



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN AKILLI  
HİDROJELLER İLE UZAKLAŞTIRILMASI**

**Gamze GÜNTEKİN**

**Kimya Anabilim Dalı**

Tezin Sunulduğu Tarih: **29.06.2010**

**Tez Danışmanı:**

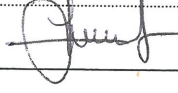
**Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ**

**ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

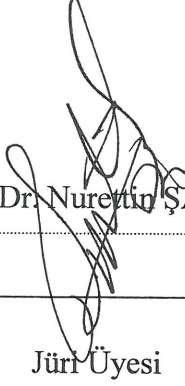
Gamze GÜNTEKİN tarafından Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ yönetiminde hazırlanan “Tekstil Boyar Maddelerinin Akıllı Hidrojeller ile Uzaklaştırılması” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir

Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ



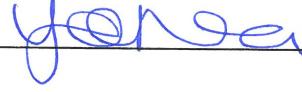
Yönetici

Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Yonca YÜCEER



Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 29.06.2010

Prof. Dr. İsmail TARHAN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2009/120 no'lu projeden desteklenmiştir.

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Gamze GÜNTEKİN

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumu belirleyen, tez çalışmamı bilgi ve yardımlarıyla yönlendiren, bilimsel bilgi tecrübelerini esirgemeyen ve her zaman desteğini arkamda hissettiğim yüksek lisans tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans eğitimim ve yüksek lisans çalışmalarım süresince bilimsel bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki tüm hocalarıma ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olduklarını hissettiren bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi her konuda yanımda olan ve beni sürekli destekleyen aileme çok teşekkür ederim.

Gamze GÜNTEKİN

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
AAc	Akrilik asit
AM	Akrilamid
AMPTCl	3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür
AKÇS	Alt kritik çözünme sıcaklığı
APS	Amonyum persülfat
ATRP	Atom transfer radikalik polimerizasyon
C <sub>B</sub>	Çözelti denge derişimi
C <sub>e</sub>	Adsorpsiyon sonrası çözelti derişimi
C <sub>i</sub>	Adsorpsiyon öncesi çözelti derişimi
D	Difüzyon katsayısı
dk	Dakika
DSİ	Denge sıvı içeriği
F	Şişme kesri
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
HOAc	Asetik asit
IPN	İç içe geçmiş ağ yapılı polimer
K <sub>f</sub>	Freundlich adsorpsiyon sabiti
kJ	Kilo Joule
K <sub>L</sub>	Langmuir adsorpsiyon denge sabiti
k <sub>s</sub>	Şişme hız sabiti
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Potasyum dihidrojen fosfat
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Dipotasyum hidrojen fosfat
MAA	Metakrilik asit
MBA	N,N'-metilenbisakrilamid
MMA	Metil metakrilat
$\overline{M}_c$	Çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi
M <sub>0</sub>	Tekrarlanan birimin mol kütlesi
m	Kütle
n	Difüzyon üsteli
NVP	N-vinil-2-pirolidon

NaOAc	Sodyum asetat
NaCl	Sodyum klorür
P	Porozite
PEG	Poliyeten glikol
PNIPAm	Poli(N-izopropil akrilamid)
PAM	Poliakrilamid
pI	İzoelektrik nokta
RBB-R	Remazol Brilliant Blue R
RBO-3R	Remazol Brilliant Orange 3R
Q	Maksimum adsorplanan madde miktarı
$Q_e$	Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı
$Q_{mon}$	Tek tabaka kapasitesi
$S_{mak}$	Hidrojel en yüksek şişme derecesi
t	Zaman
T	Sıcaklık
TEMED	N,N,N',N'-tetrametiletiendiamin
UV/GÖR Böl.	Ultraviyole görünür bölge
u	Bağlanma merkezi büyüklüğü
U	Tekrarlanan birim sayısı
V	Çözelti hacmi
$\chi$	Polimer-çözücü etkileşim parametresi
$\theta$	Kaplanan yüzey kesri
$\rho$	Yoğunluk
$\Phi$	Hacim kesri
$\zeta$	Gözenek büyüklüğü
$\Delta G$	Serbest entalpi değişimi
$\Delta H$	Entalpi değişimi
$\Delta S$	Entropi değişimi

## ÖZET

### TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN AKILLI HİDROJELLER İLE UZAKLAŞTIRILMASI

Gamze GÜNTEKİN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ

29.06.2010, 87

Bu çalışmada çapraz bağlı poli(3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür) p(AMPTCl), poli(akrilik asit) p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) kopolimerik hidrojellerin hazırlanması, karakterize edilmesi ve tekstil boyar maddesi adsorpsiyonundaki kullanımı amaçlandı. Ağ yapılı p(AMPTCl-co-AAc) kopolimerik hidrojelleri; AMPTCl ve AAc monomerlerinin radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlandı. Çapraz bağlı p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin sentezinde çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), redoks başlatıcısı ve hızlandırıcısı olarak amonyumpersülfat (APS) ve N,N,N',N',-tetrametilendiamin (TEMED) kullanıldı. Hidrojellerin spektroskopik incelemeleri Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile yapıldı. Deiyonize suda ve boya çözeltilerinde p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin dinamik şişme deneyleri çalışıldı ve şişme parametreleri hesaplandı. Hidrojellerin şişme davranışına ortam pH ve iyonik şiddetinin etkisi incelendi. Bu çalışmalar sonucu sentezlenen p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin poliamfolit özellikte oldukları anlaşıldı. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ( $\overline{M}_c$ ), gözenek büyüklüğü ( $\zeta$ ), çapraz bağ yoğunluğu ( $q$ ) gibi ağ yapı parametreleri hesaplandı. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerine Remazol Brilliant Blue R (RBB-R) ve Remazol Brilliant Orange 3R (RBO-3R) tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonu farklı sıcaklıklarda çalışıldı ve adsorpsiyon izotermi oluşturuldu. Sonuçlar; bazik boyaların hidrojelere adsorpsiyonun Freundlich izotermi ve Klotz eşitliğinin her ikisiyle de çok uyumlu olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar; p(AMPTCl-co-AAc) poliamfolit hidrojellerinin tekstil endüstrisinde önemli bir sorun olan

anyonik boyalar gibi kirleticileri içeren atık suların arıtılmasında adsorban olarak kullanılabileceğini önermektedir.

**Anahtar sözcükler:** Hidrojel, ağ yapı, poliamfolit, adsorpsiyon, tekstil boyası.



## ABSTRACT

### THE REMOVAL OF TEXTILE DYES WITH SMART HYDROGELS

Gamze GÜNTEKİN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Asist. Prof. Sema EKİCİ

29.06.2010, 87

In this study; it was aimed that preparing, characterization and using of crosslinked poly(3-acrylamidopropyl)-trimethylammonium chloride p(AMPTCl), poly(acrylicacid) p(AAc) and p(AMPTCl-co-AAc) hydrogels in adsorption studies of textile dye. p(AMPTCl-co-AAc) network hydrogels were obtained with the reaction of AMPTCl and AAc monomers by using radical polymerization. N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinker, N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TEMED) and ammonium persulphate (APS) as redox initiator system were used to obtain crosslinked p(AMPTCl), p(AAc) and p(AMPTCl-co-AAc) hydrogels. Spectroscopic investigations of hydrogels were done with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Dynamic swelling experiments of p(AMPTCl-co-AAc) hydrogels were studied in deionized water and aqueous dye solutions and swelling parameters were calculated. The effect of pH and ionic strength of environment onto the hydrogels swelling behaviors was examined. As a result of these investigations, it was realized that p(AMPTCl-co-AAc) hydrogels have got polyampholite properties. Network parameters such as average molecular weight of between crosslinks ( $\overline{M_c}$ ), mesh size ( $\zeta$ ), crosslinks density ( $q$ ) of hydrogels were calculated. The adsorption of Remazol Brilliant Blue R (RBB-R) and Remazol Brilliant Orange 3R (RBO-3R) textile dyes onto p(AMPTCl-co-AAc) hydrogels was studied at different temperature and adsorption isotherms were obtained. The results revealed that the adsorption of basic dyes onto hydrogels fit very well both Freundlich isotherm and Klotz equation. These results suggest that p(AMPTCl-co-AAc) polyampholite hydrogels can be

used as an adsorbent for the treatment of wastewater containing pollutants such as anionic dyes, which is an important problem for the textile industry.

**Keywords:** Hydrogel, network, polyampholite, adsorption, textile dye.

# İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
<b>BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Ön Kavramlar.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.1. Kondenzasyon Polimerleşmesi.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.3. Halka Açılma Polimerleşmesi.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Polimerlerde Çapraz Bağlanma.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3. Hidrojel.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3.1.1. Hazırlama Yöntemine Göre Hidrojeller.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3.1.2. Fiziksel Yapılarına Göre Hidrojeller.....</b>	<b>10</b>
<b>1.3.1.3. İçerdikleri Yan Gruplara Göre Hidrojel Çeşitleri.....</b>	<b>10</b>
<b>1.4. Poliamfolit Hidrojeller.....</b>	<b>10</b>
<b>1.5. Akıllı Hidrojeller.....</b>	<b>12</b>
<b>1.5.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller.....</b>	<b>12</b>
<b>1.5.2. pH Duyarlı Hidrojeller.....</b>	<b>13</b>
<b>1.5.3. Elektriksel Alana Duyarlı Jeller.....</b>	<b>14</b>
<b>1.5.4. Manyetik Alana Duyarlı Jeller.....</b>	<b>14</b>
<b>1.6. Hidrojellerde Şişme Davramışı ve Difüzyon Türü.....</b>	<b>14</b>
<b>1.7. Hidrojellerde Ağ Yapı Parametrelerinin Bulunması.....</b>	<b>17</b>
<b>1.8. Hidrojellerin Kullanım Alanları.....</b>	<b>19</b>
<b>1.9. Çevre Kirliliği.....</b>	<b>20</b>
<b>1.9.1. Boyar Maddeler.....</b>	<b>22</b>
<b>1.10. Adsorpsiyon.....</b>	<b>22</b>

1.10.1. Adsorpsiyon Türleri.....	24
1.10.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	25
1.10.3. Giles Adsorpsiyon İzotermi.....	27
<b>BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>31</b>
2. Literatür Araştırması .....	31
<b>BÖLÜM 3 - MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>42</b>
3.1. Materyal.....	42
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	42
3.2. Kullanılan Aletler.....	42
3.3. Çapraz Bağlı p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) Hidrojellerinin Hazırlanması.....	44
3.4. Çapraz Bağlı p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) Hidrojellerinin Karakterizasyonu.....	45
3.4.1. Spektroskopik Analiz .....	45
3.4.2. Şişme Deneyleri.....	45
3.4.3. Ağ Yapı Parametrelerinin Hesaplanması.....	46
3.4.4. Adsorpsiyon Deneyleri.....	47
<b>BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>48</b>
4.1. Çapraz Bağlı p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) Hidrojellerinin Karakterizasyonu.....	48
4.1.1. Spektroskopik Analiz .....	48
4.2. Şişme Çalışmaları .....	57
4.2.1. Denge Şişme Çalışmaları.....	58
4.2.2. Dinamik Şişme Çalışmaları .....	62
4.3. Ağ Yapı Parametrelerinin Hesaplanması.....	66
4.4. p(AMPTCl-co-AAc) Hidrojellerine Boyar Madde Absorpsiyonu.....	67
<b>BÖLÜM 5-SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>77</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>79</b>
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	VI

**BÖLÜM 1****GİRİŞ**

Çevre kirlenmesi endüstriyel gelişmeyle birlikte gün geçtikçe artmaktadır. Endüstride boya kullanımının yaygınlaşması ile endüstriyel atık sularından oluşan kirlilik de ciddi bir çevresel sorun oluşturmaktadır. Çevre sularına karışan ve fabrika atık sularında bulunan tekstil boyar maddelerinin uzaklaştırılmasında killer, zeolitler, aktif karbon, odun ve türevleri, kompozitler, polimerler ve polimerlerin önemli bir grubu olan hidrojeller adsorban olarak kullanılmaktadır (Jeon ve ark., 2008; Sharma ve ark., 2009).

Hidrojeller; hidroksil, karbonil, karboksil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme özelliğine sahip, su sever gruplar içeren ve bu nedenle yüksek orandaki suyu ya da biyolojik sıvıları yapılarında tutabilen polimerlerdir (Byrne ve ark., 2001). Hidrojel zincirlerinin çapraz bağı olması durumunda; su ve benzeri polar çözücülerde çözünmeyip, üç boyutlu olarak şişerler ve kendi kütlelerinin en az %20'si kadar çözücü alma yeteneğine sahiptirler. Hidrojellerdeki su; basınç altında bile zorlukla uzaklaştırılabilir (Bajpai ve ark., 2008).

Hidrojellerin hazırlanmasında akrilamid, metakrilamid, 2-hidroksietil metakrilat gibi yüksüz monomerler kullanıldığı gibi akrilik asit, metakrilik asit, 3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür, 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit gibi iyonik monomerler de kullanılmaktadır (Tan ve ark., 2007; Liu ve ark., 2009; Fevola ve ark., 2004). Hazırlanan hidrojelin özelliklerinin istenilen yönde artırılması amacı ile farklı türdeki monomerler bir araya getirilerek farklı polimerleşme tepkimeleri ve yöntemleri ile polimerleştirilebilmektedir. Bu şekilde hazırlanan hidrojelin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanmakta ve kullanım alanı genişletilmektedir (Üzüm ve ark., 2007). Poliamfolit hidrojeller (polielektrolitler) sözü edilen türlere iyi bir örnek olup anyonik ve katyonik fonksiyonel gruplar içerirler (Nisato ve ark., 1999). Fonksiyonel grupların özelliklerinden yararlanılarak poliamfolit hidrojeller; atık suların temizliği, pıhtılaştırma, geliştirilmiş yağ geri kazanılması gibi alanlarda kullanılmaktadır (Xu ve ark., 2007). Kopolimer poliamfolitler; asidik ve bazik gruplar içeren monomerlerin polimerleştirilmesi sonucu hazırlanmaktadır. Asidik ve bazik grupların zayıf olması durumunda poliamfolit hidrojelin sulu çözeltideki net yükü ortamın pH'ı ile değişebilmektedir (Ezell ve McCormick, 2007).

Bu çalışmada; her ikisi de iyonik karakterli olan 3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür (AMPTCl) ve akrilik asit (AAc) monomerlerinden yararlanılarak çapraz bağı

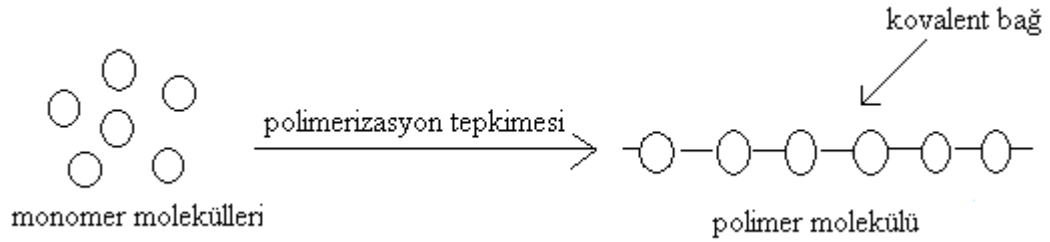
p(AAc), p(AMPTCl) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenleri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve tekstil boyar maddelerinin uzaklaştırılmasındaki kullanımı araştırılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) kullanılmış ve hidrojenler; çözeltilerde radikalik polimerleşme tepkimesine göre elde edilmiştir. Amonyum persülfat (APS) ve N,N,N',N'-tetrametiletiamin (TEMED) sırasıyla; redoks başlatıcısı ve hızlandırıcısı olarak kullanılmıştır. Silindirik geometride hazırlanan iyonik hidrojenlerin karakterizasyonu; farklı pH ve iyonik şiddete sahip çözeltilerde yapılan kütlece şişme çalışmaları ve infrared spektroskopisi ile irdelenmiştir. Çapraz bağlı iyonik hidrojenlerin yoğunlukları piknometrik yöntemle hesaplanarak, ağ yapı parametreleri bulunmuş ve sıcaklığın ağ yapı parametrelerine olan etkisi incelenmiştir.

Çevresel atık sulardaki renk kirliliğinin giderilmesinde kimyasal olarak çöktürme, membran ekstraksiyonu, çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Uygulanan tekniğin ekonomik ve etkili olması endüstriyel açıdan önemli parametrelerdir. Sözü edilen yöntemler arasında adsorpsiyon; uygulama bakımından kolay ve ekonomik olması nedeniyle çok kullanılan bir tekniktir (Jeon ve ark.,2008; Sharma ve ark., 2009). Bu çalışmada hazırlanan p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerinin; tekstil atık sularında bulunan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımının araştırılması amacı ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında; tekstil boyar maddesi olarak Remazol Brilliant Blue R (RBB-R) ve Remazol Brilliant Orange 3R (RBO-3R) kullanılmıştır. Boyar madde adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi araştırılarak, farklı sıcaklıklarda (20 °C ve 35 °C) adsorpsiyon izotermi oluşturulmuş ve oluşturulan izotermilerden yararlanılarak adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır.

### 1.1. Ön Kavramlar

Polimer; çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine az ya da çok düzenli bağlanarak oluşturduğu, büyük mol kütesine sahip yapılardır. Monomer molekülleri polimerleşme tepkimeleri üzerinden polimer moleküllerine dönüşürler (Şekil 1.1) (Saçak, 2008, s. 2).

Polimerlerdeki fonksiyonel grupların uygun kimyasal düzenlenmesi ile farklı özelliğe ve kullanım alanına sahip yeni polimerler elde edilebilmektedir. Bu özellik polimerlerin kullanım alanını büyük ölçüde genişletmektedir.

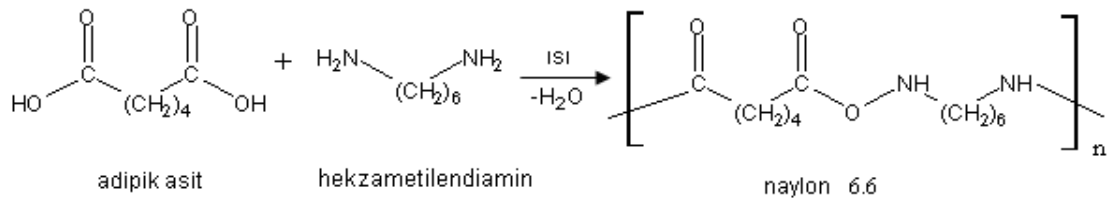


Şekil 1.1. Monomerlerden polimer zincirlerinin oluşumu.

Polimerlerin sentezlerinde yararlanılan tepkimeler; işleyiş mekanizmaları açısından kondenzasyon (basamaklı) polimerleşmesi ve zincir (katılma) polimerleşmesi şeklinde iki genel gruba ayrılmaktadır (Saçak, 2008, s.12).

#### 1.1.1. Kondenzasyon Polimerleşmesi

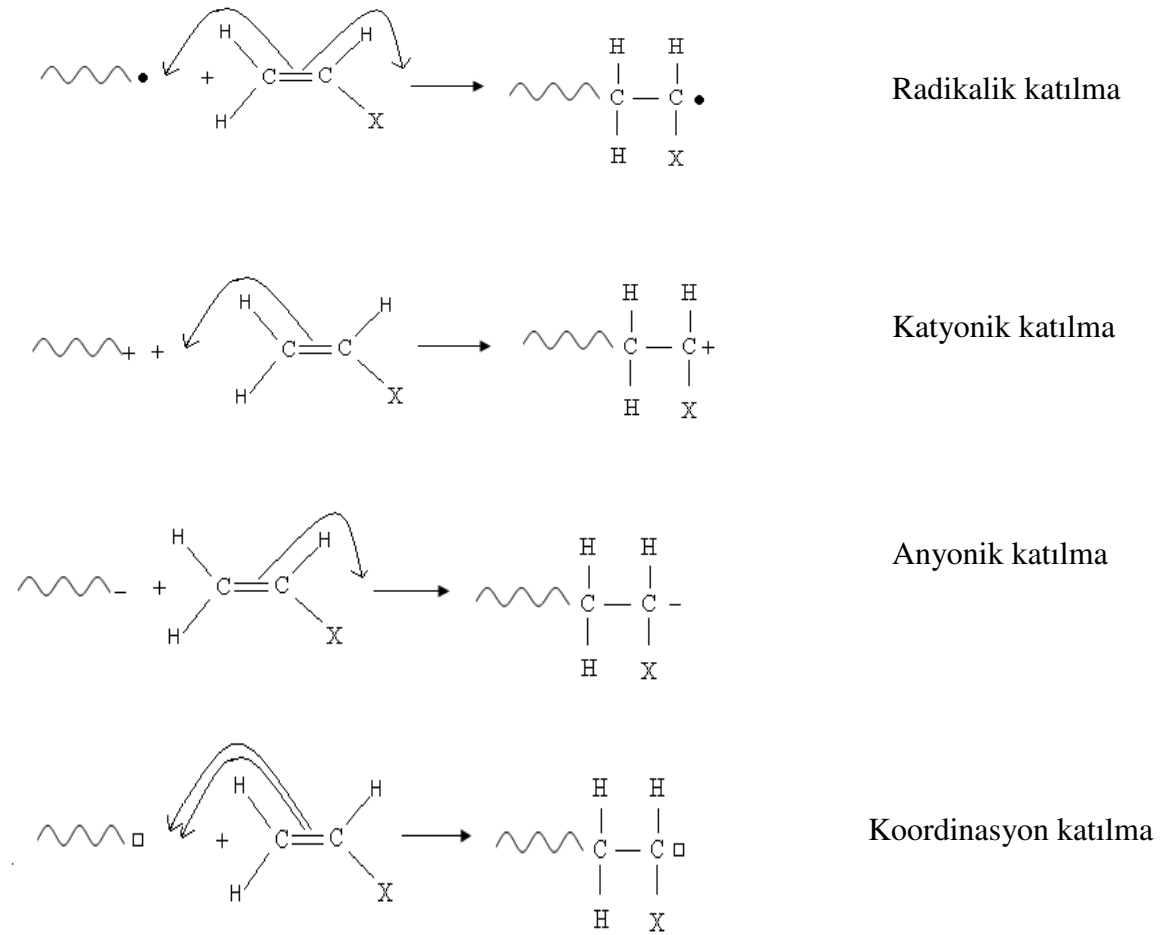
Kondenzasyon tepkimelerinin genel tanımı; fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup; bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  gibi küçük moleküller ayrılır (Şekil 1.1.1) (Saçak, 2008, s.13).



Şekil 1.1.1. Kondenzasyon polimerleşmesi ile naylon 6.6 oluşumu.

### 1.1.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi

Katılma polimerleşmesinde; monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerleşmenin her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Monomerler hızla aktif merkezlere ard arda katılırlar ve ortamdaki monomer derişimi tepkime süresince azalır. Zincir polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (anyon, kation) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir (Saçak, 2008, s.260-323). Bir vinil ( $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ) monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 1.1.2’de gösterilmiştir.

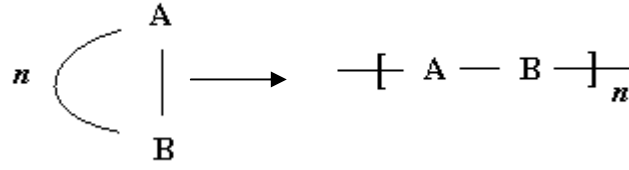


Şekil 1.1.2. Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.

### 1.1.3. Halka Açılma Polimerleşmesi

Halka açılma polimerleşmesi halkalı bileşiklerin polimerleşmesi anlamında kullanılır ve aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler.





Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler, halkalı amitler ve halkalı aminler halka açılma polimerleşmesi ile polimerleşebilirler. Genel gösterimden de anlaşılacağı gibi halka açılma polimerleşmesinde monomer molekülleri katılma polimerleşmesine benzer şekilde birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerleşmesine benzer şekilde polimerleşme ortamında aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir, monomerden büyük iki molekül tepkimeye giremez. Bu özellikleri açısından halka açılma polimerleşmesi katılma polimerleşmesine benzemektedir. Ancak; halka açılma polimerleşmesi bazı konularda katılma polimerleşmesinden ayrılır.

- i. Katılma polimerleşmesi ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka açılma polimerleşmesine yatkın monomerlerin çift bağ içermeye zorunlulukları yoktur.
- ii. Katılma polimerleşmesinde polimerleşmenin ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka açılma polimerleşme sistemlerinde basamaklı polimerleşmede olduğu gibi polimerleşmenin son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir.
- iii. Katılma polimerleşmesinde herhangi bir denge tepkimesi söz konusu değildir, bazı halka açılma polimerleşme sistemleri basamaklı polimerleşme tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler (Saçak, 2008, s.372-373).

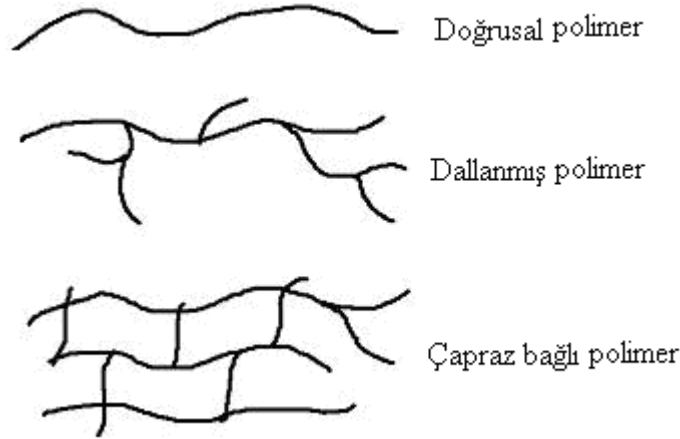
## 1.2. Polimerlerde Çapraz Bağlanma

Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağlı polimer denilen bu tip polimerlerde çapraz bağın yoğun olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem bir tek molekül gibi düşünülür. Ağ yapılı polimer örneğinden bir zincirin çıkarılması tüm polimer örneğinin harekete zorlanması anlamına gelir.

Polimerlerde çapraz bağlanma; çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer oluşumu sırasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabildiği gibi, oluşmuş polimer zincirlerinin bir çapraz bağlayıcı ile (N,N'-metilen bisakrilamid, etilen

glikol dimetakrilat, trimetilol propan triakrilat, glutaraldehit, glioksal, epiklor hidrin) kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de olabilmektedir. Ayrıca iyonlaştırıcı ışınlarla çapraz bağlayıcı kullanılmaksızın çapraz bağlanma da olabilmektedir (Saçak, 2008, s.10).

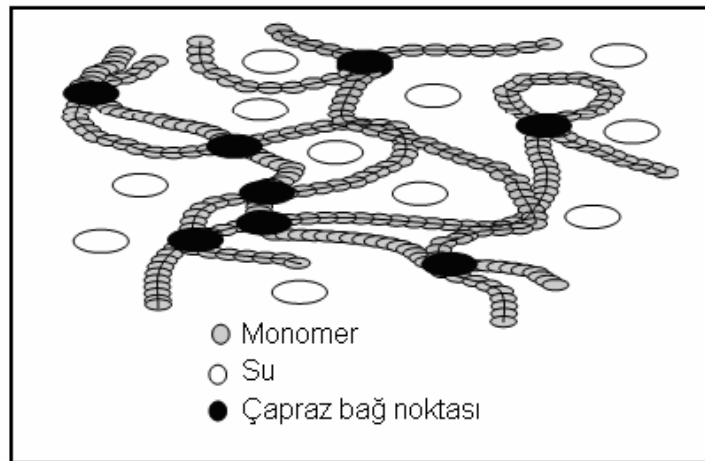
Doğrusal ya da dallanmış polimerler; zincir yapılarına göre polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Çapraz bağlı polimerlerde zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğundan çözücülerde çözünmeyip şişerler (Şekil 1.2.) (Karadağ ve ark., 2002).



Şekil 1.2. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri.

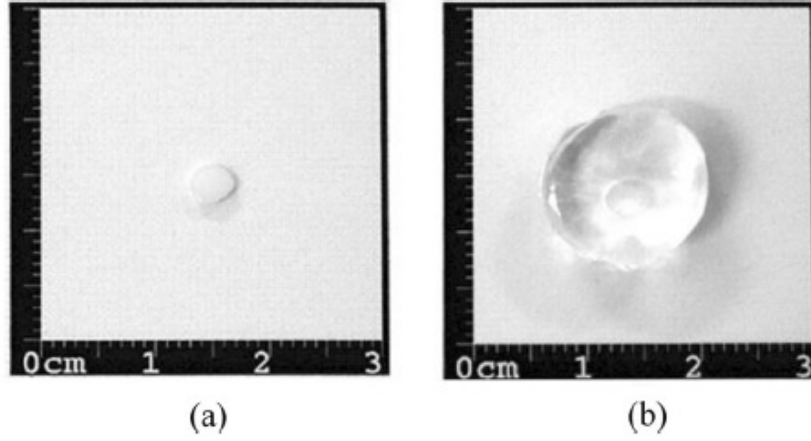
### 1.3. Hidrojel

Hidrojeller; yüksek orandaki suyu ya da biyolojik sıvıları yapılarında tutabilen, üç boyutlu, su, çapraz bağlayıcı ve polimer zincirlerinden oluşmuş, hidrofilik, ağ yapılı polimerlerdir. Hidrojeller yapılarına kendi kütlelerinin en az %20'si kadar su alma yeteneğine sahip olup suda şişerler (Şekil 1.3.1) (Bajpai ve ark., 2008).



Şekil 1.3.1. Su ortamına konulan jelin şişerek hidrojeli oluşurması.

Hidrojellerdeki su basınç altında bile zorlukla uzaklaştırılabilir (Bajpai ve ark., 2008; Gümüşderelioğlu, 2002). Şekil 1.3.2’de hidrojinin kuru halde ve su absorpladıktan sonraki hali karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Hidrojeller buldukları ortamın pH, iyonik şiddet, sıcaklık, manyetik alan, iletkenlik gibi özelliklerindeki değişime yanıt vererek faz geçişi gösterebilirler. Bu tür hidrojeller *ortama duyarlı* ya da *akıllı jeller* olarak bilinir.

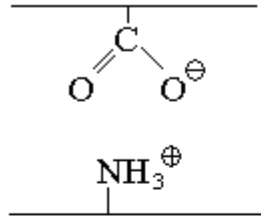


Şekil 1.3.2. (a) Kuru, (b) Şişmiş haldeki hidrojel.

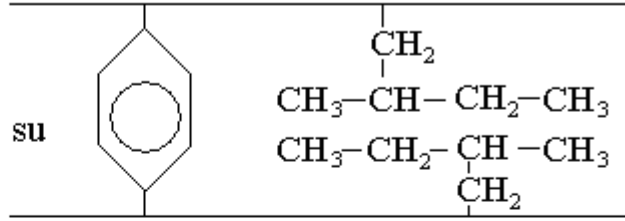
Hidrojeller; su ve fizyolojik sıvıları bünyelerinde tutarak şişme özelliği göstermeleri nedeniyle canlı dokulara benzerlik gösterirler. Bu özellikleri sayesinde tıp alanındaki çalışmalarda önemli bir yer edinmiştir. Ayrıca biyoteknoloji, gıda endüstrisi, eczacılık, veterinerlik, fotoğraf ve iletişim teknolojisi, kromatografi, inşaat endüstrisi, su arıtımı, ayırma yöntemleri ve tarım gibi birçok alanda potansiyel kullanıma sahiptir (Üzüm ve ark., 2009).

Hidrojellerin üç boyutlu yapısı; kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir (Şekil 1.3.3). Hidrofobik etkileşimler; fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimler olduğundan jelin şişme davranışını doğrudan etkilemektedir. Fiziksel çapraz bağlı jellerin dış çevre değişimine fazlaca duyarlı oldukları bilinmektedir (Üzüm ve ark., 2009; Barakat ve Şahiner, 2007).

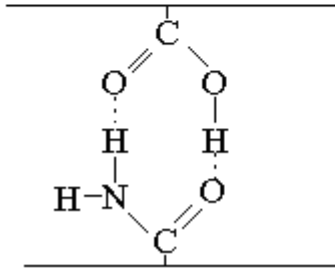
## İyonik Etkileşimler



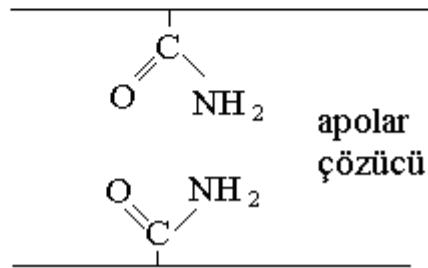
## Hidrofobik Etkileşimler



## Hidrojen Bağı



## Van der Waals Kuvvetleri

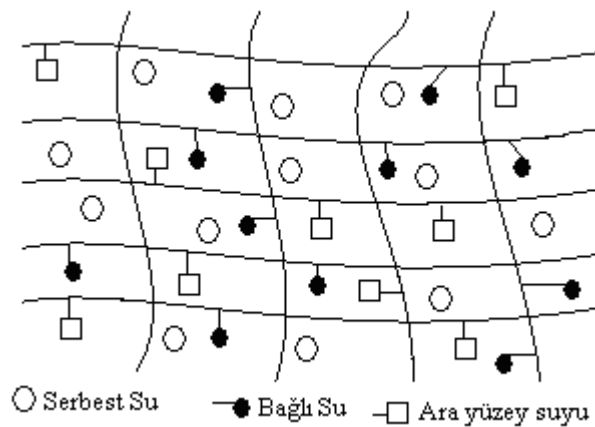


apolar  
çözücü

Şekil 1.3.3. Hidrojeller içindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi.

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır;

- *Bağlı su:* Polimerin polar grupları ile hidrojen bağı yapan sudur.
- *Ara yüzey suyu:* Polimerin hidrofobik (su sevmez) grubu çevresinde toplanan sudur.
- *Serbest ya da kütle suyu:* Polimerin gözeneklerini dolduran sudur. Polimer ile etkileşime girmeden gözenek içinde yer alır (Şekil 1.3.4) (Peniche ve ark., 1996).



Şekil 1.3.4. Şişmiş bir hidrojelde bulunan su türleri.

**1.3.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması**

Hidrojeller; hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma aşağıda şematik olarak gösterilmiş ve önemli hidrojel türlerinden bazıları alt başlıklar halinde açıklanmıştır (Bajpai ve ark., 2008; Peppas ve ark., 2000; Duran ve ark. 1999).

- *Hazırlama yöntemine göre hidrojeller;*
  - a) Homopolimer hidrojeller
  - b) Kopolimer hidrojeller
  - c) Çoklu hidrojeller
  - d) IPN hidrojeller
- *Fiziksel yapılarına göre hidrojeller;*
  - a) Amorf hidrojeller
  - b) Yarı - kristalin hidrojeller
  - c) Hidrojen bağlı hidrojeller
- *İçerdikleri yan gruplara göre hidrojeller;*
  - a) Nötral hidrojeller
  - b) İyonik hidrojeller
    - i. Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller
    - ii. Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller
    - iii. Poliamfolit hidrojeller
- *Akıllı hidrojeller;*
  - a) Sıcaklığa duyarlı hidrojeller
  - b) pH duyarlı hidrojeller
  - c) Elektriksel alana duyarlı jeller
  - d) Manyetik alana duyarlı jeller

**1.3.1.1. Hazırlama Yöntemine Göre Hidrojeller**

Homopolimer hidrojel; tek tür hidrofilik monomerden oluşan hidrojellerdir.

