



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



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**METAKRİLİK ASİT ESASLI HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ  
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Haydar UĞUR**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimyasal Teknolojiler Programı**

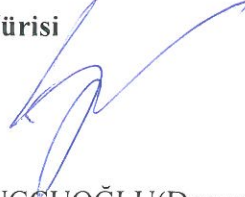
**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU**

**Ocak, 2018**


**İSTANBUL**

Bu çalışma, 23.01.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,  
Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Tülin B. İYİM  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi





20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

## ÖNSÖZ

Yükseköğrenim hayatım boyunca desteklerini benden bir an bile esirgemeyen, zorlu tez sürecinde çok fazla emeği olan sonsuz sevgi ve saygı duyduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Saadet K. Pabuccuoğlu'na sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez sürecinde bana çok yardımları dokunan, bilgi ve becerilerini benden esirgemeyen çok sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet Koray Gök hocama en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bilgilerini ve yardımlarını benden esirgemeyen Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'ndaki saygıdeğer bütün hocalarıma çok teşekkür ederim.

Desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen İHEVA Genel Müdürü saygıdeğer Yrd. Doç. Dr. Ömer Kamber beye çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem Nuriye Uğur, Babam Nazım Uğur ve kardeşlerime, canımdan çok sevdiğim eşim Zehra Uğur ve bu tezi kendisine ithaf ettiğim canım kızım Zeynep Uğur'a en içten sevgi dileklerle teşekkür ederim.

Ocak 2018

Haydar UĞUR

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	viii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	xi
ÖZET .....	xiii
SUMMARY .....	xiv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR</b> .....	<b>3</b>
2.1.1. Adım (Kondenzasyon) Polimerizasyonu.....	5
2.1.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	5
2.1.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu .....	5
2.1.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	6
2.1.2.3. Koordinasyon Katılma Polimerizasyonu .....	7
2.1.3. Polimerizasyon Yöntemleri .....	7
2.1.3.1. Çözelti Polimerizasyonu .....	7
2.2. HİDROJELLER .....	8
2.2.1. Hidrojellerin Şişme Davranışı .....	8
2.2.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....	11
2.2.3. Hidrojellerin Sentezi.....	12
2.2.4. Akıllı Hidrojeller .....	14
2.2.4.1. pH'a Duyarlı Hidrojeller.....	16
2.3. NANOKOMPOZİT HİDROJELLER .....	17
2.3.1. Killer.....	18
2.3.2. Nanokompozit Hidrojellerin Yapısı ve Eldesi .....	20
2.4. GÖZENEKLİ HİDROJELLER .....	21
2.4.1. Gözenekli Hidrojellerin Sentez Yöntemleri .....	22
2.5. HİDROJELLERDE ŞİŞME KİNETİĞİNİN MODELLENMESİ.....	22
2.5.1. Fick Difüzyon Modeli Durum I.....	23
2.5.2. Fick Difüzyon Modeli Durum II .....	23

2.5.3. Fick Difüzyon Modeli Durum III .....	24
2.5.4. Fick Difüzyon Modeli Durum IV .....	24
2.5.5. Fick Difüzyon Modeli Durum V .....	24
2.6. HİDROJELLER VE ADSORPSİYON .....	24
2.6.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	25
2.6.2. Adsorpsiyon Kinetiği .....	26
2.6.2.1. <i>Pseudo Birinci Dereceden Adsorpsiyon Hızı Kinetiği Modeli</i> .....	27
2.6.2.2. <i>Pseudo İkinci Derece Adsorpsiyon Hızı Kinetik Modeli</i> .....	27
2.6.3. Adsorpsiyon İzotermi .....	28
2.6.3.1. <i>Langmiur Adsorpsiyon İzotermi</i> .....	28
2.6.3.2. <i>Freunlidch Adsorpsiyon İzotermi</i> .....	29
2.6.3.3. <i>BET Adsorpsiyon İzotermi</i> .....	30
2.7. METAKRİLİK ASİT ESASLI HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ İLE İLGİLİ KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	31
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>37</b>
3.1. KİMYASAL MADDELER .....	37
3.2. YÖNTEMLER .....	37
3.2.1. Sentezlerde Kullanılan Yöntemler .....	37
3.2.2. Hidrojellerin Denge Şişme Değerinin Belirlenmesi .....	39
3.2.3. Hidrojellerin Şişme Kinetiği .....	39
3.2.4. Hidrojellerin Farklı pH'larda Şişme Davranışı .....	40
3.2.5. Hidrojellerin Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi .....	41
3.2.5.1. <i>Pseudo Birinci Derece Adsorpsiyon Hızı Kinetik Modeli</i> .....	42
3.2.5.2. <i>Pseudo İkinci Derece Adsorpsiyon Hızı Kinetik Modeli</i> .....	42
3.2.6. Hidrojellerin Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi .....	42
3.2.6.1. <i>Hidrojellere Langmiur İzoterm Modelinin Uygulanması</i> .....	43
3.2.6.2. <i>Hidrojellere Freundlich İzoterm Modelinin Uygulanması</i> .....	43
3.2.6.3. <i>Elde Edilen Hidrojellere BET izoterm Modelinin Uygulanması</i> .....	43
3.3. CİHAZLAR .....	43
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>45</b>
4.1. H, NH, GH VE GNH ÜRÜNLERİNİN SENTEZİ DENEMELERİ .....	45
4.1.1. Deneme 1 .....	45
4.1.2. Deneme 2 .....	45
4.1.3. Deneme 3 .....	45
4.1.4. Deneme 4 .....	45

4.1.5. Deneme 5.....	45
4.1.6. Deneme 6.....	45
4.1.7. Deneme 7.....	46
4.1.7. Deneme 8.....	46
4.1.8. Deneme 9.....	46
4.1.10. Deneme 10.....	46
4.1.11. Deneme 11.....	46
4.1.12. Deneme 12.....	47
4.2. HİDROJELLERİN XRD ANALİZİ SONUÇLARI .....	49
4.3. HİDROJELLERİN FTIR ANALİZİ SONUÇLARI .....	49
4.3. HİDROJELLERİN DENGE ŞİŞME DEĞERLERİ .....	52
4.4. HİDROJEL ÜRÜNLERİN ŞİŞME KİNETİĞİ .....	53
4.4.1. Hidrojellere Fick Yasasının Uygulanması.....	55
4.5. HİDROJELLERİN PH'A BAĞLI ŞİŞME DAVRANIŞLARI.....	57
4.6. HİDROJELLERİN SULU ÇÖZELTİDEN BOYAR MADDE ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	60
4.6.1. Hidrojellere Adsorpsiyon Kinetik Modellerin Uygulanması .....	62
4.6.1.3. Pseudo Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetik Modeli .....	62
4.6.1.4. Pseudo İkinci Derece Adsorpsiyon Modeli.....	63
4.6.2. Hidrojellere Adsorpsiyon İzotermelerinin Uygulanması .....	65
4.6.2.1. Langmiur Adsorpsiyon İzotermi .....	65
4.6.2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....	66
4.6.2.3. BET Adsorpsiyon İzotermi.....	67
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>69</b>
5.1. HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU .....	69
5.1.1. XRD Analizi.....	69
5.1.2. FTIR Analizi.....	70
5.2. HİDROJELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞLARI .....	74
5.2.1. Hidrojellerin Şişme Davranışlarına Ortam pH Değerinin Etkileri .....	77
5.2.2. Hidrojellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi .....	79
5.3. HİDROJELLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYONU .....	80
5.5. SONUÇLAR .....	84
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>86</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>94</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin yapıları. ....	3
Şekil 2.2: Kopolimer Tipleri. ....	4
Şekil 2.3: Bir polimerin çözünmesi ve şişmesi. ....	9
Şekil 2.4: Şişmiş bir hidrojelin yapısı. ....	10
Şekil 2.5: Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunduğu konumlar. ....	10
Şekil 2.6: Hidrojellerde çapraz bağlanma yöntemleri a) Eş anlı polimerizasyonla hidrojel oluşumu b) Düz zincirli polimerlerin çapraz bağlanma bileşiği ile ağ yapısının oluşumu c) Düz zincirli polimerlerin yüksek enerjili ışınlar ile çapraz bağlanması ile ağ yapısının oluşumu. ....	14
Şekil 2.7: Hidrojellerin faz geçişlerini etkileyen faktörler. ....	15
Şekil 2.8: pH'a Duyarlı hidrojelın şişme davranışı. ....	16
Şekil 2.9: Nanokompozit hidrojel ve hidrojel arasındaki yapısal fark. ....	18
Şekil 2.10: Mt kilinin yapısı. ....	19
Şekil 2.11: Nanokompozit türleri. ....	20
Şekil 2.12: Eş anlı polimerizasyonun akış diyagramı. ....	21
Şekil 2.13: Bir adsorban parçacığının çözelti içerisindeki görünümü. ....	27
Şekil 3.1: İndigo karmin molekülü. ....	37
Şekil 4.1: Nanokompozit Hidrojellerin XRD Sonuçları. ....	49
Şekil 4.2: Deneme 1-6 ürünü hidrojellerin FTIR analiz sonuçları. ....	50
Şekil 4.3: H1, NH1, GH1 ve GNH1 Hidrojellerinin FTIR analiz sonuçları. ....	50
Şekil 4.4: H5, NH5, GH5, GNH5 Hidrojellerinin FTIR analiz sonuçları. ....	51
Şekil 4.5: Mt kilinin FTIR analiz sonuçları. ....	51
Şekil 4.6: Deneme 1-6'da elde edilen hidrojellerin $Q_e$ değerleri. ....	52
Şekil 4.7: Deneme 7-12'de elde edilen hidrojellerin $Q_e$ değerleri. ....	53



<b>Şekil 4.8:</b> Deneme 1-6'da elde edilen hidrojenlerin şişme değerlerinin süre ile değişimi. ....	54
<b>Şekil 4.9:</b> Deneme 7-12'de elde edilen hidrojenlerin şişme değerlerinin süre ile değişimi. ....	55
<b>Şekil 4.10:</b> Deneme 1-6' da elde edilen hidrojenlerin destile sudaki şişme kinetikleri. ....	56
<b>Şekil 4.11:</b> Deneme 7-12'de elde edilen hidrojenlerin destile sudaki şişme kinetikleri. ....	57
<b>Şekil 4.12:</b> Deneme 1-6'da elde edilen hidrojenlerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışları. ....	58
<b>Şekil 4.13:</b> H1, NH1, GH1, GNH1 farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışları. ....	59
<b>Şekil 4.14:</b> H5, NH5, GH5, GNH5 farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışları. ....	59
<b>Şekil 4.15:</b> Deneme 1,2, 4 ve 5'te elde edilen hidrojenlerin sulu çözeltide boyar madde adsorpsiyonunun süre ile değişimi ....	61
<b>Şekil 4.16:</b> Deneme 7-12'de elde edilen hidrojenlerin sulu çözeltide boyar madde adsorpsiyonunun süre ile değişimi ....	62
<b>Şekil 4.17:</b> Boyar maddenin Deneme 1,2 ve 4,5'te elde edilen hidrojenler tarafından pseudo birinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	63
<b>Şekil 4.18:</b> Boyar maddenin Deneme 7-12'de elde edilen hidrojenler tarafından pseudo birinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	63
<b>Şekil 4.19:</b> Boyar maddenin deneme 1-2, 4-5'te elde edilen hidrojenler tarafından pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	64
<b>Şekil 4.20:</b> Boyar maddenin deneme 7-12'de elde edilen hidrojenler tarafından pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	64
<b>Şekil 4.21:</b> Deneme 1,2 ve 4,5'te elde edilen hidrojenlere ait Langmuir izoterm eğrileri.....	65
<b>Şekil 4.22:</b> Deneme 7-12'de elde edilen hidrojenlere ait numunelerinin Langmuir izoterm eğrileri. ....	66
<b>Şekil 4.23:</b> Deneme 1-2 ve 4-5'te elde edilen hidrojenlere ait Freundlich izoterm eğrileri. ....	66
<b>Şekil 4.24:</b> Deneme 7-12'de elde edilen hidrojenlere ait Freundlich izoterm eğrileri.....	67
<b>Şekil 4.25:</b> Deneme 1-2 ve 4-5'te elde edilen hidrojenlere ait BET izoterm eğrileri. ....	67
<b>Şekil 4.26:</b> Deneme 7-12'de elde edilen hidrojenlere ait BET izoterm eğrileri. ....	68

## TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
<b>Tablo 2.1:</b> Hidrojellerin sınıflandırılması.....	11
<b>Tablo 2.2:</b> Hidrojellerin gözenek boyutuna göre sınıflandırılması.....	21
<b>Tablo 3.1:</b> pH'a bağlı şişme çalışmalarında kullanılan tampon çözeltiler.....	41
<b>Tablo 4.1:</b> Deneme 1-6 hidrojel ürünlerinin sentez bileşimi.....	47
<b>Tablo 4.2:</b> Deneme 7-12 hidrojel ürünlerin sentez bileşimi.....	48
<b>Tablo 4.3:</b> Deneme 1-6'da elde edilen Hidrojellerin $Q_e$ değerleri.....	52
<b>Tablo 4.4:</b> Deneme 7-12'de elde edilen Hidrojellerin $Q_e$ değerleri.....	52
<b>Tablo 4.5:</b> Deneme 1-6'da elde edilen hidrojel ürünlerin kinetik şişme değerleri ( $Q_t$ ).....	53
<b>Tablo 4.6:</b> Deneme 7-12'de elde edilen hidrojel ürünlerin kinetik şişme değerleri ( $Q_t$ ).....	54
<b>Tablo 4.7:</b> Deneme 1-6'da elde edilen hidrojeller için destile suda hesaplanan Fick yasası değerleri.....	56
<b>Tablo 4.8:</b> Deneme 7-12'da elde edilen hidrojeller için destile suda hesaplanan Fick yasası değerleri.....	57
<b>Tablo 4.9:</b> Deneme 1-6 'da elde edilen hidrojellerinin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde $Q_e$ değerleri.....	58
<b>Tablo 4.10:</b> Deneme 7-12'de elde edilen hidrojellerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde $Q_e$ değerleri.....	58
<b>Tablo 4.11:</b> Deneme 1,2, 4 ve 5'te elde edilen hidrojellerin sulu çözeltide süreye bağlı olarak adsorpladığı boyar madde miktarları.....	60
<b>Tablo 4.12:</b> Deneme 7-12'de elde edilen hidrojellerin sulu çözeltide süreye bağlı olarak adsorpladığı boyar madde miktarları.....	61
<b>Tablo 4.13:</b> Elde edilen hidrojeller tarafından boyar maddenin pseudo birinci ve ikinci dereceden hız modellerine göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları.....	65
<b>Tablo 4.14:</b> Elde edilen hidrojellerin adsorpsiyon izoterm eğrilerinden elde edilen sabitleri ve $R^2$ değerleri.....	68

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
<b>I</b>	: Başlatıcı
<b>R*</b>	: Radikal
<b>M</b>	: Monomer
<b>RM*</b>	: Monomer radikali
<b>P</b>	: Polimer
$\Delta G_{mix}$	: Serbest enerji değişimi
$\Delta G_{el}$	: Elastik serbest enerji değişimi
$\Delta G_{ion}$	: İyonik serbest enerji değişimi
<b>F</b>	: t anındaki şişme derecesi
<b>M<sub>t</sub></b>	: Hidrojelin t anında absorpladığı su miktarını
<b>M<sub>d</sub></b>	: Hidrojelin denge anında adsorpladığı su miktarı
<b>R<sub>gev</sub></b>	: Polimer zincirlerinin gevşeme hızı
<b>R<sub>dif</sub></b>	: Suyun yapı içerisine difüzyon hızı
<b>C<sub>t</sub></b>	: Herhangi bir anda çözeltideki adsorplanan madde derişimi
<b>C<sub>0</sub></b>	: Başlangıçta çözeltideki adsorplanan maddederişimi
<b>k<sub>s</sub></b>	: Sınır tabakası difüzyon sabiti
<b>q<sub>t</sub></b>	: t zamanında birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı
<b>k<sub>p</sub></b>	: Gözenek içi difüzyon hız sabiti
<b>q<sub>e</sub></b>	: Denge meydana geldiği zaman birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı
<b>k<sub>1</sub></b>	: Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
<b>k<sub>2</sub></b>	: Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
<b>q<sub>0</sub></b>	: Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarı
<b>C<sub>e</sub></b>	: Adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözeltideki adsorplanan madde konsantrasyonu
<b>k<sub>f</sub></b>	: Adsorban maddenin adsorplama kapasitesini karşılaştırma ölçütü olan Freundlich adsorpsiyon sabiti
<b>C<sub>s</sub></b>	: Adsorplanan maddenin doygun çözeltisinin derişimi
<b>Q<sub>e</sub></b>	: Denge şişme değeri
<b>W<sub>1,jel</sub></b>	: Denge şişme değerine ulaşmış jelin tartımı

<b>W<sub>k,jel</sub></b>	: Kurutulmuş jelin tartımı
<b>Q<sub>t</sub></b>	: Herhangi bir anda şişme değeri
<b>R<sup>2</sup></b>	: Doğru eşitliğinin korelasyon katsayısı
<b>λ</b>	: Jel ürünün deformasyon oranı
<b>G</b>	: Elastik Modül

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
--------------------	-----------------

<b>IPN</b>	: İç içe geçmiş ağ yapılar
<b>Mt</b>	: Montmorillonit
<b>XRD</b>	: X ışınları kırınımı
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
<b>NMR</b>	: Nükleer manyetik rezonans
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>TEM</b>	: Transmisyon elektron mikroskobu
<b>MAA</b>	: Metakrilik asit
<b>AA</b>	: Akrilik asit
<b>2-DMAEMA</b>	: 2-(dimetilamino)etil metakrilat
<b>2-DEAEMA</b>	: 2-(dietilamino)etil metakrilat
<b>NMBA</b>	: N,N'-metilenbis(akrilamid)
<b>TEMED</b>	: Tetrametilendiamin
<b>H</b>	: Hidrojel
<b>NH</b>	: Nanokompozit hidrojel
<b>GH</b>	: Gözenekli hidrojel
<b>GNH</b>	: Gözenekli nanokompozit hidrojel
<b>IEN</b>	: İzoelektrik nokta

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### METAKRİLİK ASİT ESASLI HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Haydar UĞUR

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU

Bu tezle sunulan çalışmada, anyonik metakrilik asit (MAA) monomeri, farklı miktarlarda katyonik 2-(dimetilamino)etil metakrilat (2-DMAEMA) ve 2-(diethylamino)etil metakrilat (2-DEAEMA) monomerleri, çapraz bağlama bileşiği olarak N,N'-metilenbis(akrilamid) (NMBA) ve nano parçacık bileşiği olarak da montmorillonit (Mt), başlatıcı olarak potasyum persülfat-potasyum bisülfid ( $K_2S_2O_8/KHSO_3$ ) çifti kullanılarak serbest radikal katılma polimerizasyonu ve eş anlı (in situ) polimerizasyon tekniği kullanılarak sulu çözeltide, poliamfolit yapıda, hidrojel (H), gözenekli hidrojel (GH), nanokompozit hidrojel (NH) ve gözenekli nanokompozit hidrojel (GNH) ürünler elde edildi. Elde edilen hidrojellerin yapıları karakterizasyonu Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Toz- X ışını Kırınımı (Powder XRD) analizleriyle yapıldı. Tüm hidrojellerin deiyonize suda ve ortam pH'ına bağlı olarak şişme davranışları ve kinetiği, suyun difüzyon modeli, sulu çözeltilerden asidik indigo karmin boyar maddesi adsorpsiyonları, adsorpsiyon izotermleri ve hangi kinetik modele uygun olduğu incelendi.

Ocak 2018, 108 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Hidrojel, Poliamfolit, Nanokompozit, Metakrilik Asit

## SUMMARY

### M.Sc. THESIS

#### PREPARATION OF METHACRYLIC ACID BASED HYDROGELS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Haydar UĞUR

Istanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Saadet K. PABUCCUOĞLU

The study presented in this thesis, hydrogels (H), nanocomposite hydrogels (NH), porous hydrogels (PH), porous nanocomposite hydrogels (PNH) with polyampholyte structures were synthesized by using anionic methacrylic acid (MAA), different amount of cationic 2- (dimethylamino) ethyl methacrylate (2-DMAEMA) and 2- (diethylamino) ethyl methacrylate (2-DEAEMA) as monomers, potassium persulfate-bisulfite ( $K_2S_2O_8/KHSO_3$ ) as initiator couple, N, N'-methylenebis(acrylamide) (NMBA) as crosslinker and montmorillonite (Mt) as nanoparticle according to the free radical addition polymerization mechanism and in-situ polymerization technique in the aqueous media. Structural characterization of the obtained hydrogels was carried out by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Powder-XRD analysis. Swelling behaviours and kinetics depending on distilled water and ambient pH, diffusion model of water, adsorption of acidic indigo carmine dye from aqueous solutions, adsorption isotherms and matching kinetic model of all hydrogels are also investigated.

January 2018, 108 pages.

**Keywords:** Hydrogel, Polyampholyte, Nanocomposite, Methacrylic Acid

## 1. GİRİŞ

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıda küçük molekülün birbirine eklenerek oluşturduğu yüksek molekül ağırlığına sahip uzun zincirli makro molekül olarak tanımlanabilir [1].

Günlük hayatımızda kullandığımız poli (vinil klorür) (PVC), poli (etilen tereftalat) (PET) gibi birçok ürün polimerlerden üretilmiştir. Polimerler üretim maliyetlerinin uygun olması, kolay şekil verilebilmesi ve istenilen amaca uygun üretilebilmeleri sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

Polimerler, zincir yapılarına göre doğrusal, dalanmış ve çapraz bağlı olmak üzere 3 sınıfa ayrılır. Doğrusal ve dallanmış polimerler eritilebilir veya uygun çözücülerde çözünebilirler. Çapraz bağlı ya da ağ yapılı polimerler hiçbir çözücüde çözünemezler fakat uygun bir çözücüde bekletildiklerinde çözücünün bir kısmını absorblayarak şişebilirler [2]. Kendi ağırlığının 10-1000 katı kadar su veya fizyolojik sıvıları absorplayabilen hidrofilik yapıdaki polimerlere hidrojel adı verilir [3].

Hidrojel kelimesi kaynaklarda ilk defa 1894 yılında kullanılmıştır. Hidrojeller ilk olarak bugünkü bilinen tanımı ile su ile şişebilen çapraz bağlı ağ yapıda makro moleküller olarak ilk 1960 yılında ortaya koyulmuştur ve çalışmada yumuşak kontak lens olarak kullanılması için poli (2- hidroksimetil metakrilat) hidrojelini sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda hidrojinin biyouyumluluğu hakkında çalışmalar yapılmış ve devam eden yıllarda yapılan çalışmalar ile hidrojeller hayatımızda önemli yer edinmiştir [4].

Bazı hidrojeller sıcaklık, pH, iyonik kuvvet, elektrik alan gibi bazı çevresel faktörlere şişerek veya büzülerek cevap verirler. Hidrojeller bu özelliklerinden dolayı yapay kas sistemlerinde, kontrollü ilaç salımı sistemlerinde kullanılmaktadır[5]. Ayrıca hidrojeller ağır metal ve boyar madde uzaklaştırma sistemlerinde de kullanılmaktadır[6].

Hidrojeller, içerdikleri polimer yapılarına, ağ yapısının elektrik yüküne, fiziksel görünüşüne, kristal, yarı kristal veya amorf oluşuna, doğal ya da sentetik oluşuna, çapraz bağların kimyasal veya fiziksel oluşuna göre sınıflandırılabilirler [7].

Hidrojellerin diğer bir türü ise genellikle kontrollü ilaç salım uygulamalarında kullanılan çok çabuk sürelerde şişebilen 100 mikron ortalama gözenek boyutuna sahip süper gözenekli hidrojellerdir. Gözenekli hidrojeller normal bir hidrojele göre yüz kattan daha fazla yüzey alanına ve daha kısa difüzyon mesafesine sahiptir [8].

Hidrojeller bu üstün özelliklerine rağmen düşük mekanik dayanıma sahiptirler. Bu nedenle son yıllarda birçok çalışma yapılmış ve nanokompozit hidrojeller üretilmiştir. Kompozit malzemeler birbirinden farklı iki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesi ile üretilen malzemelerdir. Hidrojel formülasyonunun içine killerin eklenmesi ile nanokompozit hidrojeller elde edilmektedir. Nanokompozit hidrojeller normal hidrojelere göre çok daha iyi mekanik ve termal özellikler göstermesinin yanı sıra daha ucuzdurlar [9,10].

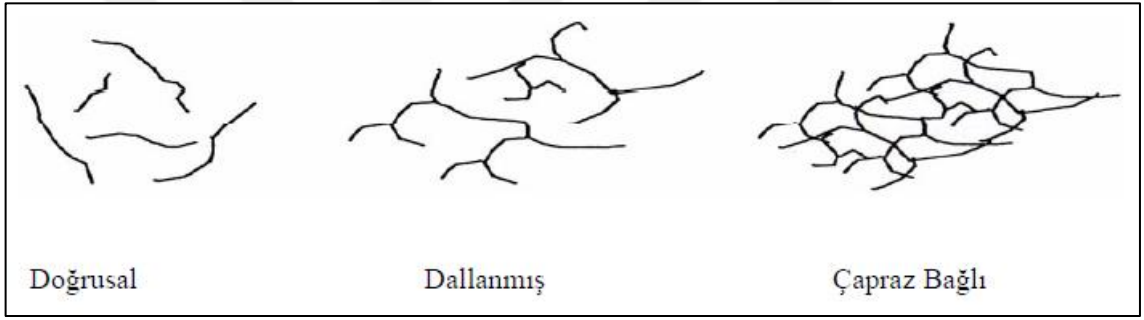
Bu tezle sunulan çalışmada, yapılan kaynak araştırmalarında rastlanmayan, akrilik monomer esaslı poliamfoter yapıda gözenekli ve klasik hidrojel ve nanokompozit hidrojellerin sentezi, karakterizasyonu ve şişme davranışlarının ortamın pH değeri ile değişiminin yanında bu ürünlerin sulardan boyar madde giderilmesi işlemlerinde kullanılabilirliğinin de incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, anyonik monomer olarak metakrilik asit (MAA), kationik monomer olarak da iki farklı monomer olan 2-(diethylamino)etil metakrilat (2-DEAEMA), 2-(dimethylamino)etil metakrilat (2-DMAEMA) monomerleri, çapraz bağlama bileşiği olarak N,N'-metilenbis(akrilamid) (NMBA) ve nanokompozit hidrojel durumunda nano parçacık bileşiği olarak da montmorillonit (Mt) kullanılarak hidrojel (H), gözenekli hidrojel (GH) nanokompozit hidrojel (NH) ve gözenekli nanokompozit hidrojel (GNH) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunların sudaki şişme davranışları ortam pH'ına bağlı olarak şişme davranışları, sulu çözeltilerden indigo karmin boyar maddesi adsorpsiyonlarına ait izotermeler ve hangi kinetik modele uygun olduğu incelenmiştir.



## 2. GENEL KISIMLAR

Polimer, çok sayıda aynı veya farklı moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllere verilen isimdir. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen *poly-* *poli-* ve tanecik, küçük parça anlamına gelen *-meros* kelimelerinden türemiştir. Polimerler monomer adı verilen birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasallardan oluşurlar [11].

Polimerler zincirlerinin fiziksel şekli göz önüne alınarak kendi içlerinde doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olmak üzere sınıflara ayrılırlar. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin yapıları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1:** Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin yapıları [11].

Ana zincirleri üzerindeki atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerlere doğrusal polimerler denir. Dallanmış polimerlerde ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı ve dal görüntüsünde başka zincirler bulunur. Çapraz bağlı polimerlerde ise ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdırlar. Çapraz bağın yoğun olması halinde ağ yapılı polimer yapısı elde edilir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğuyla alakalıdır. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağ içeren polimerler çözücüden etkilenmezler. Düşük oranda çapraz bağ kauçuğumsu özellik için önemli bir kriterdir [12].

Polimerler zincirlerinin düzenlenişine göre amorf, yarı-kristal ve kristal yapıda bulunabilirler. Çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerler daha çok amorf ve yarı kristal halde



### **2.1.1. Adım (Kondenzasyon) Polimerizasyonu**

Adım polimerizasyonunda polimer oluşumu monomerlerin fonksiyonel grupları arasındaki reaksiyonlar üzerinden yürür. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde –OH, –COOH, –NH<sub>2</sub> türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub> gibi küçük moleküller ayrılır. Polikondenzasyon reaksiyonlarında monomerler üzerinde iki veya daha fazla fonksiyonel grup bulunmalıdır. Polikondenzasyon reaksiyonlarında polimer zincirlerinin büyümeleri adım adım ve yavaş bir şekilde ilerler. Adım polimerizasyonu reaksiyonları genelde katalizörler kullanılarak hızlandırılır. Örneğin, poliestereleşme tepkimeleri asitlerle katalizlenir. [11,13].

### **2.1.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu**

Monomerlerin doğrudan birbirine katılarak çok hızlı bir şekilde polimer zincirlerini oluşturduğu reaksiyon türüdür. Herhangi bir yan ürün oluşmaz. Oluşan polimer, monomeri ile aynı kimyasal bileşimine sahiptir. Bu polimerizasyonda bifonksiyonellik monomerler üzerinde bulunan çifte bağlar ile sağlanır. Reaktif çifte bağ içeren monomerler katılma polimerizasyonuna uğrayabilirler. Örnek olarak vinil bileşikler, allil bileşikler, olefinler ve dienler gösterilebilir. Bu polimerizasyon türü vinil polimerizasyonu olarak da anılmaktadır. Zincir polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma adımlarından oluşur ve serbest radikal, iyonik ve koordinasyon katılma polimerizasyonu olmak üzere üç şekilde meydana gelebilir [13].

#### **2.1.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu**

Bu polimerizasyonda polimer zincirlerinin büyümeye başlaması ısı, ışık vb. etkenler ile veya başlatıcı adı verilen bileşiklerin bozulmasıyla oluşan serbest radikaller tarafından sağlanır. Polimer zincirleri monomerlerin sürekli ve hızlı bir şekilde birbirlerine bağlanması ile oluşur. Polimer zincirinin uzunluğu sürekli artar ve çabuk bir şekilde büyür. Başlatıcılar kararsız bileşiklerdir ve ısı enerjisi, ışık enerjisi veya katalizörler ile serbest radikallere bozunurlar. Başlatıcı olarak peroksitler, hidroperoksitler, redoks başlatıcılar kullanılabilir [13].

Başlama adımı: Monomerler kimyasal yada fiziksel yolla aktifleşerek radikal haline dönüşürler. Radikal oluşumu ısı, ışık yada radyasyon ile sağlanabildiği gibi kimyasal yolla yani bir radikal

verici bileşiğin kullanılmasıyla da sağlanabilmektedir. Başlama adımı aşağıda belirtildiği şekilde meydana gelmektedir.



