



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AKRİLİK MONOMER ESASLI NANOKOMPOZİT
HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE UYGULAMALARI**

**Kimya Müh. Mert DALARAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU**

Mart, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AKRİLİK MONOMER ESASLI NANOKOMPOZİT
HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE UYGULAMALARI**

**Kimya Müh. Mert DALARAN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU**

Mart, 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 06/04/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Gülten ATUN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Bölümü

Prof. Dr. İsmail KIRBAŞLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 418 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek öğrenim hayatım boyunca bana gösterdiği sabır, ilgi ve alakadan dolayı, bu tez çalışmasının ortaya çıkarılmasında çok fazla emeği olan, sonsuz saygı duyduğum, çok sevgili Hocam Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu'na en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bilgi ve becerilerini benden esirgemeyen, pratik çözümleri ile birçok kez hayatımı kurtaran çok sevgili hocam Arş. Gör. Serkan Emik'e teşekkür ederim.

Bilgilerini ve yardımlarını benden esirgemeyen saygı değer hocalarım Doç. Dr. Gamze Güçlü, Doç. Dr. Tülin Banu İyim ve Yrd. Doç. Dr. Işıl Acar'a teşekkür ederim. Tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilimdalı öğretim üyelerine bana vermiş oldukları desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Enstrümantal analiz konularında yardım ve destekleri için İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilimdalı öğretim üyesi sayın Yrd. Doç. Dr. Kubilay Güçlü'ye, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e ve Arş. Gör. Aysel Kantürk'e teşekkür ederim.

Kendimden daha çok sevdiğim arkadaşlarım Süleyman Özden ve Müge Çağır Akkaya'ya, laboratuvar arkadaşlarım Bengi Özkahraman, Ayça Bal, Ebru Al, Melike Demirci ve Murat Yaşar'a en içten dileklerle teşekkür ederim. İsmi yazamadığım tüm arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Var olma sebebim olan ve kendilerine ithaf ettiğim bu tezin ortaya çıkarılmasında maddi ve manevi desteklerinden dolayı annem Mehtap Dalaran'a, babam Orhan Dalaran'a ve kız kardeşim Müge Dalaran'a en içten sevgi dileklerle teşekkür ederim.

Mart, 2009

Mert Dalaran

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. POLİMERİZASYON	3
2.1.1. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu	3
2.1.1.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu.....	3
2.1.1.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	5
2.1.2. Adım (Kondenzasyon) Polimerizasyonu	5
2.1.3. Polimerizasyon Yöntemleri.....	5
2.1.3.1. Çözelti Polimerizasyonu	5
2.2. HİDROJELLER.....	6
2.2.1. Hidrojel Üretimi ve Bileşenleri.....	9
2.2.2. Uyarıya Duyarlı Hidrojeller	11
2.2.2.1. PH' a Duyarlı Hidrojeller.....	14
2.2.3. Hidrojellere Suyun Difüzyonu ve Fick Kuralı.....	16
2.2.3.1. Fick Tipi Difüzyon.....	16
2.2.3.2. Fick tipi olmayan difüzyon.....	17
2.2.3.3. Süper Durum.....	17
2.2.4. Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanılması	17
2.2.4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Kuvvetler.....	18
2.2.4.2. Adsorpsiyon Kinetiği.....	18
2.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	21
2.3. HİDROJEL NANOKOMPOZİTLER VE BİLEŞENLERİ	23
2.3.1. Killer	25

2.3.2. Hidrojel Nanokompozitlerin Yapısı.....	27
2.3.3. Hidrojel Nanokompozitlerin Elde Edilmesinde Kullanılan Yöntem	29
2.3.4. Hidrojel Nanokompozitlere Uygulanan Testler	30
2.4. AKRİLİK MONOMER ESASLI NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE UYGULAMALARI İLE İLGİLİ KAYNAK ARAŞTIRMASI	31
3. MALZEME VE YÖNTEM	36
3.1. KİMYASAL MADDELER	36
3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER	36
3.2.1. Nanokompozit Hidrojellerin Elde Edilmesi Yöntemi.....	36
3.2.2. Nanokompozit Hidrojellerin Denge Şişme Değerlerinin Belirlenmesi	38
3.2.3. Nanokompozit Hidrojellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi	38
3.2.4. Nanokompozit Hidrojellerin pH'a Bağlı Şişme Davranışlarının İncelenmesi	39
3.2.4.1. pH=1,99 Tampon Çözeltisi.....	40
3.2.4.2. pH=4,74 Tampon Çözeltisi.....	40
3.2.4.3. pH=7,21 Tampon Çözeltisi.....	40
3.2.4.4. pH=9,25 Tampon Çözeltisi.....	40
3.2.4.5. pH=10,25 Tampon Çözeltisi.....	40
3.2.5. Nanokompozit Hidrojellerin Boyar Madde Adsorplama Uygulamaları.....	40
3.2.5.1. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	40
3.2.5.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	42
3.2.6. Nanokompozit Hidrojellerin Elastik Modüllerinin Belirlenmesi.....	43
3.3. CİHAZLAR	44
3.3.1. Ultrasonik Homojenizatör (karıştırıcı).....	44
3.3.2. Vakum Altında Çalışan Döner Buharlaştırma Sistemi	44
3.3.3. Sirkülasyonlu Su Banyosu	44
3.3.4. Vakum Etüvü	44
3.3.5. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi	44
3.3.6. X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD).....	45
3.3.7. pH Metre	45
3.3.8. Görünür Bölge Spektrofotometresi	45
3.3.9. Yük ve Yer Degistirme Dönüştürücüleri Sistemi	45
4. BULGULAR	46

4.1. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİNE AİT DENEMELER	46
4.2. ÜRÜNLERİN FTIR ANALİZİ SONUÇLARI.....	47
4.3. NANOKOMPOZİT HİDROJEL ÜRÜNLERİN XRD ANALİZİ SONUÇLARI.....	49
4.4. NANOKOMPOZİT HİDROJEL ÜRÜNLERİN DENGELİME DEĞERLERİ.....	50
4.5. NANOKOMPOZİT HİDROJEL ÜRÜNLERİN İZOTERMİ.....	51
4.5.1. Nanokompozit Hidrojellere Fick Yasasının Uygulanması	52
4.6. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN pH'A BAĞLI DENGELİME DEĞERLERİ	53
4.7. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNA UYGULAMALARI:KİNETİK MODELLER VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	54
4.7.1. Nanokompozit Hidrojellerin Boyar Madde Adsorpsiyonuna Ait Kinetik Modeller	56
4.7.1.1. Sınır Tabakası Difüzyon Hızı Kinetik Modeli	56
4.7.1.2. Gözenek İçi Difüzyon Hızı Kinetik Modeli.....	57
4.7.1.3 Pseudo Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetik Modeli.....	59
4.7.1.4. Pseudo İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetik Modeli.....	60
4.7.2. Nanokompozit Hidrojellerin Boyar Madde Adsorpsiyon İzotermi	62
4.7.2.1. Freundlich İzotermi	62
4.7.2.2. Langmiur İzotermi	63
4.7.2.3. BET İzotermi	64
4.8. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELASTİK MODÜL DEĞERLERİ.....	65
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	68
5.1. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU	69
5.1.1. FTIR Spektra.....	69
5.1.2. XRD Analizi	71
5.2. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN İZOTERMİ.....	72
5.3. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI	73
5.4. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELASTİK MODÜLLERİ	74
5.5. SONUÇLAR.....	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	85

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Çapraz bağlı bir polimerin şematik gösterimi	7
Şekil 2.2. Hidrojel ağ yapısının şematik gösterimi	10
Şekil 2.3. Uyarıya duyarlı hidrojellerin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.4. Hidrojen köprülerinin şematize edilmesi a; Kovalent bağ $\approx 1\text{Å}$, b; Hidrojen bağı $\approx 2,7\text{Å}$	13
Şekil 2.5. Hidrojelin ağ yapısı içerisinde gerçekleşen etkileşimler	14
Şekil 2.6. Montmorillonitin tabakalı yapısının şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.7. Eksfoliyeye olmuş bir nanokompozit yapı	27
Şekil 2.8. İnterkale olmuş bir nanokompozit yapı	27
Şekil 2.9. Floküle olmuş bir nanokompozit yapı	28
Şekil 3.1. İndigo carmine boyar maddesinin kimyasal formülü	36
Şekil 4.1. Seçilen ürünlerin ve MMT'nin FTIR spektrumları	48
Şekil 4.2. Nanokompozit hidrojel ürünlerin ve MMT'nin XRD grafiği.....	49
Şekil 4.3. Nanokompozit hidrojel ürünlerin içerdikleri MMT miktarına göre denge şişme değerlerinin değişimi.....	50
Şekil 4.4. Seçilen ürünlerin şişme değerlerinin süre ile değişimi	52
Şekil 4.5. Seçilen ürünlerin fick yasasına uygunluğunun incelenmesi.....	53
Şekil 4.6. Ürünlerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışları	54
Şekil 4.7. Seçilen ürünlerin sulu çözeltide boyar madde adsorpsiyonunun süre ile değişimi	55
Şekil 4.8. Boyar maddenin sınır tabakası difüzyon hız modeline göre seçilen ürünler tarafından adsorpsiyon kinetiği	57
Şekil 4.9. Boyar maddenin gözenek içi difüzyon hız modeline göre seçilen ürünler tarafından adsorpsiyon kinetiği	58
Şekil 4.10. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından pseudo birinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği	60
Şekil 4.11. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği	61
Şekil 4.12. Seçilen ürünlere ait Freundlich izoterm eğrileri	63
Şekil 4.13. Seçilen ürünlere ait langmiur izoterm eğrileri	63
Şekil 4.14. Seçilen ürünlere ait BET izoterm eğrileri.....	65

Şekil 4.15. Seçilen ürünlerin gerilme gevşeme eğrileri	66
Şekil 4.16. Seçilen ürünlerin elastik modüllerinin içerdikleri MMT miktarına göre değişimi	67
Şekil 5.1. Kil ve monomerler arasında gerçekleşebilecek muhtemel esterleşme reaksiyon mekanizması.....	71

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1. Denemelerden elde edilen ürünler ve kullanılan MMT miktarları	47
Tablo 4.2. Nanokompozit hidrojel ürünlerin denge şişme değerleri	50
Tablo 4.3. Seçilen nanokompozit hidrojel ürünlerin kinetik şişme değerleri.....	51
Tablo 4.4. Seçilen ürünler için Ln F ve Ln t değerleri	52
Tablo 4.5. Hesaplanan değerler	53
Tablo 4.6. Ürünlerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde denge şişme değerleri.....	54
Tablo 4.7. Seçilen ürünlerin sulu çözeltilerde süreye bağlı olarak adsorpladığı boyar madde miktarları	55
Tablo 4.8. Boyar maddenin sınır tabakası difüzyon hız modeline göre seçilen ürünler tarafından adsorpsiyon hızı değerleri	56
Tablo 4.9. Boyar maddenin gözenek içi difüzyon hız modeline göre seçilen ürünler tarafından adsorpsiyon hızı değerleri	58
Tablo 4.10. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından gözenek içi difüzyon hızı ve sınır tabakası difüzyon hızı modellerine göre adsorpsiyon kinetiği değerleri	59
Tablo 4.11. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından adsorpsiyonunun pseudo birinci dereceden kinetik modeline ait hız değerleri	59
Tablo 4.12. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından adsorpsiyonunun pseudo ikinci dereceden kinetik modeline ait hız değerleri	61
Tablo 4.13. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından pseudo birinci ve ikinci dereceden hız modellerine göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları	62
Tablo 4.14. Seçilen ürünlere ait Freundlich izoterm değerleri.....	62
Tablo 4.15. Seçilen ürünlere ait Langmuir izoterm değerleri.....	63
Tablo 4.16. Seçilen ürünlere ait BET izotermi değerleri.....	64
Tablo 4.17. Seçilen ürünlerin adsorpsiyon izoterm eğrilerinden elde edilen sabitleri ve R^2 değerleri	65
Tablo 4.18. Ürünlerin gerilim ve gerinim değerleri	66
Tablo 4.19. Seçilen ürünlerin elastik modül değerleri	67

SEMBOL LİSTESİ

I	: Polimerizasyon reaksiyonu başlatıcısı
R*	: Başlatıcı radikali
M	: Monomer
M*	: Monomer radikali
P	: Polimer
M_t	: Hidrojelin t anında absorpladığı su miktarı
M_d	: Hidrojelin dengede absorpladığı su miktarı
R_{gev}	: Polimer zincirlerinin gevşeme hızı
R_{dif}	: Suyun hidrojele difüzyon hızı
C_o	: Başlangıç çözelti konsantrasyonu
C_t	: t anında çözelti konsantrasyonu
C_e	: Dengede çözelti konsantrasyonu
q_t	: t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
q_e	: Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
k_s	: Sınır tabakası difüzyon hız sabiti
k_p	: Parçacık içi difüzyon hız sabiti
k₁	: Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
k₂	: Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
d	: Paralel iki tabaka arası mesafe
G	: Elastik modül
Q_t	: t anında hidrojelin şişme değeri
Q_e	: Dengede hidrojelin şişme değeri

ÖZET

AKRİLİK MONOMER ESASLI NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE UYGULAMALARI

Süperabsorban hidrojeller gevşek olarak çapraz bağlanmış büyük miktarlarda su veya diğer biyolojik sıvıları absorplayabilen, şişebilen ve geri bırakabilen hidrofilik polimerlerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı hijyenik, tarımsal, medikal ve farmasötik uygulamalara sahiptirler ve bu uygulamalarda su emiciliği ve su bırakması özellikleri önemlidir. Son yıllarda, nanokompozitler adı verilen, organik-inorganik süperabsorban kompozitlerin eldesi, nispeten düşük üretim maliyetleri, yüksek su emiciliği ve tarımda ve bahçecilikteki önemli ölçüdeki uygulamalarından dolayı büyük ilgi çekmektedir ve bu sistemler gittikçe artan öneme sahiptirler. Polimer nanokompozitlerin üretiminde attapulgit, sepiyolit, montmorillonit gibi smektit grubu killer hidrofilik yapılarından, doğal olarak bol miktarda bulunmalarından ve düşük maliyetlerinden dolayı inorganik bileşik olarak sıklıkla kullanılırlar. Polimer-kil nanokompozitler saf süperabsorbanlar veya bilinen süperabsorban kompozitlerin özellikleri ile karşılaştırıldıklarında, çoğunlukla üstün fiziksel, mekaniksel ve diğer özellikler gösterirler. Bunun başlıca sebebi polimer matris içerisinde kilin nano ölçekte dağılımı, kil tabakalarının yüksek dağılım oranı ve polimerler ve kil arasında arayüzey etkileşimidir. Bilhassa son birkaç yılda araştırmacılar, akrilik esaslı nanokompozit süperabsorbanların sentezi ve karakterizasyonu üzerindeki çalışmalara odaklanmışlardır.

Modern endüstriyel toplumlarda boyar maddeler tekstil, kağıt, plastik ve kozmetik endüstrileri gibi bir çok yerlerde kullanılmaktadırlar. Bu nedenle atık sulardan boyar madde moleküllerinin uzaklaştırılması su kirliliği alanında en önem verilmesi gereken bir husustur. Plastik, boyar madde, kağıt ve tekstil atık sularından boyar maddelerin uzaklaştırılması için koagülasyon- flokülasyon işlemi, biyolojik bozunma prosesleri, oksidasyon yöntemleri, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi birkaç fiziksel, kimyasal ve biyolojik su arıtma işlemleri önerilmektedir. Bu işlemlerin arasında adsorpsiyon tekniği yüksek etkinliği, kolay uygulanabilirliği ve farklı adsorplayıcıların (örneğin katı veya hidrojel) uygunluğu dolayısıyla en etkin ve faydalı bir işlem olarak genellikle tercih edilmektedir.

Bu tezle sunulan çalışmanın amacı, akrilik monomer esaslı amfoter yapıda nanokompozit hidrojelleri hazırlamak ve sulu çözeltilerden asidik boyar madde indigo carmine giderilmesindeki etkinliğini incelemektir.

İki grup çalışma gerçekleştirilmiştir. Birinci gruptakiler; akrilik monomer esaslı amfoter yapıda nanokompozit hidrojellerin eldesi ve karakterizasyonudur. Öncelikle aynı miktarlarda anyonik bir monomer akrilik asit (AA), katyonik bir monomer 2-(diethylamino)etil metakrilat (2-DEAEMA), çapraz bağlayıcı bileşik N,N-metilenbisakrilamid (NMBA), başlatıcı bileşiği potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$)- potasyum bisülfat ($KHSO_3$) ve farklı miktarlarda (toplam monomer ağırlığının %1, 3, 5, 7 ve 10'u) montmorillonit (MMT) kullanılarak, sulu ortamda, eş-anlı polimerizasyon tekniği ve serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre nanokompozit hidrojel

(NH) elde edilmiştir. Saflandırılan ürünler Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD) teknikleri kullanılarak karakterize edilmişlerdir. NH'lerin oluşum mekanizması ve yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ürünlerin destile suda ve farklı pH'lardaki çözeltilerde şişme davranışları, şişme kinetiği ve mekanik özellikleri (elastik modül) incelenmiştir. NH'lerdeki MMT miktarının artmasıyla şişme denge değerinin azaldığı, mekanik dayanımın arttığı, şişme özelliklerinin çözeltinin pH değerine duyarlı olduğu saptanmıştır.

İkinci gruptaki çalışmalar sulu çözeltilerden indigo carmine giderilmesi uygulamalarıdır. Bu denemelerde ürünlerin süreye bağlı olarak boyar madde adsorpsiyonu, adsorpsiyon kinetiği ve izotermi incelenmiştir. Adsorpsiyon uygulamaları verilerinden, MMT miktarının artması ile adsorpsiyon hızının arttığı, adsorpsiyonun tüm ürünler için pseudo birinci dereceden kinetik modele uyduğu ve seçilen ürün NH5 için ise tüm izoterm modellerine (Langmuir, Freundlich ve BET) uygun olduğu saptanmıştır.

SUMMARY

PREPARATION OF ACRYLIC MONOMER BASED NANOCOMPOSITE HYDROGELS AND THEIR APPLICATIONS

Superabsorbent hydrogels are loosely crosslinked hydrophilic polymers that can absorb, swell and retain a large volume of water or other biological fluids. Because of their superior properties they have hygienic, agricultural, medical and pharmaceutical applications and in such applications, water absorbency and water retention properties are essential. In recent years, the preparation of organic-inorganic superabsorbent composites are called nanocomposites has attracted great attention because of their relatively low production cost, high water absorbency and their considerable range of applications in agriculture and horticulture, so these systems have become increasingly popular. Because of their hydrophilic nature, natural abundance and low cost, clays of smectite group such as attapulgite, sepiolite, montmorillonite are used as inorganic compound. Polymer-clay nanocomposites frequently exhibit excellent physical, mechanical and other properties, compared to those of pure superabsorbents or conventional superabsorbent composites. It is attributed to the nanoscale dispersion of clay in the polymer matrix, high aspect ratio of clay platelets and interfacial interaction between clay and polymers. In the last several years, researchers have focused on studying the synthesis and characterization of acrylic based nanocomposite superabsorbents.

In modern industrial society, dyes are used everywhere such as textile, paper, plastics and cosmetic industries. Therefore the removal of dye molecules from waste waters is a matter of great interest in the field of water pollution. Several physical, chemical and biological water treatment processes such as coagulation-flocculation treatment, biodegradation processes, oxidation methods, membran filtration and adsorption have been proposed for the removal of dyes from plastics, dyestuffs, paper and textile effluents. Because of the high efficiency, easy handling and availability of different adsorbents (for example solid or hydrogel), among these numerous techniques, adsorption technique is generally preferred as an high effective and useful process.

The aim of the study presented these thesis is that the preparation of nanocomposite hydrogels with amphoteric structure and the investigation of the efficiency in the removal of the acidic dye indigo carmine from the aqueous solutions.

Two groups experiments were realized. In the first group experiments, acrylic monomer based nanocomposite hydrogels with amphoteric structure were obtained and characterized. Firstly, these nanocomposite hydrogels (NH) by using the same amounts of acrylic acid (AA) as an acidic monomer, 2-(diethylamino)ethyl methacrylate (2-DEAEMA) as an cationic monomer, potassium persulfate-bisulfite as initiator and different amounts (1,3,5,7,10 % of total monomer weight) of montmorillonite (MMT), according to the free radical addition polymerization mechanism and in-situ polymerization technique in the aqueous media. Purified products were characterized by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X Ray Diffraction (XRD)

techniques. The formation mechanism and the structure of the NH's were clarified. Swelling behaviours in the distilled water and in the solutions with different pH values, swelling kinetic and mechanical properties (elastic module) of the products were investigated. The results of obtained data were determined that equilibrium swelling degree of the NH decreases with the increase of the amount of the MMT, but the mechanical strength increases, also swelling properties of the NH is sensitive to the pH values of the solutions.

The second group experiments are the applications of the removal of the indigo carmine from aqueous solutions. Dye adsorption depending on the time and the adsorption kinetic and the isotherm of the products were investigated in these group experiments. From the adsorption data, it was determined that adsorption rate increases with the increase of the amount of the MMT, adsorption of all products fits pseudo-first-order kinetic model and for selected product NH5 also fits all isotherm models (Langmuir, Freundlich and BET).

1. GİRİŞ

20. yüzyılın ortalarından beri naylon, plastik, poliester ve reçine gibi isimlerle anılan polimer maddeler günlük yaşantımızda çok kullanılan ürünlerin önemli bir kısmı haline gelmiştir. Polimer, en basit tanımıyla monomer adı verilen genellikle küçük molekül ağırlıklı bileşiklerin birbirlerine eklenmesi ile oluşan uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [1].

Polimerler ilk olarak doğal kauçuk, selüloz, nişasta vb. gibi doğal maddeler olarak kullanılmışlardır. Günümüzde endüstri de birçok alanda sentetik olarak üretilen polimerler günlük hayatta her yerde karşılaşılabileceğimiz maddelerdir. Ayrıca bilimsel araştırmalarda, uzay teknolojisinde, biyotıp alanında polimer geliştirme çabaları sürmektedir. Geliştirilmeye açık olan polimer ve teknolojileri gelecekte de karbon nanotüp gibi daha birçok olağan üstü malzemelerin üretilmesine olanak sağlayacaktır[2].

Polimerler oluştukları monomerlerin yapısına, reaksiyon mekanizmasına ve üretim yöntemine bağlı olarak düz zincirli, dallanmış yada çapraz bağlı olabilirler.

Çapraz bağlı polimerler üç boyutlu bir ağ yapıda olduklarından hiçbir çözücüde çözünmezler. Ancak uygun bir sıvıda bir süre bekletildiklerinde sıvıyı ağ yapısına absorplayarak şişebilirler. Böyle polimerlere kserojel adı verilir [3,4]. Kendi ağırlığının %20 si ve daha fazla su absorplayabilen kserojellerede hidrojel adı verilir. Günümüzde hidrojel geliştirme çabaları hızla sürmektedir. Bazı özel hidrojeller çevresel etkilere karşı hacim değiştirerek (büzülüp, şişerek) cevap verirler. Bu çevresel şartlar sıcaklık, pH, iyonik kuvvet, elektrik alan vb. gibi olabilir. Hidrojellerin bu özelliklerinden dolayı yapay kas geliştirilmesinde, kontrollü ilaç salım sistemlerinde, seçimli ayırma proseslerinde kullanılması ön görülmüştür [5].

Çapraz bağı poliakrilik asit en bilinen ve yaygın hidrojeldir. Ayrıca çok yüksek miktarda su absorpyabildiği için süperabsorban polimerler sınıfına girmektedir. Çapraz bağı poli N-izopropil akrilamid en bilinen ve yaygın olarak kullanılan sıcaklığa duyarlı polimerlerdendir. Ortam sıcaklığının artmasıyla birlikte büzülerek absorblamış olduğu suyu bırakarak tepki verir. Hidrojellerin bütün bu mükemmel özelliklerin yanı sıra en önemli dezavantajları mekanik dayanımlarının düşük olmasıdır. Özellikle düşük çapraz bağlanma oranlarında elastik modülleri çok düşüktür. Hidrojellerin mekanik dayanımlarını arttırmak için birçok çalışma yapılmaktadır. Bunlardan birisi de nanokompozit hazırlamadır [6].

Kompozit bilindiği gibi iki veya daha fazla farklı malzemelerin karışımı ile elde edilir. Bileşenlerden en az biri nano boyutta ise bu karışım nanokompozit adını alır. Hidrojellerde genel olarak ana bileşen polimer (organik faz) olması şartıyla anorganik faz nano boyutlardaki bileşiklerdir. Bu iş için genelde tabakalı silikatlar ve silika gibi doğal mineraller veya sentetik maddeler kullanılır. Yapılan çalışmalarda anorganik fazın düşük miktarlarında bile çok iyi sonuçlar elde edilmiştir [7].

Bu çalışmada, ilk defa, akrilik asit (AA), 2-(diethylamino)etil metakrilat (2-DEAEMA) monomerleri, çapraz bağlama bileşiği olarak N,N-metilenbisakrilamid (NMBA) nano parçacık bileşiği olarak da kil tiplerinden montmorillonit (MMT) çeşitli oranlarda kullanılarak serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre sulu ortamda nanokompozit hidrojeller üretildi. Bu hidrojellerin şişme davranışları, ortam pH'ına bağlı olarak davranışı, boyar madde adsorpsiyonu ve kil miktarına bağlı olarak mekanik özellikleri incelendi. Bunların yanında adsorpsiyon izotermi ve kinetiği de incelenerek hangi kinetik modele uygun olduğu araştırıldı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. POLİMERİZASYON

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı moleküllerin kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir deyişle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler çok sayıda tekrarlanan, 'monomer' adı verilen küçük moleküllerden oluşur [8-10].

Polimerler selüloz gibi doğal veya polietilen gibi sentetik olabildiği gibi kendilerini oluşturan zincirlerin yapısına göre; düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı olabilirler. Polimer zincirlerinin düzenlenişine göre amorf veya kristalin yapıdadırlar. Üretimlerinde kullanılan monomer sayısına göre ise homopolimer veya kopolimer veya terpolimer isimlerini alırlar. Kopolimerler kendilerini oluşturan monomerlerin dizilişine göre; gelişigüzel, ardarda ve blok kopolimer yapıdadırlar [8-10].

Polimerlerin oluşum reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları adı verilir ve bu reaksiyonlar başlıca iki mekanizmaya göre meydana gelmektedir. Bunlar ise katılma/zincir polimerizasyonu ile adım/kondenzasyon veya basamaklı polimerizasyondur [8-10].

2.1.1. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Monomerlerin doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini oluşturduğu reaksiyon türüdür. Etilen, stiren gibi vinil grubu şeklindeki doymamış bağlar içeren monomerlerin polimerleşme reaksiyonu olup aşağıda belirtilen iki şekilde meydana gelir [8-10].

2.1.1.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Burada polimerler radikaller üzerinden yürüyen bir reaksiyonla meydana gelmektedir. Monomerlerin vinil grubu içermesi ve polimerin oluşabilmesi için monomer üzerindeki çifte bağın açılıp, aktif hale gelmesi gerekir. Başlangıç karışımında radikalleri oluşturmak üzere kararsız, başlatıcı denilen bileşikler kullanılır. Bu amaçla inorganik veya organik peroksitler, redoks başlatıcılar kullanılabilir. Polimerizasyon bu mekanizmaya göre başlıca üç adımda meydana gelmektedir [8-10].

Başlama adımı: Monomerler kimyasal yada fiziksel yolla aktifleşerek radikal haline dönüşürler. Radikal oluşumu ısı, ışık yada radyasyon ile sağlanabildiği gibi kimyasal yolla yani bir radikal vericinin kullanılmasıyla da sağlanabilmektedir. Başlama adımı aşağıda belirtildiği şekilde meydana gelmektedir.



Eşitlik 2.1. de görülen I; başlatıcı, R*; başlatıcı radikali, M; monomer, RM*; monomer radikali, k_d ve k_i ; hız sabitleridir.

Büyüme adımı: Radikal halindeki monomerler diğer monomerlere katılarak polimer zincirleri oluşur. Büyüme adımı aşağıda belirtildiği şekilde meydana gelmektedir.



Sonlanma adımı: Büyüyen polimer zincirlerinin aktivitesini kaybederek, son ürün olan ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Büyüyen zincirler birleşme ile yada disproporsiyonlanma ile olmak üzere iki türlü sonlanabilirler. Sonlanma adımı ise aşağıda belirtildiği şekilde meydana gelmektedir



Eşitlik 2.3. de a; birleşme ile sonlanmayı, b; disproporsiyonlanma ile sonlanmayı göstermektedir. P; polimerdir.

2.1.1.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik polimerizasyonun serbest radikal polimerizasyonundan farkı, polimerizasyon reaksiyonlarının serbest radikaller yerine karbonyum veya karbanyon iyonları üzerinden yürümesidir. Bu mekanizmada polimer iki şekilde meydana gelmektedir; anyonik katılma polimerizasyonu, katyonik katılma polimerizasyonu [8-10].

2.1.2. Adım (Kondenzasyon) Polimerizasyonu

Bu reaksiyon türü benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle aralarından küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesi şeklinde açıklanır. Burada en önemli koşul monomerlerin en az iki olmak üzere birden fazla fonksiyonel grup (difonksiyonel, trifonksiyonel yada polifonksiyonel gibi) içermesidir. Polimerizasyonda fonksiyonel grupların tipine bağlı olarak bazen bir asit veya alkali katalizör kullanmak gereklidir. Örneğin poliester üretiminde difonksiyonel bir asit ile difonksiyonel bir alkolden asit katalizli reaksiyonla daha hızlı ve yüksek verimle ürün elde etmek mümkündür [8-10].

2.1.3. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerlerin üretilmesi için kullanılan yöntemler başka bir deyişle polimerizasyon yöntemleri başlıca aşağıda gösterilmiştir [8-10].

