



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



SEPIYOLİT İÇEREN HİDROJEL
KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Firdevs ÇİRLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Firdevs ÇİRLİ tarafından hazırlanan “Sepiyolit İçeren Hidrojel Kompozitlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Begüm TABAKCI

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Gülcihan GÜZEL KAYA

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 211016066 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Firdevs ÇİRLİ

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

SEPIYOLİT İÇEREN HİDROJEL KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Firdevs ÇİRLİ

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2023, 71 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Prof. Dr. Begüm TABAKCI
Dr. Öğr. Üyesi Gülcihan GÜZEL KAYA

Hidrojeller, büyük miktarda su tutan çapraz bağlı polimerik ağlardır. Sıcaklık, pH, ışık, manyetik alan gibi çeşitli uyaranlara tepki verme kabiliyetine sahip olmalarından dolayı hidrojeller birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında yardımcı monomer olarak akrilik asit ve sodyum akrilat kullanılarak iki ayrı hidrojel sentezi yapılmıştır. İkinci aşamada dolgu malzemesi olarak sepiyolit eklenerek hidrojel kompozitler sentezlenmiştir. Son aşamada ise katkı malzemesi olarak alkil amonyum tuzu ile modifiye edilmiş sepiyolit kullanılarak hidrojel kompozitler sentezlenmiştir.

Sentezlenen hidrojellerin karakterizasyonu TGA, FTIR, SEM ve XRD analizleri ile yapılmıştır. TGA analiz sonucuna göre hidrojele sepiyolit ya da modifiye sepiyolit eklenmesinin hidrojin termal kararlılığını az da olsa arttırdığı, SEM analizi sonucuna göre katkı malzemelerinin homojen olarak dağıldığı, XRD analiz sonucuna göre hidrojellerin yapısının amorf şeklinde olduğu görülmüştür.

Tea-bag metodu ile hidrojellerin şişme davranışlarına bakılmıştır. Saf su, FeCl₃, NaCl, CaCl₂ ve farklı pH'larda şişme yüzdeleri hesaplanmıştır. Saf su içerisinde yapılan şişme deneylerinde en yüksek şişme yüzdeleri Aa hidrojel, Aa+SP kompozit hidrojel ve Aa+MSP kompozit hidrojel için sırası ile %3503, %3208, %3186; Sa hidrojel ve Sa+SP hidrojel için sırası ile %10047 ve %10397 olarak bulunmuştur. Farklı pH ortamlarında şişme yüzdelere bakıldığında pH 9'da Aa+SP ve Sa+SP kompozit hidrojelleri için %3916 ve %11055 olarak tespit edilmiştir. Saf suda artan sıcaklıkların şişme kapasitesini olumlu yönde etkilediği ve en yüksek 50 °C'de şişme değerine ulaşmıştır. Sentezlenen hidrojellerin pH ve sıcaklığa karşı duyarlı olduğu görülmüştür. Yapılan tekrarlanabilirlik çalışmalarında da hidrojellerin şişme kapasitesinin arttığı gözlenmiş olup tekrar tekrar kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akrilamid, Akrilik asit, Hidrojel, Sepiyolit, Sıcaklık, Sodyum akrilat, pH, Şişme Yüzdesi

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION OF HYDROGEL COMPOSITES CONTAINING SEPIOLITH AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES

Firdevs ÇİRLİ

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

Advisor: Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2023, 71 Pages

Jury

**Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Prof. Dr. Begüm TABAKCI
Asst. Prof. Gülcihan GÜZEL KAYA**

Hydrogels are polymer networks which uptake a large amount of water. Hydrogels have been used in many fields due to response capacity to different stimuli such as temperature, pH, light and magnetic field.

In the first part of this thesis, hydrogels were synthesized using acrylic acid and sodium acrylate as monomer, respectively. In the second part, hydrogel composites were prepared with adding sepiolite as a filler. In the last part, hydrogel composites were prepared with the addition of alkyl ammonium salt modified sepiolite.

Characterization of the synthesized hydrogels was performed by TGA, FTIR, SEM and XRD analyses. TGA analysis showed that the addition of sepiolite or modified sepiolite into the hydrogel network slightly increased thermal stability of the hydrogels. According to SEM analysis, uniform dispersion of the fillers in hydrogel structure was observed. XRD analysis indicated that the hydrogels were amorphous structure.

Swelling behaviour of the hydrogels was evaluated with tea-bag method. Swelling percentage of the hydrogels in distilled water, FeCl₃, NaCl, CaCl₂ and different pH solutions was calculated. Based on the swelling tests in distilled water, the highest swelling percentage of Aa hydrogel, Aa+SP hydrogel composite and Aa+MSP hydrogel composite was 3503%, 3208% and 3186%, respectively. For Sa hydrogel and Sa+SP hydrogel composite, the highest swelling percentage in distilled water was determined as 10047% and 10397%, respectively. When considered swelling percentage of the hydrogels in different pH solutions, the swelling percentage was specified as 3916% and 11055% for Aa+SP and Sa+SP hydrogel composites at pH 9, respectively. In distilled water, an increase in temperature provided synergistic effects on the swelling capacity and the highest swelling percentage value was observed at 50 °C. It was revealed that the hydrogels were sensitive to pH and temperature. As a result of repeated swelling tests, an increase in the swelling capacity and reusability of the hydrogels for many times.

Keywords: Acylamide, Acrylic acid, Hydrogel, Sepiolite, Temperature, pH, Swelling Percentage

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim sürecinde hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, tüm çalışmalarım boyunca yanımda olan, her konuda dertlerimi dinleyip sıklıkla halimi hatırımı soran, ailemden uzakta olsam bile bir baba sevgisini hissettiren ve her zaman yol gösteren kıymetli danışman hocam Hüseyin DEVECİ' ye teşekkür ve saygılarımı takdim ederim. Çalışmam boyunca her daim yardımcı olup çalışmalarımın her adımında destek olan, güler yüzü ve sohbeti ile moral veren çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Gülcihan GÜZEL KAYA'ya,

Laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Dr. Elif YILMAZ' a,

Laboratuvarda beraber çalışırken keyif aldığım, sohbetleri ile her zaman destek olan değerli arkadaşım Maha ALMEZGAGI' ye

Çalışma sürecimin başlangıcından itibaren her zaman yardımcı olan, desteğini esirgemeyen kıymetli arkadaşım Mehmet YURTTADUR' a,

Hayatım boyunca tüm şartlarda yanımda olup beni motive eden, maddi manevi desteklerini esirgemeyen, her daim yol gösterici olup başarılarımda en büyük pay sahibi olan, uzakta olsalar bile hep yanımdaymış gibi hissettiren canım ailem; annem Aynur ÇİRLİ, babam Yaşar ÇİRLİ ve ablam Betül ÇİRLİ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Firdevs ÇİRLİ
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerler	1
1.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	2
1.1.2. Polimerizasyon adımları.....	4
1.1.3. Polimerlerin hazırlanma türleri.....	5
1.2. Hidrojeller	7
1.2.1. Hidrojellerin sınıflandırılması	8
1.3. Hidrojel Kompozitler	15
1.4. Killer	16
1.4.1. Sepiyolit	18
1.5. Hidrojellerin Kullanıldığı Alanlar	19
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1. Hidrojel Sentezinde Kullanılan Kimyasallar.....	28
3.2. Kullanılan Ekipmanlar	29
3.2.1. Etüv	29
3.2.2. Analitik terazi	29
3.2.3. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı.....	30
3.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA).....	30
3.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR)	30
3.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	31
3.2.7. X-ışınları difraktometresi (XRD).....	32
3.3. Hidrojellerin Hazırlanması.....	32
3.3.2. Aam/Sa hidrojinin hazırlanması	33
3.4. Hidrojellerin Özelliklerinin İncelenmesi	34
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	36
4.1. Hidrojellerin Denge Şişme Davranışının Araştırılması	36
4.2. Hidrojellerin Denge Sıvı İçeriğinin İncelenmesi.....	55

4.3. Hidrojellerin Difüzyon Mekanizmasının İncelenmesi.....	56
4.4. Hidrojellerin FTIR Analizi Sonuçları	58
4.5. Hidrojellerin XRD Analizi Sonuçları	59
4.6. Hidrojellerin SEM Görüntüleri	60
4.7. Hidrojellerin TGA Analizi Sonuçları	63
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	67



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Derece Celsius
dk	Dakika
DS%	Denge şişme yüzdesi
DSİ	Dengede sıvı içeriği
F	Şişme kesri
g	Gram
I	Başlatıcı
k	Difüzyon tipine bağlı sabit
k_d	Hız sabiti
m_0	Kuru hidrojin kütlesi
m_d	Dengedeki hidrojin kütlesi
M_d	Hidrojin denge anında içerdiği sıvı kütlesi
M_i	Zincir başlatıcı
mL	Mililitre
m_t	Hidrojin herhangi bir zamandaki kütlesi
M_t	Hidrojin t zamanında içerdiği sıvı kütlesi
n	Difüzyon üsteli
μL	Mikrolitre
$\text{R}\cdot$	Serbest radikal
S%	Şişme yüzdesi

Kısaltmalar

AA	Akrilikasit
AAm	Akrilamid
APS	Amonyum persülfat
EGDMA	Etilen glikol dimetilakrilat
FTIR	Fourier dönüşümleri kızılötesi spektroskopisi
IPN	İç içe ağ
LCST	Negatif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller
MSP	Modifiye sepiyolit
NVP	<i>N</i> -vinil-2-pirolidon
PAA	Poliakrilik asit
PVA	Polivinil alkol
PVP	Poli(vinil pirolidon)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SP	Sepiyolit
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametil-etilen-1,2-diamin
TGA	Termogravimetrik analiz
TMAC	Tetrametilamonyum klorür
UCST	Pozitif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller
UV	Ultraviyole
Yarı-IPN	Yarı iç içe geçmiş ağ
XRD	X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Polimer oluşumu.....	1
Şekil 1.2. Polimerlerin farklı sıralanması ile oluşan yapılar	3
Şekil 1.3. Polimer zincir çeşitleri.....	4
Şekil 1.4. Çözelti polimerizasyonu ile hidrojinin oluşumu	6
Şekil 1.5. Hidrojinin yapısı.....	7
Şekil 1.6. Çapraz bağlanmış polimer yapısı	8
Şekil 1.7. Hidrojellerin çeşitli yöntemlere göre ayrılması.....	9
Şekil 1.8. Kopolimer çeşitleri	10
Şekil 1.9. İç içe geçmiş polimerlerin gösterimi	10
Şekil 1.10. Fiziksel çapraz bağ oluşumu.	11
Şekil 1.11. Kimyasal çapraz bağ oluşumu.....	12
Şekil 1.12. Hidrojele etki eden çevresel faktörler.....	13
Şekil 1.13. LCST ve UCST faz şeması.	14
Şekil 1.14. pH duyarlı hidrojellerin gösterimi.	15
Şekil 1.15. Hidrojel kompozitlerin sentezlenmesi.	16
Şekil 1.16. Killerin doğada bulunma şekilleri	16
Şekil 1.17. Kilin yük değişim işlemi.....	17
Şekil 1.18. Killerin sınıflandırma şeması	17
Şekil 1.19. Sepiyolit malzemesinin gösterimi.	18
Şekil 1.20. Sepiyolit malzemesinin kullanıldığı yerler	19
Şekil 1.21. Hidrojellerin kullanıldığı alanlar	20
Şekil 2.1. Düzlemde sepiyolit malzemesinin görünümü.....	21
Şekil 2.2. Çalışmada kullanılmış olan boya malzemelerinin nitelikleri.....	23
Şekil 2.3. Kompozit hidrojel yapısının gösterimi	24
Şekil 2.4. Alg/Sp-g'nin hazırlanması.....	25
Şekil 2.5. Hidrojel kompozitlerin oluşumu.	27
Şekil 3.1. TGA cihazı.....	30
Şekil 3.2. FTIR analiz cihazı	31
Şekil 3.3. SEM cihazı.....	31
Şekil 3.4. XRD cihazı.....	32
Şekil 4.1. Aam/Aa monomerlerinin farklı mol oranlarındaki saf suda yüzde şişme değerleri	36
Şekil 4.2. Aam/Sa monomerlerinin farklı mol oranlarındaki saf suda yüzde şişme değerleri	37
Şekil 4.3. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren Aam/Aa hidrojel için saf suda yüzde şişme oranları	38
Şekil 4.4. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren Aam/Sa hidrojel için saf suda yüzde şişme oranları	39
Şekil 4.5. Farklı oranlarda sepiyolit içeren Aam/Aa kompozit hidrojel için yüzde şişme değerleri	40
Şekil 4.6. Farklı oranlarda sepiyolit içeren Aam/Sa kompozit hidrojel için yüzde şişme değerleri	41
Şekil 4.7. Farklı oranlarda modifiye sepiyolit içeren Aam/Aa kompozit hidrojel için yüzde şişme değerleri	42
Şekil 4.8. Aam/Aa esaslı hidrojinin farklı iyonlarda yüzde şişme değerleri	43
Şekil 4.9. %3 sepiyolit içeren Aam/Aa esaslı kompozit hidrojinin farklı iyonlarda yüzde şişme değerleri	44

Şekil 4.10. %3 modifiye sepiyolit içeren Aam/Aa esaslı kompozit hidrojinin farklı iyonlarda yüzde şişme değerleri.....	44
Şekil 4.11. Aam/Sa esaslı hidrojinin farklı iyonlarda yüzde şişme değerleri.....	45
Şekil 4.12. %10 sepiyolit içeren Aam/Sa esaslı kompozit hidrojinin farklı iyonlarda yüzde şişme değerleri	46
Şekil 4.13. Aam/Aa esaslı hidrojinin saf su içerisinde şişme oranları	47
Şekil 4.14. Aam/Aa + %3 SP esaslı hidrojinin saf su içerisinde şişme oranları.....	48
Şekil 4.15. Aam/Aa + %3 MSP esaslı hidrojinin saf su içerisinde şişme oranları	49
Şekil 4.16. Aam/Sa esaslı hidrojinin saf su içerisinde şişme oranları.....	50
Şekil 4.17. Aam/Sa+SP esaslı hidrojinin saf su içerisinde şişme oranları	51
Şekil 4.18. 1.Tekrarlanabilirlik şişme değerleri.....	52
Şekil 4.19. 2.Tekrarlanabilirlik şişme değerleri	52
Şekil 4.20. 3.Tekrarlanabilirlik şişme değerleri	53
Şekil 4.21. Hidrojinin kuru ve şişmiş halleri	54
Şekil 4.22. Aa içerikli hidrojinin Fick difüzyon grafiği	56
Şekil 4.23. %3 sepiyolit içeren hidrojinin Fick difüzyon grafiği.....	57
Şekil 4.24. %3 modifiye sepiyolit içeren hidrojinin Fick difüzyon grafiği.....	57
Şekil 4.25. Sa içerikli hidrojinin Fick difüzyon grafiği.....	58
Şekil 4.26. Aa ve Sa içerikli sepiyolit ve modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojinin FTIR analizi	59
Şekil 4.27. Aa ve Sa içerikli hidrojel- sepiyolit- modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojinin XRD analizi	60
Şekil 4.28. Aa esaslı hidrojinin farklı oranlardaki SEM görüntüleri	61
Şekil 4.29. Aa+SP esaslı hidrojinin farklı oranlardaki SEM görüntüleri	61
Şekil 4.30. Aa+MSP esaslı hidrojinin farklı oranlardaki SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.31. Sa esaslı hidrojinin farklı oranlardaki SEM görüntüleri	62
Şekil 4.32. Sa+SP esaslı hidrojinin farklı oranlardaki SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.33. Hidrojinin TGA analizleri	64

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Hidrojellerin oluşumunda en sık yararlanılan monomerler	8
Çizelge 3.1. Hidrojellerin sentez aşamasında yararlanılan malzemeler	29
Çizelge 4.1. Hidrojellerin saf suda 3 kez tekrarlanabilirlik sonucu %DS değerleri	53
Çizelge 4.2. Aam/Aa, Aam/Aa+SP, Aam/Aa+MSP, Aam/Sa ve Aam/Sa+SP içerikli hidrojellerin saf su ve farklı çözeltilerdeki DS% değerleri	55
Çizelge 4.3. Aam+Aa ve Aam+Sa içeren; sepiyolit ve modifiye sepiyolit katkıli kompozit hidrojellerin farklı ortamlardaki DSİ oranları	55

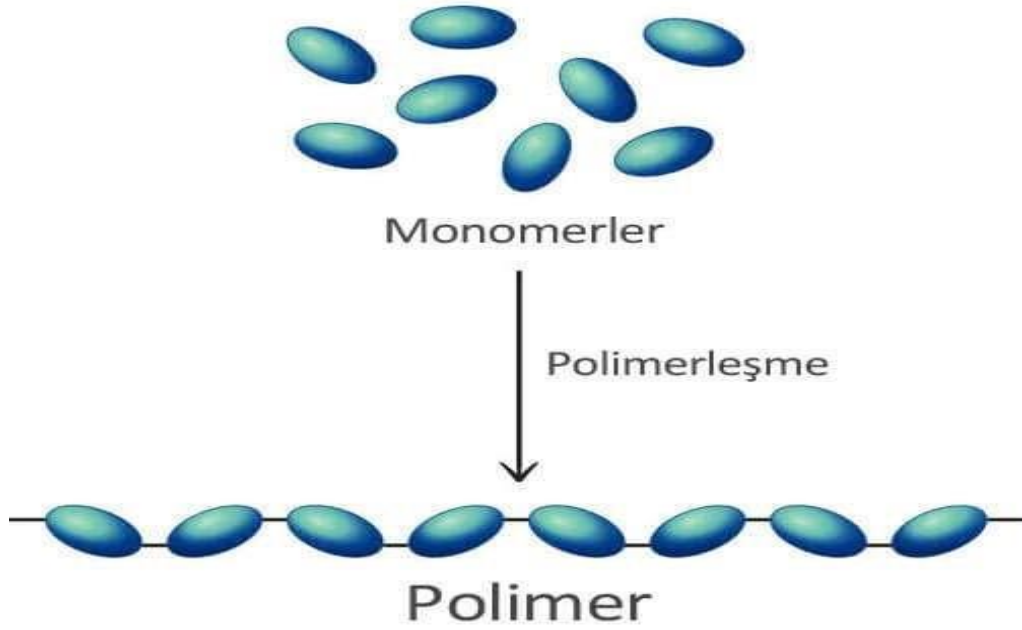


1. GİRİŞ

Polimer, sözlük ifadesinde poly (çok), mer (parça) olarak geçmektedir. Polimerler çok fazla sayıda monomerin bir araya gelmesiyle meydana gelmektedir. Hidrojeller, suda şişen malzemeler oluşturan hidrofilik fonksiyonel gruplardan oluşan üç boyutlu polimer ağlardır. Hidrojellerin şişme özellikleri çapraz bağlanma derecesine, kimyasal bileşime, çözücü tipine ve dış uyarana bağlı olarak değişmektedir (Laftah ve ark., 2011).

1.1. Polimerler

Polimerler birden fazla monomerin kovalent bağlar ile bir araya gelerek oluşturduğu makro moleküllerdir. Birden fazla monomerden oluşan polimerlerin meydana gelmesine ‘polimerizasyon’ denir (Baysal, 1981).



Şekil 1.1. Polimer oluşumu (EKMEN, 2019).

Polimerizasyon adımlarında tek çeşit monomer olursa ‘homopolimer’ iki veya daha çok monomer olursa ‘kopolimer’ adı verilir.

1.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler; bağlanma çeşidi, kaynağı gibi farklı niteliklerine göre sınıflandırma yapılarak incelenebilir.

1.1.1.1. Çapraz bağlanma yapısına göre polimerler

Bu polimerler iki grupta incelenir: Fiziksel ve kimyasal olarak. Kimyasal bağlanma olan polimerlerde kovalent bağ oluşur ve ayrılmaları için bozunmanın tam olması gerekir. Fiziksel bağlanma olan polimerlerde ise iyonik bağ oluşur. Ayrılmaları için bozunmanın olması gerekli değildir (Reddy ve Rao, 2016).

1.1.1.2. Monomer yapısına göre polimerler

Polimerizasyonun gerçekleşmesinde bir veya birden çok monomer kullanılabılır (Saçak, 2018). Homopolimer, kopolimer ve terpolimer olarak üç sınıfta incelenir. Homopolimerler, tek çeşit monomerlerden meydana gelirler. Çapraz bağlanma yöntemi ile polimer yapısı oluşturulabilir. Bu çeşit hidrojellerin oluşumunda kullanılan metot ve monomer yapısının etkisi büyüktür (Beşergil, 2009). Kopolimerler birbiri ile aynı olmayan iki tür monomerin bir araya gelmesi ile oluşur. Terpolimerler de birbiri ile aynı olmayan üç tür monomerin birleşmesi ile meydana gelir.

Monomerlerin kopolimerdeki sıralanmasına göre 4 çeşit kopolimer mevcuttur (Kışmır, 2011).

(a) Ardışık kopolimer: A ve B monomerlerinin polimer zinciri boyunca bir A ve bir B şeklinde dizilimi ile oluşur.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-

(b) Rastgele kopolimer: A ve B monomerlerinin zincir boyunca düzensiz şekilde dizilimleri ile oluşur.

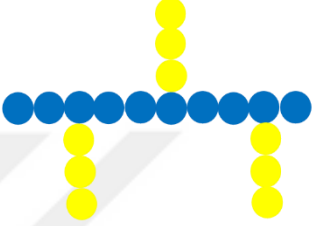
-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-B-A-B-

(c) Blok kopolimer: Birbirinden farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur.

-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-

(d) Aşı kopolimer: Birbirinden farklı iki polimer zincirinin, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmasıyla oluşur.

Şekil 1.2’de polimerlerin farklı sıralanmaları ile meydana gelen yapılar gösterilmiştir (Saçak, 1998).

Homopolimer	
Kopolimer	 Rastgele Polimer  Ardışık Polimer
	 Blok Kopolimer  Aşı Kopolimer
Terpolimer	

Şekil 1.2. Polimerlerin farklı sıralanması ile oluşan yapılar

1.1.1.3. Kaynağına göre polimerler

Bu tür polimerler doğal ve sentetik olarak iki sınıfta incelenir. Sentetik polimerler farklı polimerleşme reaksiyonları ile meydana gelen polimerlerdir. Doğal polimerler ise kaynağı bitki ve hayvan olan polimerlerdir.

1.1.1.4. İyonik yüküne göre polimerler

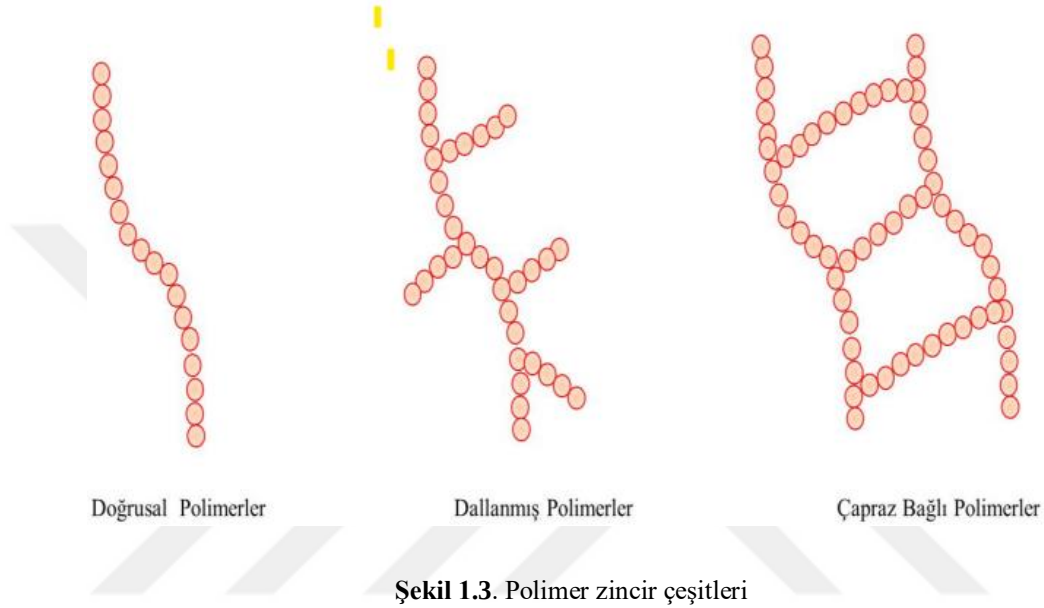
Zincirlerde iyonik yüklerin olup olmamasına göre;

- Nötral
- Katyonik
- Anyonik
- Amfoterik

olarak dört grupta sınıflandırılır.

Polimer zincirleri farklı çeşitlerde ve biçimlerde oluşturulabilmektedir. Bu biçimler ile farklı özellikteki polimerlerin oluşması sağlanmaktadır.

Lineer polimer, monomerlerin en yalın sıralanma şeklidir. Lineer zincirlerde de dallanmalar olabilir. Bu polimerlere dallanmış polimerler denir. Kısa, uzun veya bu dallara bağlı şekilde farklı çeşitleri olabilir ve bu çeşitlikler polimerlerin karakterleri açısından son derece önemlidir.



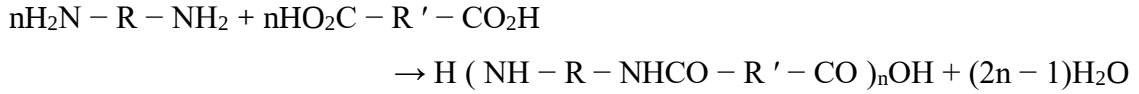
1.1.2. Polimerizasyon adımları

Polimerizasyon adımları kondenzasyon polimerizasyon ve zincir polimerizasyon olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır.