Eşitlik 2.1. de görülen I; başlatıcı, R\*; başlatıcı radikali, M; monomer, RM\*; monomer radikali,  $k_d$  ve  $k_i$ ; hız sabitleridir.

Büyüme adımı: Radikal halindeki monomerler diğer monomerlere katılarak polimer zincirleri oluşur. Polimer molekülünün büyümesi bu adımda olmaktadır. Büyüme adımı aşağıda belirtildiği şekilde meydana gelmektedir.



Sonlanma adımı: Büyüyen polimer zincirlerinin aktivitesini kaybederek, son ürün olan radikalik aktivitesini kaybetmiş yani ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Büyüyen zincirler birleşme ile ya da disproporsiyonlanma ile olmak üzere iki türlü sonlanabilirler. Sonlanma adımı ise aşağıda belirtildiği şekilde meydana gelmektedir



Eşitlik 2.3. de a; birleşme ile sonlanmayı, b; disproporsiyonlanma ile sonlanmayı göstermektedir. P; polimerdir [14].

### 2.1.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesinden pozitif yada negatif yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütürler. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu, artı ise kationik katılma polimerizasyonu tanımlamaları kullanılır [11].

### **2.1.2.3. Koordinasyon Katılma Polimerizasyonu**

Koordinasyon polimerizasyonu yöntemi ile Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak taktisitesi belli polimerler sentezlenir. Ziegler-Natta katalizörleri hem polimerizasyonu başlatırlar hemde monomer birimlerinin polimer zincirlerine hep aynı geometride katılmalarını sağlarlar. Radikalik mekanizma ile üretilen PE'nin dallanma oranı yüksektir. Bu nedenle kristalitesi ve yoğunluğu düşüktür. Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak üretilen PE'de dallanma düşüktür ve kristalite yüksektir. Bu şekilde polimerin mekanik özelliklerinin iyileşmesi sağlanır [11].

### **2.1.3. Polimerizasyon Yöntemleri**

Polimerlerin üretiminde kullanılan yöntemler, polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak başlıca aşağıda gösterilmiştir [12,14].

- a) Kütle (yığın) polimerizasyonu
- b) Çözelti polimerizasyonu
- c) Süspansiyon polimerizasyonu
- d) Emülsiyon polimerizasyonu
- e) Gaz fazı polimerizasyonu
- f) Çökelti polimerizasyonu
- g) Ara-yüzey polimerizasyonu

Tezle sunulan çalışmada hidrojeller belirtilen yöntemlerden çözelti polimerizasyonu yöntemine göre elde edildiklerinden aşağıda sadece bu üretim yöntemi ana hatlarıyla ele alınmıştır.

#### **2.1.3.1. Çözelti Polimerizasyonu**

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hemde başlatıcıyı çözdüğü için, başlangıçta sistem homojendir. Çözücünün polimerizasyon sırasında polimeri de çözmesi halinde, polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır.

Çözelti polimerizasyonunda kullanılacak çözücünün seçimi önemlidir. Çözücüler pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Çözücülerden ayrıca polimerizasyon koşullarına uygun

kaynama ve erime noktası, polimerden kolay uzaklaştırma, düşük alevlenme noktası, transfer tepkimelerine girmeme gibi özellikler beklenir.

Su tercih edilen bir çözücüdür, ancak monomerlerin çoğu organik karakterli olduğundan suda çözünmezler ve su içerisinde çözelti polimerizasyonları yapılamaz. Poli (akrilonitril) (PAN), poli (N-vinil prolidon) (PVP), poli (akrilamid) (PAAm), poli (akrilik asit) (PAA), poli (metakrilik asit) (PMAA) ve benzeri bazı polimerler suda çözünürler ve bu polimerler su ortamında çözelti polimerizasyonu ile sentezlenebilirler.

Pahalı organik çözücü kullanımı, maliyet açısından radikalik çözelti polimerizasyonunun endüstrideki uygulama alanlarını önemli oranda kısıtlar. Çözelti polimerizasyonu ile kaplama, yapıştırıcı üretimi gibi bazı özel alanlarda kullanılacak polimer-çözücü karışımları doğrudan hazırlanabilmektedir.

Çözelti polimerizasyonunun ısı aktarımının kolaylığı, viskozitenin düşüklüğü, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, ürünün doğrudan kullanımı gibi avantajları vardır [12].

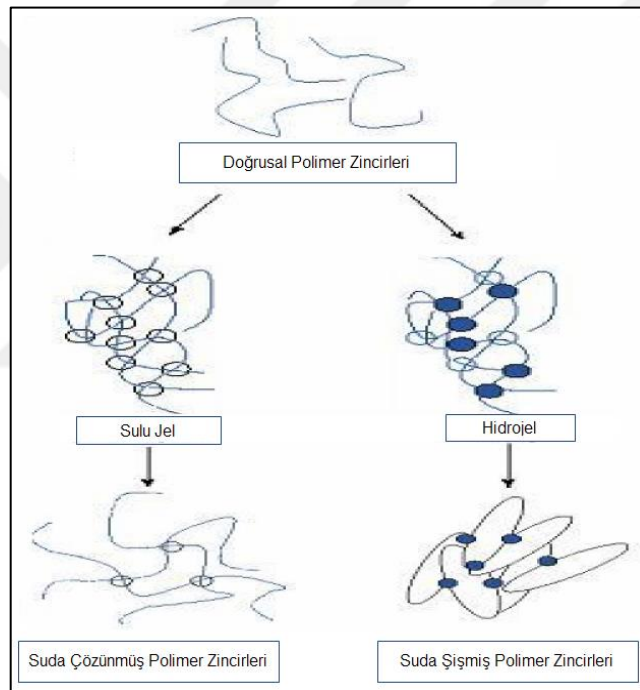
## 2.2. HİDROJELLER

Hidrojeller çapraz bağlı yapıya sahip hidrofilik homopolimer veya kopolimerlerden oluşan suda veya biyolojik sıvılarda şişebilen ağ yapılarıdır. Hidrojeller suda kovalent, iyonik veya fiziksel çapraz bağlar nedeni ile çözünmezler. Çapraz bağlar hidrojinin ağ yapısında fiziksel bütünlük sağlarlar [15]. Hidrojeller kimyasal çapraz bağlı ve fiziksel çapraz bağlı olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Kimyasal çapraz bağlı hidrojellerde çapraz bağlar kovalent bağlardan oluşur. Örneğin poli (N-alkilakril amid) ler, NMBA gibi bir organik çapraz bağlayıcı ile kimyasal çapraz bağ reaksiyonu ile hazırlanırlar[16].

### 2.2.1. Hidrojellerin Şişme Davranışı

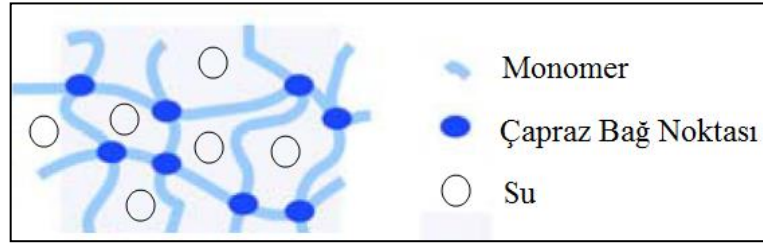
Çözünme bir maddenin iyonlar ya da moleküller halinde başka bir madde tanecikleri arasında homojen olarak dağılmasına denir. Bir polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşir ve yavaş bir süreçtir. Birinci aşamada çözücü molekülleri şişmiş bir jel oluşturmak üzere polimerin içine yavaşça difüzyonlanır. Çözünmenin ikinci aşaması polimer-çözücü etkileşim kuvvetleri, polimer-polimer etkileşim kuvvetlerini yenebilirse gerçekleşir ve ikinci aşamada jel yavaş yavaş çözelti halinde dağılır.

Polimer kimyasal bağlardan oluşan bir ağ yapıya sahipse polimer zincirleri çözücü içerisinde birbirinden ayrılmaz. Bu nedenle çapraz bağlı polimerler çözünmezler ve şişerek jel haline gelirler. Şişme sınırsız ve sınırlı şekilde olabilir. Sınırsız şişmede doğrusal polimer zincirlerinden oluşan polimer molekülü içerisindeki polimer zincirlerinin kendiliğinden birbirlerinden ayrılması ile çözelti oluşumu vardır ve çözünme gerçekleşir. Sınırlı şişmede ise çözücünün polimer tarafından tutulma aşaması sınırlanır, bunun sonucunda da polimer zincirleri kendiliğinden tam olarak ayrılamazlar ve çözünmesi mümkün olmaz. Polimerlerin şişmesi ve çözünmesi arasındaki fark aşağıda şekilde gösterilmiştir [17,18].



**Şekil 2.3:** Bir polimerin çözünmesi ve şişmesi [18].

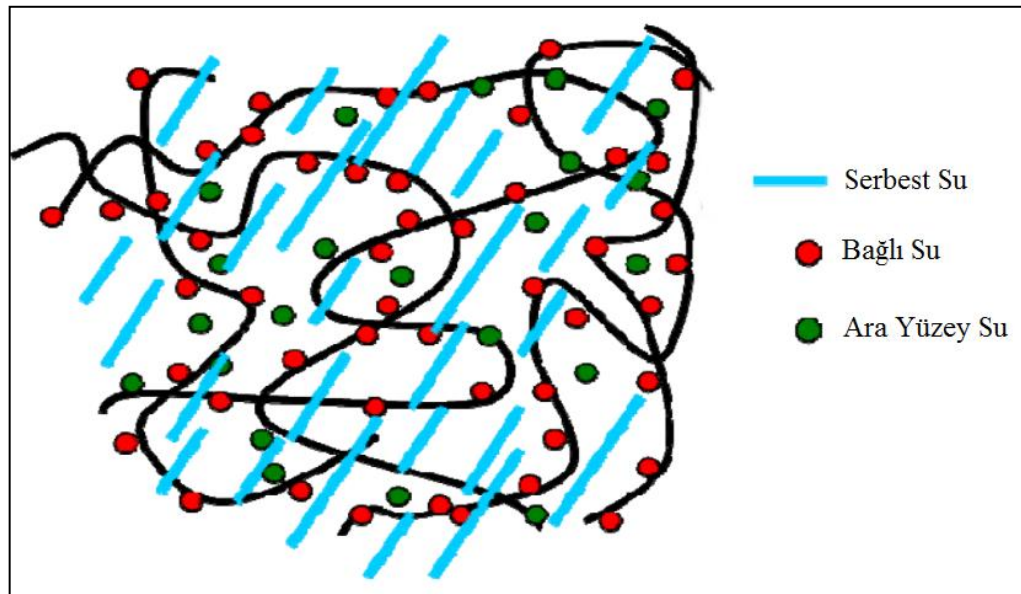
Hidrojeller su içerisine koyulduğunda büyük miktarlarda suyu çözünmeden absorblayabilirler. Hidrojellerin suyu absorblayabilme kabiliyeti polimer zincirleri üzerindeki hidrofilik fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Hidrojellerin çözünmeye karşı gösterdikleri direnç ise ağ yapısında zincirler arasındaki çapraz bağlardan kaynaklanmaktadır [19]. Suda şişmiş bir hidrojelın şematik gösterimi aşağıda Şekil 2.4'te gösterilmiştir [20].



Şekil 2.4: Şişmiş bir hidrojelin yapısı [20].

Hidrojelin yapısında bulunan polar ve hidrofilik fonksiyonel gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Bağlı durumuna geçen su ile çevrilen, hidrofilik gruplardan dolayı hacmi ve kütlesi artarak jel şişmeye başlar [21]. Şişmiş bir hidrojelde su aşağıda açıklanan ve Şekil 2.5'te belirtilen üç konumda bulunabilir [22].

- Hidrojel üzerinde bulunan polar ve hidrofilik fonksiyonel grupları ile hidrojen bağı yapan bağlı su,
- Hidrojel hidrofor grupları etrafında toplanan ve bağlı su gibi etkileşimi güçlü olmayan ara yüzey suyu,
- Hidrojel gözenekleri arasına dolan, normal su gibi davranıp hidrojel ile etkileşimde bulunmayan serbest su.



Şekil 2.5: Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunduğu konumlar [22].

Bir hidrojel su içerisine koyulduğu zaman sistemin serbest enerjisini etkileyen üç adet etken vardır. Bunlar ise:

- 1) Polimer ve çözücünün karıştırılmasından kaynaklanan " $\Delta G_{\text{mix}}$ " serbest enerji değişimi.



- 2) Hidrojelde polimer zincirlerinin gerilme ve büzülme isteğinden kaynaklanan “ $\Delta G_{el}$ ” elastik serbest enerji değişimi.
- 3) Eğer hidrojel ağ yapısı iyonik etkileşimlerden dolayı anyonik veya katyonik olarak yüklenmiş ise “ $\Delta G_{ion}$ ” iyonik serbest enerji değişimi [23].

Bu durumda hidrojelin sudaki serbest enerji değişimi aşağıdaki eşitlikteki gibi yazılabilir [13].

$$\Delta G = \Delta G_{mix} + \Delta G_{el} + \Delta G_{ion} \quad (2.4)$$

### 2.2.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller aşağıda tabloda gösterildiği gibi genel olarak polimer molekülündeki tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısına, ana polimer zincirinde içerdikleri yan grupların iyonizasyonuna, morfolojik yapılarına, apraz bağlanma tipine, ana polimer yapısının tipine, şişme derecesine ve bozunma özelliklerine göre sınıflandırılabilirler-[24].

**Tablo 2.1:** Hidrojellerin sınıflandırılması [24].

Ana Polimer Yapısına Göre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Homopolimer</li> <li>• Kopolimer</li> <li>• Terpolimer</li> <li>• IPN (İ ie gemiş ağ/şebeke yapılar)</li> </ul>
İyonizasyon zelliğine Gre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ntral (İyonik Olmayan)</li> <li>• İyonik <ul style="list-style-type: none"> <li>– Anyonik</li> <li>– Katyonik</li> <li>– Poliamfolitik</li> </ul> </li> </ul>
Morfolojik Yapılarına Gre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amorf</li> <li>• Yarı Kristalin</li> </ul>
apraz Bağlanma Tipine Gre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fiziksel</li> <li>• Kimyasal</li> </ul>
Ana Polimer Yapısına Gre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Doğal</li> <li>• Sentetik</li> </ul>
şişme zelliklerine Gre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dşk şişme Dereceli (%20-50)</li> <li>• Orta şişme Dereceli (%50-90)</li> <li>• Yüksek şişme Dereceli (%90-99,5 %)</li> <li>• Süper-Absorban (&gt;%99,5)</li> </ul>
Bozunma zelliklerine Göre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biyobozunur</li> <li>• Biyobozunmaz</li> </ul>

### 2.2.3. Hidrojellerin Sentezi

Bir sentetik hidrojel monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı olmak üzere üç ana bileşikten oluşur. Hidrojellerde hidrofilik ve hidrofilitesi yüksek monomerler kullanılır. Kopolimer yapıdaki hidrojellerde monomerlerden en az biri hidrofilik özelliğe sahip olmalıdır [25]. Hidrojeller katılma polimerizasyonu reaksiyonu ile sentezlenirler ve genellikle bu polimerizasyon tipi serbest radikal katılma tipidir. Bu nedenle serbest radikal katılma polimerizasyonunda kullanılan başlatıcıların hepsi hidrojel sentezinde kullanılabilir. Bu başlatıcılara amonyum persülfat, potasyum persülfat ile benzoil peroksit gibi en çok kullanılan radikalik bileşikler örnek verilebilir [26]. Başlatıcılar ile beraber hızlandırıcılar da kullanılır ve genelde “başlatıcı çifti” olarak kullanılırlar. En çok kullanılanları potasyum persülfat-potasyum bisülfat çifti ( $K_2S_2O_8/KHSO_3$ ), amonyum persülfat-N,N,N,N-tetrametilendiamin çiftidir [27].

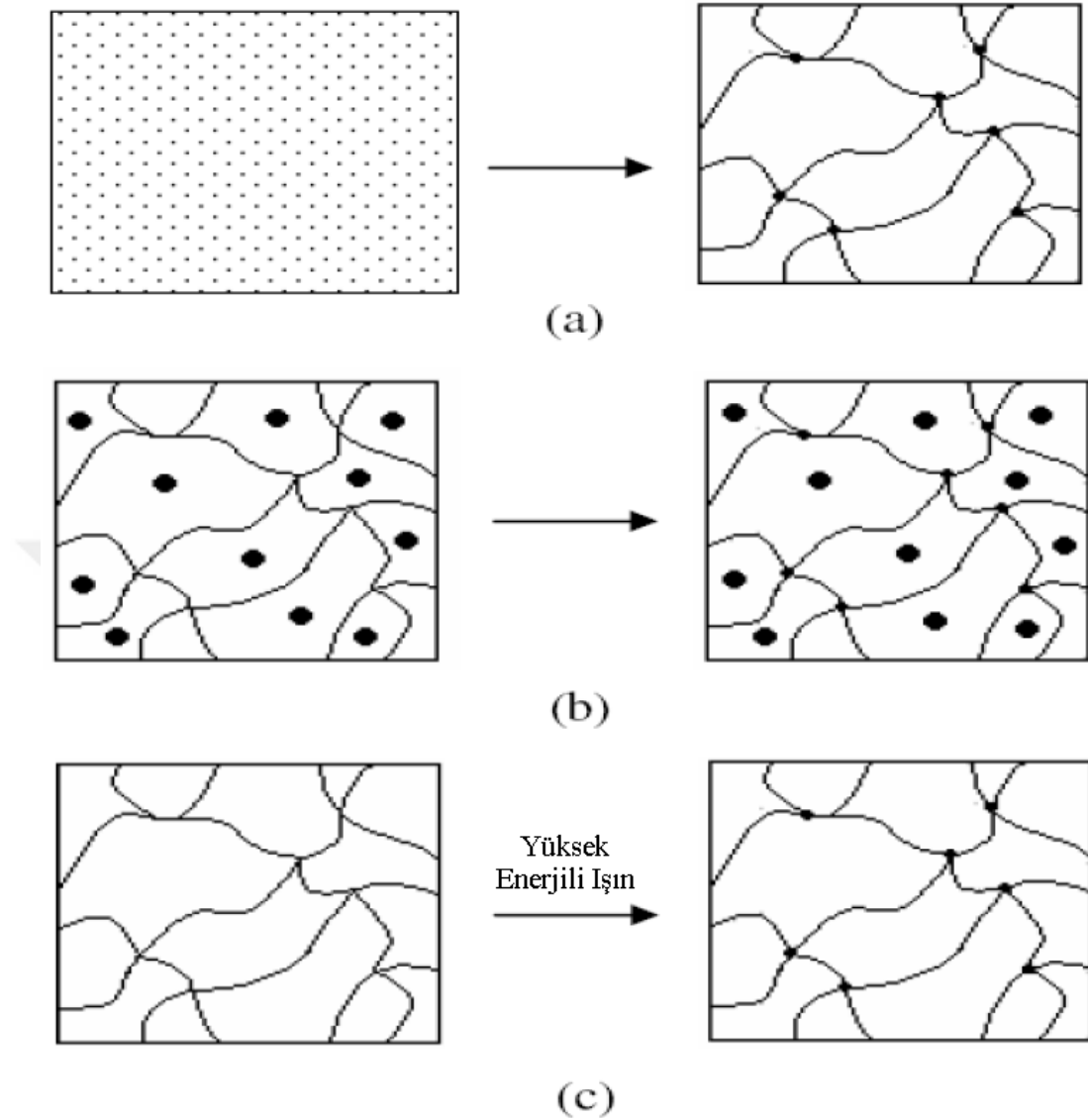
Hidrojellerin sentezinde çapraz bağlanma kimyasal çapraz bağlama bileşikleri veya yüksek enerjili ışınlar ile yapılmaktadır [28]. Formaldehit, asetaldehit, ve glutaraldehit gibi aldehitler, maleik ve okzalik asit, etilen glikol dimetakrilat, 1,4- butandiol dimetakrilat, trimetilol propan triakrilat, NMBA, triallil amin, divinil sulfat ve seryum yükseltgenme–indirgenme sistemleri kimyasal çapraz bağlanma bileşiği olarak kullanılırlar [29]. Yüksek enerjili ışınlar ile çapraz bağlanmada ise  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış tanecikler kullanılmaktadırlar [30].

Hidrojellerde çapraz bağlanma aşağıda belirtilen üç yöntem ile yapılabilir. Bunlar Şekil 2.6’da şematik olarak gösterilmiştir [14,29]

1. Eş anlı (*in situ*) polimerizasyon adıyla da anılan bu yöntemde monomer/monomerler, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı ile aynı ortamda bulunur. Homopolimerizasyon veya kopolimerizasyon meydana gelirken aynı zamanda çarpaz bağlanma sonunda hidrojel uygun bir ortamda şişmeye bırakılır. Hidrojel üretiminde en sık kullanılan metottur. Hidrojeller hiçbir çözücü içerisinde çözünmezler. Bu nedenle bu teknikte kullanılacak en uygun polimerizasyon yöntemi çözelti polimerizasyonudur. Çözelti su veya etanol gibi bir organik çözücüdür.

2. Bu yöntemde çözelti halinde veya katı halde bulunan düz zincirli polimerler kimyasal çapraz bağlama bileşikleriyle çapraz bağlanır ve daha sonra hidrojel uygun bir ortamda şişmeye bırakılır.
3. Bu yöntemde çözelti halinde veya katı halde bulunan düz zincirli polimerler kimyasal çapraz bağlama bileşikleriyle yerine yüksek enerjili ışınlar ile çapraz bağlanır ve daha sonra hidrojel uygun bir ortamda şişmeye bırakılır.





**Şekil 2.6:** Hidrojellerde çapraz bağlanma yöntemleri a) Eş anlı polimerizasyonla hidrojel oluşumu b) Düz zincirli polimerlerin çapraz bağlanma bileşiği ile ağ yapısının oluşumu c) Düz zincirli polimerlerin yüksek enerjili ışınlar ile çapraz bağlanması ile ağ yapısının oluşumu.

#### 2.2.4. Akıllı Hidrojeller

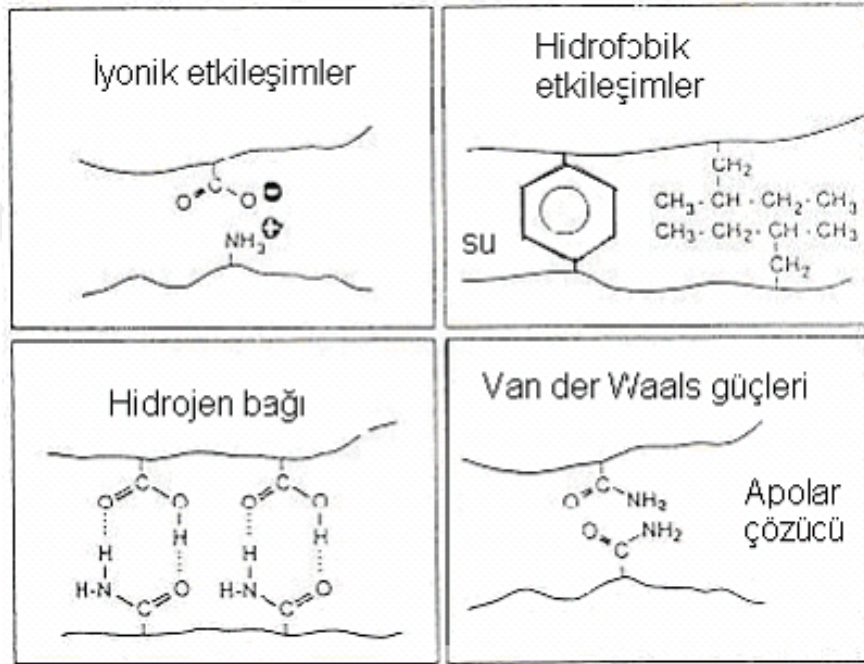
Bazı çapraz bağlı, çözücü ile şişmiş jeller dış ortmadaki ufak değişimler ile şişmiş hacimlerinde büyük tersinir değişim gösterirler. Şişmiş jeli çevreleyen çözücüdeki pH, sıcaklık, iyonik bileşim, ve çözücü bileşimindeki değişiklikler şişmiş jelde hacim değişikliklerine neden olan uyarıcılardır. Ayrıca bu hacim değişiklikleri elektrik alan, özel kimyasal uyarıcılar, görünür ışık ile ışınlama, basınç gibi uyarıcılar ile de sağlanır[31]. Bu jeller “uyarıya duyarlı hidrojeller” veya “akıllı hidrojeller” olarak adlandırılmaktadır [32]. Bu tür hidrojeller ilaç salımı, ayırma prosesi, doku mühendisliği, biosensör uygulamalarında kullanılmaktadırlar [33].

Hacim değişiklikleri kademe kademe olabilmekle birlikte belirli bir uyarıcı değerinde aniden de olabilir. Bu durum termodinamik olarak faz geçişi olarak adlandırılmaktadır [32].

Hidrojellerin faz geçişinde dört temel etkileşim rol oynar. Bu etkileşimler aşığıda Şekil 2.7-'de gösterilmiştir. Bu etkileşimler aşığıdadır [34].

- Hidrojen Bağları,
- Hidrofobik Etkileşimler,
- Van der Waals Etkileşimleri,
- İyonik Etkileşimler.

Bazı hidrojeller hem pH hem de sıcaklık gibi birden fazla uyarıcıya karşı duyarlı olabilirler [35].

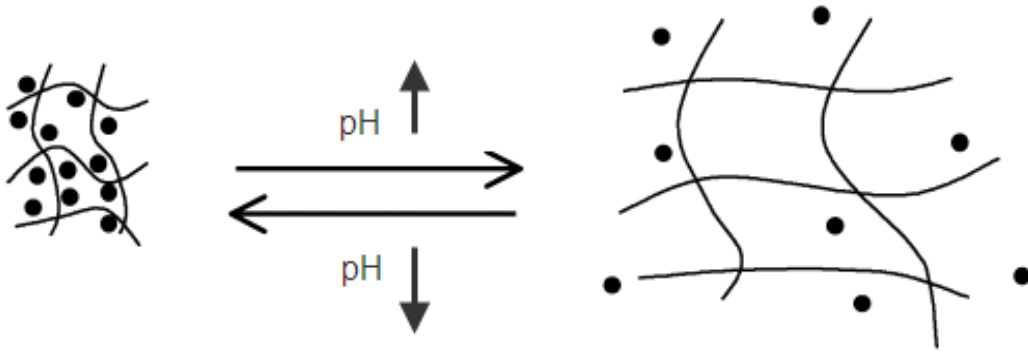


Şekil 2.7: Hidrojellerin faz geçişlerini etkileyen faktörler[34].

Bu tezle sunulan çalışmada, amfoter yapıda hidrojel ve nanokompozit hidrojeller sentezlendiğinden, aşığıda uyarıya duyarlı hidrojel tiplerinden sadece pH'a duyarlı olanları hakkında bilgilere yer verilmiştir.

### 2.2.4.1. pH'a Duyarlı Hidrojeller

pH'a duyarlı hidrojellerde hidrojinin içerisinde bulunduğu çözeltinin pH'ına göre hidrojelde şişme veya büzülme gerçekleşir. Hidrojelde bulunan polimer zincirleri üzerinde karboksil (-COOH) asidik ve amin ( $R_2N$ ) gibi bazik fonksiyonel gruplar bulunur [36]. Bu gruplar hidrojinin içerisinde bulunduğu çözücü uygun pH değerinde ise iyonize olurlar ve jel içerisinde osmotik basınç hidrojinin ortama verdiği iyonlar sayesinde artar. Ayrıca iyonlaşma ile birlikte fonksiyonel gruplar aynı yükte olacaklarından jel içerisinde negatif veya pozitif elektriksel yük oluşur bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucu ve oluşan osmotik basınç nedeni ile jel içerisine çözücü girişi artar ve jel şişer. Ortam pH'ı ters yönde değiştirilirse hidrojel deiyonizasyona uğrar ve birbirini iten elektrostatik kuvvetler ortadan kalkar ve büzüşme gerçekleşir [37] Polimer zincirleri üzerinde zayıf asidik grup bulunan hidrojellerde denge şişme değeri ( $Q_e$ ) hidrojinin içerisinde bulunduğu çözeltinin pH değeri artıkça artar. Polimer zincirleri üzerinde zayıf bazik gruplar bulunduğunda hidrojinin  $Q_e$  miktarı içerisinde bulunduğu çözeltinin pH değeri azaldıkça artmaktadır [32,33]. Şekil 2,8'de pH'a duyarlı asidik bir hidrojinin pH değişimine karşı gösterdiği tepki görülmektedir [33].



Şekil 2.8: pH'a Duyarlı hidrojinin şişme davranışı [33].

Sülfonik asit grubu taşıyan sülfoksi etil metakrilat, 2-akrilamido 3-propan sülfonik asit, karboksilik asit grubu taşıyan akrilik asit, itakonik asit, metakrilik asit gibi asitler; tersiyer amin grubu taşıyan amino etil metakrilat, vinil pridin, N,N-dimetil aminoetil metakrilat gibi bileşikler en yaygın bilinen pH'a duyarlı hidrojel sentezinde kullanılan monomerleridir [33].

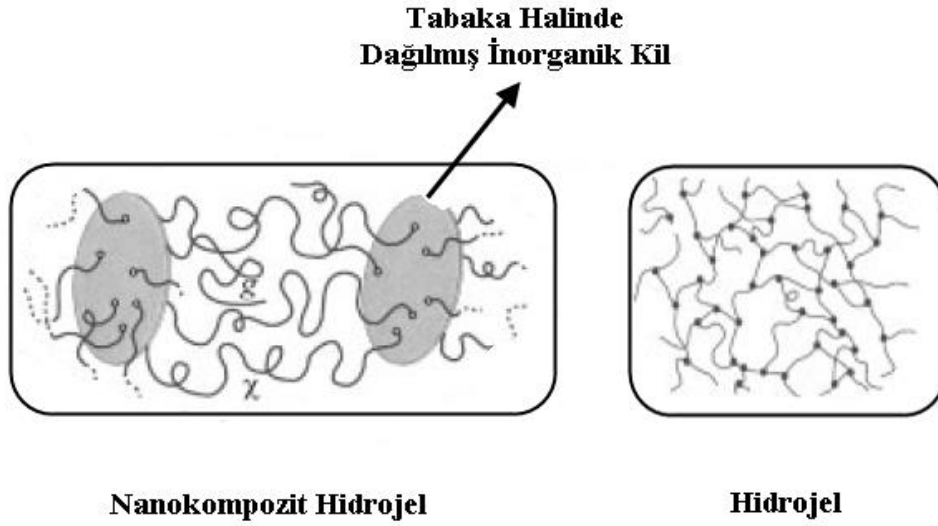
### 2.3. NANOKOMPOZİT HİDROJELLER

İki yada daha fazla malzemenin bir arada kullanılarak elde edilen malzemelere kompozit denir. Kompozit imalatının amacı bileşenlerin özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip malzeme elde etmektir. Kompozit malzemelerde genelde iki bileşen bulunur. Bunlar matris ve takviye malzemeleridir. Takviye malzemelerinin temel kullanım amacı kompozit malzemenin mekanik dayanımını artırmaktır. Bu nedenle takviye malzemesine güçlendirici de denilmektedir. Genelde kompozit malzemelerde takviye malzemesinin oranı %10'nu geçtiğinde, kompozit malzemelerin özelliklerinde iyileşmeler olur. Bu durum nanokompozitlerde farklılık göstermektedir [38].