- a) Kütle (yığın) polimerizasyonu
- b) Çözelti polimerizasyonu
- c) Süspansiyon polimerizasyonu
- d) Emülsiyon polimerizasyonu
- e) Gaz fazı polimerizasyonu
- f) Çökelti polimerizasyonu

Tezle sunulan çalışmada nanokompozit hidrojel belirlenen yöntemlerden çözelti polimerizasyonu yöntemine göre elde edildiklerinden aşağıda sadece bu üretim yöntemi ana hatlarıyla ele alınmıştır.

2.1.3.1. Çözelti Polimerizasyonu

Bu yöntemde polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Monomer, başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve varsa diğer komponentler çözücüde çözülür bu

nedenle çözücü seçimi önemlidir. Ayrıca polimerizasyon sıcaklığı kullanılacak çözücünün tipini de sınırlamaktadır. En çok kullanılan çözücü sudur. Bunun dışında kaynama noktası sudan daha düşük veya yüksek olan organik çözücüler de kullanılır [8-10].

Çözelti polimerizasyonun en önemli avantajı çözücünün varlığından dolayı ortam viskozitesinin düşük olması, dolayısıyla sıcaklık kontrolü ve karıştırmanın kolaylıkla yapılabilmesidir. En önemli dezavantajı ise son ürünün çözücüde çözünmesi ve çözücünden uzaklaştırılması için ek işlemler dolayısıyla ek maliyet gerektirmesidir. Ancak polimer bu çözücüde çözünmüyorsa yada çapraz bağlı bir polimer elde edilecekse bu sorun aşılmış olur. Birde polimerin çözücüsü ile beraber kullanıldığı yapıştırıcı ve yüzey örtü gibi ürünlerde böyle bir problemden söz edilemez [8-10].

Zincir transferi, polimerizasyon esnasında büyüyen zincirlerin aktifliğini ortamda bulunan çözücü, ölü polimer, başlatıcı veya monomere transfer etmesi olayıdır. Zincir transferi molekül ağırlığında önemli bir düşüşe yol açar. Bu yöntemde ölü polimere zincir transferi olmaz dolayısıyla ekstra çapraz bağlanmalar ve jelleşmeler önlenmiş olur. Ancak çözücüye zincir transferi ile molekül ağırlığında düşme gözlenir [8-10].

Çözelti polimerizasyonunda çözücü olarak su kullanmanın en önemli avantajı çoğu monomer için iyi, çoğu polimer için kötü bir çözücü olmasıdır. Bunun tipik bir örneği poliakrilonitril (PAN) eldesidir. Polivinilasetat (PVA), poliakrilikasit (PAAc), ve polivinilprolidon (PVP) sulu çözelti polimerizasyonu ile üretilen polimerlerdir [8-10].

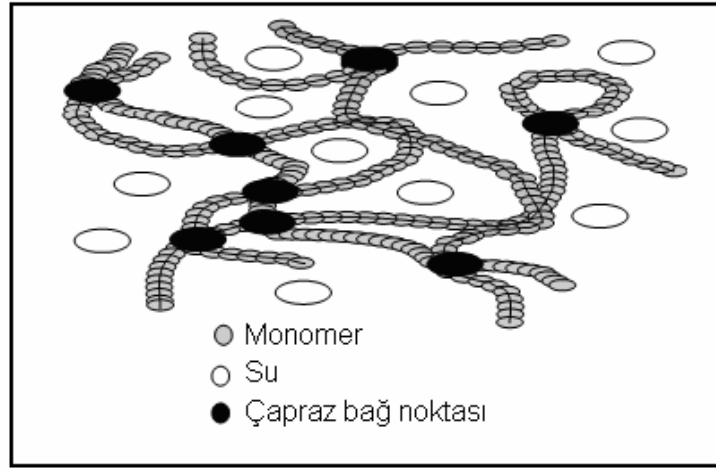
2.2. HİDROJELLER

Jeller çapraz bağlı, ağ yapıda bileşiklerdir. Bu özelliklerinden dolayı hiçbir çözücüde çözünmezler. Ancak uygun bir sıvıda bekletilirse ağ yapı içerisine bir miktar sıvı absorplayarak şişebilirler. İşte bu özelliğe sahip çapraz bağlı ağ yapı, homo yada kopolimerlere kserojel denir [11].

Bir kserojel yapısında -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H vb. gibi hidrofil gruplar taşıyorsa, su moleküllerini yapı içerisine alarak şişebilir. Kendi ağırlığının %20' si kadar su

absorplayabilen kserojel ise ‘hidrojel’ olarak adlandırılır. Kendi ağırlığının %100’ünden fazla su absorplayabilen hidrojellere de süperabsorban bileşikler denir [12,13].

Bir katının sıvıda çözünmesi, sıvı moleküllerinin katı maddeyi moleküler boyutta tamamen sarmasıdır. Polimerlerin çözünmesi ise çözücü moleküllerinin polimer zincirleri arasına difüzlenip, polimer zincirleri arasındaki kuvvetleri yenerek onları sarmasıdır. Eğer polimer çapraz bağlı ise çözücü molekülleri zincirler arası kuvvetlerden sadece ikincil kuvvetleri (hidrojen köprüleri, van der waals bağları gibi) yenebilir birincil kuvvetler yani kovalent bağlar kopmaz, bunun sonucunda Şekil 2.1. de gösterildiği gibi polimer sıvı moleküllerini yapı içine absorplayarak şişer [14,15].



Şekil 2.1. Çapraz bağlı bir polimerin şematik gösterimi [15]

Ağ yapılı bir polimerin yapısı içine su absorplayarak şişebilmesinin başlıca nedeni içinde bulunduğu faz ile kendi yapısı arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır. Bir hidrojelin ve içinde bulunduğu su fazını termodinamik açıdan ele alırsak sistemin serbest enerji değişimi ΔG olur [16-18].

Bir hidrojelin şişme kabiliyetine 3 ana kuvvet etki eder [16-18].

- polimer zincirleri ve sıvının molar karışma serbest enerjisi
- hareketli iyonlardan kaynaklanan osmotik basınç (sadece iyonik hidrojellerde)
- polimerin elastik geri çekme kuvveti (büzülme yönündedir)

Polimer-polimer etkileşimleri ve polimer-sıvı etkileşimleri a. şıkkının temelini oluşturur. Bir hidrojin şişmesi için o sıvı ile polimer zincirleri arasındaki etkileşim, polimer zincirlerinin kendi arasındaki etkileşimden daha büyük olması gerekir, daha basit bir ifade ile sıvının polimer zincirleri için iyi bir çözücü olması gerekir. Polimer zincirleri ile sıvının karışma serbest enerjisini ΔG_m ile gösterbiliriz [16-18].

Şişmiş bir hidrojelde polimer zincirlerinin tümü gerilmiş durumda ve büzülme isteğindedirler. Büzülmüş kuru hidrojelde ise polimer zincirleri genişleme isteğindedirler. Polimer zincirlerinin elastikliğinden kaynaklanan bu durum gerilme ve sıkışmaya karşı dirençle sonuçlanır ve iki durum arasındaki serbest enerji farkı ΔG_e ile gösterilebilir [16-18].

İyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahip hidrojel suya katyon vererek veya alarak eksi veya artı yüklerle yüklenirler. Bunun sonucunda polimer zincirleri birbirlerini iterek veya çekerek şişmeye artı veya eksi yönde katkıda bulunurlar. Ağ yapı içerisine difüzyonlanmış suda ise iyon fazlasından dolayı osmotik basınç artar. Bu elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan serbest enerji değişimi ise ΔG_i ile gösterilebilir [16-18].

Denge şişme değerine ulaşmış bir hidrojel bu üç kuvvetin etkisi altındadır ve bu hidrojel için denklem 2.4. yazılabilir [19].

$$\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_e + \Delta G_i \quad 2.4.$$

Hidrojel oluşturulan monomerin yada monomerlerin, miktarı ve tipi, hidrojel oluşturulan monomerin yada monomerlerin üzerlerinde bulunan hidrofilik yada hidrofobik gruplar, polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan başlatıcı-hızlandırıcı çiftinin miktarı ve tipi, kullanılan çapraz bağlayıcının miktarı ve tipi, polimerizasyon reaksiyonunun sıcaklığı ve süresi hidrojin şişme davranışlarını doğrudan veya dolaylı yoldan etkiler. Örnek verecek olursak, monomer üzerindeki hidrofil gruplar fazlalaştıkça yani hidrojin hidrofil grup içeriği arttıkça hidrojin su absorplama kapasitesi doğrudan artar. Eğer hidrojel üretiminde polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı konsantrasyonu arttırılırsa, fazla radikal oluşumundan dolayı polimere zincir transferi olur, polimerin ortalama

molekül ağırlığı düşer ve çapraz bağlanma miktarı artar. Bunun sonucu olarak hidrojinin su absorplama kapasitesi dolaylı olarak düşer [20].

2.2.1. Hidrojel Üretimi ve Bileşenleri

Bir sentetik hidrojel monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı olmak üzere üç ana komponentten oluşur.

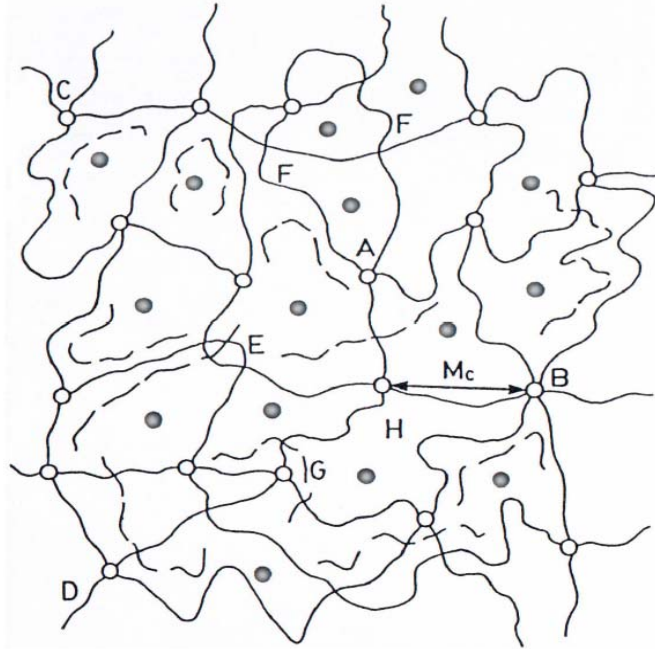
Hidrojeller genel olarak vinil gruplu monomerler kullanılarak sentezlenir. Vinil monomer hidrojinin tamamını oluşturabileceği gibi, nişasta ve kitosan gibi doğal polimerlere aşırı polimerizasyonu ilede vinil monomeri katılarak hidrojel sentezlenebilir. Son ürünün özelliklerini doğrudan etkili etkilediği için monomer seçimi önemlidir. Hidrojellerde hidrofilik ve hidrofilitesi yüksek monomerler kullanılır. Kopolimer hidrojellerde monomerlerden en az biri hidrofilik özelliğe sahip olmalıdır. Sanayide en çok kullanılan monomer akrilik asittir. Çapraz bağlı poliakrilik asit bir süperabsorbandır. Bunun gibi sülfonik asit grubu taşıyan 2-akrilamido 3-propan sülfonik asit de süperabsorban polimerler için çok kullanılan bir monomerdir. Örnekleri çoğaltmak mümkündür iki karboksil grubu taşıyan itakonik asit, 2-hidroksietil metakrilat, vinil asetat, vinil alkol, N-vinil prolidon gibi [21-22]...

Hidrojel sentezi bir katılma polimerizasyonu reaksiyonu ve genellikle bu polimerizasyon tipinin serbest radikal katılma tipine göre olduğu için serbest radikal katılma polimerazyonunda kullanılan bütün başlatıcılar kullanılabilir. Örnek olarak hidrojen peroksit, benzoil peroksit, amonyum persülfat gibi inorganik yada organik peroksitler ve persülfatlar; azobisisobutironitrit, trifenil azobenzen gibi diazobileşikler; alkil aril peroksit veya hiperperoksit ile okside olabilen metal iyonları gibi redoks başlatıcılar verilebilir [23].

Hızlandırıcılar genelde başlatıcılarla çift olarak kullanılır. En çok kullanılanları potasyum persülfat-potasyum bisülfat çifti, amonyum persülfat-N,N,N,N-tetrametilendiamin çiftidir [24].

Hidrojellerde çapraz bağlı ağ yapı üç şekilde oluşturulabilir. Birincisi polimerizasyon esnasında ortamda bulunan çapraz bağlama bileşiği ile, ikincisi doğrusal polimer

oluşumundan sonra çapraz bağlama bileşiği ile, üçüncüsü ise doğrusal polimerin oluşumundan sonra yüksek enerjili örneğin gama ışınları gibi ışınlar ile yapılabilir. Çapraz bağlama vasıtaları, hidrojinin yapısını, esnekliğini ve su absorplama kapasitesini doğrudan etkiler. Çapraz bağlayıcıların hidrofilitik özellikleri ve fonksiyonallikleri son ürünün istenilen özellikleri bakımından önemlidir. Düz zincirli polimerlerin çapraz bağlanmasında en çok gluteraldehit ve glioksal gibi çapraz bağlayıcılar kullanılır. Polimerizasyon sırasında en çok kullanılan çapraz bağlayıcılar, N,N-metilen bisakrilamid, etilen glikol diakrilat, 1,4- butandiol dimetakrilat gibi iki fonksiyonlu, trimetilol propan triakrilat ve trimetilol propan trimetakrilat gibi üç fonksiyonlu bileşiklerdir [25,26].



Şekil 2.2. Hidrojel ağ yapısının şematik gösterimi

Şekil 2.2.'de A, dört fonksiyonlu B; çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D zincir uçlarıdır. E; dolaşmış (birbirine karışmış) zincirleri göstermektedir. F; iki zincir takılmasını göstermektedir. G; çapraz bağlanmamış küçük zincirleri göstermektedir. M_c ; iki çapraz bağ arası zincirin molekül ağırlığıdır. H; difüzyon için uygun olan gözenektir. ●; çapraz bağlar arası gözeneklere difüzyonlanmış sıvıyı göstermektedir [27].

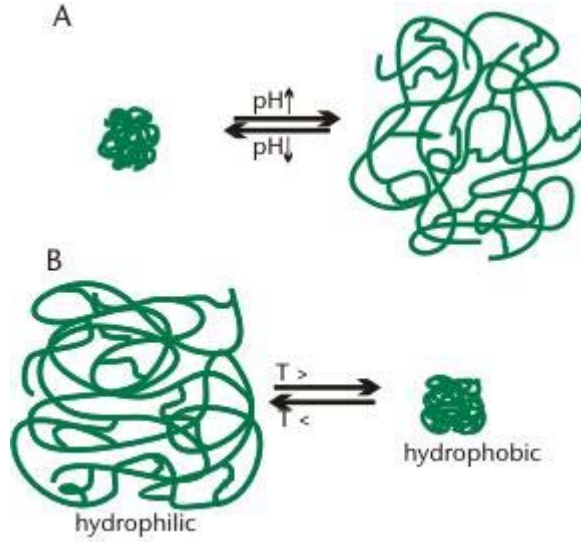
Hidrojel üretiminde en sık kullanılan yöntem monomerlerin, başlatıcının ve çapraz bağlayıcının bulunduğu ortamda polimerleştirilmesidir. Hidrojellerin hiçbir çözücüde çözünmediğinden bu yöntem için en ideal proses çözelti polimerizasyonudur. Polimerizasyon çözücüsü su olabildiği gibi etanol gibi organik çözücüde olabilir [28]. Hidrojel üretiminde sık karşılaşılan diğer bir yöntem ise düz zincirli polimerlerin çapraz bağlama bileşikleriyle yada yüksek enerjili ışınlarla ağ yapılı polimere dönüştürülmesidir. Özellikle polimerizasyon şartları güç olan monomerlerden üretilecek olan hidrojeller için sonradan çapraz bağlama daha uygun bir yöntemdir [29].

Nişasta ve kitosan gibi doğal polimerler üzerine vinil monomerlerin aşılması ile hidrojel üretimi de çok sıkça karşılaşılan bir yöntemdir. Genelde çapraz bağlama bileşiği aşı polimerizasyonu sırasında ortama verilir ve iki reaksiyon birlikte yürütülür [30].

IPN (interpenetrating networks) yada diğer ismiyle içiçe geçmiş ağ yapılı sistemler veya girişimli şebekeler iki polimerin fiziksel olarak birleşmesiyle oluşur. Hidrojel üretiminde çokça kullanılan bu yöntemde bir monomerin polimerizasyonu ve çapraz bağlanması gerçekleştirildikten sonra diğer monomer ortama ilave edilerek polimerleştirilir. İkinci monomer birinci çapraz bağlı polimerin varlığında, çapraz bağlı olarak polimerleştirilirse IPN hidrojel, düz zincirli polimer olarak yapı içerisinde bırakılırsa semi-IPN (yarı-IPN) hidrojel elde edilir [31].

2.2.2. Uyarıya Duyarlı Hidrojeller

Bazı özel hidrojeller taşıdıkları fonksiyonel gruplar sayesinde, içerdikleri inorganik maddeler sayesinde yada yapılarından kaynaklanarak bazı çevresel etkilere hacim değiştirerek yanıt verirler. Bu çevresel etkiler pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, manyetik alan, elektrik alan ve metal gibi çok çeşitli olabilir. Hidrojeller çevresel etkilere maruz bırakıldıklarında ‘faz geçişi’ adı verilen belli bir noktadan sonra cevap verirler. Bu faz geçişi ani olabildiği gibi çok uzun süreli de olabilir. Hidrojellerin bu özelliklerinden dolayı yapay kas ve ilaç salım proseslerinde kullanılması öngörülmüştür [32-33].

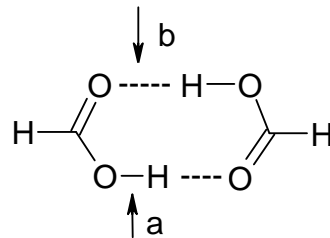


Şekil 2.3. Uyarıya duyarlı hidrojellerin şematik gösterimi

Şekil 2.3.'de A; asidik bir hidrojelin ortam pH'ına verdiği cevap, B; sıcaklığa duyarlı duyarlı bir hidrojelin, sıcaklık değişimine verdiği cevap görülmektedir.

Hidrojellerin faz geçişinde Şekil 2.5.'de de görüldüğü gibi dört temel kuvvet etkilidir.

Bunlardan ilki hidrojen bağlarıdır. Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi hidrojene sahip fonksiyonel grupların arasındaki uzaklık kovalent bağ uzunluğu civarında olursa, proton transferiyle hidrojen paylaşılmaya başlar. Burada bağ, oksijen ve azot gibi elektronegativitesi yüksek atomlara kovalent bağlı hidrojenin, şekilde açıklandığı gibi başka bir moleküldeki oksijen ve azot gibi çifleşmemiş elektronlara sahip atomlarla etkileşerek bir hidrojen köprüsü oluşturması şeklinde ortaya çıkar [34-36].



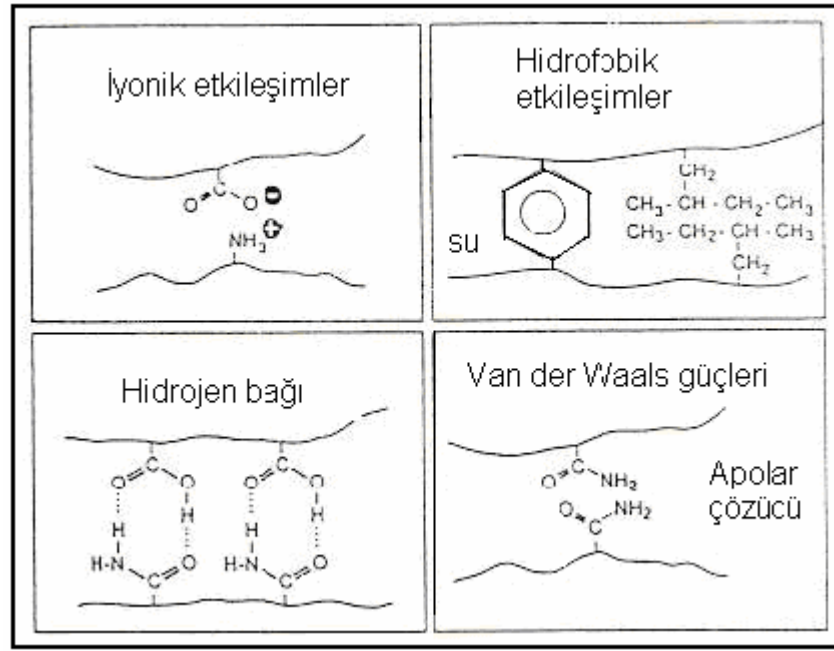
Şekil 2.4. Hidrojen köprülerinin şematize edilmesi a; Kovalent bağ $\approx 1\text{\AA}$, b; Hidrojen bağı $\approx 2,7\text{\AA}$

Hidrojellerde hidrojen bağları, su moleküllerinin, hidrojin hidrofıl grupları ile yaptığı köprülerdir. Hidrojin su absorplama kapasitesinde etkili rol oynar. Bir hidrojelde hidrofıl grup sayısı artarsa su absorpsiyonuda artar. Hidrojen bağları sıcaklığın artmasıyla zayıflar ve kırılır. Belli bir noktadan sonra polimer-su etkileşimleri yerini polimer-polimer ve su-su etkileşimlerine bırakır. Böylece hidrojin faz geçişine yardımcı olur [34-36].

Bir diğer kuvvet de Van der Waals etkileşimleridir. Bu etkileşim polimer-polimer etkileşimidir ve büzölme yönüdedir ve kısa mesafelidir. Dipol-dipol, dipol-uyarılmış dipol ve dispersiyon kuvvetleri adı altında üç başlıkta incelenir. Bu kuvvetler kuru jelde çözücü moleküllerinin polimer zincirleri arasına difüzlenmesini zorlaştırır. Şişmiş jelde ise suyun hidrojel dışına atılmasına yani büzölmeye yardımcı olur. Faz geçişinde bu şekilde etki yapar [34-36].

Bir diğer kuvvet de hidrofobik gruplar arası etkileşimdir. Hidrofob gruplar bilindiği gibi su sevmeyen yani suyu iten gruplardır. Polar olmayan bu gruplar sıcaklığın artmasıyla birbirini çeker. Dolayısıyla büzölme yönünde etki yapar. Belirli bir sıcaklıkta bu etkileşimler su-hidrofıl gruplar arası etkileşimlerine baskın çıkar ve jel büzölmeye başlar. Bu durum hidrojellerin faz geçişinde büzölme yönünde itici güç olarak tanımlanır. Hidrofobik etkileşimler poli (NİPAm) v.b. hidrojellerdeki sıcaklığa duyarlılığın başlıca sebebidir [34-36].

Bir diğer ve önemli kuvvet ise iyonik etkileşimlerdir. İyonik etkileşimler jellerin faz geçişinde en kuvvetli etkiye sahip olanıdır. Bu etkileşimler hidrojel oluşturulan monomerlerin üzerinde bulunan iyonize olabilen fonksiyonel gruplardan kaynaklanır. İyonize durumda zıt veya aynı yüklü iyonların, çekme veya itmesi sonucu, büzölme veya şişmeye katkıda bulunması şeklinde açıklanır. Ortam pH'ına duyarlılık olarak da açıklanabilir. Örnek verecek olursak, çapraz bağlı poliakrilik asit bazik pH'larda, asidik pH'lardan daha fazla su absorplar. Bu da akrilik asidin karboksil grubunun bazik pH'larda iyonize vaziyette olmasından ve aynı yüklü iyonların birbirini itmesinden dolayı oluşan genleşmeden kaynaklanır [34-36].



Şekil 2.5. Hidrojelin ağ yapısı içerisinde gerçekleşen etkileşimler [37]

Bu tezle sunulan çalışmada elde edilen nanokompozit hidrojellerin pH'a duyarlılıkları incelendiği için aşağıda uyarıya duyarlı hidrojel tiplerinden pH'a duyarlı olanları hakkında bilgilere yer verilmiştir.

2.2.2.1. PH' a Duyarlı Hidrojeller

Hidrojeller oluştukları monomerlerin fonksiyonel gruplarının iyonik karakterlerine göre anyonik, katyonik ve noniyonik (iyonik olmayan) olmak üzere üçe ayrılırlar. Anyonik ve katyonik gruplar içeren hidrojeller ortam pH'ına göre iyonize ve nötr durumda bulunabilirler. Bu da ortam pH'ına duyarlı olmalarını açıklar [38]. Örneğin poli(akrilik asit) bazik pH'larda ortama proton vererek iyonik hale geçer, asidik ortamlarda nötr yani deiyonize halde bulunur.

PH'a duyarlı hidrojellerin ortam pH'ına verdiği tepki mekanizması kaynaklarda şöyle açıklanmıştır [39]. Ortam pH'ına ve bileşenlerinin türüne göre nötr vaziyette şişme denge değerine ulaşmış bir hidrojel örnek alındığında; ortam pH'ının değişmesi ile iyonize olamaya başlayan jel, ortama verdiği iyonlar sayesinde jel içerisindeki osmotik basıncı artırır, ayrıca iyonize olan gruplar aynı yükte olduğundan birbirini itmeye başlayacaktır. Üç boyutlu ağ yapıda bu olay genişleme ile sonuçlanır. Bu iki olay

sonucunda hidrojel içine sıvı difüzyonu gerçekleşir. Bu difüzyon jelin elastikiyetine ve iyonlaşma miktarına bağlı olarak devam eder. Ortam pH'ı ilk değerine getirilirse hidrojel deiyonizasyona uğrar ve birbirini iten kuvvetler ortadan kalkar jel büzülmeğe başlar. PH'a duyarlı hidrojeller bu şekilde ortam pH'ındaki değişmelere cevap verirler [39].

Anyonik bir hidrojin bulunduğu ortamın pH'ı, fonksiyonel gruplarının pK_a 'sının altında ise bu gruplar iyonlaşmaz. Ortam pH'ı bu grupların pK_a değerinin üstüne çıkartılırsa iyonize olmaya başlarlar ve şişmeye etki ederler. Katyonik hidrojellerde ise tam tersidir. Fonksiyonel gruplar pK_a değerlerinin altında iyonize, üstünde deiyonize vaziyettedir [40].

pH'a duyarlı hidrojinlerin kontrollü salım proseslerinde kullanılması öngörülmektedir. Bir hidrojel absorplamış olduğu sıvıyı yada çözeltiyi, büzülerek yada daha fazla şişerek ortama bırakır. Kaynaklarda bu iki mekanizma da açıklanmıştır. PH'a duyarlı bir hidrojel ise absorplamış olduğu sıvıyı yada çözeltiyi değişen ortam pH'ına göre büzülerek yada şişerek ortama bırakır. Bu nedenle pH'a duyarlı hidrojinlerin en çok uyarlanmak istendiği konu insülin salımıdır. Diabet hastalığında başgösteren insülin eksikliği hidrojinlerle kontrollü olarak salınarak giderilmeye çalışılmaktadır. İnsan vücudunda glukoz oranı yükseldiği zaman glukoz oksidaz enzimi glukozu, glukonik aside dönüştürür. Asit varlığında ortam pH'ı düşer. Ortam pH'ındaki bu değişim pH'a duyarlı hidrojinler için faz geçişini tetiklemektedir. Ayrıca pH'a duyarlı hidrojinler iyonlaşabilen fonksiyonel grupları sayesinde arıtma ve ayırma proseslerinde kullanılmaktadır [40,41].

Bilinen en yaygın pH'a duyarlı hidrojel monomerleri, karboksilik asit grubu taşıyan akrilik asit, itakonik asit, metakrilik asit gibi asitler; sülfonik asit grubu taşıyan sülfoksi etil metakrilat, 2-akrilamido 3-propan sülfonik asit gibi bileşikler; tersiyer amin grubu taşıyan amino etil metakrilat, vinil pridin, N,N-dimetil aminoetil metakrilat gibi bileşiklerdir [42].

2.2.3. Hidrojellere Suyun Difüzyonu ve Fick Kuralı

Hidrojellerin şişme kinetiğinin modellenmesi, suyun hidrojele difüzyon türünün ve hızının anlaşılması ve ayrıca hidrojelin şişmesinde etkin olan kuvvetlerin anlaşılması bakımından da önemlidir. Hidrojellerin şişme kinetiklerinin modellenmesinde en çok kullanılan bağıntılar Fick yasalarıdır. 1. Fick yasasının ağ yapılı, şişebilen polimerlere uyarlanmış şekli aşağıda verilmiştir [43].

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad 2.5.$$

F: Şişme kesri

M_t : Hidrojelin t anında absorpladığı su miktarı (g)

M_d : Hidrojelin dengede absorpladığı su miktarı (g)

k: Hidrojelin ağ yapısına bağlı Fick sabiti

n: Difüzyon üsteli

Hidrojellerin yapıları içine suyun difüzlenerak şişmesi olayında polimer zincirlerinin gevşeme hızı $R_{\text{gevşeme}}$, suyun yapı içine difüzlenme hızı ise $R_{\text{difüzyon}}$ olarak gösterildiğinde bu iki hızdan yavaş olanı hidrojelin şişme hızını belirler. Bu iki hız, difüzyon üsteli n'in aldığı değere göre Fick tipi difüzyon, Fick tipi olmayan difüzyon ve süper durum olmak üzere üç farklı şekilde olmaktadır [44].

2.2.3.1. Fick Tipi Difüzyon

$n=0,5$ olduğu durumdur. Bu durumda suyun hidrojele olan difüzyon hızı polimer zincirlerinin gevşeme hızından yavaştır ($R_{\text{dif}} < R_{\text{gev}}$). Yani hidrojelin şişme hızını Fick tipi difüzyonda, difüzyon hızı belirler.

