

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HİDROJEL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem ÇETİNKAYA

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

AĞUSTOS 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HİDROJEL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem ÇETİNKAYA

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat TEKER

Ortak Danışman: Prof. Dr. Eyüp SABAH

AĞUSTOS 2023

Gizem ÇETİNKAYA tarafından hazırlanan “Hidrojel Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 23.08.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı **Fizikokimya** Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Murat TEKER (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Aynur MANZAK Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Ahmet ATASOY Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “Hidrojel Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(05/06/2023).

Gizem ÇETİNKAYA





Aileme



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması 2022-7-24-93 numaralı Sakarya Üniversitesi BAP olarak yürütülmüştür. Projemde maddi ihtiyaçlarımın temininde bana imkan tanıyan BAP komisyonuna teşekkürü borç bilirim. Proje yöneticim olan Prof. Dr. Murat TEKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu projede her konuda desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Murat TEKER'e sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Kimya mühendisi olarak çalıştığım, Standart Laboratuvar'da bana projem için çalışma imkanı tanıyan Genel Müdürüm Sn. Yeşim Armağan ARSLAN'a maddi ve manevi desteği için teşekkürlerimi sunarım. İkinci danışmanım olan Afyon Kocatepe Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Eyüp SABAH hocama bana bu çalışmada farklı bakış açıları kattığı ve desteğini hiçbir zaman esirgemediği için teşekkürü borç bilirim.

Çalışmamda kullandığım yüksek enerjili bilyalı öğütücünün imalatçısı olan Hasan VAR'a analiz çalışmalarında bu cihaz ile çalışma imkanını sunduğu için teşekkürlerimi sunuyorum.

Tezimi yazarken bana her zaman destek sunan Dr. Ayşe USLUOĞLU hocama teşekkürlerimi iletiyorum.

Son olarak gerek lisans eğitimimde gerekse yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan ve hiçbir zaman beni yalnız bırakmayan aileme teşekkürlerimi sunarım.

Gizem ÇETİNKAYA



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Hipotez	3
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Polimerler	5
2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	6
2.2. Hidrojeller	7
2.2.1. Hidrojellerin gruplandırılması	9
2.2.1.1. Kaynağına göre hidrojeller	9
2.2.1.2. Hazırlanma yöntemlerine göre hidrojeller	11
2.2.1.3. Konfigürasyonlarına göre hidrojeller	14
2.2.1.4. İyonik yüklerine göre hidrojeller	15
2.2.1.5. Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojeller	17
2.3. Killer ve Sepiyolit	18
2.3.1. Kil	18
3. LİTERATÜR ÖZETLERİ	23
4. MATERYAL VE YÖNTEM	27
4.1. Kullanılan Kimyasallar	29
4.1.1. Akrilamid (Aam)	29
4.1.2. 1-4 Bütandiol Dimetakrilat (BDMA)	29
4.1.3. Tetrametiletilenamin (TEMED)	29
4.1.4. Amonyum Persülfat (APS)	30
4.1.5. Sepiyolit	30
4.1.6. Saf su	30
4.2. Kullanılan Cihazlar	31
4.2.1. Termik analiz yöntemleri (DTA-TG)	31
4.2.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)	31
4.2.3. Analitik terazi	32
4.2.4. Isıtıcı manyetik karıştırıcı	32
4.2.5. Etüv	33
4.2.6. Zirkonyum oksit bilya	33

4.2.7. Yüksek enerjili bilyalı öğütücü	33
4.3. Deneysel Yöntemler	33
4.3.1. Dengede su içeriği	33
4.3.2. Nano boyutta sepiyolitın elde edilmesi	37
4.3.3. Hidrojellerin sentezlenmesi	39
4.3.4. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu (FESEM) analiz sonuçları	41
4.3.5. Hidrojellerin şişme karakterizasyonu	44
4.3.5.1. Dengede şişme değeri	47
4.3.5.2. Hidrojelde suyun difüzyonu	49
4.3.6. Termal karakterizasyon	52
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	55
ÖZGEÇMİŞ	63



KISALTMALAR

Aam	: Akrilamid
APS	: Amonyum persülfat
BDMA	: 1-4 Bütadiol dimetakrilat
DSİ	: Dengede su içeriği
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
F	: Difüzyon kesri
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
K	: Ağ yapıya sahip Fick sabiti
m_d	: Dengede jelin ağırlığı
mg	: Miligram
m_t	: t anındaki hidrojin ağırlığı
n	: Difüzyon üsteli
%S _d	: Dengedeki % Şişme oranı
%S _t	: t anındaki % Şişme oranı
%S	: Şişme yüzdesi
TEMED	: Tetrametiletildiamin



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Killerin kimyasal içeriği (ağırlığa göre %)	19
Tablo 2.2. Kil minerallerinin genel özelliklerinin gösterimi	20
Tablo 4.1. Kullanılan kimyasallar ve formülasyonları	39
Tablo 4.2. Hidrojellerin içerikleri	40
Tablo 4.3. 25 °C suda bekletilen hidrojellerin zamana göre kütle değişimleri	46
Tablo 4.4. Hidrojellerde %S zamanla değişimi	48
Tablo 4.5. Hidrojellerdeki dengede su içeriği değerleri	49
Tablo 4.6. Hidrojellerin adsorpsiyon kinetiği verileri	50
Tablo 4.7. Hidrojellerin difüzyon katsayıları ve üstelleri	51
Tablo 4.8. Sıcaklık-madde kaybı miktarları	53



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Monomerlerin polimerizasyon tepkimesi ile polimerin elde edilmesi	6
Şekil 2.2. Polimerlerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.3. Bağlanma tiplerine göre polimer zincirleri.....	7
Şekil 2.4. Hidrojellerdeki çapraz bağlı yapının oluşmasındaki etkileşimlerin gösterimi	8
Şekil 2.5. Hidrojellerin Gruplandırılması	9
Şekil 2.6. Hibrit hidrojellerin elde edilmesi (a) sentetik polimer ile doğal polimerin aşılması (b) doğal polimer ile sentetik polimerin aşılması (c) doğal ve sentetik hidrojellerin çapraz bağlanması	11
Şekil 2.7. Rastgele kopolimerin şematik gösterimi	12
Şekil 2.8. Blok kopolimerin şematik gösterimi	12
Şekil 2.9. Ardışık kopolimerin şematik gösterimi	12
Şekil 2.10. Aşı kopolimerin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.11. PAam ve Kitosan(CS)'dan oluşan IPN hidrojellerinin oluşumunun şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.12. Ksilan/PMAA yarı-IPN hidrojel sentezi için önerilen mekanizma	14
Şekil 2.13. Elektrik yükünün varlığına bağlı farklı hidrojellerin şematik gösterimi .	15
Şekil 2.14. Katyonik hidrojellerin sentezi	16
Şekil 2.15. Anyonik hidrojellerin şematik gösterimi	16
Şekil 2.16. Amfoterik hidrojinin fiziksel yapısı	17
Şekil 2.17. Kil minerallerinde tetrahedral ve oktahedral tabakanın dizilişi.....	18
Şekil 2.18. Sepiyolit kristal yapısı	21
Şekil 2.19. Sepiyolit kullanım alanlarının şematik gösterimi	22
Şekil 4.1. Sepiyolit Nano boyut eldesi.....	27
Şekil 4.2. Hidrojellerin elde edilmesi	28
Şekil 4.3. Akrilamidin açık formülü	29
Şekil 4.4. 1-4 Bütandiol Dimetakrilat açık formülü	29
Şekil 4.5. TEMED açık formülü	30
Şekil 4.6. APS açık formülü	30
Şekil 4.7. DTA cihazının modeli	31
Şekil 4.8. FESEM cihaz modeli	32
Şekil 4.9. Analitik terazi modeli	32
Şekil 4.10. Nano-multimix cihaz	33
Şekil 4.11. Sepiyolit'in ilk halinin FESEM görüntüsü	37
Şekil 4.12. İlk aşamadan alınan sepiyolit'in FESEM görüntüsü	38
Şekil 4.13. Son aşamadan alınan sepiyolit'in FESEM görüntüsü.....	38
Şekil 4.14. % 0 Sepiyolit içerikli hidrojel.....	41
Şekil 4.15. %0,5 Sepiyolit içerikli hidrojel.....	41
Şekil 4.16. % 1 Sepiyolit içerikli hidrojel.....	42

Şekil 4.17. % 1,5 Sepiyolit içerikli hidrojel.....	42
Şekil 4.18. % 2.0 Sepiyolit içerikli hidrojel.....	42
Şekil 4.19. % 2,5 sepiyolit içerikli hidrojel.....	43
Şekil 4.20. % 3 sepiyolit içerikli hidrojel.....	43
Şekil 4.21. % 3,5 sepiyolit içerikli hidrojel.....	43
Şekil 4.22. % 4 sepiyolit içerikli hidrojel.....	44
Şekil 4.23. % 4,5 sepiyolit içerikli hidrojel.....	44
Şekil 4.24. Hidrojellerin şişme analiz gösterimi.....	45
Şekil 4.25. Hidrojellerin zamanla şişme oranlarının değişimi.....	47
Şekil 4.26. Aam-SPYLT içeren hidrojellerin şişme kinetiği eğrileri.....	50
Şekil 4.27. Aam-SPYLT hidrojellerinin lnF-lnt değişimi.....	51
Şekil 4.28. Hidrojellerin sıcaklık-zaman grafiği.....	52



HİDROJEL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Hidrojeller birçok kullanım alanına sahiptir. Bunlardan bazıları biyomedikal, farmasötik, teknoloji ve tarımsal alan gösterilebilir. Bu alanlarda farklı hizmeti bulunan hidrojeller istenilen özelliklerin katılması ile beraber kullanımı genişletilmiştir. Yarı-sentetik hidrojellerin diğer hidrojellere göre veriminin daha yüksek olduğu araştırmalarda görülmüş olup monomer seçimi buna göre yapılmıştır. Bu tez araştırması sonunda üretilen hidrojellerin tarım ve biyomedikal alana hizmet sunması amaçlanmıştır. Hidrojellerin yüksek su tutma kabiliyeti çocuk bezi, hasta yatağı gibi temizlik ve hijyen amaçlı kullanım yeri edinmiştir. Tarımda suyun kontrollü salınımında hidrojellerden yararlanılmaktadır. Monomer grupların radikalik çapraz bağlanması sonucu elde edilen kompozit hidrojel yapılarının dengede su içeriğinin yüksek olması hedeflenmiştir. Su tutma kapasitesinin artırılması için doğada hazır olarak bulunan kil grupları kullanılmıştır. Taneciklerin nano boyutta elde edilmesi dolgu malzemesi olarak kullanılmasını kolaylaştırmış ve polimer içerisinde dağılımının kolay olmasını sağlamıştır.

Polimerizasyon reaksiyonu olarak radikalik polimerizasyon reaksiyonu ile hidrojeller elde edildi. Radikalik polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için reaksiyon hızlandırıcı ve başlatıcı kimyasal kullanılmaktadır. Monomer grupların peş peşe eklenmesi ile oluşturulan polimerler farklı çeşitlerdeki malzemeler ile reaksiyon vermesi sağlanarak yeni polimer elde edilmiş olur. Radikalik polimerizasyon, katyonik, anyonik ve koordinasyon polimerizasyonu ile zincir büyümesi reaksiyonudur.

Araştırma çalışmalarımızda kullanmak için öncelikle sepiyolitın saflaştırma işlemlerinden geçirilmiştir. Sepiyolitın nano boyutta elde edilmesi için yüksek enerjili bilyalı öğütücüde, zirkonyum oksit bilya ile aşamalı öğütme işlemleri yapıldı. Her basamak için farklı boyutta zirkonyum oksit bilya ve farklı miktarda sepiyolit kullanılmıştır. İkinci aşamada istenilen boyutta öğütme sağlanmıştır. Sepiyolitın aşamalı öğütme işlemleri sonunda FESEM cihazı ile tanecik boyutu görüntülenmiş tüm öğütme basamaklarında kullanımımıza uygun, istenilen boyuta ulaştığı gözlemlenmiştir. Sepiyolitın hidrojel içerisinde kullanılabilecek boyutta elde edildikten sonra Akrilamid monomeri ile hidrojeller doğru çapraz bağlayıcı miktarı belirlenerek elde edilmiş ve dolgu maddesi olarak içerisine farklı oranlarda sepiyolit eklenerek incelenmesi sağlanmıştır.

Bu çalışmada, monomer olarak Akrilamid (Aam), reaksiyon başlatıcı olarak Amonyum persülfat (APS), reaksiyon hızlandırıcı N,N,N',N'- Tetrametiletilen diamin (TEMED), çapraz bağlayıcı 1-4 Bütadiol dimetakrilat (BDMA) hidrojel sentezi yapılmış ve dolgu malzemesi olarak uygun nano boyutta elde edilen Sepiyolit kullanılmıştır. Dolgu malzemesi olarak eklemiş olduğumuz farklı konsantrasyonlardaki

Sepiyolitın akrilamid hidrojel yapısının etkileri, yapı karakterizasyonu, su tutma kabiliyetleri üzerine etkisi, incelenmiştir.

Çapraz bağlayıcı olarak su tutma kapasitesi sağlayan 1-4 Bütadiol dimetakrilat kullanılmıştır. Aam çapraz bağlanmanın çok sık olması hidrojin su alarak genişlemesini engelleyecek olduğu için ilk farklı oranlarda çapraz bağlayıcı miktarları ile çalışılmıştır. % 1 oranında seyreltilmiş çapraz bağlayıcı 0,2-0,25-0,30 ml miktarlarında kullanılmış ve 0,25 ml kullanılması hidrojel sentezi için uygun bulunmuştur. Reaksiyon hızlandırıcı olarak TEMED, reaksiyon başlatıcı olarak APS kullanılmıştır.

Hidrojellerin üretilmesinde ısıcılı manyetik karıştırıcı ve polimerizasyon reaksiyonu için 50 ml beher kullanıldı. Beher içerisinde 0,01 mg hassasiyetle 1 gr/14,07 mmol tartılan Aam 4,5 ml saf su ile beraber karıştırmaya bırakılır. 0,5 ml % 1 sepiyolit-saf su süspansiyonundan eklenir. 0,25 ml % 1 0,00011 mmol BDMA çapraz bağlayıcı içerisine konularak 5 dakika karışmaya bırakıldı. 5 dakikalık karışımın sonunda 1/100 lük TEMED çözeltisinden 0,25 ml % 1 lik 0,00017 mmol TEMED içerisine eklendi. 0,2 ml APS % 5 lik çözeltiden eklenerek karıştırmaya devam edildi. Daha sonra jelleşme için 25 °C de sabit kalacak şekilde cam tüp içerisine alınarak 24 saat hidrojel oluşumu için beklendi. 24 saat sonunda cam tüp içerisinden kırılarak çıkarılan jeller kesilerek yıkanması için saf su içerisinde 24 saat bekletildi. Safsızlıklarından ayrılan hidrojeller önce dışarda kurutulmaya bırakıldı daha sonra 40 °C etüvde kurutulması sağlandı.

Araştırmada farklı oranlarda % (0,5-1-1,5-2-2,5-3,0-3,5-4,0-4,5) sepiyolit içeren akrilamid hidrojeller sentezlenmiştir. Sentezlediğimiz hidrojellerin yapı karakterizasyonu, su tutma kabiliyetleri, SEM görüntüleri TG analizi, incelenmiştir. Yapılan analiz sonucunda hidrojellerin karakteristik özellikleri belirlendi. Elde edilen hidrojeller yapılan karakterizasyon testleri ile incelenmiştir.

Farklı oranlarda sepiyolit içeren hidrojellerin yapılarının karakterizasyonu için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FESEM) kullanılmıştır. Tüm hidrojel yapıları incelendiğinde kompozit yapıya sahip olan hidrojellerde faz ayrılığının olmadığı gözlemlendi. Sepiyolit oranı değişen hidrojellerde FESEM görüntülerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Gözenek benzeri yapıların içerisinde olduğu FESEM görüntülerinde mevcuttur. Hidrojellerin sepiyolit ile homojen yapıyı oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Hidrojel içerisindeki değişen sepiyolit ile yapıların analiz edilebilmesi için diğer karakterizasyon çalışması termal analiz yöntemidir. Bu çalışmada TG-DTA analizi yapılmış ve sıcaklık artışı karşısında hidrojin gösterdiği değişim incelenmiştir. Hidrojin gösterdiği değişim incelenmiş olup %1 sepiyolit içeriği olan hidrojelden %3 sepiyolit içeriği olan hidrojele kadar ikinci bozunma sıcaklığı incelendiğinde düzenli olarak arttığı görülmüştür.

Hidrojellerin önemli karakterizasyon testlerinden birisi de su tutmasıdır. Çapraz bağlı polimerik malzemelere hidrojel adı verilmektedir. Hidrofilik yapıya sahip polimerik malzemelerin kendinden % 20 daha fazla su tutması hidrojel olduğunu göstermektedir. Yaptığımız bu araştırmada monomer olarak Aam, dolgu malzemesi olarak sepiyolit seçilmiştir. Nano boyutta elde edilen sepiyoliti ağ yapı içerisinde dolgu maddesi olarak kullanılmış ve hidrojel üzerine etkisine bakılmıştır. Üretilen hidrojellerin suda şişmesine bakılmıştır. Sabit tartıma gelmiş hidrojellerin suya konulmadan önce

tartılmış ve suya konulduktan sonra belli süre aralıklarla su içerisinde alınarak tartılması sonucu ne kadar su tutabildiği görülmüştür. İçerisine sepiyolit konulmadan hazırlanmış hidrojel ile sepiyolit içeren hidrojeller karşılaştırmıştır. Burada hidrojel içerisindeki sepiyolit sayesinde su tutma kapasitesinin arttığı hidrojeller olduğu gözlemlenmiştir.

Sepiyolit içermeyen hidrojelde % şişme oranı 1445 olarak hesaplandı. % 0,5 sepiyolit içeren hidrojelde bu oran 2933 olmuştur. %1 sepiyolit içeren hidrojelde 2648, %4 sepiyolit içeren hidrojelde ise 2442 olarak hesap edilmiştir. Yüzde şişme oranlarına baktığımızda yüzde içeriklerle doğru orantılı olarak artmadığını fakat yapının içerisine sepiyolit eklenmesi halinde su tutma veriminin arttığını söyleyebiliriz.

Yapılan tüm analizlerle elde edilen polimerik yapının hidrojel olduğu görülür. Nano boyutta elde edilen sepiyolit özel olarak bu çalışma için elde edilerek FESEM görüntülerinde nano boyutta olduğu tespit edildikten sonra hidrojel içerisinde kullanılmıştır.





HYDROJEL PRODUCTION AND CHARACTERIZATION

SUMMARY

Hydrogels are used in many industrial areas. Some of these can be shown in the biomedical, pharmaceutical, technology and agricultural field. The use of hydrogels, which have different services in these areas, has been expanded with the addition of the desired properties. Studies have shown that semi-synthetic hydrogels have higher efficiency than other hydrogels, and monomer selection was made accordingly. It is aimed that the hydrogels produced at the end of this thesis research will serve the agricultural and biomedical fields. The high water holding ability of hydrogels has made it a place to be used for cleaning and hygiene purposes such as diapers and patient beds. Hydrogels are used in the controlled release of water in agriculture. Composite hydrogel structures obtained as a result of radical cross-linking of monomer groups were aimed to have high water content in equilibrium. Clay groups that are readily available in nature were used to increase the water holding capacity. Obtaining the particles in nano size facilitated their use as filling material and ensured their easy dispersion in the polymer.

Hydrogels were obtained by radical polymerization reaction as the polymerization reaction. Reaction accelerator and initiator chemicals are used to carry out radical polymerization reactions. A new polymer is obtained by allowing the polymers formed by the successive addition of monomer groups to react with different types of materials. Radical polymerization is a chain growth reaction with cationic, anionic and coordination polymerization.

In order to use it in our research studies, first of all, Sepiolite was purified. In order to obtain the sepiolite in nano size, stepwise grinding processes were carried out with zirconium oxide balls in a high-energy ball mill. Different sizes of zirconium oxide balls and different amounts of sepiolite were used for each step. In the second stage, the desired size of grinding was achieved. At the end of the gradual grinding processes of the sepiolite, the particle size was monitored with the FESEM device and it was observed that it reached the desired size suitable for our use in all grinding steps. After obtaining the sepiolite in a size that can be used in the hydrogel, the hydrogels with acrylamide monomer were obtained by determining the right amount of crosslinker and it was examined by adding sepiolite in different proportions as a filler material.

In this study, Acrylamide (Aam) as monomer, Ammonium persulfate (APS) as reaction initiator, reaction accelerator N,N,N',N'- Tetramethylethylene diamine (TEMED), crosslinker 1-4 Butadiol dimethacrylate (BDMA) hydrogel was synthesized. and Sepiolite, which we obtained in appropriate nano size, was used as filling material. The effects of the acrylamide hydrogel structure of Sepiolite at different concentrations, which we added as a filling material, on the structure characterization, water holding abilities, were investigated.

1-4 Butadiol dimethacrylate, which provides water holding capacity, was used as a crosslinker. Since the excessive cross-linking will prevent the hydrogel from expanding by absorbing water, it was first studied with crosslinker amounts at different ratios. The crosslinker diluted 1% was used in 0.2-0.25-0.30 ml amounts and using 0.25 ml was found suitable for hydrogel synthesis. TEMED was used as a reaction accelerator and APS was used as a reaction initiator.

