



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KAOLİN ve SODYUM HÜMAT İÇEREN
HİDROJEL KOMPOZİTLERİN SENTEZİ ve
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elif YILMAZ

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Elif YILMAZ tarafından hazırlanan “KAOLİN ve SODYUM HÜMAT İÇEREN HİDROJEL KOMPOZİTLERİN SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 18/ 12/ 2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Üye

Prof. Dr. Yakup KAR

Üye

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

Üye

Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF

İmza

.....

.....

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
LEE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü 15201107 nolu proje ve TÜBİTAK tarafından 2214-A burs programı 1059B141800465 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza 

Elif YILMAZ

Tarih: 22.12.2020

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KAOLİN ve SODYUM HÜMAT İÇEREN HİDROJEL KOMPOZİTLERİN SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elif YILMAZ

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2020, 124 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN
Prof. Dr. Yakup KAR
Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF

Hidrojeller üç boyutlu ağ yapısına sahip, suda çözünmeyen şişebilen malzemeler olup büyük miktarlarda su absorplayabilme özelliğine sahip polimerlerdir. Bulundukları ortamın şartlarına bağlı olarak sıcaklık, pH, çözücü bileşimi gibi belli uyarılara cevap verebilmelerinden dolayı bu malzemeler pek çok alanda kullanılabilir. Hidrojel, su emilimi ve su tutma kapasitesi yüksek, biyolojik ve kimyasal uyumludur. Hidrojel, su emilimi ve su tutma kapasitesi yüksek, biyolojik ve kimyasal uyumludur.

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında hidrojel sentezinde akrilamid (AAm), krotonik asit (CA), metakrilik asit (MA), kaolin (K), sodyum hümat (NaH), polivinil alkol (PVA) ve polietilen glikol (PEG) kullanıldı. Tezin ikinci aşamasında AAm esaslı hidrojeller jelatin metakrilat (GM) ile modifiye edildi.

Elde edilen hidrojellerin FTIR, XRD ve SEM analizleriyle karakterizasyonları yapıldı. TGA sonuçlarından en düşük çar yüzdesinin %10.5 ile CA-NaH-K-PEG ve MA-NaH-K-PEG hidrojellerine ait olduğu görüldü. Şişme testlerinde en yüksek denge şişme yüzdesi (DS%) saf suda %37089 ile MA-NaH-K-PVA hidrojelinden elde edilmiştir. Hidrojellerin pH duyarlı oldukları belirlendi. MA-NaH-K-PVA hidrojel metilen mavisinin sulu çözeltiye gideriminde adsorban olarak kullanıldı. Adsorpsiyon çalışmalarında Taguchi optimizasyon yöntemi uygulanarak adsorpsiyon kapasitesinin 833.33 mg/g olduğu belirlendi.

İkinci aşamada sentezlenen A-NaH-K-PEG hidrojel ultra saf suda en yüksek DS% %1315 değerine sahiptir. A-GM-NaH-K-PEG hidrojelinin PBS ve DMEM +%10FBS çözeltisinde en yüksek DS% değerine ulaştığı belirlendi. A-GM-K hidrojelinin en yüksek mekanik dayanıma (42.8 kPa) sahip olduğu tespit edildi. C2C12 hücrelerinin hidrojel ile olan etkileşimleri optik ve floresans mikroskopları ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Akrilamid, C2C12 hücresi, Hidrojel, Metilen mavisi, Taguchi metodu

ABSTRACT

PhD THESIS

SYNTHESIS and INVESTIGATION of PROPERTIES of HYDROGEL COMPOSITES CONTAINING KAOLIN and SODIUM HUMATE

Elif YILMAZ

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2020, 124 Pages

Jury

**Prof.Dr. Hüseyin DEVECİ
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN
Prof. Dr. Yakup KAR
Doç. Dr. Ahmet Özgür SAF**

Hydrogels are water-insoluble swellable materials with a three-dimensional network structure and have the ability to absorb large amounts of water. Depending on the conditions of their environment temperature, pH, solvent composition due to their ability to respond to certain stimuli such as these materials may be used in many fields.

The first stage of this thesis used acrylamide (AAm), crotonic acid (CA), methacrylic acid (MA), kaolin (K), sodium humate (NaH), polyvinyl alcohol (PVA), and polyethylene glycol (PEG) in the synthesis of hydrogels. The second stage of the thesis modified AAm based hydrogels with gelatin methacrylate (GM).

The hydrogels obtained were characterized by FTIR, XRD, and SEM analysis. TGA results showed that the lowest char percentage belonged to CA-NaH-K-PEG and MA-NaH-K-PEG hydrogels with 10.5%. In swelling tests, the highest equilibrium swelling percentage (ES%) was obtained from the hydrogel MA-NaH-K-PVA with 37089% in pure water. Hydrogels were determined to be pH sensitive. MA-NaH-K-PVA was used as an adsorbent in the removal of hydrogel methylene blue from aqueous solutions. The adsorption capacity was determined as 833.33 mg/g by applying Taguchi optimization method in adsorption studies.

NaH-A-K-PEG hydrogel synthesized in the second step with Ultra saf water at a high ES% value of 1315%. It was determined that A-GM-NaH-K-PEG hydrogel reached the highest ES% value in PBS and DMEM + 10% FBS solution. It was reached that A-GM-K hydrogel has the highest mechanical strength (42.8 kPa). Interactions of C2C12 cells with hydrogels were examined by optical and fluorescence microscopes.

Keywords: Adsorption, Acrylamide, C2C12 cell, Hydrogel, Methylene blue, Taguchi method

ÖNSÖZ

Uzun ve zorlu bir maraton olan doktora çalışmam nihayete ermiş bulunuyor. Bu çalışma sürecinde yanımda birçok değerli insan vardı. Yorulduğumda destek oldular, başarılarımda benimle beraber sevindiler ve benim için hepsi birbirinden kıymetliler.

Çalışmam boyunca karşılaştığım her türlü maddi ve manevi sıkıntıda desteğini esirgemeyen, ülkemden kilometrelerce uzaktayken sıklıkla arayıp halimi hatırımı soran beni cesaretlendiren, gerektiğinde bir abi gibi dertlerimi dinleyen değerli hocam tez danışmanım Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ'ye,

Laboratuvarda birlikte keyifle çalıştığım, deneyler yolunda gitmezse birlikte üzüldüğüm, makalelerimiz yayınlandığında birlikte sevindiğim kıymetli arkadaşım Arş. Gör. Gülcihan GÜZEL KAYA'ya,

Japonya Osaka Üniversitesi'nde çalışmalarım sırasında her türlü kolaylığı sağlayan Prof. Dr. Shinji SAKAI'ye,

Her koşulda destekçim olan kardeşlerime, daha da sabırlı bir insan olmama sebep olan babama,

Hayatım boyunca verdiği emekle benim bu noktaya ulaşmamda sevgisi ve manevi desteğiyle yanımda olan ANNEM'e sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Bu zorlu süreçte yanımda olan herkese sonsuz teşekkürler.

15201107 nolu proje ile laboratuvar çalışmalarımı destekleyen Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne ve Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederim.

1059B141800465 nolu 2214-A burs programı ile Osaka Üniversitesi'nde çalışmalarımı ilerletme imkânı veren TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Elif YILMAZ
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojel Nedir?	4
1.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....	5
1.3. Çevresel Uyarılara Duyarlı Hidrojeller.....	7
1.4. Hidrojel Kompozitler	10
1.5. Hidrojellerin Uygulama Alanları	12
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Bölüm 1.....	33
3.1.1. Hidrojellerin sentezlenmesi	34
3.1.2. Hidrojellerin karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi	36
3.1.3. Adsorpsiyon çalışmaları	41
3.1.4. Adsorpsiyon izotermi	43
3.2. Bölüm 2.....	44
3.2.1. GM modifiyeli ve modifiyesiz hidrojellerin hazırlanması	44
3.2.2. Hücre kültürünün hazırlanması.....	45
3.2.3. Biyouygulama deneyleri	47
3.2.4. Biyouygulamada kullanılan hidrojellerin karakterizasyonu	55
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	59
4.1. Hidrojellerin Şişme Kapasitelerinin İncelenmesi	59
4.2. Hidrojellerin Dengede Sıvı İçeriğinin İncelenmesi	78
4.3. Hidrojellerin Şişme Davranışlarının (Fick Difüzyonu) İncelenmesi	79
4.4. Hidrojellerin FTIR Analizleri	82
4.5. Hidrojellerin XRD Analizleri	84
4.6. Hidrojellerin SEM Görüntüleri.....	86
4.7. Hidrojellerin TGA Analizleri.....	96
4.8. Adsorpsiyon Deneyi Taguchi Optimizasyon Sonuçları.....	99
4.9. Adsorpsiyon İzotermi Sonuçları	103
4.10. GM Modifiyeli/Modifiyesiz Hidrojellerin Şişme Davranışları	104
4.11. GM Modifiyeli/Modifiyesiz Hidrojellerin Mekanik Özellikleri	106
4.12. GM Modifiyeli/Modifiyesiz Hidrojellerin SEM Analizi.....	107

4.13. GM Modifiyeli/Modifiyesiz Hidrojellerin Optik ve Floresans Mikroskobu Analizleri	109
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	121



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\text{\AA}$	Angstrom
λ	Lamda
b	Langmuir sabiti
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celsius
C_0	Çözelti başlangıç konsantrasyonu
C_e	Çözelti denge konsantrasyonu
F	Şişme kesri
k	Reaksiyon hız sabiti
k	Difüzyon sabiti
K_f	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
kPa	Kilopaskal
kV	Tüp voltajı
n	Difüzyon üsteli
n	Freundlich sabiti
μm	Mikrometre
μL	Mikrolitre
mA	Miliamper
m_0	Kuru hidrojin kütlesi
m_d	Denge şişme anındaki hidrojin kütlesi
M_t	t zamanındaki hidrojin içerdği sıvı kütlesi
M_d	dengedeki hidrojin içerdği sıvı kütlesi
q_e	Adsorpsiyon kapasitesi
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
ppm	Milyonda bir (mg/L)
R	Fonksiyonel grup
rpm	Dakikadaki devir sayısı
R_F	Her bir parametrenin yüzde olarak katkısı
R^2	Korelasyon katsayısı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
S/N	Sinyal/Gürültü
V_{ER}	Varyans hatası

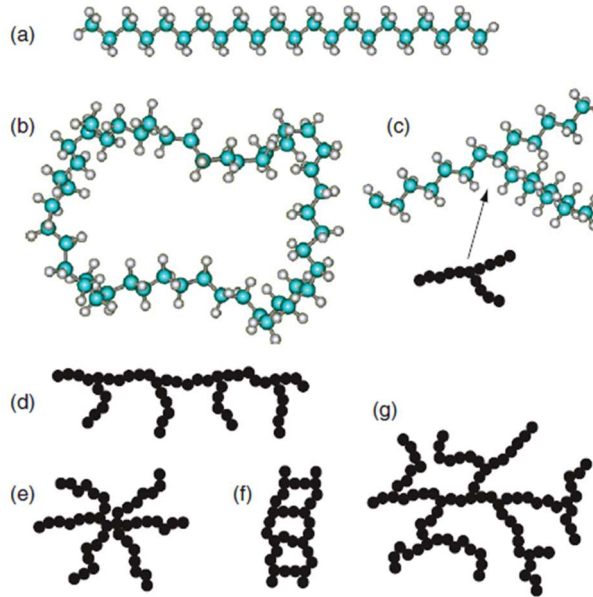
Kısaltmalar

AAm	Akrilamid
ANOM	Tek yönlü ortalama analizi
ANOVA	Tek yönlü varyans analizi
APS	Amonyum persülfat
CA	Krotonik asit
C2C12	Fare kası fibroblast hücre hattı
DMEM	Dulbecco's modified Eagle's medium
DS%	Denge şişme yüzdesi
EDTA	Etilendiamintetra asetik asit
FBS	Fetal bovin serum
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
GM	Jelatin metakrilat
K	Kaolin
MA	Metakrilik asit
MB	Metilen mavisi
MBA	N,N-metilenbisakrilamid
NaH	Sodyum hümat
PBS	Fosfat tamponlu tuz çözeltisi
PEG	Polietilen glikol
PVA	Polivinil alkol
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEMED	N,N,N',N'-tetrametil-etilen-1,2-diamin
TGA	Termogravimetrik Analiz
UCST	Üst kritik çözelti sıcaklığı
LCST	Düşük kritik çözelti sıcaklığı
XRD	X-ışını kırınımı analizi

1. GİRİŞ

Polimerler, birbirine kovalent bağlarla bağlı binlerce tekrarlanan birim içeren uzun zincirli moleküllerdir. Polimer zinciri, küçük moleküllerin (monomerlerin) birleşmesiyle elde edilen, tekrarlanan birimlerin reaksiyonuyla oluşmaktadır. Homopolimerler, özdeş tekrarlanan birimlerden oluşan polimer molekülleridir. İki veya daha fazla tipte kimyasal birim içeren polimerler, kopolimer veya heteropolimer olarak adlandırılır. Çizelge 1.1’de kopolimerlere ilişkin örnekler yer almaktadır.

Monomeri ile aynı olan homopolimere örnek olarak; polietilen (PE) ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); polibütadien ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$); poliasetilen ($-\text{CH}=\text{CH}-$); poliizobütilen ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$); polimetil metakrilat ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO})(\text{CH}_3)-$) polidimetilsiloksan ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$); polietilen oksit ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ve vinil ($-\text{CH}_2-\text{CHR}-$) polimerleri verilebilir. Son örnekteki “R” kısaltması, polistirende $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ (aromatik halka), polipropilende $\text{R}=\text{CH}_3$, polivinil alkolde $\text{R}=\text{OH}$, polivinil klorürde $\text{R}=\text{Cl}$ vb. şekilde fonksiyonel grupları temsil etmektedir. En basit ve en temel homopolimer yapısı doğrusal polimer zinciridir (Şekil 1.1 (a)). Polimerler, kapalı bir halka gibi doğrusal zincirlerden daha karmaşık yapılar oluşturabilir (Şekil 1.1 (b)). Birçok polimer yapısı, dallanmış zincir şeklinde oluşmaktadır. (Şekil 1.1 (c)). Dallanma içeren tipik polimer mimarileri Şekil 1.1 (d) –1.1 (g) ‘de gösterilmektedir (Semenov ve Nyrkova, 2012).

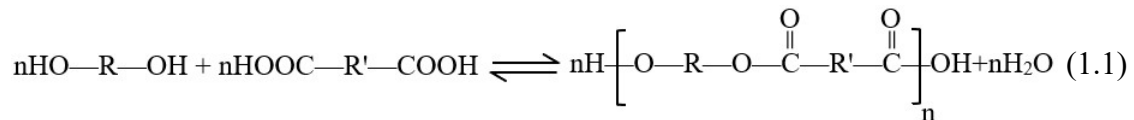


Şekil 1.1. (a) Lineer PE zinciri. (b) Polimer halkası, $(-\text{CH}_2-)_48$. (c) Tek noktada dallanmış PE zinciri. (d) Tarak şeklinde polimer. (e) Yıldız şeklinde (f) Merdiven şeklinde. (g) Rastgele dallanmış polimer (Semenov ve Nyrkova, 2012)

Çizelge 1.1. Kopolimerler ve örnekleri (Van Krevelen ve Te Nijenhuis, 2009)

Kopolimer tipleri	Kopolimer örnekleri
Ardışık kopolimerler A-B-A-B-A-B-	Vinil asetat-Maleik anhidrit kopolimeri Di-amin ve di-asitlerin kondensasyon polimerleri
Rastgele kopolimerler A-A-A-B-A-B-B-A-A-	Stiren-Bütadien kauçuğu Stiren-Akrilonitril kauçuğu Etilen-Vinil asetat kopolimeri
Aşı kopolimerleri	
<pre> A A B-B-B-B-B-B-B A A </pre>	Kauçuk-stiren aş kopolimeri (yüksek çarpma dirençli polistiren) Akrilonitril-bütadien-stiren aş kopolimeri (ABS)
Block kopolimerler -A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-	Stiren-bütadien di-blok kopolimer Stiren-bütadien-stiren triblok kopolimerleri Poliüretan multiblok kopolimerleri

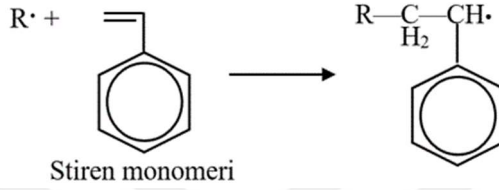
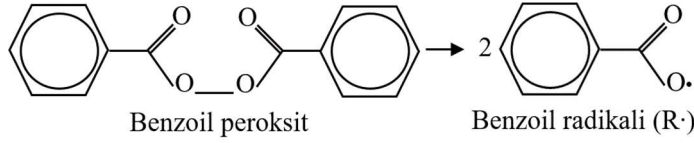
Polimerizasyon mekanizması: Polimerler, oluşumlarında yer alan polimerizasyon reaksiyonunun tipine bağlı olarak genellikle kondensasyon ve katılma polimerleri olarak sınıflandırılırlar. Kondensasyon polimerleri, herhangi iki türün (monomerler, dimerler, trimerler, vb.) reaksiyona girerek daha büyük bir moleküle dönüşmesiyle ve kondensasyon tipi bir dizi reaksiyonla meydana gelirler. Kondensasyon polimerizasyonunda, kimyasal olarak reaktif gruplar veya reaksiyona giren moleküller üzerindeki fonksiyonel gruplar arasında, aşamalı reaksiyon meydana gelir. Reaksiyon sırasında, genellikle su veya amonyak gibi küçük bir molekül yapıdan uzaklaştırılır. Eşitlik 1.1'deki bir glükol ve bir dikarboksilik asidin reaksiyona girmesiyle, bir polyesterin oluşumu, tipik bir kondensasyon polimerizasyonu reaksiyonunu meydana getirir. Kondensasyon polimerlerine, poliamidler (örneğin naylon 6,6); polyesterler (örneğin, poli (etilen tereftalat)) ve üre-formaldehit ve fenol-formaldehit reçineleri örnek olarak verilebilir (Ebewele, 2000).



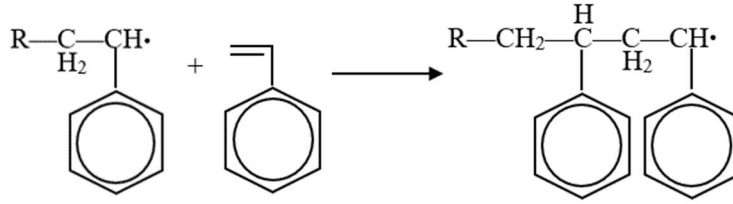
Katılma polimerleri, monomerlerin hızla büyüyen bir zincire ard arda eklendiği reaksiyonlarla üretilir. Büyüyen polimerin polimerizasyon reaksiyonu, bir zincir mekanizmasıyla ilerler. Genellikle katılma polimerizasyonlarında doymamış monomerler

kullanılırlar. Polistiren, polietilen, poliakrilonitril, poli(metil metakrilat) ve poli(vinil klorür) katılma polimerlerine örnek olarak verilebilir. Tüm zincir reaksiyonlarında; başlama, büyüme ve sonlanma şeklinde üç temel adım söz konusudur (Ebewe, 2000).

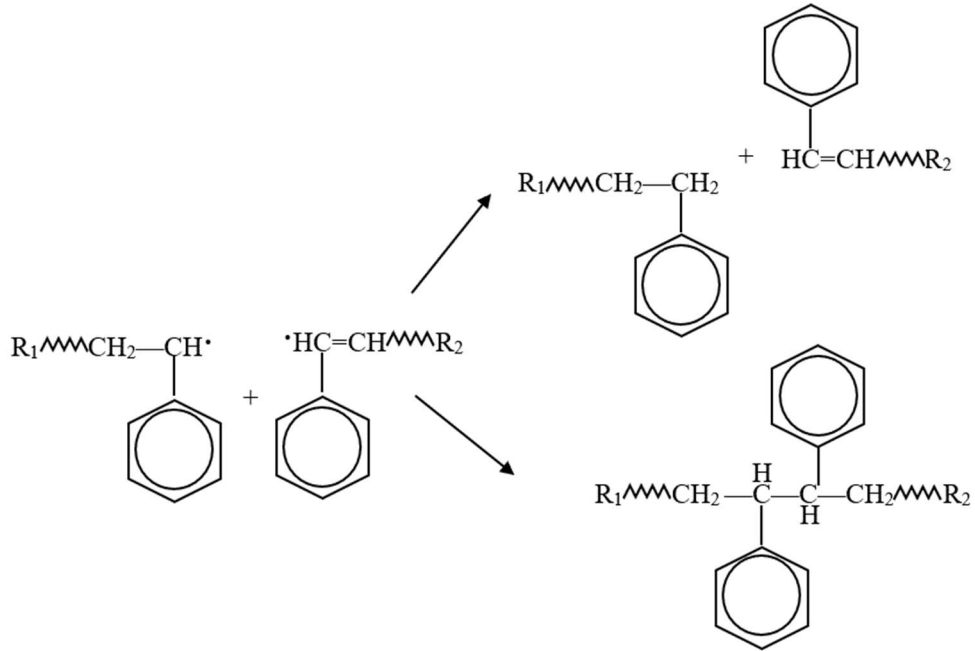
1.Başlama; bir serbest radikal, bir karbanyon veya bir karbonyum iyonu gibi aktif bir merkezin oluşturulmasıdır. Örneğin, benzoil peroksidin termal ayrışmasıyla oluşan radikaller, stirenin zincir polimerizasyonunu başlatabilir (Rodriguez ve ark., 2014).



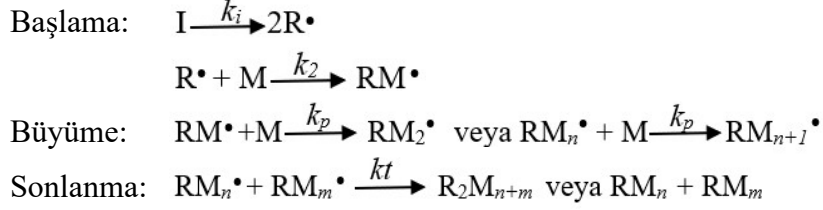
2.Büyüme; büyüyen zincirdeki reaktif bölgeye daha fazla monomerin eklenmesidir. Genellikle nihai moleküler ağırlık çok hızlı bir şekilde elde edilir.



3.Sonlanma; aktif merkezin ortadan kaybolarak son ürün elde edilmesidir.



Sonlanma aşaması, nihai moleküler ağırlık üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Son ürünün eldesi, birleşme veya ayrı-ayrı sonlanma aşamasıyla gerçekleşir. Bu reaksiyonların kısaltması aşağıdaki gibidir:



Yukarıda da görüldüğü gibi, her reaksiyon bir hız sabiti ile karakterize edilir. Büyüyen bir polimer zincirinin reaktivitesinin, önceden eklenen birimlere veya zincirin uzunluğuna değil, çoğunlukla eklenen son birime bağlı olması, polimerizasyon teorisinin temel taşlarından biridir (Rodriguez ve ark., 2014).

Polimerizasyon sistemlerinin fiziksel durumlarına göre radikalik katılma polimerizasyonları homojen ve heterojen polimerizasyon sistemleri olarak iki ayrı grupta incelenebilirler. Homojen polimerizasyon sistemleri tek fazlı ve çözelti halindeyken, heterojen polimerizasyon sistemleri çoklu fazda oluşmaktadır (Saçak, 1998)

Homojen polimerizasyon sistemlerinden biri olan çözelti polimerizasyonunda, bir çözücü içinde monomerin polimerizasyonu sağlanır. Çözücü, seyreltici görevi görür ve polimerizasyon ısısının transferine yardımcı olur. Polimerizasyonda çözücü kullanılmasıyla, reaksiyon karışımının viskozitesi azaldığı için çözeltinin daha kolay karışması sağlanır. Çözelti polimerizasyonunda termal kontrol daha kolaydır. Diğer yandan, çözücünün varlığı farklı zorluklar ortaya çıkarabilir. Çözücü uygun bir şekilde seçilmediğinde, çözücüye zincir transferinde sorun oluşabilir. Ayrıca, çözücünün uzaklaştırılmasında yaşanacak güçlükler polimerin saflığını etkileyebilir (Oğian, 2004).

1.1. Hidrojel Nedir?

Hidrojel terimi, önemli miktarda suyu emebilen ve tutabilen sentetik ve/veya doğal polimerler sınıfından elde edilen üç boyutlu ağ yapılarını tanımlar. Hidrojel yapısı, sulu bir ortamda hidrasyon üzerine polimerik ağda bulunan hidrofilik gruplar veya alanlar tarafından oluşturulur (Gulrez ve ark., 2011). Literatüre göre, ilk sentetik hidrojel kontakt lens üretimi için 1954 yılında Wichterle ve Lim tarafından sentezlendi (Wichterle ve Lim, 1960). Bu birinci nesil hidrojeller, hidroksialkil metakrilattan hazırlandı ve yaklaşık

%50'lik bir şişme kapasitesi gösterdi. Hidrojeller, günümüzde birçok uygulama alanında farklı ihtiyaçlara daha iyi çözümler bulmayı amaçlayan ve büyüyen aktif bir araştırma alanını temsil etmektedir (Weerasundara ve ark., 2020).

1.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması

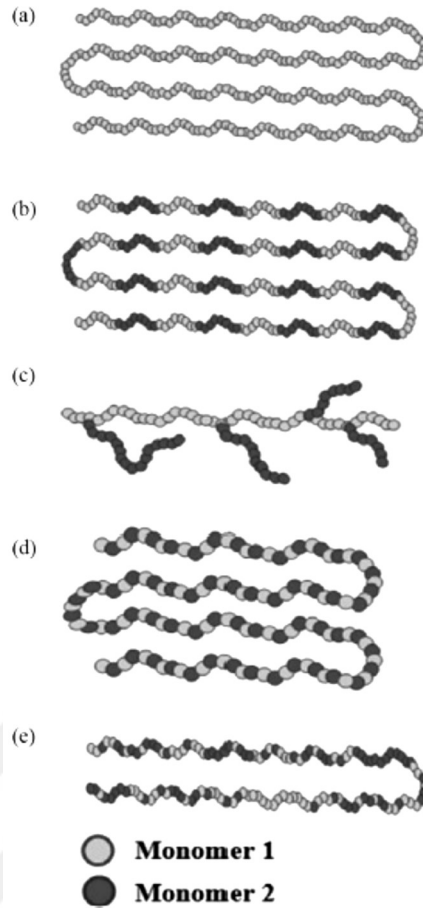
Hidrojel malzemeler farklı temellerde sınıflandırılabilir:

Kaynağa göre sınıflandırma: Hidrojeller kökenlerine göre, doğal veya sentetik olarak iki gruba ayrılır. Hidrojeli oluşturan doğal polimerler arasında kolajen ve jelatin gibi proteinler ve nişasta, aljinat ve agaroz gibi polisakkaritler bulunur. Hidrojeli oluşturan sentetik polimerler, kimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak hazırlanır (Ahmed, 2015).

Polimerik bileşime göre sınıflandırma: Hidrojellerin hazırlanma yöntemi, bazı önemli hidrojel sınıflarının oluşumunu sağlar. Bunlar aşağıdaki şekilde örneklendirilebilir:

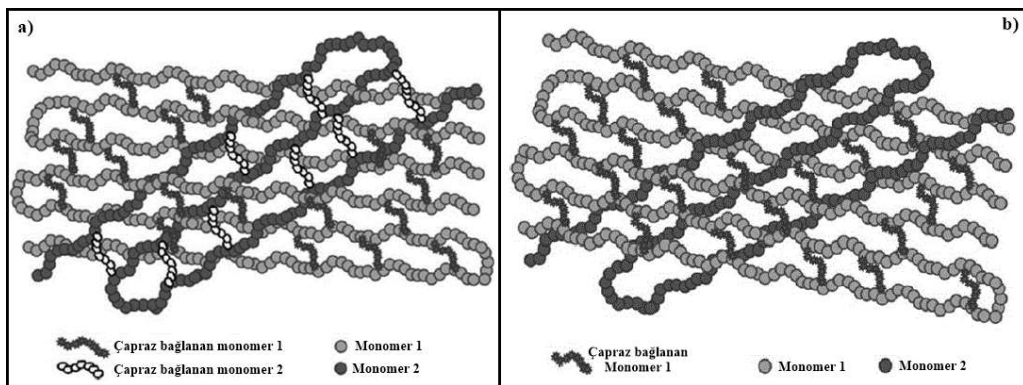
(a) *Homopolimerik hidrojeller*; herhangi bir polimer ağından oluşan temel bir yapısal birim olan tek bir monomer türünden türetilen polimerlerdir. Homopolimerler, monomerin doğasına ve polimerizasyon tekniğine bağlı olarak çapraz bağlı iskelet yapısına sahip olabilir.

(b) *Kopolimerik hidrojeller*; polimer ağının zinciri boyunca rastgele, blok veya alternatif bir konfigürasyonda düzenlenmiş en az bir hidrofilik bileşene sahip iki veya daha fazla farklı monomer türünden oluşan polimerlerdir. Her iki monomerin uygun bir çözücü varlığında, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı kullanılarak kimyasal çapraz bağlanma polimerizasyonu ile kopolimerik hidrojel hazırlanır (Şekil 1.2). Ayrıca bu hidrojeller iyon-polimer kompleksleri, iyonik etkileşimler, zincir kümeleşmeleri, hidrojen bağları vb. gibi çeşitli etkileşimli kuvvetlerin varlığı ile fiziksel olarak çapraz bağlanabilir (Singhal ve Gupta, 2015).



Şekil 1.2. (a) Homopolimerik hidrojel, (b) Blok kopolimerik hidrojel, (c) Dallanmış kopolimerik hidrojel, (d) Ardışık kopolimerik hidrojel, (e) Rastgele tip kopolimerik hidrojel (Singhal ve Gupta, 2015)

(c) *İç içe geçen polimerik ağ hidrojel (IPN)*; bir ağ formunda bulunan iki bağımsız çapraz bağlı sentetik ve/veya doğal polimer bileşeninden yapılır (Şekil 1.3-a). *Yarı-IPN hidrojeller*; Şekil 1.3-b'deki gibi doğrusal yapıdaki polimerik zincirin, çapraz bağlı polimerik ağa (aralarında başka herhangi bir kimyasal bağ olmadan) nüfuz etmesi durumunda elde edilirler (Singhal ve Gupta, 2015).



Şekil 1.3. IPN (a) ve yarı-IPN (b) yapılı hidrojellerin moleküler yapısının şematik gösterimi (Singhal ve Gupta, 2015)

Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma: Hidrojeller kristal yapılarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- (a) Amorf
- (b) Yarı Kristal
- (c) Kristal

Çapraz bağ türüne göre sınıflandırma: Hidrojeller, çapraz bağın kimyasal veya fiziksel etkileşimine göre iki kategoriye ayrılabilir. Kimyasal olarak çapraz bağlı ağlar kalıcı bağlantılara sahipken, fiziksel ağlar polimer zincir dolanması veya iyonik etkileşimler, hidrojen bağları veya hidrofobik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerden kaynaklanan geçici bağlara sahiptir (Ahmed, 2015).

1.3. Çevresel Uyarılara Duyarlı Hidrojeller

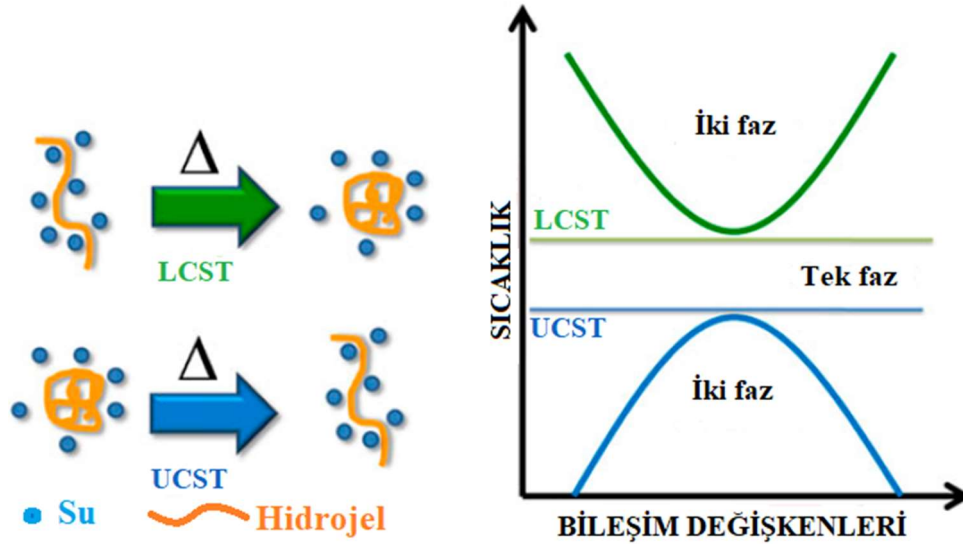
Üç boyutlu çapraz bağlı hidrofilik polimer ağları olarak hidrojeller, suda tersine çevrilebilir şekilde şişebilir ve şişmiş durumda büyük hacimde sıvıyı tutabilir. Hidrojellerin, ortam koşullarına göre şişme veya büzüşme durumu, ortam koşullarında meydana getirilen değişikliklerle istenilen doğrultuda kontrol edilebilir. Hidrojeller ortam koşullarındaki fiziksel ve kimyasal uyarılara yanıt olarak ani hacim değişimi gerçekleştirebilirler. Burada fiziksel uyarılar; sıcaklık, elektrik veya manyetik alan, ışık, basınç ve sesi içerirken kimyasal uyarılar; pH, çözücü bileşimi, iyonik kuvvet ve moleküler türler olarak örneklendirilebilir (Ahmed, 2015).

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller: Termojeller olarak da adlandırılırlar. Üst kritik çözelti sıcaklığına sahip polimerler (UCST; oda sıcaklığında karışmayan iki sıvı karışımının iki faza ayrılmayı bıraktığı sıcaklık) UCST'nin altında soğuyarak büzüldüğü, pozitif termodyüyalılık sergileyebilirler. Uyarıcıya duyarlı hidrojellere poli(vinil metil eter) ve poli(N-izopropil akrilamid) jeller, kappa-karragenan-kalsiyum esaslı hidrojeller vb. örnek olarak verilebilir. Polyesterler, polifosfazenler, polipeptitler ve kitosan dahil olmak üzere biyolojik olarak parçalanabilir sıcaklığa duyarlı polimerler ve sülfametazin-, poli(b-amino ester)-, poli(amino üretan)- ve poli(amidoamin) gibi pH/sıcaklığa duyarlı polimerlerden bazılarıdır (Gulrez ve ark., 2011).

Negatif sıcaklığa duyarlı hidrojeller, düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) olarak adlandırılan kritik bir parametreye sahiptir; bu sıcaklık LCST'nin üzerine çıktığında hidrojelin büzüşeceği ve daha düşük LCST'de şişme davranışı göstereceği anlamına gelir.

LCST, negatif sıcaklığa duyarlı hidrojeller için en önemli parametredir ve jellerde az miktarda iyonik kopolimerin karıştırılması veya çözücü bileşiminin değiştirilmesi gibi farklı yollar kullanılarak değişir. Genel olarak, daha hidrofobik bileşenli polimerlerin LCST'si daha düşük sıcaklığa kayar. Hidrojellerin yapısının hidrofobik/hidrofilik içeriklerinin yüzde oranı değiştirildiğinde, LCST'leri de değişecektir. LCST'den daha düşük sıcaklıklarda su veya sıvı, hidrojen bağları oluşturarak hidrofilik kısımla etkileşime girer. Bu hidrojen bağlarının bir sonucu olarak çözünme ve şişme iyileşecektir. Sıcaklık LCST'den daha büyük bir değere yükseldikçe, hidrofobik kısım arasındaki hidrofobik etkileşim daha güçlü olurken, aynı zamanda hidrojen bağları zayıflayacaktır. Bu nedenle, polimerler arası zincir ilişkisine bağlı olarak numunede büzüşme meydana gelecektir ve emilen sıvı dışarı çıkacaktır (Laftah ve ark., 2011).

Şekil 1.4'de sıcaklığa duyarlı hidrojellerin değişimi şematik olarak ve grafikte gösterilmiştir.



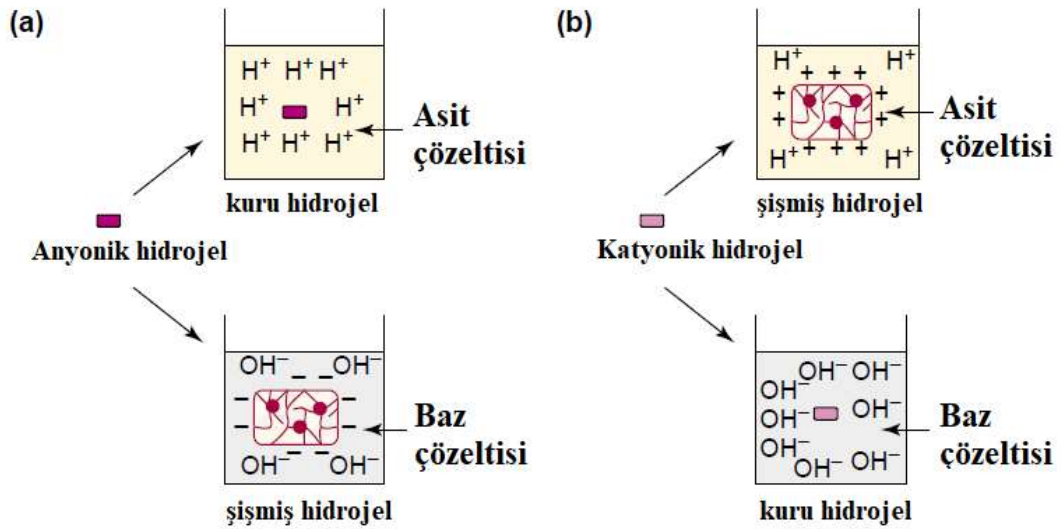
Şekil 1.4. LCST ve UCST hidrojellerinin sıcaklıkla değişimi (Bashari ve ark., 2013)

pH duyarlı hidrojeller: pH'a duyarlı hidrojeller, hidrojeli çevreleyen ortamın pH değerlerine yanıt veren ve ortamın pH'ına göre şişme veya büzüşme gösteren malzemelerdir. Şişme davranışı, zincirlerin hidrofobik/hidrofilik doğasındaki değişiklikler nedeniyle veya hidrojen bağları ve moleküller içi-moleküller arası veya elektrostatik itmenin kompleks oluştuurmasıyla meydana gelir. pH'a duyarlı hidrojeller, polimer ağındaki fonksiyonel grubun doğasına bağlı olarak anyonik veya katyonik olarak sınıflandırılabilir.

Anyonik hidrojel: Bu hidrojel sınıfı genellikle karboksilik veya sülfonik asit gruplarına sahiptir. Anyonik hidrojellerde daha önemli olan parametre, polimerin pK_a 'sı ile polimeri çevreleyen ortamın pH 'ı arasındaki ilişkidir. İyonize yapı polimer ağın daha yüksek elektrostatik itilmesini sağlayacak ve şişme özelliklerini geliştirecektir.

Katyonik hidrojel: Katyonik hidrojeller genellikle amin gibi fonksiyonel bir gruba sahiptir. Bu hidrojellerdeki önemli parametre, polimerin pK_b 'si ile çevreleyen ortamın pH 'ı arasındaki ilişkidir. Çevreleyen ortamın pH 'ı pK_b 'den düşük olduğunda, amin grubu NH_2 'den NH_3^+ 'e geçişecek ve bu daha sonra hidrofilikliği ve ardından elektrostatik itme ve şişme oranını arttıracaktır (Laftah ve ark., 2011).

Şekil 1.5'te anyonik ve katyonik hidrojellerin asidik ve bazik çözeltilerdeki davranışları gösterilmiştir.



Şekil 1.5. pH duyarlı anyonik (a) ve katyonik (b) hidrojellerin şematik gösterimi (Gupta ve ark., 2002)

Elektrik sinyali duyarlı hidrojeller: Bu hidrojel sınıfı, polielektrolitlerden yapıldıkları için pH yanıtına benzer duyarlılık gösterirler. Elektrığe duyarlı hidrojeller, uygulanan elektrik sinyaline bağlı olarak şişmeye veya büzüşmeye uğrar. Bazen elektrığe duyarlı hidrojellerin, bir tarafı şişerken diğer tarafı büzülür. Bu hadise, hidrojellerin yüzeyi elektrot ile temas ettiğinde hidrojellerin bükülmesine neden olduğunda meydana gelir. Elektrığe duyarlı hidrojellerin üç tür geçiş aşaması vardır; şişme, büzüşme veya büzüşme ve bükülme. Bu aşamalar, elektrik alanını uygulamak için kullanılan sistem koşullarına bağlıdır (Laftah ve ark., 2011).

Poliakrilamid hidrojellerin uygulama alanına bağlı olarak sentez koşulları ayarlanarak, diğer monomerlerin kopolimerizasyonu veya sentezlenen hidrojellerin

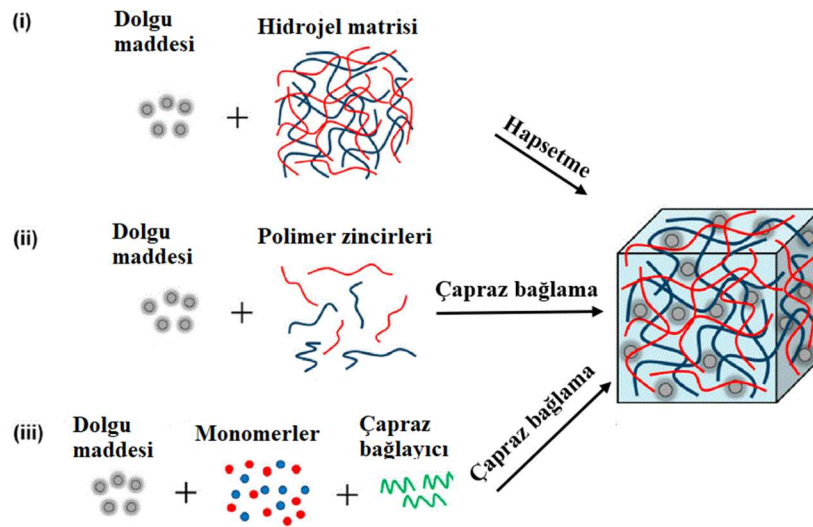
kimyasal modifikasyonu ile özellikleri değiştirilebilir. Poliakrilamid hidrojel­ler çapraz bağ­lı bir ağ yapısına sahiptir ve genellikle sıcaklık ve pH'a cevap veren uyarıya duyarlı polimerler olarak kullanılırlar (Gyles ve ark., 2017).

1.4. Hidrojel Kompozitler

Hidrojel kompozitlerin hazırlanması 3 temel yöntemle özetlenebilir (Şekil 1.6). İlk yöntem (i), dolgu maddelerinin bir veya birden fazla basamaklı yaklaşımını içeren önceden oluşturulmuş bir hidrojel matrisine hapsolmasını kapsar. Hidrojel matrisin, dolgu maddesiyle temas ettirilerek etkileşime girmesi sağlanabilir (örneğin, soğurma yoluyla). Böylece aralarında meydana gelen etkileşim kuvvetleriyle dolgu maddesi matrise hapsolmuş olur.

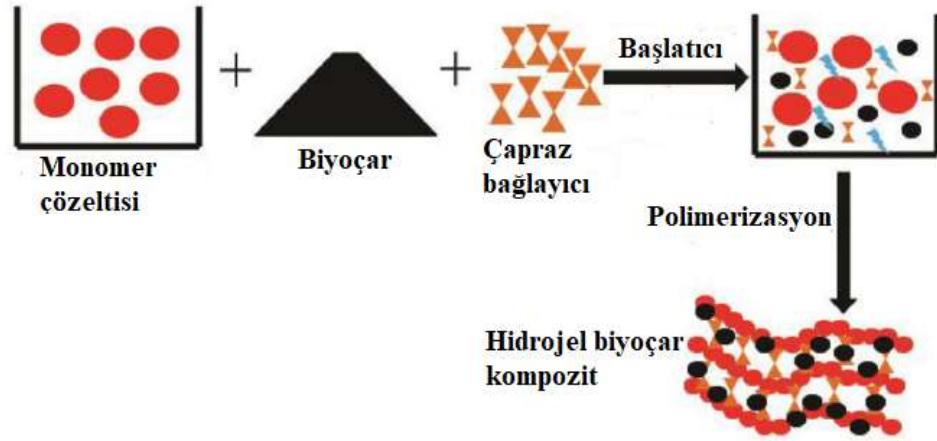
İkinci yöntem (ii), dolgu maddelerinin polimer çözeltisiyle karıştırıldıktan sonra çapraz bağlanmasını içerir. Bu durumda polimerler, fiziksel veya kimyasal olarak çapraz bağlanabilir. Bazı durumlarda dolgu maddesi de çapraz bağlayıcı görevi görebilir.

Üçüncü yöntem (iii), dolgu maddelerinin varlığında monomerlerin eşzamanlı polimerizasyonla çapraz bağlanmasını kapsar. Burada çapraz bağlayıcıların kullanılması zorunludur. Tüm bu yöntemlerde kompozit hidrojel­ler bir veya daha fazla polimer kullanılarak sentezlenebilir ve farklı özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesi sağlanır (Pereira ve ark., 2020).



Şekil 1.6. Kompozit hidrojel­leri sentezlemek için kullanılan temel yöntemlerin şeması (Pereira ve ark., 2020)

Hidrojel kompozitler, su arıtımı da dahil olmak üzere çevresel iyileştirme uygulamaları için son birkaç yıldır oldukça ilgi görmektedir. Sentetik hidrojeller, yüksek üretim maliyeti ve gizli toksisite gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Maliyet ve potansiyel çevre sorunları ile ilgili bu temel dezavantajların üstesinden gelmek için araştırmacılar, doğal, düşük maliyetli, toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerle hidrojel kompozit malzemeler geliştirdiler. Nişasta, selüloz, lignin, biyoçar vb. hidrojel kompozitlerin hazırlanmasında kullanılabilecek birkaç hammaddeden bazılarıdır. Hidrojelin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip başka bir malzeme ile kombinasyonu, adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırabilir. Hidrojel üretimi için kullanılan ham maddelere bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesini artırabilen karboksilik asit, amin, hidroksil, amidoksim, sülfonik asit grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar hidrojel yapısına dahil edilebilir. Şekil 1.7’de hidrojel-biyoçar kompozitinin hazırlama şeması gösterilmektedir (Weerasundara ve ark., 2020).



Şekil 1.7. Hidrojel biyoçar kompozitlerin hazırlanması (Weerasundara ve ark., 2020)

Hidrojel matrislerinde en çok kullanılan dolgu maddelerinden biri de kil mineralleridir. Killerle güçlendirilmiş kompozit hidrojellerin, geleneksel hidrojellere göre olağanüstü mekanik özellikler, termal iletkenlik, daha yüksek ısı kapasitesi ve daha hızlı şişme-gevşeme özelliklerine sahip oldukları belirtilmektedir. Montmorillonit, atapulgit, simektit, vermikülit, biyotit, laponit, sepiolit, bentonit, kaolin ve halloysit gibi kil mineralleri içeren kompozit veya nanokompozit hidrojeller adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Pereira ve ark., 2020).

1.5. Hidrojellerin Uygulama Alanları

Hidrojeller; tarım, ilaç salımı, kömür susuzlaştırma, yapay kar, gıda katkı maddeleri, farmasötikler, doku mühendisliği gibi biyo-tıbbi uygulamalar, rejeneratif tıp, yara pansumanları ve bariyer malzemeleri gibi birçok önemli uygulama alanında son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrojellerin, özellikle biyomedikal alanda olmak üzere yukarıdaki uygulama sektörlerinden bazıları için uzun bir geçmişi olmasına rağmen, su arıtma uygulamaları sadece son on yıldır kullanılmaktadır.

