

**N-VİNİLİMİDAZOL ESASLI  
YARI İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ YAPILI HİDROJEL  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Özgün Duygu TÜRE**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Ağustos, 2019**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özgün Duygu TÜRE'nin “*N*-Vinilimidazol Esaslı Yarı İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Hidrojel Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı tezi 20/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### Ünvanı Adı Soyadı

### İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Prof. Dr. Murat ERDEM

Üye

: Doç. Dr. Bilge ERDEM

Üye

: Doç. Dr. Levent ÖZCAN

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### **N-VİNİLİMİDAZOL ESASLI YARI İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ YAPILI HİDROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Özgün Duygu TÜRE

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2019

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM

Bu tez çalışmasında, ev sahibi polimeri çapraz bağlı poli(vinilimidazol) [p(VIm)] olan, konuk polimer olarak farklı oranlarda poli(diallildimetilamonyum klorür) [p(DADMAC)] içeren yarı iç içe geçmiş ağ yapılı (yarı-IPN) hidrojeller sentezlenmiştir. FTIR, SEM ve TGA ile karakterize edilmiş jellerin farklı pH değerlerinde şişme davranışları incelenmiştir. Ayrıca saf su ile şişirilmiş jeller için 25°C’de zamana bağlı olarak su geri salma deneyleri yürütülmüştür.

Tüm pH değerlerinde yarı-IPN’ler p(VIm)’a kıyasla daha yüksek şişme oranı ( $S$ ), denge şişme oranı ( $S_{maks,d}$ ) ve dengede su içeriği ( $DSI$ ) değerlerine sahip olmuş, aynı zamanda artan p(DADMAC) miktarının bu değerleri daha da arttırdığı görülmüştür. Ortam pH’ının hidrojellerin şişme davranışları üzerinde önemli oranda etkisi olmuştur. pH 2’de tüm jeller hem daha hızlı hem de daha çok şişmiş, daha yüksek  $DSI$  değerlerine sahip olmuştur. Bu pH’da tüm jeller yaklaşık 3000 dakika içinde neredeyse  $S_{maks,d}$  değerine ulaşırken, pH 12’de bu süre 6000 dakikayı bulmuştur. pH 6,2’de homopolimer için 4,13 g su/g jel olan  $S_{maks,d}$  değeri, yarı-IPN’ler için %205 artış ile 12,58 g su/g jel değerine kadar ulaşmıştır. Aynı pH’da  $DSI$  değeri ise yaklaşık %15,7 artış ile 0,80 g su/g jel değerinden 0,93 g su/g jel değerine kadar yükselmiştir. P(VIm) 4300 dakika içerisinde tuttuğu suyun yaklaşık %85’ini geri salarken, yarı-IPN’ler için bu değer aynı zaman diliminde %93’e kadar yükselmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Poli(vinilimidazol); Poli(diallildimetilamonyum klorür); Yarı iç içe geçmiş ağ yapılı hidrojel

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-VINYLMIDAZOLE BASED SEMI-INTERPENETRATING NETWORK HYDROGELS

Özgün Duygu TÜRE

Department of Chemistry

Programme in Physical Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Education, August 2019

Supervisor: Prof. Dr. Murat ERDEM

In this study, semi-interpenetrating network (semi-IPN) hydrogels were synthesized with different proportions of poly(diallyldimethylammonium chloride) [p(DADMAC)] as the guest polymer whose host polymer is crosslinked poly(vinylimidazole) [p(VIm)]. Hydrogels were characterized by FTIR, SEM, TGA and swelling behaviors of them were investigated at different pH values. In addition, water release experiments were carried out at 25°C for all gels.

Semi-IPNs had higher swelling rate ( $S$ ), equilibrium swelling rate ( $S_{maks,d}$ ) and equilibrium water content ( $EWC$ ) values compared to p(VIm) at all pH values; as well, increased p(DADMAC) amount were found to increase these values even more. The pH of the medium had a significant effect on the swelling behavior of the hydrogels. At pH 2, all gels were both faster and more swollen with higher  $EWC$  values. At this pH value, all gels reached almost  $S_{maks,d}$  in about 3000 minutes, while this time reached 6000 minutes at pH 12.  $S_{maks,d}$ , which was 4.13 g water/g gel for homopolymer at pH 6.2, reached 12,58 g water/g gel with an increase of 205% for semi-IPNs. At the same pH, the  $EWC$  value increased by 15.7% from 0.80 g water/g gel to 0.93 g water/g gel. p(VIm) releases about 85% of the retained water within 4300 minutes, while this value has increased up to 93% for semi-IPNs in the same time period.

**Keywords:** Poly(vinylimidazole); Poly(diallyldimethylammonium chloride); Semi-interpenetrating network hydrogel

## **İLKE VE ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Özgün Duygu TÜRE

## TEŞEKKÜR

Bilgi birikimi ve tecrübeleriyle tez çalışmamda beni yönlendiren, ilgisini ve desteğini daima hissettiğim, her zaman sevgi ve saygı duyacağım değerli hocam Prof. Dr. Murat ERDEM'e,

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Araş. Gör. Emre AKDOĞAN'a,

Termal analiz süreçlerindeki desteklerinden dolayı Pınar ŞENGÜN'e ve Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Hayatım boyunca ilgi, sevgi ve destekleriyle yanımda olan annem Ayşegül İNSAN ve babam Ali İNSAN'a

Beni her zaman sevgi ve sabırla destekleyen eşim Yiğit TÜRE'ye,

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Özgün Duygu TÜRE

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                              | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZET .....                                                                                                   | iii          |
| ABSTRACT .....                                                                                               | iv           |
| İLKE VE ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....                                                            | v            |
| TEŞEKKÜR .....                                                                                               | vi           |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                            | vi           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                                        | ix           |
| TABLolar DİZİNİ .....                                                                                        | x            |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                                         | xi           |
| 1. GİRİŞ .....                                                                                               | 1            |
| 1.1. Hidrojeller .....                                                                                       | 2            |
| 1.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması .....                                                                   | 4            |
| 1.2.1. Kaynaklarına göre hidrojeller .....                                                                   | 5            |
| 1.2.2. Fiziksel yapılarına göre hidrojeller .....                                                            | 5            |
| 1.2.3. Fiziksel görünümlerine göre hidrojeller .....                                                         | 5            |
| 1.2.4. İyonik yüklerine göre hidrojeller .....                                                               | 5            |
| 1.2.5. Çapraz bağlanma şekillerine göre hidrojeller .....                                                    | 6            |
| 1.2.6. Dış uyarılara verdikleri cevaplara göre hidrojeller .....                                             | 7            |
| 1.2.7. Hazırlanma yöntemlerine göre hidrojeller .....                                                        | 9            |
| 1.3. Hidrojellerde Şişme Kinetiği .....                                                                      | 13           |
| 1.4. Yapısında p(VIm) ve/veya p(DADMAC) Bulunduran IPN ve yarı-IPN<br>Hidrojeller ile İlgili Literatür ..... | 17           |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM .....                                                                                  | 21           |
| 2.1. Kullanılan Kimyasallar .....                                                                            | 21           |
| 2.2. Analiz ve Karakterizasyon Çalışmaları .....                                                             | 22           |
| 2.3. Hidrojellerin Sentezi .....                                                                             | 22           |
| 2.4. Şişme ve Su Geri Salma Deneyleri .....                                                                  | 23           |
| 3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                                                | 24           |
| 3.1. Hidrojellerin Sentezi .....                                                                             | 24           |
| 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları .....                                                                       | 24           |
| 3.3. Şişme - Su Geri Salınım Süreçleri ve Kinetik Analizler .....                                            | 28           |
| 4. SONUÇ .....                                                                                               | 39           |

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| <b>KAYNAKLAR .....</b> | <b>41</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>        |           |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                   | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 1.1. Kuru hidrojel yapısının su absorplayarak şişmesi .....                                                 | 2            |
| Şekil 1.2. Hidrojellerin ilaç salma sistemlerinde kullanımı .....                                                 | 3            |
| Şekil 1.3. Hidrojellerin sınıflandırılması .....                                                                  | 4            |
| Şekil 1.4. Yüklerine göre (a) katyonik ve (b) anyonik hidrojellerin yapısı .....                                  | 6            |
| Şekil 1.5. Hidrofobik bir polimerin modifikasyonu ile hidrojel eldesi ve fiziksel/kimyasal hidrojel oluşumu ..... | 7            |
| Şekil 1.6. (a) Homopolimer ve (b) blok (c) aş (d) ardışık ve (e) rastgele kopolimer yapıları .....                | 10           |
| Şekil 1.7. IPN ve yarı-IPN hidrojellerin şematik gösterimi .....                                                  | 12           |
| Şekil 1.8. Hidrojel yapısında bulunan su moleküllerinin olası konumları .....                                     | 14           |
| Şekil 2.1. Hidrojel sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin yapıları .....                                      | 21           |
| Şekil 3.1. (a) p(VIm) için olası yapı ve (b) yarı-IPN hidrojeller için şematik gösterim .....                     | 24           |
| Şekil 3.2. Hidrojellere ait FTIR spektrumları .....                                                               | 25           |
| Şekil 3.3. Hidrojellerin 500 büyütmede SEM görüntüleri .....                                                      | 26           |
| Şekil 3.4. Hidrojellere ait termogramlar .....                                                                    | 27           |
| Şekil 3.5. Şişme oranlarının zamana bağlı değişimi (a)pH 2,(b) pH 6,2 (c)pH 12 ..                                 | 29           |
| Şekil 3.6. $S_{maks,d}$ değerlerinin p(DADMAC) miktarına ve pH'a bağlı değişimi ..                                | 29           |
| Şekil 3.7. $DSI$ değerinin p(DADMAC) miktarına ve pH'a bağlı değişimi .....                                       | 30           |
| Şekil 3.8. $t/S-t$ grafikleri (a) pH 2 (b) pH 6,2 (c) pH 12 .....                                                 | 33           |
| Şekil 3.9. Hidrojellerin Fick Yasası grafikleri (a) pH 2 (b) pH 6,2 (c) pH 12 .....                               | 35           |
| Şekil 3.10. 25°C'de su geri salma yüzdelерinin zamana bağlı değişimi .....                                        | 37           |

## TABLÖLAR DİZİNİ

|                                                                                                        | <u>Sayfa</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Tablo 1.1.</b> Bazı Hidrojellerin kullanım alanları .....                                           | 4            |
| <b>Tablo 1.2.</b> Difüzyon üsteline bağlı olarak difüzyon mekanizmaları .....                          | 17           |
| <b>Tablo 2.1.</b> Hidrojel kodları ve p(DADMAC) oranları .....                                         | 23           |
| <b>Tablo 3.1.</b> Hidrojellerin farklı pH'lardaki şişme süreçlerine ilişkin kinetik parametreler ..... | 33           |
| <b>Tablo 3.2.</b> Şişme süreçlerine ait difüzyon üsteli değerleri .....                                | 36           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|              |   |                                           |
|--------------|---|-------------------------------------------|
| AAc          | : | Akrilik asit                              |
| AIBN         | : | Azo-bis-isobutironitril                   |
| BAAm         | : | <i>N,N'</i> -metilenbisakrilamid          |
| CS           | : | Kitosan                                   |
| $DS\bar{I}$  | : | Dengede su içeriği                        |
| EGDMA        | : | Etilen glikol dimetakrilat                |
| EWC          | : | Equilibrium water content                 |
| $F$          | : | Şişme kesri                               |
| FTIR         | : | Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi |
| IEMA         | : | 2-(3-indol-il)etilmetakrilamid            |
| IPN          | : | Interpenetrating network hydrogel         |
| $k$          | : | Kinetik sabit                             |
| $k_s$        | : | Şişme hız sabiti                          |
| $M_t$        | : | $t$ anında absorplanan çözücü miktarı     |
| $M_\infty$   | : | Dengede absorplanan çözücü miktarı        |
| $N$          | : | Şişme üsteli                              |
| PAAm         | : | Poliakrilamid                             |
| PEG          | : | Polietilen glikol                         |
| PLA          | : | Polilaktik asit                           |
| PVA          | : | Polivinil alkol                           |
| p(AA)        | : | Poli(akrilik asit)                        |
| p(DADMAC)    | : | Poli(diallildimetilamonyum klorür)        |
| p(HEMA)      | : | Poli(hidroksietil metakrilat)             |
| p(MAA)       | : | Poli(metakrilik asit)                     |
| p(NIPAAm)    | : | Poli( <i>N</i> -izopropilakrilamid)       |
| p(VIm)       | : | Poli(vinilimidazol)                       |
| $S$          | : | Şişme oranı                               |
| $S_{maks,d}$ | : | Deneysel denge şişme oranı                |
| $S_{maks,t}$ | : | Teorik denge şişme oranı                  |
| SA           | : | Sodyum aljinat                            |
| SEM          | : | Taramalı Elektron Mikroskobu              |

|       |   |                                      |
|-------|---|--------------------------------------|
| $r_0$ | : | Başlangıç şişme hızı                 |
| $t$   | : | Zaman                                |
| $T_g$ | : | Camsı geçiş sıcaklığı                |
| TGA   | : | Termogravimetrik Analiz              |
| $W_0$ | : | Kuru hidrojinin kütlesi              |
| $W_d$ | : | Dengede şişmiş hidrojinin kütlesi    |
| $W_t$ | : | $t$ anında şişmiş hidrojinin kütlesi |



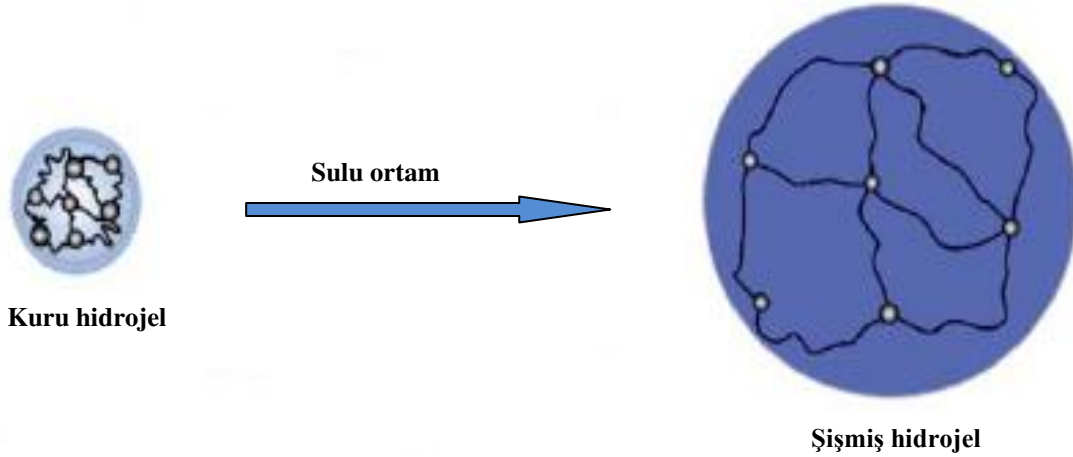
## 1. GİRİŞ

Hidrojeller, bünyelerinde büyük oranda su tutabilen ve düşük oranda çapraz bağ içeren üç boyutlu ağ yapılı hidrofilik polimerlerdir (Li, 2009). Sentetik ilk hidrojel, Wichterle ve Lim tarafından 1960 yılında sentezlenen ve biyouyumlu olarak tanımlanan, poli(2-hidroksietil metakrilat) [p(HEMA)] temelli jellerdir. Yapılarında bulunan çapraz bağlar, gerekli mekanik mukavemeti ve suda çözünmemeyi sağlar. Hidrojeller, şişme ve su geri salma özellikleri, pH, iyonik kuvvet, ışık, basınç, elektrik ve manyetik alan gibi çevresel uyarıcılara duyarlı olmaları ve canlı dokularla benzer özellikler gösterebilmeleri sebebiyle geniş bir uygulama alanına sahiptir. Hidrojel uygulamaları, organların tedavi edilmesi veya değiştirilmesi, canlı dokuların fonksiyonlarının yerine getirilmesi, biyolojik sistemlerle etkileşim vb. süreçler, kontrollü ilaç salma süreçleri, tarım alanları, biyosensörler gibi teşhis için kullanılan sistemler, implant uygulamaları, çevre alanında atık suların temizlenmesi şeklinde örneklendirilebilir (Kabiri vd., 2010; Singh vd., 2010).

Bu çalışmada, ev sahibi polimeri çapraz bağlı p(VIm) olan, konuk polimer olarak düz zincirli, kuarterner amonyum fonksiyonelliğine sahip ve suda çözünür yapıdaki p(DADMAC)'ı farklı oranlarda içeren yarı-IPN hidrojeller sentezlenmiştir. p(DADMAC) katkılama ile jellerin su tutma kapasitelerinin arttırılması hedeflenmiştir. Sentezlenen jeller, FTIR, SEM ve TGA ile karakterize edilmiş ve farklı pH değerlerinde şişme ve su geri salma davranışları incelenmiştir. Bu bileşime sahip yarı-IPN yapıları literatürde ilk kez bu tez çalışması kapsamında sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

### 1.1. Hidrojeller

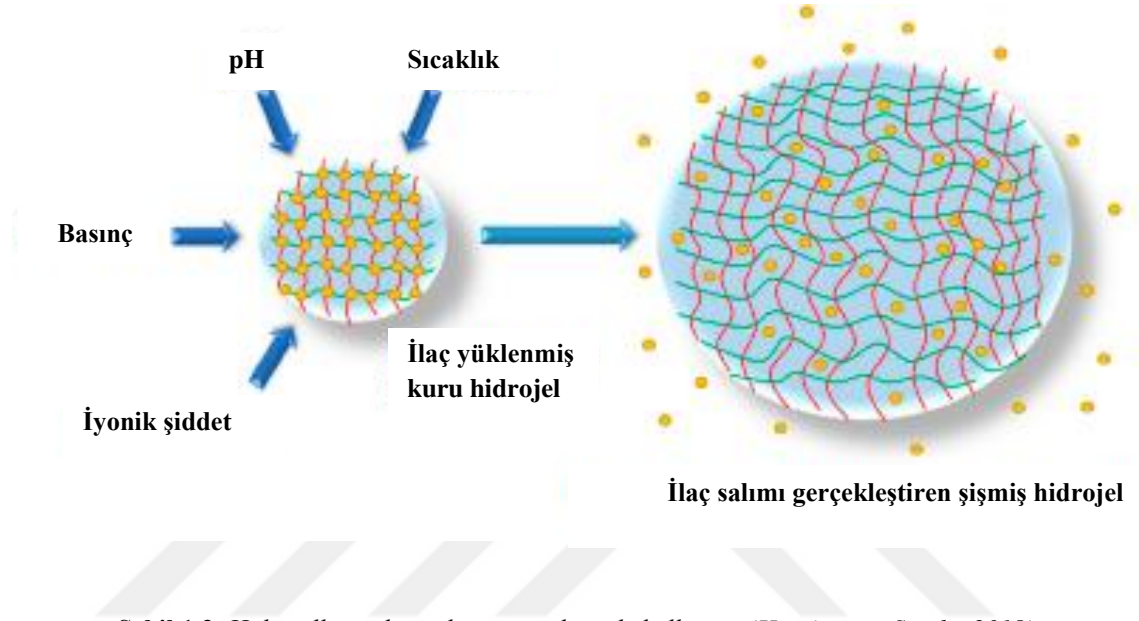
Hidrofilik polimerlerin düşük yoğunluklu çapraz bağlarla oluşturdukları ağ yapıları olan hidrojeller, bu çapraz bağlar sayesinde sulu ortamlarda çözünmezler ve gözenekli yapıları sayesinde bünyelerinde büyük miktarda su tutabilirler. Bu çapraz bağlar ayrıca hidrojellere mekanik dayanım ve fiziksel bütünlük sağlar. Hidrojellerin su tutma kapasiteleri kuru ağırlıklarının bin katına kadar ulaşabilir ve bu yüksek kapasitenin temel sebebi, gözenekli yapılarının yanı sıra polimer zincirlerinde  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$  vb. gibi su seven fonksiyonel grupların bulunmasıdır (Samchenko, Ulberg ve Korotych, 2011; Ahmed, 2013). Bir hidrojelin su tutma kapasitesi, şişme oranı ve mekanik dayanımı gibi fiziksel özellikleri, yapısında bulunan çapraz bağların yoğunluğu ile kontrol edilir. Çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan hidrojellerin, daha sıkı bir yapıya sahip olmaları nedeniyle mekanik dayanımları yüksek fakat şişme oranları düşüktür (Nam, Watanabe ve Ishihara, 2004). Su ile şişmiş bir hidrojelin yapısı Şekil 1.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 1.1.** Kuru hidrojel yapısının su absorplayarak şişmesi (Yang vd., 2011)

Fizyolojik koşullar altında, çok miktarda su veya biyolojik sıvıyı bünyelerinde tutabilen hidrojeller canlı dokularla benzer elastik özellikler gösterebilirler. İstenen işlevsellik, biyouyumluluk, tersinir şişme ve su salma davranışı, sterilize edilebilirlik, yüksek çevresel hassasiyet vb. özellikleri sebebiyle hidrojeller, doku ve organların tedavi edilmesi veya değiştirilmesi, canlı dokuların fonksiyonlarının yerine getirilmesi ve biyolojik sistemlerle etkileşim vb. süreçler için ideal malzemelerdir (Ullah vd., 2015).