A magnetic stirrer with a heater and a 50 ml beaker were used for the polymerization reaction to produce the hydrogels. Weighed 1 gr/14.07 mmol in a beaker with a precision of 0.01 mg, Aam is left to mix with 4.5 ml of distilled water. 0.5 ml of a 1% sepiolite-pure water suspension is added. 0.25 ml of 1% 0.00011 mmol BDMA was placed in the crosslinker and allowed to mix for 5 minutes. At the end of 5 minutes of mixing, 0.25 ml of 1/100 TEMED solution was added into 0.00017 mmol 1% TEMED. 0.2 ml of APS 5% solution was added and mixing was continued. Then, it was taken into a glass tube to remain constant at 25°C for gelation and waited for 24 hours for hydrogel formation. At the end of 24 hours, the gels that were broken out of the glass tube were cut and kept in distilled water for 24 hours to be washed. The hydrogels separated from their impurities were first left to be dried outside and then dried in an oven at 40 °C.

In the study, acrylamide hydrogels containing sepiolite at different rates (0.5-1-1.5-2-2.5-3.0-3.5-4.0-4.5) were synthesized. The structure characterization, water holding ability, SEM images and TG analysis of the hydrogels we synthesized were examined. The obtained hydrogels were examined by characterization tests.

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was used to characterize the structures of hydrogels containing different amounts of sepiolite. When all hydrogel structures were examined, it was observed that there was no phase separation in hydrogels with composite structure. It was observed that FESEM images changed in hydrogels with varying sepiolite ratio. It is present in FESEM images containing pore-like structures.

Another characterization study to analyze the structures with the changing sepiolite in the hydrogel is the thermal analysis method. In this study, TG-DTA analysis was performed and the change of the hydrogel in response to the temperature increase was examined. The change in the hydrogel was examined and it was observed that the second decomposition temperature increased regularly, from the hydrogel with 1% sepiolite content to the hydrogel with 3% sepiolite content.

One of the important characterization tests of hydrogels is water retention. Cross-linked polymeric materials are called hydrogels. The fact that polymeric materials with hydrophilic structure retain 20% more water than themselves indicates that they are hydrogels. In this study, Aam was chosen as the monomer and sepiolite was chosen as the filling material. The sepiolite obtained in nano size was used as a filler in the network structure and its effect on the hydrogel was examined. Swelling of the produced hydrogels in water was observed. The hydrogels, which have reached a constant weight, were weighed before being put into the water and after being put into the water, it was seen how much water they could hold as a result of taking them out of the water at regular intervals and weighing them. Hydrogels prepared without sepiolite and hydrogels containing sepiolite were compared. It has been observed that

there are hydrogels with increased water holding capacity thanks to the sepiolite in the hydrogel.

The % swelling rate of the hydrogel without sepiolite was calculated as 1445. This ratio was 2933 in the hydrogel containing 0.5% sepiolite. It was calculated as 2648 in the hydrogel containing 1% sepiolite and as 2442 in the hydrogel containing 4% sepiolite. When we look at the percentage swelling rates, we can say that it does not increase in direct proportion to the percentage contents, but if sepiolite is added to the structure, the water holding efficiency increases.

It was seen that the polymeric structure obtained by all analyzes was hydrogel. The sepiolite obtained in nano size was specially obtained for this study and used in the hydrogel after it was determined that it was in nano size in FESEM images.





1. GİRİŞ

Polimerler kullanım alanı çok geniş olan kimya biliminin bir parçası olarak bilinmektedir. Günümüze kadar birçok sektörde polimerlerin öncülük ettiği bilinmektedir. Gerek sağlamlığı gerek her sektöre uyarlanabilen işlenebilir olması bilim dünyasında araştırılmasını ve farklı kullanım alanlarını oluşturmaya sebep olmuştur.

Polimerler küçük moleküllerin birleşmesi sonucu daha büyük molekülerden oluşan yapılardır. Polimerin en küçük yapı taşına monomer ismi verilmektedir. Monomerler, kovalent bağlar ile birbirine bağlanıp, büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütle yapısına sahip kimyasal maddelerdir. Polimerlerin farklı türde doğal ya da sentetik veya dolgu maddeleri ile karıştırılabilme işleminin, kolay ve ekonomik olması nedeniyle kompozit malzemeler olarak tanımlanan yeni malzeme türlerinin üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerdendir. Uzun yıllardır endüstriyel amaçlı kullanımları bilinen “polimer-kompozit malzemeler”in, bilimsel olarak üretim süreçleri, yapısal özelliklerinin incelenmesi günümüzde de yaygın olarak devam etmektedir. Bilim dünyasında kompozit malzemeler her zaman merak uyandırmış ve uyandırmaya da devam etmektedir.

Kompozit malzemeler üretilmesinde toz halde kil gibi su tutma kabiliyeti yüksek, hafif, farklı şekillerde kullanılabilen yapıların dolgu maddesi olarak kullanılması sonucu geliştirilen yapılardır. Kompozit malzemelere istenilen özelliklerin kazandırılabilmesi için yapı taşlarının o özelliklere sahip olması sonucu malzeme içerisine kovalent veya kimyasal bağlarla bağlanması sonucu yeni özellikli yapı elde edilmiş olur (Sabah ve ark. 1999).

Hidrojeller, farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine fiziksel ya da kimyasal bağlar ile bağlanmasıyla oluşan polimer yapılar olarak bilinirler. Çapraz bağlar ile bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip, şişerler. Şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı olan polimerik yapılar, jel olarak adlandırılırlar. Bünyelerine çözücü alarak şişmeleri aynı zamanda jellerin sınıflandırılması içinde

önemlidir. Çapraz bağ içeren polimerler yapılarında -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H vb. gibi hidrofil grupları içerdiklerinde, su moleküllerini ağ yapısı içerisine alarak şişmelerini sağlamaktadır (Saçak, 2004)(Güven, 2001)(Peppas, 1986).

Hidrojeller, çevresindeki küçük değişikliklere bile duyarlı oldukları için uyarı-cevap polimerleri (akıllı polimerler) olarak adlandırılmaktadırlar (Philippova, 2000). Hidrojellerin suyu absorplama kabiliyeti, polimer iskeletine bağlı hidrofilik fonksiyonel gruplardan kaynaklanırken, çözünme direnci ise ağ zincirleri arasındaki çapraz bağlara bağlıdır (Philippova, 2000). Hidrojeller, suda erimeyip, sulu ortamda iyi bir şişme kabiliyetine sahip ve bu yapıları sayesinde endüstriyel alanda gelecek vaad eden polimer türü olarak görülmektedir (Eid ve ark., 2012).

Hidrojellere dışarıdan uygulanan iyonik şiddet, elektromagnetik ısıma, pH ve sıcaklık gibi dış çevre etkileri ile oluşturdukları tepkileri ile biyomedikal, farmasötik, teknoloji ve tarımsal alan gibi çok geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Hidrojellerin yüksek su tutma kabiliyeti çocuk bezi, hasta yatağı gibi temizlik ve hijyen amaçlı kullanım yeri edinmiştir. Tarımda suyun kontrollü salınımında hidrojellerden yararlanılmaktadır.

Kil grubundan olan sepiyolit tez çalışmasında kompozit malzemeyi oluşturan dolgu malzemesi olarak kullanıldı. Sepiyolit, tabakalı silikatlar (fillosilikat) grubuna ait magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal kil mineralidir. Porozitesi, kompozisyonu, lifsi yapısı, kristal morfolojisi ve yüzey aktivitesi gibi spesifik özelliklere sahiptir. Bu özellikleri kompozit malzeme içerisinde göstermesi sebebi ile kullanım alanı geniştir. (Sabah ve ark. 1999)

Kil-polimer kompozit yapısı içerisindeki herhangi bir monomerin nano boyutta olması durumunda nanokompozit malzeme elde edilmiş olur. Kil gruplarının ülkemizde yüksek oranda bulunması ve yüksek kalitede bulunması sebebi ile bu grupların fiziksel özelliklerinin kullanılması ve başka monomer yapılarla birleştirilmesi ile yeni kompozit malzemelerin elde edilmek istenmesi sonucu yüksek verimliliğe sahip kopolimer elde edilmek istenmiştir. Çalışılan partikül boyutunun küçülmesi ile yüzey alanının arttığı bilinmektedir. Kil grubundan olan sepiyolit nano boyut eldesi sonucu kullanılarak elde edilecek nanokompozit yapının su tutma kapasitesinin artırılması

istenmektedir. Nano yapıdaki sepiyolit ile akrilamidin farklı oranlarda birleşmesi sonucu oluşan kopolimer yapıdaki hidrojenlerin karakterizasyonun yapılarak çıkan sonuçlar değerlendirilecektir.

1.1. Hipotez

Bu araştırmada üretimi amaçlanan hidrojenler Ph, sıcaklık, ortam derişimi ve manyetik alan gibi faktörlerden etkilenecek su alıp şişebilen yapılardır. Tez çalışmasında bu yapıların üretimi ve karakterizasyonunun yapılması amaçlanıyor. Farklı oranlarda monomer kullanılarak kopolimerik yapılar üretilerek hidrojen üzerinde etkisi incelenecektir.





2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerler

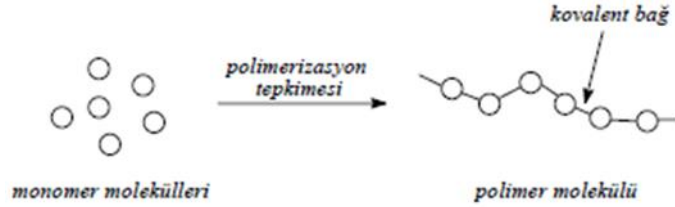
Monomerler polimerik maddelerin içerisinde tekrar eden en küçük moleküllerdir, Polimerin karakteristik özellikleri monomerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre belirlenmektedir. Monomerlerin bağlanma sayısına göre polimerler birbirinden ayrılmaktadır; iki, üç, dört monomerin birleşmesi ile sırasıyla dimer, trimer, tetramer adı verilmektedir (Anonim 2006). Monomer molekülleri Şekil 2.1. 'de gösterildiği şekilde polimer halini alırlar. Bir polimer binlerce monomerin birleşmesi ile oluşmaktadır.

Polimer tekrar eden alt birimden oluşmuş çok büyük makromoleküllerin ya da moleküllerin oluşturduğu malzeme ya da maddedir. polimer kelimesi poly ve meros kelimelerinin bir araya gelerek 'polimer' kelimesi elde edilmiştir. Yüksek özelliğe olmasında dolayı, hem doğal hem de sentetik hidrojel, günlük hayatta temel ve her alanda olmasıyla bir rol oynarlar.

Polimerik malzemelerin görünümü şeffaf ve renksizdir (Anonim,2006). Polimerler; ucuz, hafif, mekanik olarak birçok kez yeterli, kolayca şekillenebilen, dekoratif olarak kullanılabilen, farklı amaçlarda kullanıma uygun, korozyona uğramayan ve kimyasal açıdan inert malzemelerdir. Bunlar gibi iyi özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacılar için değil; tekstil, endüstriyel uygulamalarda, makine, fizik ve diğer mühendislik alanlarındaki uzmanların da ilgilendiği materyaller olmuşlardır. (Saçak 2008).

Birçok sayıda monomerlerin bir kimyasal reaksiyonla birbirine eklenerek uzun zincirler (makro moleküller) meydana getirmesine polimerizasyon adı verilir. Uzun yıllardır doğal polimerler endüstride kullanılmaktadır. Doğal polimerlerden en yaygın olarak nişasta, selüloz, doğal kauçuk kullanılmaktadır. Endüstride yeni gelişmeler ile doğal polimerler yavaş yavaş yerlerini modifiye edilmiş olan doğal polimerlere (doğal polimere, dolgu maddesi, fiziksel yapı özelliklerini değiştiren katkı malzemeleri ilave edilmesi) ile "yarı sentetik polimerlere" bırakmışlardır. Polimerik hammaddelerin

işlenmesindeki zorluklar ve ürünlerin mekaniksel, fiziksel özelliklerinin yetersiz olması nedeni ile arayış yarı sentetik polimer yapıların gelişmesine vesile olmuştur (Anonim 2006).

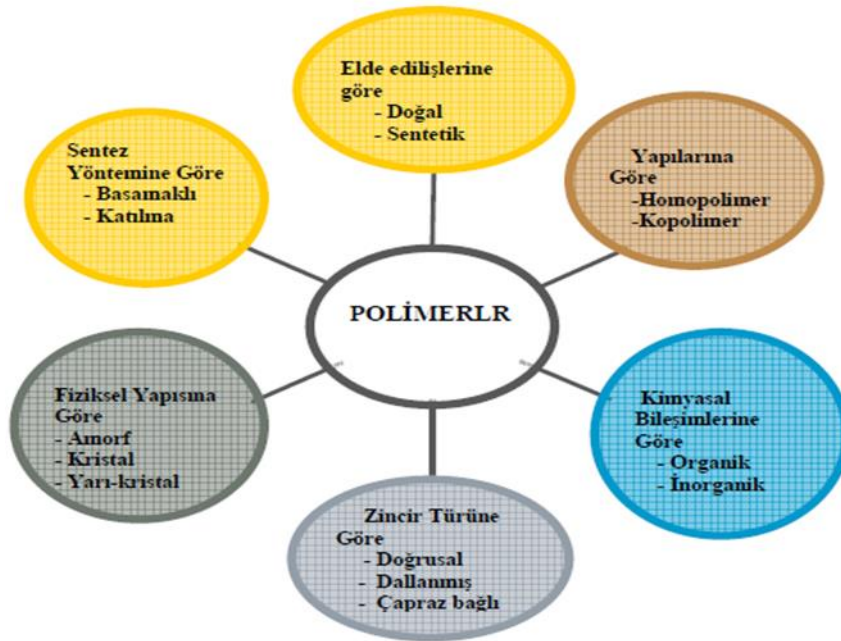


Şekil 2.1. Monomerlerin polimerizasyon tepkimesi ile polimerin elde edilmesi

Aynı cins monomerden artarak elde edilen polimerlere ‘Homopolimer’ adı verilirken, zincirinde kimyasal yapıları farklı iki monomerden oluşan polimerlere ‘Kopolimer’ ismi verilir.

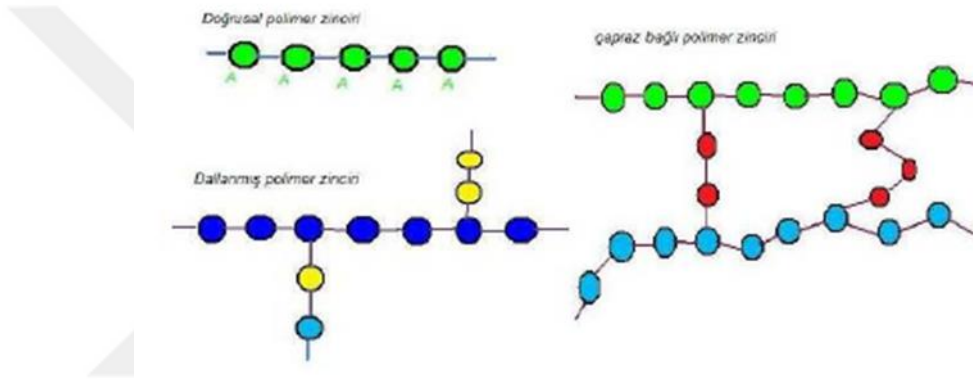
Doğal polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yeterli bulunmaması sonucu bu şekilde yeni özellik katabilecek katkılar ile polimerler geliştirilmiştir (Anonim 2006).

2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması



Şekil 2.2. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerlerin anazinciri üzerinde yan grupları bulundurması ile doğrusal polimerler oluşur. Başka zincir ile kovalent bağlı olan polimerler ise dallanmış polimer olarak adlandırılır.Şekil 2.3.'de bağlanma tipine göre polimerik yapıları görülmektedir.Doğrusal polimerler uygun çözücüler içerisinde rahatça çözünür ve eritilmesi ile tekrar kullanılabilir yapıları vardır.Bağlanma tipine göre dallanmış polimerler polimerizasyon ile yan tepkime sonucunda veya ikincil tepkimelerle oluşurlar. Çapraz bağlı polimerler zincirlerin birbirine çapraz olarak kovalent bağlanmaları sonucu elde edilirler. Çapraz bağlı polimerler çözücü içerisinde çözünmeyip sadece şişme gösterebilirler. Çapraz bağların yoğunluğu şişme durumunun üzerine etkisi vardır (Saçak 2008).



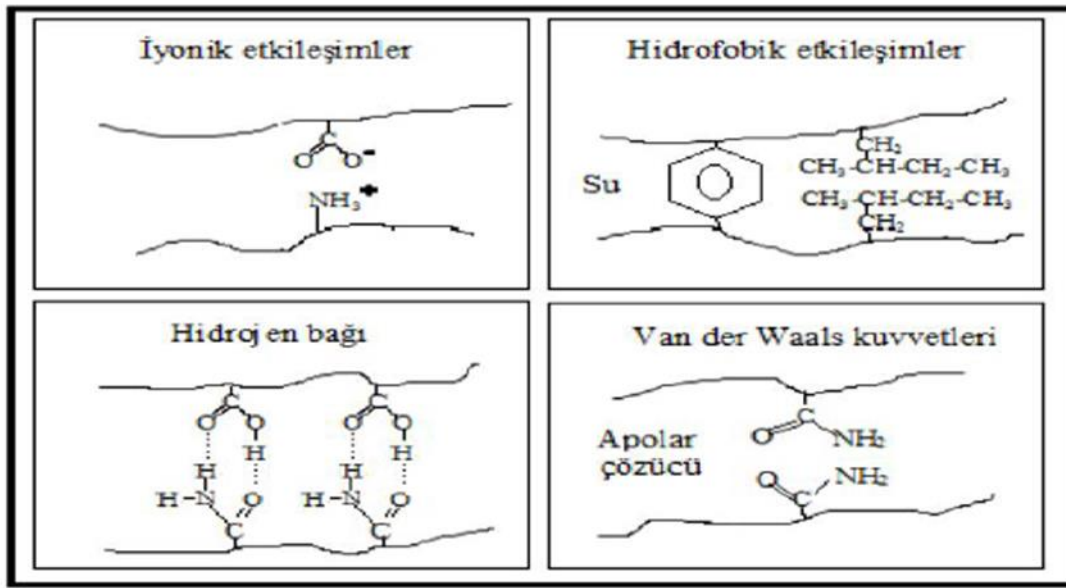
Şekil 2.3. Bağlanma tiplerine göre polimer zincirleri

2.2. Hidrojeller

İlk hidrojel radyasyonla işlenen yara sargısı için mucit Janusz M.Rosiak tarafından 1986 yılında Polonya'daki laboratuvarlarda bulundu ve testlerden kısa süre sonra pazara çıkarıldı (1992). Büyük su içeriği nedeniyle yüksek derecede esnekliğe sahip doğal veya sentetik malzemelerden yapılmış üç boyutlu bir polimer ağına hidrojel denir. Fizyolojik durumlar altında, çok miktarda su ya da biyolojik içerikli sıvıları tutabilirler ve canlı dokularla olan benzerliği yumuşak, lastiksi bir kıvama sahip olmaları onları çeşitli uygulamalar için ideal bir madde haline getirir. Dünya'daki yaşamdan beri hidrojeller doğada vardır. Hidrojeller çapraz bağları sayesinde şişme anında parçalanmazlar. Hidrojeller, farklı uzunluktaki zincir parçaları polimer zincirleriyle birbirine fiziksel veya kimyasal bağlar ile bağlanmasıyla oluşturduğu polimer olarak bilinirler. Hidrojelleri eşsiz hale getiren yumuşak,akıllı ve yüksek

miktarda su depolama kapasitesine sahip olmasıdır (Philippova, 2000). Polimerik yapıdaki amino (-NH₂), hidroksil (-OH) ve karboksil (-COO) hidrofilik grupların mevcut olması halinde bağlı olarak ortaya çıkmasını sağlamaktadır (Özyürek ve ark., 2002).

Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler, fiziksel etkiler, hidrojen bağı, kimyasal bağ ya da iyonik etkileşimler aracılığı ile hidrojin üç boyutlu yapısı kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşmektedir. Etkileşimleri Şekil 2.4.' de yer almaktadır. Hidrofobik olan bu etkileşimler, fiziksel olan çapraz bağın benzer etkileşimi olduğu için hidrojin şişmesini doğrudan etkiler (Akalin, 2011).



Şekil 2.4. Hidrojellerdeki çapraz bağ yapının oluşmasındaki etkileşimlerin gösterimi (Özcan, 2014)

Hidrojelleri, çevre alanlarında, sensörlerde, ayırmada, tıp alanlarında ve arıtma işlemlerinde dahi olmak üzere farklı alanlarda büyük bir uygulama alanı vardır (Philippova, 2000).