Hidrojellerin hem su çekiciliği hem de kirletici uzaklaştırma ile ilgili süper emici özellikleri, su arıtmada büyük bir avantaj sağlamaktadır. Laboratuvar ölçeğinde, su ve atık sudaki kirletici maddelerin uzaklaştırılması için çalışılmış, odak noktası çoğunlukla ağır metaller ve metaloidler üzerine olan bir dizi hidrojel vardır. Hidrojellerle kirleticilerin uzaklaştırılmasında metaller ve metaloidler dışında, organik ve inorganik boyalar ve antibiyotiklerin uzaklaştırılması da çalışılan konular arasındadır. Bunların yanı sıra fenoller gibi organik kirleticilerin giderilmesi için hidrojeller üzerinde çok sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır (Weerasundara ve ark., 2020).

Mekanik özellikleri kopolimer ve kompozit yapılarla geliştirilen hidrojeller burun içi uygulamalarda kullanılmak üzere, metalik bileşiklerden nazal plastik atellere kadar çeşitlilik gösteren geleneksel uygulamaların yerini alabilir. Akrilik asit ve akrilamid gibi süper emici hidrojellerin biyolojik bozunma özelliği, herhangi bir toksik yan etki olmaksızın insan metabolik sisteminden çıkarılabilmesi, yenilikçi biyomedikal stentlerin veya implantların geliştirilmesi de dahil olmak üzere çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılmalarına olanak sağlamaktadır (Sennakesavan ve ark., 2020).

Hidrojellerin birbirinden farklı birçok endüstriyel sahada uygulama alanı bulması günümüzde ve gelecekteki araştırma çalışmalarında sıklıkla yer almaya devam edeceğinin göstergesidir (Şekil 1.8). Hidrojellerin kullanıldığı farklı uygulamalara ilişkin örnekler Çizelge 1.2’de yer almaktadır.



Şekil 1.8. Hidrojellerin çeşitli uygulama alanları (Ali ve Ahmed, 2018)

Çizelge 1.2. Hidrojellerin farklı uygulama alanlarında kullanımı (Kabiri ve ark., 2011)

Uygulamalar	İstenilen özellikler	Açıklamalar
Tarım; çim, mahsul ve ağaçlar için	Geliştirilmiş jel mukavemeti, düşük tuz hassasiyeti, daha düşük fiyat	AA/Kaolin esaslı süper absorban polimerler tarımsal uygulamalarda kullanılabilir.
Hijyenik ürünler	Üstün şişme kapasitesi ve şişme oranı, güçlü jel mukavemeti	Tam sentetik hijyenik süper absorbanlar, tek kullanımlık ürünler olduğundan çevre için risk oluşturur; doğal içerikli SAP'ler daha çok tercih edilmeye başlamıştır.
Tıp	Kan uyumluluğu	%5 OMMT kullanılarak sentezlenen poli (AA)-g-dekstrin-OMMT hidrojelinin kan uyumluluğu hemoliz ve rekalsifikasyon süresi ile ölçülmüştür.
İlaç	pH ve ısı duyarlılık	Diklofenak'ın kontrollü salımı için poli (AA)-atapulgit-sodyum aljinat bazlı hidrojel boncukları kullanılmıştır.

Uygulamalar	İstenilen özellikler	Açıklamalar
Atık sudan metal iyonlarının ve boyaların uzaklaştırılması	İyon adsorpsiyonu için yüksek işlevsellik	Ağır metal katyonları ve katyonik boyaları uzaklaştırmak için poli (AAM-AMPS)-MMT hidrojel; Lauths violet adsorpsiyonu için poli (AAM-AMPS)-bentonit hidrojel; Metilen mavisini uzaklaştırmak için kitosan-g-AA-MMT hidrojel; Pb, Ni ve Cd'nin adsorpsiyonu için poli (AA-SA)-bentonit hidrojel; kullanılmıştır.
Zirai kimyasal kontrollü salım	Kil içeriğinin salım davranışlarındaki etkisi	Poli (Na/K akrilat-ko-AAm) /bitki külü hidrojelleriyle K salımı, (Buğday samanı-g-poli (AA)) hidrojeliiyle üre salımı, Kitosan ile kaplanmış poli (AA-AAm) hidrojeliiyle NPK salımı gerçekleştirilmiştir.
Gelişmiş petrol geri kazanımı	İyonik çapraz bağlama	MMT varlığında krom triasetat ile çapraz bağlanmış AAM-AMPS kopolimer hidrojel kullanılmıştır.
Manyetik biyomalzemeler	Manyetik alana duyarlı biyouyumluluk	Fe ₂ O ₃ nanopartiküllerinin varlığında poli (AA)-g-kitosan hidrojel kullanılmıştır.
Sensörler	Su buharı emilimi	Poli (AAM)-MMT hidrojelii ile dinamik buhar absorpsiyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir
Beton katkıları	Beton yapıların güçlendirilmesi	SAP/kil kompozit ile alüminat beton modifikasyonu yapılmış; betonun güçlendirilmesini incelemek için Box-Behnken tasarımını kullanılmıştır.

AMPS: 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit

NPK: Nitrojen, fosfor ve potasyum gübresi

SA: Sodyum aljinat

MMT: Montmorillonit

OMMT: Organo-montmorillonit

SAP: Süper absorban polimer

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde; hidrojellerle ilgili yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda genellikle çeşitli monomerler, yarı-IPN oluşturan maddeler ve dolgu malzemelerinin kullanılmasıyla sentezlenen hidrojellerin özellikleri ve farklı alanlarda kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Cohen ve ark. (1992) poliakrilamid jellerinin yapısal ve fiziksel özelliklerini ozmotik büzülme, mekanik sıkıştırma ve x-ışını saçılması ile karakterize etmişlerdir. Bu özelliklerin çapraz bağlama maddesi olan N,N'-metilenbisakrilamid (MBA)'in, sabit monomer oranı ile değiştiğini belirlemişlerdir. MBA'nın monomerlere oranı %5-6'ya kadar arttığında şişme seviyesinin de yaklaşık %5-6'ya kadar yükseldiği ve çapraz bağlanma derecesinin belirli bir seviyeye kadar artarak sabit kaldığı tespit edilmiştir. Jellerin şişme basıncına olan ozmotik etkisi, aynı konsantrasyonda yarı seyreltilmiş bir çözeltiden daha azdır ve artan çapraz bağlanma ile ozmotik etki azalmıştır. Jellerin saçılma görüntüleri incelendiğinde, çapraz bağlanma yoğunluğu arttıkça jellerin heterojenliğinin de belirgin şekilde arttığı görülmüştür.

Akrilamid esaslı hidrojellerin kopolimerizasyonunda akrilik asit, krotonik asit, maleik asit, itakonik asit gibi birçok farklı yardımcı monomer kullanılmaktadır. Seetapan ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada poliakrilamid esaslı süper absorban kopolimerlerin viskoelastik ve şişme özelliklerini araştırmışlardır. Süper absorban kopolimerler, iyonik komonomer olarak akrilamid ve monoprotik asitlerden (akrilik asit ve krotonik asit) veya diprotik asitlerden (maleik asit ve itakonik asit) birinin serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Akrilamidin anyonik komonomerlere olan molar oranı 96:4'e sabitlenmiştir. Komonomerler aynı reaksiyon şartlarında amonyum persülfat (APS), MBA ve N,N,N',N'-tetrametil-etilen-1,2-diamin (TEMED)'in sırasıyla %1-1-2 (w/w) oranlarında eklenmesiyle sentezlenmiştir. Sonuçlar süper absorban polimer (SAP)'lerin yüksek miktarda su absorplamakla birlikte düşük jel mukavemeti gösterdiği belirlenmiştir. Diprotik asit içeren SAP'lar monoprotik asit ve iyonik olmayan SAP'lardan daha yüksek miktarda su absorplamıştır. SAP'ların şişme kapasitesinin artmasıyla molakül ağırlığı ve çapraz bağ yoğunluk değerleri azalmıştır.

Wang ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada poli(akrilik asit-ko-akrilamid)/polietilen glikol P(AA-ko-AM)/PEG yarı-IPN hidrojellerini iki aşamalı serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak sentezlemiştir. PEG, hidrojellerin sentez işleminde gözenek oluşturuucu madde olarak kullanılmıştır. Hidrojellerdeki 0.3-0.5 g PEG oranının gözenek

çapını ve su molekülü difüzyonunu etkileyerek şişme oranını arttırdığı ve 0.5 g'dan sonra artan oranlarda çapraz bağ yoğunluğunu arttırması sebebiyle şişme oranını düşürdüğü belirlenmiştir. Hazırlanan hidrojellerin, pH değerine ve tuza duyarlı olduğu, pH değeri ve tuz konsantrasyonlarının artmasıyla denge su içeriği değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, pH'a bağlı ve kendiliğinden salım (self-oscillating) özelliklerine sahip hidrojellerin biyomühendislik ve biyoteknoloji alanlarında kullanılabileceği belirtilmiştir.

PVA'nın kullanıldığı kitosan-g-poli(akrilik asit) (CTS-g-PAA) yarı-IPN hidrojelleri çözelti polimerizasyonu ile granüller şeklinde Liu ve ark. (2011) tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerde MBA konsantrasyonu, AA'nın kitosana ağırlıkça oranı ve PVA içeriği gibi reaksiyon koşullarının, su absorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. IR spektrumları ve DSC analizleri ile AA'nın kitosanın omurgasına aşılandığı ve PVA'nın yarı-IPN yapıyı oluşturduğu doğrulanmıştır. SEM analizleri, CTS-g-PAA/PVA'nın gözenekli bir yüzeye sahip olduğunu ve PVA'nın CTS-g-PAA ağında düzgün bir şekilde dağıldığını göstermiştir. %10 PVA içeren yarı-IPN hidrojin, en yüksek absorpsiyon değeri saf suda 353 g/g ve %0.9 NaCl çözeltisinde 53 g/g olarak belirlenmiştir. Şişme davranışları incelendiğinde PVA'nın eklenmesiyle hidrojin şişme hızının ve pH kararlılığının arttığı görülmüştür.

Sungur (2011) yapmış olduğu çalışmada akrilamid, MBA, TEMED, APS ile birlikte dolgu maddesi olarak %3, 5 ve 10 oranında saf UB (Ünye Bentoniti) ve NB (Sodyum Bentoniti) kullanmıştır. Poliakrilamid/kil hidrojel nanokompozitleri serbest radikalik polimerleşme tepkimesiyle elde edilmiştir. Elde edilen hidrojel ve hidrojel nanokompozitlerin spektroskopik karakterizasyonu, hidrojellerin en önemli özelliği olan şişme kapasitesi ve şişme kinetiği, termal davranışları ve mekanik kararlılıkları incelenmiştir. FTIR spektrumlarında Poliakrilamid/UB ve Poliakrilamid/NB kompozitlerine ait piklerin yanında destek malzemesi kile ait pikler görülmüştür. Elde edilen bu veriler polimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağılan kil tabakalarının, polimer zincirleriyle etkileşim içerisinde olduğuna işaret etmektedir. XRD analizlerinde, nanokompozitlerdeki kil tabakasının dağılmış yapıda olduğu görülmüştür. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin termal analizleri incelendiğinde, nanokompozitlerde termal kararlılığın arttığı belirlenmiştir. DSC analizlerinde LCST değerlerinin arasında 5-10 °C fark olduğu görülmüştür. Hidrojellerin şişme özellikleri incelendiğinde; doğal çapraz bağlayıcı olarak davranan kil minerallerinin kullanıldığı hidrojellerde, kil miktarı düştüğünde şişme oranı azalırken, miktar arttığında hidrojel nanokompozitlerin şişme oranlarının arttığı belirlenmiştir. Hidrojellerin mekanik davranışları incelendiğinde, kil

miktarının artmasıyla basma dayanımı artmıştır. Monomer miktarı %15 olan hidrojellerin, %10 olan hidrojellerden daha yüksek mekanik kararlılığa sahip olduğu görülürken UB içeren hidrojel kompozitlerin, NB içerenlerden daha yüksek mekanik kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

Literatürde yaygın kullanım alanına sahip organo-montmorillonit (O-MMT) kili içeren (PAA-AAm)/(O-MMT)/sodyum hümat (SH) süper absorban kompozitleri aşırı kopolimerizasyon reaksiyonuyla Zheng ve Wang (2008) tarafından sentezlenmiştir. Süper absorban kompozitlerin karakterizasyonu FTIR, XRD, SEM ve TGA yöntemleriyle yapılmıştır. FTIR grafiklerinden organo-montmorillonitin elde edildiği ve polimerizasyon sırasında PAA-AM, O-MMT ve SH arasında SH'nin aşırı reaksiyonu gibi bazı kimyasal reaksiyonların meydana geldiği sonucuna varılmıştır. SEM görüntüleri PAA-AM/O-MMT/SH süper absorban polimerin matrisindeki kil partiküllerinin, PAA-AM/MMT/SH'ye göre seyrek ve iyi dağılmış bir yapıda olduğu gösterdi. En iyi su absorpsiyon değeri %20 O-MMT ve %30 SH içeren kompozitlerde suda 591 g/g olarak belirlenmiştir. Sentezlenen süper absorban kompozitin su tutma kapasitesinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %1 süper absorban kompozit içeren kumda, 30 gün sonunda ağırlıkça %24.4 oranında su tasarrufu sağlanmıştır.

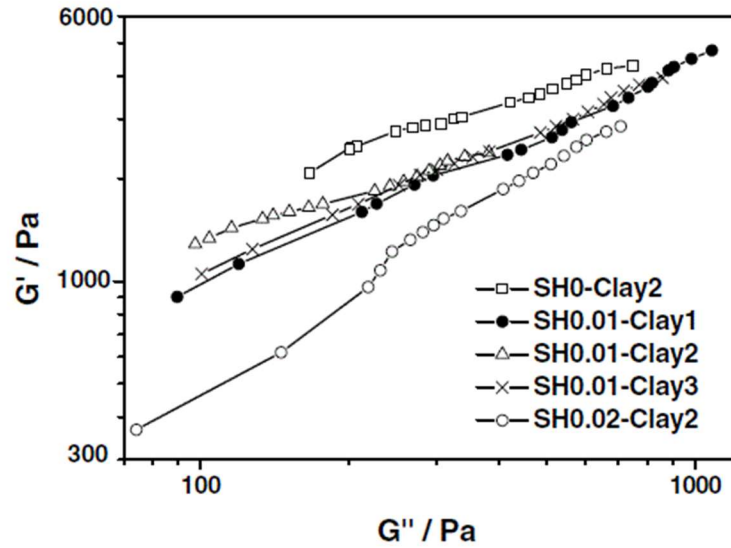
Montmorillonit kili içeren benzer bir çalışmada, poli(akrilik asit)/sodyum montmorillonit (PAA/Na-MMT) nanokompozit hidrojel interkalasyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Nanokompozit hidrojel serisinde Na-MMT oranı %0-12 arasında değişmekte olup, akrilik asit %80 nötrale edilerek kullanılmıştır. MMT'nin süper absorban hidrojele katılmasıyla, kompozitin üretim maliyeti düşerken, aynı zamanda su emiciliğinin de arttığı belirlenmiştir. Denge şişme testlerinde Na-MMT oranlarında %7'ye kadar sürekli bir artış, %7'de maksimum değer, %7'den sonra düşme gözlenmiştir. %0.9 NaCl içeren çözeltide yapılan denge şişme testlerinde ise yine benzer sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir. Nanokompozit hidrojellerin saf sudaki ve %0.9 NaCl içeren çözeltideki denge şişme değerleri sırasıyla; 1201 ve 83 g/g olarak hesaplanmıştır. FTIR grafiklerinde, AA monomerinin polimerizasyon sırasında MMT ile reaksiyona girdiğine işaret edilmektedir. XRD analizi ve SEM görüntüleri incelendiğinde, MMT katmanlarının çoğunlukla pul pul şeklinde görüntülediği ve polimerizasyondan sonra nano ölçekte kompozit içinde dağıldığı belirlenmiştir (Liu ve ark., 2006).

Poli(akrilikasit)/organofilik montmorillonit (PAA/OMMT) nanokompozit hidrojel, AA'yı NaOH ile %80 nötrale ettikten sonra %0.5 ve %1 oranlarında OMMT ile karıştırılarak gama ışınlarıyla sentezlenmiştir. Hidrojellerin yapısı XRD ile incelenerek

kil tabakalarının pul pul şeklinde bir yapı oluşturduğu belirlenmiştir. Hidrojellerin TGA analizleri yapılmış ve pH'a bağlı denge şişme testleri uygulanmıştır. Weian ve ark. (2005) yaptıkları testlerin sonucunda nanokompozit hidrojel bileşimindeki OMMT'nin denge şişme değerlerini ve termal dayanımı arttırdığını gözlemlemişlerdir.

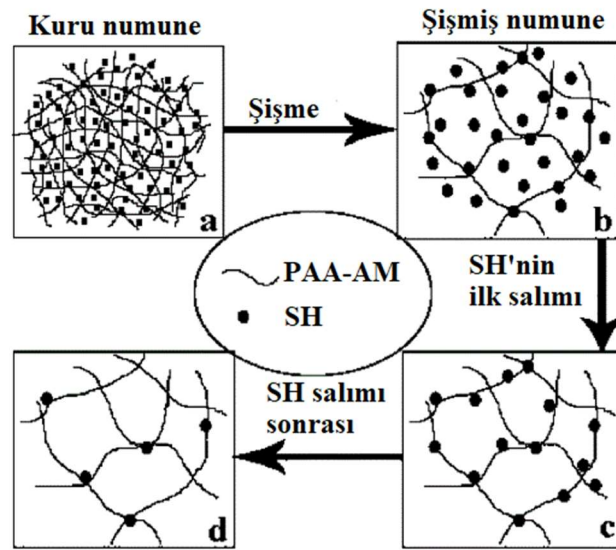
Churochkina ve ark. (1998) poli(akrilamid)/sodyum montmorillonit (PAAm/Na-MMT) nanokompozit hidrojelini sentezlemişler ve suda/su-aseton karışımında denge şişme değerine ulaşmış hidrojellere mekanik dayanım testleri uygulamışlardır. Suda şişirilmiş hidrojellere yapılan testlerde kil içermeyen PAAm'nin elastik modülünün 2.9 kPa, %4 kil içerenin ise 6.0 kPa olduğunu belirtmişlerdir. Aseton-su karışımında (50:50) şişirilmiş olan hidrojellere yapılan testte kil içermeyen PAAm'nin elastik modülü 7.1 kPa, %4 kil içeren nanokompozit hidrojelinki ise 109 kPa olarak verilmiştir. Aseton-su karışımında şişen jellerin daha yüksek elastik modül değerleri vermesini, suda şişen jellere göre daha düşük denge şişme değerine sahip olmasından kaynaklandığı yorumunu yapmışlardır.

Sodyum hümat (SH) ve hidrofilik laponit kilinin kullanıldığı Yi ve Zhang (2007)'ın yaptıkları çalışmada, poliakrilamid (PAM) polimeriyle hibrid hidrojel hazırlanmıştır. FESEM görüntülerinde laponit kili ile SH'nin etkileşimi PAM/SH/kil hidrojel serilerinin ağ yapısını iyileştirirken, PAM/SH hidrojel sisteminde SH'nin PAM içerisinde heterojen olarak dağıldığı görülmektedir. FTIR grafiklerinde, SH/PAM hidrojelinde SH ve PAM arasında moleküller arası hidrojen bağı etkileşimlerinin varlığı tespit edilmiştir. PAM/SH ve PAM/SH/kil hidrojel sistemlerinin her ikisinin de yüksek su absorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Şişme deneyleri incelendiğinde, SH miktarının artışıyla şişme oranları düşmektedir ve hidrofilik kilin PAM/SH/kil hidrojel sistemine girişiyle su emilimi özelliklerinde iyileşme olduğu görülmektedir. Reolojik deney sonuçları, her iki hidrojel sisteminin elastik tepkisinin viskoz tepkiden daha güçlü olduğunu göstermektedir. SH ve polimer zincirleri arasındaki etkileşim zayıfken, yapıya kilin eklenmesi hidrojin reolojik özelliklerini önemli ölçüde etkilemiştir. PAM/SH/kil hidrojelindeki kil ve SH'nin PAM ile uyumluluğu Şekil 2.1'deki Han grafiğiyle kanıtlamıştır.



Şekil 2.1. PAM/SH/kil hidrojelinin Han grafiği (Yi ve Zhang, 2007)

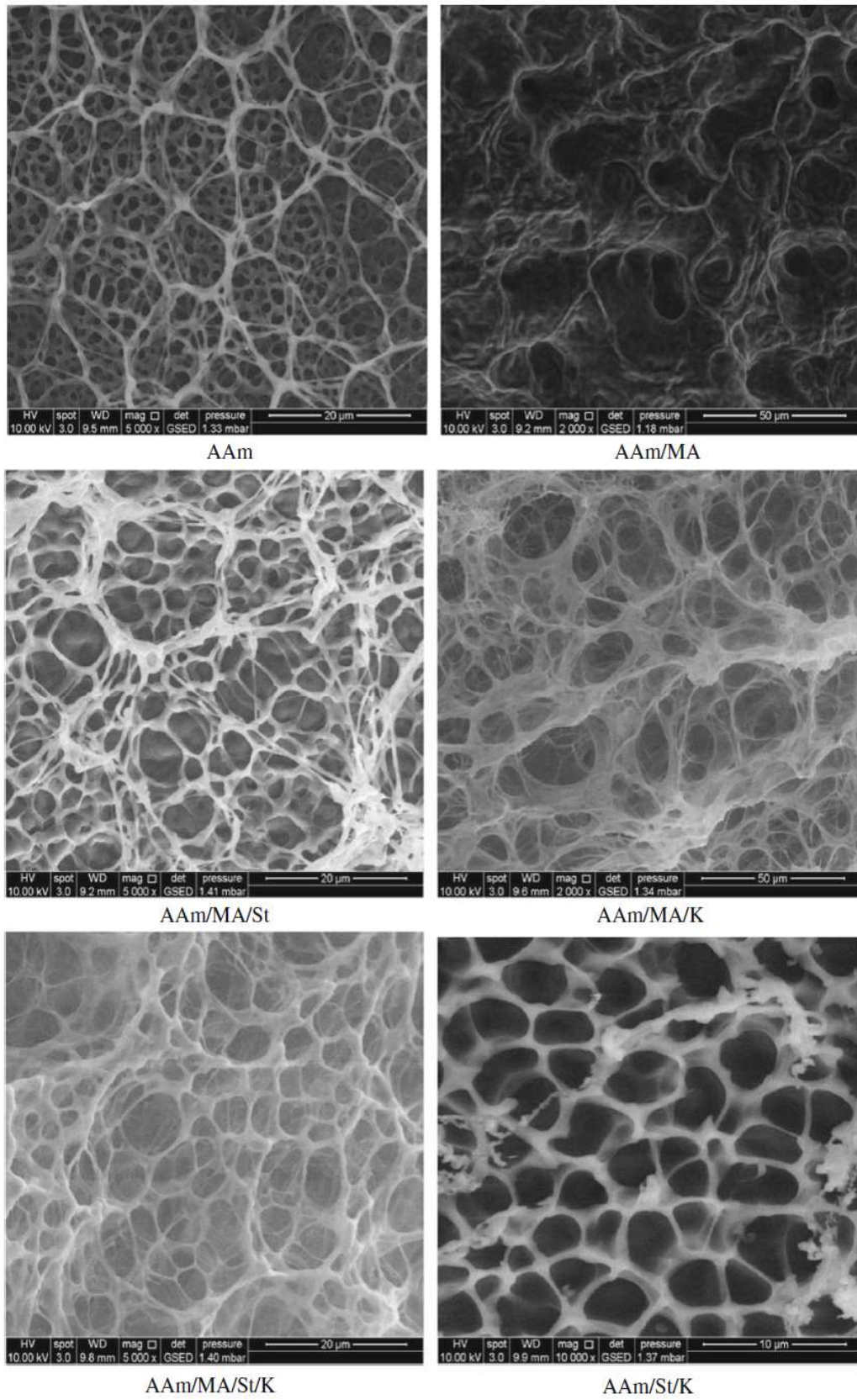
Yavaş-salınan gübre özelliklerine sahip süper absorban kompozitler; AA, AAm ve sodyum hümat (SH)'ın çözelti polimerizasyonu yöntemiyle Zhang ve ark. (2006) tarafından hazırlanmıştır. Şekil 2.2'de süper absorban kompozitin şişme davranışlarını gösteren bir şema hazırlanmıştır. SH'nin su absorbansı ve şişme değerlerine etkileriyle farklı tuz çözeltilerinde süper absorban kompozitlerin şişme kapasiteleri araştırılmıştır. Sonuç olarak süper absorban kompozitlerin su absorbansı, tuz direnci ve tekrar şişme kapasitesinin PAA-AAm polimerik ağına SH'nin eklenmesiyle arttığı görülmüştür. Elde edilen bu süper absorban kompozitlerin tarımda ve kurak çöl ortamında kullanılabileceği düşünülmektedir.



Şekil 2.2. PAA-AM/SH Süper absorban kompozitin şematik yapıları: (a) kuru durumda, (b) şişmiş durumda, (c) yüzeyde SH serbest bırakıldığında veya kompozit ağına serbest şekilde dahil edildiğinde ve (d) polimer ağına bağlı SH'nin serbest bırakıldığı durumda (Zhang ve ark., 2006)

Hidrojellerin en geniş uygulama alanlarına sahip oldukları yerlerden biri de adsorpsiyon uygulamalarıdır. Literatür incelendiğinde boyar madde kirliliğini gidermeye yönelik olarak yapılan birçok çalışma mevcuttur.

Karadağ ve ark. (2014) hazırladıkları polimer/kil kompozit hidrojelinde akrilamid/maleik asit (AAm/MA), nişasta (St) ve kaolin (K) kullanarak serbest radikalik polimerizasyonla hidrojel sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yüzey morfolojisi SEM ile karakterize edilmiş, hidrojin çok fazla gözenekli ve çapraz bağlı yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 2.3). Hidrojellerin yapısına eklenen MA miktarının (0, 20, 40, 60, 80 mg) artışıyla kompozitlerin suda denge şişme yüzde değerleri (DS%) artış göstermiştir. 80 mg MA içeren AAm/MA, AAm/MA/St, AAm/MA/K ve AAm/MA/St/K hidrojel kompozitlerinin DS% değerleri sırasıyla 5750, 5250, 10650 ve 8150 DS% olmak üzere oldukça yüksek su absorpsiyon oranlarına sahiptirler. Adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmak üzere hazırlanan bu hidrojel kompozitlerin suda çözünebilir katyonik boya toluidin mavisini adsorplama özellikleri incelenmiştir. AAm/MA, AAm/MA/St, AAm/MA/K ve AAm/MA/St/K hidrojel kompozitlerin boyayı adsorpladığı, AAm'nin ise adsorplama yapmadığı görülmüştür. Hidrojel kompozitlerdeki MA miktarının artışıyla boyanın adsorplanma yüzdesi yükselmiştir. AAm/MA/St ve AAm/MA/K hidrojel kompozitlerinde kaolin içeren kompozitin boya giderme kapasitesi ve adsorpsiyon yüzdesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, AAm/MA, AAm/MA/St, AAm/MA/K ve AAm/MA/St/K hidrojel kompozitlerin su absorplayıcı malzeme ve boya sorbenti olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca hidrojellerin tarım, çevre, ayırma ve saflaştırma alanlarında kullanımı öngörülmektedir.



Şekil 2.3. 60 mg maleik asit içeren hidrojel kompozitlerin SEM görüntüleri (Karadağ ve ark., 2014)

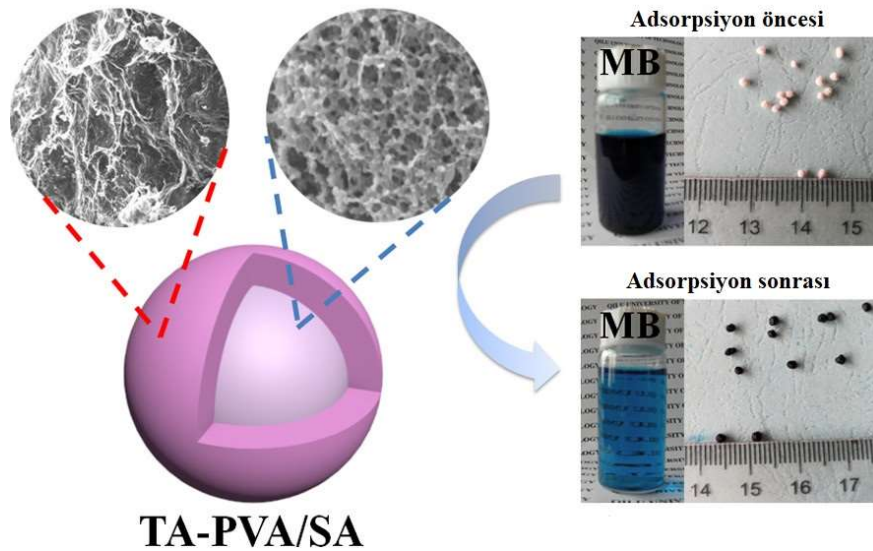
Bir diğer boyar madde olan indigo carmine giderilmesinde kullanılmak üzere, akrilik monomer esaslı amfoter yapıda nanokompozit hidrojel (NH), Dalaran (2009) tarafından hazırlanmış ve eş-anlı polimerizasyon tekniği ve serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre NH elde edilmiştir. Hidrojel sentezinde; monomer olarak AA ve 2-(diethylamino) etil metakrilat (2-DEAEMA), çapraz bağlayıcı MBA, başlatıcı potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$)-potasyum bisülfid ($KHSO_3$) ve değişen oranlarda (toplam monomer ağırlığının %1, 3, 5, 7 ve 10'u) montmorillonit (MMT) kullanılmıştır. FTIR grafikleri incelendiğinde nanokompozit hidrojellerin sentezindeki mekanizmada; MMT'deki Si-OH gruplarının, AA monomerindeki -COOH grupları ile esterleşme reaksiyonuna girdiği, kil parçacıkları ile polimer zincirlerinin AA-2-DEAEMA-MMT ağ yapısı oluşturduğu ve AA-2-DEAEMA kopolimerinin MMT'nin yüzeyine aşılandığı düşünülmüştür. XRD analizlerinde NH'lerin; aralanmış şekilde yapıda olduğu belirlenmiştir. Şişme davranışları incelendiğinde, NH'lerdeki MMT miktarının artmasıyla şişme denge değerinin azaldığı, mekanik dayanımın arttığı ve NH'lerin çözeltinin pH değerine duyarlı olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon uygulamaları verilerinden, MMT miktarının artması ile adsorpsiyon hızının arttığı, adsorpsiyonun tüm ürünler için pseudo birinci dereceden kinetik modele uyduğu ve seçilen ürün NH5'in ise tüm izoterm modellerine (Langmuir, Freundlich ve BET) uygun olduğu saptanmıştır.

Kaplan (2009)'da yaptığı çalışmada, akrilamid (AAm)-itakonik asit (IA) monomerleri, polietilen glikol (400) diakrilat (PEG (400)DA) çapraz bağlayıcısı ve farklı oranlarda montmorillonit kili kullanılarak nanokompozit hidrojel sentezlenmiştir. Nanokompozit hidrojel; FTIR spektroskopisi, XRD analizleri, toplam bazik grup (TBG) içeriği tayini ve şişme davranışları ile karakterize edilmiş, itakonik asit ve kil miktarlarının nanokompozit hidrojel üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hidrojellerin adsorpsiyon uygulamalarında adsorban olarak kullanımı, bazik bir boyar madde olan brilliant kresil mavisi (BCB) çözeltilerinde adsorpsiyon kapasiteleri belirlenerek incelenmiştir. FTIR ve XRD grafikleri incelendiğinde, düşük oranlarda IA ile sentezlenen hidrojellerin yüksek kil miktarlarında bile dağılmış tabakalı yapıya sahip olduğu, diğer yandan yüksek IA oranları ve yüksek kil miktarlarında dağılmış tabakalı yapının yanında aralanmış tabakalı yapıda hidrojellerin de olduğu gözlenmiştir. Kil içeren hidrojelde, monomer oranları fark etmeksizin, kil miktarının artması kilin bir çapraz bağlayıcı gibi davranması sebebiyle şişme denge değerini azaltmaktadır. Sentezlenen hidrojelde IA oranı %20'den %30'a çıkarıldığında TBG içeriğinde ve buna bağlı olarak IA jelasyonunda artış olmuş fakat bu oran %40 değerine çıkarıldığında bir miktar düşme

gözlenmiştir. AAm:IA hidrojenlerinin yapısına düşük miktarda (%3) kil ilavesi ile IA jelasyonu ile beraber TBG içeriklerinde de artış meydana getirmiştir. Kil içeren nanokompozit hidrojenlerinin, içermeyenlere göre kuvvet uygulandığında parçalanma ya da kalıcı deformasyon göstermemesi nanokompozit hidrojenlerinin daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Hidrojenlerinin BCB adsorpsiyon kapasitelerinin, TBG içeriği ve denge şişme değerlerinin yükselmesiyle arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon grafiklerinden nanokompozit hidrojenler üzerinde brilliant kresil mavisinin oldukça hızlı adsorplandığı ve çok daha kısa sürede doygunluk değerine ulaştığı belirlenmiştir.

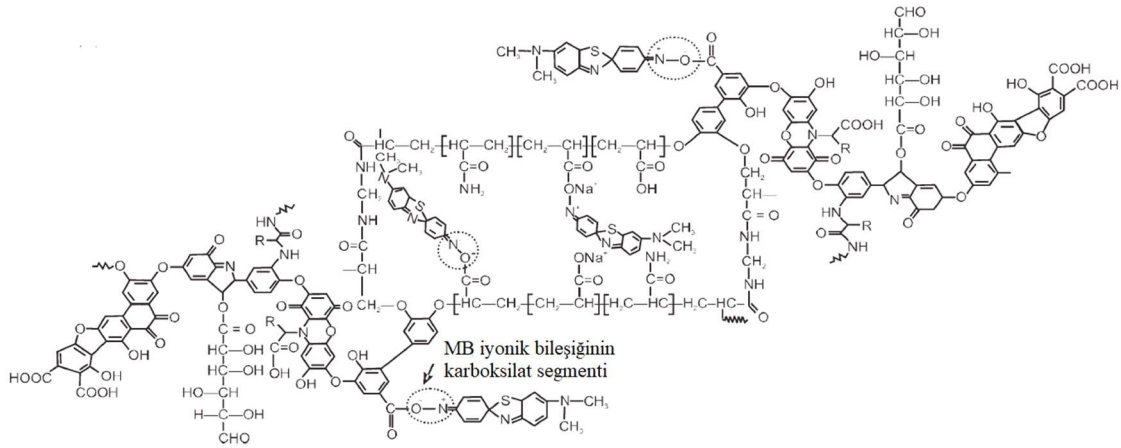
Nişasta aşılı akrilik asit/sodyum montmorillonite (S-g-AA/Na-MMT) nanokompozit hidrojenli, Al ve ark. (2008) tarafından sentezlenmiştir. %1-10 arasında değişen oranlarda Na-MMT içeren hidrojenlerde XRD analizi yapılarak dağılmış yapının olduğu gösterilmiştir. Denge şişme testlerinde %3'ten fazla oranda kil içeren hidrojenlerinin denge şişme değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Safranin-T boyar maddesi ile adsorpsiyon deneyleri kil içermeyen ve %1-%3 kil içeren hidrojenlere uygulanmış, adsorpsiyon sonuçlarının birbirine yakın olduğu ve kil miktarı ile önemli bir değişim olmadığı görülmüştür. Adsorpsiyon izotermelerinden en uygununun, Freundlich adsorpsiyon izotermi olduğunu belirtmişlerdir. Bu hidrojenlerinin adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen K_f değerleri sırasıyla Sg-AA/MMT-0, 1 ve 3 için 59, 85 ve 179 olduğundan, Sg-AA/MMT-3 nanokompozit hidrojenli safranin-T boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimine en uygun olanıdır.

Metilen mavisinin (MB) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması uygulamalarında kullanılmak üzere Hu ve ark. (2018)'deki çalışmalarında tanik asit (TA)-poli(vinil alkol) (PVA)/sodyum aljinat (SA) yüksek mukavemetli hidrojen tanecikleri sentezlemişlerdir. TA-PVA/SA hidrojen taneciklerinin MB adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde, içeriğinde TA olan hidrojenlerinin içermeyenlere göre 147.06 mg/g ile en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon verilerinin pseudo ikinci derece kinetik model ve langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalardan elde edilen verilere göre, hidrojen taneciklerinin atık su örneğinden MB uzaklaştırması, ekzotermik özelliklere sahip ve kendiliğinden gerçekleşen bir süreçtir. Beş kez gerçekleştirilen analiz döngüsünün ardından TA-PVA/SA hidrojen taneciklerinin, metilen mavisini uzaklaştırma performansını hâlâ koruduğu görülmüştür. Şekil 2.4'te TA-PVA/SA hidrojen taneciklerinin MB adsorpsiyon öncesi ve sonrası görüntüleri verilmiştir.



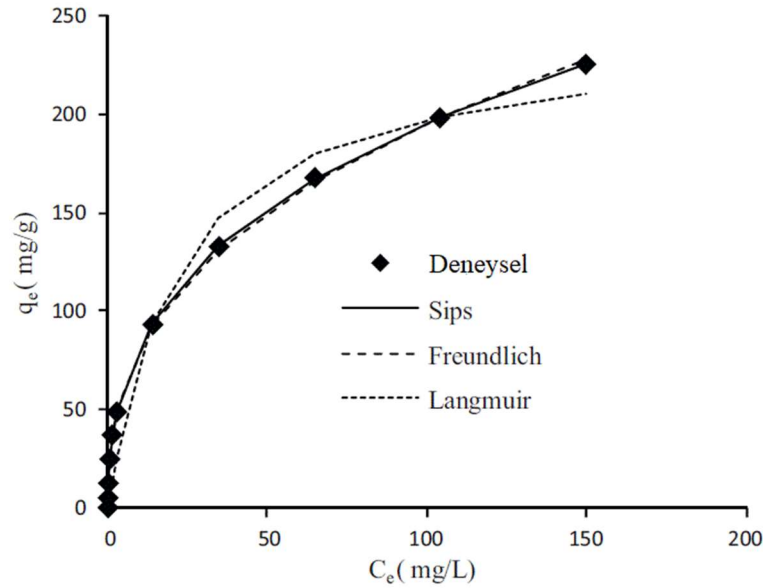
Şekil 2.4. Metilen mavisinin TA-PVA/SA hidrojenleriyle adsorpsiyonu (Hu ve ark., 2018)

Akrilik asit (PAAc), akrilamid (AM) ve sodyum hümat (SH) esaslı bir süper absorban hidrojel, Cu^{2+} iyonu ve metilen mavisinin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için serbest radikal çözelti kopolimerizasyonu ile Singh ve Singhal (2012) tarafından sentezlenmiştir. Şekil 2.5’de metilen mavisinin boya moleküllerinin süper absorban poli(AAc/AM/SH) hidrojeni tarafından uzaklaştırılması için öngörülen mekanizma yer almaktadır. Bu çalışmada, toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %0.50-4.76 değişen aralıktaki SH konsantrasyonunun hidrojenlerin şişme özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Ağırlıkça %2.43 SH içeren hidrojenin, 724 g su/g hidrojel ile maksimum su absorpsiyonuna ulaştığı belirlenmiştir. Şişme üsteli 0.68-0.79 aralığında olan hidrojenlerin Fick tipi olmayan difüzyon mekanizmasına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca hidrojenlerin farklı konsantrasyonlarda tuz çözeltilerindeki şişme davranışları incelenmiş ve su absorpsiyonunun $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{FeCl}_3$ sıralamasında azaldığı belirlenmiştir. Şelasyon davranışı, Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiştir. Cu^{2+} iyonu için maksimum bağlanma kapasitesi 1000 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 299 mg/L ve metilen mavisinin 320 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 269 mg/L olarak, SH içeriği ağırlıkça % 2.43 olan PAAc/AM/SH süper absorban hidrojenliyle elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, PAAc/AM/SH süper absorban hidrojenlerin, ağır metallerin ve boyanın atık su ve çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.



Şekil 2.5. Metilen mavisinin boya moleküllerinin süper absorban poli(AAc/AM/SH) hidrojel tarafından uzaklaştırılma mekanizması (Singh ve Singhal, 2012)

Anirudhan ve Tharun (2012) tarafından; selüloz (Cell), polimetakrilik asit (PMAA) ve bentonit (Bent) arasındaki aşırı kopolimerizasyon reaksiyonu ile MBA ve potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) varlığında yeni bir IPN hibrid hidrojel sentezlenmiştir. (PMAA-g-Cell/Bent) IPN hibrid hidrojel, metilen mavisinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için bir adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesi, pH = 6.5' de maksimum seviyeye ulaşmış ve 180 dakika içerisinde adsorpsiyon dengeye gelmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinden en uygununun Sips izotermi olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.6). Kullanılan kinetik modeller arasından pseudo ikinci dereceden kinetik modelin en iyi şekilde uyduğu belirlenmiştir. PMAA-g-Cell/Bent'in tekrar kullanımında IPN'lerin sorpsiyon kapasitesinin rejenerasyon işleminden etkilenmediği doğrulanmıştır. Genel olarak yapılan çalışmada, yeni geliştirilen PMAA-g-Cell/Bent hidrojelinin 371.67 mg/g adsorpsiyon değeri ile metilen mavisinin su ve atık sudan uzaklaştırılması için alternatif bir adsorban olarak etkili bir şekilde kullanılabileceği belirtilmiştir.



Şekil 2.6. Metilen mavisinin PMAA-g-Cell / Bent hibrid hidrojelü üzerine adsorpsiyon çalışmaları (Anirudhan ve Tharun, 2012)

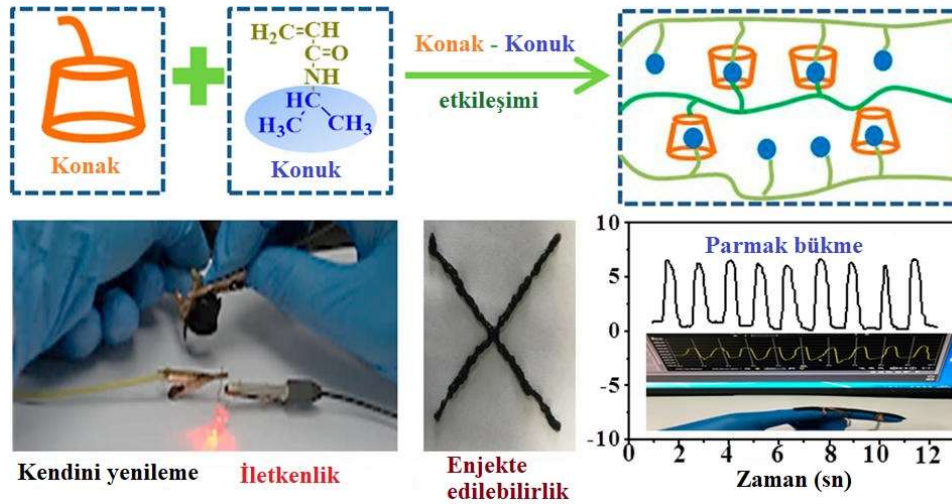
Metilen mavisinin (MB) sudan uzaklaştırılması için, Paulino ve ark. (2006)'nın modifiye arap zamkı, poliakrilat ve poliakrilamid ile oluşturdukları süper absorban hidrojelini (SH), MB adsorpsiyonunda iyi bir performans gösterdiğini belirtmişlerdir. %98'i uzaklaştırılan MB'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 48 mg/g olarak hesaplanmıştır. Başka bir çözelti olan orange II çözeltisiyle yapılan işlemde, MB ile ters bir etki gözlenmiştir: hidrojel yalnızca suyu emerek orange II bakımından daha zengin bir çözelti elde edilmiştir. Solüsyondaki orange II konsantrasyonu ilk konsantrasyona göre yaklaşık 50 kat artmıştır. Orange II ve MB karışımının sulu çözeltisinin kullanıldığı diğer bir deneyde, SH sadece MB'yi absorplamıştır. MB ile karşılaştırıldığında, orange II'nin ters bir prosesle SH'nin seçici-adsorpsiyon işlemiyle sudan ayrıştırılabileceği belirtilmiştir.

Tang ve ark. (2018) çalışmalarında kitosan aşılı poli(akrilik asit-ko-2-akrilamid-2-metilpropan sülfonik asit) CTS-g-P(AA-co-AMPS) hidrojelini hazırlamışlardır. CTS-g-P(AA-co-AMPS) hidrojelü, karıştırılmış metilen mavisı (MB) ve rodamin B (RB) boya larını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Boya çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları, temas süreleri, başlangıç pH değerleri, iyonik kuvvet ve adsorban miktarı gibi adsorpsiyon koşullarının, adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. MB ve RB için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 936.0 ve 556.9 mg/g'dır. Boyalar tek başlarına adsorpsiyon prosesinde kullanıldığında Langmuir izotermi adsorpsiyon modeline uyarken, karışım halindeki boyaların Freundlich

izotermine uygun olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin pseudo ikinci dereceden kinetik denklemine uygun olduğu ifade edilmiştir. Mevcut adsorpsiyon bölgelerinin, her iki boya molekülü tarafından da paylaşıldığı sonucuna varılmıştır. İki boyanın maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin farkının, adsorban ile farklı çekim kuvvetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

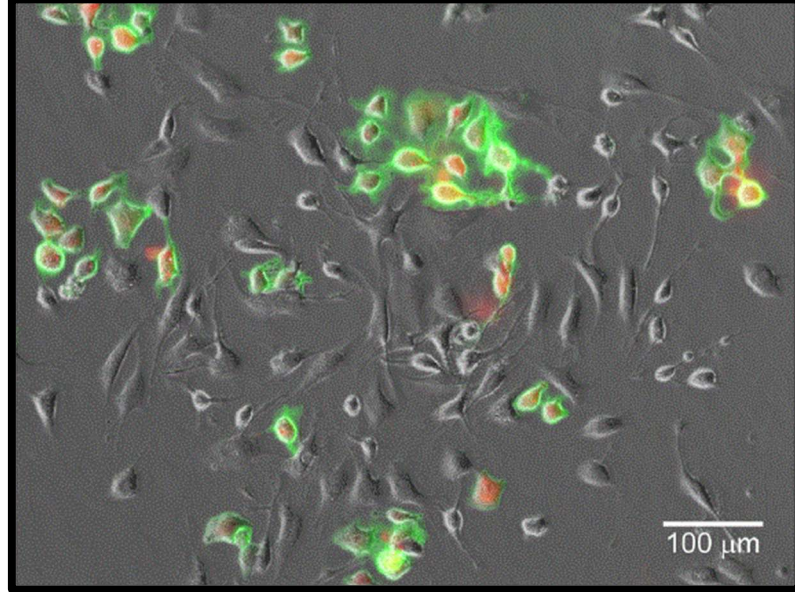
Hidrojellerin sıklıkla kullanıldığı bir başka alanda biyo-uygulamalardır. Olağanüstü bir malzeme türü olarak hidrojeller, tıp, doku mühendisliği, ilaç salımı, giyilebilir elektronik cihazlar gibi birçok farklı alandaki biyo-uygulamalarda kullanılmaktadır.