Bunun yanı sıra hidrojeller çevresel etkenlere kontrollü olarak cevap verme özellikleri sayesinde, kontrollü ilaç salma süreçleri ve tarım alanlarında da (kontrollü olarak su, gübre, zirai ilaç vb. salma) yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Nichifor ve Zhu, 2003). Şekil 1.2’de örnek olarak hidrojellerin ilaç salma sistemlerinde kullanımı gösterilmiştir.



**Şekil 1.2.** Hidrojellerin ilaç salma sistemlerinde kullanımı (Harrison ve Spada, 2018)

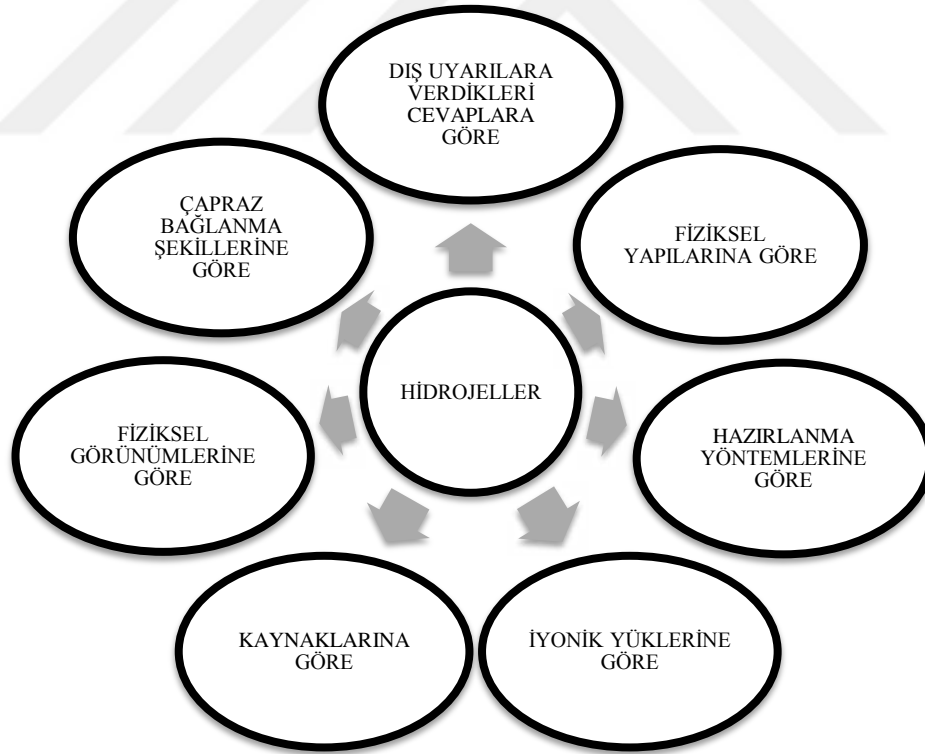
Hidrojellerin kuru halleri diğer polimerlerle neredeyse aynı özellikleri sergiler. Bununla birlikte şiştikten sonra katı malzemeler gibi yapısal bütünlüğe ve sıvı malzemeler gibi taşınım özelliklerine sahip olabildiklerinden dolayı eşsiz malzemelerdir. Bu özelliklerine bağlı olarak, yukarıda ifade edilen alanların dışında tıp alanında biyosensörler gibi teşhis için kullanılan sistemlerde, implant uygulamalarında, çevre alanında atık suların temizlenmesinde de hidrojellerden faydalanılmaktadır (Mullarney, Seery ve Weiss, 2006; Kostić vd., 2007; Suresh, Suryawani ve Dewangan, 2011). Yaygın olarak bilinen bazı hidrojeller ve kullanım alanları Tablo 1.2’de özet olarak verilmiştir (Gulrez, Al-Assaf ve Philips, 2001).

**Tablo 1.1.** Bazı hidrojellerin kullanım alanları (Gulrez, Al-Assaf ve Philips, 2001)

| Hidrojeller                                                                                                                            | Kullanım Alanı                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Poliüretan, polietilen glikol, polipropilen glikol, polivinil pirolidon, metil selüloz, karboksimetil selüloz, aljinat                 | Yara bakım örtüleri                          |
| Polivinil pirolidon, nişasta, poliakrilik asit, karboksimetil selüloz, polivinil alkol, poliakrilik asit, polimetakrilik asit, kitosan | İlaç uygulamaları ve ilaç taşıma sistemleri  |
| Polivinil alkol, hyalüronan, kollajen                                                                                                  | İmplantlar ve doku mühendisliği uygulamaları |
| Arap zıncı, pektin, kitin, kitosan, heparin, nişasta, aljinat                                                                          | Kozmetik ve ilaç uygulamaları                |

## 1.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller, çeşitli kriterlere bağlı olarak Şekil 1.3’de verildiği gibi sınıflandırılabilir.



**Şekil 1.3.** Hidrojellerin sınıflandırılması (Ullah vd., 2015)

### **1.2.1. Kaynaklarına göre hidrojeller**

Hidrojeller, kaynaklarına göre doğal veya sentetik olarak iki grupta sınıflandırılabilir. Kollojen, jelatin, aljinat, kitosan gibi doğal kaynaklı hidrojeller, doğadan elde edilebilen, biyolojik olarak uyumlu ve biyobozunur özellikli malzemelerdir. Doğal kaynaklı hidrojellerin en büyük dezavantajı mekanik mukavemetlerinin düşük olmasıdır. Diğer yandan poli(hidroksietil metakrilat) [p(HEMA)], poli(akrilik asit) [p(AA)], poli(metakrilik asit) [p(MAA)] gibi sentetik hidrojeller veya bunların kopolimerleri ise kabul edilebilir/iyi mekanik özelliklere ve su tutma kapasitesine sahiptir (Singh vd., 2010; Ahmed, 2015).

### **1.2.2. Fiziksel yapılarına göre hidrojeller**

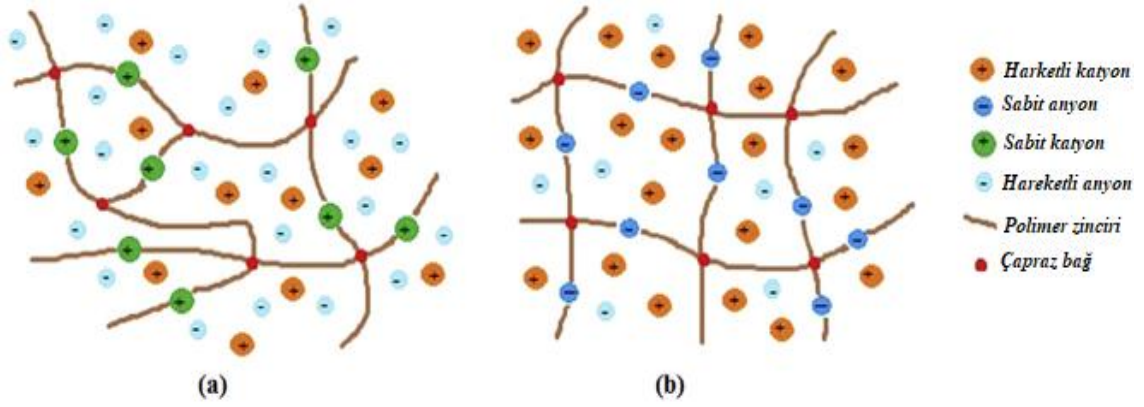
Hidrojeller, fiziksel yapılarına göre değerlendirildiğinde amorf, yarı kristalin ve kristalin hidrojeller olarak üç grupta incelenmektedir. Amorf yapılı hidrojellerde zincirler düzensiz yerleşmişken, yarı kristalin yapılı hidrojellerde yapı içerisinde zincirlerin belirli bir düzende yerleşmiş olduğu bölgeler mevcuttur. Kristalin yapılı hidrojellerde ise zincirler tamamen düzenli bir şekilde yerleşmiştir (Ahmed, 2015).

### **1.2.3. Fiziksel görünümüne göre hidrojeller**

Hidrojeller, fiziksel görünümüne göre değerlendirildiğinde, sentezlenmeleri sırasında tercih edilen polimerizasyon yöntemine bağlı olarak matriks, film ya da mikroküreler şeklinde sınıflandırılmaktadır (Ahmed, 2015).

### **1.2.4. İyonik yüklerine göre hidrojeller**

Hidrojeller, zincirlerde bulunan elektriksel yük/yüksüzlük esas alındığında nötral, iyonik, amfoterik ve zwitter iyonik olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır. İyonik hidrojeller ise anyonik ve katyonik olarak iki grupta incelenmektedir. İyonik hidrojellerin yapıları Şekil 1.4’de gösterilmiştir (Ahmed, 2015; Mahinroosta vd.,2018).

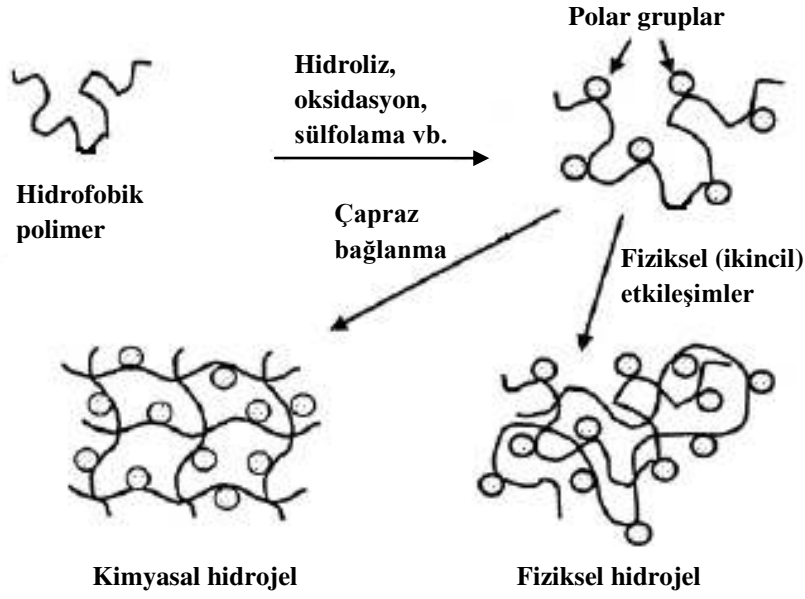


Şekil 1.4. Yüklerine göre (a) katyonik ve (b) anyonik hidrojellerin yapısı (Mahinroosta vd.,2018)

### 1.2.5. Çapraz bağlanma şekillerine göre hidrojeller

Hidrojeller, polimer zincirlerinin çapraz bağlanma niteliklerine göre kimyasal çapraz bağlı ve fiziksel çapraz bağlı hidrojeller olarak iki grupta incelenebilir. Kimyasal çapraz bağlı hidrojellerde, zincirler kovalent bağlarla birbirine bağlanmıştır. Fiziksel çapraz bağlı hidrojellerde ise zincirler arasında hidrojen bağları, iyonik etkileşimler, van der Waals etkileşimleri gibi fiziksel etkileşimler bulunmaktadır (Samchenko, Ulberg ve Korotych, 2011). Fiziksel çapraz bağlı hidrojellerin sentezi sırasında herhangi bir çapraz bağlayıcı bileşik kullanılmazken, kimyasal çapraz bağlı hidrojellerin eldesinde ise  $N,N'$ -metilenbisakrilamid (BAAm), etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) gibi çapraz bağlayıcı monomerler kullanılmaktadır (Akhtar, Hanif ve Ranjha, 2016).

Fiziksel çapraz bağlı hidrojellerin oluşumu geri dönüşümlüdür. Sıcaklık, pH, iyonik şiddet, manyetik/elektrik alan gibi dış etkenlerdeki değişimler sebebiyle sistem çözelti halini alabilirken, koşullar başlangıç durumuna döndürüldüğünde ise yeniden hidrojel oluşumu gerçekleşebilir. Kimyasal çapraz bağlı hidrojellerin oluşumu ise tersinmezdir. Her iki bağlanma yönteminin birlikte kullanıldığı hidrojellere ise çift ağ yapılı hidrojeller adı verilir. İki yöntemin aynı anda kullanılması ile üstün özellikte hidrojellerin elde edilmesi mümkündür (Ullah vd., 2015).



**Şekil 1.5.** Hidrofobik bir polimerin modifikasyonu ile hidrojel eldesi ve fiziksel/kimyasal hidrojel oluşumu (Hoffman, 2012)

#### 1.2.6. Dış uyarılara verdikleri cevaplara göre hidrojeller

Akıllı polimerler olarak da adlandırılan hidrojeller, çeşitli çevresel uyarılara cevap verirler ve şişme davranışlarında, mekanik özelliklerinde ve ağ yapılarında çeşitli değişimler yaparlar. Bu uyarılar fiziksel veya kimyasal olabilir. Fiziksel uyarılar, ışık, basınç, sıcaklık, elektrik alan, manyetik alan ve mekanik stres olabilir. Kimyasal uyarılar ise, polimer zincirleri arasındaki etkileşimi değiştiren pH, iyonik faktörler ve ortamda bulunan diğer kimyasal maddeler olabilir (Ahmed, 2015; Ullah vd., 2015).

pH duyarlı hidrojellerde, özel bir pH değerinde polimerin iyonlaşma derecesi büyük oranda ve hızlı bir şekilde değişir. Net yükte oluşan bu hızlı değişim, büyük bir ozmotik şişme kuvveti oluşturan iyonize gruplar arasında elektrostatik itme kuvvetleri oluşturur ve bu itmeden kaynaklı ani hacim değişimleri ortaya çıkar. Anyonik ve katyonik olmak üzere iki tür pH duyarlı hidrojel vardır. Anyonik hidrojeller, yapılarında karboksilik asit, sülfonik asit vb. gruplara sahiptir ve ortamın pH değeri, polimer zincirindeki anyonik fonksiyonel grubun  $pK_a$  değerinin üstünde olduğunda hidrojelin şişme özelliğinde artış görülür. Katyonik hidrojeller ise yapılarında amin vb. gruplara sahiptir ve ortamın pH değeri ilgili fonksiyonel grubun  $pK_a$  değerinin altında olduğunda hidrojelin şişmesinde artış görülür (Ullah vd., 2015).

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde, çevrelerindeki sıcaklık değişimleriyle şişme davranışlarında değişimler görülür. Bu hidrojeller, pozitif veya negatif sıcaklığa duyarlı olarak iki sınıfta incelenir. Pozitif sıcaklığa duyarlı hidrojellerde, ilgili sıcaklık değerinin üstünde şişme özelliği artarken, bu sıcaklık değerinin altında hidrojel büzülme davranışı gösterir. Negatif sıcaklığa duyarlı hidrojellerde ise tam tersi bir durum söz konusudur (Ullah vd., 2015).

İyonik şiddete duyarlı hidrojellerde ise temel prensip hidrojel ile şişme ortamı arasındaki osmotik basınç dengesidir. Osmotik basınç, hidrojin içindeki ve dış ortamdaki iyon derişimindeki farktan kaynaklanır. Donnan osmotik basınç dengesine göre, bir çözeltideki hareketli karşıt iyonların artması, jel içindeki osmotik basıncın düşmesine sebep olduğundan hidrojin şişme oranının azalmasına sebep olur (Kim vd., 2004).

Işık, 2003 yılında yapmış olduğu çalışmada, sıcaklık duyarlı *N*-izopropilakrilamid (NIPAAm) ve *N*-vinilimidazol (VIm) kullanarak p(NIPAAm) ve p(VIm) homopolimer hidrojelleri ile farklı monomer oranlarında p(NIPAAm-ko-VIm) kopolimer hidrojelleri sentezleyerek, dinamik şişme davranışlarının sıcaklık ile değişimlerini incelemiştir. Deneyler 4 ile 70°C aralığında gerçekleştirilmiş ve bu aralıktaki denge şişme oranları belirlenmiştir. p(NIPAAm)'ın 4°C'deki denge şişme oranı p(VIm)'ın yaklaşık 5 katı iken, sıcaklık artışıyla bu değer hızla düşmeye başlamış ve faz değişim sıcaklığı olan 33°C'de değişim hızı yavaşlamıştır. 70°C'de ise denge şişme oranı p(VIm) ile eşitlenmiştir. p(VIm)'nın denge şişme oranı ise sıcaklık değişiminden çok az etkilenmiştir. p(NIPAAm-ko-VIm) kopolimeri için NIPAAm/VIm mol oranının, sıcaklık duyarlılığına etkisi, bu oranın 72,62/27,38 ile 15,85/84,15 arasında değiştirilmesiyle incelenmiştir ve hidrojin VIm oranı arttıkça denge şişme oranlarındaki değişimin azaldığı görülmüştür. Bu durum, hidrojin sıcaklık duyarlılığının, VIm miktarı artışıyla azaldığını göstermektedir. Jel bileşimine eklenen hidrofilik ya da hidrofobik monomerler, faz geçiş davranışını kontrol edebilir. Yapıya dahil edilen hidrofilik komonomer, hidrofobik grupların miktarını azaltarak, jelin hidrofilik özelliğini artırır. Bu şekilde sıcaklıkla artan hidrofobik etkileşimler, yüksek sıcaklıklara kadar artan jel-su etkileşimleri ile telafi edilmiş olur.

