Kimyası*, Çağlayan Basımevi, Ankara
13. BERKEM, A.R., 1987, *Fizikokimya*, 2.Cilt Üniversite Yayın No:3628 Fakülte Yayın No:81 Syf No:831-858
14. BESERGİL, B., 2003, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, 1.Baskı
15. BYRME, M. E., PARK K., PEPPAS N.A., 2002, *Molekular İmprinting Within Hydrogels*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54:149-161
16. CESTARI, A. R., VIEIRA, E.F.S., DOS SANTOS, A.G.P. , MOTA, J.A. , DE ALMEIDA, V. P., 2004, *Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics*, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 380–386.
17. CHIANG, T.H., HO, Y.S., HSUEH Y.M., 2005, *Process Biochemistry*, 40, 119-124
18. CHUNG, T.S., ZHANG, X.Z., YANG, Y.Y., MA, K.X., 2001, “*Preparation and characterization of response macroporous poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogels*” , *Langmuir*, 17: 6094-6099.
19. Cole-Parmer, , <http://www.coleparmer.com>, [Ziyaret Tarihi: 18 Nisan 2012]
20. ÇATALTAŞ, İ., 1979, *Kimya Endüstrisinde Organik Prosesler2*, İnkılap ve Aka Kitapevleri Koll.Şti., İstanbul
21. ÇAYKARA, T., İNAM, R., 2003, *Determination of the Competitive Adsorption of Heavy Metal Ions on Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylic acid) Hydrogels by Differential Pulse Polarography*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.89, 2013–2018.
22. ÇETİNTAŞ, E., 1999, *Sorkun Çömlekçi Killerinin Döküm Çamurlarında Kullanımının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Entitüsü, Eskişehir.
23. ÇIRACI, S., 2006, *Nanobilim ve Nanoteknolojide Türkiye'nin Bir Mükemmeliyet Merkezi*, Yeni Ufuklara Türkiyede Nanoteknoloji, Bilim Teknik Dergisi
24. DAĞ, Ö., 2006, *Nanoteknoloji Tabanlı Tekstiller*, Akıllı Giysiler, Bilim Teknik Dergisi

25. DALARAN, M., EMİK, S., GÜÇLÜ, G., İYİM, T. B., ÖZGÜMÜŞ, S., 2011, *Study on a novel polyampholyte nanocomposite superabsorbent hydrogels: Synthesis, characterization and investigation of removal of indigo carmine from aqueous solution*, *Desalination*, 279, 170–182
26. DALARAN, M., EMİK, S. , GÜÇLÜ, G. , İYİM, T.B, ÖZGÜMÜŞ, S. ,2011, “*Study on a novel polyampholyte nanocomposite superabsorbent hydrogels: Synthesis, characterization and investigation of removal of indigo carmine from aqueous solution*” *Desalination*, 279, 170–182.
27. DALARAN, M., EMİK, S. , GÜÇLÜ, G. , İYİM, T.B, ÖZGÜMÜŞ, S. ,2009, “*Removal of Acidic Dye from Aqueous Solutions Using poly (DMAEMA-AMPS- HEMA) terpolymer /MMT Nanocomposite Hydrogels*” *Polymer Bulletin*, 63, 159-171.
28. DOĞAN, M., 2006, *Nanoteknolojisi ve Uygulamaları Kimya ile İlişkisi* 39, 12-18, syf no:12-13, Kimya ve Sanayi Dergisi.
29. DOLBOW,J., ELJOT F., JI H., 2004, *Chemically induce swelling of hydrogels;sythesis and characteristics*, *Polymer* ,41:3693-3704
30. EKŞİ, H., 2006, "*Preparation and characterization of nanowire array surfaces and their sensor applications*",Yüksek Lisans Tezi,Gazi Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü
31. EL-HAG ALI, A., SHAWKY, H., A., ABD EL REHIM, H., A., HEGAZY, E., A., 2003, *Synthesis and Characterization of PVP/AAC Copolymer Hydrogel and its Applications in The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution*, *European Polymer Journal*, Vol.39.12, 2337-2344
32. EMİK, S., 2003, *Uyarıya duyarlı hidrojeller*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
33. ENDE, M.T. , PEPPAS, N.A., 1996,*Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid) –co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels I.Polymer characterization Journal of Applied Polymer Science*,59.673-685
34. ENDE,M.T., PEPPAS, N.A., 1997,*Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid) –co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels.II.Diffusion and release studies. Journal of Controlled Release*,48;47-56