Kopolimer hidrojeller; en az bir tanesi hidrofilik yapıda bulunan iki komonomerin çapraz bağlanması ile hazırlanır. Kopolimerik hidrojellerde çapraz bağlanma kovalent ya da iyonik olarak gerçekleşebilir.

Çoklu polimer hidrojeller; iki ya da daha fazla türdeki komonomerin tepkimesi ile oluşurlar.

İç içe geçmiş ağ yapılı (IPN) hidrojel; en az iki tür hidrojelik polimer zincirlerinin üç boyutlu ağ yapısı oluşturacak şekilde tam ya da yarı çapraz bağlanması ile hazırlanan yapılardır. Hidrojelik polimerlerin IPN yapısı oluşturacak şekilde bir araya getirilmesi ile hedeflenen özelliklerin bir araya gelmesi sağlanır.

### **1.3.1.2. Fiziksel Yapılarına Göre Hidrojeller**

Amorf hidrojel; makromolekül zincirlerinin gelişigüzel yerleştiği, yarı kristalin hidrojel ise makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği hidrojel çeşitidir. Hidrojen bağlı yapılar ise; üç boyutlu yapının hidrojen bağlarıyla oluşturduğu hidrojelidir.

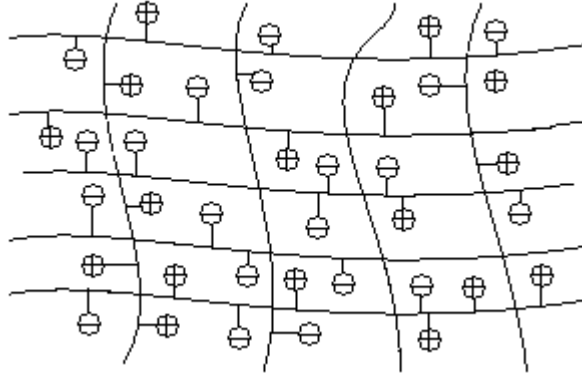
### **1.3.1.3. İçerdikleri Yan Gruplara Göre Hidrojel Çeşitleri**

İyonik olmayan hidrojel; yapılarında yüklü gruplar bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojelidir. İyonik hidrojel ise polielektrolitler olarak da bilinirler ve iyonik monomerlerden hazırlanırlar. Bu tip hidrojel; monomer yüklerinin pozitif ya da negatif olmasına göre katyonik, anyonik ve poliamfolit hidrojel olarak adlandırılırlar. Anyonik hidrojel, genellikle negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir anyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerlerinden oluşur. Katyonik hidrojel, pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerlerinden oluşur. Poliamfolit hidrojel; pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu yapılardır (Nisato ve ark., 1999).

## **1.4. Poliamfolit Hidrojeller**

Poliamfolitler; anyonik ve katyonik fonksiyonel gruplar içeren, iyonik polimerler olup polielektrolitler olarak da bilinirler (Şekil 1.4). Poliamfolit polimerler çapraz bağlı yapıda da hazırlanabilmektedir. Kopolimerik poliamfolitler; asidik ve bazik gruplar içeren monomerlerin polimerleştirilmesi sonucunda hazırlanır. Asidik ve bazik grupların zayıf olması durumunda poliamfolit polimerin sulu çözeltideki net yükü ortamın pH'ı ile değişebilir. İzoelektrik noktada (pI); polimerdeki pozitif ve negatif yük sayısı eşit olup, net yük sıfırdır. İzoelektrik nokta yakınında polimer; poliamfolit özellik gösterir. Aynı ya da komşu polimer zincirleri üzerindeki zıt yüklerin etkileşmesi sonucu sarmal yapı oluşur. Yük asimetrisinin fazla olması başka bir deyişle, izoelektrik pH değerinin altında ya da üstünde olması durumunda polimer polielektrolit olarak davranır. Ortam pH'ı düşürülürse poliamfolit pozitif, pH yüksekse negatif yüklü duruma geçer. Pek çok poliamfolit; ortam

pH'ının değişimine bağlı olarak gevşeme-büzüşme konformasyon davranışı gösterir (Sanjuan ve Tran 2008; Zhao ve ark.,2006; Ezell ve McCormick, 2007).



Şekil 1.4. Ağ yapılı iyonik bir polimer olan poliamfolitin gösterimi.

Poliamfolit zincirlerde pozitif ve negatif yükler zincir üzerinde gelişigüzel dağıtılabilir veya yüklerden biri uzun bloklar halinde sıralanabilir. Tek tipteki yük sayısı çok fazla ise poliamfolit çözeltilerin özellikleri polielektrolit çözeltilerin özelliklerine benzerdir. Bütün yükler eşit miktarda bulunursa; çözelti davranışı büyük ölçüde yük sıralamasına bağlıdır. Diblok poliamfolitlerin çözelti içerisindeki davranışları zıt yüklü polielektrolit karışımlarına benzer; bu amaç altında poliamfolitler çökebilir veya belirli şartlar altında çözünür kütle oluşturabilirler. Özellikle çözeltide bulunan rastgele poliamfolitlerin yüzeyi ve polielektrolitler arasındaki etkileşimler son zamanlarda yeniden incelenmektedir (Akinchina ve Linse, 2006).

Son yıllarda yapılan birçok teorik çalışmalar doğrusal poliamfolit zincirlerinin konformasyonlarının anlaşılmasına yönelik olmuştur. Net yükün büyük olması durumunda zincirlerin polielektrolitlere benzer davranışta olması beklenir. Ortama tuz eklendiğinde zincir içindeki etkileşimlerin zayıfladığı görülür ve bu durum zincirlerin şişmesine neden olur. Poliamfolit jeller ile yapılan deneysel çalışmalar şişme davranışlarının incelenmesine yöneliktir. Jellerin şişme davranışlarını yöneten temel kuvvet Coulomb etkileşimleridir. Örneğin; izoelektrik noktada poliamfolit jeller küçülür. Özellikle dengedeki poliamfolit jeller; iyonik şiddetin azalması ile çökerler ve yüksek tuz derişimlerinde şişerler. Net yük arttığında polielektrolit davranış gözlenir ve denge şişme derecesi tuz derişiminin artmasıyla azalır. Denge noktasına yakın poliamfolitler için poliamfolit davranışlar; yüksek tuz derişiminde görülür iken, düşük tuz derişimlerinde polielektrolit etkiler baskındır (Zhao ve ark.,2006; Nisato ve ark.,1998).

Sentetik poliamfolitler üzerindeki ilk çalışmalar 1950'den beri yapılmaktadır. Bu materyaller; protein gibi biyolojik sistemlerden daha karmaşık bir model oluşturduklarından dolayı çok fazla ilgi görmüştür (Doğu ve ark., 2009). İyonikleşmiş grupları taşıyan bazı sentetik polimerler, poliamfolitlerin bir sınıfı olarak göz önüne alınabilir ve bunların deneysel davranışları teorik yaklaşımlardaki tahminlere benzer özelliktedir (Kudaibergenov ve Ciferri, 2007). Poliamfolitlerin şişme davranışları pH, sıcaklık, çözücü, iyonik kuvvet, elektriksel alan gibi çevre şartlarına bağlıdır (Zhao ve ark., 2006). Proteinler; doğal poliamfolitler sınıfına girerler ve proteinlerin davranışları da poliamfolitlerin davranışlarına benzemektedir (Kudaibergenov ve Ciferri, 2007).

Poliamfolitlerin iyonik şiddete duyarlı davranışları; endüstriyel uygulamalarda yer almalarına olanak sağlamıştır. Bu tür poliamfolitler; çözelti viskozitesinin ve ani pH değişimlerinin önemli olduğu durumlarda (yağların geri kazanımı) özellikle tercih edilmektedir (Ezell ve McCormick, 2007). Poliamfolitlerin sözü edilen eşsiz özellikleri; uygulama alanlarının genişlemesine neden olurken mekanik dayanımlarının zayıf olması istenmeyen bir durumdur. Poliamfolit hidrojellerin dayanımlarının iyileştirilmesi amacıyla yapıya polimerik ve hidrojelik türler ve inorganik bileşikler eklenerek mükemmel özellikte malzemelerin hazırlanması mümkün olmaktadır (Xu ve ark., 2007).

### **1.5. Akıllı Hidrojeller**

Buldukları ortamda oluşan pH, sıcaklık, iyonik şiddet, çözücü bileşimi, elektrik alan, magnetik alan değişimlerine karşı şişme ya da büzüşme özelliği gösteren hidrojellere akıllı hidrojeller denir (Patrizi ve ark., 2008).

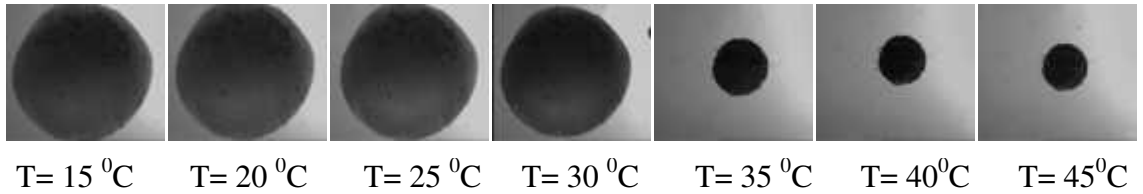
#### **1.5.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller**

Bu polimerlerin en önemli özellikleri diğer materyallerin aksine sıcaklık artışı ile büzüşmesidir. Sıcaklık belli bir değerin üstüne çıktığında faz ayrımı meydana gelerek hidrojel büzülür. Bu sınır sıcaklık değerine alt kritik çözünme sıcaklığı (AKÇS) adı verilir (Bajpai ve ark. 2008; Patrizi ve ark., 2008). Sıcaklığa duyarlı polimerlerin ortak özelliği; metil, etil ve propil grupları gibi hidrofobik gruplar içermeleridir. Poli(N-izopropil akrilamid) (PNIPAm); sıcaklığa duyarlı polimerler içinde en çok kullanılan polimerdir. Poli(N,N- dietil akrilamid) (PDEAAm) de vücut sıcaklığına yakın bir alt kritik çözünme sıcaklığı (25-32 °C) içermesi nedeniyle çok kullanılmaktadır. NIPAm kopolimerleri; NIPAm'in AKÇS değerini değiştirmek amacıyla butil metakrilat (BMA) gibi diğer monomerler kullanılarak da hazırlanabilmektedir (Qiu ve Park, 2001).



Sıcaklık duyarlı hidrojeller; sıcaklığa duyarlı çapraz bağlayıcı maddeler kullanılarak da sentezlenebilmektedirler. Bu amaçla; suda çözünen sentetik polimerler ve protein içerikli türlerden oluşan IPN hidrojeller hazırlanmıştır. Bu tür hidrojeller protein içerikli türün neden olduğu konformasyonel geçişler sayesinde sıcaklığa duyarlı olarak büzülme – gevşeme davranışı gösterirler (Qiu ve Park, 2001).

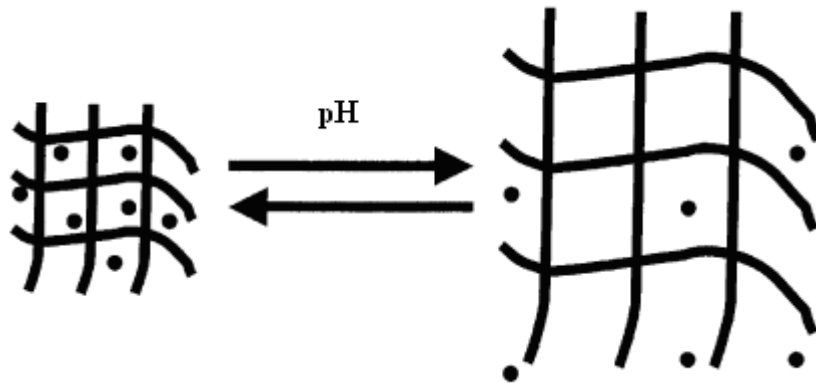
Hidrojellerin sıcaklık değişimine karşı gösterdikleri şişme ve büzüşme davranışları geri dönüşlüdür. Şekil 1.5.1.'de sıcaklık artışına karşı hidrojeldaki ani hacim değişiklikleri görülmektedir. Hidrojellerin bu şişme ve büzüşme gibi özellikleri doku mühendisliği ve kontrollü ilaç salımı gibi biyotıp uygulamalarında yer bulmalarına olanak sağlamıştır (Bajpai ve ark. 2008; Patrizi ve ark., 2008).



Şekil 1.5.1. Ortam sıcaklığının değiştirilmesi ile hidrojellerde gözlenen şişme-büzüşme davranışı.

### 1.5.2. pH Duyarlı Hidrojeller

pH duyarlı hidrojeller; polimer zincirinde asidik veya bazik fonksiyonel grupların bulunduğu yapılardır. Bu tip yapılar; sulu ortamda iyonik kuvvet değişimi ve uygun pH' a cevap olarak her biri bir protonu alır veya bırakır ve pH' a bağlı olarak şişme ya da büzülme davranışı gösterirler (Şekil 1.5.2).



Şekil 1.5.2. Ortam pH'nın değişmesi ile anyonik hidrojelin şişmesi ve tutuklanan türü salması.

Polielektrolit hidrojellerin şişmesi başlıca polimer zincirindeki yükler arasındaki elektrostatik itme nedeniyle oluştuğu için şişmenin büyüklüğü; itmeyi azaltan (pH, iyonik şiddet, karşı iyonlar gibi) herhangi bir koşuldaki etkilenir. Polielektrolit hidrojellerin pH'a duyarlılığı ve şişmesi; 2-hidroksietil metakrilat, metil metakrilat ve maleik anhidrit gibi nötral monomerler kullanılarak ayarlanabilir. Farklı monomerler; polimer zincirine farklı hidrofobik niteliği kazandırır ve bu durum da pH'a duyarlı farklı davranışa neden olur (Gupta ve ark., 2002).

### **1.5.3. Elektriksel Alana Duyarlı Hidrojeller**

Jel gözenekli zar (membran) şeklinde hazırlanır ve kenarlarındaki bir desteğe tutturulur. Elektrik akımı uygulayarak jel büzülmesi veya şişmesi sağlanabilir. Jel büzülmesinde zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman gözenekler büzülür ve akış durur. Akımı orta değerlerde tutarak gözenek boyutu kontrol edilebilmektedir. Böylelikle hangi akım değerlerinde hangi moleküllerin zardan geçebileceğinin tayini mümkün olmaktadır. Özellikle bu tür sistemler değişik boyuttaki molekülleri içeren karışımların ayrılmasında çok sık kullanılmaktadır. Zayıf çapraz bağlı polielektrolit jelden oluşan sisteme elektrik akımı verildiğinde jel; insülinin dışarı sızmasına izin verir, akım kesildiğinde ise akışı durdurur. Aseton-su karışımına batırılmış poliakrilamid jelde yarım voltluk elektriksel alan uygulanmasıyla milimetreye uygulanan 5 voltluk elektrik akımı jel partiküllerini büzer ve 1 mikron çapındaki partiküller 1 milisaniyede orijinal hacimlerinin % 4'üne büzülürler. Bu hızlı cevap, jellerin robotlar veya diğer mekanik aygıtlarda veya insan protezlerinde kas olarak kullanılmasını sağlar (Bajpai ve ark. 2008; Patrizi ve ark., 2008).

### **1.5.4. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller**

Kolloidal haldeki manyetik parçacıkların çapraz bağlı hidrojenlerin içine yerleştirilmesiyle oluşur. Manyetik alanın polaritesinin değişmesiyle birlikte jel ısınır, manyetik alan kaldırıldığında ise soğuyarak başlangıç haline gelir ve bu sırada salınması istenen türün dışarı çıkması sağlanır (Bajpai ve ark. 2008; Patrizi ve ark., 2008).

### **1.6. Hidrojellerde Şişme Davranışı ve Difüzyon Türü**

Hidrojenlerin karakterize edilmesinde uygulanan en temel yöntemlerden birisi şişme davranışının incelenmesidir. Denge şişme değerleri ve şişme kinetiği ile çözücü

difüzyonun türünün bilinmesi; hidrojinin karakterizasyonu ve endüstriyel kullanımı için oldukça önemlidir. Şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü veya difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan jelin kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur.

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesiyle şişmeye başlar. Belirli bir süre sonunda çözücünün jele girme hızı ve jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum, en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur.

Hidrojellerin kütlece şişme derecesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\%S = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100$$

Eşitlikteki  $m_o$ ; başlangıçtaki kuru polimer kütleini,  $m_t$ ; t süre sonraki şişmiş polimer kütleini göstermektedir.

Denge durumuna ulaşıldığında ise şişmiş polimer en büyük şişme değerine sahiptir.

Jelin dengedeki sıvı içeriği ( $\%DSI$ );

$$\%DSI = \frac{m_d - m_o}{m_d} \times 100$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte  $m_d$ ; polimerin dengedeki ıslak kütleini göstermektedir.

Şişme denemeleri sonucu oluşturulan şişme eğrileri; bir hiperbole benzeyen polimerlerin şişme kinetiği ikinci dereceden varsayılır ve;

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

eşitliği uygulanır. Eşitlikte  $dS/dT$ ; şişme hızını,  $S_{mak}$ ; jelin denge anındaki ( $t_{den}$ ) şişme değerini,  $S$  ise; t anındaki şişme değerini göstermektedir.

Eşitliğin  $t=0$  için  $S=0$  ve  $t= t_{den}$  için  $S = S_{mak}$  sınır koşullarında integre edilmesiyle;

$$\frac{t}{S} = A + Bt$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte  $A(=1/S_{mak}^2 k_s)$ ; başlangıç hızının ( $1/r_o$ ) tersi,  $B(=1/S_{mak})$  ise en büyük şişme değerinin tersi ve  $k_s$ ; şişme hız sabitini göstermektedir.

Hidrojellerin şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Şişme özelliği gösteren polimerde difüzyon;

$$F = \frac{m_t}{m_d} = kt^n$$

eşitliği yardımıyla incelenmektedir. Bu eşitlikte  $F$ ; çözücü kesrini,  $n$ ; çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli,  $k$ ; jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen bir sabiti göstermektedir.

Çapraz bağlı polimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Difüzyonun temelleri 1855 yılında Fick tarafından ortaya atılmıştır (Şolpan ve Kölge, 2005).

Çözücünün difüzyon hızı ve polimer çözücü sisteminin durulma hızı polimerlerde şişmeyi denetleyen iki önemli parametredir. Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak adlandırılır. Difüzyon türlerini aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür;

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

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

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

Şişme kinetiğinin incelenmesinde önemli olan parametrelerden birisi de difüzyon katsayısıdır. Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı  $D$ ;

$$k = 4(D/\pi a^2)^n$$

eşitliği yardımıyla hesaplanmaktadır. Eşitlikte  $a$ ; jelin yarıçapıdır.

Difüzyon türünün belirlenebilmesi için  $n$  parametresinin bilinmesi gerekir. Difüzyon üsteli  $n$ , şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve jele giren çözücü kütlelerinin %60'lık kesimini oluşturduğu ( $F < 0,60$ ) ana dek geçen zaman aralığında  $\ln F - \ln t$  doğrusunun eğiminden bulunabilmektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır (Üzüm ve ark., 2009).

Hidrojellerin şişme davranışını açıklayan teorik modeller geliştirmek için çok sayıda deneme yapılmıştır. Bu şişme teorilerden en çok kullanılanı Flory ve Rehner tarafından geliştirilen, jellerin şişme davranışını çapraz bağların tetrafonksiyonel olduğuyla açıklayan teoridir. Flory-Rehner teorisi her ne kadar sistemin serbest entalpisindeki değişime karışma ve elastik serbest entalpiyi dahil ettiği için eleştirilse de daha sonra geliştirilen bir çok

teorinin çıkış kaynağını oluşturmaktadır (Saraydın ve ark., 2002; Öztop ve ark., 2003; Ekici ve ark., 2006; Kundakci ve ark. 2007).

### 1.7. Hidrojellerde Ağ Yapı Parametrelerinin Bulunması

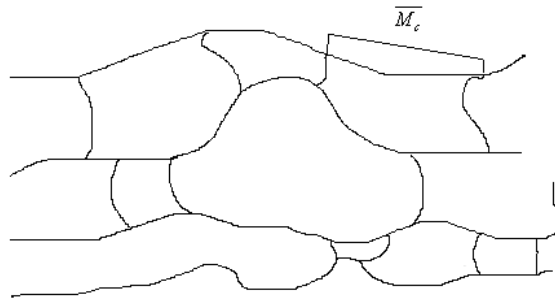
Hidrojellerin ağ yapılarının karakterizasyonu; düzenli, düzensiz, az ya da çok çapraz bağlı ve kusurlu ağ yapı oluşması gibi olasılıklar nedeniyle oldukça karmaşık ve zor bir işlemdir. Ağ yapıdaki bu özelliklerden dolayı çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağlar arası mol kütlelerinin yalnızca ortalama değerleri kuramsal ya da deneysel olarak bulunabilmektedir. Bu yöntemler;

- Şişme deneyleri
- Kimyasal yöntem
- Dinamik mekanik deneyler
- Elastik modül yöntemi
- Sürünme deneyleri
- Camsı geçiş sıcaklığının değişmesidir.

Polimerik ağ yapıların çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesinde en çok kullanılan kuramlar; denge şişme kuramı ve kauçuksal elastikiyet kuramıdır.

Ağ yapılı nötr polimerlerin şişmesine ilişkin denge şişme kuramına göre bir çözücü içindeki ağ yapı polimer; şişme potansiyeli ve elastiklik potansiyeli olarak tanımlanan polimer ile çözücü arasındaki etkileşimlere bağlı olarak belirli bir sınır değere (dengeye) kadar şişer. Şişme ve elastiklik potansiyeli dengeye ulaşıldığında, birbirine zıt yönde ve eşit değerde olur.

Çapraz bağın az veya çok olmasını karakterize eden sınır değer, “çapraz bağlar arasında kalan molekül zincirinin ortalama molekül kütlesi” ile verilir ve  $\overline{M}_c$  ile gösterilir (Şekil 1.7) (Akovalı, 1984). Bu parametre çapraz bağlı polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerine önemli derecede etki eder (Saraydın ve ark., 2002; Çaykara ve Turan, 2006).



Şekil 1.7. Çapraz bağlı bir polimerde  $\overline{M}_c$  nin gösterimi.

Çapraz bağlar arası ortalama mol kütlelerinin ( $\overline{M}_c$ ) hesaplanabilmesi amacıyla Flory-Rehner eşitliği sıkça kullanılmaktadır;

$$\overline{M}_c = -\rho_p V_S \Phi^{1/3} [\ln(1 - \Phi) + \Phi + \chi \Phi^2]^{-1}$$

Eşitlikte  $\rho_p$ ; kuru haldeki polimer örneğinin yoğunluğunu,  $V_S$ ; kullanılan çözücünün molar hacmini göstermektedir.  $\Phi$ ; hacim kesri ve  $\chi$ ; polimer-çözücü etkileşim parametresi aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanır;

$$\Phi = \left[ 1 + \frac{\rho_p}{\rho_s} \left( \frac{M_a}{M_b} \right) - \frac{\rho_p}{\rho_s} \right]^{-1} \quad (1)$$

Eşitlikte  $\rho_s$ ; çözeltilerin yoğunluğunu,  $M_a$  ve  $M_b$  sırasıyla şişmiş hidrojel kütlesi ve kuru hidrojel kütlesini göstermektedir. (1) eşitliğinden hesaplanan  $\Phi$  değerlerine karşılık T grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden  $d\Phi/dT$  değeri bulunur ve (2) eşitliğinde yerine konularak  $\chi$  parametresi hesaplanır;

$$\chi = [\Phi (1 - \Phi)^{-1} + N \ln(1 - \Phi) + N\Phi] [2\Phi - \Phi^2 N - \Phi^2 T^{-1} (d\Phi/dT)^{-1}]^{-1} \quad (2)$$

$N$  parametresi;

$$N = [(\Phi/3)^{2/3} - 2/3] [\Phi^{1/3} - 2\Phi/3]^{-1}$$

eşitliğinden bulunur (Kulkarni ve ark., 2000).

Polimerik ağ yapıların çapraz bağ yoğunluğunun bilinmesi, bu maddelerin mekanik ve fiziksel özelliklerine etkisi ve pratik uygulamalardaki davranışlarından dolayı önemlidir. Çapraz bağ yoğunluğu ( $q$ ), çapraz bağlı birimlerin mol kesri olarak tanımlanır ve;

$$q = M_0 / \overline{M}_c$$

eşitliğinden hesaplanır. Burada  $M_0$ ; tekrarlanan birimin mol kütlelerini göstermektedir. Polimerdeki çapraz bağlar arasında tekrarlanan birim sayısı ( $U$ );

$$U = \overline{M}_c / M_0$$

eşitliğinden ve  $M_0$  değeri ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır;

$$M_0 = \frac{n_1 \times M_1 + n_2 \times M_2}{n_1 + n_2}$$

Eşitlikte görülen  $n_1$  ve  $n_2$  sırasıyla birinci ve ikinci tür monomere ait mol sayısını;  $M_1$  ve  $M_2$  ise monomerlerin mol kütlelerini göstermektedir.

Polimerik zincirin başlangıçtaki uçtan uca uzunluğu;  $r_f$  ve şişmiş durumdaki uçtan uca uzunluğu;  $r_0$ ,

$$r_f = l\sqrt{U} \quad \text{ve} \quad r_0 = C_n r_f^2$$

eşitlikleri ile verilir. Bu bağıntıdaki  $l$ ; C-C arasındaki bağ uzunluğu,  $C_n$  ise; polimere özgü karakteristik bir sabittir.

Ağ örgülü yapılar için önemli diğer bir parametre de gözenek (mesh) büyüklüğüdür. Mesh büyüklüğü ( $\zeta$ );

$$\zeta = v_s^{-1/3} r_0$$

eşitliklerinden hesaplanmaktadır (Saraydın ve diğ. 2002; Turan ve Çaykara 2007).

### **1.8. Hidrojellerin Kullanım Alanları**

Kimya literatüründe hidrojellerin ilk uygulaması; kontakt lensler olarak ortaya çıkmıştır. Mekanik kararlılıklarının iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırınım indisine sahip oluşları, kontakt lenslerde kullanılmalarının temel nedenleri olarak sıralanabilir. Tıbbi uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan hidrojel; çapraz bağlı poli 2-hidroksietil metakrilat (HEMA)'dır. Sahip olduğu su içeriği nedeniyle doğal dokulara büyük bir benzerlik gösterirler. Normal biyolojik tepkimelerde inerttirler. Bozunmaya dirençlidir, vücut tarafından emilmez, ısıyla steril edilebilir, çok değişik şekil ve formlarda hazırlanabilirler. Tıbbi öneme sahip diğer hidrojel ise poliakrilamiddir. HEMA ve akrilamid monomerlerinin yanısıra, N-vinil-2-pirolidon (NVP), metakrilik asit (MAA), metil metakrilat (MMA) ve maleik formülasyonlarında sıklıkla yer alırlar. Örneğin PNVP, yumuşak kontakt lenslerde kullanılır. Az miktardaki MAA; PHEMA'nın şişmesini büyük ölçüde artırır. p(MMA-co-HEMA) kopolimerlerinin şişme derecesi saf PHEMA'ya nazaran düşük olur.

Hidrojeller biyoteknoloji, tıp, gıda endüstrisi, eczacılık, veterinerlik, fotoğraf ve iletişim teknolojisi, kromatografi, inşaat endüstrisi, su arıtımı, ayırma yöntemleri ve tarım gibi pek çok alanda potansiyel kullanıma sahiptir. Hidrojeller yüksek oranda su tutucu olmaları nedeni ile peçete, çocuk bezi gibi temizlik ürünlerinin yapımında, gübrelerin ve tarım ilaçlarının denetimli salımlarında, endüstride yağ ve petrol içerikli sulu atıklardan suyun uzaklaştırılması işlemlerinde ve hastane atıklarından suda çözülebilen sıvıların ayrılmasında kullanılmaktadırlar (Şahiner ve ark.,1998).

Son yıllardaki en önemli uygulamalardan biriyse eczacılık alanında, kontrollü ilaç salınım sistemlerdeki kullanımlarıdır. Örnek olarak insülin salınımı verilebilir. İnsülin

salınımının kontrolü, glikoz seviyesinde artma olduğunda daha fazla insülin salabilen akıllı hidrojellerin yardımıyla başarılı olabilmektedir.

Hidrojellerin ileri uygulamalarından biri de yapay kasların geliştirilmesidir. Elektrokimyasal uyarıları mekanik işe çeviren akıllı hidrojeller, insan kas dokusu işlevi görebilir. Fizikokimyasal uyarılara karşı tersinir büzülme ve genişleme yeteneği olan polimerik jeller, ileri robotiklerin geliştirilmesinde gereklidir. Biyoteknolojik uygulamalarda da, özellikle biyoaktif proteinlerin ayrılmasında hidrojellerden büyük ölçüde faydalanılmaktadır (Gümüşderelioğlu, 2002).

Vücutta hidrojel kullanımının nedenlerini aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür;

- Vücut sıvılarına karşı az ya da çok geçirgen olduklarından besinler, oksijen gibi yararlı maddelerin geçişine engel oluşturmazlar.
- Hidrojellerin çevredeki dokulara sürtünmesi azdır.
- Hidrojeller yumuşaktır.
- Hidrojeller mukoza zarı ve dokularla düşük yapışma gösterirler.
- Kuru hidrojeller bazı yollarla belli miktarda su adsorplayabilirler. Bu aşırı miktardaki vücut sıvılarının atılmasında kullanılmaktadır.
- Şişmiş hidrojeldeki suyun bir kısmı polimer yapıda belli büyüklükteki moleküller (ilaçlar) için difüzyon yolları sağlar.

Polimerik yapı; büyük moleküller, hücreler ve bakteriler için bariyer gibi davranmaktadır (Sandler ve Karo, 1998).

### **1.9. Çevre Kirliliği**

Yeryüzünde en çok bulunan madde sudur. Yeryüzündeki sular yeryüzüne homojen olarak dağıtılmış olsa, bütün yer yüzeyi 3-3,5 km kalınlığında bir su tabakasıyla kaplanır. Fakat bu suların sadece %3'lük bir kısmı içilebilir tatlı sulardır. Geriye kalan %97'lik kısım ise tuzlu sudur. Okyanuslardan da içme suyu elde edilebilir, fakat bu işlem ile elde edilen sular çok pahalı olur. İçilebilir suların (%3), %79'u kutuplarda ve yüksek sıra dağlarda fosil buz halinde, %20'si yeraltında akiferlerde, %1'i de yeryüzünde bulunan sulardır. Bu açıklamalardan da anlaşılacağı gibi yeryüzünde içilebilecek su çok sınırlıdır. Bu nedenle yer yüzündeki suların çok iyi kullanılması ve kirlenmemesi gereklidir (Gündüz, 2008, s.597-598).

Suya karışan maddelerin, suların fiziksel (renk, sıcaklık artışı vb.), kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirmesine *su kirliliği* denir. İstenmeyen zararlı maddelerin



(deterjanlar, pestisitler, endüstriyel atıklar, boya vb.) canlılara zarar verecek miktarda suya karışması sonucu su kirliliği ortaya çıkar. Sudaki kimyasal değişim nedenlerinin başında ise insanlar tarafından sulara karıştırılan ve kolay ayrılan organik materyal gelir. Bunlar arasında fabrikalardan çıkan tuzlar, ağır metaller, pestisidler ve deterjan gibi bileşikler sayılabilir. Kirlenmiş sular kirlilik kaynaklarına göre, endüstri atık suları ve yerleşim yerlerinin atık (kanalizasyon) suları olarak ikiye ayrılabilir.

Endüstri kuruluşlarının ham maddeyi işleme süreci sonunda suları kirletici atıklar ortaya çıkar. Atık sulardaki kirletici maddeler ayrışmıyor ve etkisiz formlara dönüşmüyorsa, bunların derişimleri kabul edilebilir sınır değerlerin altında olsa bile nehir, göl veya yeraltı sularında birikerek canlılar için zararlı olur. Kimya endüstrisi atık suları faaliyet alanlarına göre çeşitli maddeler içerirler. Asit, baz ve klor fabrikaları çeşitli asitler, bazlar, alkali katyonlar ve bunların tuzlarını atık olarak suya bırakırlar. Örneğin boya fabrikaları; boya partikülleri ve Cr, Pb, As, amonyak-soda fabrikaları; kalsiyum klorür, gübre fabrikaları; hidrojen sülfür, hidroklorik asit ve çeşitli anorganik tuzlar, plastik endüstrisi; fenoller, aldehitler, asitler, bazlar ve diğer organik maddeleri çevreye bırakırlar. İnşaat sektörü; porselen ve seramik endüstrisi ise silikat ve karbonatlar salar ve ayrıca suyun asitliğini yükseltir. Demir çelik endüstrisi; alkali ve toprak alkali elementler, siyanürler, sülfürler, naftalin ve fenollerini içeren kirli sular üretir ve bunlar özellikle Fe, fenol, naftalin içerir. Metal işleyen endüstri atık sularında ağır metaller (Cu, Pb vb.), kromat, siyanür, klorür, nitrit, mineral, asitler ve bazlar içerir. Kömür endüstrisi suları yıkama işlemleri sonunda partikül, humin maddeleri, NaCl, Ca, Mg ve özellikle kok fabrikaları; fenol, H<sub>2</sub>S ve NH<sub>2</sub> ile suları kirletir. Petrol endüstrisi suları petrolün çıkarılması sırasında çeşitli atıklar ve tuzlu sular, petrolün ayrıştırılması sürecinde ise rafinerilerden katı maddeler, fenol, sülfürler, fosfatlar, klorürler, siyanür ve yağlar içerir. Selüloz ve kâğıt endüstrisinin atık sularında sülfidler, klor ve çeşitli mineral asitler, selüloz lifleri, karbohidratlar, lignin ve reçineler bulunur. Tekstil endüstrisi atık sularında; arsenik, ağır metaller, kromik asit, organik ve anorganik boya maddeleri, tekstil lifleri ve çeşitli organik maddeler bulunur. Gıda ve besin endüstrisinin atık sularında fazla miktarda organik maddeler bulunur. Örneğin şeker fabrikaları; toprak, organik asitler, bira fabrikaları atık sularında; karbohidratlar, proteinler, azotlu bileşikler ve tuzlar bulunur. Tarımsal işletmeler; hayvan dışkıları ve benzeri organik maddeler ile suları önemli ölçüde kirletirler.