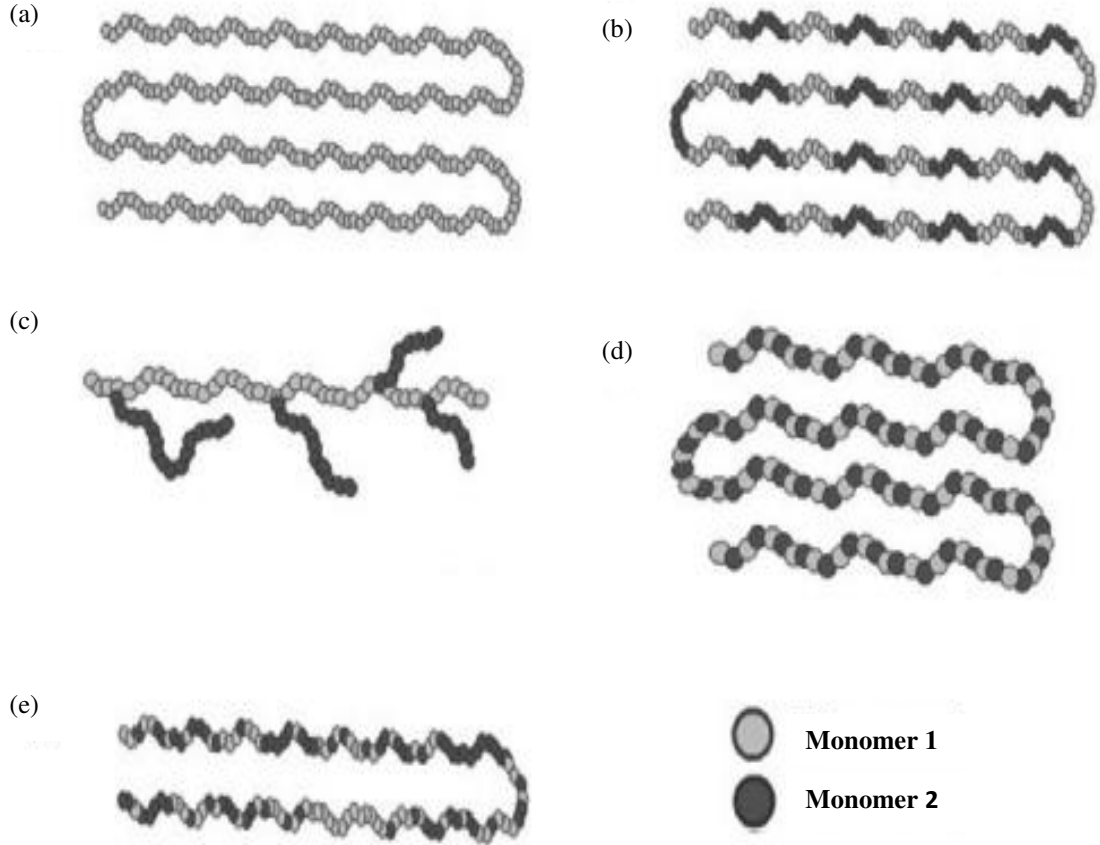
Ilgın vd. (2017); farklı mol oranlarında 2-(3-indol-il)etilmetakrilamid (IEMA) ve HEMA monomerleri içeren p(HEMA-ko-IEMA) kopolimer hidrojellerini sentezlemiş ve bu jeller ile farklı pH (pH 2-12) ve tuz derişimlerinde (0,01-0,1 M) şişme deneyleri gerçekleştirmişlerdir. p(HEMA) pH'dan çok etkilenmeyen bir hidrojel olmasına rağmen, kopolimer hidrojellerin pH değişimlerine duyarlı olduğu, düşük pH'larda daha yüksek, yüksek pH'larda daha düşük şişme oranına sahip oldukları tespit edilmiştir. Ortamın pH'ı düştükçe, hidrojel yapısındaki indol halkası üzerindeki imin grubunun protonasyonu artar. Bu durum, IEMA'nın asitli ortamlarda daha fazla su tutmasına neden olur. Protonlanmış imin grupları nedeniyle polimer zincirleri pozitif yüklü hale gelir ve hidrojeldeki su molekülleri ile pozitif imin grupları arasındaki hidrojen bağı etkileşimine ek olarak, iyon dipol etkileşimleri meydana gelir. Bu etkileşimler sebebiyle jel düşük pH'larda daha fazla şişerken, pH değeri arttığında şişme oranı azalmıştır. Aynı çalışmada farklı derişimlerdeki KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> çözeltilerinde gerçekleştirilen şişme deneylerinde, genel olarak tüm çözeltiler için tuz derişimi arttıkça hidrojin şişme oranının düştüğü görülmüştür. Farklı tuz çözeltileri içindeki şişme oranları karşılaştırıldığında ise tuz yapısındaki katyonun yükünün artmasıyla, hidrojellerin şişme oranını önemli ölçüde azaldığı görülmüştür ( $Na^+ > Ca^{2+} > Al^{3+}$ ). Yazarlar, tuz varlığındaki bu değişimleri polimer zincirleri ile katyonlar arasındaki etkileşimle ve aynı zamanda bu etkileşim nedeniyle zincirlerarası elektrostatik itmenin azalması ile ilişkilendirmişlerdir. Katyonları aynı yük sayısına sahip NaCl ve KCl arasındaki fark ise, katyonların yarıçapı ile ilişkilendirilmiştir. Yarıçap azaldıkça, hidrojin şişme oranının arttığı tespit edilmiştir.

#### **1.2.7. Hazırlanma yöntemlerine göre hidrojeller**

Hidrojeller, hazırlanma yöntemlerine göre değerlendirildiğinde, homopolimer, kopolimer, yarı iç içe geçmiş ağ yapılı (semi interpenetrating network, yarı-IPN) ve iç içe geçmiş ağ yapılı (IPN) olarak sınıflandırılabilir (Ullah vd., 2015).

Homopolimer hidrojeller, tek çeşit hidrofilik monomerden oluşurken, kopolimer hidrojeller, en az biri hidrofilik olmak üzere iki tip monomerden oluşurlar ve genellikle kovalent ya da iyonik olarak çapraz bağlanmış yapıdadır (Ullah vd., 2015). P(NIPAAm), polivinil alkol (PVA), poliakrilamid (PAAm) ve polietilen glikol (PEG) homopolimer hidrojellere örnek olarak gösterilebilirken, PEG-PNIPAAm, polilaktik asit-polietilen glikol (PLA-PEG), poliakrilamid-akrilik asit (PAAm-AAc) kopolimer

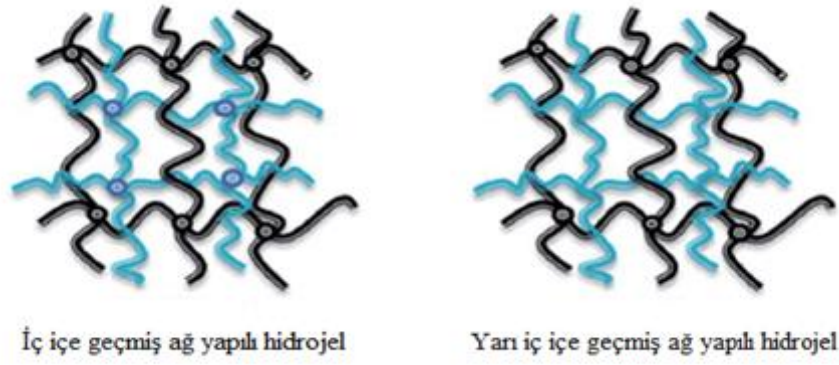
hidrojellere örnek olarak gösterilebilir. Homopolimer ve kopolimer yapıları Şekil 1.6’da şematik olarak gösterilmiştir (Singhal ve Gupta, 2016). Literatürde homopolimer ve kopolimer hidrojellerin şişme davranışlarının incelendiği birçok çalışmaya rastlamak mümkündür (Rivas vd., 1997; Valencia ve Pierola, 2001; Kazakov vd., 2003; Işık ve Günay, 2004; Genç, Uzun ve Güven, 2015)



**Şekil 1.6.** (a) Homopolimer ve (b) blok (c) aşı (d) ardışık ve (e) rastgele kopolimer yapıları (Singhal ve Gupta, 2016)

Yarı iç içe geçmiş ağ yapıları hidrojel (yarı-IPN), doğrusal bir polimerin (konuk polimer), herhangi bir kimyasal bağlanma olmadan, çapraz bağlı bir ağ yapı (ev sahibi polimer) içine nüfuz etmesi ile oluşur. Elastik ağ yapısı kısıtlanmadığından, pH veya sıcaklığa gösterdikleri kinetik tepki oranlarını koruyabilmektedirler (Das, 2013). Yarı-IPN hidrojel, doğal polimer esaslı hidrojellerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için uygun bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Bu şekilde doğal hidrojellerin su absorpsiyon kapasiteleri, tuz dirençleri ve mekanik mukavemetleri artırılmıştır (Wang vd., 2016). Yarı-IPN yöntemi, özellikle polisakkarit esaslı hidrojellerin ilaç taşıma sistemlerinde kullanılması durumunda yaşanan mekanik mukavemet düşüklüğü ve polimer ağ yapısı içine sıkışmış ilaçların patlama salımı yapması gibi problemlerin üstesinden gelmek için çekici bir yaklaşım olmuştur. Bu teknik, ilaç salım sistemleri için faydalı, mekanik mukavemeti artırılmış, uyarılara duyarlı ve orta derecede şişme kapasitesine sahip polisakkarit esaslı hidrojel sentezlenebilmektedir (Qi vd., 2017). Ayrıca yarı-IPN hidrojeldeki her bir polimerin (doğrusal konuk polimer ve çapraz bağlı ev sahibi polimer) kendi özelliğini koruyabilmesi, homopolimer hidrojel yapısına göre daha gelişmiş özellikler ve daha kolay işlevselleştirme olanağı, bu yöntemle geniş bir uygulama potansiyeli sağlamaktadır (Ahmad vd.,2015).

İç içe geçmiş ağ yapıları hidrojel (IPN), çapraz bağlanmış iki farklı polimerik yapının fiziksel olarak bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Çapraz bağlı yapılardan en az biri diğer yapının varlığında sentezlenmekte ya da çapraz bağlanmaktadır. Bu durum genel olarak, önceden sentezlenen bir hidrojel bir monomer çözeltisi ve başlatıcıdan oluşan bir çözelti ortamına bırakılmasıyla gerçekleştirilir. Çapraz bağlı iki yapının uyumlu olması ve kalıcı bir şekilde kenetlenmesiyle, termodinamik uyumsuzluk giderilerek sınırlı faz ayrımı elde edilir. IPN hidrojellerin en önemli avantajı, mekanik olarak daha dayanıklı olmaları ve kontrol edilebilir fiziksel özelliklere sahip olmalarıdır (Muniz ve Geuskens, 2001; Lipatov, 2002).



Şekil 1.7. IPN ve yarı-IPN hidrojellerin şematik gösterimi (Bera vd., 2015)

Zhang ve Peppas 2000 yılında yapmış oldukları çalışmada, sıcaklık duyarlı p(NIPAAm) ve pH duyarlı p(MAA) kullanarak sentezledikleri IPN hidrojeller ile şişme deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Molce %70/30 oranında p(NIPAAm)/p(MAA) içeren IPN hidrojel ile pH 3 ile 9 aralığında yürütülen şişme deneylerinde şişme oranı, ortamın pH'ı homopolimer p(MAA)'nın  $pK_a$  değeri olan 5,5'in üzerine çıktığında keskin bir artış göstermiş, pH 7'de yaklaşık olarak sabitlenmiştir. Bu artış homopolimer p(MAA)'daki kadar yüksek olmamıştır. IPN hidrojinin şişme oranının p(MAA)'dan düşük olmasının sebebi, yapıya dahil olan ikincil ağ yapısı olan p(NIPAAm)'ın yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunu arttırmasıdır. Aynı çalışmada yapılan bir diğer deneyde ise, iki hidrojinin pH 4,06 ve 6,16 değerlerindeki şişme özellikleri sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Deneyler sırasında iki çözeltinin de sıcaklığı 20°C'den 45°C'ye çıkarılmıştır. En yüksek şişme oranı her iki pH değerinde de 20°C'de elde edilirken sıcaklık yükseldikçe şişme oranının düştüğü görülmüştür. Sıcaklık artışının p(NIPAAm) ağındaki hidrofobik/hidrofilik dengeyi bozduğu, 32°C'nin üstündeki sıcaklıklarda p(NIPAAm) yapısında gerçekleşen dehidrasyonun, IPN hidrojinin de şişme oranının düşmesine sebep olduğu ifade edilmiştir.

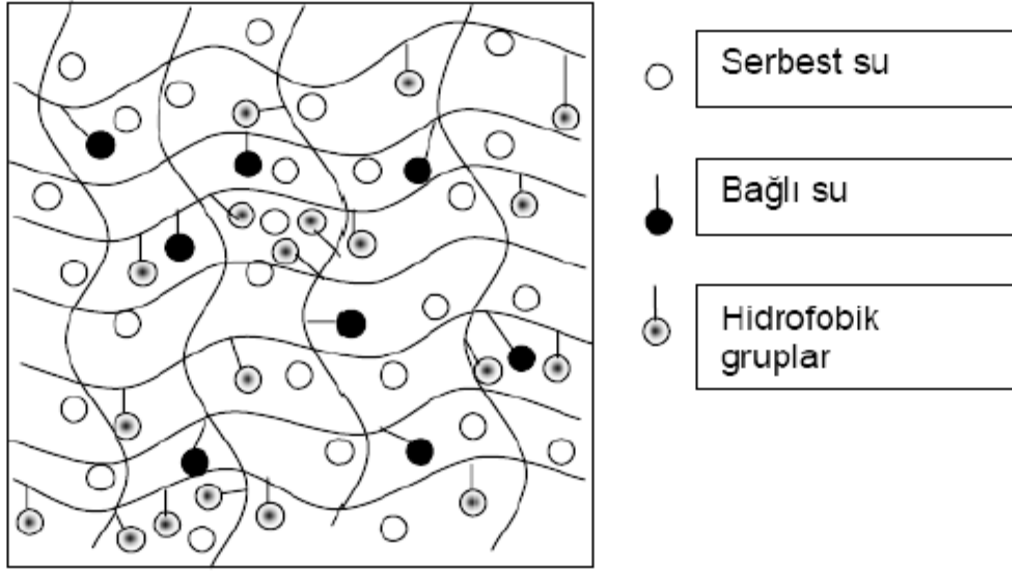
Wang, Fang ve Hu (2001); kitosan (CS) ve p(NIPAAm) kullanarak sentezledikleri yarı-IPN ve IPN hidrojellerin mikroyapılarını, faz dönüşüm özelliklerini ve su içerisindeki şişme davranışlarını karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. IPN hidrojinin faz dönüşüm sıcaklığının, yarı-IPN hidrojelden 4-5°C daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, IPN hidrojelde NIPAAm'ın divinil çapraz bağlayıcısı varlığında bir ağ yapısı oluşturmamasından ve bu ağın birçok noktadan CS ağına

aşılmasından kaynaklanmış olabileceği ifade edilmiştir. 15 ve 38°C’de yapılan şişme deneylerinde ise, yarı-IPN hidrojellerin sıcaklıktan bağımsız olarak IPN hidrojellerden daha hızlı şiştiği görülmüştür. Yarı-IPN hidrojelin 15°C’nin altında şişme oranı zamanla 1 g su/g jel’den 15 g su/g jel’e kadar artmıştır. IPN hidrojelde ise, aynı sıcaklıkta şişme oranı 15°C’de %1 g su/g jel’de sabit kalırken, 38°C’de 1 g su/g jel’den 6-7 g su/g jel civarına yükselmiştir. Bu durum IPN hidrojelin sıcaklık duyarlı bir hidrojel olduğunu göstermiştir.

### **1.3. Hidrojellerde Şişme Kinetiği**

Hidrojellerde şişme, yapıda gözlemlenen hacim artışı olarak tanımlanabilir. Bu artış, su moleküllerinin hidrojel yapısında bulunan hidrofilik gruplara bağlanması ve hidrojel yapısında bulunan gözeneklere girmesi ile gerçekleşir. Şişme sırasında, su molekülleri polimer yapısında bulunan gözeneklere girerken, polimer zincirlerinin arasını açar ve bu durum bir dinamik denge kurulana kadar devam eder (Basan, 2001).

Şişmiş bir hidrojelin yapısında üç çeşit su bulunur (Şekil 1.8). Hidrojelin yapısında bulunan en polar ve hidrofilik gruplar ile hidrojen bağları yapan su, bağlı su olarak adlandırılır. Hidrojellerde şişme, yapıda bulunan hidrofilik grupların su ile hidrojen bağları oluşturması ile gerçekleşir. Hidrojellerde hidrofilik gruplar ne kadar fazlaysa şişme miktarı da o kadar fazladır (Sayıl ve Okay, 2001). Diğer yandan, hidrojellerin polar gruplarına su molekülleri bağlandıkça hidrofobik gruplar ortaya çıkar. Ortaya çıkan bu hidrofobik grupların çevresinde toplanan su ara yüzey suyudur. Yapı bağlı su ile doyurulduktan sonra hidrojelin gözeneklerini dolduran fazla su ise serbest ya da kütle suyu olarak adlandırılır ve hidrojel yapısı ile herhangi bir etkileşimi yoktur (Sop, 2013).



Şekil 1.8. Hidrojel yapısında bulunan su moleküllerinin olası konumları (Sop, 2013)

Çapraz bağlanma oranı, hidrojellerde şişme davranışını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bu oran arttıkça, yapı sıkılaşır ve polimer zincirlerinin hareketleri kısıtlanır. Bu nedenle yüksek çapraz bağlanma oranına sahip hidrojeller, düşük çapraz bağ oranına sahip olan hidrojellerden daha az şişer. Dış uyarılara duyarlı hidrojellerin şişme davranışı, hidrojin etkilendiği uyarana bağlıdır. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, ortamda oluşan sıcaklık değişimlerinden etkilenirken, pH duyarlı hidrojeller ortamdaki pH değişimleri ile farklı şişme özellikleri gösterir (Peppas vd., 2000).

Şişme oranı ( $S$ ), bir hidrojin içindeki su miktarını tanımlayan en önemli parametrelerden biridir ve ağ yapının, çapraz bağlanma oranının, hidrofilikliğin ve fonksiyonel grupların iyonlaşma derecesinin bir fonksiyonudur. Bu parametre ile doğrudan ilişkili olan su absorpsiyon hızı ise, hidrojin bünyesine birim zamanda aldığı su miktarını belirtir. Bu parametreler bir araya getirilerek suyun hidrojin ağ yapısına difüzyon mekanizmasını tanımlanır (Ruiz, Mantecon ve Cadiz, 2001). Bir hidrojin şişme oranı Eşitlik 1.1 kullanılarak hesaplanır (Tomic, Suljovrujic ve Filipovic, 2006).

$$S = \frac{W_t - W_0}{W_0} \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte  $W_0$  kuru hidrojin kütlesi,  $W_t$  ise şişmiş hidrojin  $t$  anındaki kütlesidir (Tomic, Suljovrujic ve Filipovic, 2006).

Denge şişme oranına ( $S_{maks}$ ) ulaşmış (şişirici ortamda dinamik dengeye ulaşmış) olan hidrojelde, sıvının hidrojele giriş ve çıkış hızı birbirine eşittir ve  $S_{maks}$  değerine ulaşmış bir hidrojin dengede sıvı içeriği ( $DSİ$ ) Eşitlik 1.2 kullanılarak hesaplanır.  $DSİ$ , hidrojellerin biyoyumluluk özellikleri açısından önemli bir parametredir ve bu değer 0,6'dan büyük olması hidrojin potansiyel olarak biyoyumlu olduğunu gösterir (Üzüm ve Karadağ, 2007).

$$DSİ = \frac{W_d - W_0}{W_d} \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte  $W_d$  denge şişme oranına ulaşmış hidrojin kütlesidir. Bir hidrojel için difüzyon mekanizmasının belirlenmesi ve şişme kinetiğinin incelenmesi için jelin kütlesindeki veya hacmindeki artışın zamanla değişiminin izlenmesi, şişme oranlarının belirlenmesi ve şişme eğrilerinin oluşturulması gerekmektedir. Sonrasında kinetik modeller kullanılarak hidrojin şişme davranışı analiz edilir. Hidrojellerin şişme davranışları genellikle, denklemi Eşitlik 1.3'de verilen Schott'un ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumludur ve bu denklemi kullanarak basit bir kinetik analiz yapmak mümkündür (Peniche vd., 1997).

$$\frac{dS}{dt} = k_s \times (S_{maks,t} - S)^2 \quad (1.3)$$

Bu eşitlikte  $S_{maks,t}$  hidrojin teorik olarak hesaplanan denge şişme oranı;  $S$ ,  $t$  anındaki şişme oranı ve  $k_s$  ise şişme hız sabitidir. Sınır şartlar  $t=0, S=0$  ve  $t=t_d, S=S_{maks,t}$  olarak alınıp Eşitlik 1.3'ün yeniden düzenlenmesi ile Eşitlik 1.4 elde edilir (Azizian, 2004).