2.2.3.2. Fick tipi olmayan difüzyon

Bu durumda suyun hidrojele olan difüzyon hızı polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha büyüktür. n değeri 0,5-1 arasındadır ($0,5 < n < 1$). Hidrojelin şişme hızını Fick olmayan tipte, polimer zincirlerinin gevşeme hızı belirler.

2.2.3.3. Süper Durum

$n=1$ olduğu durumdur. Şişme üzerinde hem suyun hidrojele difüzyon hızının hemde polimer zincirlerinin gevşeme hızının aynı anda etkisi olduğu durumdur.

Difüzyon üsteli n 'in bulunabilmesi için eşitlik 2.5.'in doğrusal şekli olan eşitlik 2.6. kullanılır [43,44].

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad 2.6.$$

$\ln F$ ve $\ln t$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından istenilen parametreler bulunabilir.

2.2.4. Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanılması

Adsorpsiyon yüzeyde tutulma olayıdır. Temas halinde olan iki fazdan birinde bulunan moleküllerin diğer faza geçmesi olarak da tanımlanabilmektedir. Adsorpsiyon başlıca fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşen ve kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıf bağ enerjisine sahip olan tutulma şeklidir. Adsorplanan maddenin yüzeyde herhangi bir yeri yoktur ve yüzeyde hareket edebilir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorban ve adsorplanan arasında bir kimyasal bağın oluştuğu tutulma olayıdır [45,46].

Hidrojellerde adsorpsiyon genellikle hidrojeli oluşturan monomerlerin iyonlaşabilen fonksiyonel grupları sayesinde olur. Hidrojeller bu fonksiyonel gruplar ile çözeltilerden ağır metal ve boyar madde gibi organik bileşikler adsorplayabilirler. Bu yönde bir çok çalışma vardır. Bunlardan en önemlileri çözeltilerden asidik hidrojeller ile kurşun, bakır, kadmiyum ve nikel gibi ağır metaller ve safranin-t gibi bazik boyar maddelerin adsorplanması; bazik hidrojeller ile indigo carmine gibi asidik boyar madde adsorplanmasıdır [47,48].

2.2.4.1. Adsorpsiyona Etki Eden Kuvvetler

Hidrojellerin çözeltilerden katı madde adsorpsiyonuna bazı kuvvetler etki eder bunlar çözelti konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, ortam pH'ı, tuz etkisidir.

Genellikle adsorplanan maddenin çözeltideki konsantrasyonu arttıkça yüzeyde tutulan madde miktarı artar. Bu ilişki adsorpsiyon izotermelerinin temelini oluşturur [49,50].

Genel olarak adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Sıcaklık polimer zincir esnekliğini etkiler ve desorpsiyona neden olur. Desorpsiyon için bir etkinleşme enerjisine gerek vardır. Bu bir kimyasal bağın kırılması için verilmesi gereken enerji diye de açıklanabilir. Sıcaklığın artması bu enerjiyi sağlamakta ve desorpsiyon gerçekleşmektedir [49,50].

Adsorpsiyona ortam pH'nın etkisi, adsorpsiyonun yapısına göre, adsorban ve adsorblanan maddenin türüne göre değişmektedir. Özellikle kimyasal adsorpsiyonda ortam pH'ı son derece önemlidir. Çünkü pH değişimi direkt olarak iyonizasyona etki ettiğinden adsorban ve adsorblanan arasındaki etkileşimi etkiler. Örneğin asidik bir hidrojelde, asidik pH'larda iyonizasyon olmadığı için adsorblanma ya çok düşüktür yada yoktur [49,50].

Adsorbsiyon ortamında adsorban ve adsorblanandan başka iyon halinde inorganik tuzlar bulunursa adsorpsiyon azalır. Çünkü adsorbanın iyonlaşabilen fonksiyonel grupları tuzlarla daha kolay etkileşebilmekte dolayısıyla adsorbsiyon için gerekli olan aktif merkezlerin doldurulmasına ve adsorbsiyonun azalmasına neden olmaktadır [49,50].

2.2.4.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetikleri, adsorpsiyonun mekanizmasını ve hızını daha iyi açıklamak ve modellemek için kullanılır. Kinetik bir modele uyarlanmış adsorpsiyonda çözeltiden katı madde alım hızı hesaplanabilir. Adsorpsiyon kinetikleri adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşime ve çevre koşullarına bağlı olarak değişebilir. Bir çözeltiden adsorpsiyonun film tabakası difüzyonu, sınır tabakası difüyonu, gözenek içi (parçacık içi) difüzyon ve sorpsiyon olmak üzere dört adımda gerçekleştiği varsayılmaktadır. Adsorplanacak molekülün çözelti içinde adsorban yüzeyine doğru hareket etmesine film tabakası difüzyonu, film tabakasını geçip adsorbanın gözeneklerine doğru hareket etmesine sınır tabakası difüzyonu, adsorbanın gözeneklerinde adsorplanacağı yere doğru hareket etmesine gözenek içi difüzyon ve en sonunda adsorbanın yüzeyinde tutunmasına sorpsiyon denir. Bu son difüzyon çok hızlıdır ve hız denklemi çıkarılamaz. Adsorpsiyonda ikinci ve üçüncü basamaklar hızı belirleyen basamaklardır [51,52].

Bir çözülden adsorpsiyonda sınır tabakası difüzyon hızı eşitlik 2.7. ile bulunabilir [51,53].

$$\log \frac{C_t}{C_0} = -\frac{k_s}{2,303} t \quad 2.7.$$

C_t : Herhangi bir anda adsorpsiyon çözültisinin konsantrasyonu (mg/l)
 C_e : Başlangıç adsorpsiyon çözültisinin konsantrasyonu (mg/l)
 k_s : Sınır tabakası difüzyon hız sabiti (1/dk)
 t : Süre (dk)

Bir çözülden adsorpsiyonda gözenek içi difüzyon hızı Weber-Morris eşitliği (2.8.) ile bulunabilir [53,54].

$$q_t = k_p t^{0,5} + C \quad 2.8.$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 k_p : Gözenek içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk^{-0,5})
 t : Süre (dk)
 C : Sabit

Lagergren, adsorpsiyonun tamamına ait Pseudo birinci dereceden hız denklemini (2.9.) geliştirmiştir [55,56].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad 2.9.$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),
 k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk⁻¹)
 t : Süre (dk).

Pseudo birinci dereceden hız denkleminin $t=0$ da $q_t=0$ ve $t=t$ de $q_t=q_t$ sınırlarında integrali alınırsa eşitlik 2.10. elde edilir.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad 2.10.$$

Denklem 2.10.'un doğrusal şekli denklem 2.11.'deki gibidir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad 2.11.$$

Adsorpsiyonun tamamına ait diğer bir hız denklemi olan Pseudo ikinci derece eşitliği Ho ve McKay tarafından geliştirilmiş ve denklem 2.12. de verilmiştir [56,57].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad 2.12.$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk⁻¹)
 t : Süre (dk).

Pseudo ikinci dereceden hız denkleminin $t=0$ da $q_t=0$ ve $t=t$ de $q_t=q_t$ sınırlarında integrali alınırsa eşitlik 2.13. elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad 2.13.$$

Denklem 2.13.'ün doğrusal şekli denklem 2.14.'deki gibidir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad 2.14.$$

2.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde miktarı ile adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu arasındaki dengeyi açıklamaya çalışırlar. Adsorpsiyon izotermi en çok karşılan üç türü olan Freundlich, Langmiur ve BET izotermi çeşitli varsayımlara dayanarak denklem geliştirmişlerdir [58-61].

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Bu izotermde yüzeye adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim olmadığı varsayılır. Tamamen ampirik bir denklem olan Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğini Freundlich ve Küster 1894 yılında geliştirmişlerdir ve eğrisel şekli aşağıdaki gibidir [58,59].

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad 2.15.$$

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 C_e : Adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)
 k_f : Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/g)
 n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti

$1/n$ heterojenlik faktörü olarak ifade edilmektedir ve 0-1 arasında yer alır. Bu değer 0'a yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenlik seviyesi artar.

Freundlich izoterm eşitliğinin uygulamalarda kullanılan doğrusal şekli aşağıdaki gibidir.

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad 2.16.$$

Langmiur izotermi homojen adsorpsiyonu tanımlar ve aşağıdaki varsayımlara dayanır.

- i. Adsorpsiyon adsorbanın yüzeyinde tek bir madde tabakası ile sınırlıdır. Bundan dolayı tabaka kalınlığı adsorplanan maddenin bir molekülü boyutundadır.
- ii. Adsorpsiyon yüzeyinde bütün moleküllerin adsorpsiyon enerjileri eşittir.

Langmiur izoterm eşitliği yarı amprik bir denklemdir, Irving langmiur 1916 yılında geliştirmiştir ve eğrisel şekli aşağıdaki gibidir [59,60].

$$q_e = q_0 b C_e / (1 + b C_e) \quad 2.17.$$

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

C_e : Adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)

q_0 : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını gösteren sabit (mg/g)

b : Adsorpsiyon enerjisini başka bir ifadeyle adsorban ve adsorplanan madde arasındaki ilgiyi gösteren sabit

Langmiur izotermine göre b 'nin değeri düştükçe (0'a yaklaştıkça) adsorban ve adsorplanan madde arasındaki eğilim artmaktadır.

Langmiur izoterm eşitliğinin uygulamalarda kullanılan doğrusal şekli aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0 b C_e} + \frac{1}{q_0} \quad 2.18.$$

BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlamaktadır ve aşağıdaki varsayımlarda bulunmaktadır.

- i. Bir tabakada adsorpsiyonun başlaması için bir önceki tabakanın tamamen dolması gerekmez
- ii. Bir tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpileri eşittir.
- iii. Birinci tabakadan sonra bütün moleküllerin adsorpsiyon enerjileri eşittir.

Stephan Brunauer, Paul Emmett ve Edward Teller'ın 1938 yılında Langmiur eşitliğinden yola çıkarak geliştirdikleri BET izotermi denklemin eğrisel şekli aşağıdaki gibidir [61].

$$q_e = (Bq_0 C_s C_e) / [(C_s - C_e)(C_s + (B-1)C_e)] \quad 2.19.$$

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

C_e : Adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)

C_s : Adsorplanan maddenin doymuş çözelti konsantrasyonu (mg/L)

q_0 : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit

B : Birim adsorbanın adsorlayabileceği maksimum madde miktarını gösteren sabit (mg/g)

BET izoterm eşitliğinin uygulamalarda kullanılan doğrusal şekli aşağıdaki gibidir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{(B-1)}{Bq_0} \frac{C_e}{C_s} + \frac{1}{Bq_0} \quad 2.20.$$

2.3. HİDROJEL NANOKOMPOZİTLER VE BİLEŞENLERİ

Kompozit bilindiği gibi İngilizce kökenli bir kelime olup 'to compose' yani 'birleşmek' fiilinden gelmez. Kompozit en basit tanımı ile bir ana matris ve bir destekleyici bileşikten (güçlendirici) oluşan malzemedir. Kompoziti oluşturan bileşenler arasında kimyasal reaksiyon olmaz. Kompozit yapmanın temel amacı bileşenlerin iyi özelliklerini kullanıp daha iyi bir malzeme yapmaktır [62,63].

Kompozit bileşenlerinden destekleyici bileşimin görevi genelde kompozitin mekanik dayanımını (kırılma dayanımı, aşınma dayanımı ve ısı dayanımı v.b. gibi) arttırmaktır. Bu yüzden güçlendirici adı verilir. Kompozitlerin çoğunda güçlendirici bileşenin miktarı toplam miktarı %10'unu geçtiği zaman, kompozitin özelliklerinde bir iyileşme görülür [64]. Bu durum nanokompozitte farklıdır.

Nanokompozitlerde bileşenlerden en az biri nanoboyutlardadır. Bu genelde güçlendirici bileşendir. Nanokompozitlerde takviye edicinin çok düşük miktarları (%0,5-1 gibi) dahi çok iyi sonuçlar vermiştir. Ana matrisin polimer olduğu durumlarda malzeme polimer nanokompozit adını alır. Polimer nanokompozitlerin polimerlere olan üstün özellikleri kırılma dayanımı, şekil-boyut kararlılığı, rijitlik olabileceği gibi; elektrik iletkenliği-yalıtkanlığı, ısı iletkenliği-yalıtkanlığı-kararlılığı, UV ışınları kararlılığı, gaz geçişini engelleyici (bariyer) özellikleri ve manyetik özellik de olabilir. Ana matrisin hidrojel olduğu durumda ise malzeme hidrojel nanokompozit adını alır [65,66].

Hidrojellerin yüksek su absorblama kapasiteleri, adsorban olarak kullanılabilme, uyarıya duyarlılık ve bunun gibi daha birçok mükemmel özellikleri yanı sıra en önemli dezavantajları mekanik dayanımlarının düşük olmasıdır. Özellikle ayırma ve arıtma proseslerinde ortaya çıkan bu sorunu gidermek için yapılabilecek işlemlerden biri de nanokompozit hazırlamadır [66,67].

Hidrojel nanokompozitler de ana matris hidrojel yapısındaki bir polimer, destekleyici bileşik ise doğal veya sentetik killer, nano boyutta metaller ve tuzları, amorf silika, karbon siyahı ve mika gibi çok çeşitli olabilir. Bunların arasında en çok kullanılanları doğal mineraller olan killerdir [68].

Nanopartiküllerin hidrojellere kazandırdığı en önemli özellik mekanik dayanımdır. Özellikle çok yüksek miktarlarda su absorplayabilen poliakrilikasit gibi hidrojellerde boyut ve şekil kararlılığını %1-2 gibi oranlarda nanoparçacık ilavesi ile sağlamak mümkündür. Bunun yanı sıra killer hidrojellerin polimer zincirleri ile ikincil kuvvetlerle etkileşerek fiziksel çapraz bağlayıcı görevi de görürler. Ayrıca killerin hidrofilik

grupları sayesinde hidrojenlerin su tutma kapasiteleri arttırılabilir, adsorpsiyon özellikleri sayesinde hidrojenler geliştirebilir [69].

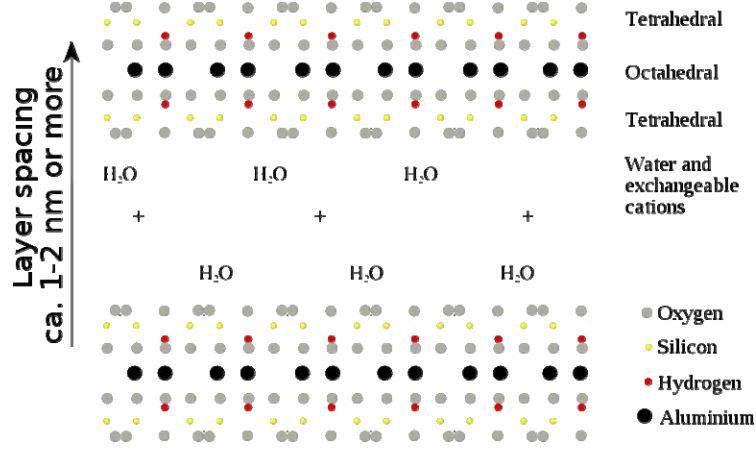
Nanopartikülün metal oksitleri gibi inorganik bileşikler olduğu durumlarda nanopartikül hidrojenin mekanik dayanımından sorumlu olmaktan başka manyetik alana veya elektrik alana duyarlı olmasını sağlayabilir. Yada bunlardan farklı olarak sıcaklığa duyarlı bir hidrojel de ısı iletkenliğini arttırarak faz geçişini hızlandırabilir [70].

Bu tezle sunulan çalışmada nanokompozit hidrojenlerin hazırlanmasında nanoparçacık olarak bir kil tipi olan montmorillonit (MMT) kullanılmıştır. Bu nedenle aşağıda daha ayrıntılı olarak killer hakkında bilgilere yer verilmiştir.

2.3.1. Killer

Killer hidroksi alümina silikat tabakalı bileşikleridir. Genel formülleri $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$ dir. Ayrıca yapılarında Na, K, Ca, Mg ve Fe gibi kanyonları da içerirler. İçerdikleri bu kanyonlar aynı zamanda iyon değiştirebilmelerinin de bir ölçüsüdür. Killerin içerisinde en çok smektit grubuna dahil olanların tercih edilmesi, uygun fiyatlarından, suda kolay disperse olmalarından, tabakalı olmaları ve bu tabakaların nano boyutta olmasından, tabakalarının kolay ayrışabilmesinden yani nano ölçekte kolay dağılabilmelerinden kaynaklanır. Smektit grubu killerin en önemli özelliği 2:1 yapısında (iki tetrahedral yapı arasında bir oktaedral yapı anlamına gelir) olmalarıdır. Bu gruptaki killere illit, smektit, attapulgit, klorit yada burisit, montmorillonite, hektorit, sepiyolit örnek verilebilir. 1:1 grubu killere ise kaolinit ve serpentit örnek verilebilir [71,72].

Smektit grubu killerden nanokompozit hidrojel hazırlamada en çok tercih edilen doğal kil minerali olan montmorillonitin (MMT) Şekil 2.9.'dan da anlaşılacağı gibi tabaka kalınlığı 1-2 nm boyutundadır. Tercih edilmesinin başlıca sebebi tabakalar arası bağ enerjisi zayıf olması ve kolay ayrışabilmesi dolayısıyla polimer matris arasında iyi dağılım göstermesidir. Genel kimyasal formülü $(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ dır. Yapısı itibariyle kanyon değiştirme özelliğine sahiptir ve Na formunun CEC (kanyon değiştirme kapasitesi) değeri 100 mek/100g'dır [73].



Şekil 2.6. Montmorillonitin tabakalı yapısının şematik gösterimi [73]

MMT tabakalarının kolay ayrışabilmesi için iki ve daha yüksek değerlikli katyonlardan arındırılması gerekir, çünkü bu katyonlar komşu tabakalarla etkileşim halindedir ve fiziksel çapraz bağlayıcı gibi davranırlar. Bu durum katyon değiştirme ile giderilebilir. Yani iki veya daha fazla değerlikli katyonlar bir değerliğe sahip Na gibi bir katyonla değiştirilir. Montmorillonit'in sodyum formu Na-MMT kısaltması ile gösterilir [74].

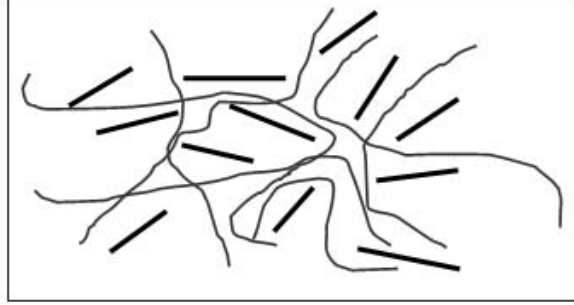
Nanokompozit hidrojel hazırlamada en çok kullanılan diğer bil kil minerali ise laponittir. Laponit, doğal hektorit kil mineralinin modifiye edilmesi ile oluşur. Sentetik kil olan laponitin endüstriyel üretimi vardır. Böyle endüstriyel üretim yapan bir firmanın verilerine göre genel formülü $\text{Na}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ olarak verilmiştir. Simektit (2:1 yapısında) grubuna dahildir. Tabaka kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir. CEC değeri 104-110 mek/100g'dır [75]. Kaynaklarda poli(N-isopropilakrilamid) hidrojelinde kullanılmış ve yapılan testler sonucunda yüksek mekanik dayanım özellikleri saptanmıştır [75].

Nanokompozit hidrojel hazırlamada killerden sonra en çok kullanılan inorganik bileşik silikadır. Kimyasal yapısı SiO_2 olan silikanın nano ölçekte eldesi tetrametoksi silan (TMOS), tetraetoksi silan (TEOS), pirojenik silika yada silika dumani (fume) (SiCl_4) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) gibi başlangıç bileşiklerini kullanarak üç değişik yöntemle yapılır. Bunlar gaz fazı yöntemi (kuru yöntem), çöktürme yöntemi (yaş yöntem) ve solgel yöntemidir [76].

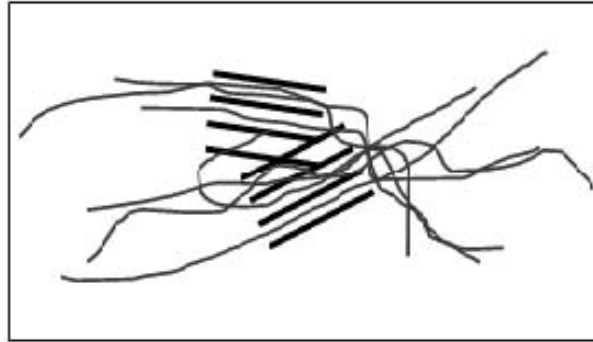
2.3.2. Hidrojel Nanokompozitlerin Yapısı

Hidrojel nanokompozitlerin yapısı, diğer polimer nanokompozitlerde olduğu gibi, nano parçacığın polimer yapı içerisinde dağılımına göre başlıca dört şekilde olmaktadır. Nanoparçacık ana matris içinde çok iyi bir dağılım gösteriyorsa ve kendi kristal yapısı (düzeni) tamamen bozulmuşsa, en ideal nanokompozit olan eksfoliye (exfoliated-dağılmış yapı) yapı oluşturulmuş demektir. Eğer böyle mükemmel bir dağılım yoksa ve nanoparçacık kristal yapısını azda olsa koruyorsa, özellikle tabakalı yapılarda polimer zincirleri tabakaların arasında oluşup aralarını biraz açtıysa bu yapı interkale (intercalated-tabakaların arası açılmış yapı) yapı adını alır. Nanoparçacığın kendi molekülleri yada tabakaları arası bağ enerjileri kuvvetli ise ve bu moleküller yada tabakalar ana matris içinde floklar halinde dağılmışsa bu yapı floküle olmuş (flocculated-pıhtılaşmış) yapı adını alır. Bazı durumlarda üç yapı bir arada görülebilir, buna da karma yapı adı verilir [77].

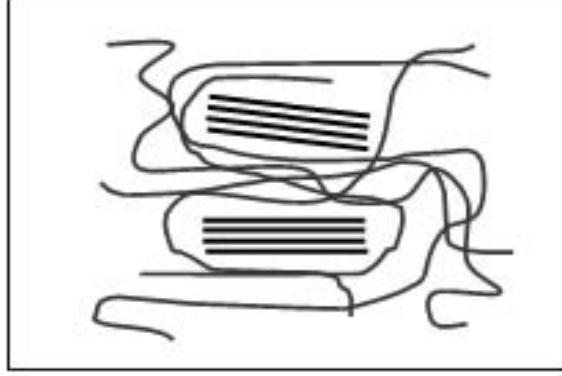
Aşağıda Şekil 2.7-2.9.'de bu yapılara ait şekiller görülmektedir [77].



Şekil 2.7. Eksfoliye olmuş bir nanokompozit yapı



Şekil 2.8. İnterkale olmuş bir nanokompozit yapı



Şekil 2.9. Floküle olmuş bir nanokompozit yapı

Hidrojel nanokompozitlerde yapı aydınlatılması için en çok kullanılan analiz yöntemi X ışını kırınımı (XRD) yöntemidir. Tabakalı nanopartiküllerin düzenli yapısına ait bir XRD piki vardır ve eksfoliye yapıya ulaşırsa bu pik gözlenmez. İnterkale yapılarda ise bu pik az şiddette de olsa görülür [78]. Tabakalı nanoparçacığa ait pikin şiddeti ve interkale yapıda şiddeti azalmış pik kullanılarak, tabakalı nanoparçacığın tabakalarının aralanma miktarı Bragg Eşitliği yardımıyla bulunabilir [79].

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

2.21.

- λ : XRD cihazının yaydığı ışının dalga boyu (nm)
- d : İki paralel tabaka arası mesafe (nm)
- θ : Kırılma açısı

En sık kullanılan diğer bir analiz yöntemi transmisyon elektron mikroskobu (TEM) yöntemidir. İnterkale yapı TEM fotoğrafında birbirine paralel siyah seritler halinde görülür, eksfoliye yapı ise birbirinden bağımsız çizgiler halinde açıkça dağılmış şekilde görülür [78].

Bazı durumlarda polimer ile anorganik bileşen kil arasında zayıf etkileşimlerden kaynaklanan sorunlar ortaya çıkabilir. Bunun başlıca sebebi kil mineralinin yüksek polaritesidir. Bu sorun ya polimere uygulanacak işlemler ile polimerin polaritesini artırarak yada kil mineraline uygulanacak işlemler ile kil mineralinin polaritesini düşürüp apolar yapılarak giderilebilir. Kil mineralinin polaritesinin düşürülmesi bazı

organik moleküllerle muamele edilmesiyle olur. Bunun için en çok alkil amonyum ve fosfonyum tuzları kullanılır. Bu bileşikler aynı zamanda katyonik yüzey aktif maddelerdir ve bu organik bileşiklerle modifiye edilmiş killere organo kil adı verilir. Organo kil apolar çözücülerde dağıtılabilir ve şişebilir ayrıca katyon değiştirme ile yapılan bu modifikasyon sonucu kil tabakalarının arası bir miktar açılır ve eksfoliye yapının oluşması için temel hazırlar [80].

2.3.3. Hidrojel Nanokompozitlerin Elde Edilmesinde Kullanılan Yöntem

Polimer nanokompozit hazırlamak için kullanılan yöntemler başlıca eş-anlı (in-situ) polimerizasyon, eriyikte harmanlama, çözeltide harmanlama ve sol-jel yöntemleridir. Bu yöntemlerden hidrojel nanokompozit hazırlamada kullanılan eş-anlı (in-situ) polimerizasyon yöntemidir [81]. Bu nedenle aşağıda bu yöntem anlatılmıştır.

Eş-anlı polimerizasyon yönteminde nanoparçacık ve monomer yada monomerler uygun bir ortamda karıştırılır. Bu karıştırma ile monomer yada monomerler nanoparçacığın molekülleri yada tabakaları arasına difüzenir. Ortama başlatıcı, hızlandırıcı ve çapraz bağlayıcı gibi diğer komponentlerin ilavesinden sonra polimerizasyon uygun sıcaklıkta nanoparçacığın molekülleri yada tabakaları arasında gerçekleşir. Büyüyen zincirler tabakaların yada moleküllerin aralarının açılmasına yardım eder ve böylece etkili bir dağılım gerçekleşir [82,83].

Eş-anlı polimerizasyon yönteminde iki önemli parametre vardır. Bunlardan birincisi nanoparçacığın monomer ilavelerinden önce yeterince dağılım göstermesi başka bir deyişle dispers olması, ikincisi monomer yada monomerlerin disperse olmuş nanoparçacık ile temas süresi ve etkileşimidir. Bu iki parametre monomer yada monomerlerin nanoparçacığın molekülleri yada tabakaları arasına difüzenmesini doğrudan etkiler. Bu nedenle üretim aşamasında dikkate alınması gerekmektedir [82,83].

Eş-anlı polimerizasyon yönteminde reaksiyon sıcaklığını polimerizasyonun başlatıcısı belirler. Bu yöntem polimerizasyon şartları güç olan monomerler için uygun değildir. Ayrıca bazı durumlarda başlatıcı, hızlandırıcı, çapraz bağlayıcı yada başka bir

komponentin nanoparçacık ile olan istenmeyen etkileşiminden dolayı bu yöntem tercih edilmeyebilir. Ancak bu yöntem hidrojel için idealdir [82,83].

2.3.4. Hidrojel Nanokompozitlere Uygulanan Testler

Hidrojel nano kompozitlere, hidrojelere uygulanan tüm testler uygulanabilir. Denge ve kinetik şişme testleri; nanokompozit hidrojellerin dengede ve zamana bağlı su absorplama miktarlarını öğrenmek için uygulanır. Nanoparçacık içermeyen aynı bileşime sahip hidrojel ile nanokompozit hidrojele aynı şartlarda şişme testleri uygulanarak nanoparçacığın şişmeye etkisi incelenebilir [84].

Atık sulardan veya çözeltilerden ağır metal, boyar madde yada yüzey aktif madde adsorpsiyonu da hidrojel nanokompozitlere uygulanan başka bir testtir. Nanoparçacık içermeyen aynı bileşime sahip hidrojel ile nanokompozit hidrojele aynı şartlarda adsorpsiyon testleri uygulanarak nanoparçacığın adsorpsiyona etkisi incelenebilir [85].

Nanoparçacıkların hidrojelere kazandırdığı en önemli özellik mekanik dayanımdır. Bunun için hidrojel nanokompozitlere çekme-germe dayanımı ve yük altında uzama gibi çeşitli mekanik testler uygulanmaktadır. Bu testlerin en önemlisi kayma gerilimi yada elastik modül testidir [86]. Hidrojel nanokompozitin elastik modülünün tespiti için Mooney-Rivlin eşitliğinden (denklem 2.22.) yararlanılır [87].

$$F = G(\lambda - \lambda^{-2}) \quad 2.22.$$

F : Birim alan başına uygulanan kuvvet yada gerilim (pascal)

G : Elastik modül (pascal)

λ : Deformasyon oranı

Hidrojel nanokompozitin mekanik dayanımı arttıkça elastik modül değeri büyür. Nanoparçacık katkısı ile hidrojellerin elastik modüllerinin arttığı çeşitli çalışmalarla kanıtlanmıştır [88].

Çevre şartlarına duyarlı hidrojellerden hazırlanan nanokompozitlere duyarlı oldukları ortam şartlarının testleri de uygulanır. Örneğin bir araştırmada sıcaklığa duyarlı bir

hidrojelden hazırlanan nanokompozite sıcaklığa bağlı şişme testleri uygulanarak, LCST değerindeki değişme saptanmıştır [89].