Ana matris içerisinde dağılmış olan destekleyici bileşik nano boyutta ise bu tür kompozitler nanokompozit olarak adlandırılmaktadır [39]. Polimer nanokompozitler %5'ten az miktarda nano boyuttaki parçacıkların polimer matrisinde dağıtılması ile elde edilirler. Destekleyici çok düşük miktarlarda (%0,5-1 gibi) katılsa dahi çok iyi sonuçlar verebilir. Polimer nanokompozitlerde ana matris içerisinde bulunan nanoboyuttaki inorganik parçacıklar dayanıklılığın ve ısı direncinin artmasını, gaz geçirgenliğinin ve yanabilirliğinin azalmasını, biyobozunabilir polimerlerin biyobozunurluğunun artmasını sağlarlar [40].

Nanokompozit hidrojellerde ise ana matris hidrojelidir ve nanoboyuttaki destekleyici bileşik hidrojel matrisi içerisinde bulunmaktadır. Hidrojeller pH, sıcaklık gibi uyarıcılara karşı hassasiyet göstermeleri nedeni ile bir çok uygulamada kullanılırlar, fakat hidrojellerin kimyasal olarak çapraz bağlanmış yapısı nedeni ile morfolojik homojenliğinde (şeffaflık) ve mekanik özelliklerinde kısıtlamalar vardır. NMBA gibi organik çapraz bağlayıcılar ile yapılan hidrojeller mekanik dayanım açısından zayıf ve kırılmandır. Ayrıca opak bir görünüme sahiptir. Bunun nedeni çapraz bağ yoğunluğunun hidrojel içerisinde her bölgede aynı olmaması ve bunun sonucu çapraz bağlar arasındaki zincir uzunlukları dağılımının farklılıklar göstermesidir. Nanokompozit hidrojellerde bu durum iyileştirilir. Çünkü inorganik parçacıklar hidrojel içerisinde tabakalar halinde düzenli olarak dağılırlar. Polimer zincirleri bu tabakalara bağlanır yani inorganik parçacıklar çapraz bağlayıcı görevi görür. Böylece çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağlar arası polimer zinciri uzaklığı dağılımı hidrojel içerisinde homojen bir dağılım gösterir. Şekil 2.9'da nanokompozit hidrojel ile bilinen klasik hidrojeller arasındaki fark gösterilmiştir [41]. Nanokompozit hidrojellerde bazı durumlarda nano parçacıklar ile birlikte NMBA gibi çapraz bağlayıcılar beraber kullanılırlar ise nanokompozit hidrojellerde elde edilen özellikler elde edilemez. Normal hidrojellerdeki sonuçlara benzer zayıf mekaniksel özellikler

elde edilir [42]. Nanokompozit hidrojelde nanoparçacıklar ana polimer zincirinde mevcut olan çapraz bağlara ilaveten yeni çapraz bağ oluşturma veya hidrojele yeni bir özellik katmak amacı ile kullanılırlar. Nanoparçacıklar ile çapraz bağlanma kimyasal veya fiziksel olabilir [43].



**Şekil 2.9:** Nanokompozit hidrojel ve hidrojel arasındaki yapısal fark [41].

Hidrojel nanokompozitler de en sık kullanılan nanoparçacık malzemeler doğal killerdir. Nano boyutta metaller ve tuzları, sentetik killer, karbon siyahı, mika, amorf silika gibi çeşitli destek malzemeleri de kullanılmaktadır [44].

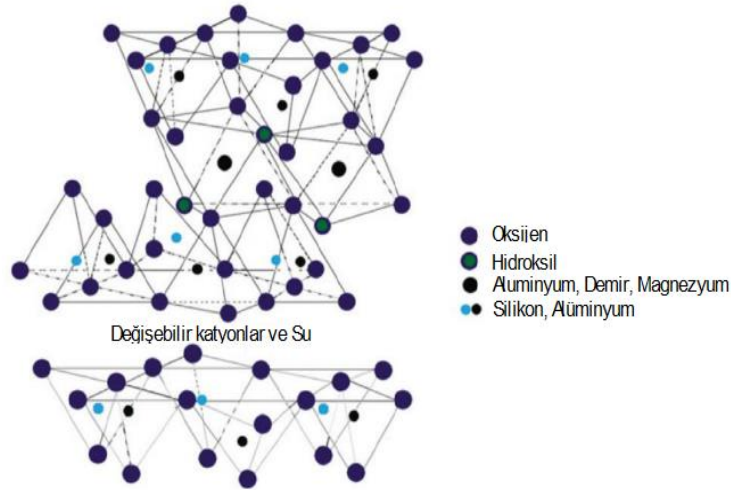
Bu tezle sunulan çalışmada, sentezlenen nanokompozit hidrojelde, nanoparçacık olarak bir kil türü olan Mt kullanıldığından aşağıda killer kısmında daha çok Mt'in özellikleri hakkında bilgiler sunulmuştur.

### 2.3.1. Killer

Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Genellikle 0,002 mm'den daha küçük taneli malzemeye kil adı verilmektedir. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlardır.  $m \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $n \text{ SiO}_2$ ,  $p \text{ H}_2\text{O}$  genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilir [45] Magnezyum gibi diğer metaller kilin kristal yapısı içerisinde alüminyumun yerini alabilir [46]. En bilinen killer doğal olarak oluşmuş



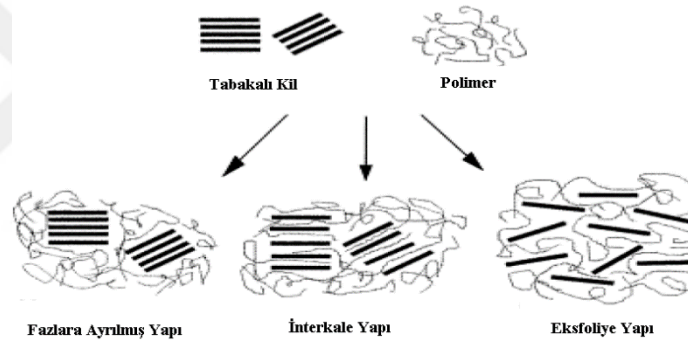
minerallerdir ve yapılarına göre farklılıklar gösterirler. Kilin saflık derecesi nanokompozitin özelliklerini etkiler. Killer tabakalı yapıya sahiptirler ve oktahedral alüminaya değişik yollardan bağlanmış tetrahedral silikadan oluşurlar. Tetrahedral yapının oktahedral yapıya oranı 2:1 olursa smektit yapıda kil söz konusudur. 2:1 oranı 2 tetrahedral tabaka (silika) arasında 1 oktahedral (alumina) tabaka olması demektir. En bilineni montmorilonittir [46]. Mt yanardağ küllerinden oluşan bentonit mineralinin ana bileşenidir. Hidrate sodyum, kalsiyum, alüminyum, magnezyum silikat hidroksit olan Mt kimyasal olarak  $(Na,Ca)_{0,33} (Al,Mg)_2 (Si_4O_{10}) (OH)_2 \cdot nH_2O$  genel formülü ile gösterilir. Mt genişleyebilen bir kil mineralidir ve koloidal aktiviteye sahiptir. Mt partikülleri kalınlığı ise 1-2 nm olan tabakalar halinde şekillenmiştir ve çapları yaklaşık 1 mikrometredir. Na veya Na-Ca formları halinde bulunabilir. Bilhassa Na formunun katyon değiştirme kapasitesinin yüksek olması (100 mek/100g), tabakaları arasındaki bağ enerjisinin düşük olması, dolgu anizotropinin iyi olması yani dağılım oranının (aspect ratio) büyük olmasından dolayı, Mt bilhassa polimer nanokompozit hazırlamada tercih edilen doğal kil mineralidir. Bu ise Mt in kendine has özelliği olan tabaka kalınlıklarının 1 nm boyutunda olmasından ileri gelmektedir [47]. Aşağıda Şekil 2.10 'da Mt kilinin yapısı gösterilmektedir [48].



Şekil 2.10: Mt kilinin yapısı [48].

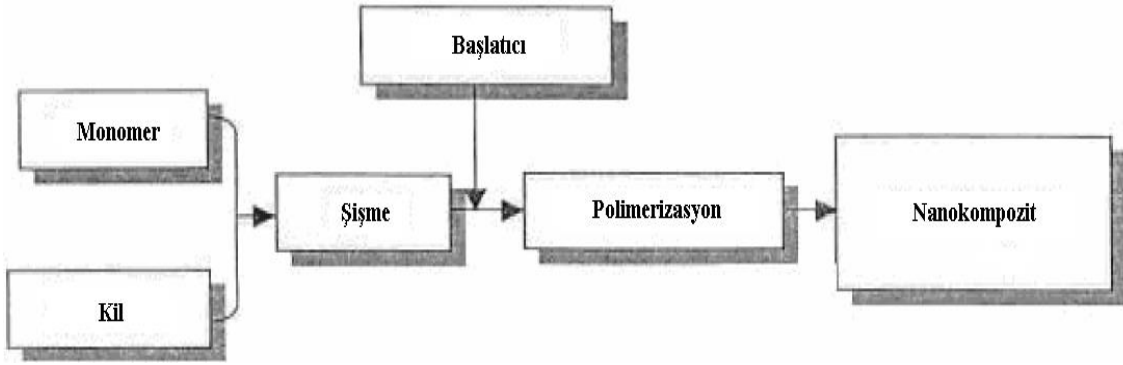
### 2.3.2. Nanokompozit Hidrojellerin Yapısı ve Eldesi

Kullanılan bileşenlerin yapısı ve hazırlama metoduna göre tabakalı killer bir polimer matris içerisinde dağıtılarak üç çeşit nanokompozit elde edilir. Nanokompozit hidrojellerde de aynı durum söz konusudur. Polimer kil tabakaları arasında dağılmaz ise fazlara ayrılmış veya floküle olmuş bir yapı oluşur. Bu nanokompozitler normal mikrokompzotler ile aynı özellikleri gösterirler. Polimer zincirleri kil tabakaları arasına girip bu tabakaların arasını biraz açtığında ve düzenli çok tabakalı bir yapı oluştuğunda interkale yapı oluşur. Tabakalı kil polimer matrisi içerisinde tamamen düzenli bir şekilde dağılmış ise eksfoliye olmuş nanokompozit yapı oluşur. Bu üç tip nanokompozit yapısı aşağıda Şekil 2.11’de gösterilmiştir [49]. Nanokompozit hidrojellerin yapı aydınlatmasında genellikle XRD yöntemi ile birlikte destekleyici olarak NMR; FTIR analizleri ve SEM / TEM görüntüleme teknikleri kullanılır [50].



Şekil 2.11: Nanokompozit türleri [49].

Eş anlı (*in situ*) polimerizasyon, eriyikte harmanlama, çözeltide harmanlama ve sol-jel yöntemleri polimer nanokompozit hazırlamak için kullanılan başlıca yöntemlerdir. Hidrojel nanokompozit hazırlamada eş anlı (*in situ*) polimerizasyon yöntemi kullanılır [51]. Eş anlı polimerizasyonda ilk olarak tabakalı kil monomer içerisinde şişer. Monomer molekülleri polaritelerinin etkisiyle şişmiş olan kil tabakaları arasına difüzyonlanır. Şişme prosesi karıştırma zamanı, monomer moleküllerinin polaritesi ve sıcaklığa bağlıdır. Şişme prosesi bittiği zaman başlatıcı eklenir ve sıcaklığın artmasıyla veya radyasyon ile reaksiyon başlatılır. Eş anlı polimerizasyonun akış diyagramı Şekil 2.12’de gösterilmiştir [49,52].



Şekil 2.12: Eş anlı polimerizasyonun akış diyagramı [49].

## 2.4. GÖZENEKLİ HİDROJELLER

Genellikle hidrojeller kuru haldeyken su içinde yavaş şişerler ve şeffaftırlar. Polimer zincirlerinin yoğun olması nedeni ile suyun polimer zincirleri arasına yavaş bir biçimde difüzyon olması şişme hızının yavaş olmasının nedenidir. Yavaş şişme özelliğine sahip hidrojeller kontrollü ilaç sistemleri gibi uygulamalarda avantajlıyken, bazı uygulamalarda kuru hidrojin çok hızlı biçimde şişmesi istenen durumdur. Çok kısa sürede şişen kuru hidrojeller yapmak için polimerin hazırlanmasında yeni yaklaşımlara ihtiyaç duyulmuştur [53]. Bu yaklaşımlardan biri hidrojel yapısı boyunca birbirlerine içsel olarak bağlantılı, difüzyonu sağlayacak olan gözenekler meydana getirmektir. Hidrojel içerisindeki gözenekler kısa zamanda çok miktarda suyun difüzyonuna izin verirler. Hidrojeller gözenek boyutlarına göre mikrogözenekli, mezogözenekli, makrogözenekli ve süper gözenekli olmak üzere dörde ayrılırlar. Gözenek boyutu 10-1000  $\mu\text{m}$  arasında olan hidrojelere “süper gözenekli hidrojeller” denir. Hidrojellerin gözenek boyutuna göre sınıflandırılması Tablo 2.2’de gösterilmiştir. Su, bir hidrojin toplam ağırlığının en az % 10’unu oluşturmaktadır ve su içeriği toplam ağırlığın % 95’ini aştığı durumda hidrojel “süperabsorban” olarak isimlendirilir. Süpergözenekli hidrojeller bir süperabsorban türüdür [53,54].

Tablo 2.2: Hidrojellerin gözenek boyutuna göre sınıflandırılması.

Hidrojel	Gözenek Boyutu
Mikrogözenekli	10-100 nm
Mezogözenekli	100-1000 nm
Makrogözenekli	1-10 $\mu\text{m}$
Süpergözenekli	10-1000 $\mu\text{m}$

Geniş boyuttaki gözenekler süpergözenekli hidrojellere hızlı ve fazla miktarda su emilimi sağlar. Şişme oranı (şişmiş hidrojel ağırlığı/kuru hidrojel ağırlığı) birkaç yüz kadar büyük olabilir. Fakat süpergözenekli hidrojeller işlevlerini zayıf mekanik özelliklerinden dolayı uzun süre devam ettiremezler. Bir kere su ile temas ettiklerinde yeniden kullanılmaları çok zordur. Süper gözenekli hidrojellerin bu olumsuz özellikleri suyun içerisinde elastik dayanımlarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Tamamen şişmiş bir hidrojelin mekanik dayanımını sağlamak için çapraz bağlanma yoğunluğunun artırılması, süpergözenekli hidrojel kompozitlerin ve/veya elastik süpergözenekli hidrojellerin hazırlanmasıyla şişme oranı 100'den daha küçük değerlere düşürülebilir. [54,55].

#### **2.4.1. Gözenekli Hidrojellerin Sentez Yöntemleri**

Gözenekli hidrojeller genellikle porojen, dondurarak kurutma, mikroemülsiyon-, faz ayrılması, hidrojel partiküllerinin çapraz bağlanması yöntemleri ile hazırlanır. Porojen tekniğinde suda çözünebilen gözenek yapıcı ajanlar (mikronize sukroz, NaCl, PEG gibi) ile gözenekli hidrojeller hazırlanmaktadır. Bu yöntemin kısıtlaması hazırlanan hidrojellerin gözenek boyutu, porojenlerin boyutuna bağlıdır. Dondurarak kurutma yönteminde gözenek kayıpları oluşmaktadır. Faz ayırma yönteminin kısıtlaması ise; çok sınırlı sayıda ve kontrol edilemeyen gözenek boyutlarının oluşmasıdır. Hidrojel partiküllerinin çapraz bağlanması sonucu gözenekli hidrojel hazırlamada ise gözeneklerin boyutu partikül boyutundan çok daha küçüktür. Süper gözenekli hidrojel hazırlamada ise genellikle vinil monomerlerinin çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında, gaz baloncuklarının oluşturulması ve bunların yapı içerisinde hapsedilmesi yöntemi kullanılır. Bu yöntem, gaz köpükleştirme tekniği olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemle, gözenek boyutu 100 µm'den büyük olan hidrojeller hazırlanabilmektedir. Bu sayede hidrojelin herhangi bir bölgesi suyla temas ettiğinde çok kısa bir süre içerisinde hidrojel orijinal boyutunun çok üst mertebelerine ulaşabilir [54,55].

#### **2.5. HİDROJELLERDE ŞİŞME KİNETİĞİNİN MODELLENMESİ**

Suyun hidrojele difüzyon türünün ve hızının anlaşılması, hidrojelin şişmesinde etkin olan kuvvetlerin bilinmesi için hidrojellerin şişme kinetiğinin modellenmesi gerekmektedir. Hidrojellerin şişme kinetiğini açıklayabilmek için çok sayıda matematiksel modeller önerilmektedir. Bu modellerden en çok kullanılanı suyun hidrojel zincirleri içerisindeki

difüzyon mekanizmasını değerlendirmesine yarayan, hidrojinin şişmesi veya büzülmesi sırasında çözücünün hidrojel içerisindeki dağılımına uygulayan Fick difüzyon modelidir. Bu modelde aşağıdaki eşitlik 2.5 kullanılmaktadır.

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'te F, t anındaki şişme derecesini;  $M_t$ , hidrojinin t anında absorpladığı su miktarını;  $M_d$ , hidrojinin dengede absorpladığı su miktarını; k, hidrojinin ağ yapısı ile alakalı Fick sabitini; n, difüzyon türünü belirlemek için kullanılan üsteldir. Bu üstel transfer mekanizmasının göstergesidir.

Difüzyon üsteli n ve hidrojinin ağ yapısına bağlı Fick sabitinin k bulunması için eşitlik 2.5 doğrusal eşitliğe çevrilmelidir (Eşitlik 2.6).  $\ln F$  ve  $\ln t$  arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından istenilen parametreler bulunabilir [56,57].

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad (2.6)$$

Suyun silindirik biçimli hidrojinin içerisine difüzyonlanması n üstelinin aldığı değere göre beş sınıfta olur. Bu beş sınıf aşağıda gösterilmiştir.

### 2.5.1. Fick Difüzyon Modeli Durum I

Bu difüzyon türüne Fick tipi difüzyon denir. Bu tip difüzyonda suyun yapı içerisine difüzyon hızı ( $R_{dif}$ ), polimer zincirlerinin gevşeme hızından ( $R_{gev}$ ) küçüktür ( $R_{dif} < R_{gev}$ ). polimer zincirlerinin hareket kabiliyeti suyun hidrojel içerisine difüzyonu için yeterlidir ve n difüzyon üsteli değeri 0.5'tir. Durum I'de polimerin camsı geçiş sıcaklığı ortam sıcaklığının altındadır [58].

### 2.5.2. Fick Difüzyon Modeli Durum II

Bu duruma süper durumda denir. Bu durumda suyun hidrojel içerisine difüzyon hızı ( $R_{dif}$ ) polimer zincirlerinin gevşeme hızından ( $R_{gev}$ ) büyüktür ( $R_{dif} > R_{gev}$ ). Polimer zincirlerinin hareket kabiliyeti suyun hidrojel içerisine difüzyonu için yeterli değildir ve n difüzyon üsteli değeri 1'dir. İkinci durumda hidrojinin camsı geçiş sıcaklığı ortam sıcaklığının üzerindedir.

Hidrojel boyutu çok büyük olduğu durumlarda durum 1'de gerekleŒen difüzyon durum ikide de gerekleŒebilir [58].

### 2.5.3. Fick Difüzyon Modeli Durum III

Burada difüzyon davranıŒı Durum II ve Durum III arasında olup bu duruma Fick tipi olmayan difüzyon da denir. Suyun hidrojele difüzyon hızı ( $R_{dif}$ ) ve polimer zincirlerinin gevŒeme hızı ( $R_{gev}$ ) birbiri ile yaklaŒık aynı değerdedir ( $R_{dif} \approx R_{gev}$ ) ve n değerı 0,5-1 arasındadır ( $0,5 < n < 1$ ) Bu durumda Durum II'de olduğu gibi polimerin camsı geiŒ sıcaklığı ortam sıcaklığının üzerindedir [58].

### 2.5.4. Fick Difüzyon Modeli Durum IV

Bu duruma Süper Durum II de denir ve n üsteli değerı 1'den büyüktür. Durum IV difüzyonu ön penetrasyon sürecinin sonuna doğru gerekleŒen absorpsiyon hızının artması ile karakterize edilir. Bu deđiŒimin sebebi camsı ekirdekte ŒiŒen hidrojel tarafından uygulanan geniŒleme kuvvetine bağlanır [58].

### 2.5.5. Fick Difüzyon Modeli Durum V

Pseudo-Fick durumu olarak adlandırılır ve n üsteli değerı 0,5 değerinden küçük olduğu durumlarda gerekleŒir [58].

## 2.6. HİDROJELLER VE ADSORPSİYON

Adsorpsiyon gazların, sıvıların veya özünmüş katıların atomlarının, iyonlarının, moleküllerinin bir yüzeye tutunma olayıdır. Yüzeyde tutunan maddeyi adsorplayan madde adsorban veya adsorbent olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon genelde zayıf Van der Waals kuvvetleri ile oluŒan fiziksel adsorpsiyon ve adsorplanan madde ile adsorbent arasında kimyasal bağların oluŒtuđu kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Ayrıca adsorplanan madde ve adsorbent zıt elektrik yüklerine sahip olduğu zaman elektrostatik etkileŒimden dolayı adsorpsiyon gerekleŒmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olmuş madde yüzeyde hareketli bir konumdadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan madde yüzey üzerinde hareket etmez [59,60].

Hidrojellerin su tutuculuk özelliğinin yanısıra çözeltilerden ağır metalleri ve indigo carmine gibi boyar maddeleri adsorplama özellikleride vardır [61]. Hidrojeller iyonlaşabilen veya non iyonik fonksiyonel gruplara sahiptir. Hidrojeller ile adsorpsiyon iyonlaşabilen fonksiyonel gruplar sayesinde gerçekleşir [62, 63, 64].

### **2.6.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

Hidrojellerin çözeltilerden katı madde adsorpsiyonu, ortamın pH'na, sıcaklığına, adsorplanan maddenin çözeltideki derişimine, çözeltideki tuz derişimine, adsorplanan maddenin ve hidrojelin yapısına göre farklılık gösterir [64,65,66].

Çözeltinin pH'ı iyonizasyona etki etmektedir. Bu nedenle özellikle kimyasal adsorpsiyonlarda pH önemli bir rol oynar. Yapısında iyonlaşabilen asidik gruplar bulunduran hidrojel ile asidik bir çözeltide adsorpsiyon gerçekleştirilmek istenirse iyonlaşma olmayacağı için adsorplama ya gerçekleşmez ya da çok az olmaktadır [64,65,66].

Sıcaklık artıkça genel olarak adsorpsiyon azalır. Sıcaklığın artmasıyla desorpsiyon gerçekleşir. Bunun nedeni kimyasal bağların kırılması için gerekli olan etkileşme enerjisinin sıcaklıkla sağlanmasıdır. Sıcaklık azalması ile adsorpsiyon artar. Bunun nedeni adsorplama işleminin ısı veren bir tepkime olmasıdır [64,65,66].

Çözeltide adsorplanan maddenin derişimi artıkça adsorpsiyon azalır çünkü moleküller adsorplandıkça yeni moleküller için daha az yer kalır ve belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır [64,65,66].

Çözelti ortamında bulunan tuz iyonları küçük olmaları nedeniyle polimerlerin yapılarında bulunan iyonlaşabilen fonksiyonel gruplar ile daha kolay etkileşirler ve adsorpsiyon için gerekli aktif merkezleri doldururlar. Bu nedenle adsorpsiyon ortamda bulunan tuz iyonları varlığında azalır [64,65,66].

Adsorbentin partikül boyutunun küçük, gözenekli yapıda olması yüzey alanını genişletir. Yüzey alanının büyük olması adsorpsiyonu artırır. Gözeneklerin büyüklükleri, adsorplanan maddenin tanecik çaplarına uygun olması adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler [64,65,66].

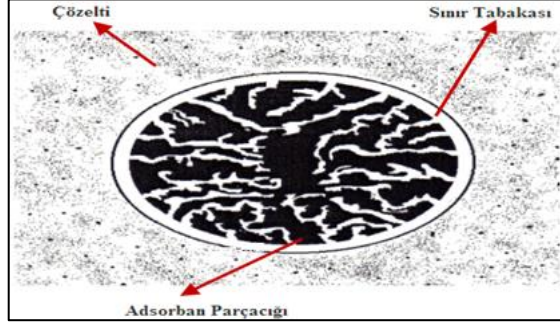
### 2.6.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir çözeltildeki adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorplanması film tabakası difüzyonu, sınır tabakası difüzyonu, gözenek içi (parçacık içi) difüzyon ve sorpsiyon olmak üzere 4 basamakta gerçekleşmektedir. Bunlar aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır.

- Film tabakası difüzyonu adsorplanacak maddenin çözelti içinde adsorban yüzeyine doğru hareket etmesidir.
- Sınır tabakası difüzyonu adsorplanacak maddenin film tabakasını geçip adsorbanın gözeneklerine doğru hareket etmesidir.
- Gözenek içi difüzyonu adsorplanan maddenin adsorbanın gözeneklerinde adsorplanacağı yere doğru hareket etmesidir.
- Sorpsiyon ise adsorplanacak maddenin adsorbanın yüzeyinde tutunmasına denir ve son basamaktır.

Sorpsiyon basamağında difüzyon çok hızlıdır ve hız eşitliği çıkarılamaz. İkinci ve üçüncü basamaklar hızı belirleyen basamaklardır. Fakat sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmasına rağmen parçacık içi difüzyon daha fazla zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir Birinci basamak ise adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareket (karıştırma) var ise çoğunlukla ihmal edilir. Şekil 2.12'de bir adsorban parçacığının çözelti içerisindeki görünümü gösterilmektedir [65,66,67].





Şekil 2.13: Bir adsorban parçacığının çözelti içerisindeki görünümü [67].

### 2.6.2.1. Pseudo Birinci Dereceden Adsorpsiyon Hızı Kinetiği Modeli

Eşitlik 2.7’de gösterilen Pseudo birinci dereceden hız eşitliği adsorpsiyon işlemini tamamı için Lagergren tarafından geliştirilmiştir [68,69].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7’de  $q_t$ , t zamanında birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarını (mg/g);  $q_e$ , denge meydana geldiği zaman birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarını (mg/g);  $k_1$ , pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini ( $dk^{-1}$ ); t, zamanı (dk) simgelemektedir.

Eşitlik 2.7’nin  $t=0$  da  $q_t=0$  ve  $t=t$  de  $q_t=q_t$  sınırlarında integrali alınarak Eşitlik 2.8 elde edilir.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8’in doğrusal şekli Eşitlik 2.9’de gösterilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.9)$$

### 2.6.2.2. Pseudo İkinci Derece Adsorpsiyon Hızı Kinetik Modeli

Ho ve McKay tarafından geliştirilen adsorpsiyonun tamamına ait başka bir hız eşitliği olan Pseudo ikinci derece hız eşitliği aşağıda Eşitlik 2.10’da gösterilmiştir. [69,70].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10'da  $q_t$ , t zamanında birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarını (mg/g);  $q_e$ , denge meydana geldiği zaman birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarını (mg/g);  $k_2$ , pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini ( $g/mg \text{ dk}^{-1}$ ) t : Zamanı (dk) simgelemektedir.

Eşitlik 2.10.'nun  $t=0$  da  $q_t=0$  ve  $t=t$  de  $q_t=q_t$  sınırlarında integrali alınarak Eşitlik 2.11 elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11'nin doğrusal şekli Eşitlik 2.12'de verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.12)$$

### 2.6.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorban yüzeyinde tutunan adsorplanan madde derişimi ve çözültide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar adsorpsiyon devam eder. Bu denge adsorpsiyon izotermi ile matematiksel olarak açıklanır. Dengede sabit sıcaklıkta çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimine karşı birim adsorban kütlelerinde adsorplanan madde derişimi grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi denilen sonuç fonksiyonu elde edilir. En yaygın kullanım gören izotermi üç türü olan Langmiur, Freundlich ve BET izotermi'dir [67,71,72].

#### 2.6.3.1. Langmiur Adsorpsiyon İzotermi

Bir çözülti içerisinde kirletici maddelerin adsorpsiyonunda en yaygın olarak kullanılan Langmiur izotermi aşağıdaki varsayımlarla tanımlanır.

- Adsorpsiyonun adsorbent içindeki belirli homojen bölgelerde gerçekleşmesi Langmuir modelinin temel varsayımdır. Adsorplanan madde bir alanı kapladığında, bu bölgede bir daha adsorpsiyon gerçekleşmez.
- Adsorplanacak madde adsorban yüzeyine tek tabaka oluşturacak şekilde adsorplanır. Dolayısıyla bu tabaka kalınlığı adsorplanan maddenin molekül boyutu kadardır.
- Adsorbe olmuş maddelerin yanındaki adsorbe olmuş maddelerle etkileşimi yoktur.

- Adsorpsiyon yüzeyinde bütün bölgeler adsorpsiyon enerjisi bakımından denktir.
- Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi sınırlıdır.
- Moleküllerarası çekim kuvvetleri uzaklıkla birlikte azalmaktadır.
- Adsorplayıcı madde adsorban üzerinde bir yere adsorplanınca bu bölgede daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmez.

Langmiur izoterm eşitliği yarı amprik bir eşitliktir ve doğrusal olmayan eşitliği aşağıda Eşitlik 2.13'de gösterilmiştir [71,72,73].

$$q_e = q_0 b C_e / (1 + b C_e) \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13'de  $q_e$ , denge meydana geldiği zaman birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarını (mg/g);  $C_e$ , adsorpsiyon dengeye geldiğinde başlangıçta çözültideki adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/L);  $q_0$ , birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını (mg/g);  $b$ , adsorpsiyon elverişliliğini bulmak için kullanılan boyutsuz sabiti simgelemektedir.