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte  $A$  ( $1/k_s S_{maks,t}^2$ ) başlangıç şişme hızının ( $r_0$ ) tersi,  $B$  ( $1/S_{maks,t}$ ) ise teori denge şişme oranının tersidir.  $t/S$ ,  $t$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde oluşan doğrunun eğiminden ve kesim noktasından  $r_0$ ,  $k_s$  ve  $S_{maks,t}$  elde edilir (Sop, 2013).

Polimerik ağlar için difüzyon mekanizmasını belirlemek amacıyla güç kanunu modeli denklemi (Fick Yasası, Eşitlik 1.5) adı verilen basit bir eşitlik kullanılır (Singh ve Weber, 1996; Siepmann ve Peppas, 2012).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (1.5)$$

Bu eşitlikte  $M_t$  ve  $M_\infty$  sırasıyla  $t$  anında ve dengede absorplanan çözücü miktarı,  $k$  sistemin yapısal ve geometrik özelliklerini içeren kinetik sabit,  $n$  ise taşınım mekanizmasının göstergesi olan şişme üstelidir (Ganji vd., 2010). Eşitlikteki  $M_t/M_\infty$  oranı, şişme kesri olarak adlandırılan  $F$  değerine eşittir. Bu durumda Eşitlik 1.5, Eşitlik 1.6 şeklinde ifade edilebilir (Saraydın, 2004).  $\ln F$  değerine karşı  $\ln t$  grafiği çizildiğinde Eşitlik 1.7’de verilen denkleme sahip bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi  $n$  değerini verirken kesim değeri ise  $k$ ’yı verir. Difüzyon üsteli, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı  $F < 0,6$  koşullarında belirlenir (Bajpai ve Singh, 2006).

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = k \times t^n \quad (1.6)$$

$$\ln(M_t/M_\infty) = \ln k + n \ln t \quad (1.7)$$

Bir hidrojel çözücü içindeyken, çözücü molekülleri hidrojel yapısı içerisine difüze olur ve şişmemiş camsı faz ile şişmiş kauçuğumsu faz hareketli bir sınır ile birbirinden ayrılır. Sınır oluşumundan hemen önce çözücü, hidrojeli plastikleştirerek camsı fazdan kauçuğumsu faza geçirir. Bu durumda ortaya çıkabilecek olasılıklar şöyledir:

- i. Hidrojinin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerinin deneysel sıcaklığın altında olduğu durumlarda, hidrojel zincirleri yüksek hareket kabiliyetine sahiptir ve çözücü molekülleri polimerin ağ yapısına kolayca nüfuz eder. Fick tipi difüzyon (Durum I) olarak adlandırılan bu durumda, çözücü difüzyon hızı polimer zincirlerinin gevşeme hızından çok daha yavaştır ve süreç difüzyon kontrollüdür.
- ii. Hidrojinin  $T_g$  değerinin deneysel sıcaklığın üstünde olduğu durumlarda, polimer zincirleri, çözücü moleküllerinin ağ yapısına kolayca nüfuz edebilmesi için yeterince hareketli değildir. Fick tipi olmayan difüzyon

olarak adlandırılan bu durum, zincir gevşeme ve çözücü difüzyon hızlarına bağlı olarak iki alt başlıkta tanımlanır. Birinci durumda, difüzyon hızı zincirlerin gevşeme hızından çok daha yüksektir ve Durum II difüzyon olarak adlandırılır. Bu durumda süreç için hız belirleyici etken zincirlerin gevşeme hızıdır. Yani süreç gevşeme kontrollüdür. İkinci durumda ise difüzyon hızı ile zincirlerin gevşeme hızı neredeyse aynıdır ve Süper Durum II difüzyonu olarak adlandırılır (Bajpai vd., 2008).

Hidrojellerde difüzyon mekanizmasını belirlemek için öncelikle  $n$  değerinin belirlenmesi gerekmektedir. Hidrojin geometrisine göre farklılık gösteren  $n$  değerlerine karşılık gelen difüzyon mekanizmaları Tablo 1.2’de gösterilmiştir (Siepmann ve Peppas, 2012).

**Tablo 1.2.** Difüzyon üsteline bağlı olarak difüzyon mekanizmaları (Siepmann ve Peppas, 2012)

| <b>n değeri</b>  |                   |                   | <b>Geçiş Mekanizması</b> | <b><math>\frac{dM_t}{dt}</math></b> |
|------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| <b>İnce Film</b> | <b>Silindir</b>   | <b>Küre</b>       |                          |                                     |
| 0,5              | 0,45              | 0,43              | Fick difüzyonu           | $t^{-0,5}$                          |
| $0,5 < n < 1,0$  | $0,45 < n < 0,89$ | $0,43 < n < 0,85$ | Fick’e uymayan difüzyon  | $t^{n-1}$                           |
| 1,0              | 0,89              | 0,85              | Durum II                 | 0. Derece salım                     |
| $n > 1,0$        | $n > 0,89$        | $n > 0,85$        | Süper Durum II           | $t^{n-1}$                           |

#### 1.4. Yapısında p(VIm) ve/veya p(DADMAC) Bulunduran IPN ve yarı-IPN

##### Hidrojeller ile İlgili Literatür

VIm, imidazol halkası üzerindeki azot atomları üzerinden modifiye edilebilir olmasından dolayı ilgi çekici özelliklere sahip bir monomerdur. Aromatik yapısı ve pH duyarlı oluşu nedeniyle de doğrusal veya çapraz bağlı polimerlere ilişkin bazı uygulamalarda temel monomer olarak kullanılmaktadır (Primo vd., 2015). p(VIm), hidrofilik askı gruplarına sahip hidrofobik bir omurgadan oluşmaktadır ve çok sayıda organik ve inorganik molekülle etkileşebilir (Vives ve Pastoriza, 2015). p(VIm) hidrojeni nötral yapıdadır, fakat yapıdaki imidazol grupları asidik çözeltilerde zayıf baz gibi davranarak protonlanır. Protonlanma ile birlikte polimer zincirleri üzerindeki pozitif yük yoğunluğu ve dolayısıyla bu zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri artar. Bu durum ise ağ yapı içerisine suyun daha kolay difüzyonu ve daha çok su tutma davranışı ile sonuçlanır. Bu nedenle p(VIm) hidrojelleri, içinde bulundukları çözeltilerin pH değerine bağlı olarak tersinir hacim değişiklikleri gösterir (Işık ve

Doğantekin, 2005). pH duyarlılıkları, çeşitli moleküllere, iyonlara vb. olan ilgileri nedeniyle p(VIm) esaslı hidrojel günümüze dek çeşitli çalışmalara konu olmuşlardır. NIPAAm, AAm, HEMA, MAA, AA, vb. sentetik monomerler ve CS, CMC, aljinat vb. doğal biyopolimer yapıları ile oluşturulan hidrojelere kıyasla p(VIm) hidrojel ile ilgili literatür çalışmalarındaki azlık dikkat çekicidir. Diğer yandan p(DADMAC), kuartern amonyum fonksiyonelliğine sahip, düz zincirli ve suda çözünebilir bir polimerdir. p(DADMAC), beş karbonlu halka yapısı ve yüksek derecede hidrofilik özellikli kuartern amonyum gruplarından oluşan benzersiz kimyasal yapısı ile farklı uygulamalar için dikkat çeken bir yapıdır. İlk sentezlendiği günden itibaren p(DADMAC) ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır fakat hidrojellerde kullanımı ile ilgili nispeten daha az çalışma vardır. p(DADMAC) jeli hidrofilik gruplarının fazlalığı sayesinde hacminin birkaç katı kadar su absorplama  zelliliğine sahiptir fakat yüksek yük yoğunluğu sebebiyle şişmiş haldeki mekanik mukavemeti zayıftır (Jing ve Hongfei, 2001; Kim ve ark., 2003a). p(VIm)'ın veya p(DADMAC)'ın IPN yada yarı-IPN tipi bir hidrojel yapısının bir parçası olarak yeraldiği çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

 z m ve Karadağ (2007a), AAm/VIm kopolimer ve AAm/VIm/PEG yarı-IPN hidrojellerini sentezlemişlerdir. 1,4-bütandiol dimetakrilatın (BDMA)  apraz bağlayıcı olarak kullanılmış, değiştirilen VIm ve PEG miktarlarının jellerin şişme davranışları üzerine etkileri test edilmiştir. Jellerin %*S* değerleri %650-4167 arasında, *DSI* değerleri ise 0,899-0,975 arasında değişmiştir. VIm miktarındaki artış şişme oranını arttırırken PEG miktarının artması şişmeyi olumsuz etkilemiştir. Polimer matrikse su difüzyonunun Fick tipi olmayan mekanizma ile gerçekleştiği belirlenmiştir.  z m ve Karadağ, aynı yıl içerisinde, çoklu fonksiyonel çapraz bağlayıcı olarak BDMA yerine trimetilolpropan triakrilat kullanarak gerçekleştirmiş oldukları bir diğer benzer çalışmada AAm/VIm kopolimer hidrojel ile AAm/VIm/PEG   l  yarı-IPN hidrojellerinin şişme davranışlarını daha detaylı biçimde incelemişlerdir. Jellerin *S* değerlerinin 7,16 ile 39,85 arasında değiştiği ve su difüzyonunun yukarıdaki çalışmaya benzer biçimde Fick tipi olmayan mekanizma ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, yine VIm miktarındaki artış şişme oranını arttırırken PEG miktarının artması şişmeyi azaltmıştır. Bununla birlikte, PEG miktarındaki artış belli bir değere kadar yarı-IPN yapılarda başlangıç şişme hızını ve şişme hız sabitinin artmasına neden olmuştur ( z m ve Karadağ, 2007b).

Pour ve Ghaemy (2016), PVA/p(AAm-ko-VIm)/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> manyetik nanokompozit yarı-IPN yapılarını sentezlemişler ve bunları sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) gideriminde kullanmışlardır. p(AAm-ko-VIm) kopolimeri ev sahibi polimer, PVA ise düz zincirli suda çözünür konuk polimerdir. Çalışma kapsamında, kopolimer yapıdaki AAm/VIm oranının, PVA, metal oksit ve çapraz bağlayıcı BAAM miktarının jellerin şişme özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bununla birlikte ortam pH'nın, temas süresinin, başlangıç metal iyon derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Jel yapısındaki PVA içeriğinin artmasının, AAm ve VIm monomerleri ile çapraz bağlayıcı BAAM arasındaki etkileşimi azalttığı ve daha az jel oluşumuna sebep olduğu düşünülmüştür. Buna bağlı olarak şişme kapasitesi en düşük olan jelin, yüksek çapraz bağlayıcı içeriğiyle sıkı bir ağ yapısına sahip ve jel içeriği en yüksek olan yapı olduğu görülmüştür. Benzer şekilde yapıdaki manyetik nano parçacıkların artması da şişme kapasitesini önemli ölçüde düşüren bir özellik olmuştur. Gerçekleştirilen şişme deneyleri sonucunda, şişme özelliği en yüksek olan jelin, manyetik nanopartiküller içermeyen ve 0,25 g PVA bulunduran yarı-IPN olduğu görülmüştür. Pb(II) ve Cd(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 175,80 ve 149,76 mg/g olarak belirlenmiştir.

Kim vd. 2003 yılında yaptıkları çalışmada, p(DADMAC) ve sodyum aljinat (SA) kullanarak sentezledikleri IPN hidrojjellerin pH 2-6 tampon çözeltilerinde ve farklı derişimlerdeki HCl çözeltileri içindeki şişme davranışlarını incelemişlerdir. Şişme oranı ilk olarak pH'ın artması ile artmış, pH 4-6 aralığında ise azalmıştır. Çözeltinin pH'ının artmasıyla yapıdaki aljinat kaynaklı -COOH grupları iyonlaşarak -COO<sup>-</sup> haline gelmiş, polimer zincirleri arasında artan elektrostatik itme şişme oranının da artmasına sebep olmuştur. Bununla birlikte çözelti pH'ı aljinatın pK<sub>a</sub> değerlerinin (guluronik asit ve mannuronik asit için sırasıyla 3,2 ve 4) üzerine çıktığında polielektrolit yapısı (aljinat kaynaklı -COO<sup>-</sup> grupları ve p(DADMAC) kaynaklı N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> grupları) oluşmakta ve bu durum jelin büzüşmesine neden olmaktadır. Diğer yandan şişme oranının HCl derişimindeki artıştan olumsuz etkilendiği görülmüştür. Genel olarak polielektrolit jellerin şişme oranı, polimer içindeki iyonik grubun birleşme durumuna ve hidrojjelin suya afinitesine bağlıdır. Çözeltideki hareketli karşıt iyonların artması, jel içindeki osmotik basıncın düşmesine ve jelin büzülmesine sebep olmaktadır (Kim vd., 2003a).

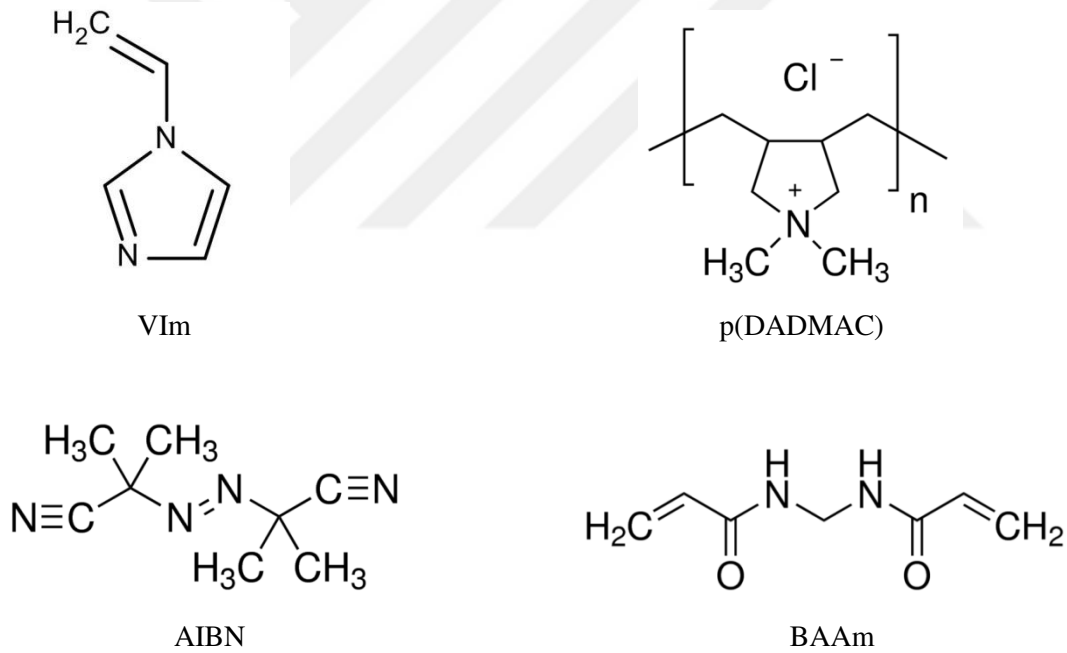
Kim vd. 2003 yılında yapmış oldukları farklı çalışmalarda PVA ve p(DADMAC) ile (Kim vd., 2003b) ve NIPAAm, DADMAC ve MAA kullanarak (konuk PVA ile) (Kim vd., 2003c) IPN hidrojel yapıları sentezlemişlerdir. Çalışmalarda, bu yapılarla ilişkin su buharı difüzyon ve şişme davranışlarını incelemişlerdir. İlk çalışmada sabit oranda p(DADMAC) ve farklı oranlarda PVA kullanarak sentezledikleri IPN hidrojellerin PVA oranına bağlı su buharı sorpsiyon davranışları araştırılmıştır. Çalışma %95 göreceli nem (relative humidity) ortamında yürütülmüştür. Yapıdaki PVA oranının artışıyla, hidrofilik gruplar içeren p(DADMAC)'ın molar oranının azalması sebebiyle su emme yeteneğinin düştüğü görülmüştür. İkinci çalışmada ise NIPAAm, DADMAC ve MAA ana monomerleri ile konuk polimer olarak PVA kullanarak sentezledikleri IPN hidrojellerin şişme özelliklerini incelemişlerdir. PVA/NIPAAm, PVA/DADMAC, PVA/MAA IPN hidrojelleri için 25°C'deki %S değerleri sırasıyla %412, 370 ve 297 olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte  $n$  değerleri aynı polimerler için sırasıyla 0,72; 0,81 ve 0,96 olmuş, çözücü difüzyon sürecinin hem difüzyon kontrollü hem de gevşeme kontrollü olduğu ifade edilmiştir.

Aynı grup ayrıca doğal bir polimer olan CS ve DADMAC kullanarak yarı-IPN hidrojel yapılarını oluşturmuşlardır. CS konuk polimer, çığraz bağlı p(DADMAC) ise ev sahibi polimerdir. Yarı-IPN hidrojellerin şişme davranışları üzerine pH, sıcaklık ve iyonik şiddetin etkisi test edilmiş, 25°C'deki %S değerleri %248-462 aralığında değişmiştir. Hidrojel yapısındaki p(DADMAC) oranı arttıkça şişme oranının da arttığı görülmüştür. Bunun sebebi p(DADMAC)'ın CS'dan daha hidrofilik özellikte olmasıdır. Yapısında en yüksek p(DADMAC) oranına sahip olan yarı-IPN hidrojel ile yapılan farklı sıcaklıklardaki şişme deneyleri ise jellerin sıcaklık duyarlı olduğunu ve şişme oranının sıcaklık artışıyla arttığını ortaya koymuştur. Ayrıca artan tuz derişimi (NaCl) denge şişme oranlarının genel olarak azalmasına neden olmuştur (Kim vd., 2004).

## 2. MATERİYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışma kapsamında, ana polimer matrisi (ev sahibi polimer) oluşturmak için *N*-vinilimidazol (VIm, Aldrich), çapraz bağlayıcı monomer olarak *N,N'*-metilenbisakrilamid (BAAm, Aldrich), başlatıcı olarak azo-bis-isobutironitril (AIBN, Fluka), yarı-IPN yapısındaki konuk polimer olarak ise düz zincirli, suda çözünür poli(diallildimetilamonyum klorür) [p(DADMAC), %20'lik sulu çözelti, Aldrich] kullanılmıştır. Şişme deneyleri sırasında, ortamın pH'ını ayarlamak için hidroklorik asit (HCl, Aldrich) ve sodyum hidroksit (NaOH, Fluka), kullanılmıştır. Tüm sulu çözeltiler saf su ile hazırlanmıştır. Hidrojellerin eldesinde kullanılan kimyasal maddelerin yapıları Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Hidrojel sentezinde kullanılan kimyasal maddelerin yapıları

## 2.2. Analiz ve Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen hidrojellerin kimyasal fonksiyonel grup analizleri için Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FTIR, Perkin Elmer Spektrum 100) kullanılmıştır. Bunun için toz haline getirilmiş hidrojellerin KBr ile diskleri hazırlanarak, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında spektrumları alınmıştır. Hidrojellerin yüzey özelliklerinin incelenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Carl Zeiss Ultra Plus) kullanılmıştır. Hidrojellerin yapısında bulunan su liyofilizatör (Christ Alpha 1-4) ile uçurulmuş ve yüzeyleri altın ile kaplanarak görüntüleri alınmıştır. Hidrojellerin termal özellikleri Termogravimetrik Analiz sistemi (TA Instrument SDT 650) ile, örneklerin  $\text{N}_2$  atmosferi altında,  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızında ve  $25-800^\circ\text{C}$  aralığında ısıtılması ile incelenmiştir. Tartım işlemleri  $\pm 0,001$  duyarlılıkta ölçüm hassasiyetine sahip dijital terazi (AND DX-600) ile yapılmış, çözeltilerin pH değerleri ise Ohaus marka Explorer Pro model pH metre ile ölçülmüştür.