Deng ve ark. (2018)'deki çalışmalarında kendi kendini iyileştiren iletken hidrojeller sentezlemişlerdir. β -siklodekstrin(β -CD) konak molekül, N-izopropilakrilamid (NIPAM) konuk molekül, çok duvarlı karbon nanotüpler (CNT) fiziksel çapraz bağlayıcı ve iletken substrat olarak, ve nano yapı polipirol (PPY) yüksek iletken bileşen olarak hidrojel üretiminde görev almıştır. Poli(NIPAM-co- β -CD)/CNT/PPY hidrojelinin sentez ve uygulamasına yönelik şema Şekil 2.7'de verilmiştir. Elde edilen hidrojeller yüksek iletkenlik, kendi kendini iyileştirme özelliği, esnek ve elastik mekanik özellik, hem sıcaklığa hem de yakın kızılötesi (NIR) ışığa birlikte hızlı uyarı-cevap özellikleri sergilemişlerdir. Özellikle, bu çok işlevli esnek iletken hidrojellerin basınca bağlı sensörler, büyük ölçekli insan hareket izleme sensörleri ve kendi kendini iyileştiren elektronik cihaz uygulamalarında büyük bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Sitotoksikite testinde, hidrojellerin hem L929 hücreleri hem de C2C12 hücreleri için toksisite göstermediği belirlenmiştir. Mükemmel özellikleri nedeniyle, bu iletken hidrojellerin akıllı elektronik cihazlarda ve biyomedikal alanlardaki çeşitli uygulamalar için oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.7. Poli(NIPAM-co-β-CD)/CNT/PPY hidrojelinin sentez ve uygulamasına yönelik şema (Deng ve ark., 2018)

Heterojen hücre popülasyonlarından belirli bir hücre popülasyonunun seçici kapsüllemesi; hücreden hücreye iletişim, rejeneratif tıp ve hücre terapilerindeki çalışmalar gibi potansiyel uygulama alanlarına sahiptir. Sakai ve ark. (2015) hidrojel kılıflarında hücre seçici kapsülleme yapabilen ilk yöntemi raporlamışlardır. Yapılan çalışmada, antijen antikör reaksiyonu yoluyla hedef hücrelerin biyospesifik tanımlanmasına ve ardından yaban turpu peroksidaz (HRP) ile hücre yüzeylerinde enzimatik hidrojel kılıf oluşumuna dayanan bir yöntem sunulmaktadır. İnsan hepatom hücre hattı HepG2 hücreleri, HRP ile konjuge edilmiş anti-insan CD326 antikoru kullanılarak fare embriyo fibroblast benzeri hücre hattı 10T1/2 fibroblastları ile karışımdan aljinat esaslı hidrojel kılıf içerisinde seçici olarak kapsüllemişdir. Kapsüllemiş hücreler %93 oranında canlılığını korumuştur (Şekil 2.8). Enkapsülasyonun altıncı gününde, aljinat liyaz kullanılarak bozulan kılıf tarafından salınan hücreler, hiç kapsüllemeyen hücrelerle neredeyse aynı oranda büyümüştür. Yöntemin çok yönlülüğü, başka bir antikör, hücre ve hidrojel kılıf malzemesi kullanılarak doğrulanmıştır: HRP ile konjuge edilmiş anti-insan CD31 antikoru kullanılarak, 10T1/2 fibroblastlı karışımdan jelatin esaslı hidrojel kılıf içinde yalnızca insan damar endotelial hücreleri kapsüllemişdir. Hücre seçici kapsülleme, her iki sistemde de tek başına HRP ile konjuge edilmiş bir birincil antikör ve HRP ile konjuge edilmiş bir ikincil antikör ile bir birincil antikör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada önerilen yöntemin, yeni uygulamaların yaratılmasının yanı sıra hücreden hücreye iletişim, rejeneratif tıp ve hücre tedavilerindeki çalışmalar da dahil olmak üzere birçok farklı uygulama için büyük bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir.



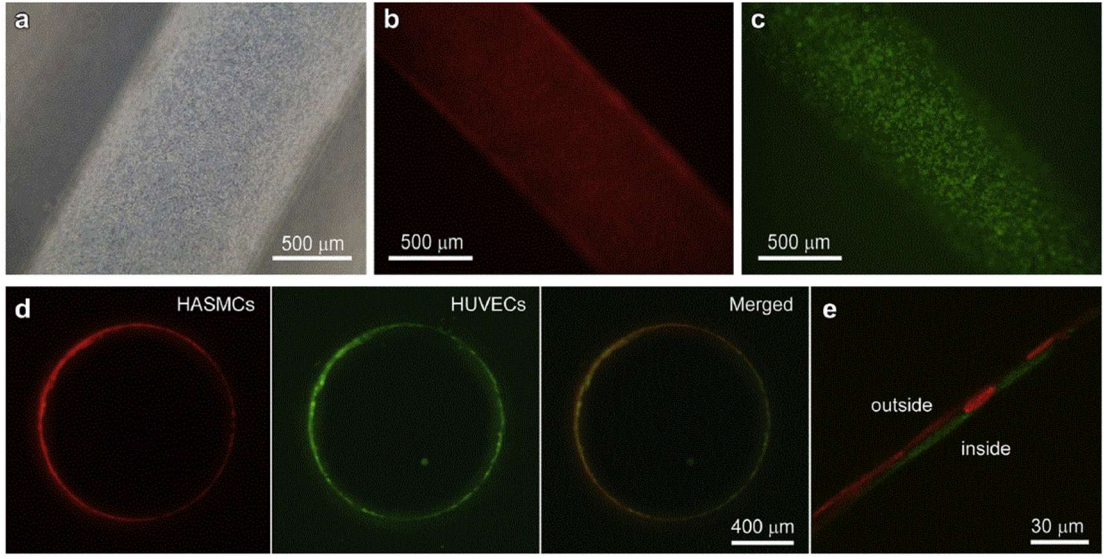
Şekil 2.8. Fare kaynaklı işaretlenmiş anti-insan CD326 antikoru - yaban turpu peroksidaz (IgCD326)-(HRP) solüsyonu ve Ph ve floresein parçalarına sahip aljinat türevi (Alg-fPh) + H₂O₂ solüsyonunda sırayla inkübe edilmiş HepG2 hücreleri ve 10T1/2 hücrelerinin bir karışımında Alg-fPh (yeşil) ve HepG2 hücrelerinin (kırmızı) varlığını gösteren birleştirilmiş faz kontrastı ve floresans görüntüsü (Sakai ve ark., 2015)

Shinohara ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada boru şeklinde damar iskelesinin inşası için yüksek mukavemetli PEG hidrojel ve insan hücreleri kullanarak çok katmanlı bir kan damarının 3D modelini başarıyla üretmiştir. Boru şeklindeki PEG hidrojelinin fiziksel özellikleri incelenerek, hidrojin kan akışının mekanik streslerine maruz kalan perfüzyon kültürü için uygun olduğu düşünülmüştür. Hücreler fibronektin ile kovalent bağlanarak PEG hidrojel yüzeyinde kültürlenir. HASMC'leri (insan aortik düz kas hücreleri) ve HUVEC'leri (insan göbek kordonu veni endotel hücresi) içeren yapay bir biyo-hibrit çok katmanlı kan damarı benzeri yapı, hücreleri katmanlaştırma (layer-by-layer) tekniği kullanılarak başarıyla oluşturuldu (Şekil 2.9).

Biyo-hibrit vasküler araştırmalar için başlıca 2 tip in vitro kan damarı modeli bulunmaktadır: biri hidrojel modeli, diğeri ise mikro akışkan bir kanaldır. Mikro akışkan kanalda kullanılan PDMS (Polidimetilsiloksan) ve cam gibi malzemeler, yüksek mekanik mukavemete sahipken, mikro fabrikasyon tekniği çeşitli boyutlarda ve şekillerde mikro akışkan kanalların yapılmasını sağlar. Bu nedenle, EC'lere (endotelial hücreler) sahip mikro akışkan kanal, lökosit iltihaplanma (inflamasyon) reaksiyonlarını incelemek için kullanılır. Öte yandan, hidrojel kullanılan kan damarı modelleri, mevcut model dahil olmak üzere, duvar genişlemesi ve çözünen madde geçirgenliği dahil olmak üzere bazı damar özelliklerine de sahiptir. Damar ve iltihaplı hastalıklar için in vitro çalışmalar, çeşitli in vitro kan damarı modellerine ihtiyaç duyar. Özellikle in vivo arterlere benzer

fiziksel özelliklere ve çok hücreli konuma sahip in vitro modeller, refrakter kronik hastalıkların çalışılmasına katkıda bulunur. Bu modeller, rastgele koşullar altında damarlarda hızlı kan akışı ile iltihaplanma reaksiyonu ve ardından doku hücresi tepkilerini anlamaya olanak sağlar.

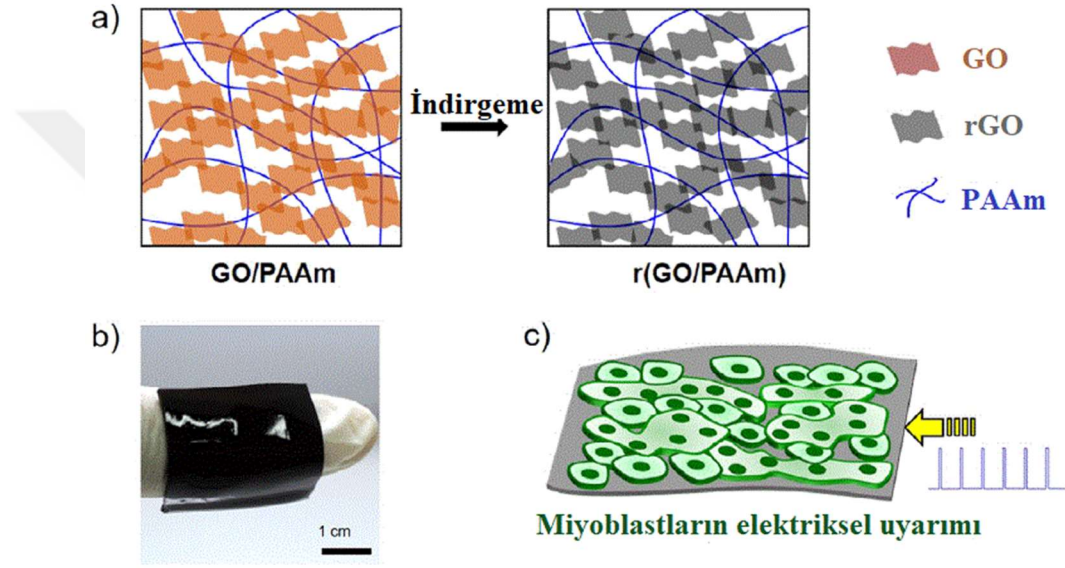
Çalışma kapsamında hidrojel yapı ile inşa edilen modelin kronik hastalıklar için yapay odakların geliştirilmesinde, damar sertliği (ateroskleroz) ve kronik iltihaplanma ilgili gelecekteki araştırmalarda bir araç olacağı düşünülmektedir (Shinohara ve ark., 2013).



Şekil 2.9. İki günlük kültürde üretilen çok katmanlı 3D kan damarı modelinin mikrografı. Damar modelinin faz kontrast mikrografı (a). Modelin iç yüzeyinde HASMC'lerin (b) ve HUVEC'lerin (c) floresans mikrografı. Oluşturulan damar modelinin enine kesitinin floresan mikrografı (d). Kırmızı hücreler HASMC'lerdir, yeşil hücreler ise HUVEC'lerdir. Konfokal lazer tarama mikroskobu (FV-1000D) ile gözlemlenen modelin enine kesitinin bir kısmının oldukça büyütülmüş floresans mikrografı (e) (Shinohara ve ark., 2013).

Biyolojik sistemlerde elektrik sinyallerini verimli bir şekilde iletebilen biyomalzemeler üretebilmek için grafen oksit (GO) ve indirgenmiş GO (rGO) gibi grafen ve türevleri etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte hem elektriksel aktiviteye hem de doku benzeri bir yumuşaklığa sahip olan elektriksel olarak iletken hidrojelere olan ilgi giderek artmaktadır. Jo ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, iletken hidrojeller elde etmek için grafen oksit/poliakrilamid (GO/PAAm) kompozit hidrojellerin kimyasal indirgenmesiyle iletken grafen hidrojelleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.10). İndirgenmiş r(GO/PAAm) hidrojel, yaklaşık 50 kPa'lık bir Young modülü ile kas dokusu benzeri bir sertlik sergilemiştir. r(GO/PAAm)'nin elektrokimyasal empedansı, PAAm ve indirgenmemiş GO/PAAm ile kıyaslandığında on kat daha düşüktür. C2C12 miyoblast

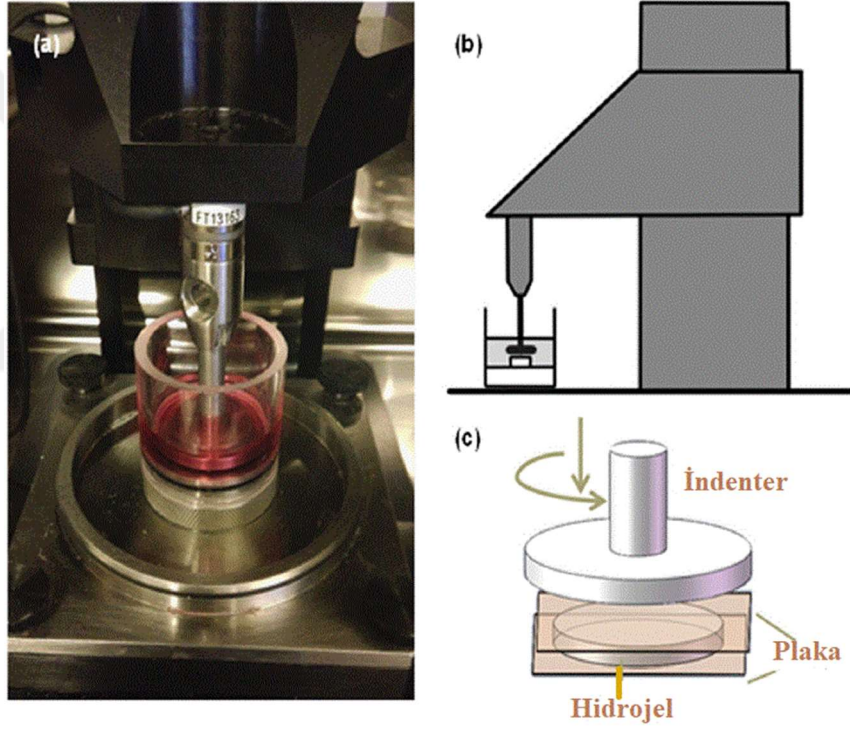
hücreleri ile yapılan in vitro çalışmalarda, r(GO/PAAm)'nin, GO/PAAm ve PAAm ile karşılaştırıldığında proliferasyonu ve miyojenik farklılaşmayı önemli ölçüde arttırdığını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, 7 gün boyunca r(GO/PAAm) grafen hidrojelinde büyüyen miyoblastların elektriksel uyarımı, uyarılmamış kontrol grubuna kıyasla miyojenik gen ekspresyonunu önemli ölçüde arttırmıştır. Sonuç olarak, grafen içeren iletken hidrojellerin, iskelet kası dokusu mühendisliği iskeleleri ve biyoelektrotlar dahil olmak üzere çeşitli biyomedikal uygulamaların geliştirilmesi için yararlı bir malzeme olacağı düşünülmüştür.



Şekil 2.10. İskelet kası doku iskeleleri olarak potansiyel uygulamalar için iletken ve yumuşak biyomateryaller olan r(GO/PAAm) hidrojellerinin şematik gösterimi. (a) (i) GO/PAAm kompozit hidrojel sentezinden ve (ii) sulu L-askorbik asit solüsyonunda hidrojinin kimyasal indirgenmesinden oluşan bir r(GO/PAAm) üretim şeması. (b) r(GO/PAAm)_{24sa} hidrojel filminin fotoğrafı. (c) Elde edilen iletken hidrojel, miyoblast büyümesini ve farklılaşmasını desteklemek ve elektriksel stimülasyon çalışmaları gerçekleştirmek için kullanılabilir (Jo ve ark., 2017).

İskelet ve epidermal yükleme taraması kas hücrelerine zarar verir ve sakatlığı olan birçok insanı etkileyen şiddetli bir tür basınç ülseri olan derin doku hasarının (DTI) ilerlemesine sebep olur. Özellikle kemik çıkıntıları etrafındaki hassas kaslar gibi iç dokulardaki çok eksenli stres ve gerilme alanları önemli predispozan faktörler içerir. Kas hücresi ölümü için mekanik hasar eşiklerinin dikkatli bir şekilde incelenmesi, yalnızca DTI oluşumunun anlaşılması için değil, aynı zamanda bu hasarların önlenmesi ve çeşitli vücut destek yüzeylerinin tasarımı için de kritik önem taşımaktadır. Hong ve ark. (2016) bu çalışmada, C2C12 miyoblastlarının öngörülen basma gerinimi (%15 ve %30) ve kesme gerinimi (%0-%100) altındaki mekanik hasar eşiklerini ölçmüş ve reperfüzyon

veya iltihaplanmanın neden olduğu oksidatif stresin bu tür hasar eşiklerini nasıl etkileyebileceğini incelemiştir. Kapsüllenmiş miyoblastlar içeren jelatin metakrilat (GelMA) hidrojel diskleri üzerinde sabit basma gerinimi ve radyal artan kesme gerinimi uygulamak için düz bir plaka kullanılmıştır (Şekil 2.11). Hücre ölümü yüzdeleri propidyum iyodür (PI) ve kalsein AM boyamasıyla tahmin edilmiştir. Hücre ölümünün uygulanan gerinimin hem seviyesine hem de süresine bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışma, kesme hasarlarının zamanla birikerek 3D hidrojele gömülü miyoblastlarda hücre ölümüne neden olduğunu, bunun basma hasarı ile etkileşimini ve oksidatif stresin mekanik hasarlar üzerindeki etkilerini ortaya çıkarmıştır. 3D yapılarda insan miyotüpleri kullanılarak daha fazla doğrulama imkânı sağlanabileceği belirtilmiştir.



Şekil 2.11. Basma ve kesme yüklemesi için deney düzeneği. (A) Deneyler için gerçek kurulum. (B) Deney düzeneğini gösteren şematik bir diyagram. (C) Düz yükleme plakasının ve hücrelerin - gömülü hidrojinin yakın plan düzenlemesi Silindirik hidrojel içinde radyal olarak artan bir kesme gerinim alanı oluşturmak için bükme gerçekleştirildi (Hong ve ark., 2016).

Yapılan kaynak araştırmasından da görülebileceği gibi; çalışmamızda kullanılan akrilamid esaslı hidrojellerde yardımcı monomerler krotonik ve metakrilik asit, yarı-IPN maddesi polietilen glikol ve polivinil alkol, dolgu maddesi sodyum hümat ve kaolinin birlikte kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tez çalışması kapsamında, bu kimyasal maddelerle sentezlenen hidrojellerin özellikleri incelenmiş, ayrıca hidrojellerin adsorban olarak ve hücre kültürü çalışmalarında kullanabilirliği araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

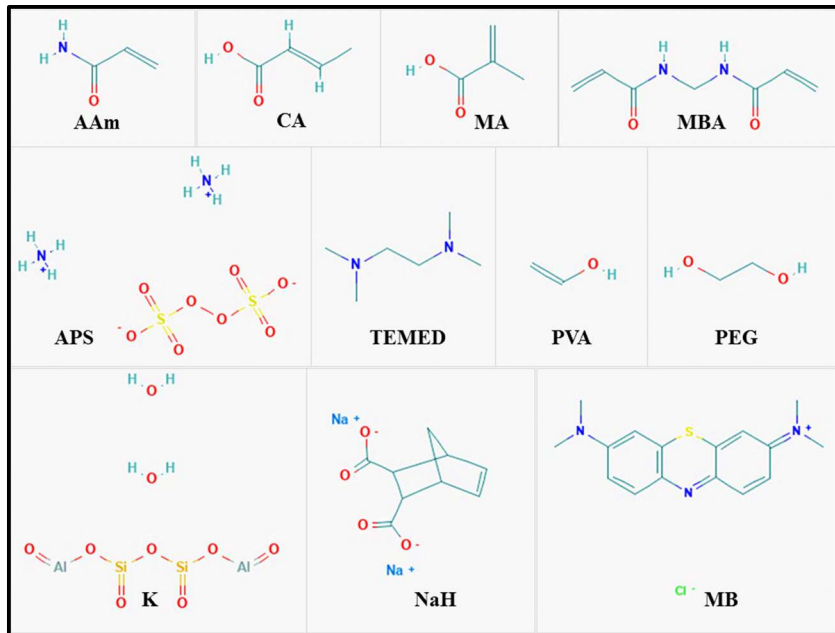
3.1. Bölüm 1

Bu bölümdeki deneyler Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Hidrojel sentezinde kimyasal olarak:

- Monomer olarak akrilamid [AAm, Sigma-Aldrich, C_3H_5NO], krotonik asit [CA, Merck, $C_4H_6O_2$] ve metakrilik asit [MA, Merck, $C_4H_6O_2$],
- Çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid [MBA, Sigma-Aldrich, $C_7H_{10}N_2O_2$],
- Hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametil-etilen-1,2-diamin [TEMED, Sigma-Aldrich, $C_6H_{16}N_2$]
- Başlatıcı olarak amonyum persülfat [APS, Sigma-Aldrich, $(NH_4)_2S_2O_8$],
- Dolgu maddesi olarak kalsine kaolin (K, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ve Kreulen metoduyla (Ozkan ve Ozkan, 2017) linyitlerden sentezlenen sodyum hümat (NaH, $C_9H_8Na_2O_4$),
- Yarı-IPN hidrojellerin sentezi için polivinil alkol [PVA, Sigma-Aldrich, $(CH_2CHOH)_n$] ve polietilen glikol 400 [PEG, Sigma-Aldrich, $(C_2H_4O)_nH_2O$] kullanıldı.

Hidrojellerin şişme testlerinde saf su ve 0.1 M NaCl, pH 2- pH 7- pH 9 tampon çözeltileri ve adsorpsiyon çalışmaları için metilen mavisi [MB, Merck, $C_{16}H_{18}ClN_3S$] kullanıldı.

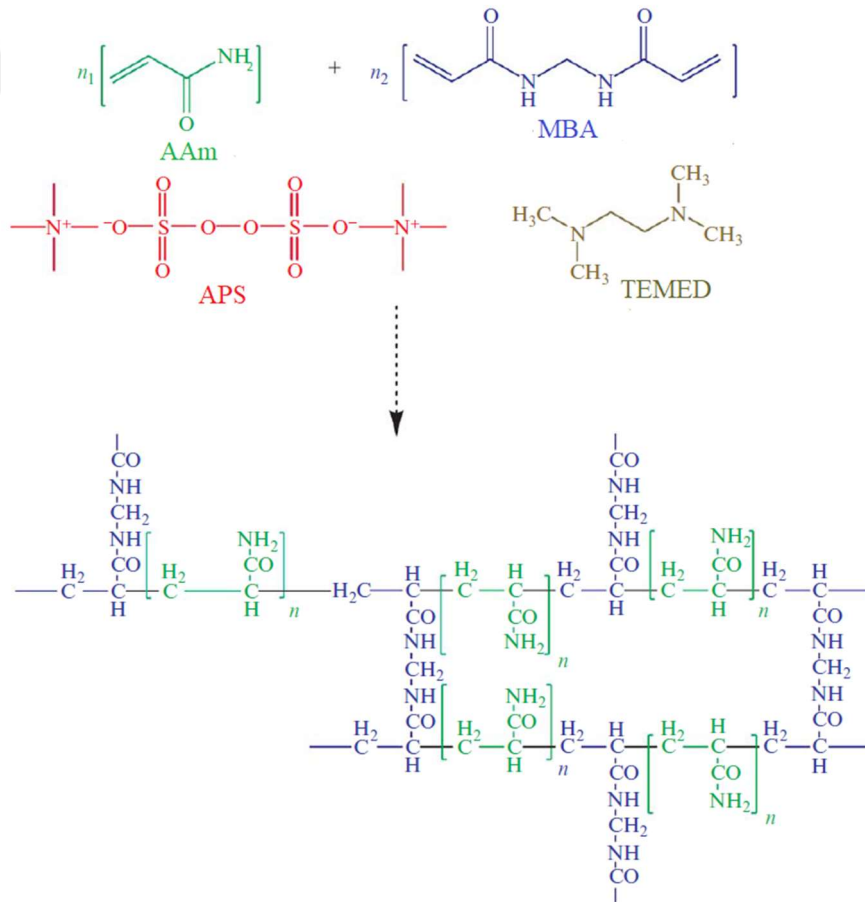


Şekil 3.1. Kullanılan kimyasalların molekül yapıları

3.1.1. Hidrojellerin sentezlenmesi

Bu çalışmada farklı tiplerde (homopolimer, kopolimer, yarı-IPN, kompozit ve hibrit) hidrojeller serbest radikalik polimerleşme tepkimesiyle çözelti ortamında sentezlenmiştir. Hidrojeller üç boyunlu balon içerisinde manyetik karıştırıcılı ve geri soğutuculu sistemde sentezlenmiştir.

Homopolimer hidrojel sentezi; üç boyunlu balon içerisinde 1.00 g AAm monomeri manyetik karıştırıcı yardımıyla 10 mL saf suyla çözülerek AAm'nin sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye 0.01 g MBA, 0.01 g APS, 100 μ L TEMED eklenerek homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Homojen karışım 50 °C'ye kadar yavaş yavaş ısıtılmış ve birkaç dakika içerisinde hidrojel elde edilmiştir. Reaksiyona girmemiş safsızlıkların ortamdaki uzaklaştırılması için hidrojeller oda sıcaklığında saf suyla 2 gün boyunca yıkanmıştır. Elde edilen şişmiş haldeki hidrojel sabit kütleye gelene kadar 50 °C'de etüvde kurutulmuştur. Çizelge 3.1'de 1 nolu A kısaltması homopolimer hidrojelini ifade etmektedir. A homopolimer hidrojeline ait sentez mekanizması Şekil 3.2'deki gibidir.



Şekil 3.2. A homopolimer hidrojeline ait sentez mekanizması

Kopolimer hidrojjeller; homopolimer hidrojel sentezine benzer şekilde AAm'nin sulu çözeltisinin hazırlanmasının ardından ortama 0.10 g CA / 0.10 mL MA, 0.01 g MBA, 0.01 g APS ve 100 µL TEMED ilave edilerek sentezlenmiştir. Çizelge 3.1'de 13 nolu CA ve 25 nolu MA kısaltmaları kopolimer hidrojjelleri ifade etmektedir.

Yarı-IPN hidrojjeller; homopolimer veya kopolimer hidrojjellerin çözeltisine %10'luk PEG/PVA çözeltisinden 1 mL eklenerek benzer yöntemle hazırlanmıştır. Çizelge 3.1'de 2 nolu A-PEG, 3 nolu A-PVA, 14 nolu CA-PEG, 15 nolu CA-PVA, 26 nolu MA-PEG ve 27 nolu MA-PVA kısaltmaları yarı-IPN hidrojjelleri ifade etmektedir.

Çizelge 3.1'deki 4 nolu A-NaH, 5 nolu A-K, 16 nolu CA-NaH, 17 nolu CA-K, 28 nolu MA-NaH ve 29 nolu MA-K kompozit hidrojjelleri hazırlanırken; çapraz bağlayıcının eklenmesinin ardından, dolgu maddeleri eklenerek sulu çözelti homojen hâle gelene kadar karıştırılmıştır. Hidrojjellerin polimerizasyon reaksiyonu; başlatıcı ve hızlandırıcının eklenmesiyle tamamlanırken, yıkama ve kurutma aşamaları yukarıda bahsedilen şekilde tekrarlanmıştır. Ayrıca kompozit hidrojel çözeltilerine 1mL %10'luk PEG/PVA çözeltisinden eklenerek yarı-IPN kompozit hidrojjeller benzer yöntemle elde edilmiştir. Çizelge 3.1'de 6 nolu A-NaH-PEG, 7 nolu A-NaH-PVA, 8 nolu A-K-PEG, 9 nolu A-K-PVA, 18 nolu CA-NaH-PEG, 19 nolu CA-NaH-PVA, 20 nolu CA-K-PEG, 21 nolu CA-K-PVA, 30 nolu MA-NaH-PEG, 31 nolu MA-NaH-PVA, 32 nolu MA-K-PEG ve 33 nolu MA-K-PVA kısaltmaları yarı-IPN kompozit hidrojjelleri ifade etmektedir.

Hibrit hidrojjeller; homopolimer veya kopolimer hidrojel çözeltisine 0.01 g K ve 0.05 g NaH dolgu maddelerinin birlikte eklenmesiyle, kompozit hidrojele benzer yöntemle hazırlanmıştır. Çizelge 3.1'de 10 nolu A-NaH-K, 22 nolu CA-NaH-K, 34 nolu MA-NaH-K hibrit hidrojjelleri görülmektedir.

Yarı-IPN hibrit hidrojjeller; hibrit hidrojel çözeltisine %10'luk PEG/PVA çözeltisinden 1 mL eklenerek benzer yöntemle hazırlanmıştır. Çizelge 3.1'de ifade edilen 11 nolu A-NaH-K-PEG, 12 nolu A-NaH-K-PVA, 23 nolu CA-NaH-K-PEG, 24 nolu CA-NaH-K-PVA, 35 nolu MA-NaH-K-PEG ve 36 nolu MA-NaH-K-PVA yarı-IPN hibrit hidrojjelleri elde edilmiştir.

Bu çalışmada 36 adet birbirinden farklı hidrojel/kompozit sentezlenmiş olup kısaltmaları ve içerikleri Çizelge 3.1'de listelenmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen hidrojellerin kısaltmaları ve içerikleri

No	Kısaltma	Hidrojel
1	A	AAm-MBA-APS-TEMED
2	A-PEG	AAm-MBA-PEG-APS-TEMED
3	A-PVA	AAm-MBA-PVA-APS-TEMED
4	A-NaH	AAm-MBA-NaH-APS-TEMED
5	A-K	AAm-MBA-Kaolin-APS-TEMED
6	A-NaH-PEG	AAm-MBA-NaH-PEG-APS-TEMED
7	A-NaH-PVA	AAm-MBA-NaH-PVA-APS-TEMED
8	A-K-PEG	AAm-MBA-Kaolin-PEG-APS-TEMED
9	A-K-PVA	AAm-MBA-Kaolin-PVA-APS-TEMED
10	A-NaH-K	AAm-MBA-NaH-Kaolin-APS-TEMED
11	A-NaH-K-PEG	AAm-MBA-NaH-Kaolin-PEG-APS-TEMED
12	A-NaH-K-PVA	AAm-MBA-NaH-Kaolin-PVA-APS-TEMED
13	CA	AAm-CA-MBA-APS-TEMED
14	CA-PEG	AAm-CA-MBA-PEG-APS-TEMED
15	CA-PVA	AAm-CA-MBA-PVA-APS-TEMED
16	CA-NaH	AAm-CA-MBA-NaH-APS-TEMED
17	CA-K	AAm-CA-MBA-Kaolin-APS-TEMED
18	CA-NaH-PEG	AAm-CA-MBA-NaH-PEG-APS-TEMED
19	CA-NaH-PVA	AAm-CA-MBA-NaH-PVA-APS-TEMED
20	CA-K-PEG	AAm-CA-MBA-Kaolin-PEG-APS-TEMED
21	CA-K-PVA	AAm-CA-MBA-Kaolin-PVA-APS-TEMED
22	CA-NaH-K	AAm-CA-MBA-NaH-Kaolin-APS-TEMED
23	CA-NaH-K-PEG	AAm-CA-MBA-NaH-Kaolin-PEG-APS-TEMED
24	CA-NaH-K-PVA	AAm-CA-MBA-NaH-Kaolin-PVA-APS-TEMED
25	MA	AAm-MA-MBA-APS-TEMED
26	MA-PEG	AAm-MA-MBA-PEG-APS-TEMED
27	MA-PVA	AAm-MA-MBA-PVA-APS-TEMED
28	MA-NaH	AAm-MA-MBA-NaH-APS-TEMED
29	MA-K	AAm-MA-MBA-Kaolin-APS-TEMED
30	MA-NaH-PEG	AAm-MA-MBA-NaH-PEG-APS-TEMED
31	MA-NaH-PVA	AAm-MA-MBA-NaH-PVA-APS-TEMED
32	MA-K-PEG	AAm-MA-MBA-Kaolin-PEG-APS-TEMED
33	MA-K-PVA	AAm-MA-MBA-Kaolin-PVA-APS-TEMED
34	MA-NaH-K	AAm-MA-MBA-NaH-Kaolin-APS-TEMED
35	MA-NaH-K-PEG	AAm-MA-MBA-NaH-Kaolin-PEG-APS-TEMED
36	MA-NaH-K-PVA	AAm-MA-MBA-NaH-Kaolin-PVA-APS-TEMED

3.1.2. Hidrojellerin karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi

Hidrojellerin şişme davranışları tea-bag metoduna göre oda sıcaklığında incelenmiştir (Lu ve ark., 2015). 0.05 g hidrojel tea-bag içerisine yerleştirildikten sonra saf su içersine daldırılmıştır. Belirli zaman aralıklarıyla (0-5-10-15-20-25-30-35-40-45-60-120-180-240-300-360-1440 dk) sudan çıkarılan tea-bag'in yüzeyindeki fazla sıvı süzgeç kâğıdı ile uzaklaştırıldıktan sonra tartılarak sonuç kaydedilmiştir. Hidrojellerin

denge şişme değerine ulaşana kadar devam eden tartım işleminin ardından denge şişme yüzdesi (DS%) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$DS\% = (m_d - m_0)/m_0 \times 100 \quad (3.1)$$

m_d (g); denge şişme anındaki hidrojin kütlesi ve m_0 (g) kuru hidrojin kütlesini ifade etmektedir. Dengede sıvı içeriği (DSİ) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Üzüm ve ark., 2009):

$$DSİ = (m_d - m_0)/m_d \quad (3.2)$$

Hidrojellerin 0.1 M NaCl ve farklı (2-7-9) pH'lardaki tampon çözeltilerindeki şişme testleri saf sudakine benzer şekilde yapılmıştır.

Hidrojellerin saf sudaki şişme davranışları aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (3.3)$$

M_t (g); t zamanında hidrojin içerdği sıvı kütlesi, M_d (g); dengedeki hidrojin içerdği sıvı kütlesi, F ; şişme kesri, k ; difüzyon tipine bağlı bir sabit ve n ; difüzyon üstelini ifade etmektedir. Difüzyon türü $\ln F - \ln t$ doğrusunun eğiminden elde edilen n parametresi ile belirlenir. F değerinin 0.60 değerinden küçük olduğu zaman aralığında hesaplama yapılır (Ibraeva ve ark., 2015).

Fourier transform infrared (kızılötesi) spektrometresi (FTIR), atom ve moleküllerin belirli dalga boylarındaki elektromanyetik radyasyonu absorblayarak, molekülün yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılan analiz cihazıdır. Hidrojellerin FTIR analizi Şekil 3.3'deki Bruker Vertex 70 cihazında 400-4000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. FTIR cihazı (Bruker, 2019b)

X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı, malzemedeki atomların kristal yapılarını belirlemek amacıyla, kristal düzlem üzerine gönderilen X-ışını demetinin çeşitli yönlerde kırınımına uğrayarak, parmak izi gibi kristal yapıya özgü bir spektrum oluşmasını sağlar. Hidrojellerin XRD analizi Şekil 3.4'deki Bruker D8 X-ray cihazında Cu K α anodu ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$) Cu (40 kV – 40 mA) tüpü ile 0.017° tarama hızında 10° - 80° arasında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. XRD cihazı (Bruker, 2019a)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemenin yüzey morfolojisinin yüksek çözünürlüğü olan görüntülerle incelenmesini sağlar. SEM cihazında yüksek voltaj

uygulanarak hızlandırılan elektron demetinin, altın gibi iletken bir metalle nano boyutta kaplanan malzeme üzerine gönderilmesiyle, elektronlar ve malzeme atomlarının etkileşimi sonucu görüntü elde edilir. Şekil 3.5’deki SM Zeiss LS-10 cihazında elektro-kaplama tekniği ile altınla kaplanan hidrojenlerin SEM görüntüleri elde edilmiştir.



Şekil 3.5. SEM cihazı (Zeiss, 2019)

Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı, malzemede sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle değişiminin belirlenmesinde kullanılır. Malzemedeki kütle değişimine bozunma/yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşması neden olabilir. Şekil 3.6’daki METTLER TOLEDO TGA/DSC 2 STAR termal analiz cihazında 10°/dk ısıtma hızında, 25°C-600°C sıcaklık aralığında hidrojenlerin analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. TGA cihazı (Mettler, 2019)

Ultraviyole-görünür ışık (UV-Vis) spektrofotometresi, cihazın içindeki küvete yerleştirilen örnek numunenin üzerine gönderilen, belirli bir dalga boyundaki ışığın örnek yüzeyinden geçtikten veya yansıdıktan sonra, spektrometreden gönderilen ışık ile fotometreye ulaşan ışık arasındaki fark hesaplanarak absorpsiyon oranının bulunması esasına dayanır. MB adsorpsiyonu deneyleri 664 nm dalga boyunda Şekil 3.7'deki UV-1800 Shimadzu Spectrophotometer cihazında gerçekleştirilmiştir.

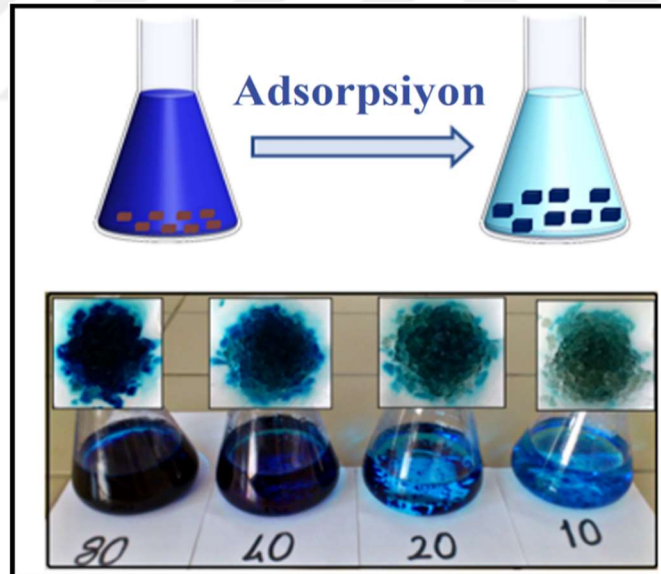


Şekil 3.7. UV-Vis spektrofotometresi (Shimadzu, 2019)

3.1.3. Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında, en yüksek denge şişme yüzdesine sahip olan MA-NaH-K-PVA yarı-IPN hibrit hidrojelleri adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında Taguchi optimizasyon (L_{16} ortogonal dizisine) metodu temel alınmıştır. Çalışmalarda en uygun adsorpsiyon koşullarını belirleyebilmek için Taguchi optimizasyon metodu tercih edilmiştir.

Taguchi metoduna göre optimizasyon çalışmasının, deney parametreleri ve seviyeleri Çizelge 3.2’de görülmektedir. Deney koşulları Çizelge 3.2 ve L_{16} ortogonal dizisine bağlı olarak Çizelge 3.3’te gösterilmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında saf suyla hazırlanan 1000 ppm konsantrasyonundaki metilen mavisi (MB) stok çözeltisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri, Çizelge 3.2’deki deney parametrelerine göre Şekil 3.8’den de görüldüğü gibi 50 mL’lik MB çözeltilerinin farklı konsantrasyonlarda, farklı miktarlardaki adsorbanlar kullanılarak, değişen süre ve sıcaklıklarda 150 rpm’de karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Farklı konsantrasyonlardaki MB çözeltisinin MA-NaH-K-PVA hidrojel ile adsorpsiyonu

Çizelge 3.2. Deney parametreleri ve seviyeleri

Parametre	Tanım	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	Seviye 4
A	Zaman (dk)	60	120	240	360
B	Konsantrasyon(ppm)	10	20	40	80
C	Miktar (g)	0.025	0.050	0.100	0.200
D	Sıcaklık (°C)	20	25	30	40
E	pH	5	7	9	11

Adsorpsiyon çalışmaları birbirine paralel iki deney serisiyle yapılmıştır. MB uzaklaştırma verimi (y) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$y = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

C_0 ve C_e (ppm) MB çözeltisinin sırasıyla, başlangıç ve denge konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Tek yönlü ortalama analizi (ANOM) istatistiksel metodu optimum şartları belirlemek için kullanılmıştır (Yen ve Li, 2015). Kalite karakteristiğinin gürültüye duyarlılığını gösteren sinyal/gürültü ortalaması aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$S/N = -10 \log_{10} \left[\frac{1}{n} \sum \left(\frac{1}{y_i} \right)^2 \right] \quad (3.5)$$

n ; aynı deneyin tekrarlanma sayısını ifade eder. (M) Parametre^{Seviye=i} = I , i seviyesindeki Parametre I 'nin S/N oranının ortalaması aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$(M)Parametre^{Seviye=i} = I = \frac{1}{n_{Ii}} \sum_{j=1}^{n_{Ii}} \left[\left(\frac{S}{N} \right) Parametre^{Seviye=i} = I \right]_j \quad (3.6)$$

n_{Ii} ; i seviyesindeki Parameter I 'nin belirme sayısını ve $[(S/N) Parameter^{Level=i} = I]_j$ i seviyesindeki Parameter I 'nin S/N oranını ifade eder.

Tek yönlü varyans analizi (ANOVA), her bir parametrenin sonuçlar üzerindeki etkisini belirlemek için kullanıldı (Zolfaghari ve ark., 2011). Her bir parametrenin yüzde olarak katkısı (R_F) aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$R_F = \frac{SS_R - (DOF_R V_{ER})}{SS_T} \times 100 \quad (3.7)$$

DOF_R ; her bir parametrenin (L) seviyesinden elde edilen serbestlik derecesidir. Kareler toplamı (SS_T) aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$SS_T = \sum_{j=1}^m \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 \right) - mn(\bar{y}_T)^2 \quad (3.8)$$

m ve n sırasıyla, deney ve tekrarlanma sayılarını ifade eder. y 'nin ortalaması aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$\bar{y}_T = \sum_{j=1}^m \left(\sum_{i=1}^n y_i \right) / mn \quad (3.9)$$

Karelerin faktöriyel toplamı (SS_F) aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır:

$$SS_F = \frac{mn}{L} \sum_{k=1}^L (\bar{y}_k^F - y_T)^2 \quad (3.10)$$

$\bar{y}_k^F$; k seviyesindeki belirli bir parametrenin sonuçlarının ortalama değeridir. Varyans hatası (V_{ER}) aşağıdaki formülden hesaplanmıştır:

$$V_{ER} = \frac{SS_T - \sum_{F=A}^E SS_F}{m(n-1)} \quad (3.11)$$

3.1.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, Taguchi optimizasyon yöntemiyle belirlenen optimum deney şartlarında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e , (mg/g)) aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} \times V \quad (3.12)$$

V (L); MB çözeltisinin hacmi ve W (g); kuru adsorban kütlesi olarak ifade edilmiştir.

Denge izoterm verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin yardımıyla incelenmiştir (Aigbe ve ark., 2018). Langmuir modeli aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m b} \right) + \left(\frac{1}{q_m} \right) C_e \quad (3.13)$$

q_m (mg/g); adsorpsiyonun maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve b (L/mg); adsorpsiyon bölgelerine adsorpsiyon ilişkisini gösteren Langmuir sabitleridir.

Freundlich modeli aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (3.14)$$

K_f (mg/g); maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve n (L/mg); heterojenlik faktörü olarak ifade edilen Freundlich sabitleridir. Her bir izoterm için verilerin uygunluğu korelasyon katsayısı (R^2) kullanılarak yorumlanmıştır.

3.2. Bölüm 2

Bu bölümdeki deneyler Japonya Osaka Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Biyoreaksiyon Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. GM modifiyeli ve modifiyesiz hidrojellerin hazırlanması

Hidrojel sentezinde kullanılan materyaller:

- Akrilamid [(AAm), Wako Pure Chemical Corporation]
- Polietilen glikol400 [(PEG), Wako Pure Chemical Corporation]
- Amonyum persülfat [(APS), Wako Pure Chemical Corporation]
- N, N-metilen bisakrilamid [(MBA), Wako Pure Chemical Corporation]
- N, N, N', N'-tetrametil-etilen-1,2-diamin [(TEMED), Sigma-Aldrich]
- Kalsine kaolin [(K), Takesho Seiko Co.,Ltd.)]
- Sodyum hümat [(NaH), Sigma-Aldrich]
- Jelatin metakrilat [(GM), Sakai Laboratuvarı, Osaka Üniversitesi]

Hidrojel hazırlamada kullanılan jelatin metakrilat maddesi Hutson ve ark. (2011)'nın makalesi referans alınarak sentezlenmiştir.

Çizelge 3.3. Sentezlenen hidrojellerin içeriği ve kısaltmaları

No	Kısaltma	Hidrojel içeriği
1	A	AAm-MBA-APS-TEMED
2	A-PEG	AAm-MBA-PEG-APS-TEMED
3	A-NaH	AAm-MBA-NaH-APS-TEMED
4	A-K	AAm-MBA-K-APS-TEMED
5	A-K-NaH	AAm-MBA-NaH-K-APS-TEMED
6	A-K-NaH-PEG	AAm-MBA-K-NaH-PEG-APS-TEMED
7	A-GM	AAm-MBA-GM-APS-TEMED
8	A-GM-PEG	AAm-MBA-GM-PEG-APS-TEMED
9	A-GM-NaH	AAm-MBA-GM-NaH-APS-TEMED
10	A-GM-K	AAm-MBA-GM-K-APS-TEMED
11	A-GM-K-NaH	AAm-MBA-GM-K-NaH-APS-TEMED
12	A-GM-NaH-K-PEG	AAm-MBA-GM-K-NaH-PEG-APS-TEMED

3.2.2. Hücre kültürünün hazırlanması

Hücre kültürü hazırlanırken kullanılan materyaller:

- Fare kası fibroblast hücre hattı C2C12 hücreleri (Riken CellBank, Ibaraki, Japonya)
- Fetal bovin serum [(FBS), Gibco Life Technologies Corporation]
- Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM, Nissui Pharmaceutical, Tokyo, Japonya)
- Sodyum bikarbonat [(NaHCO₃), Wako Pure Chemical Corporation]

Fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS)

- Kimyasallar aşağıdaki oranlarda tartılarak ultra saf su içerisinde çözüldü.

Kimyasallar	Konsantrasyon
Sodyum klorür [(NaCl), Wako Pure Chemical Industries]	8.0 g/L
Potasyum klorür [(KCl), Sigma Aldrich]	0.2 g/L
Disodyum hidrojen fosfat.12su [(Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O) Wako Pure Chemical Industries]	2.89 g/L
Potasyum dihidrojen fosfat [(KH ₂ PO ₄), Kanto Chemical Co. In.]	0.2 g/L

- pH'ın 7.4 olduğu pH-metre ile doğrulandı.
- Çözelti otoklavda sterilize edildi ve oda sıcaklığında saklandı.

Antibio (antibiyotik çözeltisi, glikoz, L-glutamin)

- Aşağıdaki oranlardaki kimyasallar PBS içerisinde çözöldü.

	Besiyeri konsantrasyonu	Çözönen miktar/100mL-PBS
Benzil penisilin potasyum (Wako Pure Chemical Industries)	10 ⁵ birim/L	0.406g
Streptomisin sülfat (Wako Pure Chemical Industries)	100mg/L	0.58g
L-glutamin (Peptide Institue, Japan)	0.584 g/L-DMEM	2.92g
D(+)-glikoz (Wako Pure Chemical Industries)	4.5g/L-DMEM	17.5g

- 0.2 µm filtre ile sterilize edildi.
- Yeni ve sterilize edilmiş 50 mL lik tüplere bölündü ve -20 °C deki dondurucuda saklandı.

10% FBS içeren DMEM besiyeri

Cam bir şişeye 4.75 g DMEM tozu tartıldı ve 500 mL ultra saf su içerisinde çözöldü.

- Otoklavda 120 °C ve 20 dk. sterilize edildikten sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve steril kabin içerisine alındı.
- Steril kabin içerisinde, besiyerinin sarı olan rengini pembeye çevirene kadar uygun miktarda %8 w/v NaHCO₃ aq. çözeltisinden (otoklavda sterilize edilmiş) eklendi.
- Dondurucuda bulunan 28 mL’lik FBS’den iki adet alındı ve 37 °C’ye ısıtıldıktan sonra steril kabindeki 500 mL’lik çözeltiye eklendi.
- Dondurucudaki antibiyotik çözeltisinden (antibiyotikler, glikoz, L-glutamin solüsyonu) 10 mL alınarak 37 °C’ye ısıtıldı ve steril kabindeki 500 mL’lik çözeltiye eklendi.
- Kapağın etrafı bantlanarak mühürlendi ve buzdolabında saklandı.