$b$  sabiti değerinin 0 ile 1 arasında değer alması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir. Bu değer 1'den büyük ise adsorpsiyon elverişsizliğini, 0'a yaklaştıkça adsorban ile adsorplanan madde arasındaki eğilimin arttığını gösterir [71,72,73]

Langmiur izoterm eşitliğinin doğrusal şekli aşağıda Eşitlik 2.14'te verilmiştir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0 b C_e} + \frac{1}{q_0} \quad (2.14)$$

### 2.6.3.2. Freunlidch Adsorpsiyon İzotermi

Heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlamak ve adsorplanan maddeler arasındaki etkileşim ile oluşan çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için Freundlich izotermi kullanılır. Bu izotermde adsorbanın adsorplayıcı merkezleri azaldıkça adsorpsiyon enerjisinin üssel olarak azaldığı ve çözültideki adsorban madde konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun arttığı varsayılır. Bu izotermde adsorban yüzey alanlarının farklı enerji spektrumlarına sahip

olduğu varsayılır. Temelde ampirik bir eşitliği olan Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusal olmayan şekli Eşitlik 2.15'te verilmiştir [71,72,73].

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.15'te  $q_e$ , denge meydana geldiği zaman birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarını (mg/g);  $C_e$ , adsorpsiyon dengeye geldiğinde başlangıçta çözültideki adsorplanan madde konsantrasyonunu (mg/L);  $k_f$ , adsorban maddenin adsorplama kapasitesini karşılaştırma ölçütü olan Freundlich adsorpsiyon sabitini;  $n$ , izoterm şekli hakkında değerli bilgiler veren ampirik bir sabit olan Freundlich adsorpsiyon şiddetini simgelemektedir.

$1/n$  heterojenlik faktörü'dür ve 0-1 arasında yer alır. Bu değer aralığı çözülti konsantrasyonu ve adsorpsiyon arasındaki doğrusal olmama durumunu belirtir. Bu değer 1 ise adsorpsiyon doğrusaldır. 1'in altında ise adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondur. 1'in üstünde ise adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur ve bu değer 0'a yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenlik seviyesi artar.

Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusal şekli aşağıda Eşitlik 2.16'da verilmiştir [71,72].

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_f \quad (2.16)$$

### 2.6.3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi

BET (Brunauer-Emmett-Teller) izotermi çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Bu izotermde her bir tabakaya Langmuir eşitliği uygulanmaktadır ve diğer bir tabakanın adsorplamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediği varsayılır. Adsorplanan moleküllerin yüzeyde hareket etmedikleri, bir tabakada tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisinin eşit olduğu ve birinci tabakadan sonra bütün moleküllerin adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu bu izotermdeki diğer varsayımlardır. BET izotermi, Langmuir izoterminin nispeten düz (mikrogözenekli olmayan) yüzeyler için modifiye edilmiş hali olarak da tanımlanır. Mikrogözenekli olmayan yüzeylerde Langmuir izotermi kimyasal adsorpsiyonda, BET izotermi ise fiziksel adsorpsiyonda daha iyi çalışır. [72,74].

BET izotermi eşitliğinin doğrusal olmayan şekli aşağıda Eşitlik 2.17' de verilmiştir.

$$q_e = (Bq_0 C_s C_e) / [(C_s - C_e) [C_s + (B - 1)C_e]] \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17’de  $q_e$ , denge meydana geldiği zaman birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarını (mg/g);  $C_e$ , adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözeltideki adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/L);  $C_s$ , adsorplanan maddenin doymuş çözeltisinin derişimini (mg/L);  $q_0$ , adsorban üzerine adsorplanan maksimum madde miktarını (mg/g); B, yüzey ile etkileşimin enerjini ifade eden sabiti simgelemektedir.

BET izoterm eşitliğinin doğrusal şekli aşağıda Eşitlik 2.18’ de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{(B-1) C_e}{Bq_0 C_s} + \frac{1}{Bq_0} \quad (2.18)$$

## 2.7. METAKRİLİK ASİT ESASLI HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ İLE İLGİLİ KAYNAK ARAŞTIRMASI

Liu ve arkadaşları [75] hidrofobik akrilik asit-2-etilheksil ester (AAEHE) bileşimini kullanarak bir seri hidrofobik olarak modifiye edilmiş poli(metakrilik asit) (HMPMAA) hidrojjelerini çözelti kopolimerizasyonu tekniğini kullanarak UV radyasyonu altında sentezlemişlerdir ve bu hidrojjelerin kontrollü salım matrisi olarak kullanılması incelenmiştir. Bu hidrojjelin şişme derecesinin hassas bir şekilde pH değişimine bağlı olduğu tespit edilmiştir. p-hidroksianisol (PHAS) molekülü kullanarak hidrojjelin kontrollü salım davranışı incelenmiştir. Hidrofobik AAEHE bileşiminin varlığının PHAS molekülünün salım hızını belirgin bir şekilde azalttığı görülmüştür.

Mun ve arkadaşları [76] başlatıcı olarak gamma radyasyonu, çapraz bağlayıcı olarak trietilenglikol dimetakrilat (TEGDMA) bileşimini kullanarak (MAA) monomerinden ve polietilenglikol (PEG)’den hidrojjeller sentezlemişlerdir. MAA-PEG ağ yapısı oluşumunun devamlılığı, deformasyon özellikleri, yapısı ve ısıl özellikleri, kopolimer bileşimi ve PEG’in moleküler ağırlığına bağlı olarak incelenmiştir. PEG-MAA hidrojjellerinin üranil iyonlarını sorpsiyonu homopolimer polimetakrilikasitin sorpsiyonu ile karşılaştırılması incelenmiştir. Üranil iyonlarının çözeltideki konsantrasyonunun hidrojjellerin sorpsiyon etkinliğine etkisi

gösterilmiştir. Desorpsiyon prosesinde PEG-MAA hidrojenlerinin rejenerasyon kabiliyetinin, metakrilikasitin homopolimerinin rejenerasyon kabiliyeti ile karşılaştırılması gösterilmiştir.

Tian ve arkadaşları [77] MAA ve N-izopropilakrilamid (N-iPAAM) monomerlerinden çapraz bağlayıcı olarak NMBA kullanarak kopolimer hidrojenler sentezlemişlerdir [P(N-iPAAM-co-MAA)]. Monomer oranının, yüzey aktif madde ve çapraz bağlayıcı içeriğinin hidrojenler partikül boyutu ve faz geçişi davranışı üzerine etkisi FTIR spektroskopisi, DSC ve DLS tekniği ile incelenmiştir. İyonize olmuş MAA gruplarının P(N-iPAAM-co-MAA) kopolimerine pH'a duyarlılık kazandırıldığından sıcaklığa duyarlılığın ise N-iPAAM monomerinden kaynaklandığından bahsedilmiştir. Monomer bileşimi ve çapraz bağlayıcı içeriği artıca ve yüzey aktif madde miktarı azaldıkça hidrojenin parçacık boyutunun arttığı belirlenmiştir. Çapraz bağlayıcı içeriğinin partikül boyutu üzerine etkisinin monomer oranı ve yüzey aktif madde içeriğinin etkisinden daha az olduğu gösterilmiştir. Sıcaklık artığında parçacıkların büzüldüğü ve 100 nm boyutuna kadar veya daha aşağısına küçüldüğü ve 20°C sıcaklıkta yüzey aktif madde miktarı artırıldığında partikül boyutu 100 nm'nin altına düşürüleceği belirtilmiştir.

Chen ve arkadaşları [78] kappa-carrageenan-g-poli(metakrilik asit)/poli(N,N-dietilakrilamid) [(KC-g-PMAA/PDEA)] yarı iç içe geçmiş ağ yapıları hidrojenli başlatıcı olarak amonyum persülfat ve hızlandırıcı olarak N,N,N,N tetrametiletildiamid kullanarak 25 °C sıcaklıkta sentezlemişlerdir. Hidrojenin yapısı FTIR Spektroskopisi ve SEM ile aydınlatılmıştır. Sıcaklığın, pH'ın ve besleme bileşiminin hidrojenin şişme davranışı üzerine etkisi incelenmiştir.

Deng ve arkadaşları [79] poli(etilenglikol) metil eter metakrilat (MPEGMA), 2-DMAEMA ve MAA'ten destilasyon dispersiyon kopolimerizasyonu ile dispersiyon ortamı olarak asetonitril (AN) kullanılarak P((MAA-co-DMAEMA)-g-EG) poliamfolit nanojenler (PANGs) sentezlemişlerdir. FTIR spektrumu ile hidrojenin yapısının planlanan yapı ile uyumlu olduğu gösterilmiştir. TEM ve lazer parçacık boyut analizörü (LPSA) ile şişmeden önce ve sonra hidrojenin küresel bir morfolojiye sahip olduğu ve partikül boyutunun tek tip olduğu da gösterilmiştir. Bu hidrojenin pH'a ve iyonik kuvvete bağlı şişme davranışı ve ilaç salımı özellikleri incelenmiştir.

Wang ve arkadaşları [80] metoksil poli(etilen glikol)-poli(kaprolakton)-akrilol klorür (MPEG-PCL-ACL, PCE-AC), poli(etilen glikol) metil eter metakrilat (MPEGMA) makromonomerlerinden ve MAA monomerinden başlatıcı olarak ısı kullanılan serbest radikal

polimerizasyonu ile pH'a duyarlı hidrojeller sentezlemişlerdir. Elde edilen makromonomerlerin ve hidrojellerin yapısı sırasıyla NMR ve FTIR ile aydınlatılmıştır. Bu çalışmada hidrojellerin morfolojisi, şişme davranışı, ilaç salım davranışı, hidrojellerin akut oral zehirliliği incelenmiştir.

Milosavljevic ve arkadaşları [81] kitosan itokonik asit ve MAA'ten oluşan bir pH'a duyarlı hidrojeli iki kademedeki sentezlemişlerdir. İlk olarak kitosan ile itokonik asit iyonik olarak birbirine çapraz bağlanmıştır. Daha sonra daha iyi mekanik özellikler elde etmek ve ayarlanabilir şişme için çapraz bağlayıcı olarak NMBA ve MAA monomeri eklenerek kitosan/itokonik asit arasında çapraz bağ serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Hidrojel örnekleri FTIR Spektroskopisi, SEM, termogravimetrik analiz, X-ışınları kırınımı dinamik mekaniksel analiz ile karakterizasyonu yapılmıştır ve pH 2 ile pH 8 arasında şişme oranları incelenmiştir. Hidrojelin bileşiminin hidrojelin yapısı, mekanik ve ısı özellikleri, morfolojisi ve şişme kinetiği üzerine büyük etkisi olduğu belirlenmiştir. Çok gözenekli morfolojiye ait jellerin kitosan/itokonik asit ağ yapısının iri olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bunun nedeninin hidrojelin yapımının ikinci aşamasında çapraz bağlanmayı iri kitosan/itokonik asit ağ yapısının sterik engelden dolayı azalttığı söylenmektedir. Jellerin değişik pH'lardaki tampon çözeltilerinde absorpsiyon açısından önemli değişimler gösterdiği sonucuna varılmıştır. Asidik tamponlarda absorpsiyonun az olduğu ve pH'ı 6'dan büyük olanlarda ise adsorpsiyonun fazla ve yavaş olduğu belirlenmiştir.

Chen ve Arkadaşları [82] serbestçe hareket eden uçları bulunan N,N-dietilakrilamid (DEA) ve 2-DMAEMA polimer zincirlerini poli(DEA-co-DMAEMA) şebekelerinin omurgası üzerine aşılıyarak, çift duyarlı tarak tipi aşılınmış hidrojeller elde etmişlerdir. Poli(DEA-co-DMAEMA) makromonomerinin yapısı NMR ve FTIR Spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Besleme ürünlerinin, sıcaklığın ve pH'ın hidrojellerin şişme davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Aşılınmış hidrojellerin sıcaklık ve pH hassasiyet özelliklerinde daha iyi şişme ve büzülme hızı gibi iyileşmeler gözlemlenmiştir. Poli(DEA-co-DMAEMA) makromonomerinin oranı arttıkça özelliklerdeki iyileşmeler artmıştır.

Chen ve arkadaşları [83] 2-DMAEMA monomerinden Laponit XLG ve Laponit XLS kililerini çapraz bağlayıcı olarak kullanarak birbirinden bağımsız nanokompozit hidrojeller sentezlemişlerdir. Laponit XLS kilinin PDMAEMA hidrojeli için uygun çapraz bağlayıcı olduğu, kilin hidrojel içerisinde düzgün dağılımı sayesinde daha homojen ve daha yüksek

verimli hidrojel elde edildiği verimlilik analizi, FTIR spektroskopisi, X-ışını ve SEM analizleri ile kanıtlanmıştır. XLS kili ile hazırlanan jel belirgin şekilde pH ve sıcaklık duyarlılığına sahiptir. En düşük kritik çözelti sıcaklığına sahip jel düşük kil oranı ile sağlanmaktadır ve bu sıcaklık insan vücudu sıcaklığına yakındır. Bu nedenle bu jel ilaç salımı uygulamalarında kullanılabilirdiği belirtilmiştir. Kimyasal çapraz bağ ajanı ile sentezlenmiş jeller ile kıyaslandığında XLS kili ile hazırlanan jel mekanik özelliklerinde şişme ve büzülme oranlarında belirgin şekilde iyileşme görülmüştür. XLS kili ile hazırlanan jelin özellikleri kil oranı kontrolü ile ayarlanabilir.

Wang ve arkadaşları [84] 2-DMAEMA, poli(etilen glikol) metil eter metakrilat (MPEG-Mac) ve metoksil poli(etilen glikol)-poli(kaprolakton)-metakrilol metil klorür (PCE-Mac) bileşenlerinden serbest radikal polimerizasyonu ile pH'a duyarlı [P(CE-co-DMAEMA-co-MEG)] hidrojelini sentezlemişlerdir. pH ve monomer miktarının hidrojinin şişme özellikleri, şişme kinetikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Hidrojinin mikro yapısı SEM kullanılarak incelenmiştir. Hidrojinin gastrik sıvılardaki  $\phi$  (pH =1,4) şişme oranı bağırsak sıvılardakine (pH=7,4) -göre daha fazla olduğu sonuçlarda bildirilmiştir.- Gastrik sıvılarda hidrojinin şişme kinetiği Fick tipi olmayan difüzyon tipi ve bağırsak sıvılarında ise Fick tipi difüzyon tipi gerçekleştiği görülmüştür. İlaç salım hızının hidrojinin pH ve-(DMAEMA)-monomerinin miktarına göre şişme oranına bağlı olduğu görülmüştür. SEM grafiklerinde hidrojinin homojen gözenek yapısına sahip olduğu görülmüştür.

Panic ve arkadaşları [85], süspansiyon şeklinde işlevselleştirilmiş nano boyutta silika parçacıkları (NPs) kullanarak PMMA/SiO<sub>2</sub> nanokompozit hidrojjelerini sentezlemişlerdir. SEM ve TEM metodları ile polimer matrisindeki nano parçacık dağılımının parçacık konsantrasyonuna bağlı olduğu analiz edilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda (ağırlıkça% 13,9'a kadar), nanoparçacıkların tekli nanoparçacıklar halinde düzgün şekilde dağıldığı görülmüştür. Nanoparçacık konsantrasyonundaki artış ile homojen bir şekilde dağılmış nano ölçekli kümeleşmeler oluşurken silika konsantrasyonundaki daha fazla artışın PMAA ile kaplanmış karşılıklı etkileşimli nanosilika parçacıklarından oluşan homojen yapıların oluşumuna yol açtığı görülmüştür. Şişme denemelerinde nano boyuttaki silikaların parçacık ara yüzünde kuvvetli bir biçimde adsorbe edilen ince bir polimer katmanın oluşumuna neden olan PMAA zincirleriyle etkileşime giren yapışkan dolgu maddeleri olarak davrandıklarını doğrulamıştır. Adsorplanmış polimer tabakasının kalınlıkları aynı zamanda şişme kinetik parametreleri, nano parçacık



boyutu ve konsantrasyonu ile değişmektedirler. Nano silika ile PMAA'yı yumuşak bir hidrojel ağı içinde birleştirmek ile nanopartiküllerin stabilize edilmesinin sağlandığı ve elde edilen nanokompozit hidrojellerin saf polimer matrisine kıyasla daha iyi mekanik özellikler elde edildiği vurgulanmıştır. En iyi dinamik ve mekanik özellikler homojen bir şekilde dağılmış nanoboyuttaki silikaların PMAA matrisi içinde küme oluşumu ile sağlanmıştır.

Karthika ve arkadaşları [86] mikrodalga ışınlama tekniği kullanılarak sulu ortamda serbest radikal polimerizasyonu ile gellan gum-aşılınmış-poli ((2-dimetilamino) etil metakrilat) (GG-g-poli (DMAEMA)) hidrojel sentezlemişlerdir. Başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak amonyum persülfat (APS) / N, N, N, N, -tetrametiletildiamin (TMEDA), NMBA ise çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Hidrojel FTIR, XRD, TGA, DSC ve SEM teknikleriyle karakterize edilmiştir. Hidrojin farklı sıcaklık ve pH koşullarında şişme davranışı incelenmiştir. Jellerin, sulu çözeltilerde anyonik bir boya olan metil oranjin uzaklaştırmasında bir adsorban olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon için pH koşulları optimize edilmiştir, adsorpsiyon verilerinden hidrojin en iyi Freundlich izoterm modeline uyduğu gözlemlenmiştir ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25.8 mg/g bulunmuştur. Kinetik analiz sonucu ikinci dereceden bir adsorpsiyon prosesini ortaya çıkarmıştır.

Mahida ve arkadaşarı [87] ters mikroemülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile poli (NIPAAm/N,N-diallpirolidinyum bromür/AA) süperabsorban amfoterik nanohidrojel sentezlemişlerdir. Bu hidrojel ile sulu çözeltilerden nötr kırmızı, safranin-o ve indigo karmin gibi katyonik ve anyonik boyaların uzaklaştırılması çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. pH, işlem süresi, adsorban miktarı, başlangıçtaki boya miktarı gibi parametrelerin hidrojin boya tutması üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca maksimum adsorpsiyonu ve adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi için çeşitli adsorpsiyon kinetik ve izoterm modelleri uygulanmıştır ve adsorpsiyonun pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

Dragan ve arkadaşları [88] hızlı yanıt veren makro-gözenekli iç içe geçmiş ağ yapılı polimer (IPN) hidrojelleri, ardışık iki kademeli olarak aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir: İlk olarak poli (N, N-dimetilaminoetil metakrilat) (PDMAEME) 'den oluşan ilk ağ, çapraz bağlama bileşiği NMBA ile, -18°C'de hazırlandı, ikinci ağ poli(akrilamid) (PAAm), NMBA bileşiği ile kriyojelasyon tekniği ile hazırlanmıştır. Hem tek ağı kriyojeller (SNC) hem de IPN kriyojeller, FTIR ve SEM tekniği ile karakterize edilmiştir. Zayıf polikasyon varlığı SNC ve IPN

kriyojellerinde pH, sıcaklık, iyonik güç, elektrik alan gibi parametrelere yüksek hassasiyet oluşmasını sağladığı bildirilmiştir. Her iki şebekedeki monomerlerin başlangıç konsantrasyonunun IPN kriyojellerin şişme kinetiği, dengedeki su miktarı, faz geçiş sıcaklığı ve iyonik mukavemette tepki özelliklerinde anahtar faktör olduğu belirlenmiştir. Gözenek boyutunun ikinci ağın oluşumundan sonra arttığı ve faz geçiş sıcaklığının IPN kriyokelleri için 35-36°C aralığında olduğu görülmüştür. IPN kriyojellerinden diklofenak sodyum salımı incelenmiş ve ilaç salımının 34°C'de daha yavaş, 37°C-40°C arasında daha hızlı olduğu ortaya koyulmuştur.

Rivera ve arkadaşları [89] Akrilamid (AAm) ve akrilik asit (AA) monomerlerinden sulu çözeltide 2,2-azobis (2-Amidinopropan) hidroklorür (V-50) başlatıcı bileşiği ve NMBA çapraz bağlama bileşiği ile yüksek şişme özelliğine sahip hidrojeller elde etmişlerdir. AAm/AAe monomer oranının ve çapraz bağlayıcı bileşiğinin miktarının şişme üzerindeki etkileri incelenmiştir. Hidrojellerin şişme özelliklerinin hidrojeldeki AAe ünitelerinin karboksilik gruplarının varlığından ve polimer zincirlerindeki çapraz bağlayıcı miktardan etkilendiği görülmüştür. AAm / AAc oranı 70/30 olduğunda maksimum şişme derecesi elde edilmiştir. Bu monomer oranında 1 gram kuru hidrojel 69.2 g su ile şişmiştir. Buda hidrojelin kendi ağırlığının yaklaşık % 7000'ni kadar şişebildiğini göstermektedir. Hidrojelin şişme kinetiği incelenmiş ve % 1 NMBAM çapraz bağlayıcı bileşiği ile sentezlenen 20.4 ile 82.6 g / g arasındaki şişme oranına sahip tüm AAm / AAc kompozisyonları için ikinci dereceden bir kinetik model uygun görülmüştür. Suyun hidrojel içerisine difizyonunun Fick tipi olmayan difizyon modeli olduğu tespit edilmiştir. Hidrojel ile sulu çözeltiden remazol kırmızı 3BS (RR3BS) boyasının adsorpsiyonu incelenmiş ve 130 mg/L boya içeren sulu çözeltiden 1 gram kuru hidrojel maksimum 44,19 mg boya adsorplayabilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin Langmuir modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

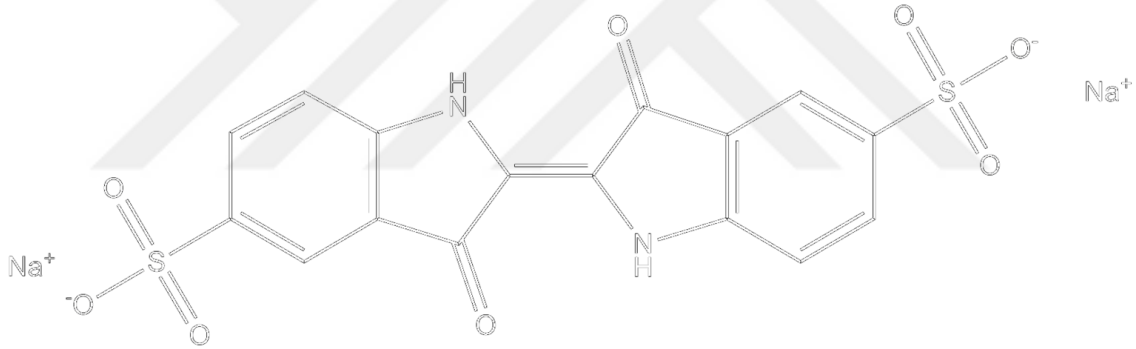
Bu tezle sunulan çalışmalarla ilgili yapılan kaynak araştırmasında, yaklaşık son 15 yılda; MAA, 2-DEAEMA, 2-DMAEMA monomerleri, çapraz bağlama bileşiği olarak

NMBA ve nano parçacık bileşiği olarak da Mt kullanılarak hidrojel, gözenekli hidrojel, nanokompozit hidrojel ve gözenekli nanokompozit hidrojel üretimi, bunların sudaki şişme davranışlarının, ortam pH'ına bağlı olarak davranışlarının, sulu çözeltilerden indigo karmin boyar maddesini adsorpsiyonlarının incelenmesine, adsorpsiyon izotermelerinin ve hangi kinetik modele uygun olduğunun araştırılmasına ait araştırmaya rastlanmamıştır .

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KİMYASAL MADDELER

Hidrojellerin (H) ve nanokompozit hidrojellerin (NH) sentezinde kullanılan MAA, 2-DMAEMA ve 2-DEAEMA monomerleri ‘pure’ kalitede Sigma-Aldrich ürünleridir. Bu monomerler H ve NH sentezinde kullanılmadan önce inhibitör (hidrokinon) içerdiklerinden dolayı vakum altında döner buharlaştırıcı sisteminde taze destillenerek saflaştırıldı. Çapraz bağlama bileşiği NMBA, başlatıcı çifti  $K_2S_2O_8/KHSO_3$ , hızlandırıcı bileşik tetrametilendiamin (TEMED), gözenekli hidrojel (GH)/nanokompozit hidrojel (GNH) sentezinde kullanılan  $NaHCO_3$  ve indigo karmin (Şekil 3.1.) asidik boyar maddesi analitik saflıkta Merck ürünleridir. NH sentezlerinde nanopartikül olarak İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü’nden temin edilen Tokat Reşadiye Bölgesine ait Mt kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan su deiyonize sudur.



Şekil 3.1: İndigo karmin molekülü.

#### 3.2. YÖNTEMLER

##### 3.2.1. Sentezlerde Kullanılan Yöntemler

H ürünler sulu çözeltide klasik serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre elde edildi. NH’lerin sentezinde ise sulu çözeltide klasik serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre nanojel üretim yöntemlerinden eş-anlı polimerizasyon tekniği kullanıldı. GH ve GNH’lerin sentezlerinde de yukarıda belirtilen aynı polimerizasyon mekanizması ve tekniği kullanıldı.

MAA, 2-DMAEMA/2-DEAEMA monomerleri ve NMBA 8 ml destile suda 30 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen karışım cam tüpe alındı, içerisinden 20 dakika azot gazı geçirilerek  $K_2S_2O_8$ - $KHSO_3$  sulu çözeltisi ilave edildi ve tüp kapatıldı. Bu şekilde  $70 \pm 1$  °C sabit

sıcaklıktaki su banyosuna daldırıldı ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletildi. Bu süre sonunda tüpler su banyosundan çıkarıldı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kırılarak içerisindeki H'leri içeren reaksiyon karışımları çıkarıldı. Kullanılan monomer miktarlarına göre 3 grup H sentezlendi. 1. grupta, monomerler MAA ve 2-DMAEMA veya MAA ve 2-DEAEMA, molce eşit miktarlarda, 2. grupta 2-DMAEMA veya 2-DEAEMA monomerleri molce MAA monomerinin iki katı, 3. grupta ise MAA monomeri molce 2-DMAEMA veya 2-DEAEMA monomerlerinin iki katı olacak şekilde kullanıldı. NMBA ise toplam monomer miktarının molce %0,5'i olacak şekilde kullanıldı. Başlatıcı çifti  $K_2S_2O_8$ - $KHSO_3$  ise karışımdaki  $K_2S_2O_8$  miktarı toplam monomer miktarının molce %1'i,  $KHSO_3$  miktarı ise  $K_2S_2O_8$  miktarına eşit miktarda olacak şekilde kullanıldı.

NH sentezlerinde ise monomerlerin, başlatıcının ve NMBA miktarları her iki monomer karışımına göre en yüksek  $Q_e$  değerine ulaşabilen H'lerin sentezinde kullanılan bileşimde, Mt miktarı ise toplam monomer miktarının ağırlıkça %1'i olacak şekilde kullanıldı. Deneylede kullanılan Mt miktarı 8 ml destile suda ultrasonik homojenizatörde yaklaşık 10 dakika karıştırılarak disperse edildi. Daha sonra MAA, 2-DMAEMA/2-DEAEMA monomerleri, NMBA ve TEMED ilave edilip (seçilen monomer miktarları için 25  $\mu$ l) oda sıcaklığında 30 dk. süreyle karıştırıldı. Yine elde edilen karışım cam tüpe alındı, içerisinde 20 dakika azot gazı geçirilerek  $K_2S_2O_8$ - $KHSO_3$  sulu çözeltisi ilave edildi ve tüp kapatıldı. Bu şekilde  $70 \pm 1$  °C sabit sıcaklıktaki su banyosuna daldırıldı ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletildi. Bu süre sonunda tüpler su banyosundan çıkarıldı, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kırılarak içerisindeki NH'leri içeren reaksiyon karışımları çıkarıldı.

GH ve GNH sentezlerinde de NH sentezlerine benzer şekilde en yüksek  $Q_e$  değerine ulaşabilen H'lerin sentezinde kullanılan bileşimde çalışıldı. Başlatıcı karışımı ilave edildikten sonra ortama  $NaHCO_3$  (100 mg) ilave edildi ve hemen cam baget ile 10 saniye süreyle kuvvetli bir şekilde karıştırıldı.  $NaHCO_3$  eklendikten sonra reaksiyon hızlandı ve 2 dakika içinde gaz çıkışının sona ermesiyle reaksiyon tamamlandı [90]. Reaksiyon çok hızlı gerçekleştiği için cam tüpler su banyosunda bekletilmedi. Takiben cam tüpler kırılarak içerisindeki GH veya GNH ürünler çıkarıldı.

H, NH, GH ve GNH'lerin sentezlerinde kullanılan bileşimler aşağıda Bölüm 4.1 deki Tablo 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir.

Tüplerden çıkarılan şişmiş jel halindeki reaksiyon karışımlarında kalmış olabilen başlıca serbest monomerler ile diğer suda çözünen safsızlıkları uzaklaştırmak ve jel ürünün şişmede dengeye ulaşması için 0,5 cm kalınlığında kesilerek oda sıcaklığında destile su içerisine bırakıldı. Bir hafta boyunca hergün suları dekante edildi ve yeniden destile su ilave edildi. Bu işlemler sonucunda yukarıda da belirtildiği gibi jel ürünlerin saflaştırılması ve destile su içerisinde şişmede dengeye (şişme denge değerine) ulaşması sağlandı.

Daha sonra ürünlerin FTIR ve XRD analizleri ile yapıları aydınlatılarak, boyar madde adsorpsiyonu, şişme kinetiği deneyleri, pH'a bağlı denge şişme değerlerinin incelenmesi deneyleri uygulandı.

### 3.2.2. Hidrojellerin Denge Şişme Değerinin Belirlenmesi

Bölüm 3.2.1'de anlatıldığı gibi şişmede dengeye gelmiş hidrojeller süzgeç kağıdı yardımıyla yüzey suları alındıktan sonra tartımı belli olan petri kaplarına yerleştirilerek tartıldı ve vakum etüvünde 30°C'de 48 saat bekletilerek sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Takiben desikatörde soğutulularak tekrar tartıldı. Elde edilen hidrojel ürünlerin denge şişme değerleri  $Q_e$ , 1 g hidrojinin absorplamış olduğu suyun gram miktarı olarak hesaplamak için aşağıdaki Eşitlik 3.1 kullanıldı [91].

$$Q_e = \frac{W_{i,jel} - W_{k,jel}}{W_{k,jel}} \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de  $Q_e$ , denge şişme değeri (g su/g);  $W_{i,jel}$ , denge şişme değerine ulaşmış jel ürünün tartımı (g);  $W_{k,jel}$ , kurutulmuş jel ürünün tartımını (g) göstermektedir.