35. ERCE, D., 2006, *Protein salımı için süper gözenekli IPN/Yarı-IPN hidrojellerin sentezi ve salım kinetiğinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
36. ERDİK, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Yayınevi, Ankara, ISBN:9757373041.
37. ERKOÇ, Ş., 2011, *Nanobilim ve Nanoteknoloji*, Odtü Yayıncılık, 15-30
38. ESSAWY, H., A., IBRAHİM, H., S., 2004, *Synthesis and Characterization of Poly (vinylpyrrolidone-co-Methylacrylate) Hydrogel for Removal and Recovery of Heavy Metal Ions from Wastewater, Reactive and Functional Polymers, Vol.61.3, 421-432.*
39. EVREN, M., 2012, *N-Vinil 2-Pirolidon Esaslı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
40. FILLMORE, D.J. ve TANAKA, T., 1979, *Kinetics of swelling of gels*, *J. Chem. Phys.*, 70, 1214-1218
41. GEHRKE S.H., KABRA B. G., SPONTAK R.J., 1998, *Microporous Responsive HPC Gels I.Synthesis and Microstructure*, *Macromolekuls*, 31 2166-2173.
42. GEMİNHART, R. A. ve GUO, C., 2004, *Fast Swelling Hydrogel Systems*, CRC Press, Ch. 13, 245-257
43. GÜÇLÜ, G., AL, E., İYİM, B., T., EMİK, S., ÖZGÜMÜŞ, S., ÖZYÜREK, M., 2010, "Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions by Starch-graft-acrylic Acid/Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposite Hydrogels" *Polymer Bulletin*, 65, 33-346.
44. GÜÇLÜ, G., 2010, "Removal of basic dyes from aqueous solutions by dimethyl terephthalate distillation residue" *Desalination*, 259, 53-58.
45. GÜÇLÜ, G., KELEŞ, S., 2007, "Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Starch-Graft-Acrylic Acid Copolymers", *J. Appl. Polymer Science*, 106, 2422-2426.
46. GÜRDAĞ, G., 2010, *Uyarıya Duyarlı Polimerler*, Ders Notları
47. HAZER, B., 1993, *Polimer Teknolojisi*, K.T.Ü Basımevi, Trabzon İstanbul Üniversitesi, <http://www.istanbul.edu.tr/merkezler/itl/CihazPowder.html> [Erişim:16 Nisan 2012]

48. INAM, R., ÇAYKARA, T., ALAN, Ş., 2003, *Polarographic Determination of The Competitive Adsorption of U(VI), Pb(II) and Cd(II) on Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-g-citric acid) Hydrogels*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.89.8, 2019-2024.
49. İKİZLER, A., 1982, *Organik kimyaya giriş*, Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir
50. İYİM, T.B., GÜÇLÜ, G., 2009, *Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Natural Clay*, *Desalination*, 249, 1377-1379.
51. KARADAĞ, E., SARAYDIN, D., GÜVEN, O., 1998, *Removal of some cationic dyes from aqueous solutions by acrylamide/itaconic acid hydrogels*, *Water air and soil pollution*, 106 (1998) 369-378.
52. KARAGÖZ, T., 2009, *Poliölefin-Kil Nanokompozitler İçin Modifiye Organokillerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
53. KELEŞ, S., 2004, *Nişasta Graft Kopolimerlerinin Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
54. KHALED, A., EL NEMR, A., EL-SIKAILY, A., ABDELWAHAP, O., 2009, *Removal of Direct N-Blue-106 from Artificial Textile Dye Effluent Using Activated Carbon from Orange Peel: Adsorption Isotherm and Kinetic Studies*, *J. Hazard. Mater.*, 165, 100-110.
55. KHARE, A.R., PEPPAS, N.A., 1993, *Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogel in controlled release*, *Adv. Drug Deliver Review*, 11:1-35
56. KIM, J.J., KIM, S.X., Lee, M.Y., 2003, "Preparation and characterization of thermosensitive-poly(N-isopropylacrylamide)/poly(ethylenoxide) semiinterpenetrating polymer Networks", *J. Appl. Polym. Sci.*, 90: 3032-3036
57. Kimyaevi, <http://www.kimyaevi.org>, [Ziyaret Tarihi : 15 Eylül 2011]
58. KÖYTEPE, S., SEÇKİN, T. 2006, *Poliimit-Smektit Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Fiziko kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, 1(1) 7-16 ,syf no:8
59. KUNDAKÇI, S., ÜZÜM, Ö.B., KARADAĞ, E., 2008, *Swelling and dye sorption studies of acryl amide/ 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels*, *Reactive and functional polymers*, 68 (2008) 458-473.
60. Labomar, <http://www.labomar.net>, [Ziyaret Tarihi: 18 Nisan 2012]