2.4. AKRİLİK MONOMER ESASLI NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE UYGULAMALARI İLE İLGİLİ KAYNAK ARAŞTIRMASI

N. A. Churochkina ve arkadaşları poli(akrilamid) sodyum montmorillonit [PAAm/Na-MMT] nanokompozit hidrojelini sentezlemişler ve suda veya su-aseton karışımında denge şişme değerine ulaşmış jellere mekanik dayanım testleri uygulamışlar. Suda şişirilmiş hidrojellere yapılan testlerde kil içermeyen PAAm'nin elastik modülünün 2.9 kPa, %4 kil içerenin ise 6.0 kPa olduğunu belirtmişlerdir. Aseton-su karışımında (ağırlıkça 50:50) şişirilmiş olan hidrojellere yapılan testte kil içermeyen PAAm'nin elastik modülü 7.1 kPa, %4 kil içeren nanokompozit hidrojelinki ise 109 kPa olarak verilmiştir. Aseton-su karışımında şişen jellerin daha yüksek elastik modül değerleri vermesini, suda şişen jellere göre daha düşük denge şişme değerleri vermesinden kaynaklandığı yorumunu yapmışlardır [90].

Zhang Weian ve arkadaşları poli(akrilikasit)/organofilik montmorillonit [PAA/OMMT] nanokompozit hidrojelini, AA'yi NaOH ile %80 nötralize ettikten sonra %0.5 ve %1 oranlarında OMMT ile karıştırarak gama ışınları kullanarak sentezlemişlerdir. Hidrojellerin yapısını XRD ile inceleyerek eksfoliye yapının oluştuğunu göstermişler ve jellere TGA analizi ve pH'a bağlı denge şişme testini uygulamışlardır. Testlerin sonucunda nanokompozit hidrojel bileşimindeki OMMT yüzdesinin denge şişme değerlerini ve termal dayanımı arttırdığını gözlemlemişlerdir [91].

Suzan Abdurrahmanoğlu ve arkadaşları poli(akrilamid)/laponit XLS [PAAm/lap], poli(N-izopropil akrilamid)/laponit XLS [p(NIPAAm)/lap] ve poli(N,N-dimetilakrilamid)/laponit XLS [p(DMA)/lap]] nanokompozit hidrojellerini kimyasal çapraz bağlayıcı kullanmadan sentezlemişler. Elastik modül testlerinde özellikle p(NIPAAm)/lap ve p(DMA)/lap nanokompozit hidrojellerinin içerdikleri kil yüzdeleri %4-10 arasında artarken elastik modüllerinin 1000-8000 Pa arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Kimyasal çapraz bağlı p(AAm)/lap nanokompozit hidrojelini fiziksel

çapraz bağlı olana göre daha yüksek elastik modül değerleri gösterdiği ve bunun sebebinin daha düşük denge şişme değerlerine ulaşmasından kaynaklandığı yorumunu yapmışlar. Diğer nanokompozit hidrojellerde ise içerdikleri kil miktarının artması ile denge şişme değerlerinin düştüğü gözlenmiştir [92].

Yuanging Xiang ve arkadaşları poli(2-hidroksietil metakrilat-ko-poli(etilen glikol) metil eter metakrilat-ko-metakrilikasit)[p(HEMA-ko-pEGMA-ko-MA)] hidrojeli ağırlıkça %0.05 (NC1), %0.1 (NC2) ve %0.2 (NC3) attapulgit tabakalı silikatını içerek şekilde, çapraz bağlayıcı kimyasalı olmadan sentezlemişler. Bu hidrojellerle karşılaştırmak için kil içermeyen %0.1 (CR) N-metilen bisakrilamid içeren hidrojel sentezlemişler. CR hidrojeli 120 saatte 20 (g su/g jel cinsinden) denge şişme değerine ulaştığını, nanokompozitlerin ise attapulgit yüzdesi arttıkça aynı sürede sırasıyla 85, 95 ve 105 değerlerine ulaştığını mekanik testler sonucunda CR hidrojeli kopma yükünün 12.1 kPa nanokompozitlerin ise sırasıyla 36.5, 79.1 ve 136.9 kPa olduğunu belirtmişlerdir [93].

Kazutoshi haraguchi ve arkadaşları poli(n-izopropil akrilamid) [p[NİPAAm)] hidrojeli 1-9 g (NC1-NC9) arasında değişen oranlarda laponite XLG tabakalı silikası ile yada 1-9 g (OR1-OR9) arasında değişen oranlarda N-metilen bisakrilamid ile sentezlemişler. OR1'in mekanik dayanımının (jel yapısı bozulmadan kaldırabileceği yük) 5 kPa, NC1 27 kPa, NC9 305 kPa olduğunu bulmuşlardır [94].

Ebru Al ve arkadaşları nişasta graft akrilik asit sodyum montmorillonite (S-g-AAc/Na-MMT) nanokompozit hidrojeli sentezlemişler. %1-10 arasında değişen oranlarda Na-MMT içeren jellere XRD analizi yapılarak eksfoliyasyon yapının oluştuğu gösterilmiştir. Denge şişme testlerinde %3'ten büyük kil miktarlarında denge şişme değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Safranin-T boyar maddesi ile çözüldüğü adsorplama tayinleri kil içermeyen ve %1, %3 kil içeren jellere uygulanmış, adsorpsiyon sonuçlarının birbirine yakın olduğu ve kil miktarı ile önemli bir değişim olmadığı Adsorpsiyonların Freundlich izoterm tipine uyduğunu belirtmişlerdir [95].

Pin Sheng Liu ve arkadaşları poli(akrilik asit) sodyum montmorillonite [PAA/Na-MMT] nanokompozit hidrojeli sentezlemişler. Nanokompozit hidrojel serisinde Na-MMT oranı %0-12 arasında değişmekte olup, akrilik asit %80 nötrale edilerek

kullanılmıştır. Denge şişme testlerinde Na-MMT oranlarında %7'ye kadar sürekli bir artış, %7'de maksimum değer, %7'den sonra düşme gözlenmiştir. %0.9 NaCl içeren çözeltide yapılan denge şişme testlerinde ise yine benzer sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir [96].

Nitin S. Satarkar ve J. Zach Hilt poli(N-izopropilakrilamid)/Fe₃O₄ [p(NIPAAm)/ Fe₃O₄] manyetik alana duyarlı nanokompozit hidrojelini tetra (etilenglikol) dimetakrilat çapraz bağlayıcı bileşimini kullanarak sentezlemişler. Nanokompozit hidrojelini manyetik alanda kinetik şişme davranışlarını incelemişler. Manyetik alan varlığında hızla büzülen jellerin manyetik alan kaldırıldığında tekrar su absorplayarak şiştiğini gözlemlemişlerdir. B₁₂ vitamini ve metilen mavisi çözeltilerini absorplamış nanokompozit hidrojellerin manyetik alan varlığında bu çözeltileri salım hızınının 7-8 kat arttığını tespit etmişlerdir [97].

Lijun Xiong ve arkadaşları poli(akrilamid)/laponit nanokompozit hidrojelini sentezlemişler. Laponit RD ve bunun tetrasodyum pirofosfat ile modifiye edilmiş hali olan laponit RDS olmak üzere iki ayrı nanoparçacık ile yapılan denemelerde kimyasal çapraz bağlayıcı kullanılmadığı Laponit RD ile üretilen nanokompozit hidrojellerin daha üstün mekanik özelliklere sahip olduğu saptanmıştır. Her iki kil minerali de nanokompozit içerisindeki oranın artmasıyla mekanik dayanımlarını özellikle kopma yükünü arttırdığı belirtilmiştir [98].

Jinghang Ma ve arkadaşları sodyum karboksimetil seluloz (Na-CMC), N-izopropil akrilamid (NIPAAm) monomerleri ve laponit XLG kilini kullanarak semi-IPN naokompozit hidrojelini sentezlemişler. İki farklı pH'da (1,2 ve 7,4) kinetik şişme testleri yapıldığında pH 7,4 de daha yüksek şişme değerlerini gözlemlendiği nanokompozit hidrojellerin içerdikleri kil miktarının artması ile denge şişme değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir. pH 1,2 de nanokompozit hidrojellere suyun difüzyonu Fickian tip bulunurken, pH 7,4 de non-Fickian tip olarak bulunmuştur. Nanokompozit hidrojellere yapılan mekanik dayanım testlerinde içerdikleri kil miktarının artması ile kopma yükünün arttığı belirtilmiştir [99].

Yang Liu ve arkadaşları poli(N-izopropil akrilamid)/Laponit XLS [p(NIPAAm)/lap)] nanokompozit hidrojelini N-metilenbisakrilamid (NMBA) çapraz bağlayıcı bileşiği kullanarak sentezlemişler. Nanokompozit hidrojellerin büzülme kinetiklerini ve mekanik özelliklerini incelemişler. Nanokompozit hidrojellerin içerdikleri kil miktarı arttıkça büzülme hızının yavaşladığını belirtmişlerdir. Nanokompozit hidrojellerin kopma kuvvetlerinin içerdikleri kil miktarı ile arttığı ve 1MPa'nın üstüne çıktığı ayrıca nanokompozit hidrojellerin gerilme-gevşeme hızlarının içerdikleri kil miktarı ile arttığını tespit etmişler [100].

Peng Li ve arkadaşları poli(akrilamid)/laponit XLS nanokompozit hidrojelini kimsayal çapraz bağlayıcı kullanmadan sentezlemişler. Nanokompozit hidrojelere suyun difüzyon türünün non-Fickian tip olduğunu göstermişler. Kristal viyole boyar maddesiyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında nanokompozit hidrojellerin içerdikleri kil miktarının artması ile adsorplanan madde miktarının arttığını ve adsorpsiyonun Giles sınıflandırma sisteminde S tipi olduğunu belirtmişlerdir [101].

Caio M. Poranhos ve arkadaşları poli(vinil alkol)/montmorillonit nanokompozit hidrojelini kimyasal çapraz bağlayıcı kullanmadan çözeltiden harmanlama yöntemiyle sentezlemişler. Nanokompozit hidrojellerin dengede su absorplama kapasitelerinin içerdikleri kil miktarının artması ile düştüğünü elastik modüllerinin ise içerdikleri kil miktarının artması ile arttığını tespit etmişler [102].

Xiaohu Xia ve arkadaşları p(NIPAAm)/montmorillonit nanokompozit hidrojelini N-metilenbisakrilamid çapraz bağlama bileşiği ile sentezlemişler. Mekanik özellik testlerinde %0-2 arasında MMT içeren nanokompozit hidrojellerin elastik modüllerinde kil miktarının arttıkça düşüş olduğunu saptayarak, %2-4 arasında ise önemli bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Denge şişme testlerinde %0-2 arasında kil içeren nanokompozit hidrojellerin kil miktarı arttıkça denge şişme değerlerinin arttığı, %2-4 arasında ise önemli bir düşüş olduğunu, elastik modül ve denge şişme değerleri arasında ters orantı olduğunu belirtmişlerdir [103].

An Li ve arkadaşı akrilik asit, akrilamid monomerleri ile birlikte attapulgit kullanarak zirai amaçlarla kullanılabilir yeni süper absorban nanokompozit hidrojelleri sentezlemişlerdir. Bu ürünlerin su ve tuzlu su absorpsiyonu özelliklerini incelemişlerdir [104].

Francisca Santiago ve arkadaşları polisodyum akrilat ve bentonit esaslı nanokompozit hidrojelleri hazırlayarak, kullanılan bentonit miktarının ürünlerin şişme davranışlarına etkilerini incelemişlerdir [105].

Jihuai Wu ve arkadaşları ultra ince toz halindeki bentonit, kaolinit ve sercit ile birlikte nişasta graft akrilamid esaslı superabsorban nanokompozit hidrojelleri elde etmişlerdir. Kullanılan anorganik bileşiğin ve graft kopolimerdeki hidrofilik grubunun tipinin su absorpsiyonuna etkilerini incelemişlerdir [106].

Junping Zhang ve arkadaşları attapulgit, kaolinit, mika, Na-montmorillonit gibi ve vermisulat gibi çeşitli kil tipleri kullanarak poliakrilamid/kil süperabsorban nanokompozitleri elde etmişlerdir. Kil tipine bağlı olarak şişme davranışlarını incelemişlerdir [107].

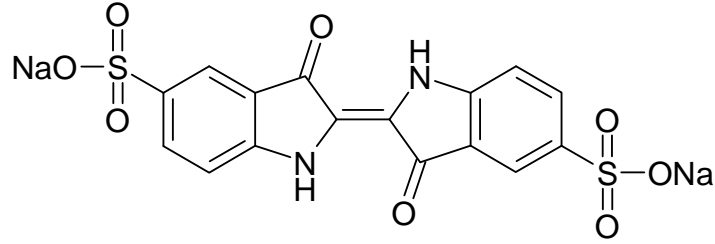
Hasine Kaşgöz ve arkadaşları akrilamid ve 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit monomerleri ve montmorillonit kullanarak nanokompozit hidrojelleri sentezlemişlerdir. Bu ürünlerin sulardan bazik boyar maddelerin uzaklaştırılmasındaki etkinliğini incelemişlerdir [108].

Bu tezle sunulan çalışmalarla ilgili yapılan kaynak araştırmasında, yaklaşık son 10 yılda; akrilik asit (AA), 2-(diethylamino)etil metakrilat (2-DEAEMA) monomerleri, çapraz bağlama bileşiği olarak N,N-metilenbisakrilamid (NMBA) ve nano parçacık bileşiği olarak da çeşitli oranlarda montmorillonit (MMT) kullanılarak nanokompozit hidrojellerin üretimi, bunların sudaki şişme davranışlarının, ortam pH' ına bağlı olarak davranışlarının, sulu çözeltilerden indigo carmine boyar maddesini adsorpsiyonlarının incelenmesine, adsorpsiyon izotermelerinin ve hangi kinetik modele uygun olduğunun araştırılmasına ve kil miktarına bağlı olarak mekanik özelliklerinin incelenmesine ait araştırmaya rastlanmamıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Nanokompozit hidrojel (NH) eldesinde kullanılan monomerler akrilik asit (AA) 2-(dietilamino)etil metakrilat (2-DEAEMA) ‘pure’ kalitede Sigma-Aldrich ürünleri olup inhibitör (hidrokinon) içerdiklerinden, polimerizasyon reaksiyonunda kullanılmadan önce vakum altında döner buharlaştırıcı sisteminde destillenerek saflaştırıldı. Çapraz bağlayıcı reaktifi N,N-metilenbisakrilamid (NMBA), başlatıcı bileşiği potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$), hızlandırıcı bileşiği potasyum bisülfat ($KHSO_3$) ve adsorpsiyon uygulamaları için kullanılan indigo carmine (Şekil 3.1.) asidik boyar maddesi Merck ürünleri olup ‘analitik saflıkta’dır. Montmorillonit kil minerali (MMT), Tokat Reşadiye Bölgesine ait olup, İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü’nden temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan su deiyonize sudur.



Şekil 3.1. İndigo carmine boyar maddesinin kimyasal formülü

3.2. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.2.1. Nanokompozit Hidrojellerin Elde Edilmesi Yöntemi

Nanokompozit hidrojel ürünler sulu çözeltide klasik serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre ve polimer nanokompozit hazırlama yöntemlerinden eş-anlı (in-situ) polimerizasyon tekniği kullanılarak elde edildi.

Belirli bir tartım MMT (örneğin ağırlıkça %1 MMT içeren NH1 nanokompozit hidrojel için 0,128 g) ultrasonik homojenizatörde yaklaşık 10 dakika karıştırılarak 8 ml destile suda disperse edildi. Takiben bu dispersiyona monomerler AA, 2-DEAEMA ve çapraz bağlayıcı bileşik NMBA ilave edilerek 30 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen karışım cam tüpe alınarak, içerisinde 20 dakika azot gazı geçirilerek suda çözünmüş persülfat-bisülfid başlatıcı karışımı ($K_2S_2O_8$ - $KHSO_3$) ilave edildi ve tüp kapatıldı. Tüp bu şekilde 70 ± 1 °C sabit sıcaklıktaki su banyosuna daldırıldı ve bu sıcaklıkta üç saat bekletildi. Bu süre sonunda tüpler su banyosundan çıkarıldı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ve kırılarak içerisindeki nanokompozit hidrojel ürün çıkarıldı.

Nanokompozit hidrojeller elde edilirken reaksiyonlarda kullanılan madde miktarları MMT hariç diğerleri sabit miktarda olmak üzere aşağıda belirtildiği şekilde kullanıldı:

Monomerler AA ve 2-DEAEMA: Molce eşit miktarlarda, sırasıyla 0,005 mol (0,3603 g), 0,005 mol (0,9264 g),

Çapraz bağlayıcı bileşik NMBA: Toplam monomer miktarının molce %0,5'i olmak üzere 5×10^{-5} mol (0,0077 g),

Başlatıcı karışımı $K_2S_2O_8$ - $KHSO_3$: Karışımdaki $K_2S_2O_8$; toplam monomer miktarının molce %1'i olmak üzere 1×10^{-4} mol (0,027 g), $KHSO_3$ ise g $K_2S_2O_8$ miktarına eşit miktarda olmak üzere 0,027 g,

MMT: Toplam monomer miktarının ağırlıkça %1, 3, 5, 7 ve 10 olmak üzere beş farklı miktardadır.

Bir deneme de MMT kullanılmadan gerçekleştirildi. Bu denemeden elde edilen ürün hidrojel (H) diğer deneme ürünleri olan nanokompozit hidrojellerin özelliklerini karşılaştırmak için kullanıldı.

Nanokompozit hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bileşimler aşağıda Bölüm 4.1.'deki Tablo 4.1.'de toplu olarak sunulmuştur.

Jel ürünlerdeki başlıca kalmış olabilen serbest monomerleri ve diğer suda çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak için ve jel ürünün şişmede dengeye ulaşması için 0,5 cm kalınlığında kesilerek oda sıcaklığında destile su içerisine bırakıldı. Bir hafta boyunca hergün suları dekante edildi ve yeniden destile su ilave edildi. Bu işlemler sonucunda yukarıda da belirtildiği gibi jel ürünlerin saflaştırılması ve destile su içerisinde şişmede dengeye (şişme denge değerine) ulaşması sağlandı.

Daha sonra ürünlere standart yöntemlere göre yapı aydınlatma analizleri (FTIR ve XRD analizleri, Bölüm 3.3.5 ve 3.3.6'da belirtildiği gibi) boyar madde adsorpsiyonu, şişme kinetiği deneyleri, pH'a bağlı denge şişme değerlerinin incelenmesi deneyleri ve mekanik özelliklerinin saptanması deneyleri uygulandı.

3.2.2. Nanokompozit Hidrojellerin Denge Şişme Değerlerinin Belirlenmesi

Bölüm 3.2.1. de belirtildiği gibi şişmede dengeye gelmiş jeller adi süzgeç kağıdı yardımıyla yüzey suları alındıktan sonra tartımlı petri kaplarına yerleştirilerek tartıldı ve vakum etüvünde 30 °C'de 48 saat bekletilerek sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Takiben desikatörde soğutulularak tekrar tartıldı. Nanokompozit hidrojel ürünlerin denge şişme değerleri Q_e 1 g jel ürünün absorplamış olduğu suyun gram miktarı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplandı [109].

$$Q_e = \frac{W_{i,jel} - W_{k,jel}}{W_{k,jel}} \quad 3.1.$$

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

$W_{i,jel}$: Denge şişme değerine ulaşmış jel ürünün tartımı (g),

$W_{k,jel}$: Kurutulmuş jel ürünün tartımı (g).

3.2.3. Nanokompozit Hidrojellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi

Nanokompozit hidrojel ürünlerin destile suda şişme kinetiğinin incelenmesi için Tea-bag yöntemi kullanıldı [110]. Jel ürünleri geçirmeyen ancak suyu süzebilen gözenek yapısına sahip tartımlı küçük naylon bez keseler içerisine tartımlı kuru jel parçaları (0,1 g) yerleştirilerek kese bu şekilde, oda sıcaklığında destile su içeren behere daldırıldı. İlk önce 5 dakikada bir, 1/2 saatten sonra 30 dakika bir, 2 saatten sonra 1 saatte bir beherden

çıkarılıp yüzeyindeki suyun akması için süzdürüldü ve süzgeç kağıdı ile bastırılmadan temizlendi. Takiben tartılarak jel ürünün absorplamış olduğu suyun gram miktarı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplandı. Bu işleme jel ürünler denge şişme değerine ulaşınca kadar yaklaşık 72 saat devam edildi. Nanokompozit hidrojel ürünlerin herhangi bir andaki şişme değerleri Q_t 1 g jel ürünün absorplamış olduğu suyun gram miktarı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplandı [109].

$$Q_t = \frac{W_{i,jel} - W_{k,jel}}{W_{k,jel}} \quad 3.2.$$

Q_t : Herhangi bir anda şişme değeridir (g su/ g hidrojel).

$W_{i,jel}$: t anında jel ürünün tartımı (g)

$W_{k,jel}$: Başlangıçtaki kuru jel tartımı (g)

Süreye (t) bağlı olarak hesaplanan Q_t değerleri ile t arasında grafik çizildi.

Suyun hidrojele difüzyon mekanizmasını açıklamak için Bölüm 2.2.3.'de belirtilen Fick kanunundan yararlanıldı. Suyun hidrojele difüzyon türünün belirlenebilmesi için n değerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle hidrojellerin zamana bağlı su absorblama değerleri kullanılarak, 2.2.3.'deki 2.6.eşitliğine göre, $\ln F$ ve $\ln t$ arasında grafik çizilerek doğruların eğiminden n değeri, kesim noktasından k Fick sabiti hesaplandı. Fick kuralına göre eğrinin çizilebilmesi için kullanılacak verilerin, şişmenin henüz dengeye gelmediği ve denge değerinin yaklaşık %60'ına kadar olan değerler ($F < 0,60$) olması nedeniyle belirtilen değerler kullanıldı.

3.2.4. Nanokompozit Hidrojellerin pH'a Bağlı Şişme Davranışlarının İncelenmesi

Bölüm 3.2.1.'de belirtildiği şekilde kurutulmuş ürünler farklı pH'larda ki 5 adet tampon çözeltide denge şişme değerine ulaşınca kadar bekletildi. Takiben Bölüm 3.2.2.'de belirttiği gibi tartıldı ve sonuçlar aynı şekilde 1g jel ürünün absorplamış olduğu suyun gram miktarı olarak hesaplandı. Deneyelerde kullanılan tampon çözeltilerin özellikleri ve hazırlanışları aşağıda sunulmuştur. Çözeltilerin pH değerleri deneylerde kullanılmadan önce pH metrede ölçüldü. Ölçülen değerler Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

3.2.4.1. *pH=1,99 Tampon Çözeltisi*

500'er ml 0,1 M'lık NaHSO₄ ve Na₂SO₄'ın sulu çözeltilerinin karışımından elde edildi.

3.2.4.2. *pH=4,74 Tampon Çözeltisi*

500'er ml 0,1 M'lık CH₃COOH ve CH₃COONa'ın sulu çözeltilerinin karışımından elde edildi.

3.2.4.3. *pH=7,21 Tampon Çözeltisi*

500'er ml 0,1 M'lık NaH₂PO₄ ve Na₂HPO₄'ın sulu çözeltilerinin karışımından elde edildi.

3.2.4.4. *pH=9,25 Tampon Çözeltisi*

500'er ml 0,1 M'lık NH₃ ve NH₄Cl'ün sulu çözeltilerinin karışımından elde edildi.

3.2.4.5. *pH=10,25 Tampon Çözeltisi*

500'er ml 0,1 M'lık NaHCO₃ ve Na₂CO₃'ın sulu çözeltilerinin karışımından elde edildi.

3.2.5. Nanokompozit Hidrojellerin Boyar Madde Adsorplama Uygulamaları

Nanokompozit hidrojellerin sulu çözeltilerde boyar madde adsorpsiyonunu incelemek için adsorpsiyon kinetiğinin ve adsorpsiyon izotermelerinin hangi modele uyduğu araştırıldı.

3.2.5.1. *Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi*

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için yapılan denemede asidik boyar madde indigo carmen kullanıldı. Öncelikle boyar maddenin 500 ppm'lik sulu çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltilerden alınan 50 ml'lik çözelti içerisine 0,1 g ürün koyuldu. Çözeltiden ilk 30 dakika 5 dakikada bir, sonraki 30 dakika 15 dakikada bir, 1 saatte sonra 1 ml örnek alındı 25 ml'ye seyreltildi. Bu örneklerde adsorplanmadan kalan boyar maddeye ait adsorpsiyon ve aynı seyreltme oranında standart çözeltinin adsorpsiyonu 510 nm dalga boyunda spektrofotometrede okundu. Her iki değer arasındaki farktan adsorplanan boyar madde miktarı hesaplandı. Sonuçlar aşağıdaki eşitliğe göre 1g nanokompozit hidrojel ürünün adsorpladığı mg boyar madde olarak verildi [111].

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{W_{k,jel}} \quad 3.3.$$

- q_t : Herhangi bir anda birim ürün hidrojel tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg boyar madde/g ürün hidrojel)
 V : Adsorpsiyon çözeltilisinin hacmi (L)
 C_0 : Başlangıçta adsorpsiyon çözeltilisinin konsantrasyonu (mg/L)
 C_t : Herhangi bir anda adsorpsiyon çözeltilisinin konsantrasyonu (mg/L)
 $W_{k,jel}$: Kuru jel tartımı (g)

Bu şekilde gerçekleştirilen denemeden elde edilen değerler kullanılarak adsorpsiyon kinetiğinin aşağıda belirtilen modellerden hangisine uygun olduğu araştırıldı.

Sınır tabakası difüzyon hızı adsorpsiyon kinetik modeli için Bölüm 2.2.4.2.'de verilen 2.7. eşitliği kullanıldı. Buna göre $\log(C_t/C_0)$ ve t arasında grafik çizilerek, elde edilen doğrunun eğiminden k_s sınır tabakası difüzyon hızı sabiti bulundu. Doğru denkleminin korelasyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanarak bu modelin nanokompozit hidrojellere uygulanabilirliği incelendi.

Gözenek içi difüzyon hızı kinetik modeli için Bölüm 2.2.4.2.'de verilen 2.8. eşitliği kullanıldı. Buna göre q_t ve $t^{1/2}$ arasında grafik çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden k_p parçacık içi difüzyon hızı sabiti bulundu. Doğru denkleminin korelasyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanarak bu modelin nanokompozit hidrojellere uygulanabilirliği incelendi.

Pseudo birinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modeli için Bölüm 2.2.4.2.'de verilen 2.11. eşitliği kullanıldı. Buna göre $\ln(q_e - q_t)$ ve t arasında grafik çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden k_1 birinci derece adsorpsiyon hızı sabiti, kesim noktasından teorik q_e dengede birim adsorban başına maksimum adsorlanabilecek madde miktarı bulundu. Doğru denkleminin korelasyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanarak bu modelin nanokompozit hidrojellere uygulanabilirliği incelendi.

Pseudo ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modeli için Bölüm 2.2.4.2.'de verilen 2.14. eşitliği kullanıldı. Buna göre t/q_t ve t arasında grafik çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden k_2 ikinci dereceden adsorpsiyon hızı sabiti ve kesim noktasından

teorik q_e dengede birim adsorban başına maksimum adsorplanabilecek madde miktarı hesaplandı. Doğru denkleminin korelasyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanarak bu modelin nanokompozit hidrojellere uygulanabilirliği incelendi.

3.2.5.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi için ise öncelikle farklı konsantrasyonda (100, 200, 300, 400 ve 500 ppm'lik) boyar madde indigo carmen içeren sulu çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerden 50'şer ml alınarak içerilerine 0,1 g hidrojel örnekleri koyuldu ve adsorpsiyon dengeye gelinceye kadar (72 saat) bekletildi. Takiben 1'er ml örnek alındı 25 ml'ye seyreltildi. Bu örneklerde adsorplanmadan kalan boyar maddeye ait adsorpsiyon ve aynı oranda seyreltilmiş standart çözeltinin adsorpsiyonu 510 nm dalga boyunda spektrofotometrede okundu. Her iki değer arasındaki farktan adsorplanan boyar madde miktarı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı [111]. Elde edilen değerler kullanılarak aşağıda belirtilen izotermelere uygunluğu incelendi.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W_{k.jel}} \quad 3.4.$$

- q_e : Dengede birim ürün hidrojel tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg boyar madde/g ürün hidrojel)
- V : Adsorpsiyon çözeltisinin hacmi (L)
- C_0 : Başlangıçta adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)
- C_t : Dengede adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L)
- $W_{k.jel}$: Kuru jel tartımı (g)

Freundlich İzoterm modeli için Bölüm 2.2.4.3.'de verilen 2.16. eşitliği kullanıldı. Buna göre $\ln C_e$ ve $\ln q_e$ arasında grafik çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden heterojenlik indisi, kesim noktasından Freundlich sabiti hesaplandı. Doğru denkleminin korelasyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanarak bu modelin nanokompozit hidrojellere uygulanabilirliği incelendi.

Langmiur izoterm modeli için Bölüm 2.2.4.3.'de verilen 2.18. eşitliği kullanıldı. Buna göre $1/C_e$ ve $1/q_e$ arasında grafik çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden b ve kesim noktasından q_0 sabitleri bulundu. Doğru denkleminin korelasyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanarak bu modelin nanokompozit hidrojellere uygulanabilirliği incelendi.

BET izoterm modeli için Bölüm 2.2.4.3.'de verilen 2.20. eşitliği kullanıldı. Buna göre $C_e/[(C_s-C_e)q_e]$ ve C_e/C_s arasında grafik çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden B ve kesim noktasından q_0 sabitleri bulundu. Doğru denkleminin korelasyon katsayısı (R^2) değeri hesaplanarak bu modelin nanokompozit hidrojellere uygulanabilirliği incelendi.

3.2.6. Nanokompozit Hidrojellerin Elastik Modüllerinin Belirlenmesi

Nanokompozit hidrojel ürünlerin şekil değiştirmeye karşı dayanımlarının incelenmesi için Bölüm 3.3.9'da belirtilen sistem kullanılarak elastik modüllerinin belirlenmesi testi uygulandı.