### 3.2.3. Hidrojellerin Şişme Kinetiği

Elde edilen hidrojel ürünlerin suda şişme kinetiğinin incelenmesinde Tea-bag yöntemi kullanıldı [92]. Jel ürünleri geçirmeyen ancak suyu süzebilen gözenek yapısına sahip tartımlı küçük naylon bez keseler içerisine tartımlı kuru jel parçaları (0,1 g) yerleştirilerek kese bu şekilde, oda sıcaklığında destile su içeren behere daldırıldı. İlk önce 5 dakikada bir, 1/2 saatten sonra 30 dakika bir, 2 saatten sonra 1 saatte bir beherden çıkarılıp yüzeyindeki suyun akması

için süzdürüldü ve süzgeç kağıdı ile bastırmadan temizlendi. Takiben tartılarak jel ürünün absorplamış olduğu suyun gram miktarı olarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı. Bu işleme jel ürünler denge şişme değerine ulaşınca kadar yaklaşık 72 saat devam edildi. Hidrojel ürünlerin herhangi bir andaki şişme değerleri  $Q_t$  1 g jel ürünün absorplamış olduğu suyun gram miktarı aşağıdaki Eşitlik 3.2'e göre hesaplandı [91].

$$Q_t = \frac{W_{t,jel} - W_{k,jel}}{W_{k,jel}} \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2'de  $Q_t$ , herhangi bir anda şişme değerini (g su/ g) ;  $W_{t,jel}$ , t anında jel ürünün tartımını (g);  $W_{k,jel}$ , başlangıçtaki kuru jel tartımını (g) göstermektedir.

Süre (t) ile hesaplanan  $Q_t$  değerleri arasında grafik çizilerek hidrojellerin şişme kinetiği incelendi.

Suyun hidrojele difüzyon mekanizmasını açıklamak için Bölüm 2.5.'de belirtilen Fick kanunundan yararlanıldı. Suyun hidrojele difüzyon türünün belirlenebilmesi için n değerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle hidrojellerin zamana bağlı su absorplama değerleri kullanılarak, 2.5.'deki 2.5 doğrusal eşitliğinin,  $\ln F$  ve  $\ln t$  arasında grafiği çizilerek doğruların eğiminden n değeri, kesim noktasından k Fick sabiti hesaplandı. Fick kuralına göre eğrinin çizilebilmesi için kullanılacak verilerin, şişmenin henüz dengeye gelmediği ve denge değerinin yaklaşık %60'ına kadar olan değerler ( $F < 0,60$ ) olması nedeniyle belirtilen değerler kullanıldı.

### 3.2.4. Hidrojellerin Farklı pH'larda Şişme Davranışı

Bölüm 3.2.1.'de belirtildiği şekilde kurutulan ürünler farklı pH'larda ki 5 adet tampon çözeltilerde denge şişme değerine ulaşınca kadar bekletildi. Takiben Bölüm 3.2.2.'de belirtildiği gibi tartıldı ve sonuçlar aynı şekilde 1g jel ürünün absorplamış olduğu suyun gram miktarı olarak hesaplandı. Deneylede kullanılan tampon çözeltilerin özellikleri ve hazırlanışları aşağıda Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Ürünlerin şişme davranışı sonuçları Tablo 4.12'de gösterilmiştir.

**Tablo 3.1:** pH'a bağılı şişme çalışmalarında kullanılan tampon çözeltiler.

pH	Tampon Çözelti Bileşimi
1,99	500'er ml 0,1 M'lık NaHSO <sub>4</sub> ve Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'ın sulu çözeltilerinin karışımı
4,74	500'er ml 0,1 M'lık CH <sub>3</sub> COOH ve CH <sub>3</sub> COONa'ın sulu çözeltilerinin karışımı
7,21	500'er ml 0,1 M'lık NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ve Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 'n sulu çözeltilerinin karışımı
9,25	500'er ml 0,1 M'lık NH <sub>3</sub> ve NH <sub>4</sub> Cl'ün sulu çözeltilerinin karışımı
10,25	500'er ml 0,1 M'lık NaHCO <sub>3</sub> ve Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 'ın sulu çözeltilerinin karışımı

### 3.2.5. Hidrojellerin Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Sentezlenen hidrojeller kullanılarak asidik bir boyar madde olan indigo karmin bileşiğinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında hidrojellerin adsorpsiyon kinetiği incelendi.

İlk olarak indigo karmin boyar maddesinin 500 ppm'lik sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra bu çözeltinin 50'er ml'sine 0,1 g elde edilen hidrojel numuneleri koyuldu. Çözeltiden ilk 1 saatte 15 dakikada bir, 6. saate kadar saatte bir, ilk 24 saatten sonra ise 24 saatte bir 72. saate kadar 1 ml örnek alınarak 25 ml'ye seyreltildi. Bu örneklerde adsorplanmadan kalan boyar maddeye ait adsorpsiyon ve aynı seyreltme oranında 500 ppm'lik standart çözeltinin adsorpsiyonu 610 nm dalga boyunda spektrofotometrede okundu. Okunan her iki değer arasındaki farktan adsorplanan indigo karmin boyar madde miktarı hesaplandı. Sonuçlar aşağıdaki Eşitlik 3.3'te verilen eşitliğe göre 1 g hidrojel ürünün adsorpladığı mg boyar madde olarak hesaplandı [93].

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{W_{k.jel}} \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3'te  $q_t$ , herhangi bir anda birim ürün hidrojel tarafından adsorplanan boyar madde miktarını (mg boyar madde/g ürün hidrojel); V, adsorpsiyon çözeltisinin hacmini (L);  $C_0$ , başlangıçta adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonunu (mg/L);  $C_t$ , herhangi bir anda adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonunu (mg/L);  $W_{k.jel}$ , kuru jel tartımını (g) göstermektedir.

Hesaplanan değerlerden hidrojel ürünlerin Bölüm 2.6.2’de belirtilen adsorpsiyon kinetiği modellerinden hangisine uygun olduğu araştırıldı.

### **3.2.5.1. Pseudo Birinci Derece Adsorpsiyon Hızı Kinetik Modeli**

Bölüm 2.6.2’de gösterilen Eşitlik 2.10 kullanılarak  $\ln(q_e - q_t)$  ve  $t$  arasında grafik çizildi. Elde edilen doğrunun eğiminden  $k_1$  birinci derece adsorpsiyon hız sabiti, kesim noktasından teorik  $q_e$  dengede birim adsorban başına maksimum adsorplanabilecek madde miktarı bulundu. Doğru eşitliğinin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri hesaplanarak Pseudo birinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modelinin elde edilen hidrojel numunelerine uygulanabilirliği araştırıldı.

### **3.2.5.2. Pseudo İkinci Derece Adsorpsiyon Hızı Kinetik Modeli**

Bölüm 2.6.2’de gösterilen Eşitlik 2.13 kullanılarak  $t/q_t$  ve  $t$  arasında grafik çizildi. Elde edilen doğrunun eğiminden  $k_2$  ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ve kesim noktasından teorik  $q_e$  dengede birim adsorban başına maksimum adsorplanabilecek madde miktarı hesaplandı. Doğru eşitliğinin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri hesaplanarak Pseudo ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modelinin elde edilen hidrojel numunelerine uygulanabilirliği araştırıldı.

## **3.2.6. Hidrojellerin Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi**

Elde edilen hidrojellerin adsorpsiyon izotermelerini incelenmesi için 100, 200, 300, 400 ve 500 ppm’lik olmak üzere indigo karmin boyar maddesinin 5 farklı sulu çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan sulu çözeltilerden 50’şer ml alındı ve içerilerine 0,1 g hidrojel numuneleri koyuldu ve boyar madde adsorpsiyon dengeye gelinceye kadar yaklaşık 72 saat bekletildi. Daha sonra dengeye gelmiş bu çözeltilerden 1’er ml alındı ve 25 ml’ye seyreltildi. Bu çözeltilerde adsorplanmadan kalan indigo karmin boyar maddesine ait değerler ve aynı şekilde seyreltilmiş içerisine hidrojel koyulmamış standart çözeltinin değerleri 610 nm dalga boyunda spektrofotometrede okundu. Her iki değer arasındaki farktan adsorplanan boyar madde miktarı aşağıda Eşitlik 3.4’te göre hesaplandı [93]. Elde edilen değerler kullanılarak Bölüm 2.6.3’te belirtilen adsorpsiyon izotermelerine uygunluğu araştırıldı.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W_{k,jel}} \quad (3.4)$$



Eşitlik 3.4'te  $q_e$ , dengede birim ürün hidrojel tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg boyar madde/g ürün hidrojel);  $V$ , adsorpsiyon çözeltisinin hacmi (L);  $C_0$ , başlangıçta adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L);  $C_t$ , dengede adsorpsiyon çözeltisinin konsantrasyonu (mg/L);  $W_{k,jel}$ , kuru jel tartımı (g).

### ***3.2.6.1. Hidrojellere Langmiur İzoterm Modelinin Uygulanması***

Bölüm 2.6.3.1'de verilen Eşitlik 2.14 kullanılarak  $1/C_e$  ve  $1/q_e$  arasında grafik çizildi. Elde edilen doğrunun eğiminden  $b$  ve kesim noktasından  $q_0$  sabitleri bulundu. Doğru eşitliğinin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri hesaplanarak Langmiur adsorpsiyon izoterminin elde edilen hidrojel numunelerine uygulanabilirliği araştırıldı.

### ***3.2.6.2. Hidrojellere Freundlich İzoterm Modelinin Uygulanması***

Bölüm 2.6.3.2'de verilen Eşitlik 2.16 kullanılarak  $\ln C_e$  ve  $\ln q_e$  arasında grafik çizildi, elde edilen doğrunun eğiminden heterojenlik indisi, kesim noktasından Freundlich sabiti hesaplandı. Doğru eşitliğinin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri hesaplanarak Freundlich adsorpsiyon izoterminin elde edilen hidrojel numunelerine uygulanabilirliği araştırıldı.

### ***3.2.6.3. Elde Edilen Hidrojellere BET izoterm Modelinin Uygulanması***

Bölüm 2.6.3.3'de verilen Eşitlik 2.18 kullanılarak  $C_e/[(C_s-C_e)q_e]$  ve  $C_e/C_s$  arasında grafik çizildi. Elde edilen doğrunun eğiminden  $B$  ve kesim noktasından  $q_0$  sabitleri bulundu. Doğru eşitliğinin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri hesaplanarak BET adsorpsiyon izoterminin elde edilen hidrojel numunelerine uygulanabilirliği araştırıldı.

## **3.3. CİHAZLAR**

'Buchi' marka 'R210' model vakum altında çalışan döner buharlaştırıcı sistemi monomerleri saflaştırmak amacı ile kullanıldı.

Memmert marka 0-200 °C aralığında çalışabilen vakum etüvü hidrojel ürünlerin kurutulması amacı ile kullanıldı.

Polyscience marka -50-200<sup>0</sup>C aralığında  $\pm 0,01$  <sup>0</sup>C hassasiyetle sıcaklık kontrolü yapabilen sirkülasyonlu su banyosu, hidrojel ürünlerin elde edilmesinde reaksiyon sıcaklığını kontrol altında tutmak için kullanıldı.

Standart çözeltilerin pH ölçümlerinde  $\pm 0,01$  hassasiyetle ölçüm yapabilen Hanna marka pH metre kullanıldı.

Optima marka SP-300 modeli görünür bölge spektrofotometresi indigo karmin boyar maddesinin hidrojel ürünler tarafından adsorplama deneylerinde kullanıldı.

Bandelin Sonopuls GM 2200 model ultrasonik homojenizatör nanokompozit hidrojel ürünlerin sentezinde Mt kilinin su içerisinde homojen olarak dağılımını sağlamak amacı ile kullanıldı.

Kullanılan Mt kilinin ve nanokompozit hidrojellerin kristal yapıları İstanbul Üniversitesi Merkez Laboratuvarı MERLAB'da bulunan "X-Işını Toz Kristal Difraktometresi (XRD/PW)" "Philips PANalytical X'Pert Pro X-Ray Powder Diffractometer" kullanılarak incelendi. Çalışma şartları; cihazda X ışınları 40 mA, 45 kV ve  $\lambda = 1.5406$  nm değerlerinde CuK $\alpha$  tüpünde üretilerek 10/dak. hızla  $2\theta = 5-30$  aralığında tarama şeklindedir.

Ürünlerin yapısının aydınlatması için 'Digilab' marka 'Excalibur-FTS 3000MX' model FTIR spektrofotometresi kullanıldı. FTIR analizleri örnek/KBr oranı 1/200 olacak şekilde seyreltilerek hazırlanmış tabletler kullanılarak 400-2000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında FTIR analizleri gerçekleştirildi.

## 4. BULGULAR

### 4.1. H, NH, GH VE GNH ÜRÜNLERİNİN SENTEZİ DENEMELERİ

#### 4.1.1. Deneme 1

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,005 mol 0,4305 g MAA, 0,005 mol 0,7861 g 2-DMAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g  $K_2S_2O_8$  - 0,027 g  $KHSO_3$  karışımı kullanılarak hidrojel ürün H1 elde edildi.

#### 4.1.2. Deneme 2

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,005 mol 0,4305 g MAA, 0,01 mol 1,5721 g 2-DMAEMA, 0,01156 g NMBA, 0,0405g  $K_2S_2O_8$  - 0,0405 g  $KHSO_3$  karışımı kullanılarak hidrojel ürün H2 elde edildi.

#### 4.1.3. Deneme 3

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,01 mol 0,8609 g MAA, 0,005 mol 0,7861 g 2-DMAEMA, 0,01156 g NMBA, 0,0405g  $K_2S_2O_8$  - 0,0405 g  $KHSO_3$  karışımı kullanılarak hidrojel ürün H3 elde edildi.

#### 4.1.4. Deneme 4

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,005 mol 0,4305 g MAA, 0,005 mol 0,9263 g 2-DEAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g  $K_2S_2O_8$  - 0,027 g  $KHSO_3$  karışımı kullanılarak hidrojel ürün H4 elde edildi.

#### 4.1.5. Deneme 5

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,005 mol 0,4305 g MAA, 0,01 mol 1,8526 g 2-DEAEMA, 0,01156 g NMBA, 0,0405g  $K_2S_2O_8$  - 0,0405 g  $KHSO_3$  karışımı kullanılarak hidrojel ürün H5 elde edildi.

#### 4.1.6. Deneme 6

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yönteme göre 0,01 mol 0,8609 g MAA, 0,005 mol 0,9263 g

2-DEAEMA, 0,01156 g NMBA, 0,0405g  $K_2S_2O_8$  - 0,0405 g  $KHSO_3$  karışımı kullanılarak hidrojel ürün H6 elde edildi.

Ayrıca bu altı hidrojel arasında en çok denge şişme değerine ulaşan H1 ve H5 hidrojellerinin sentezlendiği molce aynı monomer, NMBA ve başlatıcı oranlarında Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı gibi NH, GH ve GNH ürünleri aşağıda belirtilen denemelerde sentezlendi.

#### 4.1.7. Deneme 7

Bölüm 3.2.1.’de belirtilen yöntemle göre 0,005 mol 0,4305 g MAA, 0,005 mol 0,7861 g 2-DMAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g  $K_2S_2O_8$  - 0,027 g  $KHSO_3$  karışımı, 25  $\mu$ l TEMED, 0,0122g Mt kullanılarak nanokompozit hidrojel ürün NH1 elde edildi.

#### 4.1.7. Deneme 8

Bölüm 3.2.1.’de belirtilen yöntemle göre 0,005 mol 0,4305 g MAA, 0,005 mol 0,7861 g 2-DMAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g  $K_2S_2O_8$  - 0,027 g  $KHSO_3$  karışımı, 100 mg  $NaHCO_3$  kullanılarak poröz hidrojel ürün GH1 elde edildi.

#### 4.1.8. Deneme 9

Bölüm 3.2.1.’de belirtilen yöntemle göre 0,005 mol 0,4305 g MAA, 0,005 mol 0,7861 g 2-DMAEMA, 0,0077 g NMBA, 0,027g  $K_2S_2O_8$ -0,027 g  $KHSO_3$  karışımı, 25  $\mu$ l TEMED, 0,0122g Mt 100 mg  $NaHCO_3$  kullanılarak nanokompozit poröz hidrojel ürün GNH1 elde edildi.

#### 4.1.10. Deneme 10

Bölüm 3.2.1.’de belirtilen yöntemle göre 0,005 mol 0,4305 g MAA, 0,01 mol 1,8526 g 2-DEAEMA, 0,01156 g NMBA, 0,0405g  $K_2S_2O_8$  - 0,0405 g  $KHSO_3$  karışımı, 25  $\mu$ l TEMED, 0,0228 g Mt kullanılarak nanokompozit hidrojel ürün NH5 elde edildi.

#### 4.1.11. Deneme 11

Bölüm 3.2.1.’de belirtilen yöntemle göre 0,005 mol 0,4305 g MAA, 0,01 mol 1,8526 g 2-DEAEMA, 0,01156 g NMBA, 0,0405g  $K_2S_2O_8$  - 0,0405 g  $KHSO_3$  karışımı, 100 mg  $NaHCO_3$  kullanılarak gözenekli hidrojel ürün GH5 elde edildi.

#### 4.1.12. Deneme 12

Bölüm 3.2.1.'de belirtilen yöntemle göre 0,005 mol 0,4305 g MAA, 0,01 mol 1,8526 g 2-DEAEMA, 0,01156 g NMBA, 0,0405g  $K_2S_2O_8$  - 0,0405 g  $KHSO_3$  karışımı, 25  $\mu$ l TEMED, 0,0228g Mt 100 mg  $NaHCO_3$  kullanılarak nanokompozit poröz hidrojel ürün GNH5 elde edildi.

Elde edilen tüm hidrojel ürünlerin simgeleri ve kullanılan malzemelerin bileşimdeki miktarları Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.1:** Deneme 1-6 hidrojel ürünlerinin sentez bileşimi.

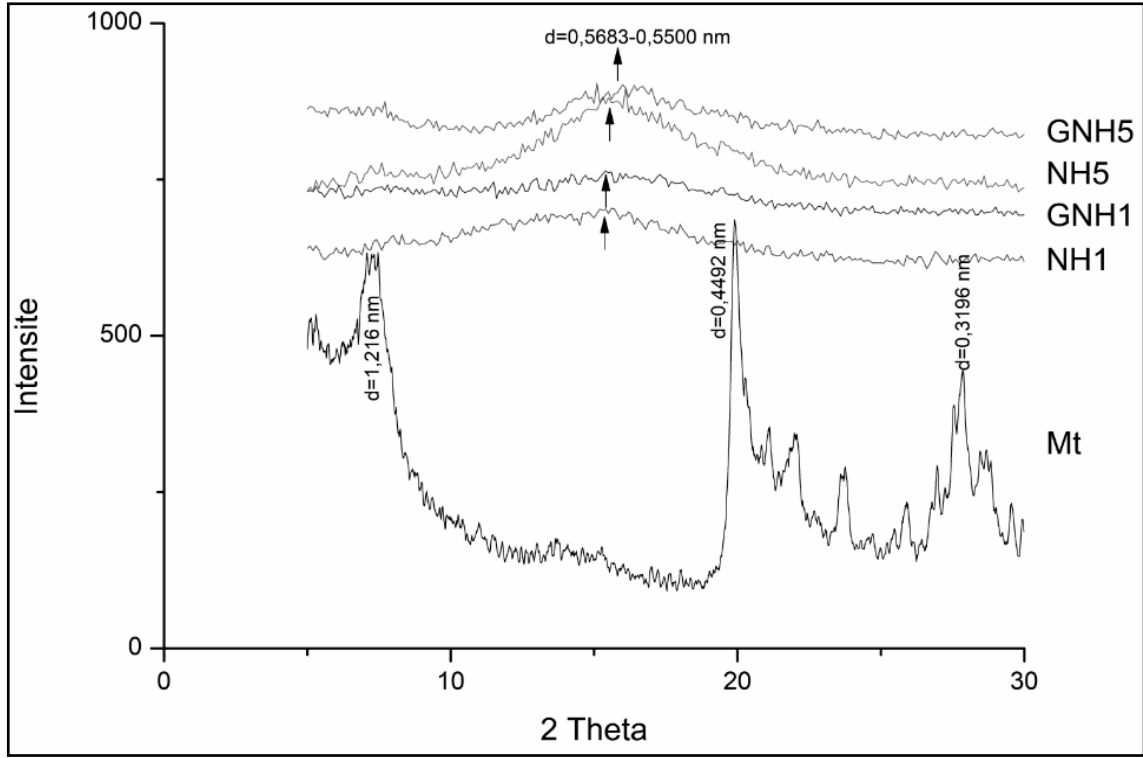
Sembol (Deneme No)	H1 (Deneme 1)	H2 (Deneme 2)	H3 (Deneme 3)	H4 (Deneme 4)	H5 (Deneme 5)	H6 (Deneme 6)
MAA	0,005 mol 0,4305 g 0,42 ml	0,005 mol 0,4305 g 0,42 ml	0,01 mol 0,8609 g 0,85 ml	0,005 mol 0,4305 g 0,42 ml	0,005 mol 0,4305 g 0,42 ml	0,01 mol 0,8609 g 0,85 ml
2-DMAEMA	0,005 mol 0,7861 g 0,84 ml	0,01 mol 1,5721 g 1,68 ml	0,005 mol 0,7861 g 0,84 ml	-	-	-
2-DEAEMA	-	-	-	0,005 mol 0,9263 g 1 ml	0,01 mol 1,8526 g 2 ml	0,005 mol 0,9263 g 1 ml
NMBA	$5 \times 10^{-5}$ mol 0,0077 g	$7,5 \times 10^{-5}$ mol 0,01156 g	$7,5 \times 10^{-5}$ mol 0,01156 g	$5 \times 10^{-5}$ mol 0,0077 g	$7,5 \times 10^{-5}$ mol 0,01156 g	$7,5 \times 10^{-5}$ mol 0,01156 g
$K_2S_2O_8$	$1 \times 10^{-4}$ mol 0,027 g	$1,5 \times 10^{-4}$ mol 0,0405 g	$1,5 \times 10^{-4}$ mol 0,0405 g	$1 \times 10^{-4}$ mol 0,027 g	$1,5 \times 10^{-4}$ mol 0,0405 g	$1,5 \times 10^{-4}$ mol 0,0405 g
$KHSO_3$	0,027 g	0,0405 g	0,0405 g	0,027 g	0,0405 g	0,0405 g
MAA/ 2-DMAEMA veya 2-DEAEMA (mol)	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2	2:1

**Tablo 4.2:** Deneme 7-12 hidrojel ürünlerin sentez bileşimi.

Sembol (Deneme No)	NH1 (Deneme 7)	GH1 (Deneme 8)	GNH1 (Deneme 9)	NH5 (Deneme 10)	GH5 (Deneme11)	GNH5 (Deneme12)
MAA	0,005 mol 0,4305 g 0,42 ml	0,005 mol 0,4305 g 0,42 ml	0,005 mol 0,4305 g 0,42 ml	0,005 mol 0,4305 g 0,42 ml	0,005 mol 0,4305 g 0,42 ml	0,005 mol 0,4305 g 0,42 ml
2-DMAEMA	0,005 mol 0,7861 g 0,84 ml	0,005 mol 0,7861 g 0,84 ml	0,005 mol 0,7861 g 0,84 ml	-	-	-
2-DEAEMA	-	-	-	0,01 mol 1,8526 g 2 ml	0,01 mol 1,8526 g 2 ml	0,01 mol 1,8526 g 2 ml
NMBA	5x10 <sup>-5</sup> mol 0,0077 g	5x10 <sup>-5</sup> mol 0,0077 g	5x10 <sup>-5</sup> mol 0,0077 g	7,5x10 <sup>-5</sup> mol 0,01156 g	7,5x10 <sup>-5</sup> mol 0,01156 g	7,5x10 <sup>-5</sup> mol 0,01156 g
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1x10 <sup>-4</sup> mol 0,027 g	1x10 <sup>-4</sup> mol 0,027 g	1x10 <sup>-4</sup> mol 0,027 g	1,5x10 <sup>-4</sup> mol 0,0405 g	1,5x10 <sup>-4</sup> mol 0,0405 g	1,5x10 <sup>-4</sup> mol 0,0405 g
KHSO <sub>3</sub>	0,027 g	0,027 g	0,027 g	0,0405 g	0,0405 g	0,0405 g
TEMED	25µl	-	25µl	25µl	-	25µl
Mt	0,0122g	-	0,0122g	0,0228	-	0,0228
NaHCO <sub>3</sub>	-	100 mg	100 mg	-	100 mg	100 mg
MAA/2- DMAEMA veya 2-DEAEMA (mol)	1:1	1:1	1:1	1:2	1:2	1:2

## 4.2. HİDROJELLERİN XRD ANALİZİ SONUÇLARI

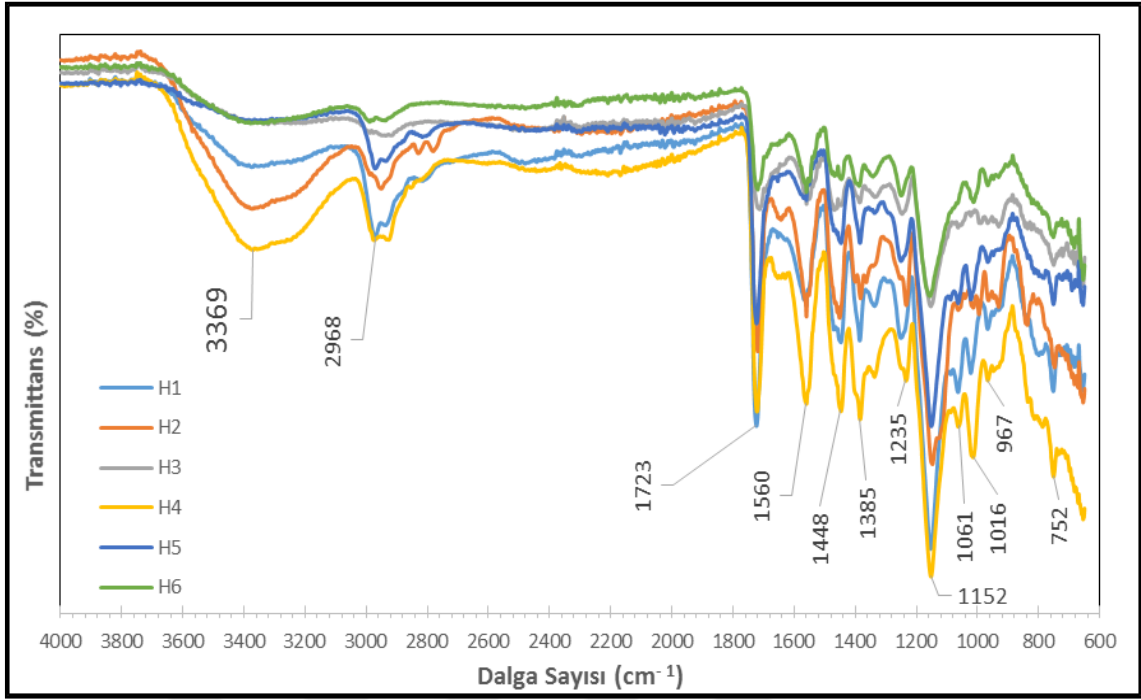
Bölüm 3.3' de belirtildiği şekilde NH ve GNH ürünlerinin XRD analizi sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir.



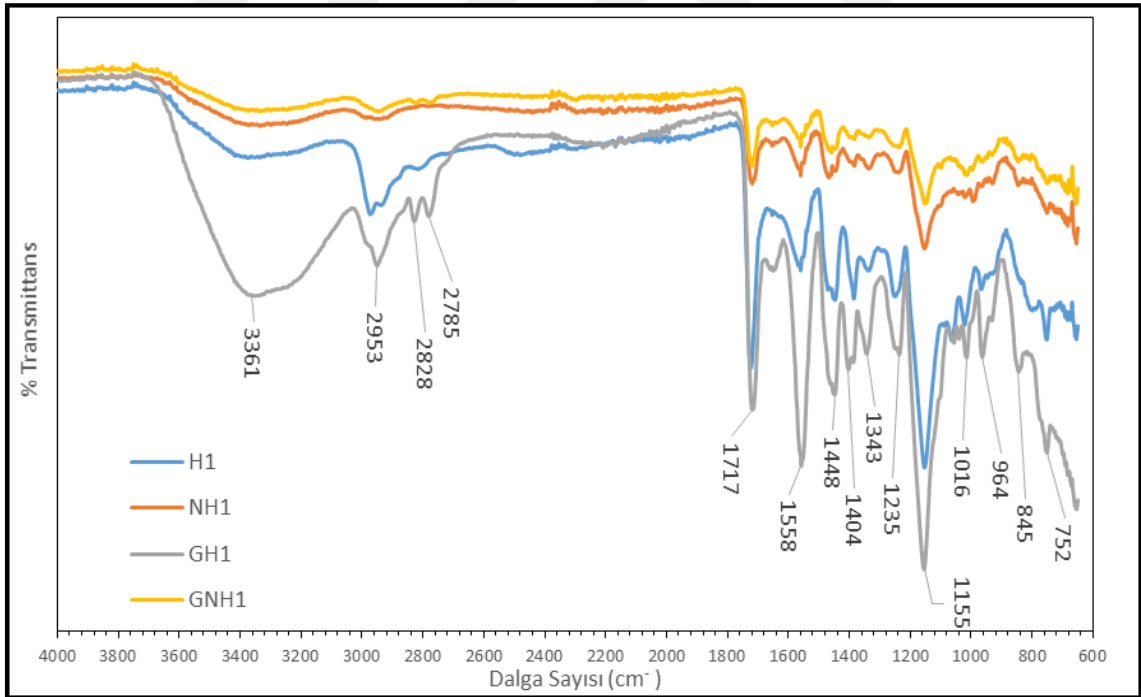
Şekil 4.1: Nanokompozit Hidrojellerin XRD Sonuçları.

## 4.3. HİDROJELLERİN FTIR ANALİZİ SONUÇLARI

Bölüm 3.3'de belirtildiği şekilde Deneme 1-6 ürünü hidrojellerin FTIR analiz sonuçları Şekil 4.2'de Deneme 7-12 ürünü Hidrojellerin FTIR analiz sonuçları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te, Mt kilinin FTIR analiz sonuçları Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

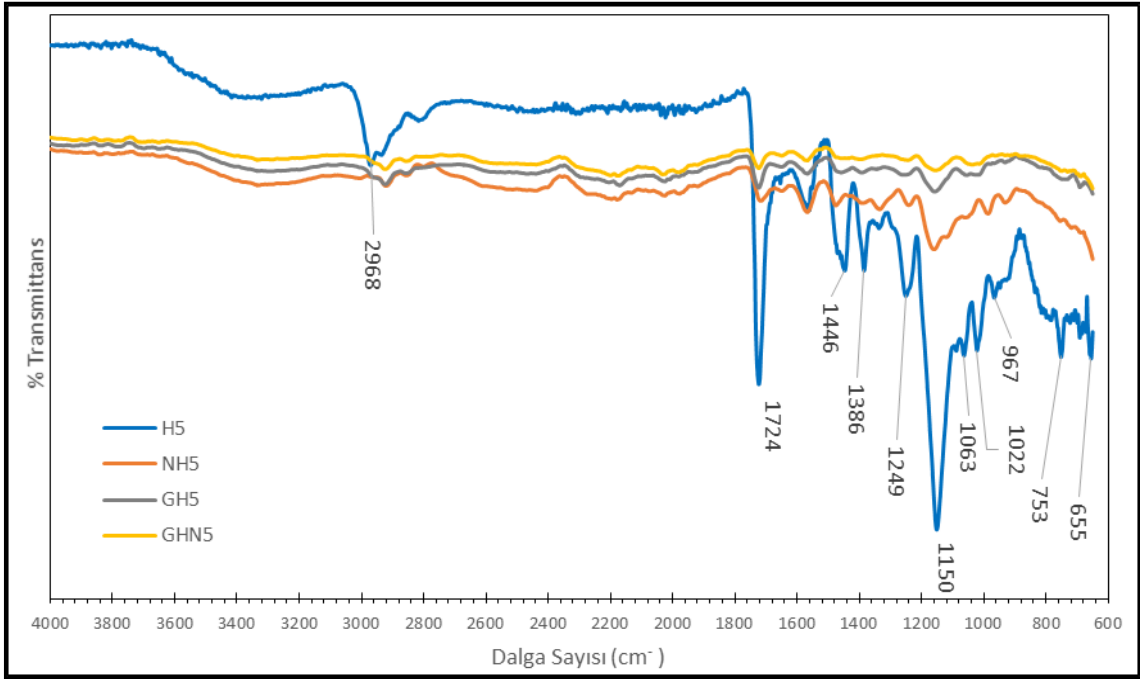


Şekil 4.2: Deneme 1-6 ürünü hidrojenlerin FTIR analiz sonuçları.