Aritılmadan temiz su kaynaklarına akıtılan kanalizasyon suları çok sayıda patojen mikroorganizma ve organik madde, azot, fosfor, silisyum, potasyum gibi maddeler içerir. Bu maddeler sularda mikro ve makro düzeyde bitkisel materyal için gübre yerine geçer ve

aşırı miktarda çoğalmalarına neden olur. Ayrıca bu sular bol miktarda tuz, sabun, deterjan ve boya maddeleri içerirler (Yücel, (b.t.), s.101-103).

### **1.9.1. Boyar Maddeler**

Boyar maddeler farklı endüstri alanlarında (tekstil, deri, kâğıt ve plastik endüstrisi gibi) yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde proses atık sularının en karakteristik parametrelerinden birisi renktir. Bu tür atık sularda çözülmüş veya kolloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı kullanılan boyar maddelerdir. Boyar maddelerin moleküler özellikleri ve çevresel açıdan taşıdıkları önem nedeni ile arıtılabilirliklerinin araştırılması ve arıtma seçeneklerinin ortaya konulması büyük önem taşımaktadır. Tekstil sektörü dünyada önde gelen sektörlerden birisi olup gün geçtikçe gelişmekte ve dolayısıyla yüksek miktarda boyar madde içeren ve tekstil sektöründen kaynaklanan atık sular ciddi problemler yaratmaktadır. Ülkemizde boyarmadde üretimi sınırlı boyutta olup daha çok ithalat yoluyla temin edilmektedir. Her yıl dünyada  $7 \times 10^5$  ton ve yaklaşık 10.000 farklı tipte boyar madde ve pigmentleri üretilmektedir. Genellikle 1 kg ağırlığındaki herhangi bir elyaftan yapılmış kumaş veya malzemenin yıkanması için yaklaşık 100 L su harcanması gerektiği düşünüldüğünde tekstil atık sularının arıtılması araştırılması gereken konulardan birisidir (Başer ve İnanıcı, 1992; Kocaer ve Alkan, 2002).

### **1.10. Adsorpsiyon**

Bir katı ya da sıvı içindeki iyonlar, atomlar ya da moleküller arası kuvvetler, çevresindeki diğer iyonlar ya da moleküller tarafından dengelenirken, yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı dengede değildir. Bu nedenle katı ve sıvı yüzeyleri temas ettikleri gaz ya da sıvıları çekerler. Bu kuvvetlerle katı ya da sıvı yüzeyinde maddelerin tutunmasına adsorpsiyon denir. Bir başka tanımla, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin derişiminin artmasıdır. Adsorpsiyon olayında; yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, tutturulan yüzeye ise adsorplayıcı adı verilir (Çaldıran ve ark., 1998; Sarıkaya Y., 2005, s.633 ).

Adsorpsiyon olayı, sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$  daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$  de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olması;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin ( $\Delta H$ ) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır (Sarıkaya Y., 2005, s.633).

Adsorpsiyon süreçleri geniş öneme sahiptir. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Çizelge 1.10.'da verilmiştir.

Çizelge 1.10. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri

<b>Arayüzey</b>	<b>Arayüzeyde oluşan olaylar</b>
<i>Katı-gaz</i>	Gaz adsorpsiyonu, sürtünme süblimleşme, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman katıların katı ve gaz vermek üzere parçalanması, katılarla gazların kimyasal tepkimesi ve kataliz.
<i>Katı-sıvı</i>	Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, suya karşı korunma, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz ve katı sollar.
<i>Katı-katı</i>	Adhezyon, kohezyon, sürtünme, alaşımların direnci ve katılar arasındaki tepkimeler.
<i>Sıvı-gaz</i>	Buharlaşma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük ve sis.
<i>Sıvı-sıvı</i>	Emülsiyonlar

Sıcaklık, pH, adsorplanan ve adsorban maddelerin özellikleri, tuz etkisi adsorpsiyona etki eden etkenler olarak sıralanabilir.

*Sıcaklık etkisi:* Genel olarak adsorpsiyon sıcaklık artışıyla azalır. Sıcaklık makromoleküllerin zincir esnekliğini etkiler ve bu olay da desorpsiyona neden olmaktadır. Adsorpsiyon işlemi ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda; yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime enerjisi düzeyinde olmaktadır.

*pH etkisi:* Birçok polimerin yapısında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan

etkileşimleri artmaktadır. Reaktif boyar maddelerle yapılmış birçok çalışmada çözeltinin pH'nın artmasıyla adsorpsiyon denge kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

*Adsorplanan maddenin özellikleri:* Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyonun hızı ve karakteristiğini belirlemede çok önemlidir. Adsorpsiyonun büyüklüğü suda çözünmüş olan maddenin sudaki çözünürlüğü ile yakından ilgilidir. Az çözünen maddelerin adsorplanması daha az gerçekleşir. Yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren moleküllerde molekülün hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi gösterir. Ayrıca molekülün boyutu da adsorpsiyonu olumsuz etkileyen faktörlerdendir. Adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde tutunan moleküllerin sayısı artmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda tek tabaka kaplandıktan sonra başka adsorplanan olmayacağından belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalmaktadır.

*Adsorban maddenin özellikleri:* Adsorpsiyonun büyüklüğü; özgül yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

*Tuz etkisi:* Polimerlerin yapılarındaki iyonlaşabilen gruplar küçük olmaları sebebiyle ortamda bulunan tuz iyonları ile daha kolay etkileşime girerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olmaktadır (Paulino ve ark., 2006; Özacar ve Şengil, 2002).

### **1.10.1. Adsorpsiyon Türleri**

Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve değişim (iyon değişimi) adsorpsiyonu olarak üçe ayrılmaktadır. Adsorpsiyon ısı  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon,  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu duruma hidrojenin cam üzerinde atomlar halinde tutunması ve ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde artı işaretli olması yol açmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani makromoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar

tersinmezdir. Değişim adsorpsiyonu, adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi söz konusudur (Sarıkaya, 2005, s. 633).

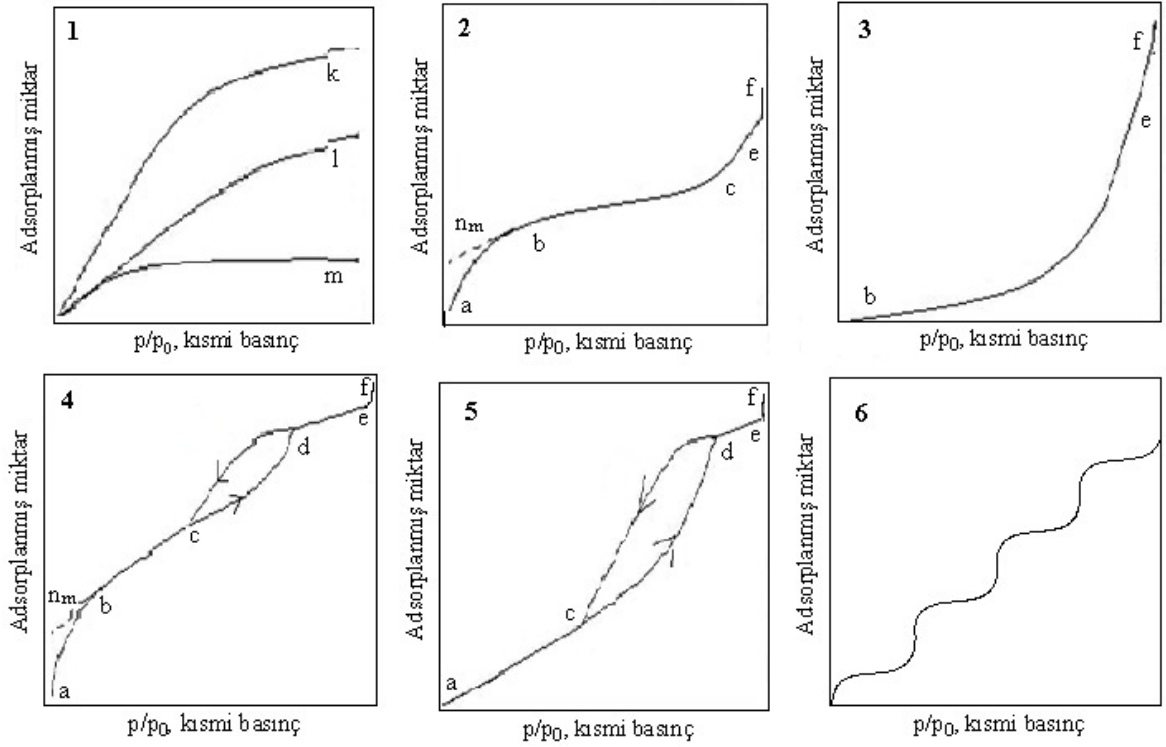
### **1.10.2. Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon; adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözültide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 1.10.2.'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir.

Şekil 1.10.2.'de görülen  $p_0$  doygun buhar basıncını,  $p$  ise denge basıncını göstermektedir. Şekildeki  $p/p_0 = 1$  değerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tipleri sırasıyla aşağıda açıklanmıştır.

*1 numaralı izoterm tipi:* Monomoleküller yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi  $k$  ve  $n$  değerlerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli yapılarıdaki adsorpsiyon izotermi ise  $m$  eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküller olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküller olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro- ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözültülerden adsorpsiyon izotermi  $k$ ,  $l$  ve  $m$  eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

*2 numaralı izoterm tipi:* Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzoterm  $ab$  parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon,  $bc$  parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm  $b$  noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından  $n_m$  tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı  $ef$  boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.



Şekil. 1.10.2. Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi.

*3 numaralı izoterm tipi:* Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermeleri bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden  $n_m$  tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

*4 numaralı izoterm tipi:* Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve adsorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerazisi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler d boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermeleri bu tipe uymaktadır. Bu izotermde de  $n_m$  tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

*5 numaralı izoterm tipi:* Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermeleri bu eğriye benzemektedir. İzoterm ac parçası boyunca yüzey tabakalı ya da çok tabakalı olarak

kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

*6 numaralı adsorpsiyon izoterm tipi:* Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Sarıkaya Y., 2005, s.638-640).

Bu izotermelerde, çözücü etkisi ve çözünenlerin kendi aralarındaki etkileşimler yok sayıldığından çözelti adsorpsiyonunda elde edilen izotermilerin açıklanmasında eksiklikler görülmektedir. Çözelti adsorpsiyon izotermilerinin sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles sınıflandırılması kullanılmaktadır.

### **1.10.3. Giles Adsorpsiyon İzotermi**

Giles ve arkadaşları tarafından yapılan adsorpsiyon çalışmalarında organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermi, eğrinin ilk kısmında görülen bükülmenin doğasına göre dört ana sınıfa ayrılıp bunlar da kendi aralarında alt gruplara bölünmüştür. Ana gruplar; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir.

*S eğrileri;* adsorplanan moleküller yüzeyde düşey olarak yerleşir (Şekil 1.10.2.(3))  
Bu tip eğri veren çözünen molekülleri;

- Monofonksiyoneldir,
- Adsorplanan tabakada düzenli düşey istiflenmeye neden olacak kadar az moleküller arası etkileşime sahiptir,
- Adsorplayıcıdaki merkezler için çözücü molekülleri ya da diğer adsorplanan türler ile kuvvetli bir yarışmaya girebilmektedir.

Bu izoterm tipi, adsorplanan moleküllerin yalıtılmış birimler olarak kalmaktansa birleşme eğiliminde olduklarına işaret etmektedir.

*L eğrileri;* adsorplanan moleküllerin yüzeyde yatay olarak (düz) yerleştiğini ya da kuvvetli moleküller arası etkileşim olduğunda adsorplanan moleküllerin düşey olarak da yönlenebileceğini göstermektedir (Şekil 1.10.2 (1,2)). Eğride görülen ilk bükülme, adsorplayıcıda bulunan merkezlerin dolu olduğunu ve geriden gelen çözünenlerin boş merkezler bulmasının güç olduğunu göstermektedir. Bu da; adsorplanan çözünen moleküllerinin düşey olarak yönlenebilmediğine ve çözücü ile bir yarışmanın söz konusu olamayacağına işaret etmektedir.

Bu tip eğriyi veren sistemlerde; adsorplanan moleküller daha çok düzlemsel olarak adsorplanmışlardır ve eğer adsorplanan moleküller baş-başa ya da uç-uca adsorplanmış ise çözücü ile yarışma çok az olmaktadır.

*H eğrileri (yüksek çekicilik)*; bu eğri daha çok çözünen türler iyonik miseller olarak adsorlandığında ve düşük çekiciliğe sahip iyonlar ile yüksek çekiciliğe sahip iyonlar yer değiştirdiğinde görülmektedir. Bu tip eğriyi veren sistemlerde, çözünen yüksek çekiciliğe sahiptir ve seyreltik çözeltilerde ya tamamen adsorplanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır.

*C eğrileri (sabit dağılım)*; doğrusal eğrilerdir ve çözünen türler katı içerisine çözücünden daha kolay girdiğinde görülmektedir. Bu tip adsorpsiyon çözücüsüz adsorpsiyon terimi ile de ifade edilmektedir. Farklı derecelerde kristalliğe sahip bölgeler içeren ve moleküller için uygun gözenekli yapıya sahip bir adsorplayıcı varlığında; adsorplayıcı için çözücüye göre daha yüksek çekiciliğe sahip bir çözünen bulunduğu ve çözünen çok girişimci olduğunda bu tip görülmektedir.

Bu sınıfların alt grupları, eğrinin orjinden uzaklaştıkça gösterdiği gidişe, platonun önemine ve eğimdeki değişikliklere göre düzenlenmiştir. Çözünen moleküllerin tek tabaka adsorplanması ile yeni bir yüzey oluşmaktadır. Bu yeni yüzey, eğer çözeltide bulunan çözünen molekülleri için zayıf etkileşime sahip ise uzun bir plato, eğer yüksek bir etkileşime sahip ise eğri hızla yükselir ve bir plato görülmez (Giles ve ark., 1960; Ekici S. 2000)

Dengedeki bir adsorpsiyon sisteminde çözünenin derişimi; çözeltideki ve adsorplayıcıdaki denge derişimlerinin toplamına eşittir;

$$C_I = C_B + C_e$$

Eşitlikte  $C_I$ ; adsorpsiyon öncesi çözelti derişimini,  $C_e$ ; çözeltinin adsorpsiyon sonundaki derişimini göstermektedir.  $C_I$  ve  $C_e$  değerleri kullanılarak çözünenin adsorplayıcıdaki denge derişimi  $C_B$  bulunur. Bulunan  $C_B$  değerinden yararlanılarak birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $Q$ ) bulunur.

$$Q = \frac{(C_I - C_e)}{m} \times V$$

Verilen denklemdeki  $m$ ; kullanılan polimerin kütlesini,  $V$  ise çözeltinin hacmini göstermektedir.

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında



kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözülden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon; adsorblayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur (Sarıkaya Y., 2005, s. 640). Adsorpsiyon parametrelerinin bulunmasında kullanılan Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{mon}} + \frac{1}{Q_{mon}} \times C_e$$

$Q_e$ ; birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarını,  $K_L$ ; adsorpsiyon denge sabitini,  $Q_{mon}$  ise tek tabaka kapasitesini göstermektedir.  $C_e/Q_e$  değerlerine karşılık  $C_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $1/Q_{mon}$  ve düşey eksenini kesim noktasından  $1/K_L Q_{mon}$  değeri bulunur.  $u$ ; bağlanma merkezi büyüklüğü ve  $Q$ ; maksimum çözelti denge derişimini göstermek üzere kaplanan yüzey kesri,  $\theta$  değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanır;

$$u = \frac{1}{Q_{mon}} \quad \theta = \frac{Q}{Q_{mon}}$$

Adsorbanın adsorplama gücünü gösteren parametre olan adsorpsiyon yüzdesinin hesaplanmasında ise aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır (Hashem ve ark., 2007; Juang ve ark., 1997; Erdem ve ark., 2008);

$$\% Ads = \frac{(C_i - C_s)}{C_i} \times 100$$

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyon için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941); kendi ismini verdiği eşitliği öne sürmüştür (Sarıkaya Y., 2005, s.647). Fruendlich adsorpsiyon izotermi doğrusal formda aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

Eşitliğe göre  $\ln Q_e$  değerlerine karşılık  $\ln C_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $n$  ve düşey eksenini kesim noktasından  $K_f$  değeri bulunur. Burada;  $Q_e$ , adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $C_e$ ; dengedeki çözelti derişimini (mg/ L);  $K_f$

ve  $n$  ise Freundlich adsorpsiyon sabitlerini göstermektedir (Karapınar ve Kargı, 2000, Baouab ve ark., 2001; Bilba ve ark., 2008; Santosh ve ark., 2002).

Adsorpsiyon parametrelerinin bulunmasında kullanılan diğer bir eşitlik Klotz (Langmuir II) izoterm eşitliğidir;

$$\frac{l}{Q_e} = \frac{l}{Q_{mon}} + \left( \frac{l}{K_L Q_{mon}} \right) \cdot \frac{l}{C_e}$$

$l/Q_e$  değerlerine karşılık  $l/C_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun kesiminden tek tabaka kapasitesi,  $Q_{mon}$  ve eğiminden adsorpsiyon denge sabiti  $K_L$  hesaplanmaktadır (Juang ve ark., 1997; Üzüm ve Karadağ 2005).

Adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$ ;

$$\Delta G = -RT \ln K_L$$

eşitliğinden hesaplanabilmektedir. Adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ) ise;  $C_1$ ;  $T_1$  sıcaklığındaki maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti denge derişimini ve  $C_2$  ise;  $T_2$  sıcaklığında maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti denge derişimini göstermek üzere;

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

eşitliğinden hesaplanabilmektedir. Adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ ) ise;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

eşitliğinden bulunur (Juang ve Swei, 1996; Saraydın ve ark., 2000; 2002).

Adsorpsiyon parametrelerinin bulunmasında kullanılan diğer bir yöntem Scatchard izoterm eşitliğidir.

$$\frac{r}{C_e} = nK - rK$$

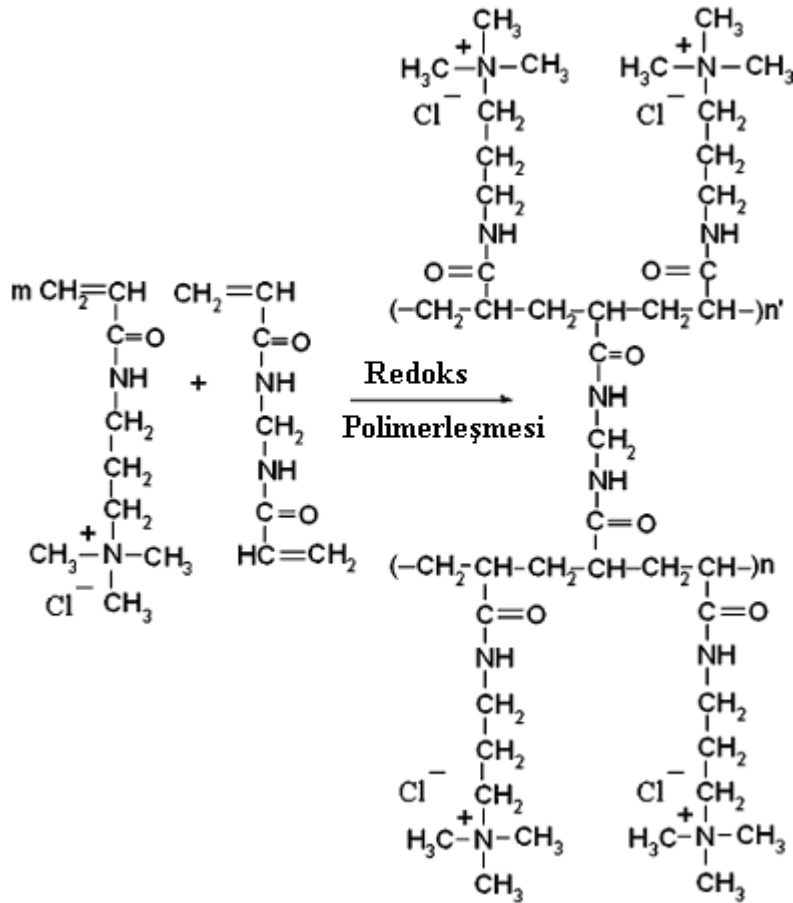
Verilen eşitlikte  $r$ ; bağlanma oranını gösterir ve  $C_B/p$  formülü ile hesaplanabilmektedir.  $p$ ; birim hacimdeki monomer birimlerinin mol sayısını göstermektedir.  $r$  değerlerine karşılık  $C_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $K$  bağlanma sabiti ve düşey eksenini kesim noktasından  $n$  tek tabaka kapasitesi bulunur (Üzüm ve Karadağ, 2005; 2006).

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2. Literatür Araştırması

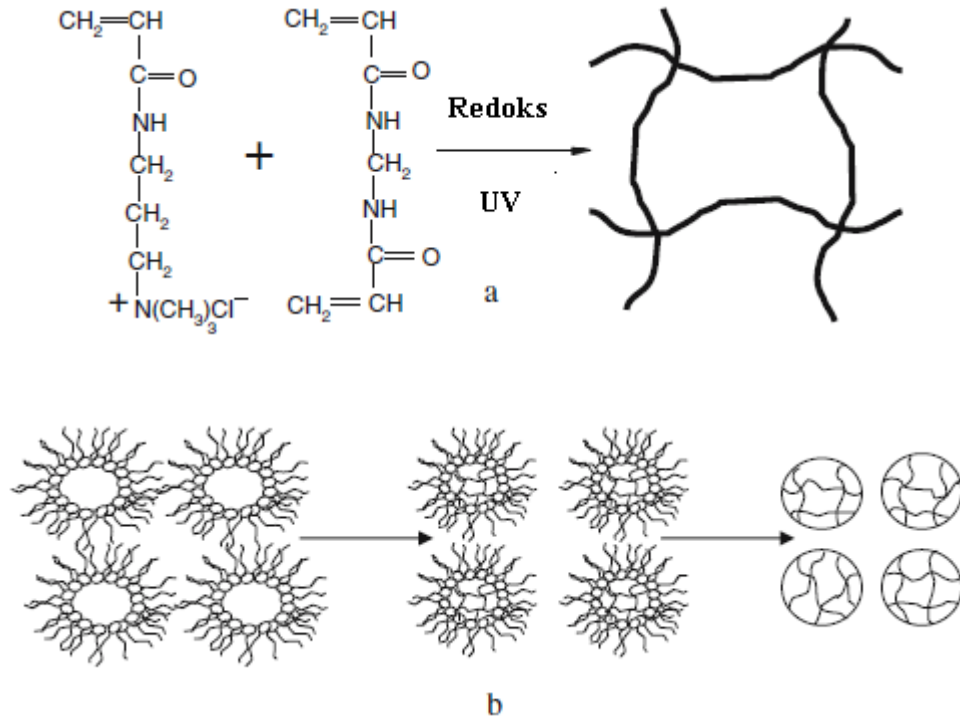
2006 yılında Şahiner ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; farklı oranlarda çapraz bağlayıcı kullanılarak katyonik türdeki 3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür p(APTMACl) hidrojelleri sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak MBA, redoks başlatıcısı olarak amonyum persülfat (APS) ve hızlandırıcı olarak da TEMED kullanılmıştır. p(APTMACl) katyonik hidrojelleri hazırlanırken molce % 0, % 0,25, % 0,5, % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 oranlarında MBA kullanılmıştır ve polimerleşme redoks polimerleşmesi ile yapılmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Katyonik hidrojin redoks polimerleşmesi ile sentezinin şematik gösterimi.

Hazırlanan p(APTMACl) hidrojelleri için kritik çapraz bağlayıcı miktarının ( $X_c$ ); %0,5-1,0 aralığında olduğu belirlenmiştir (Şahiner ve ark. 2006).

Yine Şahiner ve arkadaşlarının aynı yıl yaptıkları “Mikrojel, nanojel ve hidrojel-hidrojel yarı-IPN kompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve biyotıp alanındaki uygulamaları,” adlı çalışmada; katyonik monomer olan 3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorürden (APTMACl) yığın, mikro ve nano p(APTMACl) hidrojelleri hazırlanmıştır. Ayrıca; mikro/nanojel içerisine akrilamid (AAm) veya 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) gibi nötral monomerler eklenerek yarı-IPN’ler oluşturulmuş ve tepkime; redoks ve UV polimerleşme tepkimesi aracılığı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2).

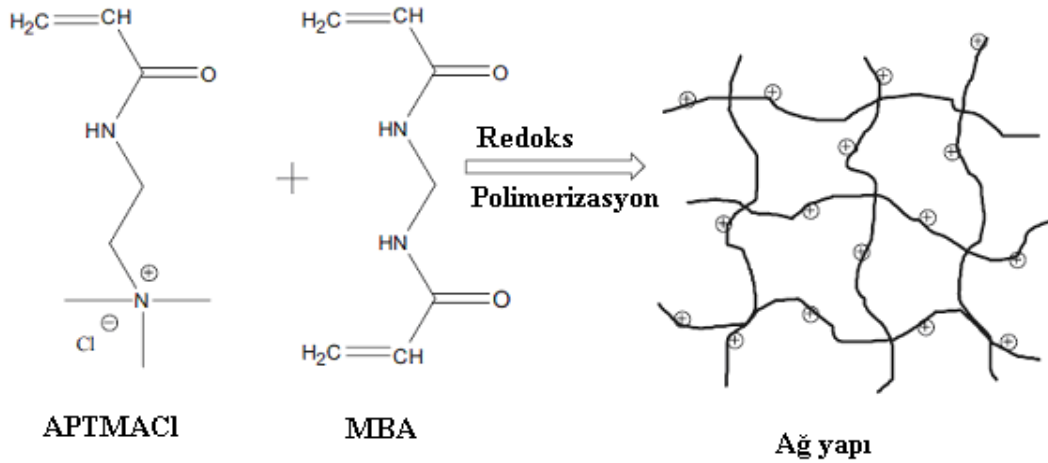


Şekil 2.2. (a) Yığın p(APTMACl) hidrojellerinin, (b) Nano ve mikro p(APTMACl) hidrojellerinin sentezinin şematik gösterimi.

Hidrojeller hazırlanırken yine başlatıcı olarak APS ve hızlandırıcı olarak TEMED kullanılmıştır. Hidrojellerin şişme ve pH ortamındaki davranışları incelenmiştir. Şişme ve difüzyon parametreleri hesaplanmış ve bunun sonucunda difüzyon türünün Fick tipi olmayan difüzyon türünde olduğu belirlenmiştir. Geçişli elektron mikroskopisi (TEM), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanılarak nano, mikro ve yığın maddelerinin morfolojisi, yapısı ve boyutu araştırılmıştır. Bu araştırma ters mikroemülsiyon polimerleşme tepkimelerinde farklı boyutlarda katyonik hidrojellerin kullanılabileceğini göstermiştir. Sonuç olarak; bu nanoboyuttaki hidrojellerin

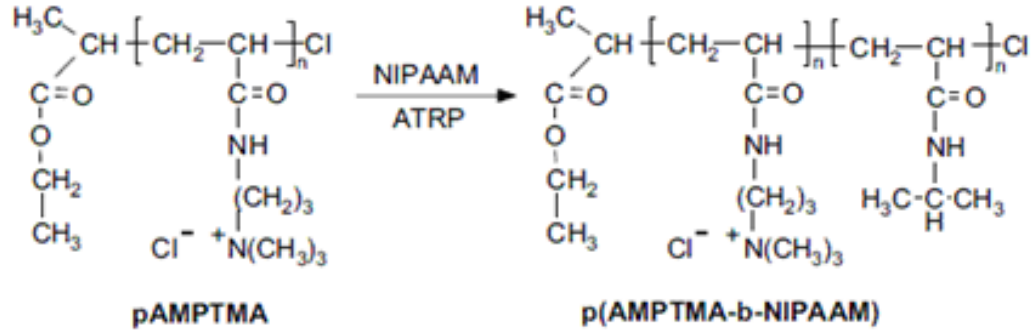
biyoteknoloji ve biyoilaç gibi alanlarda pek çok kullanım alanı bulabileceği söylenmiştir (Şahiner ve ark., 2004, 2006 ).

“Sulu ortamdan katyonik hidrojeller ile toksik arsenatın uzaklaştırılması” adlı çalışmada Barakat ve Şahiner; p(APTMACl) hidrojellerini sentezlemişler ve sulu ortamdan toksik arsenatın uzaklaştırılması için absorban olarak kullanmışlardır. Hidrojellerin sentezinde APS başlatıcı olarak ve MBA çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. APTMACl monomerinin MBA ile sentezi sonrasında ağ yapılı bir polimer elde edilmiştir ve bu mekanizma Şekil 2.3’de sunulmuştur. Hidrojellerin pH’a bağlı şişme özellikleri çalışılmış ve deneysel parametrelerin adsorpsiyonun verimliliğine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar; bu tipteki hidrojenlerin sulu ortamdan arsenat (V) anyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmada pH 9’daki 50 ppm As (V) içeren çözeltiliye 1,5 g/L hidrojel bırakıldığında 360 dakika sonunda adsorpsiyon veriminin %99,7 olduğu bulunmuştur (Barakat ve Şahiner, 2007).



Şekil 2.3. Katyonik hidrojenlerin üç boyutlu ağ oluşumunun şematik gösterimi.

Patrizi ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan bir çalışmada; 3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür (AMPTMA) ve NIPAAM’in sıcaklığa duyarlı katyonik blok kopolimerleri atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. ATRP yöntemi ile polimerleştirilen AMPTMA ve NIPAAM’ın polimerleşme mekanizması Şekil 2.4’te sunulmuştur.

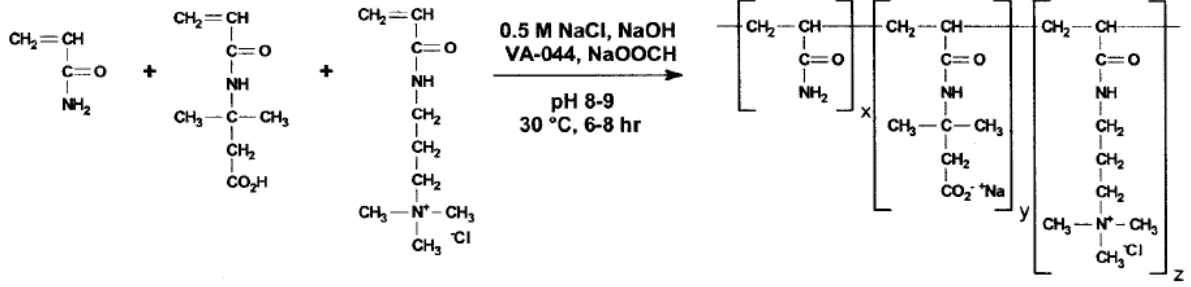


Şekil 2.4. p(AMPTMA-NIPAAM) sentezinin gösterimi.

Sıcaklık, polimer bileşimi ve ortamın iyonik şiddeti değişimi; dinamik ışık saçılması yöntemi ile incelenmiş ve NMR spektroskopisi, floresans spektroskopisi gibi teknikler ile yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu tip blok kopolimerlerin gen aktarımı ve nano boyutlu silika parçacıklarının sentezinde kullanılabileceği önerilmiştir (Patrizi ve ark., 2008).

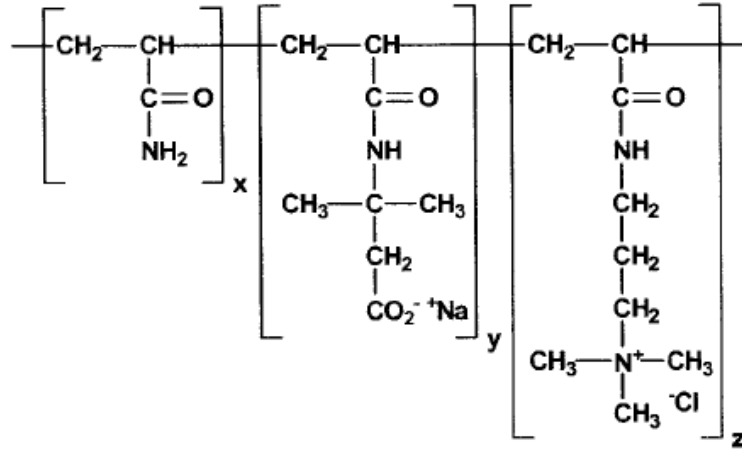
Janiak ve çalışma ekibinin 2010 yılında yaptıkları çalışmada; katyonik monomer olarak 3-metakrilamidpropil trimetilamonyum klorür (MAPTAC) ve anyonik monomer olarak da 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS) kullanılarak hidrojeller sentezlenmiştir. Sentez sırasında çapraz bağlayıcı olarak MBA, hızlandırıcı olarak TEMED ve başlatıcı olarak da APS kullanılmıştır. Çalışmada; çapraz bağlı hidrojel oluşumu sırasında polimer; sığır hemoglobini ile baskılanarak MIP (molekül baskılı polimer) özellikte poliamfolit hidrojeller sentezlenmiştir. (Janiak ve ark., 2010).

2004 yılında Fevola ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; akrilamid, sodyum 3-akrilamido-3-metilbütanoat (NaAMB) ve 3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür den oluşan düşük yük yoğunluklu amfolitik terpolimerler; 0.5 M NaCl içerisinde serbest radikalik polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Polimerizasyon sırasında zincir transfer ajanı olarak NaOOCH kullanılmıştır. Tepkime sonucunda elde edilen olası mekanizma Şekil.2.5.'de sunulmuştur. Potansiyometrik titrasyon çalışmaları sonucu terpolimer içerisinde NaAMB içeriğinin artmasıyla yük dengeli AMBATAC terpolimerlerine ait pKa değerlerinin arttığı gözlenmiştir (Fevola ve ark., 2004).



Şekil 2.5. AMBATAC poliamfolit terpolimerlerinin sentezi.

Bunu takip eden diğer bir çalışmada ise Fevola ve arkadaşları; sodyum 3-akrilamido-3- metilbütanoat, 3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür ve akrilamidden oluşan düşük yük yoğunluğundaki amfolitik terpolimerlerinin pH, iyonik kuvvet ve polimer derişiminin birer fonksiyonu olarak çözelti özellikleri incelemiştir. Sentezlenen AMBATAC poliamfolitine ait olası yapı Şekil 2.6'da sunulmuştur. Gözlenen çözelti özelliklerinin poliamfolit çözelti davranışları için daha önceden yapılan çalışmalar ile uyumlu olduğu gözlenmiştir (Fevola ve ark., 2004).



