T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİL, PİRİNA ÇARI VE POTASYUM HÜMAT İÇEREN AKRİLAMİD TEMELLİ HİDROJEL KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

Serhat ÜSTÜN

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Serhat ÜSTÜN tarafından hazırlanan "KİL, PİRİNA ÇARI VE POTASYUM HÜMAT İÇEREN AKRİLAMİD TEMELLİ HİDROJEL KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI" adlı tez çalışması 27/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Prof. Dr. Ahmet OKUDAN	……..
Danışman Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ	……..
Üye Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ	……..
Üye Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN	……..
Üye Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

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.

Serhat ÜSTÜN

Tarih: 12.08.2022

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KİL, PİRİNA ÇARI VE POTASYUM HÜMAT İÇEREN AKRİLAMİD TEMELLİ HİDROJEL KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

Serhat ÜSTÜN

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2022, 123 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN
Prof. Dr. Ahmet OKUDAN
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Hidrojeller, hidrofilik davranış gösteren ve ağırlığının onlarca katı suyu emerek, yapılarında hapsedebilme özelliğine sahip çapraz bağlı polimerik yapılardır. Bulundukları ortamın şartlarına bağlı olarak sıcaklık, pH, çözücü bileşimi gibi belli uyarılara cevap verebilmelerinden dolayı bu malzemeler pek çok alanda kullanılabilmektedir.

Bu tez çalışmasında; akrilamid (AAm), akrilik asit (AA), kaolin (Kao), çar (Ch), potasyum hümat (PH), polivinil alkol (PVA) ve akrilamid (AAm), itakonik asit (IA), kaolin (Kao), çar (Ch), potasyum hümat (PH), polivinil alkol (PVA) olmak üzere farklı içerikte kompozit hidrojeller sentezlendi.

Sentezlenen hidrojellerin saf su, NaCl ve farklı pH'larda yüzde şişme kapasiteleri hesaplandı. Saf suda en yüksek %şişme kapasite değeri AAm-IA hidrojeli için %31255, AAm-AA hidrojeli için %18586 olarak belirlendi. Sentezlenen kompozit hidrojellerde ise AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA %9736 değeri ile en yüksek %şişme değeri gösterirken, AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA kompozit hidrojelinin %şişme kapasitesi %7806 olmuştur. Hidrojellerin pH'a ve sıcaklığa duyarlı oldukları belirlendi.

Sentezlenen hidrojellerin FTIR, XRD, SEM ve TGA analizleriyle karaterizasyonları yapıldı. FTIR analizinde karakteristik pikler olması kimyasal reaksiyonun gerçekleştiğini, XRD analiz sonuçları jellerin amorf yapıda olduğunu, SEM analizleri dolgu maddelerinin hidrojeller içerisinde homojen olarak dağıldığını, TGA analizleri ise yapıya eklenen PVA'nın hidrojellerin ilk bozunma sıcaklığını arttırdığını göstermektedir.

Kompozit hidrojellerin, sulu çözeltilerden MB gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği Taguchi metoduyla araştırıldı. Hidrojellerin MB gideriminde adsorban olarak kullanılabilecekleri gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Akrilamid, Hidrojel, Kompozit, Şişme kapasitesi, Adsorpsiyon, Taguchi metodu, Yumurta metodu

ABSTRACT

PhD THESIS

PREPARATION OF ACRYLAMIDE BASED HYDROJEL COMPOSITES CONTAINING CLAY, OLIVE POMACE CHAR AND POTASSIUM HUMATE

Serhat ÜSTÜN

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2022, 123 Pages

Jury
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN
Prof. Dr. Ahmet OKUDAN
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Hydrogels are cross-linked polymeric structures that exhibit hydrophilic behavior and have the ability to absorb and retain water tens of times their own weight. These materials can be used in many areas because they can respond to certain stimuli such as temperature, pH, solvent composition depending on the conditions of the environment they are in.

In this thesis, hydrogels composites with different contents; acrylamide (AAm), acrylic acid (AA), kaolin (Kao), char (Ch), potassium humate (PH), polyvinyl alcohol (PVA) and acrylamide (AAm), itaconic acid (IA), kaolin (Kao), char (Ch), potassium humate (PH), polyvinyl alcohol (PVA) were synthesized.

The percent of swelling capacities of the synthesized hydrogels were calculated in distilled water, NaCl and different pHs. The highest % swelling capacity value in pure water was determined as 31255% for AAm-IA hydrogel and as 188586% for AAm-AA hydrogel. In the synthesized composite hydrogels, on the other hand, AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA showed the highest %swelling value with a value of 9736%, while the %swelling capacity of the AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA composite hydrogel was 7806%. It was determined that the hydrogels were sensitive to pH and temperature.

The synthesized hydrogels were analyzed by FTIR, XRD, SEM and TGA analyses. The characteristic peaks in the FTIR analysis show that the chemical reaction occurs, the XRD analysis results show that the gels are amorphous, the SEM analyzes show that the fillers are homogeneously distributed in the hydrogels, and the TGA analyzes show that the PVA added to the structure increases the initial degradation temperature of the hydrogels.

The usability of composite hydrogels as adsorbent in the removal of MB from aqueous solutions was investigated by the Taguchi method. It was observed that they can be used as adsorbent in MB removal.

Keywords: Adsorption, Acrylamide, Composite, Hydrogel, Itaconic acid, Swelling capacity, Taguchi method, Egg method

ÖNSÖZ

Uzun ve zorlu bir süreç olan doktora öğrenimim boyunca bilgi birikimi ve tecrübeleriyle her konuda yanımda olan, çalışmalarımda beni cesaretlendiren ve yönlendiren tez danışmanım Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışma arkadaşlarım Dr. Gülcihan GÜZEL KAYA ve Dr. Elif YILMAZ'a deneylerin yapılması ve sonuçların toplanması aşamasındaki her türlü desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince sabırla beni bekleyen oğluma ve kızıma,

Bu noktaya ulaşırken çıktığım yolda sevgisini ve manevi desteğini her zaman hissettiğim anneme, babama ve kardeşime gösterdikleri sabır ve anlayış için sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Sizlerin destekleri olmasaydı tüm bunları başarabilmem çok zor olurdu.

Serhat ÜSTÜN
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Polimerizasyon Reaksiyonları 2
1.1.1. Katılma polimerizasyonu 2
1.1.2. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu 4
1.1.3. Polimerizasyon teknikleri 5

2. HİDROJEL **8**

2.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması 8
2.2. Çevresel Değişimlere Duyarlı Hidrojeller 13
2.3. Hidrojel Kompozitler 17
2.4. Hidrojellerin Kullanım Alanları 19

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **21**

4. MATERYAL VE YÖNTEM **34**

4.1. Hidrojel Sentezinde Kullanılan Hammaddeler 34
4.2. Hidrojellerin Sentezlenmesi 36
4.3. Hidrojellerin Özelliklerinin İncelenmesi 41
4.4. Tekrarlanabilirlik Çalışmaları 43
4.5. Sıcaklık Çalışmaları 43
4.6. Şoklama Çalışmaları 44
4.7. Hidrojellerin Karakterizasyonu 44
4.7.1. Adsorpsiyon çalışmaları 47
4.7.2. Adsorpsiyon izotermleri 50

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **52**

5.1. Hidrojellerin Şişme Kapasitelerinin İncelenmesi 52
5.1.1. Sentezlenen tüm hidrojellerin %şişme kapasitelerinin saf su ortamında incelenmesi 60
5.1.2. 0.1M NaCl çözelti ortamında 63
5.1.3. pH 2 çözelti ortamında 65
5.1.4. pH 5 çözelti ortamında 67
5.1.5. pH 9 çözelti ortamında 69
5.2. Hidrojellerin Denge Su İçeriklerinin İncelenmesi 72

5.3. Hidrojellerin Şişme Davranışları (Fick difüzyonu) İncelenmesi 73
5.4. Tekrarlanabilirlik Çalışmaları 75
5.5. Sıcaklık Çalışmaları 78
5.6. Şoklama Çalışmaları 81
5.6.1. Sıcaklık şoklama çalışmaları 81
5.6.2. Ani pH değişim uygulamaları 83
5.7. Hidrojellerin FTIR Analizleri 85
5.8. Hidrojellerin XRD Analizleri 87
5.9. Hidrojellerin SEM Analizleri 89
5.10. Hidrojellerin TGA Analizleri 100
5.11 Hidrojellerin Adsorpsiyon Deneyleri 104

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 114

KAYNAKLAR 117

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	Angstrom
λ	Lamda
b	Langmuir sabiti
ºC	Derece Celsius
C_0	Çözelti başlangıç konsantrasyonu
Ce	Çözelti denge konsantrasyonu
dk	Dakika
F	Şişme kesri
g	Gram
k	Reaksiyon hız sabiti
k	Difüzyon sabiti
K*f*	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
kV	Tüp voltajı
µL	Mikrolitre
mA	Miliamper
m_0	Kuru hidrojelin kütlesi
md	Denge şişme anındaki hidrojelin kütlesi
mg	Miligram
Mt	t zamanındaki hidrojelin içerdiği sıvı kütlesi
M_d	Dengedeki hidrojelin içerdiği sıvı kütlesi
n	Difüzyon üsteli
n	Freundlich sabiti
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
S/N	Sinyal/Gürültü
VER	Varyans hatası
y	MB uzaklaştırma verimi

Kısaltmalar

AA	Akrilik asit
AAm	Akrilamid
ANOM	Tek yönlü ortalama analizi
ANOVA	Tek yönlü varyans analizi
APS	Amonyum persülfat
Ch	Çar
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
IA	İtakonik asit
Kao	Kaolin
MA	Metakrilik asit
MB	Metilen mavisi
MBA	N,N-metilenbisakrilamid
PH	Potasyum hümat
pKa	Asitlik kuvveti
PVA	Polivinil alkol
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
%ŞK	Şişme kapasitesi yüzdesi
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
VPTT	Hacimsel faz geçiş sıcaklığı

1. GİRİŞ

Polimer kelimesinin yapısı dil bilim açısından incelendiğinde poly- (çok), -mer ise (kısım, parça, ünite) şeklinde karşımıza çıkmaktadır.

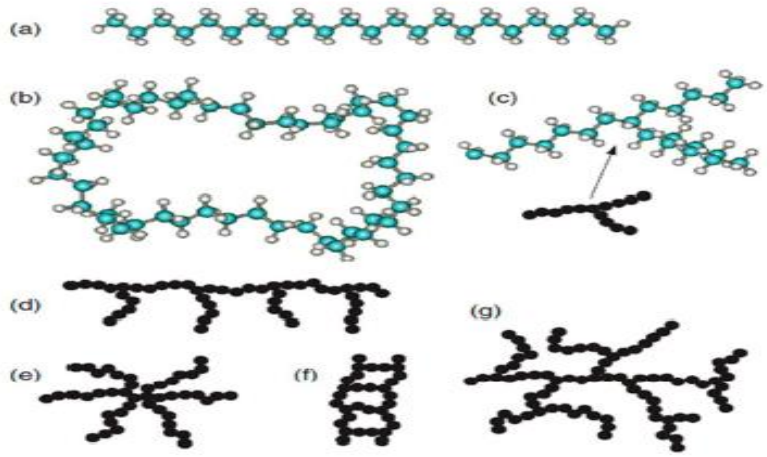
Monomer kelimesinin yapısını dil bilim açısından incelediğimizde ise mono- (tek) ve –mer eki ise (kısım, parça, ünite) anlamını taşımaktadır.

Polimerler monomerlerden meydana gelmektedir. Bir monomerin polimer oluşturabilmesi en az bir çift bağa veya birden fazla fonksiyonel gruba ihtiyacı vardır. Monomerden polimer elde edilmesini sağlayan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir (Özkahraman, 2009).

Aynı tür monomerlerin oluşturduğu polimerlere homopolimer, iki farklı türde monomerlerin oluşturduğu polimerlere kopolimer, üç farklı türde monomerin birleşmesiyle oluşan polimerlere ise terpolimer denilmektedir.

Homopolimerlere örnek olarak; polietilen (PE) (─CH_2─CH_2─); polietilen oksit (─CH_2─CH_2─O─); poliasetilen (─CH═CH─) ve vinil (-CHR-CH_2-) polimerleri verilebilir. Son örnekteki "R" kısaltması; polimer içerisindeki fonksiyonel grupları ifade etmektedir. Örneğin; polipropilende R-CH_3, polistirende R-C_6H_5, polivinil klorürde R-Cl yapıları bulunmaktadır.

Polimerler birçok kimyasal yapıda olabilir. Bu yapılar, lineer, tek noktadan dallanmış, çok noktadan dallanmış vb. şeklinde olabilir. Bu yapıları ifade eden görsel Şekil 1.1'de verilmektedir.



Şekil 1.1. a) Lineer PE zinciri, b) Polimer halkası, (─CH_2─)$_{48}$, c) Tek noktada dallanmış PE zinciri, d) Tarak şeklindeki polimer, e) Yıldız şeklinde, f) Merdiven şeklinde, g) Rastgele dallanmış şekilde (Semenov ve Nyrkova, 2012).

Kopolimerlere örnek olarak; Stiren-Bütadien kauçuğu, Stiren-Akrilonitril kauçuğu, Etilen-Vinil asetat kopolimeri gösterilebilir. Kopolimerler kendi içinde farklı tiplerde bulunabilmektedir. Bunlar;

-Ardışık kopolimerler : (A-B-A-B-A-B-) şeklinde gösterilebilir. 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: A-A-A-A-A-A-

|

B-B-B-B-B-B-B-B

|

A-A-A-A-A-

Kauçuk-stiren aşı kopolimeri, Akrilonitril-bütadien-stiren (ABS)

-Blok kopolimerler: (-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-) şeklinde gösterilebilir. Stiren-Bütadien di-blok kopolimer, Stiren-Bütadien-stiren triblok kopolimerleri, Poliüretan multiblok kopolimerleri örnek olarak verilebilir.

1.1. Polimerizasyon Reaksiyonları

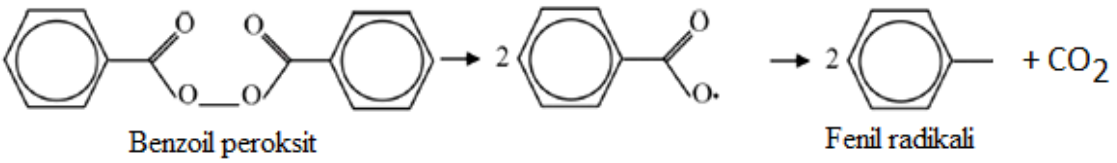
Polimerizasyon reaksiyonları temel olarak katılma (zincir) polimerizasyonu ve basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Pişkin, 1987).

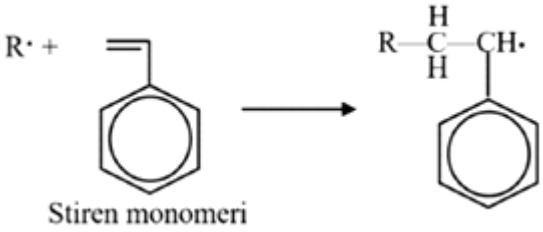
1.1.1. Katılma polimerizasyonu

Bu polimerizasyon reaksiyonları incelendiğinde doymamış bağlar içeren monomerler birbirine katılarak, bağlanarak polimerizasyon gerçekleşir. Katılma polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar ve koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir (Özkahraman, 2009).

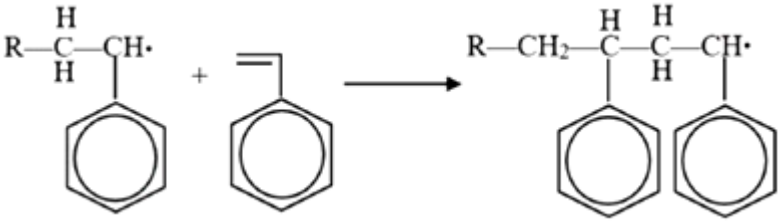
Katılma polimerizasyonunda genellikle doymamış monomerler kullanılır. Tüm zincir reaksiyonları başlama, büyüme ve sonlanma şeklinde üç adımda gerçekleşir. Katılma polimerlerine örnek olarak; polistiren, polietilen, poli(vinilklorür), poliakrilonitril verilebilir (Ebewele, 2000).

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

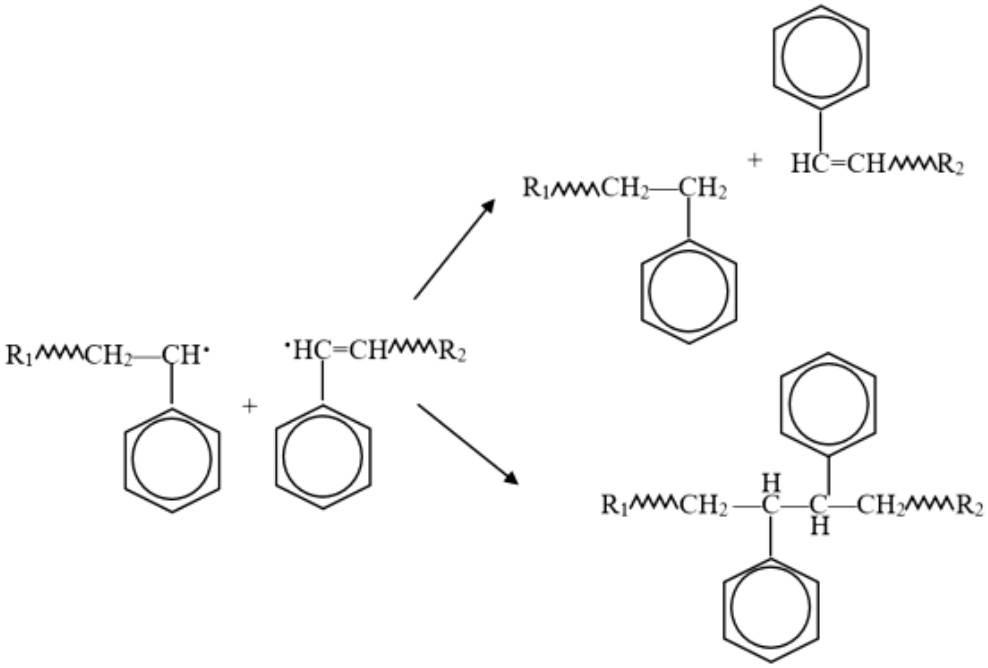




2. Büyüme; zincirdeki reaktif bölgeye daha fazla monomerin eklenir.

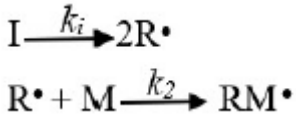


3. Sonlanma; aktif merkezin ortadan kaybolur ve son ürün elde edilir.

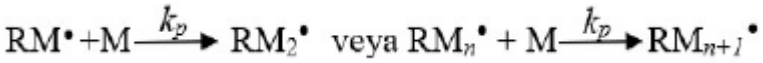


Sonlanma aşamasında, son ürünün eldesi, birleşme veya ayrı-ayrı sonlanma şeklinde gerçekleşir. Bu reaksiyonların kısaltması aşağıdaki gibidir:

Başlama;



Büyüme;



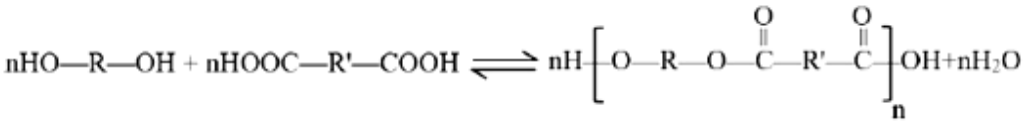
Sonlanma;

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).

1.1.2. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonunda ise fonksiyonel grup içeren monomerler reaksiyona girmekte ve reaksiyon sonunda H_2O, HCl, NH_3 gibi küçük molekülller ortaya çıkmaktadır (Pabuccuoğlu, 2010).

Bu polimerizasyon tipinde, kimyasal olarak reaktif gruplar ya da reaksiyona giren moleküllerin üzerindeki fonksiyonel gruplar arasında, aşamalı olarak reaksiyon meydana gelir. Reaksiyon sonunda ise su veya amonyak gibi küçük bir molekül yapıdan uzaklaştırılır. Bir glikol ve bir dikarboksilik asitin reaksiyona girmesiyle, poliester polimerinin oluşumu aşağıda gösterilmektedir. Poliamidler (naylon 6,6); poliesterler (poli(etilen tereftalat), fenol-formaldehit) örnek olarak verilebilir (Ebewele, 2000).



1.1.3. Polimerizasyon teknikleri

Sanayide polimer elde etmek için kullanılan çeşitli polimerizasyon yöntemleri mevcuttur. Bunlar;

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

şeklinde sınıflandırılmaktadır.

1.1.3.1. Kütle (Blok) polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu tekniğinde monomerler reaksiyon başlatıcı etkenler olan ısı, ışın, reaksiyon başlatıcılar yardımıyla polimerleştirilmektedir. Çeşitli fiziksel halde olan monomerler (katı, sıvı, gaz) bu yolla polimerleştirilebilir. Kütle polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir (Köytepe ve ark., 2006).

Kütle polimerizasyonu yöntemi genellikle laboratuvar çalışmalarında kullanılan polimerizasyon şekli olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu polimerizasyon tekniğinde polimerizasyon hızının yüksek olması, uygulamadaki kolaylıklar, ekonomiklik, çok karmaşık olmayan uygulamalar, elde edilen polimerin saf ve temiz oluşu gibi özellikler bu yötemin diğer yöntemlere göre avantajı olmaktadır.

Dezavantajları olarak söyleyebileceğimiz durumlar ise; polimerizasyon sırasında polimer meydana gelirken artan ortam viskozitesi karıştırmayı zorlaştırmaktadır. Sıcaklık kontrolü de zor olmaktadır. Yine tepkime sonunda reaksiyona girmeden kalmış olan reaksiyon bileşenlerinin temizlenmesi gerekmektedir.

1.1.3.2. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunda reaksiyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Monomer bir çözücü içerisinde çözülür ve başlatıcı yardımıyla aynı çözelti içinde polimerleştirilir. Çözücü ortamında reaksiyon gerçekleştiği için ortam viskozitesi daha düşük olmakta, karıştırma ve sıcaklık kontrolü aynı oranda daha kolay olmaktadır.

Bu polimerizasyon şeklinde dikkat edilmesi gereken temel unsur çözücü seçimidir. Seçilen çözücünün hem monomeri hem de oluşan polimeri çözmesi gerekir.

Bu durumda oluşan polimeri çöktürmek için çöktürücü gerekmektedir. Eğer seçtiğimiz çözücü oluşan polimeri çözmez ise polimer anında çöker. Çözücünün kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Çözücü olarak su da kullanılabilir örneğin, poliakrilamit, poli(akrilik asit), poli(metilmetakrilat) gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir (Köytepe ve ark., 2006; Saçak, 2005).

1.1.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Bu reaksiyon tekniğinde ise; kullanılacak monomer uygun bulunan bir dağıtma ortamı içine karıştırılarak süspansiyon oluşturulmaktadır. Süspansiyon oluşturmak için genellikle su kullanılmaktadır. Bu teknikte süspansiyon içine stabilizör ilave edilmektedir. Stabilizörün görevi reaksiyonun başlangıç aşamasında monomer damlacıklarının birleşmelerini engellemek, reaksiyon sonunda ise meydana gelen polimer taneciklerinin birbirine yapışmasını, topaklaşmasını engellemek içindir (Özkahraman, 2009).

Çoğunlukla stabilizör olarak kaolin, pudra, bentonit, jelatin, baryum, magnezyum karbonat, kalsiyum karbonat gibi bileşikler kullanılmaktadır.

1.1.3.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon birbirine karışmayan sıvı-sıvı karışımıdır. Bu yöntemde birbirine karışmayan iki faz yer almaktadır.

Emülsiyon ortamı genel olarak sudur. Burada emülsiyon yapıcı olarak yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Bu maddelerin molekül yapılarında hidrofobik ve hidrofilik gruplar vardır. Bu gruplar tepkime ortamında misel adı verilen kolloidal tanecikler oluştururlar (Baysal, 1981).

Oluşan misellerde emülsiyon yapıcı molekülün hidrofil (suyu seven) ucu misel yüzeyine doğru, hidrofob (suyu sevmeyen) ucu miselin merkezine doğru yönlenir. Misel içine monomer katılır monomerlerin bir kısmı misel içerisine girer. Reaksiyon miseller içinde meydana gelmektedir (Saçak, 2005).

Emülsiyon yapıcı maddeler misel oluşturduğundan, emülsiyon yapıcı madde miktarı monomere kıyasla artırıldığında sayısı fazla olan fakat daha küçük boyutlarda polimerler yani daha düşük molekül ağırlıklı polimerler oluşturulabilir. Bu şekilde reaksiyon ortamına ihtiyaç duyulan ilaveler yapılarak polimerin molekül ağırlığını kontrol etmek te mümkün olmaktadır.

Dezavantajı ise reaksiyon ortamına fazla katkı maddesi kullanıldığı için ürünün safsızlık oranı yüksek olmaktadır (Keleş, 2004).

1.1.3.5. Ara yüzey polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yöntemi birbirine karışmayan iki fazın arasındaki arayüzde meydana gelmekte ve ismini buradan almaktadır. Reaksiyon süresince herhangi bir karıştırma işlemi yapılmamaktadır.

Kullanılan fazlar genellikle sıvı-sıvı fazlarıdır. Polimerleşmenin devam edebilmesi için ara yüzeyde oluşan polimerin ortamdan uzaklaştırılması gereklidir. Aksi halde oluşan polimer tabakası reaktiflerin birbirleri ile karşılaşmalarını önler ve reaksiyon sağlıklı bir şekilde devam edemez (Saçak, 2014).

Genel olarak incelendiğinde basit bir kuramsal yapıya sahip gibi görünse de reaksiyon oluşumunu birçok etken (monomer konsantrasyonu, reaktivite, çözünürlük, arayüzün stabilitesi ve monomerler üzerinde mevcut fonksiyonel grupların sayısı gibi) etkilediği için çok iyi bir planlama ve hesaplama gereklidir.

2. HİDROJEL

Hidrojel kelime olarak incelendiğinde hidro- (su, su ile ilgili), -jel (katı olmayan, sıvı da olmayan) yumuşak malzemedir. İsminden de anlaşılacağı üzere bu tanım; suyu aldığı zaman yumuşayarak katı ile sıvı arasında bir hal alan malzemeyi tanımlamak için kullanılmaktadır.

Hidrojeller literatürde aşağıdaki gibi farklı şekillerde tanımlanmaktadır;

Hidrojeller, çapraz bağlı hidrofilik homopolimerlerin ya da kopolimerlerin su ile şişebilen üç boyutlu ağ yapılı bileşikleridir (Byrme ve ark., 2002).

Hidrojeller üç boyutlu hidrofilik polimer ağları olarak tanımlanabilen suda çözünmezlik ile karakterize edilen homopolimer veya kopolimerden oluşan yapılardır (Ferreira ve ark., 2018)

Hidrojeller, çok miktarda su absorplayabilen, homopolimer ya da kopolimer yapıda olabilen, çapraz bağ içeren ve çözücüde çözünmeyen polimerik ağ yapılar olarak da tanımlanmaktadır (Byrme ve ark., 2002).

Hidrojel yapısında kovalent ve/veya iyonik bağlar olabilir. Elde edilen hidrojel polimer materyalinin hidrojel özelliği gösterebilmesi için yapısında -OH, -NH_2, -COOH, -COOR vb. gibi polar ve su sever fonksiyonel grupların olması gerekmektedir. Bu gruplar sayesinde malzeme su ile hidrojen bağları kurmakta bu hidrojen bağları sayesinde su ile çevrilmekte ve suyu sever gruplardan dolayı jel şişmektedir. Bu şişme neticesinde jelin hacmi ve kütlesi ciddi oranlarda artmaktadır. Jelde bulunan suyu seven (hidrofilik) gruplar ne kadar fazla ise jelin şişme kapasitesi de o kadar fazla olacaktır.

Tüm bu tanımlardan hareketle hidrojeller; yapısında hidrofilik gruplar içeren, çapraz bağlara sahip, ağ yapılı, su ortamında çözünmeyen bununla birlikte ortamdaki suyun bir bölümünü bünyesine alarak şişme davranışı gösteren polimerlerdir.

İlk sentetik hidrojel Wichterle ve Lim tarafından 1954 yılında sentezlenmiştir. Bu sentetik hidrojeli sentezlemek için hidroksialkil metakrilat kullanmışlar, şişme kapasitesini ise yaklaşık olarak %50 bulmuşlardır (Wichterle ve Lim, 1960).

2.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojel elde edilirken kullanılan monomerlerin türü, yapısında bulunan çapraz bağların miktarı/yoğunluğu, elde edilme yöntemi gibi birçok parametre hidrojelin özelliklerini değiştirebilmektedir. Bu nedenle hidrojellerin sınıflandırılması mümkün olmuştur (Ullah ve ark., 2015). Tablo 2.1'de hidrojellerin sınıflandırılması gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

Kaynağına Göre	**Monomer Türüne Göre**	**Kristal Yapısına Göre**	**İyonik Yüklerine**	**Çapraz Bağlanma Durumuna Göre**
Doğal	Homopolimerik	Amorf yapılı	Anyonik	Fiziksel olarak çapraz bağlanmış
Sentetik	Kopolimerik	Yarı-kristalin yapılı	Katyonik	Kimyasal olarak çapraz bağlanmış
Hibrit	İnterpenetrating (IPN)		Nötral	
	Yarı-interpenetrating (Yarı–IPN)		Amfoterik	

Kaynağına göre sınıflandırma: Kaynağına göre hidrojeller, doğal, sentetik ve hibrit olarak üç gruba ayrılmaktadır (Ahmed, 2015).

Doğal hidrojellerde, hidrojeli oluşturan doğal polimerler arasında kolajen ve jelatin gibi proteinler ve nişasta, aljinat ve agaroz gibi polisakkaritler bulunur (Ahmed, 2015). Kullanım yerleri genellikle doku mühendisliği alanında olup kıkırdak rejenerasyonu, yara sargı malzemesi ve kontrollü ilaç salınımı gibi uygulamalardır (Singhal ve Gupta, 2015). Örnek olarak, poli (diaseton akrilamid) ile aşılı doğal kauçuktan, çapraz bağlama maddesi olarak glutaraldehit kullanılarak lateks filmler halinde doğal hidrojellerin sentezlenmesi verilebilir (Thongnuanchan ve ark., 2017).

Sentetik hidrojeller ise, monomerlerin kimyasal polimerizasyonu ile elde edilen hidrojellerdir**.** AAm-AA (Akrilamid-Akrilik asit) ve AAm-IA (Akrilamid-İtakonik asit) gibi hidrojeller sentetik hidrojellere örnek olarak verilebilir.

Hibrit hidrojeller; bu hidrojeller doğal ve sentetik hidrojellerin sahip olduğu avantaj ve dezavantajları değerlendirilerek ortaya çıkarılmıştır. Bu sayede yeni bir kimyasal, fiziksel, biyolojik özelliklere sahip, doğal ve sentetik polimerlerin bir arada sentezlenmesiyle oluşmuş hidrojel açığa çıkmıştır. Hibrit hidrojellere örnek olarak, yerinde serbest radikal polimerizasyon metoduyla grafen oksit (GO) ve selüloz nanokristalleri (CNC) ile takviye edilmiş poliakrilamid-sodyum karboksimetilselüloz (PMC) hibrit hidrojelleri verilebilir (Kumar ve ark., 2018).

Hibrit hidrojeller; bir hidrojel sistemine çapraz bağlama yeteneği ve ayarlanabilen fiziksel özellikler gibi çoklu işlevsellik katabilme imkanı sunmaktadır (Singhal ve Gupta, 2015).

Monomer türüne göre sınıflandırma: Hidrojel hazırlanırken uygulanan yöntemler, hidrojellerin sınıflandırılmasına da yardımcı olabilir. Bunlar aşağıdaki şekilde örneklendirilebilir:

a- Homopolimerik hidrojeller; Tek bir monomer türünden elde edilen polimerlerdir. Eldesinde kullanılan monomerin kimyasal yapısına ve yine kullanılan polimerizasyon tekniğine bağlı olarak, çapraz bağlı iskelet yapısına da sahip olabilir.

b- Kopolimerik hidrojeller; Bu hidrojeller polimer zinciri boyunca herhangi bir alternatif düzende (blok, rastgele) olan ve en az bir hidrofilik bileşen içeren, iki ve daha fazla monomer türünden oluşan hidrojellerdir.

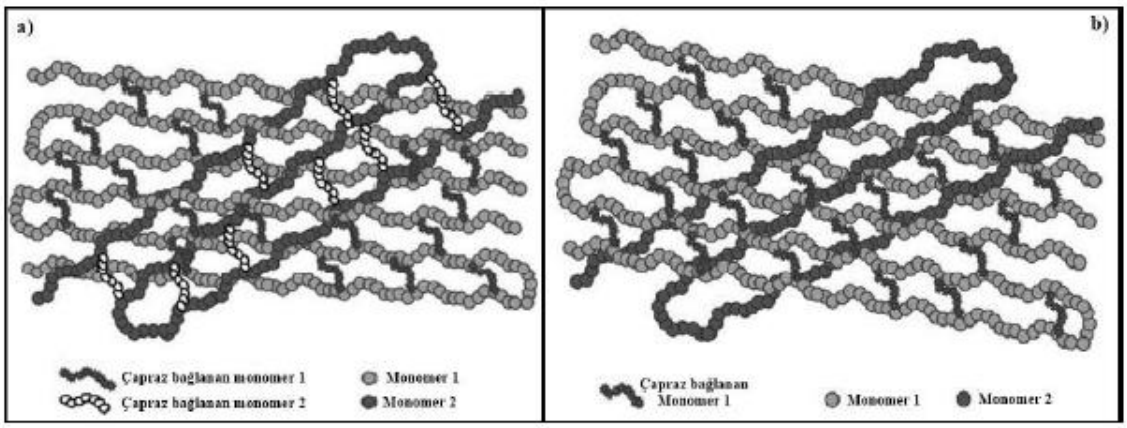
Sentezde kullanılan en az iki monomeri uygun bir çözücü varlığında, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı kullanarak kimyasal çapraz bağlanma polimerizasyonu ile elde edilmiş hidrojellerdir. Bu hidrojeller ayrıca; iyon-polimer kompleksleri, iyonik etkileşimler, zincir kümeleşmeleri, hidrojen bağları vb. gibi çeşitli etkileşimli kuvvetlerin varlığı ile fiziksel olarak ta çapraz bağlanabilir (Singhal ve Gupta, 2015).

En çok araştırma yapılan kopolimerik hidrojellere poli (2-hidroksi etil metakrilat-akrilik asit) ve poli (2-hidroksi etil metakrilat-metil metakrilat) örnek olarak verilebilir (Swami 2004).

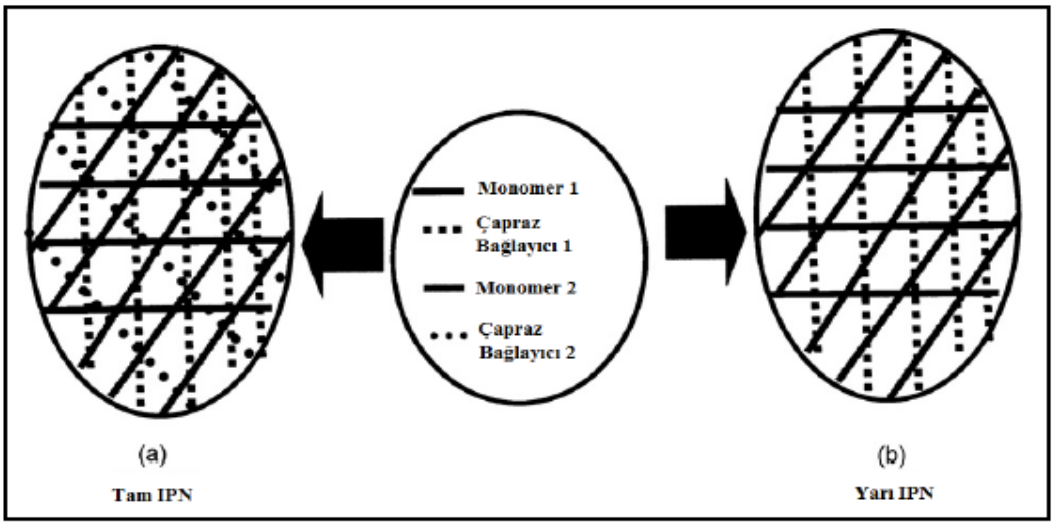
c- Interpenetrating (IPN) Hidrojeller; bu hidrojeller adından da anlaşılacağı üzere iç içe geçmiş polimerik ağ hidrojelleridir. Çapraz bağlı polimerlerin karışımları olarak ta düşünülebilir. Sentezde kullanılan monomer diğer monomer içerisine aralarında herhangi bir kimyasal bağ olmaksızın girmekte ve bağlanmaktadır.

d- Yarı-IPN hidrojeller; doğrusal yapılı bir polimerin, yine aralarında herhangi bir kimyasal bağ olmadan başka bir çapraz bağlı ağın içine girmesi yarı-IPN yapıyı oluşturur (Ullah ve ark., 2015). Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de IPN ve yarı-IPN hidrojellerin moleküler yapısı gösterilmektedir.

Yarı-IPN hidrojellerde, IPN hidrojellerde olan her iki ağın da çapraz bağlı olması gibi bir durum söz konusu değildir (Peppas ve ark., 2012).



Şekil 2.1. a) IPN, b) Yarı-IPNyapılı hidrojellerin moleküler yapısının şematik gösterimi (Singhal ve Gupta, 2015)



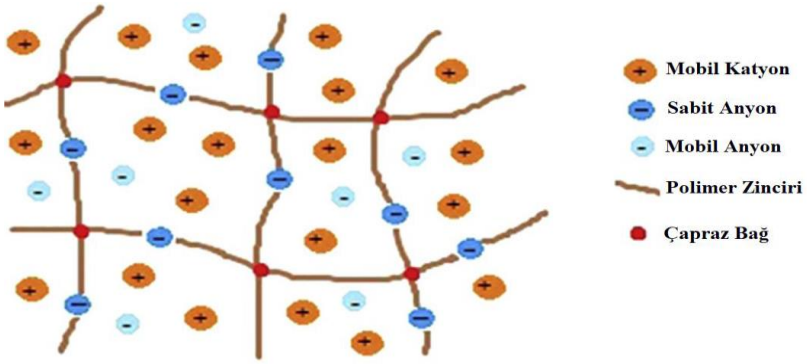
Şekil 2.2. IPN ve Yarı-IPN yapıların gösterimi (Bajpai ve diğ., 2008).

Kristal yapısına göre sınıflandırma: Bu sınıflandırma türü elde edilen hidrojel içindeki moleküllerin dizilişine göre yapılan sınıflandırmadır**.**

a- Amorf yapılı hidrojeller; polimer zincirleri rastgele düzenlenmiştir (Vashist ve Ahmad, 2013).

b- Yarı kristalin yapılı hidrojeller; bu hidrojellerde düzenli makromolekül zincirleri çoğunlukta olup amorf ve kristalin fazlar karışık haldedir (Ahmed, 2015; Özcan, 2014).

İyonik Yüklerine Göre Sınıflandırma: Hidrojellerin yapılarında bulunan iyonik yüklerine göre yapılan sınıflandırma türüdür. Şekil 2.3'te hidrojel yapısındaki iyonik yükler gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Hidrojel yapısındaki iyonik yüklerin gösterimi

a- Anyonik hidrojeller; yapısında negatif yük bulunduran hidrojellerdir. Yüksek pH değerlerinde polimer zincirleri daha fazla açılmakta ve yüksek şişme eğilimi göstermektedirler (Singhal ve Gupta, 2015). Hidrojellerin yapılarında sülfonik gruplar, karboksilik gruplar gibi yapılar bulunması ortamda bulunan pH etkisiyle deprotonasyon meydana getirerek hidrojelin şişme kapasitesini artırmaktadır (Ullah ve ark., 2015).

b- Katyonik hidrojeller; yapısında pozitif yük bulunduran hidrojellerdir. Düşük pH değerlerinde zincirler arası boşluk artmakta ve asidik ortamlarda daha çok şişme eğilimi göstermektedirler (Singhal ve Gupta, 2015). Katyonik hidrojeller genellikle amin gibi fonksiyonel bir gruba sahiptir.

c- Amfoterik hidrojeller; yapılarında pozitif ve negatif yük bulunduran hidrojellerdir. Bu yükler hidrojel içinde izoelektrik noktada dengededir. Bu hidrojelin bulunduğu ortamın pH'sındaki küçük bir değişiklik, davranış özelliğini değiştirebilir.

d- Nötral hidrojeller; yapılarında herhangi bir iyonik yük bulundurmayan ya da eşit sayıda pozitif ve negatif yük bulunduran hidrojellerdir (Singhal ve Gupta, 2015). Nötral hidrojeller, sulu ortamda sadece su ile polimer arasındaki doğal etkileşim nedeniyle şişme gösterebilir.

Çapraz bağlanma durumuna göre sınıflandırma: Bu sınıflandırma hidrojelin çapraz bağının kimyasal ya da fiziksel olmasına göre yapılmaktadır.

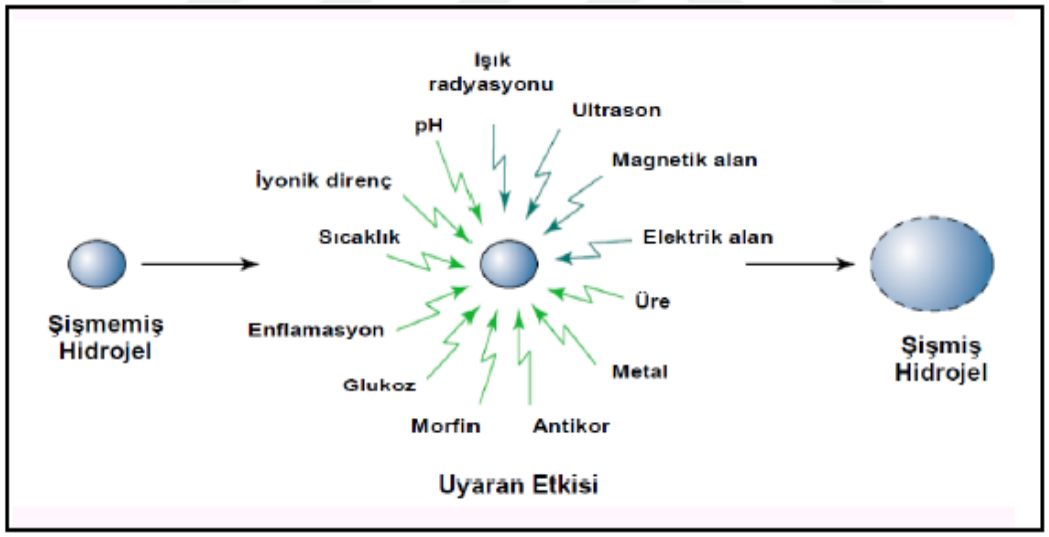
a- Fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojeller; son zamanlarda bu yöntemle hazırlanan hidrojellere ilgi artmaktadır. Fiziksel olarak çapraz bağlanmış jeller oluşturmak için kullanılan yöntemlerden bazıları; iyonik etkileşimlerle çapraz bağlanma, hidrojen bağlarıyla çapraz bağlanma, kristallendirme ile çapraz bağlama, aşı kopolimerlerinden fiziksel olarak çapraz bağlamadır (Hennink ve Nostrum, 2012). Bu

yönteme ilginin artmasının nedeni ise temel olarak, bu tür hidrojellerin hazırlanması için çapraz bağlama maddelerinin kullanılmasına ihtiyaç duyulmamasıdır.

b- Kimyasal olarak çapraz bağlanmış hidrojeller; bu hidrojel sınıfında polimer zincirleri çapraz bağlayıcı madde ilavesiyle kovalent bağlarla çapraz bağlanmaktadır (Ullah ve ark., 2015). Şişme davranışları incelendiğinde ise kimyasal olarak çapraz bağlı hidrojeller, fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojellere kıyasla daha yüksek şişme kabiliyeti göstermektedirler (Salleh ve ark., 2018).

2.2. Çevresel Değişimlere Duyarlı Hidrojeller

Hidrojeller çevresindeki fiziksel ve kimyasal uyarılara karşılık olarak tepki verebilirler. Bu tepkileri şişme, büzüşme, ısınma, soğuma şeklinde gözlenmektedir. Fiziksel uyarılar; ışık, elektriksel ve manyetik alan, ses, basınç, sıcaklık etkisi iken, kimyasal uyarılar; pH, iyonik kuvvet, çözücü bileşimi gibi etkenlerdir. Şekil 2.4'te hidrojeller üzerinde uyarıcı etkenler ve hidrojellerin bu etkenler karşısındaki davranışı gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Hidrojel üzerine uyarıcı etkenler (Gupta ve ark., 2002).

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller: Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, sıcaklık değişimine farklı şekillerde tepki gösterebilmektedir.

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde öncelikle iki kavramı tanımlamak gerekir. Bunlar;

-Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı (Upper Critical Solution Temperature)

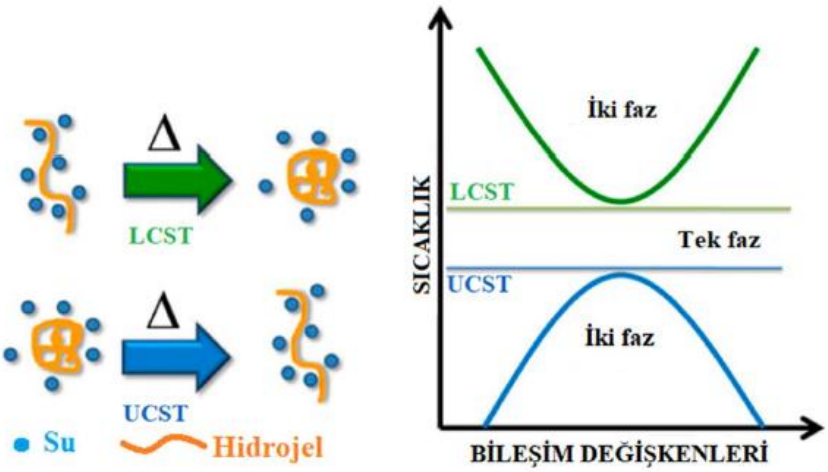
-Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature)'dır.

Üst kritik çözelti sıcaklığı (Upper Critical Solution Temperature); Polimerlerin birçoğunun sudaki çözünürlüğü sıcaklık artışı ile orantılı olarak artar. Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde sıcaklık belli bir değerin üstüne ulaştığında faz ayrımı meydana gelir ve polimer suda şişer. Bu sıcaklık değerine "Üst kritik çözelti sıcaklığı (Upper Critical Solution Temperature), (UCST)" denmektedir. UCST özelliğine sahip polimerlerden sentezlenen hidrojeller sıcaklık arttıkça şişme eğilimi gösterirler (Bajpai ve ark., 2008; Yaşar, 2010).

Alt kritik çözelti sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature); Hidrojellerin sıcaklık davranışları açıklanırken genellikle bu terim kullanılmaktadır. Bu terimi ayrıca hacimsel faz geçiş sıcaklığı Volume Phase Transition Temperature (VPTT) olarak ta görmekteyiz.