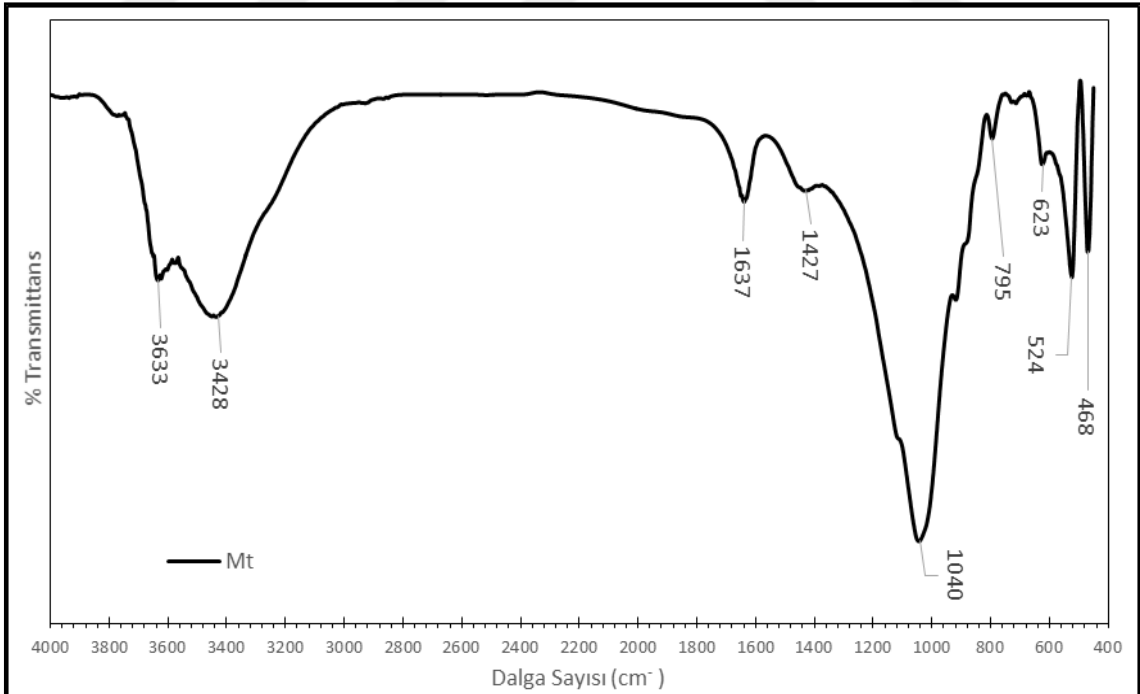


Şekil 4.3: H1, NH1, GH1 ve GNH1 Hidrojellerinin FTIR analiz sonuçları.





Şekil 4.4: H5, NH5, GH5, GHN5 Hidrojellerinin FTIR analiz sonuçları.



Şekil 4.5: Mt kilinin FTIR analiz sonuçları.

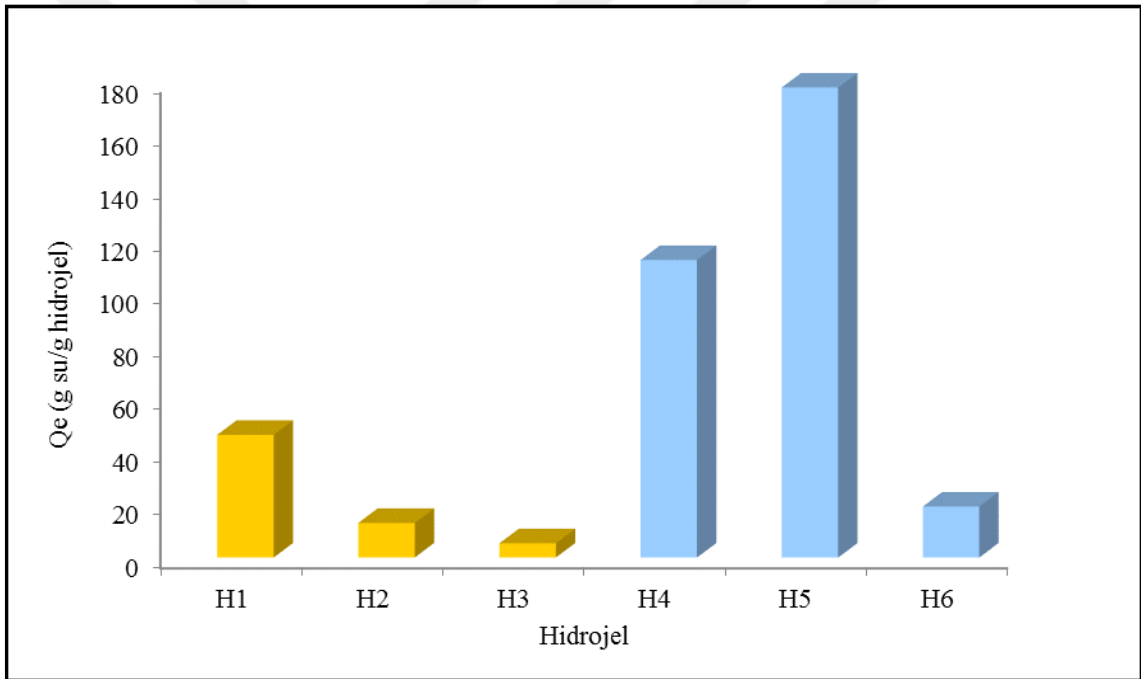
### 4.3. HİDROJELLERİN DENGE ŞİŞME DEĞERLERİ

Bölüm 3.2.2.'de belirtildiği şekilde ilk 6 denemede elde edilen ürünlerinin denge şişme değerleri Tablo 4.3'te ve bu değerlerin monomer bileşimi ile değişimi ise Şekil 4.6'da verilmiştir. Deneme 7-12 ürünlerinin denge şişme değerleri Tablo 4.4'te ve bu değerlerin monomer bileşimi ile değişimi ise Şekil 4.7'de verilmiştir.

**Tablo 4.3:** Deneme 1-6'da elde edilen Hidrojellerin  $Q_e$  değerleri.

Sembol	H1	H2	H3	H4	H5	H6
$Q_e$ (g su/ g hidrojel)*	46,43	13,08	5,38	112,63	177,96	19,30

\*Tüm hidrojeller 48. saat sonunda şişme denge değerine ulaşmıştır.



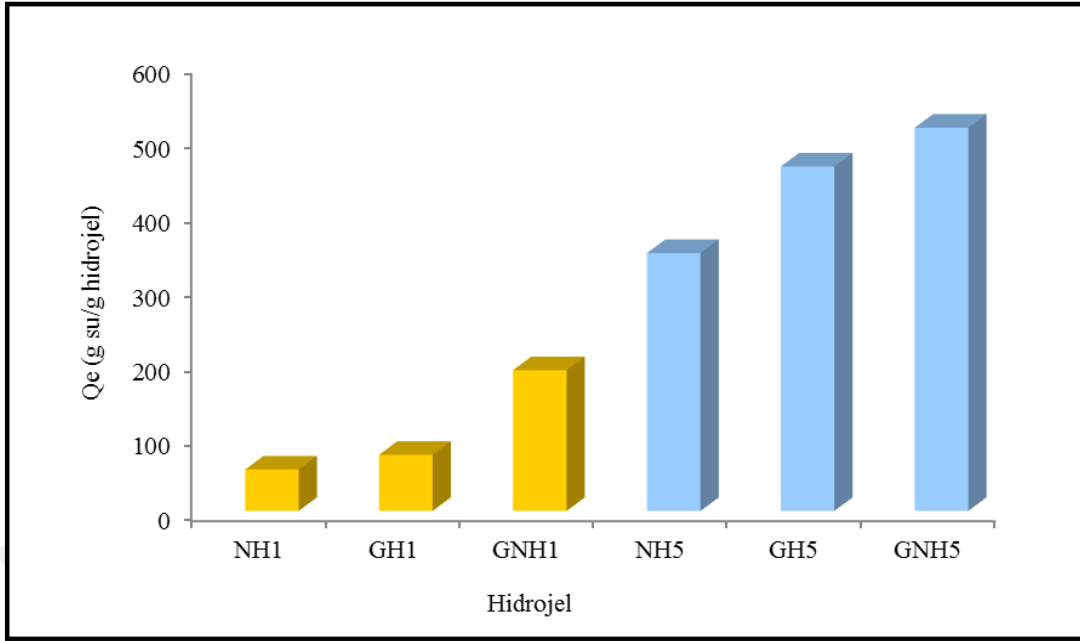
**Şekil 4.6:** Deneme 1-6'da elde edilen hidrojellerin  $Q_e$  değerleri.

**Tablo 4.4:** Deneme 7-12'de elde edilen Hidrojellerin  $Q_e$  değerleri.

Sembol	NH1**	GH1**	GNH1*	NH5**	GH5**	GNH5*
$Q_e$ (g su/ g hidrojel)	55,33	75,27	188,82	345,90	462,00	514,17

\*: 48. saat sonunda şişme denge değerine ulaşmıştır.

\*\* : 24 saat sonunda şişme denge değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.7: Deneme 7-12'de elde edilen hidrojellerin  $Q_e$  değerleri.

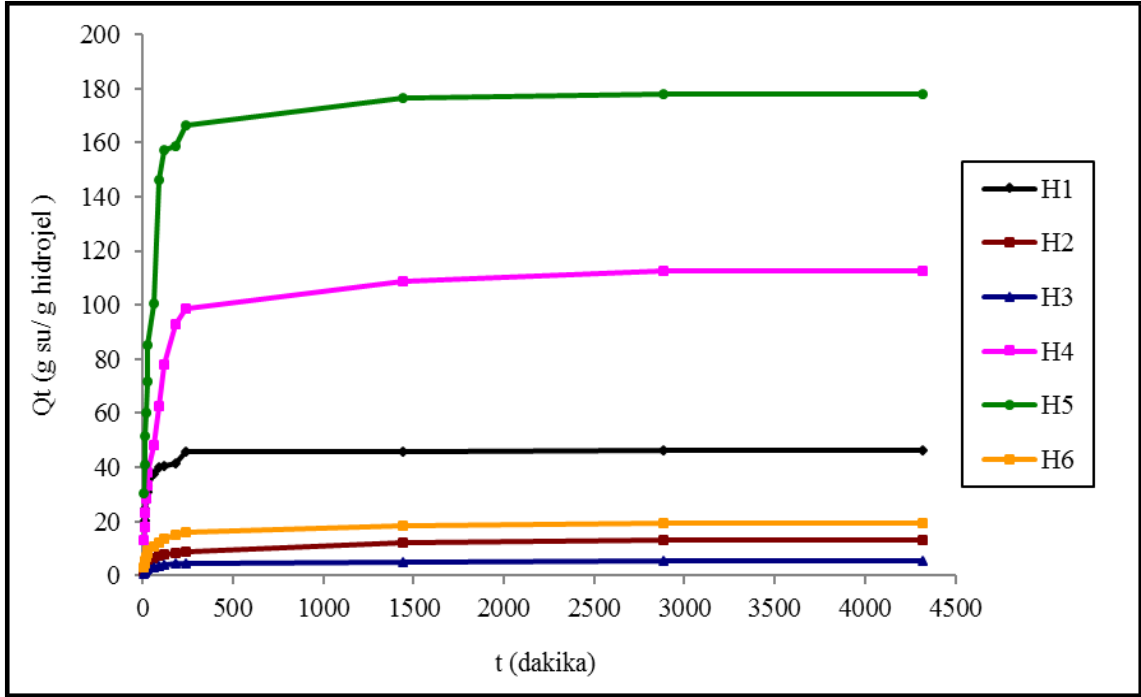
#### 4.4. HİDROJEL ÜRÜNLERİN ŞİŞME KİNETİĞİ

Denemelerde elde edilen hidrojellerin suda şişerken suyun difüzyon hızı hakkında bir fikir edinmek için Bölüm 3.2.3.'de belirtilen denemeler gerçekleştirilerek hidrojellerin şişme kinetiği incelendi.

Elde edilen hidrojellerin şişme değerlerinin süre ile değişimi deneme 1-6 hidrojelleri için Tablo 4.5 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Deneme 7-12 hidrojelleri için Tablo 4.6 ve Şekil 4.9 'da verilmiştir.

Tablo 4.5: Deneme 1-6'da elde edilen hidrojel ürünlerin kinetik şişme değerleri ( $Q_t$ ).

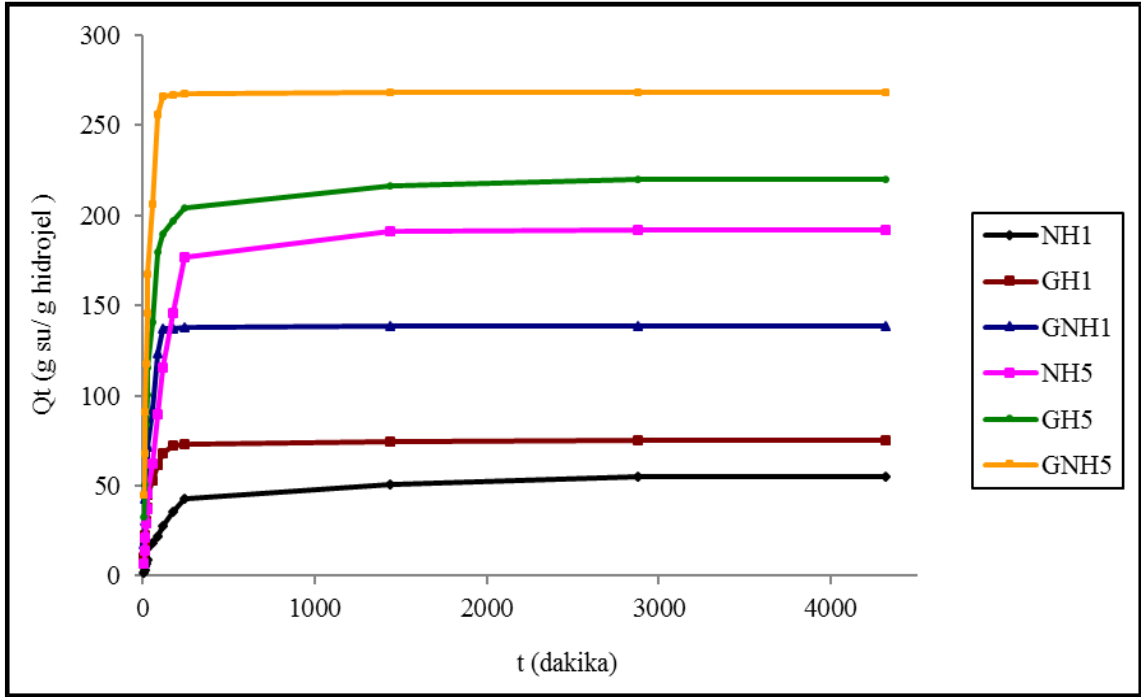
t (dakika)	$Q_t$ (g su/g hidrojel)					
	H1	H2	H3	H4	H5	H6
5	13,41	1,64	0,85	13,16	30,36	3,30
10	20,23	2,34	1,27	18,21	40,81	4,40
15	24,55	3,18	1,68	23,18	51,59	5,70
20	27,95	4,16	2,14	28,32	60,21	7,00
25	31,14	4,44	2,50	33,37	71,82	8,30
30	33,18	5,35	2,91	38,34	85,09	9,50
60	37,50	6,33	3,17	48,45	100,34	10,60
90	40,01	7,23	3,68	62,79	145,95	12,00
120	40,62	7,93	3,94	77,79	157,23	13,50
180	41,62	8,42	4,30	92,78	158,88	15,00
240	45,73	8,99	4,56	98,73	166,35	16,30
1440	45,91	12,39	4,97	108,92	176,30	18,30
2880	46,43	13,08	5,38	112,67	177,96	19,20
4320	46,43	13,08	5,38	112,67	177,96	19,30



Şekil 4.8: Deneme 1-6’da elde edilen hidrojellerin şişme değerlerinin süre ile değişimi.

Tablo 4.6: Deneme 7-12’de elde edilen hidrojel ürünlerin kinetik şişme değerleri (Qt).

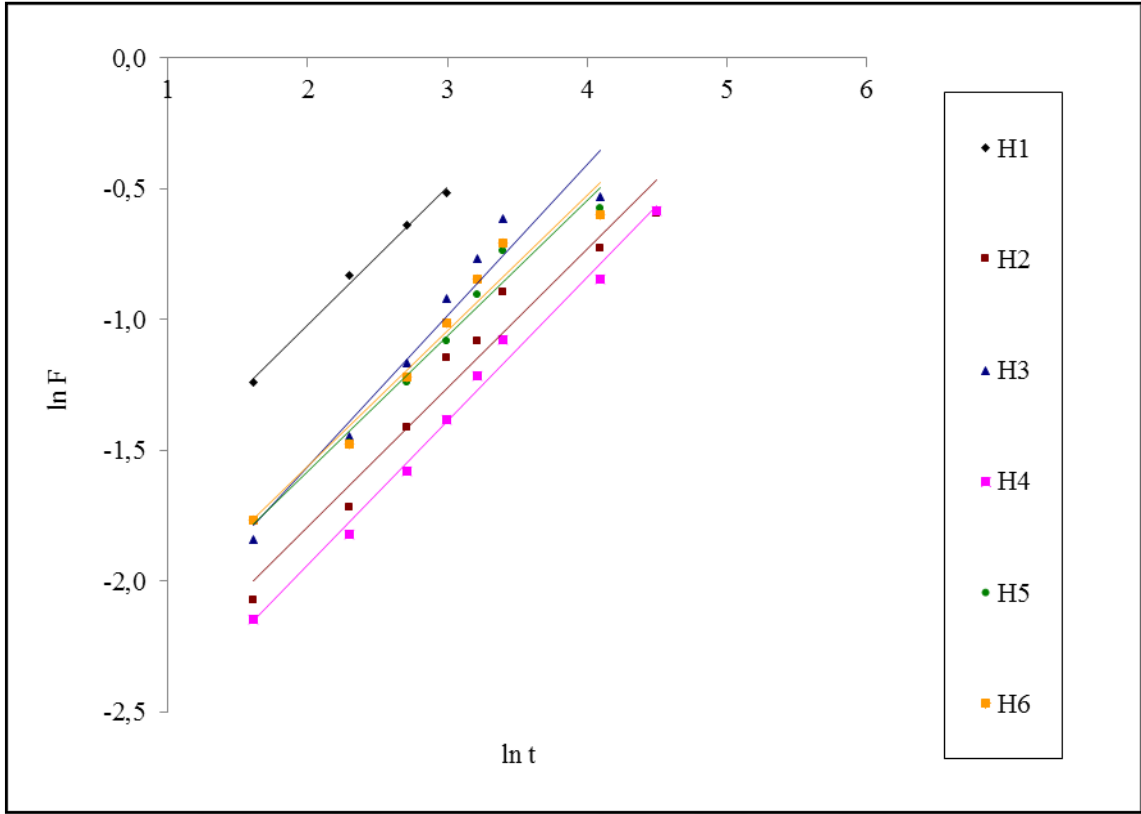
t (dakika)	Qt (g su/g hidrojel)					
	NH1	GH1	GNH1	NH5	GH5	GNH5
5	2,00	10,73	17,80	7,06	32,38	45,22
10	3,33	16,18	30,47	13,72	50,48	67,83
15	5,33	22,55	42,47	21,50	67,62	91,30
20	6,67	30,73	52,47	29,28	83,81	117,83
25	8,67	38,00	62,47	37,06	100,48	146,09
30	15,33	45,27	71,80	45,39	115,71	167,39
60	18,67	52,55	92,47	62,61	140,95	206,52
90	22,00	61,64	123,80	89,83	179,52	256,17
120	28,00	68,00	137,20	115,39	189,52	266,09
180	35,33	72,09	137,33	145,94	197,14	266,96
240	42,67	73,00	137,67	176,50	203,81	267,39
1440	50,67	74,45	138,47	190,94	216,67	268,26
2880	55,33	75,55	138,47	192,17	220,00	268,26
4320	55,33	75,27	138,47	192,17	220,00	268,26



Şekil 4.9: Deneme 7-12’de elde edilen hidrojellerin şişme değerlerinin süre ile değişimi.

#### 4.4.1. Hidrojellere Fick Yasasının Uygulanması

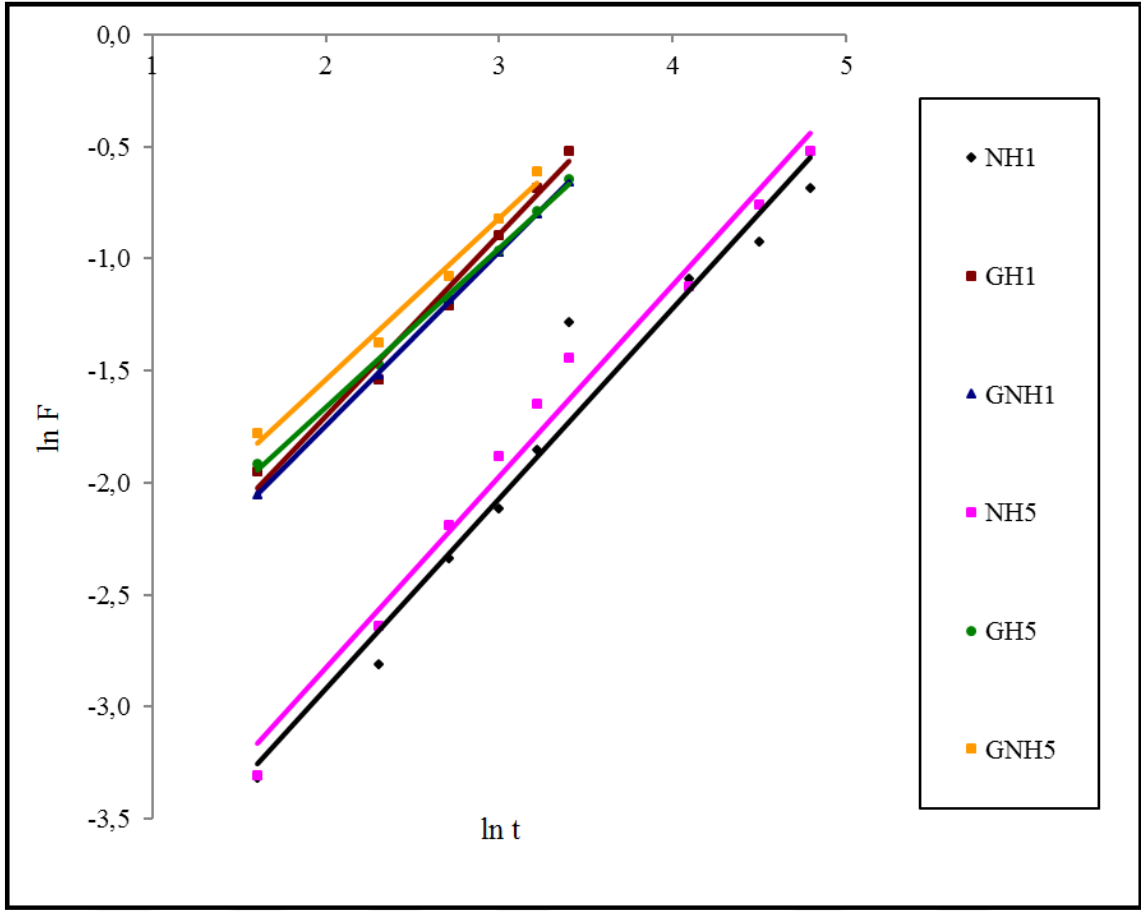
Bölüm 2.5.’de anlatılanlara dayanarak suyun ürünlere difzyon hızını saptamak için Bölüm 3.2.3.’de belirtildiği şekilde hesaplamalar yapıldı (bunun için Eşitlik 2.6. ve  $F < 0,6$  ya kadar olan değerler kullanıldı). Deneme 1-6’da elde edilen ürünlerin sonuçları Şekil 4.10’da, Şekil 4.10’daki grafikten hesaplanan değerler ise Tablo 4.7’de verilmiştir. Deneme 7-12’de elde edilen ürünlerin sonuçları Şekil 4.11’de sunuldu. Şekil 4.11’deki grafikten hesaplanan değerler ise Tablo 4.8’de verilmiştir.



**Şekil 4.10:** Deneme 1-6' da elde edilen hidrojellerin destile sudaki şişme kinetikleri.

**Tablo 4.7:** Deneme 1-6' da elde edilen hidrojeller için destile suda hesaplanan Fick yasası değerleri.

Fick yasasına ait değerler	Hidrojel					
	H1	H2	H3	H4	H5	H6
n	0,5277	0,5305	0,5775	0,5483	0,5162	0,5179
lnk	-2,075	-2,8524	-2,7176	-3,0334	-2,6108	-2,5941
k	0,1255	0,0577	0,0660	0,0482	0,0735	0,0747
R <sup>2</sup>	0,9946	0,9589	0,9485	0,9902	0,9763	0,9577



Şekil 4.11: Deneme 7-12'de elde edilen hidrojenlerin destile sudaki şişme kinetikleri.

Tablo 4.8: Deneme 7-12'da elde edilen hidrojenler için destile suda hesaplanan Fick yasası değerleri.

Fick yasasına ait değerler	Ürün					
	NH1	GH1	GNH1	NH5	GH5	GNH5
<b>n</b>	0,8529	0,8123	0,7797	0,8563	0,7124	0,7225
<b>lnk</b>	-4,6304	-3,3296	-3,3049	-4,5406	-3,0877	-2,9874
<b>k</b>	0,0098	0,0358	0,0367	0,0106	0,0456	0,0504
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9595	0,986	0,9990	0,9833	0,9978	0,9886

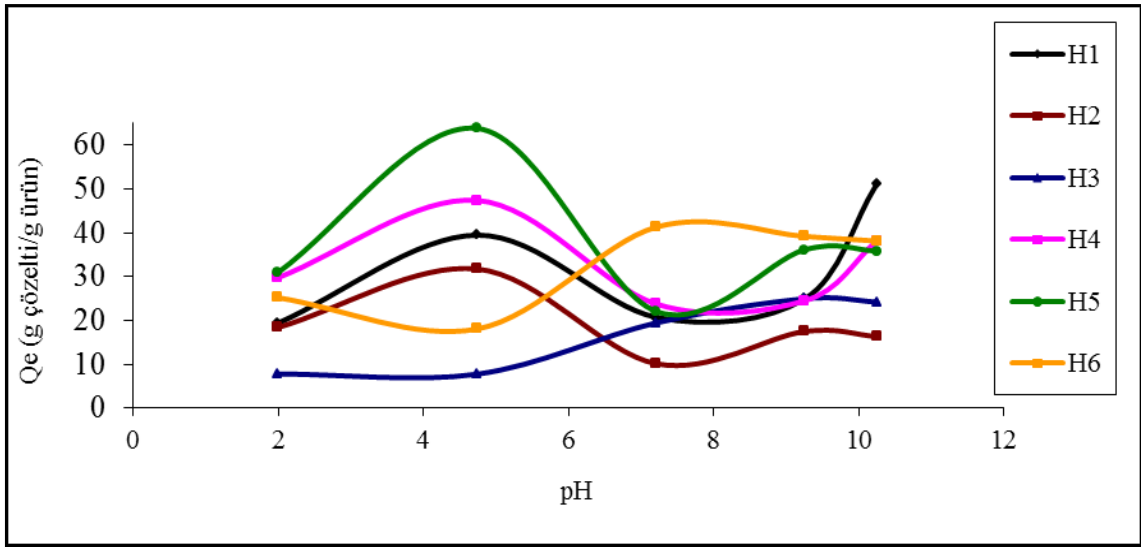
#### 4.5. HİDROJELLERİN PH'A BAĞLI ŞİŞME DAVRANIŞLARI

Elde edilen hidrojenlerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışları Bölüm 3.2.4.'de belirtildiği şekilde denemeler yapılarak incelendi. Deneme 1-6 hidrojel ürünleri için sonuçlar Tablo 4.9'da ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Deneme 7-12 hidrojel ürünleri için sonuçlar Tablo 4.10'da ve Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te gösterilmiştir.