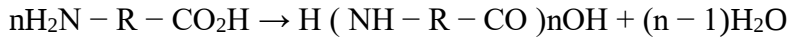
1.1.2.1. Kondenzasyon polimerizasyon

Kondenzasyon polimerizasyonları tepkenlerin fonksiyonel grupları içinde sıra sıra meydana gelen reaksiyonları ile oluşmaktadır. Birden çok kimyasal tepkimeden yararlanılarak basamaklı polimerizasyon ile polimer ürünler oluşmaktadır. Birbiri ile aynı olmayan fonksiyonel bileşikler ile tepkimeler oluşabilir. İçerisinde yer alan gruplara göre kondenzasyon polimerleri iki sınıfta incelenir. Bir sınıfta birbiri ile aynı olmayan tek fonksiyonlu ve çok fonksiyonlu monomer kullanılırken diğer sınıfta monomerde iki çeşit fonksiyonel grup vardır. Bahsedilen bu polimerizasyon gruplarının

ikisini de içeren senteze, poliamidlerin sentezi örnek verilebilir. Aşağıda verildiği gibi diamin ve diasitlerin tepkimelerinden poliamitler oluşur (Ođian, 1981).

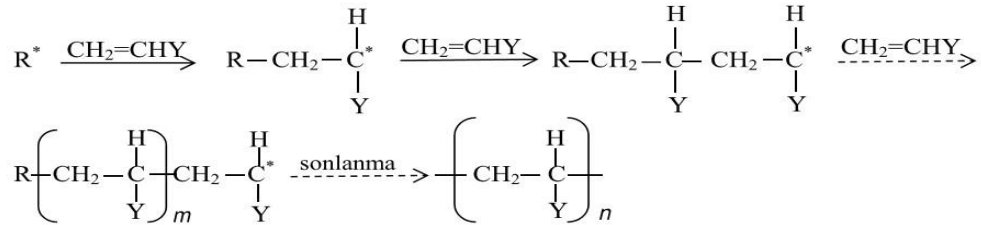


Poliipeptit reaksiyonu bu tepkimeye örnek gösterilebilir.



1.1.2.2. Zincir polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunda tam boyutlu polimerler, tepkime başladıktan sonra oluşur. Bu polimerizasyon için kullanılması gereken başlatıcılardan yararlanılarak R türleri denilen reaktif merkez oluşur. Reaktif merkezi katyon, anyon ya da serbest radikal olabilmektedir. Bu polimerizasyona vinil monomerinin polimerizasyonu örnek verilebilir (Ođian, 1981).



1.1.3. Polimerlerin hazırlanma türleri

1.1.3.1. Kütle polimerizasyonu

Basit bir polimerizasyon yöntemidir. Çözücüye ihtiyaç duymadan gerçekleşebilir. Polimerler arası karışma olduğundan homojen bir işlem vardır (Deng ve ark., 2019).

1.1.3.2. Emülsiyon polimerizasyonu

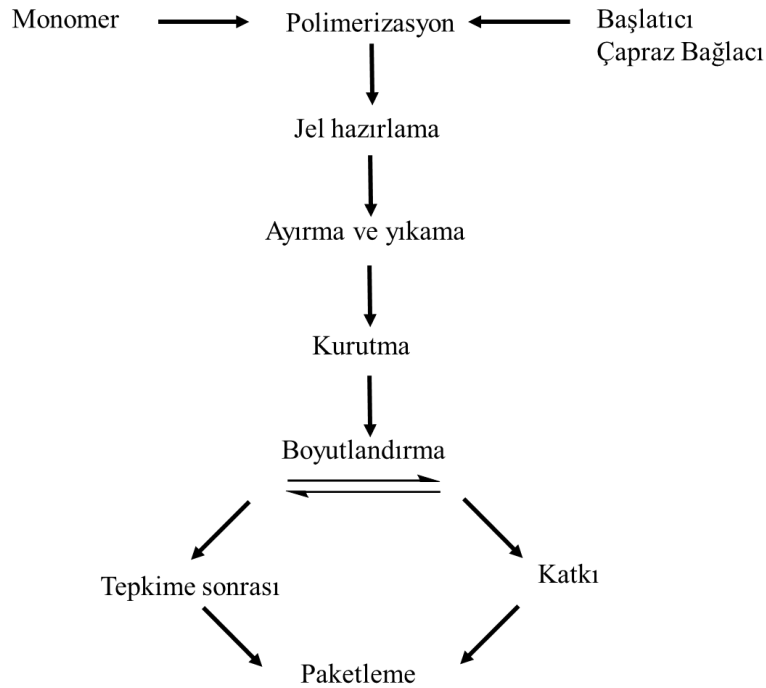
Çoğu zaman heterojen ortamda meydana gelir. Polimerleşme esnasında faz için genel olarak su tercih edilmektedir (Jensen ve ark., 2017).

1.1.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde genel olarak su içerisinde çözünmesi istenmeyen monomer veya başlatıcı tercih edilir. Çoğu zaman radikal katılma yöntemi ile damlalar şeklinde meydana gelir (Dowding ve Vincent, 2000).

1.1.3.4. Çözelti polimerizasyonu

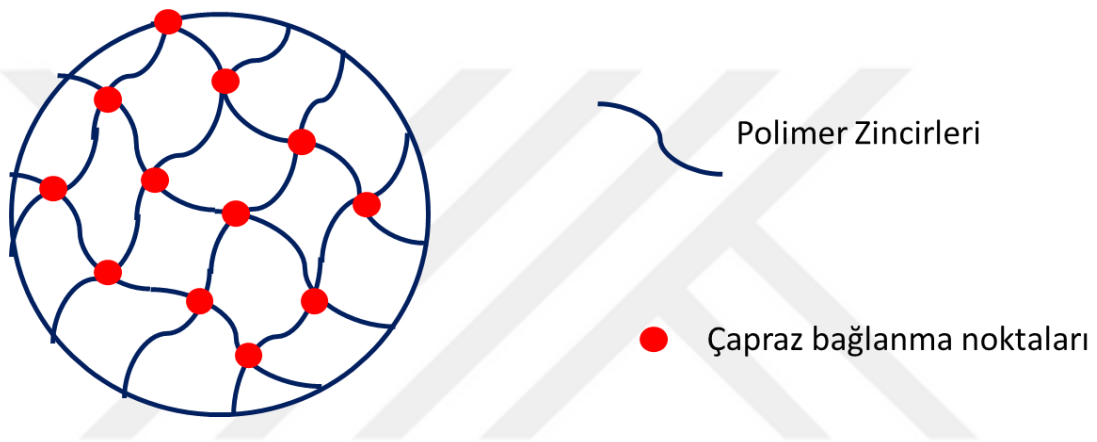
Bu polimerizasyon yöntemi çoğu zaman tercih edilen bir metottur. Monomerler başlatıcı ve çapraz bağlayıcı kullanılması ile bağ oluşturur. Reaksiyon esnasında çözücü kullanılması önemli bir özelliğidir. Bu yöntemin kullanılması ile hidrojel oluşma adımları Şekil 1.4'te verilmiştir (Ullah ve ark., 2021).



Şekil 1.4. Çözelti polimerizasyonu ile hidrojinin oluşumu

1.2. Hidrojeller

Hidrojeller, suda şişebilen hidrofilik fonksiyonel gruplardan oluşan üç boyutlu polimer ağlardır. Bünyelerinde çok fazla sıvıyı tutma özellikleri vardır. Üç boyutlu yapılar çapraz bağlanmış polimer zincirlerinden meydana gelmektedir. Sıvılarda çözünmezler ancak şekil ve mekanik özelliklerini koruyarak ağırlıklarının %20-100 katına kadar şişip bünyelerinde sıvıyı absorplayabilirler. Süperabsorban olarak da adlandırılan hidrojeller %100'lük şişme oranının üzerine çıkmakta olup fazla sıvıyı bünyelerinde tutabilirler (Byrne ve ark., 2000).



Şekil 1.5. Hidrojelin yapısı

Hidrofil grupların biçim kararlılığı ve çözünmemeleri üç boyutlu ağ yapılarından kaynaklanmaktadır. Bu grupların varlığından kaynaklı, bağlı hale geçen su sebebi ile çapraz bağlı polimerde hacim ve kütle artışı ile şişme meydana gelmektedir.

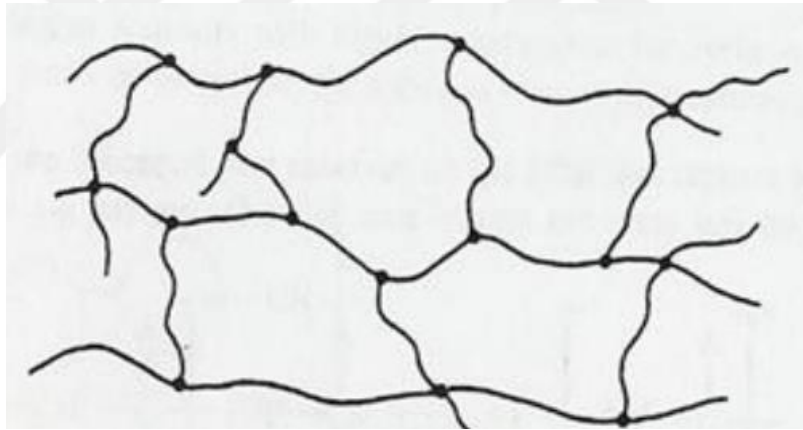
Hidrojellerin oluşmasında doğal ve sentetik yapıdaki farklı polimer çeşitleri kullanılabilir. Çizelge 1.1'de hidrojellerin oluşumunda yararlanılan en sık monomerler verilmiştir (Lin ve Metters, 2006).

Hidrojellerin kurumuş haline kuru jel denmektedir. Kurutma anında su jelin içinden buharlaşır ve yüzey gerilimi ile büzüşme meydana gelir (Park ve ark., 1993).

Çizelge 1.1. Hidrojellerin oluşumunda en sık yararlanılan monomerler

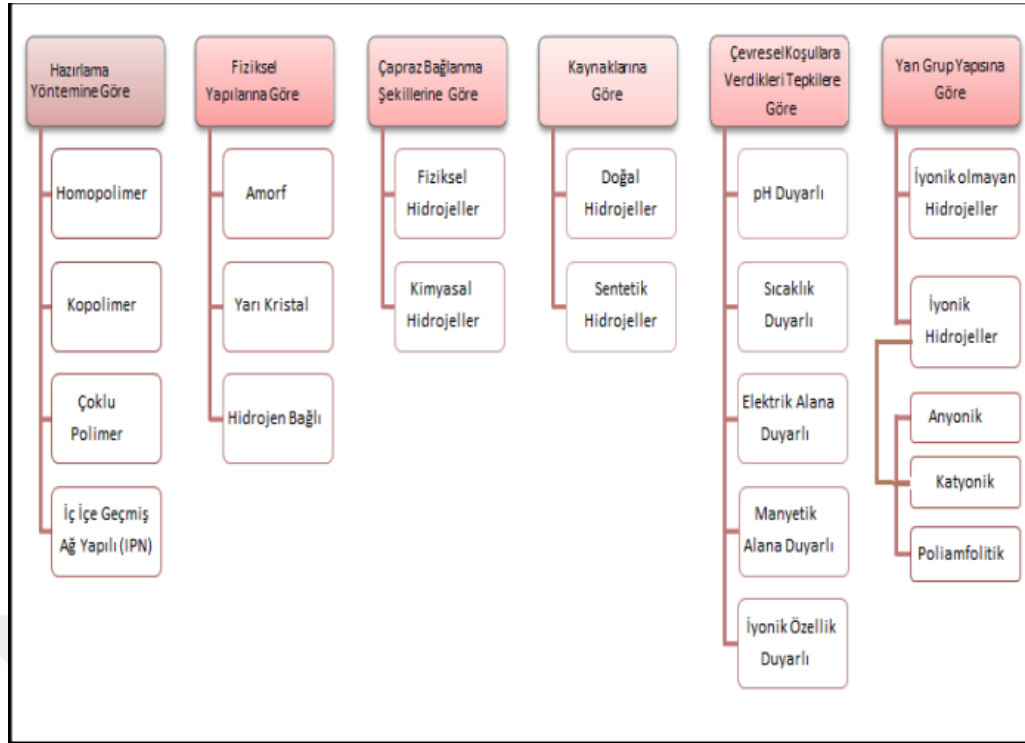
Doğal polimerler	Sentetik monomerler
Anyonik polimerler: Hyaluronik asit Pektin Jelatin	Akrilik asit (AAc) Metakrilik asit (MAAc) Hidroksietil metakrilat (HEMA)
Katyonik polimerler: Polilisin Kitosan	<i>N</i> -izopropil akrilamid (NIPAAm)
Amfifilik polimerler: Kollajen	<i>N</i> -(2-hidroksi-propil) metakrilat(HPMA)
Fibrin	Etilen glikol akrilat / metakrilat (EGA / EGMA)
Nötr polimerler: Dekstran Agaroz	<i>N</i> -vinil-2-pirolidon (NVP)

Hidrojellerin mekanik özellikleri, gözenekliliği, biyobozunurluğu, çapraz bağlanma yapısı veya polimere bağlı fonksiyonel gruplar tarafından düzenlenebilir. Şekil 1.6'da çapraz bağlanmış polimer yapısı verilmiştir.

**Şekil 1.6.** Çapraz bağlanmış polimer yapısı

1.2.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojeller, çeşitli yöntemlere göre dört farklı grupta sınıflandırılabilir. Şekil 1.7'de hidrojellerin sınıflandırılmasının gösterimi verilmiştir.



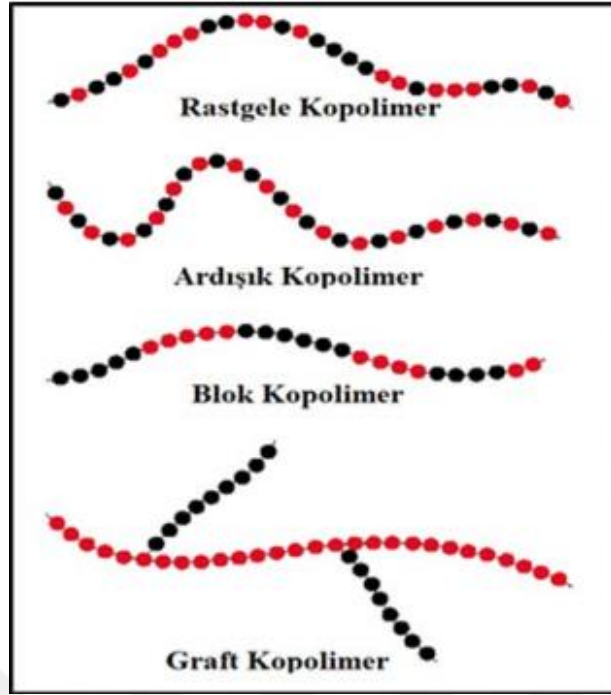
Şekil 1.7. Hidrojellerin çeşitli yöntemlere göre ayrılması

Hazırlanma yöntemine göre sınıflandırma:

- Homopolimer
- Kopolimer
- Çoklu Polimer
- İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı

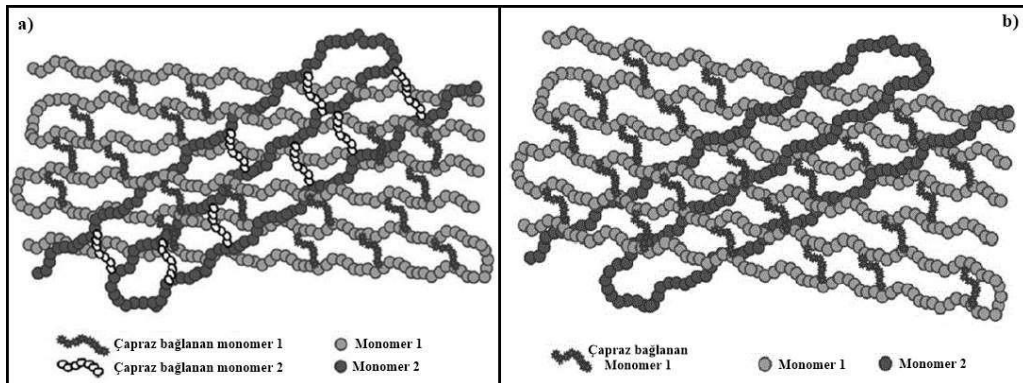
Homopolimer hidrojeller; rastgele bir polimer örgüsünden meydana gelen bir çeşit monomerden oluşan polimerlerdir. Monomerin doğası ve polimerleşme oluşumu ile çapraz bağlı örgüye sahiptirler.

Kopolimer hidrojeller; örgünün yapısının farklı şekillerde oluşturulmuş hidrofilik yapı içeren ya da çok fazla monomerden oluşan polimer türüdür. Kopolimerik hidrojelin oluşması başlatıcı ve çapraz bağlayıcı ile uygun bir çözücünün kullanılması ile olur Şekil 1.8’de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Kopolimer çeşitleri

İç içe geçmiş ağ yapılı hidrojeller; yapısında bulunan iki farklı çapraz bağlı polimer bileşenlerinden oluşur (Şekil 1.9). Doğrusal şekilde olan polimerik zincirin, çapraz bağlı polimerik yapıya bağlanması ile yarı-IPN hidrojeller oluşturulur (Singhal ve Gupta, 2016).



Şekil 1.9. İç içe geçmiş polimerlerin gösterimi

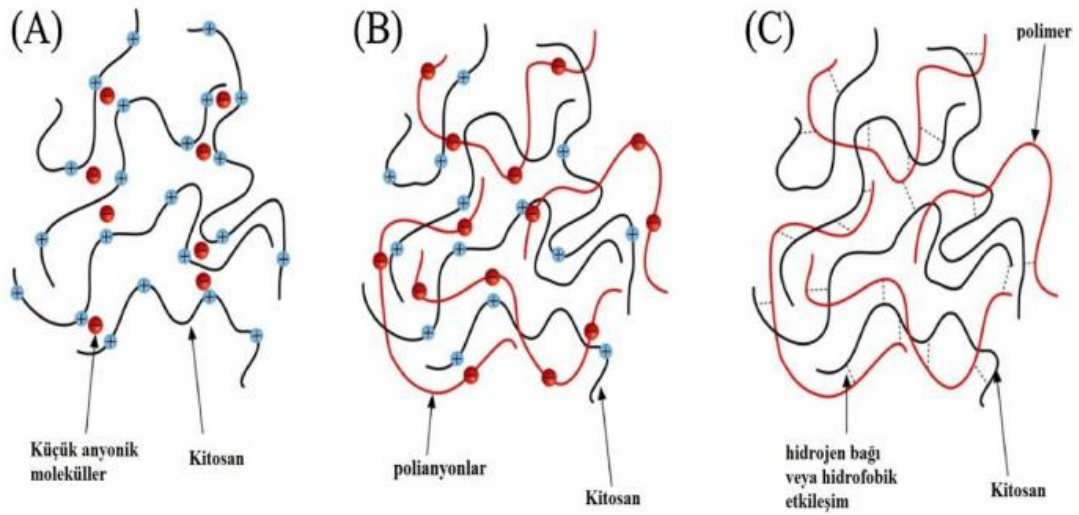
Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma:

- Amorf
- Yarı kristal
- Hidrojen bağlı

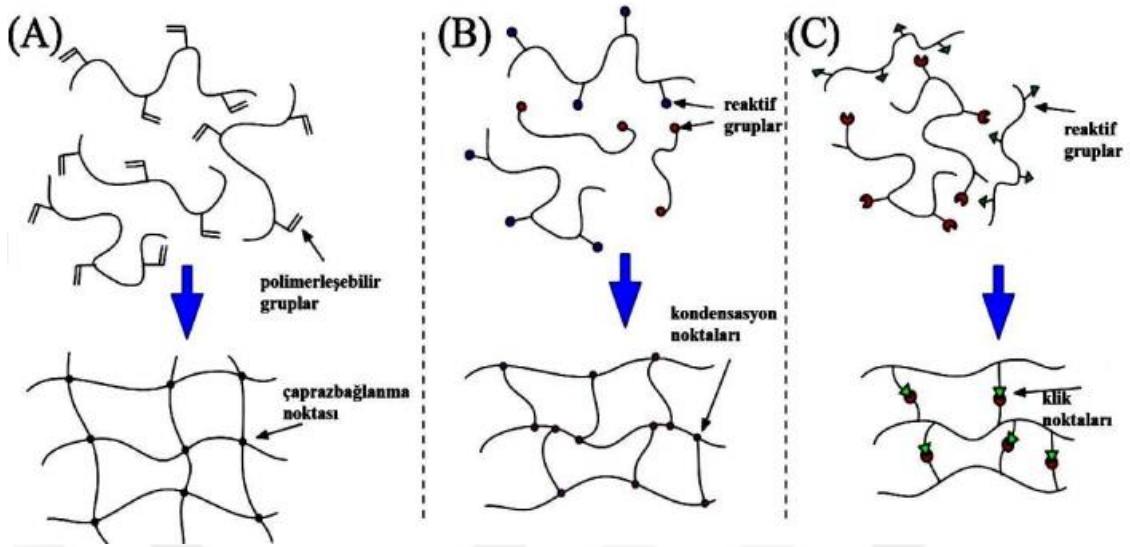
Çapraz bağlanma şekillerine göre sınıflandırma:

- Fiziksel hidrojeller
- Kimyasal hidrojeller

Kimyasal hidrojeller geçici olmayan bağlar oluştururken, fiziksel hidrojeller geçici bağlar oluşturur (Ahmed, 2015). Fiziksel çapraz bağlanma şematik gösterimi Şekil 1.10'da, kimyasal çapraz bağlanma şematik gösterimi Şekil 1.11'de gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Fiziksel çapraz bağ oluşumu (Pellá ve ark., 2018).



Şekil 1.11. Kimyasal çapraz bağ oluşumu (Pellá ve ark., 2018).

Kaynaklarına göre sınıflandırma:

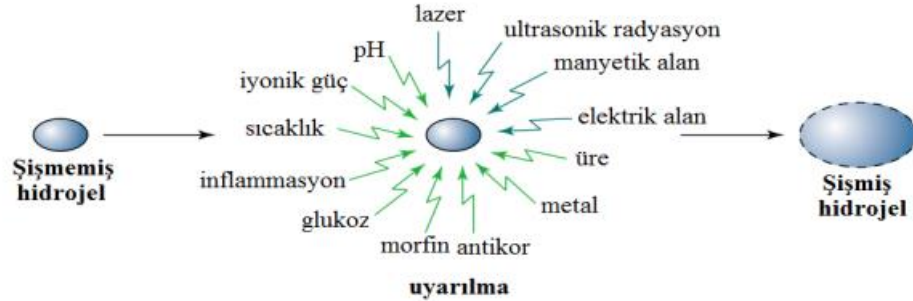
- Doğal hidrojeller
- Sentetik hidrojeller

Yan grup yapısına göre sınıflandırma:

- İyonik olmayan hidrojeller
- İyonik hidrojeller
- Çevresel koşullara verdikleri tepkilere göre sınıflandırma:
- pH duyarlı
- Sıcaklık duyarlı
- Elektrik alana duyarlı
- Manyetik alana duyarlı
- İyonik özelliklere duyarlı

Hidrojeller üç boyutlu ağ yapısından kaynaklı fazla miktarda sıvıyı absorbe edebilir ve şişerler. Şişme durumuna istenilen koşullarda istenilen şekillerde bakılıp kontrolü sağlanabilir. Ortamdaki fiziksel ve kimyasal parametrelere bağlı olarak hacimlerinde ani değişiklikler meydana gelir. Kimyasal uyarılara örnek olarak; pH, iyonik kuvvet ve

çözücü bileşimi verilebilir. Fiziksel uyarılara ise ışık, basınç, elektrik ya da manyetik alan örnek verilebilir (Ahmed, 2015).



Şekil 1.12. Hidrojele etki eden çevresel faktörler (Gupta ve ark., 2002).

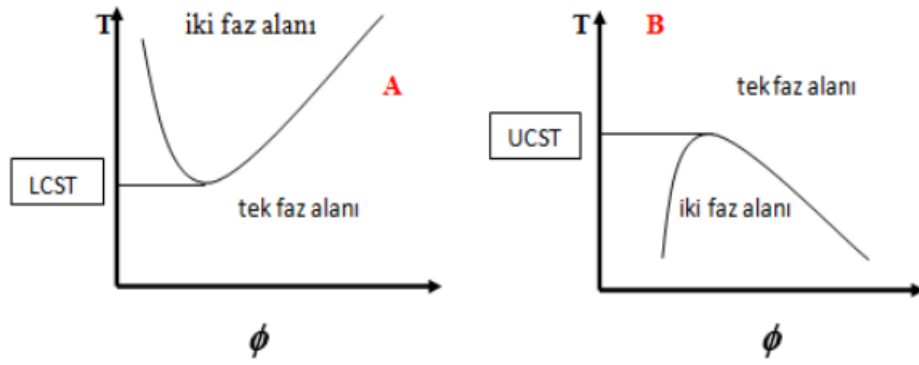
Sıcaklığa duyarlı hidrojeller: Çevrenin sıcaklığına göre farklı tepkiler gösterebilirler. Verdikleri bu tepkilerden şişme kontrolleri basittir (Bromberg ve Ron, 1998).

Niteliklerine iki grupta sınıflandırılması yapılır:

- Negatif olarak sıcaklığa duyarlı
- Pozitif olarak sıcaklığa duyarlı

- Negatif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller: Düşük kritik çözelti sıcaklığı özelliği gösterirler. Böyle bir ortamda hidrojeller şişme davranışı gösterirken, kritik sıcaklığın üstünde büzüşme davranışı gösterirler. Yani bu sıcaklığın altında polimerler ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağları şişmeyi sağlar. Eğer bu sıcaklık kritik sıcaklığın üzerine çıkarılırsa hidrofobik etkileşimler nedeni ile büzüşme meydana gelir. Polimerlerde hidrofilik ve hidrofobik yapıların oranları belirlenerek düşük kritik çözelti sıcaklığı değiştirilebilir (Zrinyi ve ark., 1998).