61. LEE W.F., FU Y.T., 2003, *Effect of Montmorillonite on the Swelling Behavior and Drug-Release Behavior of Nanocomposite Hydrogels*, *J.Appl.Polym.Sci.*, 89, 3652-3660.
62. LI A., WANG A., 2005, *Synthesis and Properties of Clay-Based Superabsorbent Composite*, *European Polymer Journal*, 41, 1630-1637.
63. LI, P., KIM, N.H., HEO, S.B., LEE, J.H., 2008, *Novel PAAm/Laponite clay nanocomposite hydrogels with improved cationic dye adsorption behavior*, *Composites: Part B* 39, 756–763.
64. Memmert, , <http://www.memmert.com>, [Ziyaret Tarihi: 18 Nisan 2012]
65. Nanotek, <http://tehofnano.com/nano/nano-teknoloji/yaklasan-devrim.html>, [Ziyaret Tarihi : 8 Kasım 2009]
66. Nanoturk, http://www.nanoturk.com/NT_tarihi.htm, [Ziyaret Tarihi : 10 Ağustos 2011]
67. OĞUZ, O., SAYIL, Ç., 2001, *Macroporous poly(N-isopropylacrylamide) network formation conditions*, *Polymer*, 7639-7652
68. OKAY, O., ÖZTÜRK,V., 2002, *Temperature sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: synthesis and swelling behaviour*, *Polymer*, 43, 5017-5026
69. Optima, <http://optimajp.com>, [Ziyaret Tarihi: 18 Nisan 2012]
70. ÖZGÜNDÜZ, H.İ., 2006, *Akrilik asit- akrilamid- poli(vinil alkol) içeren yarı-IPN tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve lipaz salım davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri
71. ÖZKAHRAMAN, B., 2009, *Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
72. ÖZKAHRAMAN, B., BAL, A. , ACAR, I., GÜÇLÜ, G. ,2011, “*Adsorption of brilliant green from aqueous solutions onto crosslinked chitosan graft copolymers*” *Clean-Soil, Air, Water*, 39, 1001–1006.
73. PABUÇÇUOĞLU, S., 2010, *Polimer Nanokompozitler*, Ders Notları
74. PARK K., SHALABLY S.W.W., PARK H., 1993, *Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery*, Technomic Publishing Co. Inc., 2-3
75. PEKİN, B, 1977, *Fizikokimya Dersleri*, Cilt 2, e. ü. Matbaası, İzmir, syf 65-71

76. PEPPAS,N.A., FRANSON, N.M, 1983, *The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers*.*Journal of Polymer Science :Polymer Physics Edition*,21. 983-997
77. PEPPAS,N.A., MIKOS, G., 1986, *Preparation methods and structure of hydrogels*.*Hydrogels in Medicine and Pharmacy*.Peppas NA(editor),vol:1,Fundamentals,CRC Press,Florida.
78. PİŞKİN, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkılap Kitapevi, İstanbul, ISBN: 87-34-Y-0051-0041.
79. PİŞKİN, E., 1999, *Polimerler2*, İstanbul
80. PURA S., ATUN G., 2009, Adsorptive Removal of Acid Blue 113 and Tartrazine by Fly Ash from Single and Binary Dye Solutions, *Seperation Science and Technology*, 44, 75-101.
81. RAUF, N., TAHİR, S.S., 2003, “*Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution*”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35, s. 2003–2009
82. ROBESON, L. M., PAUL, D. R., 2008, *Polimer nanoteknoloji : Nanokompozit polimerler*, 49,3187-3204
83. SAÇAK Mehmet, 2005, *Polimer Teknolojisi*, Baran Ofset, Ankara
84. SARAYDIN, D., KARADAĞ, E., GÜVEN, O., 1996a, *Behaviors of acrylamide / maleic acid hydrogels in uptake of some cationic dyes from aqueous solution*, *Seperation science and technology*, 31 (1996) 2359-2371.
85. SARAYDIN, D., KARADAĞ, E., GÜVEN, O., 1996b, *Adsorption of some basic dyes by acrylamide / maleic acid*, *Seperation science and technology*, 31 (1996) 423-434.
86. SARAYDIN, D., KARADAG, E., ISIKVER, Y. , ŞAHİNER, N. , GÜVEN, O., 2004, *The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers*. *Journal of Macromolecular Science, Part; A_Pure and Applied Chemistry*, A41(4): 421-433.
87. SÜZER, Ş., 2006 , *Nanoteknoloji ,Kimyanın Sihirli Değneği ve Yüzeyler Yeni Ufuklara Türkiyede Nanoteknoloji*, Bilim Teknik Dergisi
88. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., 1966, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc, New York.