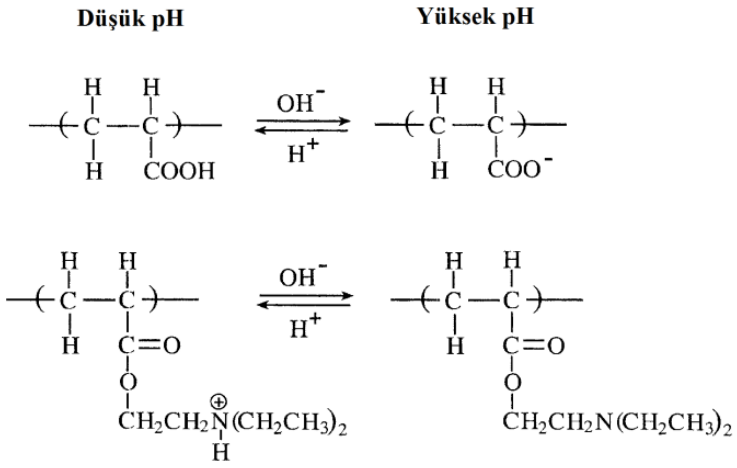
LCST özelliğine sahip hidrojellerin şişme kapasiteleri sıcaklık artışı ile azalır. LCST özelliğine sahip polimerlerden sentezlenen hidrojeller ise sıcaklık bu değerinin üzerine çıktığında büzülürler. Bu şişme davranışı "ters (negatif) sıcaklığa bağımlılık" olarak bilinmektedir (Bajpai ve ark., 2008; Yaşar, 2010).

Sıcaklığa duyarlığı hidrojellerin yapılarında bulunan hidrofilik ve hirdofobik kısımlar içinde bir denge mevcuttur. Sıcaklık artışı bu gruplar arasındaki dengeyi etkiler ve hacim-faz değişimleri meydan gelir. LCST değerinin altındaki sıcaklıklarda hidrofilik gruplar ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağları kuvvetlidir, bu nedenle hidrojel şişme davranışı gösterir. LCST değerinin üzerine çıkıldığında ise hidrojen bağları zayıflar, hidrofobik etkileşimler kuvvetlenir bu nedenle hidrojel büzülme davranışı sergiler. Hidrojel içindeki hidrofilik grup sayısı ne kadar çoksa, LCST değeri de o kadar yüksektir (Huglin ve ark., 1997). Şekil 2.5'te sıcaklığa duyarlı hidrojellerin davranışları grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5. LCST ve UCST hidrojellerinin sıcaklıkla değişimi (Bashari ve ark., 2013)

pH'a duyarlı hidrojeller: Bu hidrojeller, kendisini çevreleyen ortamın pH değerine göre şişme yada büzüşme şeklinde davranış gösteren iyonik ağ yapılı malzemelerdir. Bu yapılar asidik (ortama proton veren) ya da bazik (ortamdan proton alan) yapılardır.

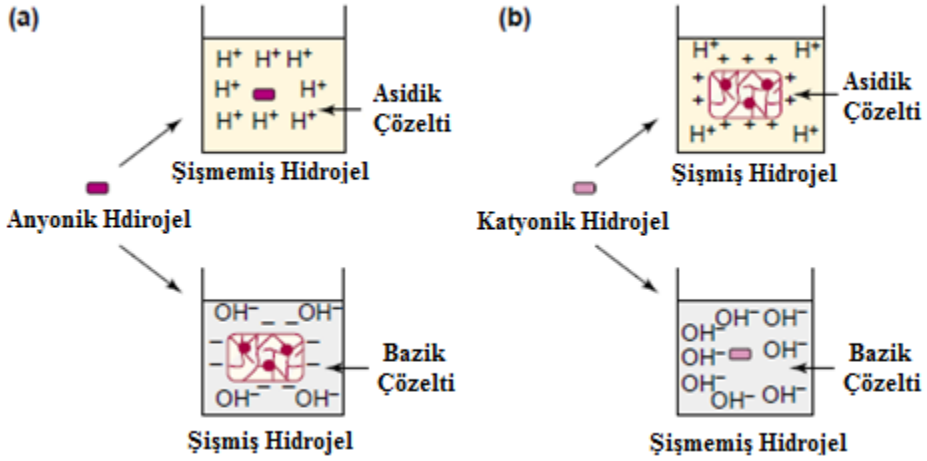


Şekil 2.6.. Hidrojellerin pH bağımlı iyonizasyonu, üstte poli(akrilik asit); altta poli (N,N' – dietilaminoetil metakrilat) yer almaktadır (Qui ve Park, 2001).

Şekil 2.6'da görüleceği üzere -COOH, -SO_3H gibi asidik olan gruplar içeren anyonik hidrojellerde, ortam pH'sı bu grubun pKa'sı üzerinde olduğunda, gruplar iyonlaşır ve jel üzerinde negatif elektriksel yükler meydana gelir.

Bu elektriksel yükler birbirlerini iteceğinden polimer zincirleri arasında boşluk artar hidrojel içine çözücü girişi olur ve şişme gerçekleşir.

Sekonder veya tersiyer amin gibi bazik gruplar içeren katyonik hidrojellerde ise durum tam tersi şekilde olmaktadır. Fonksiyonel gruplar pKa değerlerinin altında iyonize olmaktadırlar (Qui ve Park, 2001). Anyonik ve katyonik hidrojellerin pH'a göre şişmeleri Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7. pH'a duyarlı (a) anyonik, (b) katyonik hidrojellerin şişmesi (Gupta ve diğ., 2002).

Manyetik alana duyarlı hidrojeller: Bu hidrojeller ferrojel olarak ta isimlendirilmektedir (Tanrıverdi, 2007). Ferrojel denilmesinin nedeni ise, jel içerisinde manyetik nano boyutta magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3) vb. kullanılmasıdır. Bu nano parçacıklar jelin fiziksel yapısının içine gömülebilir ya da kimyasal olarak polimer zincirleri üzerine bağlanabilir. İsimlerinden de anlaşılacağı üzere manyetik alana tepki veren hidrojellerdir. Bu tepki, hidrojel manyetik alana girdiğinde ısınma şeklinde, manyetik alan kaldırıldığında ise soğuma şeklinde olabilmektedir (Bajpai ve ark., 2008; Qui ve Park, 2001).

Elektriksel alana duyarlı hidrojeller: Bu grupta nitelendirilen hidrojeller ise elektriksel uyarıya cevap vermektedirler. pH'a duyarlı hidrojellerde olduğu gibi polielektrolitler içermekte ve bu sayede elektrik etkisine tepki vermektedirler. Tepkileri şişme-büzüşme şeklinde olmaktadır (Saçak, 2005). Elektrik alana duyarlı hidrojellerin genellikle; yapay kas, mikrovanalar, ilaç salınımı gibi alanlarda kullanımı geliştirilmeye çalışılmaktadır (Qui ve Park, 2001).

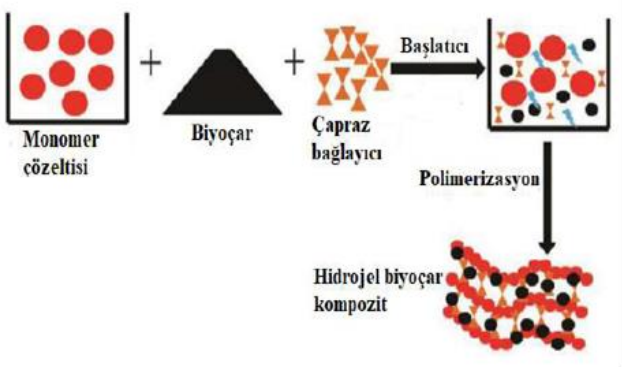
2.3. Hidrojel Kompozitler

Kompozit tanımı; farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu yeni malzeme olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle kompozit malzemeler kendisini oluşturan malzemelerin tek başına sahip olmadığı özelliklere sahip olur (Gümüşderelioğlu, 2002).

Kompozit malzemeler, farklı maddelerin istenilen amaca yönelik olarak, birbiri içinde çözünmeyen, iki veya daha fazla sayıdaki mikro ya da makro bileşenin karışımı ile oluşturulan malzemelerdir. Kompozit malzemeleri hazırlamadaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir malzemede birleştirebilmektir (Saçak, 2005; Şahin, 2006).

Kompozit malzeme üretimi ile ilgilenilen malzemeye; yüksek dayanım, aşınma direnci, korozyon direnci, iyi termal ve ısı iletkenliği, yüksek elastikiyet, yüksek yorulma dayanımı, sıcaklık dayanımı, düşük ağırlık, vb. özellikler kazandırılabilmektedir. Hidrojeller sahip oldukları yüksek su absorblama, çevresel uyarılara karşı duyarlı oluşları ve iyi adsorban olmalarının yanında mekanik dayanımları düşük malzemelerdir. Bu dezavantajı giderebilmek için de hidrojel kompozitler hazırlanmaktadır.

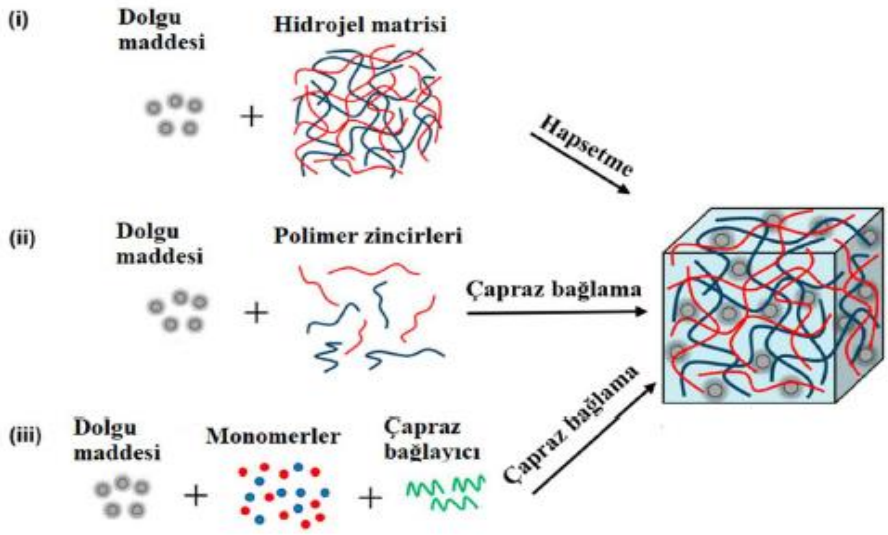
Hidrojel kompozit yapıda ana matris hidrojel yapısındaki bir polimer, güçlendirici/destekleyici bileşen ise doğal veya sentetik killer, nano boyutta metaller/metal tuzları, karbon siyahı ve mika olabilir. Bunların arasında en çok tercih edilenleri doğal killerdir (Thomas ve ark., 2008). Yine çar, kaolin, nişasta, selüloz vb. kompozit hazırlamada kullanılabilecek malzemelerdendir. Ayrıca hidrojelin şişme kapasitesini artırabilecek karboksilik asit, sülfonik asit, hidroksil, amin, amidoksim gibi fonksiyonel gruplar hidrojel içine dahil edilerek şişme kapasitesi artırılabilir. Şekil 2.8'de biyoçar ilavesiyle kompozit hidrojel hazırlanması genel hatlarıyla gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Biyoçar ilavesi ile hidrojel kompozit hazırlanması (Weerasundara ve ark., 2020)

Hidrojel kompozitlerin hazırlanmasında temel olarak üç yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler Şekil 2.9'da gösterildiği gibi;

- Dolgu maddesinin daha önceden hazırlanmış olan hidrojel içine hapsedilmesi,
- Dolgu maddesinin öncelikle polimer çözeltisi ile karıştırılması sonra çapraz bağlar ile bağlanması (çapraz bağlama fiziksel ve kimyasal yöntemlerle olabilir),
- Monomerleri ve dolgu maddesini bir çapraz bağlayıcı eşliğinde aynı anda tepkimeye girmesi şeklindedir.



Şekil 2.9. Kompozit hidrojel sentez yöntemleri (Pereira ve ark., 2020).

Killerle elde edilen kompozit hidrojellerin, kompozit olmayan hidrojellere göre mekanik özelliklerinde, termal iletkenlik özelliklerinde daha olumlu davranış sergiledikleri ve yine daha yüksek ısı kapasitesi, daha hızlı şişme-gevşeme özelliklerine sahip oldukları görülmektedir. Kaolin, halloysit, bentonit, sepiolit, laponit, biyotit, simektit, vermikülit, montmorillonit, atapulgit vb. kil mineralleri içeren hidrojel kompozitler adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Pereira ve ark., 2020).

Killer volkanik kayaçların doğa olaylarının güçlü etkisiyle aşınması sonucu oluşan doğal minerallerdir. Hatta ilk insanlardan beri hammadde olarak kullanıldığı düşünülmektedir. Doğada yaygın olarak bulunan yüksek fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip malzemelerdir. Son yıllarda ise killer nem tutma ve mukavemetlerinin yanı sıra organik ya da inorganik iyonla yer değiştirmeleri, yüksek absorpsiyon kapasiteleri ve katalitik etkinlikleri sebebiyle, seramik, çimento, kağıt, sabun, katalizör elektrot, lastik ve

plastik üretiminde, meyve sularının, bitkisel yağların, şarap ve bira ağartılmasında, atık suların temizlenmesi gibi çok geniş alanlarla kullanılmaktadır (Murray, 1999; Demirci ve ark. 2015).

2.4. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller hidrofilik polimerlerden oluşan üç boyutlu çapraz bağlı ağ örgülü yapılardır. Sulu çözelti ortamında kendi kütlelerinin ve hacimlerinin çok yüksek oranlarında suyu bünyelerinde tutabilmektedirler. Yapılan çalışmalarda pH, sıcaklık, ışık, elektrik ve manyetik alan, çözücü bileşimi gibi çevre etkilerine duyarlı ve tepki veren hidrojeller geliştirilmiştir. Zaman içindeki çalışmalarla geliştirilen bu hidrojeller; gıda, tıp, biyoteknoloji, eczacılık, veterinerlik, tarım, çevre gibi alanlarda kullanım alanı bulabilmektedirler. Şekil 2.10'da hidrojellerin farklı kullanım alanları şematik olarak gösterilmektedir.

Şekil 2.10. Hidrojellerin kullanıldığı farklı alanlar (Ali ve Ahmed, 2018)

Hidrojeller yüksek oranda su tutma kabiliyetleri nedeniyle peçete, çocuk bezi gibi sıvı tutması istenilen temizlik ürünlerinin yapımında, gübrelerin ve tarım ilaçlarının kontrollü salınımlarında (İsmail, 1999), endüstriyel işlemlerde, yağ ve petrol içerikli sulu atıklardan suyun uzaklaştırılması vb. uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca akrilamid/metakrilik asit hidrojelleri sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının

gideriminde, akrilamid/itakonik asit hidrojelleri ise sulu çözeltideki bazı bazik boyaların gideriminde kullanılmaktadır (Demirkol, 2006).

Poli (2-hidroksietil metakrilat) hidrojellerin biyomalzeme olarak ilk uygulaması kontak lenslerde olmuştur. Yüksek oksijen geçirgenlikleri, uygun refraksiyon indisine (kırma indisi) sahip olmaları ve mekanik kararlılıklarının iyi olması kontak lenslerde kullanımlarını sağlamıştır (Asıl, 2006).

Ayrıca sentetik kıkırdak, yemek borusu, kulak zarı tıkacı gibi biyotıp alanında, biyomühendislik, veterinerlik, eczacılık, kontrollü salım teknoloji, gıda endüstrisi gibi alanlarda kullanılmaktadırlar (Mahdavinia ve ark. 2004, Qui ve Park 2001).

Günümüzde biyoteknolojik alanda üzerinde en çok çalışma yapılan konuların başında hidrojellerin enzim ve hücre immobilizasyonunda taşıyıcı olarak kullanılması gelmektedir. Poliakrilamid fiziksel enzim tutuklama yöntemi için kullanılan hidrojellere bir örnektir. Hidrojellerin kontrollü ilaç salımı, özellikle de insülin salımı için taşıyıcı olarak kullanıldığı çeşitli çalışmalar mevcuttur (Atillasoy, 2006).

Oksijen ve su bazlı ilaç geçişine izin veren poliüretan membran destekli hidrojeller ise dayanıklı ve esnek olmaları, antijenik özelliklere sahip olmamaları nedeniyle yanık tedavilerinde yanık sargısı olarak kullanılmaktadır (Asıl 2006).

Hidrojellerin kullanım alanları gün geçtikçe artmakta ve yaygınlaşmaktadır.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

İyonik ve iyonik olmayan hidrojellerin şişme davranışlarını araştırmak için Aydınoğlu (2004) tarafından bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada iyonik ve iyonik olmayan PAAm (poliakrilamid) ve poli(N-izopropilakrilamid) PN/PA jelleri, lineer polimer olarak ta farklı molekül ağırlıklarına sahip poli(etilen glikol) (PEG) kullanılmış, sulu PEG çözeltileri içine konan iyonik ve iyonik olmayan PAAm jellerinin iyonik grup miktarının şişmeye olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca PN/PA jellerinde bir de sıcaklığın şişmeye olan etkisi de incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda; iyonik olmayan ve %1 iyonik PAAm jellerinin dış çözeltideki PEG konsantrasyonu arttıkça sürekli bir büzülmeye uğradığı, %3 ve %6 iyonik jellerin sırasıyla %70 ve %80 PEG konsantrasyonlarında kesikli bir büzülmeye uğradığı, %10 iyonik jelin ise tüm PEG konsantrasyonlarında şişmiş durumda olduğu gözlemlenmiştir. PN/PA jellerinde ise PAAm jellerinin tersi olarak iyonik olmayan ve %1 iyonik jelin PEG çözeltisi içinde faz geçişine uğradığı ve bu geçişin %60 PEG konsantrasyonunda gerçekleştiği, %3, %6 ve %10 iyonik olan jellerin ise tüm PEG konsantrasyonlarında şişmiş durumda kaldığı görülmüştür. 25^{o}C-50^{o}C aralığında sıcaklık arttırıldıkça PN/PA jelleri, içinde bulundukları PEG çözeltisindeki su miktarına bağlı olarak büzülmüştür. Fakat PEG miktarı arttıkça jelin şişmiş durumunu koruduğu, saf PEG içinde ise sıcaklığın PN/PA jelinin şişme davranışına etki etmediği görülmüştür.

2-Hidroksil metakrilat (HEMA) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDM) ile hazırlanan monomer karışımlarına kil veya grafen oksit ilave ederek gözenek boyutlarının, termal özelliklerinin ve su absorbe etme yeteneklerinin incelendiği çalışmada (Bat, 2006), 3 gün su içerisinde bekletilen hidrojel numunelerinin kendi kütlelerinin 3,5 katı kadar suyu absorbe edebildiği görülmüştür. Kil ilave edilen hidrojellerde şişmenin çok değişmediği ve şişme oranının %223-314 arasında olduğu, grafen oksit ilaveli hidrojellerde ise şişmenin azaldığı ve şişme oranının %177-281 arasında olduğunu rapor edilmiştir.

Paulino ve ark. (2006), poliakrilat, poliakrilamid ve modifiye arap zamkı ile süper absorban hidrojel (SH) sentezlemişler ve MB absoprsiyonunda bu hidrojelin iyi bir performans sergilediğini belirtmişlerdir. Adsorbanın maksimum absorpsiyon kapasitesi, 48mg/g olarak hesaplanmış bu kapasite değerinde çözeltideki MB'nin %98'inin

uzaklaştırıldığı bildirilmiştir. Aynı çalışmada orange II çözeltisi ile de çalışmalar yapılmıştır. Orange II çözeltisiyle yapılan işlemde, MB ile ters bir etki gözlenmiş, hidrojel yalnızca suyu emerek orange II bakımından daha zengin bir çözelti elde edilmiştir. Çözeltideki orange II konsantrasyonu ilk konsantrasyona göre yaklaşık 50 kat artmıştır. Orange II ve MB karışımı ile hazırlanan çözelti ile yapılan diğer bir çalışmada ise adsorban yalnızca MB'yi absorplamıştır. Bu deneyin sonucunda MB ile karşılaştırıldığında, orange II'nin ters bir prosesle adsorbanın seçici absorpsiyon işlemiyle sudan ayrıştırılabileceği belirtilmiştir.

Pourjuvadi ve ark. (2007) yeni bir süperabsorban olan sodyum aljinat/kaolin hidrojel kompozitlerin hazırlanmasında sulu ortamdaki akrilik asitin aşı polimerizasyonu ile sentezlemiş, bu çalışmada metilenbisakrilamid (MBA) çapraz bağlama ajanı, amonyumpersülfat (APS) ise başlatıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen hidrojel kompozitlerin su absorplama kapasitesi reaksiyon değişkenleri olan MBA, APS, AA konsantrasyonları, aljinat/kaolin ağırlık oranlarına bağlı olarak sistemik bir şekilde incelenerek etkileri ve optimum şartlar tespit edilmiştir. Aşılama ve kaolin etkileşimleri, hidrojellerin yapısı FTIR ile yüzey morfolojisi ise SEM ile doğrulanmıştır. Çalışmanın sonucunda; MBA miktarının artışı ile şişme kapasitesinin ters orantıya sahip olduğu, monomer konsantrasyonu artışının şişme kapasitesini artırdığı yine hidrojel kompozitin şişme miktarı pH 1'den 8'e kadar artarken, pH 8-13 arasında ise azaldığı, en iyi şişme davranışının pH 8'de görüldüğü sonuçlarına ulaşılmıştır. Yine aljinat/kaolin ağırlık oranlarının artması, şişme kapasitesi ve jelin şişme içeriğini de artırmıştır. Ayrıca şişme kinetiği incelenmiş ve bu incelemede çeşitli tuz ortamlarında gözlemler yapılmıştır. Süperabsorbent olan hidrojel kompozitin su ve tuz çözeltilerini tutmada iyi bir potansiyele sahip olduğu için, tarım, ilaç ve biyosensör alanlarında kullanımının mümkün olabileceğini ifade etmişlerdir.

Metakrilik asit (MAA) ve n-izopropilakrilamid (N-iPAAm) monomerleri ile yapılan bir çalışmada çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) kullanarak kopolimer hidrojeller sentezlenmiştir (Tian ve ark., 2007). [P(N-iPAAm-co-MAA)] monomer oranının, yüzey aktif madde ve çapraz bağlayıcı içeriğinin hidrojellerin partikül boyutu ve faz geçişi davranışı üzerine etkisi FTIR spektroskopisi, DSC ve DLS tekniği ile incelenmiştir. İyonize olmuş MAA gruplarının P(N-iPAAm-co-MAA) kopolimerine pH'a duyarlılık kazandırıldığından sıcaklığa duyarlılığın ise N-iPAAm

monomerinden kaynaklandığından bahsedilmiştir. Monomer bileşimi ve çapraz bağlayıcı içeriğinin artması, yüzey aktif madde miktarının ise azalmasının hidrojelin parçacık boyutunun arttırdığı belirlenmiş, çapraz bağlayıcı içeriğinin partikül boyutu üzerine etkisinin monomer oranı ve yüzey aktif madde içeriğinin etkisinden daha az olduğu gösterilmiştir. Sıcaklık arttığında parçacıkların büzüldüğü, 100 nm boyutuna kadar veya daha aşağısına küçüldüğü ve 20^{o}C sıcaklıkta yüzey aktif madde miktarı artırıldığında partikül boyutunun 100 nm'nin altına düştüğü belirtilmiştir.

Kitosan/itokonik asit ve metakrilik asit (MAA)'ten oluşan pH'a duyarlı hidrojelin iki kademede sentezlendiği çalışmada, ilk olarak kitosan ile itokonik asit iyonik olarak birbirine çapraz bağlanmıştır. Daha sonra daha iyi mekanik özellikler elde etmek ve ayarlanabilir şişme için çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) ve MAA monomeri eklenerek kitosan/itokonik asit arasında çapraz bağ serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Milosavljevic ve ark., 2010). Hidrojel örnekleri FTIR Spektroskopisi, SEM, TGA, XRD ile incelenmiş ve pH 2 ile pH 8 arasında şişme oranları gözlemlenmiştir. Hidrojel bileşiminin, hidrojelin yapısı, mekanik ve ısıl özellikleri, morfolojisi ve şişme kinetiği üzerine büyük etkisi olduğu belirlenmiştir. Çok gözenekli morfolojiye ait jellerin kitosan/itokonik asit ağ yapısının iri olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bunun nedeninin hidrojelin yapımının ikinci aşamasında çapraz bağlanmayı iri kitosan/itokonik asit ağ yapısının sterik engelden dolayı azalttığı söylenmektedir. Jellerin değişik pH'lardaki tampon çözeltilerinde absorpsiyon açısından önemli değişimler gösterdiği, asidik tamponlarda absorpsiyonun az olduğu ve pH 6'dan büyük olan tampon çözeltilerde ise adsorpsiyonun fazla ve yavaş olduğu belirlenmiştir.

Tekstil boyar maddelerinin akıllı hidrojeller ile uzaklaştırılması ile ilgili yapılan bir çalışmada ise, çapraz bağlı poli(3-akrilamidopropiltrimetilamonyumklorür) P(AMPTCl), poliakrilik asit P(AAc) ve P(AMPTCl-co-AAc) kopolimerik hidrojellerin hazırlanması, karakterize edilmesi ve tekstil boyar maddesi absorpsiyonundaki kullanımı amaçlanmıştır. Ağ yapılı P(AMPTCl-co-AAc) kopolimerik hidrojelleri; AMPRCl ve AAc monomerlerinin radikalik polimerleşme tepkimesiyle hazırlanmış, çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), redoks başlatıcısı ve hızlandırıcısı olarak amonyum persülfat (APS) ve N,N,N,N,'-tetrametilendiamin (TEMED) kullanılmıştır. Hidrojellerin spektroskopik incelemeleri FTIR ile yapılmış, deiyonize suda ve boya çözeltilerinde P(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin dinamik şişme deneyleri ve

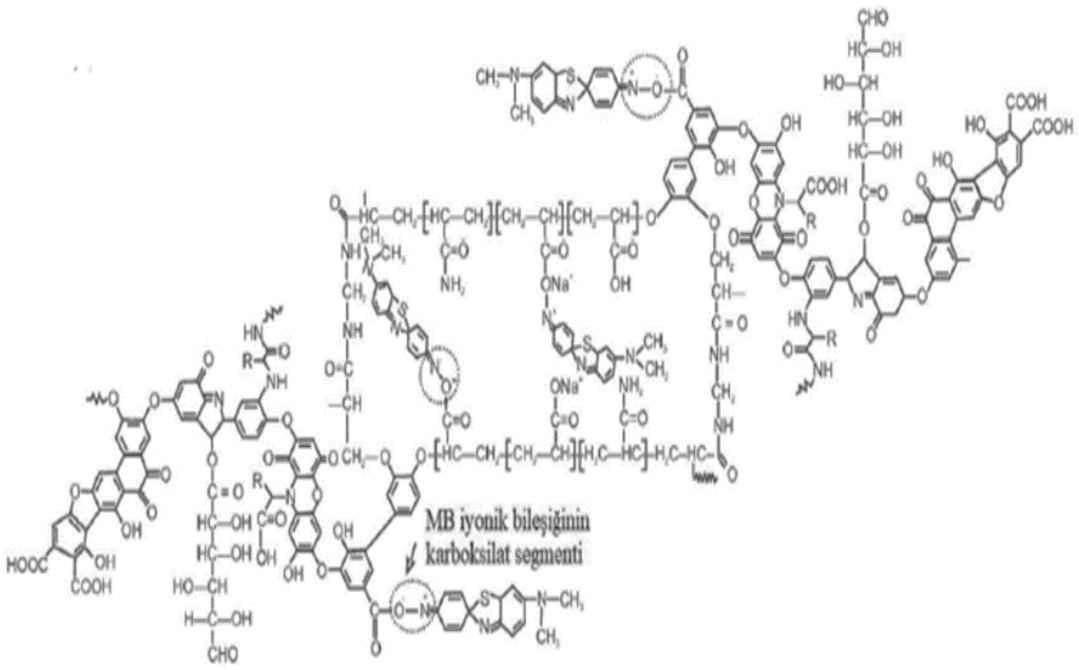
parametreleri hesaplanmıştır. Hidrojellerin şişme davranışına ortam pH'ı ve iyonik şiddetinin etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen kuru halde P(AMPTCl-co-AAc) ve P(AAc) hidrojellerinin oldukça sert ve dayanıklı olduğu, P(AMPRCl) hidrojellerinin ise kuru halde yumuşak ve yapışkan yapıda olduğu gözlenmiştir (Güntekin, 2010). P(AMPTCl-co-AAc) ve P(AAc) hidrojellerinin de iyonize suda şişmiş halde iken parçalanmadığı ve mekanik dayanımının yüksek olduğu fakat P(AMPTCl) hidrojellerinin deiyonize suda şişmiş halde iken parçalandığı ve mekanik dayanımının oldukça az olduğu gözlenmiştir. P(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerine RBO-3R ve RBB-R tekstil boyar maddesi adsorpsiyonunun, hidrojellerin amonyum grupları ile boyar maddelerin sülfo grupları arasında oluşan etkileşim sonucu gerçekleştiği IR spektrumu değerlendirmelerinden anlaşılmıştır. pH duyarlı denge şişme çalışmaları sonucu P(AAc) hidrojeli için tipik pH'a duyarlı şişme eğrisi elde edilirken, P(AMPRCl-co-AAc) hidrojelinin şişme eğrisinin daha çok P(AMPTCl) hidrojelinin şişme eğrisine benzediği ve P(AAc) polimerinin ise şişme davranışı fazla göstermediği, ancak iyonik şiddeti 0,1M çözeltide P(AAc) polimerinin şişme davranışının az da olsa sağlandığı görülmüştür. P(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin şişme kinetiği çalışmalarından; deiyonize su ve RBO-3R, RBB-R, RBO-3R+RBB-R boyar madde çözeltilerinde sonuçların birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir. n difüzyon üsteli değerinin $0,5<n<1$ sıralamasına uyduğu ve hidrojellere çözücü difüzyonunun Fick tipi olmayan difüzyon türünde olduğu anlaşılmıştır. Hazırlanan P(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin 20^{o}C ve 35^{o}C'de RBO-3R, RBB-R ve RBO-3R+RBB-R boyar madde adsorpsiyon ve absorpsiyonları çalışılmış, sonuçta absorpsiyon izotermlerinin Langmuir tipine uygun olduğu, boyar maddelerin %90'dan fazlasını absorplandığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre; P(AMPTCl-co-AAc) hidrojellerinin tekstil boyar maddelerini tekli ve çoklu halde bulundukları ortamdan çok verimli bir şekilde uzaklaştırdıkları görülmüş, kimyasal yapı olarak çalışılan boyar maddelere benzeyen boya moleküllerini de bu şekilde atık sulardan absorplayabileceği anlaşılmıştır. P(AMPTCl-co-AAc) kopolimerik hidrojellerinin tekstil boyalarının neden olduğu çevre kirliliğinin önlenmesinde iyi bir absorban olarak kullanılabileceğini belirtmiştir.

Kapan ve Kaşgöz, (2011) çalışmasında Akrilamid (AAm) ve itakonik asit sodyum tuzu (IANa)'u kullanılmış, montmorrilonit varlığında PEG 400 diakrilat çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Ürünün şişme derecesi, karakterizasyonu ise XRD ve FTIR ile yapılmıştır. Montmorillonit ilavesinin itakonik asit jelasyonunu arttırdığı görülmüştür.

Hidrojel yapıya düşük oranda montmorillonit eklenmesi şişme derecesini artırmıştır. Brilliant cresyl blue (BCB) polimerin su çözeltisindeki boya adsorpsiyonunu hesaplamak için kullanılmıştır. Hidrojelin 30 dk içinde BCB'yi adsorpladığı izlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ise yalancı ikincil kinetik modele uymaktadır. Nanokompozitin denge izotermi Freundlich ve Langmuir izotermleri kullanılarak analiz edilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Langmuir izoterm modeli ile uyuşmaktadır. Bu yeni hidrojel nanokompozitleri ile ilgili olarak, özellikle tekstil endüstrisinde birçok soruna neden olan katyonik boyaları gidermede hızlı, duyarlı ve yüksek kapasiteli adsorbent malzeme olarak kullanılabilir sonucuna varılmıştır.

Chen ve ark., (2011) serbestçe hareket eden uçları bulunan N,N-dietilakrilamid (DEA) ve 2-DMAEMA polimer zincirlerini poli(DEA-co-DMAEMA) şebekelerinin omurgası üzerine aşılayarak, çift duyarlı tarak tipi aşılanmış hidrojeller elde etmişlerdir. Poli(DEA-co-DMAEMA) makromonomerinin yapısı NMR ve FTIR Spektroskopisi ile incelenmiştir. Besleme ürünlerinin, sıcaklığın ve pH'ın, hidrojellerin şişme davranışı üzerine etkisi araştırılmış, aşılanmış hidrojellerin çeşitli sıcaklık ve pH derecelerinde daha iyi şişme davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. Poli(DEA-co-DMAEMA) makromonomerinin oranı artıkça özelliklerdeki iyileşmeler artmıştır.

Singh ve Singhal (2012) yaptıkları bir çalışmada, akrilik asit (PAAc), akrilamid (AM) ve sodyum hümat (SH) esaslı bir süper absorban hidrojeli serbest radikal kopolimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Elde edilen poli(AAc/AM/SH) hidrojeli ile Cu^{+2} iyonu ve metilen mavisinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Şekil 3.1'de metilen mavisinin boya moleküllerinin poli(AAc/AM/SH) hidrojeli tarafından uzaklaştırılması için öngörülen mekanizma yer almaktadır. Bu çalışmada, toplam monomer miktarına göre ağırlıkça %0,50-4,76 arasında değişen SH konsantrasyonunun hidrojellerin şişme özelliklerine etkisi de araştırılmıştır. Ağırlıkça %2.43 SH içeren hidrojelin, 724 g_{su}/g hidrojel ile maksimum su absorpsiyonuna ulaştığı belirlenmiştir. Sulu çözeltiden Cu^{+2} ve metilen mavisi uzaklaştırma çalışmalarında ise Cu^{+2}'nin 1000 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 299 mg/L, metilen mavisinin 320 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 269 mg/L sonucuna ulaşmışlardır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde poli(AAc/AM/SH) hidrojelinin boyanın ve ağır metallerin atık su ve çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.1. Metilen mavisinin boya moleküllerinin süper absorban poli(AAc/AM/SH) hidrojeli tarafından uzaklaştırılma mekanizması (Singh ve Singhal, 2012)

Polimetakrilik asit (PMAA), bentonit, selüloz ile gerçekleştirilen aşı kopolimerizasyon reaksiyonunda MBA ve potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) varlığında yeni bir IPN hibrit hidrojel sentezlenmiştir. Anirudhan ve Tharun (2012) sentezledikleri bu hibrit hidrojeli (PMAA-g-Cell/Bent) metilen mavisinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmada çözelti pH 6,5'te iken maksimum adsorpsiyon seviyesine ulaşılmış ve 180 dk içerisinde adsorpsiyon dengeye gelmiştir. PMAA-g-Cell/Bent hidrojelinin tekrarlanabilirlik çalışmalarında ise adsorpsiyon kapasitesinin rejenerasyon işleminden etkilenmediği sonucuna ulaşılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada hidrojelin 371,67 mg/g adsorpsiyon değeri ile metilen mavisinin su ve atık sudan uzaklaştırılması için alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

2-(dimetil amino)etil metakrilat (2-DMAEMA) monomerinden Laponit XLG ve Laponit XLS killerini çapraz bağlayıcı olarak kullanarak birbirinden bağımsız nanokompozit hidrojeller sentezlemiş, FTIR spektroskopisi, X-ışını, SEM ve verimlilik analizi ile Laponit XLS kilinin PDMAEMA hidrojeli için uygun çapraz bağlayıcı olduğu, kilin hidrojel içerisinde düzgün dağılımı sayesinde daha homojen ve daha yüksek verimli hidrojel elde edildiği gözlemlenmiştir. XLS kili ile hazırlanan jel belirgin şekilde pH ve

sıcaklık duyarlılığına sahiptir. En düşük kil oranıyla elde edilen jel, en düşük kritik çözelti sıcaklığına sahip jel olmuştur ve bu sıcaklık insan vücudu sıcaklığına yakın ölçümlenmiştir. Bu nedenle bu jelin ilaç salımı uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir (Chen ve ark., 2013). Kimyasal çapraz bağ ajanı ve sentezlenmiş diğer jellerle kıyaslandığında XLS kili ile hazırlanan jelin mekanik özelliklerinde, şişme ve büzülme oranlarında belirgin şekilde iyileşmeler görülmüştür. XLS kili ile hazırlanan jelin özelliklerinin kil oranı kontrolü ile ayarlanabileceği sonucuna varılmıştır.

N-metakriloil-(L)-sistein (MAC) fonksiyonel monomeri kullanılarak çevre sularından As^{+3} ve As^{+5} uzaklaştırılması için arsenik baskılanmış nanopartiküllerin hazırlandığı bir çalışmada MAC, arsenik iyonlarının sisteinin tiyol gruplarına olan yüksek afinitesi nedeniyle kompleksleştirici fonksiyonel monomer olarak kullanılmıştır (Bektaş, 2013). As^{+3} ve As^{+5}'e özgü boşluklar içeren iki farklı (As^{+3}-IIP ve As^{+5}-IIP) arsenik baskılanmış nanopartiküllerin incelenmesi FTIR, Raman spektroskopisi, SEM kullanılarak yapılmıştır. As^{+3}-IIP ve As^{+5}-IIP nanopartiküller için sırasıyla pH 5.0 ve pH 8.0'da maksimum arsenik adsorpsiyon kapasiteleri 372.5 µg As^{+3}/g ve 189.4 µg As^{+5}/g olarak bulunmuştur. As^{+3}-IIP ve As^{+5}-IIP nanopartiküllerinim seçicilik katsayılarının belirlenmesi amacıyla $PO4^{-3}$, $SO4^{-2}$ ve $NO3^{-}$ anyonları varlığında seçicilik deneyleri yapılmıştır. Çevre sularından arsenik uzaklaştırılması için yapılan çalışmalarda %95 oranında uzaklaştırma etkinliğine ulaşılmıştır. Son olarak, As-IIP nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirlik deneyleri yapılmıştır ve adsorpsiyon kapasitelerinde kayda değer oranda bir azalma saptanmamıştır. As-IIP nanopartiküllerinde adsorplanan As iyonlarının desorpsiyonu için 50 mL EDTA (pH 4.0) çözeltisi desorpsiyon ajanı olarak kullanılmıştır. As^{+3}-IIP ve As^{+5}-IIP nanopartiküllerinin en az 10 kez tekrarlanan adsorpsiyon çalışmasında, desorpsiyon oranları sırasıyla %97 ve %95 olarak kaydedilmiştir. Desorpsiyon oranı, bu nanopartiküller için oldukça yüksektir ve As adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadığı sonucuna varılmıştır. İyon baskılama teknolojisi ile As-IIP nanopartiküller hazırlanarak, çevre sularından arseniğin yüksek seçicilik ve verim ile uzaklaştırılması yapılabilir sonucuna ulaşılmıştır.

Polietilen glikol diakrilat makromonomeri (PEGM) kullanılarak jelatin ve kitosan (CS) doğal polimerleri ile iç içe geçmiş yarı ağsı (yarı-IPN) hidrojel yapılar üretildiği ve uygulamalarının araştırıldığı bir çalışmada, çalışma üç ana aşamadan meydana gelmiştir (Bedel 2013). İlk kısımda jelatin/PEGM yarı-IPN hidrojelleri, UV başlatıcılı sistemle

$NaHCO_3$ gözenek oluşturucuları varlığında PEGM (Mn:700) ile jelatinin farklı molekül ağırlıklarında üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Bu hidrojellere model ilaç olarak gentamisin yüklenmiş ve gentamisinin pH: 1.2 ve 7.4'deki salınımları hesaplanmıştır. Gentamisinin pH:1.2'de pH:7.4'e göre daha hızlı salındığı ve genellikle istenen yavaş salınımın pH 7.4 ortamında gerçekleştiği bulunmuştur. Artan jelatin molekül ağırlığı ile ilaç salım hızının azaldığı görülmüştür. İkinci kısımda, CS/PEGM (Mn:400) yarı-IPN hidrojelleri, gözenek oluşturucu olarak molekül ağırlığı 2000 olan polietilenglikol (PEG) (PEG2000)'in ve $NaHCO_3$'ın kullanılmasıyla amonyum persülfat (APS)/tetraetilenmetilendiamin (TEMED) redoks başlatıcılı sistemi ile üretilmiştir. Hidrojel üretiminden önce CS'nin molekül ağırlığı, deasetilasyon derecesi hesaplanmış ve sırasıyla 69183 g/mol ve 75-80 olarak bulunmuştur. Üretilen hidrojellerin denge şişme değerlerinin ve gözenek büyüklüklerinin çok küçük olduğu belirlenmiştir. Hidrojellerin antibakteriyel aktivite göstermemesi PEGM'in düşük molekül ağırlığına ve küçük hidrojel gözenek boyutlarına bağlanmıştır. Son kısmında ise antibakteriyel aktivite gösterebilecek daha büyük gözenek yapılı CS/PEGM yarı-IPN hidrojellerin üretilmesi planlanmıştır. Hidrojeller PEG2000 ve $NaHCO_3$ gözenek oluşturucuları varlığında APS/TEMED kimyasal ve UV başlatıcı sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. CS, PEG2000 ve $NaHCO_3$'ın PEGM ile tek başına kullanılması durumunda büyük ve gözenekli hidrojel yapısı elde edilemezken CS'nin PEG2000 veya $NaHCO_3$ ile kullanılması arzu edilen gözenekli hidrojel yapısının oluşumuna neden olmuştur.

Akrilamid ve çeşitli killerin kullanıldığı (montmorillonit ve kaolin) süperabsorbent nanokompozit sentezini; akrilamit/kil (montmorillonit ve kaolin) kompoziti sulu ortamda serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Çalışmada kompozit diamine ve EDTA ile modifiye edilmiş olup, FTIR, SEM, XRD, TGA ile karakterize edilmiştir. PAm/Montmorillonit (PAM) ve PAm/Kaolin (PAK) nanokompozitlerinin çeşitli pH seviyelerinde metal iyonları olan Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2} ve Zn^{+2} tutma kapasiteleri bulunmuştur. Ayrıca metal iyonlarının su içinden şelatlanması çalışılmıştır (Dıdehban ve ark., 2014). Karboksil, sülfonik, hidroksil ve amino gruplarının metalleri daha iyi absorpladığı sonucuna ulaşılmış, karboksil grup ihtiva eden EDTA'nın ana bileşen olduğu kararına varılmıştır. pH 4, 6, 8 seviyelerinde Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, ve Zn^{+2}'nin atomik absoprsiyon teknikleri ile ölçümleri yapılmış, tüm durumlarda pH artışının metal absorplama kapasitesini artırdığına ve PAM'ın PAK'tan daha iyi

absorplama kapasitesine sahip olduğu, en fazla Zn^{+2}, en az ise Cu^{+2}'nin tutulduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Süspansiyon şeklinde hazırlanmış nano boyutta silika parçacıkları (NPs) kullanarak polimetakrilik asit (PMMA/SiO_2) nanokompozit hidrojellerini sentezlendiği çalışmada (Panic ve ark., 2014) SEM ve TEM metodları ile polimer matrisindeki nano parçacık dağılımının parçacık konsantrasyonuna bağlı olduğu analiz edilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda (ağırlıkça %13,9'a kadar), nanoparçacıkların tekli nanoparçacıklar halinde düzgün şekilde dağıldığı görülmüştür. Nanoparçacık konsantrasyonundaki artış ile homojen bir şekilde dağılmış nano ölçekli kümeleşmeler oluşurken, silika konsantrasyonundaki daha fazla artışın PMAA ile kaplanmış karşılıklı etkileşimli nanosilika parçacıklarından oluşan homojen yapıların oluşumuna yol açtığı görülmüştür. Şişme denemelerinde nano boyuttaki silikaların parçacık ara yüzünde kuvvetli bir biçimde adsorbe edilen ince bir polimer katmanın oluşumuna neden olan PMAA zincirleriyle etkileşime giren yapışkan dolgu maddeleri olarak davrandıklarını doğrulamıştır. Adsorplanmış polimer tabakasının kalınlıkları aynı zamanda şişme kinetik parametreleri, nano parçacık boyutu ve konsantrasyonu ile değişmektedirler. Nano silika ile PMAA'yı yumuşak bir hidrojel ağı içinde birleştirmek ile nanopartiküllerin stabilize edilmesinin sağlandığı ve elde edilen nanokompozit hidrojellerin saf polimer matriksine kıyasla daha iyi mekanik özellikler elde edildiği vurgulanmıştır. En iyi dinamik ve mekanik özellikler homojen bir şekilde dağılmış nano boyuttaki silikaların PMAA matrisi içinde küme oluşumu ile sağlanmıştır.

Akrilamid (AAm) ve akrilik asit (AA) monomerlerinden sulu çözeltide 2,2-azobis (2-Amidinopropan) hidroklorür (V-50) başlatıcı bileşiği ve NMBA çapraz bağlama bileşiği ile yüksek şişme özelliğine sahip hidrojellerin elde edildiği çalışmada, AAm/AA monomer oranının ve çapraz bağlayıcı bileşiğinin miktarının şişme üzerindeki etkileri incelenmiştir (Rivera ve ark., 2016). Hidrojellerin şişme özelliklerinin hidrojeldeki AA ünitelerinin karboksilik gruplarının varlığından ve polimer zincirlerindeki çapraz bağlayıcı miktarından etkilendiği görülmüştür. AAm/AA oranı 70/30 olduğunda maksimum şişme derecesi elde edilmiştir. Bu monomer oranında 1 gram kuru hidrojel 69,2 g su ile şişmiştir. Bu da hidrojelin kendi ağırlığının yaklaşık %7000'ni kadar şişebildiğini göstermektedir. Hidrojelin şişme kinetiği incelenmiş ve %1 NMBAM çapraz bağlayıcı bileşiği ile sentezlenen 20,4 ile 82,6 (g/g) arasındaki şişme oranına sahip tüm

AAm/AA kompozisyonları için ikinci dereceden bir kinetik model uygun görülmüştür. Suyun hidrojel içerisine difizyonunun Fick tipi olmayan difizyon modeli olduğu tespit edilmiştir. Hidrojel ile sulu çözeltiden remazol kırmızı 3BS (RR3BS) boyasının adsorpsiyonu incelenmiş ve 130 mg/L boya içeren sulu çözeltiden 1 gram kuru hidrojel maksimum 44,19 mg boya adsorplayabilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin Langmuir modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

Akrilamid/Potasyum3-sülfopropil metakrilat (AAm/KSM) ve Akrilamid/Potasyum3-sülfopropil metakrilat/Bentonit (AAm/KSM/BENT), Akrilamid/Potasyum3-sülfopropil metakrilat/Sodyum aljinat (AAm/KSM/SAL) elde edildiği bir çalışmada, PEG çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış ve hidrojeller serbest radikalik polimerleşme tepkimesi ile hazırlanmıştır. Kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak, hibrit hidrojellerin yüzey gözenekliliği ise SEM ile incelenmiştir. Hazırlanan çapraz bağlı hibrit hidrojel ve semi-IPN hidrojellerin su/sıvı soğurum özellikleri 25^{o}C dinamik su/sıvı soğurum testleri ile elde edilmiştir (Kasım, 2016). Elde edilen veriler yardımıyla absorpsiyon kinetiği ve difüzyon mekanizması ile ilgili parametreler hesaplanmıştır. Yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla ise model molekül olarak violet (menekşe) seçilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde denge su/sıvı soğurum değerleri, çapraz bağlı yapıda bulunan KSM miktarının artışı ile uyumlu bir artış göstermiştir. Bentonit içeriğinin değişimi yönünden incelenen çalışmada ise 60 mg KSM içeren jellerde bentonit miktarının artmasıyla su/sıvı soğurum değerlerinde artış görülmüştür. Sodyum aljinat içeriği açısından incelendiğinde ise 60 mg KSM içeren hidrojellerde sodyum aljinat miktarının artmasıyla su/sıvı soğurum değerlerinde artış görülmüştür. Hidrojellerin biyouyumluluğunun göstergesi olarak değerlendirilen dengede su/sıvı kapasitesi değerleri 0,3830–0,9536 arasında değişmiştir. Bu değerler biyouyumluluk için gerekli 0,60 değerinin üzerinde bulunmuştur. Ayrıca violet kullanılarak yapılan yüzey soğurum testi sonuçlarında hidrojellerin violet için iyi absorban oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Tüm bu değerlendirmeler ışığında hidrojellerin çevrede belirlenen kimyasalların, istenmeyen, kirlilik yaratan boyar madde, ağır metal iyonları, radyoaktif element iyonları, atık sularda bulunabilecek toksik maddeler, deterjan türü organik maddeler vb. kirleticileri üzerine soğurarak değişik ortamlardan uzaklaştırabilecekleri kanısına varılmıştır.