2.2.1. Hidrojellerin gruplandırılması

HİDROJEL	
<i>Kaynağına Göre Hidrojeller</i> ➤ Doğal Hidrojeller ➤ Sentetik Hidrojeller ➤ Hibrit Hidrojeller	<i>Hazırlanma Yöntemlerine Göre Hidrojeller</i> ➤ Homopolimerik Hidrojeller ➤ Kopolimerik Hidrojeller ➤ İnterpenetrating network hidrojeller (IPN) ➤ Semi-interpenetrating network hidrojeller (Yarı-IPN)
<i>Konfüğürasyonlarına Göre Hidrojeller</i> ➤ Amorf Hidrojeller ➤ Yarı-Kristalin Hidrojeller ➤ Hidrojen Bağlı Hidrojeller	<i>İyonik Yüklerine Göre Hidrojeller</i> ➤ Nötral Hidrojeller ➤ Katyonik Hidrojeller ➤ Anyonik Hidrojeller ➤ Amfoterik Hidrojeller
<i>Çapraz Bağlanma Durumlarına Göre Hidrojeller</i> ➤ Fiziksel Olarak Çapraz Bağlanmış Hidrojeller ➤ Kimyasal Olarak Çapraz Bağlanmış Hidrojeller	

Şekil 2.5. Hidrojellerin Gruplandırılması

2.2.1.1. Kaynağına göre hidrojeller

A. Doğal hidrojeller

Doğal hidrojellerde fibrin benzeri protein, kollajeni jelatin gibi doğal polimerler ve aljinat,hiyalüronik asit, dekstran, kitosan vb. gibi polisakkarit kullanılarak sentezlenir. Doğal hidrojellerin biyouyumluluğu yüksek, içsel hücrel etkileri olması ve toksisitesi düşük olması olumlu tarafları vardır. Aynı zamanda bu tür hidrojeller

biyolojik olarak kolay parçalanabilmekte ve hücrel olarak aktiviteyi desteklemektedir. Tüm bu avantajlarının yanı sıra dezavantajlı olduğu durumlarda vardır. Bunlardan biri yetersiz mekanik dayanıma sahip olmalarıdır. Hayvan kaynaklı materyaller virüslere veya diğer patojenlere sebep olabilmektedir.

Uygulamalarına örnek olarak kırık dokü rejenerasyonu, dokü mühendisliğı ve kontrollü ilaç salınımı vs. verilebilir (Singhal ve Gupta,2015).

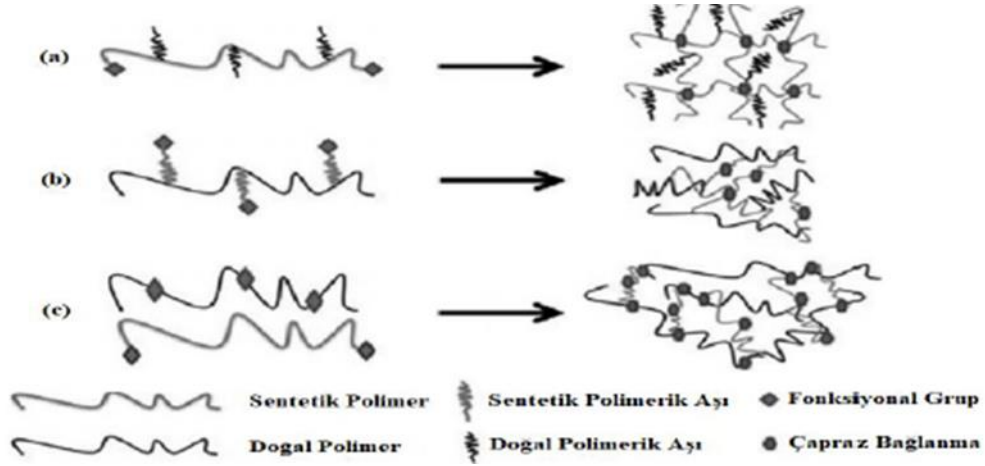
B. Sentetik hidrojel

Sentetik hidrojel, kimyasal polimerizasyon ile monomerlerin bağlanması ile oluşmaktadır. Sentetik monomerlerden elde edilebilecek hidrojelere; homopolimerik, IPN veya yarı-IPN, kopolimerik hidrojelldir. Sentetik hidrojellerin sentezlenme yöntemleri çözelti polimerizasyonu, yığın polimerizasyon ya da ters süspanسیون polimerizasyonu tekniğidir.

Bu tip hidrojelldere PEG-PLA-PEG vePVA'ya dayanan hidrojelldere örnek verilebilir (Singhal ve Gupta,2015).

C. Hibrit Hidrojeller

Sentetik ve doğal hidrojelldere sınırlamaların olması fiziksel ve kimyasal özelliklerini yeterli olmaması ile yeni bir hidrojel tipine ihtiyaç duyulmuştur. Hibrit hidrojellerin özelliklerinin geliştirilmesi ile ihtiyaca bağlı olarak değışen hidrojelldere elde edilmiştir. Bu ihtiyaç sentetik hidrojellerin ve doğal polimerlerin birlikte sentezlenmesi sonucu meydana gelen hibrid ya da yarı sentetik hidrojellerin geliştirilmesiyle giderilmiştir. Şekil 2.6.'da hibrid hidrojellerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan birkaç yaklaşım yer almaktadır. Şekil 2.6a ve 6b'deki iki yaklaşım incelendiğinde doğal polimer yapılarına aşılınmış sentetik polimerleri ya da sentetik polimer yapılarına aşılınmış doğal polimerleri göstermektedir. Şekil 2.6c'de sentetik ve doğal bir polimer karışımının çapraz bağlı yapısını göstermektedir (Singhal ve Gupta, 2015).



Şekil 2.6. Hibrit hidrojenlerin elde edilmesi (a) sentetik polimer ile doğal polimerin aşılması (b) doğal polimer ile sentetik polimerin aşılması (c) doğal ve sentetik hidrojenlerin çapraz bağlanması (Singhal ve Gupta, 2015)

Hibrit hidrojenlerin ayarlanabilir fiziksel özellikleri, çapraz bağlama yetenekleri, proteolitik bozunma ve biyo yapışkan özellikleri gibi, tek hidrojel sistemine birçok kullanılabilir işlevsel özellikleri katma gibi avantajları mevcuttur (Singhal ve Gupta, 2015).

Bu tür hidrojenlere selüloz monokristalleri(CNC), grafen oksitin yerinde serbest radikal polimerizasyonu ile (GO) katılmış poliakrilamid-PMC (sodyum karboksimetil selüloz) hibrit hidrojenleri örnek olarak gösterilebilir (Kumar ve ark., 2018).

2.2.1.2. Hazırlanma yöntemlerine göre hidrojenler

(i) Homopolimer hidrojenler

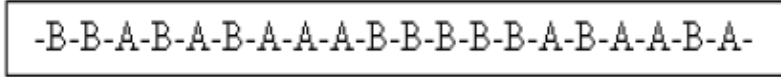
Monomerlerin polimerizasyon tekniğine göre çapraz bağlanabilen yapıları olabilmektedir. Sadece hidrofil grubu içeren monomerler ile elde edilebilirler. Polimerik ağlar oluşturarak eldeleri mümkündür (Vashist ve Ahmad, 2013, Ulah ve ark., 2015).

Örnek olarak,poiakrilik asit(PAA) hidrojenlerinin elde edilmesi için glutaraldehid ve PVA ağları oluşturarak çapraz bağlanmayı sağlamış olur (Slaughter ve ark., 2009).

(ii) Kopolimer hidrojel

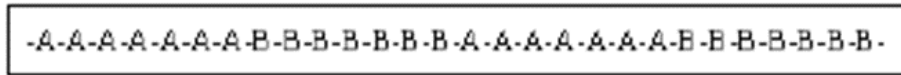
Hidrojellerin en az bir monomeri doğada hidrofilik olması ile iki tür monomerden oluşmasıyla kopolimerik hidrojel adını alırlar (Ullah ve ark., 2015). Kopolimerler, monomerlerin dizilişine göre 4 farklı şekilde adlandırılırlar.

- ✓ Rastgele kopolimerler A ve B monomerlerinin zincir boyunca düzensiz dizilmeleri sonucu elde edilirler (Şekil 2.7.).



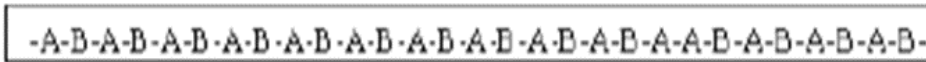
Şekil 2.7. Rastgele kopolimerin şematik gösterimi

- ✓ Blok kopolimer, farklı iki homopolimerin uçlarından birbiri ile bağlanması sonucu oluşur (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Blok kopolimerin şematik gösterimi

- ✓ Ardışık kopolimer, iki polimer grubunun sıra ile birbirine bağlanması ile elde edilir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Ardışık kopolimerin şematik gösterimi

- ✓ Aşı kopolimer, kimyasal yapıları farklı iki polimerin zincire ikinci polimer zinciri olarak bağlanması ile elde edilir (Şekil 2.10.).



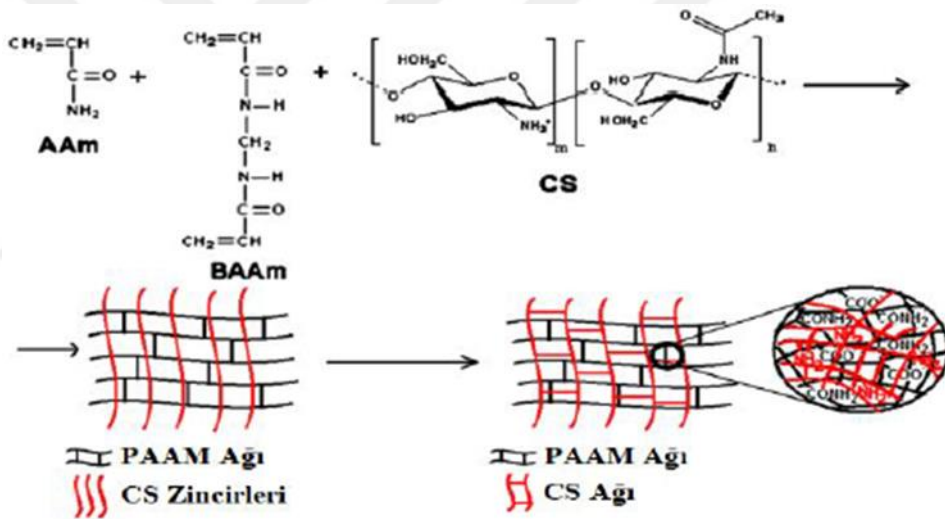
Şekil 2.10. Aşı kopolimerin şematik gösterimi

(iii) IPN (interpenetrating network) hidrojeller

IPN hidrojeller, iki çapraz bağlı polimerin alaşımı olarak görülür. çapraz bağlayıcı olmaksızın bir polimerin kovalent olarak diğerine bağlanması ile sentezlenmektedir.

Polimerlerin kombinasyonları ile yeni yapı oluşturarak, gelişmiş çok bileşeni olan polimerik sistemlerin elde edilebilir. IPN hidrojellerini aşağıdaki gibi sınıflandırılabiliriz:

- (i) Eşzamanlı IPN hidrojeller, iki ağın başlatıcıları karıştırılıp ve iki ağ aynı anda kademeli ve zincirleme polimerizasyon gibi engelleyici olmayan, bağımsız yöntem ile elde edilen yapılardır.
- (ii) Sıralı IPN hidrojeller, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı olmadan başlatıcı, monomer ve aktivatör çözeltisiyle sentezlenmiş tek ağ yapısı uygulanarak yapının şişmesi ile polimer yapılardır (Dragan, 2014).



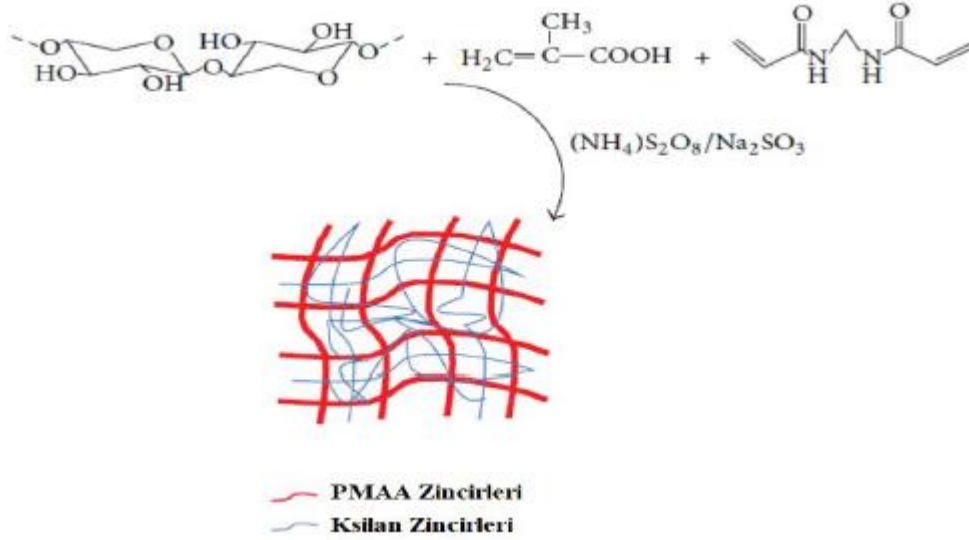
Şekil 2.11. PAam ve Kitosan(CS)'dan oluşan IPN hidrojellerinin oluşumunun şematik gösterimi (Dragan, 2014)

Yarı-IPN hidrojel yapılar, bir polimerin lineer ve diğer polimerin çapraz bağlı olduğu karışımlardan elde edilir. IPN hidrojel yapılar, genel olarak iki çapraz bağlı polimerlerin karışımından elde edilmektedirler (Obiweluozor ve ark., 2018).

(iv) Yarı-IPN (semi-interpenetrating network) hidrojeller

Doğrusal polimerin, kendi aralarında bir kimyasal bağ olmadan başka bir çapraz bağlı ağa nüfuz etmesi ile yarı-IPN yapı oluşur (Ulah ve ark., 2015). Yarı-IPN hidrojeller, IPN hidrojellerin sahip olduğu gibi her iki ağın çapraz bağlanması gerekmektedir (Peppas ve ark., 2012).

Örnek olarak ise ksilan/Poli (Metakrilik Asit) esaslı yarı-IPN hidrojel verilebilmektedir. Ksilan/Poli (Metakrilik Asit) esaslı yarı-IPN hidrojel mükemmel şişme tersinirliği ve pH'a duyarlılık gösterir (Sun ve ark., 2016). Şekil 2.12.'da ksilan/PMAA yarı-IPN hidrojelinin sentezi için önerilen mekanizma gösterilmektedir.



Şekil 2.12. Ksilan/PMAA yarı-IPN hidrojel sentezi için önerilen mekanizma (Sun ve ark., 2016)

2.2.1.3. Konfigürasyonlarına göre hidrojeller

a) Amorf hidrojeller

Kütle polimerizasyonu ile rastgele çapraz olarak bağlanmış polimer zincirleri olan ve yavaş şişme gösteren yapılara sahip hidrojellere amorf hidrojel adı verilir (Kasapoğlu, 2013).

b) Yarı-kristalin hidrojeller

Amorf, kristal fazların kompleks karışımı, düzenli makromolekül yapılarının zincirleri ile yoğun olduğu hidrojellere yarı-kristalin adı verilmektedir (Ahmed, 2015; Özcan, 2014).

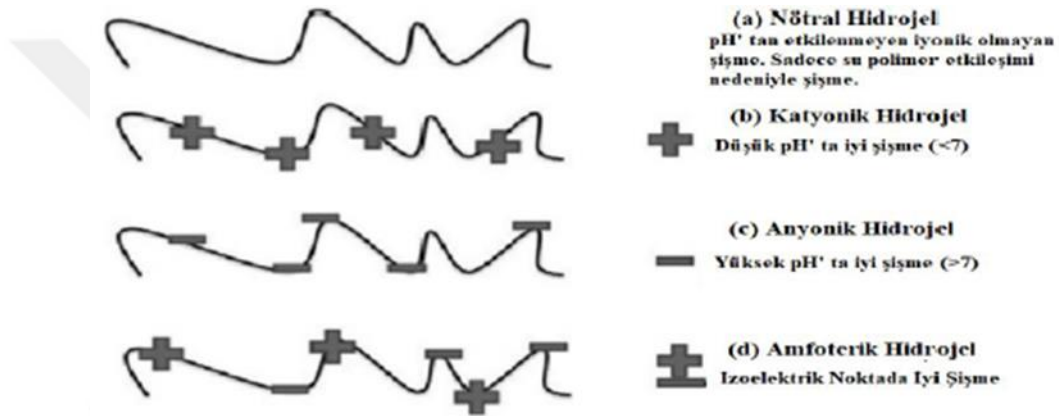
Yarı-kristalin hidrojellere, PVA'ya fotopolimerizasyon ile çapraz bağlı makromer oluşması için akrilat grupları modifiye edilmesi örnek olarak verilebilir (Martens ve Anseth, 2000).

c) Hidrojen bağı yapılar

Ağ yapısı hidrojen bağları ile oluşmaktadır (Özcan, 2014). Hidrojen bağı ikincil bağlardan oluşmaktadır uygun şartlarda H, N, O arasında oluşmaktadır. pH'taki değişim, sıcaklık azalışı-artışı gibi sert ortam koşullarında bile varlığını sürdürebilmektedir.

2.2.1.4. İyonik yüklerine göre hidrojeller

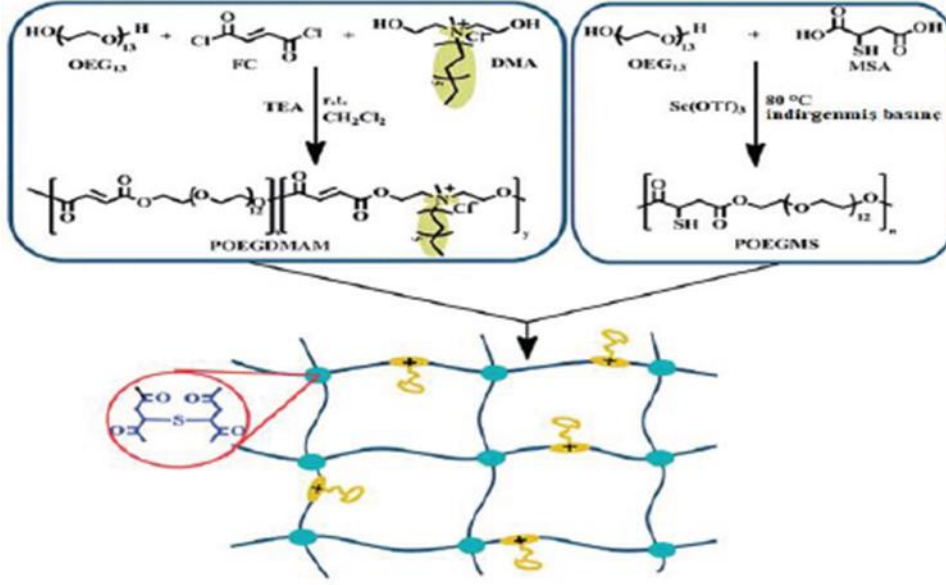
Katyonik, noiyonik (nötral), anyonik, amfoterik hidrojeller olarak dört grupta incelenmektedir. İyonik hidrojellerin şişmesini sulu ortamdaki pH değeri doğrudan etkilemektedir.



Şekil 2.13. Elektrik yükünün varlığına bağlı farklı hidrojellerin şematik gösterimi

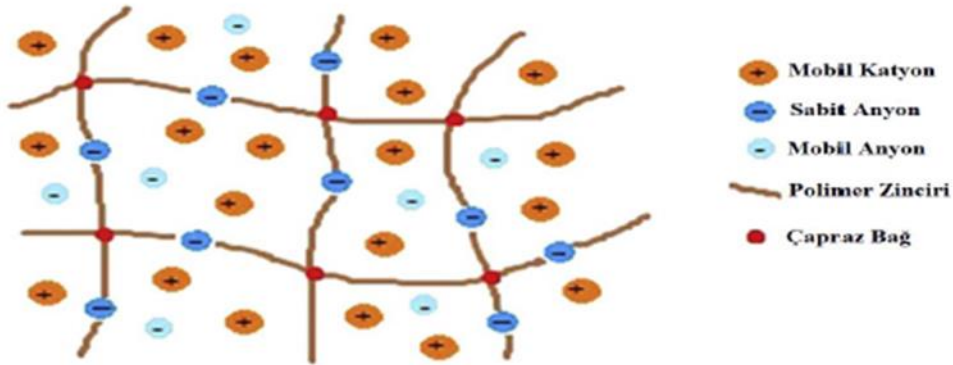
Nötral ya da noniyonik hidrojellerin omurga ya da yan gruplarından birinde herhangi bir elektriksel yük bulunmamaktadır (Singhal ve Gupta, 2015). Pozitif ve negatif iyonlar eşit niktarda bulunmaktadır. Nötral hidrojellerin polimer matris boyunca içerdiği iyonların oldukça iyi konsantrasyonla dağılımına sahip olduğu varsayımı yapılmaktadır (Mahinroosta ve ark., 2018).

Sabit pozitif iyonları içeren hidrojellere katyonik adı verilmektedir. Düşük pH değerlerinde zincir ayrışımı tercih edildiği için asidik ortamlarda şişme performansı daha yüksek olmaktadır (Singhal ve Gupta, 2015). Elektrostatik itme sebebiyle şişmeyi arttıran amin grupları gibi asılı gruplar içeren hidrojellere katyonik adı verilmektedir (Ullah ve ark., 2015).