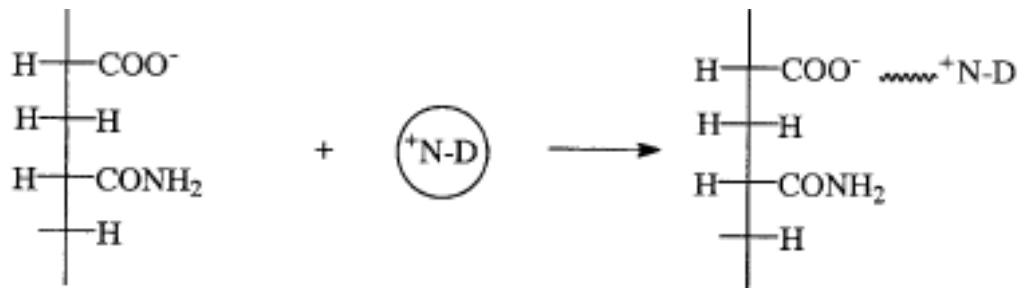
Şekil 2.6. Amfolitik AMBATAC poliamfolitinin yapısı.

2009 yılında Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; kitosan-g-poli(akrilik asit)/vermikülit hidrojel kompozitleri çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) ve başlatıcı olarak da amonyum persülfat (APS) kullanılarak sentezlenmiştir. Hazırlanan kompozit; metilen mavisinin (MB) sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında kullanılmış ve kompozitteki vermikülit miktarı, pH, sıcaklık, zaman, derişim, sodyumdodesil sülfat derişimi ve iyonik şiddet gibi parametrelerin adsorpsiyona olan etkileri incelenmiştir. Sonuçlar; pH, zaman ve boya derişiminin artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını, fakat sıcaklık, iyonik kuvvet ve yüzey aktif madde derişiminin

artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermiştir. Hazırlanan materyalin adsorpsiyon kapasitesinin metilen mavisi için yüksek olduğu belirlenmiş ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Atık sulardan katyonik boyaların uzaklaştırılması işlemlerinde potansiyel adsorban olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır (Liu ve ark., 2009).

2009 yılında yapılan diğer bir çalışmada ise; akrilik asit (AA)-co-2- akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS) hidrojelleri; çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA), başlatıcı olarak potasyum persülfat (PPS) ve hızlandırıcı olarak da potasyum bisülfid (PBS) kullanılarak serbest radikalik polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Hidrojellerin su adsorpsiyon kapasitesi ve boya adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Hidrojellerin adsorpsiyon özellikleri; farklı başlangıç boya derişimi ve etkileşim süresi gibi farklı adsorpsiyon koşullarına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon verilerini tanımlayabilmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Sonuçlar; hazırlanan hidrojin boya adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin her ikisi için de uygun olduğunu göstermiştir (Akkaya ve ark.,2009).

“Poli(akrilamid-co-akrilikasit) ile metil viyolenin sulu ortamdaki adsorpsiyonu” isimli çalışmada; farklı miktarlarda akrilik asit içeren akrilamid (AAm)/Akrilik asit (AAc) monomer karışımları  $\gamma$ -ışınları yardımı ile hazırlanmıştır. %15, %20, %30 oranlarında AAm içeren AAm/AAc monomer karışımlarının suda ve metil viyole çözeltilerinde şişme çalışmaları yapılmış ve difüzyon türünün Fick tipi olmayan difüzyon tipine uyduğu belirlenmiştir. Sentezlenen poli(AAm-co-AAc) hidrojelindeki negatif yükler ile boyanın yapısında bulunan pozitif yükler arasındaki olası etkileşim Şekil 2.7' de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. p(AAm-co-AAc) hidrojelindeki negatif yükler ile boyadaki pozitif yükler arasındaki olası etkileşimin gösterimi.



Bu çalışmada; p(AAm-co-AAc) hidrojjellerinin S tipi adsorpsiyon izotermi göstermesine karşın p(AAm) hidrojjellerinin boyayı hiç adsorplamadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar; p(AAm-co-AAc) hidrojjellerinin atık sulardan organik kirleticilerin ve boyaların uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilceğini göstermiştir (Şolpan ve ark., 2002).

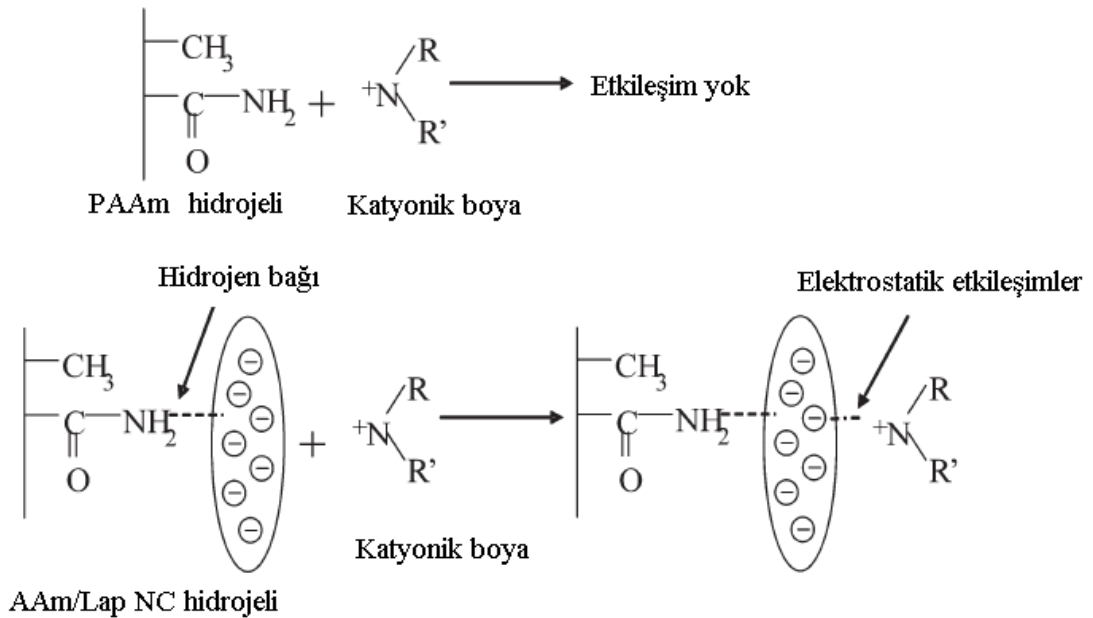
Ekici ve arkadaşlarının 2003 yılında yapmış oldukları bir çalışmada; çapraz bağlı poli(N-vinilpirolidon) (PVP); Indigosol Blau IBC, Iyozol Turkish G, Iyozol Black B, Remazol Brilliant Orange 3R, Remazol Brilliant Violet 5R, Remazol Blau 3R, Sumufix Red 3BF ve Everzol Yellow 4GL gibi tekstil boyalarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları 25 °C’de yapılmıştır ve adsorpsiyon izotermilerinin L tipine uygun olduğu görülmüştür. PVP hidrojjelinin atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilceği ve tekstil endüstrisinde ciddi çevresel problemleri çözebileceği belirtilmiştir (Ekici ve ark., 2003).

2005 yılında Elmacı ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; farklı alg türleri (*Chara*, *Cladophora* ve *Chlorell*); Remazol Turkish Blue-G tekstil boyar maddesi ve Zn (II), Cd (II), Co (II) gibi ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Ağır metal çalışmasında en iyi giderim *Cladophora* ile elde edilmiştir. Boyar madde gideriminde üç alg türü için optimum pH değeri 2,0 olarak bulunmuştur. Boyar madde ile yapılan çalışmada en iyi giderim verimi ise *Chlorella* ile elde edilmiştir. Sonuç olarak seçilen üç alg türünün hem renk hem de ağır metal gideriminde etkili olduğu görülmüştür (Elmacı ve ark., 2005).

2009 yılında Doğu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; akrilamid (AAm) bazlı poliamfolit hidrojjellerin suda ve sulu tuz (NaCl) çözeltilerinde şişme davranışları incelenmiştir. Molce eşit oranlarda monomerler (4-vinilpiridin (VP), akrilik asit (AAc) ve AAm) kullanılarak hidrojjeller hazırlanmıştır. Başlatıcı olarak da APS, hızlandırıcı olarak TEMED kullanılmıştır. Şişme davranışları; ortam pH’ının değişimi ile incelenmiş ve deneysel şişme verileri Flory-Rehner şişme eşitliği ile karşılaştırılmıştır (Doğu ve ark., 2009).

2007 yılında yayınlanan “p(akrilamid-co-akrilik asit) hidrojjelleri ile katyonik boyaların sulu ortamdan uzaklaştırılması” adlı makalede; poli(akrilamid-co-akrilik asit) hidrojjelleri  $\gamma$  ışınması ile hazırlanmış ve hazırlanan hidrojjeller; şişme, difüzyon ve safranin-Q ve magenta katyonik boyalarının adsorpsiyonu denemelerinde kullanılmıştır. Sonuçlar; p(AAm-co-AAc) hidrojjellerinin atık sulardan katyonik boyaların uzaklaştırılması için iyi bir adsorban olarak kullanılabilceğini göstermiştir (Şolpan ve ark., 2007).

Li ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmada; super adsorban pAAm/Lap NC (laponit) hidrojenleri serbest radikalik polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak kil, başlatıcı olarak KPS ve hızlandırıcı olarak TEMED kullanılmıştır. pAAm/Lap nanokompozit hidrojenlerinin şişme özellikleri ve suda çözünebilir katyonik boya adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Hazırlanan pAAm/Lap nanokompozit hidrojenleri ile katyonik boya adsorpsiyonu sonucunda meydana gelen etkileşimler Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Yapılan çalışmalar pAAm/Lap hidrojenlerinin atık sulardaki boyaların uzaklaştırılmasında iyi bir adsorban olarak kullanılabilceğini göstermiştir (Li ve ark., 2008).



Şekil 2.8. pAAm/Lap NC hidrojenleri ile katyonik boya adsorpsiyonunun olası mekanizması.

Ayres ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada; Si/SiO<sub>2</sub>/poli(akrilik asit-b-vinil piridin) kullanılarak atom transfer radikalik polimerizasyon ile AB diblok kopolimerik poliamfolitleri sentezlenmiştir. Bu diblok poliamfolit polimerlerin pH’a karşı duyarlı davrandıkları başka bir deyişle polielektrolit özellik gösterdiği anlaşılmıştır (Ayres ve ark., 2006).

Ezell ve McCormick’in 2007 yılında yaptıkları çalışmada; düşük yük yoğunluklu amfoterik kopolimerler ve terpolimerler; AM, katyonik komonomer olan 3-akrilamidopropil trimetil amonyum klorür ve aminoasitlerden türeyen monomerlerin ( N-

akrilil valin, N-akrilil alanin, ve akrilil aspartat) sulu ortamda serbest radikalik polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Yükleri rastgele dağılan bu terpolimerler ile sodyum-3-akrilamido-3-metil bütanoat anyonik komonomeri içeren terpolimerler karşılaştırılmıştır. Terpolimer kompozitlerinin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  analizleri yapılmıştır. Düşük yük yoğunluklu amfoterik kopolimer ve terpolimerlerin çözelti özellikleri pH, iyonik kuvvet ve polimer derişiminin birer fonksiyonu olarak incelenmiştir. Düşük yük yoğunluklu terpolimerlerin deiyonize suda hiçbir faz ayrımı olmadan mükemmel çözünürlük gösterdiği gözlenmiştir. Terpolimerlerin yük dengesinin, yüksek pH değerlerinde (6.5'den büyük değerlerde) antipolielektrolit davranış gösterdikleri saptanmıştır. Çözeltinin pH'ı düşürüldüğünde, terpolimerlerin bu yük dengelerinin, tekrarlanan anyonik birimlerin protonlanmasından dolayı gitgide katyonik özellik gösterdiği belirlenmiştir (Ezell ve McCormick, 2007).

Jeon ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmada; metilen mavisi, malakit yeşili ve metil oranj gibi bazı boyaaların; aljinat ve aljinat/poliaspartat kompozit jelleri kullanarak uzaklaştırılma çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılmış ve  $\text{CaCl}_2$  ve boya derişiminin adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterminin S tipine uyduğu belirlenmiş ve katyonik özellikteki boya molekülleri ve jel arasında iyonik etkileşimlerin etkili olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar; aljinat/poliaspartat jellerinin boya gibi su kirleticilerinin atık sulardan uzaklaştırılması işlemlerinde kullanılarak bir çok çevresel sorunun çözülebileceğini göstermiştir (Jeon ve ark., 2008).

2006 yılında Zhao'nun çalışma arkadaşları ile birlikte yapmış olduğu çalışmada; akrilik asit (AAc), N,N-dietilamino etilmetakrilat (DEAEM) ve akrilamid içeren iyonik komplekslerden serbest radikalik kopolimerizasyon yöntemi ile yeni poliamfolitler hazırlanmıştır. Hazırlanan hidrojeller ile şişme çalışmaları yapılmıştır ve izoelektrik noktaya yakın pH değerlerinde şişme sürecinin daha erken başladığı gözlenmiştir (Zhao ve ark., 2006).

Ekici ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada; polimer-kil kompozit hidrojelleri hazırlanmıştır. Poli(akrilamid-sepiyolit) (PAAm/Sep) kompozit hidrojellerinin boya adsorpsiyonu ve şişme özellikleri incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında; Basic Blue (BB-12), Basic Blue 9 (BB-9) ve Basic Viyole 1 (BV-1) katyonik boyaaları kullanılmış ve elde edilen izotermlerin Giles sınıflandırmasına göre S tipine uyduğu gözlenmiştir. Bu kompozit hidrojellerin çevresel uygulamalarda boya uzaklaştırılmasında iyi bir araç olarak kullanılabilceği düşünülmüştür (Ekici ve ark., 2006).

Melekaslan ve Okay'ın birlikte çalıştıkları 2004 yılında yapılan bir çalışmada; akrilamid (AAm) ve N-izopropilakrilamid'in (NIPA), farklı oranlarda 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit sodyum tuzu (AMPS) ile serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonundan anyonik hidrojel sentezlenmiştir. Jellerin farklı miktarlarda poli (etilenglikol) (PEG) içeren sulu çözeltiler içerisindeki şişme davranışları incelenmiştir. Deneysel sonuçların teori ile uyumlu olduğunun açıklanabilmesi amacıyla jellerin su ve saf PEG eriyiği içerisindeki şişme oranlarından yararlanarak parametreler hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel şişme oranlarının uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Melekaslan ve Okay, 2004 ).

Çaldıran ve arkadaşlarının 1998'de yaptıkları çalışmada; tekstil endüstrisinde kullanılan Everdirect Supra orange 26 CG, Everdirect Supra Rubine BL, Everdirect Supra yellow PG, Everdirect Supra Blue 4BL ve Everdirect Supra Red BWS gibi bazı boya türlerinin çapraz bağlı poli(N-vinilpirrolidon)'a adsorpsiyonları araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları 25 °C'de çok sayıda çözelti ile çalışılarak yapılmıştır. Denemeler sonunda bulunan sonuçların Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyup uymadıkları incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonunda boya türlerinin çapraz bağlanmış poli(N-vinilpirrolidon)'a soğurumları sırasında tek tabaka kaplanma kapasitelerinin aşağıdaki gibi değiştiği izlenmiştir. Everdirect Supra Red BWS > Everdirect Supra yellow PG > Everdirect Supra orange 26 CG > Everdirect Supra Blue 4BL > Everdirect Supra Rubine BL. Tekstil boya türlerinin çapraz bağlı poli(N-vinilpirrolidon) tarafından %46,7-%88,0 arasında değişen değerlerde soğurulduğu belirlenmiştir (Çaldıran ve ark., 1998).

Üzüm ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları çalışmada; akrilamid(AAm)/sodyum akrilat (SA) hidrojel; glutaraldehit (GL) ve divinilbenzen (DV) gibi farklı çapraz bağlayıcılar ile serbest radikal polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Hidrojellere difüzyon tipinin Fick tipi olmayan difüzyon tipine uygun olduğu bulunmuştur (Üzüm ve ark., 2007).

2000 yılında Karadağ ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; amonyum nitrat, potasyum nitrat ve amonyum sülfat gibi bazı inorganik tuz çözeltilerinde şişme çalışmaları yapılan akrilamid/krotonik asit hidrojel; dalapon (sodyum 2,2-dikloropropionat) gibi tarımsal ilaçların salımında kullanılmıştır. Etilenglikol dimetakrilat ve 1,4-bütandiol dimetakrilat gibi iki farklı çapraz bağlayıcı kullanılarak akrilamid ve krotonik asitin kopolimerizasyonu  $\gamma$  ışınlanması ile sağlanmıştır. Hidrojel sistemlerinin oluşturulmasında kullanılan  $\gamma$  ışınının dozu ve krotonik asit içeriğinin; şişme özellikleri, sudaki difüzyon davranışı, difüzyon katsayıları ve ağ yapısı özelliklerine etkisi belirlenmiştir. Akrilamid/krotonik asit hidrojelinin tarım ilacı çözeltisi, tuz çözeltisi ve suda %20-45-

%400 aralığında şiştiği gözlemlenmiş ve difüzyon tipinin Fick tipi olmayan difüzyon türünde olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan kopolimerik hidrojel sistemlerinin pestisitlerin denetimli salım çalışmalarında kullanılabileceği belirlenmiştir (Karadağ ve ark., 2000).

Öztop ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları çalışmada; terpolimerik poli(akrilamid/2-hidroksipropilmetakrilat/maleik asit) (AAM/HPMA/MA) hidrojelleri  $\gamma$  ışınması yöntemi ile sentezlenmiştir. Hidrojeller; sığır serum albumin (BSA) adsorpsiyonu, şişme ve difüzyon çalışmalarında kullanılmıştır. Bu tipteki hidrojellerin biyotıp alanında denetimli ilaç salınımında kullanılabileceği belirlenmiştir. Bundan başka;  $\gamma$  ışınması yöntemi ile sentezlenen hidrojellerin özellikle protein adsorpsiyonunda ve steril olmaları nedeniyle de biyomalzeme uygulamalarında kullanılabileceği önerilmiştir (Öztop ve ark., 2003).

1998'de Nisato ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; çapraz bağlı [2-metakriloloksietiltrimetil amonyum klorür-co-2-akrilamido-2-etilpropansülfonat] poliamfolit jellerin tuz çözeltilerinde denge şişme davranışları çalışılmıştır. Jellerin şişme oranının ortamdaki tuz derişiminin artmasıyla azaldığı gözlenmiştir (Nisato ve ark., 1998).

## **BÖLÜM 3**

### **MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

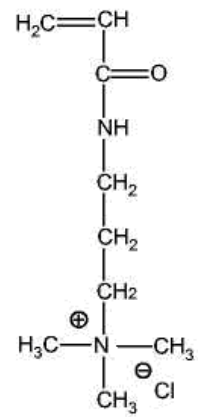
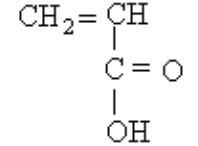
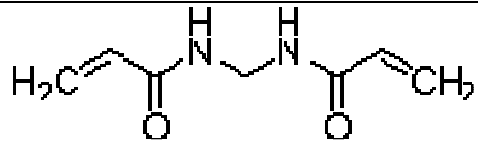
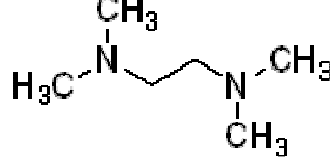
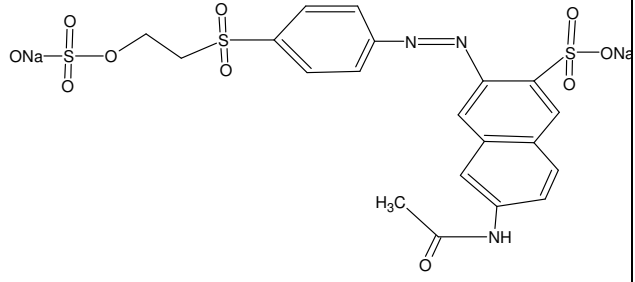
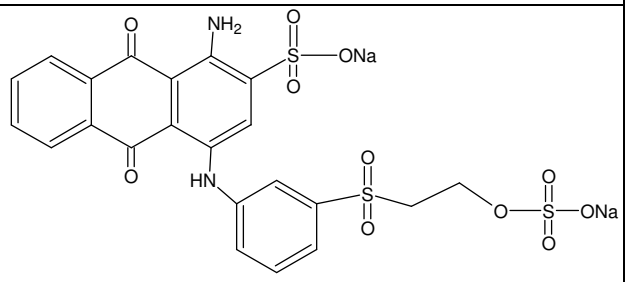
##### **3.1.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Hidrojellerin hazırlanmasında monomer olarak 3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür (AMPTCl) (Sigma Aldrich) ve akrilik asit (AAc) (Fluka), çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) (Fluka), başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) (Fluka), hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametiletilediamin (TEMED) (Fluka) kullanıldı. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Remazol Brilliant Blue R ve Remazol Brilliant Orange 3R tekstil boyar maddeleri Antalya'daki yerel bir ticari kuruluştan alındı. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında potasyum dihidrojen fosfat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) (Merck) ve dipotasyum hidrojen fosfat (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) (Merck), sodyum asetat (CH<sub>3</sub>COONa) (Sigma Aldrich) ve asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH) (Sigma Aldrich), hidroklorik asit (HCl) (Merck) ve tuz olarak sodyum klorür (NaCl) (Merck) kullanıldı. n-hekzan; Merck firmasından temin edildi. Tüm deneylerde deiyonize su kullanıldı. Kullanılan kimyasal maddelerin formülleri Çizelge 3.1.1'de sunulmuştur.

#### **3.2. Kullanılan Aletler**

Hazırlanan çapraz bağlı p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin spektroskopik analizi için Matson 1000 marka Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi (FT-IR). Boya çözeltilerinin derişimlerinin belirlenmesinde "Lambda 35 UV/VIS" markalı spektrofotometre kullanıldı. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin araştırılması ve ağ yapı parametrelerinin hesaplanması için "Nüve" markalı su banyosu kullanıldı. Deneylerdeki tüm tartım işlemlerinde  $\pm 0,001$  g duyarlılıkla tartım yapan "Precisa XB 220 A" markalı elektronik terazi kullanıldı.

Çizelge 3.1.1. Hidrojel sentezinde ve boya adsorpsiyonunda kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Maddenin Adı	Kimyasal Maddenin Formülü
3-akrilamidopropiltrimetil amonyum klorür (AMPTCl)	
Akrilik asit (AAc)	
N,N'-metilenbisakrilamid (MBA)	
N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED)	
Amonyum persülfat (APS)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Remazol Brilliant Orange 3R (RBO-3R)	
Remazol Brilliant Blue R (RBB-R)	

### 3.3. Çapraz Bağlı p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) Hidrojellerinin Hazırlanması

p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelleri; monomerlerin çözeltide verdiği radikalik polimerleşme tepkimesine göre sentezlendi. Hidrojellerin sentezinde kullanılan MBA, monomer ve başlatıcı oranları (molce) Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

p(AMPTCl) hidrojelleri hazırlanırken AMPTCl monomeri, MBA ve deiyonize su homojen bir çözelti oluşuncaya dek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hızlandırıcı TEMED (300  $\mu$ L) ve başlatıcı APS çözeltisi (%1) eklendikten sonra tekrar karıştırılarak oluşan çözelti pipetlere dolduruldu ve oda sıcaklığında (25  $^{\circ}$ C) bir günün sonunda polimerleşmenin sağlandığı gözlemlendi.

p(AAc) hidrojelleri hazırlanırken AAc monomeri MBA ve APS çözeltisi (%2) homojen bir çözelti oluşuncaya dek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hızlandırıcı (TEMED, 50  $\mu$ L) eklendikten sonra tekrar karıştırılarak oluşan çözelti pipetlere dolduruldu ve 55  $^{\circ}$ C'de 30 dakikada polimerleşmenin sağlandığı gözlemlendi.

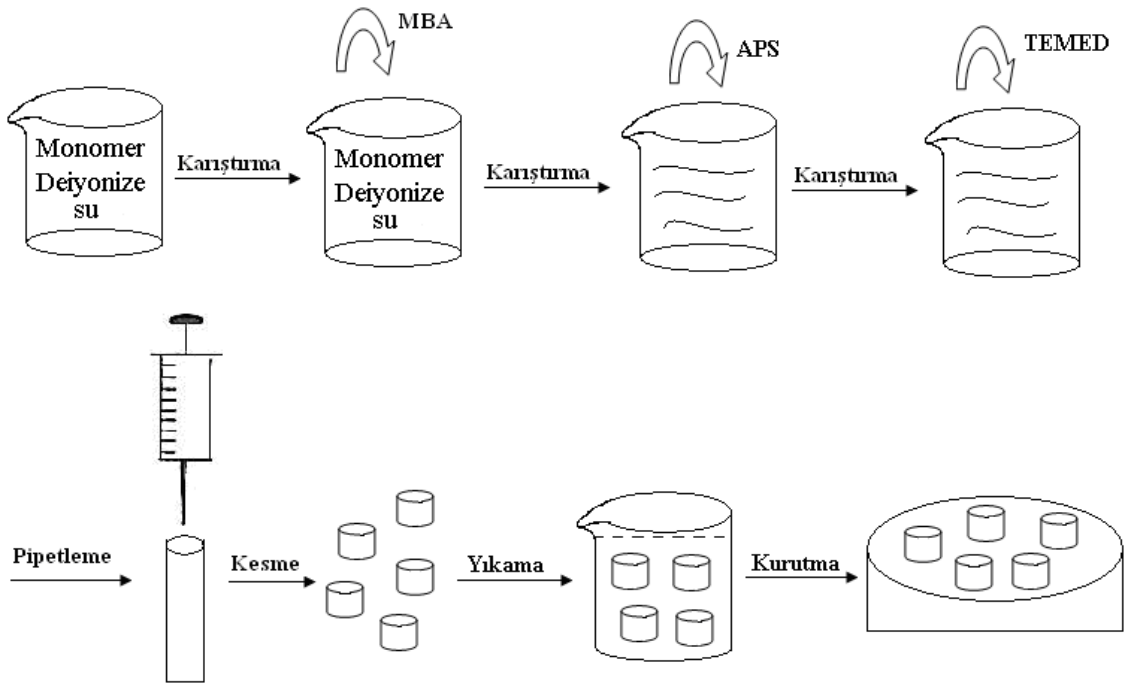
p(AMPTCl-co-AAc) kopolimerik hidrojelleri hazırlanırken molce eşit oranlarda alınan AMPTCl ve AAc monomerlerinin, deiyonize suda manyetik karıştırıcı yardımı ile homojen çözeltisi hazırlandı. Çapraz bağlayıcı MBA hazırlanan çözeltiye eklendi ve MBA tamamen çözünüp homojen çözelti elde edilinceye kadar karıştırma işlemine devam edildi. APS çözeltisi (%2) ve TEMED (100  $\mu$ L) eklendikten sonra tekrar karıştırılarak oluşan çözelti pipetlere dolduruldu ve oda sıcaklığında (25  $^{\circ}$ C) bir günün sonunda polimerleşmenin sağlandığı gözlemlendi.

Jelleşen örnekler bir günün sonunda pipetlerden çıkarıldı ve 3–4 mm boyunda, silindirik şekilde kesildi. Kesilen silindirik örnekler deiyonize suyla yıkandıktan sonra, önce hava ortamında sonra vakum etüvünde kurutuldu. Hazırlanan hidrojellerin sentez şeması Şekil 3.3'de sunulmuştur.

Çizelge 3.3. Hazırlanan çapraz bağlı hidrojellerin bileşimi

Hidrojel	$n_{AMPTCl}/n_{AAc}$ %	$n_{MBA}/n_{Toplam}$ %	$n_{APS}/n_{Toplam}$ %	TEMED $\mu$ L
p(AMPTCl)	100	5	1	300
p(AAc)	100	2,5	1	50
p(AMPTCl-co-AAc)	50	5	1	100





Şekil 3.3. p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) çapraz bağlı hidrojellerinin sentez şeması.

### 3.4. Çapraz Bağlı p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) Hidrojellerinin Karakterizasyonu

#### 3.4.1. Spektroskopik Analiz

Hazırlanan çapraz bağlı p(AMPTCl-co-AAc) ve p(AAc) hidrojellerinin spektroskopik analizi için Matson 1000 marka Fourier Dönüştürümlü Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) kullanıldı. MBA ile çapraz bağlı p(AMPTCl-co-AAc) ve p(AAc) jelleri öğütülerek KBr ile disk haline getirildi. Örnekler vakum etüvünde kurutulduktan sonra  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında FT-IR spektrumları alındı. Öğütülemeyen p(AMPTCl) hidrojelinin spektrumu için  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ATR bağlantılı FT-IR cihazı ile çalışıldı. Sentezlenen p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin RBO-3R ve RBB-R tekstil boya ile olan etkileşimlerinin açıklanabilmesi amacıyla adsorpsiyon sonrası hidrojellerin spektrumları alındı.

#### 3.4.2. Şişme Deneyleri

Hazırlanan p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerine deiyonize suda ve sulu tekstil boya maddesi çözeltilerinde dinamik şişme deneyleri uygulandı. Bu amaçla hazırlanan boya

çözeltilerine ve deiyonize suya, 0,021 g kuru p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelini bırakıldı. Belirli süre aralıklarında hidrojelini yüzeyindeki su alınarak tartımları alındı. Değişmeyen kütle değerleri elde edilinceye kadar ölçümlere devam edildi.

p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelilerine pH=3-9 aralığındaki tampon çözeltilerde denge şişme çalışmaları uygulandı. Yine aynı tampon çözeltilerde çözeltinin iyonik şiddeti sabit (I=0,1 M) tutularak denge şişme çalışmaları tekrarlandı. Hazırlanan tampon çözeltilere 0,017 g p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelini konuldu. Hidrojel çözeltili içerisinde bir hafta bekletildi, dengedeki şişmiş hidrojelini kütlesi belirlendi.

Ayrıca p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelilerine pH=1-13 aralığında hazırlanan HCl-NaOH çözeltilerinde denge şişme çalışmaları uygulandı.

### 3.4.3. Ağ Yapı Parametrelerinin Hesaplanması

p(AMPTCl-co-AAc) kopolimerik hidrojelini ağ yapı parametrelerinin bulunması amacı ile hidrojelini sentez sonrası, kuru halde ve apolar bir çözücü olan heksanda şişmiş halde iken yoğunlukları piknometrik yöntemle belirlendi. Örneklerin yoğunlukları ( $\rho_k$ );

$$\rho_k = \frac{(m_2 - m_1) \times \rho_L}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_1)}$$

eşitliği ile hesaplandı. Eşitlikte  $m_1$ ; piknometrenin kütlesini,  $m_2$ ; piknometre ve hidrojelini kütlesini,  $m_3$ ; piknometre, hidrojel ve heksanın kütlesini,  $m_4$ ; piknometre ve heksanın kütlesini,  $\rho_k$ ; hidrojelini yoğunluğunu ve  $\rho_L$ ; heksanın yoğunluğunu göstermektedir. Ağ yapı parametrelerine sıcaklık etkisinin araştırılması amacı ile 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C'de deiyonize suda denge şişme değerlerine kadar bekletilen hidrojelini de yoğunlukları aynı şekilde belirlendi. Hesaplanan yoğunluk değerlerinden yararlanılarak hidrojelini çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ( $\overline{M_c}$ ), gözenek büyüklüğü ( $\zeta$ ), çapraz bağlar arası tekrarlanan birim sayısı (U), çapraz bağ yoğunluğu (q), şişmiş jelin hacim kesri ( $\Phi$ ) gibi ağ yapı parametreleri hesaplandı.

**3.4.4. Adsorpsiyon Deneyleri**

Hazırlanan p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerinin tekstil boyalarının uzaklaştırılmasında kullanımının incelenmesi amacı ile adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Tekstil boyar maddesi olarak RBO-3R ve RBB-R etken maddeleri seçildi. Bu amaçla kütleleri tartılan (0,06 g) kuru jeller derişimleri 25-250 mg/L aralığında değişen, 30 mL RBB-R, RBO-3R ve RBB-R+RBO-3R boya çözeltilerinde 20 °C’de 5 gün bekletildi. Bu süre sonunda boyar madde çözeltilerinin denge derişimleri ( $C_e$ ); spektrofotometrik olarak boyar maddelerin deiyonize suda önceden hazırlanan çalışma grafikleri yardımı ile belirlendi. RBB-R boyar maddesi için  $\lambda_{max} = 574$  nm ve RBO-3R boyar maddesi için  $\lambda_{max} = 491$  nm olarak belirlendi. RBB-R+RBO-3R çözeltilisinde gerçekleştirilen adsorpsiyon sonrası çözeltili derişimleri ise her iki dalga boyu kullanılarak belirlendi. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla aynı adsorpsiyon deneyleri 35 °C’de tekrarlandı.

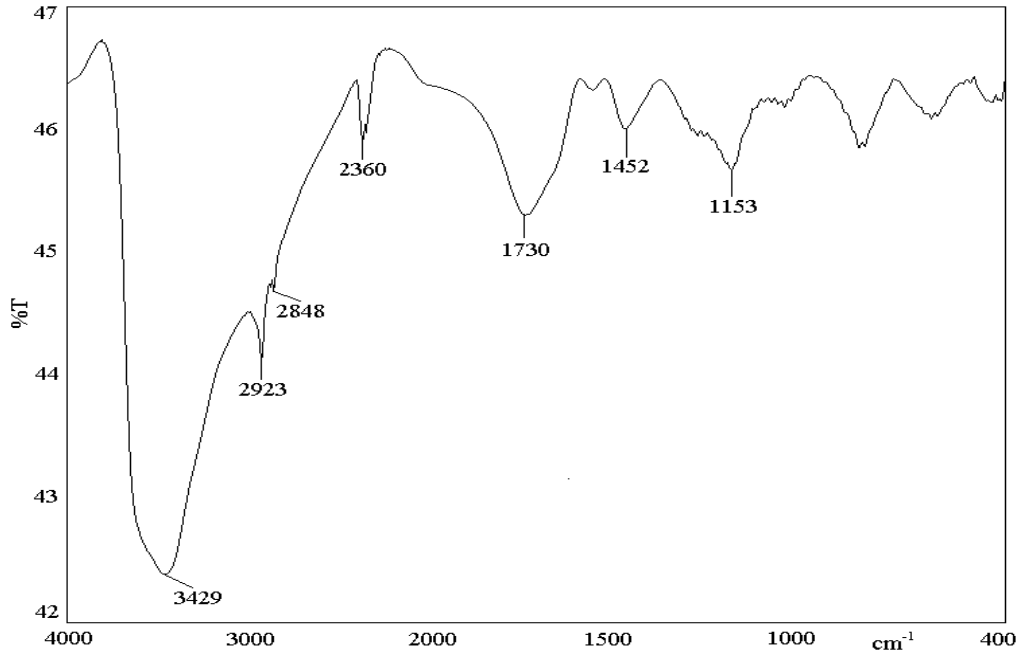
## BÖLÜM 4

## ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

**4.1. p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) Hidrojellerinin Karakterizasyonu****4.1.1. Spektroskopik Analiz**

Sentezlenen p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin yapılarının aydınlatılabilmesi ve olası bağlanmaları açıklayabilmek amacı ile FT-IR spektrumları alınarak Şekil 4.1.1.1-4.1.1.3’de sunulmuştur.