Ahmad ve ark. (2017) yaptıkları bir araştırmada hidrojel kompozitlerde pirinç kabuğu biyoçarı ve uçucu kömür tozu karışımı kullanılarak hidrojelin ağır metalleri tutma kapasitesini artırmak amaçlanmıştır. Elde edilen hidrojel kompozitler çeşitli analiz metotlarıyla BET, TGA, FESEM karakterize edilmiştir. Bu kombinasyon pirinç kabuğu biyoçarı hidrojeli/kömür tozu (HRB-CFA) olarak adlandırılmıştır. MBA'nın çapraz bağlayıcı APS ise başlatıcı olarak kullanıldığı bu çalışmada akrilamid içine pirinç kabuğu çarı eklenmiştir. Organik kirlilikleri tutmak için, aktif karbonun pahalı bir malzeme olması, HRB-CFA ise daha düşük malzeme fiyatı, çevre için ileride yenilenebilir kaynak oluşturması nedeniyle cazip olmaktadır. Karbon uçucu külünün, aktif karbon kadar yüzey alanına sahip olmamasına rağmen, kirli sulardan ağır metalleri ayırmada katalitik rol oynadığı bildirilmiştir. HRB-CFA kompozitinde CFA oranı artıp HRB oranı düştüğünde; nem, uçucu madde, sabit karbon miktarı da düşmektedir. HRB-CFA oranı yarı yarıya olduğunda ise en iyi yüzey alanı, por hacmi ve por boyutuna sahip olduğu BET analizi ile ispatlanmıştır. Çalışmada HRB-CFA'nın kirli sulardan ağır metalleri tutmada sinerjik etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Pirinç kabuğu çarının kullanıldığı bir başka çalışmada ise pirinç kabuğu çarı/Poli(Akrilik asit-co-akrilamid) süper emici hidrojellerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve şişme davranışlarının incelenmiştir. Bu çalışmada malzeme aşı polimerizasyonu ile sentezlenmiş, pirinç kabuğu çarının karışabilirliği, şekli, şişme davranışı, kinetiği ve pH yanıtları değerlendirilmiştir (Pan ve ark., 2017). Hidrojellerin özellikleri FTIR, TGA, BET ile tespit edilmiştir. Pirinç kabuğu çarının akrilik asit içine aşırı eklenmesi geniş agromerat oluşumuna neden olabileceği için, düşük oranda kullanılmıştır. Pirinç kabuğu çarı/Poli(Akrilik asit-co-akrilamid) süper emici hidrojellerin hazırlanmasında APS radikal başlatıcı ve NMBA çapraz bağlama ajanı olarak kullanılmıştır. Polimer yapıdaki hidrojen bağları ve kovalent bağlar nedeniyle pirinç kabuğu çarı %1'den daha az oranlarda kullanılmıştır. Aşırı pirinç kabuğu çarı miktarı komponentlerde mikrofaz ayrımı yapılırken geniş aglomerler ve ara yüzey etkileşimlerine neden olmuştur. Şişme kapasitesi ve şişme oranı pirinç kabuğu çarı %1'e kadar arttıkça artmış, %1'den sonra ise eklenmesi şişme değerleri düşürmüştür. %1 pirinç kabuğu çarı içeren süperabsorbent hidrojel en yüksek su tutma kabiliyeti göstermiştir. Polimer zincirdeki –COO grupları nedeniyle pH 6'dan pH 8'e kadar su absorpsiyonu tampon etkisi göstermiştir. SEM sonuçlarından kompozitteki pirinç kabuğu çarının kaba bir yüzey oluşturduğu, TGA sonuçlarından ise termal dayanımı artırdığı belirlenmiştir. Bu

nedenlerle uygun pirinç kabuğu çarı miktarı içeren kompozitler birçok alanda kullanılabilir sonucu ortaya çıkmıştır.

Metakrilik asit esaslı montmorillonit kili içeren hidrojel kompozitlerin özelliklerinin incelendiği bir çalışmada anyonik metakrilik asit (MAA) monomeri ile farklı miktarlarda; katyonik 2-(dimetilamino)etil metakrilat (2-DMAEMA) ve 2-(dietilamino)etil metakrilat (2-DEAEMA) monomerleri ile N,N'-metilenbis(akrilamid) (NMBA) çapraz bağlama bileşiği olarak, montmorillonit (Mt) nano parçacık bileşiği olarak ve potasyum persülfat-potasyum bisülfit ($K_2S_2O_8/KHSO_3$) çifti başlatıcı olarak kullanılmıştır. Serbest radikal katılma polimerizasyonu ve eş anlı (in situ) polimerizasyon tekniği kullanılarak sulu çözeltide, poliamfolit yapıda, hidrojel (H), gözenekli yapıda hidrojel (GH), nanokompozit hidrojel (NH) ve gözenekli yapıda nanokompozit hidrojel (GNH) ürünleri elde edilmiştir. Elde edilen hidrojellerin karakterizasyonu FTIR ve X ışını kırınımı (XRD) analizleriyle ile yapılmış. Tüm hidrojellerin deiyonize suda ve ortam pH'ına bağlı olarak şişme davranışları ve kinetiği, suyun difüzyon modeli, sulu çözeltilerden asidik indigo karmin boyar maddesi adsorpsiyonları, adsorpsiyon izotermleri ve hangi kinetik modele uygun olduğu incelenmiştir (Uğur, 2018). Çalışmanın sonunda, tüm ürünlerin poliamfolit yapıda ve sulu çözeltilerde pH değişimine duyarlı zwitter iyon özelliğinde olduğu, başlangıç beslemede monomer oranlarını ve tipini değiştirmek suretiyle farklı izoelektrik nokta (IEN) pH değerlerine sahip poliamfolitlerin sentezlenebileceği, dolayısıyla çalışmada sentezlenen ürünlerin pH'a duyarlı jel olarak geniş bir uygulama alanına sahip olabileceği vurgulanmıştır. Suyun jel sistem içerisine difüzyonunun Fick tipi olmayan davranış modeline uygun olarak gerçekleştiği, tüm ürünlerin, çalışma şartlarında, sulu çözeltilerden asidik boyar madde indigo karminin adsorsiyon kinetiğine, poliamfolit ağındaki polimer zincirlerinde bulunan katyonik monomer birimlerinin hem tipinin hem de miktarının etkin olduğu belirlenmiştir. Jelin yapısının nanokompozit ve/veya gözenekli olmasının, boyar maddenin adsorpsiyonuna boyar madde molekülünün hızla jelin dış yüzeyinde tutunup difüzyonunu engellemesi nedeniyle olumlu bir katkısının olmadığı belirlenmiştir. Gözenekli poliamfolit hidrojel sentezlerinde, ürünler asidik boyar madde adsorpsiyonu işlemlerinde kullanılacak ise, gözeneklilik oluşturma ajanı olarak anorganik tuzların kullanılmasının uygun olmadığı belirtilmiştir. Tüm ürünler için sulu çözeltiden asidik boyar madde adsorpsiyonunun pseudo ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu, genelde ürünlerin üç adsorpsiyon izoterm modeline de (Freundlich, Langmiur ve BET izotermleri) uygun

davranış gösterdiği ancak Freundlich izotermine daha uygun davranış gösterdikleri saptanmıştır. Poliamfolitlerin biyouyumlu protein benzeri davranışlar sergileyen ürünler olması nedeniyle, çalışmada incelenen kullanım alanının dışında bir alanda pH'a duyarlı ürünler olarak ilaç/gen salımı ve biyonanoteknoloji alanlarında kullanılabileceği öngörülmüştür.

Tang ve ark. (2018) metilen mavisi (MB) ve rodamin B (RB) boyalarını karıştırarak sulu çözeltiler hazırlamışlar, bu çözeltilerden boyaları uzaklaştırmak için ise kitosan aşılı poli(akrilik asit-ko-2-akrilamid-2-metilpropan sülfonik asit) ile CTS-g-P(AA-co-AMPS) hidrojelini sentezlemişlerdir. Boya çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları, başlangıç pH değerleri, temas süreleri, iyonik kuvvet ve adsorban miktarı gibi adsorpsiyon koşullarının, adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. MB ve RB için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 936 ve 556,9 mg/g olarak tespit edilmiş, mevcut adsorpsiyon bölgelerinin her iki boya molekülü tarafından paylaşıldığı sonucuna varılmıştır. İki boyanın maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin farkının, adsorban ile farklı çekim kuvvetlerinden kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde; hidrojellerle ilgili yapılan bir çok çalışmanın olduğu görülmektedir. Bu çalışmalarda farklı monomerler kullanılarak elde edilen hidrojellere farklı dolgu malzemelerinin eklenmesiyle özelliklerinin değişimi ve hangi alanlarda kullanılabileceği gibi konular araştırılmıştır.

Yapılacak olan bu çalışmada ise farklı monomerler kullanarak AAm temelli hidrojel kompozitler hazırlanarak, özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

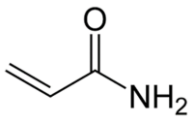
4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalaışmadaki tüm deneyler Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği araştırma laboratuarlarında yapılmıştır. SEM, FTIR, TGA ve XRD analizleri ise Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır.

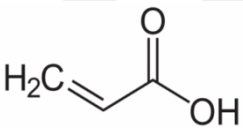
4.1. Hidrojel Sentezinde Kullanılan Hammaddeler

Hidrojel sentezinde kullanılan hammaddeler aşağıdaki gibidir;

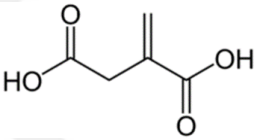
-Monomer olarak akrilamid (AAm), [Sigma-Aldrich, C_3H_5NO], itakonik asit (IA), [Merck, $C_5H_6O_4$] ve akrilik asit asit (AA), [Merck, $C_3H_4O_2$)].



AAm

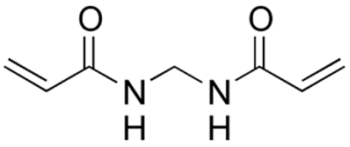


AA



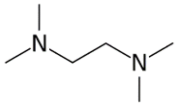
IA

-Çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), [Sigma-Aldrich, $C_7H_{10}N_2O_2$].



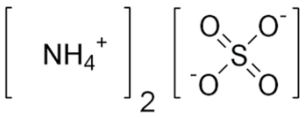
MBA

-Hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametil-etilen-1,2-diamin (TEMED), [Sigma Aldrich, $C_6H_{16}N_2$].



TEMED

- Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS), [Sigma-Aldrich, $(NH_4)_2S_2O_8$].

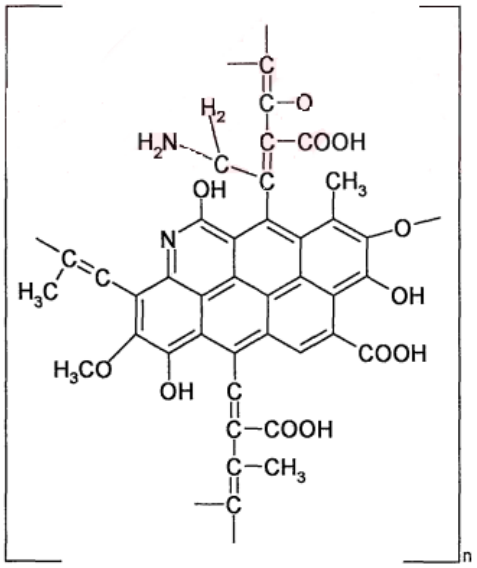


APS

-Dolgu maddesi olarak kalsine kaolin (Kao, $Al_2Si_2O_5(OH_4)$)

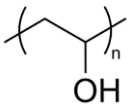
% SiO_2	% Al_2O_3	%Fe_2O_3	% TiO_2
56,0	39,0	0,7	0,4

Kreulen metoduyla (Özkan ve Özkan, 2017) linyitlerden sentezlenen potasyum hümat (PH, $C_9H_8K_2O_4$)



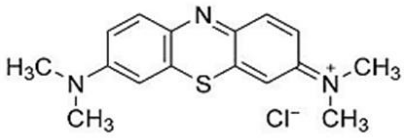
ve pirina çarı kullanıldı.

-Yarı-IPN hidrojellerin sentezi için polivinil alkol (PVA), [Sigma-Aldrich, $(CH_2CHOH-)_n$] kullanıldı.



PVA

-Hidrojellerin şişme testlerinde saf su ve 0.1 M NaCl, pH 2-5-9 tampon çözeltileri ve adsorpsiyon çalışması için de metilen mavisi (MB), [Merck, $C_{16}H_{18}ClN_3S$] kullanıldı.



MB

Metilen mavisi katyonik bir boyar madde olup koyu yeşil renkte kristalleri bulunan toz halinde ve kokusuz bir kimyasal maddedir. Tekstil endüstrisi başta olmak üzere bir çok sektörde (saç boyası, kumaş, kağıt, yün vb.) kullanılan boyar maddelerden biridir.

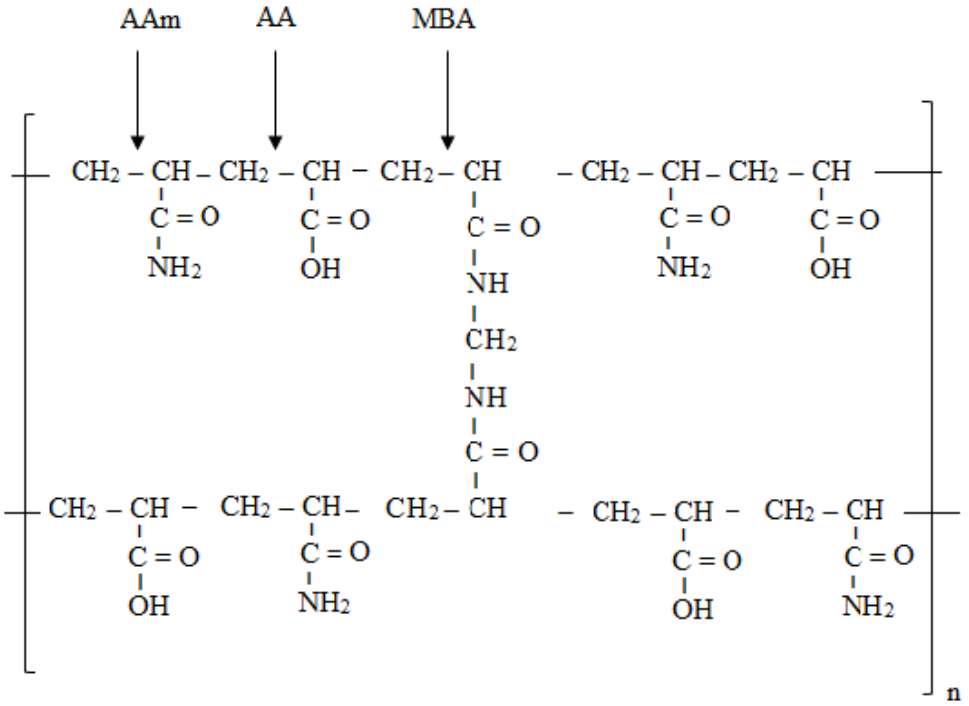
4.2. Hidrojellerin Sentezlenmesi

Bu çalışmada çözelti ortamında, serbest radikalik polimerleşme tepkimesiyle kopolimer, yarı-IPN hidrojel kompozitler üç boyunlu balon içerisinde manyetik karıştırıcılı ve geri soğutuculu düzenekte sentezlenmiştir.

Kopolimer hidrojel sentezi akrilamid tabanlı olmak üzere;
Akrilamid – Akrilik asit ve Akrilamid – İtakonik asit kopolimerleri sentez çalışmaları yapılmıştır.

Akrilamid – Akrilik Asit Hidrojelleri

Hidrojellerin sentezi; Şekil 4.3'de gösterildiği gibi üç boyunlu balon içerisinde manyetik karıştırıcılı sistemde 10 mL saf su içerisinde akrilamid (AAm) ve akrilik asit (AA)'in değişen oranlarında (Tablo 4.1) çözelti ortamı hazırlanmıştır. Bu çözelti homojen hale gelene kadar karıştırılmış sonrasında 0,02 g MBA, 0,02 g APS ve 100 µL TEMED ilave edilerek 60^{o}C'de yaklaşık olarak 30 ila 45 dk içerisinde hidrojeller elde edilmiştir. Hidrojellerin kimyasal reaksiyon mekanizması Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Elde edilen hidrojeller ortamda bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması için 2 gün boyunca oda sıcaklığında saf su ile yıkanmıştır (Şekil 4.4). Saf su ile yıkanan ve şişmiş haldeki hidrojeller 50^{o}C'de etüv içerisinde sabit kütleye gelene kadar kurutulmuştur.



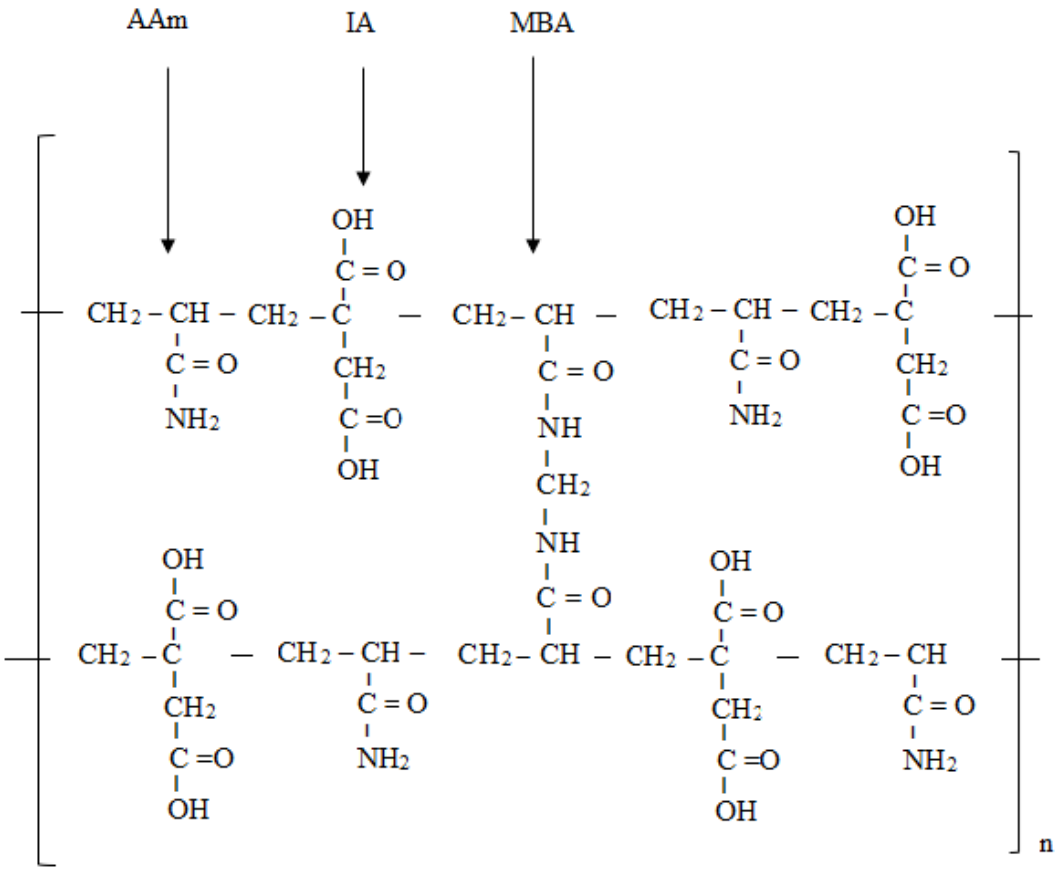
Şekil 4.1. AAm-AA hidrojel sentez mekanizması

Tablo 4.1. Akrilamid-akrilik asit hidrojelleri ve çalışılan oranları

Akrilamid (g)	Akrilamid (mol)	Akrilik asit (mL)	Akrilik Asit (mmol)	MBA (g)	APS (g)	TEMED (µL)	Su (mL)
0,809	0,011	0,200	0,003	0,019	0,018	100	10
0,603	0,008	0,400	0,006	0,015	0,015	100	10
0,503	0,007	0,500	0,007	0,020	0,020	100	10
0,407	0,006	0,600	0,009	0,018	0,018	100	10
0,207	0,003	0,800	0,012	0,021	0,019	100	10

Akrilamid – İtakonik Asit Hidrojelleri

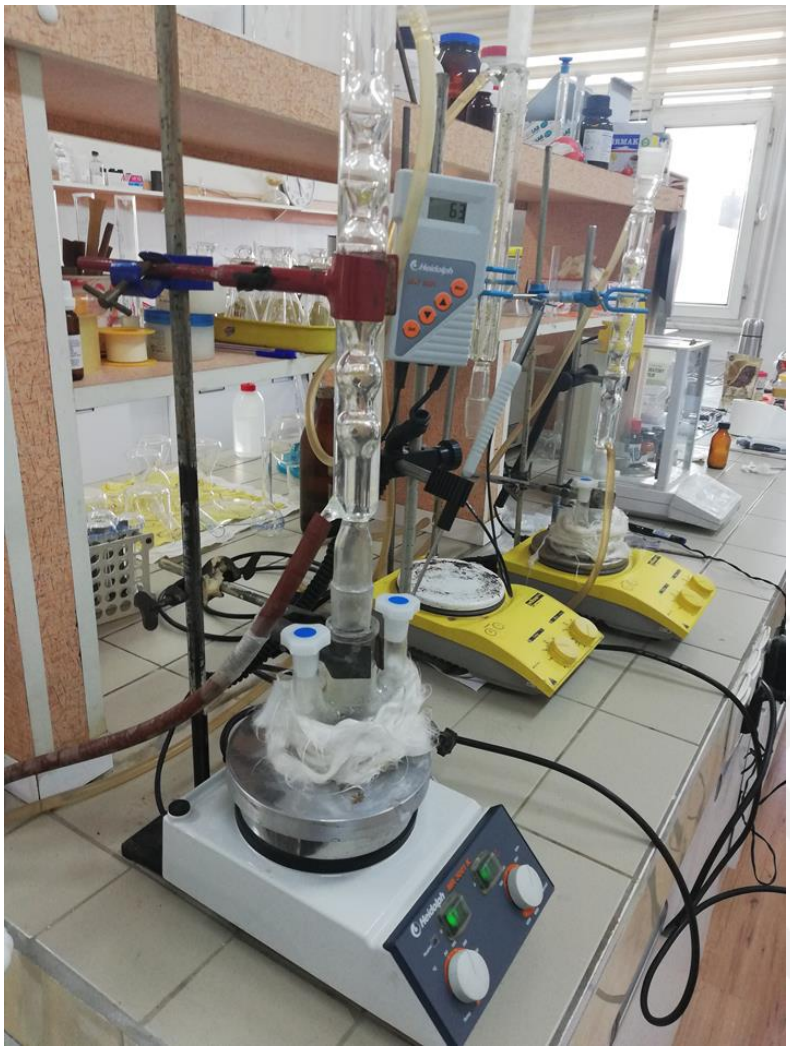
Akrilamid ve itakonik asit hidrojelleri ise Tablo 4.2'deki oranlarda akrilamid ve akrilik asit içeren hidrojellerle aynı şekilde elde edilmiştir. Reaksiyon mekanizması Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



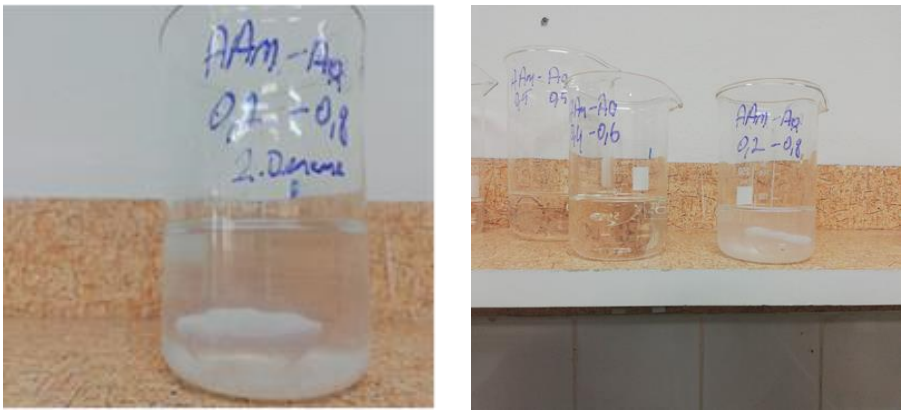
Şekil 4.2. AAm-IA hidrojel sentez mekanizması

Tablo 4.2. Akrilamid-itakonik asit hidrojelleri ve çalışılan oranları

Akrilamid (g)	Akrilamid (mol)	İtakonik Asit (g)	İtakonik Asit (mmol)	MBA (g)	APS (g)	TEMED (µL)	Su (mL)
1,005	0,014	0,0823	0,615	0,0168	0,0148	100	10
1,007	0,014	0,0609	0,461	0,0122	0,0182	100	10
1,004	0,014	0,0408	0,307	0,0118	0,0115	100	10
1,004	0,014	0,0206	0,154	0,0183	0,0182	100	10
1,009	0,014	0,0132	0,077	0,0144	0,0147	100	10



Şekil 4.3. Hidrojel sentez düzeneği



Şekil 4.4. Elde edilen hidrojeller

Yarı-IPN hidrojeller; akrilamid – akrilik asit ve akrilamid – itakonik asit kopolimer hidrojellerine %5'lik PVA çözeltisi 1 mL eklenerek benzer yöntemle elde edilmiştir.

Hidrojel kompozitler; akrilamid – akrilik asit ve akrilamid – itakonik kopolimer hidrojellerine kaolin, potasyum hümat, pirina çarı ve %5'lik PVA çözeltisi eklenerek benzer yöntemle elde edilmiştir.

Hidrojel kompozitler akrilamid – akrilik asit ve akrilamid – itakonik asit için Tablo 4.3'deki şekliyle hazırlanmıştır.

Hidrojel kompozitler sentezlenirken dikkat edilmesi gereken işlem basamakları aşağıdaki gibidir:

1- Balon içerisine belirli miktarda su ilave edilir.
2- Manyetik karıştırıcı dönerken balon içine hangi kompozit hidrojel elde edilmek isteniyorsa ilgili bileşenler (kaolin, çar, potasyum hümat) eklenir. Bu işlemin amacı ilgili bileşenin su içinde homojen bir şekilde dağılmasıdır.
3- Akrilamid - akrilik asit ya da akrilamid – itakonik asit ilave edilir.
4- APS ve MBA ilave edilir.
5- %5'lik PVA çözeltisi eklenir. PVA bileşenler içinde viskozitesi yüksek olduğu için önceden eklenecek olursa kompozit bileşenler çözelti ortamına homojen bir şekilde dağılamamaktadır. Bu nedenle son aşamada eklenmesi iyi bir hidrojel kompozit sentezlenmesine imkan vermektedir.
6- En son olarak reaksiyonu hızlandırıcı TEMED ilave edilerek, 60^{o}C'de 30-45 dk içerisinde reaksiyon gerçekleşmektedir.

Tablo 4.3. Hazırlanan kompozit hidrojeller ve kısaltmaları

No	Kompozit Hidrojel	Kısaltma
1	Akrilamid–Akrilik Asit–Kaolin-MBA–APS-TEMED	AAm-AA-Kao
2	Akrilamid-Akrilik Asit- Kaolin-PVA-MBA-APS-TEMED	AAm-AA-Kao-PVA
3	Akrilamid-Akrilik Asit-Çar-MBA-APS-TEMED	AAm-AA-Ch
4	Akrilamid-Akrilik Asit-Çar-PVA-MBA-APS-TEMED	AAm-AA-Ch-PVA
5	Akrilamid-Akrilik Asit-PVA-MBA-APS-TEMED	AAm-AA-PVA
6	Akrilamid-Akrilik Asit-Potasyum Hümat-MBA-APS-TEMED	AAm-AA-PH
7	Akrilamid-Akrilik Asit-Potasyum Hümat-PVA-MBA-APS-TEMED	AAm-AA-PH-PVA

No	Kompozit Hidrojel	Kısaltma
1	Akrilamid–İtakonik Asit–Kaolin-MBA–APS-TEMED	AAm-IA-Kao
2	Akrilamid-İtakonik Asit- Kaolin-PVA-MBA-APS-TEMED	AAm-IA-Kao-PVA
3	Akrilamid-İtakonik Asit-Çar-MBA-APS-TEMED	AAm-IA-Ch
4	Akrilamid-İtakonik Asit-Çar-PVA-MBA-APS-TEMED	AAm-IA-Ch-PVA
5	Akrilamid-İtakonik Asit-PVA-MBA-APS-TEMED	AAm-IA-PVA
6	Akrilamid-İtakonik Asit-Potasyum Hümat-MBA-APS-TEMED	AAm-IA-PH
7	Akrilamid-İtakonik Asit-Potasyum Hümat-PVA-MBA-APS-TEMED	AAm-IA-PH-PVA

4.3. Hidrojellerin Özelliklerinin İncelenmesi

Hidrojellerin şişme davranışları bu zamana kadar çalışmalarda sıklıkla kullanılan tea-bag metodu (Lu ve ark., 2015) yerine yumurta metodu (egg method) adı verdiğimiz bir yöntemle ölçülmüştür.

Bu metod şekil olarak yumurtayı andıran (Şekil 4.3) içine suyun rahatça girip çıkabilmesi için üstünde ve altında delikler bulunduran plastik bir kapta yapılmaktadır. Elde edilen hidrojeller yumurta içine konulduktan sonra oda sıcaklığındaki saf su içerisine daldırılmış (Şekil 4.4), sudan çıkarılan numune içeren kab kurulanarak, belirli bir zaman periyodunda tartılmış**;** ilk bir saat 5'şer dk arayla sonraki iki saat 30'ar dk, sonraki üç saat 60'şar dk ve sonraki 18 saatte de bir ölçüm yapılarak 24 saat'lik ölçümleri tamamlanmıştır (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Elde edilen sonuçlardan hidrojellerin saf su içerisinde zamana göre şişme kapasiteleri ve denge su içerikleri hesaplanmıştır.

Şekil 4.3. Ölçümlerde kullanılan plastik yumurta

Şekil 4.4.. Plastik yumurta ile yapılan uygulama

Şekil 4.5. Numunelerin fazla suyunun giderilmesi

Şekil 4.6. Şişmiş haldeki hidrojel numunesi

Elde edilen AAm-AA ve AAm-IA hidrojellerinin şişme kapasiteleri ve denge su içeriklerini;

Şişme Kapasitesi (ŞK) için,

Tüm hesaplamalarda; Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'deki oranlarda elde edilen hidrojeller, öncesinde ağırlığı belirlenmiş yumurta içine tartılarak konulmuş, saf su içerisinde yukarıda açıklanan zaman aralıklarında çıkarılarak tartılmıştır. Ölçülen şişmiş hidrojel kütlesini, yumurta içerisine eklenen kuru haldeki hidrojel kütlesinden çıkarıp, o süre içerisinde hidrojel içine alınan su kütlesi bulunmuştur, elde edilen sonuç yine eklenen kuru hidrojel kütlesine bölünmüş, çıkan değer 100 ile çarpılarak ilgili zaman aralığı için %şişme kapasitesi olarak hesaplanmıştır.

$$\%\text{ŞK} = \frac{\text{Mt} - \text{Mo}}{\text{Mo}} \text{x } 100 \qquad (1)$$

Şişme kapasitesinin hesaplanmasında 1 no'lu formül kullanılmıştır. Burada;

M_t: Belirli bir zaman aralığında ölçümü alınan şişmiş hidrojel kütlesi

M_o: Yumurta içerisine tartılarak konulan kuru hidrojel kütlesi'dir.

Denge su içeriği için,

24 saat ölçümünü yaptığımız büyük oranda denge haline gelmiş bulunan hidrojellerin denge şişme anındaki kütlesi, kuru halde yumurta içine konulan hidrojel kütlesinden çıkarılmış, elde edilen sonuç, denge halindeki hidrojel kütlesine bölünerek denge su içeriği hesaplanmıştır (Üzüm ve ark., 2009).

$$\text{DS}\mathbf{i} = \frac{\text{M}_\text{d} - \text{M}_0}{\text{M}_\text{d}} \qquad (2)$$

Denge su içeriği hesaplanmasında 2 no'lu formül kullanılmıştır. Burada;

M_d: Denge haline gelmiş hidrojel kütlesi

M_o: Yumurta içerisine tartılarak konulan kuru hidrojel kütlesi'dir.

Sentezlenen tüm hidrojellerin şişme kapasitesi sonuçları değerlendirilerek en yüksek şişme davranışı gösteren AAm-AA (0,8 g - 0,2 mL) ve AAm-IA (1 g - 0,08 g)

hidrojel oranı bundan sonraki çalışmalarımızda temel hidrojel oranı kabul edilmiş ve bu orana Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te gösterilen miktarlarda PVA, çar, potasyum hümat ve kaolin eklenerek hidrojel kompozitleri hazırlanmıştır.

Tablo 4.4. Akrilamid-akrilik asit için kullanılan malzeme oranları

AAm (g)	0,80	0,80	0,80
AA (mL)	0,20	0,20	0,20
Kaolin (g)	0,05	0,10	0,15
Pirina çarı (g)	0,05	0,10	0,15
Potasyum Hümat (g)	0,05	0,10	0,15
PVA (mL)	0,50	1,00	1,50

Tablo 4.5. Akrilamid-itakonik asit için kullanılan malzeme oranları

AAm (g)	1	1	1
IA (g)	0,08	0,08	0,08
Kaolin (g)	0,05	0,10	0,15
Pirina çarı (g)	0,05	0,10	0,15
Potasyum Hümat (g)	0,05	0,10	0,15
PVA (mL)	0,50	1,00	1,50

Saf su için hesaplanan yönteme benzer şekilde elde edilen tüm hidrojellerin 0,1M NaCl, pH 2, pH 5, pH 9 çözeltileri hazırlanarak bu çözelti ortamlarında da şişme kapasiteleri hesaplanmıştır.

4.4. Tekrarlanabilirlik Çalışmaları

Tekrarlanabilirlik çalışmaları daha önceden ideal karışım oranlarını belirlediğimiz AAm-AA ve AAm-IA hidrojelleri, AAm-AA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA ve AAm-IA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA hidrojel kompozitleri için saf su ortamında 10-30-360 dk ölçümleri alınarak 5 tekrar şeklinde yapılmıştır. Her ölçümde belirlenen süre sonunda ölçüm yapılan hidrojel numunesi kurutulmuş, daha sonra tekrar şişme testine tabi tutulmuştur.

4.5. Sıcaklık Çalışmaları

Sıcaklık çalışmaları daha önceden ideal karışım oranlarını belirlediğimiz AAm-AA, AAm-IA hidrojelleri, AAm-AA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA ve AAm-IA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA hidrojel kompozitleri için 30-45-60-80^{o}C'de şişme testleri yapılmıştır. Her bir sıcaklık için 15-30-60-360 dk zaman aralıklarında ölçümler

yapılmış ve sentezlenen hidrojellerin sıcaklık değişimlerine olan şişme davranış değişiklikleri gözlemlenmiştir.

4.6. Şoklama Çalışmaları

Şoklama çalışmalarında ise sıcaklık çalışmalarını yaptığımız daha önceden ideal karışım oranlarını belirlediğimiz AAm-AA, AAm-IA hidrojelleri, AAm-AA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA ve AAm-IA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA kompozit hidrojelleri için sıcaklık çalışmalarında ölçüm yaptığımız en yüksek değer olan 80^{o}C'deki ortamdan çıkarılıp hızlı bir şekilde 25^{o}C sıcaklıkta bulunan saf su içerisine konulup 15-30-60 dk ölçümlerinin alınarak ani sıcaklık düşüşlerinde hidrojellerin şişme davranışlarının nasıl olduğu gözlemlenmiştir.

Şoklama çalışmalarında bir de ani pH değişimlerine hidrojellerin nasıl tepki verdiğini araştırmak için, pH 9 çözelti ortamında şişmiş haldeki hidrojeli pH 2 ve pH 7 çözelti ortamlarına alıp 15-30-45 dk ölçümleri alınmış, ani ortam pH değişimlerinde hidrojellerin şişme davranışlarının nasıl olduğu gözlemlenmiştir.

4.7. Hidrojellerin Karakterizasyonu

Bu çalışmalar ise daha önceden ideal karışım oranlarını belirlediğimiz AAm-AA, AAm-IA hidrojelleri, AAm-AA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA ve AAm-IA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA hidrojel kompozitleri ile birlikte ideal oranı bulmak için sentezlerini yaptığımız çeşitli kompozit malzeme oranlarıyla elde edilmiş hidrojel kompozitler ile yapılmıştır. Toplamda sentezlenen farklı içerikteki hidrojellerden seçilen 12 tanesinin SEM, FTIR, XRD, TGA analizleri yapılmıştır.

Fourier transform infrared (kızılötesi) spektrometresi (FTIR)

Molekülün yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla kullanılan analiz cihazıdır. Çalışma prensibi ise molekülün yapısında bulunan grupların belirli dalga boylarında elektromanyetik radyasyonu absorplamasına dayanır. Hidrojellerin FTIR analizi Şekil 4.7'deki Bruker Vertex 70 cihazında 400-4000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.7. FTIR cihazı (Bruker, 2019)

X-ışınları difraktometresi (XRD)

Test edilen malzemedeki atomların kristal yapılarını incelemek için kristalin düzlem üzerine gönderilen X ışını demetindeki ışınların kristale özel çeşitli yönlerde kırınımı olayına dayanan bir yöntemdir. Kırınıma uğrayan bu demetlerin açıları ve genlikleri ölçülerek üç boyutlu bir görüntü elde edilebilir.

Hidrojellerin XRD analizi Şekil 4.8'deki Bruker D8 X-ray cihazında Cu Kα anodu (λ=1.541 Å) Cu (40 kV – 40 mA) tüpü ile 0.017° tarama hızında 10°-80° arasında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.8. XRD cihazı (Bruker, 2019)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir.

Şekil 4.9'daki SM Zeiss LS-10 cihazında hidrojellerin yüzey topografi görüntüleri elde edilmiştir.

Şekil 4.9. SEM cihazı (Zeiss, 2019)

Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetri, genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. Deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Numunenin sabit bir oranda ısıtıldığında oluşan ağırlık değişimini izleyerek, bir malzemenin termal stabilitesini ve uçucu bileşenlerin fraksiyonunu belirlemek için kullanılan analitik bir tekniktir. Şekil 4.10'daki METTLER TOLEDO TGA/DSC 2 STAR termal analiz cihazında 10°C/dk ısıtma hızında, 25°C-600°C sıcaklık aralığında hidrojellerin analizleri gerçekleştirilmiştir

Şekil 4.10. TGA cihazı (Mettler, 2019)

4.7.1. Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları AAm-AA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA ve AAm-IA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA hidrojel kompozitlerine Taguchi optimizasyon metodu kullanılarak yapılmıştır.

Yapılan deneyler 664 nm dalga boyunda ışın demeti ile Şekil 4.11'deki UV-1800 Shimadzu Spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir.

Ultraviyole-görünür ışık (UV-Vis) spektrofotometresi,

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Cihazın içine bir küvet içinde yerleştirilen örnek numune üzerine belirli dalga boyuna sahip ışık gönderilir, bu ışığın numune içinden geçerek ya da yansıyarak fotometreye ulaşan ışık arasındaki fark hesaplanarak absorpsiyon oranı bulunur.

Şekil 4.11. UV-Vis spektrofotometresi (Shimadzu, 2019)

Adsorpsiyon çalışmasında Taguchi metoduna göre yapılan deneyin parametreleri ve basamakları Tablo 4.6'da gösterilmektedir. Taguchi optimizasyon metodu (L_{16} ortogonal dizine) göre yapılan deneylerin içerikleri Tablo 4.7'de yer almaktadır.

Tablo 4.6. Taguchi deney parametreleri

Parametre	Simge	Basamak 1	Basamak 2	Basamak 3	Basamak 4
Zaman (dk)	A	30	60	120	240
Konsantrasyon (ppm)	B	10	20	40	80
Miktar (g)	C	0,025	0,050	0,100	0,200
Sıcaklık (°C)	D	20	25	30	40
pH	E	5	7	9	11

Tablo 4.7. Taguchi test sayıları ve ilgili parametreler

Test	A	B	C	D	E
1	30	10	0,050	30	8
2	30	20	0,025	40	9
3	30	40	0,200	20	7
4	30	80	0,100	25	5
5	60	10	0,100	40	7
6	60	20	0,200	30	5
7	60	40	0,025	25	8
8	60	80	0,050	20	9
9	120	10	0,200	25	9
10	120	20	0,100	20	8
11	120	40	0,050	40	5
12	120	80	0,025	30	7
13	240	10	0,025	20	5
14	240	20	0,050	25	7
15	240	40	0,100	30	9
16	240	80	0,200	40	8

Adsorpsiyon çalışmaları her iki hidrojel kompozit için aynı anda iki deney serisi halinde yapılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında saf su ile hazırlanan 1000 ppm konsantrasyonlu metilen mavisi (MB) stok çözeltisi olarak kullanılmıştır. Bu çözeltiden Tablo 4.6'da gösterilen farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler seyreltilerek hazırlanmış değişen süre, pH, madde miktarı ve sıcaklarda deneyler gerçekleştirilmiştir.

Hidrojel kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışması sonucunda çözeltiden metilen mavisinin uzaklaştırma verimi (y) eşitlik 3'e göre hesaplanmıştır.

$$y = \frac{C_0 - Ce}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

Formülde C_0 ve C_e (ppm) metilen mavisi 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 4 no'lu denklemle hesaplanmıştır:

$$S/N = -10 \log_{10}\left[\frac{1}{n}\Sigma\left(\frac{1}{y_i}\right)^2\right] \quad (4)$$

n; aynı deneyin tekrarlanma sayısını ifade eder. (M) Parametre$^{Seviye=i}$ = I, i seviyesindeki Parametre I'nin S/N oranının ortalaması 5 no'lu formülle hesaplanmıştır:

$$(M)\text{parametre}^{\text{seviye=i}} = I = \frac{1}{n_{Ii}}\sum_{j=1}^{n_{Ii}}\left[\left(\frac{S}{N}\right)\text{Parametre}^{\text{seviye=i}} = I\right]_j \quad (5)$$

nIi; i seviyesindeki Parametre I'nın belirme sayısını ve [(S/N) Parametre seviye=i =I]j i seviyesindeki Parametre I'nın 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) 6 no'lu denklemle hesaplanmıştır:

$$R_F = \frac{SS_R - (DOF_R V_{ER})}{SS_T} \text{ x } 100 \quad (6)$$

DOF_R; her bir parametrenin (L) seviyesinden elde edilen serbestlik derecesidir.

Kareler toplamı (SST) 7 no'lu denklemle hesaplanmıştır:

$$SS_T = \sum_{j=1}^{m}\left(\sum_{j=1}^{n} y_i^2\right) - mn(y_T)^2 \quad (7)$$

m ve n sırasıyla, deney ve tekrarlanma sayılarını ifade eder. y'nin ortalaması 8 no'lu denklemle hesaplanmıştır:

$$y_T = \sum_{j=1}^{m}\left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)_j \; / \; mn \quad (8)$$

Karelerin faktöriyel toplamı (SSF) aşağıdaki 9 no'lu denklemden hesaplanmıştır:

$$SS_F = \frac{mn}{L}\sum_{k=I}^{L}\left(y_k^F - y_T\right)^2 \quad (9)$$

$\bar{y}_k^F$; k seviyesindeki belirli bir parametrenin sonuçlarının ortalama değeridir.
Varyans hatası (VER) 10 no'lu formülden hesaplanmıştır:

$$V_{ER} = \frac{SS_T - \sum_{F=A}^{E} SS_F}{m(n-1)} \quad (10)$$

4.7.2. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları Taguchi optimizasyon yöntemiyle elde edilen ideal deney şartlarında yapılmıştır.

Adsorpsiyon kapasitesi (qe, (mg/g)) ise 11 no'lu denklemle hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W}\, x\, V \quad (11)$$

C_o = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L),

C_e = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L, mol/L)

V (L); Metilen mavisi 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 12 no'lu denklemle hesaplanmıştır:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m\, b}\right) + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e \qquad (12)$$

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

Freundlich modeli ise 13 no'lu denklemle hesaplanmıştır:

$$lnq_e = lnK_f + \left(\frac{1}{n}\right) lnC_e \qquad (13)$$

Kf (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.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Hidrojellerin Şişme Kapasitelerinin İncelenmesi

Akrilamid temelli AAm-AA ve AAm-IA hidrojelleri farklı oranlarda AA-IA eklenerek sentezlenmiş, etüvde 50^{o}C kurutulmuş sonrasında öğütülmüş ve bu hidrojellerin yumurta metodu adını verdiğimiz yöntemle saf su içerisinde 24 saatlik farklı zaman aralıklarında ölçümleri yapılarak en çok şişme davranışı gösteren oranları bulunmuştur. Tablo 5.1 ve 5.2'de farklı oranlardaki AAm-AA ve AAm-IA hidrojellerinin şişme kapasitesi değerleri yer almaktadır. AAm-AA için en fazla şişme davranışı gösteren oran Şekil 5.1'deki grafikte gösterildiği üzere 0,8-0,2 iken AAm-IA hidrojeli için ise 1-0,08 (Şekil 5.2) oranı olmuştur. Çalışmalarımız her bir hidrojel için tespit ettiğimiz bu oranları kullanarak devam ettirilmiş, sonraki çalışmalarımızda sentezlediğimiz hidrojel kompozitler de yine en yüksek şişme davranışı gösteren AAm-AA ve AAm-IA oranları temel alınarak elde edilmiştir.

Tablo 5.1. Farklı oranlarda AAm ve AA içeren hidrojellerin % şişme kapasiteleri

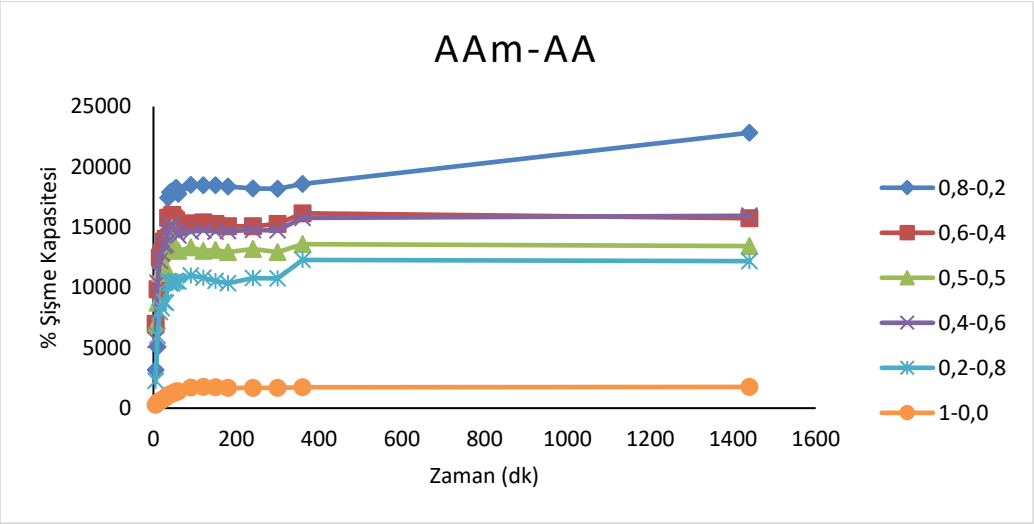
AAm-AA oranı	0,8-0,2	0,6-0,4	0,5-0,5	0,4-0,6	0,2-0,8
% Şişme Kapasitesi	22829	15732	13446	15949	12197

Tablo 5.1'de görüldüğü üzere AAm-AA hidrojeli için en yüksek şişme davranışı gözlenen oran %22829 değeriyle 0,8 g-0,2 g oranıdır. Farklı bir ifade ile 0,011 mol-0,003 mol oranlarında kullanılan monomerlerin reaksiyonundan elde edilen hidrojeller en yüksek şişme davranışını göstermiştir.