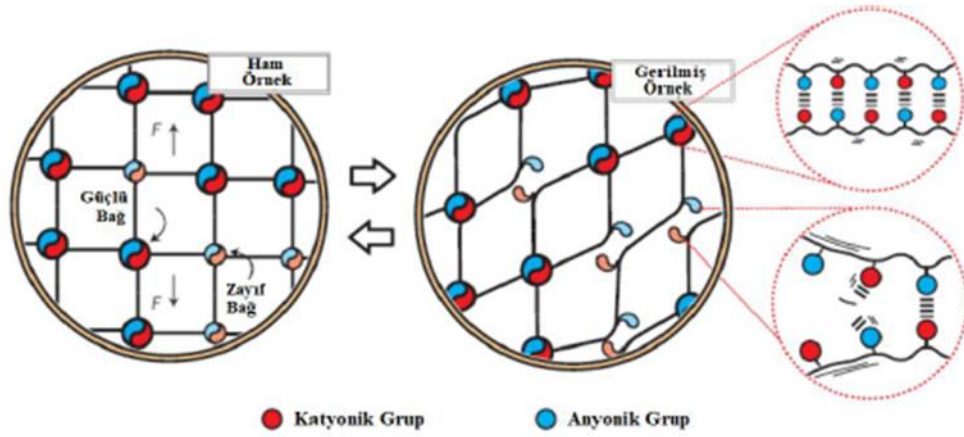
Şekil 2.14. Katyonik hidrojenlerin sentezi (Du ve ark., 2014)

Anyonik hidrojenler Şekil 2.15.'te görüldüğü gibi omurga yaoısında negatif iyonları taşımaktadır. Yüksek pH değeriinde daha fazla ayrışma gözlenmektedir ve böylece yüksek şişme özellikleri göstermektedir (Singhal ve Gupta, 2015).



Şekil 2.15. Anyonik hidrojenlerin şematik gösterimi (Mahinroosta ve ark., 2018)

Polimer zincirlerinde negatif ve pozitif iyon gruplarının yer aldığı hidrojenlere amfoterik adı verilir. Yapısındaki tekrarlanma ünitelerinde hem asidik hem bazik gruplar yer almaktadır. İzoelektrik noktada yükleri dengelenmiştir. Bu tip hidrojenlerin pH'ındaki hafif değişiklik, genel iyonik özelliklerini de değiştirebilir (Singhal ve Gupta, 2015).



Şekil 2.16. Amfoterik hidrojinin fiziksel yapısı (Sun ve ark., 2013)

2.2.1.5. Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojenler

I. Fiziksel çapraz bağlanmış hidrojenler

Fiziksel çapraz bağlı hidrojenlere son yıllarda ilgi artmıştır. Bunun ana sebebi, bu tür hidrojenlerin elde edilmesinde çapraz bağlayıcıdan kaçınılmaktadır. Çapraz bağlayıcılar sadece bağlanması gereken grupların tutulmasını sağlayarak bütünlük oluşturmazlar. Bu kimyasallar hidrojenlerden çıkarılması ayrıştırılması gereken toksik bileşiklerdir (Hennink ve Nostrum, 2012).

Fiziksel çapraz bağlanan hidrojenler elde etmek için farklı yöntemler araştırılmaya devam edilmektedir. İyonik etkileşimlerle çapraz bağlanma, amfifilik blok ve aşırı kopolimerlerinden fiziksel olarak çapraz bağlanma, kristallendirme ile çapraz bağlanma hidrojen bağlarıyla çapraz bağlanma ve protein etkileşimleri ile çapraz bağlanma fiziksel çapraz bağlanmış hidrojenleri sentezleme yöntemleridir (Hennink ve Nostrum, 2012).

II. Kimyasal çapraz bağlanmış hidrojenler

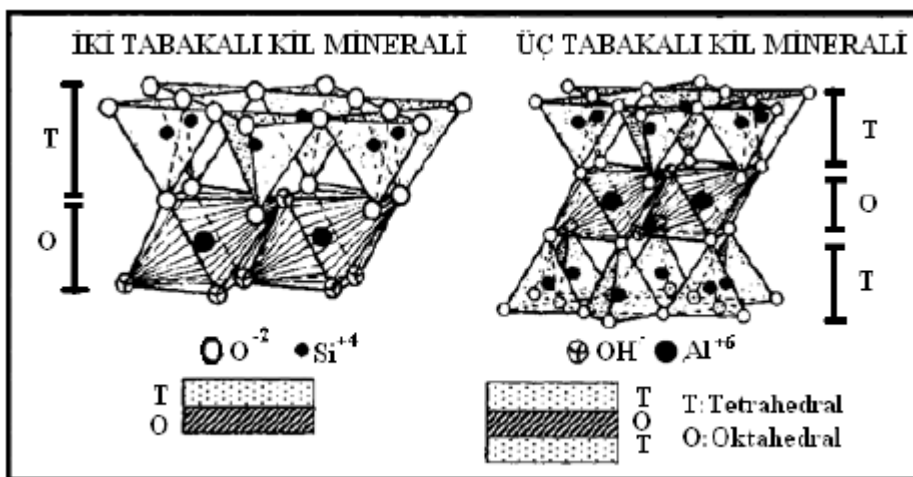
Hidrojenlerin kimyasal olarak çapraz bağlanmaları kovalent bağlarla mümkündür (Salleh ve ark., 2018). Kovalent bağlanma polimer zincirleri ve çapraz bağlanma maddesi aracılığıyla gerçekleşmektedir (Ullah ve ark., 2015). Şişme kapasitesi açısından, kimyasal olarak çapraz bağlanan hidrojenler, fiziksel olarak çapraz bağlanan hidrojenlerden daha yüksek su absorpsiyonuna sahip olurlar (Salleh ve ark., 2018).

2.3. Killer ve Sepiyolit

2.3.1. Kıl

Birkaç kristal yapının birleşimi sonucu meydana getirdiği mineral karışımına kıl denilmektedir. Killer doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir fakat birkaç kristal yapının oluşturduğu bu yapıların doğada saf olarak bulunması çok zordur. Tanecikleri 0,002 mm'den daha küçük malzemelere kıl adı verilmektedir. Kiiler tetrahedral ve oktahedral yapıların üst üstre gelerek tabaka oluşturması ile oluşurlar. Kilin içerisinde en çok kalker, mika, silis, demir oksit gibi kıl harici mineraller yer alır. Bileşiminde bulunan yanıcı maddelerin bulunması kile sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renkler ile doğada görülür. Kilin kendine has olan yapısı gereği suyu tutma eğilimi yüksektir bu sebeple sürekli nemli kalır. Sulu alüminosilikatlardan meydana gelmektedir.

Kıl minerallerini oluşturan yapılar tabakaların biraraya gelerek iki, üç veya dört tabakanın oktahedral ve tetrahedrallerden oluşmaktadır. Oktahedral tabakalar bir alüminyum katyonunun etrafında yer almış dört ya da altı oksijen anyonundan, tetrahedral tabakalar ise bir silisyum katyonu etrafında yer almış dört oksijen anyonundan oluşurlar. Ana tabaka tetrahedral tabakalar ile oktahedral tabakaların üst üste gelmesi ile aralarındaki oksijen köprülerinin birbirine bağlanmaları sonucunda meydana gelir bunun haricinde ana tabakaların üst üste gelmesi ile de kıl mineralleri oluşur (Şekil 2.17.) (Tabak, 2003).



Şekil 2.17. Kıl minerallerinde tetrahedral ve oktahedral tabakanın dizilişi

Killer bileşimlerindeki ana metaryellerin mineralojik bileşimine bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu mineralojik yapıları ile sınıflandırılabilirler. Kil minerallerinin yapısındaki oksitlerinin oranı aynı olmayan kil minerallerinin aralarında ayrımın olmayacağı görülmektedir (Tablo 2.1.). Kil minerallerinin kristal yapıları ana tabakların kalınlığını, katyonların izomorf yer değiştirebilme durumunu, su alıp şişme yeteneklerini de etkiler. Kil minerallerini sınıflandırırken kristal yapıları esas alınır (Tablo 2.2.) (Tabak, 2003; Grimshaw, 1971; Sarıkaya, 2000).

Tablo 2.1. Killerin kimyasal içeriği (ağırlığa göre %) (Scheffer,2000)

Kil Mineralleri	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Kaolin	45-48	38-40	-	-	-	-	-	-
Montmorillonit ve Nantronit	42-55	0-28	0-30	0-0,5	0-3	0-2,5	0-0,5	0-3
İllit	50-56	18-31	2-5	0-0,8	0-2	1-4	4-7	0-1
Vermikülit	33-37	7-18	3-12	0-0,6	0-2	20-28	0-2	0-0,4
Klorit	22-35	12-24	0-15	-	0-2	12-34	0-1	0-1

Kil minerallerinde iki tabakalı killerin kalınlığı 7,2 Å'dır. İki tabakalı kaolin su alınca şişme görülmez. Halositlerdeyse su alınca 10,1 Å'a kadar şişme olduğu görülür. Üç tabakalı kil minerallerinin esas kalınlığı yaklaşık 10 Å olup su aldıklarında üç tabakalı killerde ise 10 Å olan kalınlık 14-18 Å'a şişerler. Tabaka sayısı dört olan killerde 10 Å olan kalınlığı su alınca değişmez aynı kalır. Diğer kil ise amorf yapıli killerdir. Onlarda kristal yapı röntgen ışınlarında görünmez, su miktarı bol alüminosilikatlardır (Tablo 2.2.).

Killer oktahedral tabakasında çevresine 6 oksijen alabilen katyonlardan meydana gelmektedir. Etrafına 6 oksijen alabilen katyon grupları Al³⁺ ve Mg²⁺ veya Fe²⁺, Mn²⁺ olabilir. Killerin içerisinde bulunan tetrahedral ve oktahedral yapı iç yüzeyi ve dış yüzeyi arasındaki katyonların yer değiştirebilir, negatif yüklerse iç ve dış yüzeye yerleştirilebilirler (Tablo 2.2.) (Eren, 2007). İncelendiğinde tabakalarına göre kil mineralleri 4 gruba ayrılır.

İki Tabakalı Kil Mineralleri: 1:1 ya da Si:Al olarak gösterilebilen killerdir. Tabakalarının arasındaki yaprakçıkları tetrahedral ve oktahedral yapıların oksijen ile birbirine bağlanması ile oluşurlar. Yaygın olarak bilinen iki tabakalı killer halosit ve kaolindir (Çağlar,2008).

Üç Tabakalı Kil Mineralleri: 2:1 yada Si:Al:Si olarak gösterilebilirler. Bu killer oktahedral yapının üstünde ve altında tetrahedral yapıların birleşmesi ile oluşurlar. Üç tabakalı kil minerallerine örnek olarak illit, vermikülit ve montmorillonit verilebilir (Tablo 2.2.) (Çağlar,2008).

Dört Tabakalı Kil Mineralleri: Dört tabakalı killer 1:1:1:1 yada 2:2 yada Si:Al:Si:Al olarak gösterilmektedir. Tetrahedral ve Oktahedral katmanların üst üste gelerek oluşurlar. Tetrahedral ve oktahedral katmanların arasında bulunan tabakaların oksijenle bağlanmasıyla iki katmanlı olan kaolinite benzerler. Bu sebeple dört katmanlı olmalarına rağmen şişmezler (Çağlar,2008).

Amorf Killer (Alofan) : Amorf killer volkanik oluşumun göstergesidir. Bünye suları fazladır. Kristal yapıları yoktur ve katyon değiştirme katsayıları 100 meq/100 g' a kadar çıkmaktadır. SiO₂/Al₂O₃ oranı düşüktür.

Tablo 2.2. Kil minerallerinin genel özelliklerinin gösterimi

Tabaka Sayısı	Ana Tabaka Kalınlığı	Kil Minerali Adı	Oktahedral Tabaka Yapısı	İzomorf Yer Değiştirme	Şişme (Açılma)	Oktahedral Tabaka Katyonları	Tetrahedral Tabaka Katyonları	Oksijen, Hidroksil veya su grubu	Yüzeylere tutulan katyonlar	Katyon Değişim Kapasitesi
2	1:1	Kaolinit	Dioktahedral	Yok	Yok	Al ₂	Si ₂	O ₂ (OH) ₄	-	3-15
1:1	~7.2Å	Halloysit	Dioktahedral	Yok	10.1Å	Al ₂	Si ₂	O ₄ (OH) ₄ .2H ₂ O	-	5-10
Si:Al		Serpantit	Trioktahedral	Yok	Yok	Mg ₃	Si ₂	O ₃ (OH) ₄	-	
3	2:1	Mika	Dioktahedral	Yok	Yok					
Si:Al:Si	~10Å	Glaukonit		Yok	Yok	Al 0.35	Si 3.65		K ve diğer ^(*)	5-40
		İllit	Dioktahedral	Var	10-15-20Å	Fe ³⁺ 0.20 Al 1.55 Mg 0.25	Si 3.50 Al 0.50	O ₁₀ (OH) ₂ .yH ₂ O	K 0.58 Diğer ^(**) 0.17	20-50
		Vermikülit	Trioktahedral	Var	15Å	Mg 2.61 Fe ³⁺ 0.10 Al 0.39	Si 2.95 Al 1.05	O ₁₀ (OH) ₂ .yH ₂ O	Diğer ^(**) 0.66	100-200
		Montmorillonite	Dioktahedral	Var	15-20Å ~18Å	Al 1.50 Mg 0.25	Si 3.91 Al 0.09	O ₁₀ (OH) ₂ .yH ₂ O	Diğer ^(**) 0.3	80-120
		Pirofilit	Yok	Yok	Yok	Al ₂	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂	-	
		Talk	Yok	Yok	Yok	Mg ₃	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₈	-	
4	2:2	Klorit	Dioktahedral (Leptoklorit) Trioktahedral (Ortoklorit)	Yok	Yok	Mg 4.65 Fe ³⁺ 0.40 Al 0.90	Si 3.2 Al 0.80		-	10-40
Si:Al:Si:Al	~14Å									
Amorf		Alofan				SiO ₂ /Al ₂ O ₃				≤100
^(*) Glaukonit'te (K,Ca/2,Na) _{0.85} , (Al _{0.47} , Fe ³⁺ 0.97, Mg _{0.40})					^(**) (Ca/2, Mg/2, Na,K, H ₂ O)			yH ₂ O:Farklı su miktarı		

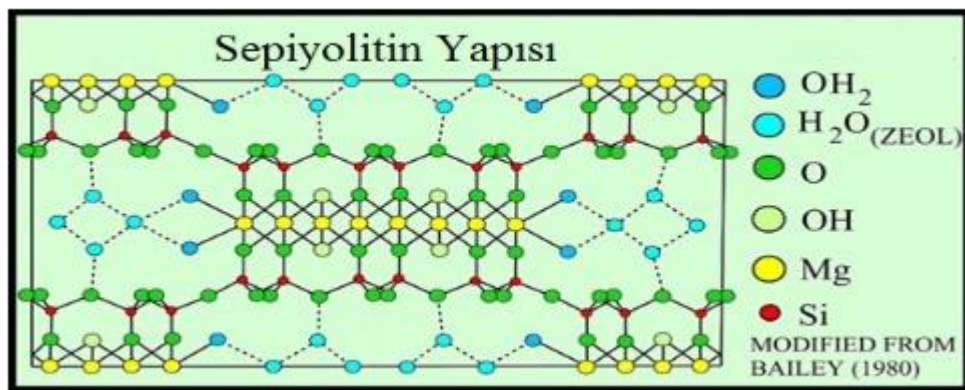
2.3.2. Sepiyolit

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikatlardan oluşan doğal bir kildir. Tetrahedral-oktahedral tabakaların istiflenmesi sonucu meydana gelen sepiyolit lifsi bir yapıya sahiptir (Vicente,1994). Doğada iki farklı halde bulunmaktadır (Fersman, 1913). Bunun birinci hali doğada masif ve yumrular halde bulunduğu derya köpüğü yada lüle taşı adıyla bilinen α-sepiyolittir, diğer haliyse küçük, yuvarlak taneleri olan, yassı

halde bulunan β -sepiyolittir (Saniz, 1992). Sanayide kullanılan ve ss eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit tabakalı yapısı, kullanımı, özellikleri, oluşumuyla α -sepiyolitten ayrılır.

Sepiyolitin 4 karakteristik özelliği vardır

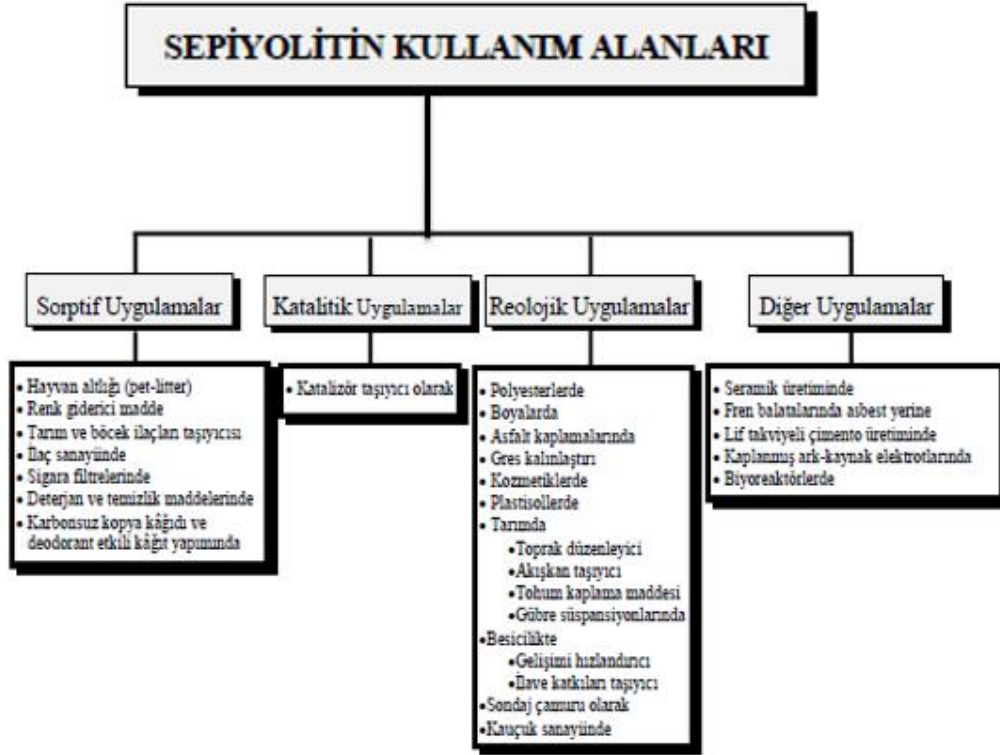
- Sorptif zellikleri: Kendinin 200-250 katı kadar su tutabilme kapasitesi olan sepiyolit sorpsiyon özelliğe sahiptir. 300 °C'zerine ısıtılması halinde yapısındaki değişimlerden ve gözeneklerinin tahrip olması sorpsiyon kapasitesi düşer. Genleşme özelliği bulunmamaktadır. Amonyum ve su gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşiklerle daha az etil alkol ve metil alkollerini adsorplama durumu vardır (Alvarez,1984).
- Yüzey Alanı Modifikasyonları: Sepiyolit süspansiyonları tampon bir pH oluşurmaktadır, sulu ortamda pH 8.5 değerini verir (Sabah,1998).
- Termal zellikleri: Doğal sepiyolit; kimyasal adsorplanmış zeolitik, adsorplanmış hidroskopik, kristal yapıda bulunan bağlı ve hidroksil su olarak dört çeşit suyu içermektedir. Isıl işlem görmesiyle su molekülleri nedeniyle termal davranışlarıyla farklılık göstermektedir.
- Katalitik zellikleri: Sepiyolitin katalitik özelliği ile seçicilik, yüzey alanının büyüklüğü, mekanik olarak sağlamlığı ile ilgilidir. Son dönemlerde kaolin ve simektit gibi killerin yerine tercih edilmektedirler. Yüzey aktiviteleri ile katalitik aktiviteleri birbirinin fonksiyonudur (etişli,1985)



şekil 2.18. Sepiyolitin kristal yapısı

Sepiyolitin sorpsiyon özelliği diğer kil gruplarına göre daha yüksek olması mekanik direnci ile bu özelliği, su ve yağ absorbanı olarak çok farklı alanlarda kullanılabilir. Sepiyolitlerin yüksek oranda rutubeti ve organik buharı emme kapasitesileri vardır.

Sepiyolitlerin deterjan ve temizlik maddelerinde kullanımı ile incelenen yüksek iyon değişim kapasiteleri, sert suların yumuşatılması için kullanılabilir olduğunu gösterir.



şekil 2.19. Sepiyolitinin kullanım alanlarının şematik gösterimi

3. LİTERATÜR ÖZETLERİ

H. Nursevin ÖZTOP ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptığı çalışmada interfazın immobilizasyonu kullanılarak kompozit yapılı hidrojeller elde etmek istemişlerdir. Poliakrilamid-sepiyolit(PAS), poliakrilamidakrilasit-sepiyolit(PAAS), poliakrilamid itakonikasit-sepiyolit(PAIS) yapılı kompozit yapılı hidrojeller sentezlenmiştir. Sepiyolit ve interfaz immobilizasyonu uygulanmış hidrojellerin su tutma veriminin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. İntertaz, sakarozun invert şeker oluşturmak üzere hidrolizi için yiyecek ve içecek endüstrilerinde büyük değere sahip olabileceği kanısına varmışlardır.