89. SINGHA, V., SHARMA, A.K., TRIPATHI, D.N., SANGHI, R., 2009, *Poly(methyl methacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic azo dyes*, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 955–966
90. ŞAHİNER, N., KARADAĞ, E., SARAYDIN, D., GÜVEN, O., 1998, *Swelling and dye adsorption properties of radiation induced N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels*, *Polymer Bulletin*, 41 (1998) 371-378.
91. TAHİR, S.S., RAUF, N., 2006, *Removal of Cationic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Bentonite Clay*, *Chemosphere*, 63, 1842-1848.
92. TANAKA, T., 1992, *Phase Transition of Gels*, ACS Symposium Series, Vol.480, American Chemical Society, Washington, DC.
93. TOPUZ, D., 2008, *Network parameters and swelling properties of poly(N-isopropylacrylamide)/montmorillonite nanocomposite hydrogels*, İstanbul Technical University, Polymer Science and Technology
94. TSAI, W.T., CHANG, C.Y., ING, C.H., CHANG, C.F., 2004, *Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solution on Activated Bleaching Earth*, *J. Colloid Interf. Sci.*, 275, 72-78.
95. ÜZÜM, Ö.B., KARADAĞ, E., 2006, *Uptake of Basic blue 17 from aqueous solutions by using chemically crosslinked polyelectrolyte AAm/AASS hydrogels*, *Adsorption*, 12 (2006) 77-88.
96. WU J., LIN J., Zhou M., WAI C., 2000, *Synthesis and Properties of Starch-graft-Acrylamide/Clay Superabsorbent Composite*, *Macromolecular Rapid Communication*, 21, 1032-1034.
97. WU J., WEI Y., LIN J., LIN S., 2003, *Study on Starch-graft-Acrylamide /Mineral Powder Superabsorbent Composite*, *Polymer*, 44, 6513-6520.
98. YAŞAR, M., DELİGÖZ, H., GÜÇLÜ, G., 2011, “*Removal of Indigo Carmine and Pb (II) Ion from Aqueous Solution by Polyaniline*” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50, 882-892 .
99. YETİMOĞLU, E.K., KAHRAMAN, M.V., ERCAN, Ö., AKDEMİR, Z.S., APOHAN, N.K., 2007, *N-vinylpyrrolidone/Acrylic Acid/2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid Based Hydrogels: Synthesis, Characterization and Their Application in The Removal of Heavy Metals, Reactive and Functional Polymers*, Vol.67.5, 451-460.

100. YILMAZ, Y., 2007, *Eskişehir Yöresi Sepiyolitinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi*, Fizik Anabilim Dalı, Anadolu Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı
101. YILMAZTÜRK, N.B., 1998, *Temperature and pH responsive hydrogels*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 20-24
102. ZHANG J., WANG A., 2007, *Study on Superabsorbent Composites. IX: Synthesis, Characterization and Swelling Behaviors of Polyacrylamide/Clay Composites Based on Various Clays, Reactive & Functional Polymers*, 67, 737-745.

ÖZGEÇMİŞ

01.11.1987 Kırklareli/Merkez doğumluyum. İlköğrenimimi Kırklareli Hamdi Helvacıoğlu İlköğretim Okulu'nda (2001), lise öğrenimimi 2005 yılında Kırklareli Anadolu Lisesi'nde tamamladım. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandım. Stajlarımı Alman Hastanesi, Şişecam Cam Elyaf A.Ş ve İSKİ 'de tamamladım. 2009 yılında üniversiteden mezun olarak aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı'nda yüksek lisans eğitimime başladım. Yüksek lisans eğitimime devam ederken özel bir şirkette Proje Koordinatörü olarak görev yaptım. 2011 Eylül tarihinden beri BP Petrolleri A.Ş'de Fiyatlandırma Analisti olarak görev yapmaktayım.