## 2.3. Hidrojellerin Sentezi

Bu çalışma kapsamında, p(VIm) homopolimer hidrojel ve kütlece dört farklı oranda konuk polimer p(DADMAC) içeren p(VIm) esaslı yarı-IPN hidrojel sentezlenmiştir.

p(VIm) homopolimer hidrojelinin sentezi için ilk olarak başlatıcı AIBN ( $2,50 \times 10^{-5}$  mol), VIm ( $4,82 \times 10^{-2}$  mol) içerisinde çözülmüştür. Aynı bir beherde BAAM'ın ( $9,95 \times 10^{-4}$  mol) 8,5 ml saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlanan çözelti VIm içeren diğer çözeltiye ilave edilmiştir. Kapaklı cam tüpe konan sonuç çözeltisi,  $90^\circ\text{C}$ 'deki su banyosunda 2 saat karıştırma yapılmaksızın bekletilmiştir. Elde edilen jel, deney tüpü dikkatle kırılarak çıkarılmış ve günde en az 3 defa değişim yapılarak 1 hafta boyunca saf su ile yıkanmıştır. Bu şekilde temizlenen jel, kurutularak deneylerde kullanılmak üzere koyu renkli cam şişelerde saklanmıştır.

Farklı oranlarda p(DADMAC) içeren yarı-IPN hidrojellerin sentezi de homopolimere benzer biçimde yapılmış, VIm ve BAAM çözeltileri karıştırıldıktan sonra elde edilen çözeltiye toplam monomer kütlelerine göre %5, 10, 15 ve 20 oranlarında olacak şekilde p(DADMAC) sulu çözeltisinden ilave edilmiştir. Yıkanan ve kurutulan jeller, içerdikleri p(DADMAC) miktarı dikkate alınarak kodlanmıştır. Tüm sentezler, BAAM mol sayısının toplam monomer (VIm+BAAM) mol sayısına oranı %1,5 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen hidrojellerin kodları ve yapılarında bulunan p(DADMAC) oranları Tablo 2.1’de verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Hidrojel kodları ve p(DADMAC) oranları

| Hidrojel kodu | p(DADMAC) oranı (%) |
|---------------|---------------------|
| p(VIm)        | 0                   |
| p(V5pD)       | 5                   |
| p(V10pD)      | 10                  |
| p(V15pD)      | 15                  |
| p(V20pD)      | 20                  |

#### 2.4. Şişme ve Su Geri Salma Deneyleri

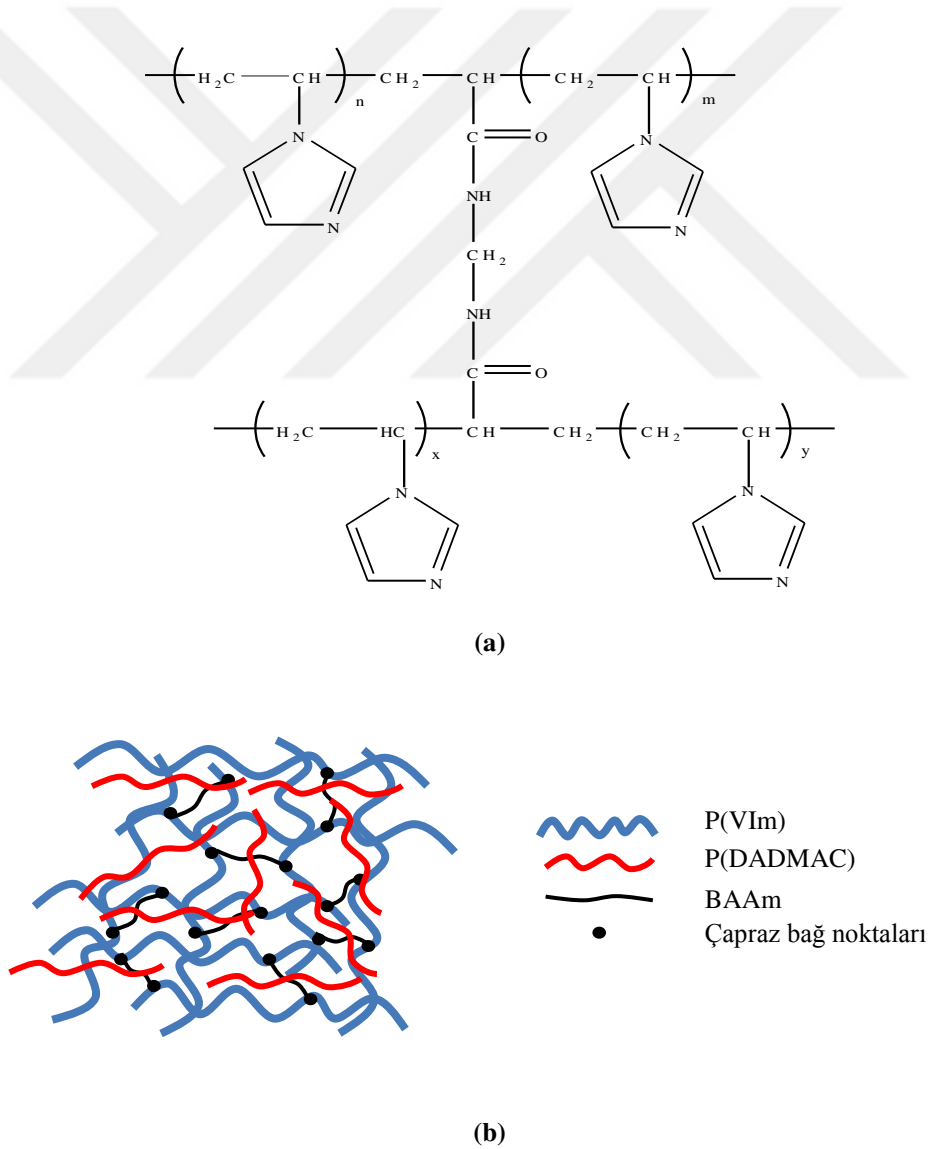
Hidrojellerin 25°C’deki şişme davranışlarına, p(DADMAC) miktarının ve ortam pH’ının etkisini incelemek amacıyla dinamik şişme deneyleri yürütülmüştür. pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. pH deneyleri pH 2; 6,2 (saf su) ve 12 olmak üzere üç farklı koşulda yürütülmüştür. Bir şişme deneyi kısaca şu şekilde yapılmıştır: İlk olarak kuru hidrojel  $\pm 0,001$  g duyarlılıkla tartılmış ardından şişme ortamına daldırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında şişme ortamından çıkarılan jel, yüzeyi bir peçete yardımıyla hafifçe kurutulduktan sonra tartılmıştır. Sonrasında tekrar şişme ortamına daldırılmıştır. Bu işleme hidrojelin tuttuğu su miktarı değişmeyene kadar bu şekilde devam edilmiştir. Elde edilen tartım değerleri Eşitlik 1.1; 1.2; 1.4 ve 1.7’de yerine konarak ilgili parametreler hesaplanmıştır.

Su geri salma deneyleri ise, saf su içerisinde denge şişme oranına ulaştırılan hidrojellerin 25°C’de açık havada bırakılarak belirli zaman aralıklarında tartılması yoluyla yürütülmüş ve hidrojel kütlesi değişmeyene kadar tartım işlemine devam edilmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Hidrojellerin Sentezi

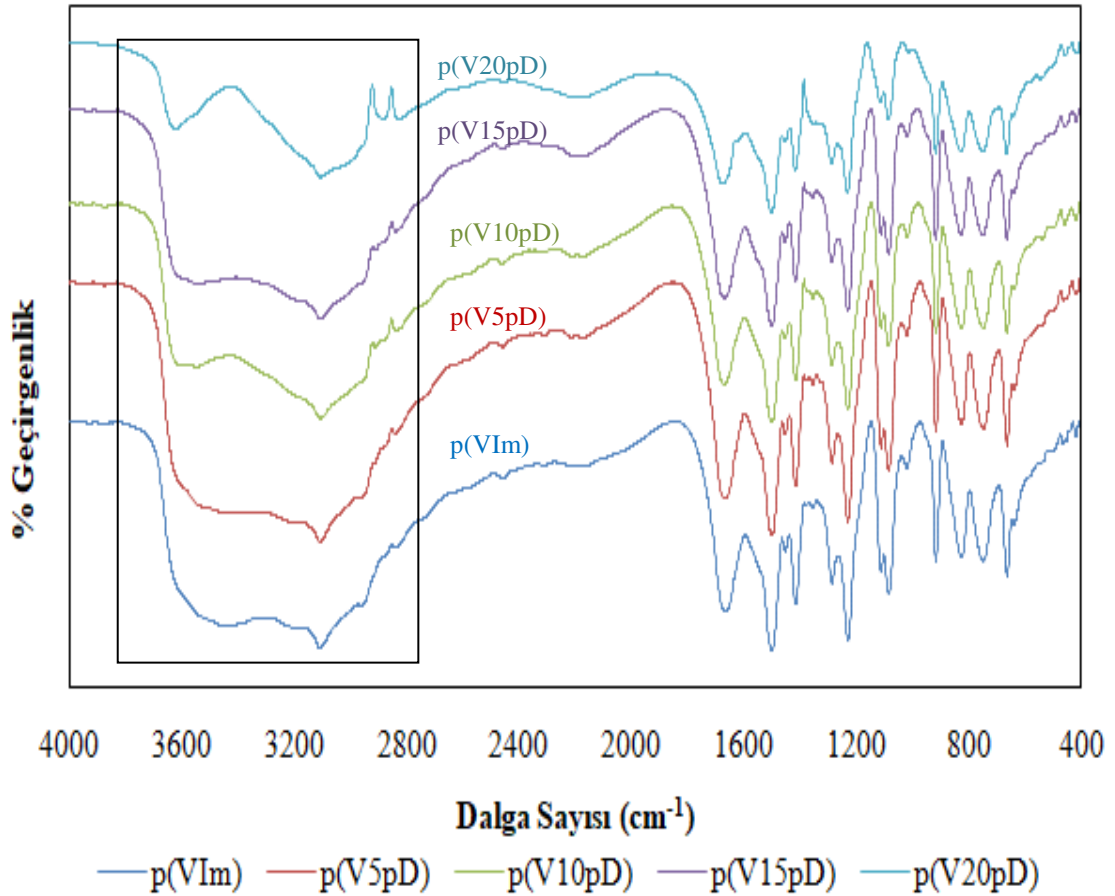
Bu çalışmada ev sahibi polimeri çapraz bağlı p(VIm) olan, konuk polimer olarak düz zincirli p(DADMAC)'ı farklı oranlarda içeren yarı-IPN hidrojeller sentezlenmiştir. Tüm sentezler serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiş, ana monomer olarak VIm, çapraz bağlayıcı monomer olarak BAAM ve başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. Konuk polimer kuarternar amonyum fonksiyonelliğine sahiptir ve suda çözünür yapıdadır. p(VIm) homopolimer hidrojeli için olası kimyasal yapı ve yarı-IPN hidrojeller için temsili şematik gösterim sırası ile Şekil 3.1 a ve b'de verilmiştir.



Şekil 3.1. (a) p(VIm) için olası yapı ve (b) yarı-IPN hidrojeller için şematik gösterim

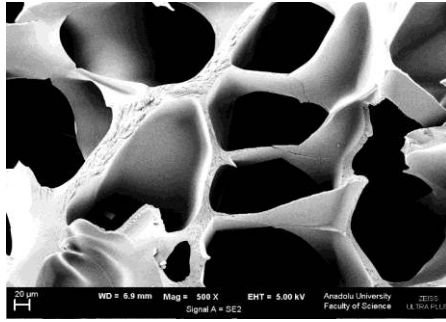
### 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Hidrojellerin FTIR spektrumları Şekil 3.2’de verilmiştir. p(VIm) için C-H halka içi ile polimer zincirindeki -CH ve CH<sub>2</sub> gerilmelerine ilişkin pikler sırasıyla 3103 cm<sup>-1</sup> ve 2953 cm<sup>-1</sup>’de gözlenmiştir (Ünal, Erol ve Gümüş, 2014; Erdem vd., 2016). 1662 cm<sup>-1</sup>’de imidazol halkasına ait C=C gerilmesi gözlenmiştir. 1497 cm<sup>-1</sup>, 1414 cm<sup>-1</sup> ve 1082 cm<sup>-1</sup>’deki pikler ise sırasıyla imidazol halkasının karakteristik halka içi C-C, C=N ve C-N gerilme bantlarına aittir. 824 cm<sup>-1</sup> ve 743 cm<sup>-1</sup>’deki absorpsiyon bantları imidazol halkasının düzlem dışı bükülmeleri ile ilişkilidir. 1285 cm<sup>-1</sup> ve 1230 cm<sup>-1</sup>’deki pikler ise halkadaki düzlem içi -CH gerilmelerine aittir (Yao vd., 2012; Primo vd., 2015). Bununla birlikte spektrumlarda 2800 cm<sup>-1</sup> ile 3600 cm<sup>-1</sup> aralığında, p(DADMAC) miktarındaki artış ile birlikte daha da belirginleşen farklılıklar, yapıdaki p(DADMAC) varlığına işaretir.

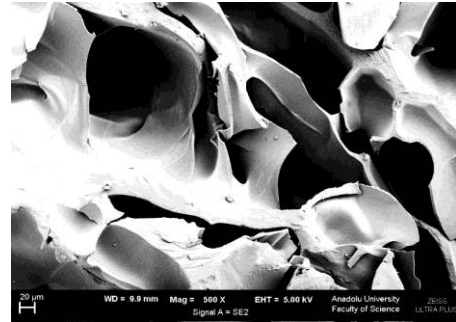


Şekil 3.2. Hidrojellere ait FTIR spektrumları

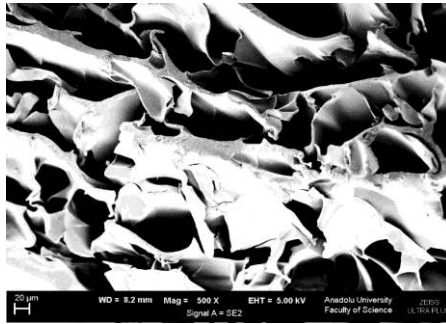
Hidrojellerin 500 büyütmedeki SEM görüntüleri ise Şekil 3.3’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, homopolimere kıyasla yarı-IPN hidrojellerin daha küçük gözenek boyutlarına sahip olduğu, gözenek duvarlarının p(DADMAC) varlığında incelendiği ve p(DADMAC) miktarının artışıyla kırılmaların/yapısal hasarların arttığı görülmektedir. P(DADMAC) varlığında morfolojide meydana gelen bu değişimin, artan şişme kapasitesi ile jel yapılarının fiziksel bütünlüklerini korumada güçlük çekmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



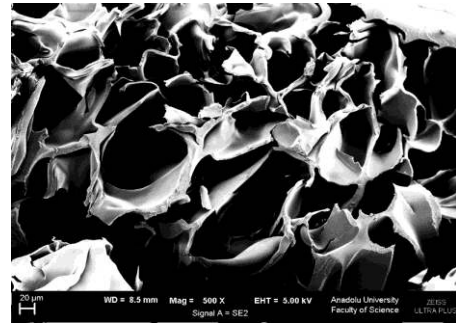
p(VIm)



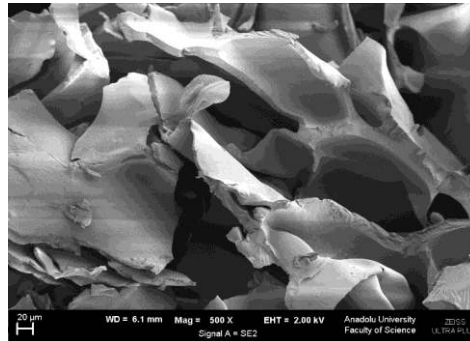
p(V5pD)



p(V10pD)



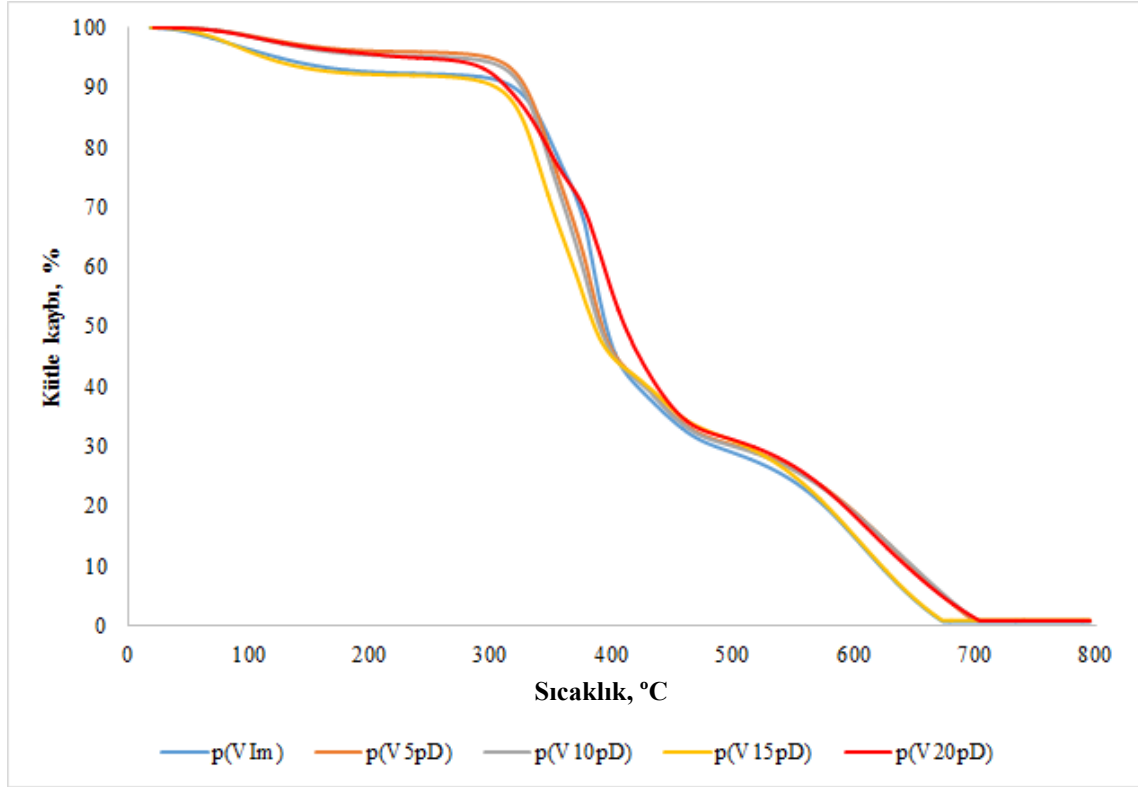
p(V15pD)



p(V20pD)

Şekil 3.3. Hidrojellerin 500 büyütmede SEM görüntüleri

Şekil 3.4’de verilen TGA termogramları incelendiğinde, hidrojellerin bozunmalarının iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Yaklaşık 320°C’de birinci aşama ve yaklaşık 460°C’de ikinci aşama gerçekleşmiş, genel olarak p(DADMAC) varlığı termal kararlılığı azaltmıştır.