Reza ESGANDARZADEH çalışmasında PVA ile oluşturduğu polimere nano boyutlarda olan Na-MMT kili eklenerek Na-MMT/PVA nanokompozit hidrojel sentezleyerek bunun karakterizasyonunu yapmayı amaçlamıştır. İlk aşamada farklı oranlara sahip kompozitler elde edilmiştir. Şişme testleri sonunda kil katkısız PVA hidrojeline göre jelleşme yüzdelерinde artış olurken ve %Sd değerlerinde azalma gözlenmiştir.

Zehra Deniz KASIM, bentonit ve sodyum aljinatın kullanılarak, çapraz bağlı hidrojellerde kullanımı yaygın olan akrilamid oluşturacağı yeni bir polimer üretimi, karakterizasyonu ve potansiyel soğurumunu incelemeyi amaçlamıştır. Bu araştırmanın sonunda çevrede belirlenen kimyasalların ve istenmeyen, kirlilik yaratan boyar madde, ağır metal iyonları, radyoaktif element iyonları, atık sularda bulunabilecek toksik maddeler, deterjan türü organik maddeler vb. kirleticileri üzerine soğurarak değişik ortamlardan uzaklaştırabileceği kanısına varılmıştır.

Ömer SUNGUR çalışmasında kil miktarına göre hidrojellerin değişimini incelemeyi hedeflemiştir. Çalışmada akrilamid monomeri, çaprazlayıcı olarak MBA, TEMED, APS ile birlikte dolgu maddesi olarak %3,5,10 bentonit-Aam oranlarında ve serbest radikal polimerleşmesi yöntemiyle hidrojel sentezi gerçekleştirmiştir. Şişme olarak %15 bentonit içeren hidrojellerin %10 içerenlere göre daha makul değerler verdiği saptandı.

Volkan CAN çalışmasında laponit –akrilamid içerikli hidrojel elde ederek su tutma performansının incelenmesi amaçlamaktadır. Farklı Laponite içeriklerinden oluşan jeller, Laponite dispersiyonlarında AAm ve BAAm'nin serbest radikal çapraz bağlama kopolimerizasyonu ile hazırlamıştır. Çapraz bağlanma kil miktarının değişmesi ve çapraz bağlayıcıdan kaynaklı olarak değişiklik göstermiştir. Sonuç olarak iç içe geçmiş kil zincirlerinin ve kilin yeniden düzenlenmesi olarak açıklanmıştır.

Fulya TOPAÇ çalışmasında yardımcı monomer olarak maleik asit ve nişasta gibi doğal polimer üretmeyi amaçlamıştır. Yeni kompozit oluşturmak oluşturmak için kaolin suda uzun süre bekletip çapraz bağlanan hidrojel içerisine modifiyesi sağlanıp hidrojel içerisindeki fiziksel etkilerini incelemeyi amaçlamıştır. Tüm sonuçlara bakıldığında uyumlu sonuçlar elde etmişlerdir.

Elif YILMAZ çalışmasında dolgu maddelerini değiştirerek hidrojin şişmesini arttırmayı amaçlamıştır. Polimer ağ da dolgu malzemelerinin homojen olarak dağıldığı gözlemlenmiştir. Yılan bu çalışma sonunda hidrojin; ilaç salımı, adsorpsiyon vb. Farklı alanlar için kullanılabilir olduğu saptandı.

Mehmet GÜLTEKİN çalışmasında Aam esaslı hidrojellerin hazırlanmasında tartarik TA, FA, NVP, PEG, KHümat kullanarak farklı bileşimlere sahip hidrojel elde etmeyi amaçlamıştır. Kopolimerin içerisine eklenen PEG şişme kapasitesini arttırdığını saptamıştır. KHümatın ise hidrojin şişmesine olumsuz olarak etki ettiği görülmüştür. boya absorpsiyon çalışmaları yapıldı. Tekstil atık sularından boya giderimi amaçlı kullanılabileceği görülmüştür.

Emir TOSUN ve arkadaşları çalışmada asidik boyar maddenin poli(Akrilamid-Vinilimidazol) kopolimer ile uzaklaştırılmasını amaçlamıştır. Bu çalışmada poli(AAm-Vinilimidazol) kopolimerleri sentezlenmiş ve adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Tüm bu çalışmaların sonucunda asit içerikli boyar maddelerin ortamdan giderilebileceği saptanmıştır. üretilen hidrojin anyonik boyaların adsorplanması için kullanılabilecek yeni absorban olabileceği kanısına varmıştır.

Zafer KOÇ çalışmasında radikalik bir baslatıcı olan benzoil peroksit kullanılarak PAAm/Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT nanokompozitler sulu ortamda yerinde polimerizasyon yöntemi ile başarıyla sentezlenmesi amaçlamışlardır. Farklı oranlarda PAAm/Na-MMT ve PHEMA/Na-MMT kompozit hidrojel elde edilmiştir. PAAm'ya Namontmorillonit ilavesi termal sınır gibi davranarak PAAm'nin termal

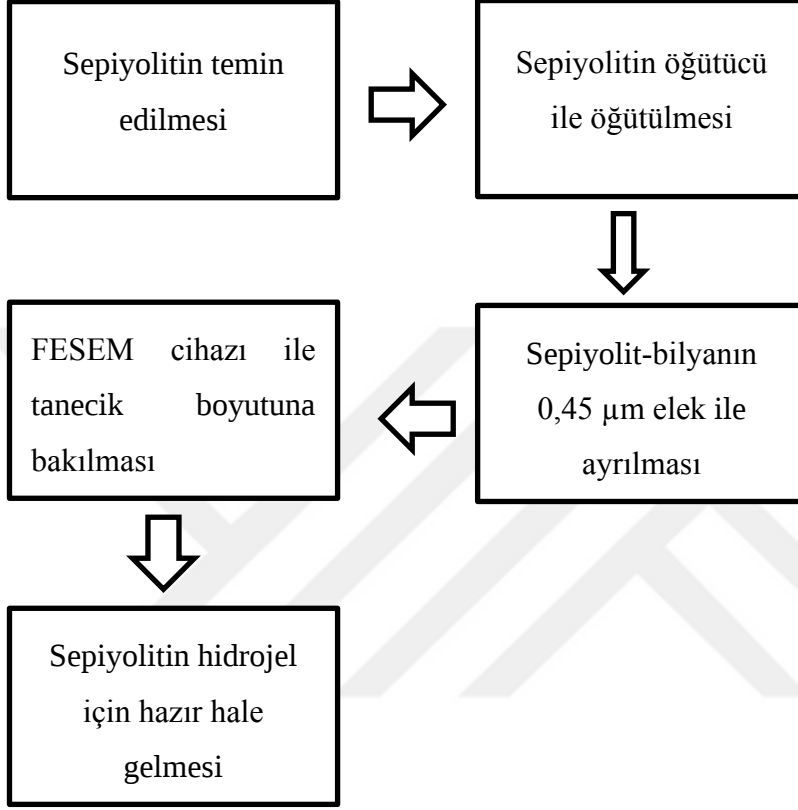
kararlılığını arttırmıştır. PHEMA/Na-MMT ve PAAm/Na-MMT nanokompozitlerin adsorpsiyon özellikleri Na-montmorillonite göre azalmıştır. Bu araştırma sonunda endüstriyel açıdan oldukça önemli, yüksek sıcaklıklara dayanıklı polimerlerin nanokompozitlerin hazırlanmasına katkıda bulunabileceği kanısına varmışlardır.

Belgin YEL çalışmasında zeolit içerikli çapraz bağlı biyohibrit hidrojel ve semi-IPN hidrojellerin boya uzaklaştırma performanslarının araştırılmasını amaçlamıştır. Çalışmanın sonucunda boyar maddenin zeolit sayesinde yüksek oranda ortamdan soğrulduğu belirlendi.

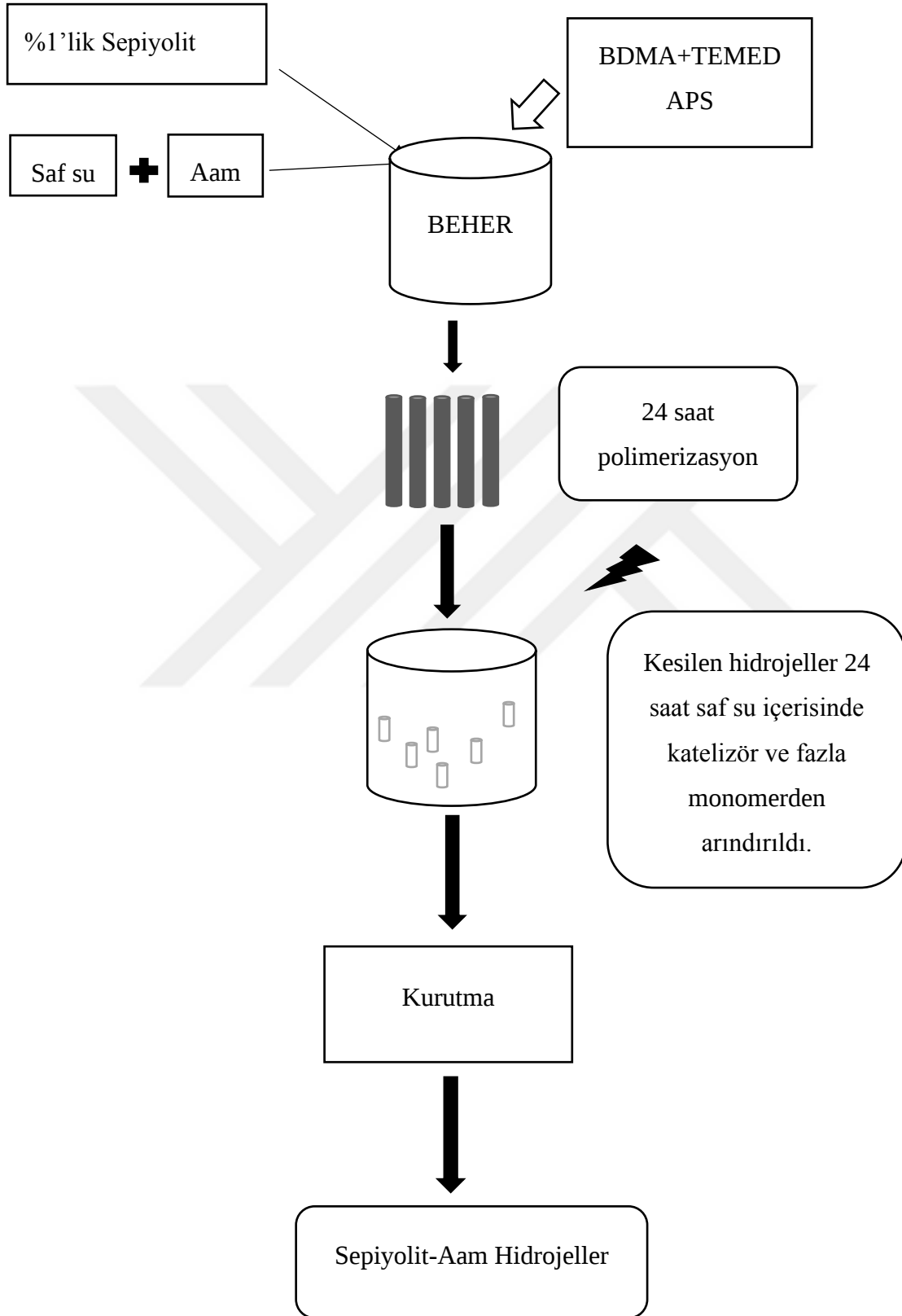
Tayfun KIRISTI Aam ile yardımcı monomer sodyum metakrilat kullanılarak hidrojin karakterizasyon analizini yapmayı amaçlamıştır. 1-4 Bütandiol dimetakrilat çapraz bağlayıcı kullanarak yeni çapraz bağlı hidrojel elde etmeyi amaçlamıştır. Bunun dışında farklı çapraz bağlayıcılar ile çalışmış ve şişme durumlarını incelemiştir. Kopolimerlerin suda şişme testleri sonucunda SBDMA>SEGDMA>STMPTA olarak bulunmuştur.



4. MATERYAL VE YÖNTEM



Şekil 4.1. Sepiyolit'in Nano boyut eldesi

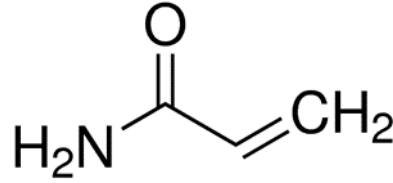


Şekil 4.2. Hidrojellerin elde edilmesi

4.1. Kullanılan Kimyasallar

4.1.1. Akrilamid (Aam)

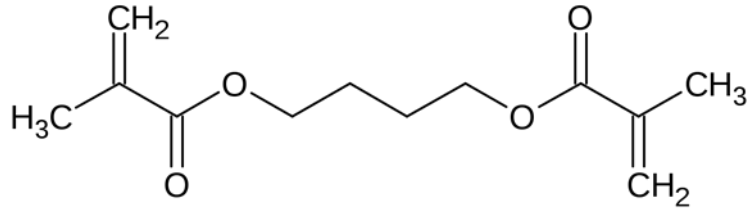
Akrilamid(Aam), birçok sektörde kullanılan monomer grubudur. Bunlardan bazıları atık su arıtma, biyomedikal uygulama vb. olarak gösterilebilir. Suyu seven hidrojel sentezi için monomer olarak kullanımı geniştir. Katı beyaz toz yapıya sahiptir. Molekül ağırlığı 71,08 g/mol'dür. Kimyasal formülü C_3H_5NO şeklindedir. Açık formülü şekilde verildiği gibidir.



Şekil 4.3. Akrilamidin açık formülü

4.1.2. 1-4 Bütandiol Dimetakrilat (BDMA)

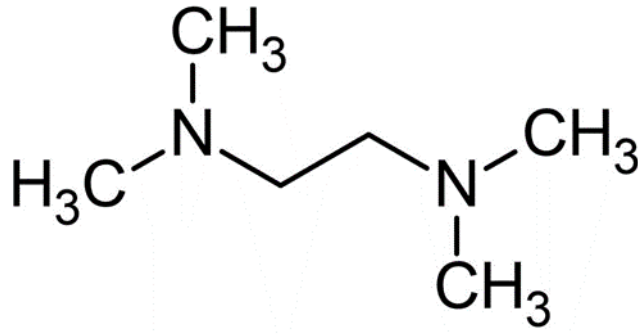
Kimyasal sıvı haldedir. Kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonu için kullanılır. Yapıştırıcı üretimi, boya sektörü, plastik malzeme vb sektörlerinde kullanılmaktadır. Kimyasal formülü $C_{12}H_{18}O_4$ şeklindedir.



Şekil 4.4. 1-4 Bütandiol Dimetakrilat açık formülü

4.1.3. Tetrametiletilenamin (TEMED)

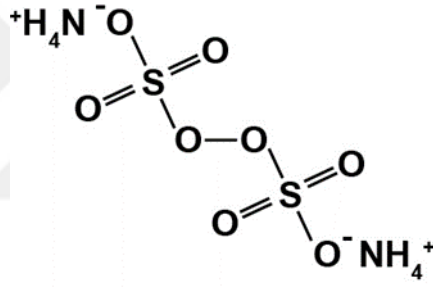
Şeffaf renkli ve keskin kokuya sahip sıvı halde bulunan bir kimyasaldır. Polimerizasyon reaksiyonlarında hızlandırıcı olarak kullanılır. Kimyasal formülü $C_6H_{16}N_2$ şeklindedir. Molekül ağırlığı 116,24 g/mol'dür.



Şekil 4.5. TEMED açık formülü

4.1.4. Amonyum Persülfat (APS)

Katı halde bulunan kristalin yapıya sahip kimyasaldır. Polimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Kimyasal formülü $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ şeklindedir. 228,18 g/mol molekül ağırlığı vardır.



Şekil 4.6. APS açık formülü

4.1.5. Sepiyolit

Safsızlaştırma işlemleri yapılmış ve kullanıma hazır halde olan sepiyolit kullanılmıştır. Sepiyoliti nano boyutta elde edebilmek için yüksek enerjili bilyalı öğütücü kullanılmıştır. 3 aşamalı öğütme ile istenilen tane boyutu elde edilmiştir.

4.1.6. Saf su

Monomerin çözünmesi ve çapraz bağlanmanın olması için saf su ortamında olmaları gerekmektedir. Saf su reaksiyon ortamı ve oluşan hidrojenlerin safsızlaştırma işlemlerinde kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Cihazlar

4.2.1. Termik analiz yöntemleri (DTA-TG)

Termal analiz cihazıyla, sıcaklık değişimine karşı bir katı maddenin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerindeki değişimler ölçülür ve yorumlanabilir. NETZSCH marka STA 449 F model termal analiz cihazıyla, analizi yapılacak malzemenin sıcaklık artışına karşı DTA eğrilerini elde etmek mümkündür. Hidrojellerin termal testleri için kullanılmıştır.



Şekil 4.7. DTA cihazının modeli

4.2.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

İletken numuneler ve yüksek vakumda çalışmaya uygun hale getirilmiş (kaplama vs. işlemler ile) yalıtkan numuneler yüksek vakumda iletken olmayan, organik, inorganik numuneler düşük vakumda görüntüleme yapılabilir. FEI Marka Quanta FEG 450 modelindeki Alan Emisyonlu Taramalı Elektron mikroskopları (FESEM) FEG elektron kaynaklı ve üç görüntüleme moduyla (yüksek vakum, düşük vakum, ESEM) numuneler için en geniş SEM uygulamalarına izin verir.



Şekil 4.8. FESEM cihaz modeli

4.2.3. Analitik terazi

Hidrojellerin monomer tartımlarında ve kimyasal tartımları OHAUS marka PA224C modeli ile yapıldı. Maksimum 200 g ölçüm kapasitesine sahiptir ve 0,0001 g ölçüm hassasiyeti ile çalışır. Harici kalibrasyon firmaları tarafından kalibrasyonu yapılmış ve değeri belli ağırlıklarla doğrulamaları yapılarak kullanılmıştır.



Şekil 4.9. Analitik terazi modeli

4.2.4. Isıtıcı manyetik karıştırıcı

Hidrojeli oluşturan monomer, çapraz bağlayıcı ve reaksiyon başlatıcının homojen olarak karıştırılarak reaksiyonun doğru ilerlemesini sağlamak amaçlı kullanılmıştır.

4.2.5. Etüv

Hidrojellerin sabit tartıma gelene kadar kurutulmasını sağlamak için kullanıldı.

4.2.6. Zirkonyum oksit bilya

Bilyalı öğütücüde kullanıldı. Zirkonyum oksit yoğunluğu yüksek olduğu için nano boyutta sepiyolit eldesi için yüksek enerjili bilyalı öğütücü de 2 farklı boyutta bilya kullanıldı. 0,5 mm ve 3 mm boyutlarındaki bilyalar kullanılmıştır.

4.2.7. Yüksek enerjili bilyalı öğütücü

Varsan Makina İm. Ltd. Şti. Tarafından üretilen NANO-Multimix 50 serisi chazı nano boyutta sepiyolit eldesi için kullanıldı. Cihaz G kuvvetini kullanarak öğütme sağlamaktadır. 0-1180 dev/dak devir ayarlanabilme özelliği vardır. Öğütme, karışımların homojen hale getirilmesi ve mekanik alaşımların oluşturulmasının sağlanabileceği donanıma sahiptir.



Şekil 4.10. Nano-multimix cihaz

4.3. Deneysel Yöntemler

4.3.1. Dengede su içeriği

Polimerler ve kopolimerler uygun çözücü içerisinde alındıklarında, çözücü çapraz bağlı yapıya girer ve çözücünün soğurumu başlamış olur. Çözücü içerisinde bekletilen hidrojin belli sürenin sonunda çözücünün hidrojel içerisine giriş hızı, hidrojelden

salınım hızına eşit olur ve denge halini alır. Hidrojellerin incelenmesinde dengede su içeriği önemlidir. Bu test sonunda hangi çözücüler içerisinde daha uygun olduğu gözlemlenme imkanı vermektedir. Dengede su içeriği için çözücü soğurum grafiği oluşturulmalı ve zamana göre değişim incelenmelidir.

Polimerler ve kopolimerler uygun çözücü içerisine alındıklarında, çözücü çapraz bağlı yapıya girer ve çözücünün soğurumu başlamış olur. Çözücü içerisinde bekletilen hidrojelin belli sürenin sonunda çözücünün hidrojel içerisine giriş hızı, hidrojelden salınım hızına eşit olur ve denge halini alır. Hidrojellerin incelenmesinde dengede su içeriği önemlidir. Bu test sonunda hangi çözücüler içerisinde daha uygun olduğu gözlemlenme imkanı vermektedir. Dengede su içeriği için çözücü soğurum grafiği oluşturulmalı ve zamana göre değişim incelenmelidir.

Sıvı soğurum değeri(%S);

$$\% S = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (4.1)$$

eşitliği olarak gösterilebilir.

W_0 : başlangıçtaki kuru hidrojelin kütlesi

W_t : t süre sonundaki hidrojelin kütlesi

Denge halinde olduğu kütle en yüksek sıvı soğurma değerini ifade etmektedir.

Sıvı çözücü ile dengede bulunan hidrojelleri dengede sıvı kapasitesi(DSK);

$$DSK = \frac{W_D - W_0}{W_D} \quad (4.2)$$

W_D = Dengedeki sıvı soğurulmuş hidrojelin kütlesi

W_0 = Kuru polimerin kütlesi

(Karadağ vd., 2014; Kundakcı ve Karadağ, 2014, Karadağ ve Kundakcı, 2015).