- Pozitif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller: Bu hidrojeller üst kritik çözelti sıcaklığı özelliği gösterirler. Kritik sıcaklığın altında büzüşme davranışı gösterirken, kritik sıcaklığın üstünde şişme davranışları gösterirler. Örnek olarak poliakrilik asit (PAA) ve poliakrilamid (PAAm) verilebilir.

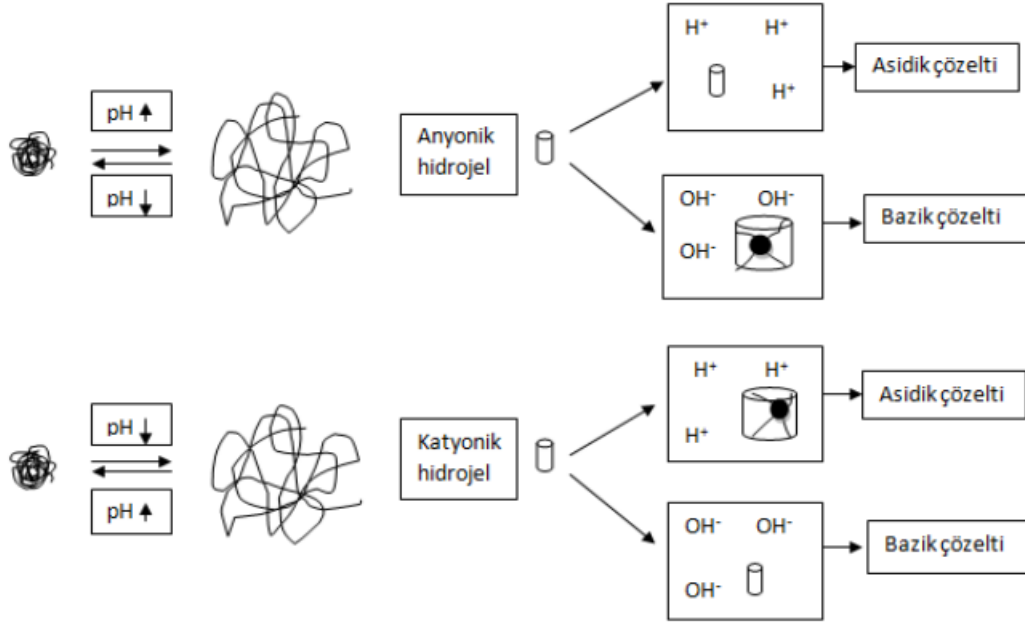


Şekil 1.13. LCST ve UCST faz şeması (Altınışıık, 2011).

pH duyarlı hidrojeller: Bu hidrojeller, ortamdaki pH oranına göre tepki gösteren malzemelerdir. Şişme davranışı, yapıların suyu seven veya suyu sevmeyen kısımların yapısındaki değişimler nedeni ile meydana gelir. pH duyarlı hidrojeller, iki grupta incelenebilir. pH duyarlı hidrojeller Şekil 1.14'te gösterilmiştir.

Anyonik hidrojel: Bu hidrojel grubu karboksilik ve sülfonik asit gruplarını içermektedir.

Kasyonik hidrojel: Bu hidrojel sınıfı genel olarak amin gibi fonksiyonel gruplarını içermektedir.



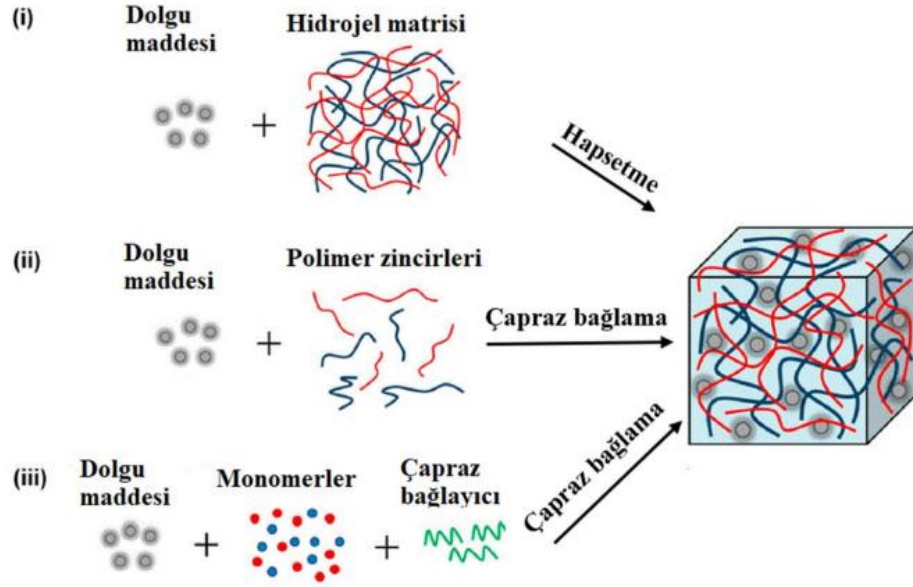
Şekil 1.14. pH duyarlı hidrojellerin gösterimi (Gupta ve ark., 2002).

Elektrik alana duyarlı hidrojeller: Elektrik sinyali duyarlı hidrojeller pH cevabına benzerlikte duyarlılık gösterirler. Bu hidrojeller, gösterilen elektrik sinyaline bağlı olarak şişmeye ve büzüşme davranışları gösterirler. Elektrığe duyarlı hidrojellerin şişme, büzüşme ve bükülme olarak üç çeşit aşaması vardır (Laftah ve ark., 2011).

1.3. Hidrojel Kompozitler

Bu hidrojellerin sentezlenmesi üç metot ile açıklanabilir (Şekil 1.15).

- ✓ Birinci metot (i); kompozit malzemelerin basamaklı yapısını kapsayan önceden oluşturulmuş bir hidrojel matrisine girmesini sağlar.
- ✓ İkinci metot (ii); kompozit malzemelerin polimer çözeltileri ile birleşip çapraz şekilde bağ oluşturmasını kapsar.
- ✓ Üçüncü metot (iii); kompozit malzemelerin eşliğinde monomerlerin aynı zamanda polimerleşme ile çapraz bağ oluşturmasını içerir. Yöntemlerin hepsinde kompozit hidrojeller bir ya da birden çok polimerlerin kullanımı ile hazırlanabilir (Pereira ve ark., 2021).



Şekil 1.15. Hidrojel kompozitlerin sentezlenmesi (Pereira ve ark., 2021).

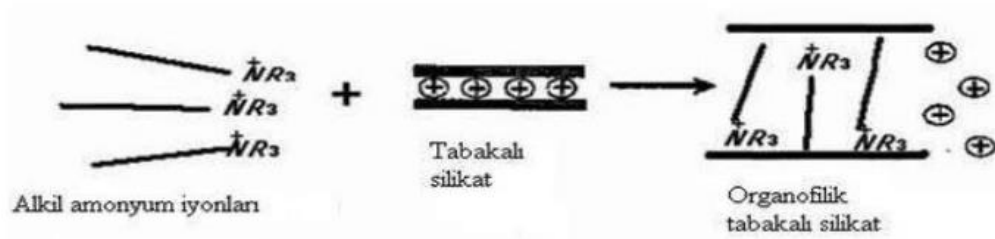
1.4. Killer

Killer tabaka görünümlü yapısı olan, bulunması kolay, pahalı olmayan bileşiklerdir (Ekici ve ark., 2006). Killerin doğada bulunma şekilleri Şekil 1.16’da verilmiştir.



Şekil 1.16. Killerin doğada bulunma şekilleri

Kil tabakaları hidrofilik yapıya sahiptir. Polimer ve kilin etkileşimini arttırmak için killeri modifiye edilir. Modifiye işlemlerinde çoğu zaman amonyum kullanılır. Şekil 1.17’de alkil amonyum iyonları ile tabakalı yapıya sahip silikatların birleşmesi ile organofilik tabakalı silikatların oluşması gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Kilin yük değişim işlemi

Killer ucuz ve kolay bulunabildiğinden kullanımları çok geniştir. Pozitif yüke sahip iyonları rahat bir şekilde adsorplayabilmektedirler. Adsorpsiyon kapasiteleri yüzey genişliklerine ve gözenekli yapının oranına bağlıdır (Öztop ve ark., 2009). Şekil 1.18’de killerin sınıflandırılması verilmiştir.

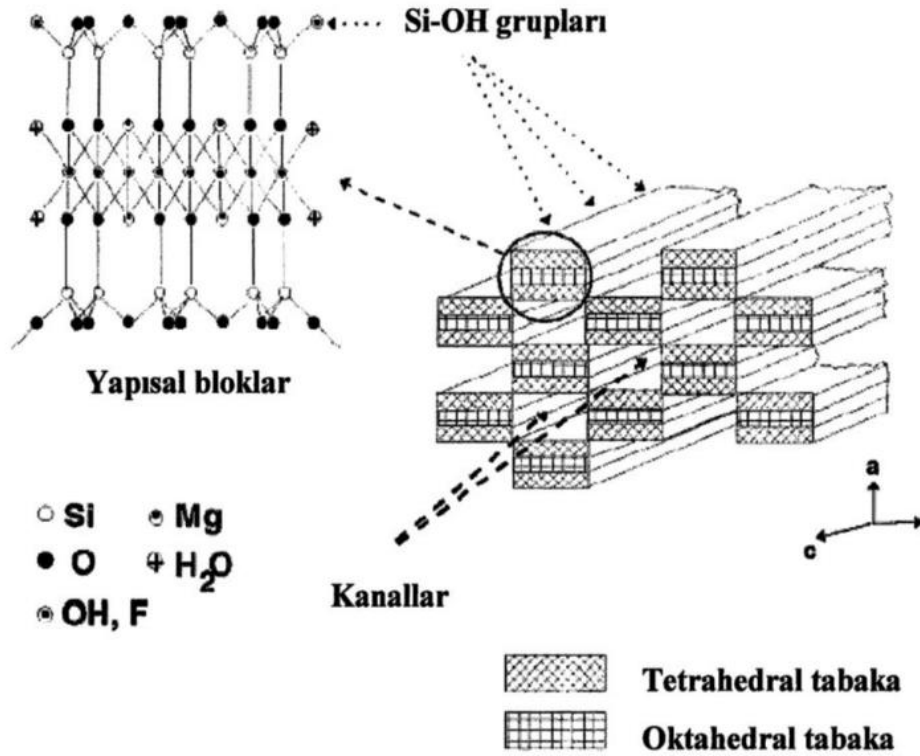


Şekil 1.18. Killerin sınıflandırma şeması

1.4.1. Sepiyolit

Killer tabaka yapılarındaki çeşitli özelliklerine göre montmorillonit, kaolinit, bentonit ve sepiyolit olmak üzere 4 farklı grupta sınıflandırılabilir (Öztop ve ark., 2010). Sepiyolitinin yapısı $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ şeklindedir.

Çevrede katkısız, kil olarak ya da farklı bileşikler ile rastlanılabilir. Düzenli bir yapı olarak aşağı yukarı şeklinde oluşmuş farklı tabakalardan meydana gelen parlak görünümlü bir yapıya sahiptir. Üst tarafta yer alan oksijenler ile aynı tarafta yer alan tetrahedron tabakaları, yatay eksene aynı hizalı şekilde şeritleri meydana getirirken, ters doğrultuda olanlarda oktahedral tabakaları ile birleşerek yatay eksen boyunca tekrarlı, dikey yönde yapılar oluşturmaktadırlar. Bu yatay ve dikey doğrultuların birbirine bağlanarak oluşturdıkları genişlikler yer almaktadır. Şekil 1.19'da sepiyolitinin yapısı yer almaktadır (Giustetto ve ark., 2011).



Şekil 1.19. Sepiyolit malzemesinin gösterimi (Demirbaş, 2006).

Sepiyolit, yapısı gereği birçok alanda kullanıma tercih edilmektedir. Bunlardan bazıları Şekil 1.20’de verilmiştir.



Şekil 1.20. Sepiyolit malzemesinin kullanıldığı yerler (KARABULUT ve KALPAKLI, 2022)

1.5. Hidrojellerin Kullanıldığı Alanlar

Hidrojeller polimerlerden meydana gelen üç boyutlu çapraz bağ oluşturan ağ örgü yapısına sahip malzemelerdir. Yapılarının özelliğinden kaynaklı olarak kütlelerinden fazla suyu bünyelerine alarak şişme özelliği gösterirler. Hidrojellerin fazla suyu yapılarında tutmaları kullanım alanlarını genişletmektedir. Zamanla üzerinde çalışılarak gelişmesi sağlanan hidrojeller gıda, çevre, tıp ve birçok alanda tercih edilip kullanılmaktadır (İsmail, 1999). Hidrojellerin kullanım alanları Şekil 1.21’de gösterilmiştir.



Şekil 1.21. Hidrojellerin kullanıldığı alanlar

Biyomalzeme şeklinde ilk kullanımı lenslerde görülmüştür. Fazlaca oksijen geçirimliliği ve uygun indis özellikleri ile lenslerde kullanılmıştır (Asıl, 2006). Aynı zamanda eczacılık, gıda teknolojisi, kontrollü ilaç salım sistemleri, hayvansal ilaçlar, kozmetik gibi alanlarda kullanımı yaygındır (Mahdavinia ve Asgari, 2013).

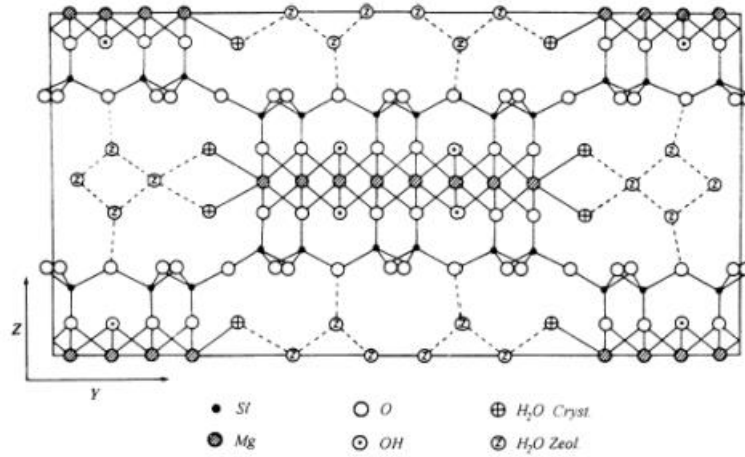
Su tutma ve kirleticilerden arınma gibi özellikleri ile su arıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. Hidrojellerin için kirleticilerden arınmasında metaller haricinde, organik ve organik olmayan boyaların uzaklaştırılması üzerinde durulan konulardır (Weerasundara ve ark., 2021).

Hidrojellerin çok fazla ve çok farklı alanlarda kullanılması günümüzde ve ilerideki araştırmalarda yerini koruyarak çalışmalarını sürecektir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaynaklarda, hidrojeller ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Araştırılan ilgili çalışmalarda genel olarak çeşitli monomer ve yardımcı monomer yanında farklı katkı malzemelerinin kullanımı ile sentezi yapılan hidrojeller ve özellikleri yer almaktadır.

(Zhang ve ark., 2005) yaptıkları bu çalışmada sepiyolit, akrilik asit (AA), akrilamid (AM) ve *N,N'*-metilenbisakrilamid (MBA) bazlı yeni hidrojel kompozitleri, çözelti kopolimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Bu kompozitlerin yapısı, morfolojisi ve sıvı emiciliği FTIR, SEM ve benzerleri aracılığıyla incelenmiştir. Sepiyolitin, çapraz bağlayıcı içeriğinin, başlatıcı dozajının, AA nötralizasyon derecesinin ve AA/AM molar oranının damıtılmış su emiciliği (Qw), fizyolojik salin solüsyonu emiciliği (Qp) üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Sonuçlar iğne şeklindeki sepiyolitin nano ölçekte dağıldığını ve sepiyolit yüzeyinde AA ve/veya AM aşılmasının meydana geldiğini göstermiştir. Sepiyolit içermeyen hidrojel ile karşılaştırıldığında, sepiyolit sıvı emiciliğine katkıda bulunmuştur ve %15.0 ağırlık içeriğinde Qw ve Qp sırasıyla %11.6 ve %14.5'e kadar yükselmiştir.

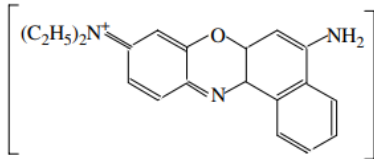
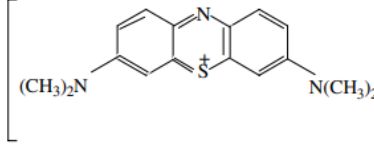
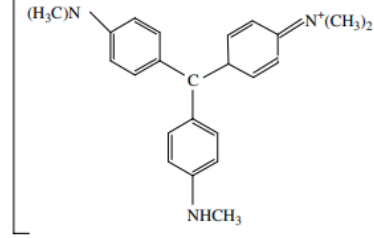


Şekil 2.1. Düzlemde sepiyolit malzemesinin görünümü (Zhang ve ark., 2005).

(Öztop ve ark., 2010) yapmış oldukları bu çalışmada invertazın immobilizasyonu için poli(akrilamid/maleik asit) sepiyolit (PAMS) kompozit hidrojelini hazırlamışlardır. Yapılan bu çalışmada FTIR analizine bakıldığında, -OH, -COOH, Si-OH gibi kompozitin karakteristik bantları sepiyolit ve maleik asit kanıtı göstermiştir. TGA analizinde, kompozitin su kaybı, amid yan gruplarının ayrışması ve ana zincir bölgelerinin parçalanması bulunmuştur. Denge şişmesi, başlangıç şişme hızı, difüzyon

üssü ve difüzyon katsayısı parametreleri, damıtılmış sudaki şişme deneylerinden hesaplanmış ve değerlendirilmiştir. İnvertaz, adsorpsiyon yoluyla PAMS üzerine immobilize edilmiş ve poli(akrilamid/maleik asit)–sepiolit–invertaz (PAMSI) hazırlamışlardır. Serbest invertaz ve PAMSI için optimum pH, optimum sıcaklık değerleri bulunmuş olup serbest invertaz ve PAMSI'nin K_m değerlerinin sırasıyla 11.3 ve 34.1 mM olduğu bulunmuştur. V_{max} değeri sırasıyla serbest invertaz için 2.0 l mol min⁻¹ ve PAMSI için 13.9 l mol min⁻¹ olarak bulunmuş olup PAMSI hidrojelinin mükemmel sıcaklık, çalışma ve depolama kararlılığını gösterdiği görülmüştür.

(Ekici ve ark., 2006) bu çalışmalarında sepiyolit-kil varlığında poliakrilamid (PAAm) esaslı kompozit hidrojellerin sentezini yapmışlardır. Poli(akrilamid-sepiyolit) (AAm/Sep) kompozit hidrojinin şişme ve boya adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Şişme ve difüzyon parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen kompozitin denge şişme derecesinin AAm jeline göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Kompozit ve kompozit boya sistemlerinin spektroskopik analizi FTIR yöntemi ile yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde, Giles sınıflandırma sisteminde kompozit jel adsorpsiyon izotermi için S (Sigmoidal) tipi bulunmuştur. Adsorpsiyon çalışmaları, AAm/Sep kompozit hidrojel üzerindeki adsorbe edilen boyaların miktarları sırası ile arttığı görülmüştür; BB-12 > BB-9 > BV-1. Kompozit hidrojinin, daha fazla su ve boya tutmak için çevresel uygulama için iyi bir seçenek olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

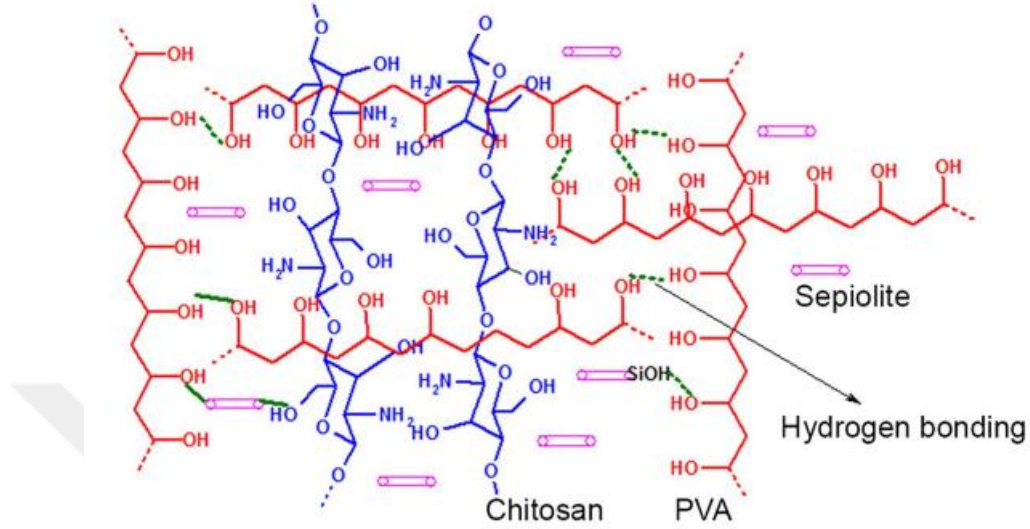
Dye	Chemical formula	Molar mass /g mol ⁻¹	λ_{max} , nm
BB-12		354.0	600
BB-9		320.0	665
BV-1		394.0	560

Şekil 2.2. Çalışmada kullanılmış olan boya malzemelerinin nitelikleri (Ekici ve ark., 2006).

(Taşar ve ark., 2015) yapmış oldukları bu çalışmada kil varlığında kompozit polimerik jeller sentezlemişlerdir. Sentezlenen hidrojjellerin şişme, büzülme kinetikleri, su içerisindeki şişme değerleri ve sıcaklığa bağlı olarak şişme davranışlarına bakmışlardır. Şişme davranışına 25 °C’de, büzülme davranışına 80 °C’de gravimetri yöntemi ile bakılmıştır. Farklı boyar maddeleri içeren çözeltiler içerisinde hidrojel ile kil polimer kompozit jelin 25 °C’de, adsorpsiyon verimi ve kapasitelerine bakılarak boyar madde hesapları yapılmıştır. Malzemenin yapısına eklenen kil mineralinin şişme yüzdesini azalttığı görülmüştür. Adsorpsiyon verimi ve kapasitesi ise kil minerali eklenmiş jelde daha fazla görülmüştür.

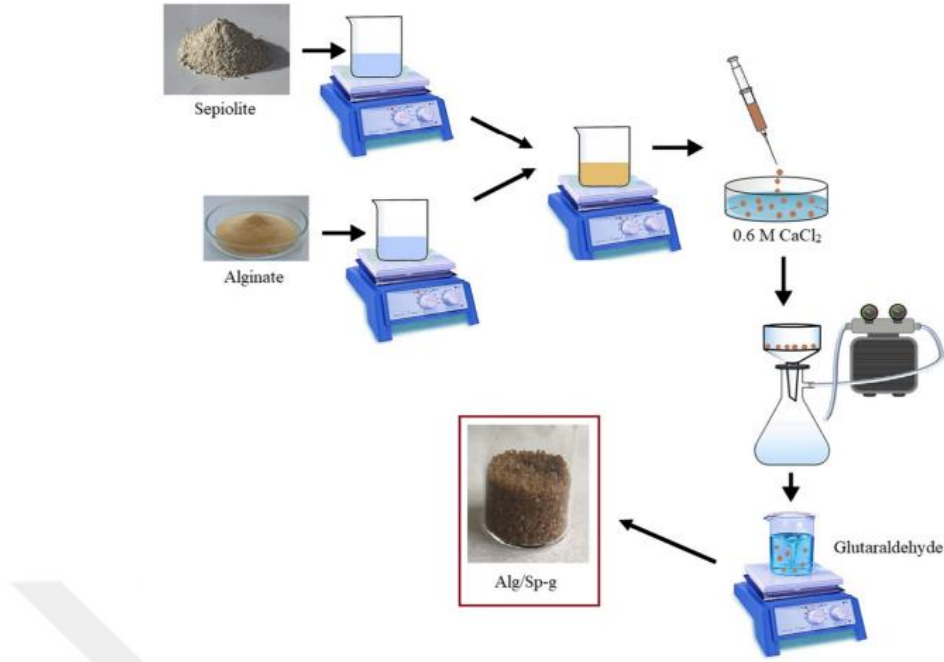
(Mahdavinia ve ark., 2016) yaptıkları bu çalışmada kitosan/polivinil alkol (PVA)/sepiyolit nanokompozit filmlerini, çözelti karıştırma yoluyla hazırlamışlardır. Nanokompozitlerin yapıları, TEM, SEM, termogravimetrik analiz, XRD ve FTIR ile karakterize edilmiştir. SEM ve TEM mikrografları, hidrojel nanokompozitlerde iğne tipi bir sepiyolit nanokil dağılımını doğrulamıştır. Sepiyolit ve kitosan/PVA ağırlık oranının nanokompozitlerin şişmesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Nanokompozitlerin su emiciliği, sepiyolit nanokil kullanılarak azaltılmıştır. Yüksek kitosan içeriğine sahip nanokompozitler yüksek şişme kapasitesi göstermiştir. Nanokompozit filmler, asidik pH altında maksimum su emiciliği ile pH'a bağlı şişme davranışı göstermiştir. Sefazolinin

nanokompozitlerden salınması pH 7.4'te değerlendirilmiştir. Salınan ilaç içeriği hem sepiyolit miktarından hem de kitosan/PVA ağırlık oranından etkilenmiştir. Nanokompozit filmler, saf hidrojel filminden daha fazla sefazolin salmıştır.



Şekil 2.3. Kompozit hidrojel yapısının gösterimi (Mahdavinia ve ark., 2016).