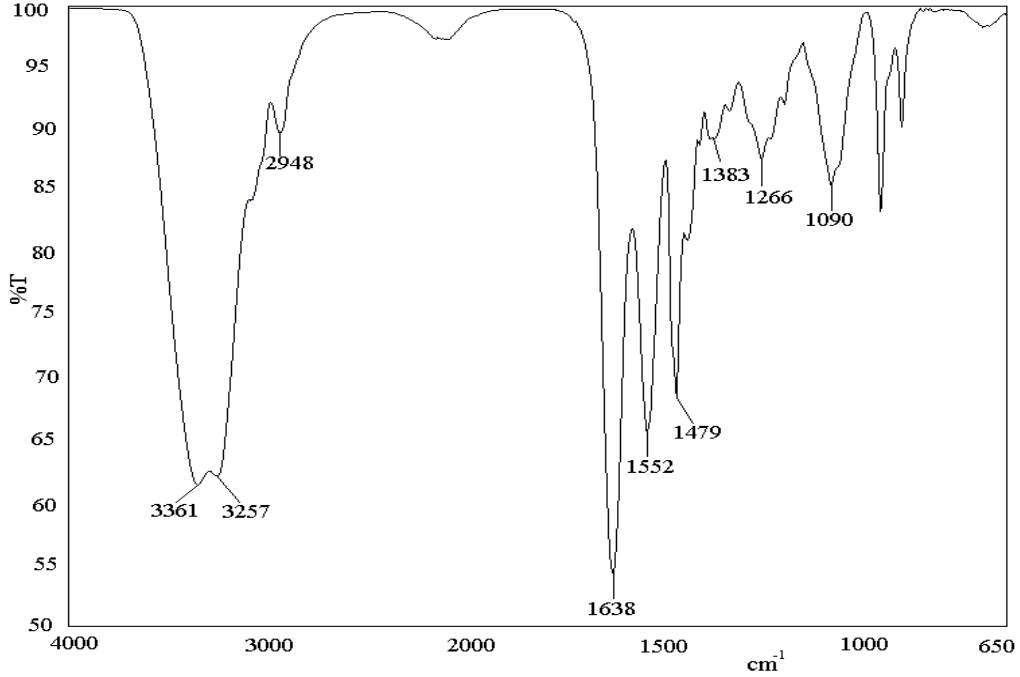
Şekil 4.1.1.1’de MBA ile çapraz bağlı p(AAc) hidrojelinin spektrumunda  $1730\text{ cm}^{-1}$  piki; karboksilik aside ait karakteristik  $\text{C}=\text{O}$  gerilme titreşimini göstermektedir (Akkaya ve ark., 2009).  $2923\text{ cm}^{-1}$  ve  $2848\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler; alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir (Samia ve ark., 2004; Şolpan ve ark., 2003).  $3429\text{ cm}^{-1}$  bandı MBA yapısındaki NH bağı simetrik gerilme titreşimini ve p(AAc)’teki  $\text{OH}$  gruplarını (Bayramoğlu ve Arıca, 2001),  $1452\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pik ise MBA yapısındaki C-N düzlem içi eğilmesini göstermektedir.  $1153\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pik ise  $\text{C-O}$  eğilme titreşimlerine aittir (Şolpan ve ark., 2003).



Şekil.4.1.1.1. p(AAc) hidrojelinin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.1.1.2’de p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin ikinci bileşeni olan p(AMPTCl)’nin FT-IR spektrumu gösterilmiştir.  $3361\text{ cm}^{-1}$  ve  $3257\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen çift

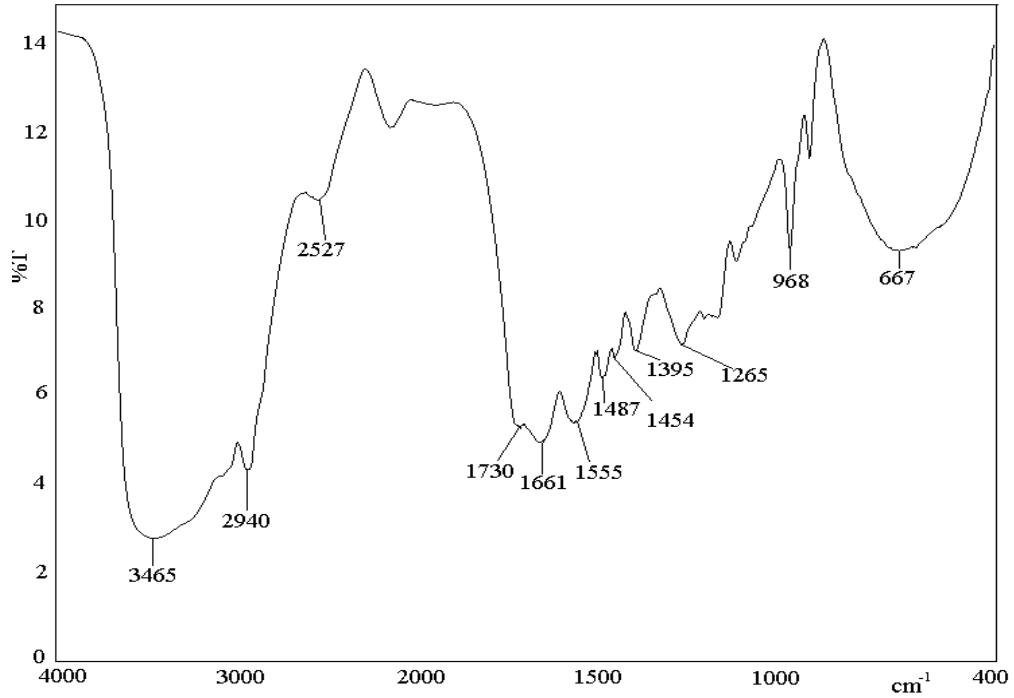
band  $-NH_2$  grubuna ait  $-NH$  bağı simetrik gerilme titreşimine aittir (Samia ve ark., 2004).  $1552\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik amid grubuna ait N-H eğilme titreşimleridir (Erdik, 1998, s.99-130; Bayramoğlu ve Arıca, 2001).  $1479\text{ cm}^{-1}$  ve  $2948\text{ cm}^{-1}$  pikleri;  $-NH_4^+$  grubunu göstermektedir.  $1638\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik amid I pikidir.  $1383\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik  $-CH_3$  eğilme titreşimidir.  $1266\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik C-H düzlem içi eğilme titreşimini göstermektedir (Erdik, 1998, s.99-130).



Şekil 4.1.1.2. p(AMPTCl) hidrojelinin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.1.1.3'de MBA ile çapraz bağlanmış p(AMPTCl-co-AAc) polimerine ait FT-IR spektrumu gösterilmiştir. Şekil 4.1.1.3'de  $2900-3500\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenen geniş band; p(AAc) yapısındaki  $-OH$  grupları ve p(AMPTCl) yapısındaki  $-NH$  gruplarından ileri gelmektedir. Bandın genişlemesi, bu grupların molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşması nedeniyledir.  $1730\text{ cm}^{-1}$  piki p(AAc)'nin yapısındaki  $C=O$  bağı (1.bant) ayrıca  $1661\text{ cm}^{-1}$  ve  $1555\text{ cm}^{-1}$  pikleri p(AMPTCl)'den ileri gelen amid II ve amid I pikleridir (Erdik, 1998, s.99-130; Şolpan ve Kölge, 2005).  $2940\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir (Samia ve ark., 2004).  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1487\text{ cm}^{-1}$  ve  $1555\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler p(AMPTCl) yapısından gelen ve yapıda  $-NH_4^+$  grubunun varlığını gösteren piklerdir.  $1395\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik  $-CH_2$  grubunun varlığını gösterirken  $1265\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise  $-C-H$  düzlem içi eğilme titreşimini göstermektedir

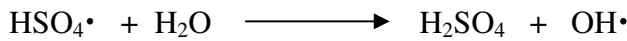
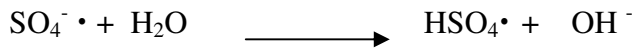
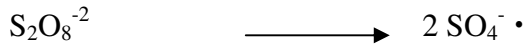
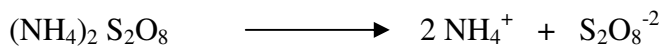
(Erdik, 1998, s.99-130). Spektroskopik değerlendirmeler; AAC ve AMPTCl monomerlerinden p(AMPTCl-co-AAC) kopolimerinin oluştuğunu desteklemektedir.



Şekil 4.1.1.3. p(AMPTCl-co-AAC) hidrojelinin FT-IR spektrumu.

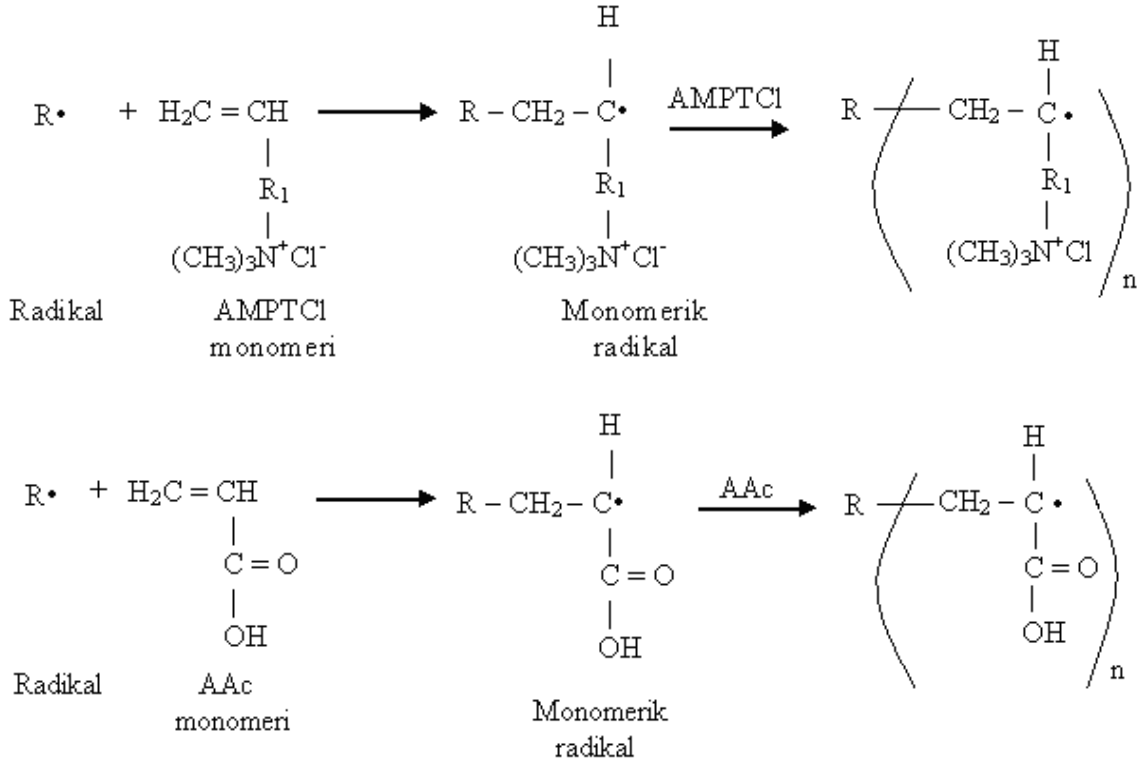
Bu bilgiler yardımıyla AMPTCl ve AAC monomerlerinin radikalik ortamda verdiği polimerleşme tepkimesi sonucu çapraz bağlı kopolimerik p(AMPTCl-co-AAC) hidrojellerinin oluşumu için aşağıdaki mekanizma önerilebilir.

Sulu ortamda başlatıcıdan (APS) serbest radikallerin oluşma basamağı;

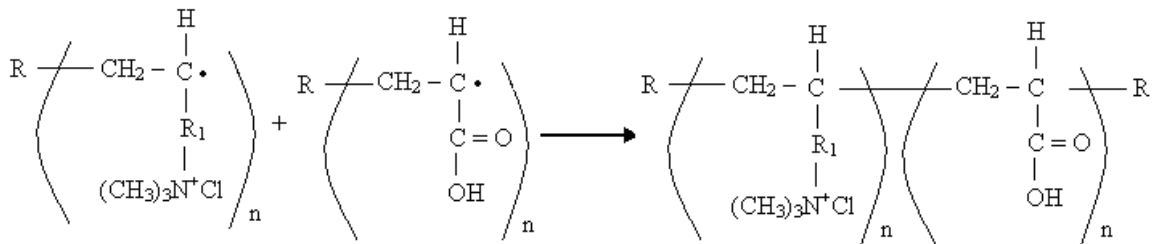


şeklindedir (Akovalı, 1984).

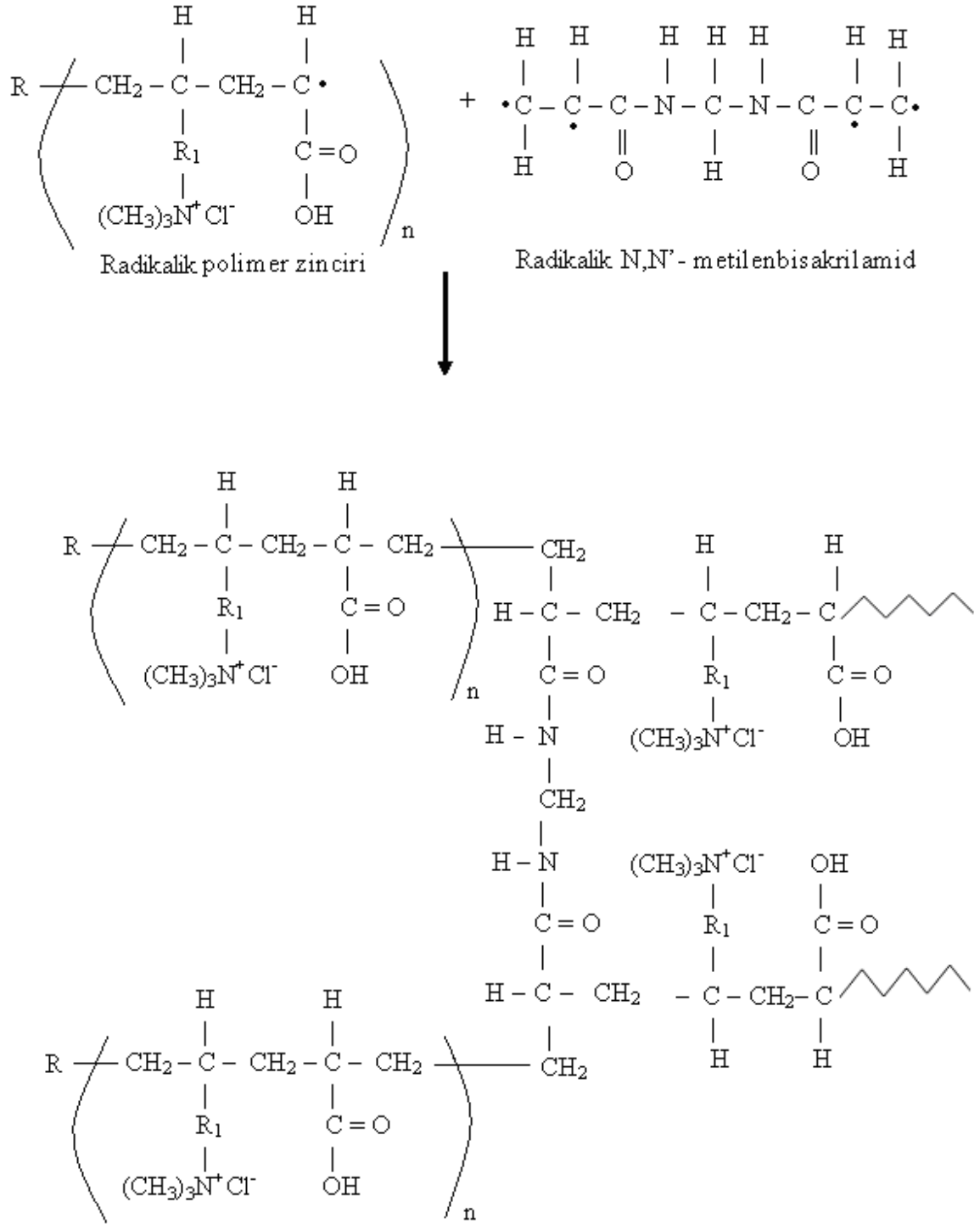
Oluşan tüm radikaller R• şeklinde ve R<sub>1</sub>;  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  grubunu göstermek üzere; AMPTCl ve AAc monomerlerinin MBA ile oluşturdukları çapraz bağlı kopolimerik hidrojellerin sentez mekanizması şu şekildedir;



Katyonik ve anyonik türdeki monomerler ile radikaller birleşerek düzenli ya da düzensiz kopolimerik yapıyı oluştururlar;



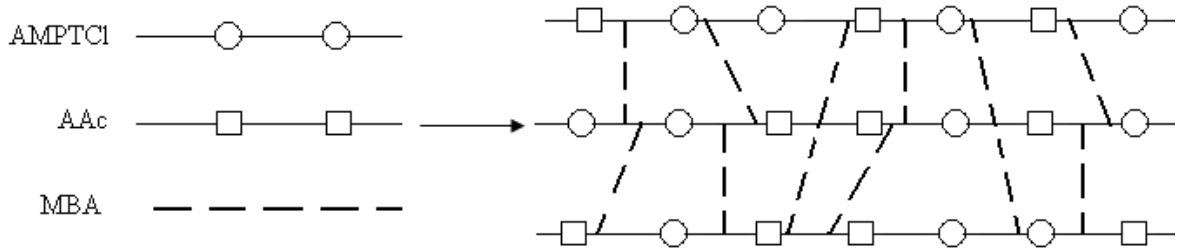
p(AMPTCl-co-AAc) kopolimer zincirlerinin oluşumu sırasında MBA molekülleri de radikalik olarak monomerik radikallerle tepkimeye girerek çapraz bağlı kopolimerik p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin oluşumu sağlanır;



Çapraz bağlı p(AMPTCl-co-AAc) kopolimeri



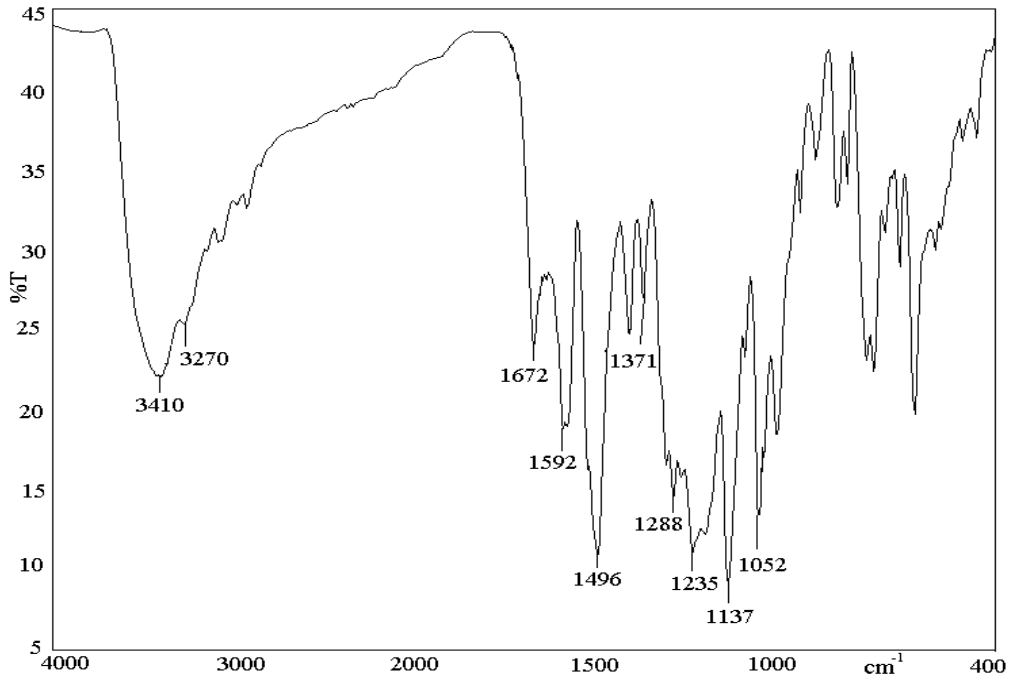
Şekil 4.1.1.4'de çapraz bağlı p(AMPTCl-co-AAc) ve ağ yapılı kopolimerik hidrojellerinin oluşumu şematize edilmiştir.



Şekil 4.1.1.4. p(AMPTCl-co-AAc) ağ yapılı kopolimerik hidrojellerinin oluşumu.

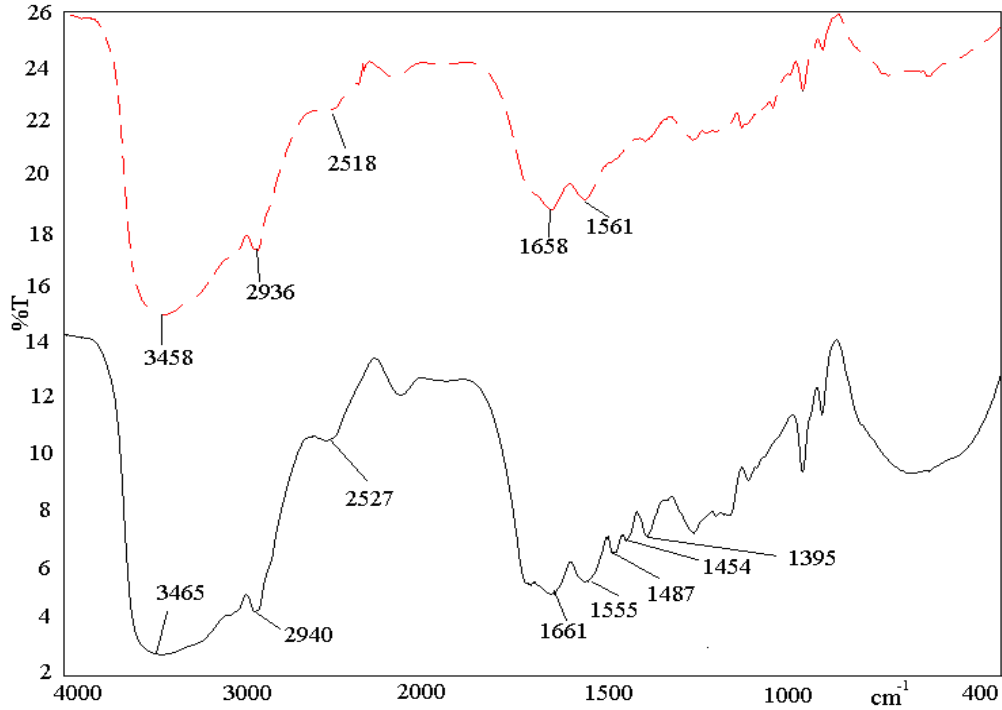
Çalışmada; sentezlenen p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerine RBO-3R ve RBB-R tekstil boyalarının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon sonrası hidrojel ve boya molekülleri arasındaki olası etkileşimleri açıklayabilmek için IR spektrumları alınmıştır.

Şekil 4.1.1.5'de RBO-3R tekstil boyar maddesine ait FT-IR spektrumu gösterilmiştir.  $1371\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen band  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  grubuna ait olan C-H düzlem içi eğilmesini,  $1235\text{ cm}^{-1}$  deki pik ise C-H düzlem dışı eğilmesini ve  $1000-700\text{ cm}^{-1}$  deki bandlar ise; C-H düzlem dışı eğilmesini göstermektedir (Kundakci ve ark., 2007, Ekici ve ark., 2003). C=O bağı gerilme titreşimi;  $1672\text{ cm}^{-1}$  deki pik ile sinyellenmiştir.  $1592\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik aromatik C=C gerilme titreşimlerini göstermektedir (Şolpan ve ark., 2002).  $3270\text{ cm}^{-1}$  ve  $3410\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pikler N-H gerilme titreşimini ve  $1496\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik N-H eğilmesini göstermektedir (Erdik, 1998, s.99-130).  $1052\text{ cm}^{-1}$ ,  $1288\text{ cm}^{-1}$  ve  $1137\text{ cm}^{-1}$  pikleri; yapıda  $-\text{SO}_3$  grubunun varlığını işaret etmektedir (Kundakci ve ark., 2007; Ekici ve ark., 2003). Buna göre RBO-3R tekstil boyasının anyonik yapıda olduğu anlaşılmıştır.



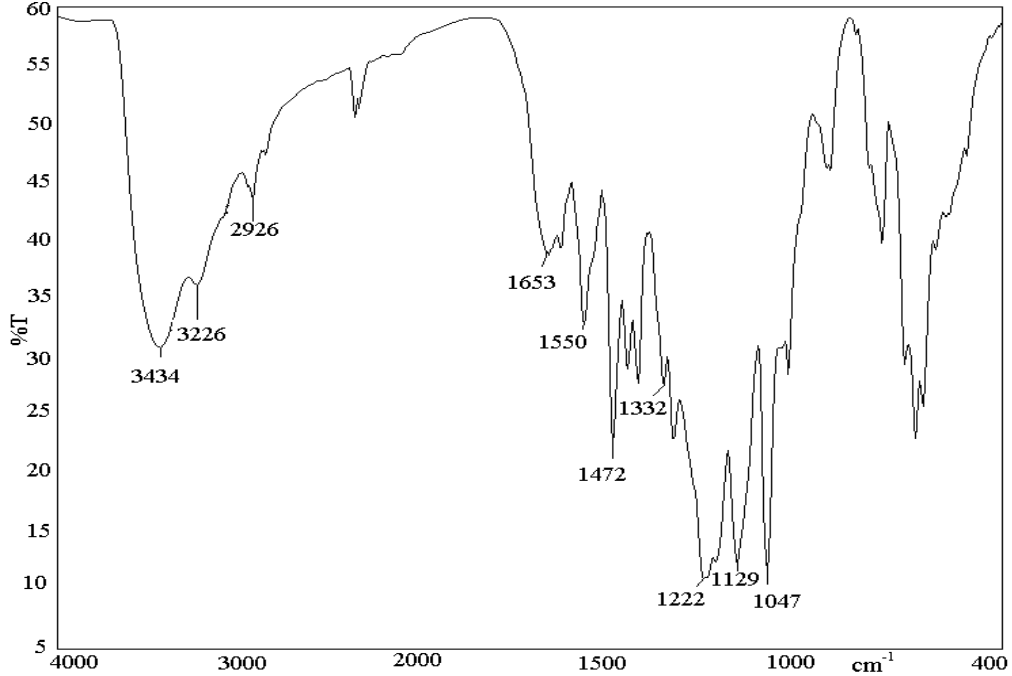
Şekil 4.1.1.5. RBO-3R tekstil boyar maddesinin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.1.1.6'da ise RBO-3R adsorpsiyonu sonucu p(AMPTCl-co-AAc) polimerinin FT-IR spektrumu, p(AMPTCl-co-AAc) spektrumu ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



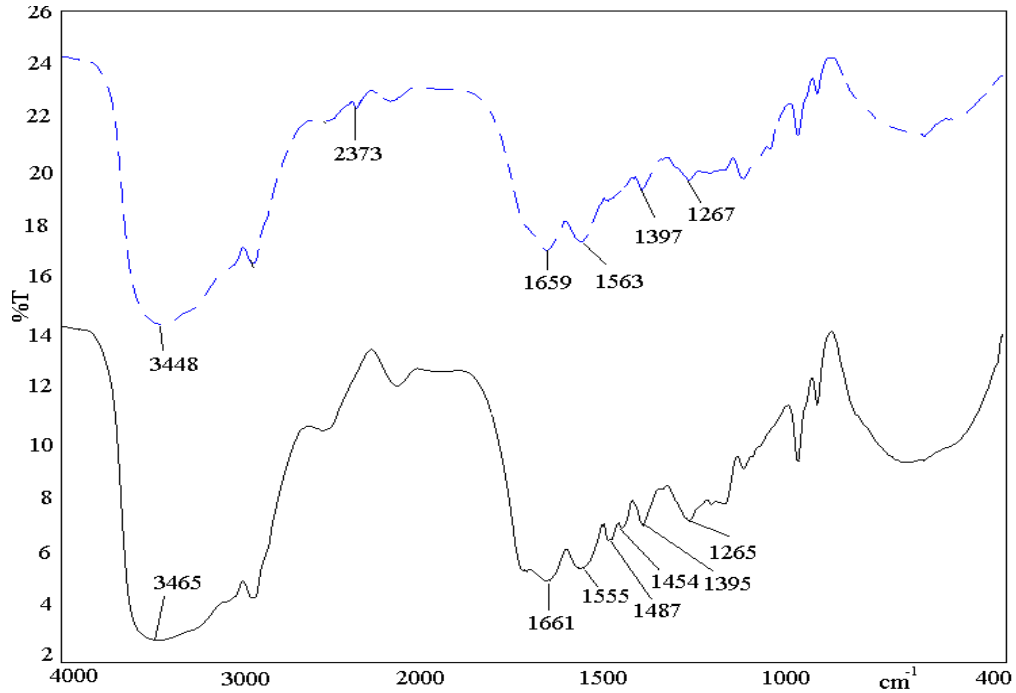
Şekil 4.1.1.6. \_\_\_; p(AMPTCl-co-AAc) hidrojel, ---; p(AMPTCl-co-AAc)/RBO-3R hidrojel-boya sisteminin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi.

Şekil 4.1.1.7’de RBB-R tekstil boyar maddesine ait FT-IR spektrumu ve Şekil 4.1.1.8’de RBB-R ile etkileştirilen p(AMPTCl-co-AAc)’nin spektrumu p(AMPTCl-co-AAc) spektrumu ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1.1.7. RBB-R tekstil boyar maddesinin FT-IR spektrumu.

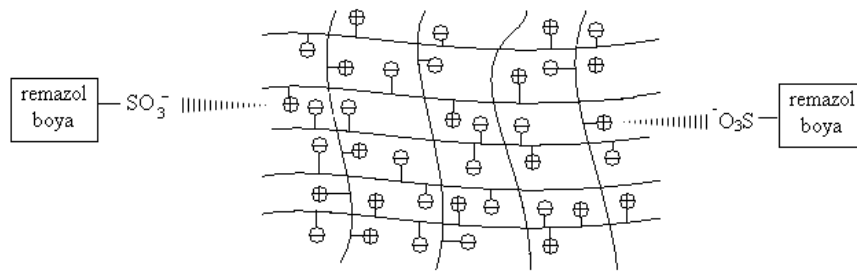
Şekil 4.1.1.7’den  $1047\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen bant  $-\text{SO}_2$  gerilme titreşimini gösteren karakteristik banttır (Kundakci ve ark., 2007, Ekici ve ark., 2003).  $1129\text{ cm}^{-1}$  ve  $1305\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen pikler;  $-\text{SO}_3$  simetrik gerilmesini göstermektedir (Tabak A., 2009).  $1332\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen çift band  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  grubuna ait olan C-H düzlem içi eğilmesini,  $1222\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik ise C-H düzlem dışı eğilmesini göstermektedir. Yine  $2926\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen çift bant;  $\text{CH}_2$  gerilme titreşimini ve  $1472\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik ise C-N düzlem içi eğilmesini göstermektedir. (Ekici ve ark., 2003; Samia ve ark., 2004).  $1653\text{ cm}^{-1}$ ’de C=O gerilme titreşimi gözlenmektedir.  $3226\text{ cm}^{-1}$  ve  $3434\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen pikler N-H gerilme titreşimini göstermektedir (Erdik, 1998, s.99-130).  $1550\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik aromatik C=C gerilme titreşimini ve  $1000-700\text{ cm}^{-1}$ ’deki bandlar ise; C-H düzlem dışı eğilmesini göstermektedir (Şolpan ve ark., 2002).



Şekil 4.1.1.8. \_\_\_ ; p(AMPTCl-co-AAc) hidrojel, ---; p(AMPTCl-co-AAc)/RBB-R hidrojel-boya sisteminin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi.

Şekil 4.1.1.6 ve 4.1.1.8'deki FT-IR spektrumlarına bakıldığında; p(AMPTCl-co-AAc) kopolimerindeki  $-NH_4^+$  grubunu gösteren  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1487\text{ cm}^{-1}$  ve  $1555\text{ cm}^{-1}$  piklerinin ve boyalardaki  $-SO_3$  gruplarını gösteren  $1052\text{ cm}^{-1}$ ,  $1288\text{ cm}^{-1}$   $1137\text{ cm}^{-1}$  piklerinin adsorpsiyon sonrası polimer spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Bu değişim; polimer yapısındaki katyonik gruplar ile boyaların yapısındaki anyonik özellikteki grupların etkileşmesi sonucu adsorpsiyonun gerçekleştiğinin göstermektedir. Adsorpsiyon sonrası polimerlerin renklerindeki değişim de p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin bu boyar maddeleri çok iyi absorpladığını göstermiştir (Şekil 4.2.2.4).

Hazırlanan kopolimerik p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelileri ile anyonik özellikteki RBO-3R ve RBB-R boyar madde molekülleri arasındaki olası etkileşim Şekil 4.1.1.9'da şematize edilmiştir.



Şekil 4.1.1.9. p(AMPTCl-co-AAc) polimeri ile boyar madde molekülleri arasındaki olası etkileşim mekanizması.