Denge şişme değerine ulaşmış silindirik nanokompozit hidrojeller çapları ölçülerek cihazın paralel probları arasında yerleştirildi. Üst prob hidrojele temas edinceye kadar hareket ettirildi. Temas noktasında iki prob arasındaki uzaklık değeri (L_0) cihazdan okundu. Üst prob sabit hızla adım adım aşağı doğru hareket ettirildi. Her adımda hidrojinin sıkışma miktarı (ΔL) cihazın yer değiştirme ölçüm ekranından okunarak kaydedildi. Eşitlik 3.5. ve 3.6. kullanılarak λ ; deformasyon oranı hesaplandı.

$$L = L_0 - \Delta L \quad 3.5.$$

$$\lambda = L / L_0 \quad 3.6.$$

L_0 : Jel ürünün deforme olmadan önceki uzunluğu (m)

L : Jel ürünün herhangi bir adımda uzunluğu (m)

ΔL : Jel ürünün sıkışma miktarı (m)

λ : Jel ürünün deformasyon oranı

Her adımda sıkışma miktarına karşılık gelen kuvvet (f) cihazın yük ölçüm ekranından okunarak kaydedildi. Hidrojellerin deforme olmadan önceki yarıçaplarından yüzey alanları (A) hesaplandı ve denklem 3.7. kullanılarak F; gerilim (birim alan başına yük) hesaplandı.

$$F = f / A$$

3.7.

f : Ürün hidrojele herhangi bir anda uygulanan kuvvet (N)
 A : Ürün hidrojinin deforme olmadan önceki yarıçapı (m²)
 F : Birim alan başına yük (pascal)

Hesaplanan değerlerle Bölüm 2.3.3’de verilen eşitlik 2.22.’ye göre F ve ($\lambda-\lambda^{-2}$) arasında grafik çizildi ve elde edilen doğrunun eğiminden G; elastik modülü (pascal) saptandı [112].

3.3. CİHAZLAR

3.3.1. Ultrasonik Homojenizatör (karıştırıcı)

Kilin su içerisinde homojen olarak dağılımını sağlamak için Bandelin sonopuls GM 2200 model ultrasonik homojenizatör kullanıldı.

3.3.2. Vakum Altında Çalışan Döner Buharlaştırma Sistemi

Monomerleri saflaştırmak için ‘Buchi’ marka ‘R210’ model vakum altında çalışan döner buharlaştırıcı sistemi kullanıldı.

3.3.3. Sirkülasyonlu Su Banyosu

Nanokompozit hidrojel ürünlerin elde edilmesinde reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için ve diğer sabit sıcaklık gerektiren deneylerde Polyscience marka -50-200⁰C aralığında $\pm 0,01$ ⁰C hassasiyetle sıcaklık kontrolü yapabilen sirkülasyonlu su banyosu kullanıldı.

3.3.4. Vakum Etüvü

Ürünlerin kurutulması için Memmert marka 0-200 ⁰C aralığında çalışabilen vakum etüvü kullanıldı.

3.3.5. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi

Ürünlerin yapı aydınlatmasında ‘Digilab’ marka ‘Excalibur-FTS 3000MX’ model FTIR spektrofotometresi kullanıldı. FTIR analizleri örnek/KBr oranı 1/200 olacak şekilde

seyreltilerek hazırlanmış tabletler kullanılarak, 400-2000 cm^{-1} dalga boyu aralığında kaydedildi.

3.3.6. X Işını Kırınım Difraktometresi (XRD)

Ürünlerin XRD analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesinde bulunan, X-Işınlarnının 45 kV, 40 mA ve $\lambda=0,15406$ nm (dalga boyu) değerlerinde $\text{CuK}\alpha$ tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro X-Işını difraktometre cihazında gerçekleştirildi.

3.3.7. pH Metre

pH ölçülmesine dayalı denemelerde $\pm 0,01$ hassiyetle ölçüm yapabilen Hanna marka pH metre kullanıldı.

3.3.8. Görünür Bölge Spektrofotometresi

Boyar madde adsorplama deneylerinde, sulu çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde miktarını tayin etmek Optima marka SP-300 modeli görünür bölge spektrofotometresi kullanıldı.

3.3.9. Yük ve Yer Değistirme Dönüştürücüleri Sistemi

Ürünlerin mekanik özelliklerini saptamak için, RDP LOAD CELL ile 0.0001 Newton hassasiyetle yük ve RDP LVDT D5/300W ile de 0.001mm hassasiyetle yer değistirme ölçümleri yapabilen sistem kullanılarak gerilme-gevşeme grafikleri elde edildi.

4. BULGULAR

4.1. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİNE AİT DENEMELER

Deneme 1

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,3603 g AA, 0,9264 g 2-DEAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g $K_2S_2O_8$ - 0,027 g $KHSO_3$ karışımı kullanılarak hidrojel ürün H elde edildi.

Deneme 2

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,3603 g AA, 0,9264 g 2-DEAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g $K_2S_2O_8$ -0,027 g $KHSO_3$ karışımı ve 0,0128 g MMT kullanılarak nanokompozit hidrojel ürün NH1 elde edildi.

Deneme 3

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,3603 g AA, 0,9264 g 2-DEAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g $K_2S_2O_8$ -0,027 g $KHSO_3$ karışımı ve 0,0384 g MMT kullanılarak nanokompozit hidrojel ürün NH3 elde edildi.

Deneme 4

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,3603 g AA, 0,9264 g 2-DEAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g $K_2S_2O_8$ -0,027 g $KHSO_3$ karışımı ve 0,0640 g MMT kullanılarak nanokompozit hidrojel ürün NH5 elde edildi.

Deneme 5

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,3603 g AA, 0,9264 g 2-DEAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g $K_2S_2O_8$ -0,027 g $KHSO_3$ karışımı ve 0,0896 g MMT kullanılarak nanokompozit hidrojel ürün NH7 elde edildi.

Deneme 6

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yöntemle göre 0,3603 g AA, 0,9264 g 2-DEAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g $K_2S_2O_8$ -0,027 g $KHSO_3$ karışımı ve 0,1280 g MMT kullanılarak nanokompozit hidrojel ürün NH10 elde edildi.

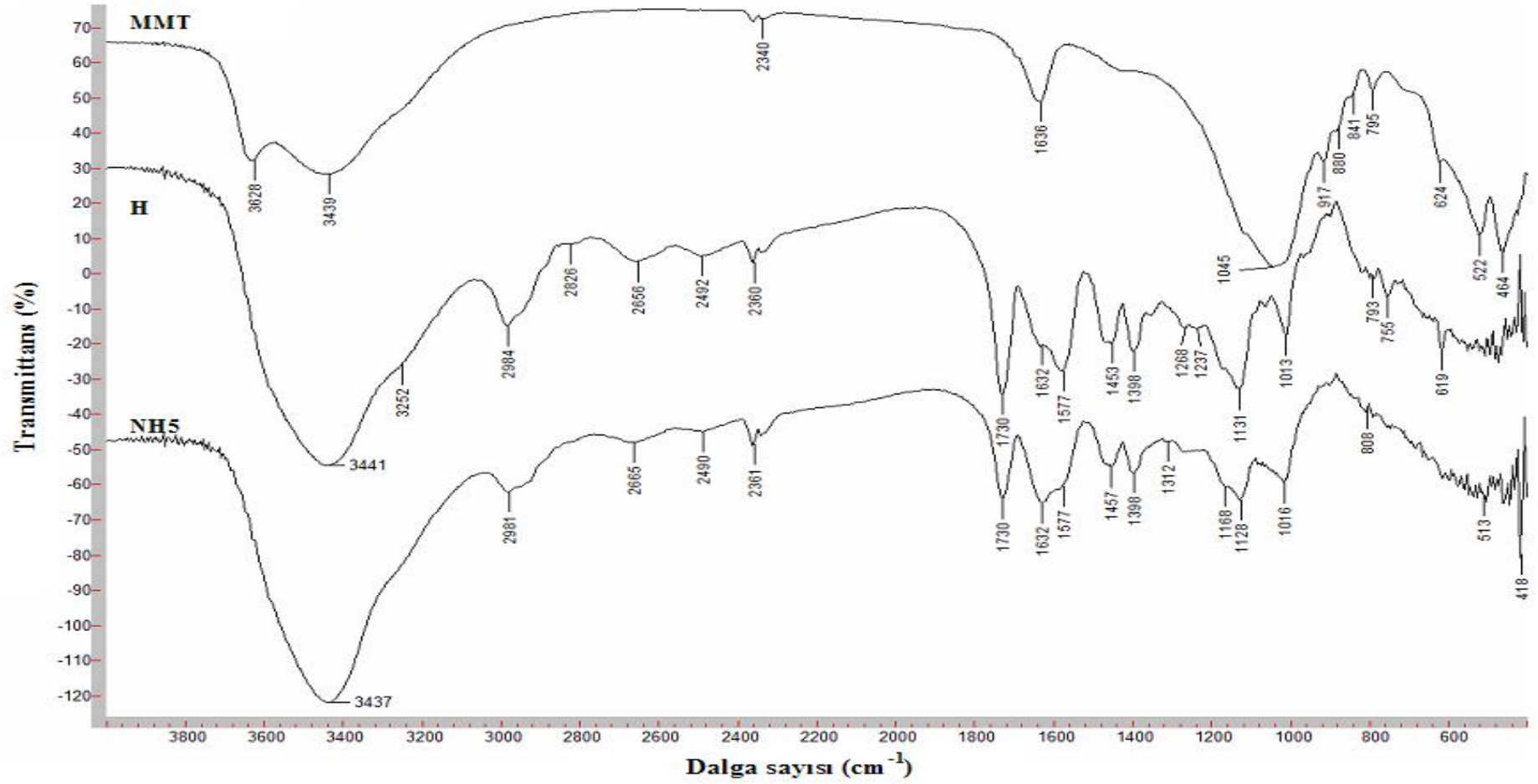
Tüm denemelerden elde edilen ürünlerin simgeleri ve kullanılan MMT miktarları Tablo 4.1'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 4.1. Denemelerden elde edilen ürünler ve kullanılan MMT miktarları

Deneme	Ürün	MMT (% ağı.)	MMT (g)
1	H	0	0
2	NH1	1	0,0128
3	NH3	3	0,0384
4	NH5	5	0,0640
5	NH7	7	0,0896
6	NH10	10	0,1280

4.2. ÜRÜNLERİN FTIR ANALİZİ SONUÇLARI

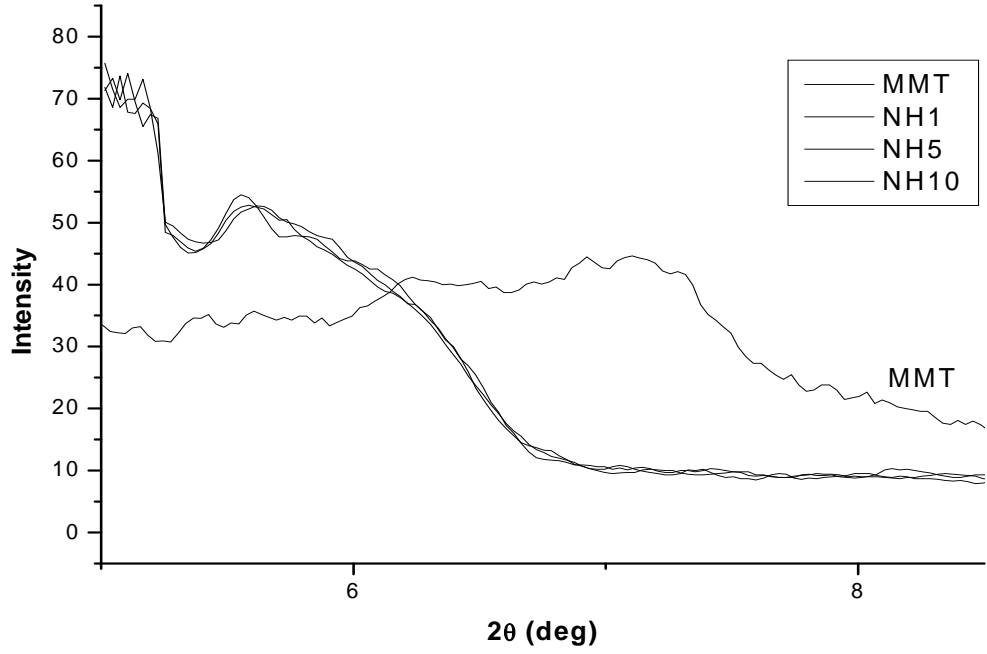
Bölüm 3.3.5'de belirtildiği şekilde Deneme 1 ürünü hidrojel H'ye ve Deneme 2-6 nanokompozit hidrojellerden seçilen Deneme 4 ürünü NH5'e Bölüm 3.3.5'de belirtildiği şekilde uygulanan FTIR analizi sonuçları Şekil 4.1.de verilmiştir.



Şekil 4.1. Seçilen ürünlerin ve MMT'nin FTIR spektrumları

4.3. NANOKOMPOZİT HİDROJEL ÜRÜNLERİN XRD ANALİZİ SONUÇLARI

Bu çalışmada eş-anlı polimerizasyon tekniği ile elde edilen nanokompozit hidrojellerin yapısını incelemek için Deneme 2-6 ürünleri nanokompozit hidrojellerden seçilen NH1, NH5 ve NH10 ürünlerine Bölüm 3.3.6'da belirtildiği şekilde uygulanan XRD analizi grafiği Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Nanokompozit hidrojel ürünlerin ve MMT'nin XRD grafiği

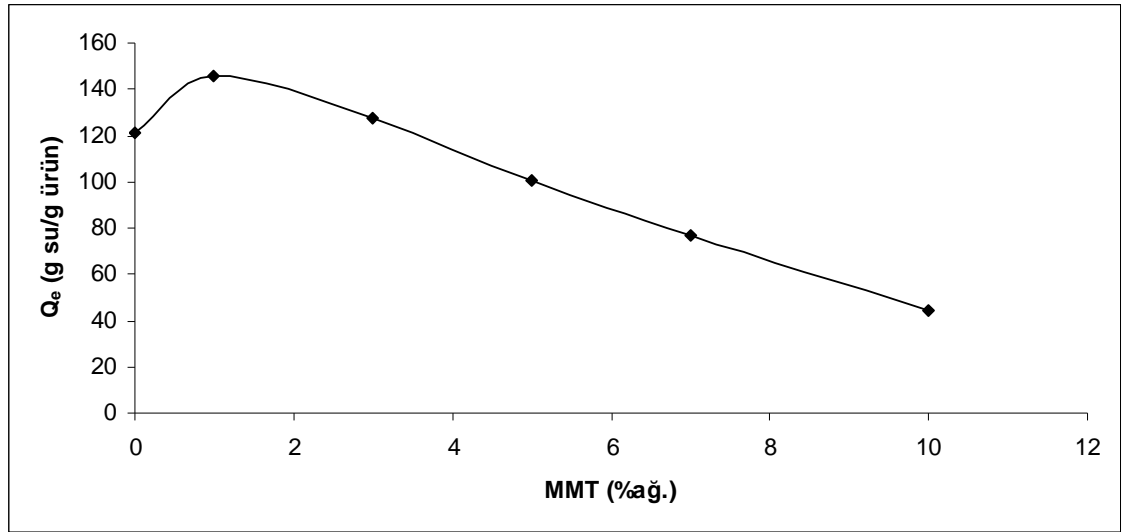
Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi MMT'ye ait spesifik pik $7,4^{\circ}$ 'de, interkale nanokompozit yapılarınkı ise $5,5^{\circ}$ 'dedir. Bu veriler kullanılarak, Bölüm 2.3.2.'de anlatıldığı gibi Bragg eşitliği (Eşitlik 2.21.) yardımıyla MMT'nin ve nanokompozit hidrojeller içerisinde tabakaları aralanmış MMT'nin, tabakaları arası mesafeleri sırası ile 1,193 nm ve 1,605 nm olarak bulundu.

4.4. NANOKOMPOZİT HİDROJEL ÜRÜNLERİN DENGE ŞİŞME DEĞERLERİ

Bölüm 3.2.2.'de belirtildiği şekilde tayin edilen Deneme 1-6 ürünlerinin denge şişme değerleri Tablo 4.2.'de ve bu değerlerin jelin içerdiği kil miktarı ile değişimi ise Şekil 4.3.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Nanokompozit hidrojel ürünlerin denge şişme değerleri

Ürün	Denge şişme değeri (g su/g ürün)
H	121,0
NH1	145,5
NH3	127,9
NH5	100,2
NH7	76,8
NH10	44,1



Şekil 4.3. Nanokompozit hidrojel ürünlerin içerdikleri MMT miktarına göre denge şişme değerlerinin değişimi

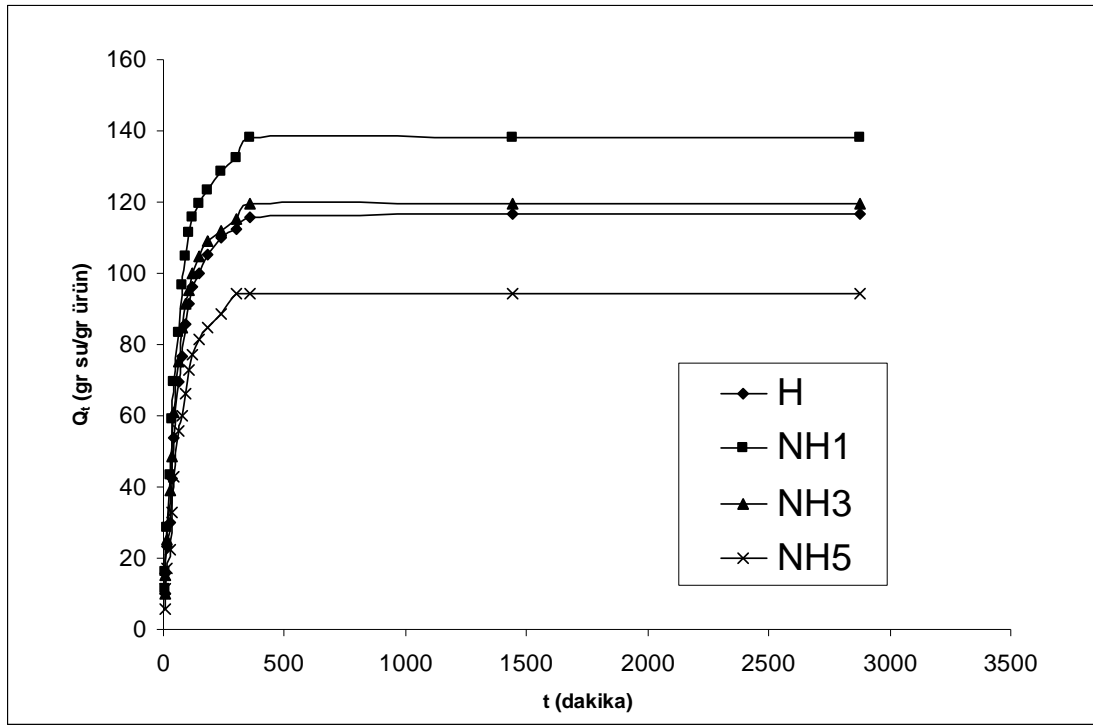
4.5. NANOKOMPOZİT HİDROJEL ÜRÜNLERİN ŞİŞME KİNETİĞİ

Nanokompozit hidrojellerin sudaki şişmeleri esnasında suyun difüzyon hızı hakkında bir yorum getirebilmek için ve dolayısıyla şişme kinetiğini incelemek için Bölüm 3.2.3.'de belirtilen denemeler gerçekleştirildi. Bu denemelerde uygulamalar H, NH1, NH3 ve NH5 ürünleri kullanılarak yapıldı. NH7 ve NH10 ürünleri yapılan ön denemelerde yavaş şişme davranışı gösterdiklerinden bu uygulama için kullanılmadı.

Ürün nanokompozit hidrojellerin şişme değerlerinin süre ile değişimi Tablo 4.3. ve Şekil 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Seçilen nanokompozit hidrojel ürünlerin kinetik şişme değerleri

t (dakika)	Şişme değeri (g su/g ürün)			
	H	NH1	NH3	NH5
5	9,87	11,20	10	5,85
10	15,70	16,20	15,10	11,55
15	23,50	28,37	25,25	17,06
25	30,12	43,34	38,95	22,27
35	42,54	58,89	48,47	33,06
45	53,88	69,72	60,93	43,06
60	69,40	83,20	75,21	55,59
75	76,83	96,70	84,70	60,20
90	85,94	105,00	91,24	66,20
105	91,20	111,20	95,40	72,76
120	96,34	115,50	99,90	77,34
150	100,23	119,50	105,00	81,20
180	105,40	123,21	109,23	84,77
240	110,00	128,80	112,00	88,70
300	112,17	132,59	115,34	94,20
360	115,54	138,09	119,30	94,49
1440	116,46	138,09	119,39	94,50
2880	116,46	138,09	119,39	94,50



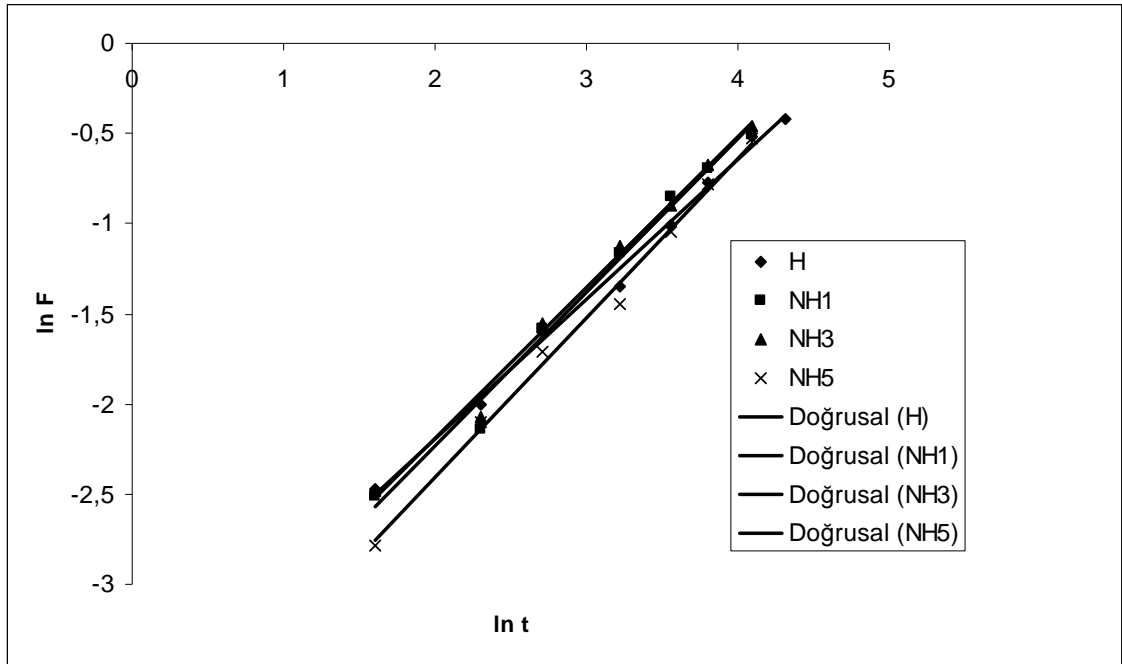
Şekil 4.4. Seçilen ürünlerin şişme değerlerinin süre ile değişimi

4.5.1. Nanokompozit Hidrojellere Fick Yasasının Uygulanması

Bölüm 2.2.3.'de belirtildiği gibi ürünlere suyun difüzyon tipini saptamak için Bölüm 3.2.3.'de belirtildiği şekilde hesaplamalar yapıldı (bunun için Eşitlik 2.6. ve $F < 0,6$ ya kadar olan değerler kullanıldı) ve sonuçlar aşağıda verilen Tablo 4.4. ve Şekil 4.5.'de sunuldu. Şekil 4.5.'deki grafikten hesaplanan değerler ise Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Seçilen ürünler için Ln F ve Ln t değerleri

Ln t	Ln F			
	H	NH1	NH3	NH5
1,609438	-2,46805	-2,51199	-2,47981	-2,78233
2,302585	-2,00389	-2,14271	-2,06770	-2,10140
2,708050	-1,60055	-1,58257	-1,55357	-1,71157
3,218876	-1,35236	-1,15883	-1,12012	-1,44531
3,555348	-1,00710	-0,85223	-0,90145	-1,05028
3,806662	-0,77079	-0,69090	-0,67267	-0,78601
4,094345	-0,51766	-0,50666	-0,46211	-0,53054



Şekil 4.5. Seçilen ürünlerin Fick yasasına uygunluğunun incelenmesi

Şekil 4.5.'de görülen doğruların denklemleri H; $y = 0,7759x - 3,751$, NH1; $y = 0,8535x - 3,9459$, NH3; $y = 0,8388x - 3,8744$, NH5; $y = 0,8854x - 4,1803$ bulunmuştur.

Tablo 4.5. Hesaplanan değerler

Fick yasasına ait değerler	Ürün			
	H	NH1	NH3	NH5
n	0,7759	0,8535	0,8388	0,8854
lnk	-3,7510	-3,9459	-3,8744	-4,1803
k	0,0235	0,0193	0,0208	0,0153
R²	0,9948	0,9882	0,9929	0,9940

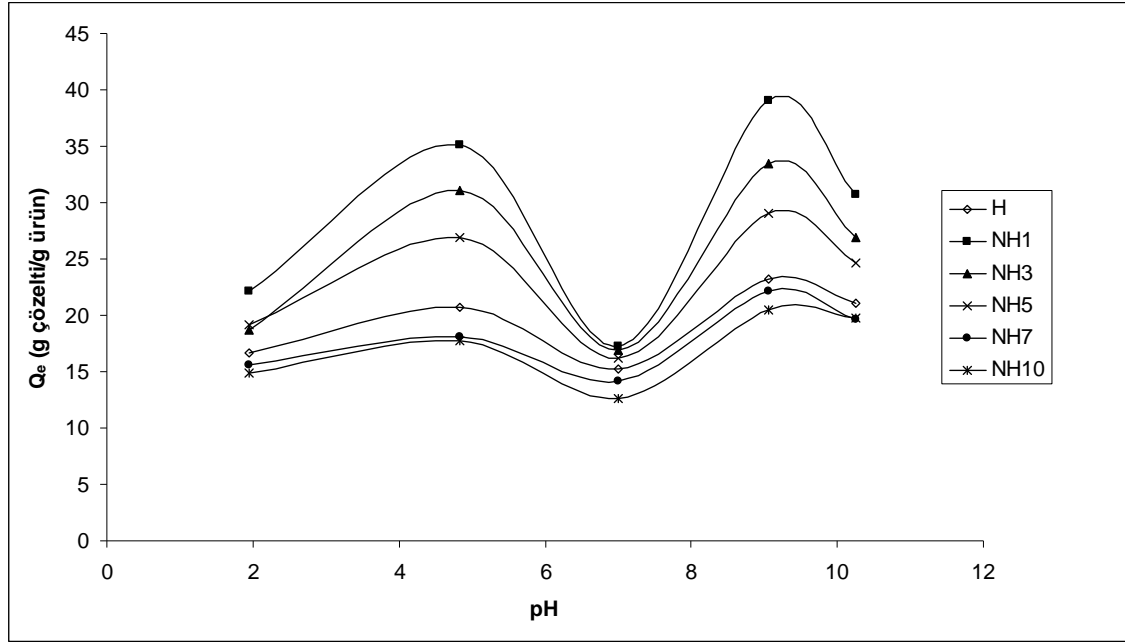
4.6. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN pH'A BAĞLI DENGİ ŞİŞME DEĞERLERİ

Nanokompozit hidrojellerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışlarını incelemek için Bölüm 3.2.4.'de belirtildiği şekilde denemeler yapıldı. Bu denemelerde

Deneme 1-6 dan elde edilen tüm jel ürünler kullanıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıda Tablo 4.6.'da ve Şekil 4.6.'da sunulmuştur.