AAm-IA hidrojellerinin farklı oranlarının şişme kapasitelerini ölçtüğümüzde ise Tablo 5.2'de görüldüğü üzere en yüksek şişme davranışı %31242 değeri ile 1 g-0,08 g (0,014 mol-0,0006 mol) oranıdır.

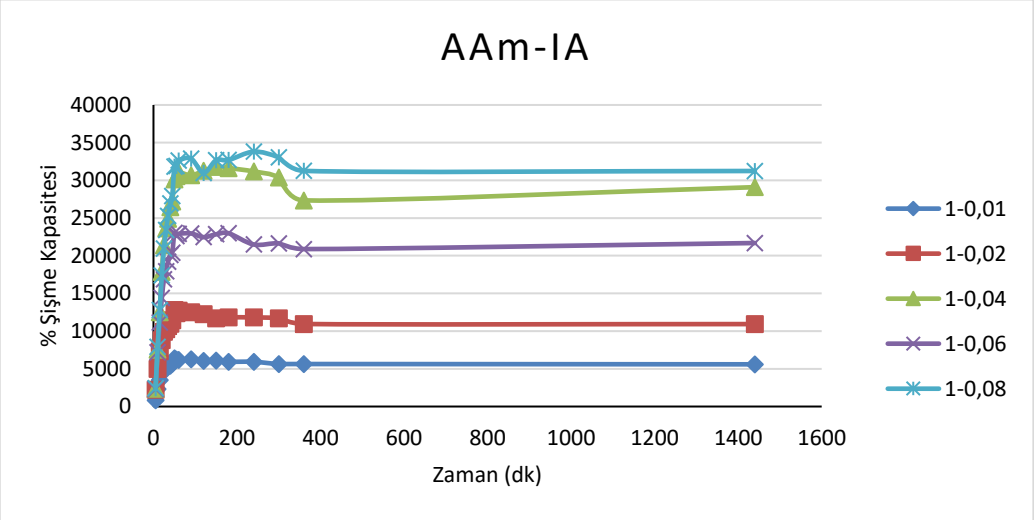
Tablo 5.2. Farklı oranlarda AAm-IA içeren hidrojellerin % şişme kapasiteleri

AAm-IA oranı	1-0,01	1-0,02	1-0,04	1-0,06	1-0,08
% Şişme Kapasitesi	5598	10935	29099	21685	31242



Şekil 5.1. Farklı oranlarda AAm-AA hidrojellerinin % şişme kapasiteleri

Şekil 5.1'de görülebilebileceği gibi en yüksek şişme kapasitesi %22829 değeri ile 0,8-0,2 (g/g) oranında elde edilen hidrojelde iken, en düşük şişme kapasitesi %12197 değeri ile 0,2-0,8 (g/g) oranında elde edilen hidrojeldedir.



Şekil 5.2. Farklı oranlarda AAm-IA hidrojellerinin % şişme kapasiteleri

Şekil 5.2'de görülebilebileceği gibi en yüksek şişme kapasitesi %31242 değeri ile 1-0,08 (g/g) oranında elde edilen hidrojelde iken, en düşük şişme kapasitesi %5598 değeri ile 0,1-0,01 (g/g) oranında elde edilen hidrojeldedir.

Hidrojel kompozit eldesinde ise hidrojele eklediğimiz kaolin, pirina çarı, potasyum hümat ve PVA'nın farklı oranlarında çalışarak AAm-AA ve AAm-IA

hidrojelleri için bu kompozit malzemelerin en fazla şişme davranışı gösterdiği değerler bulunmaya çalışılmıştır.

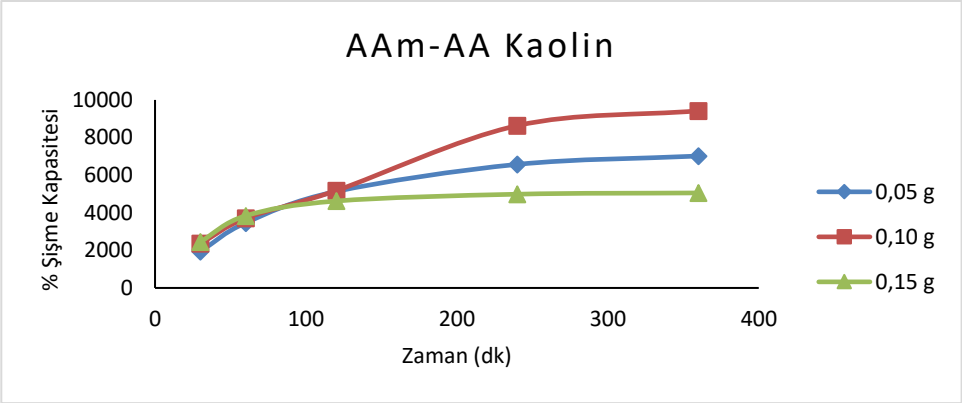
AAm-AA hidrojeli için;

Dolgu maddesi olarak kaolin kullandığımız çalışmada 0,05 g, 0,10 g ve 0,15 g kaolin AAm-AA hidrojeli içerisine eklenmiş ve elde edilen AAm-AA-Kao hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda en yüksek % şişme kapasitesi %9421 değeri ile 0,10 g kaolin eklenmiş olan hidrojel kompozitte gözlenmiştir. Tablo 5.3'de farklı miktarda kaolin içeren hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri yer almaktadır.

Tablo 5.3. Farklı miktarlarda kaolin içeren kompozit hidrojellerin % şişme kapasite değerleri

Kaolin miktarı (g)	0,05	0,10	0,15
% Şişme Kapasitesi	7016	9421	5053

Tablo 5.3 ve Şekil 5.3'te görüldüğü gibi hidrojele eklediğimiz kaolin miktarının çok artırılmasının hidrojelin şişme davranışını olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. En ideal kaolin miktarının 0,10 g olduğu belirlenmiştir.



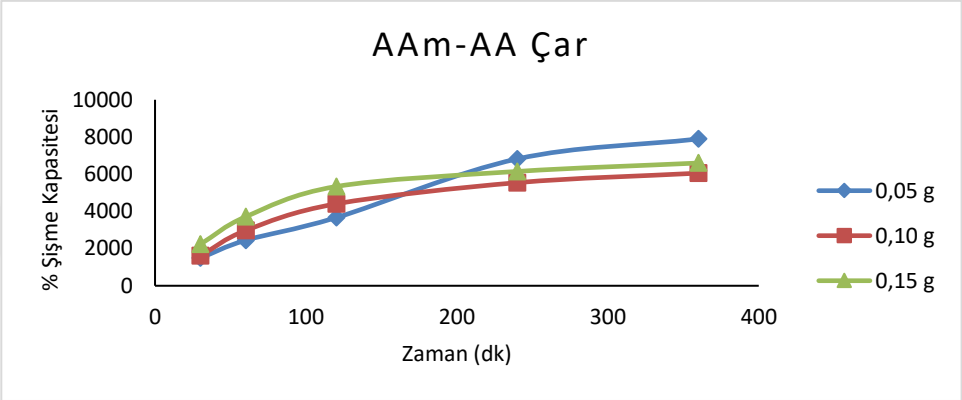
Şekil 5.3. AAm-AA-Kao hidrojellerinin kaolin miktarına bağlı olarak % şişme kapasiteleri

Dolgu maddesi olarak pirina çarı kullandığımız çalışmada yine 0,05 g, 0,10 g ve 0,15 g çar, AAm-AA hidrojeli içerisine eklenmiş, elde edilen AAm-AA-Ch hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda en yüksek % şişme kapasitesi %7893 değeri ile 0,05 g çar eklenmiş olan hidrojel kompozitte gözlenmiştir. Tablo 5.4'de farklı miktarda çar içeren hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri yer almaktadır.

Tablo 5.4. Farklı miktarlarda pirina çarı içeren kompozit hidrojellerin % şişme kapasite değerleri

Çar miktarı (g)	0,05	0,10	0,15
% Şişme Kapasitesi	7893	6055	6599

Tablo 5.4 ve Şekil 5.4'de görüldüğü gibi hidrojele eklenen çar miktarını artırmanın şişme davranışı üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığı, hidrojelin en fazla şişme davranışını en az çar miktarı (0,05 g) ile gösterdiği görülmüştür.



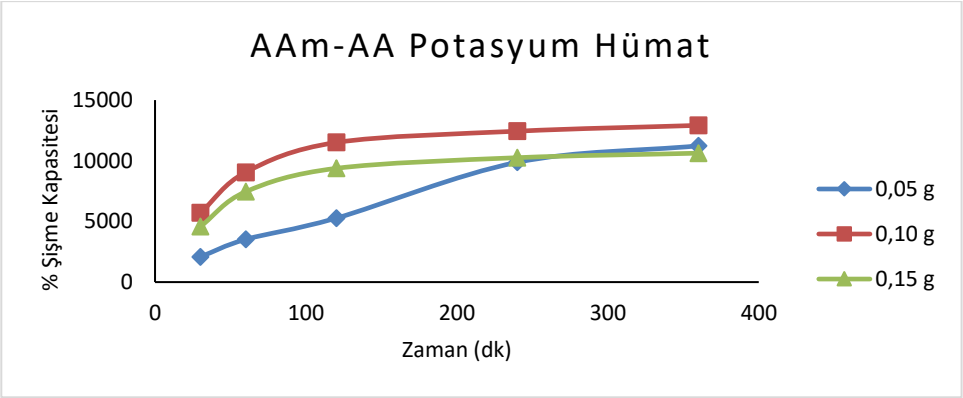
Şekil 5.4. AAm-AA-Ch hidrojellerinin çar miktarına bağlı olarak % şişme kapasiteleri

Dolgu maddesi olarak potasyum hümat kullanılan çalışmada 0,05 g, 0,10 g ve 0,15 g potasyum hümat, AAm-AA hidrojeli içerisine eklenmiş, elde edilen AAm-AA-PH hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda en yüksek % şişme kapasitesi %12915 değeri ile 0,10 g potasyum hümat eklenmiş olan hidrojel kompozitte gözlenmiştir. Tablo 5.5'te farklı miktarda potasyum hümat içeren hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri yer almaktadır.

Tablo 5.5. Farklı miktarlarda PH içeren kompozit hidrojellerin % şişme kapasite değerleri

Potasyum hümat miktarı (g)	0,05	0,10	0,15
% Şişme Kapasitesi	11228	12915	10625

Tablo 5.5 ve Şekil 5.5'te görüldüğü gibi hidrojele eklediğimiz potasyum hümat miktarının çok artırılmasının hidrojelin şişme davranışını olumsuz etkilediği en uygun potasyum hümat miktarının 0,10 g olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.5. AAm-AA-PH hidrojellerinin PH miktarına bağlı olarak % şişme kapasiteleri

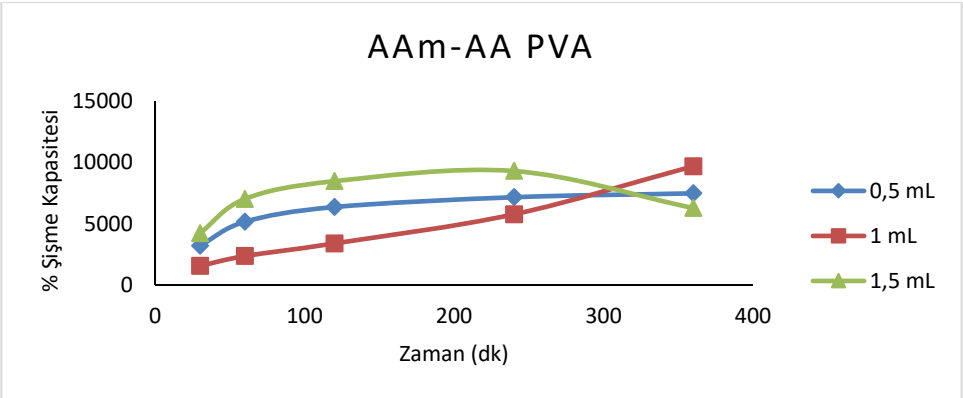
Polivinil alkolün kullanıldığı çalışmada ise 0,5 mL, 1 mL ve 1,5 mL PVA AAm-AA hidrojeli içerisine eklenmiş ve elde edilen AAm-AA-PVA hidrojellerinin %şişme kapasiteleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda en yüksek % şişme kapasitesi %9680 değeri ile 1 mL PVA eklenmiş olan hidrojelde gözlenmiştir. Tablo 5.6'da farklı miktarda polivinil alkol içeren hidrojellerin % şişme kapasiteleri yer almaktadır.

Hidrojele eklenen PVA'nın yarı IPN oluşumuna neden olduğu, fiziksel çapraz bağlar oluşturduğu bu yüzden şişme davranışını olumsuz etkilediği düşünülmektedir.

Tablo 5.6. Farklı miktarlarda polivinil alkol içeren hidrojellerin % şişme kapasite değerleri

Polivinil alkol miktarı (mL)	0,5	1	1,5
% Şişme Kapasitesi	7472	9680	6276

Tablo 5.6 ve Şekil 5.6'da görüldüğü gibi hidrojele eklediğimiz polivinil alkol miktarının çok artırılmasının hidrojelin şişme davranışını olumsuz etkilediği en uygun PVA ilavesinin 1 mL olduğu görülmüştür.



Şekil 5.6. AAm-AA-PVA hidrojellerinin polivinil alkol miktarına bağlı olarak % şişme kapasiteleri

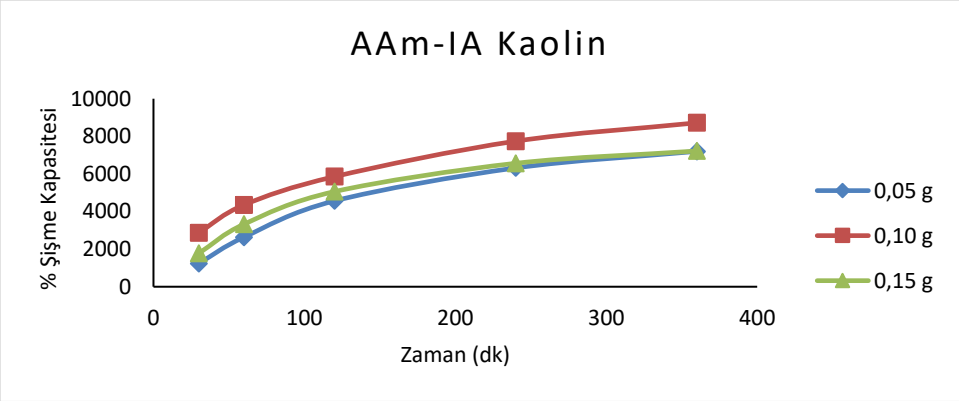
AAm-IA hirojeli için;

Dolgu maddesi olarak kaolin kullandığımız çalışmada 0,05 g, 0,10 g ve 0,15 g kaolin, AAm-IA hidrojeli içerisine eklenmiş, elde edilen AAm-IA-Kao hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda en yüksek % şişme kapasitesi %8717 değeri ile 0,10 g kaolin eklenmiş olan hidrojel kompozitte gözlenmiştir. Tablo 5.7'de farklı miktarda kaolin içeren hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri yer almaktadır.

Tablo 5.7. Farklı miktarlarda kaolin içeren AAm-IA kompozit hidrojellerin % şişme kapasite değerleri

Kaolin miktarı (g)	0,05	0,10	0,15
% Şişme Kapasitesi	7199	8717	7219

Bu çalışmada AAm-AA hidrojelinde olduğu gibi AAm-IA hidrojelinde de eklediğimiz kaolin miktarının çok artırılmasının hidrojelin şişme davranışına olumlu bir etki göstermediği gözlemlenmiştir. En uygun kaolin miktarının 0,10 g olduğu Şekil 5.7'de görülmektedir.



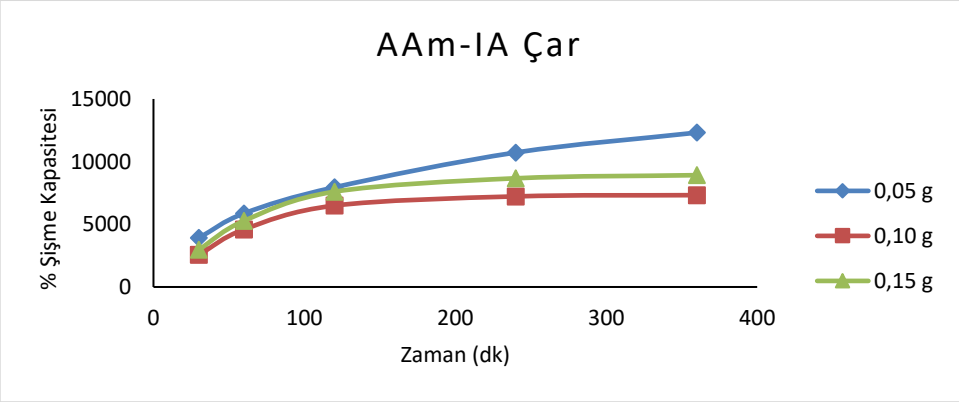
Şekil 5.7. AAm-IA-Kao hidrojellerinin kaolin miktarına bağlı olarak % şişme kapasiteleri

Dolgu maddesi olarak pirina çarı kullandığımız çalışmada yine 0,05 g, 0,10 g ve 0,15 g çar, AAm-IA hidrojeli içerisine eklenmiş, elde edilen AAm-IA-Ch hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda en yüksek % şişme kapasitesi %12315 değeri ile 0,05 g çar eklenmiş olan hidrojel kompozitte gözlenmiştir. Tablo 5.8'de farklı miktarda çar içeren hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri yer almaktadır.

Tablo 5.8. Farklı miktarlarda pirina çarı içeren AAm-IA kompozit hidrojellerin % şişme kapasite değerleri

Çar miktarı (g)	0,05	0,10	0,15
% Şişme Kapasitesi	12315	7327	8921

Bu çalışmamızda AAm-AA hidrojelinde olduğu gibi AAm-IA hidrojelinde de hidrojele eklediğimiz çar miktarını artırmanın hidrojelin şişme davranışı üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığı görülmüştür. En uygun çar miktarının 0,05 g olduğu Şekil 5.8'de görülmektedir.



Şekil 5.8. AAm-IA-Ch hidrojellerinin çar miktarına bağlı olarak % şişme kapasiteleri

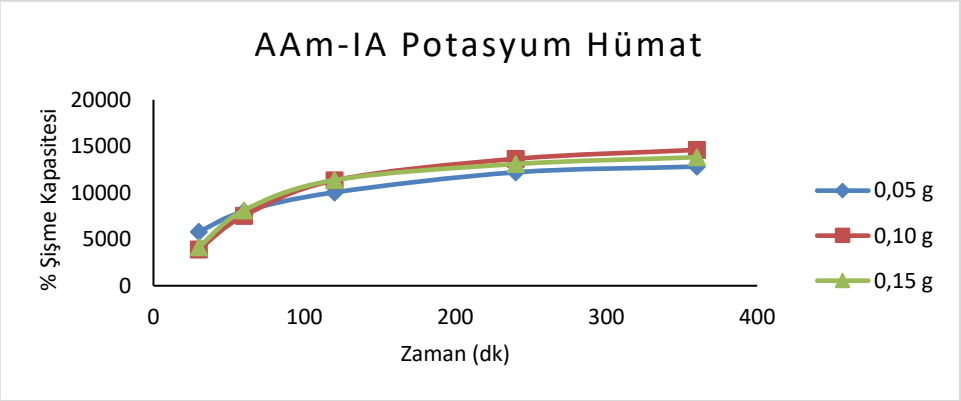
Dolgu maddesi olarak kullandığımız potasyum hümat ile AAm-IA hidrojelinde yaptığımız çalışmada 0,05 g, 0,10 g ve 0,15 g potasyum hümat, AAm-IA hidrojeli içerisine eklenmiş, elde edilen AAm-IA-PH hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda en yüksek % şişme kapasitesi %14610 değeri ile 0,10 g potasyum hümat eklenmiş olan hidrojel kompozitte gözlenmiştir. Tablo 5.9'da farklı miktarda potasyum hümat içeren hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri yer almaktadır.

Tablo 5.9. Farklı miktarlarda PH içeren AAm-IA kompozit hidrojellerin % şişme kapasite değerleri

Potasyum hümat miktarı (g)	0,05	0,10	0,15
% Şişme Kapasitesi	12810	14610	13818

Bu çalışmamızda hidrojele eklediğimiz potasyum hümat miktarının AAm-AA hidrojeline benzer şekilde AAm-IA hidrojelinde de miktarının çok artırılmasının hidrojelin şişme

davranışını olumlu etkilemediği, en uygun potasyum hümat miktarının 0,10 g olduğu Şekil 5.9'da görülmektedir.



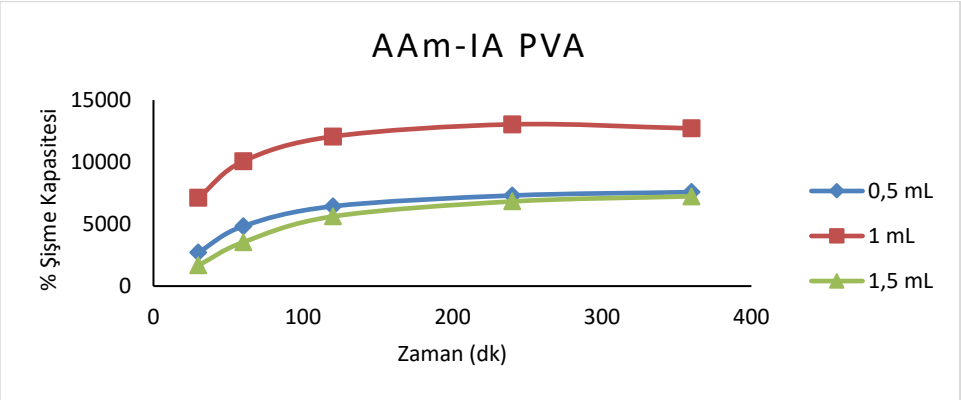
Şekil 5.9. AAm-IA-PH hidrojellerinin potasyum hümat miktarına bağlı olarak % şişme kapasiteleri

Polivinil alkol ile yaptığımız çalışmada ise 0,5 mL, 1 mL ve 1,5 mL PVA, AAm-IA hidrojeli içerisine eklenmiş, elde edilen AAm-IA-PVA hidrojellerinin % şişme kapasiteleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda en yüksek % şişme kapasitesi %12717 değeri ile 1 mL PVA eklenmiş olan hidrojelde gözlenmiştir. Tablo 5.10'da bu değerler yer almaktadır.

Tablo 5.10. Farklı miktarlarda PVA içeren AAm-IA kompozit hidrojellerin % şişme kapasite değerleri

Polivinil alkol miktarı (mL)	0,5	1	1,5
% Şişme Kapasitesi	7576	12717	7239

Bu çalışmamızda hidrojele eklediğimiz polivinil alkol miktarının AAm-AA hidrojeline benzer şekilde AAm-IA hidrojelinde de miktarının çok artırılmasının hidrojelin şişme davranışını olumlu etkilemediği gözlemlenmiştir (Şekil 5.10). Yapıya eklenen PVA'nın yarı IPN oluşumuna neden olduğu, çapraz bağ gibi davrandığı, dolayısıyla şişme davranışını olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır.

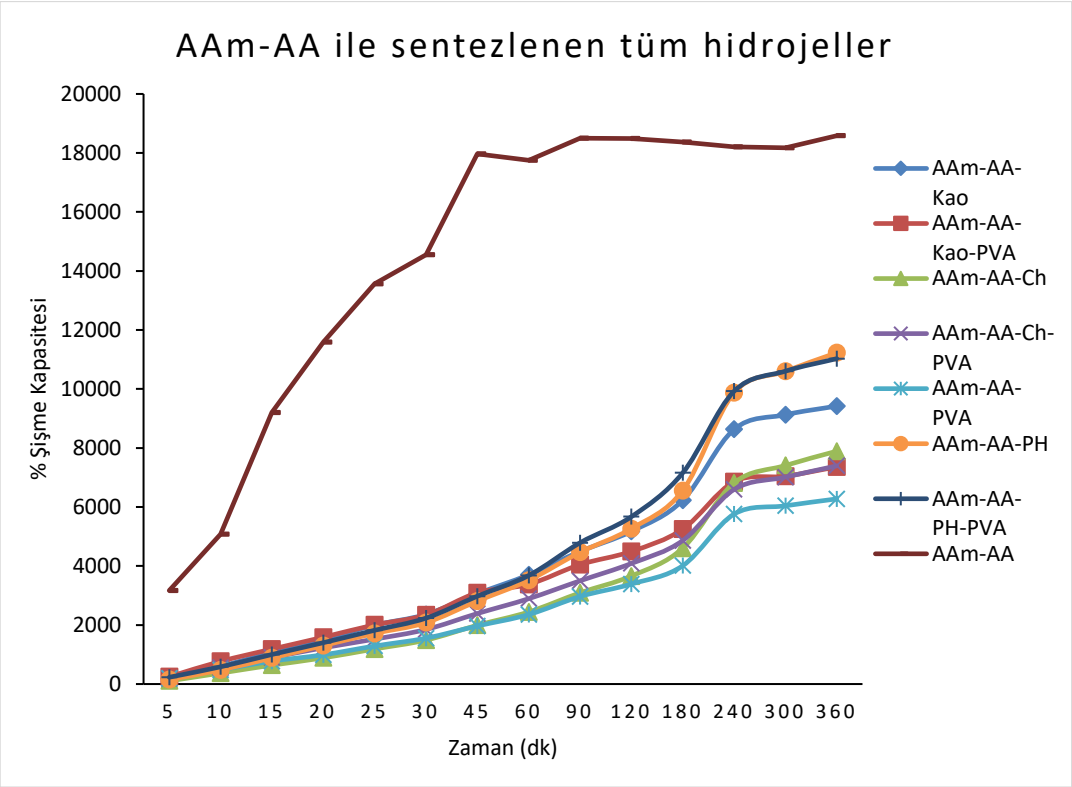


Şekil 5.10. AAm-IA-PVA hidrojellerinin polivinil alkol miktarına bağlı olarak % şişme kapasiteleri

Buradaki çalışmamızda hazırladığımız farklı oranlarda kompozit malzeme içeren hidrojellerin hangi malzeme oranında saf su ortamında ideal şişme davranışı gösterdiği ölçülerek ideal kompozit malzeme oranı belirlenmiştir. Bu ölçümler sonucunda hem AAm-AA hem de AAm-IA hidrojellerinde kaolin 0,10 g, çar 0,05 g, potasyum hümat 0,10 g, PVA 1 mL eklenen oranların ideal oran olduğu gözlemlenmiş sonraki sentezlerde bu oranlar kullanılarak AAm-AA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA ve AAm-IA-Kaolin-Çar-Potasyum Hümat-PVA hidrojel kompozitleri sentezlenmiştir.
Sentezlenen hidrojel kompozitlerin şişme davranışları saf su, 0,1M NaCl ve farklı pH'larda (pH: 2, 5, 9) çözelti ortamında araştırılmıştır.

5.1.1. Sentezlenen tüm hidrojellerin %şişme kapasitelerinin saf su ortamında incelenmesi

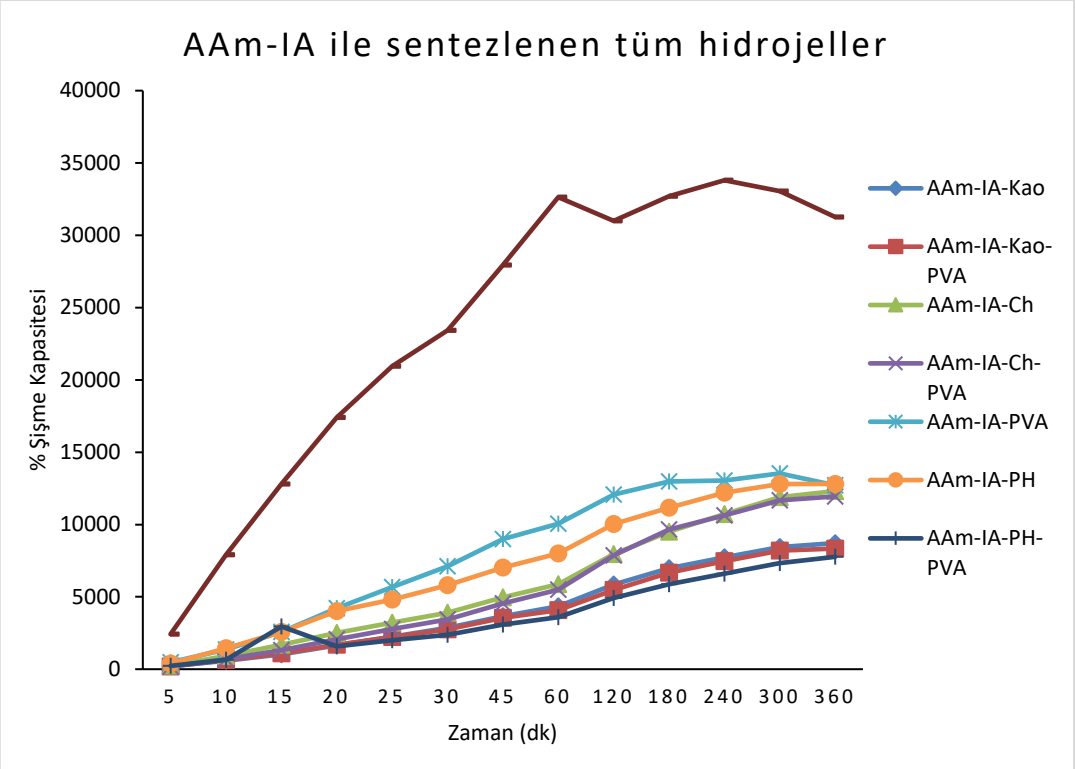
Çalışmamızda AAm-AA ve AAm-IA hidrojelleri için Tablo 4.3'de gösterilen hidrojel kompozitler sentezlenmiş sonrasında hidrojele eklediğimiz malzemelerin en çok şişme davranışı gösterdiği monomer oranlarıyla da AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA ve AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitleri sentezlenmiştir. Şekil 5.11 ve 5.12'de görüldüğü gibi üzere yaklaşık 360 dk süre zarfında hidrojellerin şişme davranışları sabit bir duruma geldiği için Tablo 4.3'te gösterilen hidrojellerin %şişme kapasiteleri 360 dk zaman temel alınarak incelenmiştir.



Şekil 5.11. AAm-AA ile sentezlenen tüm hidrojel kompozitlerin saf su içerisinde % şişme kapasiteleri

Şekil 5.11'de görüldüğü üzere en yüksek şişme kapasitesi %18585 değeri ile AAm-AA hidrojeline aittir. Hidrojel kompozitlerde ise %12610 ile AAm-AA-PH en yüksek, %6276 şişme kapasite değeri ile AAm-AA-PVA hidrojel kompoziti ise en düşük şişme davranışı göstermiştir. PVA içeren hidrojel kompozitlerin şişme kapasitesi karışıma eklenen PVA'nın fiziksel çapraz bağ oluşumu ve yarı IPN'ye neden olmasından dolayı düşük çıkmaktadır. Potasyum hümat içeren hidrojel kompozitlerin yüksek şişme davranışı göstermesi ise PH yapsısında bulunan hidrofilik (-COOH vb.) gruplardan kaynaklanmaktadır.

Riviera ve ark., (2016)'nın yaptıkları bir çalışmada AAm-AA hidrojelini NMBA çapraz bağlama bileşiği ile birlikte sentezlenmişlerdir. Çapraz bağlama bileşiğinin oranının şişme kapasitesini etkilediğini vurgulamışlar, maksimum şişme kapasitesinin AAm/AA oranı 70/30 olduğunda %7000 olarak bulmuşlardır. Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar çalışmamızla benzerlik göstermekte olup, elde ettiğimiz şişme kapasite değeri daha yüksektir.



Şekil 5.12. AAm-IA ile sentezlenen tüm hidrojel kompozitlerin saf su içerisinde % şişme kapasiteleri

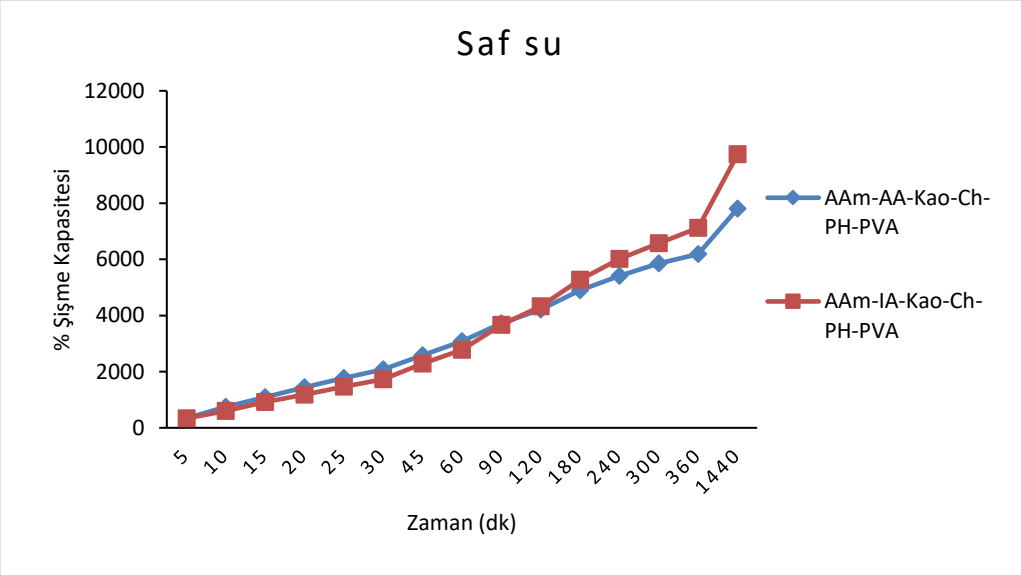
Şekil 5.12'de görüldüğü üzere en yüksek şişme kapasitesi %31255 değeri ile AAm-IA hidrojeline aittir. Hidrojel kompozitlerde ise %12810 değeri ile AAm-IA-PH hidrojel kompoziti en yüksek, %7771 şişme kapasite değeri ile AAm-IA-PH-PVA hidrojel kompoziti ise en düşük şişme davranışı göstermiştir. Hidrojel kompozitin yapısına katılan PVA, AAm-AA hidrojellerinde olduğu gibi tüm sentezlerde eklendiği hidrojelin şişme kapasitesini fiziksel çapraz bağ oluşumuna ve yarı IPN'ye neden olduğu için düşürmüştür.

Sadece akrilamid-akrilik asit ve akrilamid-itakonik asit kullanılarak sentezlenen hidrojellerin şişme kapasiteleri incelendiğinde ise itakonik asit içeren hidrojelinin şişme kapasitesi %31255, akrilik asit içeren hidrojelinin şişme kapasitesi ise %18585 bulunmuştur. İtakonik asitle sentezlenen hidrojelin daha fazla şişme davranışı göstermesinin nedeni itakonik asitte bulunan hidrofilik (-COOH) grup sayısının akrilik asitten daha fazla olmasıdır.

Kaplan, (2009)'un AAm-IA hidrojel nanokompozitlerin sentezi ile ilgili yaptığı çalışamada AAm/IA oranının 70/30 olduğu hidrojelin en yüksek şişme değerine 457,7 (g_{su}/g) sahip olduğunu, sentezlenen bütün hidrojel nanokompozitlerde kil miktarının artmasının şişme değerini azalttığını vurgulamıştır. Bu sonuç çalışmamızda bulduğumuz

AAm/IA hidrojelinin, AAm-IA-PH hidrojel kompozitine kıyasla daha yüksek şişme kapasitesine sahip olmasıyla benzerdir.

Kompozit malzemelerin ideal şişme değeri gösteren oranlarıyla elde ettiğimiz hidrojel kompozitlerin % şişme kapasitelerini incelediğimizde ise AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinde 24 saat (1440 dk) sonunda %7806 değeri, AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinde ise %9336 değerine ulaşılmıştır. Şekil 5.13'de bu hidrojel kompozitlerin grafikleri gösterilmektedir.

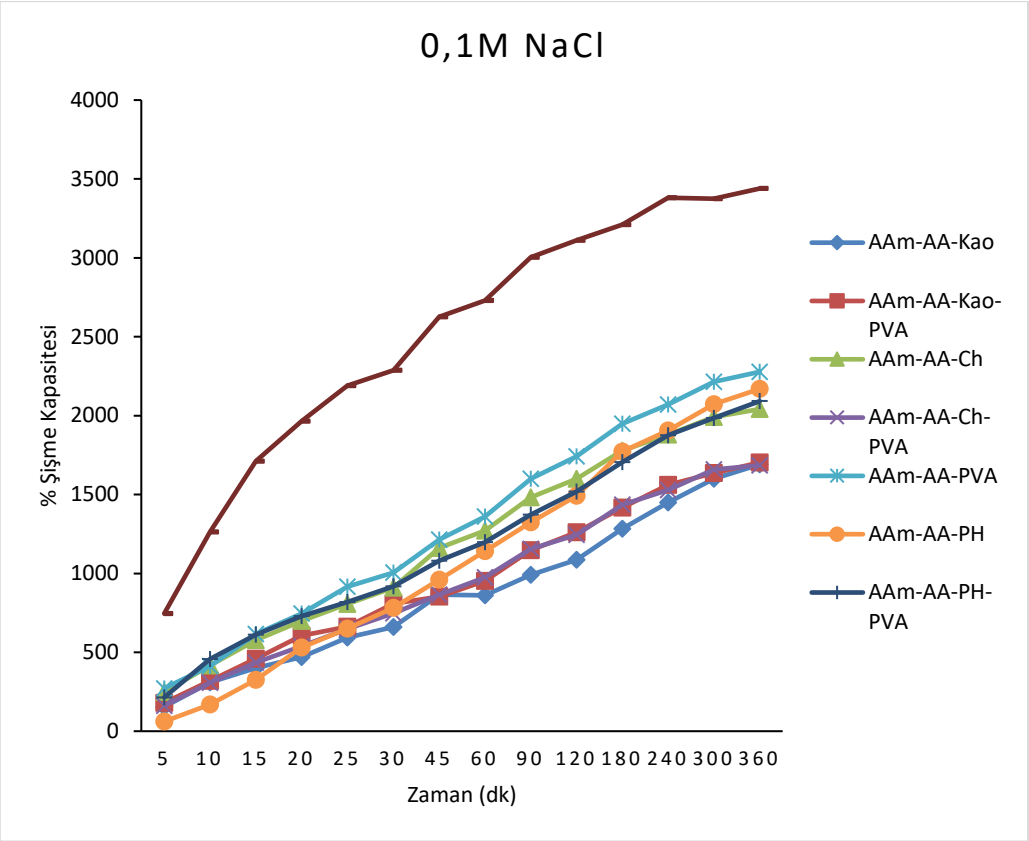


Şekil 5.13. İdeal şişme davranışı gösteren malzemeler ile sentezlenen hidrojel kompozitler

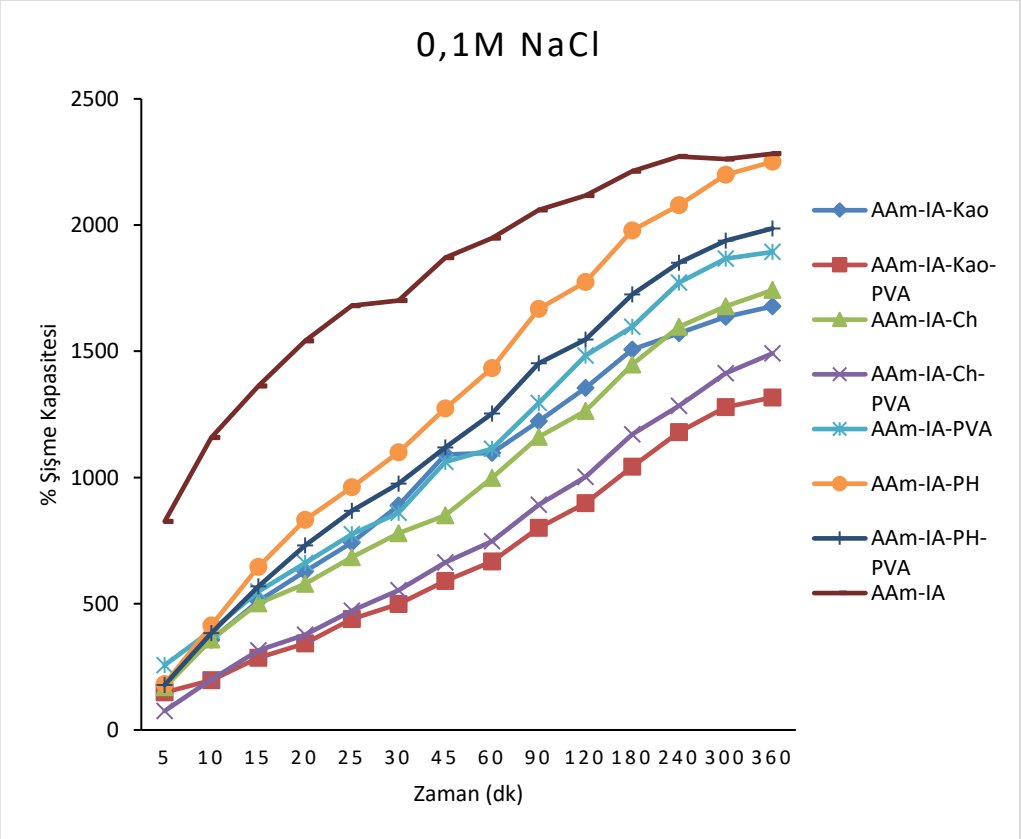
5.1.2. 0.1M NaCl çözelti ortamında hidrojellerin şişme kapasiteleri

0,1M NaCl çözelti ortamında da saf suda olduğu gibi sentezlenen tüm hidrojel kompozitler şişme davranışlarını araştırmak üzere 360 dk boyunca teste tabi tutulmuştur. Şekil 5.14'te görüldüğü üzere AAm-AA hidrojeli %3339 değeri ile en yüksek şişme davranışını göstermiştir. Hidrojel kompozitlerde ise en yüksek şişme kapasite değeri %2278 ile AAm-AA-PVA, en düşük şişme kapasite değeri ise %1685 ile AAm-AA-Ch-PVA hidrojel kompozitine aittir.

Şekil 5.15'te görüleceği gibi AAm-IA hidrojeli %2283 değeri ile en yüksek şişme davranışını göstermiştir. Hidrojel kompozitlerde ise AAm-IA-PH %2251 değeri ile en yüksek, AAm-IA-Kao-PVA ise %1317 değeri ile en düşük şişme davranışını göstermiştir.

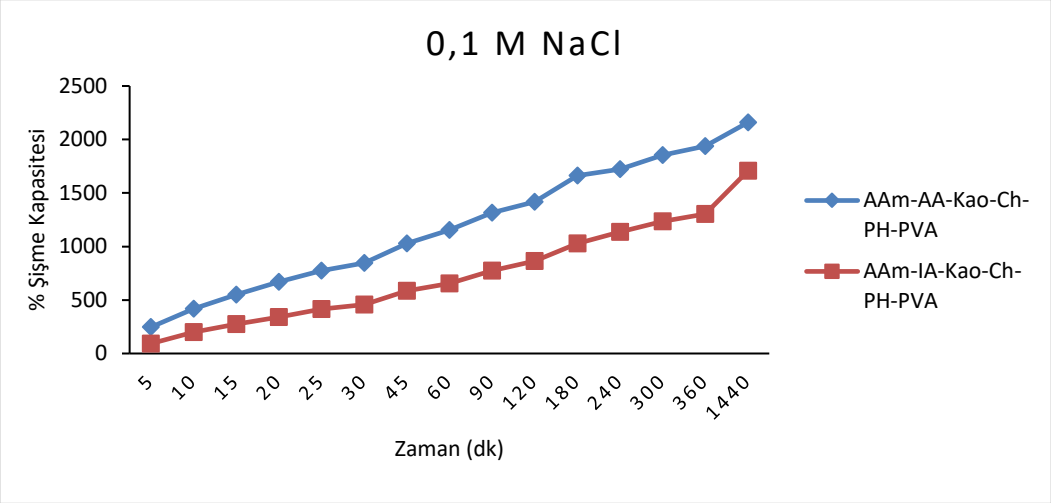


Şekil 5.14. 0,1 M NaCl çözeltisi içinde AAm-AA ile sentezlenen tüm hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri



Şekil 5.15. AAm-IA ile sentezlenen tüm hidrojel kompozitlerin 0,1 M NaCl'de % şişme kapasiteleri

AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin 0,1 M NaCl çözeltisi içerisinde % şişme kapasite değeri 360 dk'lık ölçüm sonrası %1939 iken, 24 saatlik ölçüm sonrası %2160 olmuştur, AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin % şişme kapasite değeri ise 360 dk'lık ölçüm sonrası %1304 iken, 24 saatlik ölçüm sonrası ise %1707 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara ait grafik Şekil 5.16'da gösterilmektedir.