**Tablo 4.9:** Deneme 1-6 'da elde edilen hidrojelilerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde  $Q_e$  değerleri.

pH	$Q_e$ (g çözelti/g ürün)					
	H1	H2	H3	H4	H5	H6
1,99	19,32	18,35	7,79	29,70	30,86	25,20
4,74	39,47	31,74	7,74	47,40	63,83	18,04
7,21	20,69	10,12	19,45	23,74	22,05	41,30
9,25	24,88	17,47	24,95	24,46	36,11	39,16
10,25	51,18	16,31	24,20	38,16	35,85	38,12
IEN pH*	7,25	7,35	4,70	7,30	7,45	4,60

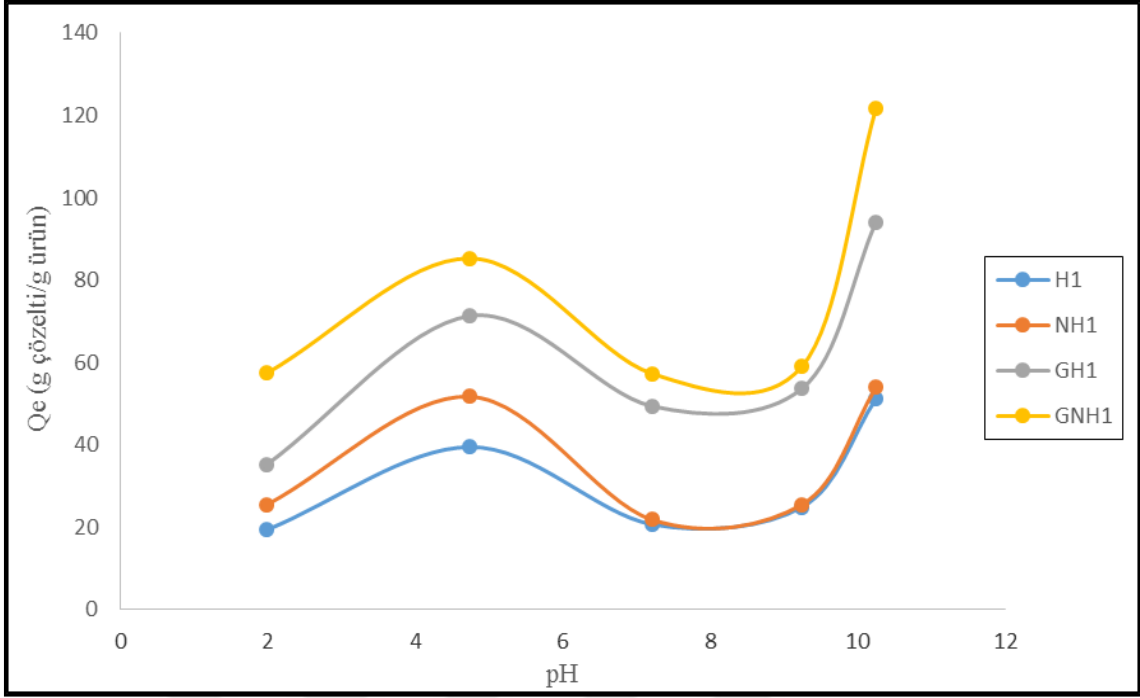
\*:Grafikten hesaplanan izoelektrik nokta pH değeri

**Şekil 4.12:** Deneme 1-6'da elde edilen hidrojelilerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışları.**Tablo 4.10:** Deneme 7-12'de elde edilen hidrojelilerin farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde  $Q_e$  değerleri.

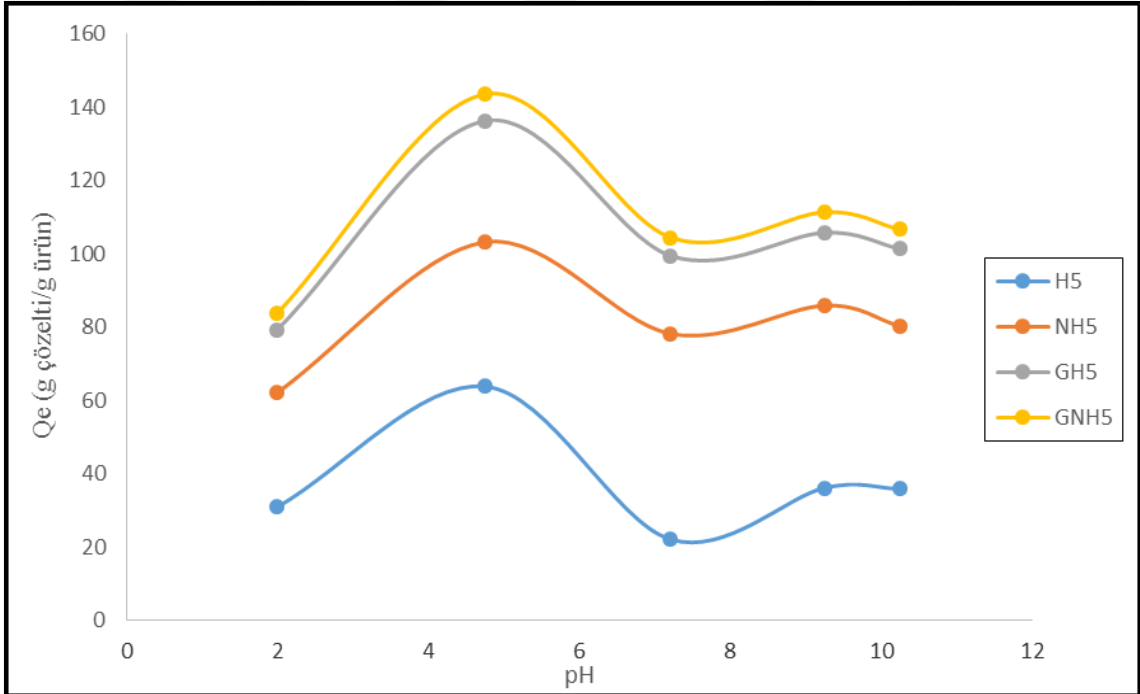
pH	$Q_e$ (g çözelti/g ürün)					
	NH1	GH1	GNH1	NH5	GH5	GNH5
1,99	25,43	35,20	57,40	62,10	79,30	83,80
4,74	51,70	71,30	85,30	103,20	136,30	143,60
7,21	21,80	49,40	57,30	78,20	99,50	104,50
9,25	25,50	53,70	59,10	85,90	105,80	111,40
10,25	53,90	94,10	121,70	80,30	101,40	106,70
IEN pH*	7,30	7,50	8,40	7,45	7,45	7,45

\*: Grafikten hesaplanan izoelektrik nokta pH değeri





Şekil 4.13: H1, NH1, GH1, GNH1 farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışları.



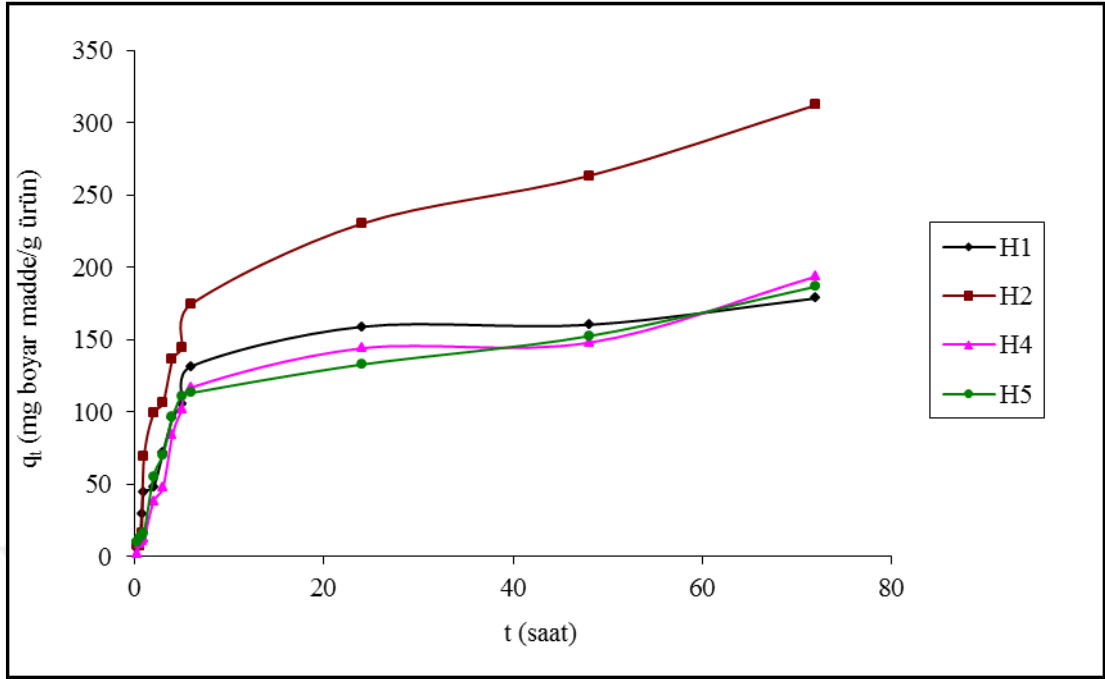
Şekil 4.14: H5, NH5, GH5, GNH5 farklı pH'lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışları.

#### 4.6. HİDROJELLERİN SULU ÇÖZELTİDEN BOYAR MADDE ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ UYGULAMALARI

Elde edilen hidrojel ürünlerin sulu çözeltilerde asidik boyar maddeleri adsorpsiyon özelliğini incelemek için bir asidik boyar madde olan indigo karmin kullanılarak yapılan denemeler Bölüm 3.2.5'te belirtildiği şekilde gerçekleştirildi. Deneme 3 ve Deneme 6 ürünleri indigo karmin boyar maddesini adsorplayamadığı için Adsorpsiyon uygulamalarında Deneme 3 ve Deneme 6 dışında ki diğer hidrojeller kullanıldı. Deneme 1, 2, 4 ve 5 ürünleri ile elde edilen değerler Tablo 4.11'de ve Şekil 4.15'te, Deneme 7-12 ile elde edilen değerler Tablo 4.12'de ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

**Tablo 4.11:** Deneme 1,2, 4 ve 5'te elde edilen hidrojellerin sulu çözeltide süreye bağlı olarak adsorpladığı boyar madde miktarları

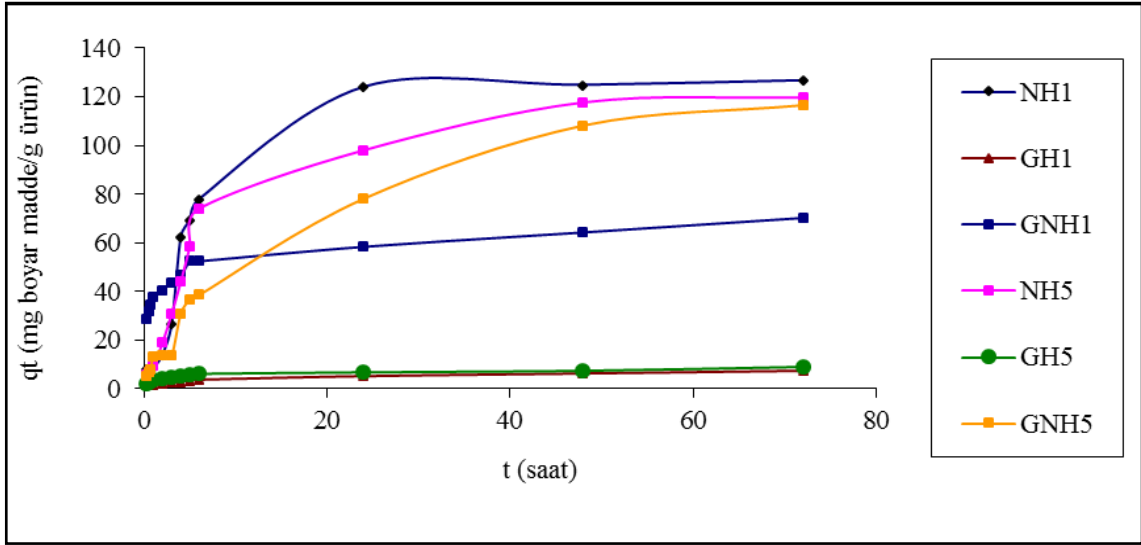
t (saat)	q <sub>t</sub> (mg boyar madde/g ürün)			
	H1	H2	H4	H5
0,25	5,901	8,188	2,116	10,227
0,50	7,902	7,502	9,073	12,226
0,75	29,581	16,516	10,338	14,558
1,00	44,590	69,097	12,236	16,224
2,00	48,259	99,144	38,167	55,209
3,00	71,939	106,155	47,654	70,536
4,00	95,619	136,202	84,020	96,526
5,00	105,958	144,715	101,729	110,853
6,00	131,640	174,761	116,908	113,186
24,00	158,989	230,348	144,104	132,844
48,00	160,323	263,399	147,899	152,503
72,00	178,667	312,475	193,753	186,823



**Şekil 4.15:** Deneme 1, 2, 4 ve 5'te elde edilen hidrojelilerin sulu çözeltide boyar madde adsorpsiyonunun süre ile değişimi

**Tablo 4.12:** Deneme 7-12'de elde edilen hidrojelilerin sulu çözeltide süreye bağlı olarak adsorpladığı boyar madde miktarları

t (saat)	qt (mg boyar madde/g ürün)					
	NH1	GH1	GNH1	NH5	GH5	GNH5
0,25	7,879	1,371	28,785	5,969	2,103	5,539
0,50	8,259	1,668	31,755	6,834	2,417	6,813
0,75	8,259	1,556	34,724	7,700	3,045	8,087
1,00	8,640	1,742	37,694	9,430	3,674	13,185
2,00	13,971	2,113	40,664	18,949	4,302	13,822
3,00	26,535	2,484	43,634	30,776	4,616	13,822
4,00	62,325	2,856	46,604	44,045	5,245	31,026
5,00	69,179	3,227	52,543	58,468	5,873	36,761
6,00	77,936	3,598	52,543	74,044	6,187	38,672
24,00	124,006	5,083	58,483	97,986	6,816	78,177
48,00	124,768	6,197	64,423	117,601	7,444	108,125
72,00	126,672	7,310	70,362	119,620	9,015	116,408



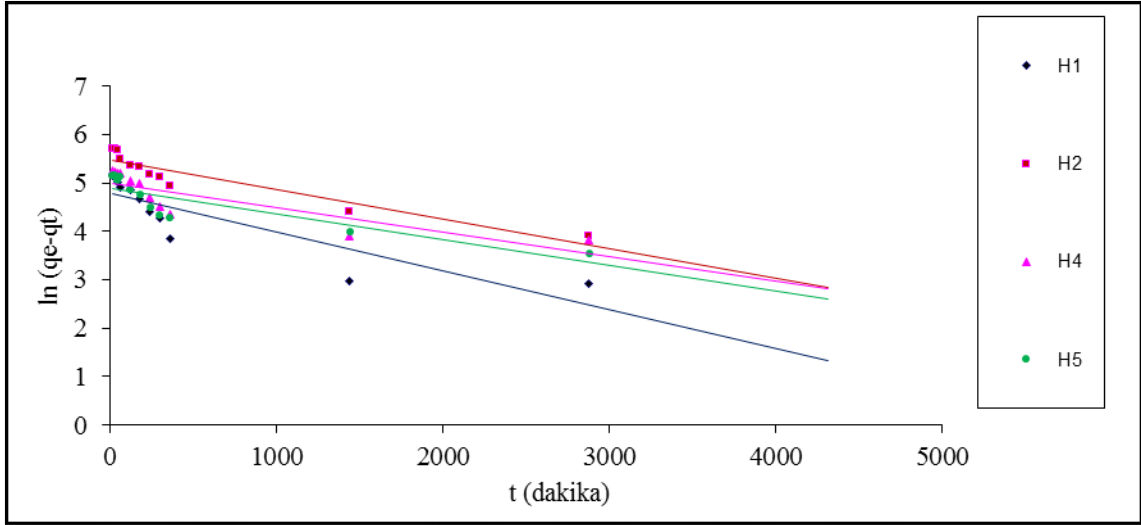
**Şekil 4.16:** Deneme 7-12’de elde edilen hidrojenlerin sulu çözeltide boyar madde adsorpsiyonunun süre ile değişimi

#### 4.6.1. Hidrojellere Adsorpsiyon Kinetik Modellerin Uygulanması

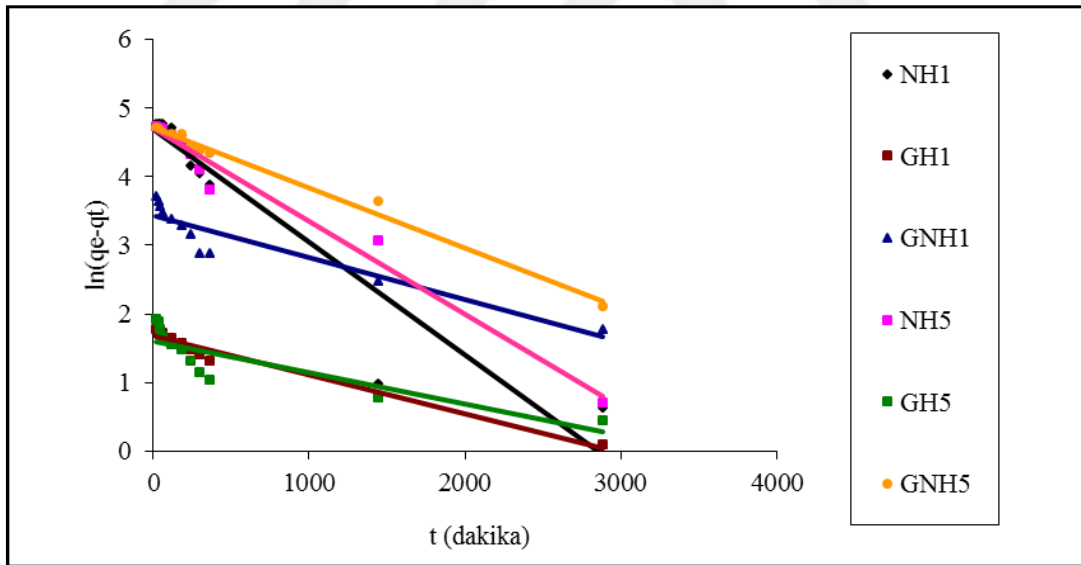
Bölüm 2.6.2’de verilen kinetik hız eşitliklerini kullanarak Bölüm 3.2.5’te anlatıldığı gibi elde edilen hidrojenlerin sulu çözeltiden boyar madde adsorpsiyonunun, pseudo birinci derece adsorpsiyon hızı ve pseudo ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modellerinden hangisine uygun olduğu araştırıldı. Bu kinetik modellere ait sonuçlar aşağıda gösterilmiştir.

##### 4.6.1.3. Pseudo Birinci Derece Adsorpsiyon Kinetik Modeli

Bölüm 2.6.2.’de verilen eşitlikler kullanılarak Bölüm 3.2.5.1.’de belirtildiği şekilde elde edilen ürünlerin boyar madde adsorpsiyon hızlarının pseudo birinci dereceden kinetik modele uygunluğunun araştırıldı. Deneme 1,2 ve 4,5 hidrojenleri için elde edilen sonuçlar Şekil 4.17’de verilmiştir. Deneme 7-12 hidrojenleri için elde edilen sonuçlar Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.17: Boyar maddenin Deneme 1,2 ve 4,5'te elde edilen hidrojeller tarafından pseudo birinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği

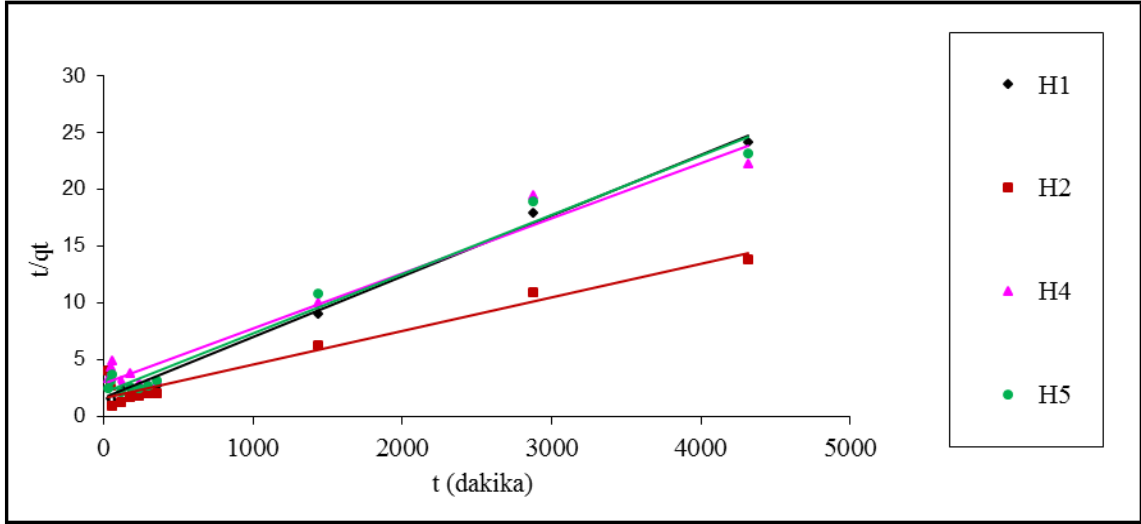


Şekil 4.18: Boyar maddenin Deneme 7-12'de elde edilen hidrojeller tarafından pseudo birinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği

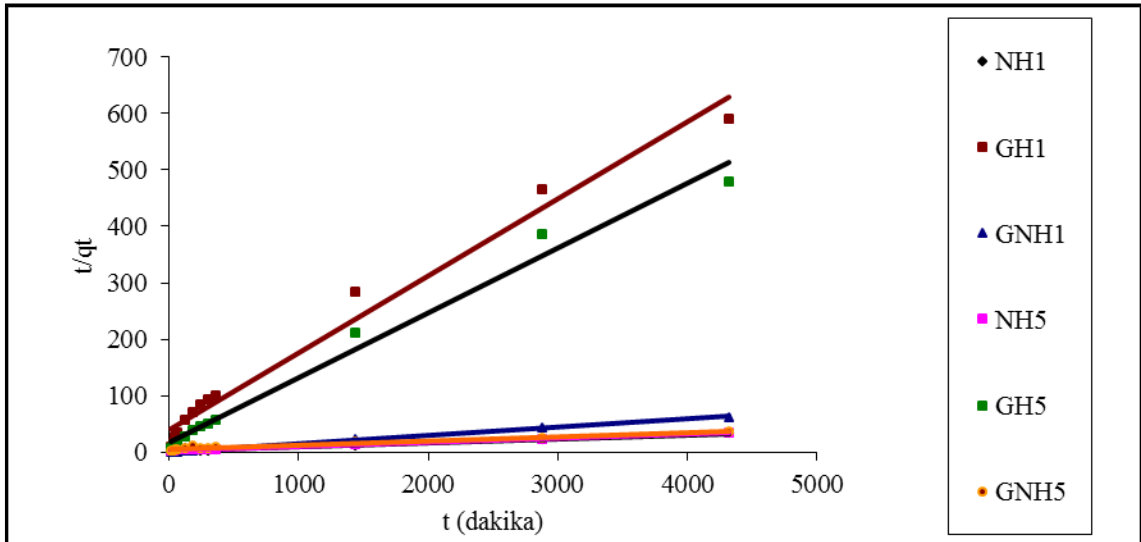
#### 4.6.1.4. Pseudo İkinci Derece Adsorpsiyon Modeli

Bölüm 2.6.2'de verilen eşitlikler kullanılarak Bölüm 3.2.5.2.'de belirtildiği şekilde elde edilen hidrojellerin boyar madde adsorpsiyon hızlarının pseudo ikinci dereceden kinetik modele

uygunluğunun incelendi. Deneme 1-2 ve 4-5 hidrojelleri için sonuçları gösteren grafik Şekil 4.19'da verilmiştir. Deneme 7-12 hidrojelleri için sonuçları gösteren grafik Şekil 4.20'de verilmiştir. Elde edilen ürünler tarafından boyar maddenin pseudo birinci ve ikinci dereceden hız modellerine göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları Tablo 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.19: Boyar maddenin deneme 1-2, 4-5'te elde edilen hidrojel tarafından pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.20: Boyar maddenin deneme 7-12'de elde edilen hidrojel tarafından pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği

**Tablo 4.13:** Elde edilen hidrojenler tarafından boyar maddenin pseudo birinci ve ikinci dereceden hız modellerine göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları

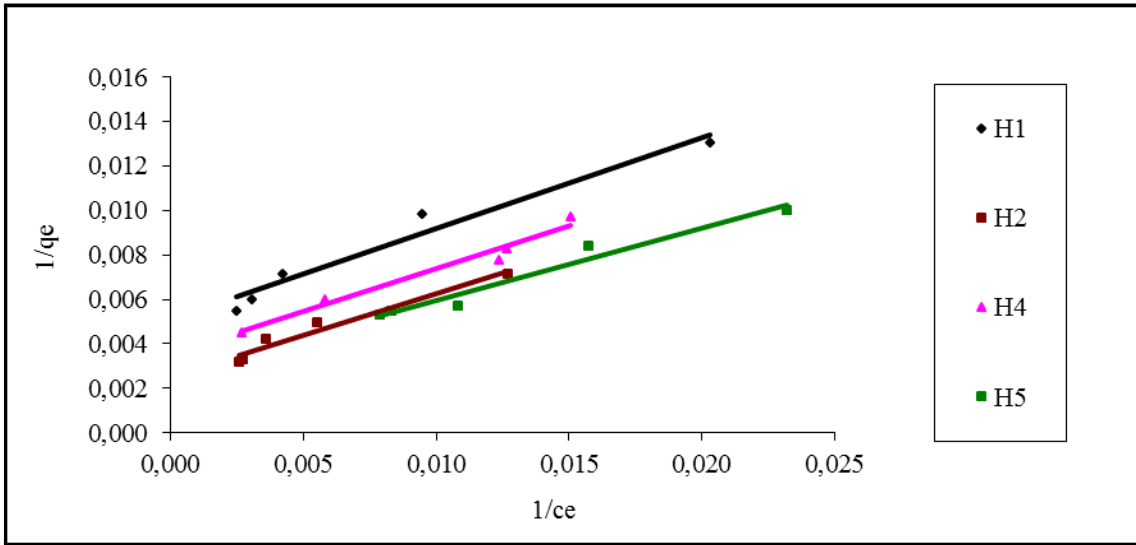
Ürün	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		
	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	k <sub>2</sub>
H1	0,7661	120.89	8,0x10 <sup>-4</sup>	0,9884	188,68	1,7x10 <sup>-5</sup>
H2	0,8715	240.11	6,0x10 <sup>-4</sup>	0,9470	344.83	5,1x10 <sup>-6</sup>
H4	0,7065	149.55	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,9603	208.33	7,9x10 <sup>-6</sup>
H5	0,7519	133,61	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,9786	192.31	1,3x10 <sup>-5</sup>
NH1	0,8913	107,39	1.6x10 <sup>-3</sup>	0,9556	149,25	1,1x10 <sup>-5</sup>
GH1	0,9696	5,40	5,7x10 <sup>-4</sup>	0,9819	7,31	7,8x10 <sup>-4</sup>
GNH1	0,8635	31,06	6,2x10 <sup>-4</sup>	0,9960	69,44	1,6x10 <sup>-4</sup>
NH5	0,9773	109,78	1.4x10 <sup>-3</sup>	0,9860	136,99	1,3x10 <sup>-5</sup>
GH5	0,7335	4,99	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,9864	8,68	8,0 x10 <sup>-4</sup>
GNH5	0,9901	111,89	9,0x10 <sup>-4</sup>	0,9498	136,99	8,7x10 <sup>-6</sup>

#### 4.6.2. Hidrojellere Adsorpsiyon İzotermlerinin Uygulanması

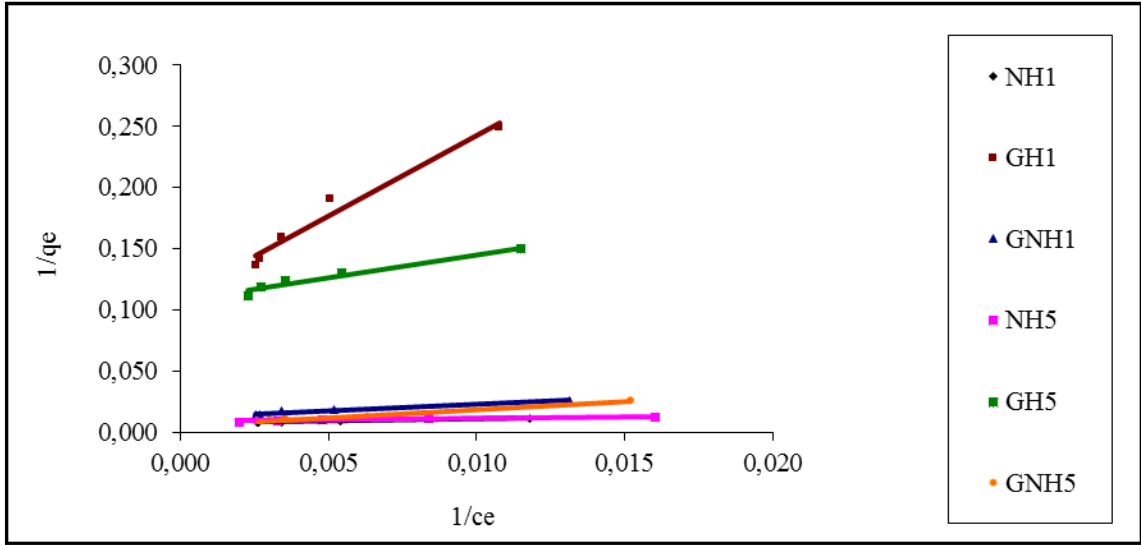
Elde edilen hidrojenlerin 3.2.6’da belirtildiği gibi Langmiur, Freundlich ve BET olmak üzere üç adsorpsiyon izoterm modeli için de incelemesi yapıldı.

##### 4.6.2.1. Langmiur Adsorpsiyon İzotermi

Elde edilen hidrojel ürünler için Bölüm 2.6.3.1.’de verilen ve Langmiur izotermine ait 2.13 eşitliği kullanılarak deneme 1-2,4-5 hidrojenleri için adsorpsiyon izotermi Şekil 4.21’de, deneme 7-12 hidrojenleri için adsorpsiyon izotermi Şekil 4.22’de verilmiştir.



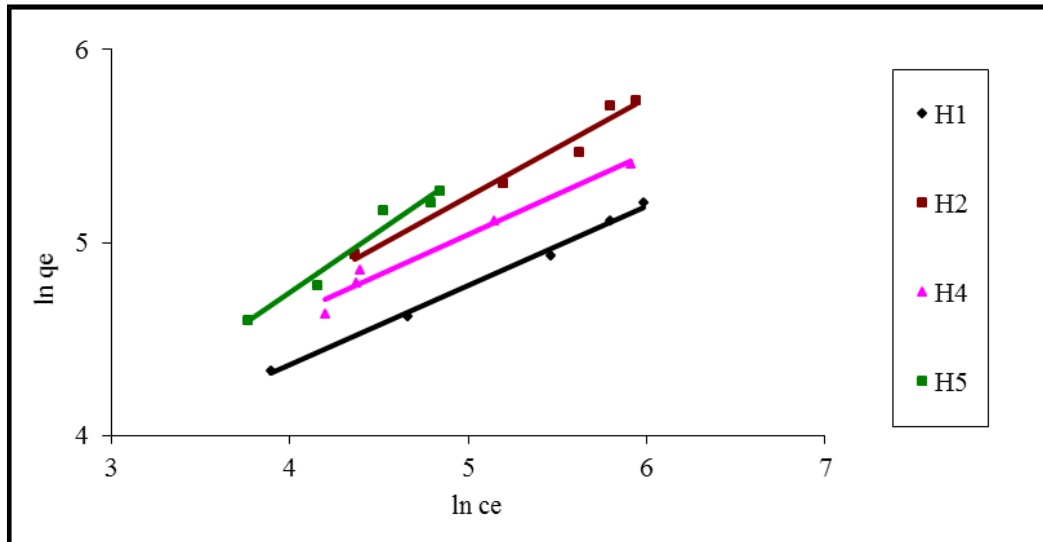
**Şekil 4.21:** Deneme 1,2 ve 4,5’te elde edilen hidrojenlere ait Langmiur izoterm eğrileri



Şekil 4.22: Deneme 7-12’de elde edilen hidrojellere ait numunelerinin Langmuir izoterm eğrileri.