(Parlayıcı, 2023) yaptığı bu çalışmada aljinat bazlı kompozitlerin sentezinde biyopolimer matriks olarak aljinat (Alg), çapraz bağlayıcı olarak sepiolit (Sp) ve glutaraldehitten oluşan yeni malzemeler elde edilmiştir. Sentezlenen yeni glutaraldehit çapraz bağlı aljinat/sepiolit hidrojel kapsülleri (Alg/Sp-g) kullanılarak metilen mavisi (MB), malakit yeşili (MG) ve metil menekşenin (MV) sulu ortamdan adsorpsiyon prosesi ile giderimi araştırılmıştır. Boyanın yoğunluğu, bağlantı zamanı, adsorban oranı, çözeltinin pH değeri gibi adsorpsiyon sürecine etki eden bulgular incelenmiştir. Deneysel veriler elde etmiştir. Metilen mavisi, malakit yeşili ve metil morun Alg/Sp-g ile adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci mertebe kinetiği için daha uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir izotermine göre MB, MG ve MV'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 294,1, 122,0 ve 357,1 mg/g şeklinde bulunmuştur. Adsorpsiyonun termodinamik değerlendirmesi, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve kendi halinden meydana geldiği anlaşılmıştır.



Şekil 2.4. Alg/Sp-g'nin hazırlanması (Parlayıcı, 2023).

Kompozit hidrojellerin şişme ve soğurma özelliklerini araştırma amacı ile (Karadağ ve ark., 2016) çalışmalarını yapmışlardır. Yapmış oldukları bu çalışmada çapraz bağlayıcı olarak poli(etilen glikol)diakrilat ve başlatıcı olarak amonyum persülfat/ N,N,N',N' tetra metilendiamin kullanarak hidrojel sentezini gerçekleştirmişlerdir. Şişme ölçümlerini 25 °C'de yapmışlardır. Şişme ve difüzyon hesaplamalarını yaptıktan sonra sonuçlar üzerinde çıkarımlar yapmışlardır. Denge şişme yüzdeleri en az 7,175 ile en fazla 10,883 olarak bulmuşlardır. FTIR ve SEM analizleri ile karakterizasyon özelliklerini incelemişlerdir. Denge sorpsiyon çalışmalarını yapmak için hidrojellerin adsorpsiyon yüzdeleri, boya giderim kapasitesi ve dağılma katsayısı incelemişlerdir. Adsorpsiyon yüzde verilerini %31 ve %94.57 değerleri arasında bulmuşlardır. Yaptıkları bu inceleme ve araştırmalara göre sentezlemiş oldukları hidrojellerin boya sorbentlerinde kullanılabilir olduğunu görmüşlerdir.

(Killeen ve ark., 2012) yapmış oldukları bu çalışmada ağırlıkça %0-10 sepiyolit , poli(vinil alkol) (PVA) ve poli (arilik asit) kullanarak kompozit hidrojeller sentezlemişlerdir. Sentezlenen hidrojellerin karakterizasyon özellikleri SEM ve FTIR ile incelenmiştir. Sepiyolitin ilavesi ile PVA yapısının gözenek genişliği, gerilmesi ve kırılma enerjisinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu olumlu etki PVA ile sepiyolit

etkileşiminin güçlü olması ve sepiyolitlerin matris içerisinde iyi bir şekilde dağıldığını göstermiştir.

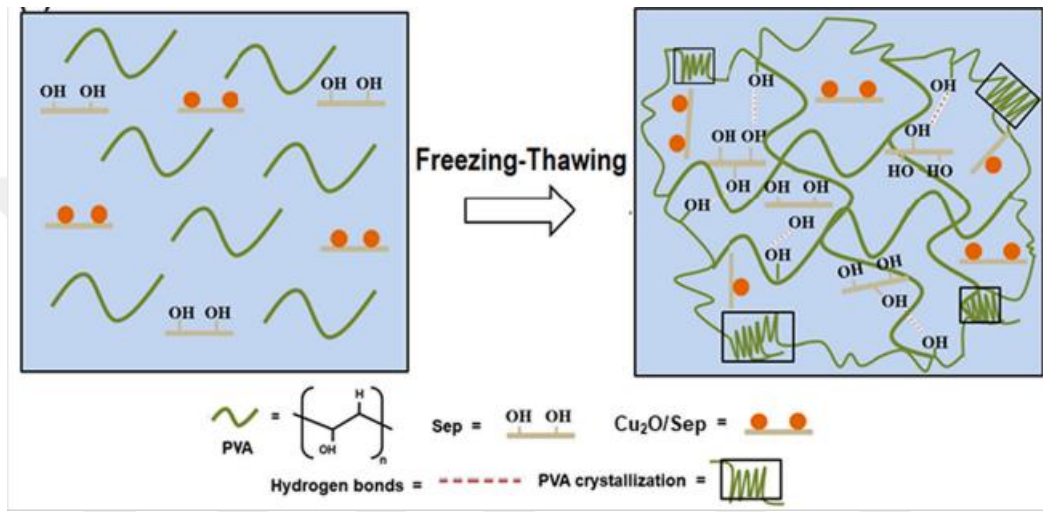
(Xu ve ark., 2014) akrilamid (Am) ve N vinil pirolidon kullanarak kopolimer sentezlemişlerdir. Kopolimerlerin karakterizasyon niteliklerini FTIR ve H-NMR ile incelemişlerdir. NVP'nin termal bozunmadaki halini inceleyebilmek adına DSC, TGA ve birleştirilmiş TGA-FTIR yöntemlerinden yararlanmışlardır. Kopolimer için camı geçiş sıcaklığı (T_g) ölçümü yapıldığında 18 °C'lik artış meydana gelmiştir. Bu durumda %10 NVP içeren kompozitin daha termal kararlılıkta olduğunu göstermiştir. TGA-FTIR analizinde amonyak ve amidler gibi düşük sıcaklıktaki piroliz ürünlerin 400 °C'de bölünene kadar yavaşladığı görülmüştür. Tüm bu sonuçlara göre NVP malzemesinin amidler ile bağ oluşturduğu ve aynı zamanda ısının etkisi ile moleküller arasında çapraz bağ oluşumunu sağladığı görülmüştür.

(Altinisik ve Yurdakoc, 2014) yapmış oldukları bu çalışmada tartarik asit varlığında kitosan ve poli(vinil alkol) içerikli hidrojel filmler sentezlemişlerdir. CVT olarak belirtilen bu hidrojel filmlerin SEM, FTIR, XRD analizleri yapılarak karakterizasyon özelliklerine bakılmıştır. Şişme kapasitelerine farklı pH ve sıcaklıklarda bakılmıştır. Şişme kapasiteleri asidik ortamda artış gösterirken alkali ortamda azalma göstermiştir. Aynı zamanda sentezlenen hidrojeller KCl/HCl ve PBS tampon çözeltileri içerisinde amoksisilin salımı için kullanılmıştır.

Hidrojeller birçok alanda olduğu gibi tarım alanında da tercih edilmektedir. (Saraydin ve ark., 1998) yapmış oldukları bu çalışmada Poli(akrilamid/krotonik asit) (Aam/CA) hidrojellerini sentezleyerek tarımda salınım uygulamalarını incelemişlerdir. Zirai kimyasal içeren AAm/CA hidrojellerini birbirinden farklı krotonik asit bileşimleri ve γ -ışını dozu ile hazırlamışlardır. Amonyum sülfat, potasyum nitrat ve amonyum nitrat gibi gübreler polimer işleminin besleme adımında eklenerek jellere tutunması sağlanmıştır. Şişme kapasitelerinin incelendiği ortam sıcaklığı 25°C'dir. Difüzyon üssü ve katsayısı, şişme sabiti, maksimum şişme gibi değerlerin sonuçları elde edilmiştir. Denge şişme yüzdelere su ortamında bakılmıştır ve değerler en az %1020 ile en fazla %1840 olarak bulunmuştur. Salınım yapılan zirai kimyasallarının yoğunlaşma oranlarına iletkenlik parametresi ile bakılmıştır. Sonuç olarak zirai kimyasal içeren AAm/CA hidrojellerde krotonik asit miktarlarının artması ile salınımları artmıştır.

Günümüzde yaralarda oluşan enfeksiyonlar büyük bir sorun yaratmaktadır. (Ul Ain ve ark., 2022) yara tedavisinde pansuman malzemelerinde kullanmak amaçlı

nanokompozit hidrojeller sentezlemişlerdir. Yapılan bu çalışmada bakır oksit nanoparçacıkları aşılınmış sepiyolit ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Sep}$) ve poli (vinil alkol) malzemeleri ile nanokompozit hidrojel donma- çözülme metodu ile hazırlanmıştır. Sentezlenen hidrojellerin antibakteriyel, mekanik, fiziksel ve yapısal nitelikleri belirlenmiştir. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Sep}$ kullanılması ile şişme kapasitesi, denge şişme yüzdesi artmıştır. Aynı zamanda hidrojel $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Sep}$ kullanılması ile fazla uzama ve gerime mukavemeti göstermişlerdir.



Şekil 2.5. Hidrojel kompozitlerin oluşumu (Ul Ain ve ark., 2022).

Yapılmış olan literatür taramalarından görüldüğü gibi hidrojellerin birçok alanda birbirinden farklı metotlar ile çalışmaları yer almaktadır. Farklı monomer ve farklı dolgu malzemeleri kullanılarak hazırlanan hidrojellerin değişen özellikleri incelenmiş olup aynı zamanda ne tür alanlarda yararlanılabileceğinin araştırması yapılmıştır.

Yapılan bu tez çalışmasında ise Aam içerikli, yardımcı monomer olarak Aa – Sa kullanılarak ve katkı malzemeleri olarak sepiyolit ve modifiye sepiyolit eklenerek hidrojel kompozitler sentezlenmiştir. Bu hidrojel kompozitlerin çeşitli karakterizasyonları yapılarak özellikleri araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında yapılan tüm deneyler Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği araştırma laboratuvarında yapılmış olup; XRD, SEM, FTIR ve TGA analizleri de Selçuk Üniversitesi İLTEK'te yapılmıştır.

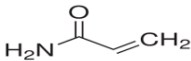
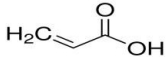
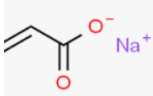
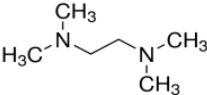
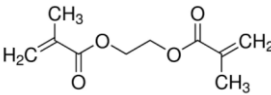
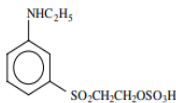
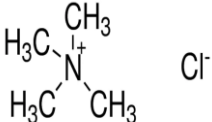
3.1. Hidrojel Sentezinde Kullanılan Kimyasallar

- Akrilamid [AAm, Sigma-Aldrich, C_3H_5NO]; monomer
- Akrilik asit [Aa, Sigma-Aldrich, $C_3H_4O_2$]; monomer
- Sodyum akrilat [Sa, Sigma-Aldrich, $H_2C=CHCO_2Na$]; monomer
- Etilen glikol dimetilakrilat [EGDMA, Sigma-Aldrich, $C_{10}H_{14}O_4$]; çapraz bağlayıcı
- Amonyum persülfat [APS, Sigma-Aldrich, $(NH_4)_2S_2O_8$]; başlatıcı
- N,N,N',N'-tetrametil-etilen-1,2-diamin [TEMED, Sigma-Aldrich, $C_6H_{16}N_2$]; hızlandırıcı
- Sepiyolit [Sp, $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$]; dolgu malzemesi
- Tetra Metil Amonyum Klorür (TMAC, $C_4H_{12}ClN$); modifikasyon ajanı olarak kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasalların özellikleri

Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrojellerin sentez aşamasında yararlanılan malzemeler

Bileşen	Yapısal Formül	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı g/mol
Akrilamid (AAm)		C_3H_5NO	71,08
Akrilik asit (Aa)		$C_3H_4O_2$	72.06
Sodyum akrilat (Sa)		$C_3H_4O_2.Na$	94.04
Amonyum persülfat (APS)		$(NH_4)_2S_2O_8$	228.20
N,N,N',N'-tetrametil-etilen1,2-diamin (TEMED)		$C_6H_{16}N_2$	116.20
Sepiyolit (S)		$Si_{12}(Mg_9)O_{30}(OH_6)(OH_2)_4.6H_2O$	179.49
Tetra Metil Amonyum Klorür (TMAC)		$C_4H_{12}ClN$	109.6

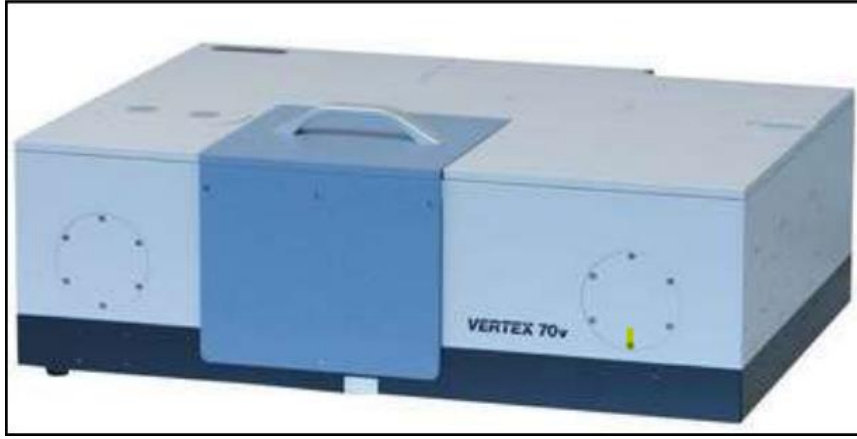
3.2. Kullanılan Ekipmanlar

3.2.1. Etüv

Hazırlanan jellerin kurutulması için kullanılmıştır.

3.2.2. Analitik terazi

Sentez yapılırken kullanılan malzemelerin tartılmasında, denge şişme yüzdesi ölçümlerinde ve şişme testlerinde hesapların yapılabilmesi için analitik terazi kullanılmıştır.



Şekil 3.2. FTIR analiz cihazı (Bruker, 2019b)

3.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Hidrojellerin morfolojik özellikleri SEM cihazı ile görüntülenmiştir.



Şekil 3.3. SEM cihazı (Zeiss, 2019)

3.2.7. X-ışınları difraktometresi (XRD)

Hidrojin kristal/amorf yapısının belirlenmesinde kullanılmıştır.



Şekil 3.4. XRD cihazı (Bruker, 2019a)

3.3. Hidrojellerin Hazırlanması

Yapılan bu deneysel çalışmada AAm esaslı jeller monomer ve yardımcı monomerin çapraz bağlanmasıyla serbest radikalik polimerizasyon metodu kullanılarak sentezlenmiştir.

Akrilik asit ve sodyum metakrilat yardımcı monomerler kullanılarak iki farklı şekilde sentez çalışmaları yapılmıştır.

3.3.1. Aam/Aa hidrojin hazırlanması

Monomer olarak kullanılan Aam'den 0,7 g ve saf sudan 5 mL alınarak manyetik karıştırıcılı ortamda üç boyunlu balon içerisine eklenmiştir. 400 rpm hızda homojen karışım elde edilinceye kadar karışması sağlanmıştır. Sonrasında sırası ile 0,7 g Aa, 0,025g APS ve 100 µL TEMED eklenerek 60 °C'de 45 dakika boyunca karışması sağlanarak hidrojinler sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojinler saf su ile 2 gün boyunca oda sıcaklığında yıkanarak safsızlıklarından arındırılmıştır. Yıkama işlemi gerçekleşip şişen hidrojinler 60 °C'de etüv içerisinde kütlesi sabit hale gelene kadar kurutulmuştur.

Sepiyolit katkılı hidrojellerin hazırlanması:

Üç boyunlu balon içerisine 10 mL saf su ve sepiyolit malzemesinden farklı miktarlarda (%1, %3, %5 ve %10) eklenerek yaklaşık 2 saat boyunca homojen çözelti elde edilinceye kadar karışması sağlanmıştır. Daha sonra hidrojel sentezindeki adımlar sırasıyla uygulanarak sepiyolit katkılı hidrojeller hazırlanmıştır.

Modifiye sepiyolit katkılı hidrojellerin hazırlanması:

Sepiyolit malzemesi TMAC (yüzey aktif madde) ile modifiye edilmiş olup AgNO_3 ile ortamdaki Cl^- iyonlarının uzaklaşıp uzaklaşmadığı kontrol edilerek çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin çökmesinin ardından süzme işlemi ile modifiye edilen sepiyolit alınmıştır. 50°C 'de etüve koyularak kuru hale getirilmiştir. Hazırlanan kuru haldeki modifiye sepiyolitten %1, %3, %5 ve %10 oranlarında alınıp 10 mL saf su üzerine eklenerek manyetik karıştırıcıda homojen hale gelene kadar karışması sağlanmıştır. Sentez için geri kalan adımlar hidrojel sentezi ile aynı olup farklı oranlarda modifiye katkılı hidrojeller hazırlanmıştır.

3.3.2. Aam/Sa hidrojinin hazırlanması

Monomer olarak kullanılan Aam'den 0,7 g ve saf sudan 5 mL alınarak manyetik karıştırıcılı ortamda üç boyunlu balon içerisine eklenmiştir. 400 rpm hızda homojen karışım elde edilinceye kadar karışması sağlanmıştır. Sonrasında sırası ile 2,1 g Sa, 0,025g APS ve 100 μL TEMED eklenerek 60°C 'de 45 dakika boyunca karışması sağlanarak hidrojeller sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojeller saf su ile 2 gün boyunca oda sıcaklığında yıkanarak safsızlıklarından arındırılmıştır. Yıkama işlemi gerçekleşip şişen hidrojeller 60°C 'de etüv içerisinde kütlesi sabit hale gelene kadar kurutulmuştur.

Sepiyolit katkılı hidrojellerin hazırlanması:

Üç boyunlu balon içerisine 10 mL saf su ve sepiyolit malzemesinden farklı miktarlarda (%1, %3, %5 ve %10) eklenerek yaklaşık 2 saat boyunca homojen çözelti elde edilinceye kadar karışması sağlanmıştır. Daha sonra hidrojel sentezindeki adımlar sırasıyla uygulanarak sepiyolit katkılı hidrojeller hazırlanmıştır.

Modifiye sepiyolit katkılı hidrojellerin hazırlanması:

Sepiyolit malzemesi TMAC (yüzey aktif madde) ile modifiye edilmiş olup AgNO_3 ile ortamdaki Cl^- iyonlarının uzaklaşıp uzaklaşmadığı kontrol edilerek çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin çökmesi ardından süzülme işlemi ile modifiye edilen sepiyolit alınmıştır. 50°C 'de etüve koyularak kuru hale getirilmiştir. Hazırlanan kuru haldeki modifiye sepiyolitten %1, %3, %5 ve %10 oranlarında alınıp 10 mL saf su

üzerine eklenerek manyetik karıştırıcıda homojen hale gelene kadar karışması sağlanmıştır. Sentez için geri kalan adımlar hidrojel sentezi ile aynı olup farklı oranlarda modifiye katkılı hidrojeller hazırlanmıştır.

3.4. Hidrojellerin Özelliklerinin İncelenmesi

Hidrojellerin denge şişme karakterleri tea-bag yöntemi ile oda şartlarında incelenmiştir (Lu ve ark., 2015). Hidrojelden 0,06 g alınarak tea-bag içerisine daldırıldıktan sonra saf su içerisine bırakılmıştır. Belirlenmiş süreler içerisinde (0-5-10-15-20-30-45-60-90-120-240-360-480-1440 dk) sudan çıkarılmıştır. Süzgeç kağıdı üzerinde fazla sıvısı alınarak hassas terazide tartımı yapıp sonuçlar not alınmıştır. Belirli denge oranına gelene kadar bahsedilen zaman aralıklarında tartım işlemine devam edilmiştir. Şişme yüzde oranı (%S_t) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\%S_t = (m_t - m_0) / m_0 \times 100 \quad (3.1)$$

m_t (g); hidrojin herhangi bir zamandaki kütlesi

m_0 (g); kuru hidrojin kütlesi

Denge şişme değerine ulaşan hidrojellerin denge şişme yüzdesi (%DS) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$DS\% = (m_d - m_0) / m_0 \times 100 \quad (3.2)$$

m_d (g); dengedeki hidrojin kütlesi

Hidrojellerin denge sıvı içerikleri (DSİ) ise belirtilen formül kullanılarak bulunmuştur.

$$DSİ = (m_d - m_0) / m_d \quad (3.3)$$

Hidrojellerin saf sudaki şişme davranışları ve difüzyon türü aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (3.4)$$

F ; şişme kesri

M_t ; hidrojinin t zamanındaki sıvı kütlesi

M_d ; hidrojinin denge anındaki sıvı kütlesi

k ; difüzyon tipine bağı sabit

n ; difüzyon üsteli

$\ln F - \ln t$ grafiğinde belirlenen doğrunun eğimi hesaplanarak difüzyon parametre değeri bulunur. Hesaplama yapılırken F değerinin 0,6'dan küçük olduğu durumlarda işlem yapılır (Ibraeva ve ark., 2015).

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR), moleküler bağların yapısı, bağ oluşma noktaları ve yapının organik olup olmadığının belirlenmesinde kullanılır.

X-ışınları kırınımı (XRD), hidrojinin yapısındaki kristal örgülerin belirlenmesinde kullanılmıştır. Foton-madde etkileşmesinden ortaya çıkan karakteristik X ışınlarının nicel ve nitel değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM), hidrojinin morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Yüksek vakum altında elektronların malzemeye gönderilerek etkileşim sonucunda görüntüye ulaşılır.

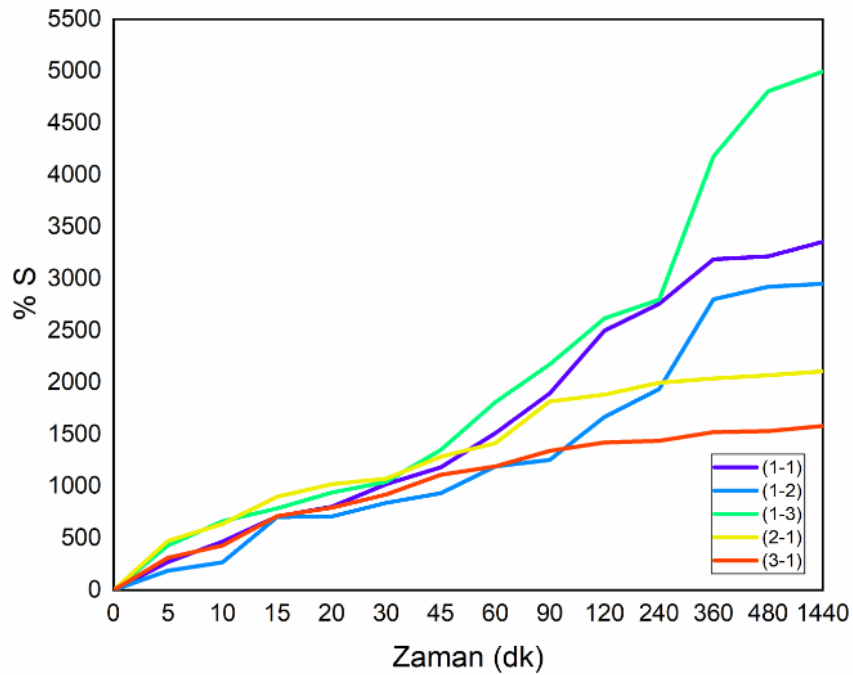
Termogravimetrik analiz (TGA), numunelerde sıcaklığın ya da zamana bağı olarak oluşan ağırlık değişikliklerinin tanımlanmasında kullanılmıştır. Bu analiz ağırlık, sıcaklık ve sıcaklık değişiminin yüksek hassasiyetli ölçümlerine bağıdır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Hidrojellerin Denge Şişme Davranışının Araştırılması

Bu çalışmada hidrojellerin şişme davranışını belirlemek için tea-bag metodu uygulanmıştır. Şişme kapasitesinin hesaplanabilmesi için öncelikle hassas terazide kuru hidrojelin (m_0) tartımı alınmıştır. Daha sonra ıslak bezin darası alınarak kuru hidrojeller bezin içerisine yerleştirilmiştir. Hidrojeller, belirli zaman aralıklarında içerisinde saf su ya da farklı çözeltiler bulunan behere daldırılarak bezin ıslak tartımı alınarak (m_t) sonuç kaydedilmiştir. Bu işlem hidrojellerin 0-5-10-15-20-30-45-60-90-120-240-360-480-1440 ve 2880 dk sonunda tekrar edilerek denge şişme yüzdesi hesaplanmıştır.

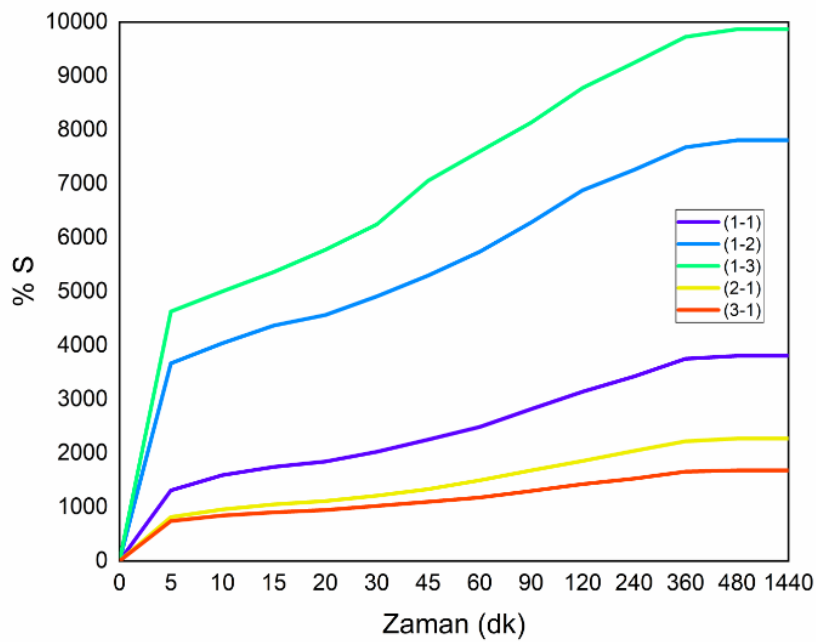
Hidrojel sentezinde ilk aşama olarak Aam ve Aa monomerlerinin farklı mol oranlarında hidrojeller sentezlenerek denge şişme yüzdesi (%S) hesaplanmıştır. Aam/Aa monomerleri için sırasıyla molce (1-1), (1-2), (1-3), (2-1) ve (3-1) oranlarında hidrojeller sentezlenmiştir. Tüm mol oranlarında hidrojellerin oluştuğu görülmüştür. Aam/Aa monomerleri için farklı mol oranlarında sentezlenen hidrojellerin saf suda yüzde şişme değerleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Aam/Aa monomerlerinin farklı mol oranlarındaki saf suda yüzde şişme değerleri

Şekil 4.1 incelediğinde Aam monomerinin mol oranı arttıkça şişme kapasitesinin düştüğü görülmüştür. Aa monomerinin mol oranı artırıldığında ise şişme kapasitesini artırdığı görülmüştür. En yüksek denge şişme değerinin %4995 ile molce (1-3) oranında olup en düşük denge şişme değeri molce (3-1) oranındadır. Böylece en yüksek denge şişme değerine sahip molce (3-1) oranında hidrojjeller sentezlenmiştir.