Tablo 4.6. Ürünlerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde denge şişme değerleri

pH		Denge şişme değeri (g çözelti/g ürün)					
Teorik	Ölçülen	H	NH1	NH3	NH5	NH7	NH10
1,99	1,95	16,62	22,17	18,70	19,22	15,64	14,85
4,74	4,83	20,73	35,14	31,09	26,87	18,10	17,72
7,21	7,00	15,21	17,21	16,90	16,23	14,20	12,58
9,25	9,06	23,16	39,05	33,50	28,99	22,10	20,46
10,25	10,25	21,12	30,74	26,94	24,64	19,70	19,71



Şekil 4.6. Ürünlerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışları

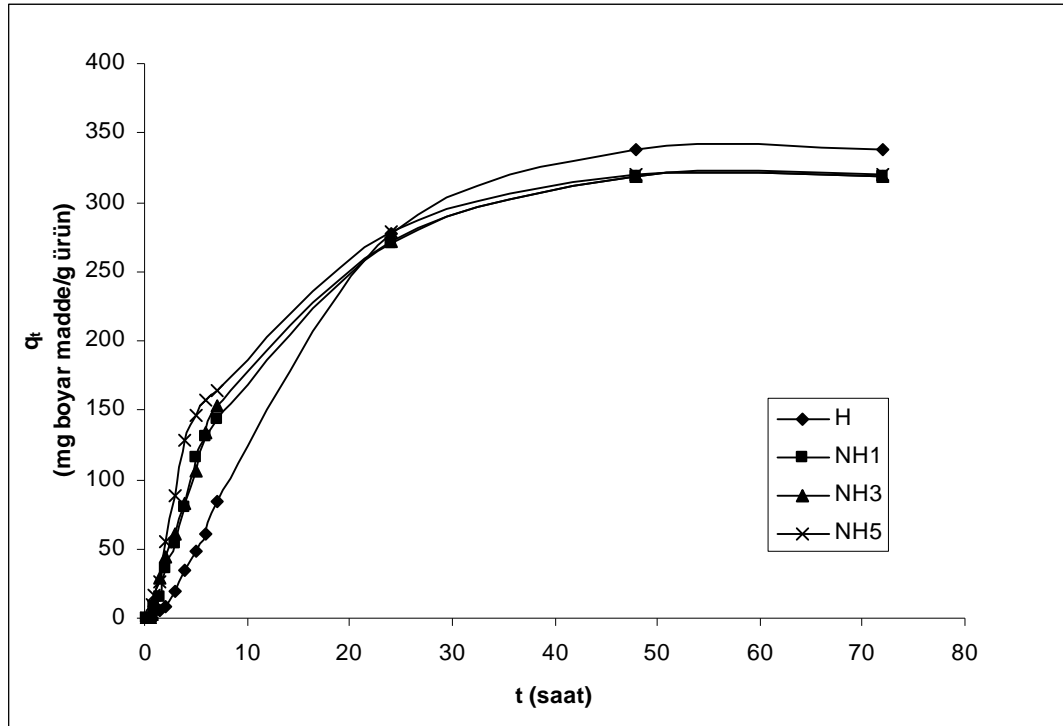
4.7. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN BOYAR MADDE ADSORPLAMA UYGULAMALARI: KİNİTİK MODELLER VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Nanokompozit hidrojel ürünlerin sudaki çözeltilerde asidik boyar maddeleri adsorpsiyon özelliğini incelemek için yapılan denemeler Bölüm 3.2.5.1.'de belirtildiği şekilde ve bir

asidik boyar madde olan indigo carmen kullanılarak gerçekleştirildi. Adsorpsiyon uygulamalarında Deneme 1-4 ürünleri olan H, NH1, NH3 ve NH5 kullanıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıda Tablo 4.7.'de ve Şekil 4.7.'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Seçilen ürünlerin sulu çözeltide süreye bağlı olarak adsorpladığı boyar madde miktarları

t (saat)	q _t (mg boyar madde/g ürün)			
	H	NH1	NH3	NH5
0,25	0	0	0	0
0,5	0	0	0	0
0,75	0	0	3,3483	10,0633
1	3,5903	7,8833	12,0540	16,1013
1,5	5,7445	15,7665	28,7957	26,8355
2	7,8987	36,5497	43,5283	55,0129
3	18,6696	54,4662	60,2700	88,5573
4	34,4669	80,2660	82,3690	128,8106
5	48,8281	116,0991	105,8073	146,2538
6	61,0352	130,4323	133,2637	156,9880
7	84,0131	143,3322	152,6840	163,6969
24	277,1714	270,1812	271,8847	279,0898
48	337,4885	318,9141	318,7614	319,3431
72	337,4980	318,9150	318,7620	319,3430



Şekil 4.7. Seçilen ürünlerin sulu çözeltide boyar madde adsorpsiyonunun süre ile değişimi

4.7.1. Nanokompozit Hidrojellerin Boyar Madde Adsorpsiyonuna Ait Kinetik Modeller

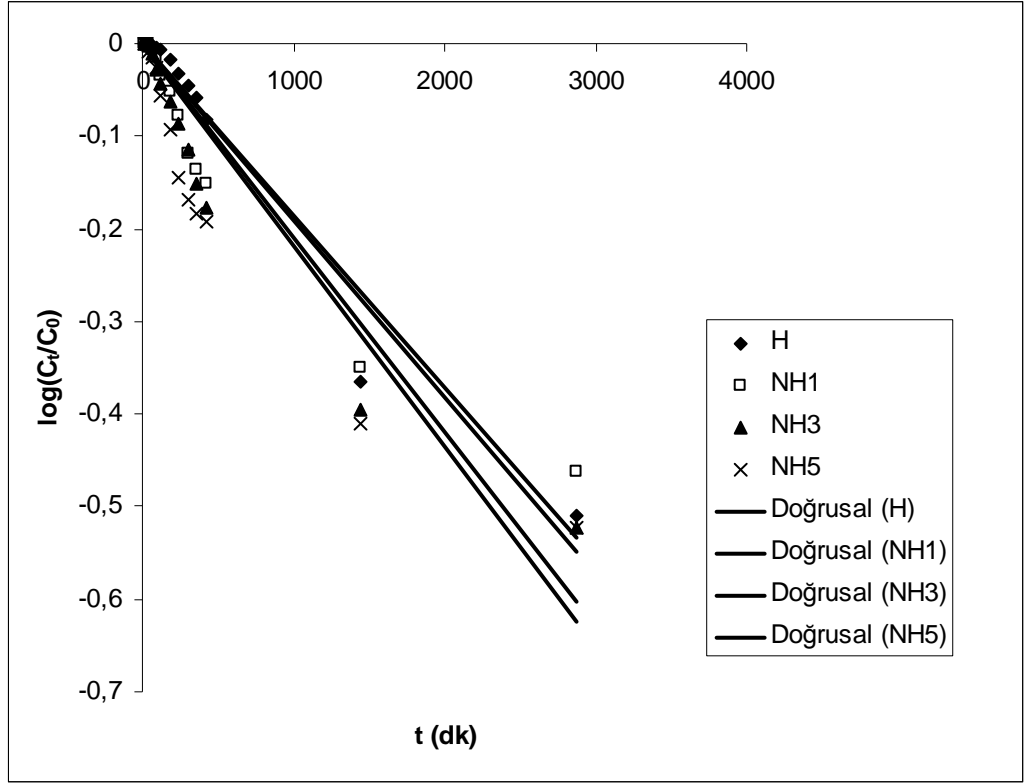
Ürünlerin sulu çözeltiden boyar madde adsorpsiyonunun hangi kinetik modele uygun olduğunun incelenmesi için Bölüm 2.2.4.2.'de belirtilen kinetik hız eşitliklerinden yararlanarak Bölüm 3.2.5.1.'de belirtildiği şekilde çalışıldı. Bu amaçla sınır tabakası difüzyon hızı, gözenek içi difüzyon hızı, pseudo birinci derece adsorpsiyon hızı ve pseudo ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modelleri uygulandı. Bunlara ilişkin sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.7.1.1. Sınır Tabakası Difüzyon Hızı Kinetik Modeli

Seçilen ürünler için sınır tabakası difüzyon hızı değerleri ve bunlardan elde edilen sonuçlara ait grafikler sırasıyla aşağıda Tablo 4.8.'de ve Şekil 4.8.'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Boyar maddenin sınır tabakası difüzyon hız modeline göre seçilen ürünler tarafından adsorpsiyon hızı değerleri

t (dakika)	log (C _t /C ₀)			
	H	NH1	NH3	NH5
15	0	0	0	0
30	0	0	0	0
45	0	0	-0,00321	-0,00969
60	-0,00321	-0,00708	-0,01165	-0,01561
90	-0,00514	-0,01428	-0,02837	-0,02633
120	-0,00708	-0,03386	-0,04363	-0,05581
180	-0,01693	-0,05147	-0,06166	-0,09373
240	-0,03179	-0,07816	-0,08665	-0,14409
300	-0,04576	-0,11818	-0,11484	-0,16787
360	-0,05799	-0,13528	-0,15036	-0,18317
420	-0,08200	-0,15127	-0,17737	-0,19302
1440	-0,36416	-0,35107	-0,39476	-0,41090
2880	-0,51029	-0,46144	-0,52288	-0,52288



Şekil 4.8. Boyar maddenin sınır tabakası difüzyon hız modeline göre seçilen ürünler tarafından adsorpsiyon kinetiği

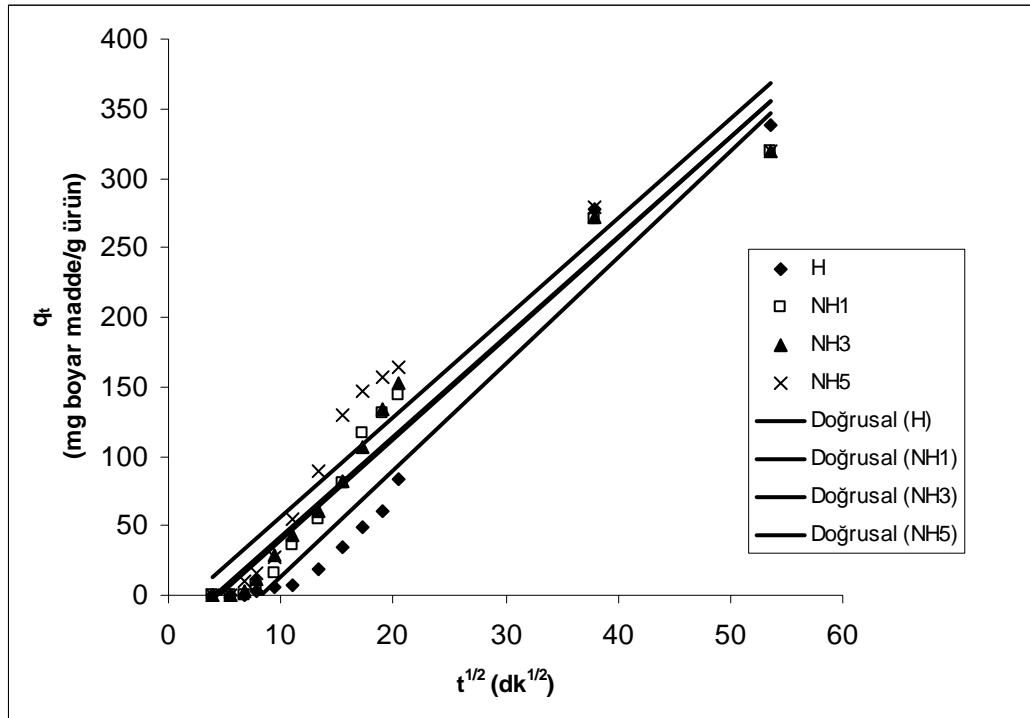
Şekil 4.8.'de görülen doğruların denklemleri H; $y = -0,0002x + 0,0057$, NH1; $y = -0,0002x - 0,0271$, NH3; $y = -0,0002x - 0,0318$, NH5; $y = -0,0002x - 0,0511$ olarak bulunmuştur.

4.7.1.2. Gözenek İçi Difüzyon Hızı Kinetik Modeli

Adsorplanan maddenin adsorbantın gözenekleri boyunca difüzyon hızı Bölüm 2.2.4.2.'de verilen hız denkleminde yararlanılarak Bölüm 3.2.5.1.'de belirtildiği şekilde hesaplandı. Elde edilen değerler aşağıda Tablo 4.9'da ve bunlardan elde edilen sonuçlara ait grafikler ise Şekil 4.9.'da verilmiştir

Tablo 4.9. Boyar maddenin gözenek içi difüzyon hız modeline göre seçilen ürünler tarafından adsorpsiyon hız değerleri

$t^{1/2}$ (dk ^{1/2})	q_t (mg boyar madde/g ürün)			
	H	NH1	NH3	NH5
3,8730	0	0	0	0
5,4772	0	0	0	0
6,7082	0	0	3,3483	10,0633
7,7460	3,5903	7,8833	12,0540	16,1013
9,4868	5,7445	15,7665	28,7957	26,8355
10,9544	7,8987	36,5497	43,5283	55,0129
13,4164	18,6696	54,4662	60,2700	88,5573
15,4919	34,4669	80,2660	82,3690	128,8106
17,3205	48,8281	116,0991	105,8073	146,2538
18,9737	61,0352	130,4323	133,2637	156,9880
20,4939	84,0131	143,3322	152,6840	163,6969
37,9473	277,1714	270,1812	271,8847	279,0898
53,6656	337,4885	318,9141	318,7614	319,3431



Şekil 4.9. Boyar maddenin gözenek içi difüzyon hız modeline göre seçilen ürünler tarafından adsorpsiyon kinetiği

Şekil 4.9.'da görülen doğruların denklemleri H; $y = 7,6242x - 62,328$, NH1; $y = 7,2249x - 32,833$, NH3; $y = 7,1527x - 28,611$, NH5; $y = 7,1236x - 14,425$ olarak bulunmuştur.

Seçilen ürünlere uygulanan gözenek içi ve sınır tabakası difüzyon hız modellerinin sonuçları ise toplu olarak Tablo 4.10'da görülmektedir.

Tablo 4.10. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından gözenek içi difüzyon hızı ve sınır tabakası difüzyon hızı modellerine göre adsorpsiyon kinetiği değerleri

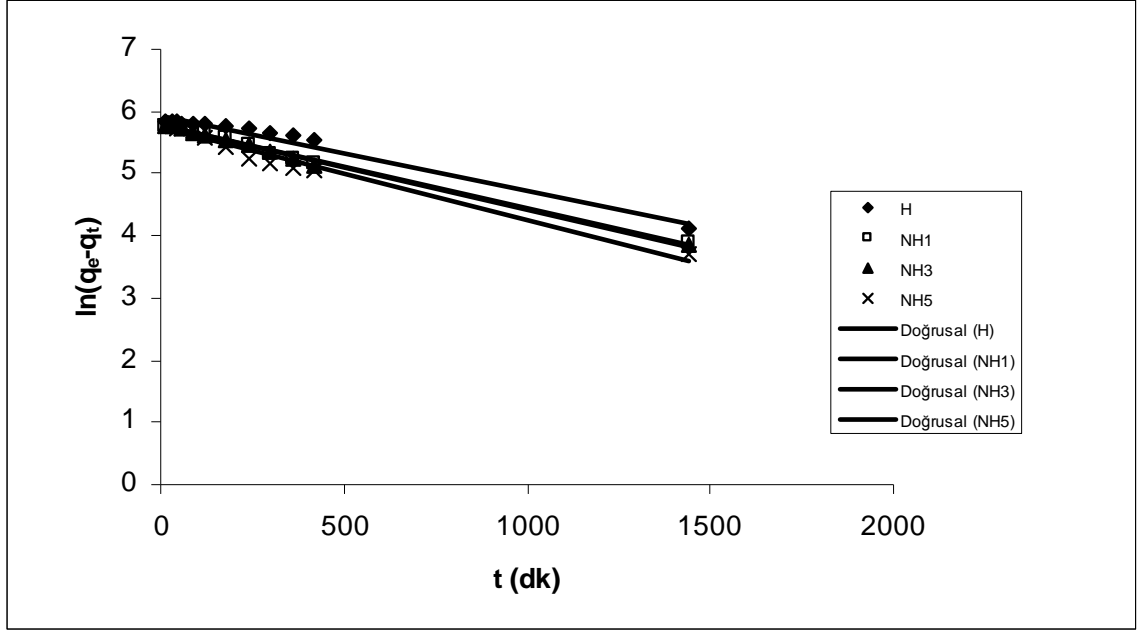
Ürün	Sınır tabakası difüzyon		Gözenek içi difüzyon	
	R_2	k_s	R_2	k_p
H	0,9659	$8,68 \times 10^{-5}$	0,9564	7,6242
NH1	0,9158	$8,68 \times 10^{-5}$	0,9595	7,2249
NH3	0,9229	$8,68 \times 10^{-5}$	0,9612	7,1527
NH5	0,8754	$8,68 \times 10^{-5}$	0,9210	7,1236

4.7.1.3 Pseudo Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetik Modeli

Seçilen ürünlerin boyar madde adsorpsiyon hızlarının pseudo birinci dereceden kinetik modele uygunluğunun incelenmesi Bölüm 2.2.4.2.'de verilen eşitlikler kullanılarak Bölüm 3.2.5.1.'de belirtildiği şekilde gerçekleştirildi. Elde edilen değerler ve bunlara ait sonuçları gösteren grafikler sırasıyla Tablo 4.11.'de ve Şekil 4.10.'da verilmiştir.

Tablo 4.11. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından adsorpsiyonunun pseudo birinci dereceden kinetik modeline ait hız değerleri

t (dakika)	$\ln (q_e - q_t)$			
	H	NH1	NH3	NH5
15	5,8215	5,7649	5,7644	5,7663
30	5,8215	5,7649	5,7644	5,7663
45	5,8215	5,7649	5,7539	5,7342
60	5,8108	5,7399	5,7259	5,7145
90	5,8046	5,7142	5,6697	5,6785
120	5,7978	5,6432	5,6176	5,5772
180	5,7646	5,5776	5,5548	5,4415
240	5,7138	5,4749	5,4655	5,2498
300	5,6652	5,3123	5,3611	5,1538
360	5,6220	5,2390	5,2230	5,0898
420	5,5352	5,1681	5,1124	5,0476
1440	4,0996	3,8863	3,8475	3,6952



Şekil 4.10. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından pseudo birinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği

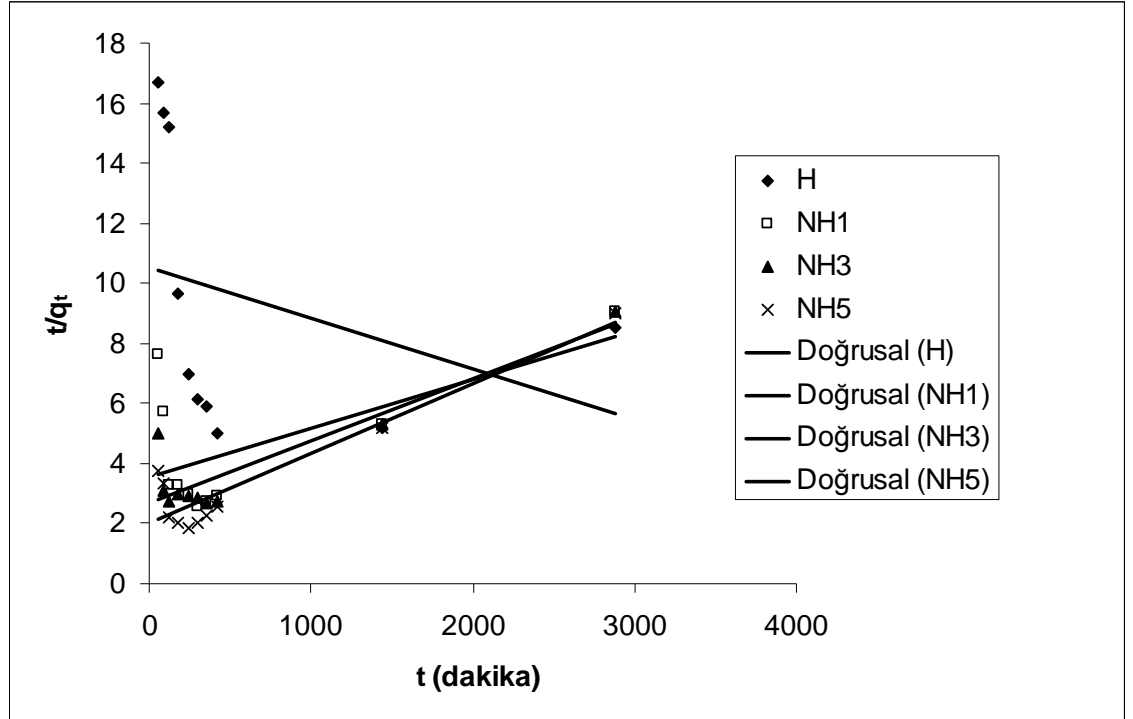
Şekil 4.10.'da görülen doğruların denklemleri H; $y = -0,0012x + 5,9418$, NH1; $y = -0,0013x + 5,7921$, NH3; $y = -0,0014x + 5,7816$, NH5; $y = -0,0015x + 5,7313$ bulunmuştur.

4.7.1.4. Pseudo İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetik Modeli

Seçilen ürünlerin boyar madde adsorpsiyon hızlarının pseudo ikinci dereceden kinetik modele uygunluğunun incelenmesi Bölüm 2.2.4.2.'de verilen eşitlikler kullanılarak Bölüm 3.2.5.1.'de belirtildiği şekilde gerçekleştirildi. Elde edilen değerler ve bunlara ait sonuçları gösteren grafikler sırasıyla Tablo 4.12'de ve Şekil 4.11.'de verilmiştir.

Tablo 4.12. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından adsorpsiyonunun pseudo ikinci dereceden kinetik modeline ait hız değerleri

t (dakika)	t/q _t			
	H	NH1	NH3	NH5
60	16,7116	7,6110	4,9776	3,7264
90	15,6672	5,7083	3,1254	3,3537
120	15,1924	3,2832	2,7568	2,1813
180	9,6413	3,3048	2,9865	2,0326
240	6,9632	2,9901	2,9137	1,8632
300	6,1440	2,5840	2,8353	2,0512
360	5,8982	2,7600	2,7014	2,2932
420	4,9992	2,9302	2,7508	2,5657
1440	5,1953	5,3297	5,2964	5,1596
2880	8,5336	9,0306	9,0350	9,0185



Şekil 4.11. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği

Şekil 4.11.'de görülen doğruların denklemleri H; $y = -0,0017x + 10,518$, NH1; $y = 0,0016x + 3,5655$, NH3; $y = 0,0021x + 2,6818$, NH5; $y = 0,0023x + 2,0092$ olarak bulunmuştur.

Pseudo birinci ve ikinci derece adsorpsiyon kinetik modelleri ile oluşturulan doğrulardan elde edilen sonuçlar Tablo 4.13.'de verilmiştir.

Tablo 4.13. Boyar maddenin seçilen ürünler tarafından pseudo birinci ve ikinci dereceden hız modellerine göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları

Ürün	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		
	R ²	q _e	k ₁	R ²	q _e	k ₂
H	0,9718	380,62	0,0012	0,1051	-588,235	2,75 x10 ⁻⁷
NH1	0,9935	327,27	0,0013	0,4041	625,000	7,18 x10 ⁻⁷
NH3	0,9944	324,27	0,0014	0,8230	476,190	1,64 x10 ⁻⁶
NH5	0,9771	308,37	0,0015	0,8759	434,782	2,63 x10 ⁻⁶

Tablo 4.13.'de görülen q_e değeri teorik olarak bulunan birim hidrojel başına dengede adsorplanan boyar madde miktarıdır.

4.7.2. Nanokompozit Hidrojellerin Boyar Madde Adsorpsiyon İzotermi

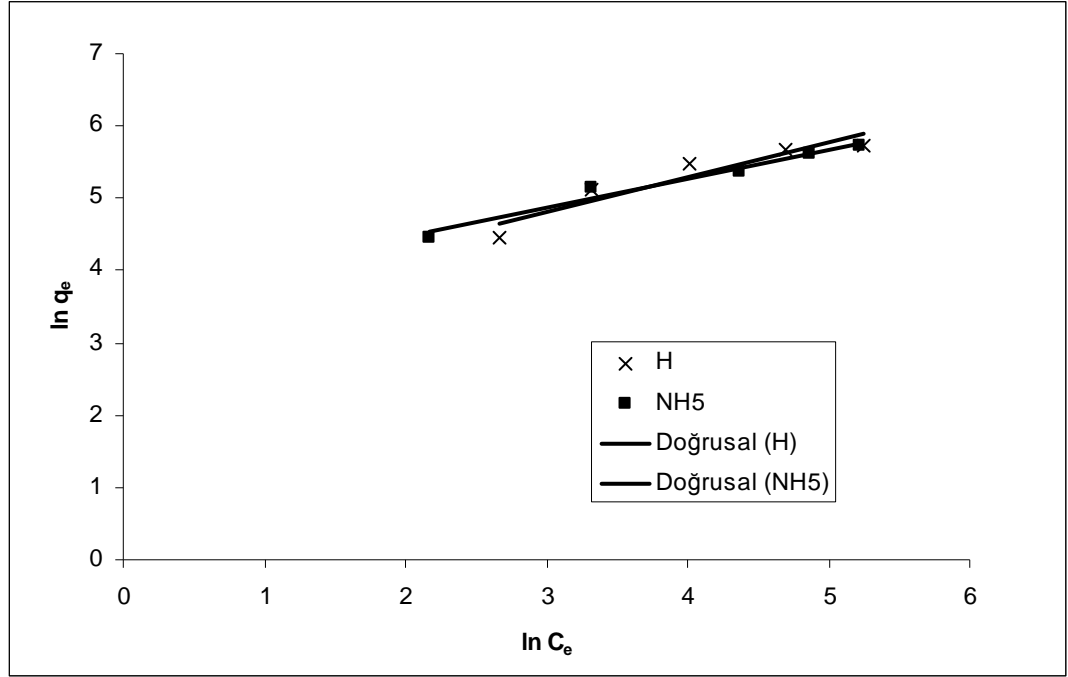
Ürünlerin adsorpsiyon izotermelerini incelemek için çalışmada gerçekleştirilen Deneme1 ürünü H ve nanokompozit hidrojel olan Deneme4 ürünü NH5 kullanıldı. Adsorpsiyon izotermelerini elde etmek için Bölüm 3.2.5.2.'de belirtildiği gibi Freundlich, Langmiur ve BET olmak üzere üç model için de inceleme yapıldı.

4.7.2.1. Freundlich İzotermi

Seçilen ürünler için Bölüm 2.2.4.3.'de verilen Freundlich izotermine ait 2.16. eşitliği kullanılarak elde edilen değerler ve adsorpsiyon izotermi sırasıyla Tablo 4.14'de ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.14. Seçilen ürünlere ait Freundlich izoterm değerleri

Boyar madde konsantrasyonu (ppm)	H		NH5	
	Ln C _e	Ln q _e	Ln C _e	Ln q _e
100	2,6705	4,4471	2,1741	4,4624
200	3,3192	5,1239	3,3192	5,1396
300	4,0123	5,4705	4,3713	5,3777
400	4,6941	5,6623	4,8629	5,6147
500	5,2520	5,7295	5,2253	5,7298



Şekil 4.12. Seçilen ürünlere ait Freundlich izoterm eğrileri

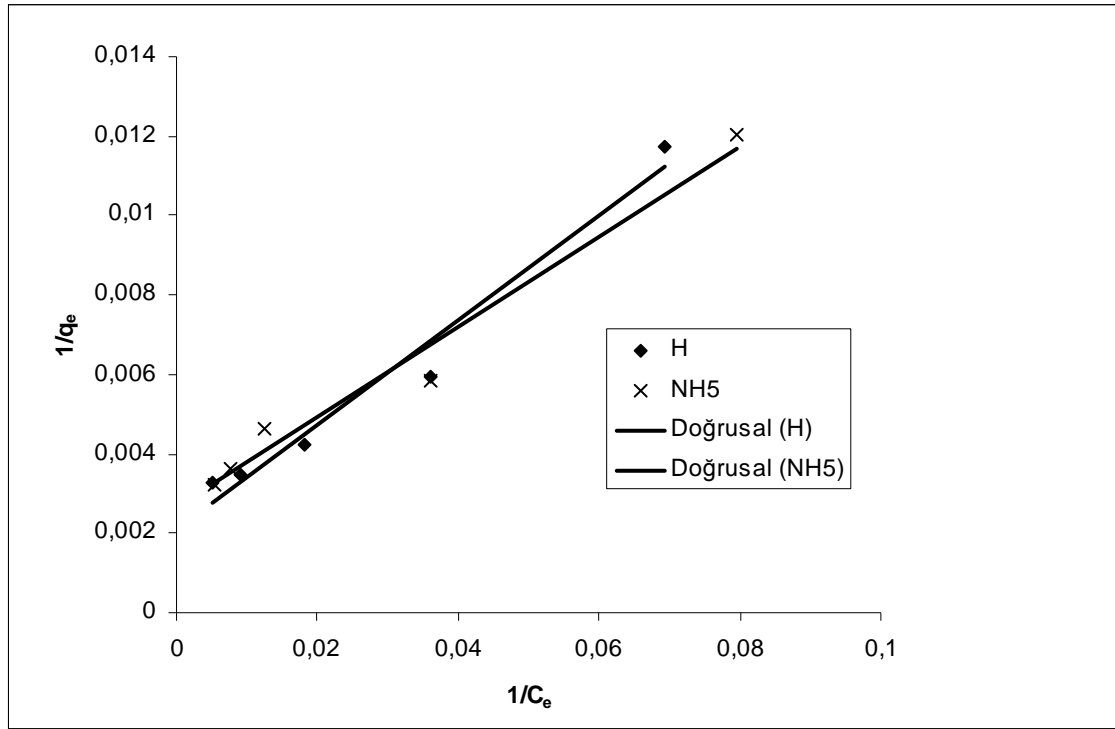
Şekil 4.12.'de görülen doğruların denklemleri H; $y = 0,4777x + 3,381$, NH5; $y = 0,3986x + 3,6741$ bulunmuştur.

4.7.2.2. Langmiur İzotermi

Seçilen ürünler için Bölüm 2.2.4.3.'de verilen ve Langmiur izotermine ait 2.18. eşitliği kullanılarak elde edilen değerler ve adsorpsiyon izotemleri sırasıyla Tablo 4.15'de ve Şekil 4.13.'de verilmiştir.