Tripan Mavisi

- Tripan mavisi 4 g/L konsantrasyonda PBS içerisinde çözöldü.
- 0.2µm selüloz filtreden geçirildikten sonra 50 mL’lik tüplerde oda sıcaklığında muhafaza edildi.

Hücrelerin floresans boya ile boyanması

Calcein AM: Kendisi tek başına floresans etki göstermezken, hücrelerin içerisine girdiğinde, hücre içinde çeşitli esterazlar tarafından hidrolize olur ve yoğun sarı yeşil floresans gösterir. Uyarma/Emisyon = 490/515 nm'dir.

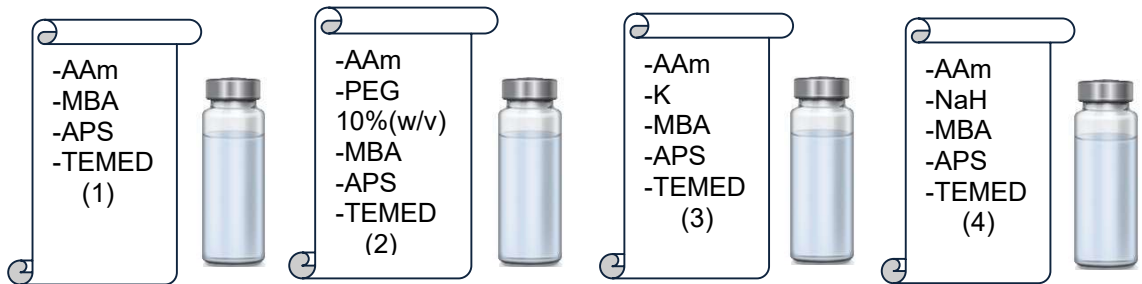
Dimetil sülfoksit (DMSO) stok çözeltisi: 1 mg/mL içerisinde Calcein-AM = 994.86 g/mol

- Stok solüsyonu dondurucudan çıkarıldı ve çözündürüldükten sonra steril kabin içerisine alındı.
- Calcein-AM solüsyonunu PBS ile yaklaşık 300 kat seyreltildi.
- Hücreler ilk kez kullanıldığında,
 - Kuyu plakasında önceden kültürlenmiş hücreler hazırlandı.
 - Besiyeri çözeltisi atıldı ve PBS ile hücreler yıkandı.
 - Canlı ve ölü hücrelerin olduğu kuyulara Calcein-AM çözeltisi eklendi ve 30 dk. inkübe edildi.
 - 30 dk. sonra çözelti uzaklaştırıldı ve PBS ile yıkandı.
 - Kuyulara besiyeri çözeltisi eklendi ve canlı hücrelerin yeşile boyandığı floresans mikroskobu ile gözlemlendi.
- Temiz kabinin içerisinde jel hazırlandı.
- Besiyeri çözeltisi uzaklaştırıldı ve PBS ile yıkandı.
- Calcein-AM çözeltisi ıslak jele eklendi ve 30 dk. inkübe edildi.
- 30 dk. sonra çözelti uzaklaştırıldı ve PBS ile yıkandı.
- Jellerin üzerine besiyeri çözeltisi eklendi ve floresans mikroskopta yeşil renk gözlemlendi.

3.2.3. Biyouygulama deneyleri

Çalışma- 1

Hidrojeller hazırlanırken AAm, MBA, APS, TEMED, PEG, NaH ve K kullanılmıştır.



1 nolu homopolimer “A” hidrojelini sentezlemek için vialin içerisine 1.00 g AAm tartılarak üzerine 10 mL ultra saf su eklendi ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya başlandı. Sırasıyla 0.01 g MBA, 0.01 g APS ve 100 µL TEMED çözeltiye eklenerek karıştırılmaya devam edildi ve karışım kalıba döküldü. Homopolimer hidrojel 50 °C de etüvde elde edildi. Homopolimer hidrojel ultra saf su ile oda sıcaklığında 2 gün boyunca yıkandı ve etüv/vakumlu kurutucu/dondurarak kurutucuda sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldu.

2 nolu yarı-IPN “A-PEG” hidrojeli hazırlanırken, %10(w/v)’luk PEG çözeltisinden 1 mL alınarak çapraz bağlanma aşamasında karışıma eklendi. 0.01 g APS ve 100 µL TEMED’in sırasıyla eklenmesiyle polimerizasyon reaksiyonu tamamlandı. Yıkama ve kurutma aşamaları yukarıda bahsedildiği gibi gerçekleştirildi.

3 nolu “A-K” ve 4 nolu “A-NaH” kompozit hidrojelleri hazırlanırken 0.01 g K ve NaH çapraz bağlanma aşamasında karışıma eklendi. Diğer aşamalar yukarıda bahsedilen şekilde gerçekleştirildi.

Çalışma- 2

Hücrelerin, hidrojel üzerindeki davranışlarını araştırmak için, hidrojeller steril kabin içerisinde sentezlendi. İlk olarak kullanılacak bütün vialler otoklavda sterilize edildi. Kaolin partikülleri filtreden geçmemesi sebebiyle belirli bir miktarda kaolin tartıldı ve steril kabinde 45 dk. %70 etanol ve UV ışığı ile sterilize edildi. Ardından steril poşete alınan vial içindeki kaolinler kuruması için vakumlu kurutucuda etanol uzaklaşana kadar kurutuldu.

Akrilamid esaslı 1 nolu homopolimer hidrojel “A” sentezi için vial içine 0.5 g AAm tartıldı ve 5 mL ultra saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından 0.005 g MBA ve 0.005 g APS sırasıyla çözeltiye eklendi. Vialin içindeki hidrojel çözeltisi steril kabin içerisine alındı ve 0.2µm’lik selüloz filtreden geçirilerek sterilize edildi. Sonrasında filtrelenen çözeltiye 25 µL TEMED eklendi ve çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Son olarak hidrojel çözeltisi şırıngaya alındı ve 6 kuyulu plakanın 1 kuyusuna 1mL gelecek şekilde çözelti kuyuya aktarıldı. Hidrojel çözeltisi 37 °C’deki inkübatöre yerleştirildi. A hidrojelinin jelleşmesinin ardından steril kabin içerisinde 2 gün boyunca otoklavda sterilize edilmiş ultra saf su ile ve 1 gün boyunca DMEM + %10FBS besiyeri çözeltisi ile belirli aralıklarla yıkandı (Şekil 3.9). Sentezlenen bu hidrojel hücre kültürü aşaması için inkübatörde muhafaza edildi.

A-PEG yarı-IPN hidrojelini hazırlanırken, çapraz bağlanma aşamasında 0.5 mL %10(w/v)'luk PEG çözeltisi karışıma eklendi. 0.005 g APS'nin karışıma eklenmesinin ardından steril kabinde filtrasyondan geçirildi ve 25 µL TEMED eklenerek hidrojel çözeltisi elde edildi. Plakaya yerleştirme ve yıkama aşamaları yukarıda bahsedilen koşullarda gerçekleştirildi.

A-K kompozit hidrojelini hazırlanırken, A hidrojelindeki aşamalar filtrasyon basamağına kadar tekrarlandı. Filtrasyondan sonra 0.005 g sterilize edilmiş kaolin ve filtre edilen çözelti vialde manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Başlatıcı ve hızlandırıcının eklenmesinin ardından plakaya yerleştirme ve yıkama adımları A hidrojeliliyle aynı şekilde gerçekleştirildi.

A-NaH kompozit hidrojelini hazırlanırken çapraz bağlayıcının eklenmesinin ardından 0.005 g NaH karışıma eklenerek iyice karıştırıldıktan sonra steril kabinde filtrasyon işlemi gerçekleştirildi. Filtrasyon sonrasındaki adımlar A hidrojeliliyle aynı şekilde gerçekleştirildi.

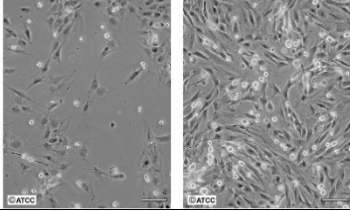


Şekil 3.9. Sentezlenen hidrojellerin DMEM+%10FBS çözeltisi ile yıkandıktan sonraki görüntüleri

Çalışma- 3

Hücre çalışmalarında kullanılmak üzere C2C12 hücreleri sıvı nitrojen tankından çıkarıldıktan sonra steril kabin içerisinde “hücre çözme metodu” na göre çözündürüldü ve ardından petri kabında hücre kültürü hazırlandı. İnkübatörde 3 gün boyunca büyüyen hücreler petri kabından “hücre pasajlama metodu” ndaki adımlar takip edilerek plastik tüpe aktarıldı. Son olarak hücreler sayıldı ve hidrojeller üzerinde kullanıma hazır hale getirildi. Çalışma-2'deki hidrojellerin bulunduğu 6 kuyulu plakaya, her bir kuyuya 1.9×10^4 hücre/kuyu adet olacak şekilde C2C12 hücresi eklendi. Hidrojeller üzerinde, hücrelerin büyüme aşamaları optik mikroskop ile gözlemlendi.

Hücrelerin morfolojisi orijinal dokudan gelir ve aşağıdaki şekilde sınıflandırılır.

Hücre hattı ismi	Organizma / doku	Hücre morfolojisi	Besiyeri
C2C12	Fare/Kas	Miyoblast 	DMEM + %10 FBS

Hücre çözme metodu



- Besiyeri çözeltisi kullanılmadan önce inkübatörde 37 °C ısıtıldı.
- Steril kabin içerisinde aşağıdaki malzemeler hazırlandı.
 - Gerekli miktarda petri kabı (%70 etanolle sterilize edilmiş)
 - Konik tüp (50 mL, 15 mL) (otoklav + %70 etanolle sterilize edilmiş)
 - Eppendorf tüpü (1.5 mL) (otoklav + %70 etanolle sterilize edilmiş)
 - Cam pipet (10 mL) (bek aleviyle sterilize edilmiş)
- Besiyeri çözeltisi steril kabine alındı.
- 10 cm çapındaki petri kabına 10 mL besiyeri çözeltisi eklendi.
- Sıvı nitrojen tankında, tüp içinde muhafaza edilen hücreler alındı.
- Tüpteki hücreler 37 °C’de sıcak suda çözündürüldü ve steril kabin içerisinde 15 mL’lik tüpe aktarıldı.
- Tüpteki hacmin 10 katına kadar besiyeri çözeltisiyle seyreltildi.
- Tüp sıkıca kapatıldı ve çözelti santrifüj edildi (1000 rpm, 2 dk.)
- Steril kaba alınan tüpün üst fazı aspirator ile vakumlandı.
- Santrifüj adımı 5-6 kez tekrarlandı.

- Tüpteki hücrelerin üzerine yaklaşık 1 mL besi çözeltisi eklendi ve yavaşça karıştırıldı. Tüpten 0.1mL besiyeri çözeltisi alındı ve eppendorf tüpüne transfer edildi.
- Hücreler optik mikroskopta sayıldı (bkz. "Hücre yoğunluğu/canlılığı ölçümü")
- Petri kabının boyutuna uygun miktarda besiyeri çözeltisi alındı ve hücreler eklendikten sonra güzel bir dağılım sağlanması için sağ-sol-yukarı-aşağı yönlerde yavaşça karıştırıldı.
- Petri kabının üzerine tarih ve hücrenin ismi yazılarak inkübatöre yerleştirildi.
- 1 gün sonra hücrelerin durumu mikroskopta kontrol edildi (gerek görülürse pasajlanır veya besiyeri çözeltisi yenilenir).

Besiyeri çözeltisinin yenilenmesi: İnkübatörde bulunan petri kabına yapışık halde bulunan hücrelerin üzerindeki eski besiyeri çözeltisi steril kabin içerisinde aspiratör ile vakumlandı. 10 mL yeni besiyeri çözeltisi eklendi ve inkübatöre geri yerleştirildi.

Hücre pasajlama metodu

Hücrelerin durumu mikroskopta gözlemlendi ve %80-90'a yakınının yeterince olgunlaştığının doğrulanmasının ardından steril kabinde kullanılmak üzere aşağıdaki malzemeler hazırlandı.

- Yeterli miktarda petri kabı (%70 etanolle sterilize edilmiş)
- Konik tüp (15 mL) (otoklav + %70 etanolle sterilize edilmiş)
- Cam pipet (10 mL) (bek aleviyle sterilize edilmiş)
- PBS çözeltisi (oda sıcaklığında, %70 etanolle sterilize edilmiş)
- Trypsin-EDTA çözeltisi (oda sıcaklığında, %70 etanolle sterilize edilmiş)
- DMEM-%10 FBS besiyeri (37 °C ısıtılmış, şişenin yüzeyi %70 etanolle sterilize edilmiş)



- Petrideki eski besiyeri çözeltisi aspiratör ile vakumlandı.
- Cam pipete alınan 5mL PBS çözeltisi ile petri kabı içindeki hücrelerle beraber yıkandı ve aspiratör ile vakumlandı.
- Bu işlem 1-2 defa tekrarlandı.

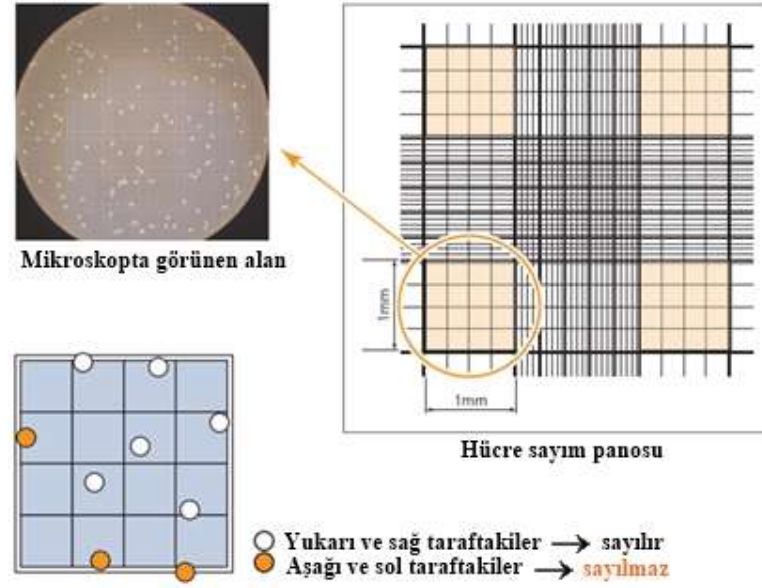
- 1 mL tripsin-EDTA çözeltisi cam pipete alındı ve petri kabının bütününe ulaşacak şekilde dağıtıldı ardından aspirator ile vakumlandı.
- 1 mL tripsin-EDTA çözeltisi tekrardan pipete alındı ve petri kabının bütününe yayılması sağlandı.
- Optik mikroskopla incelendi ve inkübatöre yerleştirildi.
- İnkübatördeki petriye yapışan hücrelerin ayrılması beklenirken, steril kabindeki yeni bir petri kabına 10 mL besiyeri çözeltisi eklendi.
- 3-5 dk. sonra optik mikroskopta hücrelerin petriden ayrıldığı doğrulandı.
- 1-6 kez besiyeri çözeltisi eklenerek seyreltildi.
- Santrifüj tüpüne alındı ve santrifüj (1000 rpm, 2 dk.) ardından hücrelere zarar gelmeyecek şekilde üst faz alınarak 1mL besiyeri çözeltisi eklendi.
- Besiyeri çözeltisi ve hücreler nazikçe karıştırıldı ve 0.1 mL eppendorf tüpüne alındı.
- Tripan mavisini ile 1 kat seyreltildi, hücre yoğunluğu ve canlılığı ölçüldü.
- Tüpteki hücreler yeni petri kabına eşit yoğunlukta ekildi ve petri kabına hücre ismi, tarih yazılarak inkübatöre yerleştirildi.
- Kullanılmayan hücreleri içeren besiyerini dondurarak muhafaza edilir veya bir aspiratör ile vakumlanır.

Hücre yoğunluğu / canlılığı ölçümü

- Eppendorf tüpünü steril kabinden çıkarıldı, tripan mavisini solüsyonu ve hücre süspansiyonunu 1: 1 oranında karıştırıldı.
- Hemositometre üzerine bir cam yerleştirildi.
- Hemositometre ve cam arasına hücre süspansiyonu eklendi. Hava kabarcığı oluşmamasına ve çözeltinin aralıklardan taşmamasına özen gösterildi.



- Hemositometrenin dört köşesindeki (1 mm²) hücreler mikroskopla gözlemlenerek sayıldı.



- Hücre sayısı aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$\text{Hücre sayısı (hücre/mL)} = (\text{panodaki toplam hücre sayısı}) / (\text{panodaki bölme sayısı}) \times \text{seyreltme oranı} \times 10^4$$

$$\text{Toplam hücre sayısı (hücre)} = (\text{mL başına hücre sayısı}) \times (\text{hücre süspansiyonunun hacmi})$$

$$\text{Hücre canlılığı (\%)} = \text{canlı hücre sayısı} / \text{toplam hücre sayısı} \times 100$$

Çalışma-4

Her vial için jelatin metakrilat tartıldı ve ardından steril kabinde %70 etanol ve UV ışığı altında 45 dakika boyunca sterilize edildi. Daha sonra steril torbaya koyuldu ve vakumlu kurutucuda kurutuldu. Kaolin partikülleri filtreden geçmediği için, jelatin metakrilat ile aynı sterilizasyon işlemine tabi tutuldu.

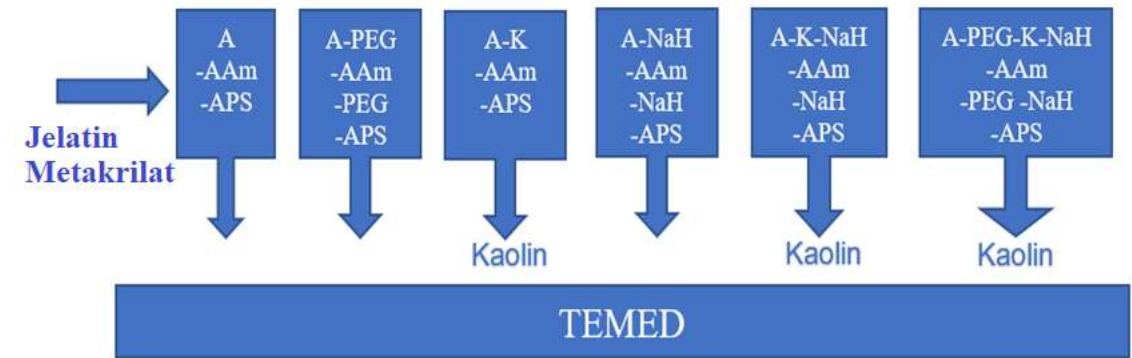
Jelatin metakrilat (GM) modifiyeli akrilamid esaslı hidrojel (A-GM) sentezlemek için, vial içine 0.5 g AAm tartıldı ve üzerine 5 mL ultra saf su eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çapraz bağlama için çözeltiye 0.02 g MBA eklendi. Daha sonra vialde 0.005 g APS eklenmiştir. Çözelti steril kabine getirildi ve 0.2 µm selüloz filtre ile filtrelendi. Filtrasyondan sonra 0.015 g sterilize GM ve filtre çözelti, manyetik karıştırıcı ile vialde karıştırıldı. Ardından filtrelenmiş çözeltiye 20 µL TEMED eklendi ve karıştırılmıştır. Son olarak, bu çözeltinin her 1 mL'si 24 kuyulu petrinin her bir kuyusuna eklendi (Şekil 3.11). A-GM hidrojel 37 ° C'de inkübatöre konuldu. Jelleştirmeden sonra A-GM hidrojel, otoklavlanmış ultra saf su ile steril kabinde iki gün ve DMEM +% 10 FBS solüsyonu ile bir gün yıkandı. Bu hidrojeller, hücre kültürü aşaması için inkübatörde muhafaza edildi.

A-GM-PEG yarı-IPN hidrojel hazırlanırken, çapraz bağlama aşamasını takiben karışıma 0.5 mL %10 (w/v) PEG çözeltisi ilave edildi. Hidrojel çözeltisi, 0.005 g APS ilave edilerek elde edildi ve filtrasyondan sonra 0,015 g sterilize edilmiş GM ve filtre edilen çözelti, manyetik karıştırıcı ile vialde karıştırıldı. Ardından çözeltiye 20 µL TEMED eklendi. Kalıplama ve yıkama aşamaları, yukarıda bahsedilen koşullar altında gerçekleştirildi.

A-GM-K kompozit hidrojel hazırlanırken, A-GM hidrojel aşamaları, filtrasyon aşamasına kadar tekrar edildi. Filtrelendikten sonra 0,005 g sterilize kaolin, 0,015 g sterilize GM ve filtrelenmiş çözelti manyetik karıştırıcı ile vial içerisinde karıştırıldı. Hızlandırıcı ekledikten sonra kalıplama ve yıkama adımları A-GM hidrojel ile aynı şekilde gerçekleştirildi.

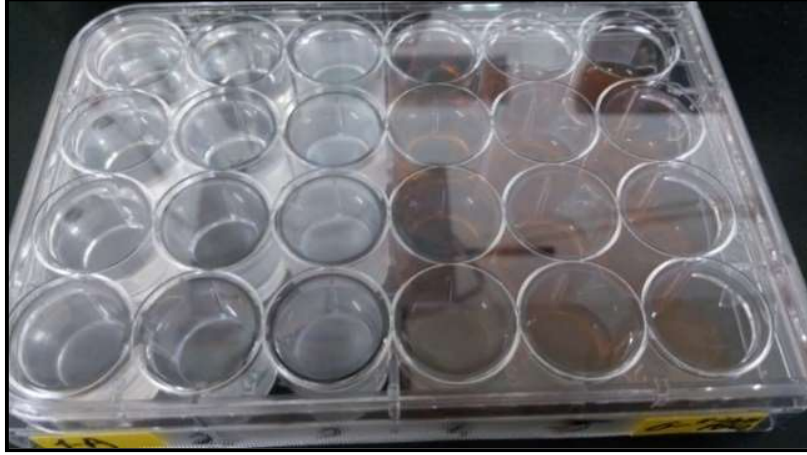
Çapraz bağlama aşamasından sonra 0.005 g NaH eklenmesiyle A-GM-NaH hidrojel kompozit hidrojel hazırlandı. Filtrasyon aşamasından sonraki aşamalar, A-GM hidrojel ile aynı şekilde gerçekleştirildi.

A-GM-K-NaH ve A-GM-K-NaH-PEG hidrojelleri hazırlama aşamaları, A-GM-K hidrojel ile aynı şekilde gerçekleştirildi. Kullanılan kimyasal miktarları diğer hidrojellerle aynıdır (Şekil 3.10).



AAm=0.5 g GM=0.015 g MBA=0.02 g PEG=0.5 mL (%10 w/v) K=0.005 g NaH=0.005 g APS=0.005 g TEMED=20 µL

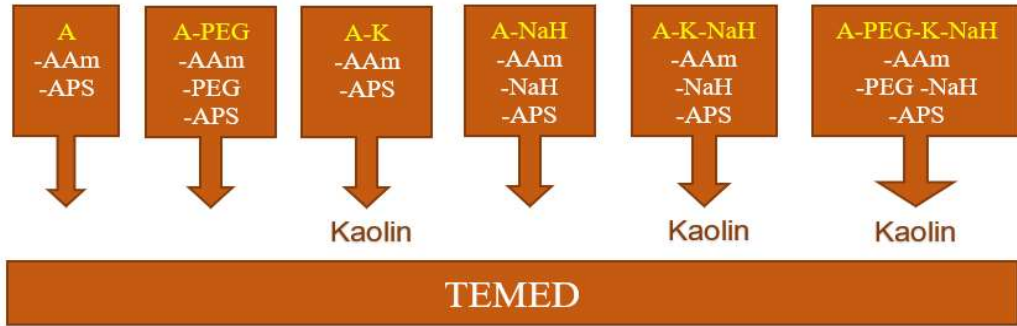
Şekil 3.10. GM modifiyeli akrilamid esaslı hidrojellerin sentez şeması



Şekil 3.11. GM modifiyeli akrilamid esaslı hidrojenlerin 24 kuyulu petri kabındaki görüntüsü

Çalışma- 5

12 farklı hidrojinin sentezi, şişme davranışı ve mekanik özelliklerin araştırılması için Çalışma-4'e benzer şekilde, ancak filtreleme ve steril kabin aşamaları olmadan gerçekleştirildi. Jelatin metakrilat modifiyeli/modifiyesiz akrilamid esaslı hidrojenler, 48 kuyulu petri kabında Şekil 3.10 ve Şekil 3.12'deki kimyasalların miktarlarında sentezlendi.



AAm=0.5 g MBA=0.02 g PEG=0.5 mL (%10 w/v) K=0.05 g NaH=0.005 g APS=0.005 g
TEMED=20 µL

Şekil 3.12. Akrilamid esaslı hidrojenlerin sentez şeması

3.2.4. Biyouygulamada kullanılan hidrojenlerin karakterizasyonu

Floresans mikroskobu: Optik mikroskopta görülemeyen örneklerin, floresan boya/floroforlarla boyanarak görüntülenebildiği mikroskop türüdür. Floresan boyalar insan gözünün görme sınırı altındaki dalga boylu ışıklarla uyarılarak, daha yüksek dalga boyunda ışık yayarlar. Yayılan ışık uygun filtreler kullanılarak analiz edilir ve örneğe ait

yapı, molekül/moleküllerin dağılımı ve miktarları hakkında bilgiler elde edilir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Floresans mikroskobu (Keyence, 2020)

Optik mikroskop: Biyolojik canlıların, metallerin, seramiklerin, polimerlerin, kompozitlerin ve kaplamaların iç yapısını incelemek amaçlı kullanılır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Optik mikroskop (Olympus, 2020)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Malzemenin yüzey morfolojisinin yüksek çözünürlüğü olan görüntülerle incelenmesini sağlar. Şekil 3.15'te görüntüleme işlemlerinin yapıldığı Jeol JCM-6000 Plus SEM cihazı bulunmaktadır.



Şekil 3.15. SEM cihazı (Jeol, 2020)

Basma test cihazı: Hidrojellerin mekanik dayanımlarının ölçüldüğü 500N kapasiteli Shimadzu EZ Test cihazı Şekil 3.16’da görülmektedir.



Şekil 3.16. Basma Test Cihazı

Steril kabin (clean bench): Bir çeşit laminar akış kabinidir (laminar flow cabinet) ve deneylerde ya da elektronik cihazlarla çalışırken HEPA-filtre ile tozdan ve partikülden arındırılmış hava sağlamak için kullanılır. Odadaki hava kabin içine alınır ve bir HEPA filtreden geçer. Filtrelenen hava deneyin ya da cihazların üzerinden geçer ve personele doğru bir akımla odaya geri döner (Şekil 3.17).

Laminar akım steril kabin ile yapılabilecek çalışmalardan bazıları:

- Biyolojik açıdan tehlikeli olmayan malzemeler üzerindeki araştırmalar
- Eczanede ilaç hazırlama
- Besiyer plakası hazırlama ve mikroorganizma ekimi
- Hücre kültürü ve doku kültürü araştırmaları (eğer kültürler personele ve ortama zararsız ise)
- RNA/DNA
- Steril teçhizat ve elektronik cihaz montajı



Şekil 3.17. Steril Kabin (Fisher, 2020)

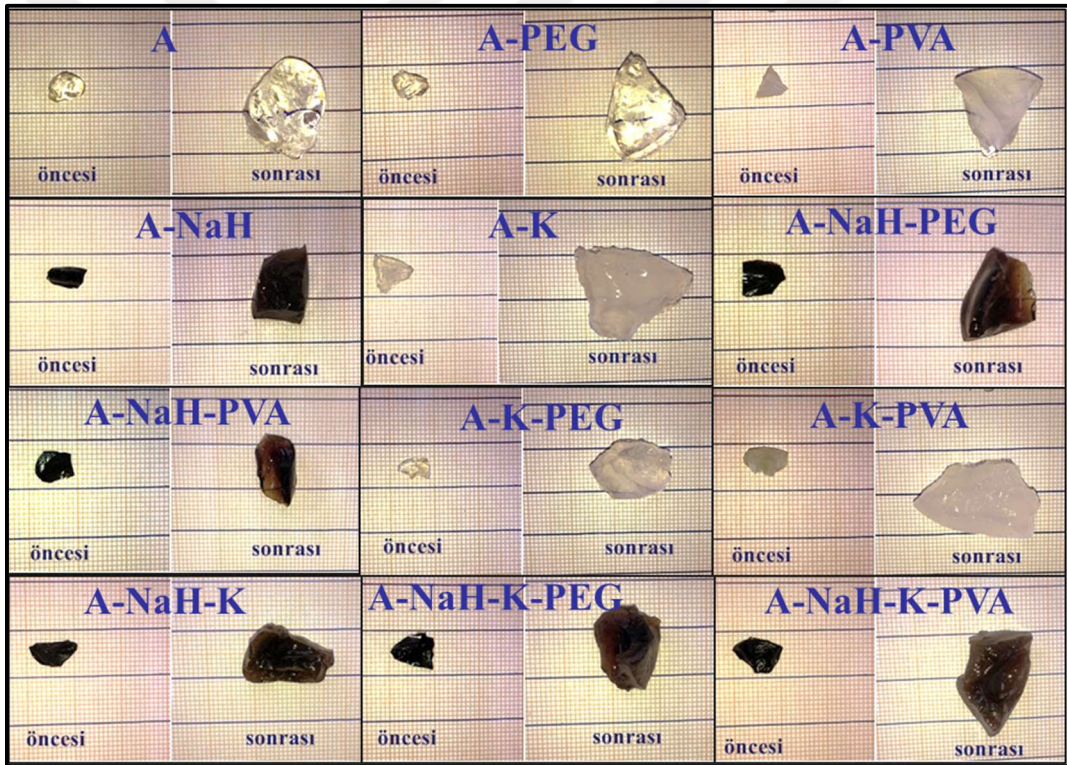
Şişme davranışlarının analizi: GM modifiyeli ve modifiyesiz AAm esaslı hidrojenlerin farklı ortamlardaki (ultra saf su / PBS / DMEM + %10 FBS solüsyonu) şişme davranışları araştırılmıştır. Denge şişme yüzdesi (DS%) ölçümü, farklı ortamlarda 37 °C’de gerçekleştirildi. DS%, Bölüm 3’deki (3.1) nolu denklem kullanılarak hesaplandı.

Dengede sıvı içeriği (DSİ) Bölüm 3’deki (3.2) nolu denklem kullanılarak hesaplandı. DSİ; çözeltideki hidrojenlerin biyoyumluluğunu ifade etmektedir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Hidrojellerin Şişme Kapasitelerinin İncelenmesi

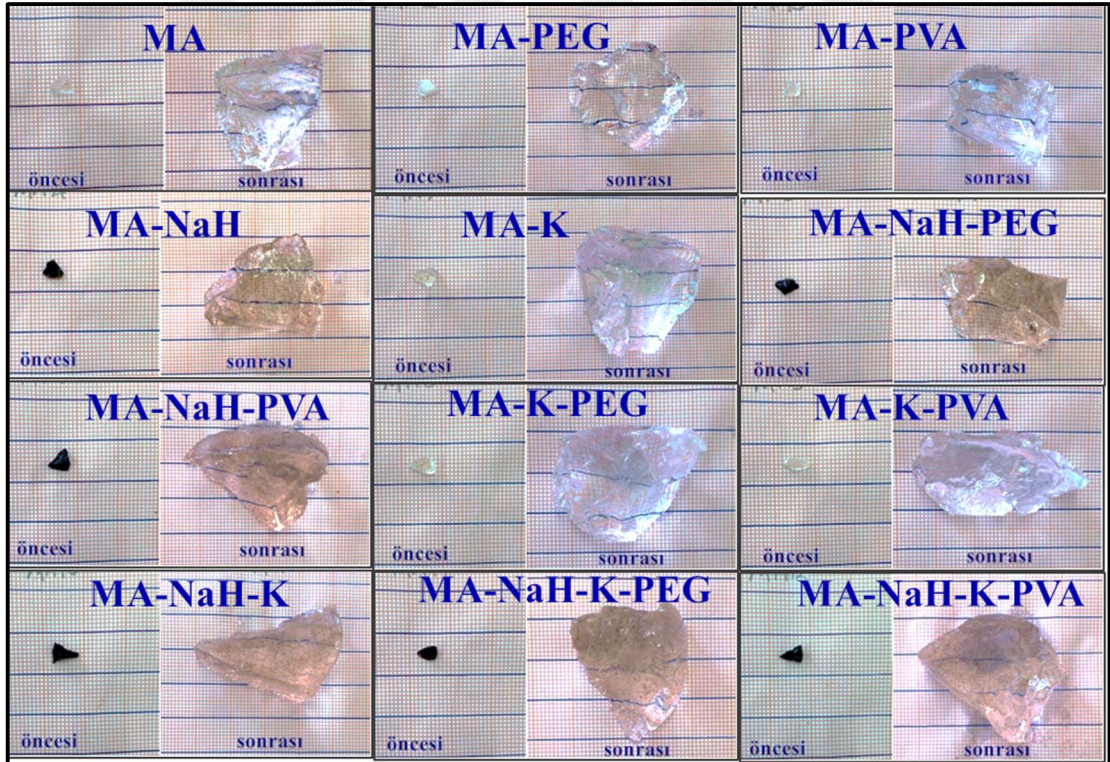
Sentezlenen AAm, AAm-CA ve AAm-MA esaslı hidrojeller kurutulduktan sonra, toz haline getirilmiştir. İlk olarak kuru hidrojellerin milimetrik kâğıt üzerinde fotoğrafları çekilmiştir. Ardından kuru hidrojellerin her biri ayrı ayrı 100 mL’lik beherler içerisinde laboratuvar sıcaklığında 24 saat boyunca saf suda bekletilmiştir. Son olarak şişmiş olan hidrojellerin milimetrik kâğıtta fotoğrafları çekilerek hidrojellerdeki değişim gözlemlenmiştir. Şekil 4.1-4.3’ten de görüleceği gibi kuru hidrojellerin saf suda bekletilmesinin ardından 3 boyutlu şekilde şiştiği görülmüştür.



Şekil 4.1. AAm esaslı hidrojellerin kuru halleri (öncesi) ve saf sudaki şişmiş görüntüleri (sonrası)



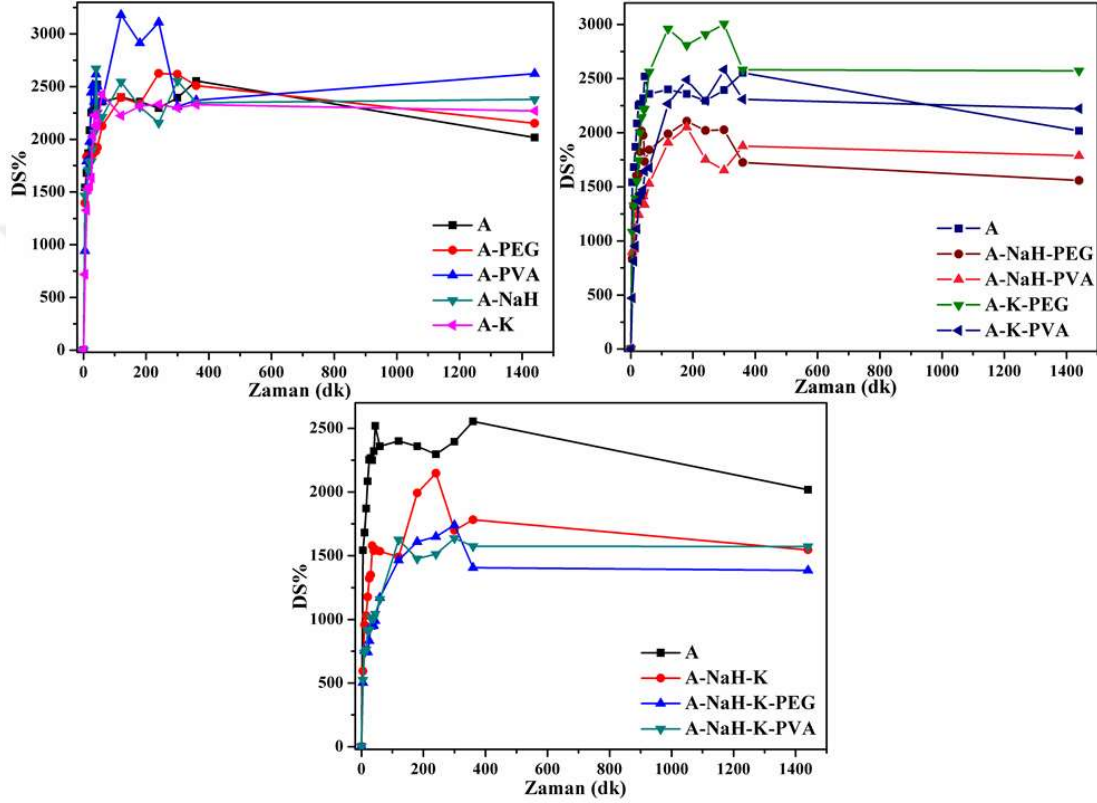
Şekil 4.2. AAm-CA esaslı hidrojellerin kuru halleri (öncesi) ve saf sudaki şişmiş görüntüleri (sonrası)



Şekil 4.3. AAm-MA esaslı hidrojellerin kuru halleri (öncesi) ve saf sudaki şişmiş görüntüleri (sonrası)

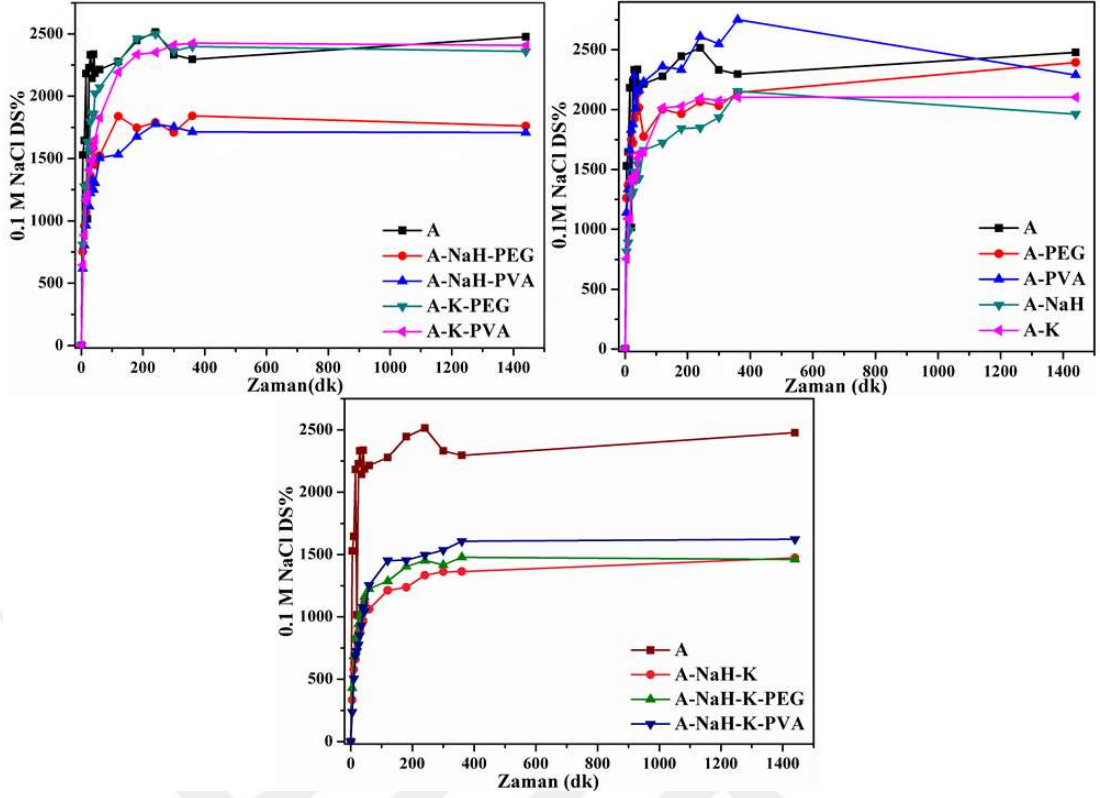
Şişmiş haldeki jeller etüvde 50-55 °C ve/veya oda sıcaklığında kurutuldukları zaman herhangi bir fiziksel değişim olmaksızın ilk hallerine geri dönebilmektedirler.

Denge şişme yüzdeleri belirlenirken, hidrojeller kuru halde tartılarak (m_0) saf suda ve farklı çözeltilerde şişmeye bırakılmıştır. Saf suda şişmeye başlayan hidrojellerin farklı zamanlarda ıslak tartımlarının alınmasıyla denge şişme yüzdeleri hesaplanmıştır. Farklı sıvı ortamlarında denge şişme yüzdeleri de benzer şekilde yapılmıştır. Farklı ortamlarda yapılan ölçümlerden elde edilen denge şişme yüzdeleri Şekil 4.4-4.18’de ve Çizelge 4.1-4.3’te verilmiştir.



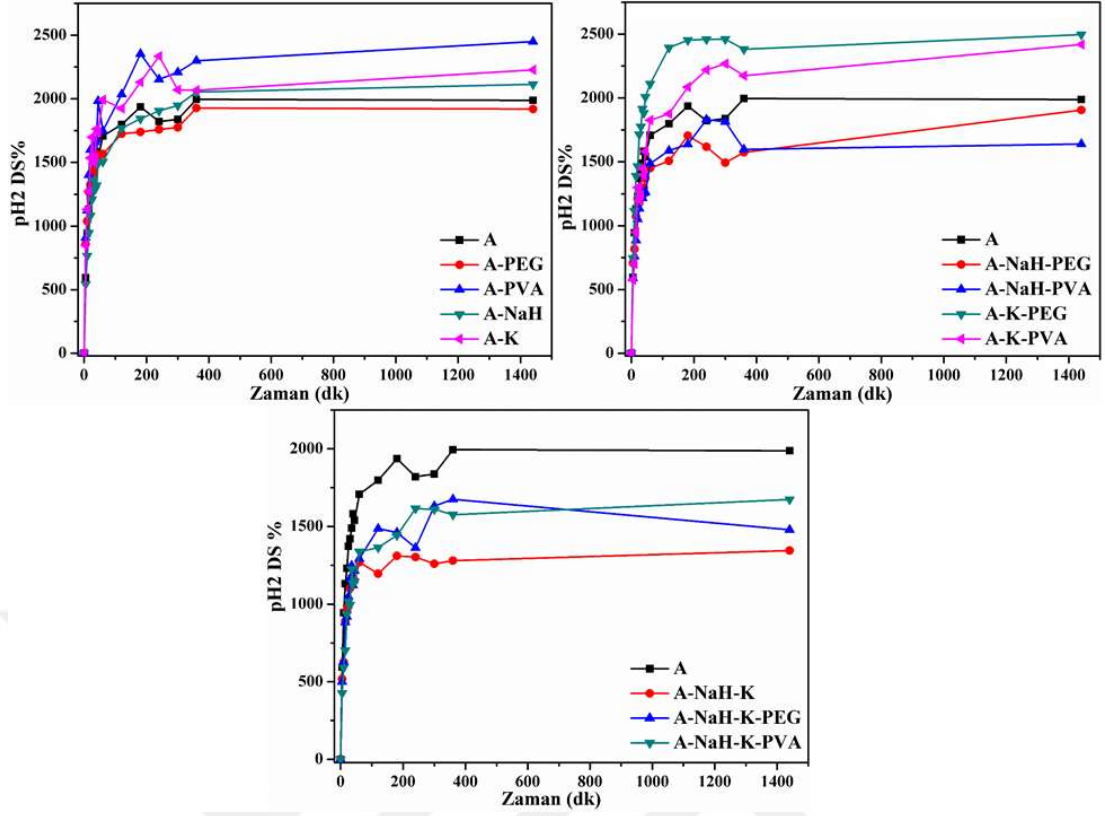
Şekil 4.4. AAm esaslı hidrojellerin saf sudaki şişme grafikleri

AAm homopolimer hidrojelinin (A) saf sudaki denge şişme yüzdesi (DS%) Şekil 4.4’ten görüldüğü gibi %2553 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). AAm’ye eklenen PEG ve PVA elde edilen yarı-IPN hidrojellerin (A-PEG / A-PVA) DS%’ini artırmıştır. NaH ve K ile elde edilen kompozit hidrojellerde ise (A-NaH / A-K) homopolimere eklenen NaH’ın hidrojel DS%’ni arttırdığı ancak eklenen K’nin hidrojel DS%’ni azalttığı belirlenmiştir. Yarı IPN kompozit hidrojellerde ise A-NaH-PEG ve A-NaH-PVA hidrojellerinin DS% azalırken A-K-PEG ve A-K-PVA hidrojelelerinin DS% artmıştır. A-NaH-K hibrit hidrojeli, A-NaH-K-PEG ve A-NaH-K-PVA yarı-IPN hibrit hidrojellerinin DS% azalmıştır.



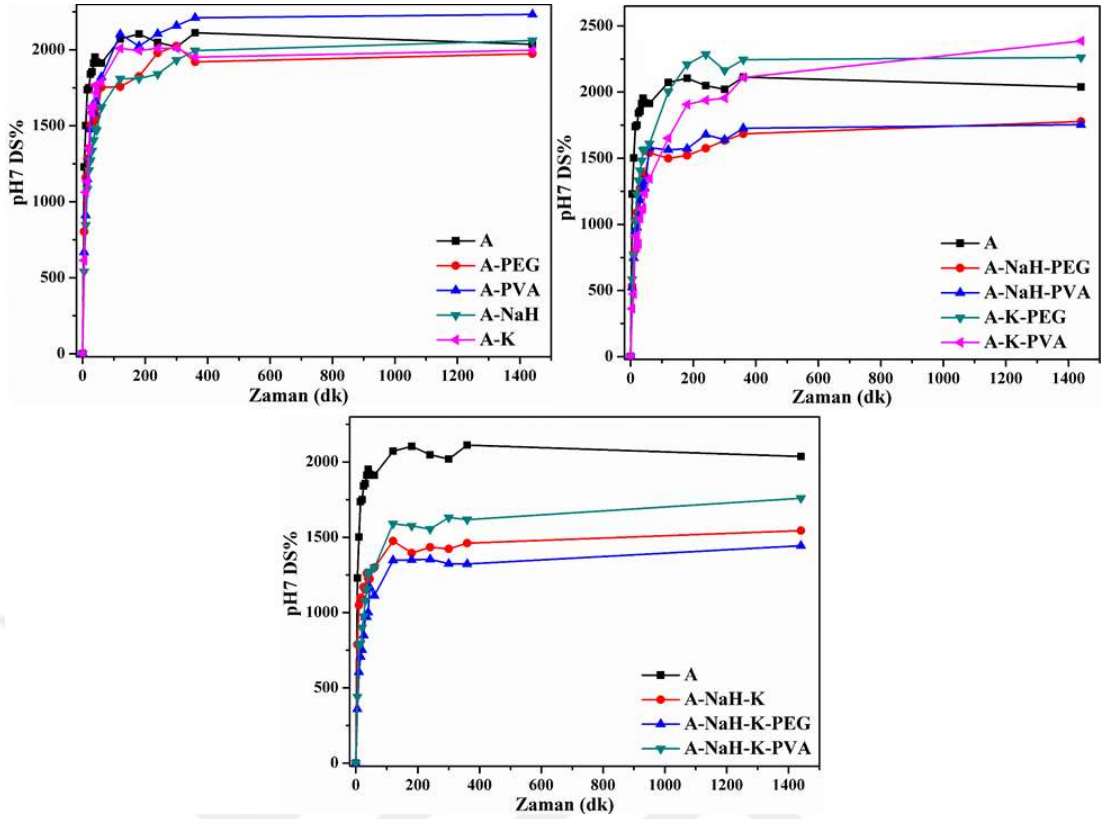
Şekil 4.5. AAm esaslı hidrojellerin 0.1 M NaCl çözeltisindeki şişme grafikleri

AAm homopolimer hidrojinin (A) 0.1 M NaCl çözeltisindeki DS% değeri %2515 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi hidrojel hazırlamada yapıya eklenen PEG 0.1 M NaCl çözeltisindeki DS%'ni düşürürken, PVA ise DS%'ni arttırmıştır. A-NaH ve A-K hidrojellerinin 0.1 M NaCl çözeltisindeki DS%'nin A'ya göre azaldığı Şekil 4.5'te ve Çizelge 4.1'de görülmektedir. A-NaH kompozit hidrojeline PEG ve PVA eklenmesi ile oluşturulan yarı-IPN kompozit hidrojeller A-NaH-PEG ve A-NaH-PVA hidrojellerinin DS% değerlerinde bir miktar daha azalma olduğu belirlenmiştir. A-K kompozit hidrojeline eklenen PEG ve PVA'nın ise DS%'ni bir miktar arttırdığı görülmüştür. A-NaH-K hibrit hidrojelinde iki dolgu maddesinin birlikte kullanılmasıyla 0.1 M NaCl çözeltisindeki en düşük DS% değeri elde edilmiştir. A-NaH-K hibrit hidrojinin yarı-IPN'lerinin oluşturulmasıyla A-NaH-K-PEG ve A-NaH-K-PVA hidrojellerinin DS% değerlerinde az bir miktarda artma olmuştur (Şekil 4.5).