Aynı şekilde Aam ve Sa monomerleri içinde farklı mol oranlarında hidrojjeller sentezlenerek %S hesaplanmıştır. Aam/Sa monomerleri içinde aynı mol oranlarında sırasıyla molce (1-1), (1-2), (1-3), (2-1) ve (3-1) oranlarında hidrojjeller sentezlenmiştir. AAm/Aa monomerlerinde olduğu gibi tüm oranlarında jelleşme görülmüş olup hidrojjeller sentezlenmiştir. Aam/Sa monomerleri için farklı mol oranlarında sentezlenen hidrojjellerin saf suda yüzde şişme oranları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

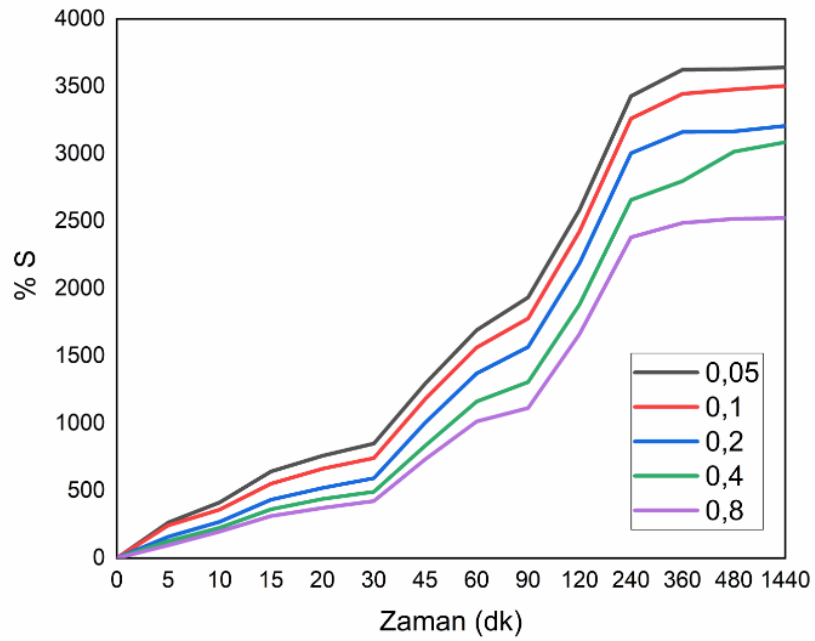


Şekil 4.2. Aam/Sa monomerlerinin farklı mol oranlarındaki saf suda yüzde şişme değerleri

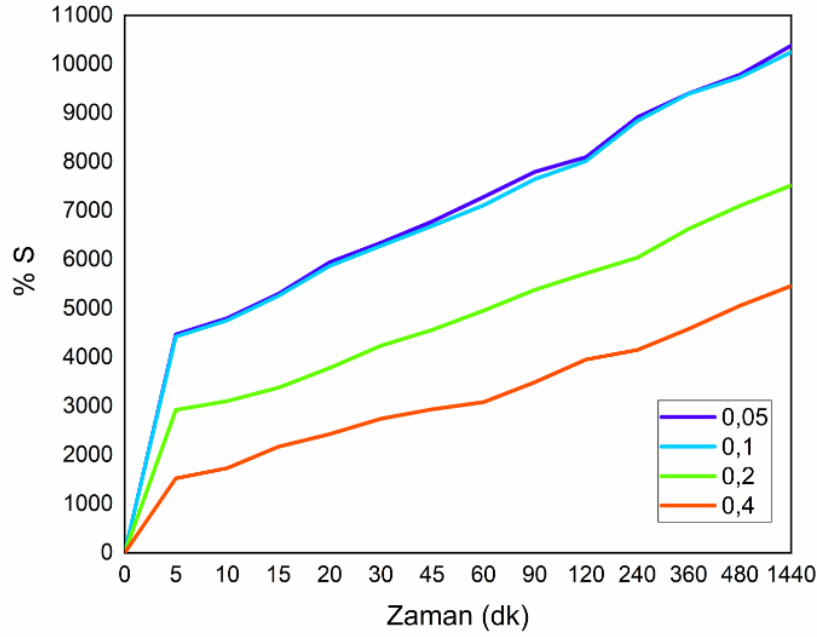
Şekil 4.2 incelediğinde Aam mol oranı arttıkça hidrojjellerin şişme kapasitesinin düştüğünü, Sa mol oranı arttıkça ise şişme kapasitesinin arttığı görülmüştür. En yüksek yüzde şişme değerinin %9869 ile molce (1-3) oranda olduğu, en düşük yüzde şişme değerinin ise molce (3-1) oranda olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara bakılarak AAm/Sa

monomerleri için en yüksek şişme kapasitesine sahip molce (1-3) oranında hidrojeller sentezlenmiştir.

Aam/Aa ve Aam/Sa esaslı hidrojellerin optimum monomer oranları belirlenirken ağırlıkça %0,1 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak hidrojeller sentezlenmiştir. İkinci aşama olarak ağırlıkça farklı oranlarda çapraz bağlayıcı kullanılarak hidrojeller sentezlenmiştir. Farklı mol oranlarında çapraz bağlayıcı eklenerek oluşturulan Aam/Aa ve Aam/Sa esaslı hidrojellerin saf suda yüzde şişme değerleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren Aam/Aa hidrojel için saf suda yüzde şişme oranları

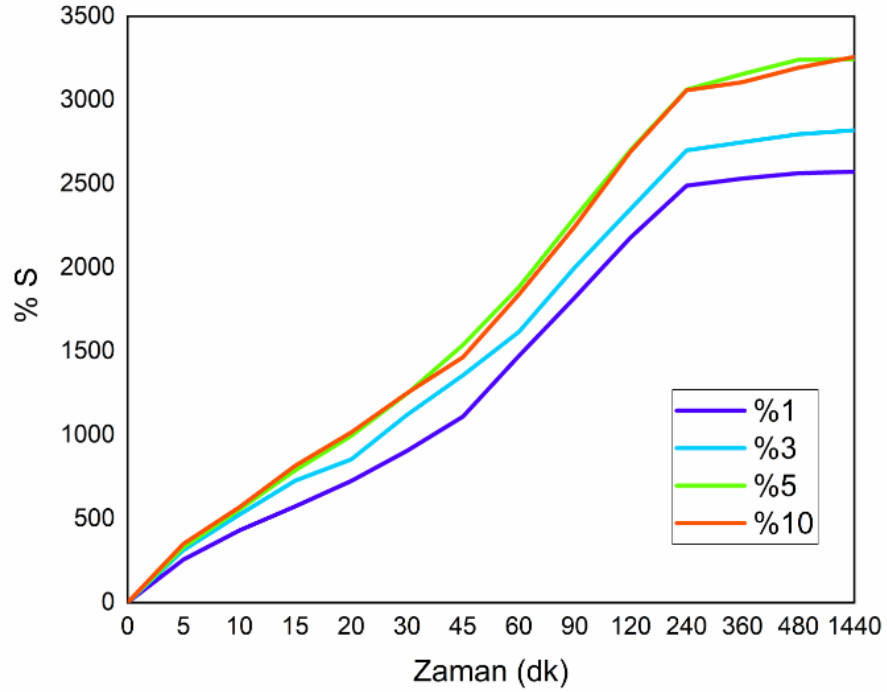


Şekil 4.4. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren Aam/Sa hidrojel için saf suda yüzde şişme oranları

Şekil 4.3-4 incelediğinde en yüksek şişme kapasitesi her iki hidrojel içinde ağırlıkça %0,05 oranda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelde görülmüştür. Aam/Aa hidrojel için en yüksek denge şişme yüzdesi %3641, Aam/Sa hidrojel için %10379 olduğu görülmüştür.

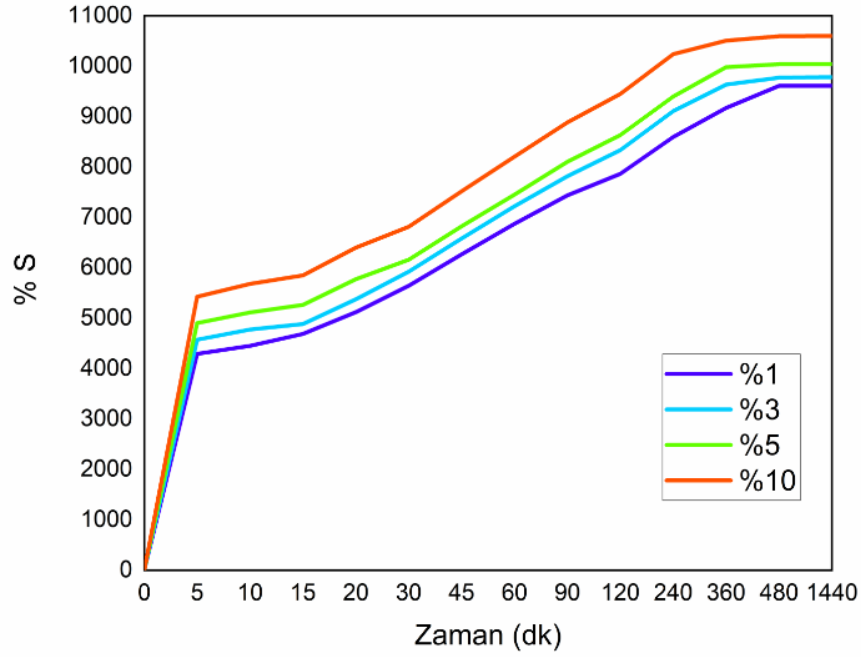
Sentezlenen her iki hidrojel içinde çapraz bağlayıcı miktarının artması ile şişme kapasitesinin giderek düştüğü görülmüştür. Çapraz bağlayıcı miktarının artırılmasının jel matrisinde daha sıkı bir yapıya sebep olmasından ötürü yüzde şişmeyi düşürdüğü öngörülmüştür. Bu sonuçlara dayanarak çapraz bağlayıcı miktarının artırılmasının yüzde şişmeyi olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır. Böylece hem Aam/Aa hidrojel hem de Aam/Sa hidrojel içinde en fazla şişme kapasitesi gösteren ağırlıkça %0,05 oranda EGDMA bulunduran hidrojeller sentezlenmiştir.

Aam/Aa ve Aam/Sa hidrojelleri için ağırlıkça farklı oranlarda (%1, %3, %5 ve %10) sepiyolit ilave edilmesiyle kompozit hidrojeller sentezlenmiştir. Farklı oranlarda sepiyolit ilavesiyle sentezlenen kompozit hidrojellerin saf suda yüzde şişme oranları Şekil 4.5-6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı oranlarda sepiyolit içeren Aam/Aa kompozit hidrojel için yüzde şişme değerleri

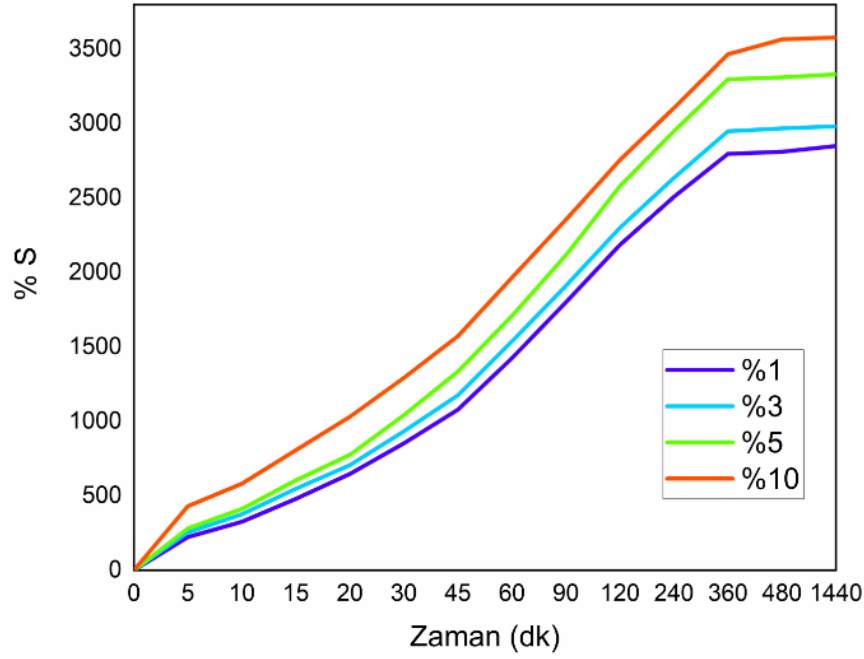
Şekil 4.5 incelendiğinde Aam/Aa hidrojel için yapıya eklenen sepiyolit ilavesinin yüzde şişmeyi olumsuz etkilediği görülmüştür. Yapıya eklenen sepiyolit oranının artması yüzde şişmeyi bir miktar artırdığı görülmüştür. En yüksek denge şişme yüzde %10 oranda sepiyolit içeren kompozit hidrojel için %3257, en düşük denge şişme yüzdesi %1 oranda sepiyolit içeren kompozit hidrojel için %2571 olarak belirlenmiştir. Aam/Aa hidrojel için sepiyolit ilavesinin genel anlamda şişme kapasitesini olumsuz etkilediği sonucuna varılmış olup, çalışmanın diğer kısımları için ortalama bir değer olan %3 oranda sepiyolit içeren kompozit hidrojeller kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Farklı oranlarda sepiyolit içeren Aam/Sa kompozit hidrojel için yüzde şişme değerleri

Şekil 4.6 incelendiğinde Aam/Sa hidrojel için yapıya eklenen sepiyolit ilavesinin Aam/Aa hidrojelinde olduğu gibi yüzde şişmeyi bir miktar düşürdüğü görülmüştür. Sepiyolit oranı arttıkça şişme kapasitesinin arttığı görülmüştür. En yüksek yüzde şişme değeri %10 oranda sepiyolit içeren kompozit hidrojel için %10597 olarak belirlenmiştir. Aam/Sa hidrojel içinde yapıya eklenen sepiyolit ilavesinin yüzde şişmeyi olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır. Çalışmanın devam eden kısımlarında %10 sepiyolit içeren kompozit hidrojel kullanılmıştır.

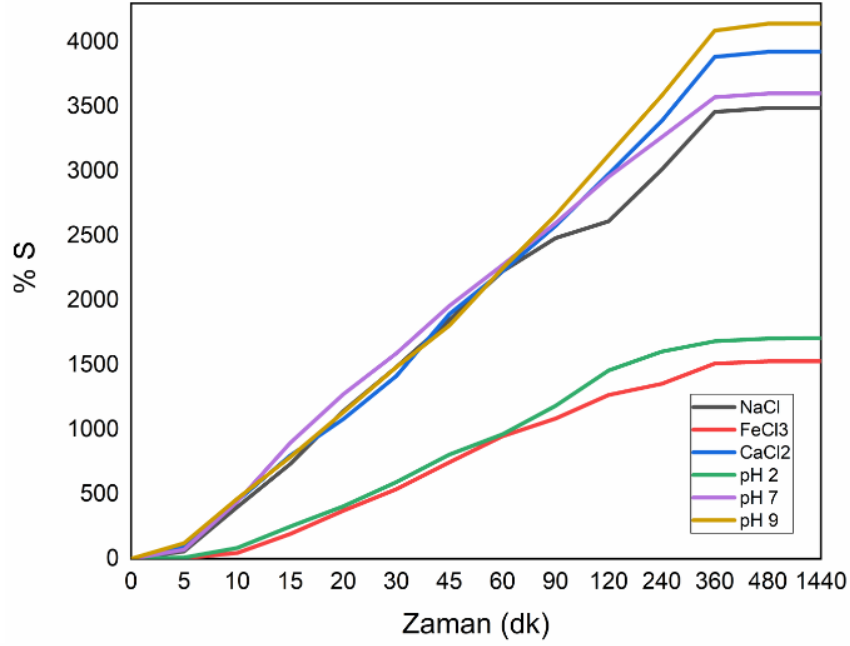
Aam/Aa için ağırlıkça farklı oranlarda (%1, %3, %5 ve %10) modifiye sepiyolit ilave edilmesiyle kompozit hidrojeller sentezlenmiştir. Farklı oranlarda modifiye sepiyolit ilavesiyle sentezlenen kompozit hidrojellerin saf suda yüzde şişme değerleri Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Farklı oranlarda modifiye sepiyolit içeren Aam/Aa kompozit hidrojel için yüzde şişme değerleri

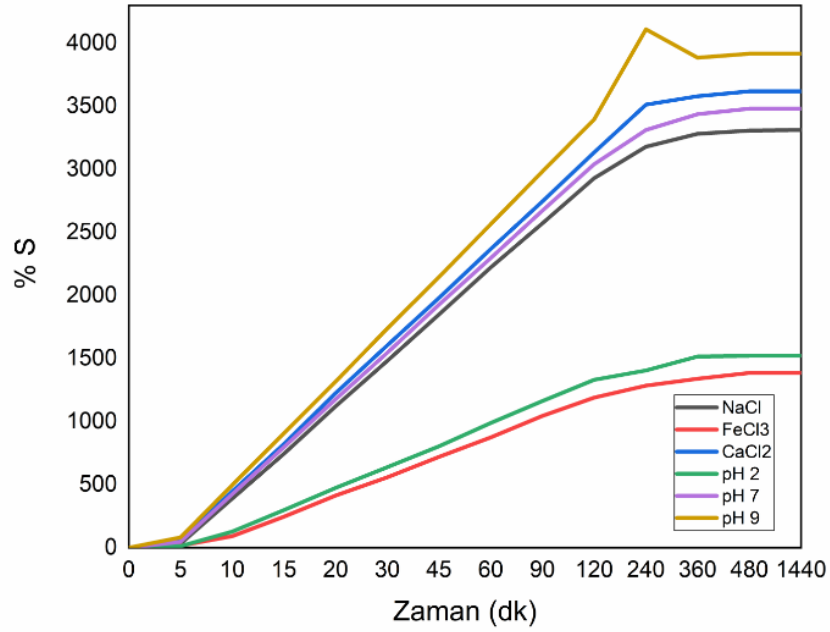
Şekil 4.7 incelendiğinde en yüksek yüzde şişme değerinin %3566 ile %10 oranda modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojele ait olduğu görülmüştür. Yapıya eklenen modifiye sepiyolit oranı arttıkça şişme kapasitesinin arttığı görülmüştür. Genel anlamda sepiyolit katkılı kompozit hidrojel ile kıyaslandığında şişme yüzdesini bir miktar artırdığı, şişme kapasitesine olumlu etkilediği sonucuna varılmıştır. Çalışmanın diğer kısımlarına ortalama bir değer olan %3 oranda modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojel kullanılmıştır.

Aam/Aa esaslı hidrojel, %3 sepiyolit içeren Aam/Aa kompozit hidrojel, %3 modifiye sepiyolit içeren Aam/Aa kompozit hidrojin farklı ortamlarda (0,1 M NaCl, 0,1 M FeCl₃, 0,1 M CaCl₂, pH 2, pH 7 ve pH 9) yüzde şişme değerleri hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Aam/Aa esaslı hidrojellerin farklı iyonlarda yüzde şişme oranları Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



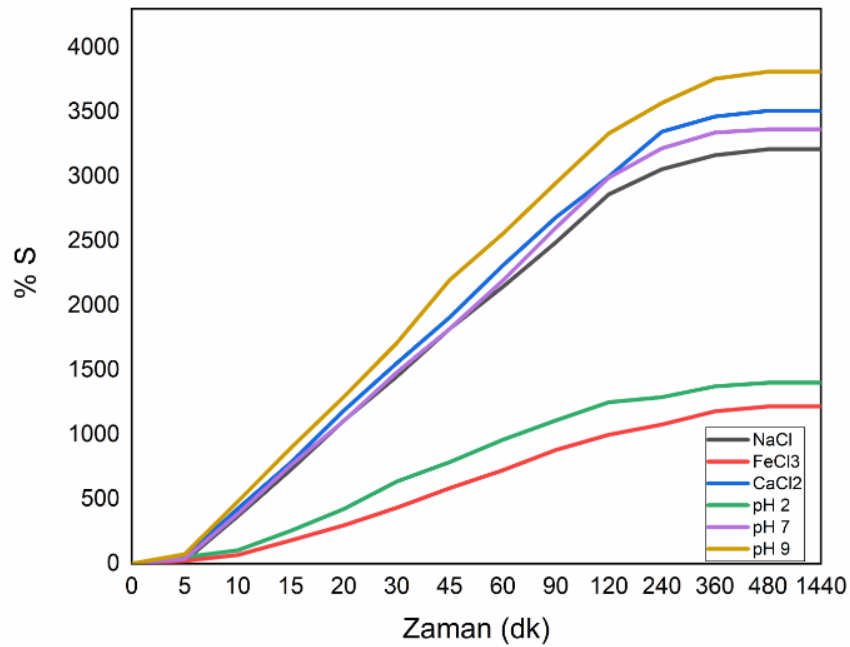
Şekil 4.8. Aam/Aa esaslı hidrojinin farklı iyonlarda yüzde şişme değerleri

Şekil 4.8 incelendiğinde pH ortamları kıyaslandığında en yüksek şişmenin %4141 ile pH 9 ortamında en düşük şişme ise %1707 ile pH 2 ortamında gözlemlenmiştir. Aam/Aa hidrojinin saf sudaki şişme değerleri ile kıyaslandığında pH 9 ortamında şişme kapasitesinin arttığı pH 2 ortamında ise şişme kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir. Hidrojellerin böylece farklı pH ortamlarında tersinir davranış gösterdiği, pH duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır. Grafik incelendiğinde farklı iyonlar arasında en düşük şişme kapasitesinin ise %1528 ile FeCl_3 ortamında olduğu görülmüştür. NaCl ve CaCl_2 ortamlarının saf sudaki yüzde şişme değerleri ile kıyaslandığında CaCl_2 ortamında yüzde şişmenin bir miktar arttığı, NaCl ortamında ise yüzde şişmeyi koruduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. %3 sepiyolit içeren Aam/Aa esaslı kompozit hidrojin farklı iyonlarda yüzde şişme değerleri

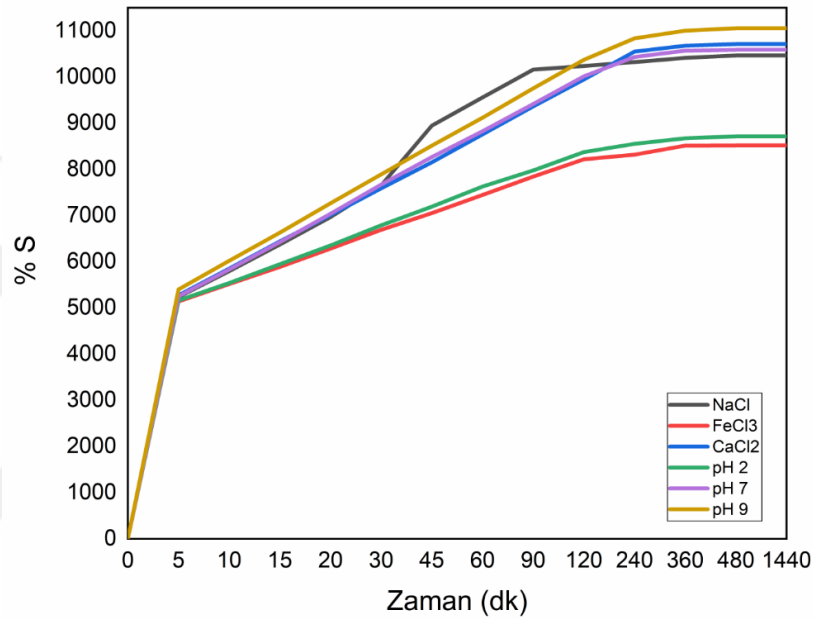
Şekil 4.9 incelendiğinde en yüksek şişme kapasitesinin %3916 ile pH 9 ortamında, en düşük şişme kapasitesinin %1386 ile FeCl₃ ortamında olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10. %3 modifiye sepiyolit içeren Aam/Aa esaslı kompozit hidrojin farklı iyonlarda yüzde şişme değerleri

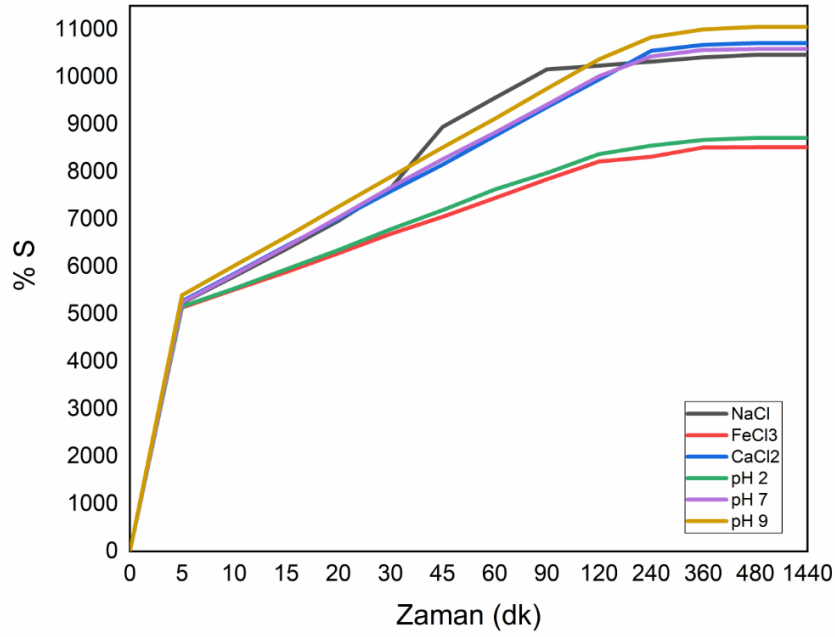
Şekil 4.10 incelendiğinde en yüksek şişme kapasitesinin %3725 ile pH 9 ortamında, en düşük şişme kapasitesinin %1056 ile FeCl_3 ortamında olduğu görülmüştür.