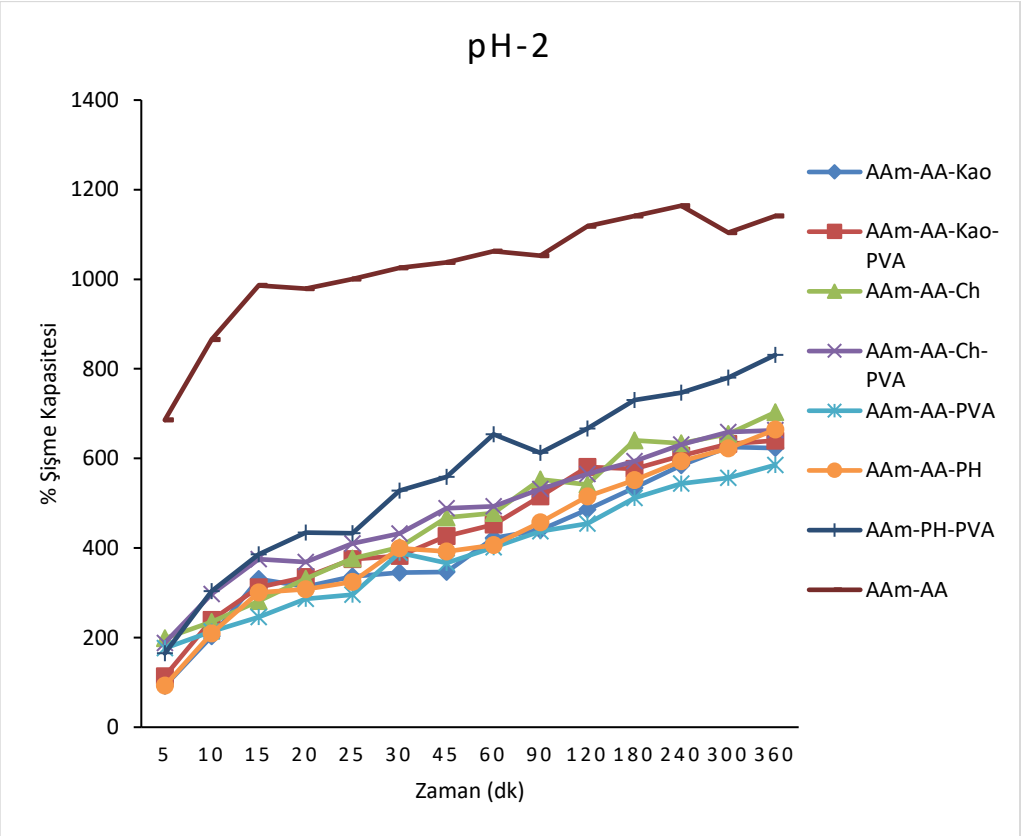
Şekil 5.16. 0,1 M NaCl çözeltisi içinde ideal şişme davranışı gösteren malzemeler ile sentezlenen hidrojel kompozitler

5.1.3. pH 2 çözelti ortamında hidrojellerin şişme kapasiteleri

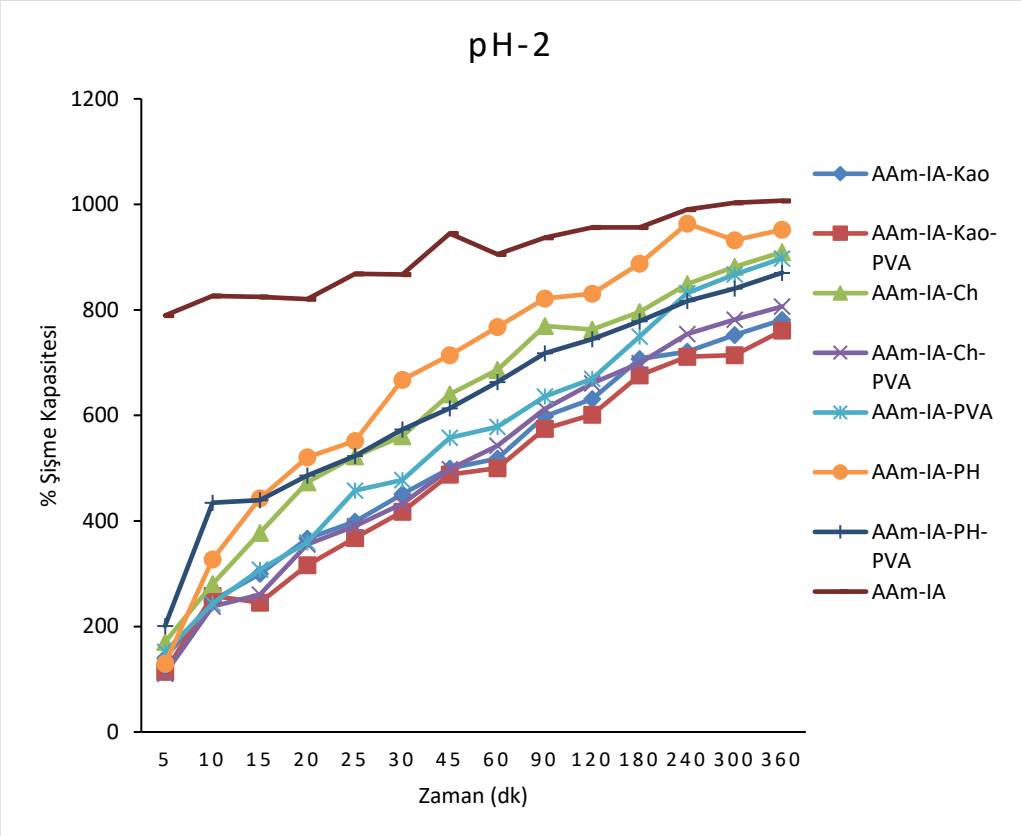
Sentezlenen tüm hidrojel kompozitler şişme davranışlarını araştırmak üzere 360 dk boyunca pH 2 çözelti ortamında teste tabi tutulmuştur.

Şekil 5.17'de görüldüğü üzere AAm-AA hidrojeli %1141 değeri ile en yüksek şişme davranışını göstermiştir. Hidrojel kompozitlerde ise en yüksek şişme kapasite değeri %831 ile AAm-PH-PVA, en düşük şişme kapasite değeri ise %585 ile AAm-AA-PVA hidrojel kompozitine aittir.

Şekil 5.18'de görüleceği gibi AAm-IA hidrojeli %1007 değeri ile en yüksek şişme davranışını göstermiştir. Hidrojel kompozitlerde ise AAm-IA-PH %953 değeri ile en yüksek, AAm-IA-Kao-PVA ise %761 değeri ile en düşük şişme davranışını göstermiştir.

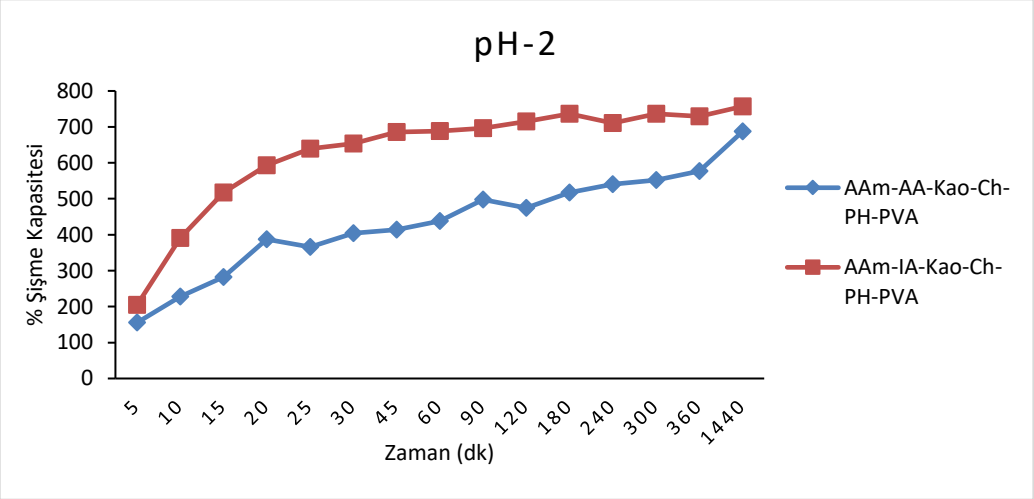


Şekil 5.17. AAm-AA ile sentezlenen tüm hidrojel kompozitlerin pH 2'de % şişme kapasiteleri



Şekil 5.18. AAm-IA ile sentezlenen tüm hidrojel kompozitlerin pH 2'de % şişme kapasiteleri

AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin pH değeri 2 olan çözelti içerisinde % şişme kapasite değeri 360 dk'lık ölçüm sonrası %577 iken, 24 saatlik ölçüm sonrası %687 olmuştur, AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin % şişme kapasite değeri ise 360 dk'lık ölçüm sonrası %729 iken, 24 saatlik ölçüm sonrası ise %757 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara ait grafik Şekil 5.19'da gösterilmektedir.



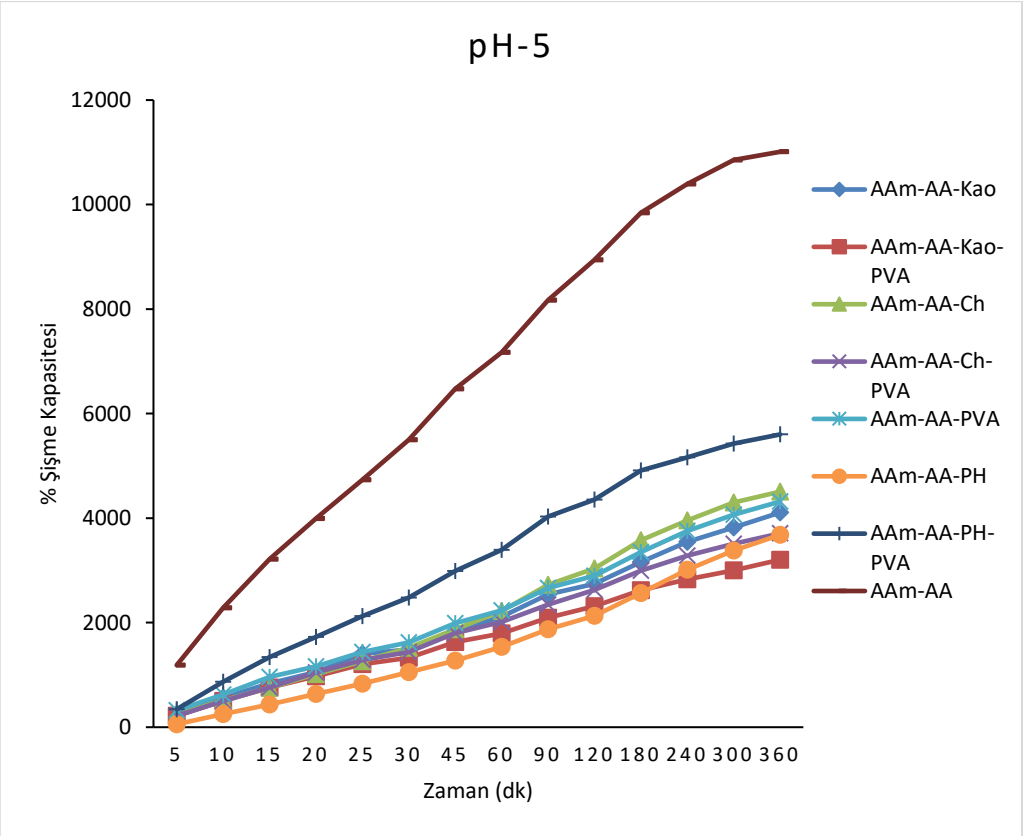
Şekil 5.19. pH-2 çözeltide ideal şişme davranışı gösteren malzemeler ile sentezlenen hidrojel kompozitler

5.1.4. pH 5 çözelti ortamında hidrojellerin şişme kapasiteleri

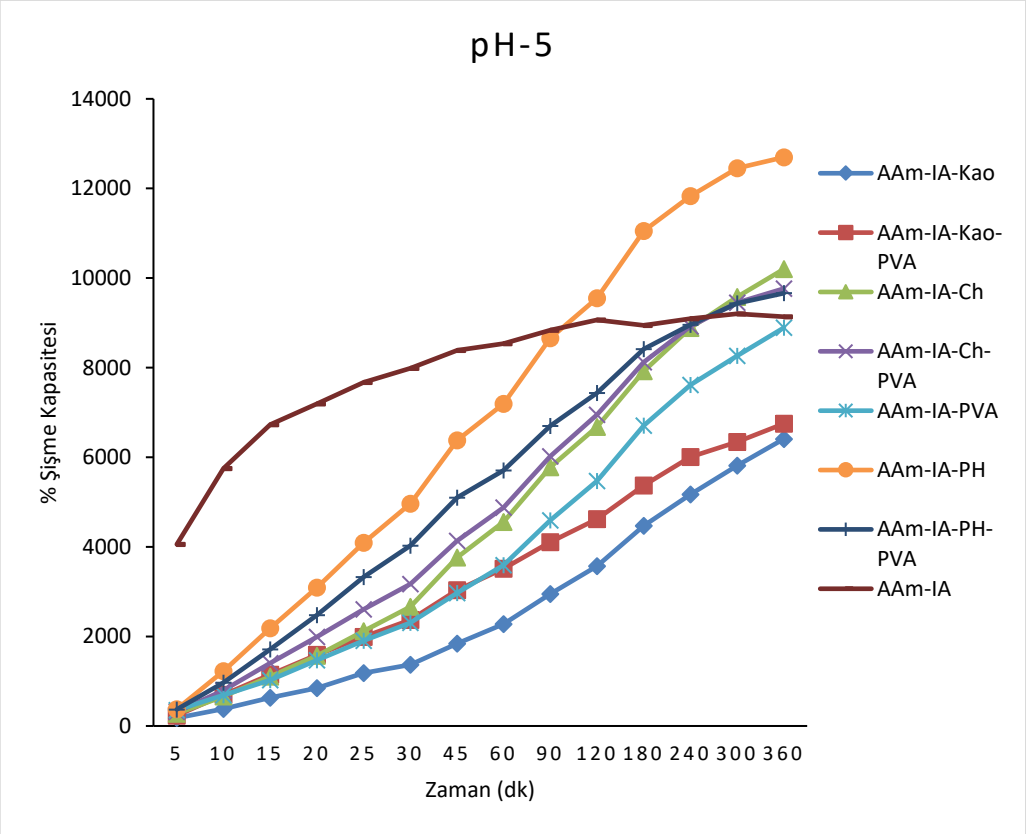
Sentezlenen tüm hidrojel kompozitler şişme davranışlarını araştırmak üzere 360 dk boyunca pH 5 çözelti ortamında teste tabi tutulmuştur.

Şekil 5.20'de görüldüğü üzere AAm-AA hidrojeli %1141 değeri ile en yüksek şişme davranışını göstermiştir. Hidrojel kompozitlerde ise en yüksek şişme kapasite değeri %831 ile AAm-PH-PVA, en düşük şişme kapasite değeri ise %585 ile AAm-AA-PVA hidrojel kompozitine aittir.

Şekil 5.21'de görüleceği gibi AAm-IA hidrojeli %1007 değeri ile en yüksek şişme davranışını göstermiştir. Hidrojel kompozitlerde ise AAm-IA-PH %953 değeri ile en yüksek, AAm-IA-Kao-PVA ise %761 değeri ile en düşük şişme davranışını göstermiştir.

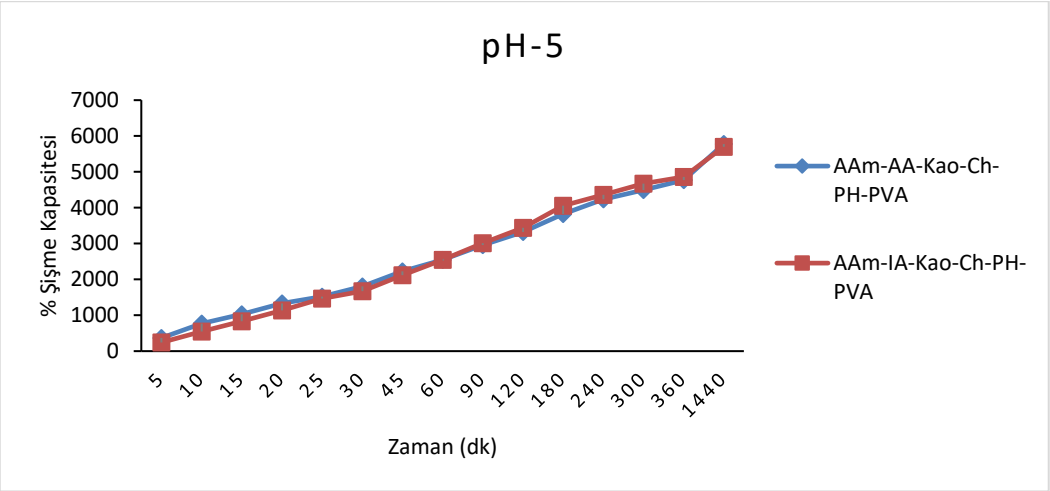


Şekil 5.20. AAm-AA ile sentezlenen tüm hidrojel kompozitlerin pH 5'te % şişme kapasiteleri



Şekil 5.21. AAm-IA ile sentezlenen tüm hidrojel kompozitlerin pH 5'te % şişme kapasiteleri

AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin pH değeri 5 olan çözelti içerisinde % şişme kapasite değeri 24 saatlik ölçüm sonrası %5776 olurken, AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA kompozit hidrojelinin % şişme kapasite değeri ise %5699 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara ait grafik Şekil 5.22'de gösterilmektedir.



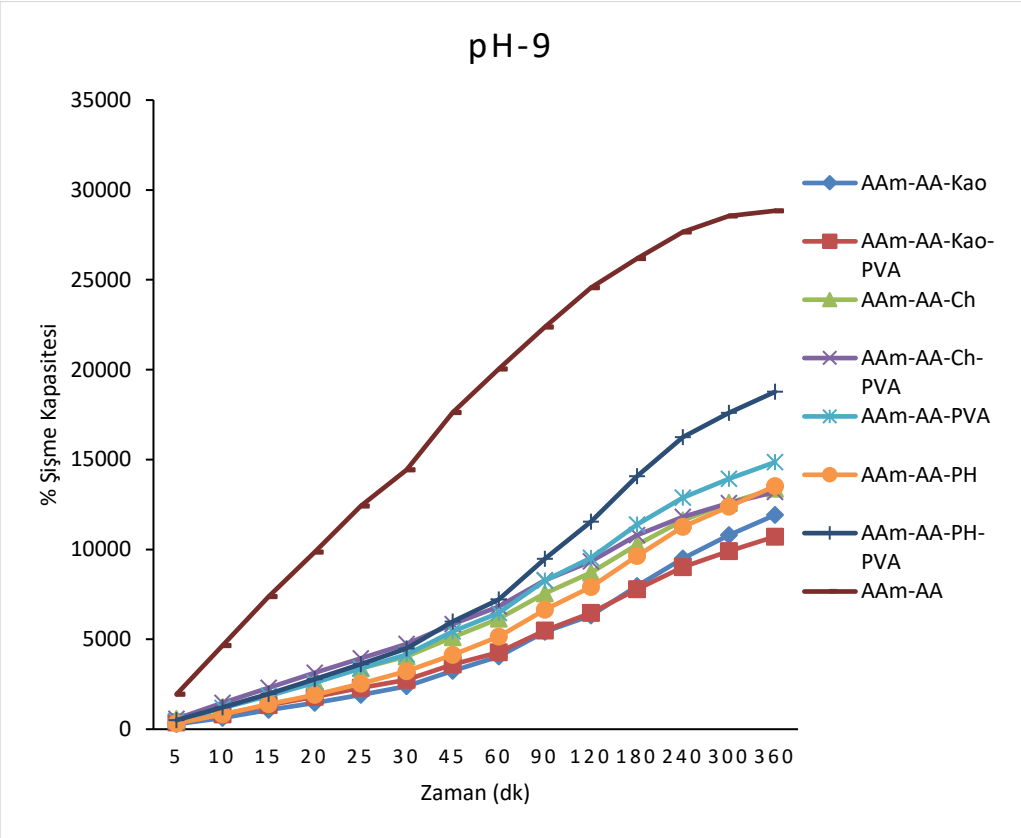
Şekil 5.22. pH-5 çözeltide ideal şişme davranışı gösteren malzemeler ile sentezlenen hidrojel kompozitler

5.1.5. pH 9 çözelti ortamında hidrojellerin şişme kapasiteleri

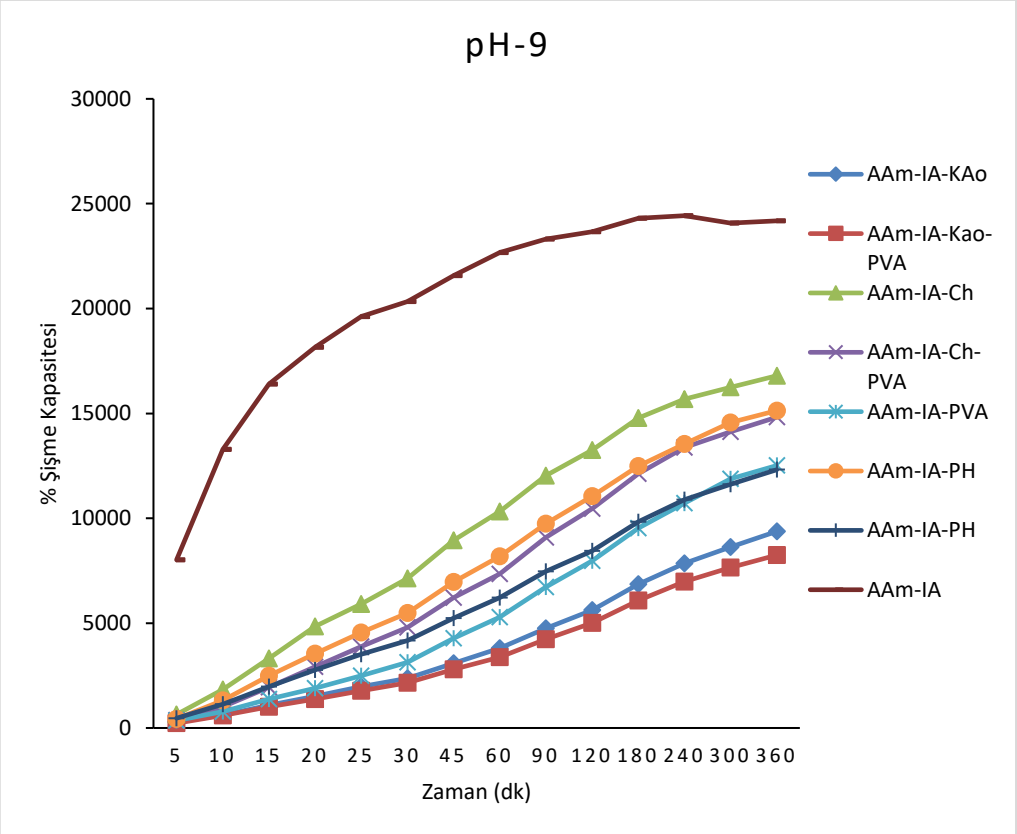
Sentezlenen tüm hidrojel kompozitler şişme davranışlarını araştırmak üzere 360 dk boyunca bir de pH 9 çözelti ortamında teste tabi tutulmuştur.

Şekil 5.23'te görüldüğü üzere AAm-AA hidrojeli %28841 değeri ile en yüksek şişme davranışını göstermiştir. Hidrojel kompozitlerde ise en yüksek şişme kapasite değeri %18767 ile AAm-PH-PVA, en düşük şişme kapasite değeri ise %10714 ile AAm-AA-Kao-PVA hidrojel kompozitine aittir.

Şekil 5.24'te görüleceği gibi AAm-IA hidrojeli %24176 değeri ile en yüksek şişme davranışını göstermiştir. Hidrojel kompozitlerde ise AAm-IA-Ch %16796 değeri ile en yüksek, AAm-IA-Kao-PVA ise %8243 değeri ile en düşük şişme davranışını göstermiştir.

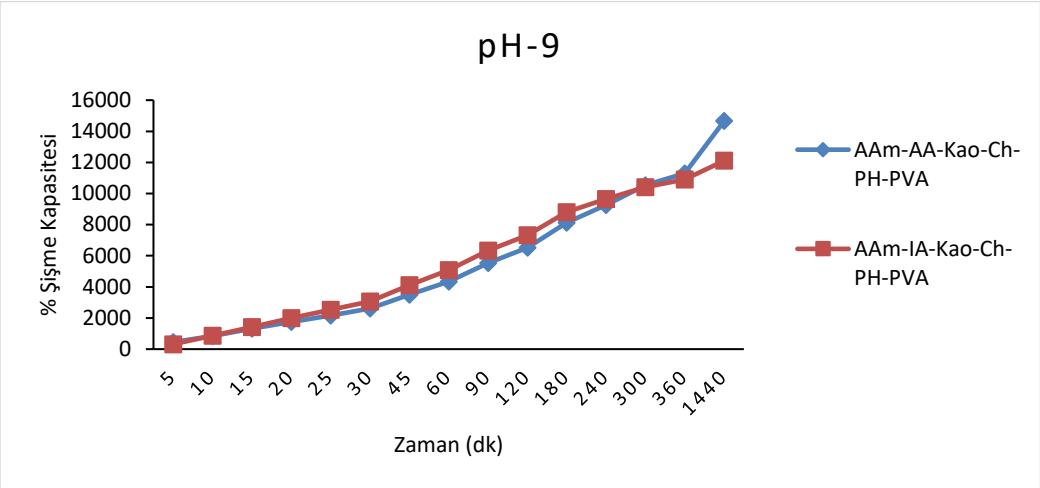


Şekil 5.23. AAm-AA ile sentezlenen tüm hidrojel kompozitlerin pH 9'da % şişme kapasiteleri



Şekil 5.24. AAm-A ile sentezlenen tüm hidrojel kompozitlerin pH 9'da % şişme kapasiteleri

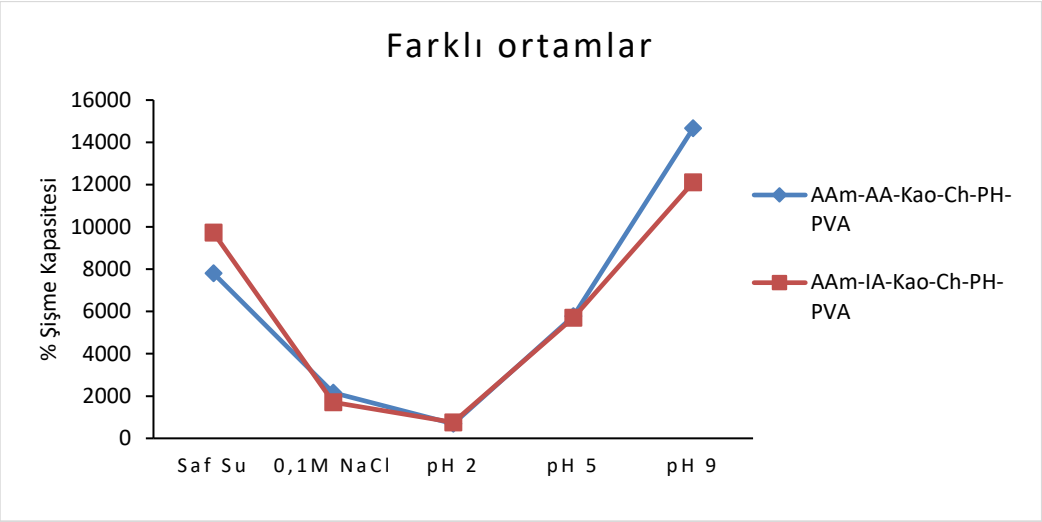
AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin pH 9 çözeltisi içerisinde % şişme kapasite değeri 24 saatlik ölçüm sonrası %14663 olurken, AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin % şişme kapasite değeri ise %12110 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara ait grafik Şekil 5.25'te gösterilmektedir.



Şekil 5.25. pH-9 çözeltide ideal şişme davranışı gösteren malzemeler ile sentezlenen hidrojel kompozitler

Hidrojel kompozitlerin farklı ortamlarda yapılan şişme kapasite testlerinden elde edilen grafik Şekil 5.26'da verilmektedir.

Şekil 5.26'dan da görülebileceği gibi hidrojel kompozitlerin farklı ortamlarda % şişme kapasitelerini genel olarak değerlendirdiğimizde, diğer ortamlara göre asidik olan pH 2 ortamında en az şişme eğilimi göstermekte, diğer ortamlara göre bazik olan pH 9 ortamında ise en fazla şişme eğilimi göstermektedirler. Bu durumun nedeni, hidrojellerin yapısında anyonik gruplar, proton (-COOH) olduğu için hidrojeller hidrofilik özelliklerini kaybetmekte ve asidik pH'larda daha az şişme davranışı göstermektedirler. Ortam pH'ı arttığında ise hidrojelde bulunan iyonlaşmış ($-COO^-$) gruplarının elektrostatik itmesi nedeniyle şişme davranışı artmaktadır. Diğer bir ifade ile yüksek pH'larda yani akrilik asitin iyonlaşma sabitinden (pKa) daha yüksek pH'larda, akrilik asit molekülündeki karboksilik asit grubu $-COO^-$ ve H^+ oluşturacak şekilde iyonize olur. Oluşan bu grupların birbirini itmesiyle osmotik basınç meydana gelir ve hidrojel suyu bünyesine alarak şişer. Brahima (2016)'nın poli (NIPA-ko-AAc) hidrojeli ile yaptığı çalışmada pH 2 ortamında hidrojelin denge şişme derecesini 15,23; pH 9 ortamında ise 121,14 olarak bulmuştur. Elde ettiği bu değerler çalışmamızla benzerlik göstermektedir.



Şekil 5.26. Hidrojel kompozitlerin farklı ortamlarda % şişme kapasiteleri

5.2. Hidrojellerin Denge Su İçeriklerinin İncelenmesi

Akrilamid, itakonik esaslı hidrojel kompozitlerin denge su içerikleri saf su, 0,1M NaCl, pH 2, pH 5, pH 9 olan çözelti ortamında incelenmiş yapılan hesaplamalar sonucunda denge su içeriği 0,6'dan büyük olan hidrojeller ''biyouyumlu'' olarak ifade edilmiştir (Çetin, 2019).

Tablo 5.11'de sentezlenen tüm hidrojllerin farklı çözelti ortamındaki denge su içerikleri yer almakatadır.

Yapılan çalışmada sentezlenen hidrojellerin farklı çözelti ortamında denge su içerik değerleri birbirine oldukça yakın olup, yüksek oranda biyouyumluluk gösterdikleri görülmektedir.

Tablo 5.11. Sentezlenen hidrojellerin farklı çözelti ortamında denge su içerikleri

Denge su içerikleri					
Hidrojeller	**Saf su**	**0,1 M NaCl**	**pH-2**	**pH-5**	**pH-9**
AAm-AA	0,996	0,971	0,914	0,991	0,997
AAm-AA-Kao	0,989	0,943	0,843	0,976	0,992
AAm-AA-Kao-PVA	0,986	0,942	0,851	0,969	0,991
AAm-AA-Ch	0,988	0,954	0,865	0,978	0,993
AAm-AA-Ch-PVA	0,987	0,941	0,855	0,974	0,992
AAm-AA-PVA	0,984	0,957	0,835	0,978	0,993
AAm-AA-PH	0,991	0,957	0,858	0,974	0,993
AAm-AA-PH-PVA	0,992	0,954	0,885	0,982	0,995
AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA	0,987	0,954	0,855	0,983	0,993
AAm-IA	0,997	0,958	0,901	0,989	0,996
AAm-IA-Kao	0,989	0,944	0,873	0,984	0,989
AAm-IA-Kao-PVA	0,988	0,928	0,872	0,985	0,988
AAm-IA-Ch	0,992	0,944	0,891	0,990	0,994
AAm-IA-Ch-PVA	0,992	0,934	0,878	0,990	0,993
AAm-IA-PVA	0,992	0,949	0,890	0,989	0,992
AAm-IA-PH	0,992	0,957	0,898	0,992	0,993
AAm-IA-PH-PVA	0,993	0,954	0,888	0,990	0,992
AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA	0,990	0,942	0,869	0,983	0,992

5.3. Hidrojellerin Şişme Davranışları (Fick difüzyonu) İncelenmesi

Sentezlenen hidrojellerin difüzyon türünü belirlemek için ‘‘n’’ değerinin hesaplanması gereklidir. n değeri; şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı zamanda, çözücü kütlesinin %60’ının hidrojele nüfuz ettiği zaman aralığında lnF – lnt doğrusunun eğiminden hesaplanmaktadır (Lopes ve Felisberti, 2003; Jin ve ark., 2009)

Difüzyon türünü belirlerken kullandığımız n değeri; F<0,6 olduğu zaman aralığında elde edilen doğrunun eğimidir. n<0,5 olduğunda ‘‘less fickian difüzyon, n=0,5 olduğunda ‘‘fickian difüzyon’’ ve 0.5<n<1 olğunda ise ‘‘non fickian difüzyon’’ olarak adlandırılmaktadır (Bajpai ve ark., 2002; Yalçın, 2018).

n değerinin 0,5 olması durumunda, suyun jele difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından yavaştır. Dolayısıyla burada difüzyon, Fick tipi (Fickian) olup şişme davranışı, şişme kontrollüdür. Yani Fick tipi difüzyonda, hidrojelin şişme hızını, difüzyon hızı belirler.

0.5<n<1 olması durumunda difüzyon mekanizması, Fick olmayan (Non-Fickian) tiptedir. Bu durumda suyun jele difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha büyüktür. Dolayısıyla Fick olmayan difüzyonda, hidrojelin şişme hızını, polimer

zincirlerinin gevşeme hızı belirler (Muniz ve Geuskens, 2001; Jin ve ark. 2009; Özkahraman, 2009).

Tablo 5.12'de sentezlenen hidrojellerin ln F- ln t doğru eğimleri (n) yer almaktadır.

Tablo 5.13'te ise hidrojellerin saf su ortamında gösterdikleri difüzyon tipi belirtilmiştir. Tablo 5.13'den de görülebileceği gibi elde edilen hidrojellerin büyük bir kısmı non fickian şişme davranışı göstermektedir.

Tablo 5.12. Sentezlenen hidrojellerin n değeri

ln F-ln t doğrusunun eğimi (n)					
Hidrojeller	**Saf su**	**0,1 M NaCl**	**pH-2**	**pH-5**	**pH-9**
AAm-AA	0,345	0,303	0,090	0,473	0,553
AAm-AA-Kao	0,820	0,503	0,348	0,583	0,835
AAm-AA-Kao-PVA	0,691	0,479	0,327	0,548	0,737
AAm-AA-Ch	0,908	0,466	0,294	0,639	0,690
AAm-AA-Ch-PVA	0,771	0,503	0,249	0,589	0,657
AAm-AA-PVA	0,749	0,477	0,276	0,552	0,733
AAm-AA-PH	0,918	0,732	0,358	0,819	0,812
AAm-AA-PH-PVA	0,878	0,464	0,308	0,570	0,801
AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA	0,627	0,449	0,258	0,547	0,735
AAm-IA	0,462	0,207	0,060	0,151	0,200
AAm-IA-Kao	0,788	0,463	0,352	0,800	0,770
AAm-IA-Kao-PVA	0,775	0,516	0,380	0,685	0,770
AAm-IA-Ch	0,779	0,481	0,339	0,800	0,662
AAm-IA-Ch-PVA	0,854	0,605	0,400	0,737	0,779
AAm-IA-PVA	0,668	0,448	0,377	0,732	0,797
AAm-IA-PH	0,675	0,508	0,363	0,714	0,724
AAm-IA-PH-PVA	0,676	0,492	0,267	0,678	0,692
AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA	0,700	0,561	0,207	0,677	0,760

Saf AAm-AA ve AAm-IA hidrojelleri fickian difüzyon davranışı gösterirken diğerleri non fickian davranış göstermektedir. Hidrojellere eklenen dolgu maddeleri bazı durumlarda çapraz bağ oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle difüzyon türünün değişimine de sebep olmaktadır.

Tablo 5.13. Sentezlenen hidrojellerin saf su ortamında difüzyon tipleri

Hidrojeller	Less Fickian difüzyon	Non Fickian difüzyon
AA-AA	✓	
AAm-AA-Kao		✓
AAm-AA-Kao-PVA		✓
AAm-AA-Ch		✓
AAm-AA-Ch-PVA		✓
AAm-AA-PVA		✓
AAm-AA-PH		✓
AAm-AA-PH-PVA		✓
AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA		✓
AAm-IA	✓	
AAm-IA-Kao		✓
AAm-IA-Kao-PVA		✓
AAm-IA-Ch		✓
AAm-IA-Ch-PVA		✓
AAm-IA-PVA		✓
AAm-IA-PH		✓
AAm-IA-PH-PVA		✓
AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA		✓

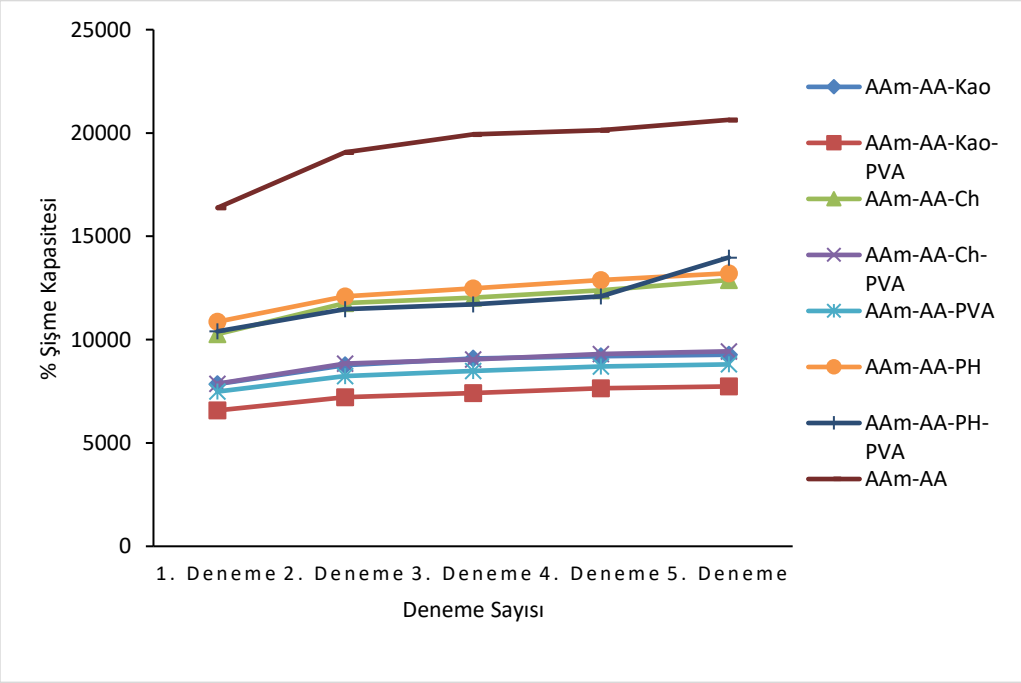
5.4. Tekrarlanabilirlik Çalışmaları

Sentezlenen AAm-AA, AAm-IA hidrojeller ve yine hidrojel kompozitlerin şişme davranışlarının gözlemlenmesi, şişme kapasitelerinin hesaplanmasının ardından bir de tekrar kullanılabilmelerinin mümkün olup olmadığı, mümkünse tekrar kullanımlarında nasıl bir davranış sergileyeceklerini gözlemlemek amacıyla tekrarlanabilirlik testine tabi tutulmuştur.

Tekrarlanabilirlik deneyleri; aynı hidrojel numunesini 10-30-360 dk zaman aralığında yumurta metodu kullanılarak saf su içerisine bırakılması, şişme ölçümlerinin yapılması sonrasında etüvde kurutularak, tekrar saf su içerisine bırakılıp şişme davranışlarının ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler 5 tekrar şeklinde gerçekleştirilmiş, daha önceden hesapladığımız ve yaklaşık olarak sabit şişme değerinin gözlemlendiği 360 dk zaman temel alınmıştır. Tablo 5.14 ve 5.15'te ölçüm sonuçları, Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'de bu ölçümlere ait grafikler yer almaktadır.

Tablo 5.14. AAm-AA hidrojellerinin tekrarlanabilirlik ölçüm sonuçları

Hidrojeller	1.Deneme	2.Deneme	3.Deneme	4.Deneme	5.Deneme
AAm-AA-Kao	7850	8758	9084	9197	9272
AAm-AA-Kao-PVA	6574	7222	7422	7653	7735
AAm-AA-Ch	10267	11772	12031	12389	12882
AAm-AA-Ch-PVA	7869	8835	9040	9302	9435
AAm-AA-PVA	7487	8242	8487	8707	8803
AAm-AA-PH	10867	12093	12489	12891	13213
AAm-AA-PH-PVA	10401	11473	11711	12087	13976
AAm-AA	16380	19070	19930	20130	20637



Şekil 5.27. AAm-AA hidrojeli ve hidrojel kompozitlerinin tekrarlanabilirlikleri

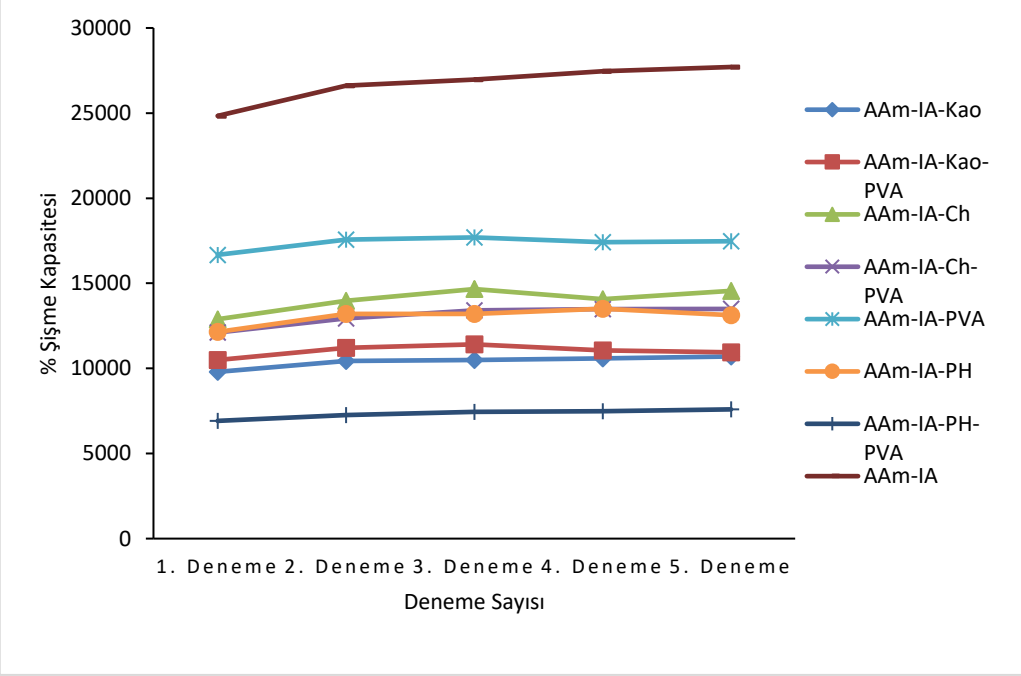
Şekil 5.27'de görüldüğü üzere sentezlenen tüm hidrojeller tekrar tekrar kullanılabilmiş her tekrarda bir öncekinden daha fazla şişme eğilimleri gözlemlenmiştir. Tekrarlanabilirlik deneylerinde Tablo 5.14'te görüldüğü üzere en yüksek şişme eğilimini AAm-AA hidrojeli 5. tekrardan sonra %20637 değeri ile göstermiştir. En düşük şişme davranışını ise %7735 değeri ile AAm-AA-Kao-PVA hidrojel kompoziti göstermiştir.

Her bir şişme testinden sonra hidrojellerdeki çapraz bağların zayıfladığı, esnediği yada kısmen koptuğu dolayısıyla şişme kapasitesinin artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5.15. AAm-IA hidrojellerinin tekrarlanabilirlik ölçüm sonuçları

Hidrojeller	1.Deneme	2.Deneme	3.Deneme	4.Deneme	5.Deneme
AAm-IA-Kao	9795	10428	10502	10581	10700
AAm-IA-Kao-PVA	10493	11203	11411	11056	10953
AAm-IA-Ch	12890	13970	14661	14063	14551
AAm-IA-Ch-PVA	12107	12933	13417	13490	13493
AAm-IA-PVA	16671	17568	17696	17414	17468
AAm-IA-PH	12144	13198	13200	13505	13126
AAm-IA-PH-PVA	6916	7263	7438	7476	7592
AAm-IA	24834	26608	26965	27454	27707

Tablo 5.15'te görüldüğü gibi sentezlenen tüm hidrojeller tekrar tekrar şişme davranışı sergilemiş yine her denemede bir önceki denemeden daha fazla şişme kapasite değerine ulaşmışlardır. En yüksek şişme kapasite değeri %27707 ile AAm-IA hidrojeline aitken, en düşük şişme kapasite değeri ise %7597 ile AAm-IA-PH-PVA hidrojel kompozitine aittir (Şekil 5.28).



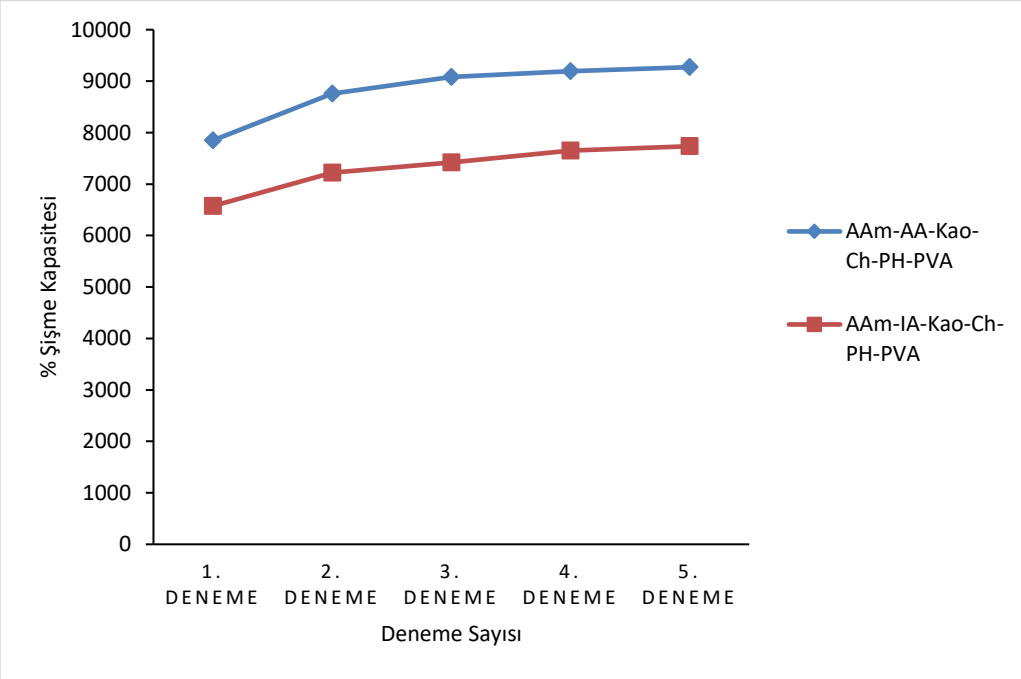
Şekil 5.28. AAm-IA hidrojeli ve hidrojel kompozitlerinin tekrarlanabilirlikleri

AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA ve AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitlerinin tekrarlanbilirlik deneylerinde ise Tablo 5.16'da görüldüğü gibi en yüksek şişme davranışını %9272 ile AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti gösterirken,

AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin şişme kapasitesi ise %7735 olmuştur. Tüm malzemeler ile sentezlenen hidrojel kompozitler diğer hidrojellerde olduğu gibi tekrar tekrar şişme davranışı göstermiş, her tekrarda bir öncekinden daha fazla şişerek tekrar kullanıma uygun oldukları sonucuna ulaşılmıştır. Bu hidrojel kompozitlerin % şişme kapasitelerinin deneme sayısı ile ilişkili grafiği Şekil 5.29'da yer almaktadır.

Tablo 5.16. Tüm dolgu maddeleri eklenmiş Aam-AA ve AAm-IA kompozit hidrojellerinin tekrarlanabilirlik ölçüm sonuçları

Hidrojeller	**1.Deneme**	**2.Deneme**	**3.Deneme**	**4.Deneme**	**5.Deneme**
AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA	7850	8758	9084	9197	9272
AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA	6574	7222	7422	7653	7735



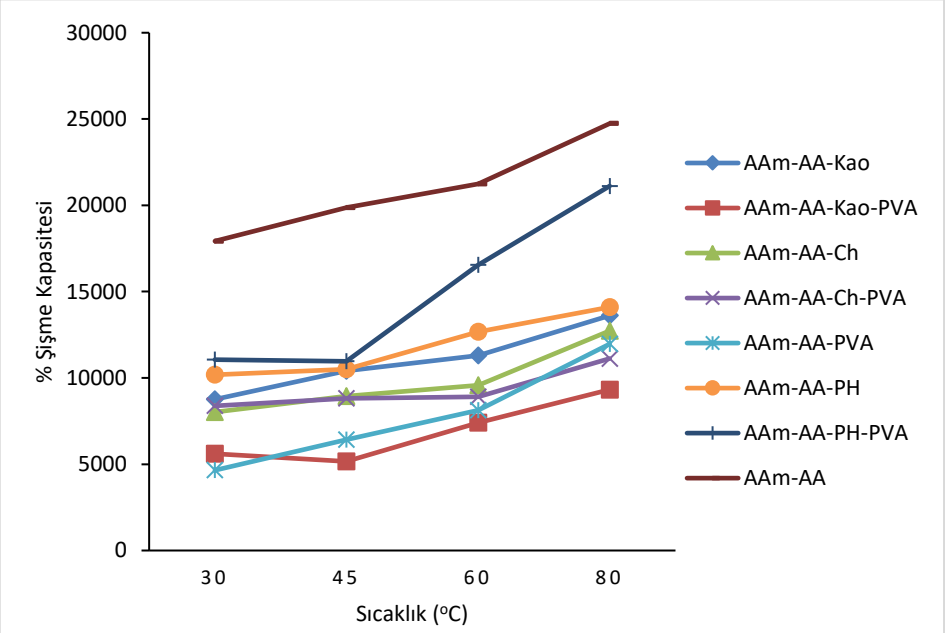
Şekil 5.29. Tüm malzemeler ile sentezlenen hidrojel kompozitlerin tekrarlanabilirlikleri

Genel olarak hem hidrojeller hem de hidrojel kompozitlerin tekrarlanabilirlik testleri sonrasında işlem sayısı arttıkça çapraz bağ kuvvetinin azalması sonucu şişme kapasitesinin arttığı dolayısıyla da hidrojellerin mekanik dayanımının azaldığı belirlenmiştir.