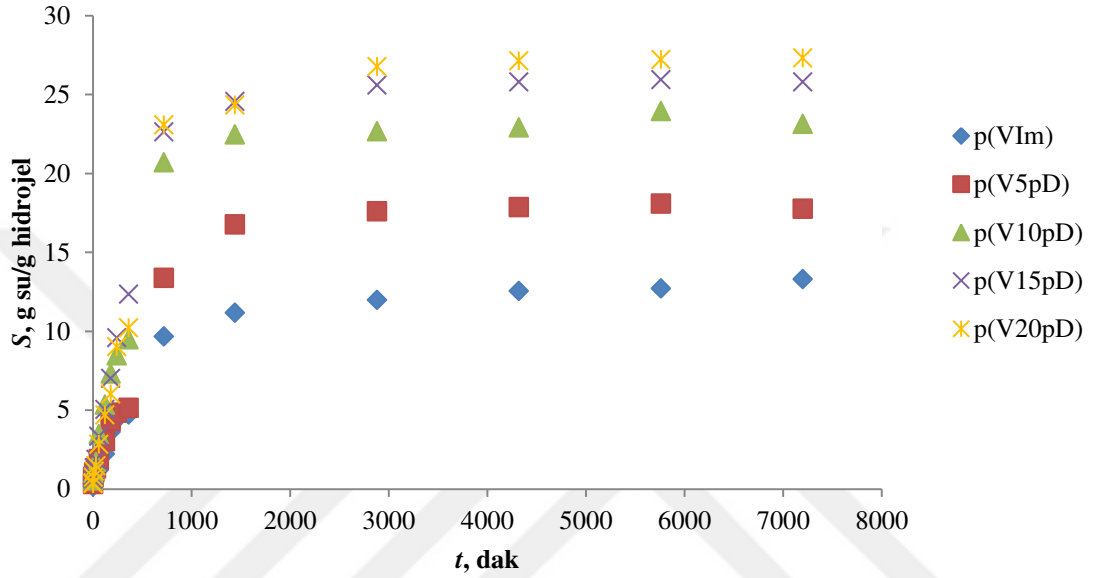


Şekil 3.4. Hidrojellere ait termogramlar

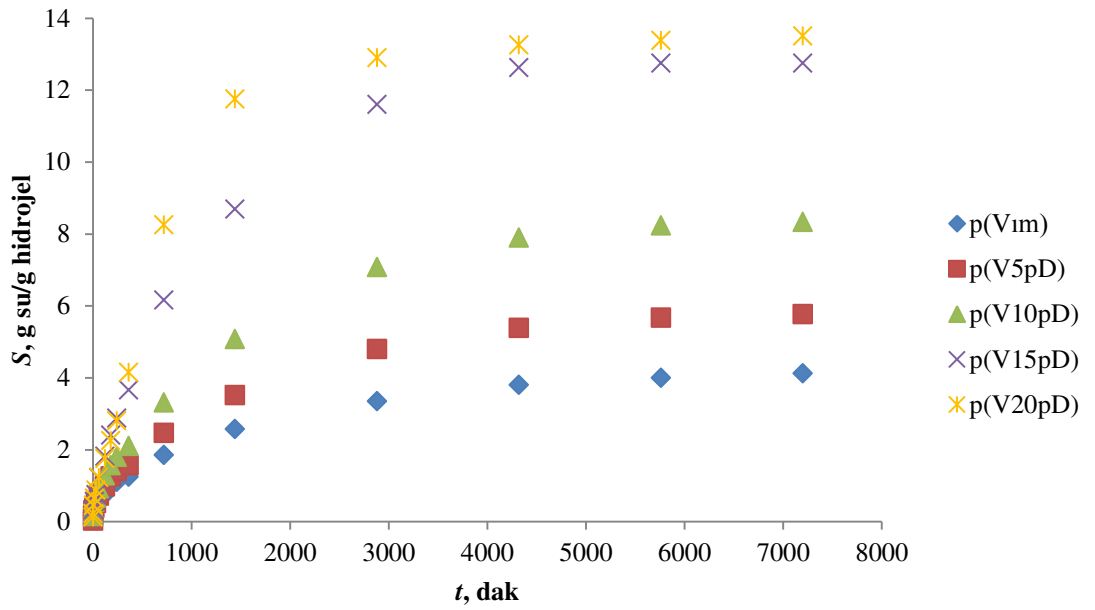
### 3.3. Şişme - Su Geri Salma Süreçleri ve Kinetik Analizler

Hidrojellerin şişme davranışlarının, p(DADMAC) miktarına ve ortam pH'ına bağlılığını incelemek amacıyla 25°C'de dinamik şişme deneyleri yürütülmüştür.

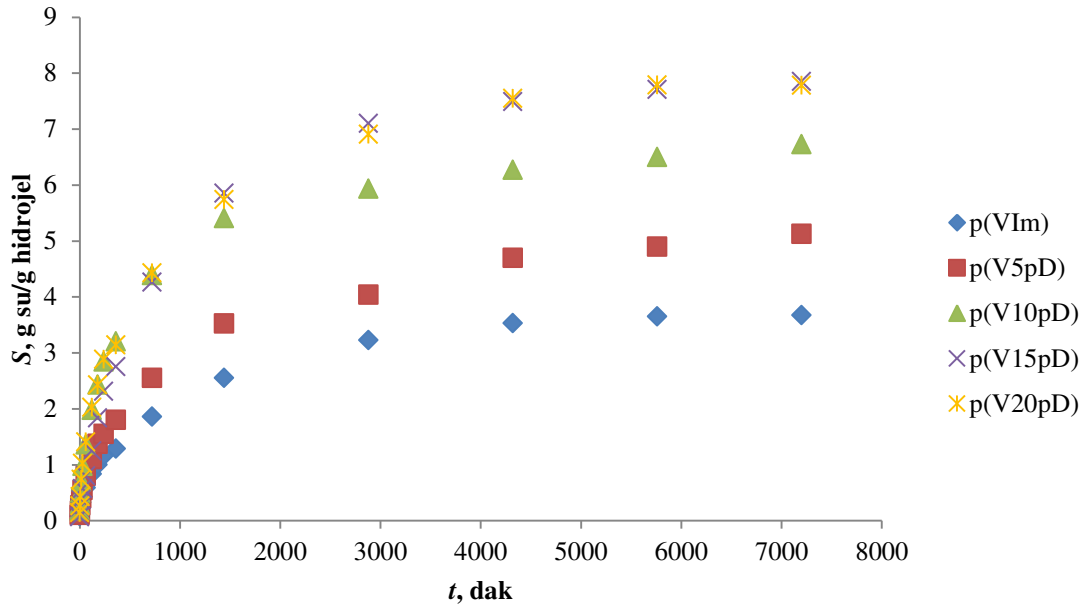
Hidrojeller için farklı pH değerlerinde, zamana bağlı şişme oranlarındaki değişimi gösteren izoterm grafikleri Şekil 3.5 a,b ve c'de verilmiştir.



(a)



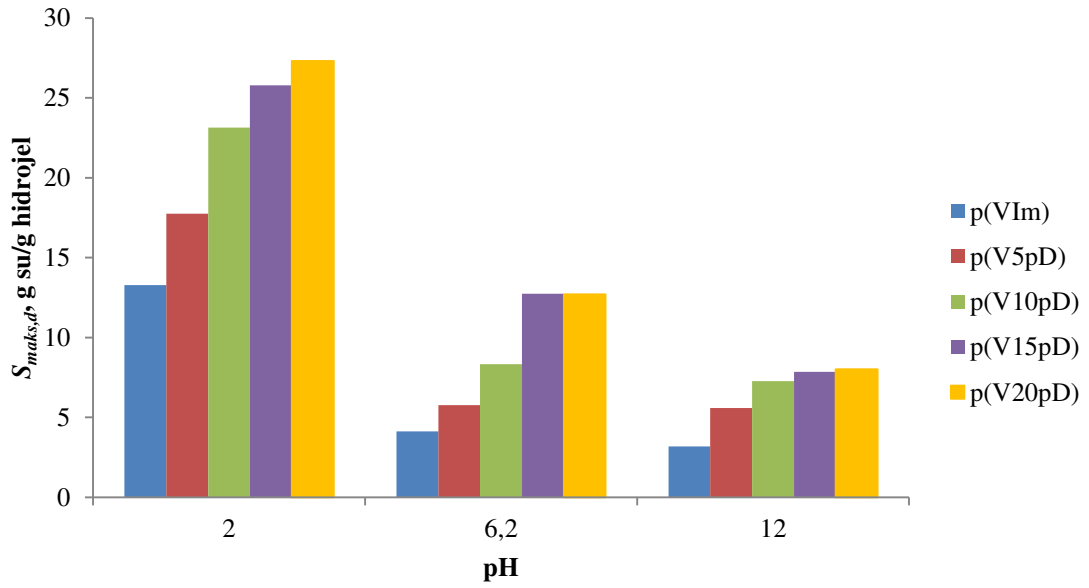
(b)



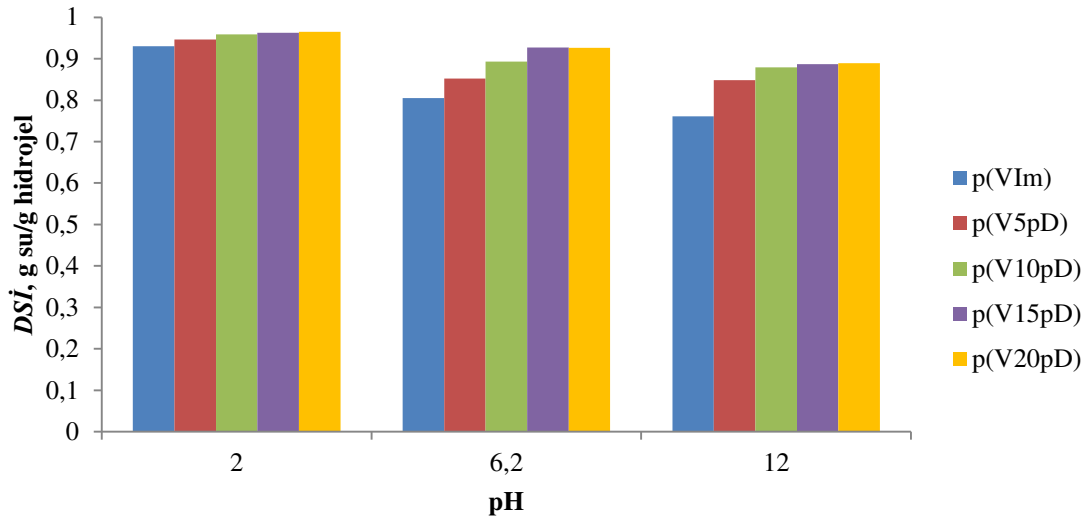
(c)

Şekil 3.5. Şişme oranlarının zamana bağlı değişimi (a) pH 2, (b) pH 6,2 (c) pH 12

Hidrojellerin  $S_{maks,d}$  ve  $DSI$  değerlerinin, p(DADMAC) miktarına ve pH'a bağlı değişimi ise sırasıyla Şekil 3.6 ve 3.7'de verilmiş, ilgili değerler Tablo 3.1'de özetlenmiştir.



Şekil 3.6.  $S_{maks,d}$  değerlerinin p(DADMAC) miktarına ve pH'a bağlı değişimi

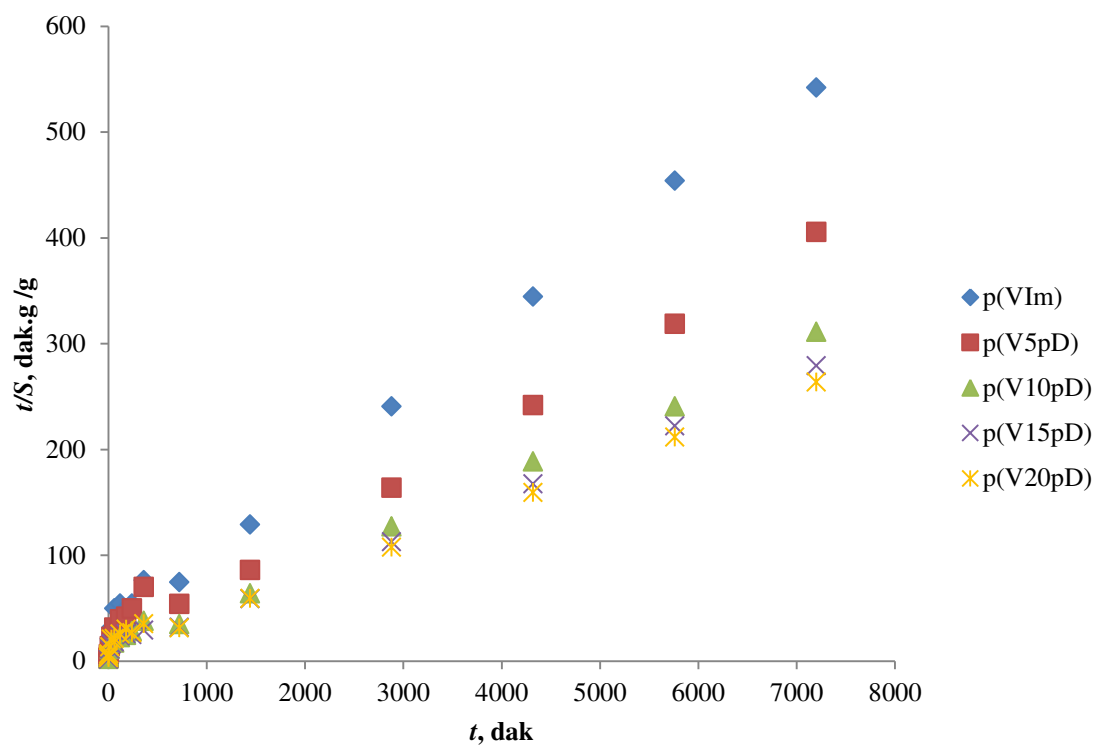


Şekil 3.7.  $DSI$  değerlerinin  $p(\text{DADMAC})$  miktarına ve  $pH$ 'a bağlı değişimi

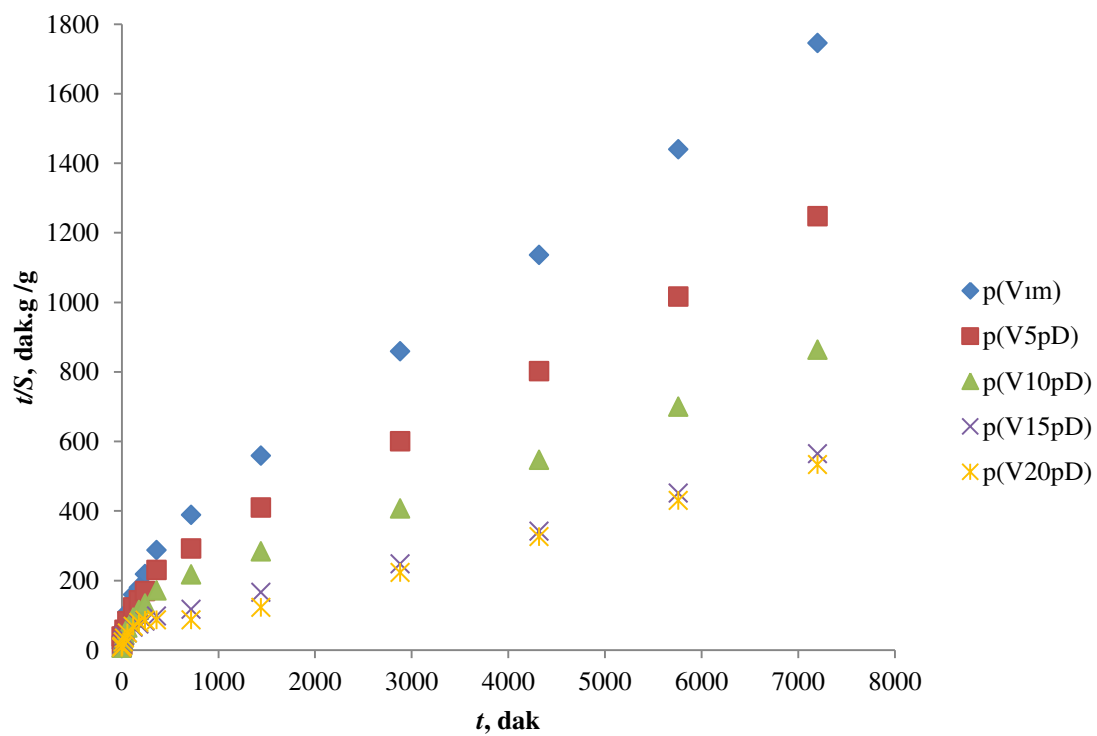
Şekil 3.5-3.7 incelendiğinde ortam  $pH$ 'ının hidrojellerin şişme davranışı üzerine ciddi oranda etkili olduğu görülmektedir. Şişme izoterm grafiklerinden (Şekil 3.5) jellerin şişme eğilimlerinin benzer olduğu, su ile temas ile birlikte hızlı bir şişmenin gerçekleştiği, belli bir süre sonunda bu hızın azaldığı ve sonrasında ise sabitlendiği görülmektedir. Buna karşın şişme kinetiklerinde belirgin farklar vardır.  $pH$  2'de tüm jeller yaklaşık 2000 dakika içinde neredeyse  $S_{maks,d}$  değerine ulaşırken,  $pH$  12'de denge için bu süre 6000 dakikayı bulmaktadır.  $pH$  değerindeki artış tüm hidrojel yapıları için  $S$ ,  $S_{maks,d}$  ve  $DSI$  değerlerinde azalmaya neden olmuştur.  $p(\text{VIm})$  için  $pK_a$  değerinin yaklaşık 5 olduğu dikkate alındığında bu beklenen bir durumdur (Cabot ve ark., 1998). Ortam  $pH$ 'ının bu değerin altında olması durumunda imidazol halkası üzerindeki N atomları protonlanmakta ve  $pH$ 'ın daha da düşmesiyle protonasyon artmaktadır. Bunun sonucu olarak polimer zincirleri üzerindeki pozitif yük yoğunluğu ve dolayısıyla da zincirler arası elektrostatik itme artmaktadır. Bu durum suyun ağ yapı içerisine difüzyon hızı ve miktarını ciddi oranda değiştirmekte, jel daha fazla şişmektedir. Diğer yandan, tüm  $pH$  değerlerinde yarı-IPN yapıları  $p(\text{VIm})$ 'a kıyasla daha yüksek  $S$ ,  $S_{maks,d}$  ve  $DSI$  değerine sahip olmuş, aynı zamanda yapı içerisindeki  $p(\text{DADMAC})$  miktarındaki artışın bu değerleri daha da arttırdığı görülmüştür. Bu durum konuk polimerin şişme sürecine etkisinin net bir kanıtıdır. Konuk polimerin varlığı yapıdaki kuarterner amonyum fonksiyonelliğinin dolayısıyla da hidrofilik karakterin artmasına neden olmuştur. Şekil 3.6 ve 3.7 incelendiğinde, hidrojellerin  $S_{maks,d}$  ve  $DSI$  değerlerinin %15  $p(\text{DADMAC})$

katkısına kadar belirgin bir şekilde arttığı, %20 katkıda ise genellikle sabitlendiği görülmektedir. pH 6,2’de p(VIm) için 4,13 g su/g jel olan  $S_{maks,d}$  değeri, p(V5pD), p(V10pD), p(V15pD) ve p(V20pD) hidrojenleri için sırasıyla 5,77 (%39 artış); 8,33 (%102 artış); 12,75 (%209 artış) ve 12,58 (%205 artış) g su/g jel olarak belirlenmiştir. Benzer değerlendirme aynı pH’daki  $DSI$  değerleri için yapıldığında p(VIm) için  $DSI$ ’nin 0,804 g su/g jel olduğu, buna karşın p(V5pD), p(V10pD), p(V15pD) ve p(V20pD) hidrojenleri için bu değerin sırasıyla 0,852 (%6 artış); 0,892 (%10,9 artış); 0,927 (%15,2 artış) ve 0,931 (%15,7 artış) g su/g jel olduğu görülmüştür.  $DSI$  değerleri, hidrojenlerin canlı dokulara su tutma eğilimleri açısından benzerliklerini değerlendirebilmek için önemli bir parametredir ve bu değerin 0,6’nın üzerinde olması tercih edilen bir durumdur. Bu çalışma kapsamındaki tüm jel yapıları bu koşulu sağlamaktadır. Yarı-IPN oluşumu ile konuk polimer miktarındaki artışa paralel olarak su içeriği daha da artmaktadır. Bu içeriğin p(DADMAC) miktarı ile artışı, pH 2’ye kıyasla şişmenin daha az olduğu pH 6,2 ve pH 12 değerlerinde daha da belirgindir. Örneğin p(VIm)/p(V20pD) çiftleri için  $DSI$  değerlerindeki artış pH 2; pH 6,2 ve pH 12 için sırasıyla %3,7; %15,7 ve %13,1 olmuştur.