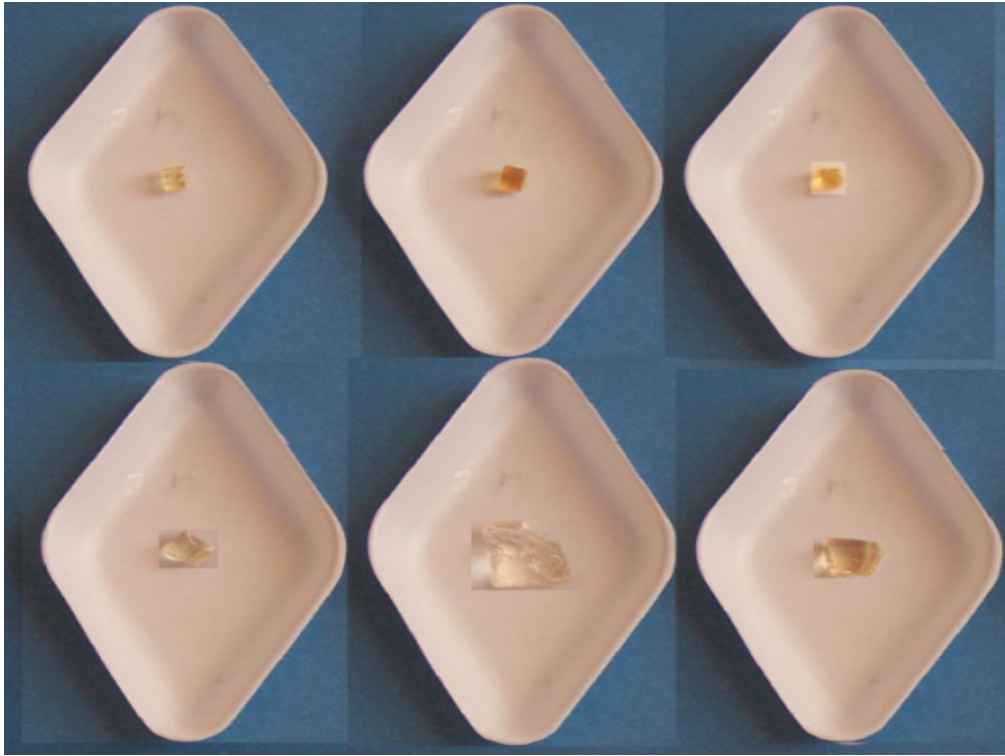
#### 4.2. Şişme Çalışmaları

Hazırlanan p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerin en büyük şişme değeri ( $\% S_d$ ), denge sıvı içeriği ( $\% DS_I$ ), şişme hız sabiti ( $k_s$ ) gibi şişme kinetiği parametreleri ve ağ yapı parametresi ( $k$ ), difüzyon üsteli ( $n$ ) ve difüzyon katsayısı ( $D$ ) gibi difüzyon parametrelerinin bulunması amacıyla deiyonize su içinde dinamik şişme çalışmaları yapılmıştır. p(AMPTCl) hidrojeli ile suda yapılan şişme çalışmaları sonucu; hidrojelin daha denge şişme değerine ulaşmadan parçalandığı, p(AMPTCl-co-AAc) ve p(AAc) hidrojelinde ise böyle bir durumla karşılaşmadığı gözlenmiştir. AMPTCl monomerleri yanında AAc monomerleri polimerleştirilerek mekanik dayanımı p(AMPTCl) hidrojellerine göre daha yüksek p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin hazırlanması sağlanmıştır. p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin kuru ve deiyonize suda şişmiş haldeki fotoğrafları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

(a) Kuru p(AAc)

(b)Kuru p(AMPTCl)

(c)Kuru p(AMPTCl-co-AAc)



(d) Şişmiş p(AAc)

(e)Şişmiş p(AMPTCl)

(f)Şişmiş p(AMPTCl-co-AAc)

Şekil 4.2. Sentezlenen hidrojellerin kuru ve şişmiş haldeki görüntüleri.

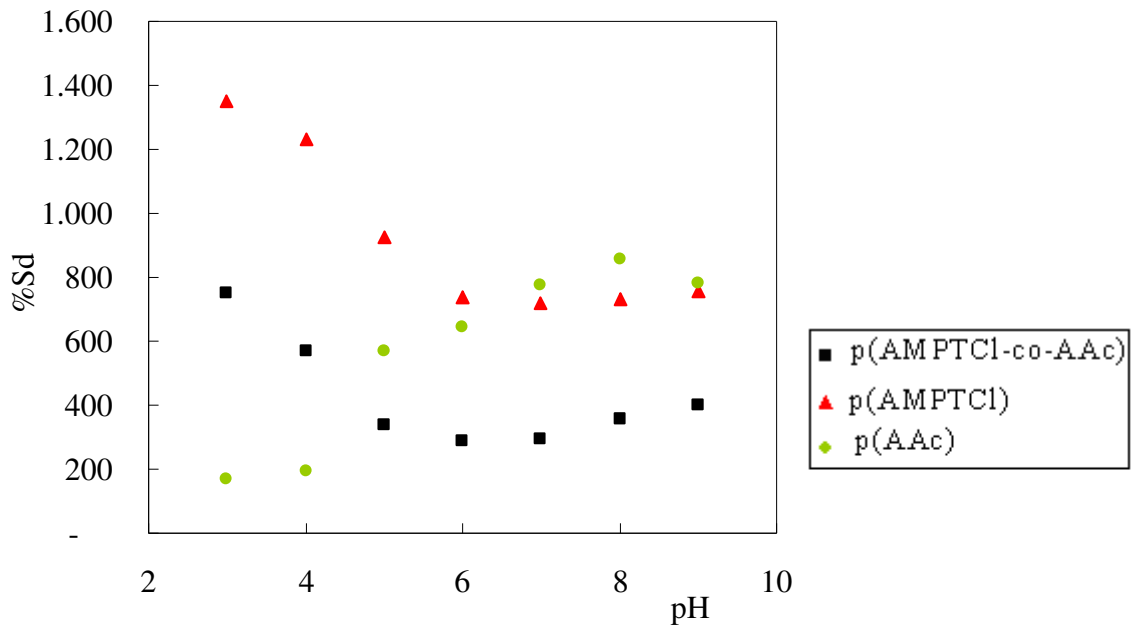
#### 4.2.1. Denge Şişme Çalışmaları

Sentezlenen p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) polimerlerinin şişme davranışına ortam pH'nın etkisinin araştırılması amacı ile pH'ı 3-9 aralığında değişen tampon çözeltilerde denge şişme deneyleri yapılmıştır. pH' 3, 4 ve 5 olan çözeltiler için asetat tamponu ve pH'ı 6, 7, 8 ve 9 olan çözeltiler için fosfat tamponundan yararlanılmıştır.

Hidrojellerin %S<sub>d</sub> değerleri;

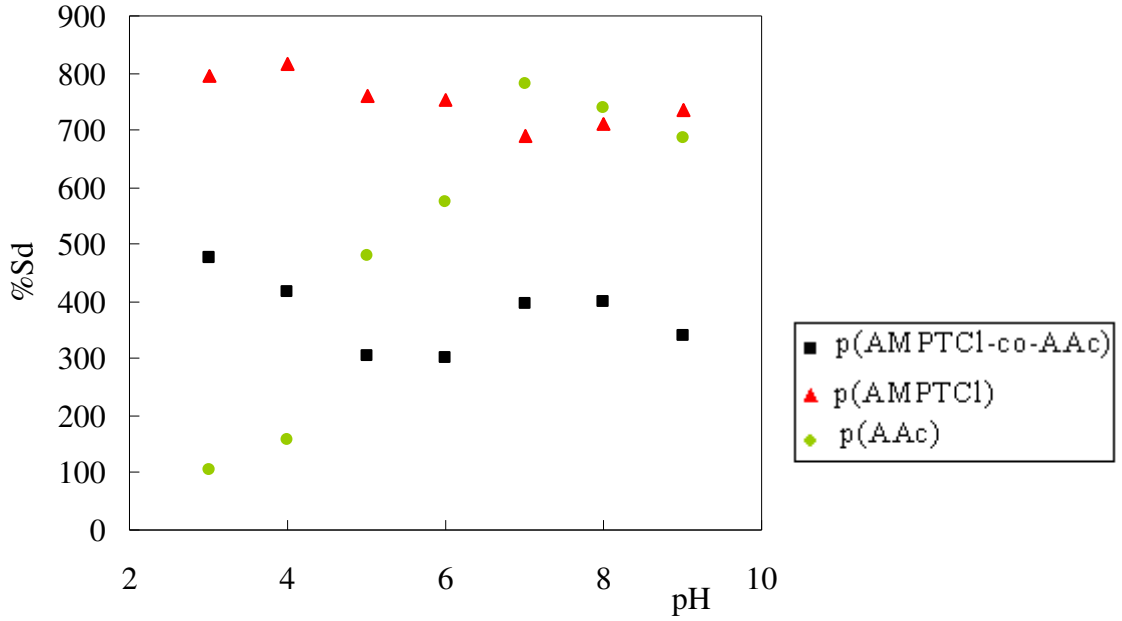
$$\%S_d = \frac{m_d - m_o}{m_o} \times 100$$

eşitliğine göre hesaplanmıştır. pH değerlerine karşılık %S<sub>d</sub> değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.2.1.1.'de sunulmuştur. Yine %S<sub>d</sub> değerleri Çizelge 4.2.1'de verilmiştir.



Şekil 4.2.1.1. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin asetat ve fosfat tampon çözeltilerdeki şişme davranışı.

Hidrojellerin şişme davranışına ortamın iyonik şiddetinin etkisinin incelenmesi amacıyla aynı denge şişme deneyleri; iyonik şiddeti sabit tutulan (I=0,1 M) pH=3-9 aralığındaki tampon çözeltilerde yapılmış ve oluşturulan %S<sub>d</sub>-pH grafikleri Şekil 4.2.1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.1.2. Hidrojellerin şişme davranışına ortamın iyonik şiddetinin etkisi.

Çizelge 4.2.1. p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojjelerin farklı pH çözeltilerindeki %S<sub>d</sub> değerleri

%S <sub>d</sub>						
pH	Tampon Çözelti (I=0)			İyonik Şiddet Etkisi (I=0,1M)		
	p(AMPTCl-co-AAc)	p(AMPTCl)	p(AAc)	p(AMPTCl-co-AAc)	p(AMPTCl)	p(AAc)
3	753	1353	171	476	794	106
4	571	1229	196	418	818	158
5	335	924	567	306	759	480
6	288	735	642	300	753	575
7	294	718	778	394	688	780
8	359	729	857	400	712	740
9	400	759	780	341	735	686

Şekil 4.2.1.1'deki denge şişme eğrilerinden ve Çizelge 4.2.1'deki %S<sub>d</sub> değerlerinden p(AMPTCl) hidrojjelinin pH=3.0 olan asetat tamponu çözeltisinde en fazla şişme gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu durum yapısında amonyum iyonu (-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) bulunduran p(AMPTCl) hidrojjeli ile hidronyum iyonları arasında oluşan elektrostatik itmeler nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Elektrostatik itmeler aynı zamanda jel içerisindeki pozitif yüklü -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

grupları arasında da gerçekleşmektedir. İtmeler sonucu jel yapısına daha fazla çözücü molekülü girerek hidrojinin daha fazla şişmesine neden olmaktadır. pH'ın artması ile ortamda artan hidroksil iyonları; katyonik yapıdaki amonyum iyonları ile etkileşerek elektrostatik itme kuvvetlerinin azalmasına ve buna bağlı olarak da jelin daha az şişmesine neden olmaktadır (Bostan ve ark., 2007; Jumaa ve ark., 2002; Liu ve ark., 2001). pH duyarlı denge şişme çalışmaları sonucu p(AAc) hidrojelini için tipik pH duyarlı şişme eğrisi elde edilmiştir (Şekil 4.2.1.1). pH=5 değerinden sonra hidrojinin şişmesinin arttığı görülmektedir. pKa=5.0-5.5 olan p(AAc) hidrojelini bu pH aralığından sonraki pH değerlerinde yapısındaki karboksil grupları iyonlaşır (Camp ve ark., 2009). Yüksek pH değerlerinde -COOH grupları -COO<sup>-</sup> haline dönüşür ve ortamda çok sayıda bulunan hidroksil iyonları ile oluşan elektrostatik itmeler sonucu jel yapısı genişler ve hidrojel daha çok şişer (Rasool ve ark., 2010; Wang ve ark., 2010). Yine Şekil 4.2.1.1'de p(AMPTCl-co-AAc) hidrojinin şişme eğrisinin daha çok p(AMPTCl) hidrojinin şişme eğrisine benzediği ve p(AAc) polimerinin şişme davranışını fazla göstermediği anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra p(AMPTCl-co-AAc) hidrojinin %S<sub>d</sub> değerleri; p(AMPTCl) ve p(AAc) hidrojellerinin %S<sub>d</sub> değerlerinden daha düşüktür. Bu durum; p(AMPTCl-co-AAc) hidrojel yapısında bulunan AMPTCl ve AAc birimleri arasındaki etkileşimler nedeniyledir. AMPTCl yapısındaki amonyum grupları ile AAc yapısındaki karboksilat grupları arasında oluşan elektrostatik çekim denge şişme değerlerinin daha düşük bulunmasına neden olmuştur (Liu ve ark., 2009).

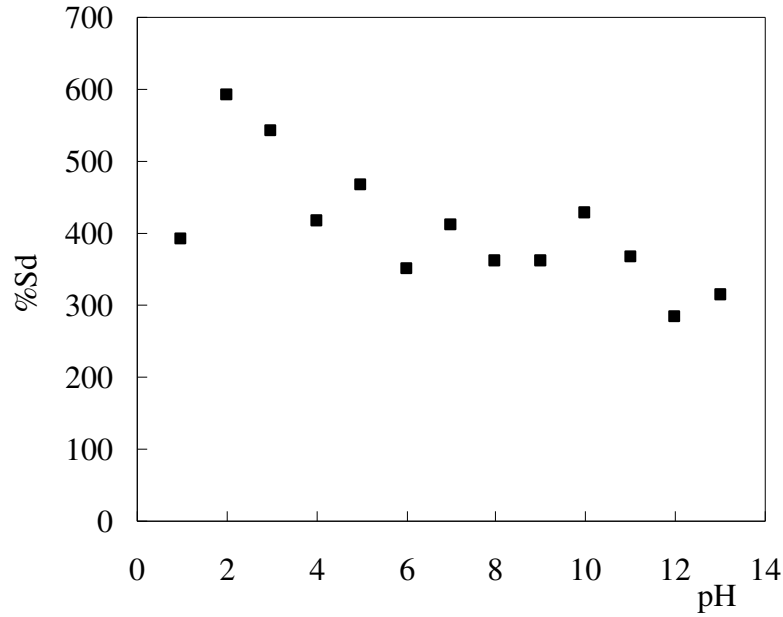
Şekil 4.2.1.2'de p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin şişme davranışına ortamın iyonik şiddeti etkisi gösterilmiştir. Ortamın iyonik şiddetinin sağlanması ve sabitlenmesinde NaCl (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) kullanılmıştır. p(AMPTCl-co-AAc), p(AMPTCl) ve p(AAc) ve hidrojellerinin denge şişme değerleri NaCl içeren ortamda daha düşük bulunmuştur. Ortamdaki Na<sup>+</sup> iyonları yüksek pH değerlerinde iyonlaşan karboksilat anyonları ile, Cl<sup>-</sup> iyonları ise amonyum iyonları ile etkileşerek hidrojinin şişme davranışından sorumlu grupları, tuz içermeyen çözelti ortamına göre, etkisiz hale getirmiş ve dolayısı ile %S<sub>d</sub> değerleri daha düşük bulunmuştur.

p(AMPTCl-co-AAc) hidrojinin NaCl içeren ortamdaki şişme eğrisinin (Şekil 4.2.1.2) NaCl içermeyen ortamdaki şişme eğrisine (Şekil 4.2.1.1) pH=3-7 aralığında uyduğu, pH=8-9 ortamında ise değişim gösterdiği görülmektedir. Başka bir deyişle; Şekil 4.2.1.2'de pH=8-9 ortamında %S<sub>d</sub> değerlerinde az da olsa bir düşüş gözlenmiştir. pH=8-9 ortamında amonyum iyonları ile hidroksil iyonlarının yanı sıra klor iyonları da etkileşerek şişme değerlerinin daha düşük çıkmasına neden olmuştur. Bunun yanı sıra; p(AMPTCl-



co-AAc) hidrojel yapılarındaki karboksilat anyonlarının yüksek pH değerlerinde neden olduğu yüksek şişme değeri; pH'ın artması ile hidrojel içindeki ve dışındaki ozmotik basınç dengesinin sağlanabilmesi için düşer. Yine; NaCl içeren ortamda yüksek pH değerlerinde ortamdaki  $\text{OH}^-$  yanında  $\text{Cl}^-$  iyonlarının da bulunması  $\%S_d$  değerlerindeki düşüşü hızlandırmıştır. Sonuç olarak; p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin polielektrolit özelliğinin başka bir deyişle, hem p(AMPTCl) hem de p(AAc) hidrojellerinin şişme davranışlarının her ikisini de NaCl ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) içeren ortamda gösterdikleri gözlenmiştir.

p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin pH duyarlı davranışlarını daha geniş pH aralığında izleyebilmek amacı ile HCl ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) ve NaOH ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) çözeltileri kullanılarak pH=1-13 aralığındaki çözeltiler hazırlanmış ve elde edilen denge şişme değerleri pH değerlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.2.1.3'de sunulmuştur.



Şekil 4.2.1.3. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin HCl-NaOH çözeltilerindeki (pH=1-13) şişme davranışı.

Şekil 4.2.1.3'den p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin HCl-NaOH çözeltilerindeki denge şişme değerleri; asetat ve fosfat tamponu çözeltilerindeki denge şişme değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.2.1.1) daha düşük olduğu buna karşın şişme davranışının benzer olduğu görülmektedir.

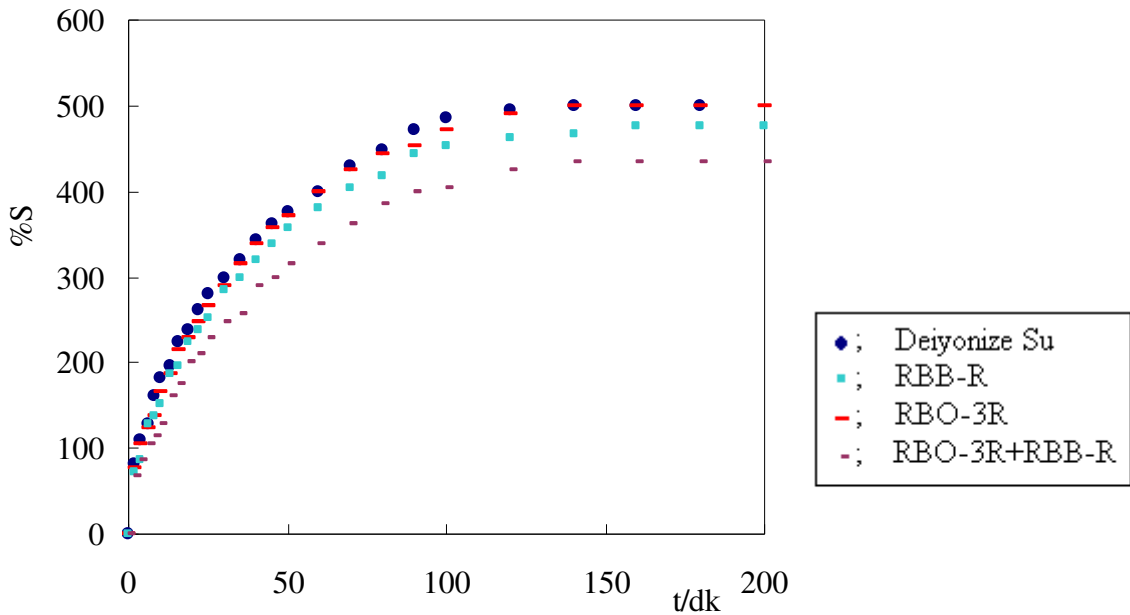
#### 4.2.2. Dinamik Şişme Çalışmaları

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduklarında çözünmezler, çözücünün yapıya girmesiyle şişmeye başlarlar. Belirli bir süre sonunda çözücünün jele girme hızı ve jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum, en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur.

p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin deiyonize su ve 250 mg L<sup>-1</sup> derişimlerdeki RBB-R, RBO-3R ve RBB-R+RBO-3R boya çözeltilerinde yapılan kinetik şişme çalışmaları sonucu kütlece şişme değerleri (%S);

$$\%S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

eşitliğine göre hesaplanmıştır. %S-t grafikleri çizilerek Şekil 4.2.2.1’de gösterilmiştir.

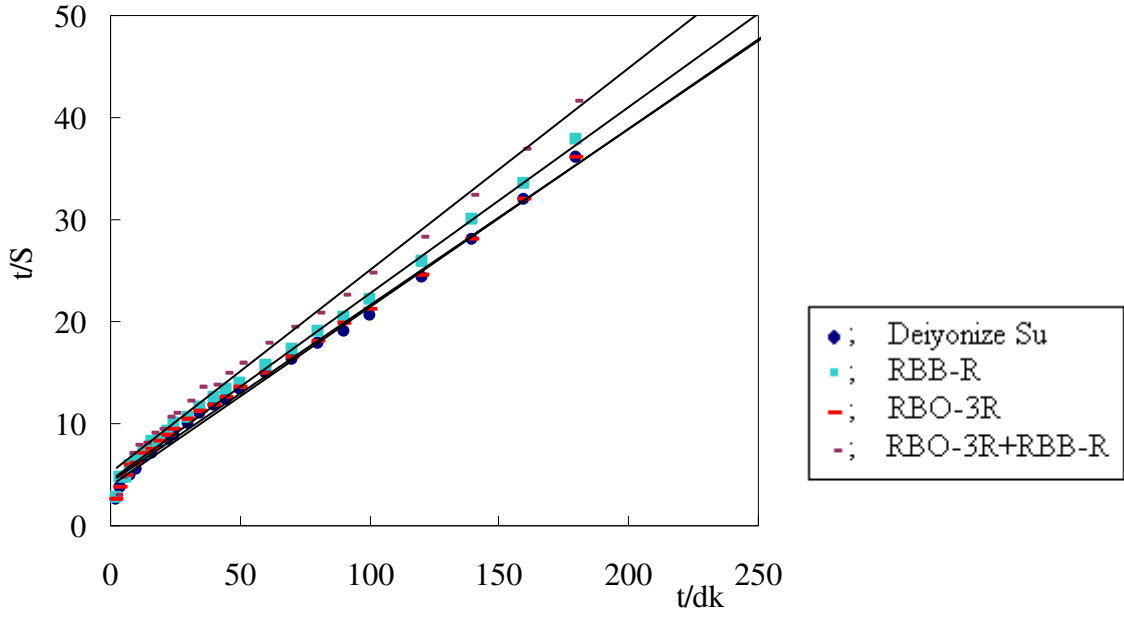


Şekil 4.2.2.1. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin deiyonize su ve boya çözeltileri için oluşturulan %S- t grafiği.

Maksimum şişme değeri ( $S_{\text{mak}}$ ) ve şişme hız sabitinin ( $k_s$ ) belirlenebilmesi amacıyla;

$$\frac{t}{S} = A + Bt$$

eşitliğine göre  $t/S$  -  $t$  grafikleri çizilmiş ve Şekil 4.2.2.2’de gösterilmiştir. Eşitlikte A;  $1/S_{\text{mak}}^2 \cdot k_s$ ’yi; B ise  $1/S_{\text{mak}}$ ’ı göstermektedir.



Şekil 4.2.2.2. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin deiyonize su ve boya çözeltileri için oluşturulan t/S-t grafikleri.

Şekil 4.2.2.2'deki doğruların eğiminden hesaplanan  $S_{mak}$ , ve kesiminden hesaplanan  $k_s$  değerleri Çizelge 4.2.2'de sunulmuştur.

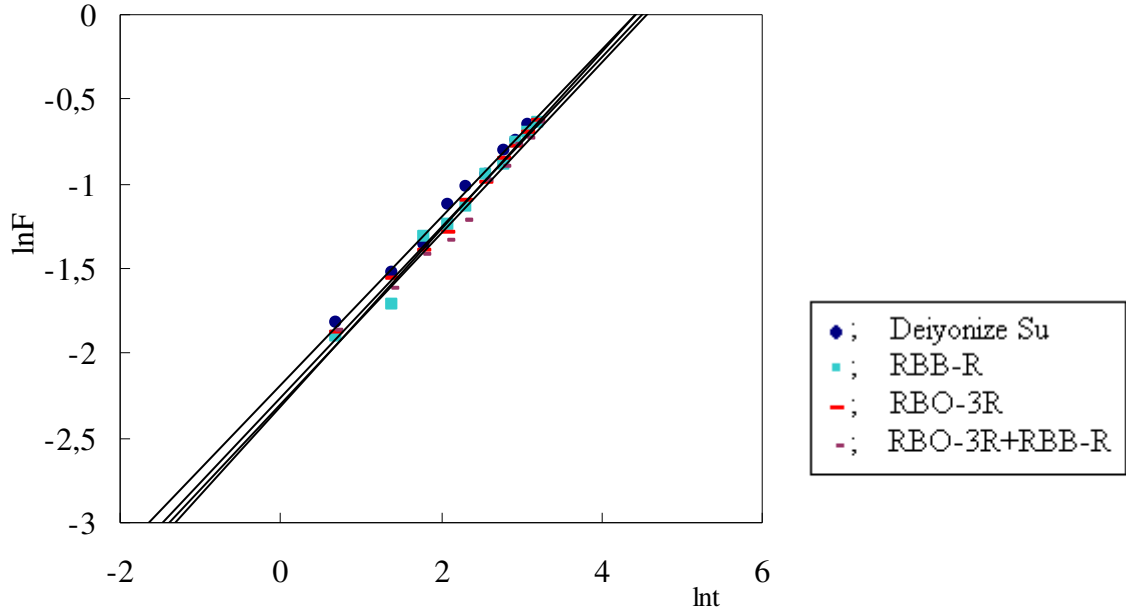
Hazırlanan hidrojinin damıtık su ve tekstil boyar etken maddelerindeki şişme denemeleri sonucunda difüzyon parametrelerinin bulunması amacıyla;

$$\ln F = \ln k + n \ln t$$

eşitliğine göre  $\ln F - \ln t$  grafikleri çizilmiş ve Şekil 4.2.2.3'de gösterilmiştir. Şekil 4.2.2.3'deki doğruların eğim ve kesiminden hesaplanan n ve k değerleri ile

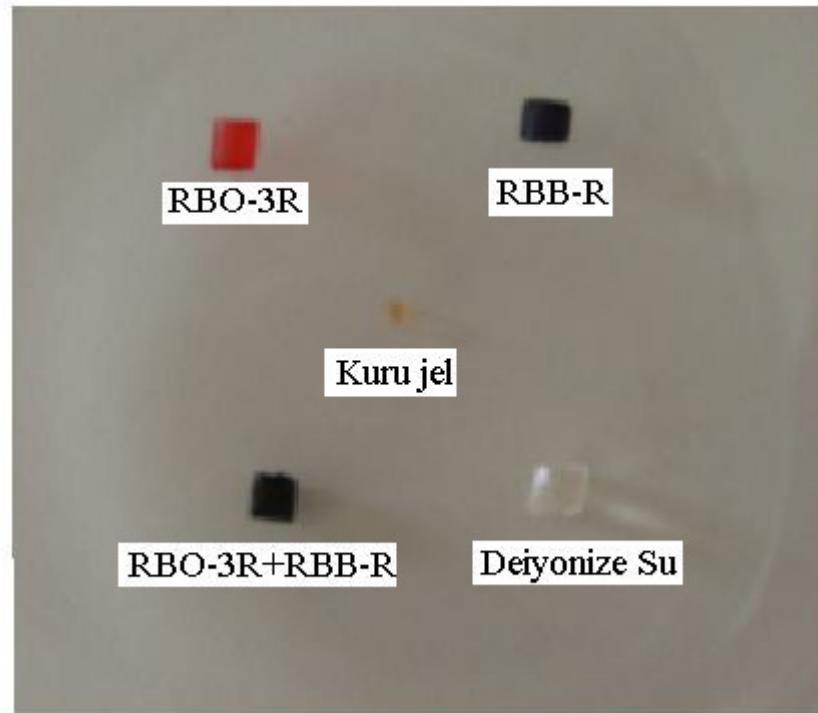
$$k = 4(D/\pi a^2)^n$$

eşitliğinden hesaplanan difüzyon katsayısı (D) değerleri Çizelge 4.2.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.2.2.3. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerinin deiyonize su ve boya çözeltileri için oluşturulan lnF-lnI grafiği.

Sentezlenen çapraz bağlı hidrojenlerin kuru hali, deiyonize suda ve boya çözeltilerindeki şişmiş halleri Şekil 4.2.2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.2.4. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojeninin kuru, deiyonize su ve tekstil boyar maddeleri çözeltilerindeki şişmiş görünümleri.

Çizelge 4.2.2. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin damıtık su ve boya çözeltilerindeki şişme kinetiği ve difüzyon parametreleri

Çözücü	$t_d$ (dk)	%S <sub>d</sub>	%DSİ	S <sub>mak</sub>	$k_s \times 10^3$ (dk g <sub>jel</sub> g <sub>su</sub> <sup>-1</sup> )	$k \times 10^2$ (s <sup>-n</sup> )	n	Dx10 <sup>-2</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Deiyonize Su	180	500	83,33	5,73	7,56	11,2	0,50	1,75
RBO-3R	180	500	83,33	5,78	6,81	10,3	0,50	1,44
RBB-R	180	476	82,64	5,48	7,28	9,8	0,52	1,75
RBO-3R+RBBR	180	433	81,25	5,06	7,27	10,0	0,50	1,33

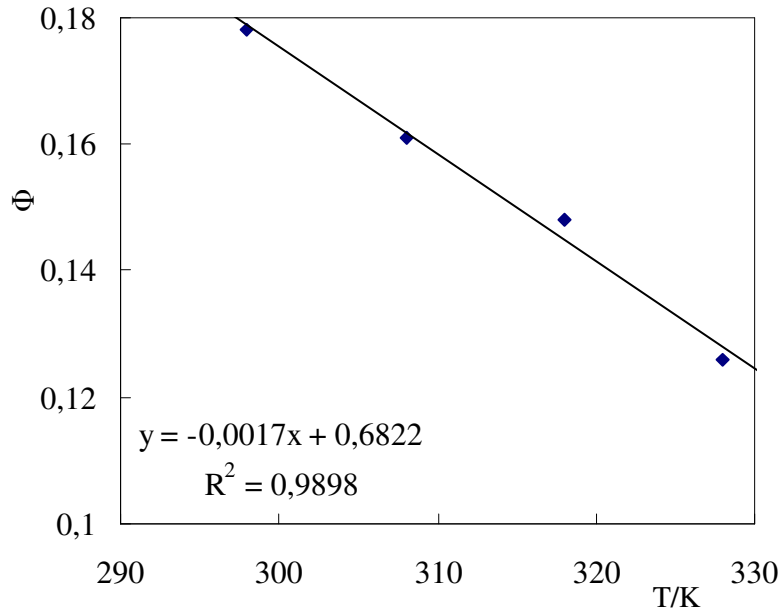
Sentezlenen çapraz bağlı p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin Şekil 4.2.2.1’de verilen şişme grafiklerine bakılarak hidrojelin deiyonize su ve boyar madde çözeltilerindeki %S değerlerinin başlangıçta büyük bir hızla arttığı ve daha sonra yavaşlayarak sabit bir denge değerine ulaştığı görülmektedir. Bu değer, denge şişme değeri (%S<sub>d</sub>) olarak tanımlanmaktadır. Çizelge 4.2.2’den hidrojelin deiyonize su, RBO-3R ve RBB-R çözeltilerindeki %S<sub>d</sub> değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Bu durum su sever gruplar içeren p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin sulu ortamda su molekülleri yanı sıra RBO-3R ve RBB-R boyar madde moleküllerini de tercih ettiğini göstermektedir. Bunun nedeni ise; p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelindeki iyonik –NH<sub>4</sub><sup>+</sup> gruplarının, –SO<sub>3</sub><sup>-</sup> grupları içeren RBO-3R ve RBB-R molekülleri ile etkileşimde olma eğiliminin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Yine hidrojelin RBO-3R+RBB-R boya çözeltilerindeki şişme değerlerinin, su ve RBO-3R ve RBB-R çözeltilerindeki şişme değerlerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle; RBO-3R ve RBB-R boya moleküllerinin hidrojel ile yarışmalı olarak etkileşime girdiği söylenebilir. Ayrıca RBB-R molekülleri RBO-3R moleküllerine göre daha büyük yapıda oldukları için RBB-R için bulunan %S<sub>d</sub> değerleri; RBO-3R-hidrojel sisteminin denge şişme değerlerinden biraz daha düşük bulunmuştur.

Hidrojelin damıtık su, RBO-3R ve RBO-3R+RBB-R tekstil boyar etken maddelerinde n değerlerinin 0,5<n<1 sıralamasına uyduğu görülmektedir. Buna göre sözü edilen hidrojellerdeki difüzyon tipinin *Fick tipi olmayan difüzyon türüne* uyduğu anlaşılmıştır. Başka bir deyişle; çözücünün jele difüzyon hızı ile jel içindeki durulma hızı aynı anda etkindir ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşılmıştır.

### 4.3. Ağ Yapı Parametrelerinin Hesaplanması

Hazırlanan p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin deiyonize su içerisindeki denge şişme değerlerinden yararlanılarak çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ( $\overline{M}_c$ ), polimer-çözücü etkileşim parametresi ( $\chi$ ), şişmiş haldeki jelin hacim kesri ( $\Phi$ ), çapraz bağlar arasında tekrarlanan birim sayısı ( $U$ ), gözenek büyüklüğü ( $\zeta$ ), çapraz bağ yoğunluğu ( $q$ ) gibi ağ yapı parametreleri hesaplanarak Çizelge 4.3’de verilmiştir.

$\overline{M}_c$  ağ yapı parametresinin hesaplanabilmesi amacıyla hidrojellerin farklı sıcaklıklardaki denge şişme değerlerinden yararlanılarak  $\Phi$  değerleri hesaplanmış ve sıcaklık değerlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.3’de sunulmuştur. Şekil 4.3’deki doğrunun eğiminden yararlanılarak  $\overline{M}_c$  değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. Şişmiş haldeki hidrojin hacim kesrinin sıcaklıkla değişimi.

Çizelge 4.3. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojinin ağ yapı parametreleri ve sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık/ K	$\Phi$	$U$	$\chi$	$\overline{M}_c$	$qx10^3$	% $S_d$	$\zeta$
298	0,178	57	0,521	7955	17	390	52
308	0,161	77	0,520	10755	12	440	62
318	0,148	100	0,519	13907	10	485	73
328	0,126	158	0,516	21992	6	585	97

Polimer-çözücü ağ yapı parametresinin p(AMPTCl-co-AAc)-su sistemi için yaklaşık 0,52 olduğu ve sıcaklık artışı ile fazla değişmediği Çizelge 4.3'den görülmektedir. Dört farklı sıcaklıkta hesaplanan çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ( $\overline{M}_c$ ) değerlerinin sıcaklığın yükselmesi ile arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla şişmiş jeldeki polimer zincirleri makromoleküler olarak gevşemekte ve sonuçta jeldeki gözenekler büyüyerek yapıya daha fazla su moleküllerinin girişini kolaylaştırmaktadır (Kaith ve ark., 2009). Bu durum  $\overline{M}_c$  değerlerinin artmasına neden olmaktadır. Çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesinin artması ile çapraz bağlar arasında tekrarlanan birim sayısı ( $U$ ) ve buna bağlı olarak da gözenek büyüklüğü ( $\zeta$ ) artacaktır. Çapraz bağ yoğunluğu ( $q$ ) değerleri yüksek sıcaklıkta hidrojelin çok şişmesi nedeniyle daha küçük bulunmuştur.

#### **4.4. p(AMPTCl-co-AAc) Hidrojellerine Boyar Madde Absorpsiyonu**

Hazırlanan p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin bazı su kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılması çalışmalarındaki kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla tekstil boya fabrikalarının atık sularında bulunan ve remazol boyalar olan RBO-3R ve RBB-R'nin sulu ortamlardan absorpsiyonu farklı sıcaklıklarda çalışılarak, absorpsiyon izotermeleri oluşturulmuş ve absorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. Absorpsiyon çalışmaları boyaların tekli ve ikili olarak buldukları ortamlardan çalışılarak absorpsiyon yarışmalı olarak izlenmeye çalışılmıştır.