Aam/Sa esaslı hidrojel ve %10 sepiyolit içeren Aam/Sa kompozit hidrojin farklı ortamlarda (0,1 M NaCl, 0,1 M FeCl_3 , 0,1 M CaCl_2 , pH 2, pH 7 ve pH 9) yüzde şişme değerleri hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Aam/Sa esaslı hidrojellerin farklı iyonlarda yüzde şişme oranları Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Aam/Sa esaslı hidrojin farklı iyonlarda yüzde şişme değerleri

Şekil 4.11 incelendiğinde pH ortamları kıyaslandığında en yüksek şişme %10711 ile pH 9 ortamında, en düşük şişme ise %9780 ile pH 2 ortamında gözlemlenmiştir. Aam/Sa hidrojel saf sudaki değerleri ile kıyaslandığında pH 9 ortamında şişme kapasitesinin arttığı pH 2 ortamında ise şişme kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir. Hidrojellerin bu şekilde farklı pH ortamlarında tersinir davranış gösterdiği, pH duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır. Grafik incelendiğinde farklı iyonlar arasında en düşük şişme kapasitesinin %9661 ile FeCl_3 ortamında olduğu görülmüştür. NaCl ve CaCl_2 ortamlarının saf sudaki yüzde şişme değerleri ile kıyaslandığında CaCl_2 ortamında yüzde şişmenin arttığı, NaCl ortamında ise yüzde şişmeyi bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir.

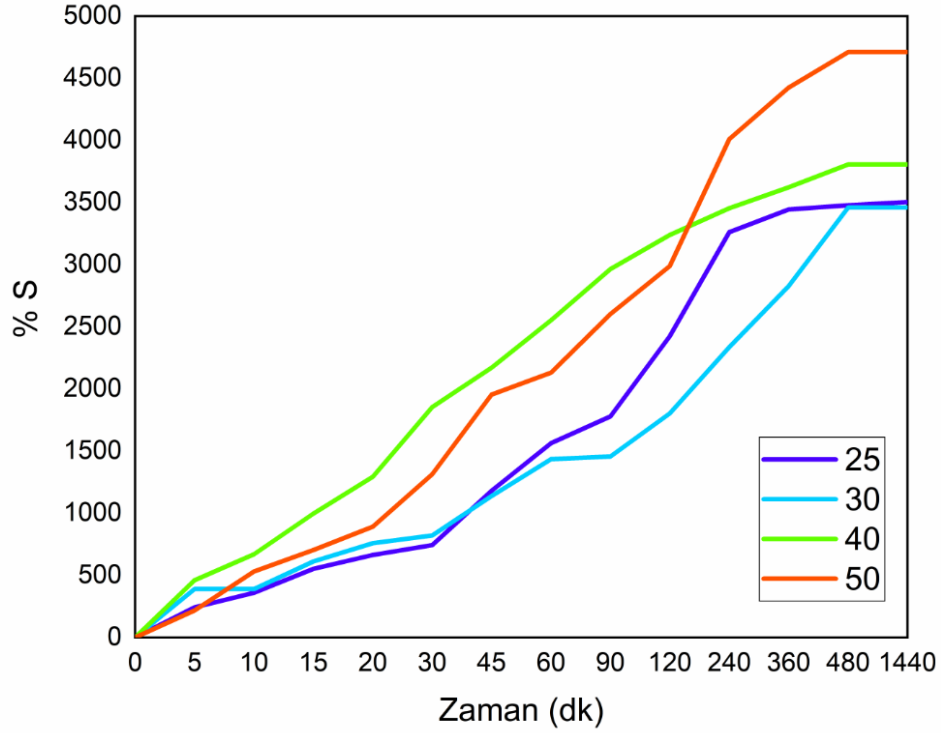


Şekil 4.12. %10 sepiyolit içeren Aam/Sa esaslı kompozit hidrojin farklı iyonlarda yüzde şişme değerleri

Şekil 4.12 incelendiğinde en yüksek şişme kapasitesinin %11055 ile pH 9 ortamında, en düşük şişme kapasitesinin %8520 ile FeCl₃ ortamında olduğu görülmüştür.

Sentezlenen Aam-Aa, Aam-Aa+SP, Aam-Aa+MSP, Aam-Sa ve Aam-Sa+SP hidrojenleri üzerinde sıcaklık etkisini incelemek adına farklı sıcaklık değerlerinde şişme yüzdeleri hesaplanmış olup grafik üzerinde gösterilmiştir.

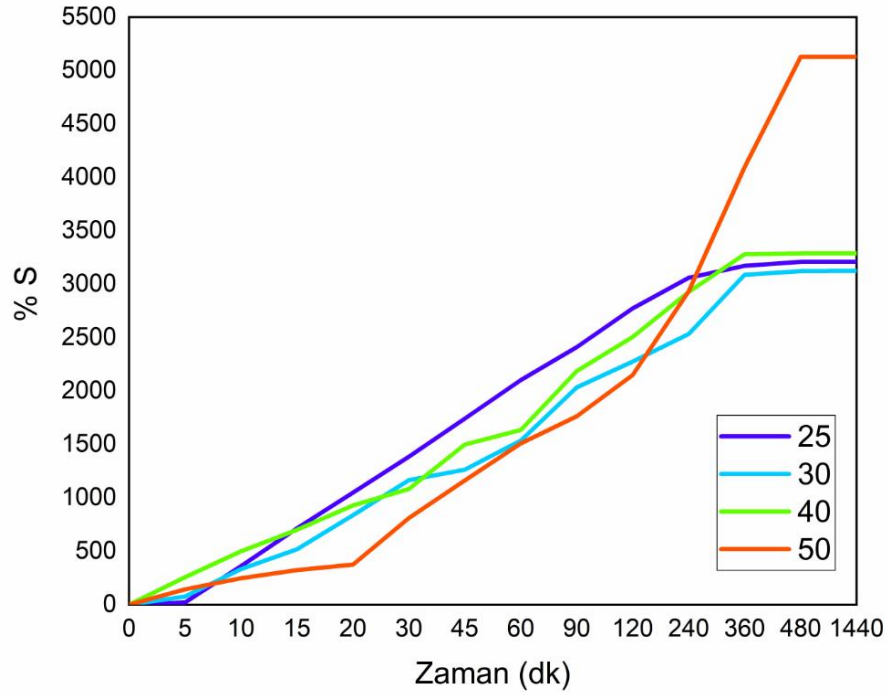
Aam-Aa hidrojinin 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’de saf su içerisindeki şişme yüzdeleri Şekil 4.13’te verilmiştir.



Şekil 4.13. Aam/Aa esaslı hidrojellerin saf su içerisinde şişme oranları

Grafik incelendiğinde en fazla şişme değeri %4709 ile 50°C’de gözlemlenmiştir. Sıcaklık değerinin fazla olması şişme değerini arttırmıştır. Fakat grafikten de görüldüğü gibi şişme değerlerinde düzgün bir değişim olmamıştır. Grafikten anlaşıldığı üzere hidrojeller farklı değerlerde farklı tepkiler vermiştir ve sıcaklığa karşı duyarlı olduğu görülmüştür.

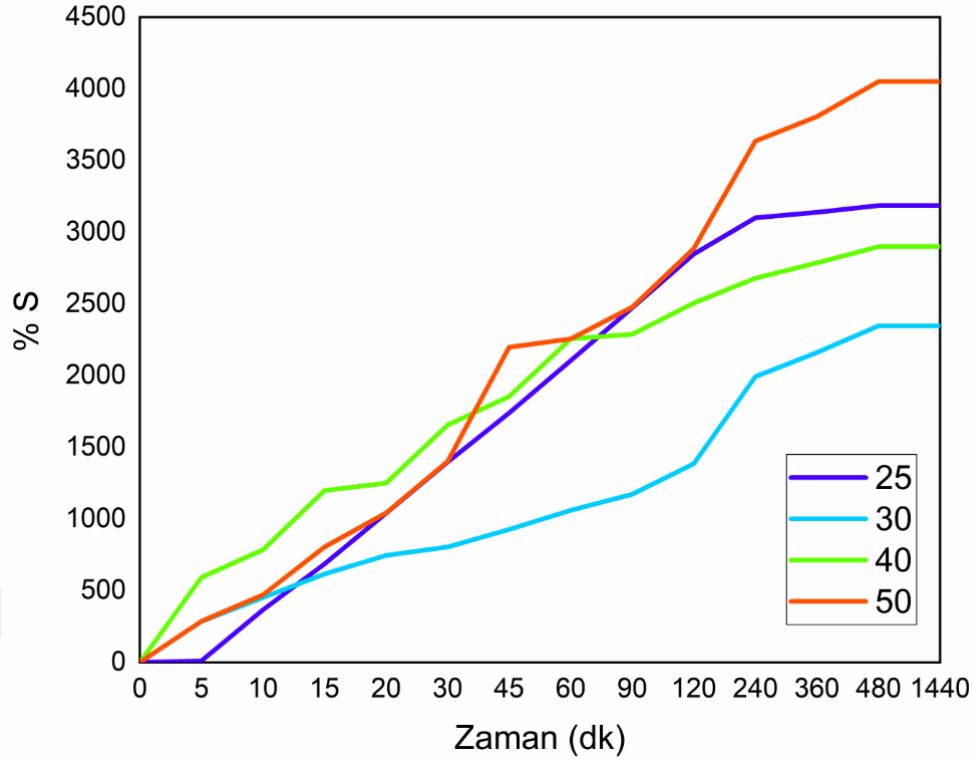
%3 sepiyolit içeren Aam/Aa hidrojelinin 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’de saf su içerisindeki şişme yüzdeleri Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.14. Aam/Aa + %3 SP esaslı hidrojellerin saf su içerisinde şişme oranları

Şekil 4.14'e bakıldığında şişme değerinin %5128 ile en yüksek 50°C'de olduğu görülmüştür. Yapıya sepiyolit malzemesinin eklenmesinin de sıcaklıktaki artışın düzenli hale getirmediği görülmüştür. Fakat yapıya sepiyolit malzemesinin eklenmesi ile şişme yüzdelerinde artış olduğu görülmüştür. Buradan da sepiyolit ilavesi ile hazırlanan hidrojellerin de sıcaklığa karşı duyarlı olduğu gözlemlenmiştir.

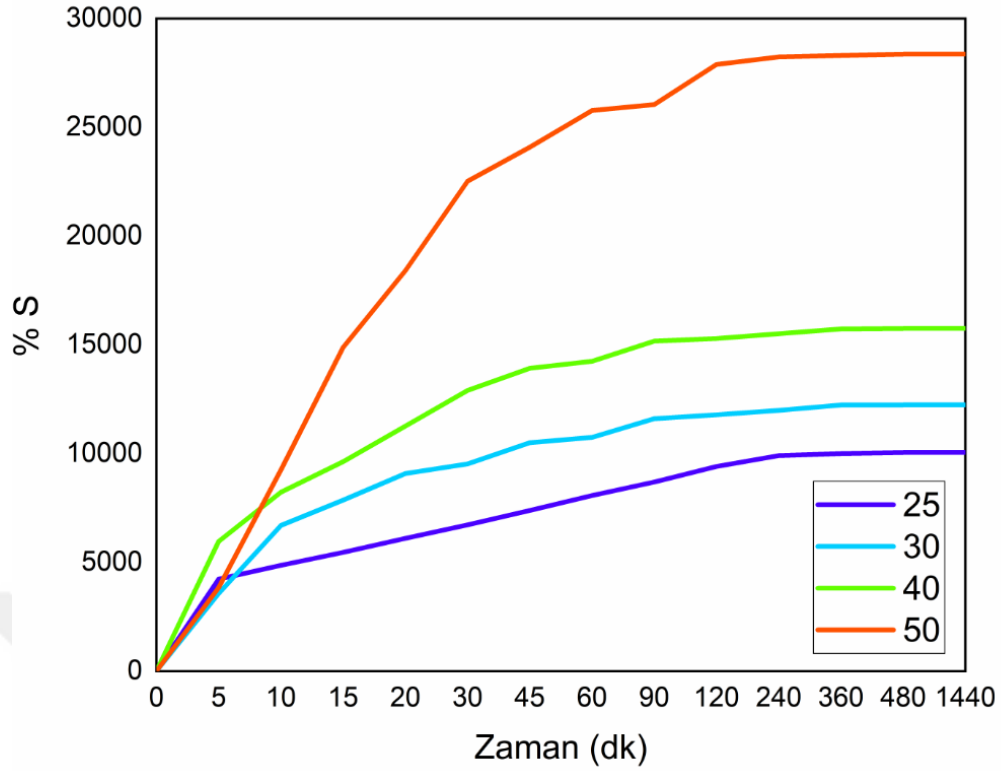
%3 modifiye sepiyolit içeren Aam/Aa hidrojelinin 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C'de saf su içerisindeki şişme yüzdeleri Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15. Aam/Aa + %3 MSP esaslı hidrojellerin saf su içerisinde şişme oranları

Şekil 4.15'ten görüldüğü gibi modifiye sepiyolit ilavesi olan hidrojelinde en yüksek şişme değeri 50 °C'de görülmüştür. Burada da sıcaklık artışı ile şişme değerinin düzenli şekilde olmadığı görülmüştür. Fakat modifiye sepiyolit içeren hidrojin de sıcaklığa karşı duyarlı olduğu gözlemlenmiştir.

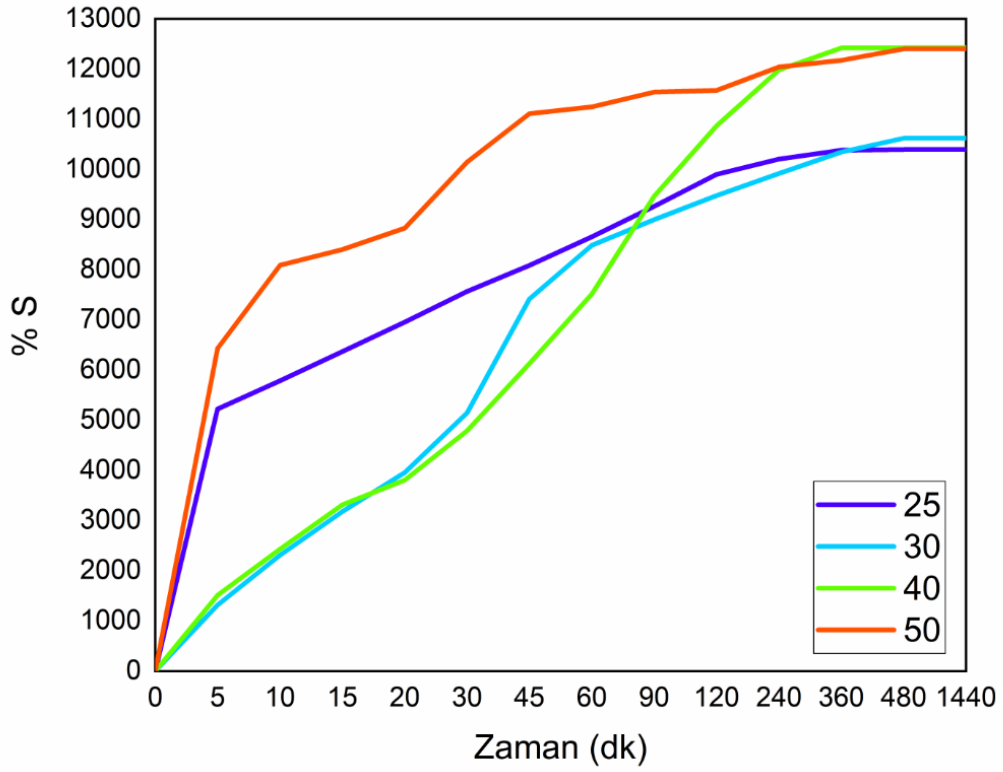
Aam-Sa hidrojinin 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C'de saf su içerisindeki şişme yüzdeleri Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Aam/Sa esaslı hidrojellerin saf su içerisinde şişme oranları

Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi Aam/Sa içerikli hidrojin farklı sıcaklıklardaki şişme değerlerinde düzenli bir değişim ile artışı görülmektedir. Sıcaklık etkeni ile beraber hidrojellerin daha fazla suyu bünyelerine aldığı görülmüş olup, sıcaklık etkeninin hidrojellerin şişmelerine olumlu şekilde etkisi olmuştur (Jayaramudu ve ark., 2019). Buradan Aam/Sa hidrojellerinin sıcaklığa duyarlı olduğu görülmüştür.

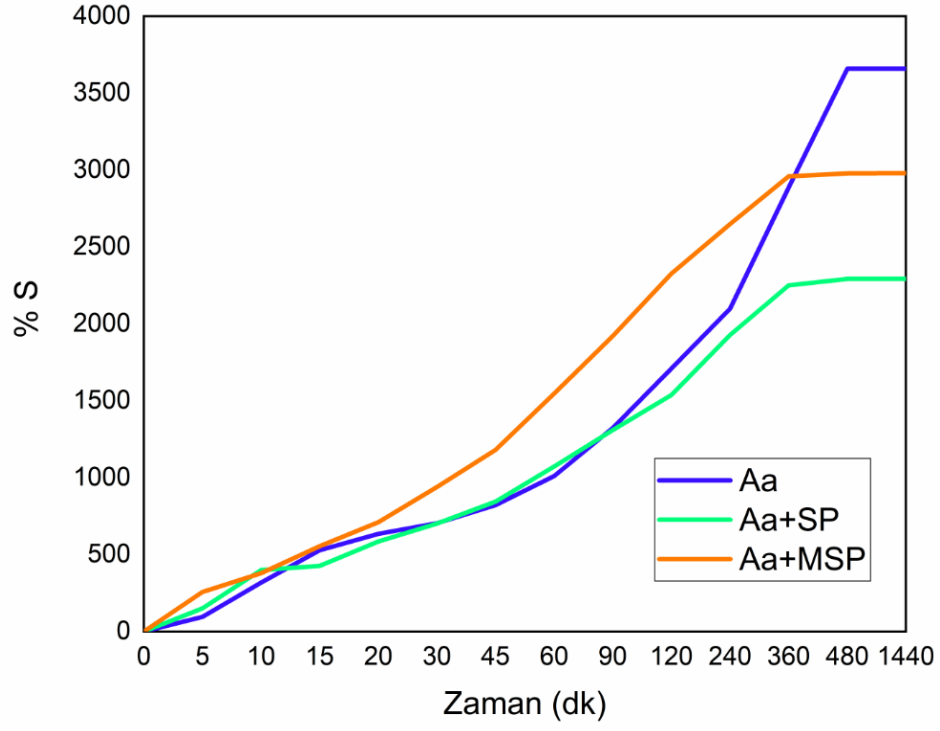
Aam-Sa+SP hidrojinin 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C'de saf su içerisindeki şişme yüzdeleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



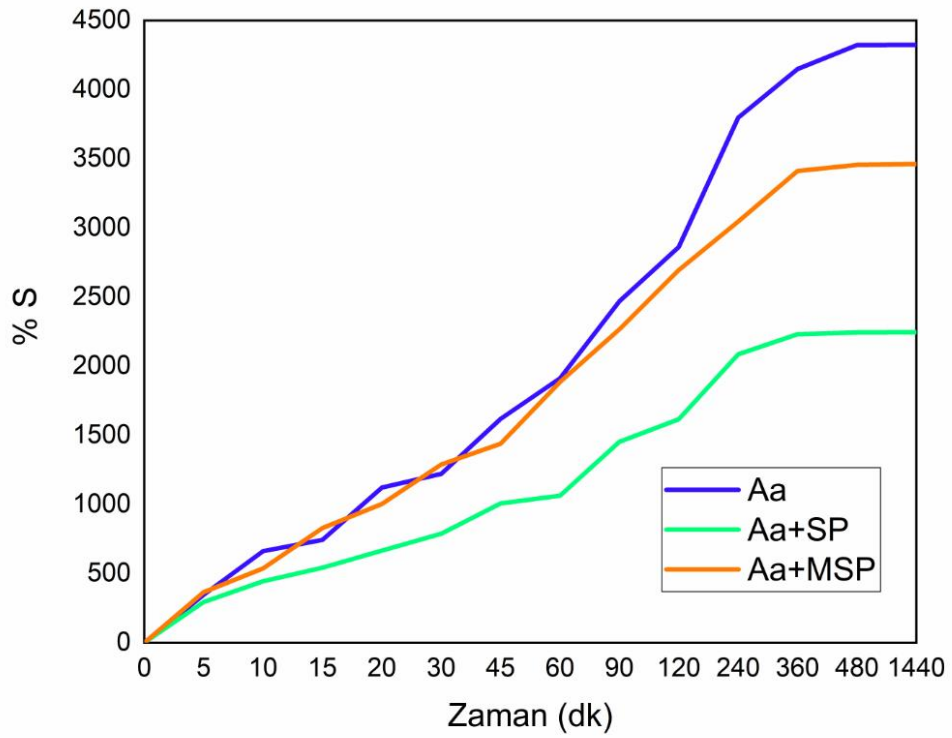
Şekil 4.17. Aam/Sa+SP esaslı hidrojellerin saf su içerisinde şişme oranları

%10 sepiyolit içeren Aam/Sa hidrojelinde en yüksek şişme değeri %12400 ile 50°C’de görülmüştür. Yapıya sepiyolit ilavesinin olması ile şişme değerinde belirgin bir azalma ve aynı zamanda sıcaklığın artması ile düzenli bir artışın olmadığı görülmüştür.

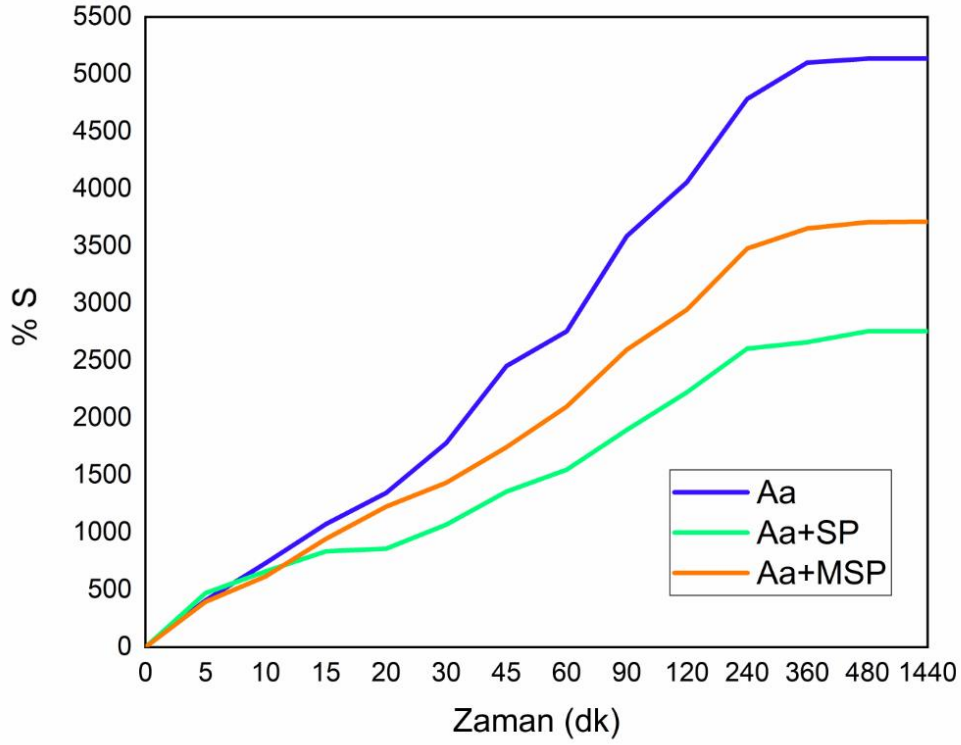
Şişerek büyümüş olan hidrojeller etüv içerisinde 55-60°C’de yaklaşık 24 saat bekletilerek ilk haline gelmektedirler. Sentezi yapılan hidrojellerin saf su içerisinde şişme oranları hesaplanarak incelemeler yapılmıştır. Hidrojeller denge şişme değerine geldikten sonra 55°C’de etüv içerisinde kuru hale getirilerek ilk andaki hidrojel haline gelmeleri sağlanmıştır. Bu hidrojellerin kullanılması ile tekrardan saf su içerisinde şişme kapasitelerine bakılmıştır. Sentezi yapılan Aam/Aa ve Aam/Aa+SP hidrojelleri için 3 defa tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Hidrojellerin saf su içerisinde tekrarlanabilirlik grafikleri Şekil 4.18-20’ve denge şişme değerleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. 1.Tekrarlanabilirlik şişme değerleri



Şekil 4.19. 2.Tekrarlanabilirlik şişme değerleri



Şekil 4.20. 3. Tekrarlanabilirlik şişme değerleri

Çizelge 4.1. Hidrojellerin saf suda 3 kez tekrarlanabilirlik sonucu %DS değerleri

Hidrojel	DS% 1. Tekrarlanabilirlik	DS% 2. Tekrarlanabilirlik	DS% 3. Tekrarlanabilirlik
Aa	3627	4362	5284
Aa+SP	2310	2325	2492
Aa+MSP	2841	3227	3368

Verilmiş olan çizelgeden de görüldüğü gibi sentezi yapılan Aa, Aa+SP ve Aa+MSP içerikli hidrojellerin her yeni tekrarlanabilirlik çalışmasında şişme kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Jellerin tekrar tekrar kullanılması şişme denge yüzdelere olumlu etki sağlamıştır. Buradan da anlaşılabileceği gibi Aa+MSP içerikli jellerin ve kompozit jel hallerinin tekrar kullanılabilir olduğu ve her kullanımda şişme kapasitesini arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır.