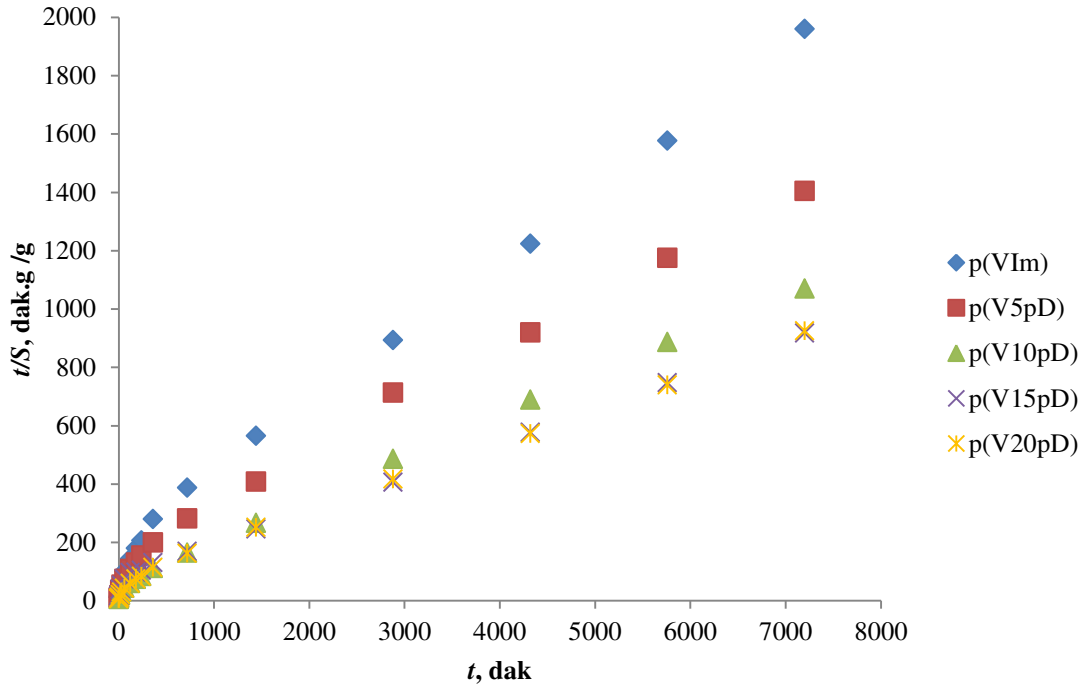
Elde edilen şişme oranlarının Schott’un ikinci dereceden kinetik model denkleminde (Eşitlik 1.3 ve 1.4) yerine konması ile elde edilen grafikler Şekil 3.8’de paylaşılmıştır. Bu modele göre  $t/S$  değerlerine karşılık  $t$  değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğruların eğim ve kesim noktaları kullanılarak,  $k_s$ ,  $r_0$  ve  $S_{maks,t}$  (teorik denge şişme oranı) hesaplanmış, bu değerler Tablo 3.1’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

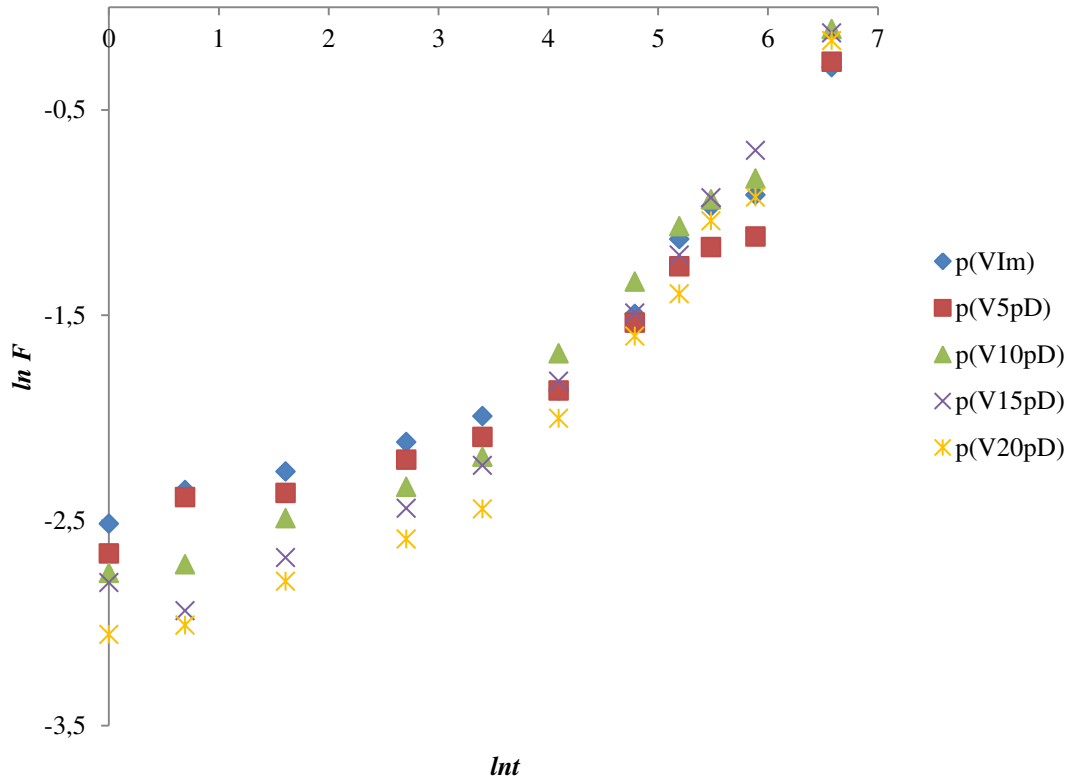
Şekil 3.8.  $t/S$ - $t$  grafikleri (a) pH 2 (b) pH 6,2 (c) pH 12

Tablo 3.1. Hidrojellerin farklı pH'lardaki şişme süreçlerine ilişkin kinetik parametreler

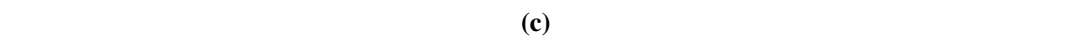
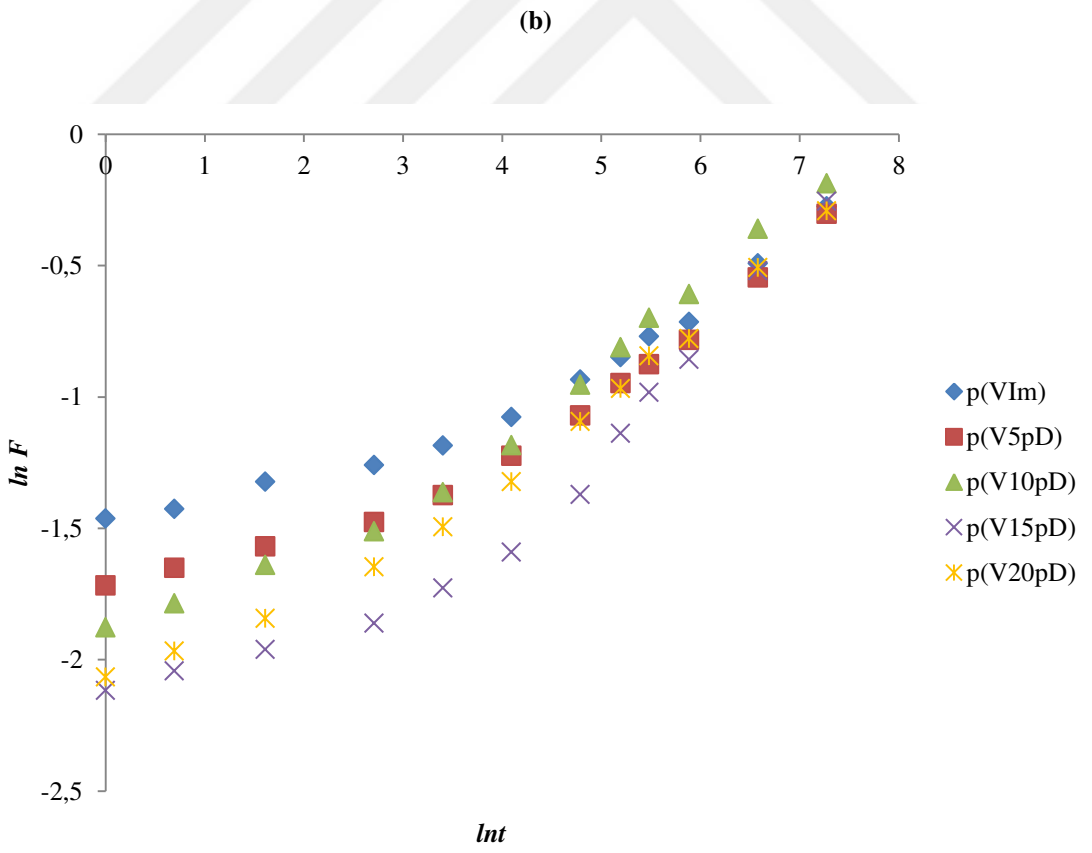
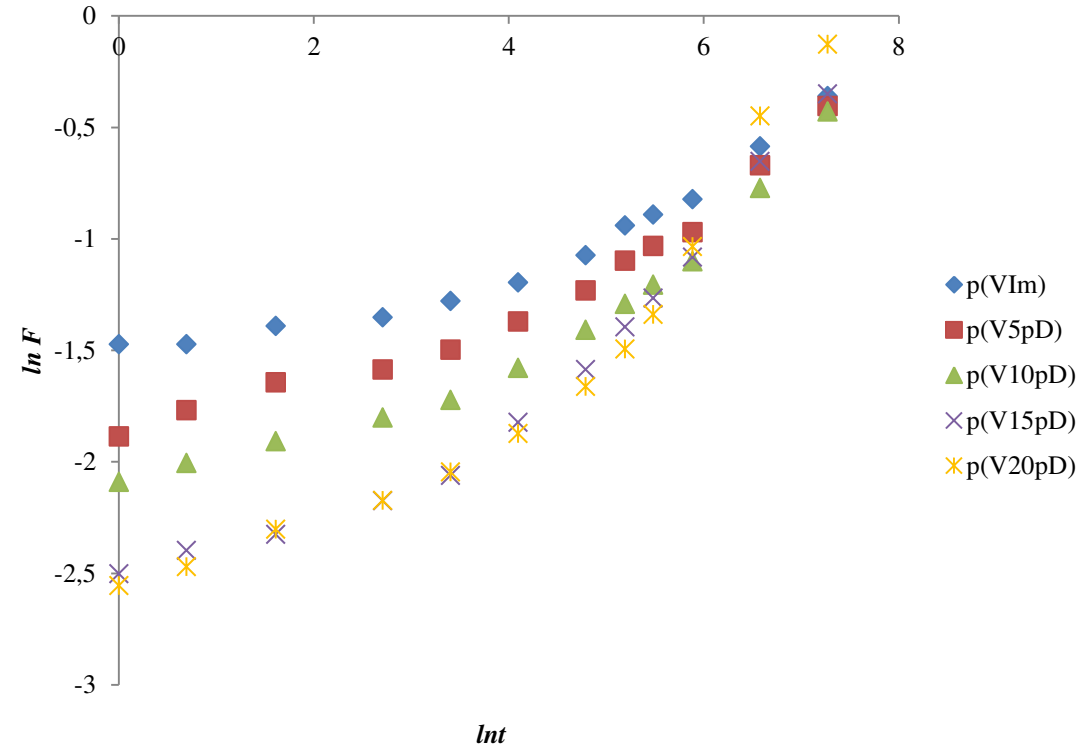
| pH  | Hidrojel kodu | $r_0$ (dS/dt)<br>g su/g jel.dak | $k_s$<br>g jel/g su.dak | $S_{maks,t}$<br>g su /g jel | $S_{maks,d}$<br>g su /g jel | DSİ<br>g su /g jel |
|-----|---------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| 2   | p(VIm)        | 0,037                           | 6,88                    | 13,70                       | 13,28                       | 0,929              |
|     | p(V5pD)       | 0,047                           | 17,98                   | 19,61                       | 17,76                       | 0,946              |
|     | p(V10pD)      | 0,084                           | 52,35                   | 25,00                       | 23,13                       | 0,958              |
|     | p(V15pD)      | 0,088                           | 67,86                   | 27,78                       | 25,79                       | 0,962              |
|     | p(V20pD)      | 0,071                           | 64,08                   | 30,30                       | 27,30                       | 0,964              |
| 6,2 | p(VIm)        | 0,009                           | 0,17                    | 4,26                        | 4,13                        | 0,804              |
|     | p(V5pD)       | 0,011                           | 0,41                    | 6,10                        | 5,77                        | 0,852              |
|     | p(V10pD)      | 0,015                           | 1,19                    | 8,93                        | 8,33                        | 0,892              |
|     | p(V15pD)      | 0,023                           | 4,51                    | 13,89                       | 12,75                       | 0,927              |
|     | p(V20pD)      | 0,029                           | 5,55                    | 13,89                       | 12,58                       | 0,931              |
| 12  | p(VIm)        | 0,010                           | 0,15                    | 3,77                        | 3,18                        | 0,786              |
|     | p(V5pD)       | 0,014                           | 0,35                    | 4,95                        | 5,60                        | 0,836              |
|     | p(V10pD)      | 0,033                           | 1,30                    | 6,25                        | 7,27                        | 0,870              |
|     | p(V15pD)      | 0,059                           | 3,44                    | 7,63                        | 7,70                        | 0,887              |
|     | p(V20pD)      | 0,122                           | 7,81                    | 8,00                        | 7,79                        | 0,889              |

Tablo 3.1 incelendiğinde, tüm pH değerleri için yarı-IPN hidrojellerin başlangıç şişme hızlarının ve hız sabitlerinin p(VIm) homopolimer hidrojelinden daha yüksek olduğu ve p(DADMAC) yüzdesi artışıyla bu değerlerin de genellikle arttığı görülmektedir. Diğer yandan ilgili değerler pH 2’de diğer pH değerlerine kıyasla yüksek olmuştur. Hem pH 2’de imidazolyum iyonlarının yoğun şekilde oluşması hem de p(DADMAC) miktarındaki artış, polimer zincirleri arasındaki itme kuvvetlerini arttırmış, buna bağlı olarak suyun polimer örgü içine difüzyonu hızlanmıştır. Ayrıca, teorik ve deneysel denge şişme oranlarının ( $S_{maks,t}$  ve  $S_{maks,d}$ ) değerlerinin uyumlu olması, uygulanan kinetik modelin uygun olduğunu kanıtlamaktadır.

Sentezlenen hidrojellerin difüzyon mekanizmaları ise Fick Yasası kullanılarak incelenmiştir. Şişme süreçleri için  $\ln F - \ln t$  grafikleri Şekil 3.9’da sunulmuştur. Elde edilen doğruların eğimlerinden, difüzyon üsteli  $n$  değerleri hesaplanmıştır. (Tablo 3.2)



(a)



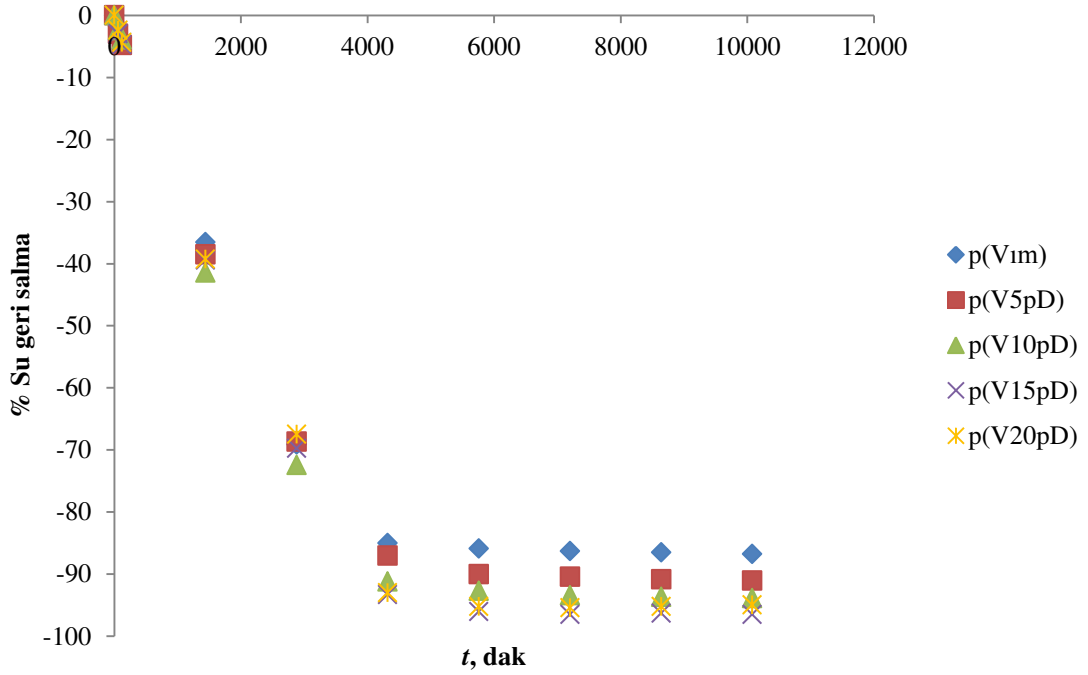
Şekil 3.9. Fick Yasası grafikleri (a) pH 2 (b) pH 6,2 (c) pH 12

**Tablo 3.2.** Şişme süreçlerine ait difüzyon üsteli değerleri

| <i>pH</i> | <i>Hidrojel kodu</i> | <i>Difüzyon üsteli, n</i> |
|-----------|----------------------|---------------------------|
| 2         | p(VIm)               | 0,307                     |
|           | p(V5pD)              | 0,347                     |
|           | p(V10pD)             | 0,387                     |
|           | p(V15pD)             | 0,411                     |
|           | p(V20pD)             | 0,417                     |
| 6,2       | p(VIm)               | 0,144                     |
|           | p(V5pD)              | 0,185                     |
|           | p(V10pD)             | 0,207                     |
|           | p(V15pD)             | 0,288                     |
|           | p(V20pD)             | 0,312                     |
| 12        | p(VIm)               | 0,155                     |
|           | p(V5pD)              | 0,187                     |
|           | p(V10pD)             | 0,237                     |
|           | p(V15pD)             | 0,252                     |
|           | p(V20pD)             | 0,245                     |

Difüzyon üsteli ( $n$ ), şişme sürecindeki difüzyon mekanizmasını açıklayabilmek için önemli bir veridir. Silindirik yapıda sentezlenmiş olan hidrojeller için  $n$  değerinin 0,45'den küçük olması durumunda Fick tipi difüzyon mekanizması geçerli iken 0,45 ile 0,89 arasında olması durumunda Fick tipi olmayan difüzyon geçerlidir. Tablo 3.2 incelendiğinde, p(DADMAC) miktarındaki artışla birlikte değeri artmasına rağmen tüm hidrojeller için difüzyon üstelinin 0,45'den küçük olduğu görülmektedir. Bu durum, tüm hidrojeller için tüm pH değerlerinde Fick tipi difüzyon mekanizmasının geçerli olduğunu göstermektedir. Tüm şişme süreçlerinde suyun difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından yavaştır ve süreç difüzyon kontrollüdür. Mandal ve Ray tarafından 2014 yılında gerçekleştirilmiş olan çalışmada, poli(akrilik asit-ko-hidroksietil metakrilat) (CP) kopolimeri ve farklı oranlarda CS içeren IPN hidrojelleri sentezlenmiş ve bu jellerin şişme ve difüzyon mekanizmaları incelenmiştir. Çalışma sonunda elde edilen verilere göre CP ve %4, 8, 12 oranlarında CS içeren IPN hidrojelleri için  $n$  değerlerinin sırasıyla 0,19; 0,29; 0,26; 0,19 olduğu görülmüştür. Bu değerlere göre konuk polimer CS oranı arttıkça  $n$  değerlerinin düşmesine rağmen tüm hidrojeller için Fick tipi difüzyon geçerlidir (Mandal ve Ray, 2014).