Bu amaçla 25-250 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında hazırlanan RBO-3R ve RBB-R+RBO-3R çözeltilerinde p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelleri 20±1°C'de 5 gün bekletilmiş ve çözelti denge derişimleri spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin RBB-R+RBO-3R boyar madde karışımı çözeltilerinde bekletildikten sonraki çözelti denge derişimleri Lambert-Beer Yasasına göre soğurumların toplanabilirlik özelliğinden yararlanarak belirlenmiştir. İkili tür içeren bir çözeltiden her bir türün derişimi;

$$A_{\lambda 1} = {}^1\epsilon_{\lambda 1} b C_1 + {}^2\epsilon_{\lambda 1} b C_2$$

$$A_{\lambda 2} = {}^1\epsilon_{\lambda 2} b C_1 + {}^2\epsilon_{\lambda 2} b C_2$$

eşitlikleri yardımıyla hesaplanabilmektedir. Eşitlikte  $\lambda_1$ ; I. bileşenin maksimum soğurum yaptığı dalga boyu,  $\lambda_2$ ; II. bileşenin maksimum soğurum yaptığı dalga boyudur.  $\epsilon_{\lambda}$ ; her iki dalga boyundaki molar soğurum katsayılarını ve  $A_{\lambda}$ ; her iki türü içeren çözeltilerin soğurumları göstermektedir.  $A_{\lambda}$  değerleri spektrofotometrik yoldan ölçülerek I. bileşenin derişimi  $C_1$  ve II. bileşenin derişimi  $C_2$  hesaplanır (Yıldız, 1997, s.55-57; Erdik, 1998,

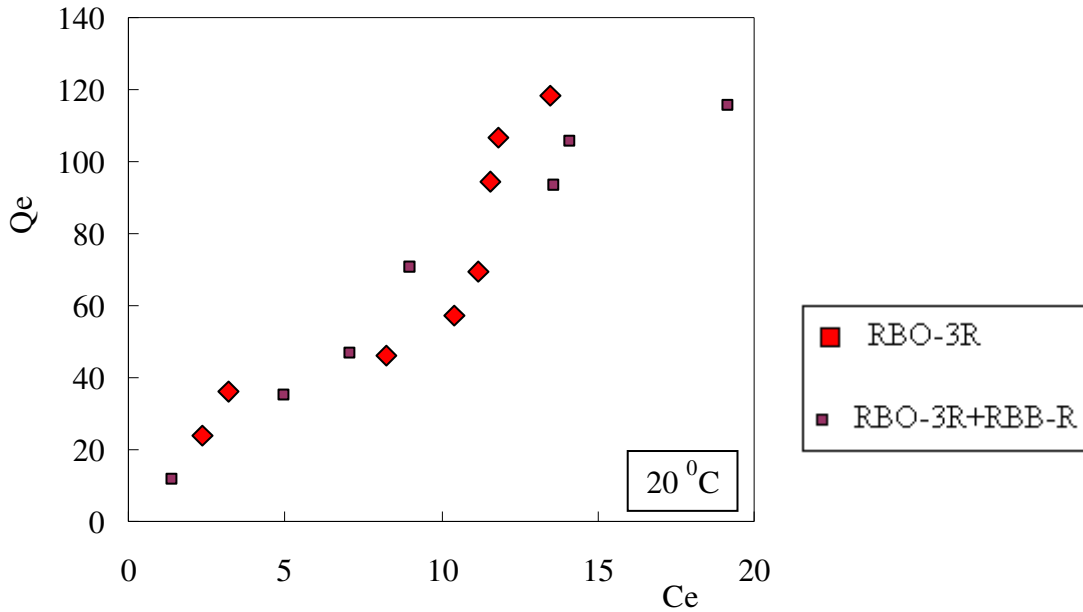
s.12-14). Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan RBO-3R ve RBB-R tekstil boyar maddelerinin deiyonize su ile hazırlanan çözeltilerinin maksimum soğurum yaptıkları dalga boyları sırasıyla; 491nm ve 574 nm ve RBB-R+RBO-3R boyar madde karışımı çözeltisinin maksimum soğurum yaptığı dalga boyu ise RBO-3R ve RBB-R 495 nm olarak ölçülmüştür.

p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerine adsorplanan RBO-3R miktarları ( $Q$ );

$$Q = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V$$

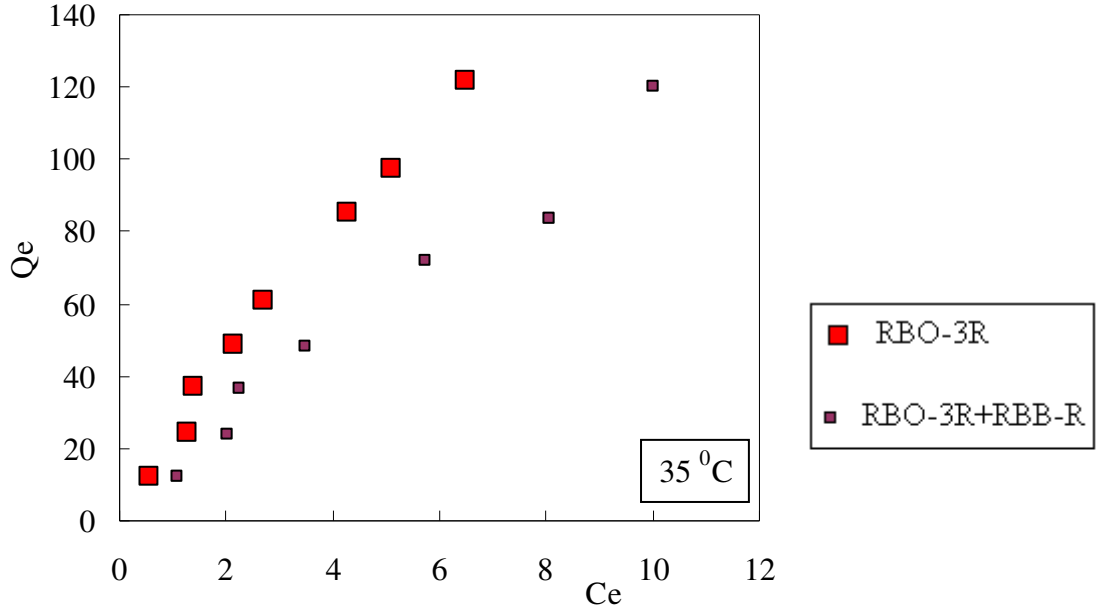
eşitliği ile hesaplanarak  $C_e$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.4.1'te gösterilmiştir. Aynı RBO-3R absorpsiyonu deneyleri  $35 \pm 1$  °C'de yapılarak oluşturulan adsorpsiyon izotermi Şekil 4.4.2'de sunulmuştur.

RBB-R boyar maddesi absorpsiyonu için de Şekil 4.4.3 ve Şekil 4.4.4 oluşturulmuştur.

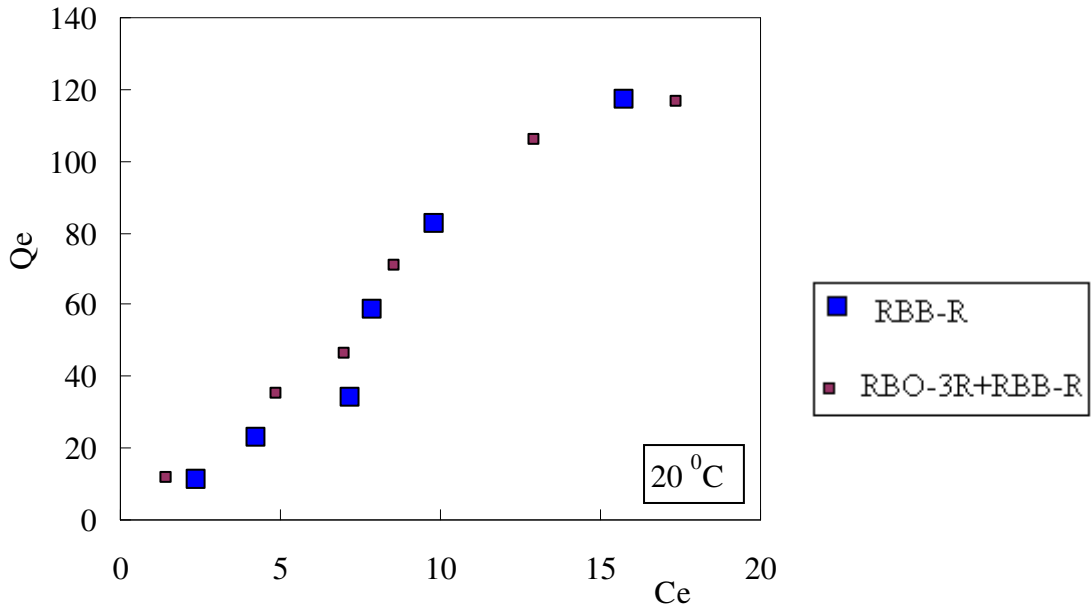


Şekil 4.4.1. RBO-3R absorpsiyonu izotermine ortam etkisinin incelenmesi.

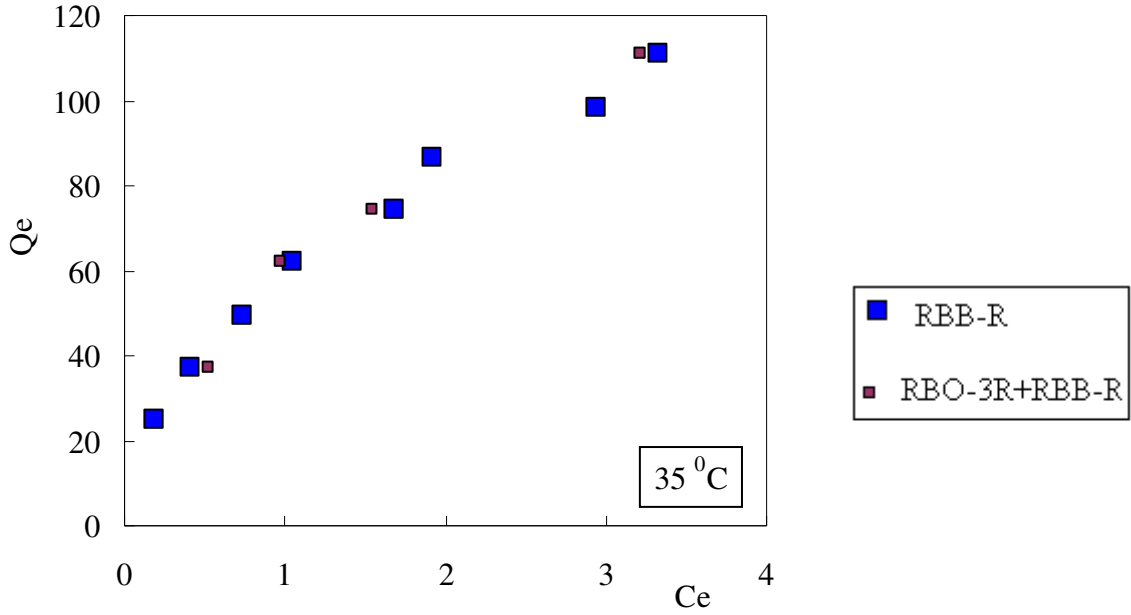




Şekil 4.4.2. RBO-3R absorpsiyonu izotermlerine sıcaklık etkisinin incelenmesi.



Şekil 4.4.3. RBB-R absorpsiyonu izotermlerine ortam etkisinin incelenmesi.



Şekil 4.4.4. RBB-R adsorpsiyonu izotermine sıcaklık etkisinin incelenmesi.

Şekil 4.4.1 ve Şekil 4.4.2'den p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerine RBO-3R adsorpsiyonununun 20 °C ve 35 °C'de Giles adsorpsiyon sınıflandırmasına göre L (*Langmuir*) tipine uygun olduğu görülmektedir (Üzüm ve Karadağ, 2005). Bu izoterm tipinde; çözücü-çözünen adsorpsiyon yarışında adsorplayıcı; daha çok çözünen moleküllerini tercih etmektedir. Yine Şekil 4.4.3. ve Şekil 4.4.4'deki RBB-R adsorpsiyonu izotermelerinin de L tipine uyduğu görülmektedir.

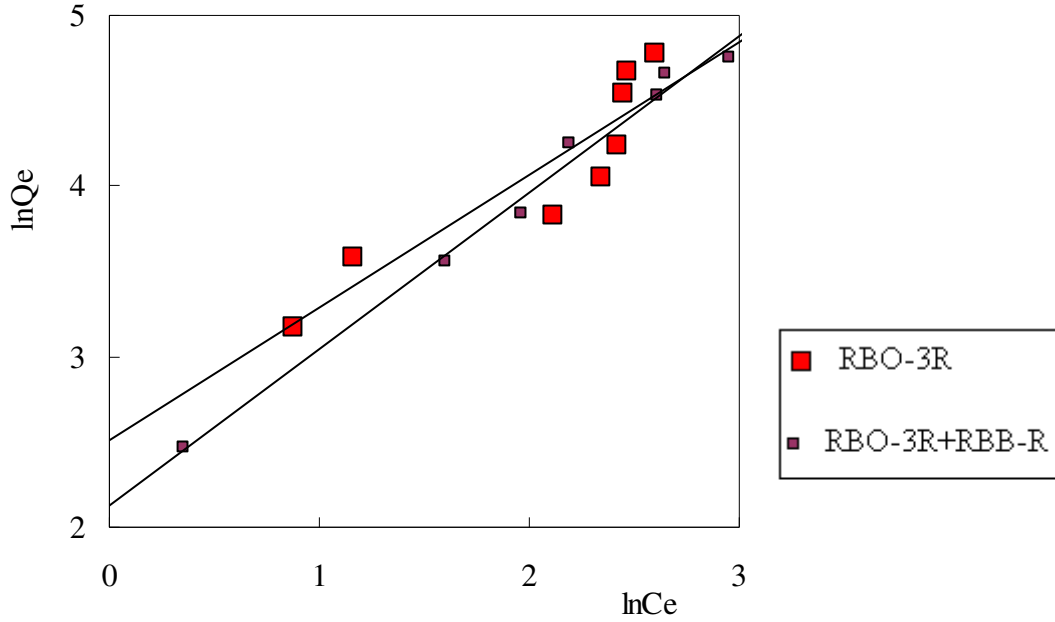
Adsorpsiyon çalışmalarında ortamın pH'ı, sıcaklığı, adsorplayıcı kütlesi gibi değişkenlerin adsorpsiyonu etkilediği bilinmektedir (Şolpan ve ark., 2007). Bu çalışmada p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerine RBO-3R ve RBB-R boyar maddelerinin adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi Şekil 4.4.2. ve Şekil 4.4.4'te gösterilmiştir. Şekil 4.4.1 ve Şekil 4.4.2 karşılaştırıldığında sıcaklığın 35 °C'ye çıkarılması ile RBO-3R adsorpsiyonununun arttığı gözlenmektedir. Bu sıcaklık artışının RBB-R adsorpsiyonu üzerinde daha da etkili olduğu Şekil 4.4.3 ve Şekil 4.4.4'den anlaşılmaktadır.

RBO-3R uzaklaştırılmasının sadece RBO-3R içeren çözeltilerden değil aynı zamanda RBO-3R+ RBB-R ikili ortamında da önemli ölçüde gerçekleştiği Şekil 4.4.1 ve Şekil 4.4.2'den görülmektedir. RBO-3R boyar maddesinin RBO-3R+ RBB-R çözelti ortamından uzaklaştırılmasında sıcaklık artışının Q değerlerini azalttığı (Şekil 4.4.2), ve RBB-R boyar maddesinin uzaklaştırılmasında ise sıcaklık artışının adsorplanan madde miktarlarını fazla değiştirmedeği belirlenmiştir (Şekil 4.4.4).

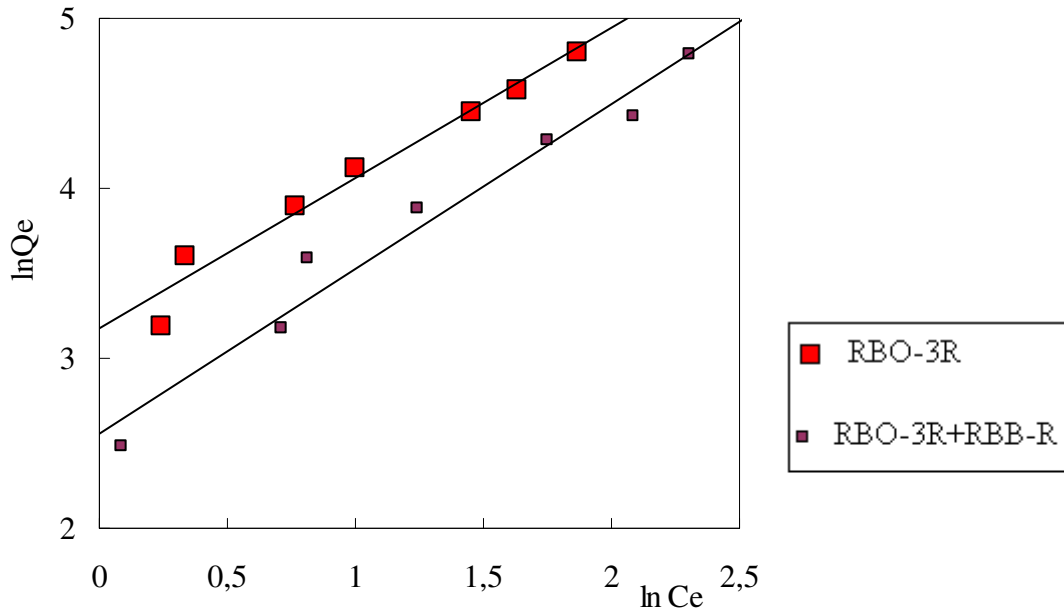
Şekil 4.4.1- Şekil 4.4.4'deki adsorpsiyon izotermine Freundlich eşitliği;

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

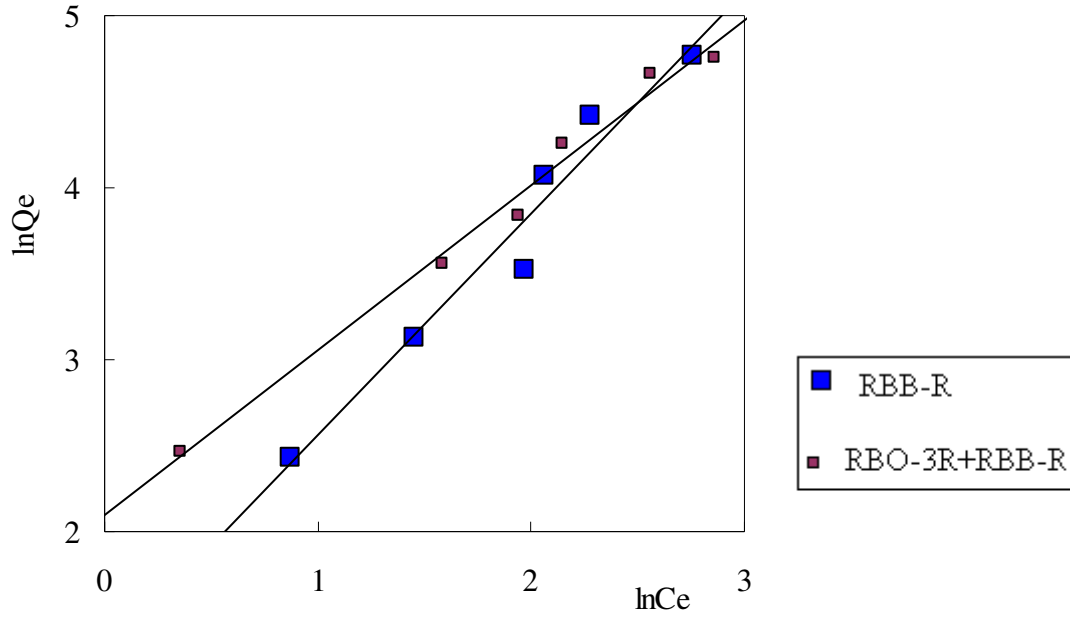
uygulanarak Şekil 4.4.5- Şekil 4.4.8'deki doğrusallaştırılmış grafikler elde edilmiştir.



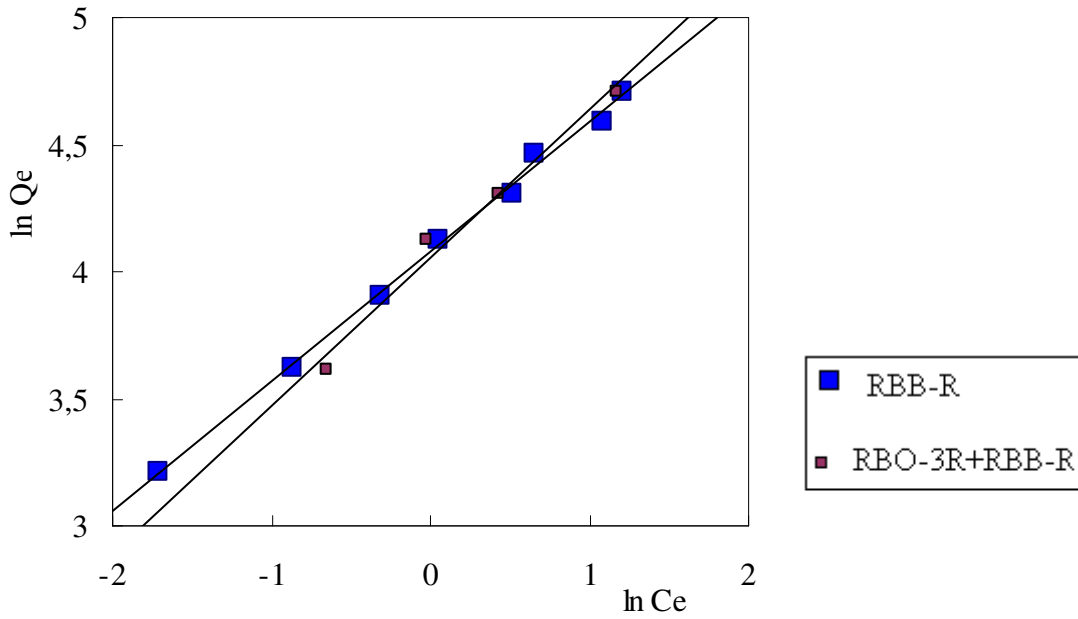
Şekil 4.4.5. RBO-3R adsorpsiyonu için lnQ<sub>e</sub>-lnC<sub>e</sub> grafikleri (20 °C).



Şekil 4.4.6. RBO-3R adsorpsiyonu için lnQ<sub>e</sub>-lnC<sub>e</sub> grafikleri (35 °C).



Şekil 4.4.7. RBB-R absorpsiyonu için lnQ<sub>e</sub>-lnC<sub>e</sub> grafikleri (20 °C).



Şekil 4.4.8. RBB-R absorpsiyonu için lnQ<sub>e</sub>-lnC<sub>e</sub> grafikleri (35 °C).

Şekil 4.4.5-Şekil 4.4.8'deki lnQ<sub>e</sub>-lnC<sub>e</sub> grafiklerinin eğiminden adsorpsiyon şiddeti, n ve kesiminden ise adsorpsiyon sığası, K<sub>f</sub> değerleri hesaplanarak Çizelge 4.4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.4.1. RBO-3R ve RBB-R absorpsiyonu için hesaplanan Freundlich parametreleri

Sıcaklık °C	Boya	n mg dm <sup>-3</sup>	K <sub>f</sub> mg g <sup>-1</sup>	%Ads	R <sup>2</sup>	
RBO-3R	20	RBO-3R	1,28	12,32	94,6	0,84
		RBO-3R+ RBB-R	1,09	8,43	92,3	0,99
	35	RBO-3R	1,13	23,80	97,4	0,97
		RBO-3R+ RBB-R	1,03	12,92	96,0	0,97
RBB-R	20	RBB-R	0,80	3,57	93,7	0,97
		RBO-3R+ RBB-R	1,04	8,13	93,0	0,98
	35	RBB-R	1,96	59,04	98,5	0,99
		RBO-3R+ RBB-R	1,71	57,78	98,5	0,98

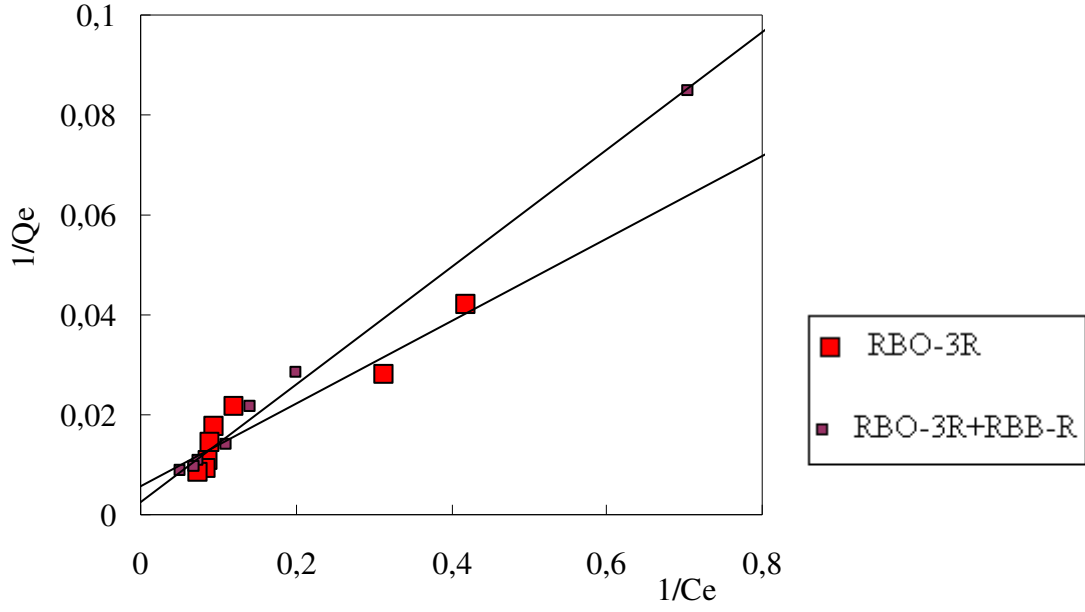
p(AMPTCl-co-AAc) kopolimerik hidrojellerin çalışılan boyar maddeleri %90'ından fazlasını uzaklaştırdığı %Ads değerlerinden anlaşılmaktadır. Freundlich eşitliğindeki adsorpsiyon şiddetini gösteren 1/n değerleri 1'e ne kadar yakın değerler alırsa adsorpsiyon derecesinin çalışılan çözelti derişimi ile doğrusal değişimi o kadar orantılı olmaktadır (Gimbert ve ark., 2007; Bayrak ve ark., 2005; Sanchez ve ark., 1999). Çizelge 4.4.1'deki n değerlerinin bu değerlendirmeyi sağladığı görülmektedir. Bu durum Şekil 4.4.1-Şekil 4.4.4'deki adsorpsiyon izotermelerinin çalışılan derişim aralığında dengeye ulaşamadığından da anlaşılmaktadır.

Tekstil boyar madde moleküllerinin hidrojellere adsorpsiyonunun sıcaklık ile arttığı adsorpsiyon sığası (K<sub>f</sub>) ve %Ads değerlerindeki genel artıştan görülmektedir. Ayrıca hidrojellere absorplanan RBO-3R molekülleri miktarının ikili boya çözeltisi ortamından çalışıldığında yarışma nedeniyle genellikle daha az olduğu bulunmuştur.

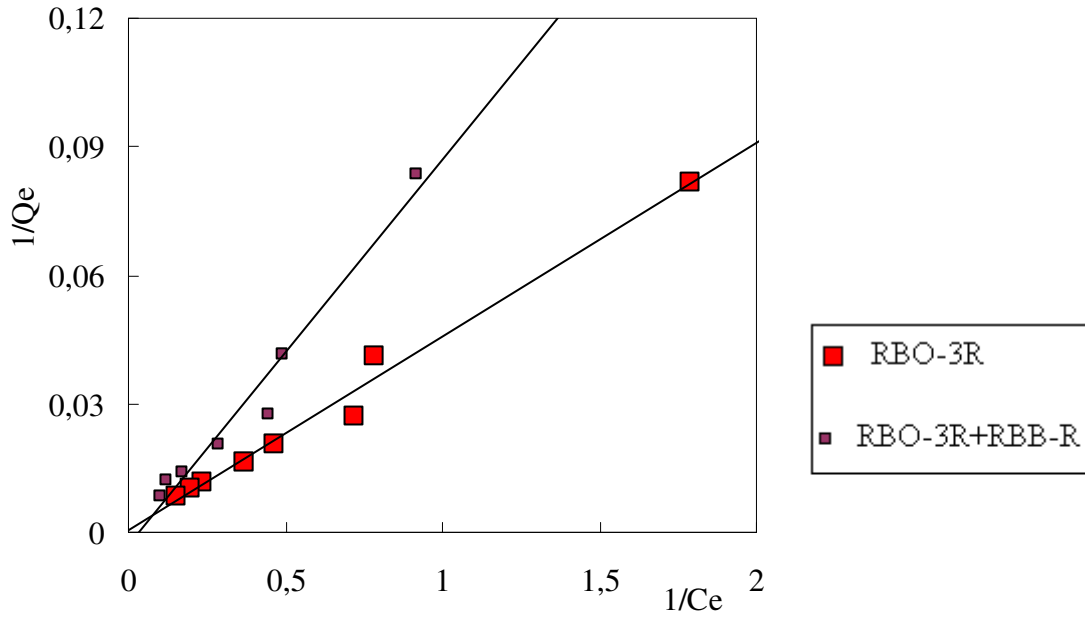
Langmuir izoterminin doğrusallaştırılmış eşitliklerinden biri olan Klotz eşitliği (Langmuir II eşitliği);

$$\frac{l}{Q_e} = \frac{l}{Q_{mon}} + \left( \frac{l}{K_L Q_{mon}} \right) \cdot \frac{l}{C_e}$$

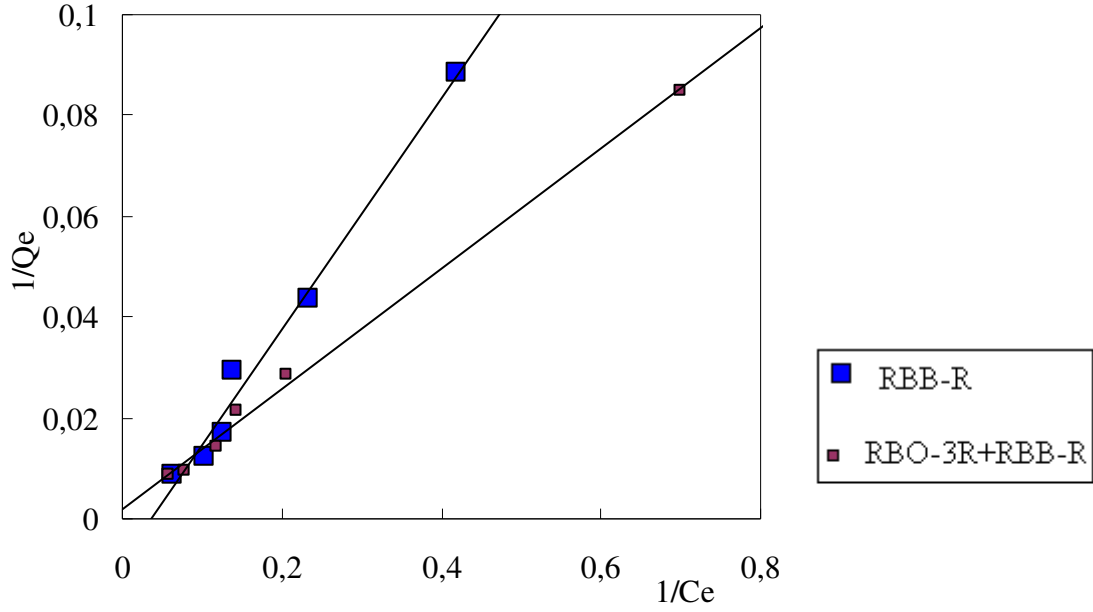
olarak verilmektedir (Üzüm ve Karadağ 2005). Eşitliğe göre 1/Q<sub>e</sub>-1/C<sub>e</sub> değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.4.9-4.4.12'de gösterilmiştir.



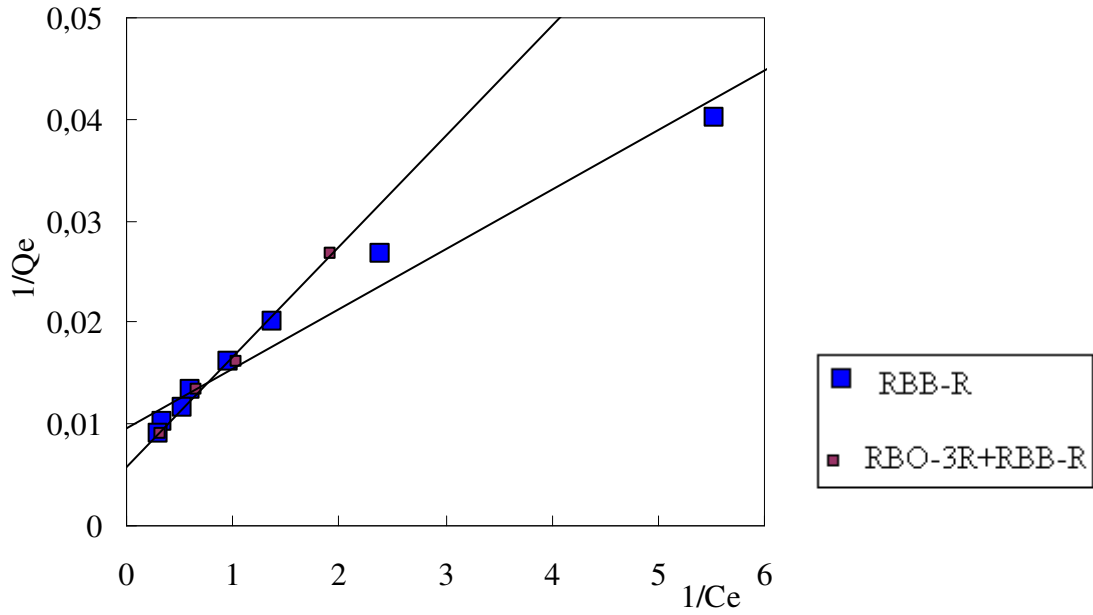
Şekil 4.4.9. RBO-3R absorpsiyonu için oluşturulan  $1/Q_e$ - $1/C_e$  grafikleri (20 °C).



Şekil 4.4.10. RBO-3R absorpsiyonu için oluşturulan  $1/Q_e$ - $1/C_e$  grafikleri (35 °C).



Şekil 4.4.11. RBB-R absorpsiyonu için oluşturulan  $1/Q_e$ - $1/C_e$  grafikleri (20 °C).