5.5. Sıcaklık Çalışmaları

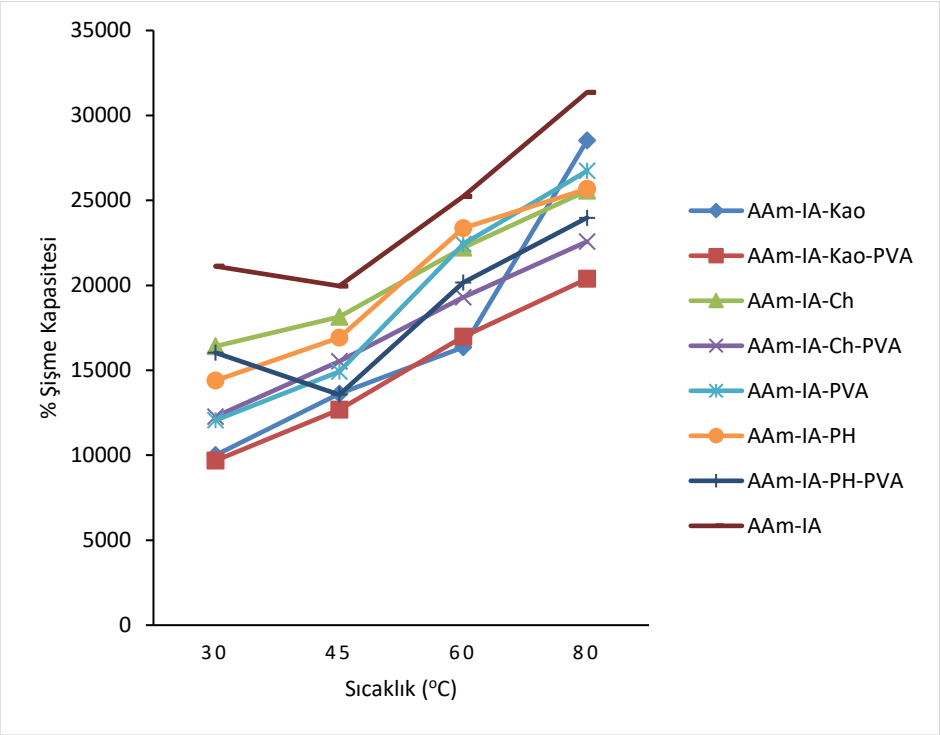
Sıcaklık çalışmalarında sentezlediğimiz tüm hidrojel ve hidrojel kompozitler belirli zaman aralığında (15-30-60-360 dk) ve çeşitli sıcaklıklarda (30-45-60-80^{o}C) şişme

davranışlarını gözlemek amacıyla testlere tabi tutulmuştur. Sıcaklık artışının hidrojellerin şişme davranışlarını olumlu etkilediği gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça hidrojellerin şişme kapasiteleri artmış, en yüksek artış yine kompozit malzeme içermeyen AAm-AA ve AAm-IA hidrojellerinde olmuştur. Şekil 5.30 ve Şekil 5.31'de sentezlenen tüm hidrojellerin şişme davranışları verilmektedir.



Şekil 5.30. AAm-AA hidrojellerinin sıcaklık davranışları

80°C'de en yüksek şişme kapasitesi %24739 ile AAm-AA hidrojeli gösterirken, %9323 şişme kapasite değeri ile AAm-AA-Kao-PVA hidrojel kompoziti en düşük şişme davranışını göstermiştir (Şekil 5.30).

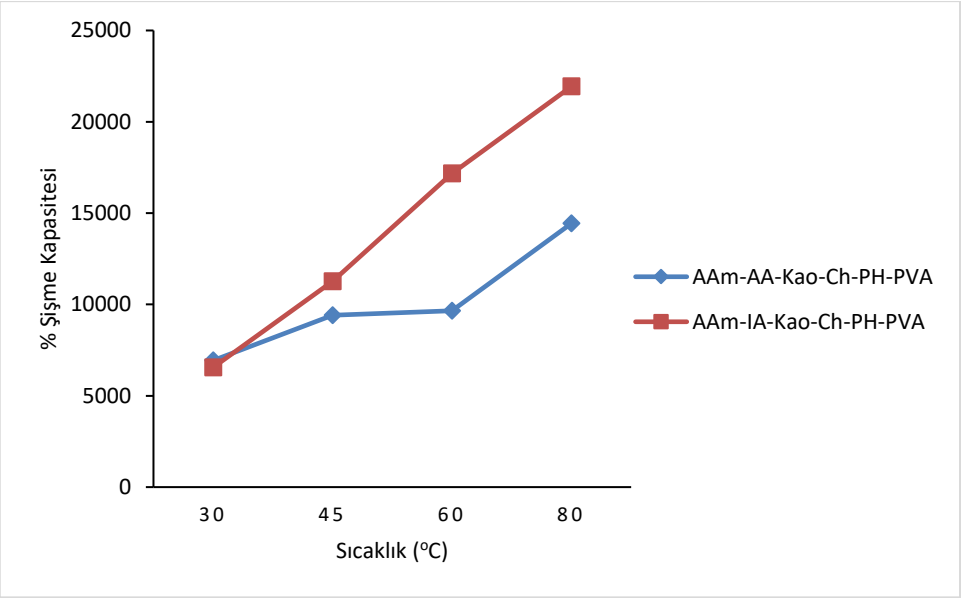


Şekil 5.31. AAm-IA hidrojellerinin sıcaklık davranışları

AAm-IA hidrojellerin de ise 80°C'de en yüksek şişme davranışını %31361 değeri ile AAm-IA hidrojeli, en düşük şişme davranışını ise %20383 değeri ile AAm-IA-Kao-PVA hidrojel kompoziti göstermiştir (Şekil 5.31).

Tüm kompozit malzemelerle sentezlediğimiz AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA ve AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitlerinde ise 80°C'de en yüksek şişme kapasitesi %21936 ile AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA, en düşük şişme kapasitesi ise %14439 değeri ile AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitine aittir. Şekil 5.32'de bu kompozit hidrojellere ait grafik yer almaktadır.

Yamashita ve ark. (2002), sentezledikleri poli[sodyum akrilat (NaAAc)-stearil akrilat (SA)] hidrojelinin 25°C ve 50°C'de şişme kinetiklerini ölçmüş, jelin 50°C'deki şişme oranının 25°C'deki şişme oranına göre 1,5 kat fazla olduğunu bulmuşlardır. Sıcaklığın artması ile hidrojelin şişme davranışının da arttığı sonucu çalışmamızla benzerlik göstermektedir.



Şekil 5.32. Hidrojel kompozitlerin sıcaklık davranışları

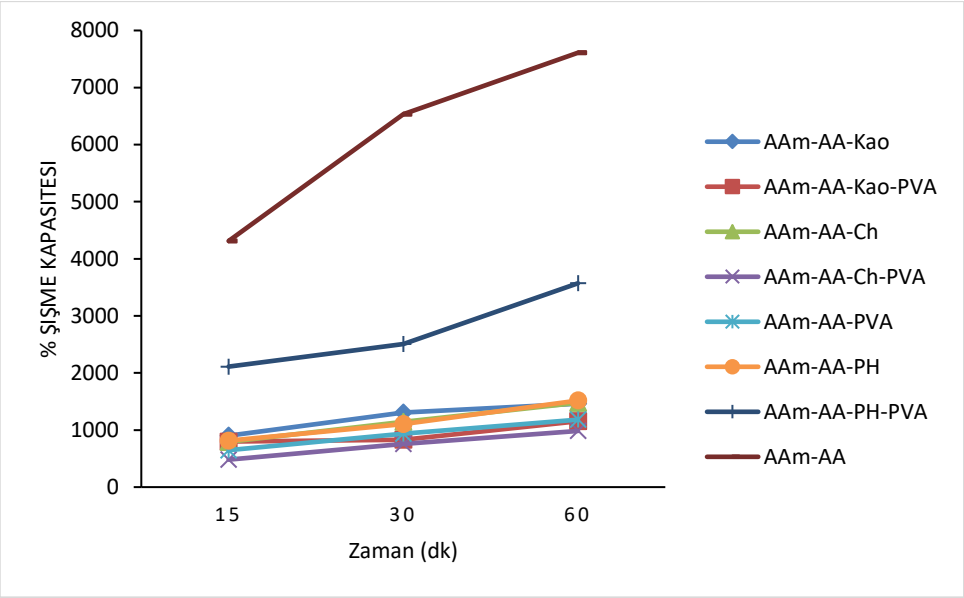
5.6. Şoklama Çalışmaları

5.6.1. Sıcaklık şoklama çalışmaları

Sıcaklığın sentezlenen hidrojellerin şişme davranışları üzerine etkisi inceledikten sonra bir de ani soğuma (şoklama) durumunda şişme davranışlarının nasıl bir değişikliğe uğradığını araştırmak için 80°C'deki saf su içerisinde 360 dk beklemiş hidrojelleri laboratuvar ortamında 23°C'de saf su içerisine koyarak, ani sıcaklık değişiminin şişme davranışını nasıl etkilediği araştırılmıştır.

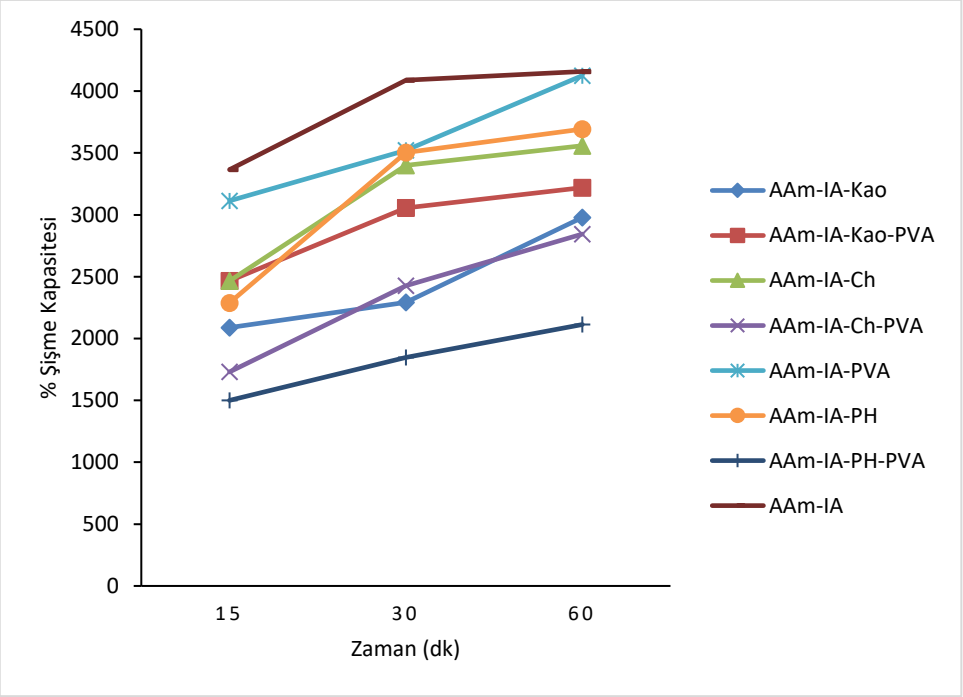
Bu çalışmada hidrojellerden 15-30-60 dk süre aralıklarında ölçüm alınmıştır. Şekil 5.33 ve Şekil 5.34'te şoklama çalışmalarında sentezlenen hidrojellerin şişme davranışları yer almaktadır.

Şekil 5.33'te AAm-AA hidrojeli ve bu hidrojelin kompozitlerinin davranışlarına bakıldığında ani sıcaklık değişiminde hidrojellerin şişme kapasitesinde azalma olduğu fakat şişme davranışlarının olumsuz etkilenmediği görülmektedir. En yüksek şişme kapasitesi %7610 değeri ile AAm-AA, en düşük şişme kapasitesi ise %984 değeri ile AAm-AA-Ch-PVA hidrojel kompozitine aittir.



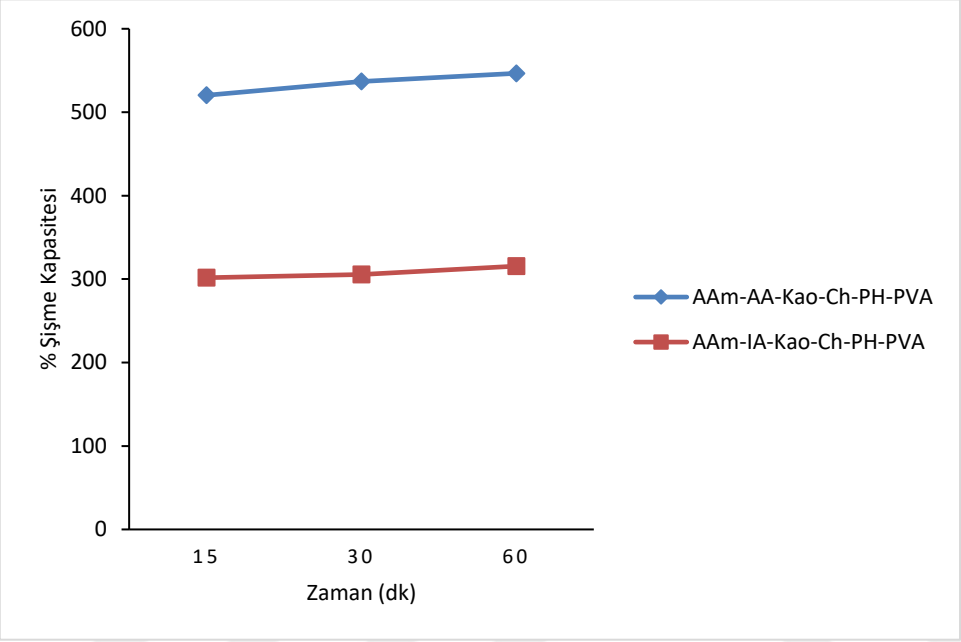
Şekil 5.33. AAm-AA hidrojellerinin şoklama davranışları

Şekil 5.34'te ise AAm-IA hidrojeli ve bu hidrojelin kompozitlerinin şoklama durumunda gösterdikleri şişme davranışları görülmektedir. Buradaki hidrojeller AAm-AA hidrojellerine kıyasla ani sıcaklık değişime daha keskin tepkiler vermekle birlikte yine şişme davranışları olumsuz etkilenmemiş, hidrojeller şişmeye devam etmiştir. En yüksek şişme kapasitesi %4159 değeri ile AAm-IA, en düşük şişme kapasitesi ise %2113 değeri ile AAm-IA-PH-PVA hidrojel kompozitine aittir.



Şekil 5.34. AAm-IA hidrojellerinin şoklama davranışları

Tüm kompozit malzemelerle sentezlediğimiz AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA ve AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitlerinin sıcaklık şoklama çalışmalarında ise her iki hidrojel kompozitte lineer artışa yakın bir şişme davranışı görülmüş, hidrojellerin şişme davranışı şoklama etkisi azalmış olsa da ölçümlenen süre boyunca şişme devam etmiştir. Şekil 5.35'te ilgili grafik yer almaktadır.



Şekil 5.35. Hidrojel kompozitlerin şoklama davranışları

AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti %547 ile en yüksek şişme kapasitesine, AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA ise %316 değeri ile en düşük şişme kapasitesine sahiptir.

5.6.2. Ani pH değişim uygulamaları

Ani pH değişim uygulamaları AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA ve AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitleri ile yapılmıştır. Bu çalışmada pH 9 çözelti ortamında 360 dk boyunca bırakılan hidrojeller bu süre sonunda çıkarılıp tartılmış, sonrasında pH 2 ve pH 7 çözelti ortamına bırakılarak 15-30-60 dk tartımları yapılmıştır. Ani ortam değişikliğinde hidrojellerin şişme kapasitelerinin nasıl etkileneceği araştırılmıştır.

Tablo 5.17. pH 9'dan pH 2 çözelti ortamına alınan hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri

pH 9 → pH 2	15 dk	30 dk	60 dk	% Kayıp
AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA	-2250	-3110	-3838	62,0
AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA	-1387	-1916	-2474	47,0

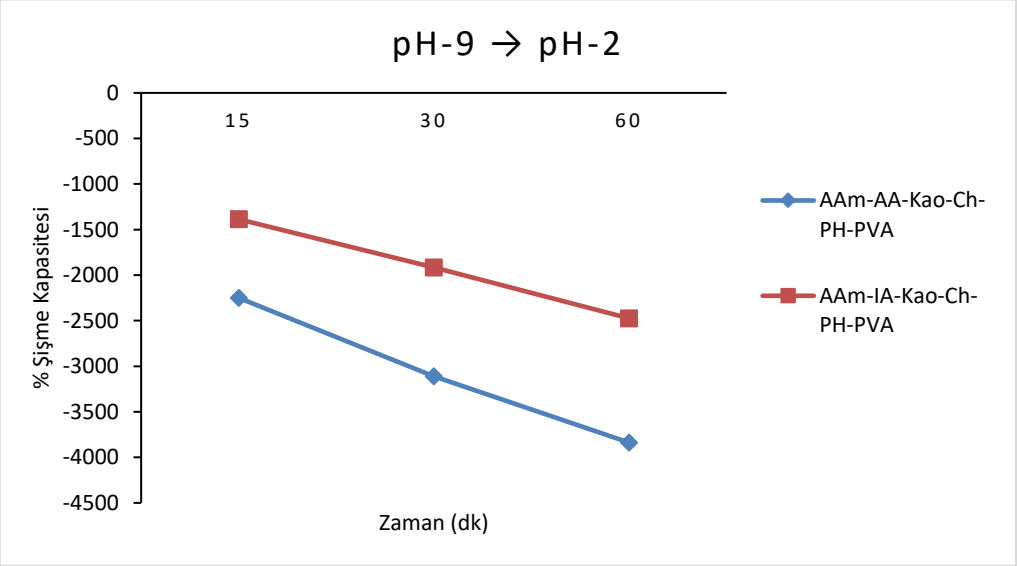
Tablo 5.18. pH 9'dan pH 7 çözelti ortamına alınan hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri

pH 9 → pH 7	15 dk	30 dk	60 dk	% Kayıp
AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA	-2048	-2862	-3521	62,5
AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA	-789	-1429	-2104	34,5

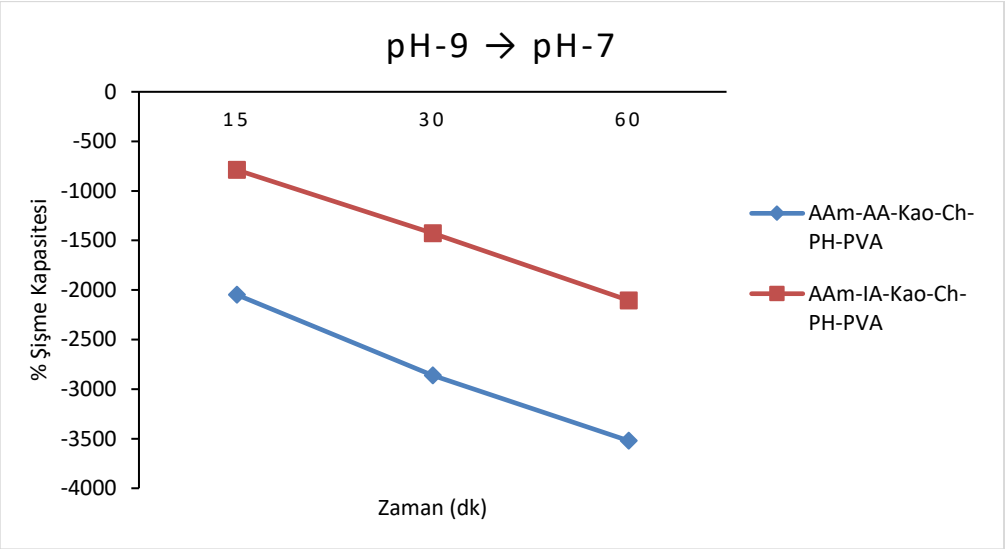
Tablo 5.17 ve Tablo 5.18'de görüldüğü üzere hidrojel kompozitler ortam değişikliğine tepki vermişlerdir. Yapılan çözelti ortam değişikliğine her iki hidrojel kompozit tepki vermiş ve % şişme kapasitelerinde azalma gözlenmiştir. Şişme kapasitelerindeki azalma pH 9→pH 2 ortamında, pH 9→pH 7 ortamından daha fazla olmuştur.

pH 9→pH 2 ortamında AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin şişme kapasitesindeki azalma 60 dk sonunda %3838, % kütle kaybı %62 olurken, AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin şişme kapasitesindeki azalma %2474, % kütle kaybı ise %47 olmuştur.

pH 9→pH 7 ortamında AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin şişme kapasitesindeki azalma 60 dk sonunda %3521, % kütle kaybı %62,5 olurken, AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin şişme kapasitesindeki azalma %2104, % kütle kaybı ise %34,5 olmuştur. Şekil 5.36 ve Şekil 5.37'de pH değişimi ile ilgili grafikler yer almaktadır.



Şekil 5.36. pH 9'dan pH 2 çözelti ortamına alınan hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri



Şekil 5.37. pH 9'dan pH 7 çözelti ortamına alınan hidrojel kompozitlerin % şişme kapasiteleri

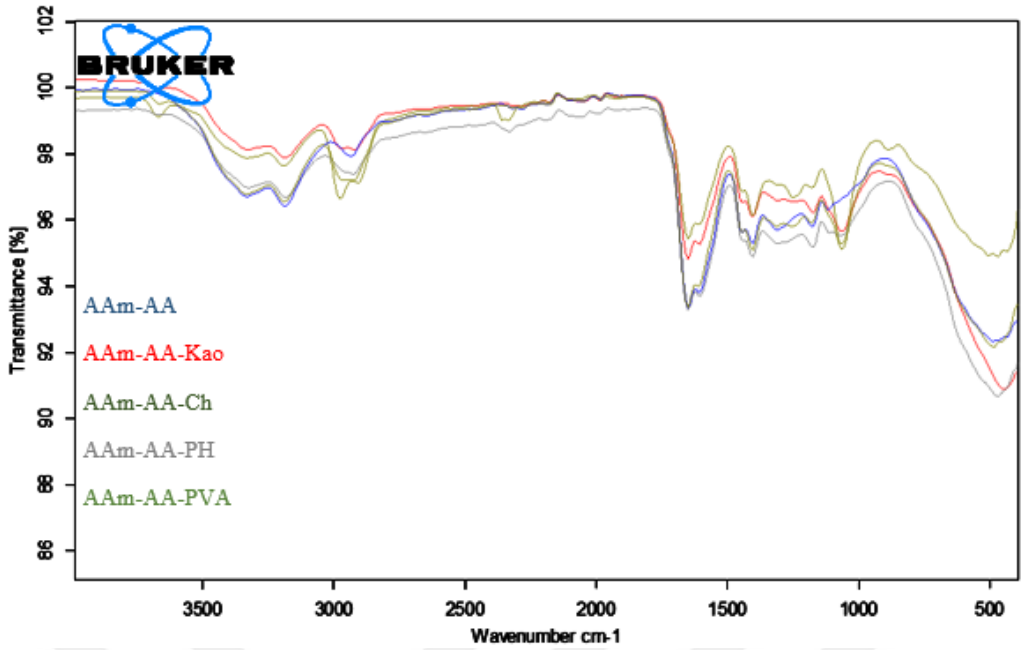
5.7. Hidrojellerin FTIR Analizleri

Sentezlediğimiz hidrojellerin ve hidrojel kompozitlerin FTIR spekrumları Şekil 5.38, Şekil 5.39 ve Şekil 5.40'da görülmektedir. Tüm hidrojellerde 1649 cm^{-1}–1652 cm^{-1} değerleri arasında görülen piklerin karboksamid gruplarında yer alan C=O gerilme titreşimi ve N-H bükülüm titreşimi nedeniyle olduğu sonucuna ulaşılmış, 1064 cm^{-1}–1405 cm^{-1} değerlerinde görülen piklerin ise karboksilat gruplarının simetrik gerilmesine bağlı olduğu söylenebilir. 2976 cm^{-1}–3190 cm^{-1} değerleri arasında görülen piklerin ise -OH gerilme titreşimi ve C-H asimetrik titreşimi nedeniyle olduğu söylenebilir. Wang ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada elde ettikleri karboksilat gruplarının simetrik pikin 1411 cm^{-1}, N-H bükülüm titreşimini 1546 cm^{-1}, C=O gerilme titreşimi 1673 cm^{-1}'de elde etmiş olmaları çalışmamızla benzerlik göstermektedir.

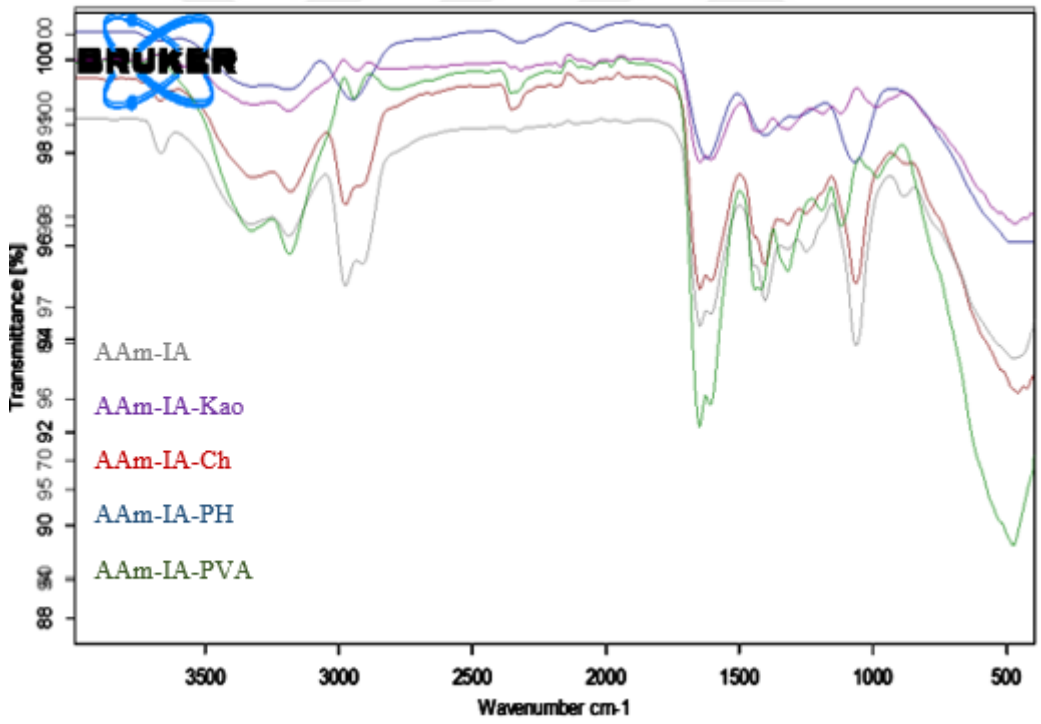
Diğer bir çalışmada Velickovic (2014)'ün -OH gerilme ve C-H asimetrik titreşim piklerini sırasıyla 3450 cm^{-1} – 2936 cm^{-1}'de elde etmiş olması yine çalışmamızla örtüşmektedir.

Kaolin ile yapılmış bir çalışmada Tang ve ark. (2015) sentezledikleri hidrojel kompozitte 474 cm^{-1}'de Si-O-Si bükülüm titreşim piki varlığından bahsetmişlerdir. Kaolin ilave ederek sentezlediğimiz hidrojel kompozitlerde de aynı pike rastlanmıştır.

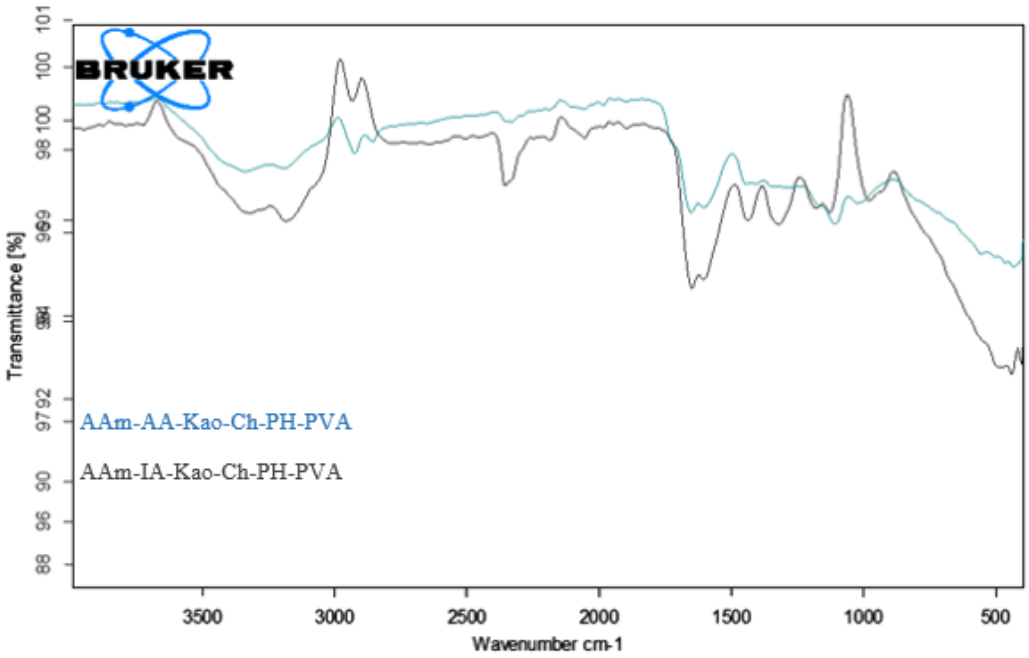
PVA molekülü ilavesiyle elde ettiğimiz hidrojel kompozitlerde ise pik 1405 cm^{-1}'de görülmüş, diğer jellere kıyasla pik değeri azalmıştır. Yarı IPN ağına eklenen dolgu maddeleri bu ağ içindeki etkileşimler sebebiyle -OH ve N-H gerilme titreşim pikleri daha düşük frekanslarda görülmüştür.



Şekil 5.38. AAm-AA hidrojellerinin FTIR spektrumları



Şekil 5.39. AAm-IA hidrojellerinin FTIR spektrumları



Şekil 5.40. Hidrojel kompozitlerin FTIR spektrumları

5.8. Hidrojellerin XRD Analizleri

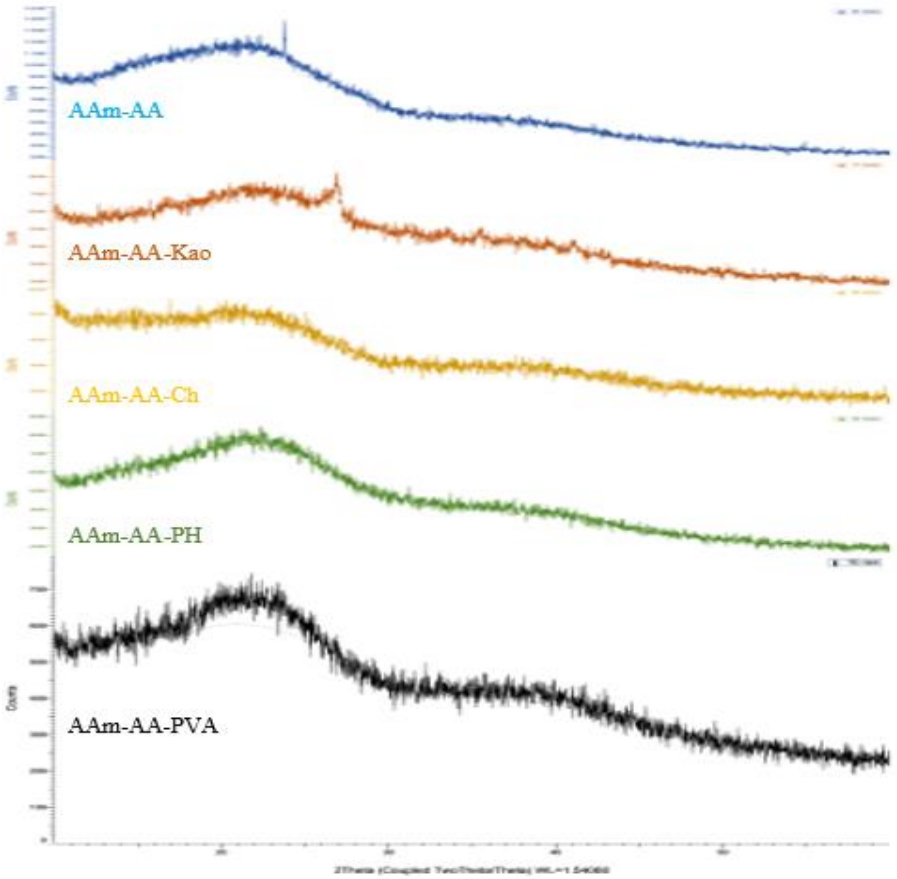
Sentezlenen hidrojellerin ve hidrojel kompozitlerin XRD analizleri Şekil 5.41–5.42 ve Şekil 5.43'te görülmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde grafiklerin birbirine oldukça benzediği görülmektedir. Hidrojellere eklenen dolgu maddelerinin dağılımının homojen ve düzgün bir şekilde olduğu söylenebilir.

XRD analizlerine genel olarak bakıldığında 2θ=22° olan geniş pik değeri hidrojellerin amaorf yapıda olduğunun göstergesidir.

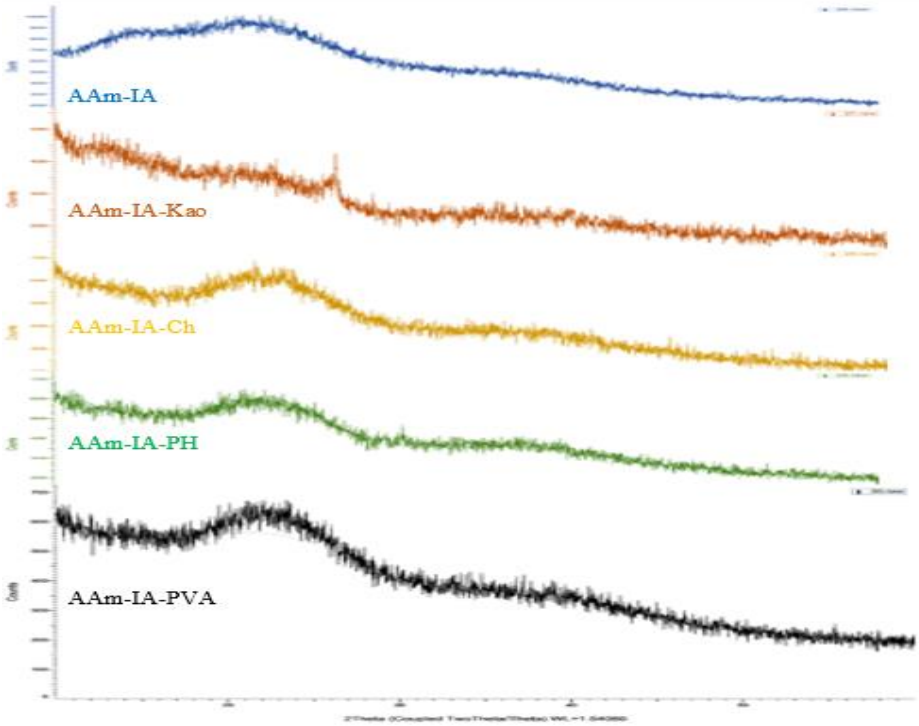
Şekil 5.41 ve Şekil 5.42'deki XRD grafiklerine bakıldığında PVA varlığında meydana gelen 2θ=20° civarındaki pik Bajpai ve ark. (2002)'nın çalışmaları ile benzerlik göstermektedir.

Hidrojellere kaolinin katılmasıyla meydana gelen XRD desenindeki değişim de grafiklerde görülmektedir. Bu sonuç Pradhan ve ark. (2015)'nın yaptıkları çalışma ile benzerdir.

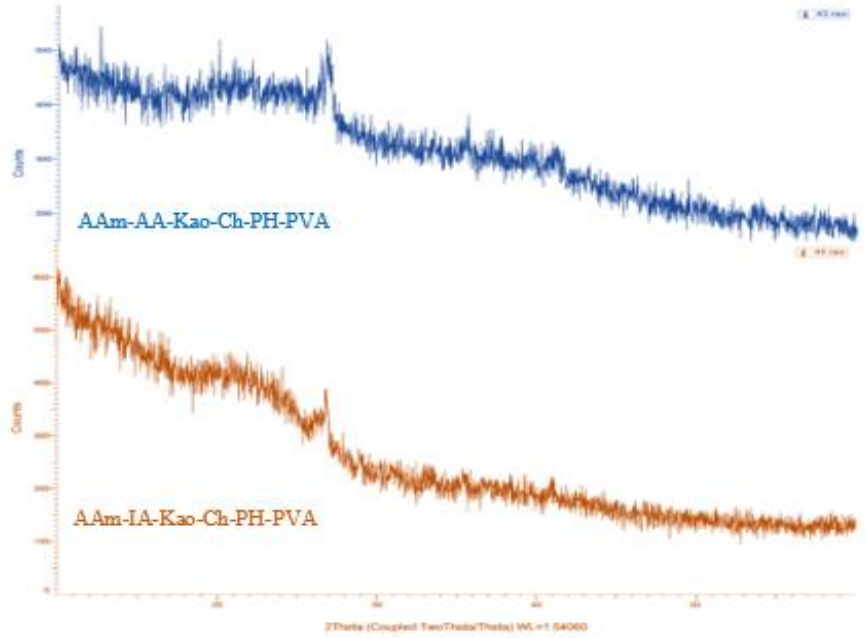
Şekil 5.43'te tüm dolgu maddeleri ile sentezlenen hidrojel kompozitlerin XRD grafiklerine bakıldığında ise diğer hidrojellere kıyasla tüm dolgu maddelerinin hidrojele eklenmesinin elde edilen pik değerinin daha yatay ve uzun olarak görülmesine neden olduğu söylenebilir.



Şekil 5.41. AAm-AA hidrojellerinin XRD grafikleri



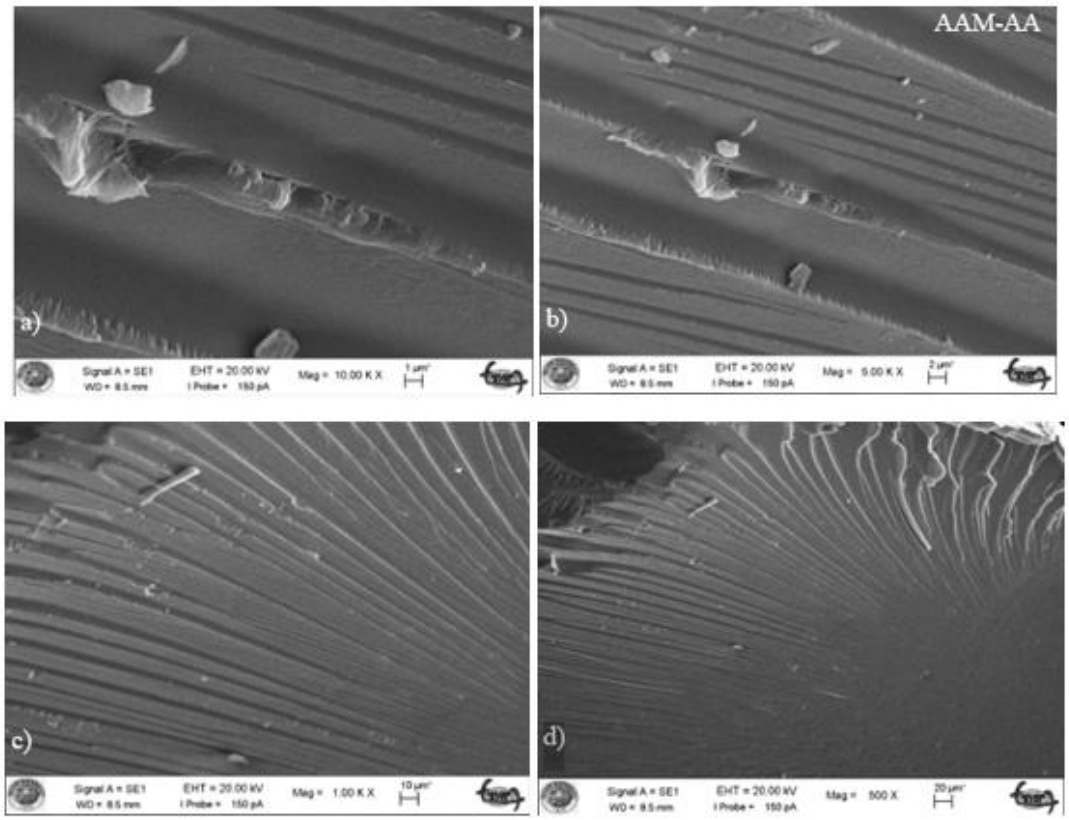
Şekil 5.42. AAm-IA hidrojellerinin XRD grafikleri



Şekil 5.43. Hidrojel kompozitlerin XRD grafikleri

5.9. Hidrojellerin SEM Analizleri

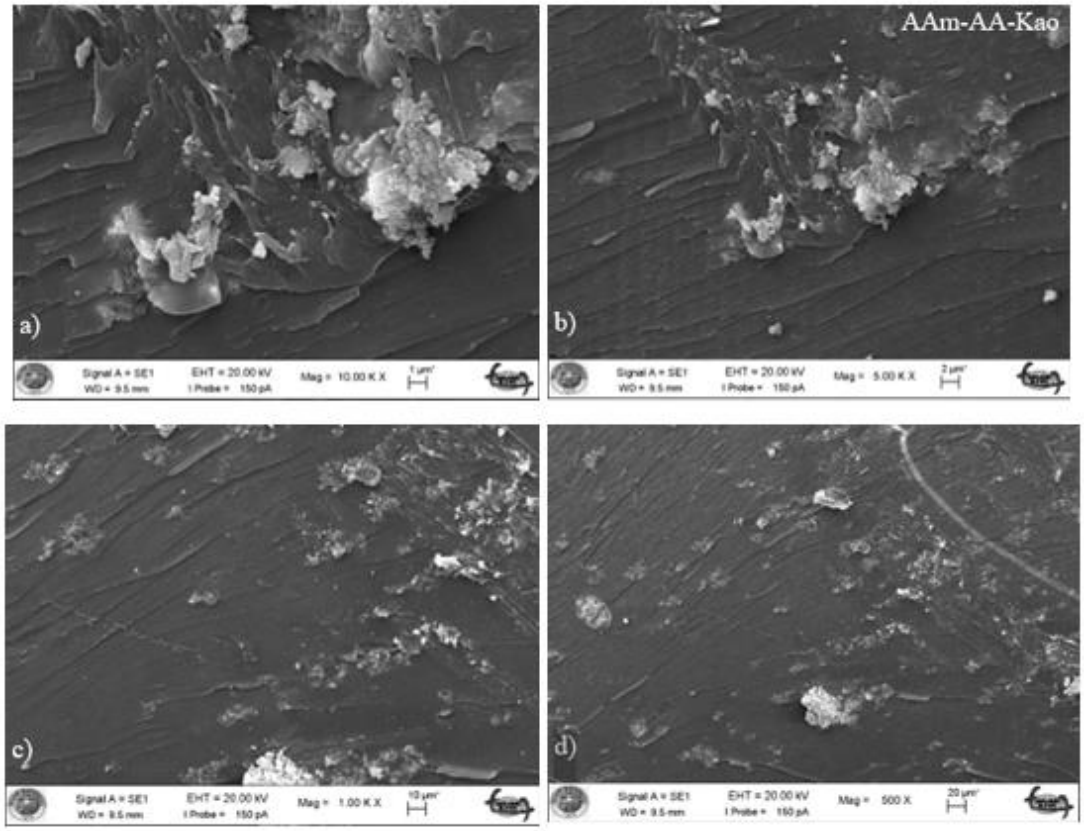
Sentezlenen tüm hidrojel ve hidrojel kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde herhangi bir topaklanma gözlenmemiştir. Eklenen dolgu maddelerinin homojen olarak dağılım gösterdiği söylenebilir.



Şekil 5.44. AAm-AA hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

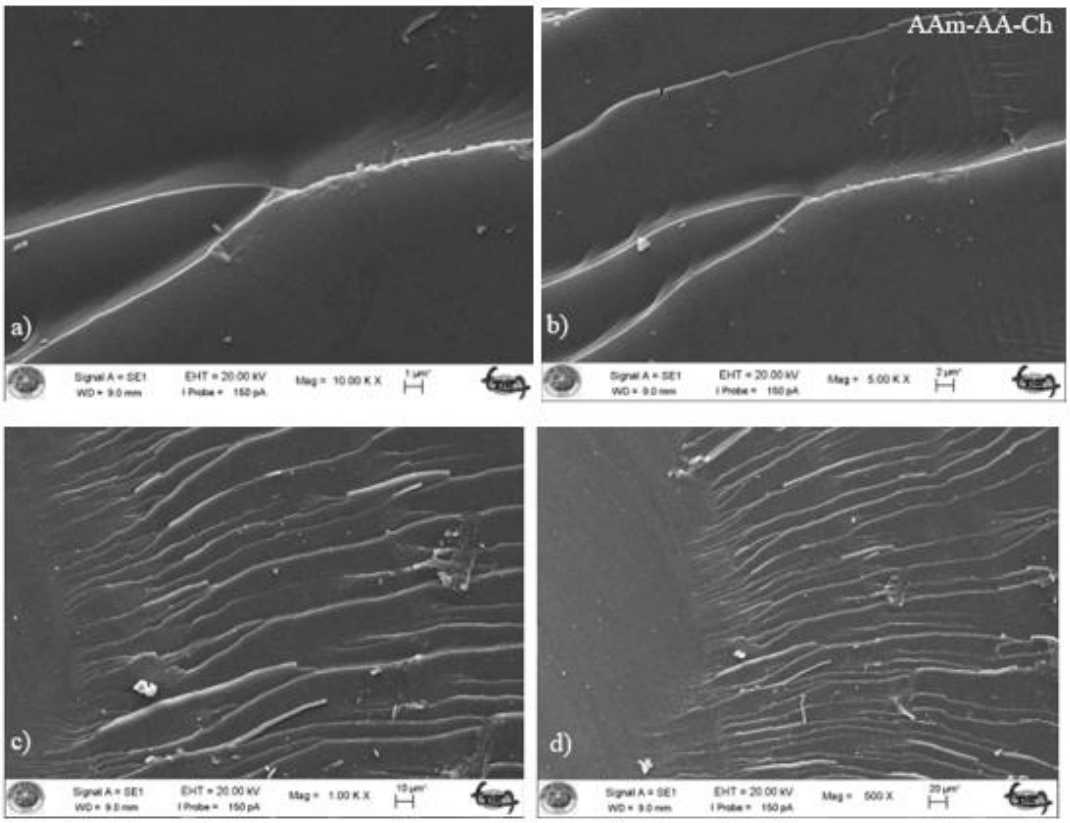
Şekil 5.44'te AAm-AA hidrojelinin SEM görüntüsü yer almaktadır. Yalnızca iki monomerle sentezlenen bir hidrojel olduğundan hem görüntüsü çok düzgün hem de saf su içinde yapılan testlerde şişme kapasitesi en yüksek hidrojel olmuştur.