Tablo 4.15. Seçilen ürünlere ait langmiur izoterm değerleri

Boyar madde konsantrasyonu (ppm)	H		NH5	
	1/C _e	1/q _e	1/C _e	1/q _e
100	0,0692	0,0117	0,1137	0,0115
200	0,0362	0,0059	0,0362	0,0058
300	0,0181	0,0042	0,0126	0,0046
400	0,0091	0,0035	0,0077	0,0036
500	0,0052	0,0032	0,0054	0,0032



Şekil 4.13. Seçilen ürünlere ait langmiur izoterm eğrileri

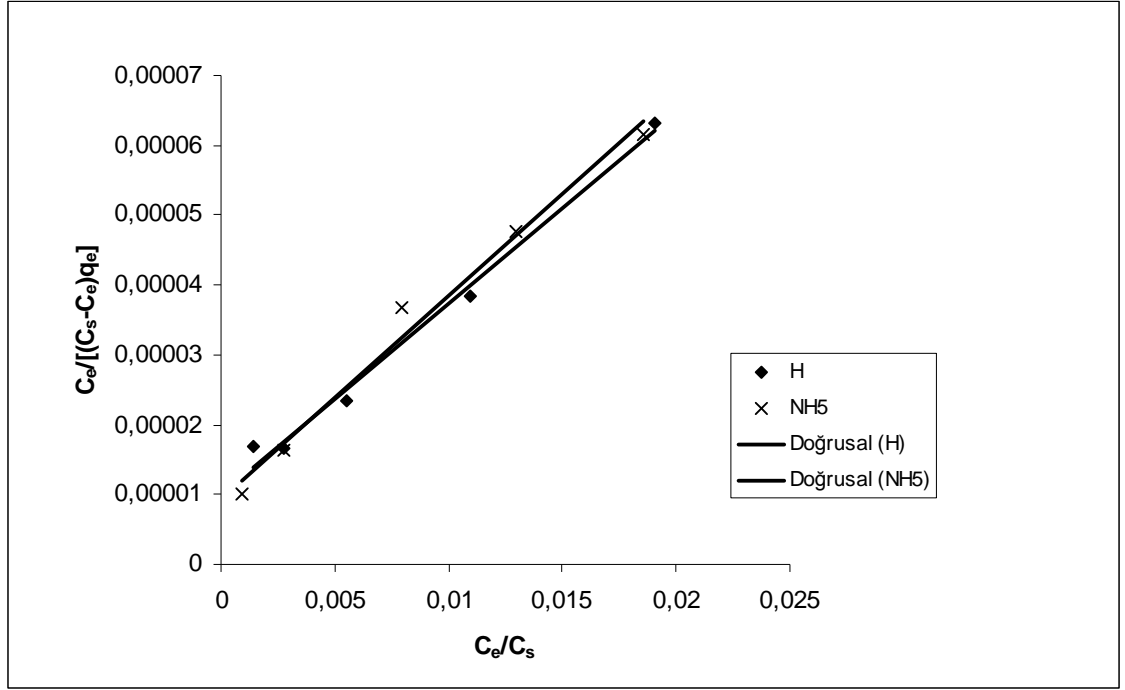
Şekil 4.13.'de görülen doğruların denklemleri H; $y = 0,1324x + 0,0021$, NH5; $y = 0,1136x + 0,0027$ bulunmuştur.

4.7.2.3. BET İzotermi

Seçilen ürünler için Bölüm 2.2.4.3.'de verilen ve BET izotermine ait 2.20. eşitliği kullanılarak elde edilen değerler ve adsorpsiyon izotemleri sırasıyla Tablo 4.16.'da ve Şekil 4.14.'de verilmiştir.

Tablo 4.16. Seçilen ürünlere ait BET izotermi değerleri

Boyar madde konsantrasyonu (ppm)	H		NH5	
	C_e/C_s	$C_e/[(C_s - C_e)q_e]$	C_e/C_s	$C_e/[(C_s - C_e)q_e]$
100	0,0014	$1,69 \times 10^{-5}$	0,0009	$1,02 \times 10^{-5}$
200	0,0027	$1,65 \times 10^{-5}$	0,0027	$1,62 \times 10^{-5}$
300	0,0055	$2,34 \times 10^{-5}$	0,0079	$3,68 \times 10^{-5}$
400	0,0109	$3,84 \times 10^{-5}$	0,0129	$4,78 \times 10^{-5}$
500	0,0191	$6,32 \times 10^{-5}$	0,0186	$6,15 \times 10^{-5}$



Şekil 4.14. Seçilen ürünlere ait BET izoterm eğrileri

Şekil 4.14.'de görülen doğruların denklemleri H; $y = 0,0027x + 1 \times 10^{-5}$, NH5; $y = 0,0029x + 9 \times 10^{-6}$ bulunmuştur.

Seçilen ürünlerin adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen sabitler ve korelasyon kat sayısı değerleri Tablo 4.17.'de sunulmuştur.

Tablo 4.17. Seçilen ürünlerin adsorpsiyon izoterm eğrilerinden elde edilen sabitleri ve R^2 değerleri

Ürün	Freundlich izotermi			Langmiur izotermi			BET izotermi		
	R^2	$1/n$	k_f	R^2	b	q_0	R^2	q_0	B
H	0.8859	0,4777	29,4	0.9718	2.78×10^{-4}	476,19	0,9895	369	271
NH5	0.9716	0,3986	39,413	0.9762	3.06×10^{-4}	370.37	0,9844	344	323

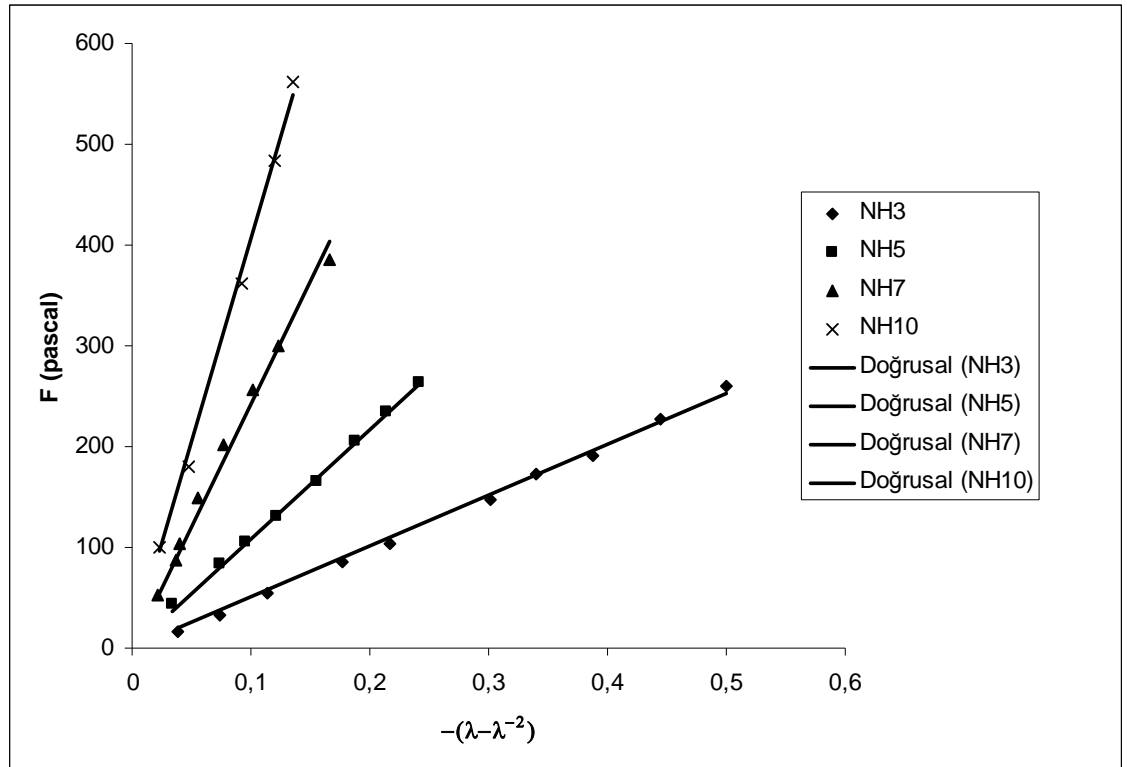
4.8. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELASTİK MODÜL DEĞERLERİ

Çalışmada elde edilen Deneme 1-6 ürünlerinin tümüne Bölüm 3.2.6.'da belirtildiği gibi elastik modüllerini belirleme testi uygulandı. Ancak Deneme 1 ürünü H ve Deneme 2 ürünü NH1 ürünleri şekillerini koruyamadıkları için uygulanan test sonucunda bu

ürünlere ait anlamlı değerler elde edilemedi. Denklem 2.22.'ye göre yapılan hesaplar sonucu elde edilen değerler ve bu değerlere ait grafikler Tablo 4.18. ve Şekil 4.15. de verilmiştir. Ürünlerin bu doğruların eğimlerinden hesaplanan ürünlerin elastik modülleri Tablo 4.19.'da, elastik modül değerlerinin ürünlerin içerdikleri MMT miktarına göre değişimi ise Şekil 4.16'da sunulmuştur.

Tablo 4.18. Ürünlerin gerilim ve gerinim değerleri

NH3		NH5		NH7		NH10	
F(pascal)	$(\lambda-\lambda^{-2})$	F(pascal)	$(\lambda-\lambda^{-2})$	F(pascal)	$(\lambda-\lambda^{-2})$	F(pascal)	$(\lambda-\lambda^{-2})$
16,7110	0,0382	43,8724	0,0340	53,1895	0,0211	99,9614	0,0236
31,9475	0,0745	83,8450	0,0744	86,4329	0,0362	180,8825	0,0470
54,0651	0,1141	104,8062	0,0959	103,0546	0,0406	361,7650	0,0916
85,7668	0,1773	131,6171	0,1208	148,2657	0,0555	483,6227	0,1204
103,7066	0,2163	165,7401	0,1554	202,1200	0,0764	561,6878	0,1352
146,4672	0,3010	204,7378	0,1882	255,9744	0,1022		
172,0252	0,3404	233,9860	0,2141	299,1908	0,1236		
191,6853	0,3876	263,2343	0,2408	385,6237	0,1668		
227,0733	0,4440						
260,4954	0,4994						

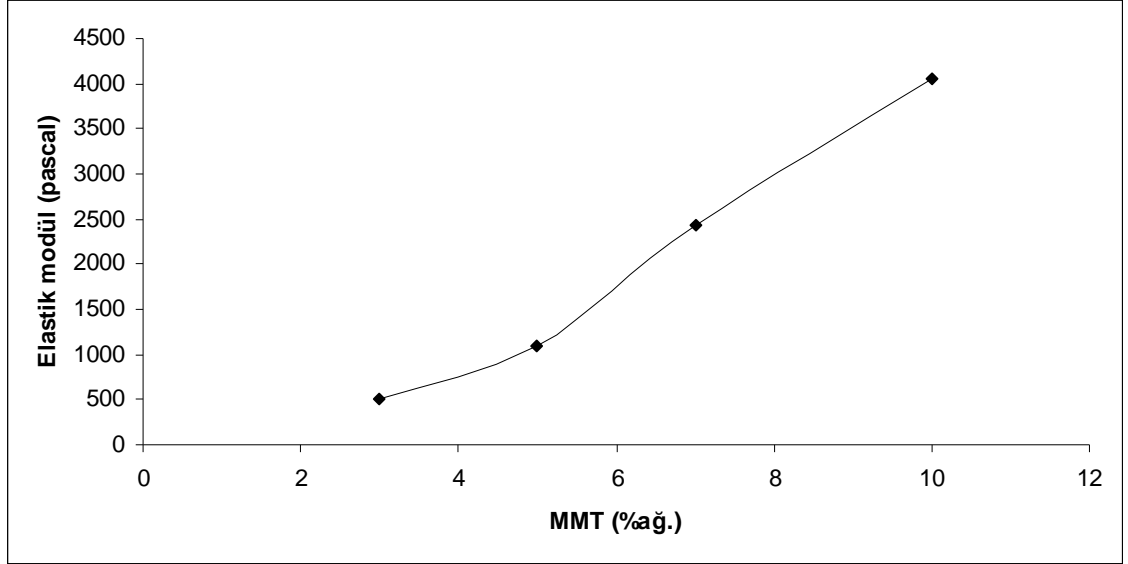


Şekil 4.15. Seçilen ürünlerin gerilme gevşeme eğrileri

Şekil 4.8.'de görülen doğruların denklemleri NH3; $y=504,33x$, NH5; $y=1090,5x$, NH7; $y=2422,6x$, NH10; $y=4055,3x$ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.19. Seçilen ürünlerin elastik modül değerleri

Ürün hidrojel	Elastik modül (pascal)
H	-
NH1	-
NH3	504,33
NH5	1090,50
NH7	2422,60
NH10	4055,30



Şekil 4.16. Seçilen ürünlerin elastik modüllerinin içerdikleri MMT miktarına göre değişimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezle sunulan çalışmanın amacı, sulu çözeltilerden, asidik bir boyar madde olan indigo carmen'in adsorbsiyonunda kullanılmak üzere, anyonik bir monomer akrilik asit (AA) ve katyonik bir monomer 2-(diethylamino)etil metakrilat (2-DEAEMA) ile birlikte çeşitli miktarlarda nanokil katkı montmorillonit MMT kullanarak, eş-anlı polimerizasyon tekniği ile nanokompozit hidrojelleri (NH) elde etmek ve karakterizasyonunu gerçekleştirmek, elde edilen NH'lerin şişme özelliklerini, uygulamada kullanıldığı çözeltinin pH'ına davranışını, şişme ve boyar madde adsorpsiyon kinetiklerini, izotermelerini ve mekanik özelliklerini incelemektir.

Yaklaşık olarak son 10 yılda konu ile ilgili olarak yapılan kaynak araştırmasında [90-108] AA gibi anyonik ve 2-DEAEMA gibi katyonik monomerleri, çapraz bağlama bileşiği olarak N,N-metilenbisakrilamid (NMBA) ve nano parçacık bileşiği olarak da çeşitli oranlarda MMT'i birlikte kullanarak nanokompozit hidrojellerin üretimine, karakterizasyonuna, bunların içerdikleri kil miktarına bağlı olarak sudaki şişme davranışlarının, mekanik özelliklerinin, ortam pH'ına bağlı olarak davranışlarının, sulu çözeltilerden asidik bir boyar maddenin adsorbsiyonunun incelenmesine, adsorpsiyon izotermelerinin ve adsorpsiyonun hangi kinetik modele uygun olduğunun araştırılmasına ait araştırmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla belirtilen husus çalışmanın özgün yönüdür.

Bu tezde sunulan çalışmada gerçekleştirilen denemeler iki ana grupta ele alınabilir. Birinci grupta; nanokompozit hidrojellerin elde edilmesi ve karakterizasyonuna ait denemeler, ikinci grupta ise; ürünlerin uygulaması ve uygulamada önemli özelliklerinin ve kinetik özelliklerinin incelenmesine ait denemeler gerçekleştirildi.

Sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve aşağıda ilgili başlıklar altında sunulmuştur.

5.1. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Nanokompozit hidrojel ürünler NH ve karşılaştırmak amacıyla MMT içermeyen hidrojel H Bölüm 3.2.1 ve 4.1’de belirtildiği şekilde aynı miktarlarda monomer, çapraz bağlama reaktifi, başlatıcı ve çeşitli miktarlarda MMT kullanılarak (Tablo 4.1) sulu ortamda, serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına ve eş-anlı polimerizasyon tekniğine göre elde edildi.

Ürünlerin yapısı Bölüm 3.3.5 ve 3.3.6’da belirtildiği gibi Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve X ışını kırınım difraktometresi (XRD) teknikleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışıldı.

5.1.1. FTIR Spektra

MMT, H ve seçilen ürün NH5’e ait FTIR spektra Bölüm 4.2’de Şekil 4.1’de verilmiştir. MMT’ye ait FTIR spektrada; 3400-3700 cm^{-1} ’de (maksimumları 3439 ve 3628 cm^{-1}) kilin yapısındaki serbest -OH gruplarının gerilme titreşiminden ileri gelen geniş absorpsiyon tepeleri, maksimumu 1636 cm^{-1} ’de görülen kil yapısındaki bağlı sudan ileri gelen keskin absorpsiyon tepesi (kil tipine göre 1600-1650 cm^{-1} arasında herhangi bir yerde görülebilen örneğin Na-MMT’de 1643 cm^{-1} ’de), maksimumu 1045 cm^{-1} ’de görülen (kil tipine bağlı olarak 1039, 1030, 1026 ve 1004 cm^{-1} ’de görülebilmektedir) 2:1 yapısındaki killerde bulunan tetrahedral silikadaki yüzeyde bulunan serbest SiOH gruplarından ileri gelen keskin absorpsiyon tepesi, benzer şekilde 970-450 cm^{-1} arasında ise yine kilin yapısındaki OH gruplarının bükülme titreşimlerinden ve M= başlıca Si veya kilde bulunan diğer metal atomları olmak üzere M-O grubunun titreşiminden ileri gelen çeşitli şiddetteki absorpsiyon tepeleri ve omuzlar görülmektedir [107].

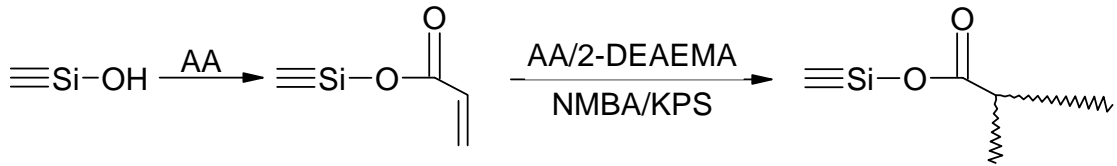
H ürününe ait FTIR spektrada; 3200-3600 cm^{-1} aralığında (maksimumu 3440 cm^{-1} ’de) olan keskin, 3205-3401 cm^{-1} aralığında ise (maksimumu yaklaşık 3250 cm^{-1} civarında bulunan) yaygın omuz şeklindeki, başlıca hidrojinin yapısında tutunarak kalmış olan sudan ileri gelen gerilme titreşimine ait absorpsiyon tepeleri ile 3571-3508 cm^{-1} aralığında monomerdeki COOH grubundaki hidroksil grubunun gerilme titreşiminden ileri gelen yaygın ve keskin absorpsiyon tepeleri girişimli olarak görülmektedir. 2400-3000 cm^{-1} arasındaki bölgede ise akrilat monomerlerde bulunan $(\text{CH}_3)\text{N}$, CH_2 , CH ,

COOH gruplarının simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerinden ileri gelen yaygın ve farklı şiddetlerdeki absorpsiyon tepeleri bulunmaktadır. 1718-1739 cm^{-1} aralığında (maksimumu 1730 cm^{-1} 'de) akrilat ve akrilik monomerlerdeki C=O grubunun gerilme titreşiminden ileri gelen, 1550-1610 cm^{-1} aralığında (maksimumu 1577 cm^{-1} 'de), 1300-1460 cm^{-1} aralığında (maksimumları 1398, 1454 cm^{-1} 'de), 1200-1300 cm^{-1} aralığında (maksimumları 1238 ve 1266 cm^{-1} 'de) ve 800-1200 cm^{-1} aralığında (maksimumları 1013 ve 1131 cm^{-1} 'de olmak üzere) küçük keskin ya da küçük yaygın omuzlar halinde başlıca akrilat ester ve karboksilat monomerlerdeki COO⁻, C=O, C-C, C-O, CN ve (CH₃)₂N gruplarının deformasyon ve gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon tepeleri görülmektedir [104,107,113-115].

Bunun yanında bu spektrada akrilik yapıdaki monomerlerde bulunan vinil grubundaki C=C bağına ait gerilme titreşiminden ileri gelen maksimumu 1636 cm^{-1} 'de ve metil süstitüye vinil grubu durumunda ise 1685 cm^{-1} 'de görülmesi gereken keskin absorpsiyon tepesinin bulunmaması bu çifte bağın açıldığını yani kopolimerin oluştuğunu göstermektedir [115].

Seçilen nanokompozit ürün NH5 ürününe ait FTIR spektra ile MMT ve H ürünlerinin spektraları karşılaştırıldığında; NH5 ürününe ait FTIR spektrada: MMT'in FTIR spektrasında görülen 3628 cm^{-1} 'deki, 1045 cm^{-1} 'deki kilin yapısındaki SiOH gruplarından ileri gelen keskin absorpsiyon tepelerinin ve 970-450 cm^{-1} arasında ise yine kilin yapısındaki serbest OH gruplarının bükülme titreşimlerinden ileri gelen küçük absorpsiyon tepelerinin kaybolduğu görülmektedir. Bunların yanında başlıca 2980 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} ve 1238 cm^{-1} 'deki başlıca AA monomerindeki karboksil grubundaki çeşitli bağların titreşimlerinden ileri gelen absorpsiyon tepelerinin şiddetleri çok azalmıştır veya bu keskin tepeler kaybolmuştur veya ufak omuzlar haline gelmiştir. Bunun başlıca nedeni nanokompozit hidrojel meydana gelirken, kopolimerizasyon olmadan önce, MMT'nin yapısındaki yüzeylerde bulunan serbest SiOH gruplarının, AA monomerindeki COOH grupları ile esterleşme reaksiyonuna girmesi, AA'in MMT'in yüzeyinde graft olması ve takiben diğer monomer 2-DEAEMA kopolimerizasyon reaksiyonunun meydana gelmesidir. Dolayısıyla kopolimerizasyon esnasında, kil parçacıkları ile polimer zincirleri AA-2-DEAEMA-MMT şebeke yapısı oluşturmak üzere kimyasal olarak bağlanarak, AA-2-DEAEMA kopolimerinin MMT'in yüzeyine

graft olması şeklindeki bir yapı meydana ortaya çıkmıştır. Bunun sonucu olarak da bu kopolimer zincirleri MMT'in tabakalarının açılmasına neden olmuştur. Benzeri durumun kaynaklarda bulunan bir çalışmada [107] poliakrilamid/kil nanokompozit ürün hazırlanmasında da meydana geldiği, diğer bir çalışmada ise [116] poli(akrilikasit-co-akrilamid)/sepiyolit nanokompozit hidrojelini hazırlanması durumunda da görüldüğü bildirilmiştir. Belirtilen kaynağa göre muhtemel mekanizma aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.1. Kil ve monomerler arasında gerçekleşebilecek muhtemel esterleşme reaksiyon mekanizması

Yukarıda belirtildiği şekilde kil parçacıkları ile AA monomeri reaksiyonundan oluşan yapı dolayısıyla ortaya çıkan yeni bir bağ olan $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ yapısındaki $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ bağının titreşiminden ileri gelen $1150, 1028-1044 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunması gereken absorpsiyon tepesi [116] gerek üründeki kil miktarının az olması nedeniyle şiddetinin küçük olması ve gerekse de kopolimerin spektrasında $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ gruplarından ileri absorpsiyon tepeleri ile girişimli olduğundan görülememektedir.

5.1.2. XRD Analizi

Nanokompozit hidrojel ürünlerden seçilen NH1, NH5, NH10 ve MMT'e Bölüm 3.3.6'da belirtildiği şekilde uygulanan XRD analizi sonuçları Şekil 4.2. de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi MMT'in grafiğindeki kristal yapısına ait ($2\theta=7.4^\circ$) keskin kırınım pikinin, NH'lerin grafiklerinde görülmemesi ancak yaklaşık $2\theta=5.5^\circ$ 'de görülmesi nanokompozit yapılar oluşurken kil tabakalarının tamamen dağılmadığı (eksfolye yapı) yüksek oranda interkale yapının oluştuğunu göstermektedir [117].

Bölüm 4.3.'de anlatıldığı gibi Bragg eşitliği kullanılarak yapılan hesaplar sonucu, nanokompozit hidrojellerin içerdiği MMT'nin tabakaları arası mesafenin $1,193 \text{ nm}$ 'den $1,605 \text{ nm}$ 'ye genişlediği tespit edildi [117].

5.2. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞLARI

Ürünlerin destile suda şişme davranışları, başka deyişle denge şişme değerleri Tablo 4.2. ve Şekil 4.3.'de görülmektedir. MMT katkısı hidrojelin şişme davranışını %3 miktarına kadar olumlu etkilemiş en yüksek değer %1 MMT kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Bunun başlıca nedeni; killer bilindiği gibi hidrofilik bileşiklerdir, dolayısıyla şişme özelliği gösterirler, bu nedenle çalışmada kullanılan MMT'de hidrofilitesi yüksek bir kil olması nedeniyle %1 gibi düşük miktarlarda kullanıldığında jelin şişme özelliğini olumlu ölçüde etkilemektedir. Bu miktarın üzerinde kil kullanılması jelin şişme özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Killer hidrofil bileşikler olmalarına rağmen, %3-15 gibi yüksek miktarlarda kullanıldıklarında, jelin su absorpsiyonu kullanılan miktarlara bağlı olarak yavaş yavaş veya hızlı bir şekilde azalır. Bu ise kilin fazla miktarı polimer matriste etkileşim sonucunda yeni çapraz bağlanma noktalarının oluşumuna neden olarak jelin çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasına ve dolayısıyla daha az su absorpsiyonuna ve şişmesinin azalmasına neden olması şeklinde açıklanır.

Bu çapraz bağlanma; fiziksel olarak $-\text{COO}^- \dots \text{Mg}^{2+} \dots \text{OOC}-$ şeklinde veya kimyasal olarak kil yapısındaki silanol SiOH grupları ile monomerdeki COOH grupları arasındaki esterleşme reaksiyonu sonucunda kil yüzeyinde meydana gelebilmektedir [116]. Diğer araştırmalarda ise [105,118] bu husus, nanokompozit durumunda MMT tabakalarının nano ölçekte polimer matriste dağılımı ile MMT tabakaları ile polimer zincirleri arasında kuvvetli bir etkileşim sonucu çapraz bağlanmanın çok artması ve bunun sonucu olarak da jelin şişme derecesinin düşmesi şeklinde açıklanmıştır.

Ürünlerin şişme kinetiğine ait sonuçlar Tablo 4.3. ve Şekil 4.4.'de sunulmuştur. Bunlardan da görüleceği üzere NH1 diğer hidrojellere göre daha hızlı ve daha fazla su absorplamaktadır. Tüm ürünler 6 saat sonunda denge değerlerine ulaşmaktadırlar ve bu değerler 48 saat sonunda da değişmeden kalmaktadır.

Ürünlere suyun difüzyonu sırasında etkin olan kuvvetleri saptamak ve difüzyon hızını tespit edebilmek için Fick kanunundan yararlanıldı ve sonuçlar Tablo 4.4, 4.5 ve Şekil 4.5'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi n difüzyon üsteli değerleri H için NH ürünleri için 0.5' den büyük ve 1'den küçüktür ($0,5 < n < 1$). Bu durumda suyun hidrojele olan

difüzyon hızı polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha büyüktür ve dolayısıyla ürünlerin şişme hızını yavaş olan adım yani polimer zincirlerinin gevşeme hızı belirler. Fick olmayan tipte (non fickian) bir difüzyon söz konusudur [114].

Ürünlerin farklı pH'larda sulu çözeltilerdeki denge şişme değerleri Tablo 4.6.'da ve Şekil 4.6.'da verilmiştir. Görüldüğü gibi ürünlerin denge şişme değerleri en yüksek değer NH1 ürünü için elde edilmekle birlikte, destile sudaki değerlerden, beklenildiği gibi, bir hayli düşüktür. Bunun başlıca nedeni çeşitli pH'lardaki çözeltilerde ortamda bulunan farklı iyonlardan bilhassa katyonlardan ileri gelmektedir. Bilindiği gibi Flory's şebeke teorisine göre polimer şebekesi ile içerisinde bulunduğu ortam olan tuz çözeltisi arasındaki ozmotik basınç, tuz çözeltisinin bileşimine bağlı olarak genelde konsantrasyonun artması ile azalır. Ortamdaki karşıt iyonların (Na^+ , NH_4^+) polimer şebekesi içerisinde difüzyonu, onların anyonik gruplar (çalışmada kullanılan AA monomerindeki COO^- grupları) üzerinde koruyucu etki oluşturmasına neden olarak, jelin su absorpsiyonu belirgin bir şekilde azalır. Buna ilaveten polimer şebekesindeki karboksilat gruplarının kompleks oluşturabilme kabiliyeti katyonlar ile molekül içi ve moleküller arası komplekslerin oluşumuna neden olur. Bu ise jelin su absorpsiyonunun azalması şeklinde görülür [107]. Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi pH 7'de en düşük şişme değerinin elde edilmesinin sebebi, hidrojeldeki ve nanokompozit hidrojeldeki kopolimer yapısındaki polimer matrisin amfoter özellikte olması dolayısıyla, iyonize olduklarında zıt yüklü olan monomer birimlerinin, bu pH'da tüm polimer molekülünü yüksüz yani nötr duruma gelmesini sağlamalarından kaynaklanır. Bunun sonucunda pH 7'de ürünlerin tümü zwitter iyon davranışı göstermektedir ve şişme denge değeri en düşük seviyededir. Kun Xu ve arkadaşları da akriloloksietil trimetil amonyum klorür (DAC), akrilik asit (AA) monomerleri ve MMT kullanarak hem asidik hemde bazik çözeltilerde şişebilen bir amfoter nanokompozit hidrojel sentezlemişlerdir [119].

5.3. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

Ürün nanokompozit hidrojellerden seçilen bir seri ile yapılan sulu çözeltilerden asidik boyar madde adsorpsiyon uygulamalarına ait sonuçlar Tablo 4.7. ve Şekil. 4.7.'de verilmiştir. Görüldüğü gibi H ürün boyar madde adsorplamaktadır. Ancak adsorpsiyon

NH ürünler durumunda, kil mikrarına bağlı olarak daha hızlı olmaktadır. Bunun başlıca nedeni kilin tek başına iyi bir boyar madde adsorplayıcı bileşik olmasından ileri gelmektedir [57]. 72 saat sonunda ise tutulan boyar madde miktarı benzer değerlerdedir.

Ürün nanokompozit hidrojjelerin sulu çözeltiden boyar madde adsorpsiyonunun hangi kinetik modele (sınır tabakası difüzyon ve gözenek içi difüzyon hızı modeline) uygun olduğunun incelenmesi sonunda elde edilen değerler Tablo 4.8., 4.9, 4.10'da ve Şekil 4.8. ve 4.9'da verilmiştir. Tablo 4.10'dan da görüldüğü gibi R^2 korelasyon katsayılarının 1'e yakınlığı dolayısıyla; bu çalışmada elde edilen H ürünün boyar madde adsorpsiyonunun sınır tabakası difüzyon hızı modeline uygun olduğu, nanokompozit hidrojel ürünlerden ise NH₃ ürününün boyar madde adsorpsiyonunun ise gözenek içi difüzyon hızı modeline uygun olduğu saptanmıştır.

Ürünlerin sulu çözeltiden asidik boyar madde adsorpsiyonunun kinetiği pseudo birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik hız modeli denklemlerinden yararlanılarak incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.11., 4.12. ve 4.13.'de, Şekil 4.10. ve 4.11.'de verilmiştir. Tablo 4.13'de görüldüğü gibi R^2 korelasyon katsayılarının 1'e yakınlığı dolayısıyla; bu çalışmada elde edilen tüm ürünler için sulu çözeltiden asidik boyar madde adsorpsiyonu pseudo birinci dereceden kinetik göstermektedir. Ürünler içerisinde en yüksek R^2 korelasyon katsayısı NH₃ ürünü için elde edilmiştir.