Şekil 4.4.12. RBB-R adsorpsiyonu için oluşturulan  $1/Q_e$ - $1/C_e$  grafikleri (35 °C).

Şekil 4.4.9 – 4.4.12'deki grafiklerin kesiminden tek tabaka kapasitesi ( $Q_{mon}$ ) ve eğiminden adsorpsiyon denge sabiti ( $K_L$ ) hesaplanarak Çizelge 4.4.2'de sunulmuştur.

Çizelge 4.4.2. Farklı sıcaklıklarda Klotz eşitliğine göre hesaplanan absorpsiyon ve absorpsiyon termodinamiği parametreleri

Sıcaklık °C	Boya	$Q_{mon}$ mg g <sup>-1</sup>	$K_L$ dm <sup>3</sup> /mol	$\Theta$	$u \times 10^3$ g mg <sup>-1</sup>	%Ads	$\Delta G$ kJ/mol	$\Delta H$ kJ/mol	$\Delta S$ J/mol K	$R^2$
20	RBO-3R	175	0,069	0,67	5,7	94,6	6,5	-36,7	-147	0,89
	RBO-3R+ RBB-R	370	0,023	0,31	2,7	92,3	9,2	-32,7	-142	0,99
35	RBO-3R	2000	0,011	0,06	0,5	97,4	11,5	-36,7	-156	0,98
	RBO-3R+ RBB-R	345	0,032	0,35	2,9	96,0	8,8	-32,7	-134	0,97
20	RBB-R	122	0,035	0,96	8,2	93,7	8,1	-77,8	-293	0,98
	RBO-3R+ RBB-R	500	0,017	0,23	2,0	93,0	9,9	-84,5	-322	0,99
35	RBB-R	104	1,62	0,95	9,6	98,5	1,3	-77,8	-257	0,96
	RBO-3R+ RBB-R	175	1,91	0,63	5,7	98,5	1,2	-84,5	-278	0,99

%Ads değerlerinden p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerinin çalışılan derişim aralığındaki çözeltilerde bulunan her iki tekstil boyar madde moleküllerinin %90'dan fazlasını adsorpladığı görülmektedir. Tek tabaka kapasitesinin RBO-3R boyar maddesi için 35 °C'de en yüksek değere ulaştığı ve yine aynı sıcaklıkta RBB-R boyar maddesi için en düşük değeri aldığı görülmektedir. Bağlanma merkezi büyüklüğü ( $u$ ) değerlerinden; 35 °C sıcaklıkta RBB-R boyar maddesinin p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerine tek tabaka olarak adsorpsiyonunun en az olduğu belirlenmiştir. Çözelti ortamında daha düzensiz olan boyar madde molekülleri adsorpsiyon sırasında hidrojenin yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı; p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerine boyar madde adsorpsiyonu sonucunda elde edilen adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$  değerleri eksi işaretli bulunmuştur.  $\Delta H$  değerlerinden adsorpsiyonun kimyasal nitelikte olduğu söylenebilir ( $\Delta H > 20$  kJ mol<sup>-1</sup>). Öte yandan aslında kendiliğinden gerçekleştiği belirlenen RBO-3R ve RBB-R adsorpsiyonu için serbest entalpi değerlerinin pozitif değerler aldığı Çizelge 4.4.2'den görülmektedir. Bu durum boyar madde moleküllerinin p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerine yüzeyel olarak adsorplanmadığını, hidrojenlerin yüzey ve iç kısımlarına moleküllerin kuvvetli olarak absorplandıklarını göstermektedir. Bu nedenle RBO-3R ve RBB-R boyar maddelerinin p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerine tutunması; adsorpsiyon olarak değil adsorpsiyon olarak değerlendirilmiştir.



## BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında MBA çapraz bağlayıcısı kullanılarak p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin sentezi, karakterizasyonu ve uygulama alanına yönelik yapılan çalışmalar sonucu şu değerlendirmeler elde edilmiştir;

- Sentezlenen p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelleri fiziksel olarak değerlendirildiğinde; p(AAc) hidrojellerinin şeffaf ve renksiz, p(AMPTCl) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin ise yine şeffaf ancak koyu renkli olduğu gözlenmiştir. Kuru halde p(AMPTCl-co-AAc) ve p(AAc) hidrojellerinin oldukça sert ve mekaniksel açıdan dayanıklı olduğu, p(AMPTCl) hidrojellerinin ise kuru halde yumuşak ve yapışkan yapıda olduğu gözlenmiştir. p(AMPTCl-co-AAc) ve p(AAc) hidrojellerinin deiyonize suda şişmiş halde iken parçalanmadığı ve mekanik dayanımının yüksek olduğu fakat p(AMPTCl) hidrojellerinin ise deiyonize suda şişmiş halde iken parçalandığı ve mekanik dayanımının oldukça az olduğu gözlenmiştir.
- Sentezlenen p(AMPTCl-co-AAc), p(APMTCl) ve p(AAc) hidrojellerinin IR spektrumlarından; MBA çapraz bağlayıcısının polimer zincirlerini çapraz bağladığı anlaşılmıştır.
- p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerine RBO-3R ve RBB-R tekstil boyar maddesi adsorpsiyonunun; hidrojellerin amonyum grupları ile boyar maddelerin sülfü grupları arasında oluşan etkileşim sonucu gerçekleştiği IR spektrumu değerlendirmelerinden anlaşılmıştır.
- pH duyarlı denge şişme çalışmaları sonucu; p(AAc) hidrojelini için tipik pH duyarlı şişme eğrisi elde edilmiştir. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin şişme eğrisinin daha çok p(AMPTCl) hidrojelinin şişme eğrisine benzediği ve p(AAc) polimerinin şişme davranışını fazla göstermediği, ancak iyonik şiddeti 0,1 M çözeltide p(AAc) davranışının az da olsa sağlandığı anlaşılmıştır.
- p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin şişme kinetiği çalışmalarından; deiyonize su, RBO-3R, RBB-R ve RBO-3R+RBB-R boyar madde çözeltilerindeki %S<sub>d</sub> değerlerinin birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir.
- n difüzyon üsteli değerlerinin 0,5<n<1 sıralamasına uyduğu ve hidrojellere çözücü difüzyonunun *Fick tipi olmayan difüzyon türünde* olduğu anlaşılmıştır.

- p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerinin ağ yapı parametreleri dört farklı sıcaklıktaki denge şişme değerlerinden yararlanılarak hesaplanmış ve dört farklı sıcaklıkta hesaplanan çapraz bağlar arası ortalama mol kütlesi ( $\overline{M_c}$ ) değerlerinin sıcaklığın yükselmesi ile arttığı gözlenmiştir. ( $\overline{M_c}$ ) değerinin artışı ile çapraz bağlar arasında tekrarlanan birim sayısı ( $U$ ) gözenek büyüklüğü ( $\zeta$ ) değerlerinin arttığı görülmüştür.
- Hazırlanan p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerine RBO-3R, RBB-R ve RBO-3R+RBB-R boyar madde absorpsiyonu çalışılmış ve 20 °C ve 35 °C'de absorpsiyon izotermelerinin Giles adsorpsiyon sınıflandırmasına göre L (*Langmuir*) tipine uygun olduğu anlaşılmıştır. Freundlich ve Klotz adsorpsiyon eşitliklerine göre 20 °C ve 35 °C'de adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerinin çalışılan derişim aralığındaki çözeltilerde bulunan her iki tekstil boyar madde moleküllerinin %90'dan fazlasını absorpladığı görülmüştür.

Elde edilen sonuçlara göre; tez çalışması kapsamında hazırlanan p(AMPTCl-co-AAc) hidrojenlerinin RBO-3R ve RBB-R tekstil boyar maddelerini tekli ve karışım ortamından çok verimli olarak uzaklaştırdıkları ve kimyasal yapı olarak RBO-3R ve RBB-R boyar maddelerine benzer boya moleküllerini de bu şekilde atık sulardan absorplayabileceği anlaşılmıştır. p(AMPTCl-co-AAc) kopolimerik hidrojenlerinin; tekstil boyalarının neden olduğu çevre kirliliğinin giderilmesinde iyi bir absorban olarak kullanılabilceği önerilebilir.

## KAYNAKLAR

- Akinchina A. ve Linse P., 2006. Diblock Polyampholytes Grafted onto Spherical Particles: Effect of Stiffness, Charge Density, and Grafting Density. *Langmuir*, 23: 1465-1472.
- Akkaya M.Ç., Emik S., Güçlü G. ve İyim T.B., Özgümüş S., 2009. Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Crosslinked-Acrylic Acid/Acrylamidopropane Sulfonic Acid Hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 114: 1150–1159.
- Akoyalı G., 1984. Temel ve Uygulamalı Polimer. A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara.
- Ayres N., Cyrus C.D. ve Brittain W.J., 2006. Stimuli-Responsive Surfaces Using Polyampholyte Polymer Brushes Prepared via Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir*, 23: 3744-3749.
- Bajpai A.K., Shukla S.K., Bhanu S. ve Kankane S., 2008. Responsive Polymers in Controlled Drug Delivery. *Progress in Polymer Science*, JPPS-549: 1-31.
- Baouab M.H.V., Gauthier R., Gauthier H. ve Rammah M.E.B., 2001. Cationized Sawdust as Ion Exchanger for Anionic Residual Dyes. *Journal of Applied Polymer Science*, 82: 31-37.
- Barakat B.A. ve Şahiner N., 2007. Cationic Hydrogels for Toxic Arsenate Removal from Aqueous Environment. *Journal of Environmental Management*, 88: 955–961.
- Başer İ. ve İnancıcı Y., 1992. Boyar Madde Kimyası. *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü*.
- Bayrak Y., Yesiloglu Y. ve Gecgel U., 2005. Adsorption Behavior of Cr(VI) on Activated Hazelnut Shell Ash and Activated Bentonite. *Microporous Masoporous Materials*, 91: 107-110.
- Bayramoğlu G. ve Arıca M.Y., 2001. Procion Green H-4G Immobilized on a New IPN Hydrogel Membrane Composed of poly(2-hydroxyethylmethacrylate)/chitosan: Preparation and its Application to the Adsorption of lysozyme. *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*, 202: 41–52.
- Bilba D., Suteu D. ve Malutan T., 2008. Removal of Dye Brilliant Red HE-3B from Aqueous Solutions by Hydrolyzed Polyacrylonitrile Fibres: Equilibrium and Kinetics Modelling. *Central European Journal of Chemistry*, 6 (2): 258-266.
- Bostan K., Aldemir T. ve Aydın A., 2007. Kitosan ve Antimikrobiyal Aktivitesi. *Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Derg*, 37 (2) : 118-127.
- Byrne M.E., Park K. ve Peppas N.A., 2001. Molecular Imprinting within Hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54: 149-161.

- Camp W.V., Prez F.E., Alem H., Demoustier-Champagne S., Willet N., Grancharov G. ve Duwez A.S., 2009. Poly (acrylic acid) With Disulfide Bond for the Elaboration of pH-Responsive Brush Surfaces. *European Polymer Journal*, 46: 195-201.
- Çaldıran Y., Karadağ E. ve Saraydın D., 1998. Some Textile Dyes Adsorption by Crosslinked Poly(N-vinylpyrrolidone). *Journal of Faculty of Science Ege University*, 21: 2.
- Çaykara T. ve Turan E., 2006. Effect of the Amount and Type of the Crosslinker on the Swelling Behavior of Temperature-Sensitive Poly(*N-tert*-butylacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels. *Colloid and Polymer Science*, 284: 1038–1048
- Doğu S., Kilic M. ve Okay O., 2009. Collapse of Acrylamide-Based Polyampholyte Hydrogels in Water. *Journal of Applied Polymer Science*, 113: 1375-1382.
- Duran, S., Şolpan, D. ve Güven, O., 1999. Synthesis and Characterization of Acrylamide-acrylic Acid Hydrogels and Adsorption of Some Textile Dyes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 151: 196-199.
- Ekici S., 2000. Serbest ve Akrilamid Jelinde Tutuklanmış Sepiyolite Bazı Katyonik Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi. Doktora Semineri II*.
- Ekici S., Işıkver Y., Şahiner N. ve Saraydın D., 2003. Adsorption of Some Textile Dyes onto Crosslinked Poly(N-vinylpyrrolidone). *Adsorption Science & Technology*, 21: 651-659.
- Ekici S., Işıkver Y. ve Saraydın D., 2006. Poly(Acrylamide-Sepiolite) Composite Hydrogels: Preparation, Swelling and Dye Adsorption Properties. *Polymer Bulletin*, 57: 231-241.
- Elmacı A., Yonar T., Özengin N. ve Türkoğlu H., 2005. Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol Turkish Blue-G Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinde Kurutulmuş *Chara* sp., *Cladophora* sp. Ve *Chlorella* sp. Türleri İle Biyosorpsiyonun Araştırılması. *Ekoloji*, 14 (55): 24-31.
- Erdem B., Özcan A., Gök Ö. ve Özcan A.S., 2008. Immobilization of 2,2'-dipyridyl onto Bentonite and its Adsorption Behavior of Copper(II) Ions. *Journal of Hazardous* 163: 418-426.
- Erdik E., 1998. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler(2). *Gazi Kitabevi*, Ankara. 531 s.

- Ezell R.G. ve McCormick C.L., 2007. Electrolyte- and pH-Responsive Polyampholytes with Potential as Viscosity-Control Agents in Enhanced Petroleum Recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, 104: 2812–2821.
- Fevola M.C., Kellum M.G., Hester R.D. ve McCormick C.L., 2004. pH-Responsive Ampholytic Terpolymers of Acrylamide, Sodium 3-Acrylamido-3-methylbutanoate, and (3-Acrylamidopropyl)trimethylammonium Chloride.I. Synthesis and Characterization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42: 3236–3251.
- Fevola M.C., Kellum M.G., Hester R.D. ve McCormick C.L., 2004. pH-Responsive Ampholytic Terpolymers of Acrylamide, Sodium 3-Acrylamido-3-methylbutanoate, and (3-Acrylamidopropyl)trimethylammonium Chloride. II. Solution Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42: 3252–3270.
- Giles C.H., MacEwan T. H., Nakhwa, S.N. ve Smith, D., 1960. Studies in Adsorption Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of Chemical Society*, 3973-3993.
- Gimbert F., Morin-Crini N., Renault F., Badot P-M. ve Crini G., 2007. Adsorption Isotherm Models for Dye Removal by Cationized Starch-Based Material in a Single Component System: Error Analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 157: 34-46.
- Gupta P., Vermani K. ve Garg S., 2002. Hydrogels From Controlled Release to pH-Responsive Drug Delivery. *Drug Discovery Today*, 7: 569-579.
- Gümüşderelioğlu M., 2002. Bilim ve Teknik Dergisi. *Tübitak*, Temmuz 2002. 23 s.
- Gündüz T., 2008. Çevre Kimyası. *Gazi Kitabevi*, Ankara. s597-598.
- Hashem A., Abdel-Halim E.S. ve Sokker H.H., 2007. Bi-Functional Starch Composites Prepared by  $\gamma$ -Irradiation for Removal of Anionic and Cationic Dyes from Aqueous Solutions. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46: 71-77.
- Janiak D.S., Ayyub O.B. ve Kofinas B., 2010. Effects of Charge Density on the Recognition Properties of Molecularly Imprinted Polyampholyte Hydrogels. *Polymer*, 51: 665–670.
- Jeon Y.S., Lei J. ve Kim J.H., 2008. Dye Adsorption Characteristics of Alginate/polyaspartate Hydrogels. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14: 726–731.

- Juang R-S. ve Swei S-L., 1996. Effect of Dye Nature on Its Adsorption from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. *Separation science and technology*, 31 (15): 2143-2158.
- Juang R-S, Tseng R-L., Wu F-C. ve Lee S-H., 1997. Adsorption Behavior of Reactive Dyes from Aqueous Solution on Chitosan. *3.Chemical Technical Biotechnology*, 70: 391-399.
- Jumaa M., Furkert FH. ve Müller BW., 2002. A New Lipid Emulsion Formulation with High Antimicrobial Efficacy Using Chitosan. *European Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 53: 115-123.
- Kaith B. S., Singha A.S. ve Ranjta S., 2009. Synthesis, Characterization, and Swelling Studies of Gum Arabic-Grafted Methacrylic Acid Polymeric Network. *International Journal of Polymer*, 15: 222-234.
- Karadağ E., Saraydin D., Çaldıran Y. ve Güven O., 2000. Swelling Studies of Copolymeric Acrylamide/Crotonic Acid Hydrogels as Carriers for Agricultural Uses. *Polymers for Advanced Technologies*, 11: 59-68.
- Karadağ E., Üzüm Ö.B. ve Saraydin D., 2002. Swelling Equilibria and Adsorption Studies of Chemically Crosslinked Superabsorbent Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels. *European Polymer Technology*, 38: 2133-2141.
- Karapınar Kapdan İ. ve Kargı F., 2000. Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 24: 161-169 *Tübitak*.
- Kocaer F.O. ve Alkan U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7: 1.
- Kudaibergenov S.E. ve Cifeeri A., 2007. Natural and Synthetic Polyampholytes, 2<sup>a</sup> Functions and Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 28: 1969–1986.
- Kulkarni A.R., Soppimath K.S., Aminabhavi T.M. ve Rudzinski W.,E., 2000. In-Vitro Release Kinetics of Cefadroxil-Loaded Sodium Alginate Interpenetrating Beads. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 51: 127-133.
- Kundakci S., Üzüm Ö.B. ve Karadağ E., 2007. Swelling and Dye Sorption Studies of Acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic Acid/Bentonite Highly Swollen Composite Hydrogels. *Reactive & Functional Polymers*, 68: 458-473.

- Li P., Siddaramaiah, Kim N.H., Yoo G-H. ve Lee J-H., 2008. Poly(Acrylamide/Laponite) Nanocomposite Hydrogels: Swelling and Cationic Dye Adsorption Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 111: 1786–1798.
- Liu H., Liu M., Huang J., Ma L. ve Chen J., 2009. A Novel Method to Prepare Temperature/ pH-Sensitive poly(N,N-diethylacrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels with Rapid Swelling/Deswelling Behaviors. *Polymers for Advanced Technology*, 20: 1152-1156.
- Liu Y., Zheng Y. ve Wang A., 2009. Enhanced Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Chitosan-g-poly (acrylic acid)/Vermiculite Hydrogel Composites. *Journal of Environmental Sciences*, 22(4): 486–493.
- Liu XF., Guan YL., Yang DZ., Li Z. ve Yao KD., 2001. Antibacterial Action of Chitosan and Carboxymethylated Chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 79: 1324-1335.
- Melekaslan D. ve Okay O., 2004. Kuvvetli Anyonik Hidrojellerin Polimer Çözeltileri İçindeki Şişme Davranışı. *İTÜ dergisi/c*, 2 (1): 61-71.
- Nisato G., Munch J.P. ve Candau S.J., 1999. Swelling, Structure, and Elasticity of Polyampholyte Hydrogels. *Langmuir*, 15: 4236-4244.
- Özacar M. ve Şengil İ.A., 2002. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite From Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 4004: 1-14.
- Öztop H.N., Saraydın D., Şolpan D. ve Güven O., 2003. Adsorption of BSA onto Radiation Crosslinked Poly (AAm/HPMA/MA) Terpolymers. *Polymer Bulletin*, 50: 183-190.
- Patrizi M.L., Diociaiuti M., Capitani D. ve Macsi G., 2008. Synthesis and Association Properties of Thermoresponsive and Permanently Cationic Charged Block Copolymers. *Polymer*, 50: 467–474.
- Paulino A.T., Guilherme M.R., Reis A.V., Campese G.M., Muniz E.C. ve 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: 55-62.
- Peniche C., Cohen M.E., Vázquez B. ve Roman J.S., 1996 Water Sorption of Flexible Networks Based on 2-hydroxyethyl methacrylate- triethylenglycol dimethacrylate Copolymers. *Polymer*, 38 (24): 5977-5982.

- Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W. ve Ichikawa, H., 2000. Hydrogels in Pharmaceutical Formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50: 27-46.
- Rasool N., Yasin T., Heng J.Y.Y. ve Akther Z., 2010. Synthesis and Characterization of Novel pH-, Ionic Strength and Temperature-Sensitive Hydrogel for Insulin Delivery. *Polymer*, 51: 1687-1693.
- Saçak M., 2008. Polimer Kimyası (4). *Gazi Kitabevi*, Ankara. 525 s.
- Samia E., A., El-Sayed A. H., AbuTaleb M.F. ve Dessouki A.M., 2004. Radiation Synthesis of Copolymers for Adsorption of Dyes from Their Industrial Wastes. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 753–763.
- Samia E. A., 2005. Synthesis of Copolymeric Hydrogels Using Gamma Radiation and Their Utilization in the Removal of Some Dyes in Wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 3270-3731.
- Sanchez A. G., Alastuey A. ve Querol X., 1999. Heavy Metal Adsorption by Different Minerals: Application to the Remediation of Polluted Soils. *The Science of the Total Environment*, 242: 179-188.
- Sandler S.R. ve Karo W., 1998. Sourcebook of Advanced Polymer Laboratory Preparations.
- Sanjuan S. ve Tran Y., 2008. Stimuli-Responsive Interfaces Using Random Polyampholyte Brushes. *Macromolecules*, 41: 8721-8728.
- Santosh G., Venkatachalam S., Ninan K.N., Sadhana R., Alwan S., Abarna V. ve Joseph M.A., 2002. Adsorption of Ammonium Dinitramide (ADN) from Aqueous Solutions 1. Adsorption on Powdered Activated Charcoal. *Journal of Hazardous Materials B*, 98:117-126.
- Saraydın D., Işıkver Y., Karadağ E., Şahiner N. ve Güven O., 2002. In Vitro Dynamic Swelling Behaviors of Radiation Synthesized Polyacrylamide with Crosslinkers in the Simulated Physiological Body Fluids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 187: 340–344.
- Saraydın D., Karadağ E., Çaldıran Y. ve Güven O., 2000. Nicotine-Selective Radiation-Induced Poly(acrylamide/maleic acid) Hydrogels. *Radiation Physics Chemistry*, 60: 203 – 210.
- Saraydın D., Karadağ E., Şahiner N. ve Güven O., 2002. Incorporation of Malonic Acid into Acrylamide Hydrogel by Radiation Technique and its Effect on Swelling Behavior. *Journal of materials science*, 37: 3217-3223.



- Saraydın D., Şolpan D., Işıkver Y., Ekici S. ve Güven O., 2002. Radiation Crosslinked Poly(acrylamide / 2- hydroxypropyl methacrylate / maleic acid) and Their Usability in the Uptake of Uranium. *Journal of macromolecular science*, A39 (9): 969-990.
- Sarıkaya Y., 2005. Fizikokimya (6). *Gazi Kitabevi*, Ankara. 1151s.
- Sharma Y.C. ve Uma Upadhyay S.N., 2009. Removal of a Cationic Dye from Wastewaters by Adsorption on Activated Carbon Developed from Coconut Coir. *Energy & Fuels*, 23: 2983–2988.
- Şahiner N., Godbey W.T., McPherson G.L. ve John V.T., 2006. Microgel, Nanogel and Hydrogel-Hydrogel Semi-IPN Composites for Biomedical Applications: Synthesis and Characterization. *Colloid and Polym Science*, 284: 1121-1129.
- Şahiner N., Saraydın D., Karadağ E. ve Güven O., 1998. Swelling and Dye Adsorption Properties of Radiation Induced *N*- vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile Hydrogels. *Polymer Bulletin* 41: 371-378.
- Şahiner N., Singh M. ve Kee D.D., 2004. In Situ Rheological Investigation of Formation of 3-dimensional Network in a Cationic Hydrogel and Characterization of Its Equilibrium Elastic Response. *Abstract of papers of the American Chemical Society*, 227 (2): U531-U531.
- Şahiner N., Singh M., Kee D.D., John V.T. ve McPherson G.L., 2006. Rheological Characterization of a Charged Cationic Hydrogel Network Across the Gelation Boundary. *Polymer*, 47: 1124-1131.
- Şolpan D., Duran S., Saraydın D. ve Güven O., 2002. Adsorption of Methyl Violet in Aqueous Solutions by Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 66: 117–127.
- Şolpan D., Duran S. ve Guven O., 2003. Adsorption of Methyl violet in Aqueous Solutions by Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 66: 117-127.
- Şolpan D., Duran S. ve Torun M., 2007. Removal of Cationic Dyes by Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels in Aqueous Solutions. *Radiation Physics and Chemistry*, 77: 447–452.
- Şolpan D. ve Kölge Z., 2005. Adsorption of Methyl Violet in Aqueous Solutions by Poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) Hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 75: 120–128.

- Şolpan D., Şen M., Kölge Z. ve Güven O., 2007. Adsorption of Apollo Reactive Dyes on poly (N,N dimethylamino ethylmethacrylate) Hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 77: 428-433.
- Tabak A., 2009. Structural Analysis of Reactive Dye Species Retained by the Basic Alumina Surface. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95 (1): 31-36.
- Tan B.H., Ravi P., Tan L.N. ve Tam K.C., 2007. Synthesis and Aqueous Solution Properties of Sterically Stabilized pH Responsive Polyampholyte Microgels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309: 453-463.
- Turan E. ve Çaykara T., 2007. Swelling and Network Parameters of pH-Sensitive Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 106: 2000–2007.
- Qiu Y. ve Park K., 2001. Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53: 321-339.
- Üzüm Ö.B. ve Karadağ E., 2005. Synthetic Polymeric Absorbent for Dye Based on Chemically Crosslinked Acrylamide/Mesaconic Acid Hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 101: 405-413.
- Üzüm Ö.B. ve Karadağ E., 2006. Uptake of Basic Blue 17 from Aqueous Solution by Using Chemically Crosslinked Polyelectrolyte AAm/AASS Hydrogels. *Adsorption*, 12: 77-88.
- Üzüm Ö.B., Kundakci S., Durukan H.B. ve Karadağ E., 2007. Swelling and Dye Sorption Studies of AAm/SA Hydrogels Crosslinked by Gluteraldehyde and Divinylbenzene. *Journal of Applied Polymer Science*, 105: 2646-2654.
- Üzüm Ö.B., Kundakci S. ve Karadağ E., 2009. Equilibrium Swelling Studies of Highly Swollen Acrylamide/Thiosinamine Hydrogels. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48: 152–157.
- Wang Q., Xie X., Zhang X., Zhang J. ve Wang A., 2010. Preparation and Swelling Properties of pH-Sensitive Composite Hydrogel Beads Based on Chitosan-g-poly (acrylic acid) / Vermiculite and Sodium Alginate for Diclofenac Controlled Release. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46: 356-362.
- Xu K., Wang J., Xiang S., Chen Q., Yue Y., Su X., Song C. ve Wang P., 2007. Polyampholytes Superabsorbent Nanocomposites with Excellent Gel Strength. *Composites Science and Technology*, 67:3480–3486.
- Yıldız A., Genç Ö. ve Bektaş S., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri(2). *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara. 506s.

Yücel E., (b.t.), Canlılar ve Çevre. *Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi*. Ünite 5. s.85-109.

Zhao Y., Yang Y., Yang X. ve Xu H., 2006. Preparation and pH-Sensitive Swelling Behavior of Physically Crosslinked Polyampholyte Gels. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 3857–3861.

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 1.10	Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri.....	23
Çizelge 3.1.1	Hidrojel sentezinde ve boya adsorpsiyonunda kullanılan kimyasal maddeler .....	43
Çizelge 3.3	Hazırlanan çapraz bağlı hidrojellerin bileşimi.....	44
Çizelge 4.2.1	p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerin farklı pH çözeltilerindeki %S <sub>d</sub> değerleri.....	59
Çizelge 4.2.2	p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin damıtık su ve boya çözeltilerindeki şişme kinetiği ve difüzyon parametreleri.....	65
Çizelge 4.3	p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin ağ yapı parametreleri ve sıcaklıkla değişimi.....	66
Çizelge 4.4.1	RBO-3R ve RBB-R absorpsiyonu için hesaplanan Freundlich parametreleri.....	73
Çizelge 4.4.2	Farklı sıcaklıklarda Klotz eşitliğine göre hesaplanan absorpsiyon ve absorpsiyon termodinamiği parametreleri.....	76

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1.1	Monomerlerden polimer zincirlerinin oluşumu.....	3
Şekil 1.1.1	Kondenzasyon polimerleşmesi ile naylon 6.6 oluşumu.....	3
Şekil 1.1.2	Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları.....	4
Şekil 1.2	Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri.....	6
Şekil 1.3.1	Su ortamına konulan jelin şişerek hidrojel oluşturması.....	6
Şekil 1.3.2	(a) Kuru, (b) Şişmiş haldeki hidrojel.....	7
Şekil 1.3.3	Hidrojeller içindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi.....	8
Şekil 1.3.4	Şişmiş bir hidrojelde bulunan su türleri.....	8
Şekil 1.4	Ağ yapılu iyonik bir polimer olan poliamfolitin gösterimi.....	11
Şekil 1.5.1	Ortam sıcaklığının değiştirilmesi ile hidrojellerde gözlenen şişme-büzüşme davranışı.....	13
Şekil 1.5.2	Ortam pH'ının değişmesi ile anyonik hidrojin şişmesi ve tutuklanan türü salması.....	13
Şekil 1.7	Çapraz bağlı bir polimerde $\overline{M}_c$ nin gösterimi.....	17
Şekil. 1.10.2	Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi.....	26
Şekil 2.1	Katyonik hidrojin redoks polimerleşmesi ile sentezinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.2	(a) Yığın p(APTMACl) hidrojellerinin, (b) Nano ve mikro p(APTMACl) hidrojellerinin sentezinin şematik gösterimi.....	32

Şekil 2.3	Katyonik hidrojellerin üç boyutlu ağ oluşumunun şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.4	p(AMPTMA-NIPAAM) sentezinin gösterimi.....	34
Şekil 2.5	AMBATAC poliamfolit terpolimerlerinin sentezi.....	35
Şekil 2.6	Amfolitik AMBATAC poliamfolitinin yapısı.....	35
Şekil 2.7	p(AAm-co-AAc) hidrojellerindeki negatif yükler ile boyadaki pozitif yükler arasındaki olası etkileşimin gösterimi.....	36
Şekil 2.8	pAAm/Lap NC hidrojelleri ile katyonik boya adsorpsiyonunun olası mekanizması.....	38
Şekil 3.3	p(AMPTCl), p(AAc) ve p(AMPTCl-co-AAc) çapraz bağlı hidrojellerinin sentez şeması.....	45
Şekil 4.1.1.1	p(AAc) hidrojelinin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 4.1.1.2	p(AMPTCl) hidrojelinin FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 4.1.1.3	p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 4.1.1.4.	p(AMPTCl-co-AAc) ağ yapılı kopolimerik hidrojellerin oluşumu.....	53
Şekil 4.1.1.5	RBO-3R tekstil boyar maddesinin FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 4.1.1.6	— ; p(AMPTCl-co-AAc) hidrojeli, ---; p(AMPTCl-co-AAc)/RBO-3R hidrojel-boya sisteminin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi.....	54
Şekil.4.1.1.7	RBB-R tekstil boyar maddesinin FT-IR spektrumu.....	55

Şekil 4.1.1.8	— ; p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelini, ---; p(AMPTCl-co-AAc)/RBB-R hidrojel-boya sisteminin FT-IR spektrumlarının karşılaştırmalı olarak gösterimi.....	56
Şekil 4.1.1.9	p(AMPTCl-co-AAc) polimeri ile boyar madde molekülleri arasındaki olası etkileşim mekanizması.....	56
Şekil 4.2	Sentezlenen hidrojellerin kuru ve şişmiş haldeki görüntüleri.....	57
Şekil 4.2.1.1	p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin asetat ve fosfat tampon çözeltilerdeki şişme davranışı.....	58
Şekil 4.2.1.2	Hidrojellerin şişme davranışına ortamın iyonik şiddetinin etkisi.....	59
Şekil 4.2.1.3	p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin HCl-NaOH çözeltilerindeki (pH=1-13) şişme davranışı.....	61
Şekil 4.2.2.1	p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin deiyonize su ve boya çözeltileri için oluşturulan %S-t grafiği.....	62
Şekil 4.2.2.2	p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin deiyonize su ve boya çözeltileri için oluşturulan t/S-t grafikleri.....	63
Şekil 4.2.2.3	p(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin deiyonize su ve boya çözeltileri için oluşturulan lnF-lnt grafiği.....	64
Şekil 4.2.2.4	p(AMPTCl-co-AAc) hidrojelinin kuru, deiyonize su ve tekstil boyar maddeleri çözeltilerindeki şişmiş görüntüleri.....	64
Şekil 4.3	Şişmiş haldeki hidrojelini hacim kesrinin sıcaklıkla değişimi.....	66
Şekil 4.4.1	RBO-3R absorpsiyonu izotermlerine ortam etkisinin incelenmesi.....	68
Şekil 4.4.2	RBO-3R absorpsiyonu izotermlerine sıcaklık etkisinin incelenmesi.....	69
Şekil 4.4.3	RBB-R absorpsiyonu izotermlerine ortam etkisinin incelenmesi.....	69

Şekil 4.4.4	RBB-R absorpsiyonu izotermlerine sıcaklık etkisinin incelenmesi.....	70
Şekil 4.4.5	RBO-3R absorpsiyonu için $\ln Q_e - \ln C_e$ grafikleri (20 °C).....	71
Şekil 4.4.6	RBO-3R absorpsiyonu için $\ln Q_e - \ln C_e$ grafikleri (35 °C).....	71
Şekil 4.4.7	RBB-R absorpsiyonu için $\ln Q_e - \ln C_e$ grafikleri (20 °C).....	72
Şekil 4.4.8	RBB-R absorpsiyonu için $\ln Q_e - \ln C_e$ grafikleri (35 °C ).....	72
Şekil 4.4.9	RBO-3R absorpsiyonu için oluşturulan $1/Q_e - 1/C_e$ grafikleri (20 °C).....	74
Şekil 4.4.10	RBO-3R absorpsiyonu için oluşturulan $1/Q_e - 1/C_e$ grafikleri (35 °C).....	74
Şekil 4.4.11	RBB-R absorpsiyonu için oluşturulan $1/Q_e - 1/C_e$ grafikleri (20 °C).....	75
Şekil 4.4.12	RBB-R absorpsiyonu için oluşturulan $1/Q_e - 1/C_e$ grafikleri (35 °C ).....	75



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Gamze GÜNTEKİN

Doğum Yeri: Karşyaka

Doğum Tarihi: 16.10.1984

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale 18 Mart Üniversitesi (2003-2007).

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale 18 Mart Üniversitesi (2007-2010).

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Bildiriler -Uluslararası –Ulusal

Kitosan-poliakrilamid ağ yapılı hidrojellerine tekstil boyar madde adsorpsiyonunun incelenmesi (Poster). 23. Ulusal Kimya Kongresi (Sivas, 2009) en iyi poster ödülü.

### İLETİŞİM

E-posta Adresi: gamze\_guntekin@hotmail.com