Sentezi yapılan hidrojellerin öncelikle kuru hali toz şekline getirilmiş ve fotoğrafı çekilmiştir. Sonrasında saf su içerisinde şişmiş olan jelin fotoğrafı çekilmiştir. Tüm hazırlanan jeller için aynı adımlar uygulanmış olup görselleri Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.21. Hidrojellerin kuru ve şişmiş halleri

Çizelge 4.2. Aam/Aa, Aam/Aa+SP, Aam/Aa+MSP, Aam/Sa ve Aam/Sa+SP içerikli hidrojenlerin saf su ve farklı çözeltilerdeki DS% değerleri

Hidrojel	DS% Saf su	DS% 0,1 M NaCl	DS% 0,1 M FeCl ₃	DS% 0,1 M CaCl ₂	DS% pH2	DS% pH7	DS% pH9
Aa	3503	3488	1528	3924	1707	3601	4141
Aa+SP	3208	3311	1386	3620	1520	3481	3916
Aa+MSP	3186	3211	1217	3508	1401	3365	3811
Sa	10047	10166	9661	10598	9780	10455	10711
Sa+SP	10397	10464	8520	10711	8714	10587	11055

Çizelgeden yola çıkılarak sentezlenen jellerin farklı ortamlardaki şişme yüzde değerlerine bakıldığında; Aa içerikli hidrojenin en fazla şişme değerinin olduğu ortam pH 9, en az şişme değerinin olduğu FeCl₃ çözelti ortamıdır. Katkı malzemelerinin eklenmesi ile sentezlenen Aa içerikli hidrojenlerde de yine aynı şekilde en fazla pH 9, en az FeCl₃ çözelti ortamında görülmüştür. Sa içerikli hidrojenlere bakıldığında da hem jel halinde hem de katkı malzemesi ile hazırlanan jelde; en fazla şişme oranı pH 9, en az FeCl₃ ortamında görülmüştür. Bu sonuçlara göre hazırlanan hidrojen ve katkı malzemeli hidrojenlerin pH ortamına karşı duyarlı olduğu ve pH değeri arttıkça şişme değerinin arttığı gözlemlenmiştir.

4.2. Hidrojenlerin Denge Sıvı İçeriğinin İncelenmesi

Aam+Aa ve Aam+Sa içeren; sepiyolit ve modifiye sepiyolit dolgu malzemeleri ile sentezlenmiş hidrojenlerin biyoyumumluluğuna bakmak için saf su, 0,1 M NaCl, CaCl₂, FeCl₃, pH 2, pH 7 ve pH 9 çözeltilerinde DSİ değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.3’de verilmiştir.

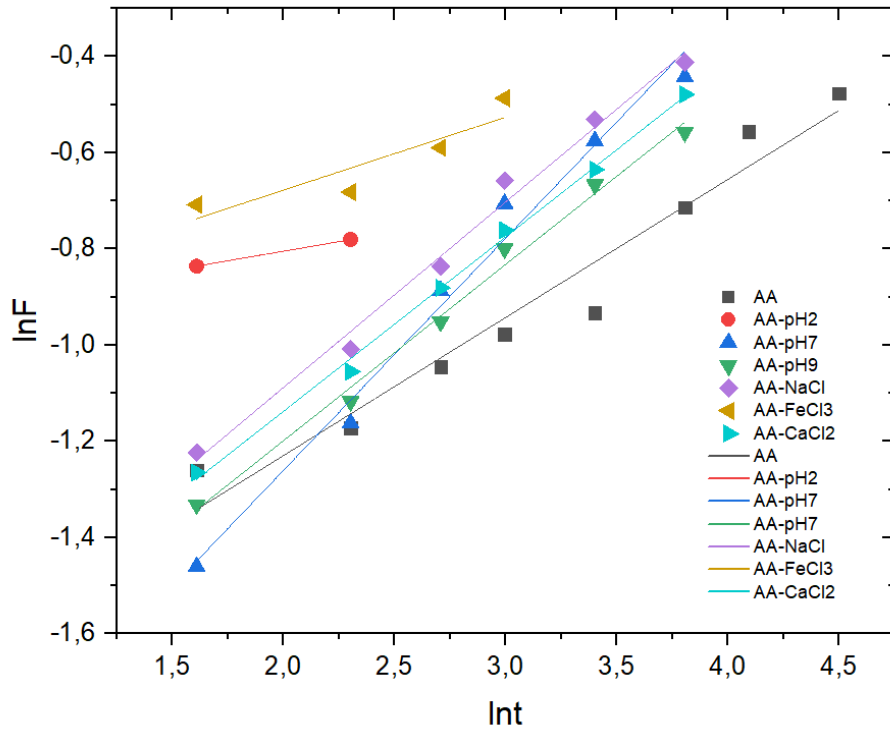
Çizelge 4.3. Aam+Aa ve Aam+Sa içeren; sepiyolit ve modifiye sepiyolit katkılı kompozit hidrojenlerin farklı ortamlardaki DSİ oranları

Hidrojel	DSİ Saf su	DSİ 0,1 M NaCl	DSİ 0,1 M CaCl ₂	DSİ 0,1 M FeCl ₃	DSİ pH 2	DSİ pH 7	DSİ pH 9
Aa	0,9545	0,9343	0,9306	0,9366	0,9292	0,9147	0,9383
Aa+S	0,9471	0,9346	0,9382	0,9280	0,9251	0,9372	0,9445
Aa+MS	0,9495	0,9231	0,9328	0,9329	0,9422	0,9414	0,9415
Sa	0,9815	0,9823	0,9832	0,9656	0,9672	0,9827	0,9834
Sa+S	0,9723	0,9735	0,9742	0,9547	0,9581	0,9723	0,9740

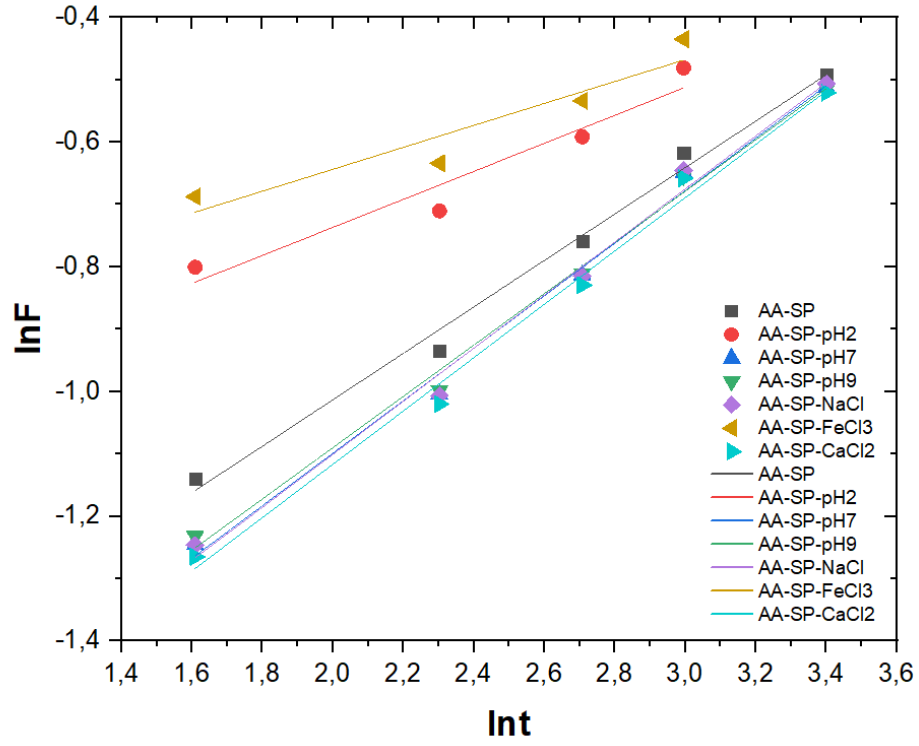
Hidrojellerin DSİ değerlerine bakılarak biyoyumlu olup olmadıkları görülebilir. Bu değerler 0,6'dan büyük ise biyoyumlu olarak değerlendirilir. Çizelgeye bakıldığında hidrojellerin farklı çözelti ortamlarında hepsinin biyoyumlu olduğu görülmektedir (Shi ve ark., 2012).

4.3. Hidrojellerin Difüzyon Mekanizmasının İncelenmesi

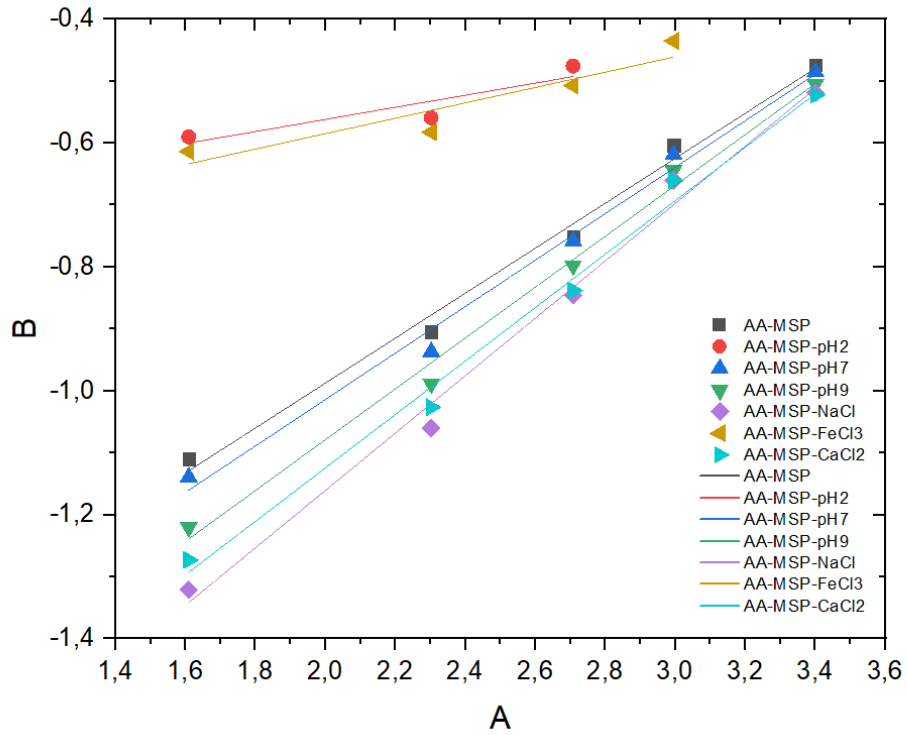
$\ln F - \ln t$ doğrusunun eğimine bakılarak n değerinden hidrojellerin difüzyon türü bulunur. Bu değer 0,5'ten küçük ise 'less Fickian', 0,5 ise 'Fickian', 0,5'ten büyük ise 'non-Fickian' difüzyon olarak adlandırılır ve difüzyon türü bulunur (Bajpai ve Saggi, 2006). Hesaplamalardan çıkarım yapılan veriler Şekil 4.22-25'de Fick difüzyon grafiğine geçirilmiştir. $\ln F - \ln t$ grafiğinin eğiminden n değeri hesaplanıp difüzyon türü bulunmuştur.



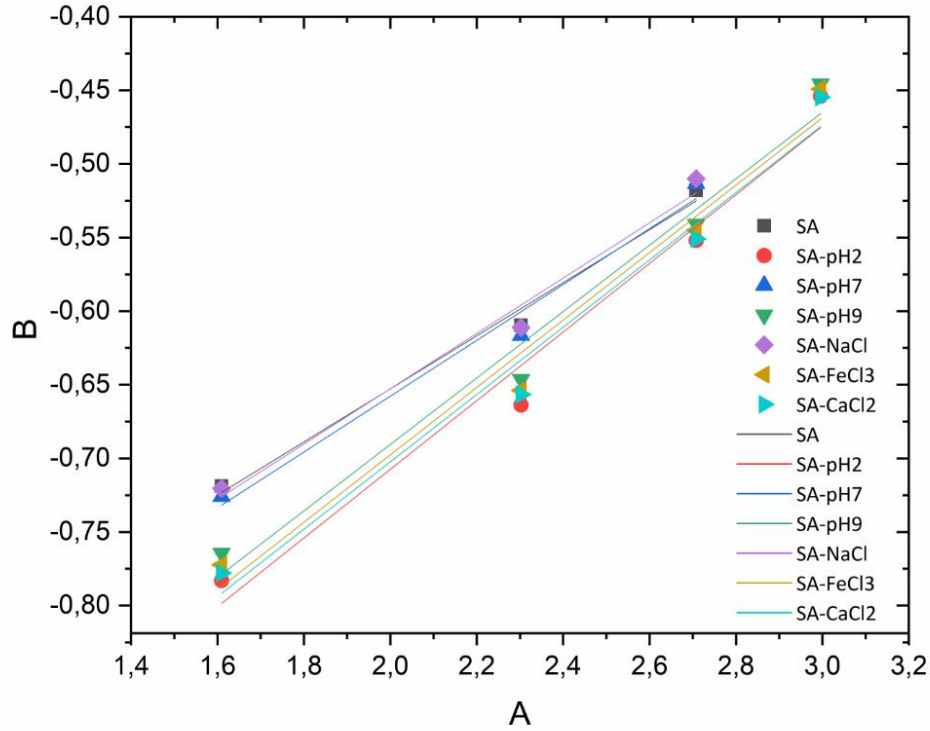
Şekil 4.22. Aa içerikli hidrojellerin Fick difüzyon grafiği



Şekil 4.23. %3 sepiyolit içeren hidrojenlerin Fick difüzyon grafiği



Şekil 4.24. %3 modifiye sepiyolit içeren hidrojenlerin Fick difüzyon grafiği



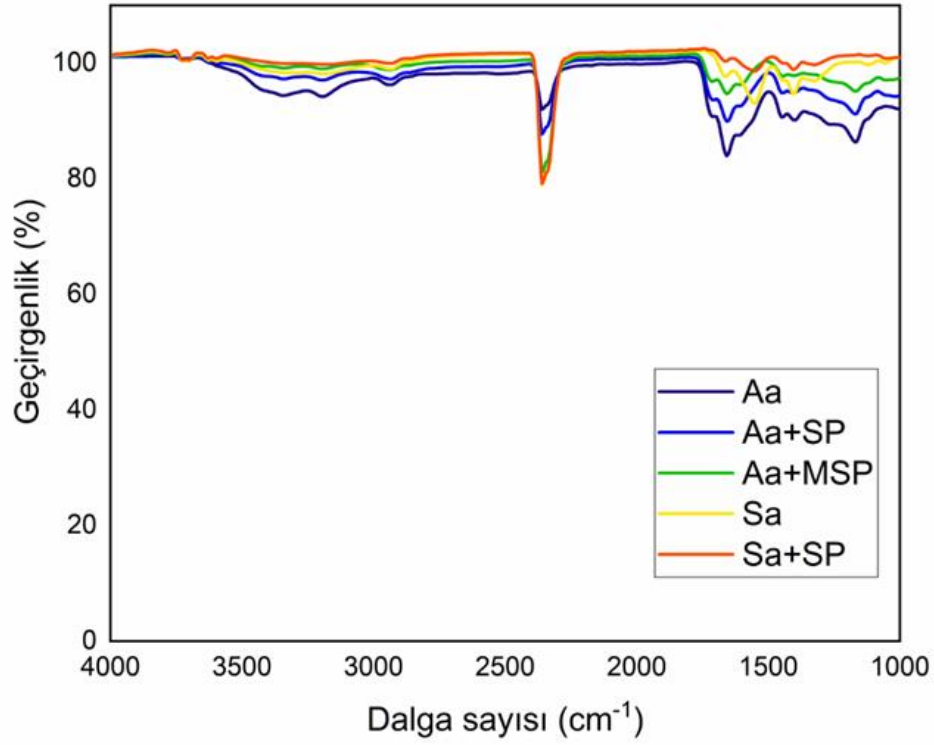
Şekil 4.25. Sa içerikli hidrojenlerin Fick difüzyon grafiği

Şekil 4.22-25'ten görüldüğü gibi $\ln F/(1-F)$ doğrusunun eğiminden hesaplanmış olan n değerinin tüm çözelti ortamlarında değeri 0,5'ten küçük bulunmuştur. Bu sonuçlara bakılarak Aa ve Sa içerikli hidrojenlerin less Fickian difüzyon özelliğini göstermiş olduğu görülmektedir.

4.4. Hidrojellerin FTIR Analizi Sonuçları

Hidrojenlerin FTIR spektrumu malzemelerin başarılı sentezini göstermiş olup Şekil 4.26'da verilmiştir. 3400 cm^{-1} ile 3600 cm^{-1} arasındaki pikler $-\text{OH}$ gerilme titreşimlerini göstermiştir (Mohan ve ark., 2007). 3182 cm^{-1} ve 3343 cm^{-1} merkezli geniş pikler, amid gruplarının N-H gerilme titreşimlerine bağlanmıştır (Mohan ve ark., 2007). Hidrojel ağ zincirlerine ve çapraz bağlanma noktalarına yerleştirilen C-H asimetric gerilme titreşimleri yaklaşık 2932 cm^{-1} 'de görülmüştür. 1663 cm^{-1} 'deki pik $-\text{OH}$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır (Ghobashy ve ark., 2020). $-\text{COO}-$ germe titreşimleri ile ilişkilendirilen pikler sırasıyla 1549 cm^{-1} ve 1408 cm^{-1} 'de belirginleşmiştir (Zhang ve ark., 2006). 1450 cm^{-1} 'deki pik amid gruplarını doğrulayan C-N gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. 1100 cm^{-1} 'den 1400 cm^{-1} 'e kadar olan pikler, genel olarak C-N

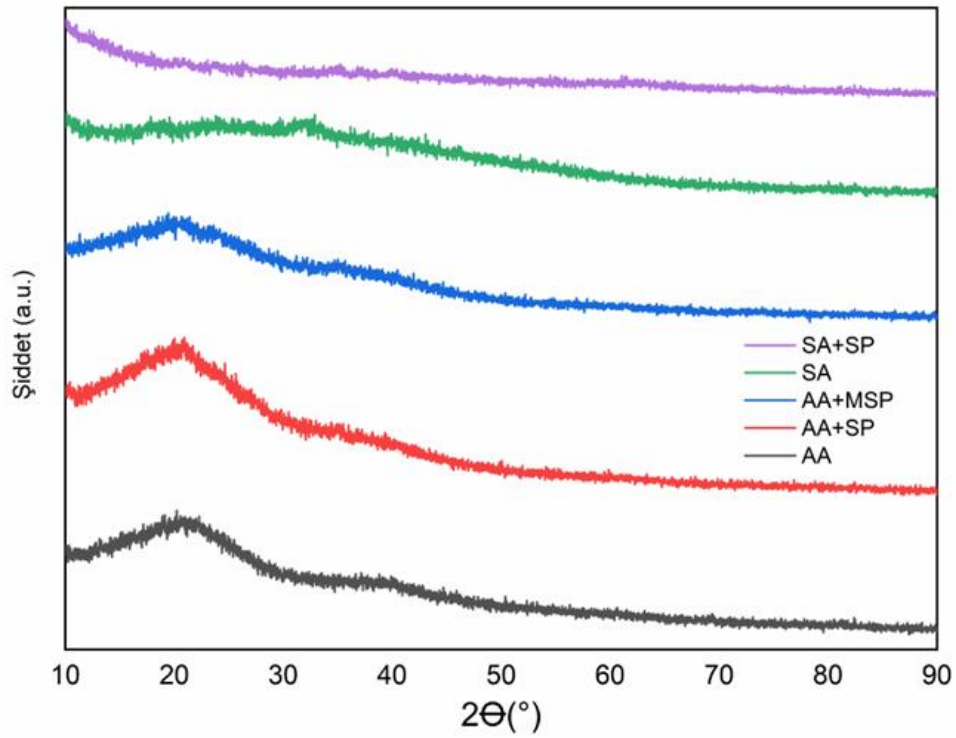
deformasyon titreşimleri ve CH₂ grupları ile ilişkilendirilmiştir (Santos ve ark., 2021). C-H eğilme titreşimlerine ait pik konumu 666 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.26. Aa ve Sa içerikli sepiyolit ve modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojenlerin FTIR analizi

4.5. Hidrojellerin XRD Analizi Sonuçları

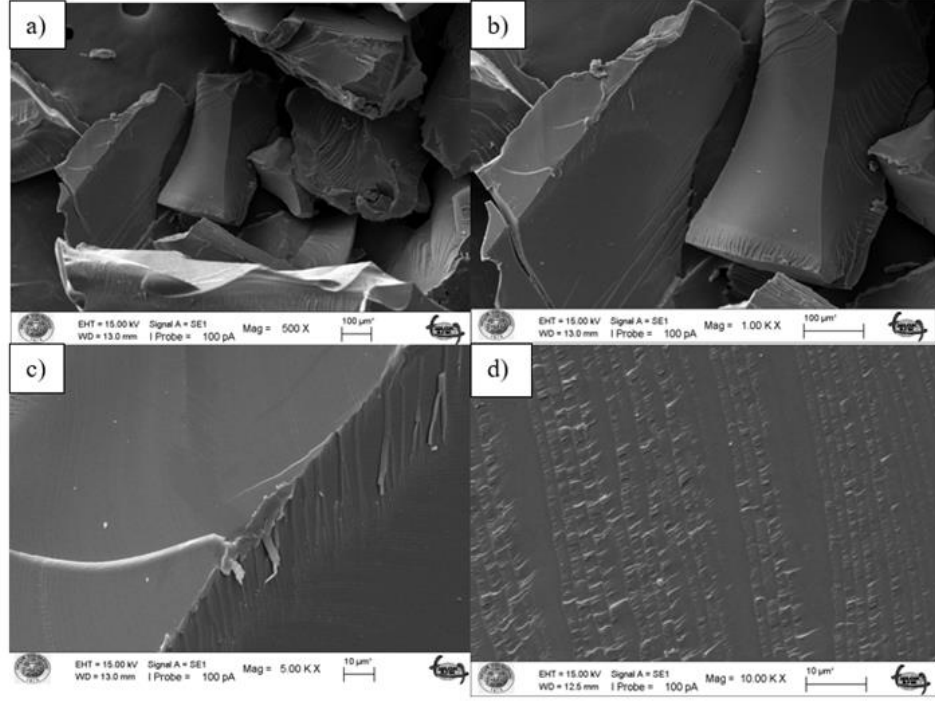
Şekil 4.27’de sentezlenen hidrojenlerin XRD deseni verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Aa ve Sa içerikli hidrojenlere sepiyolit ve modifiye sepiyolit ilavesi ile hidrojenlerin XRD görüntülerinde önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. Hidrojellerin hepsinde yaklaşık olarak $2\theta = 13^\circ$ ve 22° deki geniş kırınım noktaları belirlenmiş olup, amorf yapıya sahip hidrojenlerin sentezlendiği görülmüştür (Sarkar ve ark., 2020).



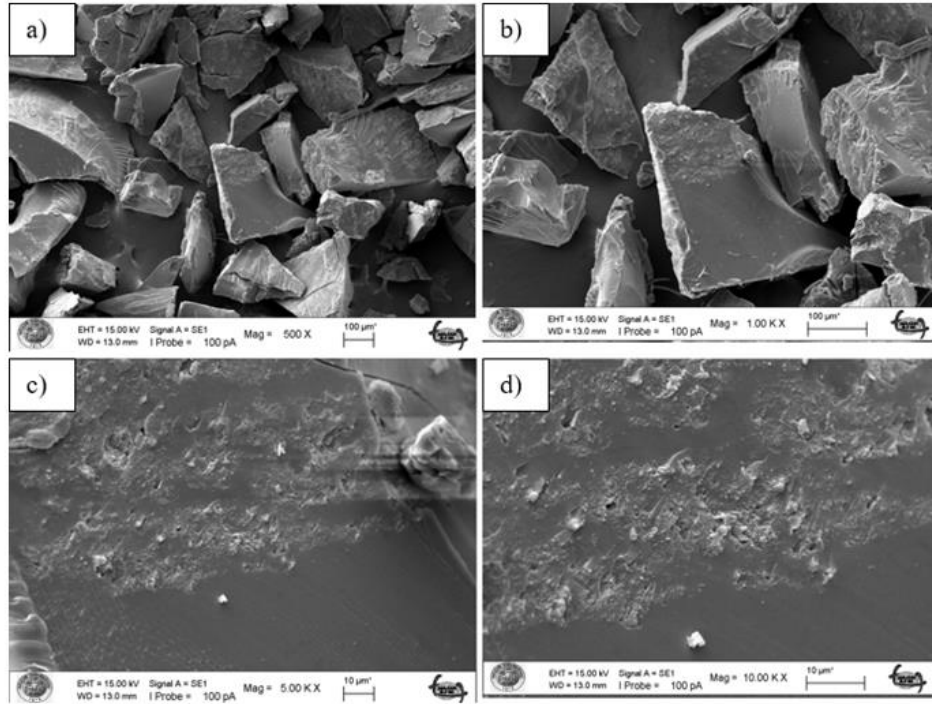
Şekil 4.27. Aa ve Sa içerikli hidrojel- sepiyolit- modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojellerin XRD analizi

4.6. Hidrojellerin SEM Görüntüleri

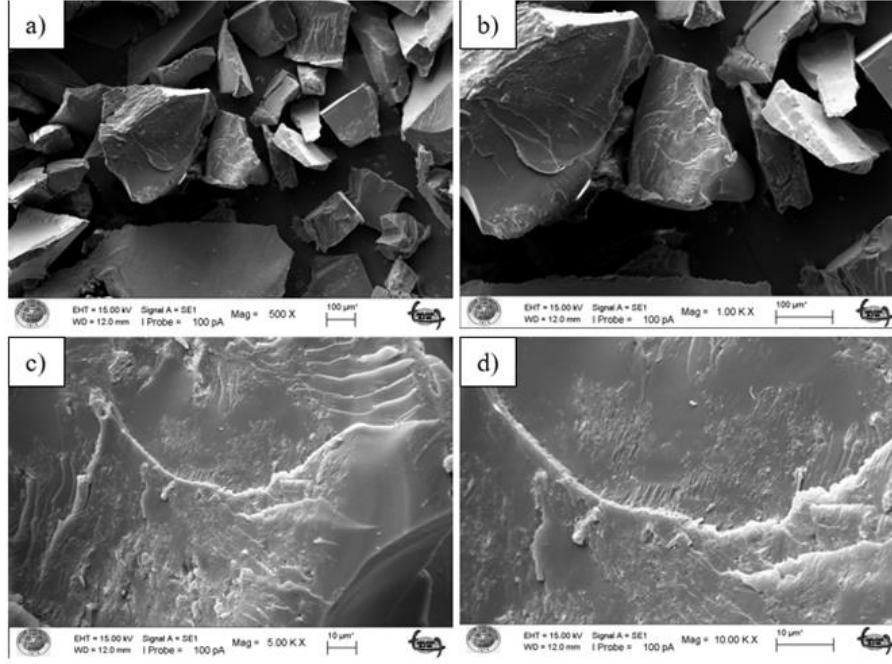
Aa esaslı hidrojellerin SEM ile elde edilen görüntüleri Şekil 4.28-32’de verilmiştir. Görüntülere bakıldığında Aa hidrojellerin düzenli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Düzenli yapının hidrojellerin şişme oranlarına olumlu etkisi olmuştur. SP ve MSP ilavesi ile elde edilen kompozit hidrojellerin SEM görüntülerinde bazı aglomerasyonlar tespit edilmiştir. Oluşan aglomerasyonların kompozit hidrojellerin şişme kapasitesini kısmen azalttığı yorumu yapılmıştır.