Ürünlerin adsorplanan boyar madde konsantrasyonu ve adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişkiyi incelemek için, farklı konsantrasyonlarda dengedeki adsorpsiyonları ile izoterm modelleri oluşturulmuştur. Sonuçlar Tablo 4.14., 4.15., 4.16. ve 4.17.'de, Şekil 4.12., 4.13. ve 4.14.'de verilmiştir. Tablo 4.17.'den görüldüğü gibi R^2 korelasyon katsayılarının 1'e yakınlığı dolayısıyla; H ürünü ve seçilen ürün NH₅ genelde tüm izotermelere uygun adsorpsiyon davranışı sergilerken, en yüksek R^2 korelasyon katsayı H ürünü için BET izotermi durumunda elde edilmiştir.

5.4. NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN ELASTİK MODÜLLERİ

Denge şişme değerine ulaşmış ürün nanokompozit hidrojjelerin elastik modüllerinin belirlenmesi için Mooney-Rivlin eşitliğinden (denklem 2.22.) yararlanıldı. Elde edilen

sonuçlar Tablo 4.18., ve 4.19.’da, Şekil 4.15. ve 4.16.’da verilmiştir. Görüldüğü gibi kil miktarının artmasıyla, yukarıda Bölüm 5.2.’de belirtilen nedenlerden dolayı, ürünün yapısında çapraz bağ yoğunluğunun artması nedeniyle Şebeke yapısının dayanımı artmaktadır. Dolayısıyla nanokompozit hidrojel biçim değiştirmeye karşı daha dirençli hale gelerek bunun bir göstergesi olan elastik modül değerini yükselmiŐtir. En yüksek değer, beklenildiği gibi, çalışmada kullanılan en yüksek kil miktarında yani NH10 ürünü için elde edilmiştir. Kazutoshi Haraguchi ve arkadaşları N,N-dimetilakrilamid (DMAA) monomeri ve Laponit XLG kili kullanarak sentezledikleri nanokompozit hidrojellerin elastik modüllerinin içerdikleri kil miktarı ile orantılı olduğunu tespit etmişler [120].

5.5. SONUÇLAR

Bu tezle sunulan çalışmada; aynı miktarda AA, 2-DEAEMA monomerleri, NMBA apraz bağlama reaktifi ve farklı miktarlarda (ağırlıkça %1, 3, 5, 7 ve10) MMT kullanılarak elde edilmiş olan NH rnlerinin özellikleri kil kullanılmadan hazırlanan H ürününün özellikleri ile karşılaştırıldığında;

- FTIR tekniği ile karakterizasyonu sonucunda oluşum mekanizmasının; öncelikle AA monomeri ile kilin kimyasal reaksiyona girerek kil yüzeyinde graft olması, takiben 2-DEAEMA monomeri ve NMBA ile kopolimerizasyonun meydana gelmesi Şeklinde olduğu,
- XRD analizleri sonucunda da NH’lerin yapılarının; interkale yapı Şeklinde olduğu,
- Hidrojele çok az miktarda (%1 MMT) katıldığında; jelin su absorpsiyonunun önemli derecede iyileŐtiđi, MMT miktarının artmasıyla bu değerin deđiŐkenlik gösterdiği, dolayısıyla kil miktarının %3’n üzerine artmasıyla da (%5-10), nanokompozitin Şebeke yapısında çapraz bağ yoğunluğunun artması nedeniyle ürünlerin su absorpsiyonunun belirgin bir Şekilde azaldığı,
- Tüm ürünlere suyun difüzyon tipinin Fick tipi olmayan Şeklinde olduğu,
- Farklı pH’lardaki çözeltelerde, karşıt iyon etkileri dolayısıyla, beklenildiği gibi, su absorpsiyonlarının belirgin bir Şekilde azaldığı, ürünlerin tümünün pH=7’de zwitter iyon davranışı gösterdiği,

- Seçilen tüm NH ürünler durumunda, kil miktarının artmasıyla asidik boyar madde indigo carminenin sulu çözeltilerden adsorpsiyonun çok hızlı olduğu, adsorpsiyonun süreye bağlı olarak, H ürünü için sınır tabakası difüzyon hızı modeline, seçilen NH₃ ürünü için ise gözenek içi difüzyon hızı modeline uygun olduğu, tüm ürünler için adsorpsiyonun pseudo birinci dereceden kinetik gösterdiği, H ürünü ve seçilen ürün NH₅'in genelde tüm izotermlere uygun adsorpsiyon davranışı sergilediği, H ürünün BET izotermine uygunluğunun daha yüksek olduğu,
- H ve NH₁ ürünlerinin mekanik dayanımlarının düşük olduğu, buna karşın kil miktarının artmasıyla, polimer matrisdeki çapraz bağ yoğunluğunun da artması nedeniyle mekanik dayanımı daha yüksek nanokompozit hidrojellerin elde edilebileceği saptandı.

KAYNAKLAR

1. HAZER, B., 1993, *Polimer teknolojisi*, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 169-46
2. PİŞKİN, E., 1987, *Polimer teknolojisine giriş*, İnkılap kitabevi, 9789751056691
3. ORAKDOĞEN, N. ve OKAY, O., 2005, Effect of initial monomer concentration on the equilibrium swelling and alacticity of hydrogels, *European Polymer Journal* 42 (2006) 955-960
4. KARADAĞ, E., ÜZÜM, Ö.B., SARAYDIN, D., 2005, Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels, *Materials and design*, 26 (2005) 265-270
5. KARADAĞ, E. VE ÜZÜM, Ö.B., 2005, Sorption for removing Lauths Violets in aqueous solutions by chemically crosslinked poly(AAm-co-SA) hydrogels, *Polymer Bulletin*, 53 (2005) 387-392
6. YANFENG, C. VE MİN, Y., 2001, Swelling kinetics and stimuli-responsiveness of poly(DMAEMA) hydrogels prepared by UV-irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 61 (2001) 65-68
7. LİU, Y., ZHU, M., LİU, X., ZHANG, W., SUN, B., CHEN, Y., ADLER H.-J., P., 2005, High clay content nanocomposite hydrogels with suprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics, *Polymer*, 47 (2006) 1-5
8. BİLLMEYER, F.W., 1984, *Textbook of polymer science*, Jhon Wiley and Sons, QD381.352
9. SAÇAK, M., 2004, *Polimer kimyası*, Gazi kitabevi, 975-8640-27-5
10. BAYSAI, B., 1981, *Polimer kimyası*, Çağlayan basımevi, Ankara
11. XİE, J., LİU, X., LİANG, J., 2007, Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel, *Journal of applied polymer science*, 106 (2007) 1606-1613
12. GÜVEN, O., ŞEN, M., 2001, Preparation and characterisaiton of poly(N-vinyl-2-prolidone) hydrogels, *Polymer*, (2001) 7634-7652
13. MAHDAVİNİA, G.R., Pourjavadi, A., Hosseinzadeh, H., Zohuriaan, M.J., 2004, Modified chitosan 4. superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt and pH responsiveness proprties, *European polymer journal*, 40 (2004) 1399-1407
14. KİM, D. VE PARK, K., 2003, Swelling and mechanical proprties of superporous hydrogels of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine interpenetrating polymer networks, *Polymer*, 45 (2004) 189-196
15. 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
16. ÇAYKARA, T. ve Ayçiçek, İ., 2005, pH-responsive ionic poly(N,N-diethylaminoethyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels: synthesis and swelling proprties, *Journal of polymer science*, 43 (2005) 2819-2828
17. ORLOV, Y., XU, X., MAURER, G., 2005, Swelling of a N-isopropyl acrylamide hydrogel in two aqueous/organic two-phase systems, *Fluid phase equilibria*, 235 (2005) 18-25
18. JİN, X., HSİEH, Y.L., 2005, pH-responsive sweling behavior of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) bi-component fibrous hydrogel membranes, *Polymer*, 46 (2005) 5149-5160

19. BUCHHOLZ, F.L. VE PEPPAS, N.A., 1994, *Superabsorbent polymers: science and technology*, American chemical society, 0841230390
20. ÇAYKARA, T. VE AYÇİÇEK, İ., 2004, External stimuli-responsive characteristics of ionic poly[(N,N-diethylaminoethyl methacrylate)-co-(N-vinylpyrrolidone)] hydrogels, *Macromolecular materials and engineering*, 290 (2005) 468-474
21. BYRNE, M.E., PARK, K., PEPPAS, N.A., 2001, Molecular imprinting within hydrogels, *Advanced drug delivery reviews*, 54 (2002) 149-161
22. KÜÇÜKTEPE, S., *İki basamaklı polimerizasyon yöntemiyle makrogözenekli poli[2-(diethylamino)etilmetakrilat-ko-N,N-dimetilakrilamid] hidrojellerinin hazırlanması ve karakterizasyonu*, 2006, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi
23. ORAKDOĞEN, N. VE OKAY, O., 2007, Influence of the initiator system on the spatial inhomogeneity in acrylamide-based hydrogels, *Journal of applied polymer science*, 103 (2007) 3228-3237
24. ZHU, W. VE DİNG, J., 2006, synthesis and characterization of redox-initiated, injectible, biodegradable hydrogel, *Journal of applied polymer science*, 99 (2006) 2375-2383
25. CAN, H.K., DENİZLİ, B.K., KAVLAK, S., GUNER A., 2005, Preparation and swelling studies of biocompatible hydrogel systems by using gamma radiation-induced polymerization, *Radiation physics and chemistry*, 72 (2005) 483-488
26. AĞAÇKANLI, S., 2006, *Poli[N,N-(diethylamino)etil metakrilat-ko-N,N-dimetilakrilamid] hidrojelleri ve değişik pH değerlerine sahip yüzey aktif madde çözeltilerindeki şişme davranışları*, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi
27. KUNDAKÇI, S., 2006, *Akrilamid içeren polimerik hidrojel/kil kompozitlerin hazırlanışı, şişme karakterizasyonları ve yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması*, Yüksek lisans tezi, Adnan Menderes Üniversitesi
28. XUE, W., HUGLİN, M.B., LİAO, B., 2006, Observations on the swelling characteristics of the zwitterionic hydrogel of poly(1-3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium-betaine hydrogel, *European polymer journal*, 42 (2006) 3015-3023
29. SİYAM, T. VE ABD-ELATİF, Z.H., 1999, Gamma radiation-induced preparation of poly(dimethylaminoethyl methacrylate-acrylamide-acrylic acid) as exchanger, *J.M.S.-Pure and applied chemistry*, 36:3 (1999) 417-428
30. XU, S., CAO, L., WU, R., WANG J., 2006, Salt and pH responsive property of a starch-based amphoteric superabsorbent hydrogels with quaternary ammonium and carboxyl groups (II), *Journal of applied polymer science*, 101 (2006) 1995-1999
31. JİN, S., LİU, M., FEN, Z., CHEN, S., NİU, A., 2006, Synthesis and characterization of pH-sensitivity semi-IPN hydrogel based on hydrogen bond between poly(N-vinylpyrrolidone) and poly(acrylic acid), *Polymer*, 47 (2006) 1526-1532
32. TAŞDELEN, B., KAYAMAN-APOHAN, N., GÜVEN, O., BAYSAL B.M., 2005, Anticancer drug release from poly(N,isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels, *Radiation physics and chemistry*, 73 (2005) 340-345
33. RAMANUJAN, R.V. VE LAO, L.L., 2006, The mechanical behavior of smart magnet hydrogels composites, *Smart material and structures*, 15 (2006) 952-956
34. KURİSİĆ, M.K. VE FİLİPOVIĆ, J., 2006, Copolymer hydrogels based on N-isopropylacrylamide and itaconic acid, *Polymer*, 47 (2006) 148-155

35. SHAHALOM, S., TONG, T., EMMETT, S., SAUNDERS, B.R., 2006, Poly(DEAEMA-co-PEGMA): a new pH-responsive comb copolymer stabilizer for emulsions and dispersions, *Langmuir*, 22 (2006) 8311-8317
36. AKDEMİR, Z.S., 2005, *pH ve sıcaklığa duyarlı faz geçişi gösteren iç içe girmiş polimerik ağ yapıların sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi
37. DEMİRKOL, N., 2006, *Kitosan-poliakrilamid-polisitrakonik asit içeren yarı-IPN tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve lipaz salım davranışları*, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi
38. ZHAİ, M., CHEN, Y., Yİ, M., HA, H., 2004, Swelling behavior of a new kind of polyampholyte hydrogel composed of dimethylaminoethyl methacrylate and acrylic acid, *Polymer international*, 53 (2006) 33-36
39. ZHOU, X., WENG, L., CHEN, Q., ZHANG, J., SHEN, D., Lİ, Z., SHAO, M., XU, J., 2003, Investigation of pH sensitivity of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel, *Polymer international*, 52 (2003) 1153-1157
40. MANDRACCHIA, D., PİTARRESİ, G., PALUMBO, F.S., CARLİSİ, B., GIAMMONA, G., 2004, pH-sensitive hydrogel based on a novel photocross-linkable copolymer, *Biomacromolecules*, 5 (2004) 1973-1982
41. AİKAWA, K., MATSUMOTO, K., UDA, H., TANAKA, S., SHİMAMURA, H., ARAMAKİ, Y., TSUCHİYA, S., 1998, Hydrogel formation of the pH response polymer polyvinylacetal diethylaminoacetate (AEA), *International journal of pharmaceutics*, 167 (1998) 97-104
42. ZHANG, R., TANG, M., BOWYER, A., EİSENTHAL, R., HUBBLE, J., 2005, A novel pH and ionic strength sensitive carboxy methyl dextran hyrogel, *Biomaterials*, 26 (2005) 4677-4683
43. MOHAN, M.Y., MURTHY, P.S.K., RAO, K.M., SREERAMULU, J., RAJU, K.M., 2005, Swelling behavior and diffusion studies of high-water-retaining acrylamide/potassium methacrylate hydrogels, *Journal of applied polymer science*, 96 (2005) 1153-1164
44. ESCOBAR, J.L., GARCÍA, D., VALERİNO, A., ZALDÍVAR, D., HERNAEZ, E., KATİME, I., 2004, Cephazolina sodium release from poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-dimethylacrylamide) hydrogels, *Journal of applied polymer science*, 91 (2004) 3433-3437
45. CRİTTENDEN, B., VE THOMAS, W.J., *Adsorption technology and design*, 0706-1959-7
46. ALİ, A.EL-H., SHAWKY, H.A., REHİM, H.A.ABD EL, HEGAZY, E.A., 2003, Synthesis and characterization of PVP/Aac copolymer hydrogel and applications in the removal of heavy metals from aqueous solution, *European polymer journal*, 39 (2003) 2337-2344
47. PAN, G., KURUMADA, K.I., YAMADA, Y., 2008, Application of hydrogel for the removal of pollutant phenol in water, *Journal of the Chinese institute of chemical engineers*, 39 (2008) 361-366
48. GUİLHERME, M.R., REİS, A.V., PAULİNO, A.T., FAJARDO, A.R., MUNİZ, E.C., TAMBOURGİ, E.B., 2007, Superabsorbent hydrogel based on modified polysaccharide for removal Pb^{2+} and Cu^{2+} from water with excellent performance, *Journal of applied polymer science*, 105 (2007) 2903- 2909
49. TEWARİ, P.H., *Adsorption from aqueous solutions*, 0-306-40747-7
50. MOLİNA, M.J., GOMEZ-ANTON, M.R., RİVAS, B.L., MATURANA, H.A., PİEROLA, İ.F., 2000, Removal of Hg(II) from acid aqueous solution by poly(N-

- vinylimidazole) hydrogel, *Journal of applied polymer science*, 79 (2001) 1467-1475
51. ERKURT, F.E., 2006, *Reaktif boyar maddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi
 52. BAYRAMOĞLU, G., ARICA, M.Y., BEKTAS, S., 2007, Removal of Cd(II), Hg(II) and Pb(II) ions from aqueous solution using p(HEMA/chitosan) membranes, *Journal of applied polymer science*, 106 (2007) 169-177
 53. HU, J., CHEN, C., ZHU, X., WANG, X., 2009, Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes, *Journal of hazardous materials*, 162 (2009) 1542-1550
 54. RENAULT, F., MORIN-CRINI, N., GIMBERT, F., BADOT, P.M., CRINI G., 2008, Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid blue 25 from aqueous solutions, *Bioresource technology*, 99 (2008) 7573-7586
 55. CHEN, H., WANG, A., 2008, Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgitite composite, *Journal of hazardous materials*, (2008)
 56. HO, Y.S., 2004, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59 (2004) 171,177
 57. HO, Y.S., CHIANG, C.C., 2001, Sorption studies of acid dye by mixed sorbents, *Adsorption*, 7 (2001) 139-147
 58. BULUT, Y., GÖZÜBENLİ, N., AYDIN, H., 2007, Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells, *Journal of hazardous materials*, 144 (2007) 300-306
 59. GIMBERT, F., MORIN-CRINI, N., RENAULT, F., BADOT, P.M., CRINI, G., 2008, Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis, *Journal of hazardous materials*, 157 (2008) 34-36
 60. YILMAZ, Z., AKKAŞ, P.A., ŞEN, M., Güven, O., 2006, Removal of nitrite ions from aqueous solutions by poly(N,N-dimethylamio ethylmethacrylate) hydrogels, *Journal of applied polymer science*, 102 (2006) 6023-6027
 61. İLERİ, R., ÇAKIR, G., 2006, Bakır iyonlarının (Cu^{2+}) sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin matlab programı ile belirlenmesi, *Ekoloji*, 15,59 (2006) 8-17
 62. FORD, J., YANG, S., 2007, Directed synthesis of silica nanoparticles on micropatterned hydrogel templates tethered with poly(ethylenimine), *Chemistry of materials*, 19 (23) 5570-5575
 63. MA, J., XU, Y., FAN, B., LIANG, B., 2007, Preparation and characterization of sodium carboxymethylcellulose/poly(N,-isopropylacrylamide)/clay semi-IPN nanocomposite hydrogels, *European polymer journal*, 43 (2007) 2221-2228
 64. KARAKUŞ, S., 2006, *Polivinil klorid/bentonit nanokompozitin hazırlanması ve karakterizasyonu*, Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi
 65. LOIZOU, E., BUTLER, P., PORCAR, L., SCHMIDT, G., 2006, Dynamic responses in nanocomposite hydrogels, *Macromolecules*, 39 (4) 1614-1619
 66. KAYA, E.D., 2006, *Development of layered silicate/epoxy nanocomposite*, Yüksek lisans tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi

67. LEE, W.F., LEE, S.C., 2006, Effect of hydrotalcite on the swelling and mechanical behaviors for the hybrid nanocomposite hydrogels based on gelatin and hydrotalcite, *Journal of applied polymer science*, 100 (2006) 500-507
68. THOMAS, V., NAMDEO, M., MOHAN, Y.M., BAJPAI, S.K., BAJPAI, M., 2008, Review on polymer, hydrogel and microgel metal nanocomposites: a facile nanotechnological approach, *Pure and applied chemistry*, 45 (2008) 107-119
69. SCHEXNAİLDER, P., SCHMDİT, G., 2009, Nanocomposite polymer hydrogels, *Colloid polymer science*, 287 (2009) 1-11
70. HİLL, R.J., 2007, Electric-field-enhanced transport in polyacrylamide hydrogel nanocomposites, *Journal of colloid and interface science*, 316 (2007) 635-644
71. HARAGUCHİ, K., 2008, Nanocomposite hydrogels, *Current opinion solid state and materials science*, 11 (2007) 47-54
72. YENİCE, Z., 2008, *Synthesis of polymer-clay nanocomposite and characterization*, Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi
73. WIKIMEDIA FOUNDATION, INC, *Montmorillonite* [online], <http://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite>, [ziyaret tarihi: 20.03.09]
74. AKÇAY, D., 2006, *Poli(metil metakrilat)/bentonit nanokompozitin kütle polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi ve karakterizasyonu*, Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi
75. MA, J., ZHANG, L., Lİ, Z., LIANG, B., 2008, Preparation and characterization of porous poly(N-isopropylacrylamide)/clay nanocomposite hydrogels, *Polymer bulletin*, 61 (2008) 593-602
76. SAHİNER, N., 2006, Colloidal nanocomposite hydrogel particles, *Colloid polymer science*, 285 (2007) 413-421
77. ÖZKOÇ, G., 2007, *ABS/polyamide-6 blends, their short glass fiber composites and organoclay based nanocomposites processing and characterization*, Doktora tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi
78. THOMAS, V., YALLAPU, M.M., SREEDHAR, B., BAJPAI, S.K., 2007, A versatile strategy to fabricate hydrogel-silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity, *Journal of colloid interface science*, 315 (2007) 389-395
79. WANG, K.H., CHOİ, M.H., KOO, C.M., CHOİ, Y.S., CHUNG, I.J., Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites, *Polymer*, 42 (2001) 9819-9826
80. HUANG, X., XU, S., ZHONG, M., WANG, J., FENG, S., SHİ, R., 2008, Modification of Na-bentonite by polycations for fabrication of amphoteric semi-IPN nanocomposite hydrogels, *Applied clay science*, 42 (2009) 455-459
81. IŞIK, K., 2006, *Layered silicate/polypropylene nanomposites*, Yüksek lisans tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
82. BAĞCI, İ., *Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi*, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi
83. CAN, V., ABDURRAHMANOĞLU, S., OKAY, O., 2007, Unusual swelling behavior of polymer-clay nanocomposite hydrogels, *Polymer*, 48 (2007) 5016-5023
84. XU, S., ZHANG, S., YANG, J., 2008, An amphoteric semi-IPN nanocomposite hydrogels based on intercalation of cationic polyacrylamide into bentonite, *Materials letters*, 62 (2008) 3999-4002

85. YI, J.Z., ZHANG, L.M., 2007, Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels, *Bioresource technology*, (2007)
86. MURATA, K., HARAGUCHI, K., 2007, Optical anisotropy in polymer-clay nanocomposite hydrogel and its change on uniaxial deformation, *Journal of material chemistry*, 17 (2007) 3385-3388
87. KNAEBEL, A., REBRE, S.R., LEQUEUX, F., 1997, Determination of the elastic modulus of superabsorbent gel beads, *Polymer gels and networks*, 5 (1997) 107-121
88. ZHANG, W., LIU, Y., ZHU, M., ZHANG, Y., LIU, X., YU, H., JIANG, Y., CHEN, Y., KUCKLING, D., ADLER, H.J.P., 2006, Surprising conversion of nanocomposite hydrogels with high mechanical strength by posttreatment: from a low swelling ratio to an ultrahigh swelling ratio, *Journal of applied polymer science*, 44 (2006) 6640-6645
89. KIM, J.H., LEE, T.R., 2007, Hydrogel-templated growth of large gold nanoparticles: synthesis of thermally responsive hydrogel-nanoparticle composites, *Langmuir*, 23 (2007) 6504-6509
90. CHUROCHKINA, N.A., STARODOUBTSEV, S.G., KHOKHLOV, A.R., 1998, Swelling and collapse of the gel composites based on neutral slightly charged poly(acrylamide) gels containing Na-montmorillonite, *Polymer gels and networks*, 6 (1998) 205-215
91. WEIAN, Z., WEI, L., YUE'E, F., 2005, Synthesis and properties of a novel hydrogel nanocomposites, *Materials letters*, 59 (2005) 2876-2880
92. ABDURRAHMANOĞLU, S., CAN, V., OKAY, O., 2008, Equilibrium swelling behavior and elastic properties of polymer-clay nanocomposites hydrogels, *Journal of applied polymer science*, 109 (2008) 3714-3724
93. XIANG, Y., PENG, Z., CHEN, D., 2006, A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties, *European polymer journal*, 42 (2006) 2125-2132
94. HARAGUCHI, K., TAKEHISA, T., FAN, S., 2002, Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N-isopropylacrylamide) and clay, *Macromolecules*, 35 (2002) 10162-10171
95. 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, *Journal of applied polymer science*, 109 (2008) 16-22
96. LIU, P.S., LI, L., ZHOU, N.L., ZHANG, J., WEI, S.H., SHEN, J., 2006, Synthesis and properties of a poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent nanocomposite, *Journal of applied polymer science*, 102 (2006) 5725-5730
97. SATARKAR, N.S., HILT, J.Z., 2008, Magnetic hydrogel nanocomposites for remote controlled pulsatile drug release, *Journal of controlled release*, 130 (2008) 246-251
98. XIONG, L., HU, X., LIU, X., TONG, Z., 2008, Network chain density and relaxation of in situ synthesized polyacrylamide/hectorite clay nanocomposite hydrogels with ultrahigh tensibility, *Polymer*, 49 (2008) 5064-5071
99. MA, J., ZHANG, L., FAN, B., XU, Y., LIANG, B., 2008, A novel sodium carboxymethylcellulose/poly(N-isopropylacrylamide)/clay semi-IPN nanocomposite hydrogel with improved response rate and mechanical properties, *Journal of polymer science*, 46 (2008) 1546-1555

100. LIU, Y., ZHU, M., LIU, X., JIANG, Y.M., MA, Y., QIN, Z.Y., KUCKLING, D., ADLER, H.J.P., 2007, Mechanical properties and phase transition of high clay content clay/poly(N-isopropylacrylamide) nanocomposite hydrogel, *Macromol. Symp.*, 254 (2007) 353-360
101. SIDDARAMAIAH, P.L., 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 (2008) 756-763
102. PARANHOS, C.M., SOARES, B.G., OLIVEIRA, R.N., PESSAN, L.A., 2007, Poly(vinyl alcohol)/clay-based nanocomposite hydrogels: swelling behavior and characterization, *Macromolecular materials and engineering*, 292 (2007) 620-626
103. XIA, X., YIH, J., D'SOUZA, N.A., HU, Z., 2003, Swelling and mechanical behavior of poly(N-isopropylacrylamide)/Na-montmorillonite layered silicates composite gels, *Polymer*, 44 (2003) 3389-3393
104. LI, A., WANG, A., 2005, Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite, *European polymer journal*, 41 (2005) 1630-1637
105. SANTIAGO, F., MUCIENTES, A.E., OSORIO, M., RIVERA, C., 2007, Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly(sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behavior, *European polymer journal*, 43 (2007) 1-9
106. WU, J., WEI, Y., LIN, J., LIN, S., 2003, Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite, *Polymer*, 44 (2003) 6513-6520
107. ZHANG, J., WANG, A., 2007, Study on superabsorbent composites. IX: synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays, *Reactive and functional polymers*, 67 (2007) 737-745
108. KAŞGÖZ, H., DURMUS, A., 2008, Dye removal by a novel hydrogel-clay nanocomposite with enhanced swelling properties, *Polymer for advanced technologies*, 19 (2008) 838-845
109. LOPES, C.M.A., FELISBERTI, M.I., 2003, Mechanical behavior and biocompatibility of poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)-gelatin IPN hydrogels, *Biomaterials*, 24 (2003) 1279-1284
110. ZHAO, Y., KANG, J., TAN, T., 2006, Salt-, pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly(aspartic acid) and poly(acrylic acid), *Polymer*, 47 (2006) 7702-7710
111. PAULINO, A.T., GUILHERME, M.R., REIS, A.V., CAMPASE, G.M., MUNIZ, E.C., NOZAKI, J., 2006, Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide, *Journal of colloid and interface science*, 301 (2006) 55-62
112. MUNIZ, E.C., GEUSKENS, G., 2001, Compressive Elastic modulus of polyacrylamide hydrogels and semi-IPNs with poly(N-isopropylacrylamide), *Macromolecules*, 34 (2001) 4480-4484
113. LI, A., WANG, A., CHEN, J., 2004, Studies on poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composite. I. synthesis and characterization, *Journal of applied polymer science*, 92 (2004) 1596-1604
114. BAJPAI, S.K., JOHNSON, S., 2005, Superabsorbent hydrogels for removal of divalent toxic ions. Part I: synthesis and swelling characterization, *Reactive and functional polymers*, 62 (2005) 271-283

115. BELLAMY, L.J., 1975, *The infra-red spectra of complex molecules*, New York, Jhon Wiley, ISBN 0412 13850 6
116. ZHANG, F.Q., GUO, Z.J., GAO, H., Li, Y.C., REN, L., SHI, L., WANG, L.X., 2005, Synthesis and properties of sepiolite/poly(acrylic acid-co-acrylamide) nanocomposites, *Polymer bulletin*, 55 (2005) 419-428
117. RAY, S.S., OKAMOTO, M., 2003, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progress in polymer science*, 28 (2003) 1539-1641
118. JANOVAK, L., VARGA, J., KEMENY, L., DEKANY, I., 2008, Swelling properties of copolymer hydrogels in the presence of montmorillonite and alkylammonium montmorillonite, *Applied clay science*, (2008)
119. XU, K., WANG, J., XIANG, S., CHEN, Q., YUE, Y., SU, X., SONG, C., WANG, P., 2007, Polyampholytes superabsorbent nanocomposites with excellent gel strength, *Composites science and technology*, (2007)
120. HARAGUCHI, K., FARNWORTH, R., OHBAYASHI, A., TAKEHISA, T., 2003, Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N,N-dimethylacrylamide) and clay, *Macromolecules*, 36 (2003) 5732-5741

ÖZGEÇMİŞ

02.05.1983 yılında Ankara’da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Gebze’de tamamladım. 2000 yılında Gebze Lisesi’nden mezun oldum. 2001 yılında İstanbul Üniversitesi kimya mühendisliği bölümünü kazandım. 2003 yılında Unilever A.Ş.’de stajımı tamamladım. 2005-2006 öğretim yılında İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Kimyasal Teknolojiler Anabilimdalı’nda bir yıl süreyle öğrenci asistan olarak görev aldım. 2006 yılında lisans programından mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilimdalı, Kimyasal Teknolojiler programında yüksek lisans öğrenimime başladım.