Dinamik sıvı soğurum testleri sonucu oluşturulan sıvı soğurum kinetiği eğrilerinin ikinci dereceden olduğu varsayılır ve;

$$\frac{dS}{dt} = k_s (S_{mak} - S)^2 \quad (4.3)$$

eşitliği kullanılır.

dS/dt = sıvı soğurum hızı

S_{mak} = hidrojelin denge halindeki sıvı soğurum değeri (% S_d)

S = t anındaki sıvı soğurum değeri (% S)

k_s = sıvı soğurum hız sabiti

$t=0$ için $S=0$ ve $t=t_{den}$ için $S=S_{mak}$ matematiksel olarak düzenleme yapıldığında;

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (4.4)$$

eşitliği ile açıklanır.

$A=1/S_{mak}^2 k_s$) başlangıç sıvı soğurum hızının ($1/r_0$) tersi

$B= 1/S_{mak}$ ise en büyük sıvı soğurumunun tersidir

(Peniche vd., 1997; Azizian, 2004; Kundakcı vd., 2011; Üzüm ve Karadağ, 2012).

Hidrojel,kopolimere polimer yapıların sıvı soğurum difüzyonu yada kinetiği açıklamasında kullanılan yasa “Fick” yasasıdır.Sıvı soğurum kinetiği şu formül ile açıklanır;

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (4.5)$$

Bu formülde;

M_t ; t anında hidrojelin içerdiği sıvı miktarını,

M_d ; denge halinde hidrojelin içerdiği sıvı kütlesi,

n ; çözücünün/sıvının difüzyon türünü gösteren difüzyon üstelini

k ; difüzyon sabitini göstermektedir.

F ; jelin t anında aldığı sıvı miktarının dengede alınan sıvı miktarına oranıdır ve sıvı soğurum kesri olarak tanımlanır.

Difüzyon tipi ve mekanizmanın anlaşılması sıvı soğurum yapan polimerlerin ya da hidrojellerin karakterizasyonlarında önemli bir yere sahiptir. Difüzyon türünü belirleyebilmek için 5. Eşitlikte görülen (n) difüzyon üstelinin bilinmelidir. Difüzyon üsteli (n), sıvı soğurumunun dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kısmının hidrojele girmesi ($F < 0,60$) için geçen süre $\ln F - \ln t$ grafiğinin eğiminden elde edilir. k, eğimin kesilme noktasını ifade etmektedir. Difüzyon katsayısını hesaplanmasında kullanılabilir.

3 farklı difüzyon durumu vardır;

- *Fick tipi difüzyon (Durum I)*: Dengeye gelme süresinin kısa olduğu durumları ifade eden difüzyondur. Polimerik yapıya giren veya çıkan türün miktarı zamanın karekökü ile orantılı olarak artar ($n=0,5$).
- *Süper durum II (Durum II)*: Difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu difüzyon tipidir ($n=1$).
- *Fick tipi olmayan veya anormal tip difüzyon (Durum III)*: Sıvı soğurum üzerinde durulma ve difüzyonun aynı anda etkin olduğu difüzyon tipi ($0,5 < n < 1$)

Difüzyon katsayısı önemli parametrelerden birisidir. Difüzyon katsayısı D, Fick'in II. yasasının düzenlenmesi ve kısa zamanda çözülmesi ile elde edilen 6. formül ile bulunabilir. (Dengre vd., 2000; Ganji vd., 2010; Üzüm ve Karadağ, 2011; Kundakcı vd., 2012; Kundakcı ve Karadağ, 2014; Karadağ vd., 2014, Karadağ ve Kundakcı, 2015).

$$D = \pi r^2 \left(\frac{k}{4} \right)^{1/n} \quad (4.6)$$

Formülde olan n ve k değerleri, $\ln F - \ln t$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti olup, r değeri hidrojinin yarıçapını temsil etmektedir.

$$-\ln(1 - F) = k_{ss}t + E \quad (4.7)$$

Bu formülde

F; jelin t anında alınan çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır.

Sıvı soğurum kesri olarak tanımlanır.

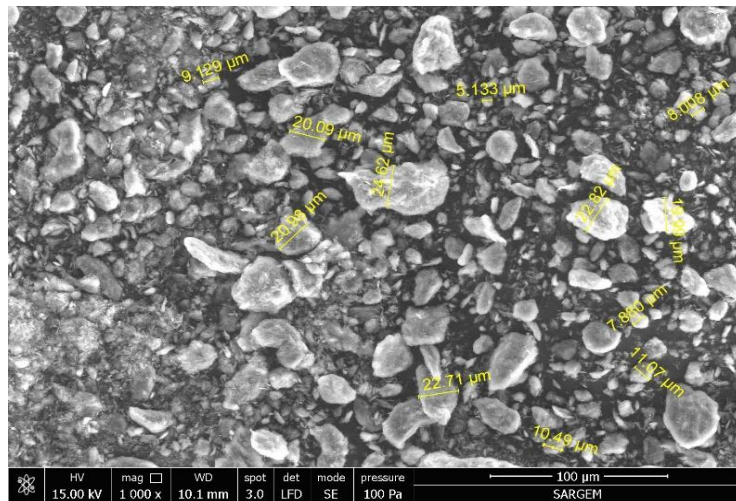
E; sabit değerdir

k_{ss} ; hesaplanması için $-\ln(1-F)-t$ grafiği ve doğrunun eğiminden elde edilir.

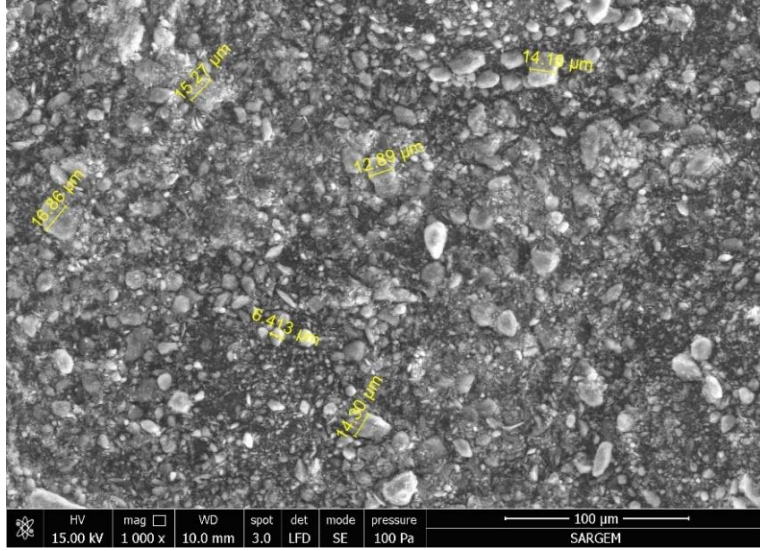
(Ali vd., 2003; Karadağ vd., 2004, 2005; Hasgöl, 2013).

4.3.2. Nano boyutta sepiyolitın elde edilmesi

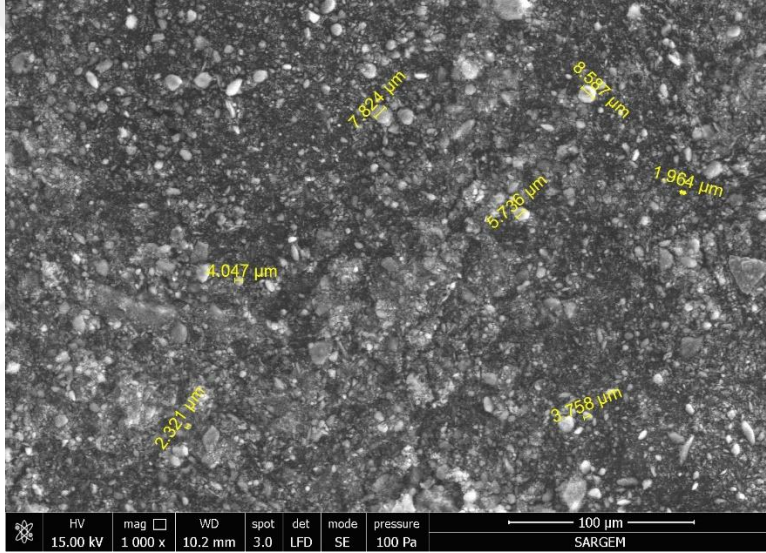
Sepiyolit numuneleri 20 μm boyutunda kullanıma hazır olarak temin edildi. Nano boyut elde etmek için Nano multimix 50 serisi olan yüksek enerjili bilyalı öğütücü ile 2 aşamada nano boyut eldesi için çalışıldı. Bilya olarak yüksek yoğunluğa sahip zirkonyum oksit bilya seçilip 2 farklı boyutta bilya boyutu kullanıldı. Bunlar 3 mm ve 0,5 mm çapa sahip bilyalar olarak belirlenip öğütmeyi sağlamak amaçlı kullanıldı. Öğütme 2 basamakta gerçekleşti. Elde edilen numunelerin tane boyutuna bakıldı. Hazne hacmi 50 ml olarak belirlendi her aşamada aynı hazne ile işleme devam edildi. İlk aşamada 12 gram numune ve 3 mm çaplı bilyalardan 110 gram olacak şekilde hazne içerisinde 500 rpm karıştırma hızı ile 2,5 saat boyunca öğütme sağlandı. Öğütme işlemi sırasında numunelerin bilyalar ile beraber karışırken ısınma olacağında 1 saat çalıştırılıp ara verilmiş daha sonra 1,5 saat daha çalıştırılarak öğütme işleminin ilk basamağı tamamlanmıştır. Bilyalar ve sepiyolit elek yardımı ile birbirinden ayrılmış ve son öğütme basamağına hazır hale getirilmiştir. Son aşamaya geçildiğinde aynı hazne içerisine 5 gram sepiyolit ve 0,5 mm çaplı zirkonyum oksit bilyadan 50 gram alınarak 1,5 saat boyunca 500 rpm karıştırma hızında öğütme sağlandı. Bu aşamadan sonra bilya ve numuneler 0,45 μm elek yardımı ile birbirinden ayrılarak kullanıma hazır hale getirildi.



Şekil 4.11. Sepiyolitın ilk halinin FESEM görüntüsü



Şekil 4.12. İlk aşamadan alınan sepiyolitın FESEM görüntüsü



Şekil 4.13. Son aşamadan alınan sepiyolitın FESEM görüntüsü

Her aşamadan elde edilen sepiyolitlerin görüntülerine baktığımızda nano boyut elde edildiği görülmektedir.

4.3.3. Hidrojellerin sentezlenmesi

Tablo 4.1. Kullanılan kimyasallar ve formülasyonları

MONOMER		
Madde	Formül	Kısa gösterim
AKRİLAMİD (PROPEN AMİD)	H₂C=CHCONH₂	AAm
BAŞLATICI		
AMONYUM PERSULFAT	(NH₄)₂S₂O₈	APS
REAKSİYON HIZLANDIRICI		
N,N,N',N'- Tetrametiletilendiamin	(CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂	TEMED
ÇAPRAZ BAĞLAYICI		
1 4 BÜTANDİOL DİMETAKRİLAT	(H₂C=CHCO₂CH₂CH₂-)₂	BDMA
DOLGU MADDESİ		
SEPIYOLİT	(Si₁₂)(Mg₉)O₃₀(OH₆)(OH₂)₄.6H₂O	SEPYLT

Hidrojellerin üretilmesinde ısıtıcı manyetik karıştırıcı ve polimerizasyon reaksiyonu için 50 ml beher kullanıldı. %1 lik kil-saf su süspansiyonu 1 saat başka karıştırıcıda karışmaya bırakılır. Beher içerisinde 0,01 mg hassasiyetle 1 gr/14,07 mmol tartılan Aam 4,5 ml saf su ile beraber karıştırmaya bırakılır. 0,5 ml % 1 sepiyolit-saf su süspansiyonundan eklenir. 0,25 ml % 1 0,00011 mmol BDMA çapraz bağlayıcı içerisine konularak 5 dakika 600 rpm hızla karışmaya bırakıldı. 5 dakikalık karışımın sonunda 1/100 lük TEMED çözeltisinden 0,25 ml % 1 lik 0,00017 mmol TEMED içerisine eklendi. 0,2 ml APS % 5 lik çözeltiden eklenerek karıştırmaya devam edildi. Daha sonra jelleşme için 25 °C de sabit kalacak şekilde cam tüp içerisine alınarak 24 saat hidrojel oluşumu için beklendi. 24 saat sonunda cam tüp içerisinden kırılarak çıkarılan jeller kesilerek, yıkanması için saf su içerisinde 24 saat bekletildi. Safsızlıklarından ayrılan hidrojeller önce dışarda kurutulmaya bırakıldı daha sonra 40 °C etüvde kurutulması sağlandı.

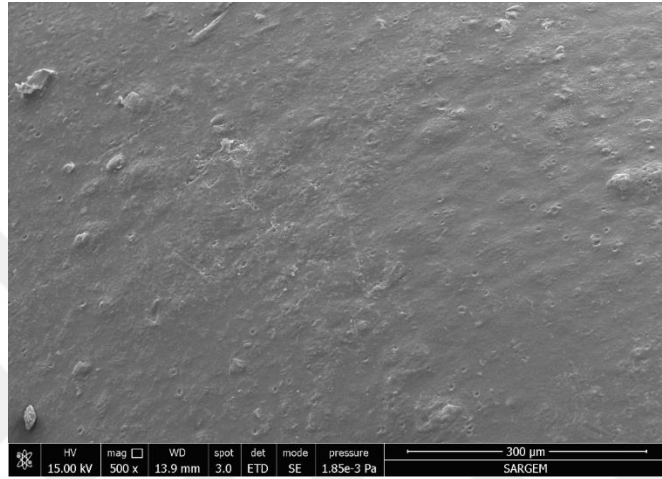
Tablo 4.2. Hidrojellerin içerikleri

	%0,5	%1	%1,5	%2	%2,5
<i>Saf Su(ml)</i>	4,5	4	3,5	3	2,5
<i>% 1 'lik kil-su süspansiyon (ml)</i>	0,5	1	1,5	2	2,5
	%3	%3,5	%4,0	%4,5	%0
<i>Saf Su(ml)</i>	2	1,5	1	0,5	5
<i>% 1 'lik kil-su süspansiyon(ml)</i>	3	3,5	4	4,5	0

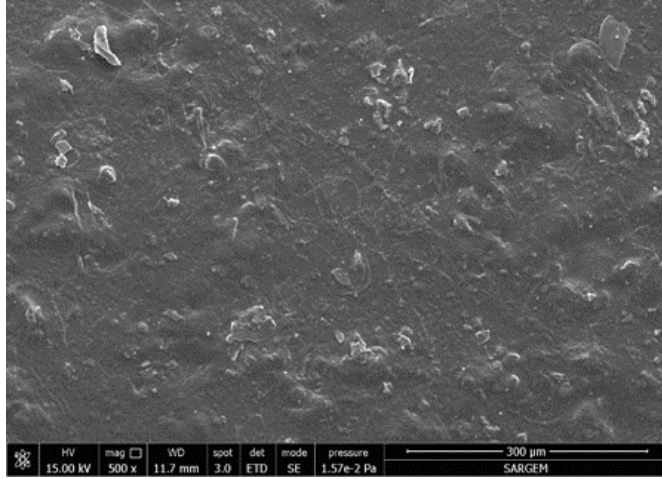
4.3.4. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopi (FESEM) analiz sonuçları

Farklı oranlarda sepiyolit içeriğine sahip hidrojenlerin içerisinde sepiyolit ve Aam monomerlerinin çapraz bağlanması sonucunda oluşturduğu polimerik yapıların yüzeyini incelemek amaçlı FESEM karakterizasyonu ile incelendi.

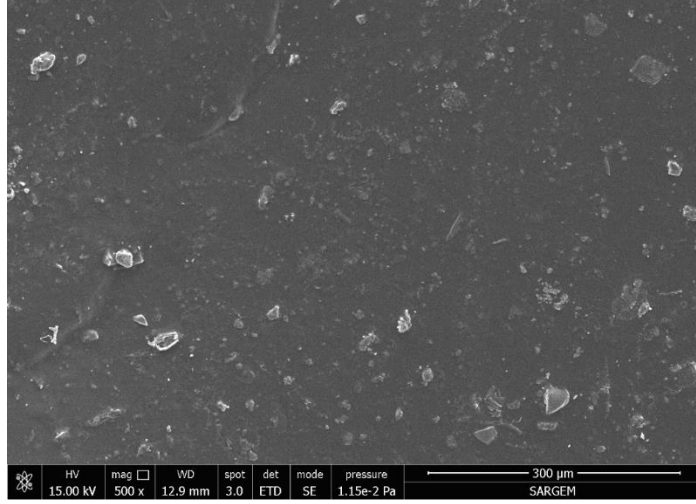
Kuru hidrojenler ile yapılan analizlerde % 0 sepiyolit içeren hidrojelden %4,5 sepiyolit içeren hidrojele kadar tüm hidrojen yapıları incelenmiş ve herhangi bir faz ayrımı görülmemiştir.



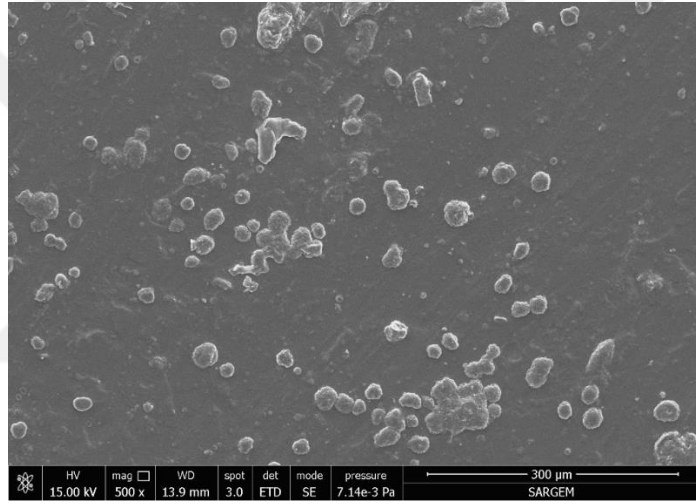
Şekil 4.14. % 0 Sepiyolit içelikli hidrojen



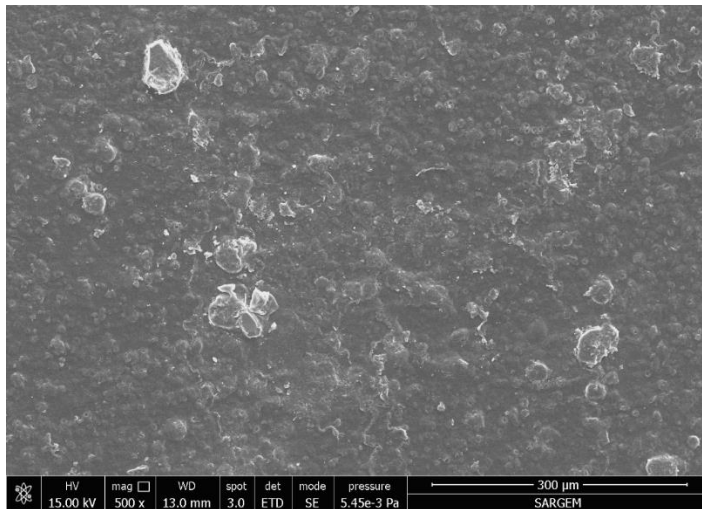
Şekil 4.15. %0,5 Sepiyolit içelikli hidrojen



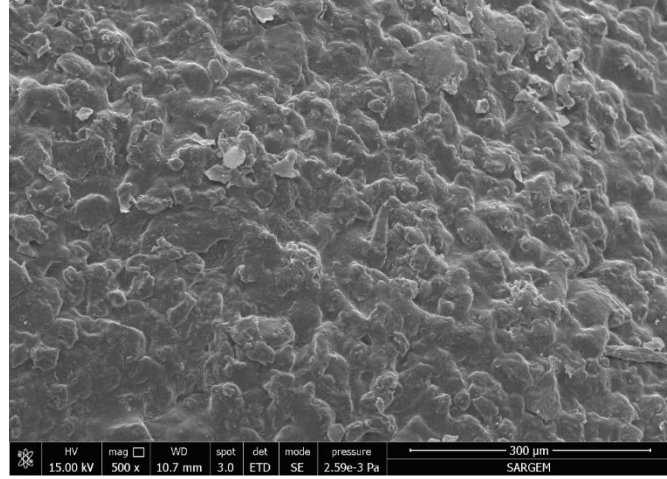
Şekil 4.16. % 1 Sepiyolit içerikli hidrojel



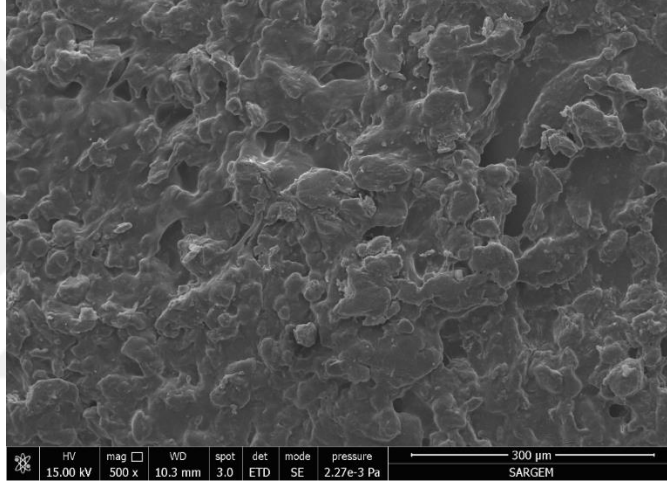
Şekil 4.17. % 1,5 Seoiyolit içerikli hidrojel