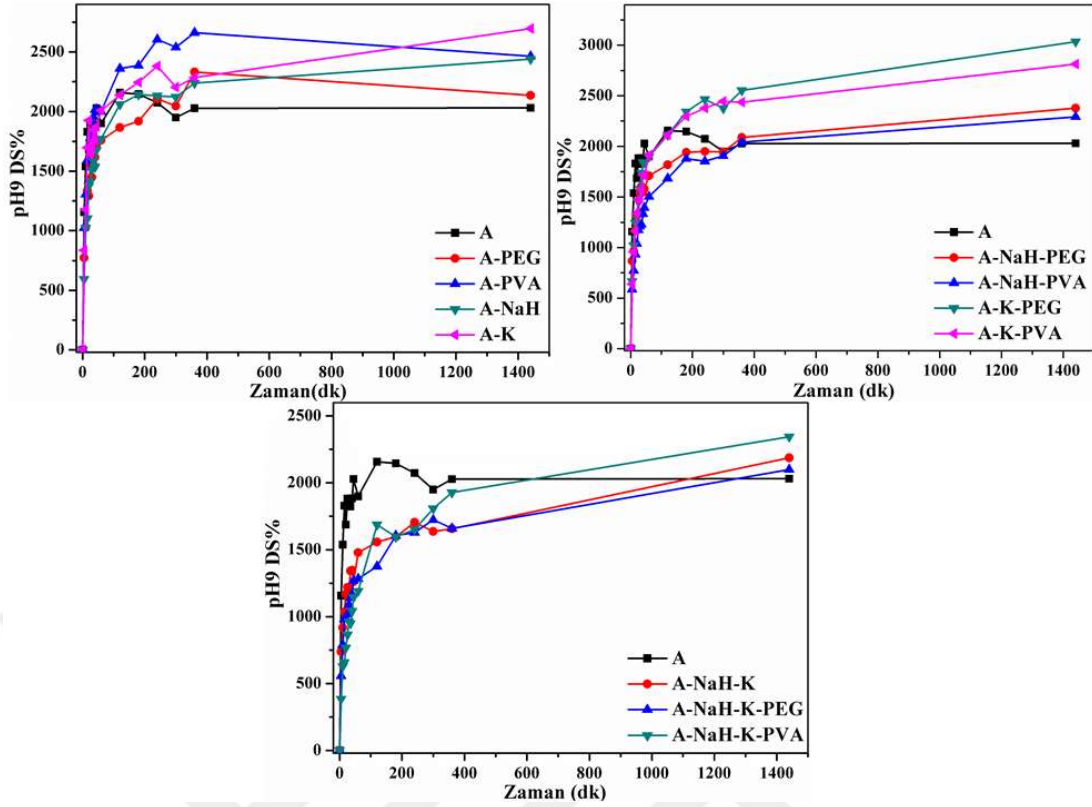
Şekil 4.6. AAm esaslı hidrojellerin pH 2 tampon çözeltisindeki şişme grafikleri

AAm homopolimer hidrojelinin (A) pH 2 tampon çözeltisindeki DS% değeri %1995 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi A'ya PEG eklenmesiyle DS%'nde çok az bir düşüş gerçekleşirken, PVA eklenmesi oldukça arttırmıştır. NaH ve K dolgu maddelerinin eklenmesi A-NaH ve A-K hidrojellerinin pH 2'deki DS% değerlerini bir miktar arttırmıştır. NaH kullanılan kompozit hidrojel in yarı-IPN hallerinin DS% değerlerlerinde düşüş görülürken, K kullanılan yarı-IPN kompozit hidrojellerinin DS% değerleri oldukça yüksektir. A-NaH-K, A-NaH-K-PEG ve A-NaH-K-PVA hidrojelleri pH 2'deki en düşük DS%'ne sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.7. AAm esaslı hidrojellerin pH 7 tampon çözeltisindeki şişme grafikleri

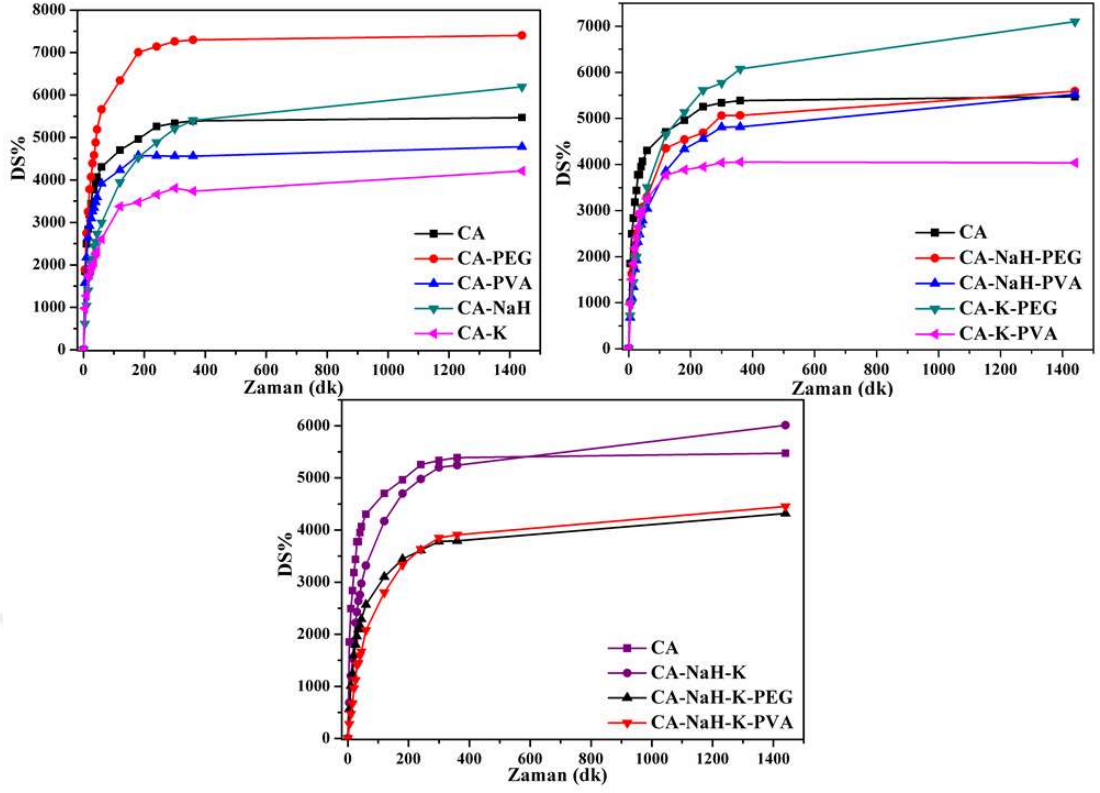
AAm homopolimer hidrojelinin (A) pH 7 tampon çözeltisindeki DS% değeri %2113 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Şekil 4.7’den görüldüğü gibi A hidrojeline PEG eklenmesiyle DS% değerinde belirgin bir değişim gözlenmezken, PVA DS%’ni arttırmıştır. NaH ve K kompozit hidrojellerinin pH 7 tampon çözeltisindeki DS% A homopolimer hidrojeline göre bir miktar azalmıştır. A-NaH kompozit hidrojeline PEG ve PVA eklenmesi ile DS%’nde bir miktar daha azalma olduğu görülmüştür. A-K kompozit hidrojeline eklenen PEG ve PVA’nın ise DS%’ni arttırdığı ve pH 7 tampon çözeltisindeki en yüksek değer A-K-PVA yarı-IPN kompozit hidrojeline ait olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.1). A-NaH-K, A-NaH-K-PEG ve A-NaH-K-PVA hidrojellerinin DS% değerleri A homopolimer hidrojeline göre oldukça düşüktür ayrıca pH 7’deki en düşük DS% (%1444) A-NaH-K-PEG hidrojeline ait olmuştur.



Şekil 4.8. AAm esaslı hidrojenlerin pH 9 tampon çözeltisindeki şişme grafikleri

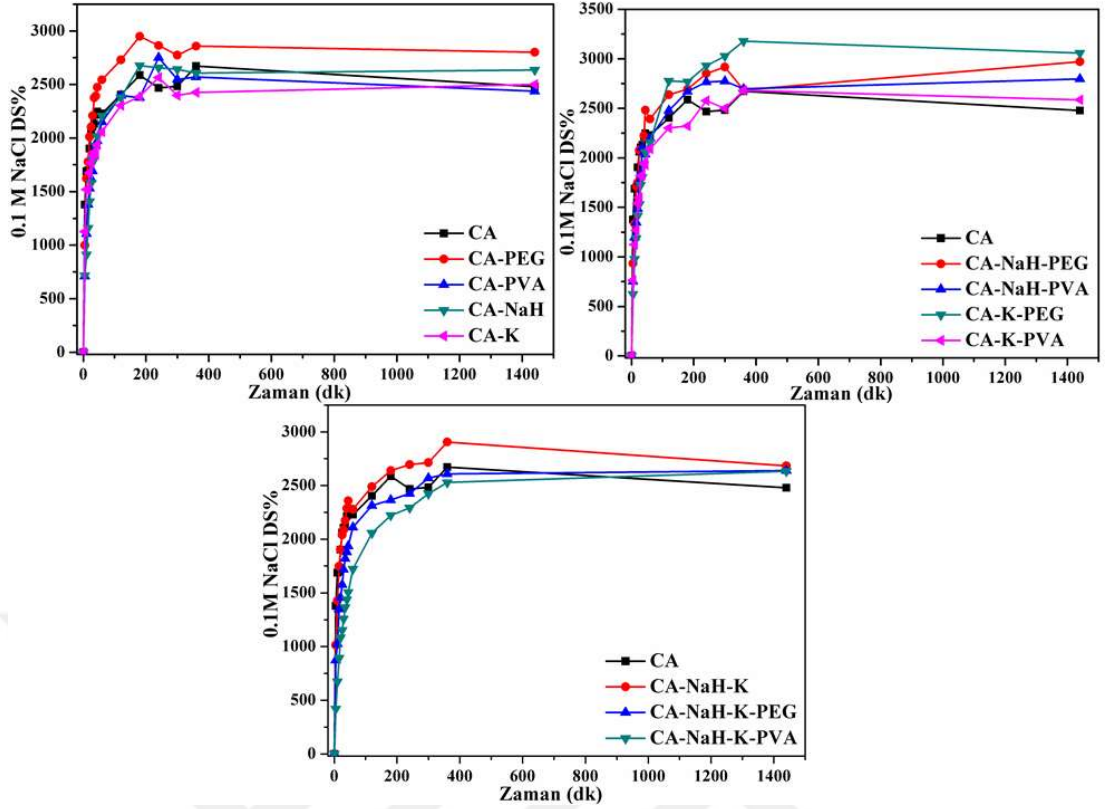
AAm homopolimer hidrojeninin (A) pH 9 tampon çözeltisindeki DS% değeri %2158 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Şekil 4.8’den görüldüğü gibi A-NaH-K-PEG yarı-IPN hibrit hidrojeninin DS%’nde (%2100) az bir miktar düşüş görülmesine karşın diğer hidrojenler pH 9 tampon çözeltisinde yüksek DS%’ne sahiptir. A-K-PEG yarı-IPN kompozit hidrojeninin pH 9’daki en yüksek DS% değeri %3036 olarak elde edilmiştir.

Saf akrilamid homopolimerinden elde edilen hidrojenin saf suda, tuzlu suda ve değişik pH’lardaki şişme kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek DS% değerinin saf suda elde edildiği belirlenmiştir.



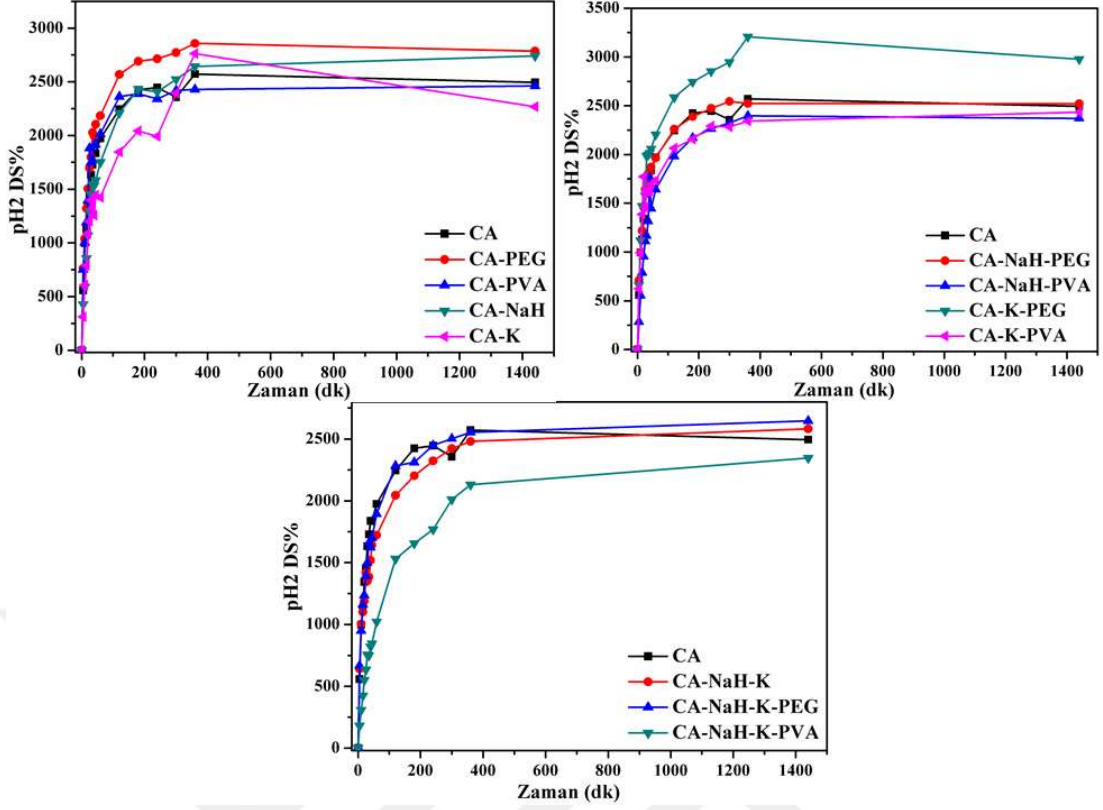
Şekil 4.9. AAm-CA esaslı hidrojellerin saf sudaki şişme grafikleri

AAm-CA kopolimer hidrojelinin (CA) saf sudaki DS% değeri %5471 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Şekil 4.9'da görüldüğü gibi CA kopolimer hidrojeline PEG ve NaH eklenmesi DS%'ni arttırırken, PVA ve K azaltmıştır. CA-NaH-PEG, CA-NaH-PVA, CA-K-PEG hidrojellerinin DS% artış gösterirken, CA-K-PVA hidrojelinin saf suda en düşük DS%'ne (%4054) sahip olduğu görülmüştür. NaH ve K birlikte kullanıldığı CA-NaH-K hibrit hidrojelinin DS% CA'ya göre artış gösterirken CA-NaH-K-PEG ve CA-NaH-K-PVA hidrojellerinin DS% azalmıştır.



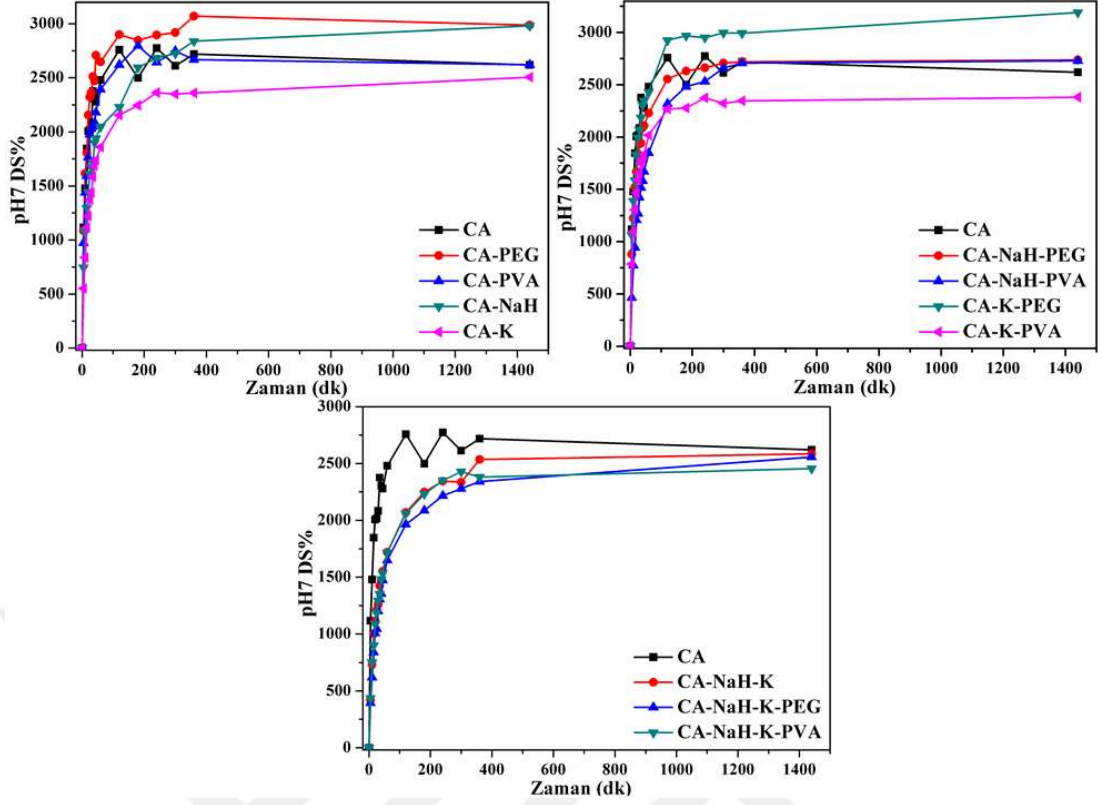
Şekil 4.10. AAm-CA esaslı hidrojelilerin 0.1 M NaCl çözeltisindeki şişme grafikleri

AAm-CA kopolimer hidrojinin (CA) 0.1 M NaCl çözeltisindeki DS% değeri %2672 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Şekil 4.10'da görüldüğü gibi CA hidrojeline PEG / PVA'nın eklenmesiyle DS% bir miktar artarken, CA-NaH hidrojelinde DS% pek etkilenmemiş ancak CA-K hidrojinin DS% azalmıştır. CA-NaH-PEG, CA-NaH-PVA, CA-K-PEG ve CA-K-PVA hidrojellerinin DS% CA hidrojeline göre artış göstermiştir ayrıca 0.1 M NaCl çözeltisindeki en yüksek DS% değeri (%3179) CA-K-PEG hidrojeline aittir. CA-NaH-K hibrit hidrojinin DS%'nde artış olurken yapısına PEG / PVA eklenmesiyle hidrojellerin DS% azalmıştır. PEG/PVA'nın oluşturduğu yarı-IPN ağ yapısıyla hidrojellerdeki çapraz bağ yoğunluğu artarak şişme kapasitesinin azalmasına neden olmuştur.



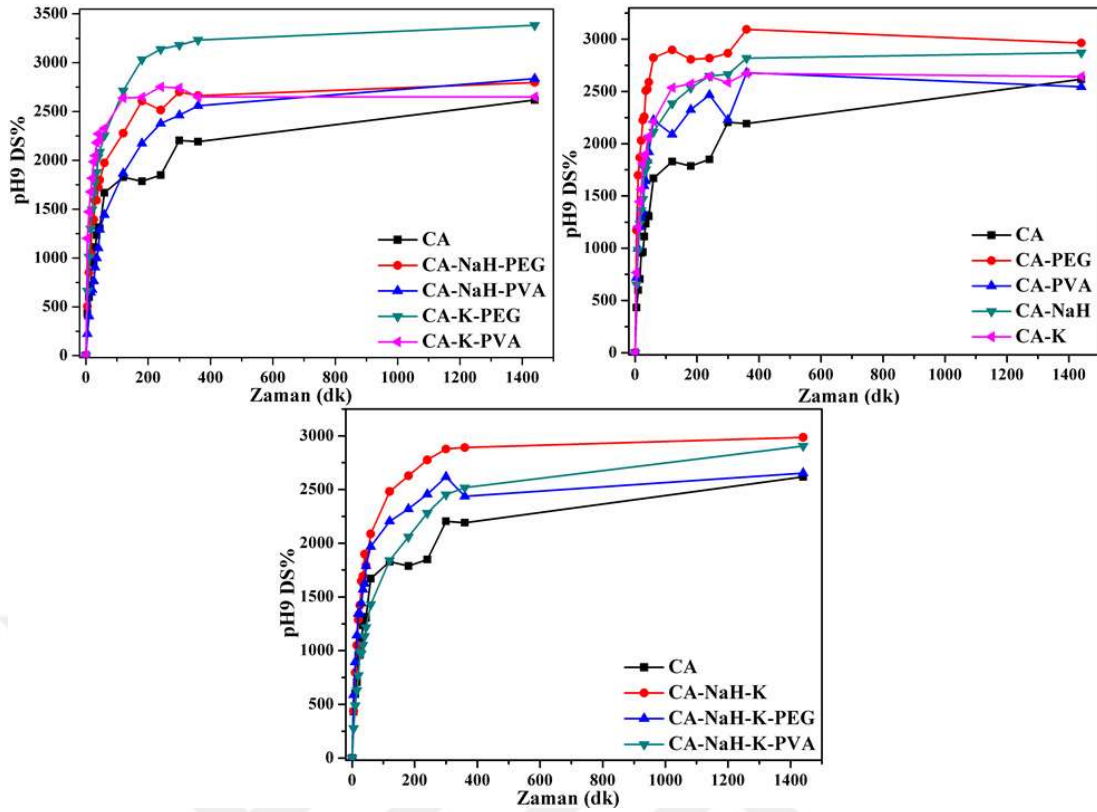
Şekil 4.11. AAm-CA esaslı hidrojellerin pH 2 tampon çözeltisindeki şişme grafikleri

AAm-CA kopolimer hidrojelinin (CA) pH 2 tampon çözeltisindeki DS% değeri %2571 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Şekil 4.11’de görüldüğü gibi CA hidrojeline PEG eklenmesi DS%’sini arttırırken, PVA eklenmesi DS%’ni azaltmıştır. CA hidrojeline NaH / K dolgu maddelerinin eklenmesiyle DS% bir miktar artış göstermiştir. CA-NaH kompozit hidrojeline eklenen PEG / PVA yarı-IPN materyalleri DS%’ni düşürmüştür. CA-K kompozit hidrojeline eklenen PEG, DS%’ni oldukça yükseltirken, PVA DS%’ni düşürmüştür. CA-NaH-K hibrit hidrojelinin DS% CA’ya göre pek değişmezken eklenen PEG DS%’ni yükseltirken PVA DS%’ni oldukça düşürmüştür.



Şekil 4.12. AAm-CA esaslı hidrojenlerin pH 7 tampon çözeltisindeki şişme grafikleri

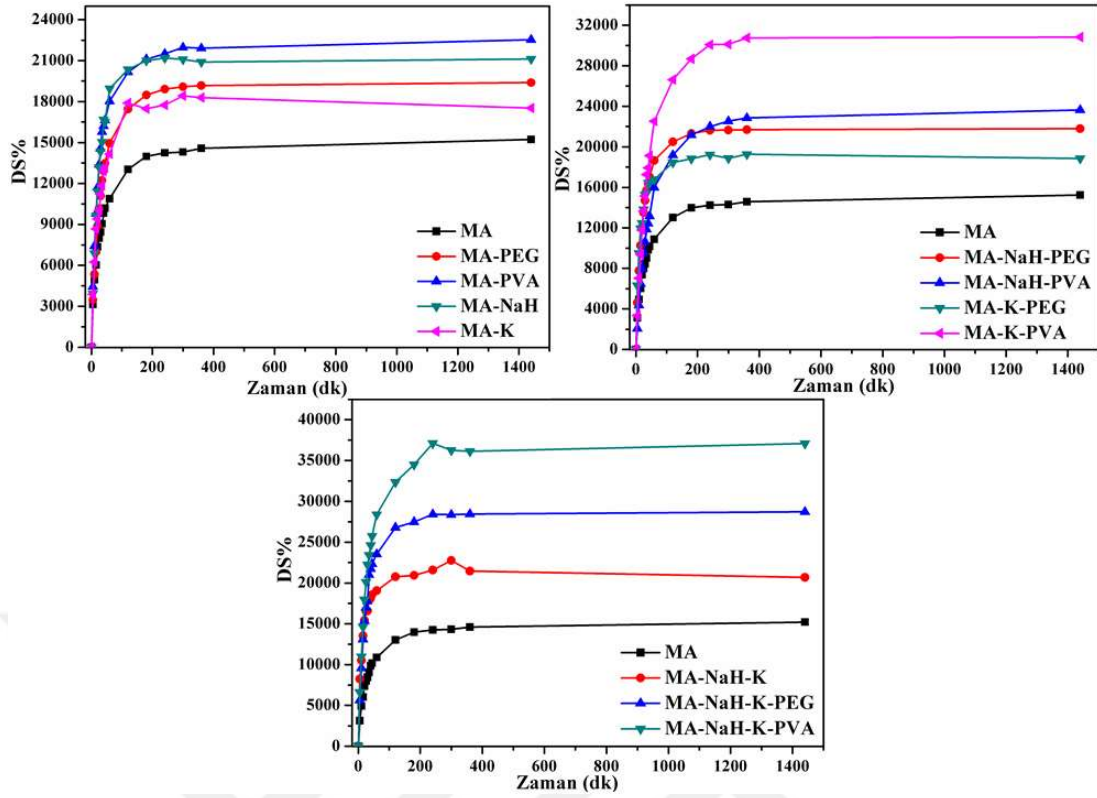
AAm-CA kopolimer hidrojeninin (CA) pH 7 tampon çözeltisindeki DS% değeri %2773 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Şekil 4.12’de görüldüğü gibi CA hidrojenine PEG eklenmesiyle DS% artarken, PVA’nın eklenmesi belirgin bir etki göstermemiştir. NaH içeren CA-NaH hidrojeninin DS% bir miktar artarken, K içeren CA-K hidrojeninin DS% azalmıştır. CA-NaH-PEG ve CA-NaH-PVA hidrojenlerinin DS%’nde CA hidrojenine göre fazla bir değişim gözlenmezken, CA-K-PEG hidrojeninin DS% artmış, CA-K-PVA hidrojeninin ki azalmıştır. Hibrit ve yarı-IPN hibrit hidrojenlerinin ise pH 7 tampon çözeltisindeki DS% azalmıştır.



Şekil 4.13. AAm-CA esaslı hidrojenlerin pH 9 tampon çözeltisindeki şişme grafikleri

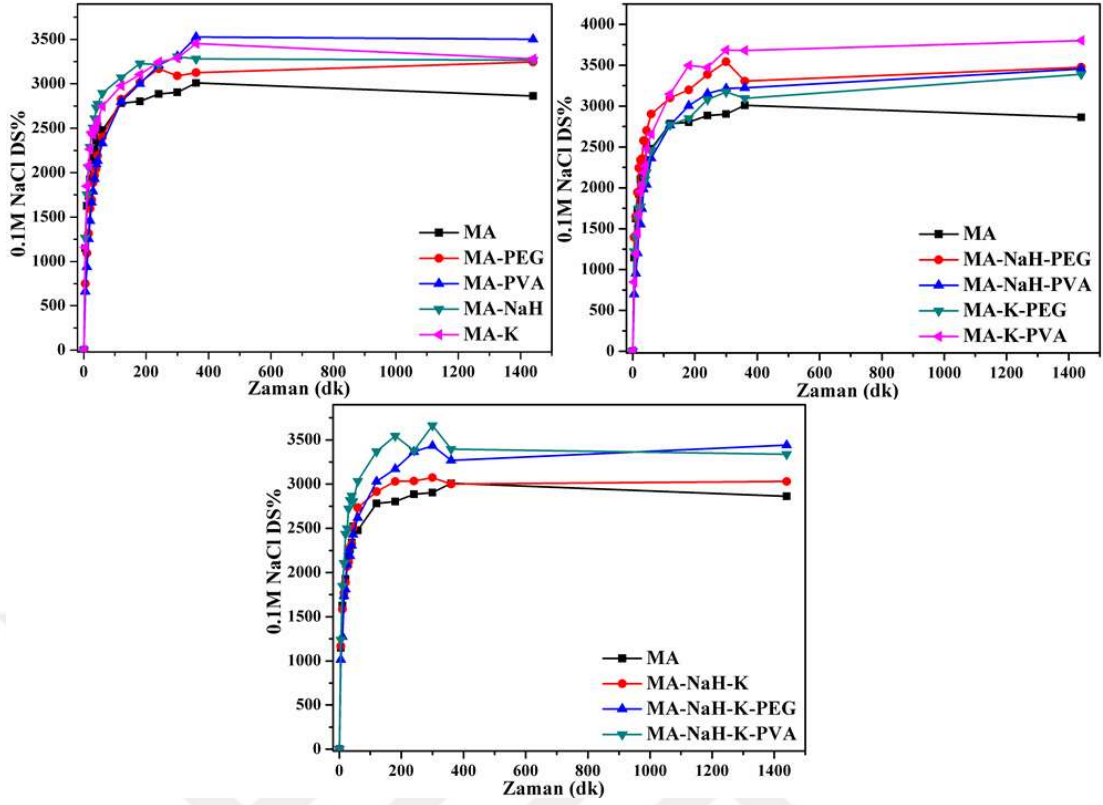
AAm-CA kopolimer hidrojeninin (CA) pH 9 tampon çözeltisindeki DS% değeri %2618 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Şekil 4.13'te görüldüğü gibi CA hidrojenine eklenen PEG DS%'ni arttırırken PVA eklenmesinin belirgin bir etkisi olmamıştır. CA-NaH hidrojeninin DS% artarken, CA-K hidrojeninin DS%'nde (%2673) az miktarda bir artış gerçekleşmiştir. CA-NaH-PEG, CA-NaH-PVA, CA-K-PEG, CA-K-PVA, CA-NaH-K, CA-NaH-K-PEG ve CA-NaH-K-PVA hidrojenlerinin her birinde CA hidrojenine göre belirli miktarlarda artış görülürken, pH 9'da en yüksek DS% değeri CA-K-PEG (%3383) hidrojenine aittir.

Akrilamid-krotonik asit kopolimerinden elde edilen hidrojenin saf suda, tuzlu suda ve değişik pH'lardaki şişme kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek değerin saf suda elde edildiği belirlenmiştir.



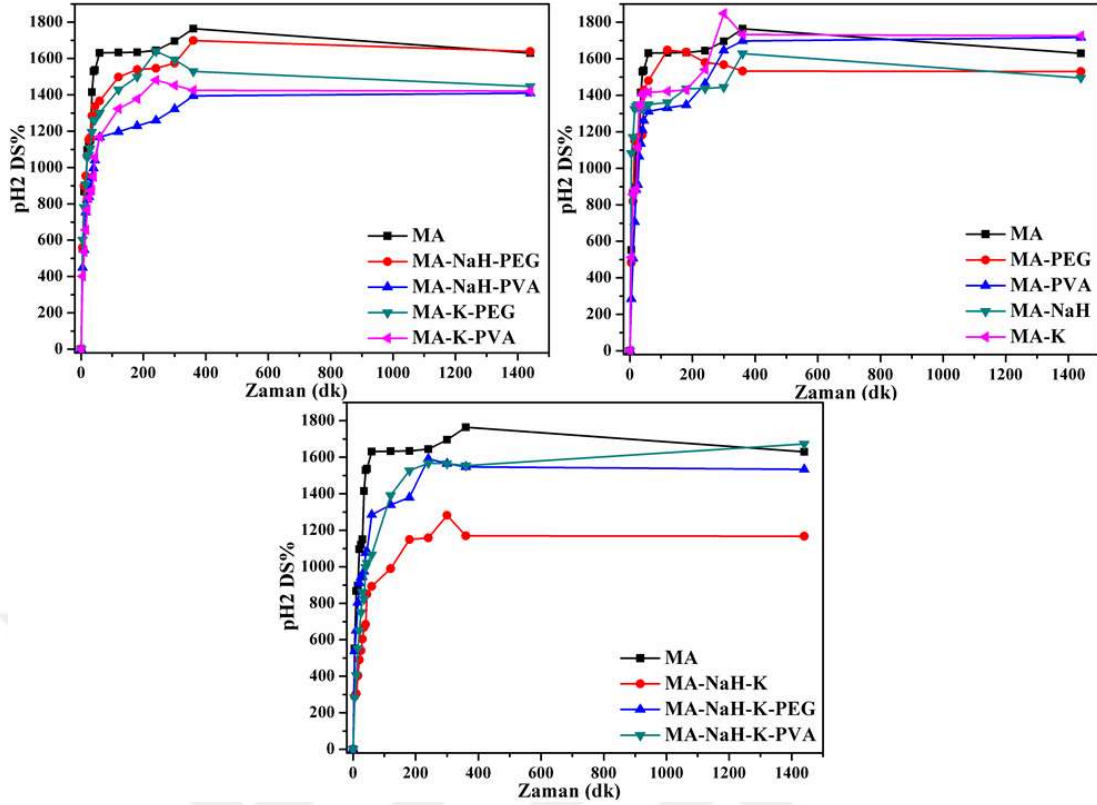
Şekil 4.14. AAm-MA esaslı hidrojenlerin saf sudaki şişme grafikleri

AAm-MA kopolimer hidrojeninin (MA) saf sudaki DS% değeri %15228 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Şekil 4.14'te görüldüğü gibi MA hidrojenine eklenen dolgu maddeleri ve yarı-IPN oluşturan kimyasallar DS% değerini arttırmıştır. En yüksek artış MA-NaH-K-PVA hidrojeninde (%37089) gerçekleşirken en düşük artış MA-K hidrojeninde (%18421) gerçekleşmiştir.



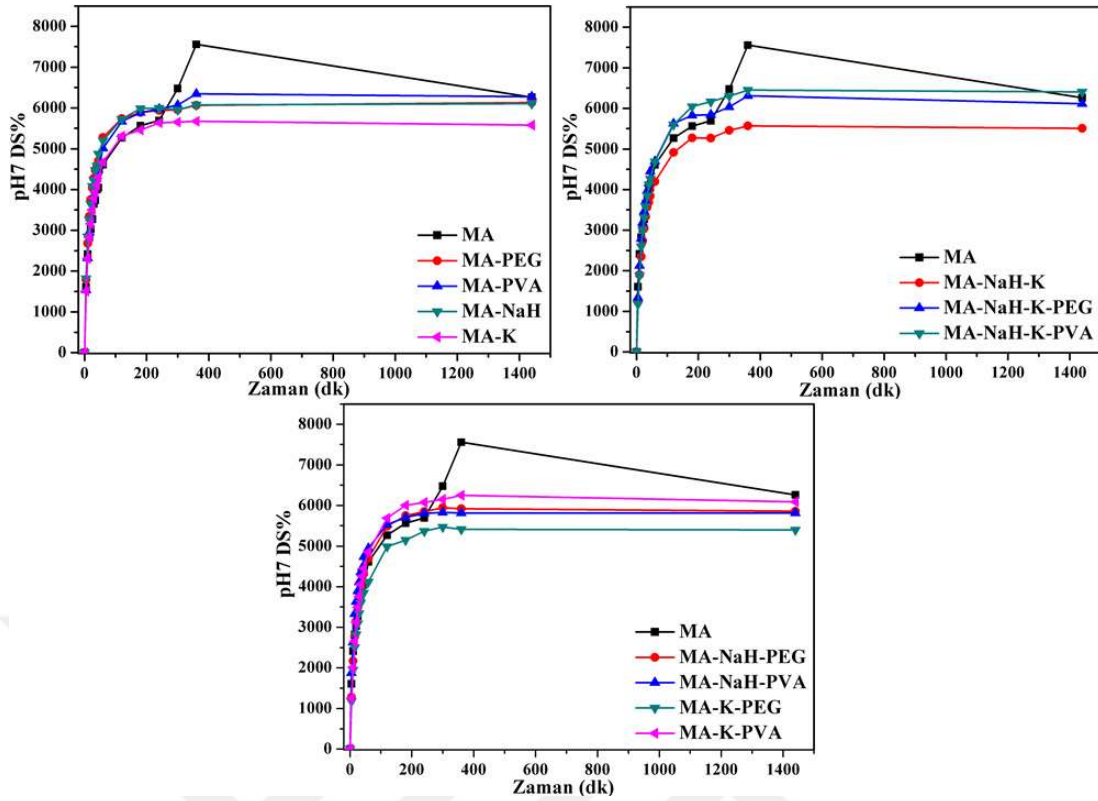
Şekil 4.15. AAm-MA esaslı hidrojelilerin 0.1 M NaCl çözeltisindeki şişme grafikleri

AAm-MA kopolimer hidrojelinin (MA) 0.1 M NaCl çözeltisindeki denge şişme yüzdesi %3009 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Şekil 4.15'te görüldüğü gibi MA hidrojeline eklenen K ve NaH ile PEG/PVA DS% değerini arttırmıştır. Saf sudaki DS% oldukça yüksekken, tuzlu su çözeltisinde belirgin düşmenin sebebinin çözelti içerisindeki iyonların etkisiyle olduğu düşünülmektedir. 0.1 M NaCl çözeltisindeki en yüksek artış MA-K-PVA hidrojelinde (%3803) gerçekleşirken, en düşük artış MA-NaH-K hidrojelinde (%3073) gerçekleşmiştir.



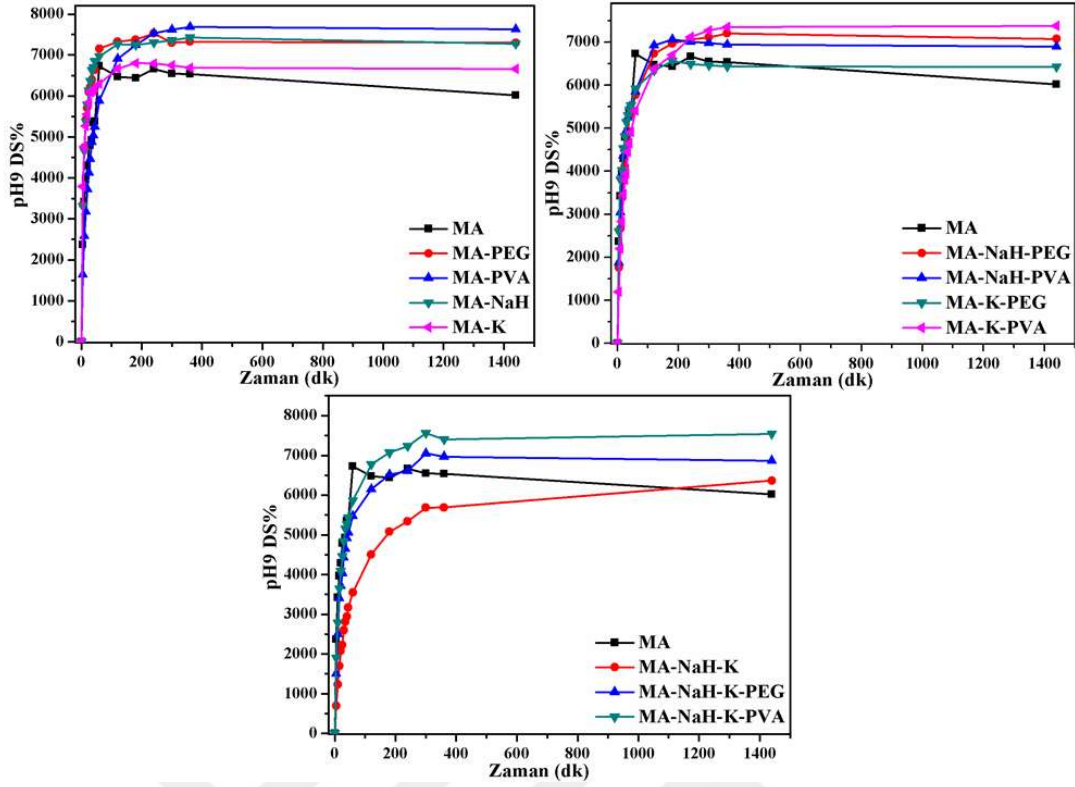
Şekil 4.16. AAm-MA esaslı hidrojenlerin pH 2 tampon çözeltisindeki şişme grafikleri

AAm-MA kopolimer hidrojeninin (MA) pH 2 tampon çözeltisindeki DS% değeri %1764 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Şekil 4.16’da görüldüğü gibi MA-K hidrojeni dışında (%1847), MA hidrojenine eklenen bütün kimyasallar DS% değerini azaltmıştır. En fazla azalmanın gerçekleştiği MA-NaH-K hibrit hidrojelidir (%1282). pH 2 olduğunda $-\text{COO}^-$ grupları yerine, $-\text{COOH}$ hidrofilik gruplarının etkinliğinin artması DS%’nin azalmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.17. AAm-MA esaslı hidrojellerin pH 7 tampon çözeltisindeki şişme grafikleri

AAm-MA kopolimer hidrojelinin (MA) pH 7 tampon çözeltisindeki DS% değeri %7559 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3) ve Şekil 4.17’de görüldüğü gibi pH 7’deki en yüksek DS% değerine sahip hidrojeldir. pH 7’deki osmotik basınç etkisiyle daha yüksek DS% değerleri elde edilmiştir. MA hidrojelinden sonra pH 7’deki en yüksek değer MA-NaH-K-PVA hidrojeline (%6449) aittir. MA hidrojeline eklenen kimyasallar ile oluşan çapraz bağ yoğunluğu ve pH kaynaklı iyonik etkileşimlerin şişme kapasitelerinde önemli değişimlere neden olduğu Çizelge 4.3’teki DS% değerlerinden de anlaşılmaktadır.



Şekil 4.18. AAm-MA esaslı hidrojellerin pH 9 tampon çözeltisindeki şişme grafikleri

AAm-MA kopolimer hidrojelinin (MA) pH 9 tampon çözeltisindeki DS% değeri %6730 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Şekil 4.18’de görüldüğü gibi pH 9’daki en yüksek DS% (%7685) MA-PVA hidrojeline aittir. Tampon çözeltisindeki iyonik kuvvetin artmasıyla pH 9’da diğer pH çözeltilerine göre daha yüksek DS% değerleri elde edilmiştir.

Akrilamid-metakrilik asit kopolimerinden elde edilen hidrojinin saf suda, tuzlu suda ve değişik pH’lardaki şişme kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek değerler saf suda elde edildiği belirlenmiştir.

Hidrojelere ait denge şişme yüzdesi; saf su, 0.1 M NaCl, pH 2, pH 7, pH 9 olan tampon çözelti ortamında incelenerek Denklem 3.1 ile hesaplanarak grafiğe (Şekil 4.4-4.18) geçirilmiştir. AAm esaslı hidrojellerin farklı çözeltilerdeki DS% Şekil 4.4-4.18’den elde edilen veriler doğrultusunda Çizelge 4.1-4.3’e aktarılmıştır.

Çizelge 4.1. AAm esaslı hidrojenlerin saf su ve farklı çözeltilerdeki DS% değerleri

Hidrojel	DS%-saf su	DS%-NaCl	DS%-pH2	DS%-pH7	DS%-pH9
A	2553	2515	1995	2113	2158
A-PEG	2625	2394	1926	2025	2332
A-PVA	3179	2751	2449	2234	2662
A-NaH	2670	2153	2113	2061	2440
A-K	2428	2103	2335	2011	2696
A-NaH-PEG	2106	1842	1906	1777	2380
A-NaH-PVA	2051	1778	1830	1753	2292
A-K-PEG	3007	2501	2496	2286	3036
A-K-PVA	2581	2426	2418	2385	2813
A-NaH-K	2148	1474	1344	1544	2187
A-NaH-K-PEG	1739	1478	1675	1444	2100
A-NaH-K-PVA	1637	1622	1674	1759	2346

Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi AAm esaslı hidrojenlerin farklı ortamlardaki şişme özelliklerini kıyasladığımızda; A-PVA hidrojeni saf suda %3179 ile çizelgedeki en yüksek DS% değerine ulaşırken, A-NaH-K hidrojeni %1344 ile çizelgedeki en düşük DS% değerine pH 2'de ulaşmıştır. 0.1 M NaCl çözeltisinde, A-PVA hidrojeni %2751 ile en yüksek DS% değerine sahipken, A-NaH-K hidrojeni %1474 ile en düşük DS% değerine sahiptir. Farklı pH'lardaki tampon çözeltilerinde hidrojenlerin şişme davranışları incelendiğinde, bütün hidrojenlerin pH 9'da en yüksek şişme değerlerine ulaşarak pH duyarlı oldukları görülmüştür.

Çizelge 4.2. AAm-CA esaslı hidrojenlerin saf su ve farklı çözeltilerdeki DS% değerleri

Hidrojel	DS%-saf su	DS%-NaCl	DS%-pH2	DS%-pH7	DS%-pH9
CA	5471	2672	2571	2773	2618
CA-PEG	7402	2950	2857	3070	3094
CA-PVA	4782	2750	2462	2797	2681
CA-NaH	6194	2675	2740	2982	2870
CA-K	4211	2564	2761	2505	2673
CA-NaH-PEG	5587	2970	2544	2736	2798
CA-NaH-PVA	5524	2797	2397	2728	2838
CA-K-PEG	7101	3179	3207	3190	3383
CA-K-PVA	4054	2681	2435	2381	2752
CA-NaH-K	6012	2905	2582	2585	2985
CA-NaH-K-PEG	4317	2640	2646	2556	2652
CA-NaH-K-PVA	4453	2564	2346	2455	2906

Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi AAm-CA esaslı hidrojenlerin farklı ortamlardaki şişme özelliklerini kıyasladığımızda; hidrojenlerin hepsinin saf sudaki DS%'nin yüksek olduğu belirlenmiştir. 0.1 M NaCl çözeltisinde %3179 ile CA-K-PEG

hidrojeli en yüksek DS%'ne ulaşırken, %2564 ile CA-K ve CA-NaH-K-PVA hidrojelleri en düşük DS% değerine sahiptirler. Farklı pH'lardaki tampon çözeltiler kıyaslandığında CA-K hidrojeli %2761 ile en yüksek DS% değerine pH 2'de, CA, CA-PVA ve CA-NaH hidrojelleri sırasıyla %2773, %2797 ve %2982 ile en yüksek DS% değerine pH 7'de, diğer hidrojeller ise en yüksek DS% değerine pH 9'da sahip olmuştur. Çizelge 4.2'deki verilerle farklı pH ortamlarına verilen şişme yanıtları hidrojellerin pH duyarlı olduklarını göstermektedir.