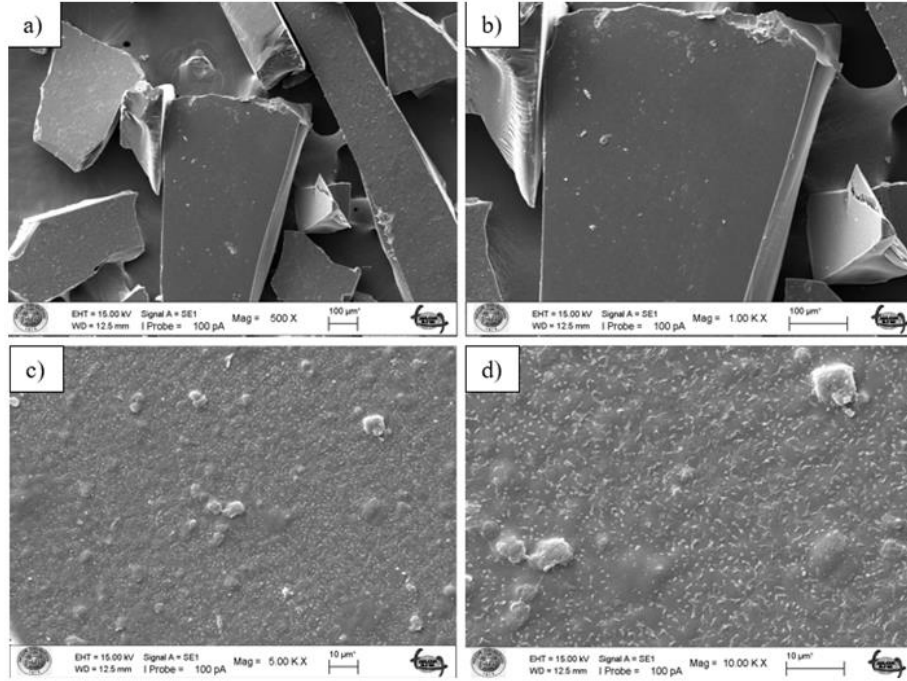
Şekil 4.28. Aa esaslı hidrojinin farklı oranlardaki SEM görüntüleri



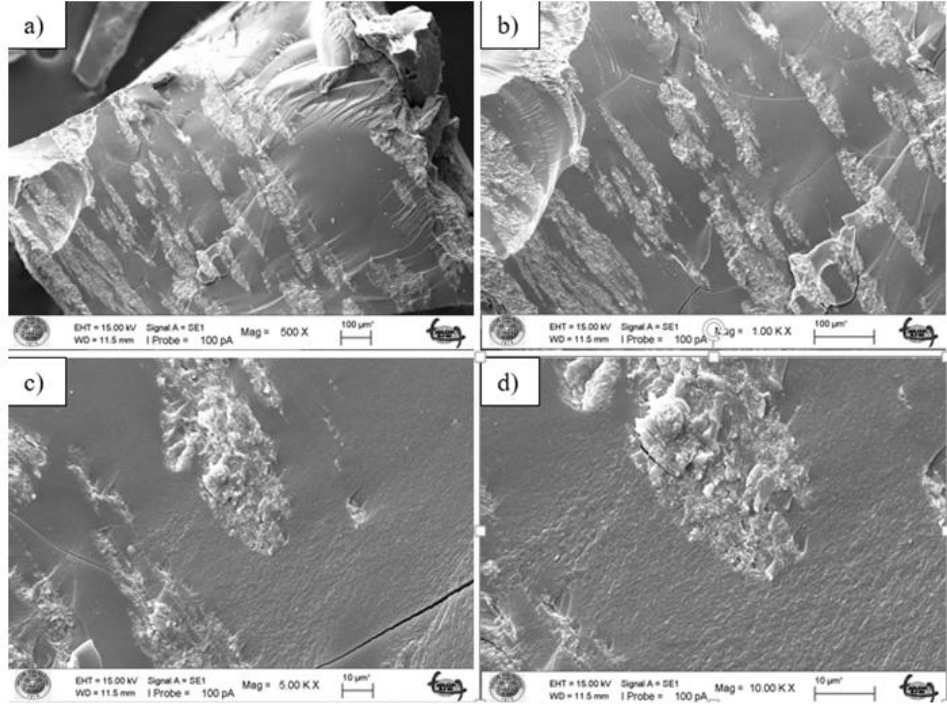
Şekil 4.29. Aa+SP esaslı hidrojinin farklı oranlardaki SEM görüntüleri



Şekil 4.30. Aa+MSP esaslı hidrojinin farklı oranlardaki SEM görüntüleri



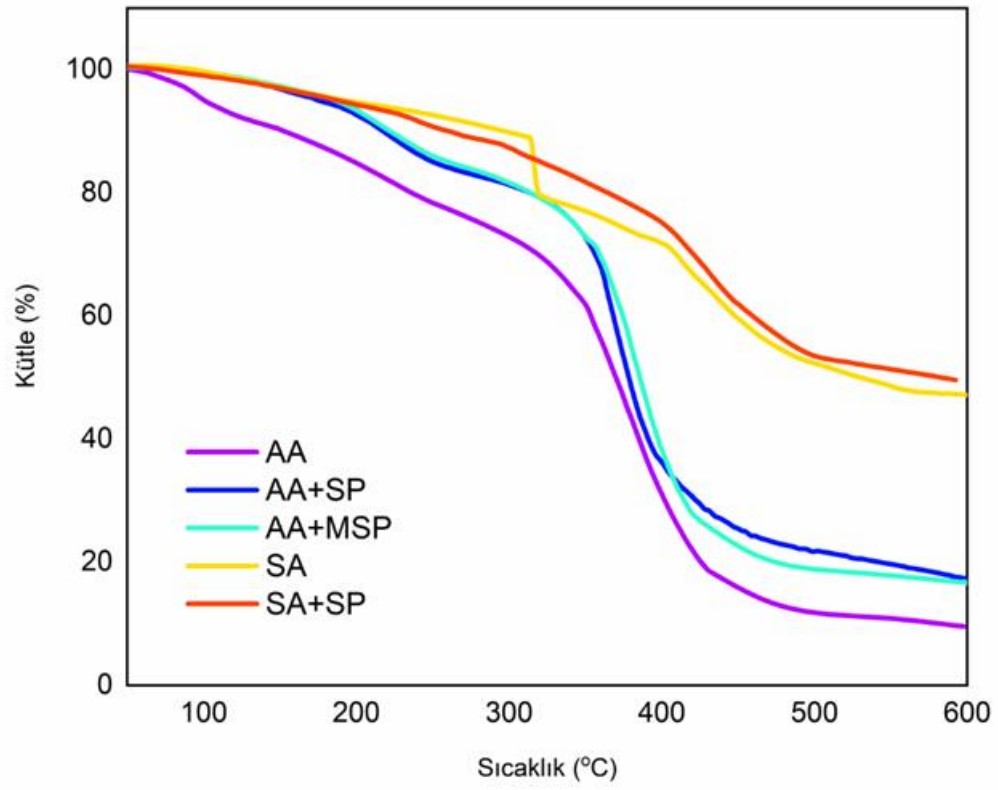
Şekil 4.31. Sa esaslı hidrojinin farklı oranlardaki SEM görüntüleri



Şekil 4.32. Sa+SP esaslı hidrojin farklı oranlardaki SEM görüntüleri

4.7. Hidrojellerin TGA Analizi Sonuçları

Sentezlenen hidrojellerin TGA eğrisi Şekil 4.24'te gösterilmektedir. 200 °C'ye kadar numunelerden su moleküllerinin buharlaşması kütle kaybına neden olmuştur (Abd Alla ve ark., 2007). Hidrojin TGA eğrisindeki keskin düşüş, polimerik yan zincirlerin ayrışmasıyla ilgili olarak yaklaşık 315 °C'de gözlenmiştir (Santos ve ark., 2021). Sepiyolitin hidrojel ağına katılması, sepiyolitin ısı bariyeri etkisi sayesinde hidrojel ağının ayrışma sıcaklıklarının yükselmesini sağlamıştır. 600 °C'de hidrojel tortusu, sepiyolitin varlığında %5 artmıştır. Literatürdeki birçok çalışma da kil tipi dolgu maddelerinin eklenmesinin bir hidrojel ağının termal kararlılığı üzerinde olumlu etkiler gösterdiği gözlemlenmiştir (Bounabi ve ark., 2016; Chaudhuri ve ark., 2020; Farid ve ark., 2022).



Şekil 4.33. Hidrojellerin TGA analizleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada Aam+Aa ile Aam+Sa esaslı hidrojeller sentezlenmiştir. Sepiyolit ve modifiye sepiyolit dolgu malzemeleri kullanılarak hidrojel kompozit elde edilmiştir. Eklenilen bu dolgu malzemelerinin hidrojellere göstermiş olduğu etkisine detaylı incelemeler ile bakılmıştır.

Sentezlenen hidrojellerin şişme davranışları saf su ve farklı çözelti ortamlarında incelenmiştir. Aa içerikli hidrojeller incelendiğinde; Saf su içerisinde en yüksek şişme değeri %3503 ile Aa hidrojelinde görülmüştür. Yapıya sepiyolit ve modifiye sepiyolit eklenmesinin şişme kapasitesini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. 0,1 M NaCl ve farklı çözelti ortamlarında en yüksek kapasitesi %4141 ile pH 9 ortamında görülmüştür. Sa içerikli hidrojeller incelendiğinde; Saf su içerisinde en yüksek şişme kapasitesi %10397 ile sepiyolit ilaveli hidrojelde görülmüştür. Yapıya sepiyolit malzemesinin eklenmesi şişmeyi olumlu yönde etkilemiştir. 0,1 M NaCl ve farklı çözelti ortamlarında bakıldığında en yüksek şişme değeri sepiyolit ilavesi olan hidrojelde %11055 ile pH 9 ortamında görülmüştür. Sonuç olarak sentezlenen tüm hidrojellerin pH duyarlı olduğu görülmüştür. Bu şekilde sentezlenen hidrojellerin pH değeri arttıkça şişme kapasitesinin arttığı ve pH duyarlı olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin farklı sıcaklıklarda (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) şişme kapasiteleri incelendiğinde ise 50°C’de en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. Fakat şişme kapasiteleri sıcaklığın artışı ile düzenli bir değişim göstermemiştir. Farklı sıcaklıklarda farklı tepkiler vermişlerdir. Bu sonuçlara göre hidrojellerin sıcaklığa karşı duyarlı olduğu görülmüştür.

Hidrojellerin saf su içerisinde 3 defa tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmış olup şişme davranışlarına bakılmıştır. Tüm hidrojellerin şişme yüzdelerinin giderek arttığı gözlemlenmiştir. Bu şekilde sentezlenen hidrojellerin tekrar tekrar kullanılabileceği ve şişme yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir. Saf su ve farklı çözelti ortamlarında DSİ hesaplamaları yapıldığında 0,6’dan büyük olduğu görülmüş olup biyouyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Difüzyon türü incelendiğinde hidrojellerin less Fickian difüzyon mekanizmasına sahip olduğu belirlenmiştir.

Hidrojellerin karakterizasyonları FTIR, SEM, TGA ve XRD ile incelenmiştir. FTIR değerleri incelendiğinde hidrojellerin başarılı bir şekilde sentezinin yapıldığı görülmüştür. TGA analizine bakıldığında dolgu malzemelerinin eklenmesinin hidrojel ağının termal kararlılığını olumlu yönde etkilediği görülmüştür. SEM görüntüleri incelendiğinde Aa hidrojelinin düzenli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Sepiyolit

ve modifiye sepiyolit malzemesinin eklenmesi ile SEM görüntülerinde bazı aglomerasyonlar tespit edilmiştir. Ve bu aglomerasyonların şişme kapasitesini olumsuz yönde etkilediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca hidrojellere sepiyolit ve modifiye sepiyolit malzemesinin eklenmesi ile XRD görüntülerinde önemli bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir.

Yapılmış olan bu çalışmaların incelenmesine göre sentezlenen hidrojellerin pH ve sıcaklığa duyarlı olduğu görülmüştür. Ayrıca farklı ortamlarda göstermiş oldukları farklı özellikleri ile birçok alanda kullanıma tercih edilmesi ile özellikle kontrollü ilaç salımı, tarım, biyomühendislik vb. birçok alanlarda kullanılabileceği görülmektedir.



KAYNAKLAR

- Abd Alla, S.G., El-Din, H.M.N., El-Naggar, A.W.M., 2007, Structure and swelling-release behaviour of poly (vinyl pyrrolidone)(PVP) and acrylic acid (AAc) copolymer hydrogels prepared by gamma irradiation, *European polymer journal*, 43 (7), 2987-98.
- Ahmed, E.M., 2015, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research*, 6 (2), 105-21.
- Altinisik, A., Yurdakoc, K., 2014, Chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogels for amoxicillin release, *Polymer Bulletin*, 71 759-74.
- Altınışik, A., 2011, Synthesis, characterization and applications of pH and temperature sensitive hydrogels, *PhD, Dokuz Eylül University, İzmir, Turkey*.
- Asıl, D., 2006. Kitosan-Polikrilik Asit-Polisitronik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Flukanazol Salım Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Bajpai, S., Saggi, S.S., 2006, Water Uptake Behavior of Poly (methacrylamide-co-N-vinyl-2-pyrrolidone-co-itaconic acid) as pH-Sensitive Hydrogels: Part I, *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43 (8), 1135-50.
- Baysal, B., 1981, Polimer Kimyası, *Çağlayan Basımevi*.
- Beşergil, B., 2009, Terimler Sözlüğü, *Ege Üniversitesi Yayını*, İzmir.
- Bounabi, L., Mokhnachi, N.B., Haddadine, N., Ouazib, F., Barille, R., 2016, Development of poly (2-hydroxyethyl methacrylate)/clay composites as drug delivery systems of paracetamol, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 33 58-65.
- Bromberg, L.E., Ron, E.S., 1998, Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery, *Advanced drug delivery reviews*, 31 (3), 197-221.
- Byrne, M.E., Park, K., Peppas, N.A., 2000, *Advan. Drug Deliv. Rev.*, 54 (1), 149.
- Chaudhuri, S.D., Mandal, A., Dey, A., Chakrabarty, D., 2020, Tuning the swelling and rheological attributes of bentonite clay modified starch grafted polyacrylic acid based hydrogel, *Applied Clay Science*, 185 105405.
- Demirbaş, Ö., 2006, Kil mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri.
- Deng, F., Luo, X.-B., Ding, L., Luo, S.-L., 2019. Application of nanomaterials and nanotechnology in the reutilization of metal ion from wastewater. In: *Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization*. Eds: Elsevier, p. 149-78.
- Dowding, P.J., Vincent, B., 2000, Suspension polymerisation to form polymer beads, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 161 (2), 259-69.
- Ekici, S., Işıkver, Y., Saraydın, D., 2006, Poly(Acrylamide-Sepiolite) Composite Hydrogels: Preparation, Swelling and Dye Adsorption Properties, *Polymer Bulletin*, 57 (2), 231-41.
- EKMEN, Ö., 2019. Raft polimerizasyonu ile iyi tanımlanmış zincir ortası fotoaktifpolistiren makrofotobaşlatıcısının sentezi ve karakterizasyonu/Synthesis and characterization well-defined mid-chainmacrophotoinitiator of polystyrene by raft polymerization.

- Farid, E., Kamoun, E.A., Taha, T.H., El-Dissouky, A., Khalil, T.E., 2022, PVA/CMC/attapulgit clay composite hydrogel membranes for biomedical applications: factors affecting hydrogel membranes crosslinking and bio-evaluation tests, *Journal of Polymers and the Environment*, 30 (11), 4675-89.
- Ghobashy, M.M., Abd El-Wahab, H., Ismail, M.A., Naser, A., Abdelhai, F., El-Damhougy, B.K., Nady, N., Meganid, A.S., Alkhursani, S.A., 2020, Characterization of Starch-based three components of gamma-ray cross-linked hydrogels to be used as a soil conditioner, *Materials Science and Engineering: B*, 260 114645.
- Giustetto, R., Wahyudi, O., Corazzari, I., Turci, F., 2011, Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment, *Applied Clay Science*, 52 (1-2), 41-50.
- Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., 2002, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Drug discovery today*, 7 (10), 569-79.
- İsmail, O., 1999, Akrilik asit esashı süper absorban jellerle ilgili çalışmalar.
- Jayaramudu, T., Varaprasad, K., Pyarasani, R.D., Reddy, K.K., Kumar, K.D., Akbari-Fakhrabadi, A., Mangalaraja, R., Amalraj, J., 2019, Chitosan capped copper oxide/copper nanoparticles encapsulated microbial resistant nanocomposite films, *International Journal of Biological Macromolecules*, 128 499-508.
- Jensen, A., Neto, W., Ferreira, G., Glenn, A., Gambetta, R., Gonçalves, S., Valadares, L., Machado, F., 2017. Synthesis of polymer/inorganic hybrids through heterophase polymerizations. In: *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends*. Eds: Elsevier, p. 207-35.
- KARABULUT, H.A., KALPAKLI, Y., 2022, SEPIYOLİT CEVHERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE ISIL DAVRANIŞI, *Konya Journal of Engineering Sciences*, 10 (1), 249-73.
- Karadağ, E., Ödemiş, H., Kundakçı, S., Üzümlü, Ö.B., 2016, Swelling characterization of acrylamide/zinc acrylate/xanthan gum/sepiolite hybrid hydrogels and Its application in sorption of janus green B from aqueous solutions, *Advances in Polymer Technology*, 35 (3), 248-59.
- Killeen, D., Frydrych, M., Chen, B., 2012, Porous poly (vinyl alcohol)/sepiolite bone scaffolds: preparation, structure and mechanical properties, *Materials Science and Engineering: C*, 32 (4), 749-57.
- Kişmir, Y., 2011, Bazı Polimer Jellerin Hazırlanması ve İlaç Aktif Madde Salınımında Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul üniversitesi Türkiye.
- Laftah, W.A., Hashim, S., Ibrahim, A.N., 2011, Polymer hydrogels: A review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50 (14), 1475-86.
- Lin, C.-C., Metters, A.T., 2006, Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modeling, *Advanced drug delivery reviews*, 58 (12-13), 1379-408.
- Mahdavinia, G.R., Asgari, A., 2013, Synthesis of kappa-carrageenan-g-poly (acrylamide)/sepiolite nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic dye, *Polymer Bulletin*, 70 2451-70.
- Mahdavinia, G.R., Hosseini, R., Darvishi, F., Sabzi, M., 2016, The release of cefazolin from chitosan/polyvinyl alcohol/sepiolite nanocomposite hydrogel films, *Iranian Polymer Journal*, 25 933-43.
- Mohan, Y., Premkumar, T., Joseph, D., Geckeler, K., 2007, Stimuli-responsive poly (N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels: A swelling study in surfactant and polymer solutions, *Reactive and Functional Polymers*, 67 (9), 844-58.

- Odian, G., 1981, Principles of Polymerization, 2ndEdn, Wiley-Interscience: New York, 204 243-9.
- Öztop, H.N., Hepokur, C., Saraydin, D., 2009, Acrylamide–Sepiolite based composite hydrogels for immobilization of invertase, *Journal of food science*, 74 (7), N45-N9.
- Öztop, H.N., Hepokur, C., Saraydin, D., 2010, Poly (acrylamide/maleic acid)–sepiolite composite hydrogels for immobilization of invertase, *Polymer Bulletin*, 64 27-40.
- Park, H., Park, K., Shalaby, W.S., 1993. Biodegradable hydrogels for drug delivery, CRC Press, p.
- Parlayıcı, Ş., 2023, Green biosorbents based on glutaraldehyde cross-linked alginate/sepiolite hydrogel capsules for methylene blue, malachite green and methyl violet removal, *Polymer Bulletin*, 80 (3), 2457-83.
- Pellá, M.C., Lima-Tenório, M.K., Tenório-Neto, E.T., Guilherme, M.R., Muniz, E.C., Rubira, A.F., 2018, Chitosan-based hydrogels: From preparation to biomedical applications, *Carbohydrate polymers*, 196 233-45.
- Pereira, A.G., Rodrigues, F.H., Paulino, A.T., Martins, A.F., Fajardo, A.R., 2021, Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review, *Journal of Cleaner Production*, 284 124703.
- Reddy, N.S., Rao, K., 2016, Polymeric hydrogels: recent advances in toxic metal ion removal and anticancer drug delivery applications, *Indian J. Adv. Chem. Sci*, 4 (2), 214-34.
- Saçak, M., 1998, POLİMER KİMYASINA GİRİŞ, *AÜ FF Döner Sermaya İşletmesi Yayınları*, 50.
- Saçak, M., 2018, Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi* 20-5.
- Santos, F., Miranda, N., Schiavon, M., Fregolente, L., Wolf Maciel, M., 2021, Thermal degradation kinetic of poly (acrylamide-co-sodium acrylate) hydrogel applying isoconversional methods, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 146 2503-14.
- Saraydin, D., Karadağ, E., Güven, O., 1998, The releases of agrochemicals from radiation induced acrylamide/crotonic acid hydrogels, *Polymer Bulletin*, 41 577-84.
- Sarkar, N., Sahoo, G., Swain, S.K., 2020, Nanoclay sandwiched reduced graphene oxide filled macroporous polyacrylamide-agar hybrid hydrogel as an adsorbent for dye decontamination, *Nano-structures & nano-objects*, 23 100507.
- Shi, D., Zhang, X., Dong, W., Chen, M., 2012, Synthesis and biocompatibility of phosphoryl polymer and relationship between biocompatibility and water structure, *Polymer Science Series B*, 54 335-41.
- Singhal, R., Gupta, K., 2016, A review: Tailor-made hydrogel structures (classifications and synthesis parameters), *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55 (1), 54-70.
- Taşar, Ş., Yüksel, Ş., Tuncel, N., Orhan, R., 2015, Akrilamid esaslı jel ve kompozit polimerik jel sentezi, şişme-büzülme karakterizasyonunun incelenmesi ve atık sulardan boyar maddelerin giderimi üzerine bir çalışma, *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2 (2), 1-10.
- Ul Ain, N., Masood, F., Noor, M., Farooq, M., 2022, Fabrication and evaluation of antibacterial properties of Cu₂O/sepiolite-PVA nanocomposite hydrogels against multidrug-resistant bacteria, *Applied Clay Science*, 229 106663.

- Ullah, F., Javed, F., Ibrar, M., Khan, A., Nurul, A.A., Akil, H.M., 2021. Processing strategies of chitosan-built nano-hydrogel as smart drug carriers. In: *Nanoscale Processing*. Eds: Elsevier, p. 467-90.
- Weerasundara, L., Gabriele, B., Figoli, A., Ok, Y.-S., Bundschuh, J., 2021, Hydrogels: Novel materials for contaminant removal in water—A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51 (17), 1970-2014.
- Xu, L., Che, L., Zheng, J., Huang, G., Wu, X., Chen, P., Zhang, L., Hu, Q., 2014, Synthesis and thermal degradation property study of N-vinylpyrrolidone and acrylamide copolymer, *RSC advances*, 4 (63), 33269-78.
- Zhang, F., Guo, Z., Gao, H., Li, Y., Ren, L., Shi, L., Wang, L., 2005, Synthesis and properties of sepiolite/poly (acrylic acid-co-acrylamide) nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 55 419-28.
- Zhang, J., Wang, L., Wang, A., 2006, Preparation and swelling behavior of fast-swelling superabsorbent hydrogels based on starch-g-poly (acrylic acid-co-sodium acrylate), *Macromolecular Materials and Engineering*, 291 (6), 612-20.
- Zrinyi, M., Szabó, D., Kilian, H.-G., 1998, Kinetics of the shape change of magnetic field sensitive polymer gels, *Polymer Gels and Networks*, 6 (6), 441-54.