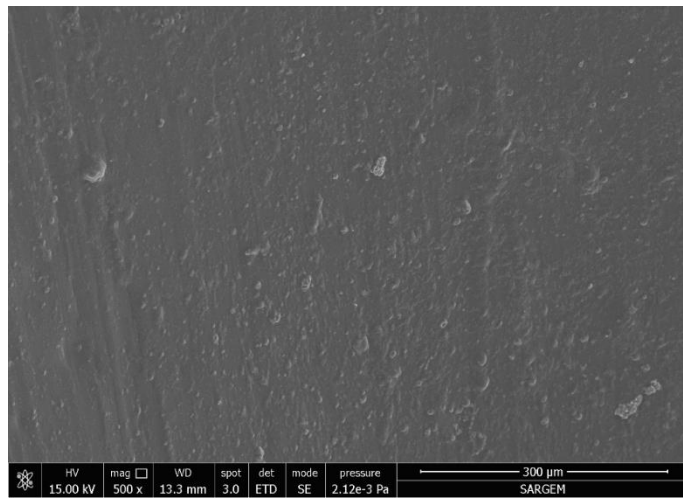
Şekil 4.18. % 2.0 Sepiyolit içerikli hidrojel



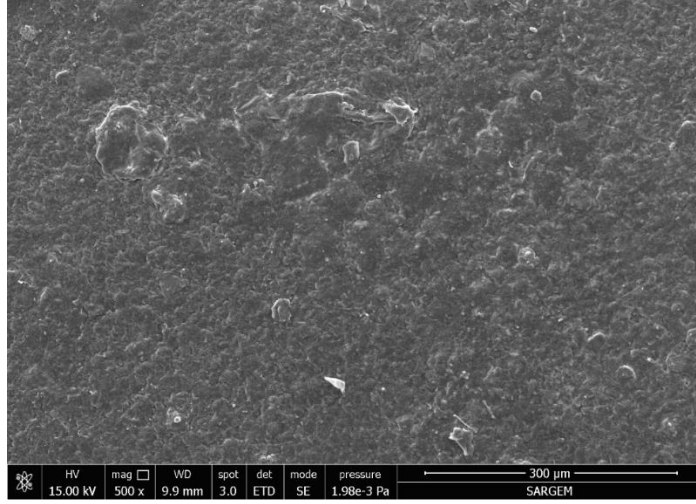
Şekil 4.19. % 2,5 sepiyolit içerikli hidrojel



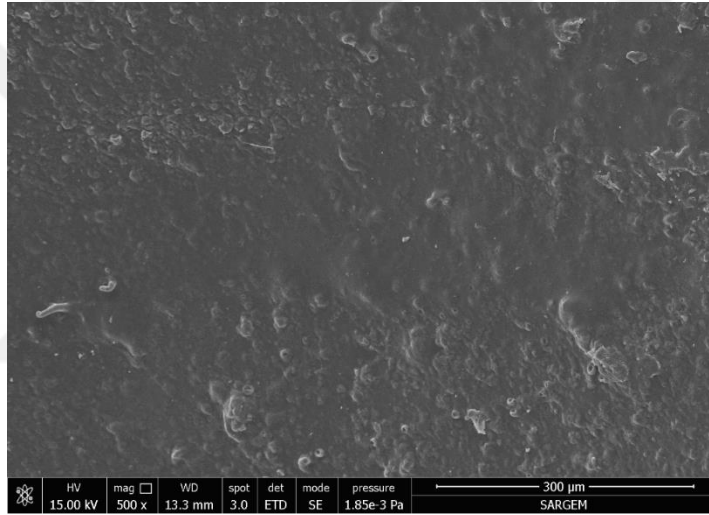
Şekil 4.20. % 3 sepiyolit içerikli hidrojel



Şekil 4.21. % 3,5 sepiyolit içerikli hidrojel



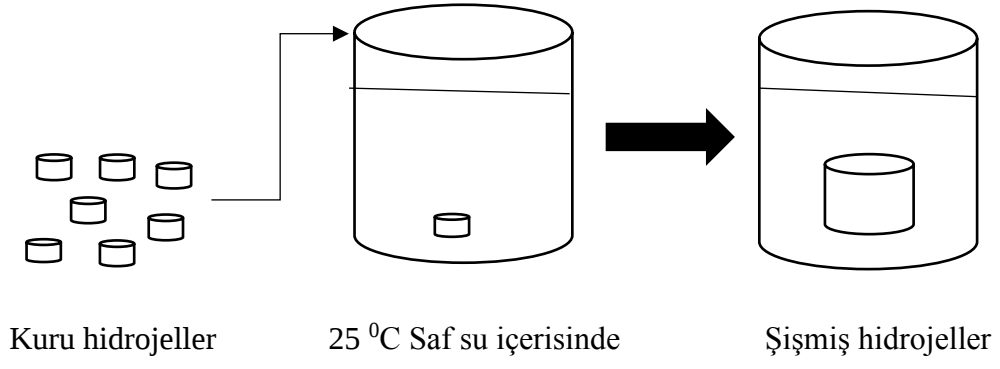
Şekil 4.22. % 4 sepiyolit içerikli hidrojel



Şekil 4.23. % 4,5 sepiyolit içerikli hidrojel

4.3.5. Hidrojellerin şişme karakterizasyonu

Farklı oranlarda sepiyolit içeren hidrojellerin suda şişme testi uygulanmıştır. Test 25 °C gerçekleştirildi. Sabit tartıma getirilmiş Aam/SPYLT hidrojelleri tartılarak su içerisine konulmuş ve belli süre aralıklarıyla su içerisinden alınarak süzgeç kağıdı ile yüzeyindeki suyun giderilmesi ile tartımı yapılmıştır. Tartım yaparken 0,0001 g hassasiyetli OHAUS PA224C elektronik terazi yardımıyla tartıldı. 25 ±0,1 0C de sabit sıcaklıkta kalması için su banyosu kullanılmıştır. Beher içerisindeki hidrojeller su banyosu içerisine konulmuştur. İlk tartım t=0 olarak alınmış daha sonra süreler ve tartım sonuçları kaydedilerek analize devam edilmiştir.



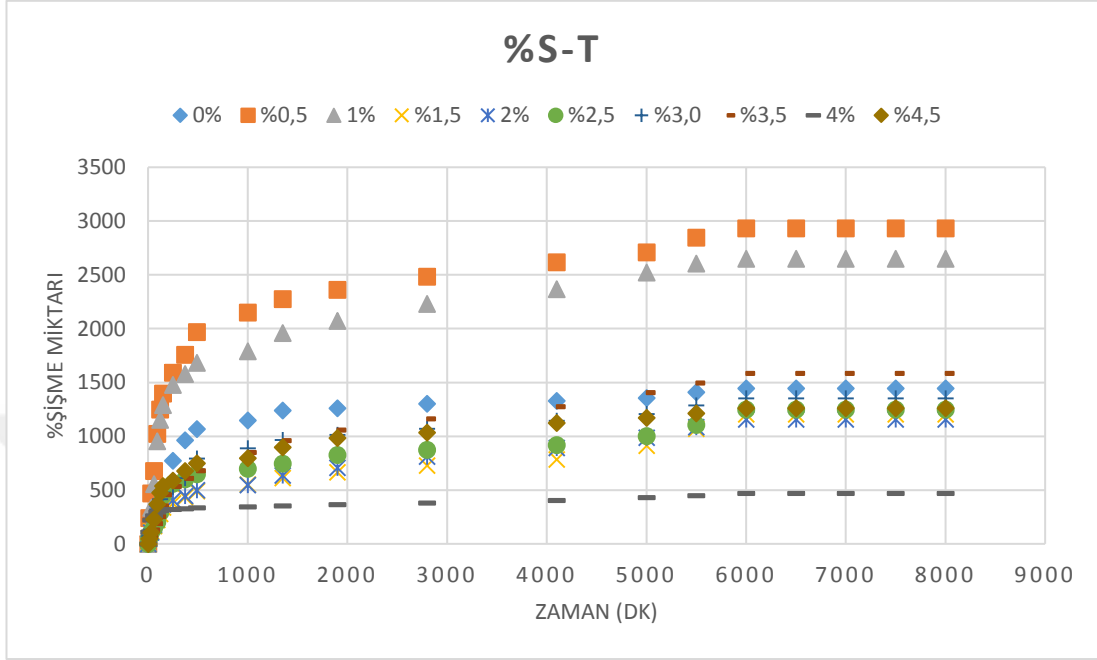
Şekil 4.24. Hidrojellerin şişme analiz gösterimi

Tablo 4.3. 25 °C suda bekletilen hidrojenlerin zamana göre kütle değişimleri

Zaman(d k)	0%	0,50%	1%	1,50%	2,00%	2,50%	3%	3,50%	4%	4,50%
0	0,269 8	0,175 3	0,188 7	0,194 1	0,303 9	0,227 8	0,225 5	0,198 4	0,220 2	0,212 9
10	0,474 3	0,594 5	0,490 7	0,304 0	0,441 2	0,343 3	0,391 8	0,327 8	0,461 7	0,313 2
30	0,627 5	0,997 1	0,822 3	0,416 5	0,624 1	0,478 8	0,526 8	0,457 9	0,905 6	0,439 4
60	0,976 5	1,362 5	1,236 5	0,516 5	0,846 5	0,562 5	0,775 8	0,576 8	1,365 2	0,698 4
90	1,105 4	1,965 8	1,989 6	0,626 5	1,165 8	0,689 1	0,946 5	0,706 8	1,985 6	0,996 8
120	1,206 5	2,365 8	2,362 5	0,735 8	1,306 5	0,886 5	1,162 5	0,896 8	2,503 6	1,225 6
150	1,452 6	2,625 6	2,625 4	0,849 6	1,426 5	1,256 9	1,302 5	1,103 6	2,965 1	1,356 2
250	2,356 4	2,964 5	2,978 5	0,925 6	1,536 5	1,496 8	1,426 5	1,256 9	3,205 6	1,462 5
370	2,864 1	3,256 1	3,165 8	1,035 6	1,658 9	1,592 5	1,605 4	1,406 5	3,614 5	1,652 6
490	3,145 6	3,625 6	3,365 8	1,146 8	1,816 8	1,705 2	2,014 5	1,546 8	3,986 5	1,804 5
1000	3,365 8	3,945 6	3,568 7	1,265 8	1,965 8	1,817 4	2,232 5	1,886 5	4,123 6	1,906 5
1350	3,615 2	4,163 2	3,885 6	1,379 6	2,236 5	1,924 4	2,402 5	2,102 5	4,265 8	2,125 4
1900	3,672 5	4,316 5	4,102 5	1,485 6	2,456 9	2,106 5	2,512 5	2,296 5	4,569 2	2,306 5
2800	3,785 6	4,526 3	4,396 5	1,605 8	2,765 8	2,215 6	2,641 5	2,506 4	4,785 6	2,412 5
4100	3,856 4	4,765 4	4,658 1	1,716 9	3,015 4	2,318 9	2,806 5	2,726 5	4,896 5	2,605 2
5000	3,926 5	4,926 5	4,945 8	1,965 6	3,304 5	2,506 7	2,947 4	2,987 4	5,102 3	2,706 5
5500	4,068 5	5,165 8	5,106 5	2,268 5	3,597 8	2,746 8	3,125 6	3,168 4	5,306 5	2,795 8
6000	4,169 5	5,318	5,187 1	2,533 8	3,816 7	3,071 9	3,274 4	3,341 0	5,599 6	2,899 2
6500	4,169 5	5,318	5,187 1	2,533 8	3,816 8	3,071 9	3,274 4	3,341 0	5,599 6	2,899 2
7000	4,169 5	5,318	5,187 1	2,533 8	3,816 8	3,071 9	3,274 4	3,341 0	5,599 6	2,899 2
7500	4,169 5	5,318	5,187 1	2,533 8	3,816 8	3,071 9	3,274 4	3,341 0	5,599 6	2,899 2

4.3.5.1. Dengede şişme değeri

Şişme testleri sonunda hidrojeller dengeye gelerek sabit bir şişme (%S) ulaşmış olurlar. Elde edilen veriler ile %S-t grafiği oluşturulmuştur.



Şekil 4.25. Hidrojellerin zamanla şişme oranlarının değişimi

Tablo 4.3. deki verileri kullanarak elde edilen şişme yüzdesi değerleri Şekil 4.42. de incelenmiştir. Zamana göre değişimleri incelendi.

Denge şişme yüzdelere bakıldığında %0,5 sepiyolit içeren hidrojeller en yüksek şişme yüzdesine sahip olmuştur. %1 ve %4 oranında sepiyolit içeren hidrojelleryüksek şişme yüzdesine sahiptirler.

Tablo 4.4. Hidrojellerde %S zamanla değişimi

t(dk)	0%	0,50%	1%	1,50%	2,00%	2,50%	3%	3,50%	4%	4,50%
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	76	239	160	57	45	51	74	65	110	47
30	133	469	336	115	105	110	134	131	311	106
60	262	677	555	166	179	147	244	191	520	228
90	310	1021	954	223	284	203	320	256	802	368
120	347	1250	1152	279	330	289	416	352	1037	476
150	438	1398	1291	338	369	452	478	456	1247	537
250	773	1591	1478	377	406	557	533	534	1356	587
370	962	1757	1578	434	446	599	612	609	1541	676
490	1066	1968	1684	491	498	649	793	680	1710	748
1000	1148	2151	1791	552	547	698	890	851	1773	795
1350	1240	2275	1959	611	636	745	965	960	1837	898
1900	1261	2362	2074	665	708	825	1014	1058	1975	983
2800	1303	2482	2230	727	810	873	1071	1163	2073	1033
4100	1329	2618	2369	785	892	918	1145	1274	2124	1124
5000	1355	2710	2521	913	987	1000	1207	1406	2217	1171
5500	1408	2847	2606	1069	1084	1106	1286	1497	2310	1213
6000	1445	2934	2649	1205	1156	1249	1352	1584	2443	1262

Tablo 4.5. Hidrojellerdeki dengede su içeriği değerleri

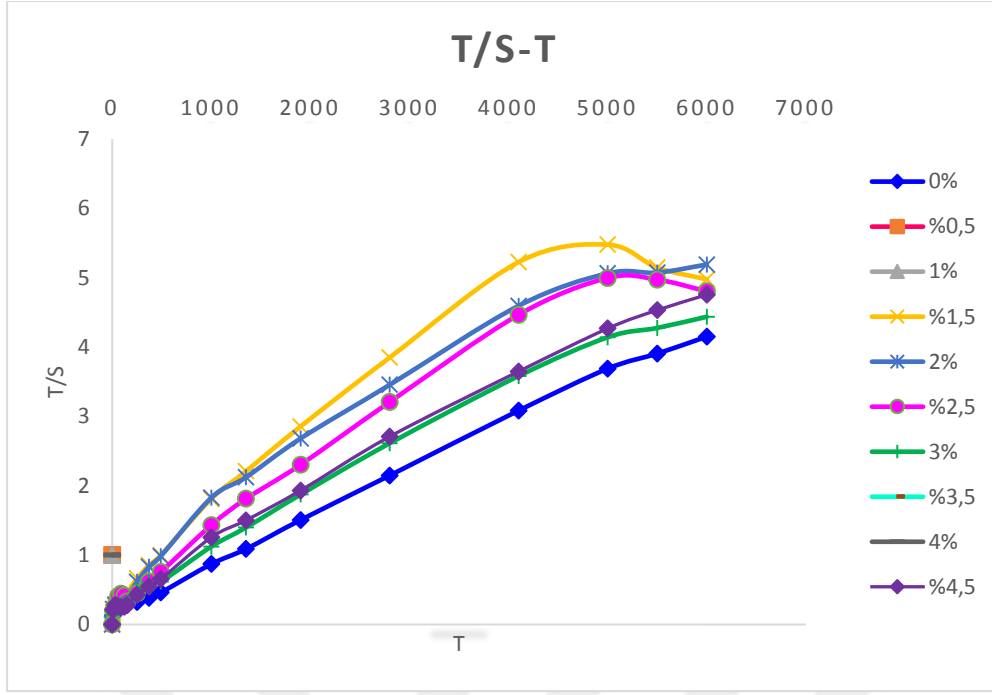
0%	0,50%	1%	1,50%	2,00%
0,9352	0,9670	0,9636	0,9233	0,9203
2,50%	3%	3,50%	4%	4,50%
0,9258	0,9311	0,9406	0,9606	0,9265

Dengedeki su içeriği bakıldığında en yüksek şişme değerini %0,5 sepiyolit içeriğine sahip hidrojel göstermiştir. Bu sepiyolit in şişme değeri Şekil 42. de verildiği gibi %2933 olarak bulunmuştur. İçerdiği çapraz bağlayıcı monomer gibi kimyasalların sepiyolit in dolgu maddesi olarak kullanılması ile en yüksek şişme oranına da sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 7. ya bakıldığında sepiyolit içermeyen hidrojin dengede su içeriği %1,5-%2-%2,5-%3-%4,5 sepiyolit içeriğine sahip hidrojellerde yüksek bulunmamıştır. Nano yapıdaki sepiyolit in hidrojin içerisinde beklendiği şekilde etki etmediği görülmüştür.

4.3.5.2. Hidrojelde suyun difüzyonu

Hidrojellerde veya polimerik malzemelerin difüzyon türünü ve şişme durumunu açıklanmasında kullanılan en yaygın yasalardan birisi Fick yasasıdır. Difüzyonun incelenbilmesi için $\ln F - \ln t$ grafiği çizilmiş ve grafikten elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli olan n ve eğrinin kesim noktasından ise difüzyon sabiti k değeri hesaplanır.

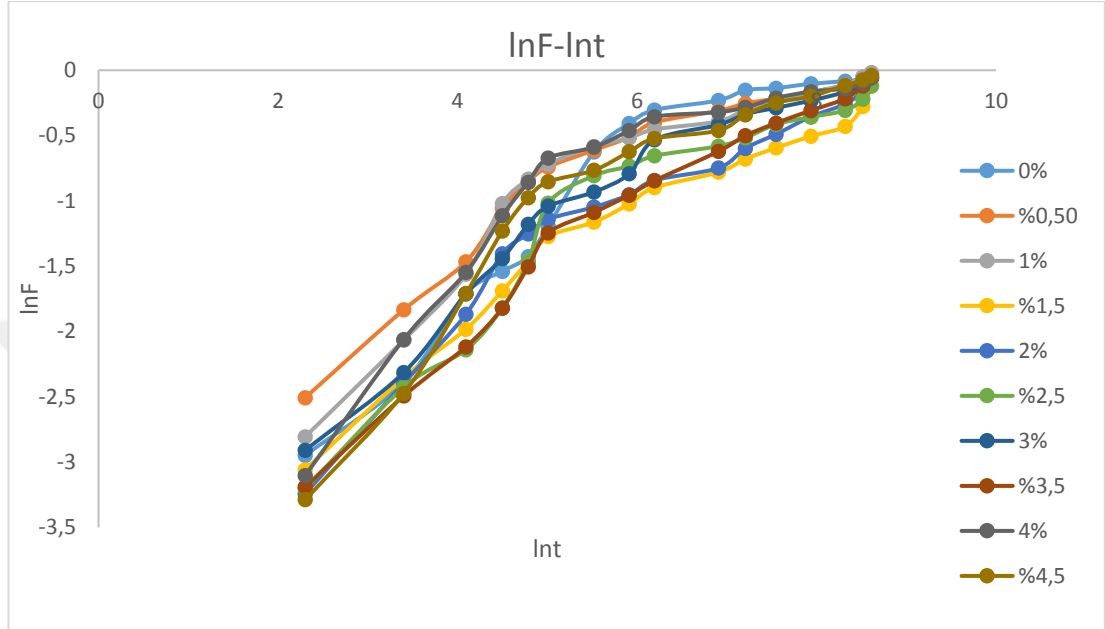


Şekil 4.26. Aam-SPYLT içeren hidrojellerin şişme kinetiği eğrileri

Tablo 4.6. Hidrojellerin adsorpsiyon kinetiği verileri

Hidrojellerin şişme kinetiği ile ilgili parametreleri			
Aam-SPYLT(%)	Başlangıç şişme hızı, $r_0(dS/dT)_0$	Şişme hız sabiti, $k_s \cdot 10^6, g_{h,jel}/g_{su}$ dak	Teorik denge (yüzde) şişme, $S_{mak}, g_{su}/g_{h,jel}$
0	5,7045	2,7952	1428
0,5	13,3333	1,2000	3333
1,0	10,4712	0,1653	2500
1,5	2,0371	1,6500	1111
2,0	2,2441	1,8177	1111
2,5	2,8249	2,2881	1111
3,0	2,2442	1,9964	1250
3,5	3,0647	1,1032	1666
4,0	10,7642	52,0990	2500
4,5	3,9604	2,5346	1250

Smak değerlerine bakıldığında sepiyolit içeren hidrojellerden % 0,5, %1, %3,5, %4 sepiyolit içeren hidrojellerin daha yüksek şişmeye sahip olduğu görülmektedir. Nano boyuttaki sepiyolit Aam'ın çapraz bağları arasında dolgu olarak katılması sonucu elde edilen hidrojellerde teorik şişme değerinden görüldüğü gibi artmış olan hidrojelleri görmekteyiz.