Çizelge 4.3. AAm-MA esaslı hidrojellerin saf su ve farklı çözeltilerdeki DS% değerleri

Hidrojel	DS%-saf su	DS%-NaCl	DS%-pH2	DS%-pH7	DS%-pH9
MA	15228	3009	1764	7559	6730
MA-PEG	19387	3247	1647	6131	7528
MA-PVA	22538	3527	1717	6343	7685
MA-NaH	21190	3305	1628	6104	7426
MA-K	18421	3453	1847	5674	6799
MA-NaH-PEG	21782	3542	1699	5945	7203
MA-NaH-PVA	23642	3456	1408	5830	7060
MA-K-PEG	19259	3390	1640	5467	6563
MA-K-PVA	30837	3803	1481	6252	7382
MA-NaH-K	22761	3073	1282	5567	6365
MA-NaH-K-PEG	28711	3441	1591	6310	7047
MA-NaH-K-PVA	37000	3664	1672	6449	7560

Çizelge 4.3'ten de görüldüğü gibi AAm-MA esaslı hidrojellerin farklı ortamlardaki şişme özelliklerini kıyasladığımızda; en yüksek DS% saf sudayken, en düşük DS% pH 2 tampon çözeltisindedir. Çizelge 4.1-4.3 incelendiğinde farklı pH'larda hidrojellerin göstermiş olduğu şişme ve büzüşme davranışlarıyla sentezlenen hidrojellerin pH duyarlı olduğunu söylemek mümkündür.

Sentezlenen hidrojellerin saf sudaki DS% değerlerinin, 0.1M NaCl ve farklı pH daki tampon çözeltilerine göre oldukça yüksek olduğu görüldü. Hidrojel ağlarına su nüfuz ettiği zaman, -COO^- hidrojel grupları suyun afinitesini artırarak şişme davranışını geliştirmektedir. Çizelge 4.1-4.3'te görüldüğü gibi saf suda yüksek olan DS% değerlerinin 0.1M NaCl çözeltisinde düşmesi, Na^+ 'nın karşıt iyon etkisinin -COO^- grupları arasında itme kuvvetlerinin azalmasına neden olmasıyla açıklanabilir. pH 2 olduğunda, -COOH grupları arasındaki hidrojen bağı, hidrojel ağ-su etkileşimini azaltmaya neden olur dolayısıyla kuvvetlendirilmiş hidrojen bağına bağlı olarak itme kuvvetleri zayıflar ve bu da düşük pH'da DS% değerlerinin saf suya göre düşmesine neden olur.

Belirli miktarda eklenen PEG ve PVA'nın yapısındaki -OH grupları saf sudaki DS% değerlerinin artmasını sağlamıştır. Ayrıca, PEG ve PVA'nın dahil edilmesiyle oluşan yarı-IPN yapı, suyun hidrojel ağına geçişini kolaylaştırmıştır. Hidrojellere eklenen optimum miktardaki sodyum hümat ve kaolin dolgu maddeleri genellikle hidrojellerin DS% değerleri artarken bu miktarın altında veya üzerinde DS% değerleri azalmaktadır.

4.2. Hidrojellerin Dengede Sıvı İçeriğinin İncelenmesi

Akrilamid, krotonik asit ve metakrilik asit esaslı hidrojellerin biyoyoumluluğu; saf su, 0.1 M NaCl, pH 2, pH 7, pH 9 olan tampon çözelti ortamında Çizelge 4.4-4.6'daki DSİ değerleri hesaplanarak değerlendirilmiştir. Hidrojellerin DSİ değeri 0.6'dan büyük olduğunda "biyoyumlu" olarak ifade edilmektedir.

Çizelge 4.4. AAm esaslı hidrojellerin saf su ve farklı çözeltilerdeki DSİ değerleri

Hidrojel	DSİ-saf su	DSİ-NaCl	DSİ-pH2	DSİ-pH7	DSİ-pH9
A	0.9623	0.9618	0.9523	0.9548	0.9557
A-PEG	0.9633	0.9599	0.9506	0.9530	0.9589
A-PVA	0.9695	0.9649	0.9608	0.9571	0.9638
A-NaH	0.9639	0.9556	0.9548	0.9537	0.9606
A-K	0.9604	0.9546	0.9589	0.9526	0.9642
A-NaH-PEG	0.9547	0.9485	0.9501	0.9467	0.9597
A-NaH-PVA	0.9535	0.9467	0.9482	0.9460	0.9582
A-K-PEG	0.9678	0.9616	0.9615	0.9581	0.9681
A-K-PVA	0.9627	0.9604	0.9603	0.9598	0.9657
A-NaH-K	0.9555	0.9365	0.9307	0.9392	0.9563
A-NaH-K-PEG	0.9456	0.9366	0.9437	0.9352	0.9545
A-NaH-K-PVA	0.9424	0.9419	0.9436	0.9462	0.9591

Çizelge 4.5. AAm-CA esaslı hidrojellerin saf su ve farklı çözeltilerdeki DSİ değerleri

Hidrojel	DSİ-saf su	DSİ-NaCl	DSİ-pH2	DSİ-pH7	DSİ-pH9
CA	0.9821	0.9639	0.9626	0.9652	0.9632
CA-PEG	0.9867	0.9672	0.9662	0.9685	0.9687
CA-PVA	0.9795	0.9649	0.9610	0.9655	0.9640
CA-NaH	0.9841	0.9640	0.9648	0.9676	0.9663
CA-K	0.9768	0.9625	0.9651	0.9616	0.9639
CA-NaH-PEG	0.9824	0.9674	0.9622	0.9647	0.9655
CA-NaH-PVA	0.9822	0.9655	0.9599	0.9646	0.9660
CA-K-PEG	0.9861	0.9695	0.9698	0.9696	0.9713
CA-K-PVA	0.9759	0.9640	0.9606	0.9597	0.9649
CA-NaH-K	0.9836	0.9667	0.9627	0.9628	0.9676
CA-NaH-K-PEG	0.9774	0.9635	0.9636	0.9623	0.9637
CA-NaH-K-PVA	0.9780	0.9634	0.9591	0.9609	0.9667

Çizelge 4.6. AAm-MA esaslı hidrojellerin saf su ve farklı çözeltilerdeki DSİ değerleri

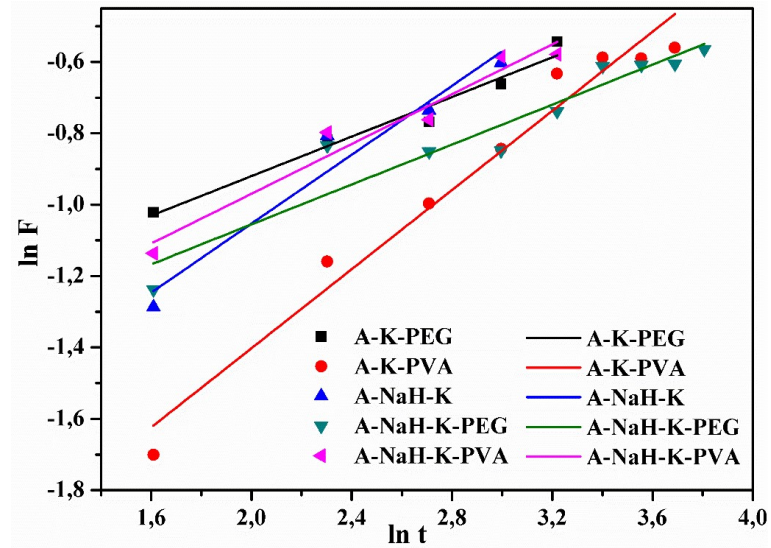
Hidrojel	DSİ-saf su	DSİ-NaCl	DSİ-pH2	DSİ-pH7	DSİ-pH9
MA	0.9935	0.9678	0.9463	0.9869	0.9852
MA-PEG	0.9959	0.9701	0.9438	0.9840	0.9869
MA-PVA	0.9956	0.9724	0.9450	0.9845	0.9872
MA-NaH	0.9953	0.9706	0.9421	0.9839	0.9867
MA-K	0.9956	0.9719	0.9839	0.9827	0.9855
MA-NaH-PEG	0.9954	0.9725	0.9444	0.9835	0.9863
MA-NaH-PVA	0.9958	0.9719	0.9337	0.9831	0.9860
MA-K-PEG	0.9948	0.9713	0.9425	0.9820	0.9850
MA-K-PVA	0.9968	0.9744	0.9368	0.9843	0.9866
MA-NaH-K	0.9956	0.9685	0.9276	0.9824	0.9845
MA-NaH-K-PEG	0.9975	0.9718	0.9867	0.9827	0.9860
MA-NaH-K-PVA	0.9973	0.9734	0.9436	0.9847	0.9869

Çizelge 4.4-4.6'dan da görüldüğü gibi, farklı sıvı ortamlarında hidrojellerin hepsinin yüksek seviyede biyoyumluluk gösterdiği belirlenmiştir. AAm-MA esaslı hidrojellerin diğer hidrojellere göre saf suda en yüksek biyoyumluluk değerine ulaştıkları görülmektedir.

4.3. Hidrojellerin Şişme Davranışlarının (Fick Difüzyonu) İncelenmesi

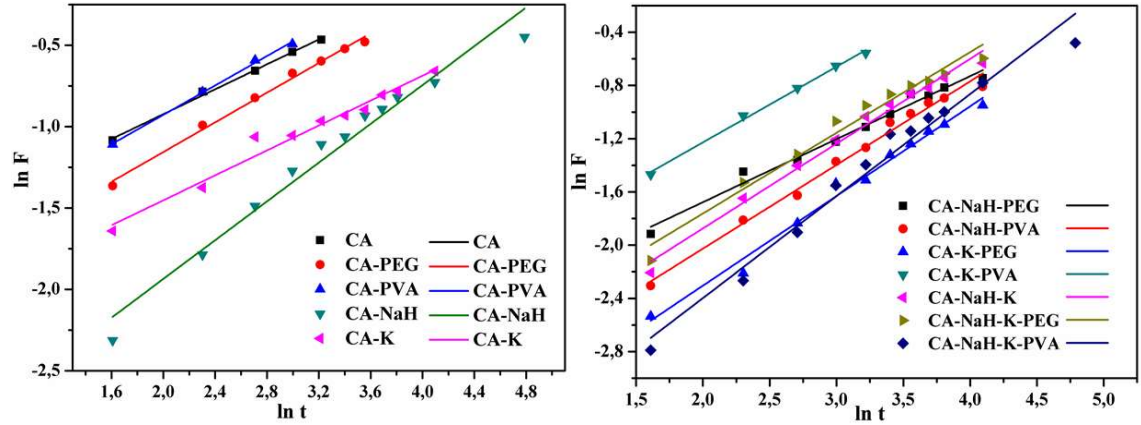
Difüzyon türünü belirlerken n değerinin hesaplanması gerekir. Difüzyon üsteli olarak ifade edilen “ n ” değeri; şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı aşamada, çözücü kütlelerinin %60'ının jele nüfuz ettiği zaman aralığında, $\ln F - \ln t$ doğrusunun eğiminden hesaplanmaktadır (Şekil 4.19-4.21).

Hidrojellerin difüzyon türünün belirlenirken eşitlik 3.3 ve $F < 0.6$ olduğu durumda yapılan hesaplamalara göre; $n < 0.5$ “less Fickian” difüzyon, $n = 0.5$ “Fickian” difüzyon, $0.5 < n < 1$ “non-Fickian” difüzyon olarak tanımlanmaktadır (Bajpai ve ark., 2002; Yalçın, 2018). Hidrojellerin Fick difüzyonu tipleri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

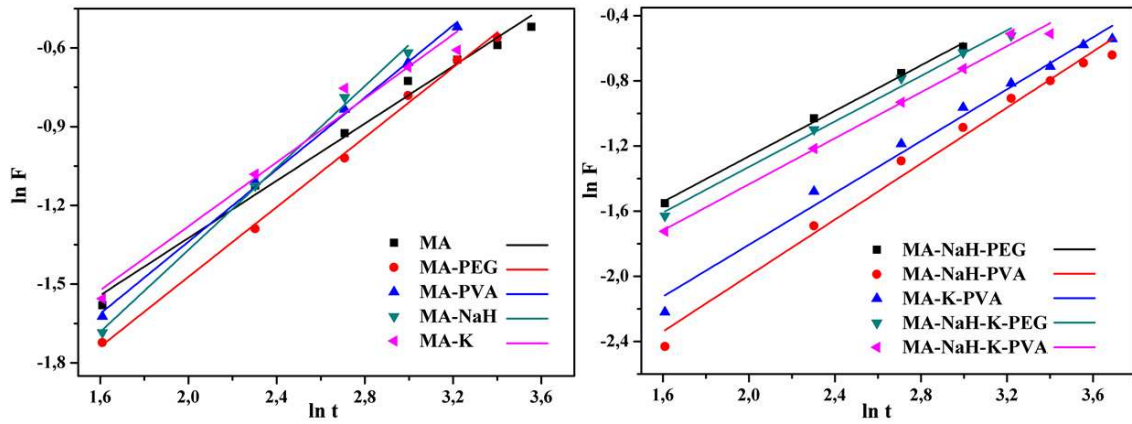


Şekil 4.19. AAm esaslı hidrojenlerin Fick difüzyon grafiği

AAm esaslı hidrojenlerin bir kısmı denge değerine çok erken ulaştığından ve ($F < 0.6$) kuralını sağlamadığından sadece beş adet hidrojenin Fick difüzyon grafiği çizilebilmiştir. Şekil 4.19'daki grafikte görüldüğü gibi $\ln F - \ln t$ doğrusunun eğiminden hesaplanan n değerleri göz önüne alındığında; A-K-PVA hidrojenli $n > 0.5$ non-Fickian difüzyon özelliği gösterirken, diğer dört AAm esaslı hidrojenin less Fickian difüzyon özelliği gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.20. AAm-CA esaslı hidrojenlerin Fick difüzyon grafiği



Şekil 4.21. AAm-MA esaslı hidrojenlerin Fick difüzyon grafiği

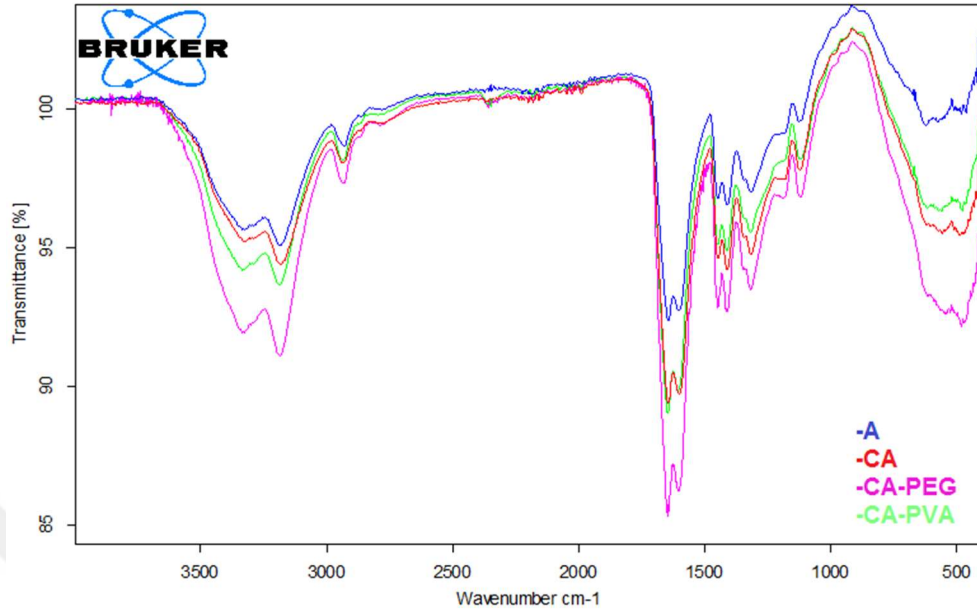
Şekil 4.20-4.21’de görüldüğü gibi AAm-CA ve AAm-MA esaslı hidrojenlerin $\ln F - \ln t$ doğrularının eğiminden elde edilen n değerine göre Çizelge 4.7’de de bu hidrojenlere ait difüzyon türleri yer almaktadır.

Çizelge 4.7. AAm-CA ve AAm-MA esaslı hidrojenlerin Fick difüzyon tipleri

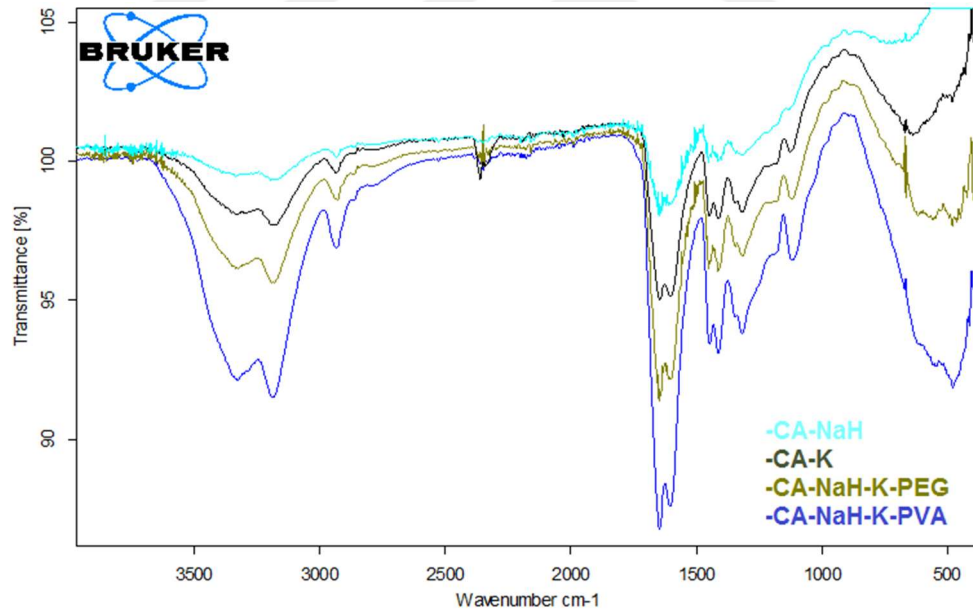
Hidrojel	Less Fickian difüzyon	Non-Fickian difüzyon	Hidrojel	Less Fickian difüzyon	Non-Fickian difüzyon
CA	✓	-	CA-NaH-K-PVA	-	✓
CA-PEG	✓	-	MA	-	✓
CA-PVA	✓	-	MA-PEG	-	✓
CA-NaH	-	✓	MA-PVA	-	✓
CA-K	✓	-	MA-NaH	-	✓
CA-NaH-PEG	✓	-	MA-K	-	✓
CA-NaH-PVA	-	✓	MA-NaH-PEG	-	✓
CA-K-PEG	-	✓	MA-NaH-PVA	-	✓
CA-K-PVA	-	✓	MA-K-PVA	-	✓
CA-NaH-K	-	✓	MA-NaH-K-PEG	-	✓
CA-NaH-K-PEG	-	✓	MA-NaH-K-PVA	-	✓

AAm-CA esaslı hidrojenlerde less Fickian ve non-Fickian difüzyon türüne rastlanırken, AAm-MA esaslı hidrojenlerin non-Fickian difüzyon özelliği gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 4.7).

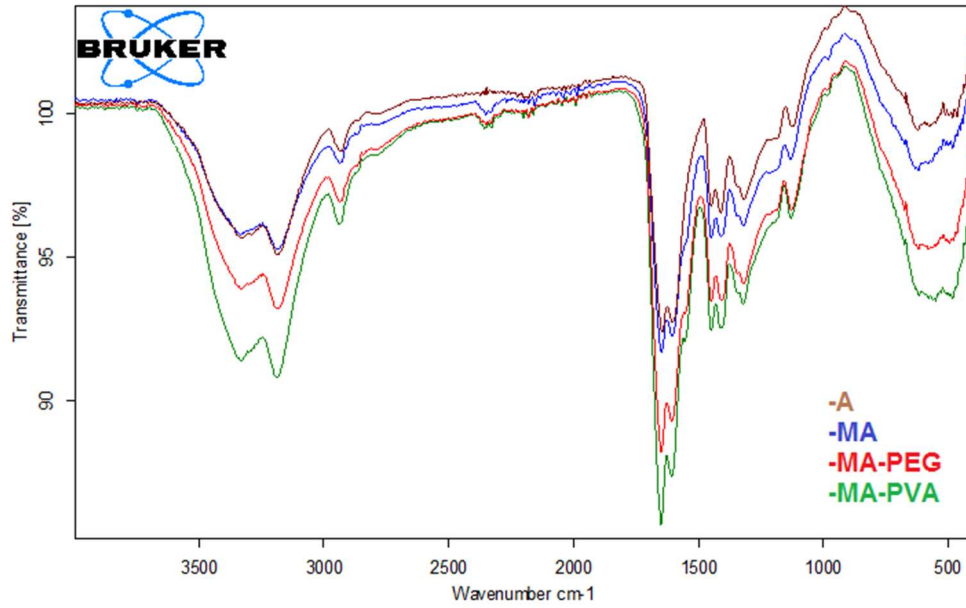
4.4. Hidrojellerin FTIR Analizleri



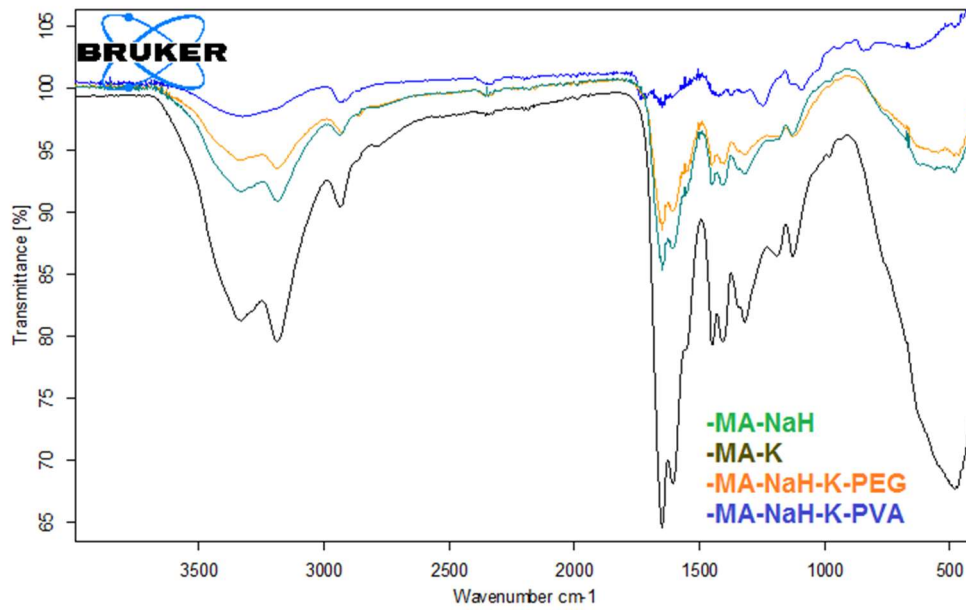
Şekil 4.22. A, CA, CA-PEG, CA-PVA hidrojenlerinin FTIR analizi



Şekil 4.23. CA-NaH, CA-K, CA-NaH-K-PEG, CA-NaH-K-PVA hidrojenlerinin FTIR analizi



Şekil 4.24. A, MA, MA-PEG, MA-PVA hidrojenlerinin FTIR analizi



Şekil 4.25. MA-NaH, MA-K, MA-NaH-K-PEG, MA-NaH-K-PVA hidrojenlerinin FTIR analizi

Hidrojenlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.22-4.25'te gösterilmektedir. A, CA, MA spektrumunda, yaklaşık 1646 cm^{-1} ve 1595 cm^{-1} 'de görülen pik, karboksamid gruplarındaki C=O gerilme titreşimine ve N-H bükülüm titreşimine bağlanmıştır. Karboksilat gruplarının simetrik gerilme moduna karşılık gelen pik yaklaşık 1410 cm^{-1} de gözlenmiştir. 3334 cm^{-1} ve 2936 cm^{-1} 'deki pikler, sırasıyla -OH gerilme titreşimi ve C-H asimetrik titreşimleridir.

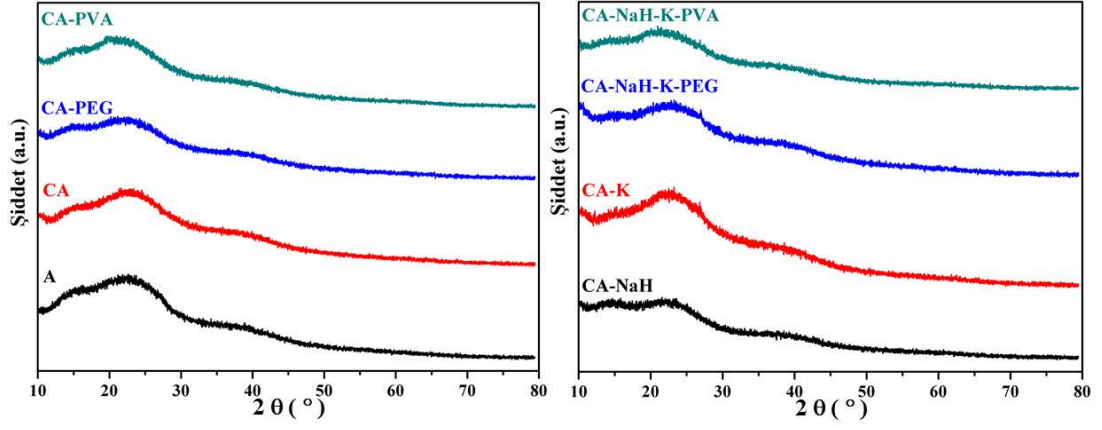
Hidrojellerdeki PEG molekülünün varlığında, pik yoğunluğu yaklaşık 1648 cm^{-1} 'de artarken, PVA molekülü varlığındaysa yaklaşık 1120 cm^{-1} 'de biraz düşmüştür. Bu da yarı-IPN hidrojel ağının varlığına işaret etmektedir. NaH varlığında yaklaşık 2936 cm^{-1} 'deki ve 1648 cm^{-1} 'deki piklerde oluşan kaymalar ve bir miktar artan yoğunluk dolgu maddesi ve diğer kimyasalların arasındaki etkileşimleri doğrulamaktadır. Si-O-Si bükülüm titreşimine karşılık gelen keskin pik, K ilavesiyle 480 cm^{-1} 'de belirlendi. Hibrit hidrojellerdeki, dolgu maddeleri ve yarı IPN ağı arasındaki hidrojen bağlanma etkileşimleri nedeniyle -OH ve N-H gerilme titreşim pikleri, daha düşük frekansa kaymıştır.

Wang ve ark. (2014) yaptıkları FTIR analizinde 1411 cm^{-1} 'de karboksilat gruplarının simetrik gerilme pikini, 1546 cm^{-1} 'de N-H bükülüm titreşimini ve 1673 cm^{-1} 'de C=O gerilme titreşimini, çalışmamıza paralel şekilde elde etmişlerdir. Panic ve Velickovic (2014)'in çalışmalarındaki, 3450 cm^{-1} 'deki -OH gerilme ve 2936 cm^{-1} 'deki C-H asimetric titreşim pikleri çalışmamızla benzerlik göstermektedir. PEG molekülünü kullanan Wang ve ark. (2014) ile PVA molekülünü kullanan (Das ve Subuddhi, 2013) FTIR grafiklerinde yarı-IPN yapıların analizini yapmışlardır. Singh ve Singhal (2012) sentezledikleri hidrojin yapısına eklenen NaH'ın, 2935 cm^{-1} 'de polimerize olduğunu ve çapraz bağlandığını belirlemişlerdir. Tang ve ark. (2015) kaolin ile hazırladıkları kompozit hidrojellerin 474 cm^{-1} 'deki Si-O-Si bükülüm titreşim piki FTIR grafiğinde görülmektedir.

4.5. Hidrojellerin XRD Analizleri

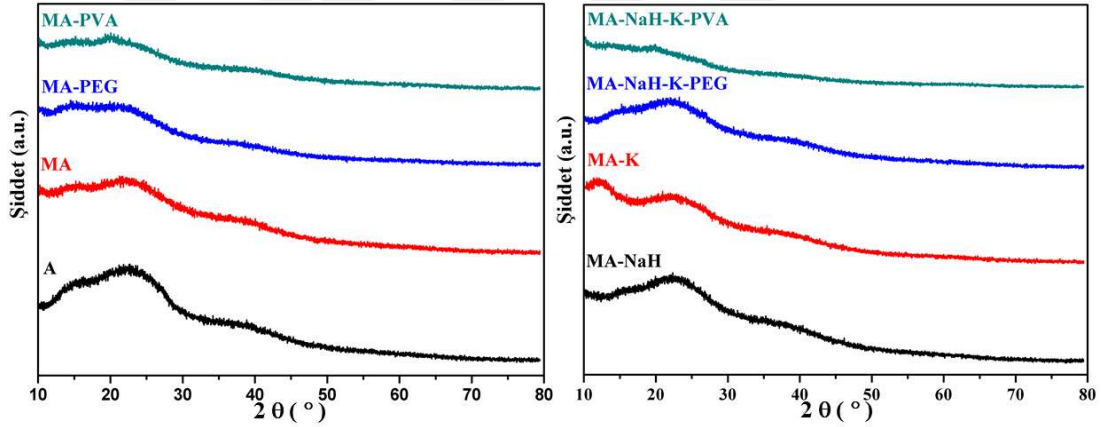
Hidrojellerin XRD desenleri Şekil 4.26-4.27'de gösterilmektedir. Her numunenin XRD deseni birbirine oldukça benzemektedir. Grafikler genel olarak incelendiğinde hidrojellerdeki dolgu maddelerinin dağılımının düzgün ve homojen şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

Amorf yapı oluşumunun göstergesi olan tüm örnekler için geniş pik noktasının yaklaşık $2\theta = 22^\circ$ olduğu görülmektedir. PEG'in yapısından kaynaklanabilecek PEG varlığında yaklaşık $2\theta = 15^\circ$ de biraz fark gözlenmiştir. PEG molekülleri $2\theta = 15-18^\circ$ arasında güçlü yansıma pikine sahiptir. CA/MA ve PEG etkileşimi ile pik yoğunluğu önemli ölçüde azalmıştır. PVA moleküllerinin oluşturduğu yaklaşık $2\theta = 20^\circ$ deki pik grafiklerde görülmektedir. Ek olarak, $2\theta = 12^\circ$ deki pik noktası, literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak kaolinin CA/MA'ya eklenmesiyle ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.26. A, CA, CA-PEG, CA-PVA, CA-NaH, CA-K, CA-NaH-K-PEG, CA-NaH-K-PVA hidrojenlerinin XRD analizi

Kompozit ve hibrit hidrojenlerdeki K ve NaH dispersiyonunun düzgün şekilde olduğu SEM analizi ile desteklenmektedir.



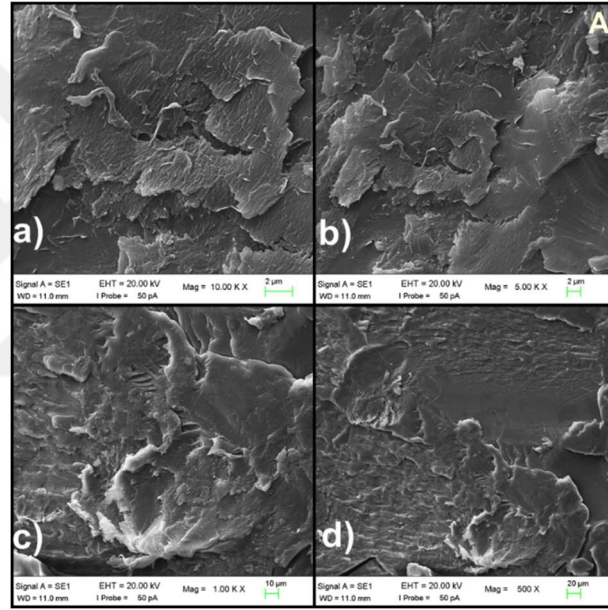
Şekil 4.27. A, MA, MA-PEG, MA-PVA, MA-NaH, MA-K, MA-NaH-K-PEG, MA-NaH-K-PVA hidrojenlerinin XRD analizi

Bhattarai ve ark. (2005)'nin çalışmalarında $2\theta = 10-24^\circ$ arasında PEG molekülleri geniş pik noktasına sahip olduğunu bulmuşlardır. 'nin çalışmalarında PVA moleküllerinin oluşturduğu yaklaşık $2\theta = 19^\circ$ deki geniş pik çalışmamızla paralellik göstermektedir. Pradhan ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada kaolinin yapıya katılmasıyla, XRD deseninde meydana gelen değişim çalışmamızla benzerlik göstermektedir.

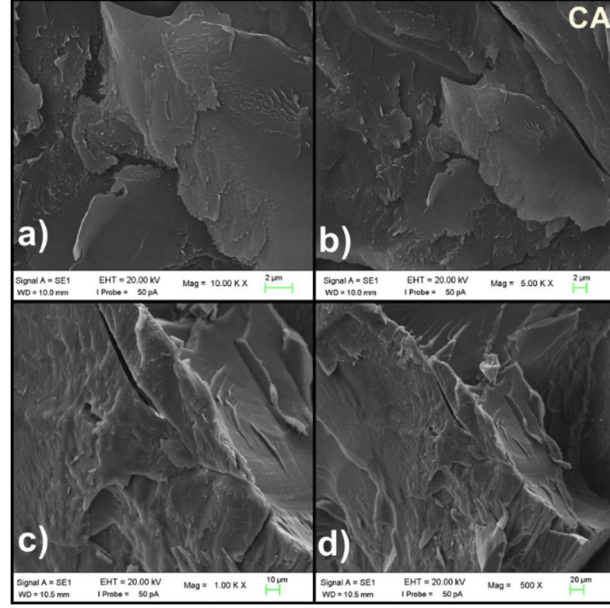
4.6. Hidrojellerin SEM Görüntüleri

Hidrojellerin SEM ile elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 4.28-4.46’da ayrı ayrı ve karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Görüntüler genel olarak incelendiğinde herhangi bir topaklaşmaya rastlanmamıştır. Hidrojellere eklenen NaH ve K dolgu maddelerinin homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

A hidrojelinin morfolojisinin gözeneksiz ve yer yer katmanlara sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.28). A hidrojelinin saf sudaki şişme yüzdesinin diğer hidrojellere göre düşük olması, gözeneksiz yapısı ve yüzeyindeki düzensiz katmanlardan kaynaklanabilir.

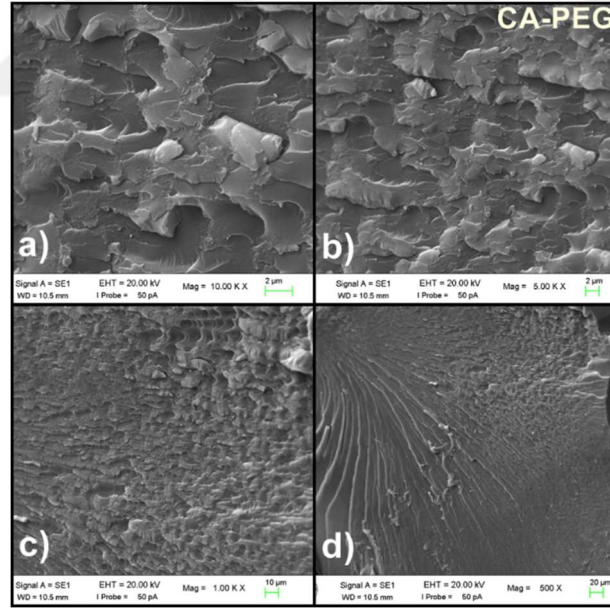


Şekil 4.28. A hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri



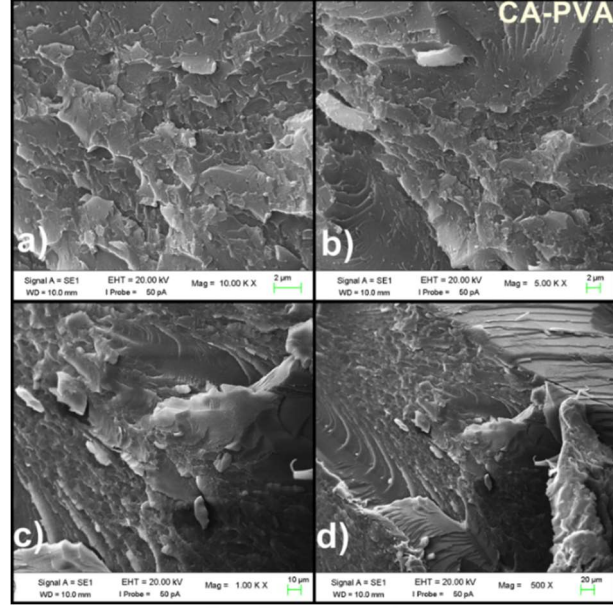
Şekil 4.29. CA hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

CA hidrojelinde katmanlar arası yer yer yarıklar görülmektedir (Şekil 4.29). CA hidrojelinin A hidrojeline göre saf sudaki şişme yüzdesi daha yüksektir.



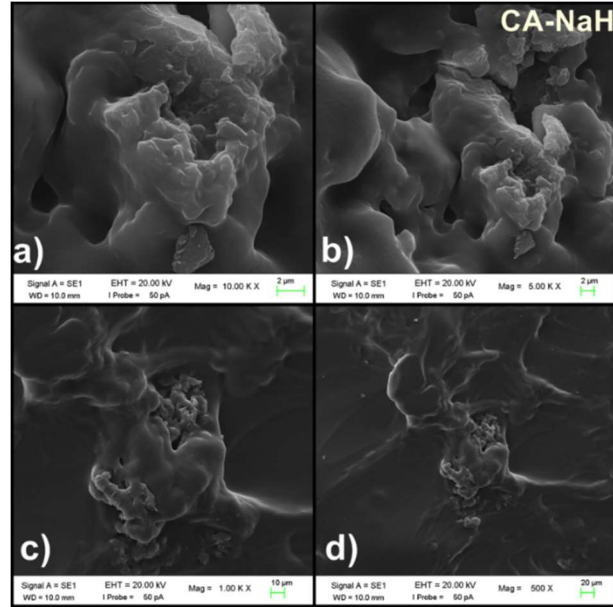
Şekil 4.30. CA-PEG hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

CA hidrojeline eklenen PEG ile elde edilen yarı-IPN hidrojel yüzey morfolojisinde belirgin bir değişim gözlenmektedir. Şekil 4.30'da CA-PEG hidrojelinin düzenli katmanlara sahip olduğu görülmektedir, oluşan bu katmanların hidrojel saf sudaki şişme yüzdesinin artmasını sağladığı söylenebilir.



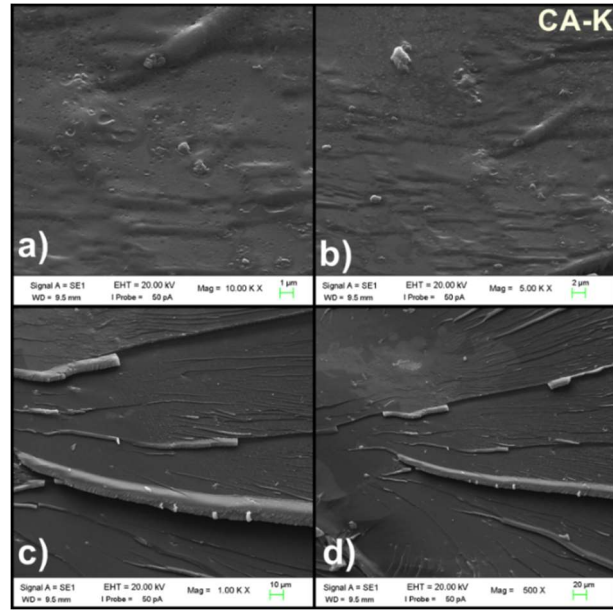
Şekil 4.31. CA-PVA hidrojinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

CA hidrojineline eklenen PVA ile elde edilen yarı-IPN hidrojinin yüzey morfolojisinde Şekil 4.31’de görülen düzensiz yer yer katmanlara sahip olduğu görülmektedir, oluşan bu düzensiz katmanların hidrojinin saf sudaki şişme yüzdesinin bir miktar düşmesini sağladığı söylenebilir.



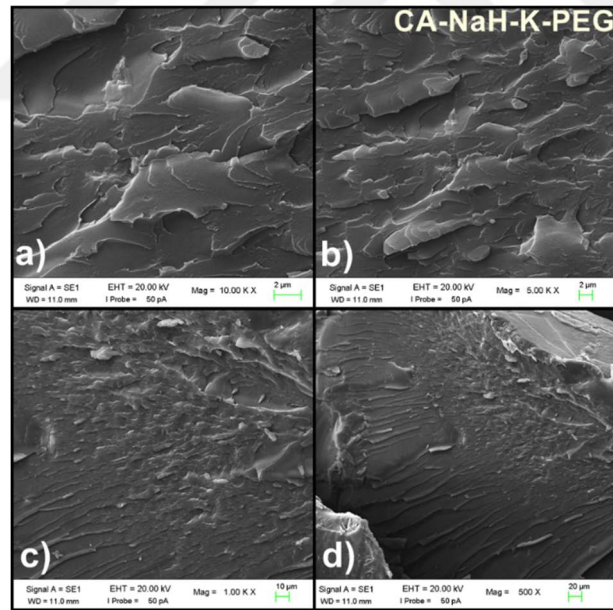
Şekil 4.32. CA-NaH hidrojinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

CA hidrojineline eklenen NaH’ın Şekil 4.32’de görüldüğü gibi hidrojel yüzeyinde süngerimsi bir yapı oluşturduğu görülmektedir.

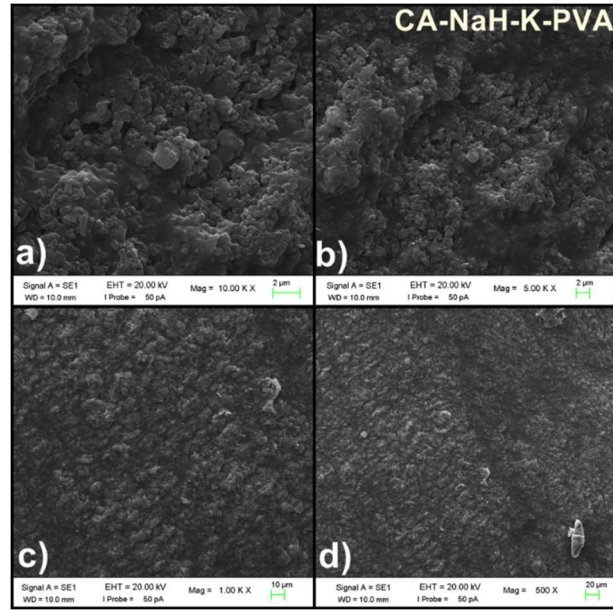


Şekil 4.33. CA-K hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

CA hidrojeline eklenen K'nin Şekil 4.33'te görüldüğü gibi hidrojel yüzeyinde belirgin olmayan ince tabakalar oluşturduğu görülmektedir.

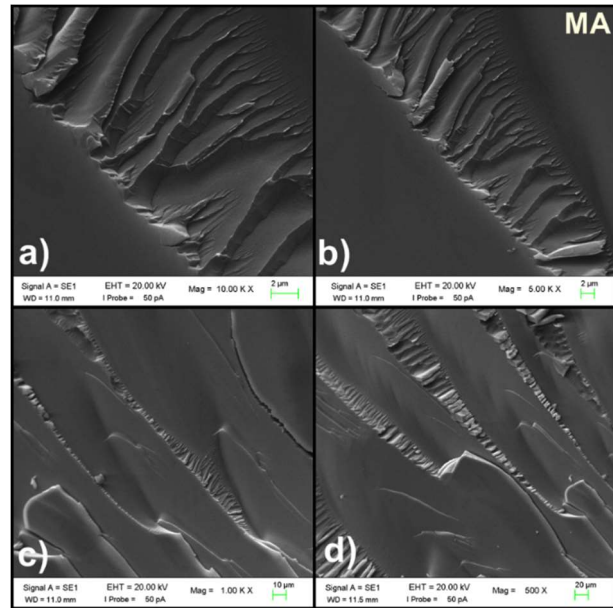


Şekil 4.34. CA-NaH-K-PEG hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri



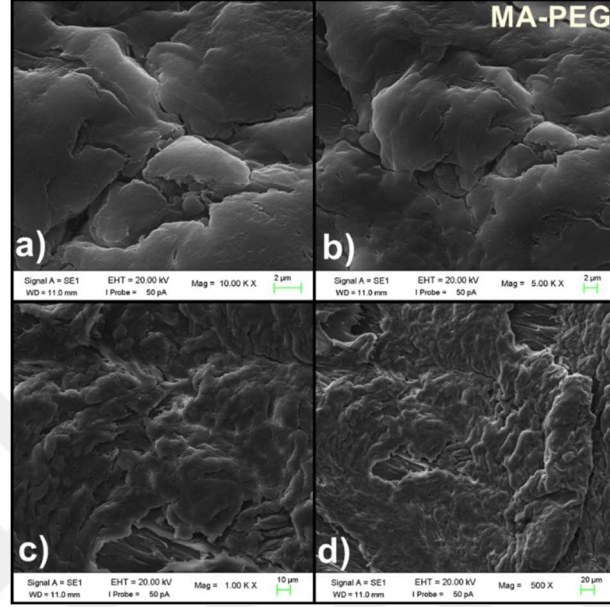
Şekil 4.35. CA-NaH-K-PVA hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

Şekil 4.34'teki CA-NaH-K-PEG hidrojelinin sıkışık katmanlı bir yüzeyi mevcutken ve Şekil 4.35'teki CA-NaH-K-PVA hidrojelinin daha yoğun ve süngerimsi bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Hidrojellerin PEG veya PVA ilavesiyle birbirinden çok farklı bir yüzey morfolojisi sağlamalarıyla farklı yarı-IPN yapıların elde edildiği söylenebilir.

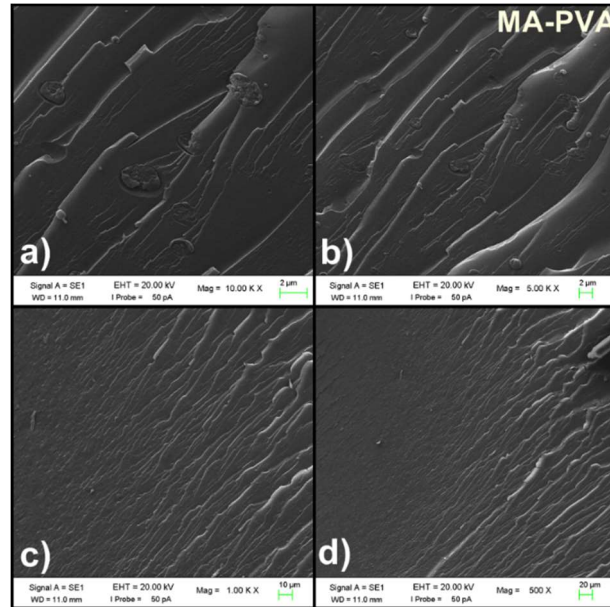


Şekil 4.36. MA hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

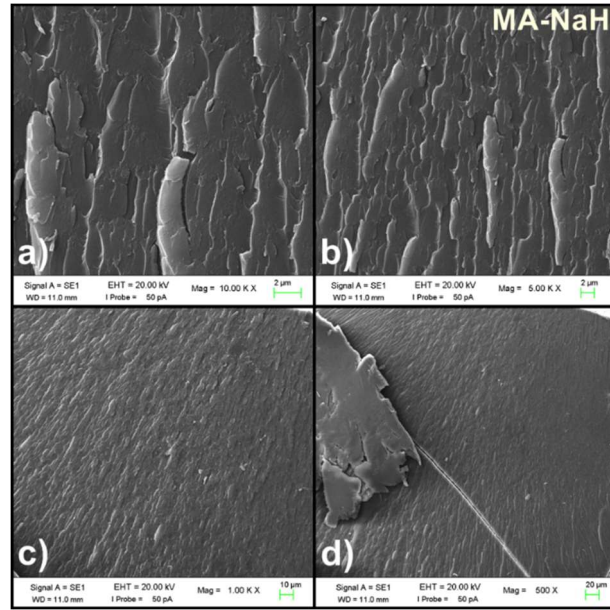
Şekil 4.36’da görülen MA hidrojelinin yüzeyindeki düzenli tabakalı yapıların, A ve CA hidrojellerine göre MA’nın saf sudaki şişme yüzdesini arttırdığı düşünülmektedir. MA’ya eklenen PEG’nin hidrojel yüzeyini kıvrımlı hale getirdiği Şekil 4.37’de görülmektedir. MA’ya eklenen PVA ile birlikte sık tabakalı bir yapı oluşmuştur (Şekil 4.38).