Şekil 5.45'te AAm-AA-Kao hidrojel kompozitinin SEM görüntüsü yer almaktadır. Elde edilen görüntüde yapıya eklenen kaolinin hidrojel üzerinde homojen dağıldığı, yer yer düzensiz katmanların yer aldığı görülmektedir. Bu düzensiz katmanların hidrojelin şişme kapasitesini kaolin eklenmemiş hidrojele kıyasla bir miktar azalttığı söylenebilir.



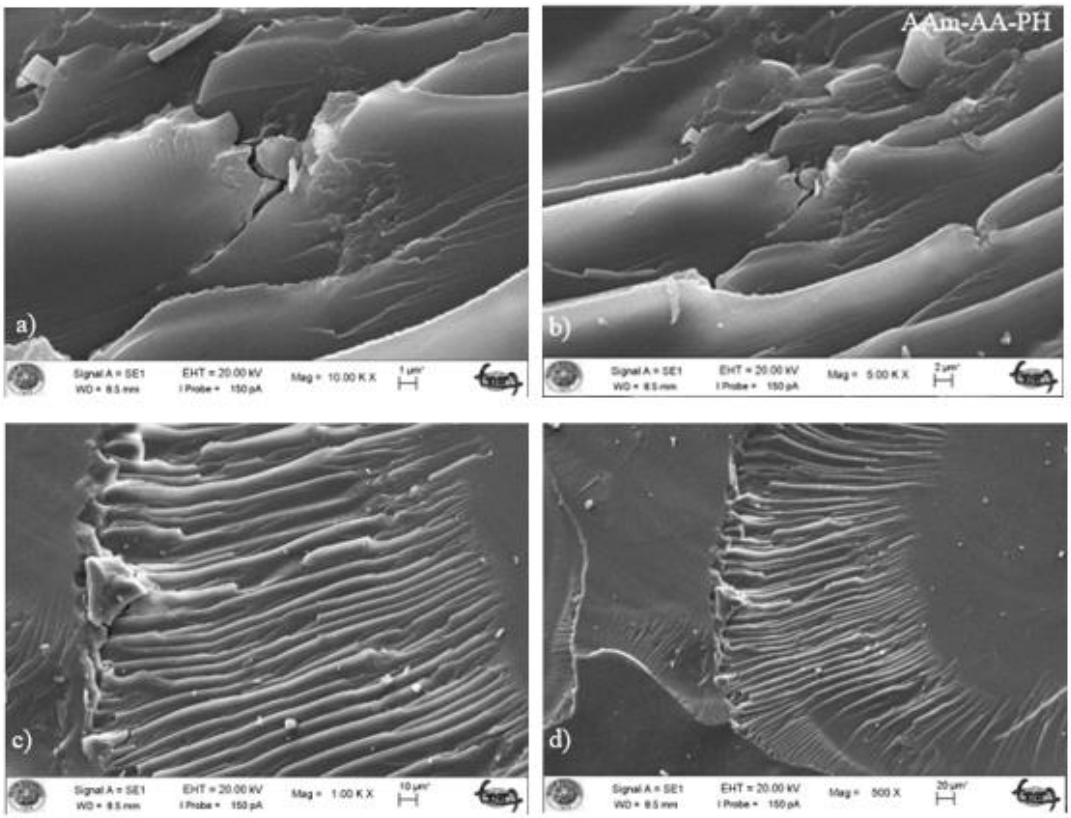
Şekil 5.45. AAm-AA-Kao hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

Şekil 5.46'da AAm-AA-Ch hidrojel kompozitine ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Hidrojele eklenen çar dolgu maddesinin hidrojel içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Yapıya eklenen çar'ın kaolin'e (Şekil 5.44) kıyasla hidrojel içerisinde daha düzgün bir yüzey oluşturduğu görülmektedir. Yapılan şişme testlerinde ise kaolin eklenen hidrojelin çar eklenen hidrojelden daha fazla şişme eğilimi göstermiştir. Kaolin'in yüzeyde meydana getirdiği çıkıntıların çar eklenenen hidrojele kıyasla şişme kapasitesini olumlu etkilediği söylenebilir.



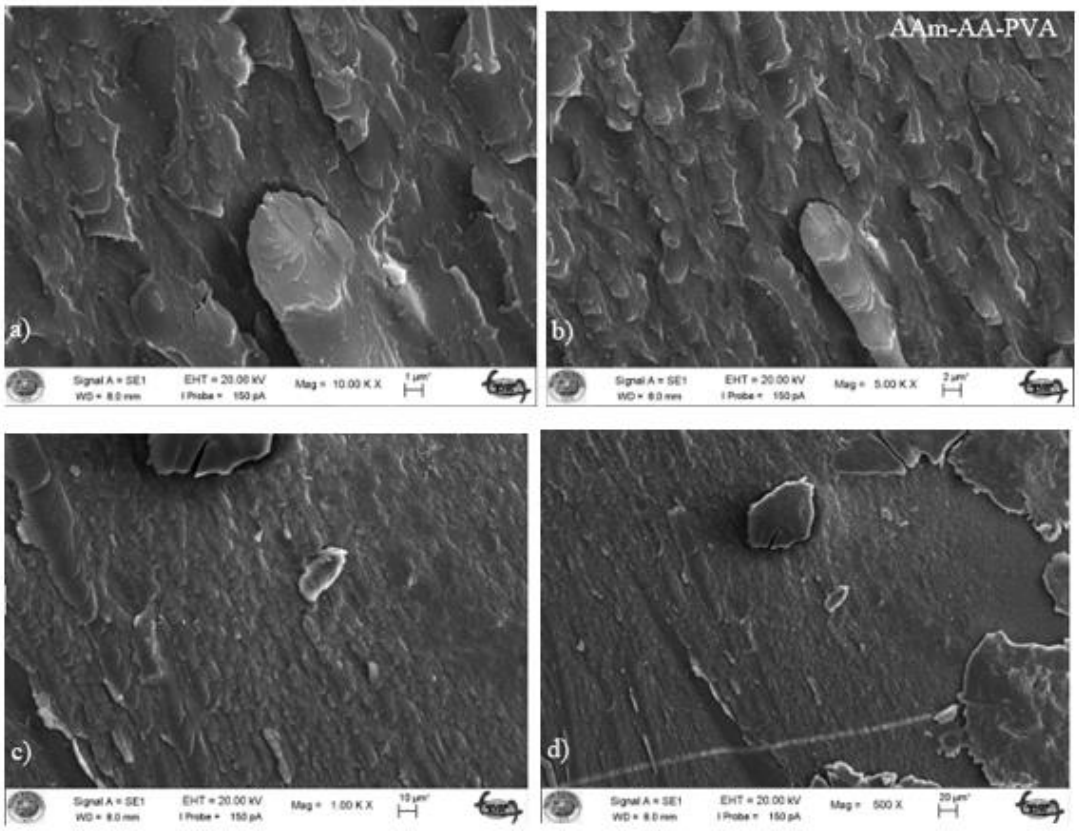
Şekil 5.46. AAm-AA-Ch hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

Şekil 5.47'de AAm-AA-PH hidrojel kompozitinin SEM görüntüsü yer almaktadır. Yapıya eklenen potasyum hümat hidrojel içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Görüntüde yer alan a)10000X resmine dikkatli bakıldığında hidrojel yüzeyinde derin çıkıntıların olduğu görülmektedir. Bu derin çıkıntıların potasyum hümat eklenen hidrojelin sentezlenen diğer hidrojel kompozitlere kıyasla daha yüksek şişme eğilimi göstermesine neden olduğu söylenebilir.



Şekil 5.47. AAm-AA-PH hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

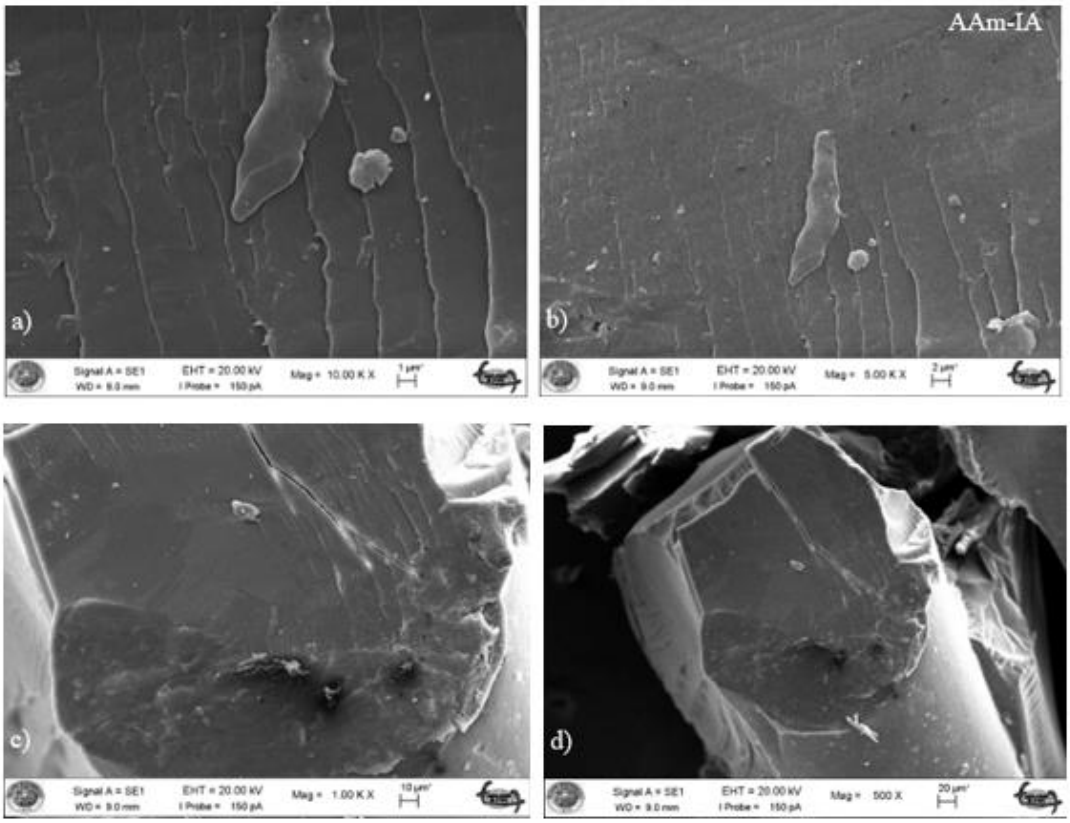
Şekil 5.48'de AAm-AA-PVA hidrojel kompozitine ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Çapraz bağları artırarak IPN oluşumuna neden olan polivinil alkol'ün hidrojelin şişme kapasitesini düşürmesi beklenen bir durumdur. Yapılan şişme testlerinde de en düşük şişme kapasitesi PVA eklenen hidrojele aittir. Hidrojelin SEM görüntüleri incelendiğinde de yüzeyde düzensiz katmanların olduğu görülmektedir.



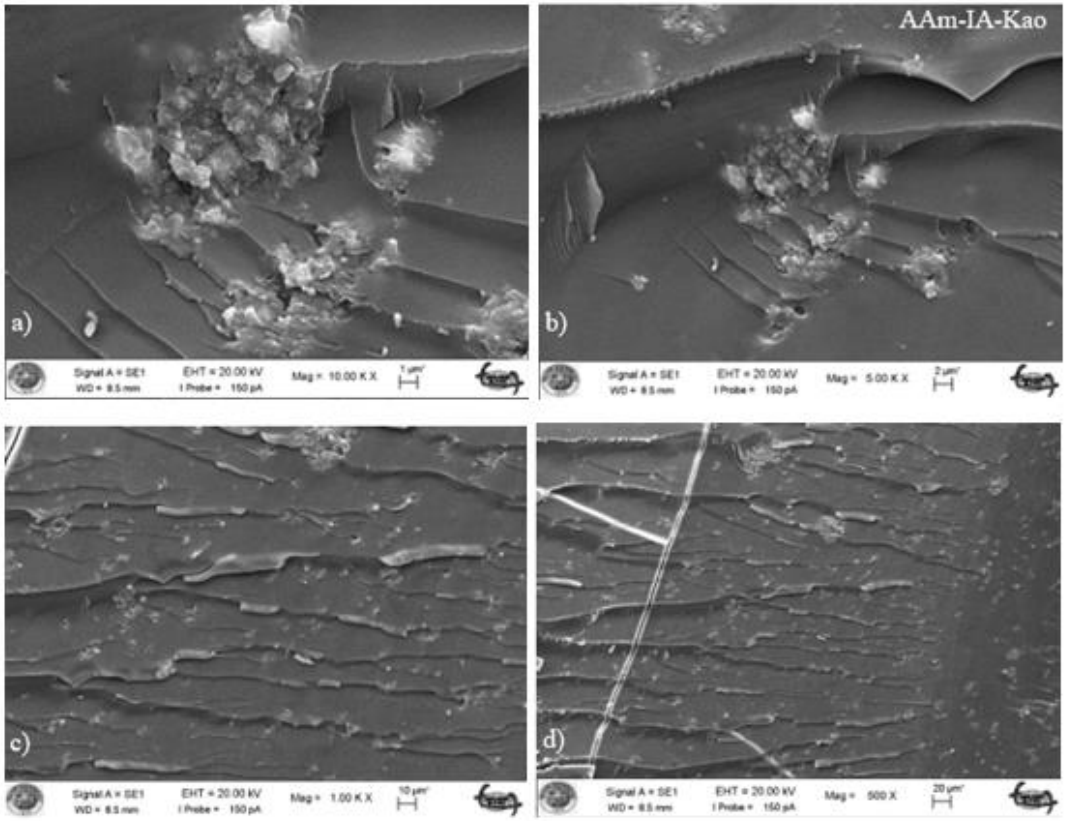
Şekil 5.48. AAm-AA-PVA hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

İtakonik asit ile sentezlenen hidrojel ve hidrojel kompozitlere ait SEM görüntüleri ise Şekil 5.49-5.53 arasında yer almaktadır. Bu görüntüler incelendiğinde akrilik asit ile sentezlenen hidrojel kompozitlere benzer şekilde, yapıya eklenen dolgu maddelerinin hidrojel içerisinde homojen dağıldığı görülmektedir.

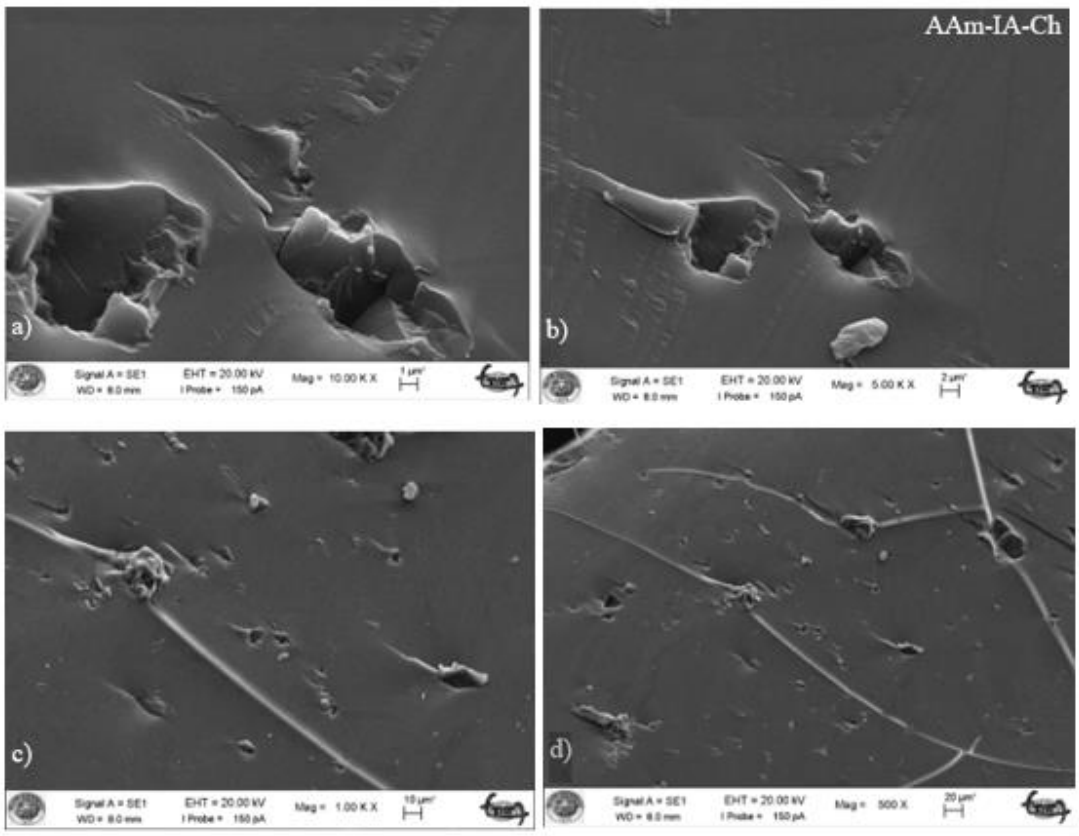
Bu görüntülerde de yapıya eklenen çar'ın (Şekil 5.51) akrilik asit ile sentezlenen hidrojel kompozitlerde olduğu gibi kaolin'e (Şekil 5.50) kıyasla daha düzgün bir yüzey oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 5.49. AAm-IA hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

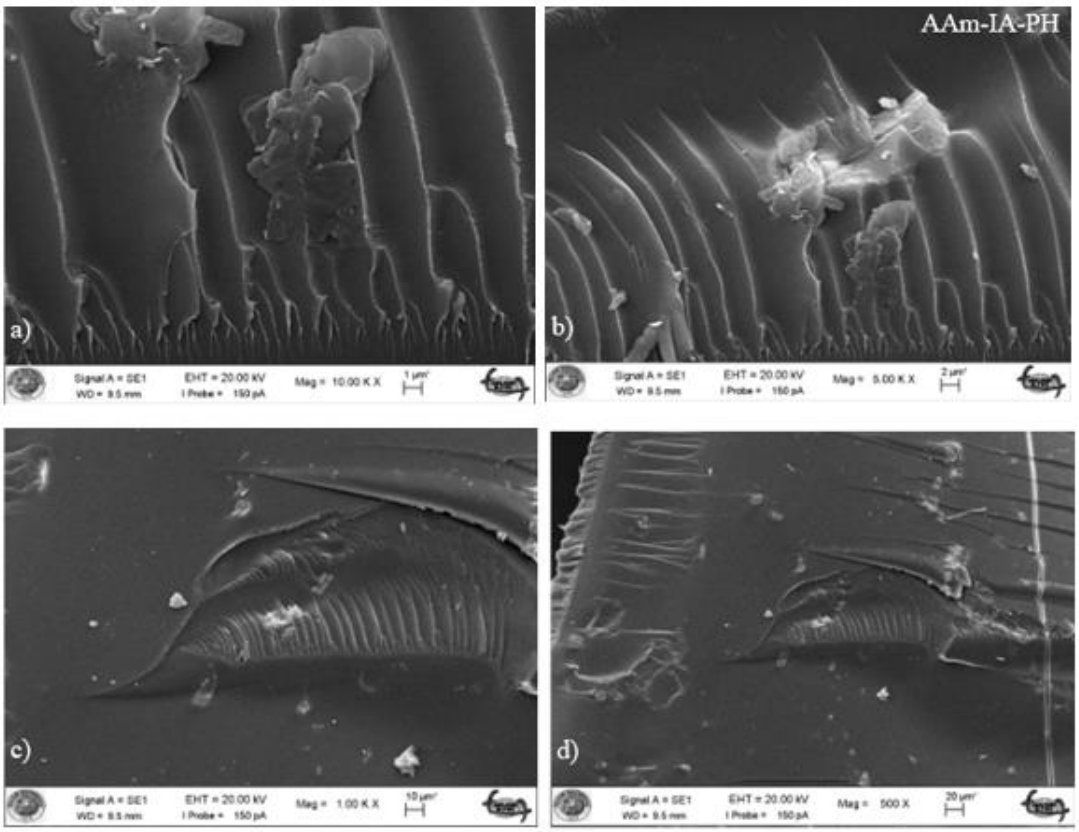


Şekil 5.50. AAm-IA-Kao hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

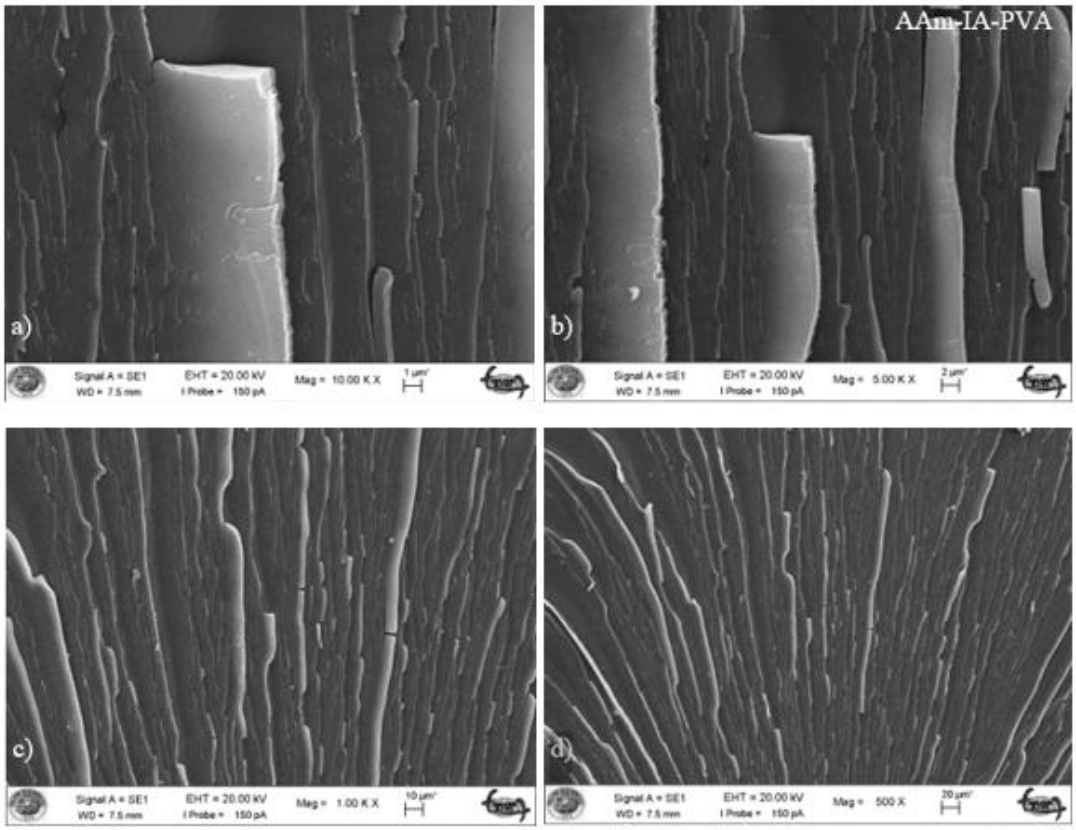


Şekil 5.51. AAm-IA-Ch hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

Şekil 5.52'de ise AAm-IA-PH hidrojel kompozitine ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Burada elde edilen görüntü AAm-AA-PH benzer çıkmıştır. Hidrojel içerisine eklenen potasyum hümat homojen bir şekilde dağılmıştır. Şekil 5.52'ye a)10000X bakıldığında hidrojel yüzeyinde derin çıkıntıların olduğu burada da görülmektedir. Bu derin çıkıntıların potasyum hümat eklenen hidrojelin sentezlenen diğer hidrojel kompozitlere kıyasla daha yüksek şişme eğilimi göstermesine neden olduğu söylenebilir. Yapılan şişme testlerinde de en yüksek şişme kapasite değeri AAm-AA-PH hidrojel kompozitinde olduğu gibi AAm-IA-PH hidrojel kompozitine aittir.

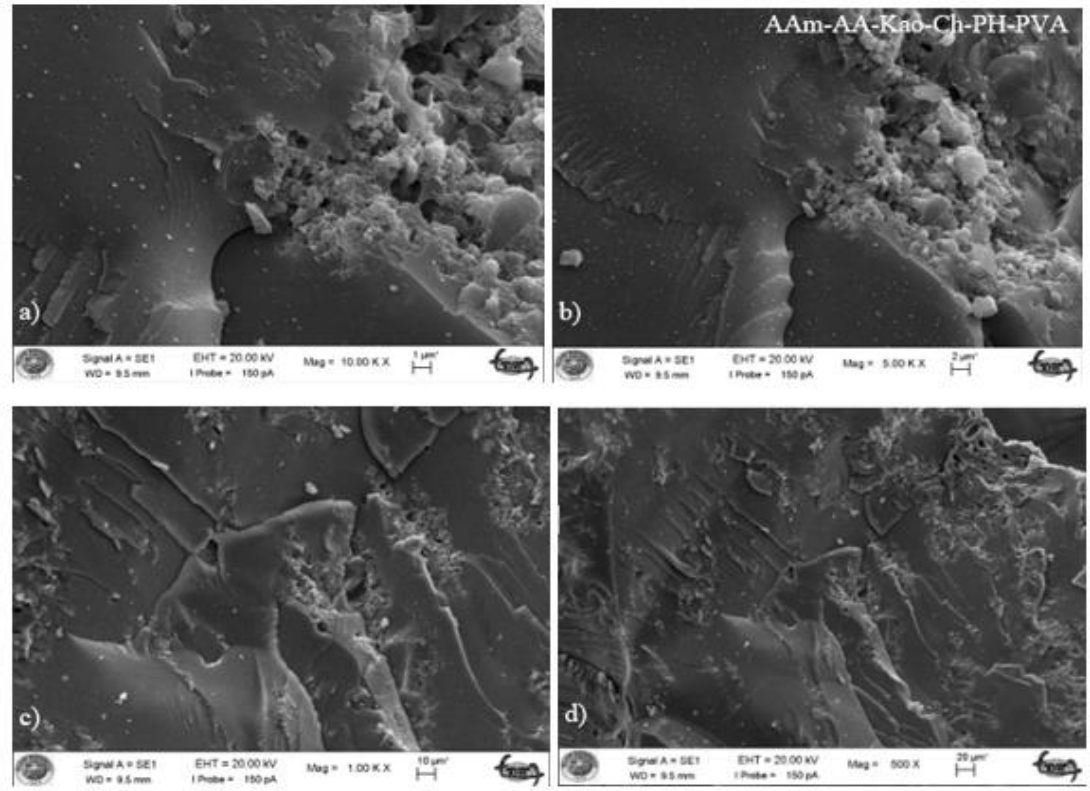


Şekil 5.52. AAm-IA-PH hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

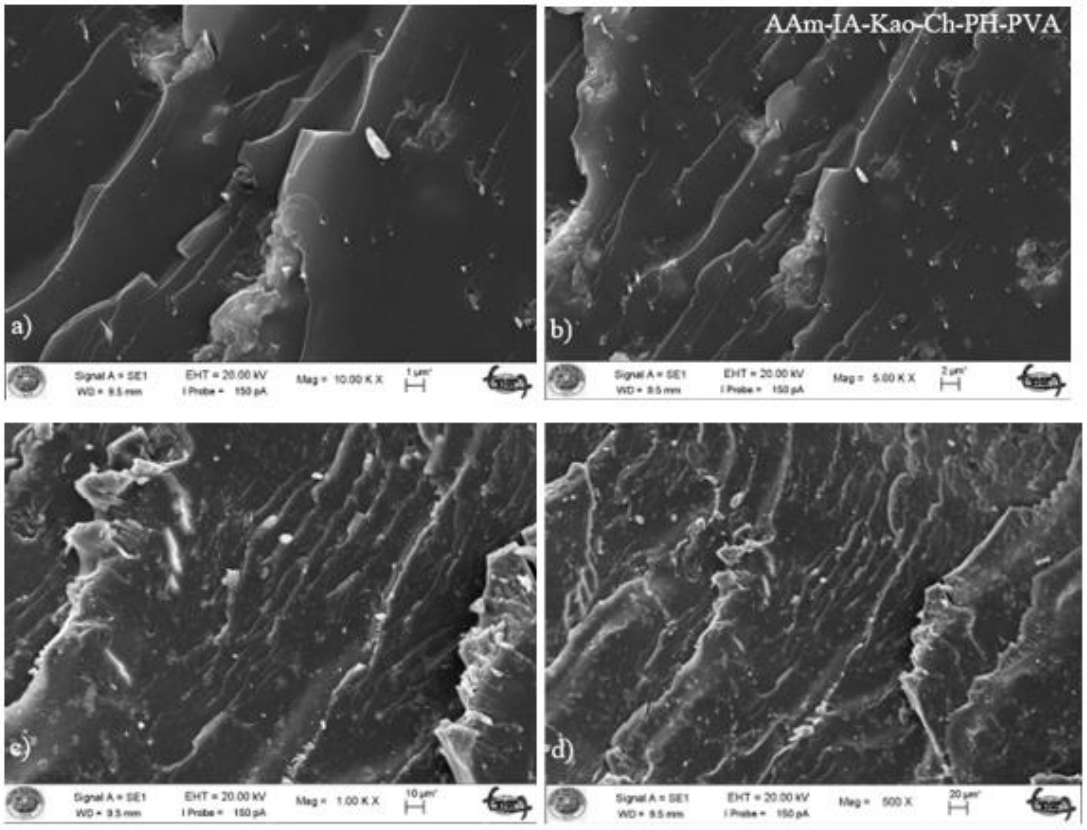


Şekil 5.53. AAm-IA-PVA hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

Şekil 5.53 dikkatle incelendiğinde AAm-AA-PVA hidrojel kompozitinden farklı olarak AAm-IA-PVA hidrojel kompozitinin yüzeyinde derin çıkıntıların olduğu görülmektedir. Görüntülerde Şekil 5.48'de görüntülenen düzensiz katmanlar yerine, yüksek şişme eğilimi gösteren hidrojel kompozitlerde görünen vadi şekline benzer derin çıkıntılar yer almaktadır. AAm-IA-PVA ile yapılan şişme testlerinde de bu hidrojelin şişme kapasitesi yüksek çıkmıştır. Bu çalışmalar neticesinde SEM analizlerinde yüzeyde görüntülenen vadi şeklindeki derin çıkıntıların şişme eğilimini artırdığı sonucu doğrulanmaktadır. SEM ile yüzeyde görüntülenen vadi şeklindeki derin çıkıntılara bakılarak elde edilmiş hidrojellerin nasıl bir şişme eğilimi gösterebileceği ve bu eğiliminin pozitif yönde olacağı tahmininde bulunulabilir.



Şekil 5.54. AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri



Şekil 5.55. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojeli için a)10000X b)5000X c)1000X d)500X oranlarındaki SEM görüntüleri

Şekil 5.54 ve Şekil 5.55'te yer alan SEM görüntüleri tüm dolgu maddelerini kullanarak elde ettiğimiz hidrojel kompozitlere aittir. Bu görüntüler incelendiğinde hidrojel içerisine eklediğimiz malzemelerin jel içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinde (Şekil 5.55), AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA (Şekil 5.54) hidrojel kompozitine kıyasla yüzeyde yine vadi şeklinde çıkıntılarının olduğu görülmektedir. Yapılan şişme testlerinde de itakonik asitle sentezlenen bu hidrojel kompozitin, akrilik asit ile sentezlenen hidrojel kompozite kıyasla daha fazla şişme eğilimi gösterdiği görülmüştür. SEM görüntülerindeki bu vadi şeklindeki çıkıntıların şişme davranışını olumlu etkilediği bu çalışma ile bir kez daha doğrulanmıştır.

SEM görüntüleri ile yaptığımız bu çalışmalara benzer çalışmalar; Yılmaz (2020), Noppakundilograt ve ark. (2009), Ma ve ark. (2017), Sakthivel ve ark. (2018) ve Lu ve ark. (2015) yaptıkları çalışmalardır. Bu çalışmalarda elde edilen hidrojellerin SEM analizleriyle tabakalı ve gözenekli morfolojiye sahip olduklarını gözlemlemişlerdir.

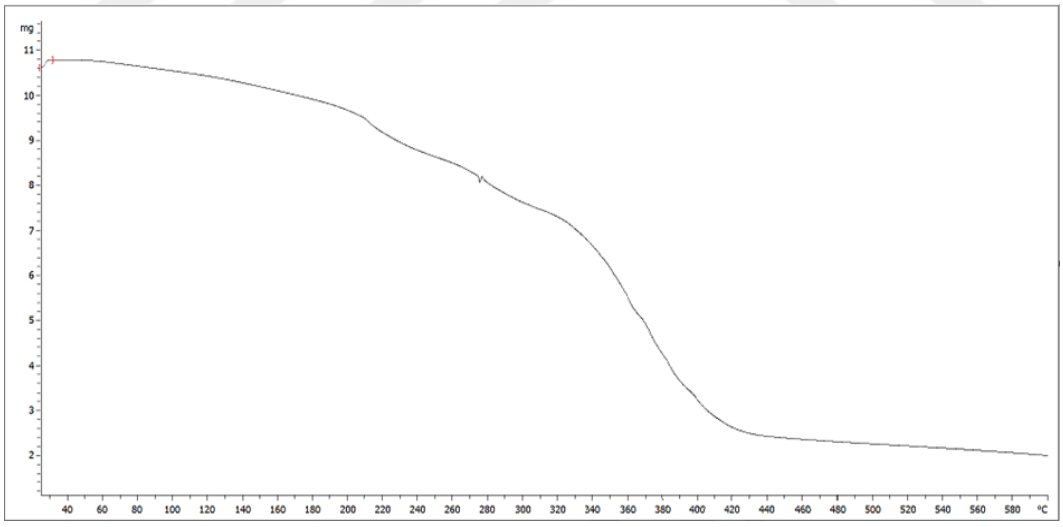
5.10. Hidrojellerin TGA Analizleri

Sentezlenen hidrojeller 25°C-600°C sıcaklık değerleri arasında termal analize tabi tutulmuş, termal bozunmalarının temelde üç aşamada gerçekleştiği Şekil 5.56–5.61'deki TGA grafiklerinde görülmektedir.

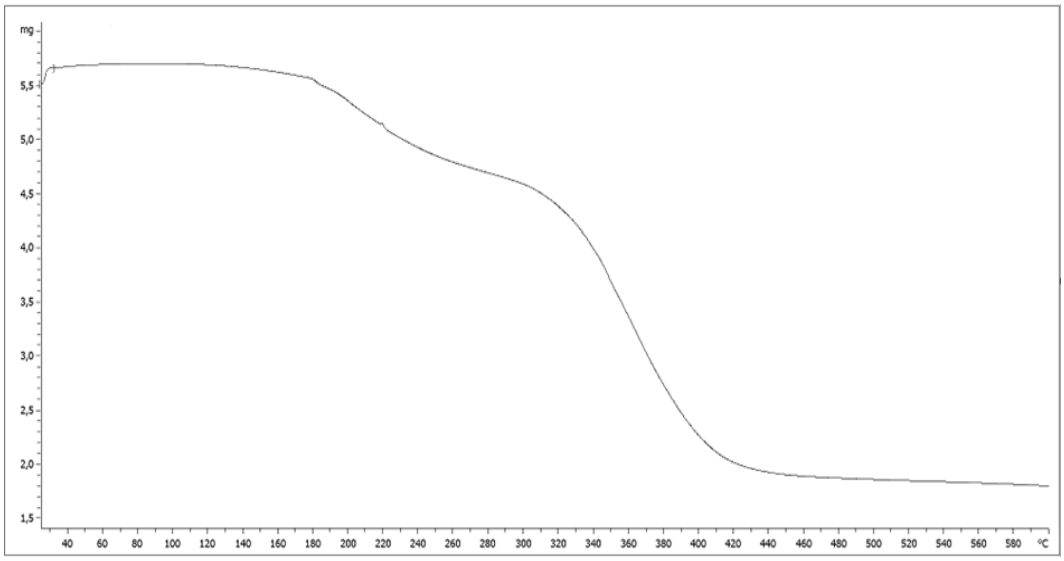
Birinci aşamada 200ºC'ye kadar hidrojel içerisindeki nemin buharlaşmasıyla kütle kaybının olduğu, ikinci aşamada 200°C ile 400°C arasında, polimerik yan zincirler ve polimerik ağların ayrışmaya başladığı, üçüncü aşamada ise ana polimerik zincirlerin ayrışmasıyla kütle kaybı oluştuğu söylenebilir. Benzer çalışmaları Samanta ve Ray (2014), Tang ve ark. (2015) yapmış oldukları çalışmalarda hidrojellerin TGA analizlerini değerlendirmişler ve benzer sonuçlar bulmuşlardır.

Şekil 5.56–5.61 arasındaki grafiklerde kütle – sıcaklık eğrilerinin üç kademeli durumu açıkça görülmektedir.

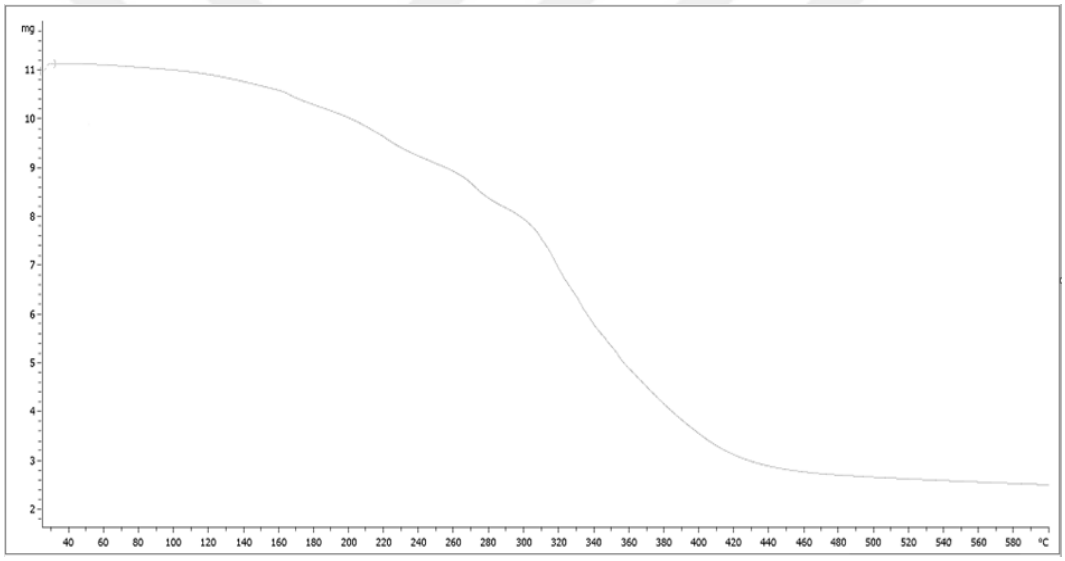
1) 200ºC'ye kadar malzeme içerisinde bulunan nemin uzaklaştığı
2) 200ºC–400ºC arasında polimerik yan zincirlerin ve ağların bozunmasıyla meydana gelen kütle kaybı
3) 400ºC'den sonra ise ana polimerik zincirlerin bozunmasına bağlı olarak kütle kaybının gerçekleştiği söylenebilir.



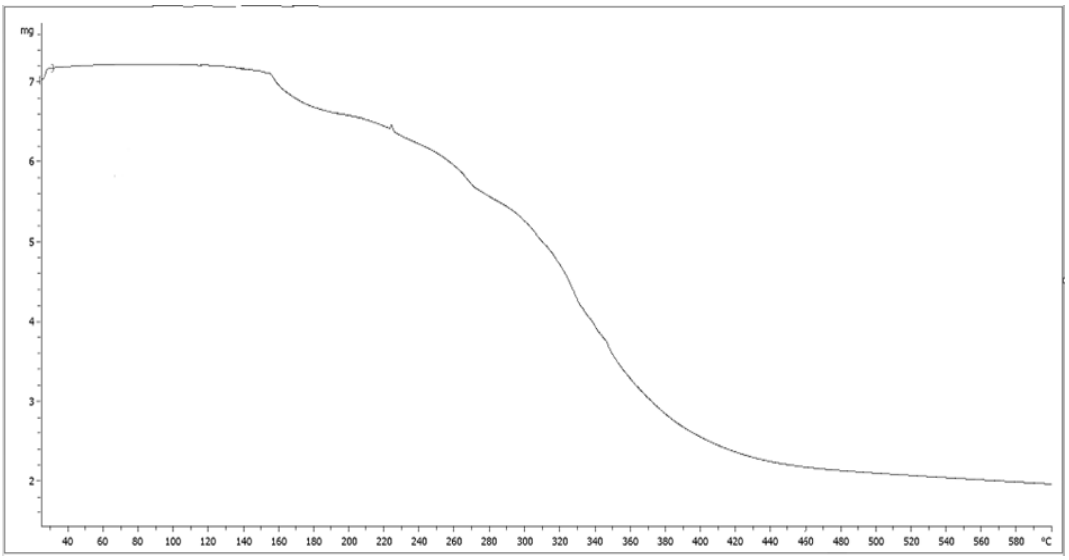
Şekil 5.56. AAm-AA hidrojelinin TGA grafiği



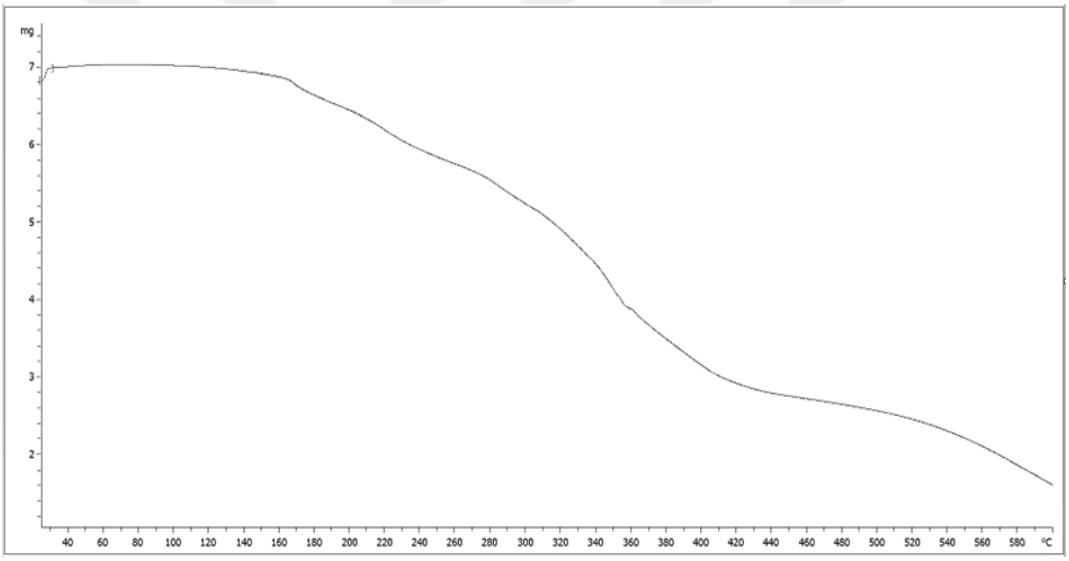
Şekil 5.57. AAm-AA-Kaolin hidrojel kompozitinin TGA grafiği



Şekil 5.58. AAm-AA-PH hidrojel kompozitinin TGA grafiği

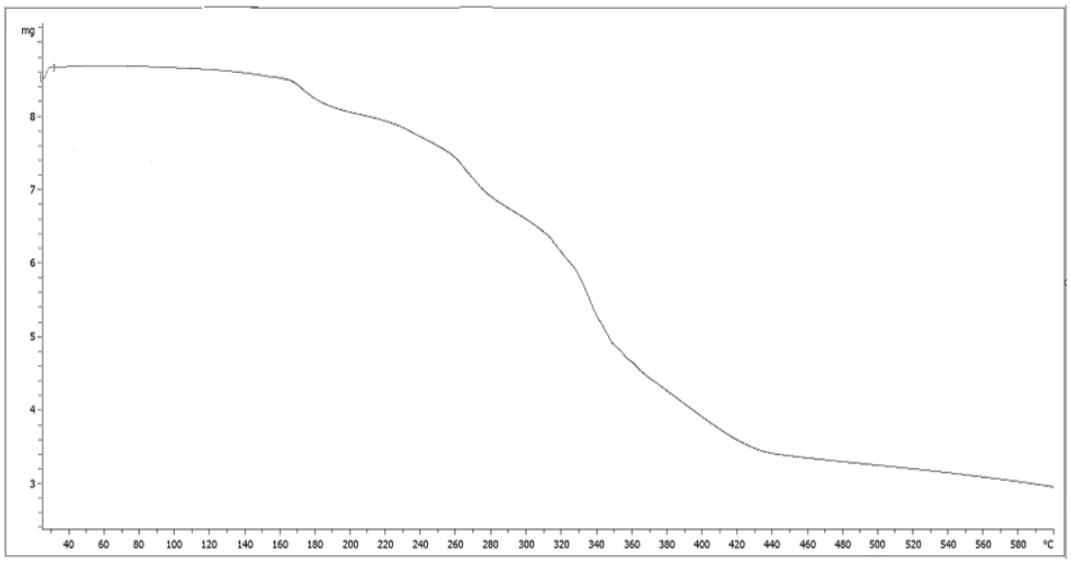


Şekil 5.59. AAm-IA-PH hidrojel kompozitinin TGA grafiği



Şekil 5.60. AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin TGA grafiği

Şekil 5.60 ve Şekil 5.61'de tüm dolgu maddeleri kullanarak sentezlediğimiz hidrojel kompozitlere ait TGA eğrileri yer almaktadır. Grafikler diğer hidrojel grafiklerine benzer olup, reaksiyonda eklenen PVA'nın çapraz bağlı yapı oluşumunu artırması nedeniyle bu grafiklerdeki termal kararlılığın diğer hidrojellere kıyasla daha fazla olduğu söylenebilir. Çapraz bağlar nedeniyle ana polimerik zincirlerin bozunması daha yüksek sıcaklarda olmuştur. 420^{o}C civarında grafiklerde yer alan boyun bu durumu göstermektedir. Lu ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada benzer durumla karşılaşmışlardır.



Şekil 5.61. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin TGA grafiği

Tablo 5.19. Hidrojellerin TGA değerleri

Hidrojel	İBS (^{0}C)	T10(^{0}C)	T50(^{0}C)	Kalıntı (%)
AAm-AA	195	214	372	21
AAm-AA-Kao	182	236	379	33
AAm-AA-Ch	178	215	359	21
AAm-AA-PH	159	207	346	23
AAm-AA-PVA	207	215	337	14
AAm-IA	80	220	372	24
AAm-IA-Kao	142	220	365	26
AAm-IA-Ch	100	209	330	13
AAm-IA-PH	157	229	351	28
AAm-IA-PVA	144	213	343	15
AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA	165	222	384	23
AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA	158	244	380	35

*İBS (^{0}C): İlk bozunma sıcaklığı T10(^{0}C): %10 bozunma sıcaklığı T50(^{0}C): %50 bozunma sıcaklığı

Tablo 5.19'da sentezlediğimiz hidrojellerin kalıntı yüzdeleri, ilk bozunma sıcaklıkları ve %10-%50 miktarlarının bozunma sıcaklıkları gösterilmiştir. Tüm dolgu maddeleri ile elde ettiğimiz hidrojel kompozitlerin kalıntı yüzdelerinin ve ilk bozunma sıcaklıklarının yüksek olduğu görülmektedir. Yaptığımız çalışmalarda, Yılmaz (2020) ve Lu ve ark. (2015) çalışmalarına benzer şekilde reaksiyona eklenen PVA'nın çapraz bağlı yapı oluşumunu artırdığı, bu nedenle de termal dayanımlarının arttığı ve kalıntı yüzdelerinin de fazla olduğu gözlemlenmiştir. Potasyum hümat eklenerek elde edilen hidrojellere bakıldığında ise hem ilk bozunma sıcaklıklarının yüksek olduğu hem de kalıntı yüzdelerinin yüksek olduğu görülmektedir. Kaolin eklenerek elde edilen

hidrojellerde, özellikle akrilik asit ile reaksiyona girenlerde, kalıntı yüzdelerinin ve ilk bozunma sıcaklıklarının yüksek olduğu görülmüştür. Pradhan ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada yapıya eklenen kaolinin termal dayanımı artırdığını belirtmişlerdir.