Hidrojellerin su geri salma davranışları ise saf su içerisinde denge şişme oranına ulaştırılan hidrojellerin 25°C’de açık havada bırakılması ve zamana bağlı olarak kütlelerindeki değişimin izlenmesi yoluyla incelenmiştir. p(VIm), p(V5pD), p(V10pD), p(V15pD) ve p(V20pD) hidrojelleri için 25°C’deki zamana bağlı su geri salma yüzdesi kullanılarak oluşturulan izoterm grafiği Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.10. 25°C’de su geri salma yüzdesinin zamana bağlı değişimi

p(DADMAC) varlığı ve miktarı jellerin su geri salma davranışlarını da etkilemiştir (Şekil 3.11). p(VIm) için su geri salma yüzdesi daima yarı-IPN’lere kıyasla daha düşük olmuş, p(DADMAC) miktarındaki artış genel olarak su geri salma yüzdesini arttırmıştır. Yaklaşık 10000 dakika (7 gün) sonunda, p(VIm) bünyesindeki suyun %86’sını kaybederken, p(V5pD), p(V10pD), p(V15pD) ve p(V20pD) için bu değer sırayla %91; 93; 96 ve 94 olmuştur. Bu durumun, konuk polimer varlığının yapıyı daha gözenekli hale getirmesinin bir sonucu olarak suyun daha kolay uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. p(DADMAC) oranındaki artış ile birlikte yapının hidrofilik özelliğinin de artmasına rağmen, bu durumun suyun geri bırakılmasına engel olmadığı görülmektedir. Zhang vd. 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada, p(NIPAAm) homopolimeri ve farklı oranlarda PVA içeren yarı-IPN

hidrojelleri sentezlemiş ve bu hidrojellerin şişme ve su geri salma mekanizmalarını incelemişlerdir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde, konuk polimer PVA miktarı artışının hidrojelin su absorplama ve geri salma kapasitelerini arttırdığı görülmüştür. p(NIPAAm) bünyesindeki suyun %16'sını geri salarken, konuk polimer PVA artışıyla bu değer %98'e kadar çıkmıştır.



#### 4. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, p(VIm) homopolimer hidrojel ve kütlege dört farklı oranda p(DADMAC) içeren p(VIm) esaslı yarı-IPN hidrojeller sentezlenmiş, bu jeller FTIR, SEM ve TGA ile karakterize edilmiş ve jellerin farklı pH'larda şişme ile su geri salma davranışları incelenmiştir. Çalışmanın sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- P(DADMAC) varlığı FTIR spektrumlarında bazı karakteristik değişimlere neden olmuştur.  $2800\text{ cm}^{-1}$  ve  $3600\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki değişimler p(DADMAC)'ın yapıya dahil oluşunun kanıtıdır.
- Gözenekli ve süngerimsi yüzey morfolojisi SEM görüntüleri ile ortaya konmuştur. Konuk polimer p(DADMAC) miktarı artışıyla gözenekler küçülmüş ve deforme olmuştur.
- Hidrofilik p(DADMAC) varlığının,  $S_{maks}$  değerlerinde belirgin bir artışa neden olduğu görülmüştür. pH 6,2'de p(V5pD), p(V10pD), p(V15pD) ve p(V20pD) için  $S_{maks,d}$  değerleri p(VIm)'a (4,13 g su/g jel) kıyasla sırasıyla % 39, 102, 209 ve 205 oranında artarak 5,77; 8,33; 12,75 ve 12,58 g su/g jel olmuştur. pH 2 ve 12'de ise p(V20pD) için bu artış sırasıyla %106 (13,28 g su/g jel değerinden 27,30 g su/g jel değerine) ve %112 (3,18 g su/g jel değerinden 7,79 g su/g jel değerine) olmuştur.
- $S_{maks}$  değerleri pH bağımlıdır. Örneğin p(VIm) için  $S_{maks,d}$  değerleri pH 2; 6,2; 12'de sırasıyla 13,28; 4,13 ve 3,18 g su/g jel iken, p(V20pD) için bu değerler 27,30; 12,58; 7,79 g su/g jel'dir. Diğer yarı-IPN yapıları için de benzer durum söz konusudur. pH değerlerindeki artış, denge şişme oranını azaltmıştır.
- Tüm pH koşullarında p(DADMAC) miktarındaki artış, başlangıç şişme hızında da artışa neden olmuş, en hızlı şişme genel olarak pH 2'de gerçekleşmiştir.
- Tüm yarı-IPN jeller için tüm pH değerlerinde  $DSI$  değerlerinin 0,6'dan büyük olduğu belirlenmiştir.  $DSI$ 'nin 0,6'dan büyük olması, bu hidrojellerin biyoyumlu olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.
- Tüm koşullarda tüm jeller için Fick tipi difüzyon mekanizması geçerlidir.

- p(DADMAC) varlığı jellerin su geri salma hızını ve miktarını arttırmış, 25°C’de 7 gün sonunda p(VIm) suyun %86’sını geri verirken bu oran yarı-IPN yapılar için %96’lara kadar ulaşmıştır.

Sonuç olarak; bu çalışma kapsamında elde edilen yarı-IPN jellerin p(VIm)’a kıyasla daha yüksek şişme oranı, şişme hızı ve DSİ değerlerine sahip olmaları, bunlarla birlikte hem daha hızlı hem de daha yüksek miktarda suyu geri salabilme becerileri sebebiyle adsorpsiyon ve kontrollü etken/hedef madde salma süreçleri başta olmak üzere birçok uygulama için potansiyele sahip oldukları söylenebilir.



## KAYNAKLAR

- Ahmad, H., Alam, M.M., Rahman, M.A., Minami, H., Gafur, M.A. (2015). Epoxide functional temperature-sensitive semi-IPN hydrogel microspheres for isolating inorganic nanoparticles. *Advances in Polymer Technology*, 37, 21645.
- Ahmed, E.M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6, 105-121.
- Akhtar, M.F., Hanif, M., Ranjha, N.M. (2016). Methods of synthesis of hydrogels. A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 24, 554-559.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 47-52.
- Bajpai, S.K., Singh, S. (2006). Analysis of swelling behavior of poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake. *Reactive and Functional Polymers*, 66, 431-440.
- Bajpai, A.K., Shukla, S.K., Bhanu, S., Kankane, S. (2008). Responsive polymers in controlled drug delivery. *Progress in Polymer Science*, 33, 1088-1118.
- Basan, S. (2001). Polimer Kimyası. Sivas: *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*.
- Bera, R., Dey, A., Sarma, A.D., Chakrabarty D. (2015). Synthesis and characterization of acrylic acid-2-hydroxyethyl methacrylate IPN hydrogels. *Royal Society of Chemistry*, 5, 75870-75880.
- Cabot, B., Deratani, A. ve Foissy, A. (1998). Adsorption of poly (vinylimidazoles) onto silica surfaces. *Colloid and Surfaces A*, 139, 287-297.
- Das, N. (2013). Preparation methods and properties of hydrogel: A review. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5, 112-117.
- Erdem, M., Dikişler, Ö., Erdem, B. (2016). Removal of Orange II from aqueous solutions using N-vinylimidazole-based hydrogels as adsorbents. *Chemical Engineering Communications*, 203, 1403-1412.
- Ganji, F., Vasheghani-Farahani, S., Vasheghani-Farahani, E. (2010). Theoretical description of hydrogel swelling: A review. *Iranian Polymer Journal*, 19, 375-398.
- Genç, F., Uzun, C., Güven, O. (2015). Quaternized poly(1-vinylimidazole) hydrogel for anion adsorption. *Polymer Bulletin*, 73, 179-190.

- Gulrez, S., Al-Assaf, S., Philips, G.O. (2001). Hydrogels: Methods of preparation, characterisation and applications in molecular and environmental bioengineering. Carpi, A. (Ed.), Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications (117-150), London: Intechopen.
- Harrison, I.P., Spada, F. (2018). Hydrogels for atopic dermatitis and wound management: A superior drug delivery vehicle. *Pharmaceutics*, 10, 71.
- Hoffman, A.S., (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18-23.
- Ilgın, P., Zorer, O.S., Ozay, O., Boran, G. (2017). Synthesis and characterization of 2-hydroxyethylmethacrylate/2-(3-indol-yl)ethylmethacrylamide based novel hydrogels as drug carrier with in vitro antibacterial properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 45550.
- Işık, B. (2003). Thermoresponsive poly(*N*-isopropylacrylamide-co-*N*-vinylimidazole) hydrogels by redox polymerization. *Advances in Polymer Technology*, 22, 246-251.
- Işık, B., Doğantekin, B. (2005). Swelling behavior of poly(acrylamide-co-*N*-vinylimidazole) hydrogels under different environment conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1783-1788.
- Işık, B., Günay, Y. (2004), Swelling behavior of thermoreversible poly(*N*-isopropylacrylamide-co-*N*-vinylimidazole) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1619-1624.
- Jing, R., Hongfei, H. (2001). Study on interpenetrating polymer network hydrogel of diallyldimethylammonium chloride with kappa-carrageenan by UV irradiation. *European Polymer Journal*, 37, 2413-2417.
- Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M.J., Doruudiani, S. (2010). Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review. *Polymer Composites*, 32, 277-289.
- Kazakov, S., Kaholek, M., Kudasheva, D., Teraoka, I., Cowman, M.K., Levon, K. (2003). Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-1-vinylimidazole) hydrogel nanoparticles prepared and hydrophobically modified in liposome reactors: atomic force microscopy and dynamic light scattering study. *Langmuir*, 19, 8086-8093.

- Kim, S.J., Yoon, S.G., Lee, S.M., Lee, J.H., Kim, S.I. (2003a). Characteristics of electrical responsive alginate/poly(diallyldimethylammonium chloride) IPN hydrogel in HCl solutions. *Sensors and Actuators B*, 96, 1-5.
- Kim, S.J., Yoon, S.G., Lee, Y.M., An, K.H., Kim, S.I. (2003b). Water sorption of poly(vinylalcohol-poly(diallyldimethylammonium chloride) interpenetrating polymer network hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1389-1392.
- Kim, S.J., Lee, Y.M., Kim, I.Y., Yoon, S.G., Kim, S.I. (2003c). Swelling kinetics of modified poly(vinyl alcohol) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3310-3313.
- Kim, S.J., Yoon, S.G., Kim, I.Y., Kim, S.I. (2004). Swelling characterization of the semiinterpenetrating polymer network hydrogels composed of chitosan and poly(diallyldimethylammonium chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 2876-2880.
- Kostić, A., Adnadević, B., Popović, A., Jovanović, J. (2007). Comparison of the swelling kinetics of a partially neutralized poly (acrylic acid) hydrogel in distilled water and physiological solution. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72, 1139-1153.
- Lee, W.F., Chen, Y.J. (2001). Studies on preparation and swelling properties of the *N*-Isopropylacrylamide/Chitosan semi-IPN and IPN hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2487-2496.
- Li, H. (2009). Smart hydrogel modelling. Berlin: Springer.
- Lipatov, Y.S. (2002). Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. *Progress in Polymer Science*, 27, 1721-1801.
- Mahinroosta, M., Farsangi, Z.J., Allahverdi, A., Shakoori, Z. (2018). Hydrogels as intelligent materials: A Brief Review of Synthesis, Properties and Applications. *Materials Today Chemistry*, 8, 42-55.
- Mandal, B., Ray, S.K., (2014). Swelling, diffusion, network parameters and adsorption properties of IPN hydrogel of chitosan and acrylic copolymer. *Materials Science and Engineering*, C44, 132-143.
- Mullarney, M.P., Seery, T.A., Weiss, R.A. (2006). Drug diffusion in hydrophobically modified *N,N*-dimethylacrylamide hydrogels. *Polymer*, 47, 3845-3855.
- Muniz, E.C., Geuskens, G. (2001). Polyacrylamide hydrogels and semi-interpenetrating networks (IPNs) with poly(*N*-isopropylacrylamide): Mechanical properties by

- measure of compressive elastic modulus. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 12, 879-881.
- Nam, K., Watanabe, J., Ishihara, K. (2004). Modeling of swelling and drug release behavior of spontaneously forming hydrogels composed of phospholipid polymers. *International Journal of Pharmaceutics*, 275, 259-269.
- Nichifor, M., Zhu, X.X. (2003). Copolymers of *N*-alkylacrylamides and styrene as new thermosensitive materials. *Polymer*, 44, 3053-3060.
- Pekel, N., Güven, O. (2002). Synthesis and characterization of poly (*N*- vinyl imidazole) hydrogels crosslinked by gamma irradiation. *Polymer International*, 51, 1404-1410.
- Peniche, C., Cohen, M.E., Vazquez, B., Roman, J.S. (1997). Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers. *Polymer*, 38, 5977-5982.
- Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H. (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50, 27-46.
- Pour, Z.S., Ghaemy, M. (2016). Preparation of poly(vinylalcohol) poly(acrylamide-co-vinylimidazole) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semi IPN nanocomposite and their application for removal of heavy metal ions from water:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semi-IPN nanocomposite. *Polymers for Advanced Technologies*, 27, 1557-1568.
- Primo, G.A., Manzano, M.F.G., Romero, M.R., Igarzabal, C.I.A. (2015). Synthesis and characterization of hydrogels from 1-vinylimidazole. Highly resistant co-polymers with synergistic effect. *Materials Chemistry and Physics*, 153, 365-375.
- Qi, X., Wei, W., Li, J., Su, T., Pan, X., Zuo, G., Zhang, J., Dong, W. (2017). Design of Salecan-containing semi-IPN hydrogel for amoxicillin delivery. *Materials Science and Engineering C*, 75, 487-494.
- Rivas, B.L., Maturana, H.A., Molina, M.J., Gomez-Anton, M.R., Pierola, I.F. (1997). Metal ion binding properties of poly(*N*-vinylimidazole) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 1109-1118.
- Ruiz, J., Mantecon, A., Cadiz, V. (2001). Synthesis and properties of hydrogels from poly(vinylalcohol) and ethylenediaminetetraacetic dianhydride. *Polymer*, 42, 6347-6354.

- Samchenko, Y., Ulberg, Z., Korotych, O. (2011). Multipurpose smart hydrogel systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 168, 247-262.
- Saraydın, D., Karadağ, E., Işıker, Y., Şahiner, N., Güven, O. (2004). The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers. *Journal of Macromolecular Science*, A41, 419-431.
- Sayıl, Ç., Okay, O. (2001). Macropous poly(N-isopropyl)acrilamide networks: Formation conditions. *Polymer*, 42, 7639-7652.
- Siepmann, J., Peppas, N.A. (2012). Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 163-174.
- Singh, A., Sharma, P.K., Garg, V.K., Garg, G. (2010). Hydrogels: A review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 4, 97-105.
- Singh, J., Weber, M.E. (1996). Kinetics of one-dimensional gel swelling and collapse for large volume change. *Chemical Engineering Science*, 51, 4499-4508.
- Singhal, R., Gupta, K. (2016). A Review: Tailor-made hydrogel structures (classifications and synthesis parameters). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55, 54-70.
- Sop, E.S., (2013). *Doku genişletme amaçlı hidrojel sentezi, karakterizasyonu ve şişme kinetiği*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Suresh, P.K., Suryawani, S.K., Dewangan, D. (2011). Chitosan-based interpenetrating polymer network (ipn) hydrogels: A potential multicomponent oral drug delivery vehicle. *Pharmacie Globale: International Journal of Comprehensive Pharmacy*, 2, 1-8.
- Tomic, S.L., Suljovrujic, E.H., Filipovic, J.M. (2006). Biocompatible and bioadhesive hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate, monofunctional poly(alkylene glycol)s and itaconic acid. *Polymer Bulletin*, 57, 691-802.
- Ullah, F., Othman, M.B.H., Javed, F., Ahmad, Z., Akil, H.M. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C*, 57, 414-433.
- Ünal, H. I., Erol, O., Gümüş, O.Y. (2014). Quaternized-poly (N-vinylimidazole)/montmorillonite nanocomposite: Synthesis, characterization and

- electrokinetic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 442, 132-138.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. (2007a). Swelling characterization of novel ternary semi-IPNs: Acrylamide/1-vinylimidazole/PEG hydrogels. *Polymers for Advanced Technologies*, 18, 483-489.
- Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. (2007b). Swelling characterization of poly(acrylamide-co-N-vinylimidazole) hydrogels crosslinked by TMPTA and semi-IPNs with PEG. *Journal of Polymer Research*, 14, 483-488.
- Valencia, J., Pierola, I.F. (2001). Swelling kinetics of poly(N-vinylimidazole-co-sodium styrenesulfonate) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 191-200.
- Vives, C.M., Pastoriza, A. (2015). Poly(N-vinyl imidazole) hydrogels polymerized in molds of different materials. *European Polymer Journal*, 73, 26-37.
- Wang, M., Fang, Y., Hu, D. (2001). Preparation and properties of chitosan-poly(N-isopropylacrylamide) full-IPN hydrogels. *Reactive and Functional Polymers*, 48, 215-221.
- Wang, X., Hou, H., Li, Y., Wang, Y., Hao, C., Ge, C. (2016). A novel semi-IPN hydrogel: Preparation, swelling properties and adsorption studies of Co (II). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 41, 82-90
- Wichterle, O. ve Lim, D. (1960). Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, 185, 117-118.
- Yang, Q., Adrus, N., Tomicki, F., Ulbricht, M. (2011). Composites of functional polymeric hydrogels and porous membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2783-2811.
- Yao, K., Wang, Z., Wang, J., Wang, S. (2012). Biomimetic material-poly(N-vinylimidazole)-zinc complex for CO<sub>2</sub> separation. *Chemical Communications*, 48, 1766-1768.
- Yu, J., Yang, G., Li, Y., Yang, W., Gao, J., Lu, Q. (2014). Synthesis, characterization, and swelling behaviors of acrylic acid/carboxymethyl cellulose superabsorbent hydrogel by glow-discharge electrolysis plasma. *Polymer Engineering and Science*, 2310-2320.
- Zhang, J., Bhat, R., Jandt, K.D. (2008). Temperature-sensitive PVA/PNIPAAm semi-IPN hydrogels with enhanced responsive properties. *Acta Biomaterialia*, 5, 488-497.

Zhang, J., Peppas, N.A. (2000). Synthesis and characterization of pH-and temperature-sensitive poly(methacrylic acid)/poly(*N*-isopropylacrylamide) interpenetrating polymeric networks. *Macromolecules*, 33, 102-107.



## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı :** Özgün Duygu TÜRE

**Yabancı Dil :** İngilizce

**Doğum Yeri ve Yılı :** Gaziantep/İslahiye - 1990

**E-Posta :** ozgunduyguinsan@gmail.com

### **Eğitim ve Mesleki Geçmişi:**

- Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi / Kimya Bölümü (2008-2013)
- KYK Yapı Kimyasalları / Ar-Ge Uzmanı (Mart 2014-devam ediyor)