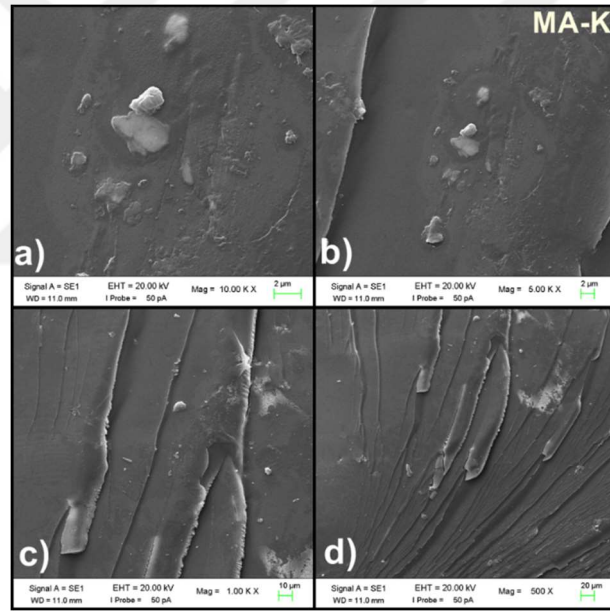
Şekil 4.37. MA-PEG hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri



Şekil 4.38. MA-PVA hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

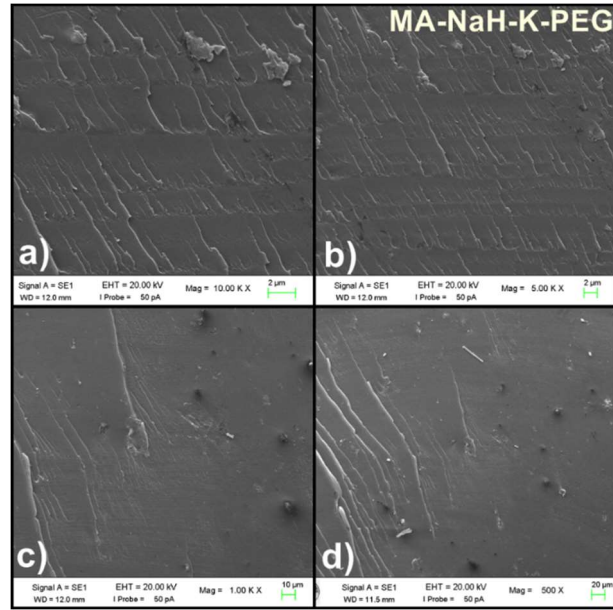


Şekil 4.39. MA-NaH hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

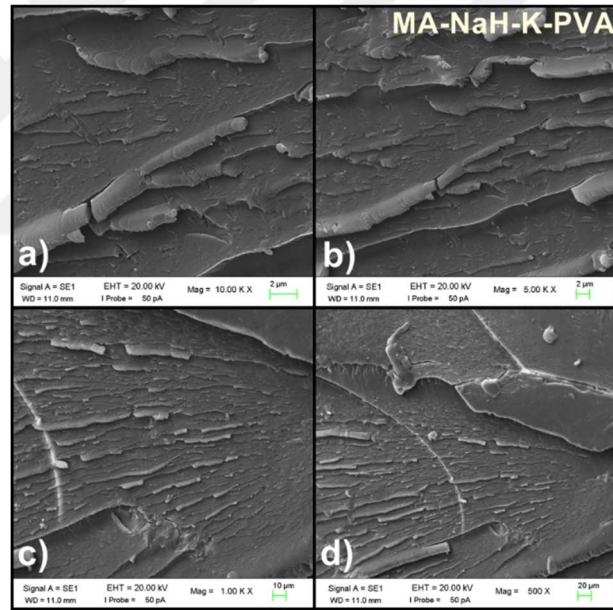


Şekil 4.40. MA-K hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

MA hidrojeline eklenen NaH ve K dolgu maddeleri hidrojel yüzeyinde tabakalı bir yapı meydana getirmiştir. MA-NaH hidrojelinde (Şekil 4.39) daha yoğun ve düzenli bir tabakalanma oluşmuşken MA-K hidrojelinde (Şekil 4.40) daha seyrek bir tabakalı yapı meydana gelmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde MA-NaH hidrojelinin MA hidrojeline oranla DS% değerini 6 kat, MA-K hidrojelinin ise 3 kat arttırdığı görülmektedir.

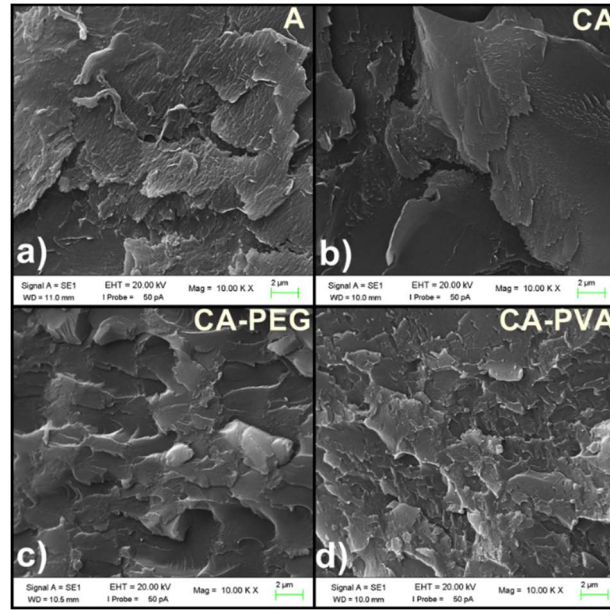


Şekil 4.41. MA-NaH-K-PEG hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

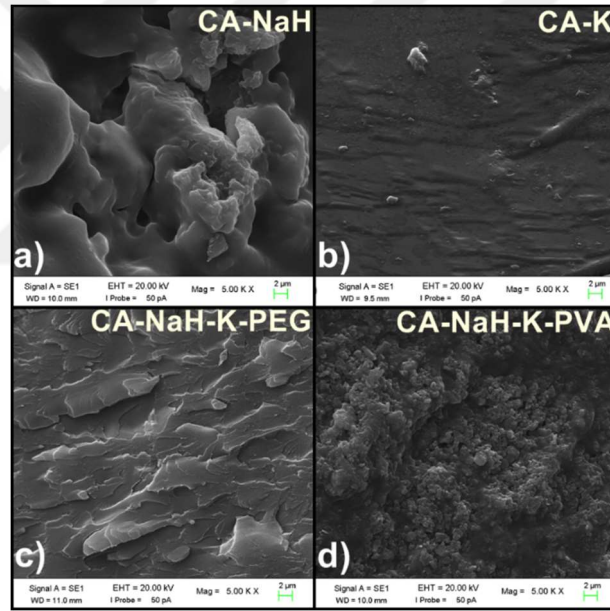


Şekil 4.42. MA-NaH-K-PVA hidrojelinin a)10000x b)5000x c)1000x d)500x oranlarındaki SEM görüntüleri

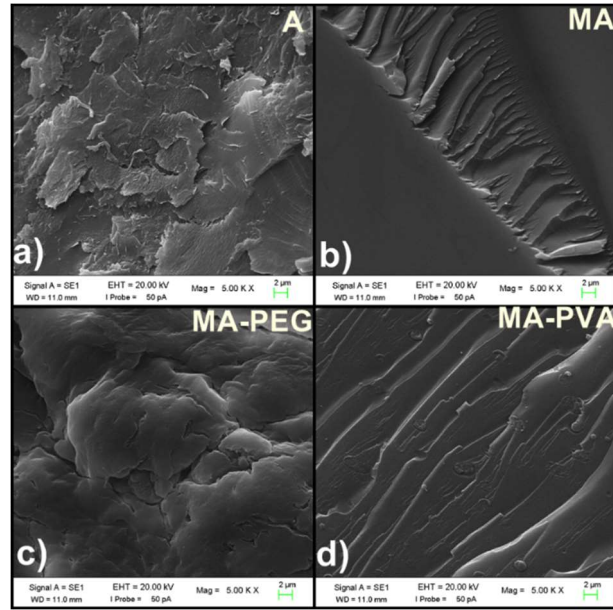
Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’deki hibrit hidrojellerin tabakalı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



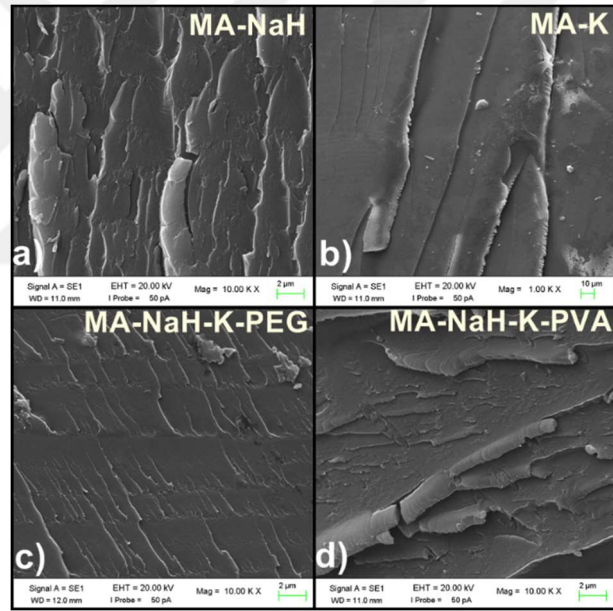
Şekil 4.43. a) A, b) CA, c) CA-PEG, d) CA-PVA hidrojjlerinin 10000x oranındaki SEM görüntüleri



Şekil 4.44. a) CA-NaH, b) CA-K, c) CA-NaH-K-PEG, d) CA-NaH-K-PVA hidrojjlerinin 10000x oranındaki SEM görüntüleri



Şekil 4.45. a) A, b) MA, c) MA-PEG, d) MA-PVA hidrojenlerinin 10000x oranındaki SEM görüntüleri



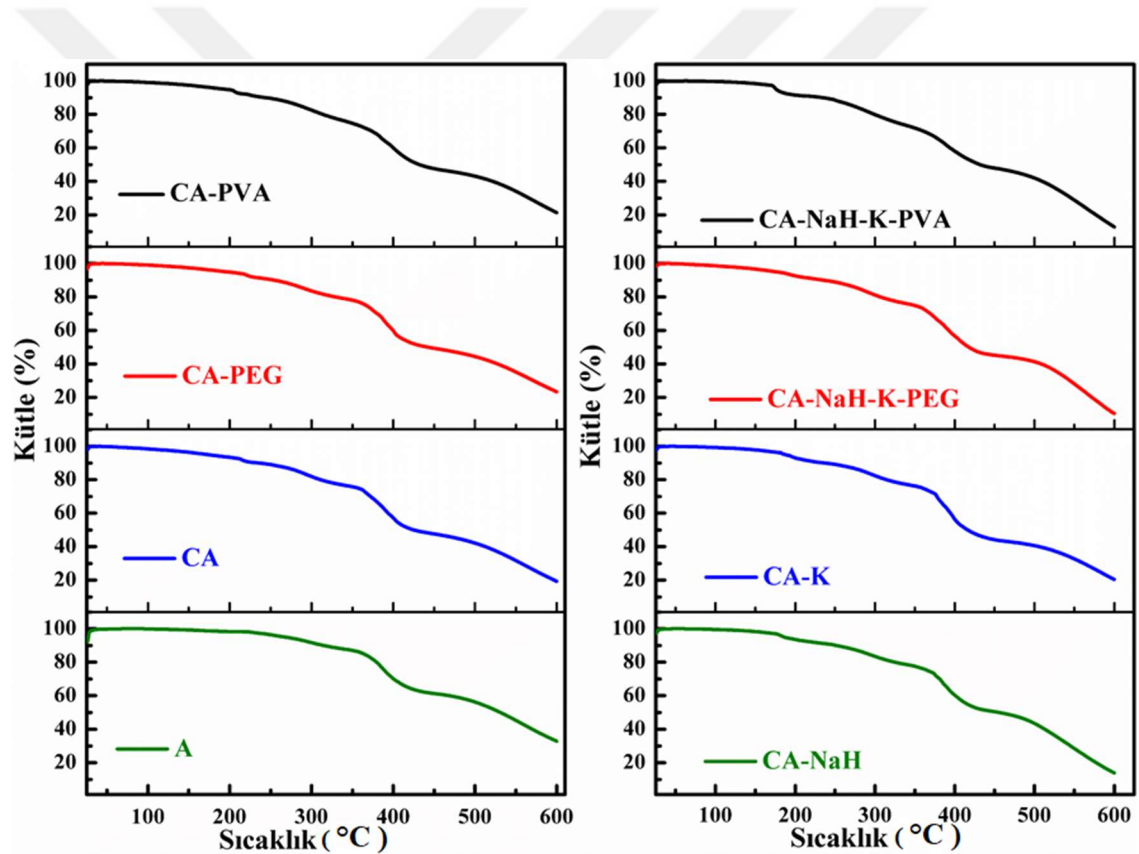
Şekil 4.46. a) MA-NaH, b) MA-K, c) MA-NaH-K-PEG, d) MA-NaH-K-PVA hidrojenlerinin 10000x oranındaki SEM görüntüleri

Şekil 4.43-4.46'da hidrojenlerin birbirleriyle karşılaştırmalı görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde eklenen yardımcı monomerler ve katkı malzemelerinin hidrojenler üzerinde meydana getirdiği tabakalı yapılar ve homojen dağılım açıkça görülmektedir. SEM görüntüleriyle benzerlik içeren çalışmalardan bazıları da şunlardır: Lu ve ark. (2015), Ma ve ark. (2017), Sakthivel ve ark. (2018) ve Noppakundilokrat ve ark. (2009) yaptıkları çalışmalarda tabakalı ve gözenekli morfolojiye sahip hidrojenleri görüntülemişlerdir.

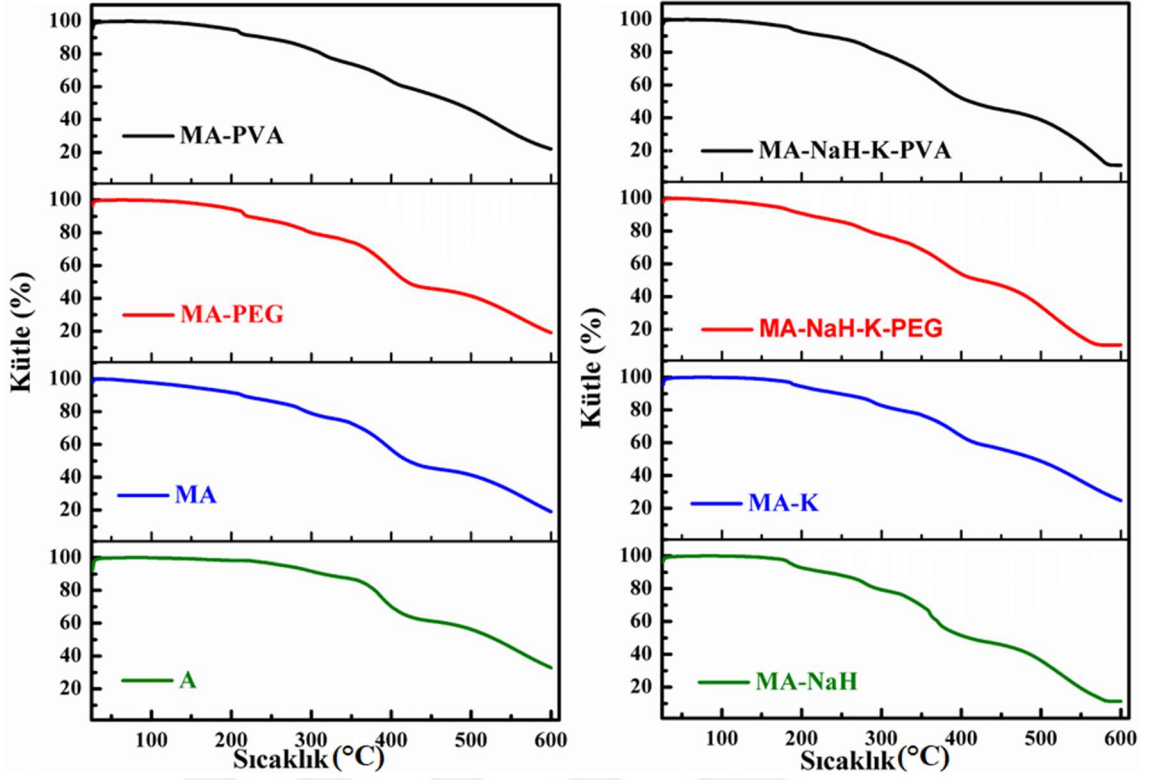
4.7. Hidrojellerin TGA Analizleri

Hidrojellerin 25 °C-600 °C aralığındaki TGA eğrileri, Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’de gösterilmektedir.

Hidrojellerin termal bozunmasının, genel olarak üç aşamada gerçekleştiği TGA analiz grafiklerine açıkça görülmektedir. İlk aşamada, 200 °C’ye kadar hidrojel bünyesindeki nemin buharlaşmasına bağlı kütle kaybı gerçekleşmiştir. 200 °C ile 400 °C arasında, polimerik yan zincirler ve polimerik ağ ayrışmaya başlamıştır. Son aşamadaki kütle kaybı, ana polimerik zincirlerin ayrışmasıyla açıklanabilir. Tang ve ark. (2015) ve Samanta ve Ray (2014) çalışmalarında termal bozunma aşamalarına ilişkin TGA verilerini analiz etmişlerdir.



Şekil 4.47. A, CA, CA-PEG, CA-PVA, CA-NaH, CA-K, CA-NaH-K-PEG, CA- NaH-K-PVA hidrojellerinin TGA analizi



Şekil 4.48. A, MA, MA-PEG, MA-PVA, MA-NaH, MA-K, MA-NaH-K-PEG, MA- NaH-K-PVA hidrojenlerinin TGA analizi

Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'deki grafiklerden ve Çizelge 4.8'den anlaşılacağı gibi A hidrojelinin en yüksek termal dayanıma ve 600 °C'de %32.9 ile en yüksek çar yüzdesine sahip olduğu görülmektedir. PEG moleküllerinin 200 °C ila 450 °C arasında ayrışmasından dolayı CA-PEG ve MA-PEG hidrojenlerinin CA ve MA'dan daha yüksek termal kararlılık gösterdiği gözlenmiştir. Suchithra ve ark. (2012) tarafından da benzer analizler yapılmıştır. PVA ile oluşturulan yarı-IPN yapının da termal kararlılığı arttırdığı görülmektedir. Lu ve ark. (2015) çalışmalarında benzer sonuçlar elde etmişlerdir. CA ve MA hidrojenlerine eklenen NaH başlangıç ayrışma sıcaklığını yükseltirken 600 °C'de CA-NaH'a ve MA-NaH'a ait çar yüzdeleri sırasıyla %13.9 ve %11.46 dır (Çizelge 4.8). Bununla birlikte, CA-K ve MA-K'nin çar yüzdesi, K'nin bileşimindeki farklı oksitler nedeniyle sırasıyla %20.4 ve %24.78 olarak daha yüksek değerlere ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca kaolinin yapıya dahil edilmesi CA ve MA'nın termal dayanımında artış sağlamıştır. Pradhan ve ark. (2015) çalışmalarında kaolinin termal dayanımı arttırdığı sonucuna ulaşmıştır. Yarı-IPN hibrit hidrojenleri kendi aralarında kıyasladığımızda PVA içeren CA-NaH-K-PVA ve MA-NaH-K-PVA hidrojenlerinin ilk bozunma sıcaklıkları ve çar yüzdelерinin daha yüksek olduğu Çizelge 4.8'de görülmektedir.

Çizelge 4.8. Hidrojellerin TGA değerleri

Hidrojel	İBS (°C)	T10(°C)	T50(°C)	Çar (%)
A	95	315	531	32.9
CA	40	235	425	19.3
CA-PEG	46	254	442	23.4
CA-PVA	45	244	432	21.3
CA-NaH	61	251	455	13.9
CA-K	49	236	416	20.4
CA-NaH-K-PEG	42	235	417	10.5
CA-NaH-K-PVA	64	234	432	12.9
MA	40	214	421	19
MA-PEG	69	221	420	19.05
MA-PVA	77	241	480	22.06
MA-NaH	95	230	409	11.4
MA-K	86	247	493	24.7
MA-NaH-K-PEG	41	206	423	10.5
MA-NaH-K-PVA	59	231	411	11.1

*İBS (°C): İlk bozunma sıcaklığı T10(°C): %10 bozunma sıcaklığı T50(°C): %50 bozunma sıcaklığı

4.8. Adsorpsiyon Deneyi Taguchi Optimizasyon Sonuçları

Adsorpsiyon çalışmalarında, en uygun deney parametrelerini belirlemek için Taguchi optimizasyon metodu kullanılmıştır. Deney parametrelerine göre yapılan bütün deneyler iki kez tekrarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler Çizelge 4.9-4.13'te ve Şekil 4.49'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Her bir testin parametreleri ve S/N oranları

Test	Parametre					y (%)		S/N
	A	B	C	D	E	y1	y2	
1	60	10	0.050	30	11	74.29	75.00	37.46
2	60	20	0.025	40	9	74.48	75.52	37.50
3	60	40	0.200	20	7	92.85	93.17	39.37
4	60	80	0.100	25	5	87.94	89.49	38.96
5	120	10	0.100	40	7	92.86	93.65	39.39
6	120	20	0.200	30	5	94.04	94.39	39.48
7	120	40	0.025	25	11	79.49	78.98	37.98
8	120	80	0.050	20	9	69.00	69.74	36.82
9	240	10	0.200	25	9	96.30	95.56	39.64
10	240	20	0.100	20	11	91.55	91.22	39.22
11	240	40	0.050	40	5	79.17	80.98	38.07
12	240	80	0.025	30	7	77.27	76.36	37.71
13	360	10	0.025	20	5	70.97	70.32	36.98
14	360	20	0.050	25	7	85.33	85.00	38.61
15	360	40	0.100	30	9	94.75	95.24	39.55
16	360	80	0.200	40	11	93.18	92.70	39.36

Çizelge 4.9'da y değerleri ve S/N oranları gösterilmektedir. Tüm testler incelendiğinde, 39.64 değeriyle S/N oranı en yüksek olan Test 9 Çizelge 4.9'da koyu renkle işaretlenmiştir.

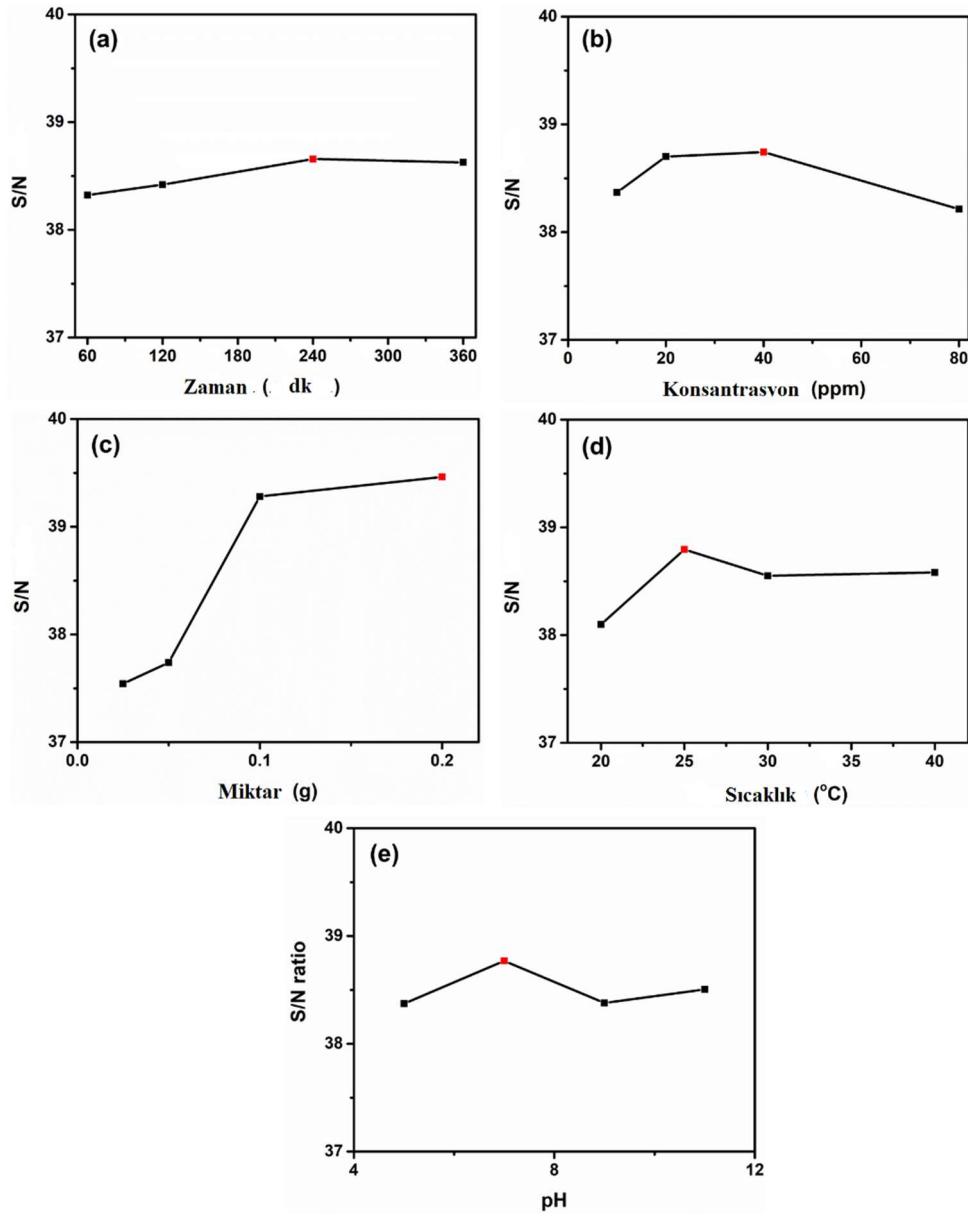
Çizelge 4.10. MB adsorpsiyonu S/N oranları

Parametre/Seviye	$[(S/N)_{Parametre}^{Seviye}]_j$				$(M)_{Parametre}^{Seviye}$
	j=1	j=2	j=3	j=4	
A/1	37.46	37.50	39.37	38.96	38.32
A/2	39.39	39.48	37.98	36.82	38.42
A/3	39.64	39.22	38.07	37.71	38.66
A/4	36.98	38.61	39.55	39.36	38.63
B/1	37.46	39.39	39.64	36.98	38.37
B/2	37.50	39.48	39.22	38.61	38.70
B/3	39.37	37.98	38.07	39.55	38.74
B/4	38.96	36.82	37.71	39.36	38.21
C/1	37.46	36.82	38.07	38.61	37.74
C/2	37.50	37.98	37.71	36.98	37.54
C/3	39.37	39.48	39.64	39.36	39.46
C/4	38.96	39.39	39.22	39.55	39.28
D/1	37.46	39.48	37.71	39.55	38.55
D/2	37.50	39.39	38.07	39.36	38.58
D/3	39.37	36.82	39.22	36.98	38.10
D/4	38.96	37.98	39.64	38.61	38.80
E/1	37.46	37.98	39.22	39.36	38.50
E/2	37.50	36.82	39.64	39.55	38.38
E/3	39.37	39.39	37.71	38.61	38.77
E/4	38.96	39.48	38.07	36.98	38.37

$(M)_{Parametre}^{Seviye=l}$ değerlerinin her bir parametre üzerindeki etkisinin sonuçları Çizelge 4.10'da gösterilmektedir. Her bir parametre için S/N oranı ortalamasının maksimum değerleri, optimum koşullar olarak belirlenmiş ve koyu renklendirilmiştir. Hem optimum koşullarda hem de Test 9 için y değerleri ve S / N oranları, Çizelge 4.11'de gösterilmektedir. S/N oranlarının iki koşulda da birbirine çok yakın olduğu optimum şartların iyileştirme sağladığı görülmektedir.

Çizelge 4.11. MB adsorpsiyonu için optimum şartlar

	A	B	C	D	E	y1	y2	S/N
Test 9	240	10	0.2	25	9	96.30	95.56	39.64
Optimizasyon şartları	240	40	0.2	25	7	96.53	95.86	39.66



Şekil 4.49. S/N oranı üzerinde (a) zaman, (b) konsantrasyon, (c) miktar, (d) sıcaklık ve (e) pH etkisi

Zamanın S/N oranı üzerindeki etkisi Şekil 4.49(a)'da gösterilmektedir. Optimum süre 240 dakika olarak belirlenmiştir. Aktif boş bölgelerin mevcudiyeti nedeniyle, başlangıçta MB adsorpsiyonu artmıştır. Bununla birlikte, 240 dakika sonra, hibrit hidrojel üzerindeki MB molekülleri ile desorpsiyon işlemiyle ilişkili olarak kütle arasındaki itici kuvvetler, hibrit hidrojin MB uzaklaştırmasında bir azalmaya sebep olmuştur.

Konsantrasyonun S/N oranları üzerindeki etkisi Şekil 4.49(b)'de gösterilmektedir. MB çözeltisinin konsantrasyonunun 40 ppm'ye kadar artmasıyla S/N oranının, bir miktar arttığı görülmektedir. Optimum konsantrasyondan sonra, mevcut aktif bölgeler azalarak hibrit hidrojin MB uzaklaştırma verimliliğini düşürmüştür.

Kütle miktarının S/N oranları üzerindeki etkisi Şekil 4.49(c)'de gösterilmektedir. Maksimum S/N oranı 0.2 g hibrit hidrojel kullanıldığında elde edilmiştir. Artan aktif bölgelere bağlı olarak S/N oranını arttırmak için hibrit hidrojel miktarında önemli ölçüde bir artış sağlanmıştır. Miktarın, MB uzaklaştırılması üzerindeki olumlu etkisinin diğer nedeni, MB moleküllerinin hibrit hidrojele bağlanma özelliğini artıran daha fazla yüzey alanı ile ifade edilebilir.

Sıcaklığın S/N oranları üzerindeki etkisi, Şekil 4.49(d)'de gösterilmektedir. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği optimum sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. 40 °C'ye kadar sıcaklıktaki ilave artış, MB moleküllerinin adsorpsiyonunu ters yönde etkilemiştir. Bu desorpsiyon işleminin, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyondan daha baskın olmasından kaynaklanabilir. Başka bir ifadeyle, artan sıcaklık MB molekülleri ve hibrit hidrojel arasındaki etkileşimin azalmasına neden olmuştur.

pH'nın S / N oranları üzerindeki etkisi 4.49 (e)'de gösterilmektedir. Maksimum S/N oranının pH 7'de olduğu açıkça görülmektedir. pH'nın adsorban moleküllerinin iyonlaşma derecesine ek olarak adsorbanların yüzey özelliklerini ve aktif gruplardaki fonksiyonel grupların aktivitesini değiştirebileceği bilinmektedir. Bu çalışmada, diğer pH 2'deki düşük S/N oranı, pH 7'nin altındaki elektrostatik itme sayesinde oluşan pozitif yüklü yüzeye bağlanabilir. pH 7'den sonra, literatürde birçok çalışmaya uygun olarak S/N oranları birbirine oldukça yakındır (Kannan ve Sundaram, 2001; Kuan ve Chan, 2012; Njoya ve ark., 2017).

Çizelge 4.12. MB için k seviyesindeki ($\bar{y}_k^A, \bar{y}_k^B, \bar{y}_k^C, \bar{y}_k^D, \bar{y}_k^E$) sonuçların ölçüm ve toplam $\bar{y}_T$ ortalamaları

Kirlilik	Seviye	$\bar{y}_k^A$	$\bar{y}_k^B$	$\bar{y}_k^C$	$\bar{y}_k^D$	$\bar{y}_k^E$	$\bar{y}_T$
MB	1	82.84	83.62	77.31	85.17	84.55	84.71
	2	84.02	86.44	75.43	85.32	83.82	
	3	86.05	86.83	94.02	81.10	87.06	
	4	85.94	81.96	92.09	87.26	83.41	

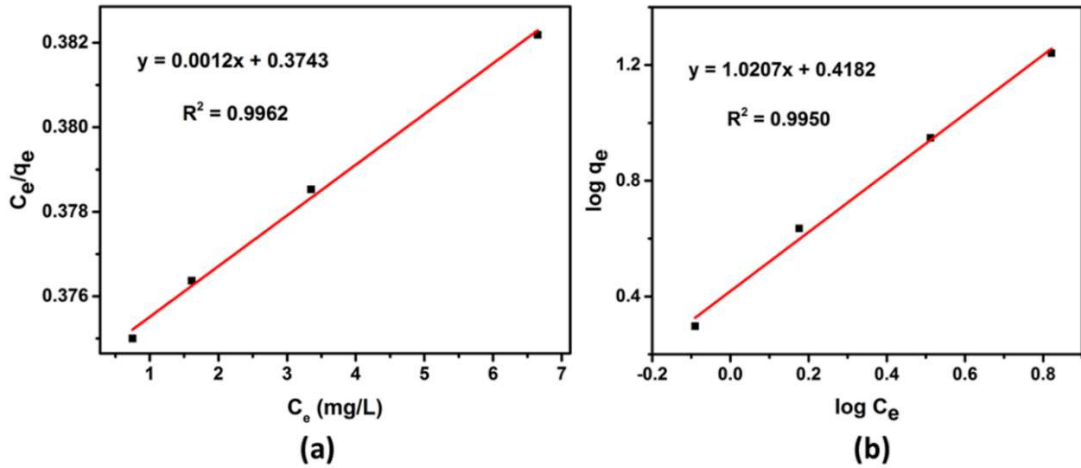
Çizelge 4.13. Her bir parametrenin sahip olduğu yüzde oranları

Kirlilik	Parametre	DOF _F	SS _F	R _F (%)	SS _T	V _{ER}
MB	Zaman: A	3	58.15	2.13	2674.94	0.36
	Konsantrasyon: B	3	129.80	4.81		
	Miktar: C	3	2256.24	84.31		
	Sıcaklık: D	3	160.78	5.97		
	pH: E	3	64.24	2.36		
	Hata			0.42		

Optimizasyon çalışmalarının son bölümünde, her bir parametrenin yüzde katkısı değerlendirilmiştir. MB adsorpsiyonunda y_k değerleri ve y_T (84.71) Çizelge 4.12’de gösterilmektedir. Ayrıca, DOF_R , SS_F , R_F , SS_T ve V_{ER} değerleri sırasıyla Çizelge 4.13’te gösterilmiştir. Adsorpsiyonda çalışılan her bir parametrenin; miktar (% 84.31), sıcaklık (%5.97), konsantrasyon (%4.81), pH (%2.36) ve zaman (%2.13) şeklinde etki ettiği belirlenmiştir. MB uzaklaştırılmasındaki en önemli parametrenin madde miktarı olduğu belirlenmiştir.

4.9. Adsorpsiyon İzotermi Sonuçları

Adsorban ve çözünen moleküller arasındaki etkileşimi tanımlayan adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerini tasarlamak için kullanılırlar. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri Şekil 4.50’de gösterilmektedir. Adsorpsiyon izotermi ve R^2 değerleri ile ilgili parametreler Çizelge 4.14’te detaylı olarak gösterilmiştir. R^2 değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu adsorban yüzeyinin karakteristik olarak heterojen veya homojen özellik göstermemesinden kaynaklanabilir. Bununla birlikte $n < 1$ olması durumunda, adsorpsiyon Freundlich izoterm modeline uygun değildir.



Şekil 4.50. (a) Langmuir ve (b) Freundlich izotermi

Çizelge 4.14. MB çözeltisindeki hibrit hidrojel adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich parametreleri

Boya	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n (L/mg)	R^2
MB	833.33	0.0032	0.996	1.52	0.97	0.995

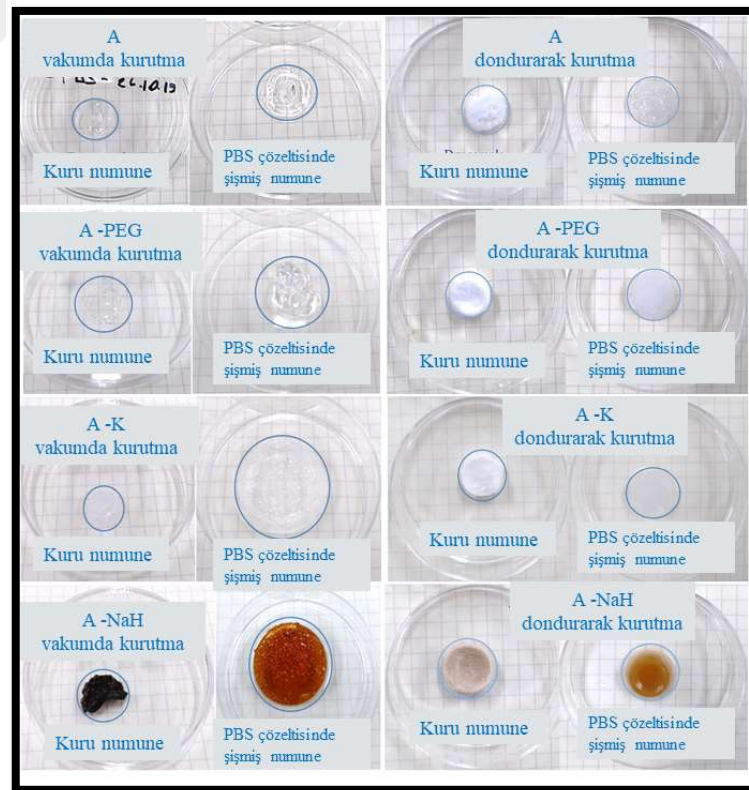
Deneyisel veriler incelendiğinde Langmuir modelinin uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir modeli için, sırasıyla 833.33 mg/g ve 0.0032 L/mg olarak q_m ve b değerleri elde edildi.

Çizelge 4.15. Hidrojellerin MB adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	q_m (mg/g)	Referans
CTS-g-P(AA-co-AMPS) hidrojel	936	Tang ve ark. (2018)
Yarı-IPN hibrid hidrojel	833.33	Bu çalışma (2019)
PMAA-g-Cell/Bent. kompozit hidrojel	371.67	Anirudhan ve Tharun (2012)
Poli(AAc-AM-SH) hidrojel	269	Singh ve Singhal (2012)
TA-PVA/SA hidrojel	147.06	Hu ve ark. (2018)
AGMA-AAm-AAc hidrojel	48	Paulino ve ark. (2006)

Bu çalışmada MB'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Çizelge 4.15'te gösterilen ve literatürdeki diğer birçok çalışmadan daha yüksektir.

4.10. GM Modifiyeli/Modifiyesiz Hidrojellerin Şişme Davranışları



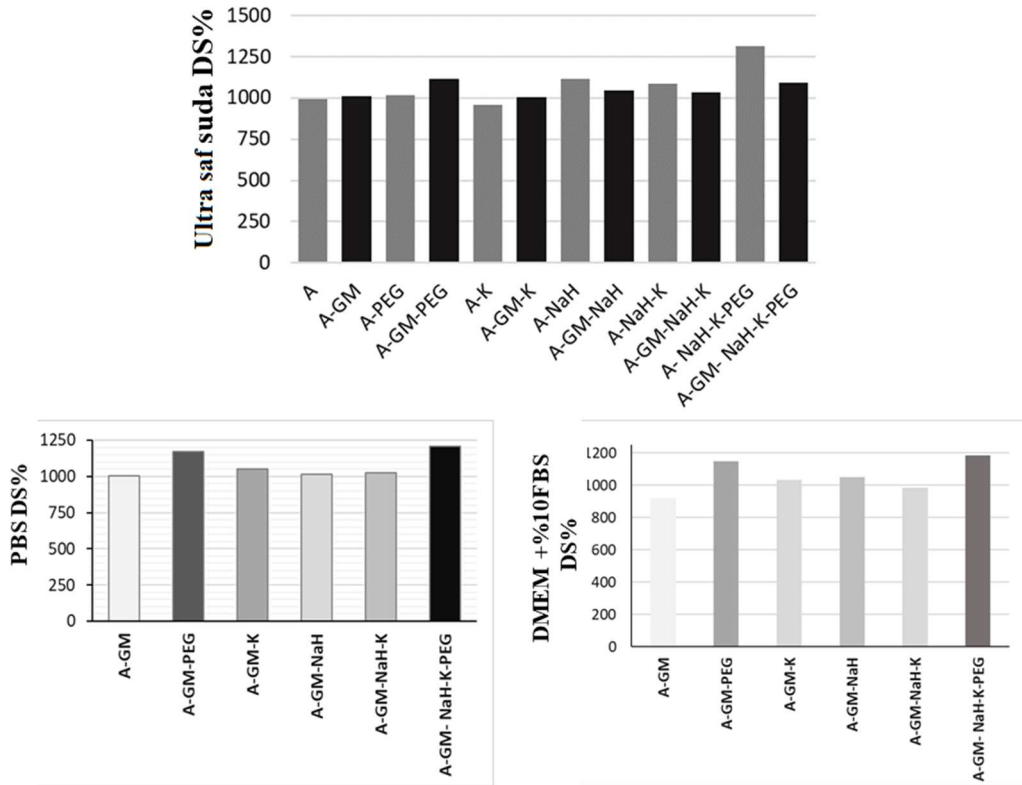
Şekil 4.51. Vakumla veya dondurularak kurutulmuş hidrojellerin kuru ve şişmiş haldeki görüntüleri

Çalışma-1’de sentezlenen hidrojenlerin pH 7.4’te PBS çözeltisindeki şişme davranışları şekil 4.51’de gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.16. PBS çözeltisindeki hidrojenlerin şişme davranışları

Hidrojel	DS% 24 sa	DSİ 24 sa
A (vakumda kurutma)	2157	0.9557
A (dondurarak kurutma)	1618	0.9418
A-PEG (vakumda kurutma)	2015	0.9527
A-PEG (dondurarak kurutma)	1677	0.9437
A-K (vakumda kurutma)	1869	0.9492
A-K (dondurarak kurutma)	1598	0.9411
A-NaH (vakumda kurutma)	1841	0.9485
A-NaH (dondurarak kurutma)	2259	0.9576

Çizelge 4.16’den görülebileceği gibi, vakumda kurutulmuş hidrojenler, A-NaH hidrojenleri hariç, dondurularak kurutulmuş hidrojenlere göre PBS çözeltisinde daha iyi şişme kapasitesine sahiptir. Hidrojenlerin kuruma şekli değiştiğinde gözenek yapısındaki değişiklikler şişme davranışını etkiler. DSİ değerlerinden ($> 0,60$) hidrojenlerin biyolojik olarak uyumlu olduğu görülmektedir.



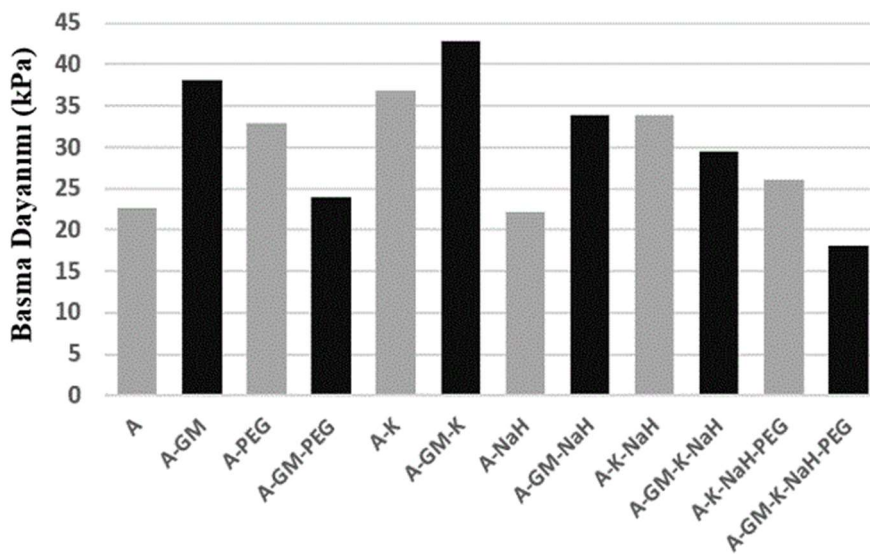
Şekil 4.52 Ultra saf su / PBS / DMEM +%10 FBS solüsyonunda hidrojenlerin şişme davranışı

Çalışma 5'te sentezlenen hidrojellerin ultra saf su ve farklı solüsyonlardaki şişme davranışları incelenmiştir. Şekil 4.52'den görülebileceği gibi A-NaH-K-PEG hidrojel, ultra saf suda en yüksek DS% değerine (%1315) ulaşmıştır. Modifiyeli ve modifiyesiz hidrojeller arasında büyük bir fark gözlenmemiştir. Bununla birlikte, A-NaH-K-PEG hidrojelinin GM ile modifikasyonunun bir sonucu olarak, şişme kapasitesi azalmıştır. Bunun nedeninin, gözenek çaplarının küçülmesi sonucu hidrojellerin su moleküllerini difüzyonunun zorlaşması olduğu düşünülmektedir.

A-GM-NaH-K-PEG hidrojel, PBS ve DMEM +% 10 FBS çözeltisinde en yüksek DS%'ne sahip hidrojeldir.

4.11. GM Modifiyeli/Modifiyesiz Hidrojellerin Mekanik Özellikleri

Çalışma 5'teki hidrojel çözeltileri, 3.5 mm kalınlığında disk şeklinde bir numune elde etmek için 48 kuyulu petri kabına aktarıldı. Elde edilen hidrojel numuneleri denge şişme değerine ulaşana kadar ultra saf su içerisinde şişmeye bırakıldı. Şişmiş hidrojel diskleri düz bir cam plaka üzerine yerleştirildi ve 10 mm çapında disk şeklindeki metal bir plaka hidrojelleri 1.0 mm/dk sabit bir hızda sıkıştırdı. Denge gerilimi yer değiştirme verileri her 0.1 saniyede kaydedilmiştir. Ölçümler bir masaüstü malzeme test cihazı (EZ Test-500N; Shimadzu) ile yapıldı. Çalışma 5'te sentezlenen hidrojellerin basma testi sonuçları, Şekil 4.53'te görülebilir.



Şekil 4.53. Hidrojellerin basma testi sonuçları

A-K hidrojel, %10 basma geriniminde modifiye edilmemiş hidrojel arasında en yüksek basınç dayanımına (36.8 kPa) sahiptir. Kaolin ve PEG hidrojel mekanik özelliklerini artırırken sodyum hümat azaltmıştır. A-NaH-K hidrojel yüksek mekanik dayanıma sahipken, A-NaH-K-PEG hidrojelinin düşüktür.

Hidrojel basıncı dayanımı, PEG içeren hidrojel dışında GM ilavesiyle artmıştır. En yüksek basınç dayanımı, K (42.8 kPa) içeren A-GM-K hidrojel iken, en düşük basınç dayanımı A-GM-K-NaH-PEG hibrit yarı-IPN hidrojeldir (18.1 kPa).

Haq ve ark. (2017) hazırladıkları literatür özetindeki hidrojel bir kısmı ve literatürdeki diğer çalışmalarda hidrojel mekanik özelliklerine ilişkin çeşitli örnekler Çizelge 4.17’de listelenmiştir.