Şekil 4.27. Aam-SPYLT hidrojellerinin lnF-lnI değişimi

%0; $y=0,4516x-3,5654$ - %0,5; $y=0,3429x-2,7709$ - %1,0; $y=0,3739x-3,002$

%1,5; $y=0,4053x-3,5945$ - %2,0; $y=0,4244x-3,6179$ - %2,5; $y=0,4431x-3,7294$

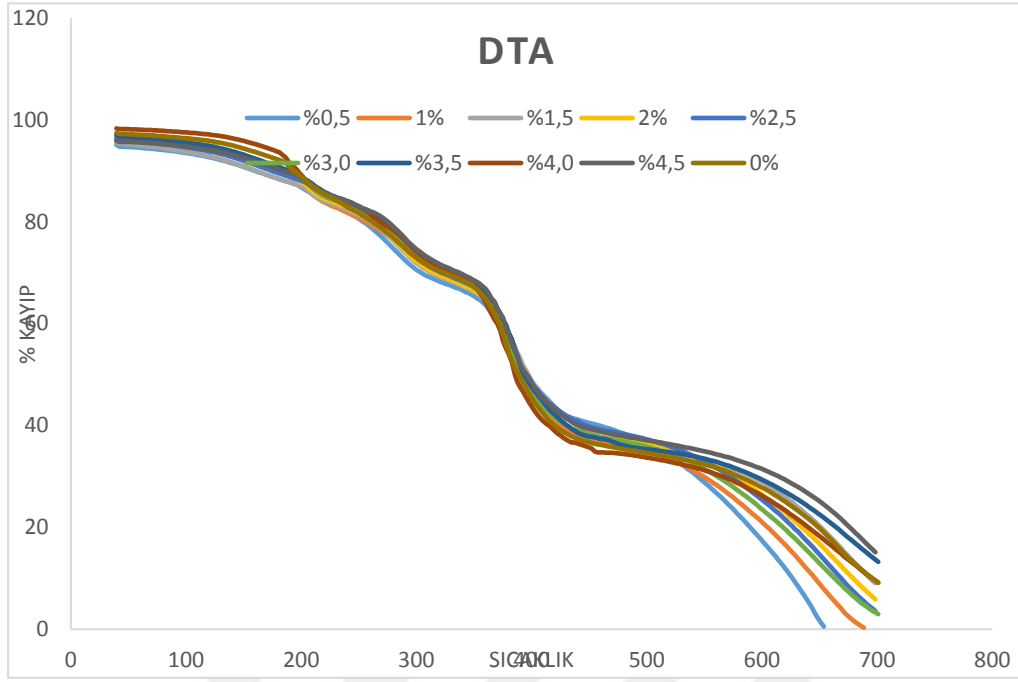
%3,0; $y=0,4160x-3,4199$ - %3,5; $y=0,4653x-3,9072$ - %4,0; $y=0,3929x-3,1290$

%4,5; $y=0,4387x-3,5237$

Tablo 4.7. Hidrojellerin difüzyon katsayıları ve üstelleri

	0%	0,50%	1,00%	1,50%	2,00%
n	0,4516	0,3429	0,3739	0,4053	0,4244
lnk	-3,5654	-2,7709	-3,002	-3,5945	-3,6179
k	0,0283	0,0626	0,0496	0,0275	0,0268
	2,50%	3,00%	3,50%	4,00%	4,50%
n	0,4431	0,416	0,4653	0,3929	0,4387
lnk	-3,7294	-3,4199	-3,9072	-3,129	-3,5237
k	0,0240	0,0327	0,2010	0,0438	0,0295

4.3.6. Termal karakterizasyon



Şekil 4.28. Hidrojellerin sıcaklık-zaman grafiği

Tablo 4.8. Sıcaklık-madde kaybı miktarları

	0%	0,50%	1%	1,50%	2,00%
40-250	15,8084	14,6415	15,55885	14,38901	14,72456
250-400	36,1487	33,229	34,50298	32,3753	33,93649
400-500	10,89802	10,9606	11,17959	13,12494	11,15364
500-700	25,41076	35,7515	34,65684	24,49589	28,5567
T. Kayıp	88,26588	94,5826	95,89826	84,38514	88,37139
	2,50%	3,00%	3,50%	4,00%	4,50%
40-250	14,00014	15,02189	14,06194	15,48359	12,91058
250-400	34,07794	35,79834	35,187	39,10172	34,57479
400-500	10,98142	10,54507	12,36421	10,10683	11,35597
500-700	37,15685	32,77864	22,03172	24,46126	37,03374
T. Kayıp	96,21635	94,14394	83,64487	89,1534	95,87508

DTA cihazı ile hidrojellerin sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Hidrojinin sıcaklık arttıkça kayıp olan madde miktarına göre yapısal analizi yapılmak istenmiştir. Yapılan analizin amacı sıcaklık aralıklarındaki madde kayıplarının incelenmesi ve kalan madde miktarlarının yorumlanmasıdır. Sıcaklık aralıklarında kayıp edilen madde miktarlarına bakıldığında her hidrojel birbirine yakın değerlerde azalma göstermiştir. Toplam madde kayıpları incelendiğinde farklı oranlarda kayıpların olduğu görülür.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada dolgu malzemesi olarak seçilen sepiyolit nano boyutta elde edilmesi amaçlanmıştır. 20 µm boyutundaki sepiyolit yüksek enerjili bilyalı öğütücü ve farklı boyutlarda zirkonyum oksit bilya kullanılarak iki basamaklı öğütme yapıldı ve her basamaktaki elde edilen sepiyolit FESEM ile incelenmiştir. Tanecik boyutunun nano boyutta elde edildiği görülmüştür.

Dolgu maddesi olarak seçilen Eskişehir-Sivrihisar bölgesinden alınan sepiyolit ile çalışılmıştır. Sepiyolit sorpsiyon özelliğinin yüksek olması bu çalışma için avantaj sağlayabilecek dolgu malzemesi olarak düşünülmüştür. Literatürde bakıldığında nano boyutta çalışmaların olduğu fakat yüksek enerjili bilyalı öğütücü ve bilyalar ile öğütülme basamakları uygulanarak, nano boyutta elde edilip hidrojel içerisinde kullanılması, tez çalışmasının orjinal çalışma olduğunu gösteren unsurlardan birisidir.

Nano boyutta çalışmak istenmesinin sebebi çapraz bağlanma oluşurken araya alınan sepiyolit tanecik boyutu ne kadar küçük olursa o kadar iyi yüzeye temas edip hidrojellerin şişme performansının olumlu yönde etkilemek amaçlanmıştır. Hidrojelin içerisine eklenilerek su tutma kapasitesinin artırılması ile oluşabilecek üretim maliyetinin düşürülebileceği görülmüştür. Sepiyolit Türkiye’ de rezervi olan kil grubudur. Hidrojel gibi malzemeler içerisinde kullanılarak sahip olduğu fiziksel özelliklerinin kullanılması ile sektörel olarak kullanımı yaygınlaştırılabilir.

Radikalik polimerizasyon reaksiyonu ile hidrojeller elde edildi. Monomer, çapraz bağlayıcı, reaksiyon hızlandırıcı, reaksiyon başlatıcı kullanılarak kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel eldesi sağlanmıştır. Radikallerin oluşması için saf su kullanılmıştır. Monomer olarak Aam ile çalışılmıştır. Aam radikalik polimerizasyon için uyumlu bir monomer olması ve kolay bulunabilmesi sebebiyle seçilmiştir. Ticari olarak kullanımı amaçlanarak monomer seçimi yapılmıştır.

Çapraz bağlayıcı seçimi ise tez araştırmasına orjinallik katması için 1,4 Bütandiol dimekrilat seçilmiştir. Literatürlere baktığımızda bu çapraz bağlayıcı ile çok fazla

çalışma yapılmamış olduğu görülmektedir. Uzun dallı yapısı çapraz bağlanmayı sağlarken hidrojellerin şişmesini arttırabileceği öngörülerek seçilmiştir.

Hidrojellerin Tablo 4.4. şişme yüzdelere bakıldığında sepiyolit içermeyen hidrojin %S değeri 1445 olarak bulunmuştur. %0,5, %1 sepiyolit içeren hidrojellerin sırasıyla 2934,2649 değerlerinde olduğu saptandı. Sepiyolit eklenen hidrojellerin tümünde artış gözlemlenmemiştir. Fakat %0,5 ve %1 oranında sepiyolit içeren hidrojellerde su tutma kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Diğer hidrojellerde sepiyolit ve Aam nin çapraz bağ oranını arttırıcı özelliğinin olması sebebiyle çapraz bağ oranının artması şişmenin engellemiş olabilir. %4 sepiyolit içeren hidrojin %S değeri 2443 olarak bulunmuştur. Sepiyolit hidrojin su tutma kapasitesini olumlu etkilediği görülmektedir. Bu çalışma ileride olabilecek çalışmalar için bir öngörü sağlamış, çalışmalara devam edilecek olup hidrojellerin geliştirilebileceği söylenebilir.

Tablo 4.5. dengede su içeriği hesaplamalarına bakıldığında Tablo 6. ile orantılı çıkmış. İki veri tutarlı olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.26. T/S-t grafiği oluşturulmuştur. Bu grafikteki eğrilerin denklemleri aracılığı ile Tablo 4.6. de olan veriler elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğine bakıldığında Tablo 4.6. de yer alan teorik şişme yüzdeleri ile gerçekte yapılan analiz sonuçlarının birbiri ile örtüştüğü kanısına varılmıştır.

Şekil 4.27. $\ln F - \ln t$ grafiğinde eğrilerinin denklemleri ile n ve k gibi katsayı ve üstel değer elde edilmiştir. Tablo 4.6. ile adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde; n üstelinin 0,4-0,3 aralığında değiştiği görülmüştür. Fick tipi izoterm incelendiğinde herhangi aralığa girmediği görüldü. k difüzyon katsayısının ise 0,02-0,03 değer aralığında olduğu hesaplanmıştır.

Termal olarak hidrojellerin sıcaklık değişimi ile madde kaybının incelenmesi amacıyla yapılmıştır. Şekil 4.28. da tüm hidrojellerin sıcaklık-% madde kaybı verilmiştir. Eğriler arasında çok büyük fark oluşmadığı görülmektedir. Kalan madde miktarı % 3,5 sepiyolit içeriğine sahip hidrojel olmuştur. 40-250 °C aralığına bakıldığında tüm hidrojellerde kayıp olan madde miktarı %14-15 olarak hesaplanmıştır. 250-400 °C aralığında bu oran %33-39 aralığında değişmektedir. Bu derece aralığında sepiyolit yapısında oluşabilecek bozulmalar ile kayıp olan madde miktarının arttığı görüldü. 400-500 °C aralığında %10-11 aralığında madde kaybının her hidrojel için birbirine yakın olduğu saptandı. 500-700 °C aralığına bakıldığında toplam kaybın yüksek

olmadığı durumlarda %25 azalma görülürken diğer hidrojel gruplarında bu sayı %34-35 aralığına kadar çıkmaktadır. Termal olarak hidrojin karakterizasyonu yapılmış ve bu sonuçlar elde edilmiştir.

Üretilen hidrojellere yapılan karakterizasyon analizleri sonucunda su tutma kapasitesi ile ticari olarak Tarım ve biyomedikal alanlarda kullanılabilir niteliklere sahip olduğu öngörülmüştür. Geliştirilmesi yada bu hidrojeller etrafında çalışılması ile performansı daha yüksek hidrojellerin elde edilebileceği söylenebilir. Tekstil, atıksu gibi absorpsiyon çalışmalarının yapılabileceği alanlarda çalışma yapılması durumunda bu alanlara da hizmet edebilen bir ürün olduğu öngörülmektedir.





KAYNAKLAR

- Ahmed, E. M., 2015, *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review*, *Journal of Advanced Research*, 6 (2), 105-121.
- Akalın, G. O., 2011, *Jelatin hidrojellerinin sentezlenmesi, şişme/bozunma davranışlarının incelenmesi ve uygun immobilize lipaz-jelatin hidrojel sisteminin oluşturulması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 3-4.
- Alvarez, A, 1984, *Sepiolite: Properties and Uses*, In: A.Singer and E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology* 37, Elsevier, Amsterdam, 253-287.
- Anonim. 2006. MEGEP, *Plastik teknolojisi, Polimerlerin fiziksel özellikleri 2*, Ankara
- Can, V., *Synthesis And Characterisation Of Polyacrylamide – Laponite Nanocomposite Hydrogels*, Yüksek Lisans Tezi(2008), Institute of Science and Technology, İstanbul.
- Çağlar, B., *Asitle Aktifleştirilmiş, Metal, Karışık Metal işli Bentonitlerin Bronsted ve Lewis Asitlerinin Çeşitli Yüzey Analiz Teknikleriyle İncelenmesi*, Doktora Tezi, (2008), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Samsun
- Çetişli, H., 1985, *Asetik Asit ile n-bütanolün Eskişehir Sepiyoliti Üzerine Esterleşmesi*, A.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt II, sayı 1, Eskişehir, 109-117.
- Dragan, E. S., 2014, *Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review*, *Chemical Engineering Journal*, 243: 572-590.
- Du, H., Zha, G., Gao, L., Wang, H., Li, X., Shen Z. and Zhu, W., 2014, *Fully biodegradable antibacterial hydrogels via thiol-ene “click” chemistry*, *Polym. Chem.*, 5 (13): 4002-4008.
- Eid, M., El-Arnaouty, M.B., Salah, M., Soliman, E. S. and Hegazy, E. A., 2012, *Radiation synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2- pyrrolidone) based hydrogels containing silver nanoparticles*, *Journal of Polymer Research*, 19 (3).
- Eren, E., *Ham ve ön-işlem görmüş kil numunelerinin boyarmadde, ağır-metal, proton, piridin ve formik asit moleküllerini alıkoyma davranışlarının XRD, FTIR, termik analiz (DTA, TG-DTG), atomik absorpsiyon, UV-gör. Spektroskopisi ve yüzey alanı ölçüm teknikleriyle incelenmesi*, Doktora Tezi, (2007), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Samsun, 12-15
- Esgandarzeh.R., *Poli(Vinil Alkol)/Kil Nanokompozitlerinden Hibrit Hidrojel Hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi(2013), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

- Fersman, A.E., 1913, *Research on Magnesium Silicates*, Zap. Imp. Akad. Nauk 32, 321-430.
- Gültekin, M., *Akrilamid esasli hidrojel kompozitlerin hazirlanmasi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi(2018), Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya
- Grimshaw, R.W., *The Chemistry and Physics of Clays*, Ernest Benn Ltd., London, (1971), 138-146, 232-257, 446-449, 968-979.
- Güven, O., Şen, M., *Preparation and characterization of poly(N-vinyl-2-prolidone) hydrogels*, Polymer, (2001), 7633-7653
- Hennink, W. E. and Nostrum V. C. F., 2012, *Novel crosslinking methods to design hydrogels*, Advanced Drug Delivery Reviews, 64: 223-236.
- Kasapoğlu, M., 2013, *Synthesis and characterization of nanocomposite hydrogels for controlled release*, Master Of Science Thesis, Gebze Institute of Technology Graduate School of Engineering and Sciences, Gebze, 2-3.
- Kasim, Z., *Bentonit Ve Sodyum Aljinat İçeren Yeni Akrilamid/Potasyum 3-Sülfopropil Metakrilat Hibrit Hidrojellerin Eldesi, Karakterizasyonu Ve Biyopotansiyel Kullanım Kapasitelerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi(2016), Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kırıştı, T., *Sodyum Metakrilat İçeren Çapraz Bağlı Akrilamid Esaslı Kopolimerlerin Hazırlanışı, Karakterizasyonu ve Biyopotansiyel Kullanım Kapasitelerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi(2008), Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- Koç, Z., *Poliakrilamit/ Na-Montmorillonit ve Poli(2-Hidroksi Etil Metakrilat)/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi(2011), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kumar, A., Rao, K. M. and Han, S. S., 2018, *Mechanically viscoelastic nanoreinforced hybrid hydrogels composed of polyacrylamide, sodium carboxymethylcellulose, graphene oxide, and cellulose nanocrystals*, Carbohydr Polym, 193: 228-238.
- Mahinroosta, M., Farsangi, Z. J., Allahverdi, A. and Shakoory, Z., 2018, *Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications*, Materials Today Chemistry, 8: 42-55.
- Martens P. and Anseth K. S., 2000, *Characterization of hydrogels formed from acrylate modified poly (vinyl alcohol) macromers*, Polymer, (41): 7715-7722.
- Obiweluozor, F. O., Maharjan B., Emechebe, A. G., Park, C. H. and Kim, C. S., 2018, *Mussel-inspired elastic interpenetrated network hydrogel as an alternative for anti-thrombotic stent coating membrane*, Chemical Engineering Journal, 347:932-943.
- Özcan, N., 2014, *Lipaz immobilize edilmiş poliakrilamit hidrojellerinin şişme, aktivite ve salım davranışlarının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 6-8.
- Öztop, H.N., Hepokur C., Saraydın D. 2010 *Poly(acrylamide/maleic acid)–sepiolite composite hydrogels for immobilization of invertase*. Polymer Bulletin, (2010) 64:27-40.

- Özyürek, C., Çaykara, T., Kantoğlu, Ö. and Güven, O., 2002, *Radiation synthesis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-g-tartaric acid) hydrogels -and their swelling behaviors*, *Polymers for Advanced Technologies*, 13 (2): 87-93.
- Peppas, N.A., and Mikos, A.G., *Preparation methods and structure of hydrogels*, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, (1986), 1, Fundamentals, CRC Press, Florida.
- Philippova, O. E., 2000, *Responsive polymer gels*, *Polymer Science*, 42: 208–228.
- Sabah, E., Sağlam, H., Özdağ, H., Çelik, M.S., “*Türk Sepiyolitlerinin Elektrokinetik Özellikleri*”, IV. Seramik Kongresi Bildirileri, s. 25-31, Eskişehir, 22-25 Eylül 1998.
- Saçak, M. *Polimer Kimyası*, 2004, Gazi Kitabevi
- Saçak, M., 2008. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Salleh, K. M., Zakaria, S., Sajab, M. S., Gan, S., Chia, C. H., Jaafar, S. N. S. And Amran, U. A., 2018, Chemically crosslinked hydrogel and its driving force towards superabsorbent behaviour, *Int J Biol Macromol*.
- Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B., ve Alemdaroglu, T., *The Effect of Thermal Treatment on Some of the Physicochemical Properties of a Bentonite*, *Clays Clay Minerals*, (2000), 48, 557-562
- Sarız, K. ve Nuhoglu, İ., 1992, *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No. 636, Eskişehir, 338-343.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P., *Lehrbuch der Bodenkunde*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, (1970)
- Singhal, R. and Gupta K., 2015, *A Review: Tailor-made Hydrogel Structures (Classifications and Synthesis Parameters)*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55 (1): 54-70.
- Slaughter, B. V., Khurshid, S. S., Fisher, O. Z., Khademhosseini, A. and Peppas, N. A., 2009, *Hydrogels in regenerative medicine*, *Adv Mater*, 21 (32-33): 3307-3329.
- Sun, T. L., Kurokawa, T., Kuroda, S., Ihsan, A. B., Akasaki, T., Sato, K., Haque, M. A., Nakajima, T. and Gong, J. P., 2013, *Physical hydrogels composed of poly ampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity*, *Nat Mater*, 12 (10):932-937.
- Sun, X.-F., Feng, Y., Shi, X. and Wang, Y., 2016, *Preparation and property of Xylan/Poly (Methacrylic Acid) semi-interpenetrating network hydrogel*, *International Journal of Polymer Science*, 2016: 1-8.
- Sungur, Ö., *Ünye-Bentonit/Poliakrilamid(PAAM) Hidrojel Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi(2011), Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Tabak, A., *Çeşitli Organo- ve Anorgano-Killerin ara-yüzey özelliklerinin FTIR, XRD, BET, UV-GÖR, HPLC ve Termik Analiz teknikleriyle incelenmesi*, Doktora Tezi, (2003), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Samsun, 12-15

- Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z. and Akil, H. M., 2015, Classification, processing and application of hydrogels: A review., *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 57: 414-433.
- Vashist, A. and Ahmad, S., 2013, *Hydrogels: Smart Materials for Drug Delivery.*, *Oriental Journal Of Chemistry*, 29 (03): 861-870.
- Vicente Rodriguez, M.A., Lopez Gonzalez, J.D. and Banares Munoz, M.A., 1994, *Acid Activation of a Spanish Sepiolite, Physicochemical Characterization, free Silica Content and Surface Area of the Solids obtained*, *Clay Minerals* 29, 361-367.
- Yel, B., *Zeolit İçeren Yeni Biyohibrit Hidrojellerin Hazırlanışı, Karakterizasyonu ve Biyopotansiyel Kullanım Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi(2016), Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Adana.
- Yılmaz, E. *Kaolin ve sodyum hümat içeren hidrojel kompozitlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi(2020), Konya teknik üniversitesi lisansüstü eğitim enstitüsü, Konya

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Gizem ÇETİNKAYA

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Eskişehir, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2019 yılında Standart Laboratuvar'da Kimya Mühendisi olarak çalışmaya başladı.