5.11 Hidrojellerin Adsorpsiyon Deneyleri

Hidrojellerin adsorpsiyon çalışmaları Taguchi optimizasyon metoduna uygun olarak yapılmış, en uygun deney parametreleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA ve AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojelleri için ayrı ayrı yürütülmüştür. Parametreleri belirlemek için yapılan testler aynı anda iki tekrar şeklinde yapılarak sonuçları değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler Tablo 5.20-5.22 arasında yer almaktadır.

Tablo 5.20. AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojeli için uygulanan her bir testin parametreleri ve S/N oranları

	Parametre					**y(%)**		
Test	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**y1**	**y2**	**S/N**
1	30	10	0,025	20	5	71,50	65,45	36,69
2	30	20	0,05	25	7	66,83	65,89	36,44
3	30	40	0,1	30	8	85,21	84,46	38,57
4	30	80	0,2	40	9	90,52	90,96	**39,16**
5	60	10	0,05	30	9	58,53	59,15	35,39
6	60	20	0,025	40	8	74,35	76,44	37,54
7	60	40	0,2	20	7	81,36	83,01	38,29
8	60	80	0,1	25	5	58,51	65,27	35,79
9	120	10	0,1	40	7	84,77	86,25	38,64
10	120	20	0,2	30	5	88,76	89,09	38,98
11	120	40	0,025	25	9	79,94	83,10	38,22
12	120	80	0,05	20	8	56,88	52,71	34,76
13	240	10	0,2	25	8	86,48	87,30	38,78
14	240	20	0,1	20	9	86,90	86,90	38,78
15	240	40	0,05	40	5	89,86	90,04	39,08
16	240	80	0,025	30	7	90,47	89,70	39,09

Tablo 5.20'de AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojeli için yapılan testlerin y (% giderim) değerleri ve S/N oranları yer almaktadır. Tüm testler incelendiğinde en yüksek S/N oranı 39,16 değeriyle Test 4'te elde edilmiştir.

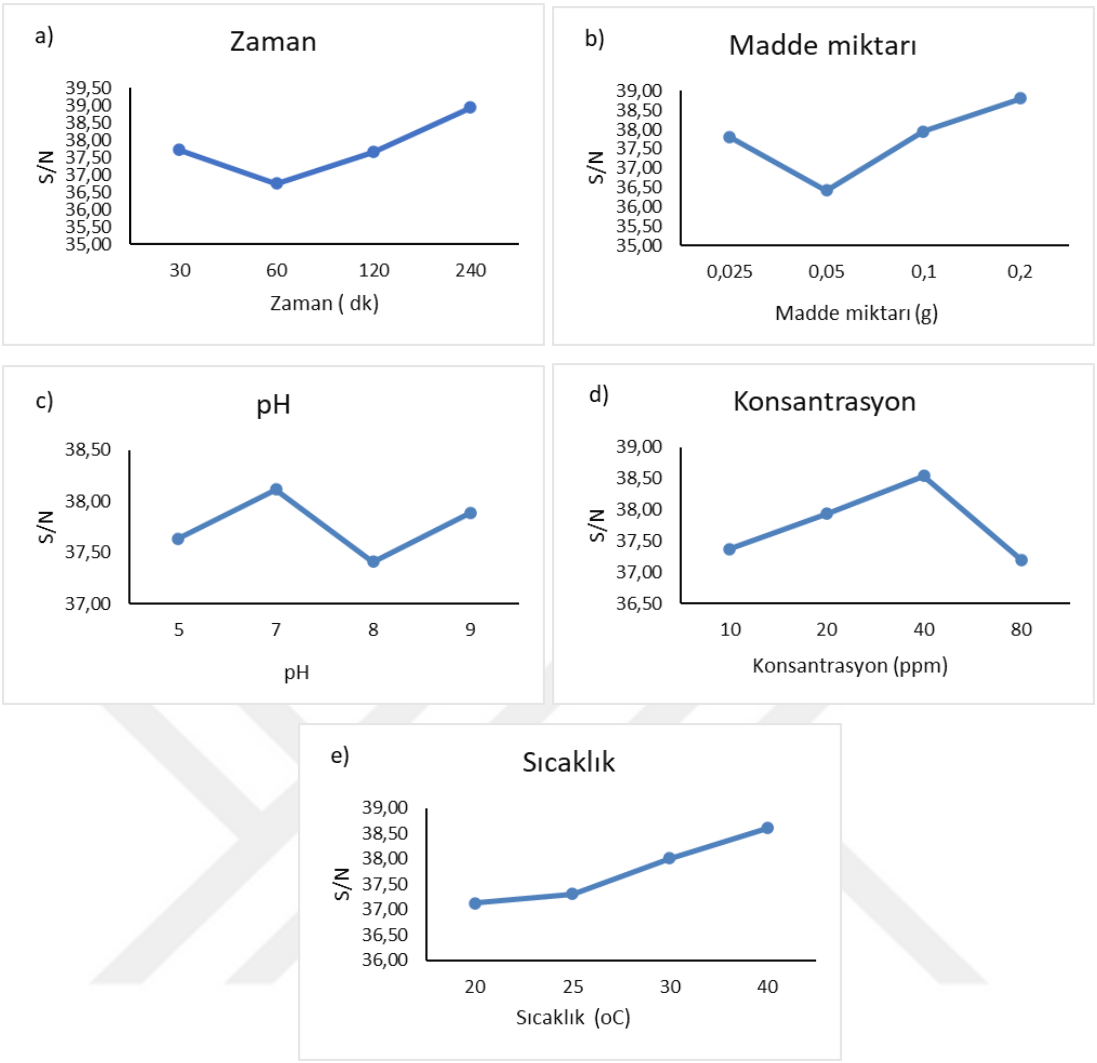
Tablo 5.21. AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojelinin metilen mavisi adsorpsiyonu S/N oranları

Parametre/Seviye	**(S/N)**				**M**
	j=1	**j=2**	**j=3**	**j=4**	
A/1	36,69	36,44	38,57	39,16	37,71
A/2	35,39	37,54	38,29	35,79	36,76
A/3	38,64	38,98	38,22	34,76	37,65
A/4	38,78	38,78	39,08	39,09	**38,93**
B/1	36,69	35,39	38,64	38,78	37,37
B/2	36,44	37,54	38,98	38,78	37,94
B/3	38,57	38,29	38,22	39,08	**38,54**
B/4	39,16	35,79	34,76	39,09	37,20
C/1	36,69	37,54	38,22	38,78	37,81
C/2	36,44	35,39	34,76	39,08	36,42
C/3	38,57	35,79	38,64	38,78	37,95
C/4	39,16	38,29	38,98	38,78	**38,80**
D/1	36,69	38,29	34,76	38,78	37,13
D/2	36,44	35,79	38,22	38,78	37,31
D/3	38,57	35,39	38,98	39,09	38,01
D/4	39,16	37,54	38,64	39,08	**38,61**
E/1	36,69	35,79	38,98	39,08	37,63
E/2	36,44	38,29	38,64	39,09	**38,12**
E/3	38,57	37,54	34,76	38,78	37,41
E/4	39,16	35,39	38,22	38,78	37,89

Tablo 5.21'de her bir parametre için S/N oranı ortalamasının maksimum değerleri, optimum koşullar olarak değerlendirilmiş ve koyu renkle işaretlenmiştir. Hem optimum koşullarda hem de Test 4 için y değerleri ve S/N oranları, Tablo 5.22'de gösterilmektedir. S/N oranlarının iki koşulda da birbirine çok yakın olduğu optimum şartların iyileştirme sağladığı görülmektedir.

Tablo 5.22. AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojelinin metilen mavisi adsorpsiyonu optimum şartlar

	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**y1**	**y2**	**S/N**
Test 4	30	80	0,2	40	9	90,51	90,96	39,16
Optimizasyon şartları	240	40	0,2	40	7	92,42	92,72	39,33



Şekil 6.62. S/N oranı üzerine a) zaman, b) madde miktarı, c) pH, d) konsantrasyon, e) sıcaklık etkisi

Zamanın S/N oranı üzerine etkisi Şekil 5.62 a)'da görülmektedir. Zaman arttıkça S/N oranı artmaktadır. Optimum süre 240 dk olarak belirlenmiştir. Hidrojelde bulunan aktif boş bölgelerin varlığı nedeniyle başlangıçta adsorpsiyon artmış, 60. dk da desorpsiyondan dolayı bir miktar azalma görülmekte zaman ilerledikçe adsorban tarafından tutulan metilen mavisi miktarı artmaktadır.

Madde miktarının S/N oranı üzerine etkisi ise Şekil 5.62 b)'de gösterilmiştir. Maksimun adsoprsiyon işleminin 0,2 g hidrojel kompozit kullanıldığında meydana geldiği görülmektedir. Adsorban olarak kullanılan hidrojel kompozit miktarındaki artışla birlikte metilen mavisi giderimi de artmıştır. Madde miktarının artmasıyla birlikte yüzey alanı artmakta bu da adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir.

pH'ın S/N oranı üzerine etkisi Şekil 5.62 c)'de gösterilmiştir. Maksimum adsorpsiyon oranın pH 7 ortamında olduğu görülmektedir. pH'ın adsorban moleküllerin iyonlaşma derecesini, adsorbanların yüzey özelliklerini ayrıca aktif gruplardaki fonksiyonel grupların aktivitesini değiştirebileceği bilinmekle birlikte, yaptığımız çalışmalarda elde ettiğimiz sonuçlar da düşük pH ortamında hidrojel kompozitlerin şişme davranışlarının da düşük olduğu gözlemlenmiştir. Düşük şişme davranışı gösteren hidrojel kompozit, ortamdaki metilen mavisini de düşük oranda adsorplayabilmiştir. Yaptığımız şişme testlerinden elde ettiğimiz bir diğer sonuç ise yüksek pH seviyelerinde sentezlediğimiz hidrojel kompozitin şişme davranışının da arttığı yönündedir. Bu çalışmamızda S/N oranı pH 9 ortamında yine yüksek çıkmaktadır. Optimum şartların ise pH 7 ortamında olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Konsantrasyonun S/N oranı üzerine etkisi Şekil 6.62 d)'de gösterilmektedir. Metilen mavisi konsantrasyonun 20 ppm'den 40 ppm'e kadar artmasıyla giderimin arttığı 40 ppm'den sonra ise azaldığı görülmektedir. En yüksek giderim 40 ppm'de elde edilmektedir. 40 ppm'den sonra ortamda bulunan metilen mavisini gidermek için yeterince adsorban olmadığından giderim miktarı düşüktür.

Sıcaklığın S/N oranı üzerine etkisi ise Şekil 5.62 e)'de gösterilmektedir. Sıcaklık artışının adsorpsiyon oranını da artırdığı görülmüş, optimum sıcaklık değeri 40^{o}C olarak belirlenmiştir. Hidrojel kompozitin şişme davranışı çalışmalarında da sıcaklık artışının şişme kapasitesitesini olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir.

Tablo 5.23. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVAhidrojeli için uygulanan her bir testin parametreleri ve S/N oranları

	Parametre					**y(%)**		
Test	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**y1**	**y2**	**S/N**
1	30	10	0,025	20	5	64,69	65,20	36,25
2	30	20	0,05	25	7	67,89	70,85	36,82
3	30	40	0,1	30	8	80,13	81,75	38,16
4	30	80	0,2	40	9	91,08	91,05	**39,19**
5	60	10	0,05	30	9	67,76	61,97	36,21
6	60	20	0,025	40	8	81,79	80,78	38,20
7	60	40	0,2	20	7	80,06	82,29	38,19
8	60	80	0,1	25	5	81,23	81,05	38,18
9	120	10	0,1	40	7	87,61	87,61	38,85
10	120	20	0,2	30	5	90,90	90,30	39,14
11	120	40	0,025	25	9	78,35	80,02	37,97
12	120	80	0,05	20	8	69,04	68,65	36,76
13	240	10	0,2	25	8	83,64	85,26	38,53
14	240	20	0,1	20	9	83,09	84,78	38,48
15	240	40	0,05	40	5	89,51	89,51	39,04
16	240	80	0,025	30	7	87,32	87,13	38,81

Tablo 5.23'te AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojeli için yapılan testlerin y değerleri ve S/N oranları yer almaktadır. Tüm testler incelendiğinde 39,19 değeriyle S/N oranı en yüksek olan Test 4, yine koyu renkle işaretlenmiştir.

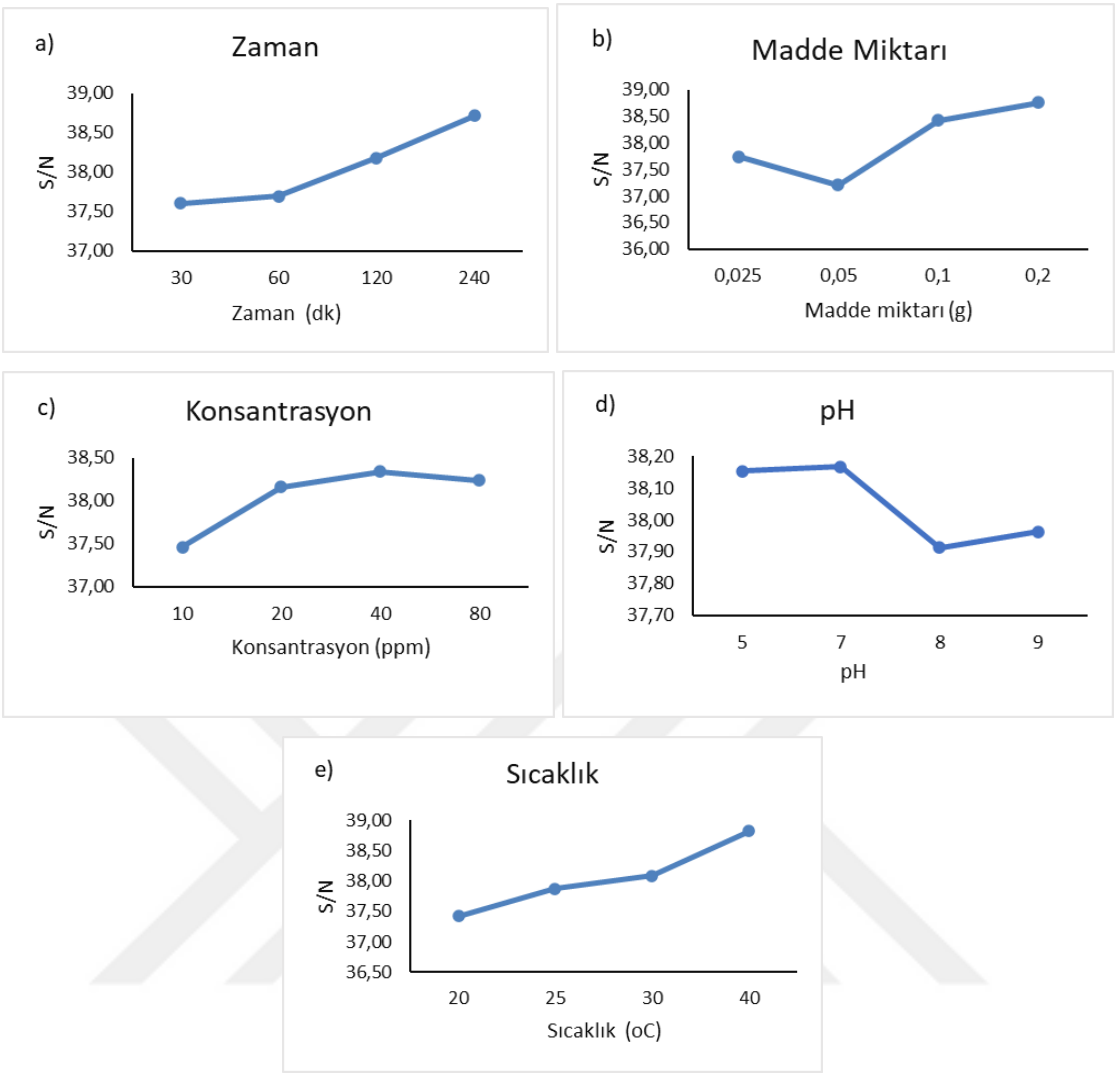
Tablo 5.24'te AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojeli için her bir parametrenin S/N oranı ortalamasının maksimum değerleri, optimum koşullar olarak değerlendirilmiş ve koyu renkle işaretlenmiştir. Hem optimum koşullarda hem de Test 4 için y değerleri ve S/N oranları, Tablo 5.25'te gösterilmektedir. S/N oranlarının iki koşulda da birbirine çok yakın olduğu optimum şartların iyileştirme sağladığı görülmektedir.

Tablo 5.24. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojelinin metilen mavisi adsorpsiyonu S/N oranları

Parametre/Seviye	**(S/N)**				**M**
	j=1	**j=2**	**j=3**	**j=4**	
A/1	36,25	36,82	38,16	39,19	37,60
A/2	36,21	38,20	38,19	38,18	37,70
A/3	38,85	39,14	37,97	36,76	38,18
A/4	38,53	38,48	39,04	38,81	**38,71**
B/1	36,25	36,21	38,85	38,53	37,46
B/2	36,82	38,20	39,14	38,48	38,16
B/3	38,16	38,19	37,97	39,04	**38,34**
B/4	39,19	38,18	36,76	38,81	38,24
C/1	36,25	38,20	37,97	38,53	37,74
C/2	36,82	36,21	36,76	39,04	37,21
C/3	38,16	38,18	38,85	38,48	38,42
C/4	39,19	38,19	39,14	38,53	**38,76**
D/1	36,25	38,19	36,76	38,48	37,42
D/2	36,82	38,18	37,97	38,53	37,88
D/3	38,16	36,21	39,14	38,81	38,08
D/4	39,19	38,20	38,85	39,04	**38,82**
E/1	36,25	38,18	39,14	39,04	38,15
E/2	36,82	38,19	38,85	38,81	**38,17**
E/3	38,16	38,20	36,76	38,53	37,91
E/4	39,19	36,21	37,97	38,48	37,96

Tablo 5.25.AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojelinin metilen mavisi adsorpsiyonu optimum şartlar

	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**y1**	**y2**	**S/N**
Test 4	30	80	0,2	40	9	91,08	91,05	39,19
Optimizasyon şartları	240	40	0,2	40	7	93,24	92,94	39,38



Şekil 6.63. S/N oranı üzerine a) zaman, b) madde miktarı, c) konsantrasyon, d) pH, e) sıcaklık etkisi

Zamanın S/N oranı üzerine etkisi Şekil 5.63 a)'da görülmektedir. Zaman arttıkça S/N oranı da artmıştır. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti için optimum süre 240 dk olarak belirlenmiştir. Zaman ilelreldikçe sentezlediğimiz hidrojel tarafından tutulan metilen mavisi miktarı da artmaktadır.

Madde miktarının S/N oranı üzerine etkisi ise Şekil 5.63 b)'de gösterilmiştir. AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinde olduğu gibi AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinde de maksimium adsorpsiyon işleminin 0,2 g hidrojel kompozit kullanıldığında meydana geldiği görülmektedir. Adsorban olarak kullanılan hidrojel kompozit miktarındaki artışla birlikte metilen mavisi giderimi de artmıştır. Madde miktarının artmasıyla birlikte yüzey alanı artmakta bu da adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemektedir.

Konsantrasyonun S/N oranı üzerine etkisi Şekil 5.63 c)'de gösterilmektedir. Akrilik asit ile sentezlediğimiz hidrojel kompozitte olduğu gibi, itakonik asit ile sentezlediğimiz hidrojel kompozitte de metilen mavisi konsantrasyonunun 20 ppm'den 40 ppm'e kadar artmasıyla giderimin arttığı bu konsantrasyon değerinden sonra ise azaldığı görülmektedir. En yüksek metilen mavisi giderimi 40 ppm'de elde edilmiştir. 40 ppm'den sonra ortamda bulununan metilen mavisini gidermek için yeterince adsorban olmadığından giderim miktarı düşmektedir.

pH'ın S/N oranı üzerine etkisi Şekil 5.63 d)'de gösterilmiştir. Maksimum adsorpsiyon oranın pH 7 ortamında olduğu itakonik asitle sentezlediğimiz hidrojel kompozitte de görülmektedir. Yaptığımız şişme testlerinde AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinin pH 9 ortamında pH 7 ortamına göre daha az şişme kapasite değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu testte de şişme davranışıyla benzer şekilde daha yüksek şişme davranışı gösterdiği pH 7 ortamında, pH 9 ortamına kıyasla daha fazla metilen mavisi gideriminin gerçekleştiği görülmektedir.

Sıcaklığın S/N oranı üzerine etkisi ise Şekil 5.63 e)'de gösterilmektedir. Sıcaklık artışının itakonik asit ile sentezlediğimiz hidrojel kompozitin metilen mavisi adsorpsiyonunu da artırdığı görülmüş, optimum sıcaklık değeri 40^{o}C olarak belirlenmiştir. Yine yaptığımız şişme davranışı testleriyle benzer şekilde sıcaklık artışı hidrojel kompozitin şişme davranışını da artırmakta, hidrojelin şişme eğiliminin artmasıyla birlikte ortamdaki metilen mavisi adsorpsiyonu da artırmaktadır.

Tablo 5.26. AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti ile yapılan MB adsorpsiyonu için k seviyesindeki (y_t, y_k, y_m, y_s, y_{pH}) sonuçların ölçüm ve toplam $y_{ort.}$ ortalamaları

Kirlilik	**Seviye**	y_t	y_k	y_m	y_s	y_{pH}	$y_{ort.}$
MB	1	77,60	74,93	78,87	73,09	77,31	78,33
	2	69,58	79,39	67,49	74,16	81,04	
	3	77,69	84,62	79,78	80,67	75,48	
	4	88,46	74,38	87,19	85,40	79,50	

Tablo 5.27. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti ile yapılan MB adsorpsiyonu için k seviyesindeki (y_t, y_k, y_m, y_s, y_{pH}) sonuçların ölçüm ve toplam $y_{ort.}$ ortalamaları

Kirlilik	Seviye	y_t	y_k	y_m	y_s	y_{pH}	$y_{ort.}$
MB	1	76,58	75,47	78,16	74,73	81,55	80,38
	2	77,12	81,30	73,15	78,54	81,35	
	3	81,56	82,70	83,41	80,91	78,88	
	4	86,28	82,07	86,82	87,37	79,77	

Tablo 5.28. AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti için her bir parametrenin sahip olduğu yüzde oranları

Kirlilik	Parametre	DOF_F	SS_F	R_F	SS_T	V_{ER}
MB	Zaman: A	3	1440,54	31,90	4577,40	3,83
	Konsantrasyon: B	3	543,36	12,03		
	Madde miktarı: C	3	1587,07	35,14		
	Sıcaklık: D	3	802,38	17,77		
	pH: E	3	142,84	3,16		

Tablo 5.29. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti için her bir parametrenin sahip olduğu yüzde oranları

Kirlilik	Parametre	DOF_F	SS_F	R_F	SS_T	V_{ER}
MB	Zaman: A	3	490,25	21,00	2364,48	1,88
	Konsantrasyon: B	3	265,72	11,38		
	Madde miktar: C	3	863,35	36,98		
	Sıcaklık: D	3	675,81	28,95		
	pH: E	3	39,35	1,69		

MB adsorpsiyonunun optimizasyon çalışmalarında sentezlediğimiz hidrojel kompozitler için her bir parametrenin adsorpsiyona yüzde katkısı incelenmiştir. Akrilik asit ile sentezlediğimiz hidrojel kompozit için Tablo 5.26'da, itakonik asit ile sentezlediğimiz hidrojel kompozit için ise Tablo 5.27'de zamanın, konsantrasyonun, madde miktarının, sıcaklığın ve pH'ın ortalama değeri $y_{ort.}$ sırasıyla 78,33 ve 80,38 bulunmuştur. Ayrıca her bir hidrojel kompozit için bu parametrelerin adsorpsiyona yüzde etkileri ise, AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti için Tablo 5.28'de gösterilmiştir. Zaman (%31,90), konsantrasyaon (%12,03), madde miktarı (%35,14), sıcaklık (%17,77), pH (%3,16) olarak bulunmuştur. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti için ise Tablo 5.29'da gösterildiği gibi zaman (%21,00), konsantrasyon (%11,38), madde miktarı (%36,98), sıcaklık (%28,95), pH (%1,69) şeklinde etki ettiği

sonucuna ulaşılmıştır. Metilen mavisi uzaklaştırmada en etkili parametrenin her iki hidrojel kompozit için madde miktarı olduğu belirlenmiştir.

Hidrojel kompozitlerin adsorpsiyon izoterm verileri Tablo 5.30 ve Tablo 5.31'de görülmektedir.

Tablo 5.30. AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti için izoterm verileri

	Langmuir			**Freundlich**		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n (L/mg)	R^2
MB	11,49	0,5532	0,9653	0,317	3,49	0,935

Tablo 5.31. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti için izoterm verileri

	Langmuir			**Freundlich**		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	n (L/mg)	R^2
MB	10,04	0,697	0,956	3,04	3,772	0,942

Tablo 5.30 ve 5.31'den de görülebileceği gibi adsorpsiyon izotermleri Langmuir izotermine uymaktadır. AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 11,49 (mg/g), AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti için maksimum adsorpsiyom kapasitesi ise 10,04 (mg/g) olarak bulunmuştur.

Çeşitli hidrojellerle yapılan benzer çalışmalarda MB adsorpsiyon kapasiteleri ise;

Tang ve ark. (2018), kitosan aşılı poli(akrilik asit-ko-2-akrilamid-2-metilpropan sülfonik asit (CTS-g-P(AA-co-AMPS) hidrojeli için 936 (mg/g), Singh ve Singhal (2012), akrilamid-akrilik asit-sodyum hümat içeren Poli(AAc-AM-SH) hidrojeli için 269 (mg/g), Paulino ve ark. (2006), modifiye arap zamkı, poliakrilat ve poliakrilamid (AGMA-AAm-AAc) hidrojeli için 48 (mg/g), Anirudhan ve Tharun, (2012), selülöz- poli metakrilik asit-bentonit (PMAA-g-Cell/Bent) kompozit hidrojeli için 371,67 (mg/g) olarak bulunmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada akrilamid temelli; akrilamid-akrilik asit ve akrilamid-itakonik asit hidrojelleri saf su ortamında serbest radikal polimerizasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Hidrojel kompozit elde ederken kullandığımız kaolin, çar- potasyum hümat ve PVA'nın hidrojellerin özelliklerine etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

Şişme davranışları incelendiğinde saf suda en yüksek şişme kapasitesine akrilik asitle sentezlenen hidrojellerde AAm-AA (%18585) hidrojelinin sahip olduğu, en düşük şişme kapasitesine ise AAm-AA-PVA (%6276) sahip olduğu belirlenmiştir. İtakonik asitle sentezlenen hidrojeller de ise en yüksek şişme kapasite değeri AAm-IA (%31255), en düşük şişme kapasitesine ise AAm-IA-PH-PVA (%7771) hidrojelinin sahip olduğu belirlenmiştir. Hidrojel yapısına eklenen PVA'nın şişme kapasitesini olumsuz etkilediği görülmüş, dolgu maddesi olarak kullanılan potasyum hümat'ın (PH) ise şişme kapasitesini olumlu etkilediği gözlenmiştir. PH eklenen hidrojeller ikinci yüksek şişme kapasite değerine sahip olmuşlardır. Bu değerler AAm-AA-PH (%12610), AAm-IA-PH (%12810)'dir. Tüm dolgu maddelerini ekleyerek elde ettiğimiz hidrojel kompozitlerde ise AA-IA-Kao-Ch-PH-PVA %9736 değeri ile AA-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitine (%7806) kıyasla daha yüksek şişme kapasitesine sahip olmuştur.

0,1M NaCl çözeltisinde akrilik asit ile sentezlenen hidrojellerde en fazla şişme kapasitesi AAm-AA (%3439), en az şişme kapasitesi ise AAm-AA-Kao (%1691), itakonik asitle sentezlenen hidrojellerde ise en fazla şişme kapasitesi AAm-IA (%2283), en az şişme kapasitesi AAm-IA-Kao-PVA (%1317) hidrojeline ait olmuştur. Tüm dolgu maddeleri eklenerek sentezlenen hidrojel kompozitlerdede ise AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojeli %2160 değeri ile AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojelinin %1707 değerinden daha fazla şişme kapasite değerine sahip olmuştur.

Elde edilen hidrojeller genellikle asidik ortamdan bazik ortama doğru artan pH duyarlı şişme davranışı göstermişlerdir.

pH 2'de akrilik asit ile sentezlenen hidrojellerde en fazla şişme kapasitesi AAm-AA (%1141) en az şişme kapasitesi ise AAm-AA-PVA (%585) iken itakonik asitle sentezlenen hidrojellerde ise en fazla şişme kapasitesi AAm-IA (%1007) en az şişme kapasitesi AAm-IA-Kao-PVA (%760) hidrojeline ait olmuştur. Tüm dolgu maddeleri eklenerek sentezlenen hidrojel kompozitlerde ise AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojeli %757 değeri ile AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojelinin %687 değerinden daha fazla şişme kapasite değerine sahip olmuştur.

pH 5'te ise akrilik asit ile hidrojellerde en fazla şişme kapasitesi AAm-AA (%11011) en az şişme kapasitesi ise AAm-AA-Kao-PVA (%3205) iken itakonik asitle sentezlenen hidrojellerde ise en fazla şişme kapasitesi AAm-IA-PH (%12696) en az şişme kapasitesi AAm-IA-Kao (%6409) hidrojeline ait olmuştur. Tüm dolgu maddeleri eklenerek sentezlenen hidrojel kompozitlerde ise AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojeli %5776 değeri ile AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojelinin %5699 değerinden biraz daha fazla şişme kapasite değerine sahip olmuştur.

pH 9'da akrilik asit ile hidrojellerde en fazla şişme kapasitesi AAm-AA (%28841) en az şişme kapasitesi ise AAm-AA-Kao-PVA (%10714) iken itakonik asitle sentezlenen hidrojellerde ise en fazla şişme kapasitesi AAm-IA (%24176) en az şişme kapasitesi AAm-IA-Kao-PVA (%8243) hidrojeline ait olmuştur. Tüm dolgu maddeleri eklenerek sentezlenen hidrojel kompozitlerde ise AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojeli %14663 değeri ile AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojelinin %12110 değerinden biraz daha fazla şişme kapasite değerine sahip olmuştur.

Hidrojellerin farklı ortamlarda şişme davranışları incelendiğinde dolgu maddesi olarak PH'ın şişme davranışını olumlu etkilediği, Kao ve PVA'nın ise hidrojellerin şişme kapasitelerini bir miktar olumsuz etkilediği görülmüştür.

Farklı ortamlardaki şişme kapasite değerlerinin sıralanışı tüm dolgu maddeleriye elde edilen hidrojel kompozitler için; pH 2<0,1M NaCl <saf su<pH 5<pH 9 olarak tespit edilmiştir.

Tekrarlanabilirlik çalışmaları sentezlenen hidrojellerin tamamının tekrar tekrar kullanımının mümkün olduğunu göstermiştir. Çalışmanın her bir denemesinde bir önceki şişme kapasite değerinden daha yüksek şişme kapasite değerine ulaşılmıştır. Tüm dolgu maddeleriyle elde ettiğimiz AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti 1. denemede %7850 şişme kapasite değerine sahipken 5. denemede %9272 değerine ulaşmıştır. AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompoziti ise 1. denemede %6574 şişme kapasite değerine sahipken 5. denemede %7735 değerine ulaşmıştır.

Sıcaklık çalışmalarında ise sentezlenen hidrojellerin sıcaklık artışı ile şişme kapasitelerinin de arttığı görülmüştür. Tüm dolgu maddeleriyle sentezlenen hidrojel kompozitlerde $30^{o}C$'den $80^{o}C$'ye çıktığımızda AAm-AA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinde (%6935'dan %14439'a) AAm-IA-Kao-Ch-PH-PVA hidrojel kompozitinde ise (%6555'dan %21936) değerine çıkmıştır.

FTIR analizlerinde karakteristik pikler görülmüştür. Bu pikler kimyasal etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir.

XRD ve SEM analizlerinde hidrojel kompozit elde ederken yapıya eklediğimiz dolgu maddelerinin dağılımlarının homojen ve düzgün olduğu söylenebilir. SEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen hidrojellerin genellikle süngerimsi ve tabakalı bir morfolojiye sahip oldukları görülmüştür. SEM verilerinde gözlemlenen derin vadi şeklinde çıkıntılara sahip olan hidrojellerin şişme kapasiteleri daha yüksek çıkmıştır.

TGA verileri incelendiğinde en yüksek ilk bozunma sıcaklığına 207ºC ile AAm-AA-PVA hidrojeli sahipken en düşük kalıntı yüzdesine %13 ile AAm-IA-Ch hidrojeli sahiptir. Yapıya kaolin eklenmesiyle AAm-IA hidrojelinin İBS değeri 80ºC' den 142ºC'ye çıkarak daha yüksek termal dayanım göstermiştir. Potasyum hümat eklendiğinde ise İBS değeri 157ºC'ye çıkmıştır. Potasyum hümat'ın yapıya eklenmesi hidrojelde kaolin'e kıyasla daha yüksek termal dayanım oluşturmuştur. Sentezlenen tüm hidrojellerde ise PVA'nın yapıya eklenmesi İBS değerini artırmış yüksek termal dayanım oluşturmuştur.

Elde edilen hidrojellerin less Fickian ve non-Fickian difüzyon sergilediği belirtilmiştir. Hidrojellerin saf suda ve farklı çözelti ortamında denge su içerik değerleri birbirine oldukça yakındır. Sentezlenen tüm hidrojellerin DSİ değerleri 0,9 civarında olup yüksek oranda biyouyumluluğa sahiptirler.

Tüm dolgu maddeleri ile sentezlediğimiz hidrojel kompozitler MB giderimi için adsorban olarak kullanılmış, optimum çalışma koşulları Taguchi optimizasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrenin adsorban madde miktarı olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Ahmad, N., F., Alias, a., B., Talib, N., Rashid, Z., A., Ghani, W., A., W., A., K., 2017, Characterization of Upgraded Hydrogel Biochar from Blended Rice Husk with Coal Fly Ash, American Institute of Physics, AIP Conference Proceedings 1901, 130019 (2017); 10.1063/1.5010579.

Ahmed, E. M., 2015, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, Journal of Advanced Research, 6 (2), 105-121.

Ahmed, E. M., 2015, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, J Adv Res, 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.

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.

Asıl, D., 2006, Kitosan-Polikrilik Asit-Polisitrakonik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Flukanozol Salım Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Atillasoy, P., 2006, Yük Boşalımı Tekniğiyle Hazırlanan Akıllı Jel Materyallerinin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Aydınoğlu, D., M., 2004, Akrilamid Esaslı Anyonik Hidrojellerin Polimer Çözeltileri İçindeki Şişme Davranışları, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bajpai, A.K., Shukla, S.K., Bhanu, S., Kankane, S., 2008, Responsive Polymers in Controlled Drug Delivery, Progress in Polymer Science, 33, 1088-1118.

Bat E., 2006, Hydroxyethyl Methacrylate Based Nanocomposite Hydrogels with Tunable Pore Architecture, Journal of The Turkish Chemical Society, 3 (3), 607-622.

Baysal, B., 1981, Polimer Kimyası, Çağlayan Basımevi, Ankara

Brahima, S., 2016, pH ve Sıcaklığa Duyarlı Hidrojellerin Sentezlenmesi ve İlaç Salım Davranışlarının Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya

Bedel, N., S., 2013, PEG (Polietilenglikol) Bazlı Biyopolimerik IPN (İç İçe Geçmiş Ağsı Yapı) Hidrojellerin Sentezi, Karakterizsyonu ve Uygulamaları, Doktora Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.

Bektaş, H., 2013, Çevre Sularından Arsenik Uzaklaştırılması İçin Süpermakrogözenekli Hidrojellerin Hazırlanması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Byrme, M. E., Park K., Peppas, N.A., 2002, Molekular İmprinting Within Hydogels, Advanced Drug Delivery Reviews, 54:149-161

Chen Y., Xu, W., Xiong, Y., Peng, C., Liu, W., Zeng, G. ve Peng, Y., 2013, Synthesis and Characterization of pH and Temperature Double-Sensitive Nanocomposite Hydrogels Consisting of Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) and Clay, Journal of Materials Research, 28 (10), 1394-1404.

Chen Y., Xu, W., Xiong, Y., Peng, C., Liu, W., Zeng, G. ve Peng, Y., 2013, Synthesis and Characterization of pH and Temperature Double-Sensitive Nanocomposite

Hydrogels Consisting of Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) and Clay, Journal of Materials Research, 28 (10), 1394-1404.

Chen,J., Dai, P. ve Liu, M., 2011, Rapid Responsive Behaviors of The Dual Stimuli-Sensitive Poly(DEA-co-DMAEMA) Hydrogel via Comb-Type Grafted Polymeriziation, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 61, 177-198.

Çaykara, T., Özyürek, C., Kantoğlu, Ö., Güven, O., 2002, Influence of gel composition on solubility parameter of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-itaconic acid) hydrogels, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 40, 1995-2003.

Çetin, G., 2019, Yeni Biyokompozit Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Soğurum Kapasitelerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.

Demirci, Ş., Alparslan, D., Dudu, T.E., Aktas, N., Özturk, Ö.F., Şahiner, N. 2015. Sentetik Gübre Yükleme ve Salım için Hidrojel-Kil Kompozitleri. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1: 39-64.

Demirkol, N., 2006, Kitosan-Poliakrilamid-Polisitrakonik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları, Yüksek Lisans tezi Gazi Üniversitesi, Ankara.

Dıdehban, K., Mosadegh, M., Adelkhanı, H., Hayası, M., Golıkand, A., N., Amırshaghaghı, A., 2014, New Superabsorbent Nanocomposites based on Polyacrylamide/clay: Synthesis, Characterization and Investigation of Their Adsorption Properties, Journal of Polymer Materials September 2014.

Ebewele, R. O., 2000, Polymer science and technology, CRC press.

Ferreira NN, Ferreira LMB, CardosoVMO, Boni FI, Souza AL. Gremião MPD. Recent advances in smart hydrogels for biomedical applications: From self-assembly to functional approaches. Eur Polym J. 2018;99:117-33

Gupta, P., Vermani, K. ve Garg, S., 2002, Hydrogels: from controlled release to pHresponsive drug delivery, Drug Discovery Today, 7 (10), 569-579.

Gümüşderelioğlu, M., 2002, Yeni Ufuklara: Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi,* Temmuz 2002 sayısı eki, 2-23.

Güntekin, G., 2010, Tekstil Boyar Maddelerinin Akıllı Hidrojeller ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.

Hennink, W. E. and Nostrum V. C. F., 2012, Novel crosslinking methods to design hydrogels, Advanced Drug Delivery Reviews, 64: 223-236.

Huglin, M.B., Liu, Y., Velada, J.L., 1997, "Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with Acidic Comonomers", Polymer ,38, 5785-5791.

İsmail, O., 1999, Akrilik Asit Esaslı Süper Absorban Jellerle İlgili Çalışmalar, Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi FBE, İstanbul.

Jin S, Bian F, Lin M, Chen S, Liu H. Swelling Mechanism of Porous P(VP-co-MAA)/PNIPAM Semi-IPN Hydrogels With Various Pore Size Prepared by a Freeze Treatment. Polymer International, 58(2), 142-148, 2009.

Kapan, M., Kasgoz, H., 2011, Hydrogel Nanocomposite Sorbents For Removal of Basic Dyes, Polym. Bull. 67:1153–1168.

Kaplan, M., 2009, Akrilamid-İtakonik Asit Hidrojel Nanokompozitlerin Sentez Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi FBE, İstanbul

Kasım, Z., D., 2016, Bentonit ve Sodyum Aljinat İçeren Yeni Akrilamid/Potasyum 3-Sülfopropil Metakrilat Hibrit Hidrojellerin Eldesi Karakterizasyonu ve

Biyopotansiyel Kullanım Kapasitelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.

Keleş, S., 2004, Nişasta Graft Kopolimerlerinin Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı, FBE Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul

Köytepe, S., Seçkin, T. 2006, Poliimit-Smektit Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Fiziko kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. 1(1) 7-16, syf no:8

Kumar, A., Rao, K. M. and Han, S. S., 2018, Mechanically viscoelastic nanoreinforced hybrid hydrogels composed of polyacrylamide, sodium carboxymethylcellulose, graphene oxide, and cellulose nanocrystals, Carbohydr Polym, 193: 228-238.

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.

Lopes CMA, Felisberti MI. Mechanical Behavior and Biocompatibility of Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)-Gelatin IPN hydrogels. Biomaterials, 24(7), 1279-1284, 2003.

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.

Mahdavinia, G.R., Pourjavadi, a., Hosseinzadeh, H., Zohuriaan, M.J., 2004, "Modified Chitosan 4. Superabsorbent Hydrogels from Poly(Acrylic acid-coacrylamide) Grafted Chitosan with Salt- and pH-Responsiveness Properties", European Polymer Journal, 40, 1399-1407.

Milosavljevic, N.B., Milasinovic, N.Z., Popovic, I.V., Filipovic, J.M. ve Krusic, M.T.K., 2010, Preparation And Characterization of PH-Sensitive Hydrogels Based on Chitosan, Itaconic Acid and Methacrylic Acid, Polym Int, 60 (2011), 443-452.

Muniz EC, Geuskens G., Compressive Elastic Modulus of Polyacrylamide Hydrogels and Semi-IPNs with poly(NIsopropylacrylamide). Macromolecules, 34(13), 4480-4484, 2001.

Murray, H.H. 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. Clay Minerals, 34: 39-49.

Noppakundilograt, 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.

Özcan, N., 2014, Lipaz immobilize edilmiş poliakrilamit hidrojellerinin şişme, aktivite ve salım davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 6-8.

Özkahraman, B., 2009, Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Pabuçcuoğlu, S., 2010, Polimer Nanokompozitler, Ders Notları

Pan, X., Zhuang, X., W., Chen, S., W., 2017, Rice Husk Char / Poly (Acrylic Acid-co-Acrylamide) Superabsorbents Hydrogels; Preperation, Characterization And Swelling Behaviors, BioResources 12(3), 4795-4809.

Panic, V.V., Spasojevic, P.M., Radoman, T.S., Dzunuzovic,E.S., Popovic, I.G. ve Velickovic, S.J., 2014, Methacrylic Acid Based Polymer Networks with a High Content of Unfunctionalized Nanosilica: Particle Distribution, Swelling, and Rheological Properties, The Journal of Physical Chemistry, 119 (2015), 610-622.

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.

Peppas, N. A., Slaughter, B. V. and Kanzelberg, M. A., 2012, Hydrogels, The University of Texas at Austin, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, USA, 385-395.

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 dyecontaminated water and wastewater: A review, Journal of Cleaner Production, 124703.

Pişkin, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi, İstanbul, ISBN: 87-34-Y-0051-0041.

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.

Pourjavadi, A., Ghasemzadeh, H., Soleyman, R., 2007, Synthesis, Characterization, and Swelling Behavior of Alginate-g-Poly(sodium acrylate)/Kaolin Superabsorbent Hydrogel Composites, Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

Qui, Y., Park, K., 2001, Environment-sensitive Hydrogels for Drug Delivery, *Adv. Drug Delive. Rev.*, 53, 321-339.

Rivera, M.A.C., Medina, V.M.O., Jacome, L.A.B., Gonzalez., E.C., Carmona, I.D.A., Guzman, N.E.D., 2016, Remazol Red Dye Removal Using Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels and Water Absorbency Studies, Colloid Polymer Science, 295 (2017), 227-236.

Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C. K. ve Archer, L., 2014, Principles of polymer systems, CRC press.

Saçak, M., 2005, Polimer Teknolojisi, Gazi Kitapevi, Ankara

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.

Salleh, K. M., Zakaria, S., Sajab, M. S., Gan, S., Chia, C. H., Jaafar, S. N. S. And Amran, U. A., 2018, Chemically crosslinked hydrogel and its driving force towards superabsorbent behaviour, Int J Biol Macromol.

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.

Semenov, A. N. ve Nyrkova, I. A., 2012, Statistical Description of Chain Molecules, 3-29.

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.

Swami, S. Loo-Teck Ng and Michael G. Stevens (oral presentation), Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling-controlled drug release studies, 1st Annual CSTE Innovation Conference, 8th-10th June 2004, UWS, Sydney, Australia

Swami, S. N., 2004, Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling-controlled drug release studies. PhD thesis, Western Sydney University, Australia

Şahin, Y. 2006. Kompozit Malzemelere Giriş. Gazi Kitabevi, Ankara.

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

Tanrıverdi F. (2007). Bazı hidrojellerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.

Thomas, V., Namdeo, M., Mohan, Y.M., Bajpai, S.K., Bajpai, M., 2008, Review on polymer, hydrogel and microgel metal nanocomposites: A facile nanothecnological approach, Pure Appl. Chem., 45, 107-119.

Thongnuanchan B, Rattanapan S, Persalea K, Thitithammawong A, Pichaiyut S, Nakason C (2017) Improving properties of natural rubber/polyamide 12 blends through grafting of diacetone acrylamide functional group. Polym Adv Technol 28:1148–1155

Tian, P., Wu, Q., Lian, K., 2007, Preparation of Temperature And Ph-Sensitive, Stimuli-Responsive Poly(n-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) Nanoparticles, Journal of Applied Polymer Science, 108 (2008), 2226-2232.

Uğur, H., 2018, Metakrilik Asit Esaslı Hidrojellerin Elde Edilmesi Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ullah, F., Othman, M.B.H., Javed,F., Ahmad, Z., Akil H., (2015) Classification, processing and application of hydrogels: A review Materials Science and Engineering C 57,414–433.

Vashist, A. and Ahmad, S., 2013, Hydrogels: Smart Materials for Drug Delivery., Oriental Journal Of Chemistry, 29 (03): 861-870.

Wang, L.-p., Ren, J., Yao, M.-q., Yang, X.-c., Yang, W. ve Li, Y., 2014, Synthesis andcharacterization 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.

Wichterle, O. ve Lim, D., 1960, Hydrophilic gels for biological use, Nature, 185 (4706), 117-118.

Yamashita, K., Hashimoto, O., Nishimura, T., Nango, M., 2002, Preparation of Stimuli-Responsive Water Absorbent, Reactive & Functional Polymers, 51, 61-68.

Yaşar, G., 2010, İnorganik Dolguların, Hidrojellerin Şişme Davranışı ve Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

Yılmaz, E., 2020, Kaolin ve Sodyum Hümat İçeren Hidrojel Kompozitlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, LEE, Konya Teknik Üniversitesi, Konya

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.

YAYINLAR

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve basılan bildiriler

Üstün, S., Kaya, G. G., Yılmaz, E., Deveci, H., pH-Sensıtıve hydrogel composıtes and theır propertıes, 12th International Conference of Strategic Research on Scientific Studies and Education, 10-13 December 2020.

Üstün, S., Kaya, G. G., Yılmaz, E., Deveci, H., Polyacrylamıde Based Hydrogel Composıtes Includıng Potassium Humate and Char, 12th International Conference of Strategic Research on Scientific Studies and Education, 10-13 December 2020.