Çizelge 4.17. Hidrojel mekanik özellikleri

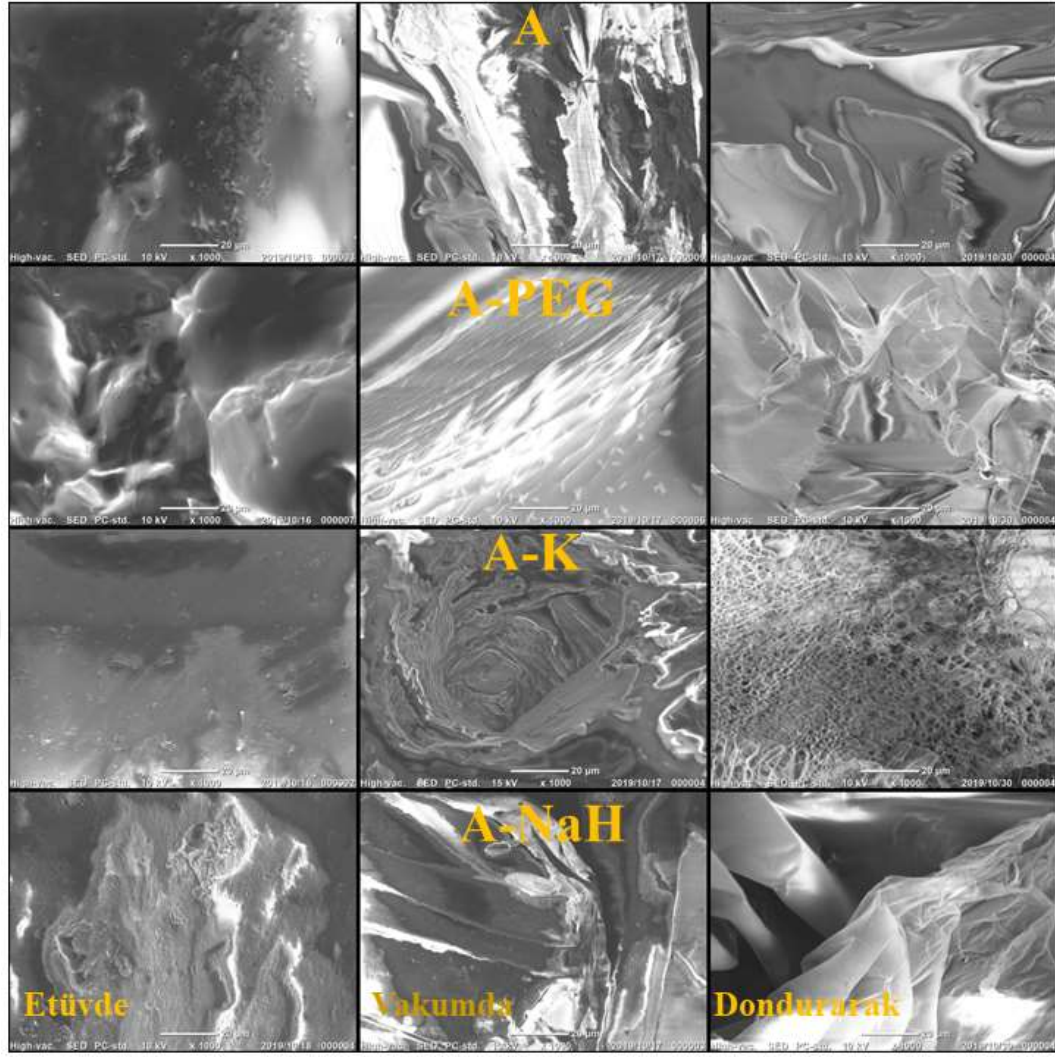
Hidrojel	Basma dayanımı	Referans
Yarı-IPN NIPAAm/PVP hidrojel	20.5 kPa	Žugić ve ark. (2009)
rBC/PPy/CNT hidrojel	38.7 kPa	Wang ve ark. (2020)
PVA/CMC/PEG400 hidrojel	42.5 kPa	Shin ve ark. (2020)
A-GM-K hidrojel	42.8 kPa	Bu çalışma (2020)
Selüloz/PNIPAAm IPN hidrojel	58 kPa	Chang ve ark. (2011)
Yarı-IPN PNIPAAm/PAAm hidrojel	101 kPa	Muniz ve Geuskens (2001)
NIPAAm/AMPS hidrojel	341 kPa	Fei ve ark. (2013)

rBC/PPy/CNT: rejenere bakteriyel selüloz/ polipirol/ karbon nanotüp

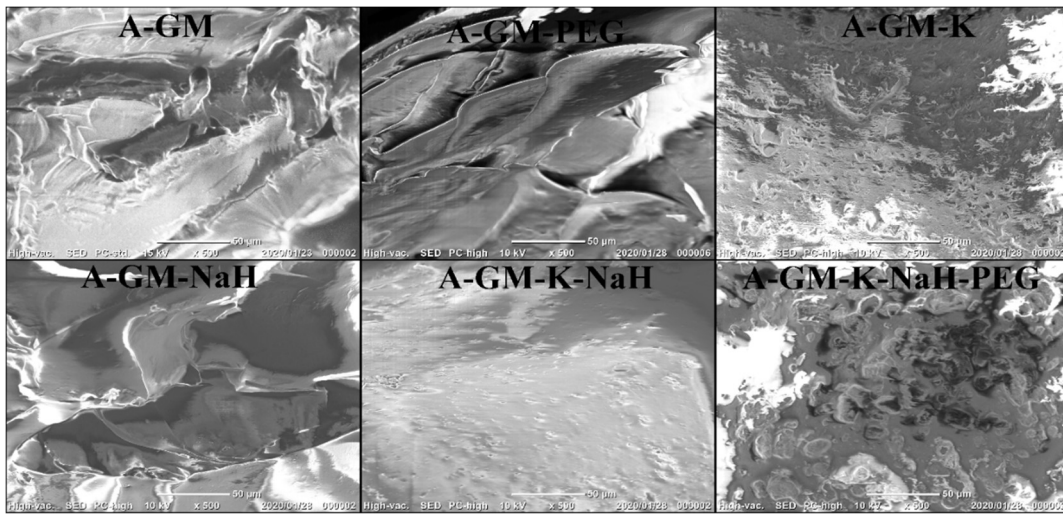
Çizelge 4.17’den de görülebileceği gibi elde edilen hidrojel mekanik özellikleri literature uyumlu olup, çoğu çalışmadan daha yüksek dayanıma sahiptir.

4.12. GM Modifiyeli/Modifiyesiz Hidrojel SEM Analizi

Çalışma-2 ile sentezlenen Şekil 4.54’teki A, A-PEG ve A-NaH hidrojel mekanik katmanlı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. A-K hidrojel mekanik yüzeyinde vakumlu kurutmanın ardından tabakalı bir yapı oluşurken, dondurarak kurutulmasının ardından gözenekli bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Gözenekler ve katmanlı yüzeyler, etüvde kurutulmuş hidrojelde belirgin olmasa da, vakumda ve dondurularak kurutulmuş hidrojelde daha belirgindir.



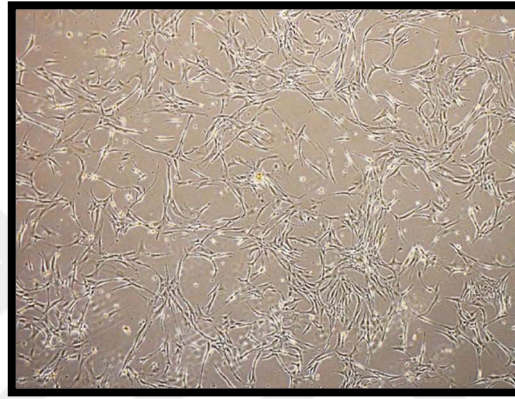
Şekil 4.54. Farklı ortamlarda kurutulmuş akrilamid esaslı hidrojellerin SEM görüntüleri



Şekil 4.55. Vakumda kurutulmuş GM modifiyeli akrilamid esaslı hidrojinin SEM görüntüleri

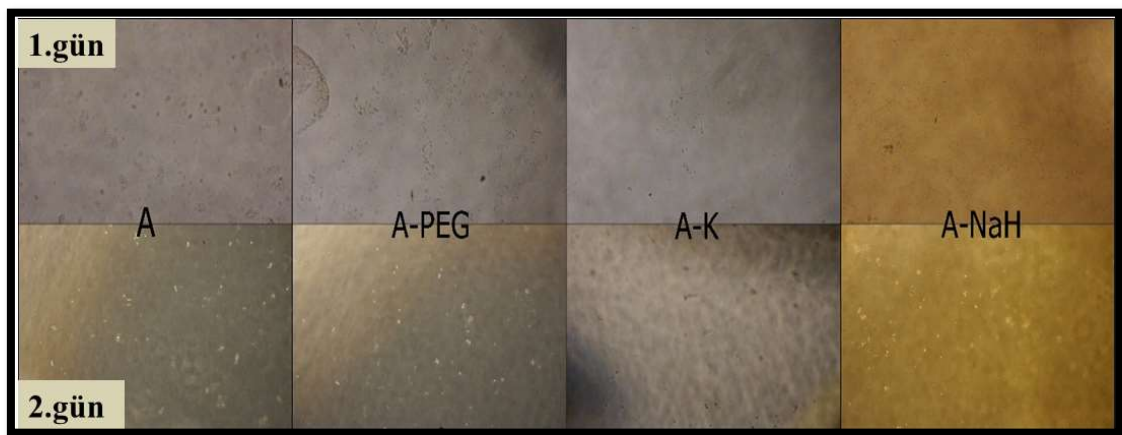
Çalışma-5 ile sentezlenen vakumla kurutulmuş A-GM, A-GM-PEG ve A-GM-NaH hidrojellerinin katmanlı bir yapıya sahip olduğu Şekil 4.55'te görülmektedir. Kaolin içeren A-GM-K, A-GM-K-NaH, A-GM-K-NaH-PEG hidrojellerin yüzeyinde yuvarlak gözenekler vardır. Hidrojellerin farklı yüzey morfolojilerine sahip olması şişme davranışlarına da etki etmiştir. Ayrıca, hidrojeller homojen dağılmış yüzey morfolojisine sahiptir ve hidrojellerde herhangi bir aglomerasyona rastlanmamıştır.

4.13. GM Modifiyeli/Modifiyesiz Hidrojellerin Optik ve Floresans Mikroskobu Analizleri



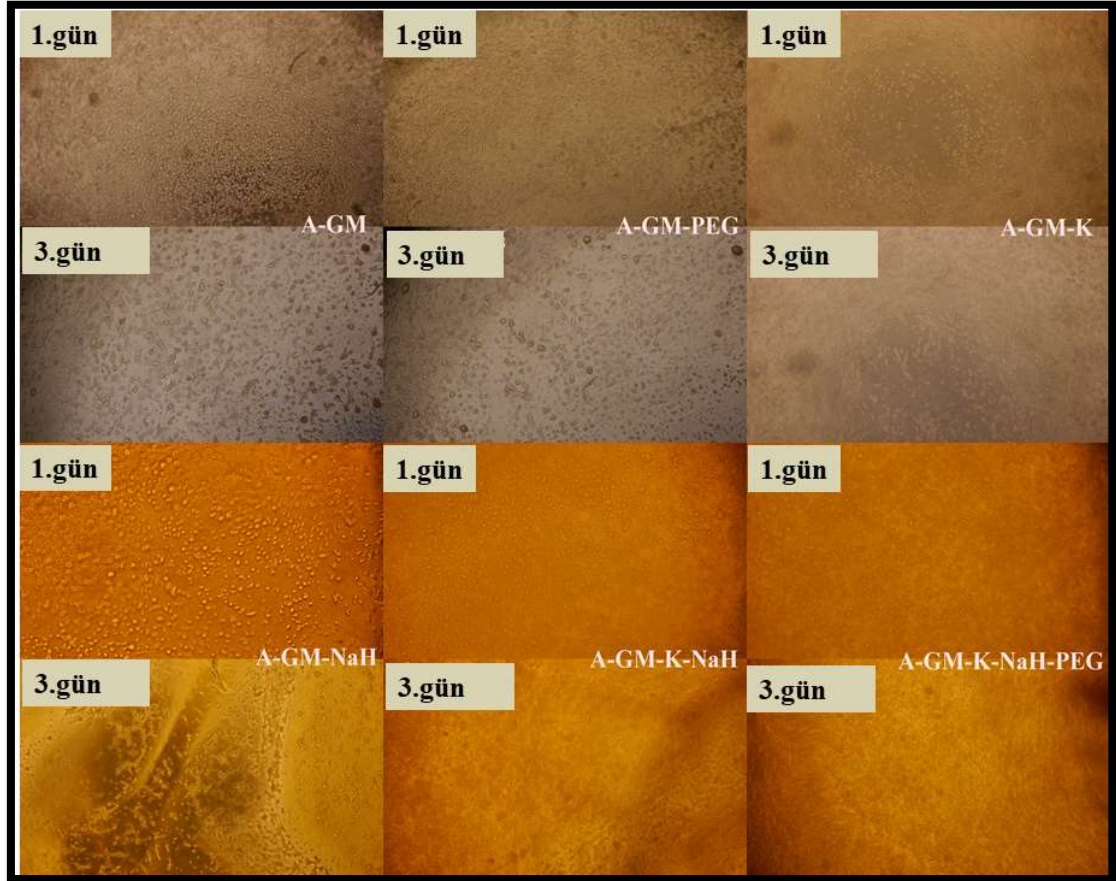
Şekil 4.56. C2C12 hücrelerinin optik mikroskop görüntüsü

Şekil 4.56'da görülen 1.9×10^4 hücre/kuyu C2C12 hücreleri, Çalışma-2'de sentezlenen hidrojeller üzerine ekildikten sonra, optik bir mikroskopla görselleştirildi. Üzerinde C2C12 hücreleri bulunan akrilamid esaslı hidrojellerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.57'de gösterilmektedir.

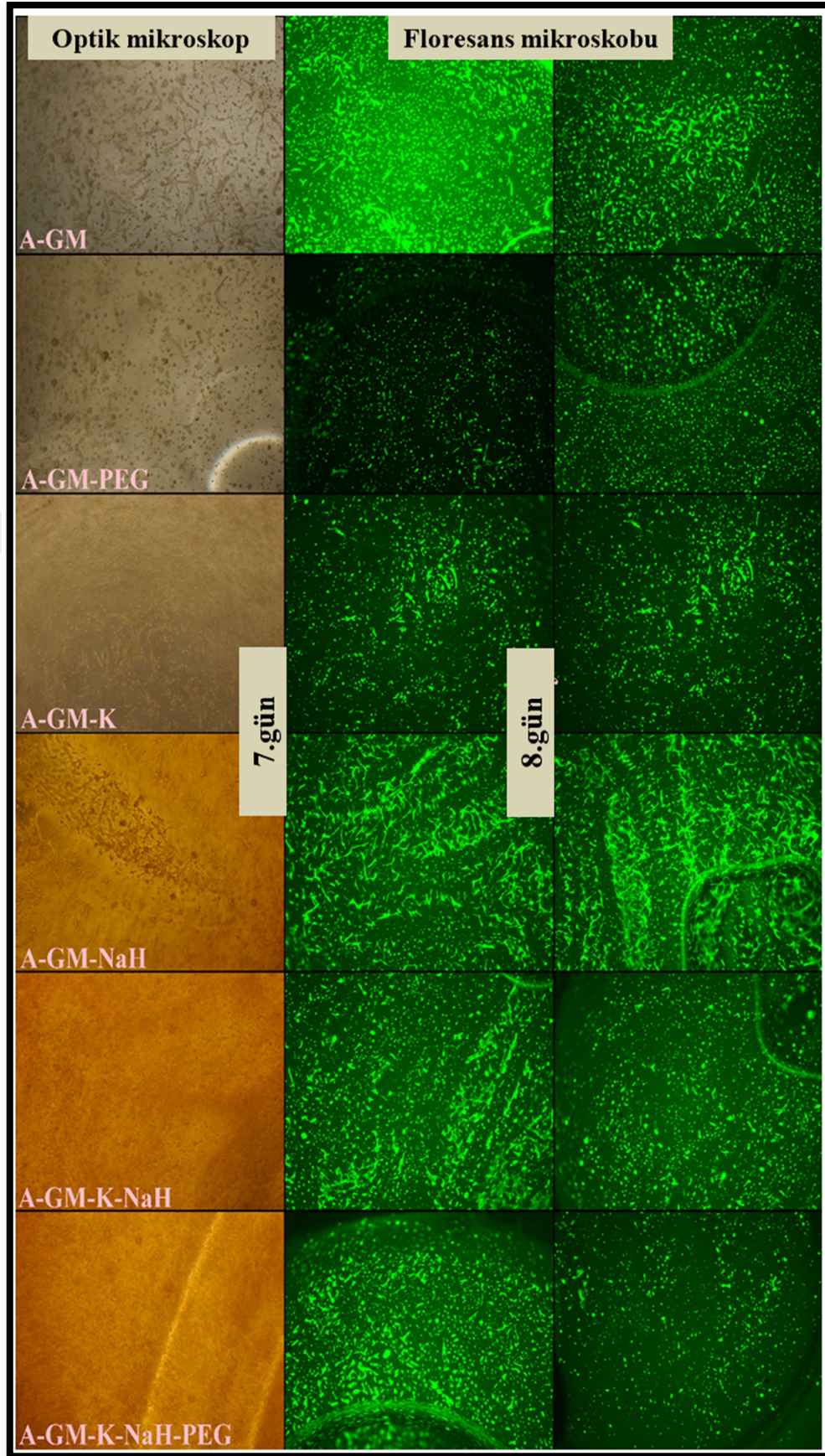


Şekil 4.57. Akrilamid esaslı hidrojeller üzerindeki C2C12 hücrelerinin optik mikroskop görüntüleri

Şekil 4.57’de görüldüğü gibi, C2C12 hücreleri akrilamid esaslı hidrojel üzerinde gelişmemiştir. C2C12 hücreleri ve hidrojeller arasındaki etkileşim elde edilemediğinden, hidrojeller jelatin metakrilat ile modifiye edilmiştir. 1.2×10^5 hücre/kuyu C2C12 hücreleri, Çalışma-4’teki hidrojellerin üzerine ekilmiştir. Üzerinde C2C12 hücreleri bulunan GM ile modifiye edilmiş hidrojellerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.58’de gösterilmektedir.



Şekil 4.58. GM ile modifiye edilmiş akrilamid esaslı hidrojeller üzerindeki C2C12 hücrelerinin optik mikroskop görüntüsü



Şekil 4.59. GM modifiye akrilamid esaslı hidrojeller üzerindeki C2C12 hücrelerinin optik ve floresans mikroskop görüntüsü

Şekil 4.58 ve Şekil 4.59’da görüldüğü gibi, C2C12 hücreleri hidrojellere tutunmuştur. A-GM-NaH hidrojeli hücre kültürünün 3. günü, hücrelerle en iyi etkileşime sahip olduğu optik mikroskop görüntülerinden anlaşılmaktadır. Hidrojeller üzerinde bir hafta boyunca tutunan canlı C2C12 hücreleri bir floresans mikroskop ile görüntülendi (Şekil 4.59). GM modifiyeli hidrojellerin NaH ve K içeren kompozitlerinde C2C12 hücrelerinin daha iyi gelişim gösterdiği belirlendi.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, akrilamid esaslı farklı hidrojel türleri, serbest radikal polimerizasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Yarı IPN ağ oluşumunun ve dolgu maddesi ilavesinin hidrojellerin özelliklerine etkileri detaylı olarak incelenmiştir. FTIR verilerine göre elde edilen karakteristik piklerden kimyasal etkileşimlerin gerçekleştiği anlaşılmıştır. XRD ve SEM analizlerinden kaolin ve sodyum hümat dispersiyonunun homojen şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. SEM görüntüleri incelenen hidrojellerin genellikle tabakalı veya süngerimsi bir morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Polimer ağında PEG/PVA ve dolgu maddelerinin homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. TGA verileri incelendiğinde en yüksek ilk bozunma sıcaklığına (İBS) 95 °C’de A hidrojelini sahipken en düşük çar yüzdesine ise %10.5 ile CA-NaH-K-PEG ve MA-NaH-K-PEG hidrojelleri sahiptir. Kaolin eklenmesiyle CA hidrojelinin İBS değeri 40 °C’den 49 °C’ye çıkarken, MA hidrojelinin İBS değeri 40 °C’den 86 °C’ye çıkarak daha yüksek termal dayanım göstermiştir. Sodyum hümatın eklenmesiyle CA-NaH hidrojelinin İBS değeri 61 °C’ye çıkarken, MA-NaH hidrojelinin İBS değeri 95 °C’ye çıkarak kaoline nazaran daha yüksek termal dayanım ortaya koymuştur.

Şişme davranışları incelendiğinde, PEG/PVA, NaH ve K’nin ayrı ayrı dahil edilmesinin, hidrojellerin şişme davranışı üzerinde sinerjik bir etki yaptığı düşünülmektedir. Hidrojeller arasında en yüksek DS% değeri, saf suda % 37000 değerine sahip NaH/poli(akrilamid-ko-metakrilik asit)/kaolin yarı-IPN hibrit hidrojelini olarak belirlenmiştir. Hidrojeller, genellikle asidik ortamdan bazik ortama artan pH duyarlı şişme davranışı göstermiştir. En yüksek denge şişme yüzdesi NaCl çözeltisinde %3664 ile MA-NaH-K-PVA hidrojelinde, pH 2’de %3207 ile CA-K-PEG hidrojelinde, pH 7’de %7559 ile MA hidrojelinde, pH 9’da %7685 ile MA-PVA hidrojelinde elde edilmiştir. Hidrojellerin less Fickian tipi ve non-Fickian tipi difüzyon sergilediği belirtilmiştir. Saf suda ve farklı tampon çözeltilerdeki hidrojellerin DSİ değerleri 0.93’ten daha yüksek olarak belirlendi bu da hidrojellerin oldukça yüksek biyoyumluluğa sahip olduğunu göstermiştir. Farklı pH’larda yapılan şişme testlerinin sonuçları hazırlanan hidrojellerin pH duyarlı olduğunu göstermektedir.

Tez çalışmasında en yüksek şişme kapasitesine sahip olan MA-NaH-K-PVA yarı-IPN hibrit hidrojelleri, MB giderimi için adsorban olarak ilk kez kullanılmıştır. Optimum çalışma koşulları Taguchi optimizasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında en önemli parametrenin adsorban madde miktarı olduğu tespit edilmiştir.

Hibrit hidrojinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir izoterm modeline göre 833.33 mg / g olarak belirlenmiştir. Bu değer bize hibrit hidrojinin ayırma işlemi için etkili bir adsorban olarak büyük ilgi göreceğine işaret etmektedir. Taguchi optimizasyon yöntemiyle daha az sayıda deney ile çok sayıda parametre incelenerek çalışma s resinin en aza indirildiği ve ekonomik uygulanabilirliği g r lm ştir.

Bölüm 2’de jelatin metakrilat ile modifiye edilmemiş/modifiye edilmiş akrilamid esaslı hidrojinlerin şişme özellikleri, mekanik davranışları ve C2C12 hücre kültürü çalışmaları incelenmiştir. A-NaH-K-PEG yarı-IPN hibrit hidrojeli, suda en yüksek şişme kapasitesi (%1315) değerine sahiptir. A-GM-NaH-K-PEG hidrojeli, PBS ve DMEM +%10 FBS solüsyonlarında en yüksek şişme kapasitesine sahip hidrojeldir. SEM görüntüleri incelendiğinde GM modifiyeli hidrojinlerin gözenekli ve tabakalı bir yapıya sahip oldukları görüldü. A-K hidrojeli, %10 basma geriniminde modifiye edilmemiş hidrojinler arasında en yüksek basınç dayanımına (36.8 kPa) sahiptir. GM modifiyeli hidrojinler arasında en yüksek basınç dayanımı K (42.8 kPa) içeren A-GM-K hidrojeli iken, en düşük basınç dayanımı A-GM-K-NaH-PEG hibrit yarı-IPN hidrojelidir (18,1 kPa). GM ile modifiye edilmemiş hidrojinlerin üzerinde C2C12 hücre aktivitesi yokken, GM modifiyeli hidrojinler C2C12 hücreleri ile iyi bir etkileşime sahip olduğu flouresans mikroskobu görüntüleriyle belirlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında, hidrojinlerin fiziksel özellikleri göz önüne alınarak in vitro ve in vivo çalışmalarda kullanılması öngörülmektedir.

Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar hidrojinlerin; ilaç salımı, doku mühendisliği, adsorpsiyon vb. gibi birbirinden farklı alanlardaki uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, E. M., 2015, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research*, 6 (2), 105-121.
- Aigbe, U. O., Das, R., Ho, W. H., Srinivasu, V. ve Maity, A., 2018, A novel method for removal of Cr(VI) using polypyrrole magnetic nanocomposite in the presence of unsteady magnetic fields, *Separation and Purification Technology*, 194, 377-387.
- Al, E., Güçlü, G., İyim, T. B., Emik, S. ve Özgümüş, S., 2008, Synthesis and properties of starch-graft-acrylic acid/Na-montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (1), 16-22.
- Ali, A. ve Ahmed, S., 2018, Recent advances in edible polymer based hydrogels as a sustainable alternative to conventional polymers, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66 (27), 6940-6967.
- Anirudhan, T. S. ve Tharun, A. R., 2012, Preparation and adsorption properties of a novel interpenetrating polymer network (IPN) containing carboxyl groups for basic dye from aqueous media, *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 761-769.
- Bajpai, A., Bajpai, J. ve Shukla, S., 2002, Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains, *Reactive and Functional Polymers*, 50 (1), 9-21.
- Bashari, A., Hemmati Nejad, N. ve Pourjavadi, A., 2013, Applications of stimuli responsive hydrogels: A textile engineering approach, *Journal of the Textile Institute*, 104 (11), 1145-1155.
- Bhattacharai, N., Matsen, F. A. ve Zhang, M., 2005, PEG-grafted chitosan as an injectable thermoreversible hydrogel, *Macromolecular Bioscience*, 5 (2), 107-111.
- Bruker, 2019a, XRD, <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/single-crystal-x-ray-diffraction/d8-venture/overview.html>: [20 Haziran 2019].
- Bruker, 2019b, FTIR, <https://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-research-spectrometers/vertex-series/vertex-70v/overview.html>: [20 Haziran 2019].
- Chang, C., Han, K. ve Zhang, L., 2011, Structure and properties of cellulose/poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by IPN strategy, *Polymers for Advanced Technologies*, 22 (9), 1329-1334.
- Churochkina, N., Starodoubtsev, S. ve Khokhlov, A., 1998, Swelling and collapse of the gel composites based on neutral and slightly charged poly (acrylamide) gels containing Na-montmorillonite, *Polymer Gels and Networks*, 6 (3-4), 205-215.
- Cohen, Y., Ramon, O., Kopelman, I. ve Mizrahi, S., 1992, Characterization of inhomogeneous polyacrylamide hydrogels, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 30 (9), 1055-1067.
- Dalaran, M., 2009, Akrilik monomer esaslı nanokompozit hidrojjellerin elde edilmesi ve uygulamaları, Yüksek lisans tezi, *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul, 85.
- Das, S. ve Subuddhi, U., 2013, Cyclodextrin mediated controlled release of naproxen from pH-sensitive chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogels for colon targeted delivery, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (39), 14192-14200.
- Deng, Z., Guo, Y., Zhao, X., Ma, P. X. ve Guo, B., 2018, Multifunctional stimuli-responsive hydrogels with self-healing, high conductivity, and rapid recovery through host-guest interactions, *Chemistry of Materials*, 30 (5), 1729-1742.
- Ebewele, R. O., 2000, Polymer science and technology, CRC press.
- Fei, R., George, J. T., Park, J., Means, A. K. ve Grunlan, M. A., 2013, Ultra-strong thermoresponsive double network hydrogels, *Soft Matter*, 9 (10), 2912-2919.

- Fisher, T., 2020, Steril Kabin, <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LED/product-images/F103127~p.eps-650.jpg>: [20 Ekim 2020].
- Gulrez, S. K., Al-Assaf, S. ve Phillips, G. O., 2011, Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications, *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering- From Analysis and Modeling to Technology Applications*, 117-150.
- Gupta, P., Vermani, K. ve Garg, S., 2002, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Drug Discovery Today*, 7 (10), 569-579.
- Gyles, D. A., Castro, L. D., Silva, J. O. C. ve Ribeiro-Costa, R. M., 2017, A review of the designs and prominent biomedical advances of natural and synthetic hydrogel formulations, *European Polymer Journal*, 88, 373-392.
- Haq, M. A., Su, Y. ve Wang, D., 2017, Mechanical properties of PNIPAM based hydrogels: A review, *Materials Science and Engineering: C*, 70, 842-855.
- Hong, Y., Yao, Y., Wong, S., Bian, L. ve Mak, A. F., 2016, Change in viability of C2C12 myoblasts under compression, shear and oxidative challenges, *Journal of Biomechanics*, 49 (8), 1305-1310.
- Hu, T., Liu, Q., Gao, T., Dong, K., Wei, G. ve Yao, J., 2018, Facile preparation of tannic acid-poly (vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogel beads for methylene blue removal from simulated solution, *ACS Omega*, 3 (7), 7523-7531.
- Hutson, C. B., Nichol, J. W., Aubin, H., Bae, H., Yamanlar, S., Al-Haque, S., Koshy, S. T. ve Khademhosseini, A., 2011, Synthesis and characterization of tunable poly (ethylene glycol): gelatin methacrylate composite hydrogels, *Tissue Engineering Part A*, 17 (13-14), 1713-1723.
- Ibraeva, Z. E., Zhumaly, A. A., Blagih, E. ve Kudaibergenov, S. E., 2015, Preparation and characterization of organic-inorganic composite materials based on poly(acrylamide) hydrogels and clay minerals, *Macromolecular Symposia*, 351 (1), 97-111.
- Jeol, 2020, SEM Cihazı, https://d33b8x22mym97j.cloudfront.net/production/imager/productphotos/295/JCM-6000-1_ec7d1033075031a0254a7350f4e87eb4.jpg: [20 Ekim 2020].
- Jo, H., Sim, M., Kim, S., Yang, S., Yoo, Y., Park, J.-H., Yoon, T. H., Kim, M.-G. ve Lee, J. Y., 2017, Electrically conductive graphene/polyacrylamide hydrogels produced by mild chemical reduction for enhanced myoblast growth and differentiation, *Acta biomaterialia*, 48, 100-109.
- Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M. ve Doroudiani, S., 2011, Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review, *Polymer Composites*, 32 (2), 277-289.
- Kannan, N. ve Sundaram, M. M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51 (1), 25-40.
- Kaplan, M., 2009, Akrilamid-itakonik asit hidrojel nanokompozitlerin sentez ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, *İstanbul Üniversitesi*, İstanbul, 74.
- Karadağ, E., Topaç, F., Kundakci, S. h. ve Üzümlü, Ö. B., 2014, Novel composite sorbent AAm/MA hydrogels containing starch and kaolin for water sorption and dye uptake, *Bulletin of Materials Science*, 37 (7), 1637-1646.
- Keyence, 2020, Floresans Mikroskobu, <http://www.eurotek.com/Keyence/BZ-9000>: [20 Ekim 2020].
- Kuan, W.-H. ve Chan, Y.-C., 2012, pH-dependent mechanisms of methylene blue reacting with tunneled manganese oxide pyrolusite, *Journal of Hazardous Materials*, 239, 152-159.

- Laftah, W. A., Hashim, S. ve Ibrahim, A. N., 2011, Polymer hydrogels: A review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50 (14), 1475-1486.
- Liu, J., Wang, W. ve Wang, A., 2011, Synthesis, characterization, and swelling behaviors of chitosan-g-poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) semi-IPN superabsorbent hydrogels, *Polymers for Advanced Technologies*, 22 (5), 627-634.
- Liu, P.-S., Li, L., Zhou, N.-L., Zhang, J., Wei, S.-H. ve Shen, J., 2006, Synthesis and properties of a poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (6), 5725-5730.
- Lu, J., Li, Y., Hu, D., Chen, X., Liu, Y., Wang, L. ve Zhao, Y., 2015, Synthesis and properties of pH-, thermo-, and salt-sensitive modified poly (aspartic acid)/poly (vinyl alcohol) IPN hydrogel and its drug controlled release, *BioMed Research International*, 2015.
- Ma, D., Zhu, B., Cao, B., Wang, J. ve Zhang, J., 2017, Fabrication of the novel hydrogel based on waste corn stalk for removal of methylene blue dye from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 422, 944-952.
- Mettler, 2019, TGA/DSC, https://www.mt.com/id/id/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TGA/TGA2_LF.html: [20 Haziran 2019].
- Muniz, E. C. ve Geuskens, G., 2001, Compressive elastic modulus of polyacrylamide hydrogels and semi-IPNs with poly (N-isopropylacrylamide), *Macromolecules*, 34 (13), 4480-4484.
- Njoya, D., Nsami, J. N., Rahman, A. N., LekeneNgouateu, R., Hajjaji, M. ve Nkoumbou, C., 2017, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto cordierite based ceramic, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8 (5), 1803-1812.
- Noppakundilokrat, S., Nanakorn, P., Sonjaipanich, K., Seetapan, N. ve Kiatkamjornwong, S., 2009, Synthesis and characterization of acrylamide-based aluminum flocculant for turbidity reduction in wastewater, *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (4), 2564-2575.
- Odian, G., 2004, Principles of polymerization, John Wiley & Sons, p.
- Olympus, 2020, Optik Mikroskop, [https://static2.olympus-lifescience.com/data/Image/Slider/bnr_ckx41\(2\).jpg?rev=73BB](https://static2.olympus-lifescience.com/data/Image/Slider/bnr_ckx41(2).jpg?rev=73BB): [20 Ekim 2020].
- Ozkan, S. ve Ozkan, S. G., 2017, Investigation of humate extraction from lignites, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 37 (6), 285-292.
- Panic, V. V. ve Velickovic, S. J., 2014, Removal of model cationic dye by adsorption onto poly (methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: kinetics, equilibrium study and image analysis, *Separation and Purification Technology*, 122, 384-394.
- Paulino, A. T., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Campese, G. M., Muniz, E. C. ve Nozaki, J., 2006, Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 301 (1), 55-62.
- Pereira, A. G., Rodrigues, F. H., Paulino, A. T., Martins, A. F. ve Fajardo, A. R., 2020, Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review, *Journal of Cleaner Production*, 124703.
- Pradhan, A. K., Rana, P. K. ve Sahoo, P. K., 2015, Biodegradability and swelling capacity of kaolin based chitosan-g-PHEMA nanocomposite hydrogel, *International journal of biological macromolecules*, 74, 620-626.

- Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C. K. ve Archer, L., 2014, Principles of polymer systems, CRC press.
- Saçak, M., 1998, Polimer kimyasına giriş, Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi.
- Sakai, S., Liu, Y., Sengoku, M. ve Taya, M., 2015, Cell-selective encapsulation in hydrogel sheaths via biospecific identification and biochemical cross-linking, *Biomaterials*, 53, 494-501.
- Sakthivel, M., Franklin, D., Sudarsan, S., Chitra, G., Sridharan, T. ve Guhanathan, S., 2018, Investigation on pH/salt-responsive multifunctional itaconic acid based polymeric biocompatible, antimicrobial and biodegradable hydrogels, *Reactive and Functional Polymers*, 122, 9-21.
- Samanta, H. S. ve Ray, S. K., 2014, Synthesis, characterization, swelling and drug release behavior of semi-interpenetrating network hydrogels of sodium alginate and polyacrylamide, *Carbohydrate polymers*, 99, 666-678.
- Seetapan, N., Wongsawaeng, J. ve Kiatkamjornwong, S., 2011, Gel strength and swelling of acrylamide-protic acid superabsorbent copolymers, *Polymers for Advanced Technologies*, 22 (12), 1685-1695.
- Semenov, A. N. ve Nyrkova, I. A., 2012, Statistical Description of Chain Molecules, 3-29.
- Sennakesavan, G., Mostakhdemin, M., Dkhar, L., Seyfoddin, A. ve Fatihhi, S., 2020, Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties-A review, *Polymer Degradation and Stability*, 109308.
- Shimadzu, 2019, Uv-Vis,
<https://www.coleparmer.com/i/shimadzu-uv-1800-uv-visible-scanning-spectrophotometer-115-vac/8340020#:~:text=The%20UV%2D1800%20is%20an,the%20included%20UV%20Probe%20software:> [20 Haziran 2019].
- Shin, J. Y., Lee, D. Y., Kim, B. Y. ve Yoon, J. I., 2020, Effect of polyethylene glycol molecular weight on cell growth behavior of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose/polyethylene glycol hydrogel, *Journal of Applied Polymer Science*, 137 (48), 49568.
- Shinohara, S., Kihara, T., Sakai, S., Matsusaki, M., Akashi, M., Taya, M. ve Miyake, J., 2013, Fabrication of in vitro three-dimensional multilayered blood vessel model using human endothelial and smooth muscle cells and high-strength PEG hydrogel, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 116 (2), 231-234.
- Singh, T. ve Singhal, R., 2012, Poly (acrylic acid/acrylamide/sodium humate) superabsorbent hydrogels for metal ion/dye adsorption: Effect of sodium humate concentration, *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (2), 1267-1283.
- Singhal, R. ve Gupta, K., 2015, A Review: Tailor-made hydrogel structures (Classifications and synthesis parameters), *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55 (1), 54-70.
- Suchithra, P., Vazhayal, L., Mohamed, A. P. ve Ananthakumar, S., 2012, Mesoporous organic-inorganic hybrid aerogels through ultrasonic assisted sol-gel intercalation of silica-PEG in bentonite for effective removal of dyes, volatile organic pollutants and petroleum products from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 200, 589-600.
- Sungur, Ö., 2011, Ünye-Bentonit/Poliakrilamid (PAAm) Hidrojel Kompozitlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Rize Üniversitesi*, Rize, 75.
- Tang, Y., Wang, Q., Zhou, B., Ma, D., Ma, Z. ve Zhu, L., 2015, Synthesis of sodium alginate graft poly (acrylic acid-co-acrylamide)/kaolin composite hydrogel and

- the study on its sorption of rhodamine B, *Polymers and Polymer Composites*, 23 (7), 467-474.
- Tang, Y., He, T., Liu, Y., Zhou, B., Yang, R. ve Zhu, L., 2018, Sorption behavior of methylene blue and rhodamine B mixed dyes onto chitosan graft poly (acrylic acid-co-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid) hydrogel, *Advances in Polymer Technology*, 37 (7), 2568-2578.
- Üzüm, Ö. B., Kundakci, S. ve Karadağ, E., 2009, Equilibrium Swelling Studies of Highly Swollen Acrylamide/Thiosinamine Hydrogels, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48 (2), 152-157.
- Van Krevelen, D. W. ve Te Nijenhuis, K., 2009, Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Elsevier.
- Wang, L.-p., Ren, J., Yao, M.-q., Yang, X.-c., Yang, W. ve Li, Y., 2014, Synthesis and characterization of self-oscillating P (AA-co-AM)/PEG semi-IPN hydrogels based on a pH oscillator in closed system, *Chinese Journal of Polymer Science*, 32 (12), 1581-1589.
- Wang, L., Hu, S., Ullah, M. W., Li, X., Shi, Z. ve Yang, G., 2020, Enhanced cell proliferation by electrical stimulation based on electroactive regenerated bacterial cellulose hydrogels, *Carbohydrate Polymers*, 249, 116829.
- Weerasundara, L., Gabriele, B., Figoli, A., Ok, Y.-S. ve Bundschuh, J., 2020, Hydrogels: Novel materials for contaminant removal in water—A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1-45.
- Weian, Z., Wei, L. ve Yue'e, F., 2005, Synthesis and properties of a novel hydrogel nanocomposites, *Materials Letters*, 59 (23), 2876-2880.
- Wichterle, O. ve Lim, D., 1960, Hydrophilic gels for biological use, *Nature*, 185 (4706), 117-118.
- Yalçın, B., 2018, Temel bileşeni N-İzopropilakrilamit olan, özellikleri değiştirilmiş kompozit hidrojenlerin şişme, ilaç salım ve mekanik davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Yen, H. Y. ve Li, J. Y., 2015, Process optimization for Ni(II) removal from wastewater by calcined oyster shell powders using Taguchi method, *Journal of Environmental Management*, 161, 344-349.
- Yi, J.-Z. ve Zhang, L.-M., 2007, Studies of sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. I. Swelling and rheological properties of hydrogels, *European Polymer Journal*, 43 (8), 3215-3221.
- Zeiss, 2019, SEM, [http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/7230/ZEISS/EVO--LS-10/\[19 Haziran 2019\]](http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/7230/ZEISS/EVO--LS-10/[19%20Haziran%202019]).
- Zhang, J., Liu, R., Li, A. ve Wang, A., 2006, Preparation, swelling behaviors, and slow-release properties of a poly(acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate superabsorbent composite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (1), 48-53.
- Zheng, Y. ve Wang, A., 2008, Study on superabsorbent composites. XVIII. Preparation, characterization, and property evaluation of poly(acrylic acid-co-acrylamide)/organomontmorillonite/sodium humate superabsorbent composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (1), 211-219.
- Zolfaghari, G., Esmaili-Sari, A., Anbia, M., Younesi, H., Amirmahmoodi, S. ve Ghafari-Nazari, A., 2011, Taguchi optimization approach for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 192 (3), 1046-1055.

Žugić, D., Spasojević, P., Petrović, Z. ve Djonlagić, J., 2009, Semi-interpenetrating networks based on poly (N-isopropyl acrylamide) and poly (N-vinylpyrrolidone), *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (3), 1593-1603.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Elif YILMAZ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Kdz. Ereğli 06/07/1987
E-Posta : elifyilmazkdz@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı	İl	Bitirme Yılı
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi	Konya	2010
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi	Konya	2013
Doktora	: Konya Teknik Üniversitesi	Konya	2020

YABANCI DİLLER

İleri derecede İngilizce
N4 seviyesinde Japonca

YAYINLAR

Yüksek Lisans Tezi

Yılmaz, E., 2013, Epoksi/Kaolin kompozitlerinin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H. “Synthesis of sustainable silica xerogels/aerogels using inexpensive steel slag and bean pod ash: A comparison study” Advanced Powder Technology, 2020, 31.3: 926-936.

Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H. “A novel silica xerogel synthesized from volcanic tuff as an adsorbent for high-efficient removal of methylene blue: parameter optimization using Taguchi experimental design” Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2019, 94.8: 2729-2737.

Yilmaz, E.; Guzel Kaya, G., Deveci, H. “Removal of methylene blue dye from aqueous solution by semi-interpenetrating polymer network hybrid hydrogel: Optimization through Taguchi method” Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2019, 57.10: 1070-1078.(Doktora Tezinden)

Yilmaz, E.; Guzel Kaya, G., Deveci, H. “Preparation and characterization of pH-sensitive semi-interpenetrating network hybrid hydrogels with sodium humate and kaolin” Applied Clay Science, 2018, 162: 311-316. (Doktora Tezinden)

Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H. “Sustainable bean pod/calcined kaolin reinforced epoxy hybrid composites with enhanced mechanical, water sorption and corrosion resistance properties” *Construction and Building Materials*, 162, 272-279, 2018.

Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H. Sustainable nanocomposites of epoxy and silica xerogel synthesized from corn stalk ash: Enhanced thermal and acoustic insulation performance. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 150: 1-6.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildirilerde basılan bildiriler

Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H. “Calcined Colemanite as Filler for Epoxy Composite Materials” 3rd International Congress of Chemists and Chemical Engineers of BH, Bosnia and Herzegovina, 19-21 October, 2018.

Yilmaz, E., Guzel Kaya, G., Kar, Y., Deveci, H. “Utilization of char obtained from olive pomace co-pyrolysis with crude oil as a filler in epoxy composite materials” International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, Kyiv, Ukraine, 27 August, 2018.

Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H. “The effect of polyethylene glycol and carbon black addition on the properties of silica xerogels synthesized from groundnut hull ash” ANM 2018 11th International conference of Advanced Nano Materials, Aveiro, Portugal, 18-20 July, 2018.

Gültekin, M., Yılmaz, E., Güzel Kaya, G., Deveci, H., “The usage of acrylamide based hydrogels reinforced with potassium humate for removal of methylene blue from aqueous solutions” ISESER, Konya, Turkey, 11-12 May, 2018.

Gültekin, M., Yılmaz, E., Güzel Kaya, G., Deveci, H., “Metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda akrilamid esaslı yarı-IPN hidrojelilerin kullanımı” Uluslararası Su ve Çevre Kongresi, Bursa, 22-23 Mart, 2018.

Yilmaz, E., Guzel Kaya, G., Deveci, H. “Poly(Acrylamide-Co-Crotonic Acid)/Kaolin Semi-IPN Hydrogels Synthesis and Characterization” 4th International Turk-Pak Conference on Chemical Sciences, Konya, Turkey, 26-28 October, 2017. (Doktora Tezinden)

Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H. “Sustainable epoxy biocomposites reinforced with bean pod” 4th International Turk-Pak Conference on Chemical Sciences, Konya, Turkey, 26-28 October, 2017.

Deveci, H., Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Methylene Blue Dye Adsorption From Aqueous Solution Onto Semi-IPN Hydrogel Composites, 3rd International Conference On Environmental Science And Technology, Budapest, Hungary, 19-23 October, 2017. (Doktora Tezinden)

Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H. “Characterization of sustainable hybrid composites based on epoxy resin and bean pod/kaolin” E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, 18-21 September, 2017.

Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Deveci, H. “Groundnut hull/steel slag reinforced hybrid composites of epoxy: mechanical, water sorption, chemical resistance and thermal properties” International Conference on Composite Structures, Paris, France, 4-7 September, 2017.

Guzel Kaya, G., Yilmaz, E., Tutar Demir, H., Deveci, H. “Epoxy composites including fly ash: mechanical, water sorption, adhesion, corrosion and thermal properties” PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Wroclaw, Poland, 24-26 April, 2017.

Yilmaz, E., Deveci, H. “Poly(acrylamide-co-crotonic acid)/Sodium Humate Hydrogels Synthesis and Characterization” 3rd International Conference on Advanced Technology & Sciences 2016 (ICAT’16), Konya, Turkey, September 2016. (Doktora Tezinden)

Deveci, H., Satir, A.M., Yilmaz, E. “Adhesion, corrosion, mechanical and thermal properties of epoxy based composites” 4th International Conference of Ecosystems (ICE 2014), Albania, 23-26 May, 2014.

Deveci, H., Yilmaz, E., “Mechanical and thermal properties of composites based epoxy resin-kaolin” I. International Chemistry & Chemical Engineering Conference, Azerbaijan, 17-21 April, 2013. (Yüksek lisans tezinden)

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildirilerde basılan bildiriler

Güzel Kaya, G., Yılmaz, E., Deveci, H. “Volkanik Tüf Kullanımı ile Silika Kserojel ve Nanokompozitlerinin Hazırlanması” 13.Ulusal Kimya Kongresi, Van, Türkiye. 03-06 Eylül, 2018.

Tabakoğlu, B., Kara, H., San, F.A., Güzel Kaya, G., Yılmaz, E., Deveci, H. “Evaluation of steel slag as a filler in epoxy composite materials” 8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, İstanbul, Türkiye, 16-18 Mayıs, 2017.

Yılmaz, E., Şakır, V., Sunguroğlu, M., Deveci, H. “Monomer, çapraz bağlayıcı ve polietilen glikol miktarlarının hidrojenlerin şişme özelliklerine etkisi”, 12.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK 2016), İzmir, Türkiye, 23-26 Ağustos, 2016.

Yılmaz, E., Deveci, H. “Sodyum hümatların hidrojenlerde kullanımı, Uluslararası Katılımlı 3.Ulusal Hüyük Madde Kongresi, Konya, Türkiye, 3-5 Kasım, 2016. (Doktora Tezinden)

Projeler

Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (Selçuk Üniversitesi, Proje No: 15201107): Kaolin ve Sodyum Hüyük İçeren Hidrojen Kompozitlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, **2020, (Araştırmacı).**

TÜBİTAK, 2214-A, 1059b141800465, Synthesis Of Acrylamide Based Hydrogels and Investigation of Their Usage As Biomaterial, Osaka University, **Japonya, 2020.**

Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (Selçuk Üniversitesi, Proje No: 18401079): “Dolgu Maddesi Olarak Kalsine Kolemanit İçeren Epoksi Kompozit Malzemelerin Özellikleri”, Tamamlandı, **2019 (Araştırmacı)**.

Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (Selçuk Üniversitesi, Proje No: 18401084): “Pirininin eş pirolizi sonucu oluşan katı yan ürünün epoksi kompozit malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması”, Tamamlandı, **2019 (Araştırmacı)**.

Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (Selçuk Üniversitesi, Proje No: 1220193): Epoksi /Kaolin Kompozitlerinin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, **Tamamlandı, 2013 (Araştırmacı)**.