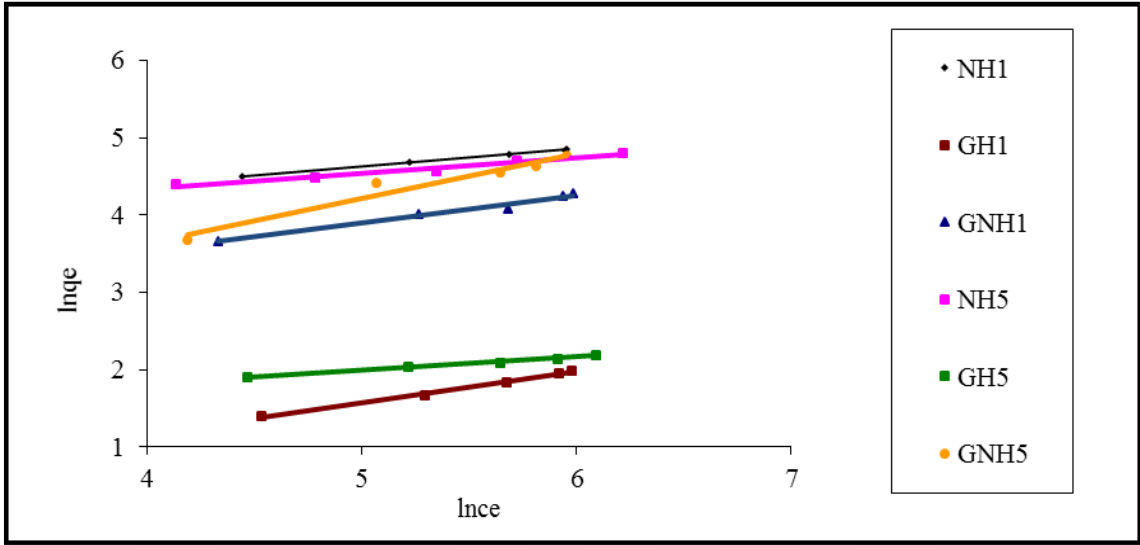
#### 4.6.2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Bölüm 2.6.3.2’de verilen Freundlich izotermine ait 2.15 eşitliği kullanılarak Deneme 1,2 ve 4,5 hidrojelleri için elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.23’de, deneme 7-12 hidrojelleri için adsorpsiyon izotermi Şekil 4.24’te verilmiştir.



Şekil 4.23: Deneme 1-2 ve 4-5’te elde edilen hidrojellere ait Freundlich izoterm eğrileri.

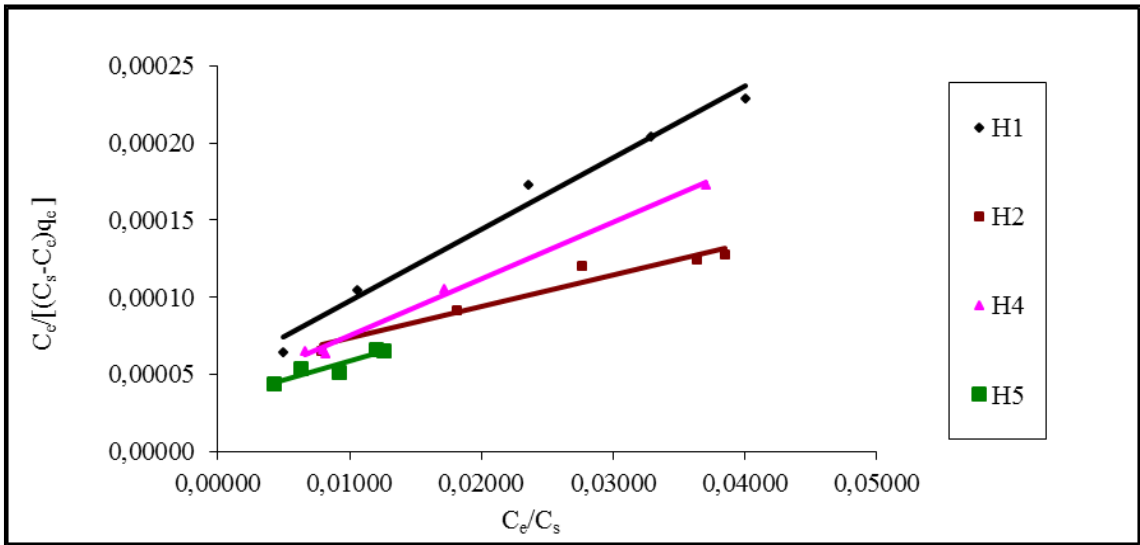




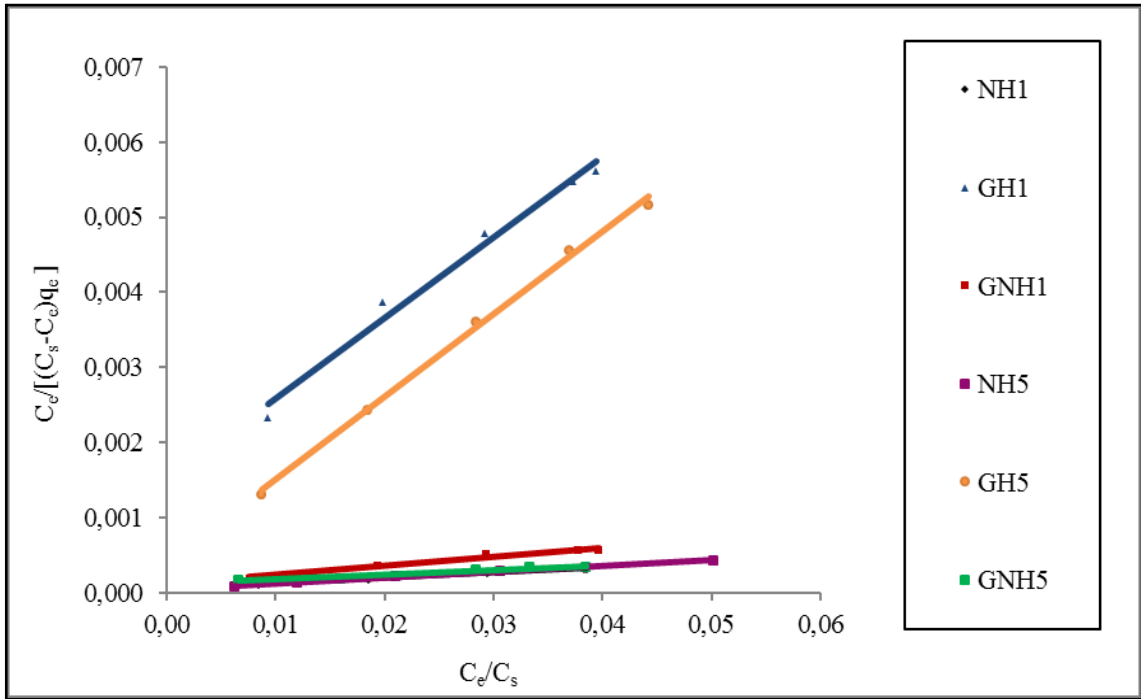
Şekil 4.24: Deneme 7-12’de elde edilen hidrojellere ait Freundlich izoterm eğrileri.

#### 4.6.2.3. BET Adsorpsiyon İzotermi

Elde edilen hidrojeller için Bölüm 2.6.3.3’de verilen ve BET izotermine ait 2.17 eşitliği kullanılarak deneme 1-2, 4-5 hidrojelleri için elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.25’te, deneme 7-12 hidrojelleri için adsorpsiyon izotermi Şekil 4.26’da verilmiştir.



Şekil 4.25: Deneme 1-2 ve 4-5’te elde edilen hidrojellere ait BET izoterm eğrileri.



Şekil 4.26: Deneme 7-12’de elde edilen hidrojellere ait BET izoterm eğrileri.

Kullanılan hidrojellerin adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen sabitler ve korelasyon kat sayısı değerleri Tablo 4.14’te sunulmuştur.

**Tablo 4.14:** Elde edilen hidrojellerin adsorpsiyon izoterm eğrilerinden elde edilen sabitleri ve  $R^2$  değerleri.

Ürün	Freundlich izotermi			Langmiur izotermi			BET izotermi		
	$R^2$	$1/n$	$k_f$	$R^2$	$b$	$q_0$	$R^2$	$q_0$	$B$
H1	0,9956	0,4140	14,99	0,9623	$1,2 \times 10^{-2}$	196,08	0,9825	213,21	91,96
H2	0,9960	0,5107	14,65	0,9605	$6,7 \times 10^{-3}$	400,00	0,9502	475,26	39,70
H4	0,9712	0,4194	19,02	0,9690	$9,0 \times 10^{-3}$	285,71	0,9950	269,53	97,63
H5	0,9631	0,6417	8,78	0,9635	$8,3 \times 10^{-3}$	370,37	0,8420	393,85	74,68
NH1	0,9975	0,2289	32,61	0,9733	$2,0 \times 10^{-2}$	140,85	0,9981	137,48	196,59
GH1	0,9935	0,4124	0,61	0,9669	$8,4 \times 10^{-3}$	9,02	0,9841	9,18	71,78
GNH1	0,9785	0,3563	8,31	0,9660	$1,2 \times 10^{-2}$	81,97	0,9763	83,12	98,61
NH5	0,9625	0,2014	34,17	0,8455	$3,0 \times 10^{-2}$	119,05	0,9938	124,81	195,41
GH5	0,9865	0,1692	3,15	0,9605	$2,9 \times 10^{-2}$	9,29	0,9973	9,06	269,89
GNH5	0,9525	0,5818	3,68	0,9850	$4,1 \times 10^{-3}$	188,68	0,9545	160,92	51,36

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezle sunulan çalışmanın temel amacı poliamfoter yapıda hidrojjellerin ve nanokompozit hidrojjellerin sentezlenmesi, karakterize edilmesi, şişme davranışlarının ve boyar madde adsorpsiyon özelliklerinin araştırılmasıdır. Bu amaçla anyonik MAA monomeri, katyonik 2-DEAEMA veya 2-DMAEMA monomerleri, çapraz bağlama bileşiği olarak NMBA ve nano parçacık bileşiği olarak da Mt kullanılarak H, GH, NH ve GNH ürünleri elde edildi. Ürünler FTIR ve XRD analiz yöntemleri ile karakterize edildi. Ürünlerin deiyonize sudaki şişme davranışları ile ortam pH'nın şişme davranışlarına etkileri, sulu çözeltilerden indigo karmin boyar maddesini uzaklaştırmadaki adsorpsiyon etkinliği de incelendi.

Yaklaşık olarak son 15 yılda [75-89] bu konuya ilişkin yapılan kaynak araştırmasında bu tezle sunulan çalışmalara ait araştırmaya rastlanmamıştır.

Bu tezde sunulan çalışmalara ait sonuçlar aşağıda başlıklar halinde sunulmuştur.

### 5.1. HİDROJELLERİN ELDE EDİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

H, NH, GH ve GNH ürünleri Bölüm 3.2.1 ve 4.1'de anlatıldığı şekilde sulu ortamda, serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına ve eş-anlı polimerizasyon tekniğine göre elde edildi. Ürünlerin tümü beyaz veya beyazın farklı tonlarında olmak üzere toz edilebilir katı haldedir.

Ürünlerin yapısı Bölüm 3.3 ile 4.2 ve 4.3'de belirtildiği şekilde FTIR ve XRD analizleri ile aydınlatıldı.

#### 5.1.1. XRD Analizi

Çalışmada N ve GN ürünlerinin (NH1, NH5, GNH1 ve GNH5) sentezinde nanoparçacık bileşiği olarak doğada bol miktarda bulunan ucuz ve kolay temin edilen smektit grubu 2:1 tabaka yapısına sahip (iki silika tetrahedral tabaka arasında alumina oktahedral tabakadan oluşan) Mt kullanıldı. Bu tabakalar nispeten zayıf olan moleküller arası güçlerle bir arada tutunduklarından su molekülleri tabakalar arası bölgelere kolaylıkla girebilir ve kil şebekesinin genişlemesine neden olur. Bu nedenle de Mt genişleyebilme özellikte ve kolloidal aktiviteye sahip bir kildir [72].

Çalışmada sentezlenen NH1, GNH1, NH5 ve GNH5 ürünlerinin oluşumu esnasında monomerler ile Mt arasındaki etkileşimin nasıl olduğu, ürünlerin ve Mt' nin XRD analizi ile incelendi. Çalışmada kullanılan Mt ve ürünlere ait XRD difraktogramları Şekil 4.1'de verilmiştir. Mt'nin difraktogramında birinci keskin geniş pik  $2\Theta=7,4^{\circ}$  (Bragg eşitliğinden hesaplanan  $d=1,216$  nm), ikinci keskin uzun pik  $2\Theta=19,8^{\circ}$  (Bragg eşitliğinden hesaplanan  $d=0,4492$  nm) ve küçük keskin pik ise  $2\Theta=28^{\circ}$  (Bragg eşitliğinden hesaplanan  $d=0,3196$  nm) bölgelerinde görülmektedir. NH1, GNH1, NH5 ve GNH5 ürünlerinin difraktogramlarında ise Mt'e ait tüm piklerin kaybolduğu, NH5 ve GNH5 ürünleri durumunda  $2\Theta=19,8^{\circ}$  pikinin ise sol tarafa kayarak  $\sim 2\Theta=15^{\circ}$  de çok yaygın geniş omuz haline geldiği ve buna karşılık gelen Bragg eşitliğinden hesaplanan  $d$  değerinin  $0,5683-0,5500$  nm arasında olduğu görülmektedir. Bu durum, NH1, GNH1 poliamfolit hidrogelleri oluşurken, monomerler ve çapraz bağlayıcı ile Mt arasındaki reaksiyon ve fiziksel etkileşimler sonucunda, Mt yapısındaki her bir tabakanın tamamen ayrıldığını, kristal oryantasyonlarının kaybolduğunu ve ayrılan her bir kil tabakasının oluşan polimer matris içerisinde gelişigüzel dispersiyon halinde dağıldığını, bunun sonucunda da en ideal nanokompozit yapı olan eksfoliyeye yapının oluştuğunu açık bir şekilde göstermektedir. NH5 ve GNH5 ürünleri durumunda ise piklerin kaybolmuş olması, 2. pike karşılık gelen  $d$  değerinin  $0,4492$  nm değerinden  $0,5683-0,5500$  nm arasında olması, kil tabakaların aralanmasının (interkalasyon) maksimum denilecek büyüklükte olduğunu göstermektedir. Bu durumda bu ürünlerin yapılarının da eksfoliyeye yapı olarak kabul edilmesi uygundur [96]. Aşağıda FTIR analizi kısmında da bahsedildiği gibi, ürünlerin FTIR analizleri de bu durumu doğrulamaktadır.

### 5.1.2. FTIR Analizi

Çalışmada hidrojel ürünler H1-H6, farklı mol oranlarında MAA, 2-DMAEMA/2-DEAEMA monomerleri ve NMBA çapraz bağlayıcı ile  $K_2S_2O_8$ - $KHSO_3$  başlatıcı çifti kullanılarak Bölüm 3.2.1 ve 4.1'de anlatıldığı şekilde sulu ortamda, serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre sentezlendi. Nanokompozit hidrojel ürünler NH1 ve NH5 şişme davranışları en iyi olan hidrojellerin (H1 ve H5) bileşiminde MAA, 2-DMAEMA/2-DEAEMA monomerlerini, NMBA çapraz bağlayıcı ile  $K_2S_2O_8$ - $KHSO_3$  başlatıcı çifti ve TEMED hızlandırıcı bileşiği ve Mt kili kullanılarak Bölüm 3.2.1 ve 4.1'de anlatıldığı şekilde sulu ortamda, eş-anlı serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre sentezlendi. Gözenekli hidrojel ve nanokompozit hidrojeller GH1, GH5 ve GNH1, GNH5 ise seçilen

nanokompozit hidrojel bileşiminde (NH1 ve NH5) gözenek sağlayıcı bileşik  $\text{NaHCO}_3$  kullanılarak aynı yöntemle göre sentezlendi.

H1-H6 ürünlerine ait FTIR spektra Şekil 4.2’de, H1, NH1, GH1 ve GNH1 ürünlerine ait FTIR spektra Şekil 4.3’de ve H5, NH5, GH5 ve GNH5 ürünlerine ait FTIR spektra ise Şekil 4.4’te Mt kiline ait FTIR spektra ise Şekil 4.5’te sunulmuştur.

Şekil 4.2’den görüleceği üzere H1-H3 ürünlerinin FTIR spektrası, sentezlendiği monomerler MAA ile 2-DMAEMA ve NMBA çapraz bağlayıcı bileşiğin yapısına ait karakteristik absorpsiyon piklerini, kopolimer yapıdaki hidrojel üründeki monomer miktarlarına bağlı olarak aynı dalga sayısında veya hafif kaymış olarak sergilemektedir [97].  $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde maksimumları sırasıyla  $\sim 3369\text{ cm}^{-1}$ ’de ( $3370$  veya  $3320\text{ cm}^{-1}$ ) bulunan NMBA bileşiğindeki akrilamid ünitelerindeki  $\text{-NH}_2$  gruplarındaki  $\text{-NH}$  bağının asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinden,  $3560\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde  $\text{-COOH}$  gruplarındaki  $\text{-OH}$  gruplarının gerilme titreşimlerinden ve örnekte absorplanmış halde su varsa  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ ’de  $\text{-OH}$  grupları gerilme titreşimlerinden, maksimumları  $2968\text{ cm}^{-1}$ ’de ( $2956$  veya  $2928\text{ cm}^{-1}$ ),  $2934\text{ cm}^{-1}$ ’de (veya  $2833\text{ cm}^{-1}$ ) ve  $2813\text{ cm}^{-1}$ ’de (veya  $2775\text{ cm}^{-1}$ ) girişimli halde monomer ünitelerindeki alifatik  $\text{CH}_3$ ,  $\text{-CH}$  ve  $\text{-CH}_2$  gruplarının asimetric gerilme titreşimlerinden,  $3070\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$  ve  $3110\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde monomer ünitelerindeki vinil gruplarındaki  $\text{-CH}_2$  ve  $\text{-CH}$  asimetric simetric gerilme titreşimlerinden,  $2500\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde  $\sim 2497\text{ cm}^{-1}$ ’de ( $2384$  veya  $2483\text{ cm}^{-1}$ ) küçük yaygın omuzlar halinde örnekte absorplanmış olan  $\text{CO}_2$ ’e ait simetric, asimetric gerilme titreşiminden,  $1723\text{ cm}^{-1}$ ’de ( $1719$  veya  $1714\text{ cm}^{-1}$ ) monomer birimlerindeki  $\text{-C=O}$  gruplarının gerilme titreşimlerinden,  $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki ufak pikler halinde örnekte az miktarda da olsa absorplanmış olan suyun  $\text{-OH}$  grupları gerilme titreşimlerinden ve NMBA’deki amid I  $\text{-C=O}$  grupları gerilme titreşimlerinden,  $1560\text{ cm}^{-1}$ ’de NMBA’deki  $\text{-NH}$  bağı bükülme titreşimlerinden,  $1448\text{ cm}^{-1}$ ’de ( $1453$  veya  $1470\text{ cm}^{-1}$ ) monomer ünitelerindeki  $\text{-CH}_2$  ve  $\text{-CH}$  gruplarının bükülme,  $\text{-CH}_3$  gruplarının ise deformasyon titreşimlerinden,  $1385\text{ cm}^{-1}$ ’de ( $1382$  veya  $1385\text{ cm}^{-1}$ ) monomer ünitelerindeki alifatik  $\text{-CH}_3$  gruplarının gerilme titreşimlerinden,  $1336\text{ cm}^{-1}$ ’de (veya  $1337\text{ cm}^{-1}$ ) monomer birimlerindeki  $\text{-COOH}$  gruplarının  $\text{-OH}$  deformasyon ile vinil gruplarının  $\text{-CH}$  deformasyon titreşimlerinden,  $1245\text{ cm}^{-1}$ ’de ( $1236$  veya  $1245\text{ cm}^{-1}$ ) ve  $1152\text{ cm}^{-1}$ ’de ( $1151$  veya  $1154\text{ cm}^{-1}$ ),  $1180\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde maksimumları  $\sim 1063, 1022$  veya  $1060, 1016$  veya  $1064\text{ cm}^{-1}$ ’de monomer ünitelerindeki  $\text{-COOH}$  gruplarının  $\text{-C-O}$  bağı gerilme ile vinil gruplarının  $\text{-CH}$  deformasyon ve düzlem dışı gerilme titreşimlerinden,  $1010\text{-}$

650  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde;  $\sim 995\text{-}980 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\sim 970\text{-}960 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde akrilat monomerlerinin düzlem dışı deformasyon titreşimlerinden,  $\sim 1010\text{-}940 \text{ cm}^{-1}$   $\sim 995\text{-}980 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde vinil gruplarının -CH bağları düzlem dışı gerilme titreşimlerinden,  $\sim 980\text{-}810 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde vinil gruplarının -CH<sub>2</sub> düzlem dışı gerilme titreşimlerinden,  $\sim 960\text{-}875 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde MAA monomer birimlerindeki -COOH gruplarının -OH grupları düzlem dışı deformasyon titreşimlerinden,  $\sim 800\text{-}630 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde -COOH gruplarının -CO bağları deformasyon titreşimlerinden,  $\sim 690\text{-}610 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde vinil gruplarının -CH bağlarının sallanma titreşimlerinden ileri gelen yaygın geniş, keskin şiddetli, veya yaygın küçük omuzlar halinde girişimli olarak ve çeşitli şiddetlerde absorpsiyon pikleri bulunmaktadır.

MAA, 2-DEAEMA monomerleri ile NMBA çapraz bağlayıcı bileşiğin kullanılmasıyla sentezlenmiş olan H4-H6 ürünlerinin FTIR spektrası da (Şekil 4.2), diğer ürünlerin spektrasında görülen MAA ve NMBA bileşiklerine ait karakteristik absorpsiyon piklerini hidrojel üründeki monomer miktarlarına bağlı olarak aynı dalga sayısında veya hafif kaymış olarak sergilemektedir [97]. Bunların yanında bu jellerin sentezlenmesinde kullanılan monomer 2-DEAEMA monomer birimlerine ait karakteristik absorpsiyon pikleri olan;  $1470\text{-}1440 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde -CH<sub>2</sub> gruplarının deformasyon titreşimlerinden,  $1465\text{-}1445 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1385\text{-}1370 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde, -CH<sub>3</sub> gruplarının, sırasıyla, asimetric ve simetric deformasyon titreşimlerinden,  $1360\text{-}1320 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1285\text{-}1215 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1150\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde, -CH<sub>2</sub> gruplarına ait sırasıyla sallanma, burulma ve bükülme titreşimlerinden,  $1090\text{-}1025 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde -C-C bağları gerilme titreşimlerinden,  $980\text{-}890 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde -CH<sub>3</sub> gruplarının bükülme titreşimlerinden  $790\text{-}730 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ise -CH<sub>2</sub> gruplarının bükülme titreşimlerinden ileri gelen pikler bu bölgede bulunan diğer absorpsiyon pikleri ile girişimli olarak veya ayrı halde bulunmaktadır.

Sonuç olarak H1-H6 ürünlerinin FTIR spektrasında sentezlerinde kullanılan monomer/çapraz bağlayıcı bileşiklerine ait tüm karakteristik absorpsiyon piklerinin bulunması, sadece  $1638\text{-}1633 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde maksimumu  $\sim 1636 \text{ cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon veren akrilik monomer tiplerindeki (akrilik asit veya süstitüye akrilat monomerleri vb.) vinil gruplarının -C=C bağının gerilme titreşimlerine ait pikin görülmemesi, monomerlerin serbest radikal katılma polimerizasyonuna göre polimerize olduğunu dolayısıyla kopolimer gel yapının oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.3 ve 4.4'te seçilen jel ürün H1 ve H5 bileşimlerinde sentezlenen gözenekli yapıdaki hidrojjeller GH1 ve GH5, nanokompozit hidrojjeller NH1 ve NH5 ile gözenekli nanokompozit

hidrojeller GNH1 ve GNH5 ürünlerine, Şekil 4.5'te ise nanokompozit hazırlamada kullanılan Mt kiline ait FTIR spektra bulunmaktadır. GH1 ve GH5 ait spektra H1 ve H5'e ait spektra ile karşılaştırıldığında tüm spektranın benzer olduğu dolayısıyla gözenekli yapıda hidrojel sentezlerinin de kopolimer oluşumu şeklinde meydana geldiği görülmektedir. Bununla birlikte H1 ürününe ait FTIR spektrada  $3600-3100\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde maksimumu  $3389\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen yaygın geniş absorpsiyon pikinin GH1 ürününe ait spektrada (Şekil 4.3) maksimumu  $\sim 3361\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetinin artarak geniş keskin pik halinde ortaya çıkmıştır, bu ise FTIR analizinde örnekler kurutulmuş olmasına rağmen ürünün gözenekli yapısından dolayı absorplanarak tutulmuş halde bulunan suyun -OH grupları gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir.

Mt kiline ait FTIR spektrada (Şekil 4.5) yapısına ait karakteristik absorpsiyon pikleri [72];  $3700-3400\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde maksimumları  $\sim 3633$  ve  $3428\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan kilin tabaka yapısında bulunan serbest -OH gruplarının gerilme titreşimlerine ait yaygın geniş halde,  $1637\text{ cm}^{-1}$ 'deki kilin tabakaları arasındaki suyun -OH gruplarının bükülme titreşimlerinden ileri gelen kısa geniş halde,  $1427\text{ cm}^{-1}$ 'deki Si-OH gruplarındaki -SiO bağlarının deformasyon titreşimlerinden ileri gelen geniş omuz halinde,  $1040\text{ cm}^{-1}$ 'deki 2:1 yapısındaki kilin yüzeyindeki serbest Si-OH gruplarındaki -Si-O bağlarının düzlem içi gerilme ve kil tabakalarındaki -OH gruplarının bükülme titreşimlerinden ileri gelen geniş keskin halde,  $\sim 970-450\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde maksimumları başlıca  $795$ ,  $623$ ,  $524$  ve  $468\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan kilin yapısındaki -OH gruplarının bükülme titreşimlerinden ve M-O gruplarının (M=başlıca Si olmak üzere diğer metal katyonları Al, Mg vb.) bükülme titreşimlerinden ileri gelen çeşitli şiddetteki ve büyüklükteki pikler ve omuzlar halinde görülmektedir.

Nanokompozit ürünler NH1, NH5, GNH1 ve GNH5 ürünlerinin FTIR spektrası (Şekil 4.2 ve 4.3) Mt (Şekil 4.4), H1 ve H5 ürünlerinininkilerle karşılaştırıldığında; Mt' nin spektrasında görülen ve yukarıda belirtilen maksimumları  $\sim 3633$ ,  $3428$ ,  $1637$ ,  $1427$ ,  $1040\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $\sim 970-450\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde bulunan karakteristik absorpsiyon piklerinin NH1, NH5, GNH1 ve GNH5 ürünlerinin FTIR spektrasında kaybolmuş olması ve bunun yanında jellerin oluşumuna ait absorpsiyon piklerin görülmesi, Mt tabakalarının düzenli kristal tabakalı yapısının bozularak jel matris içerisinde dağılmış olduğu dolayısıyla nanokompozit hidrojel yapıların oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç yukarıda Bölüm 5.1.1.'de belirtildiği gibi nanokompozit ürünlerin XRD difraktogramları ile de doğrulanmaktadır (Şekil 4.1).

## 5.2. HİDROJELLERİN ŞİŞME DAVRANIŞLARI

Deneme 1-6'da elde edilen H1-H6 ürünlerinin deiyonize sudaki Qe değerleri Tablo 4.3 ve Şekil 4.6'da, Deneme 7-12 ürünlerinin Qe değerleri ise Tablo 4.4 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Tüm hidrojel Qe değerine 48 saat sonunda ulaşmıştır.

H1-H3 ürünlerinin sentezinde MAA/2-DMAEMA monomerleri sırasıyla 1/1, 1/2 ve 2/1 mol oranlarında NMBA ise toplam monomer miktarının molce %0,5'i olacak şekilde kullanıldı (Tablo 4.1). Deiyonize suda gerçekleştirilen (pH=5.5-6) şişme deneyleri sonucunda; bu hidrojelde en yüksek Qe değeri (46,43 g su/g hidrojel) H1 ürünü için elde edildi, monomer oranlarının değişmesiyle de Qe değerinin azaldığı görüldü. En düşük değer (5,38 g su/g hidrojel) ise monomer bileşiminde MAA miktarının fazla olduğu H3 ürünü için elde edildi (Tablo 4.3 ve Şekil 4.6). H4-H6 ürünlerinin sentezinde ise katyonik monomer farklılaştırılarak MAA/2-DEAEMA monomerleri sırasıyla 1/1, 1/2 ve 2/1 mol oranlarında NMBA ise toplam monomer miktarının molce %0,5'i olacak şekilde kullanıldı (Tablo 4.1). Bu hidrojelde ise en yüksek Qe değeri (177,96 g su/g hidrojel) monomer bileşiminde 2-DEAEMA miktarının fazla olduğu H5 ürünü için elde edildi. En düşük değer (19,30 g su/g hidrojel) ise, diğer hidrojel grubunda olduğu gibi monomer bileşiminde MAA miktarının fazla olduğu H6 ürünü için elde edildi (Tablo 4.3 ve Şekil 4.6).

Polielektrolit ağ yapıların şişme dengesi üç temel güç dengesi ile belirlenir: 1) Ağların elastik geri çekilme yanıtı; 2) Ağ yapıdaki sabit yük gruplarını çevreleyen hareketli karşı iyonlardan ortaya çıkan net ozmotik basınç; 3) Çözücü ile ağ yapı zincirleri karışımının serbest enerjisi. Hidrojeldeki bu üç faktör denge durumunda ise, şişme dengesine, başka değişle denge şişme değerine ulaşılmış demektir [94]. Ağ yapı polimer jellerde şişme davranışlarını etkileyen başlıca faktörler ise; pH değeri, yük sayısı ve iyonik kuvvet, tuz derişimleri ve değerlikleri gibi bulunduğu ortamın karakteristikleri ile ağ yapının elastikliği, hidrofilik fonksiyonel grupların bulunması ve çapraz bağ yoğunluğu gibi polimerin yapısal özellikleridir. Kopolimer yapıda bir hidrojel durumunda ise, şişme davranışları jel yapının bileşimi, bilhassa en az bir tane monomer biriminin iyonize olabilen yapıda olması gibi özelliklere, poliamfolit hidrojel durumunda ise birincil olarak polimer yapısındaki fonksiyonel iyonize olabilen grupların özelliklerine de bağlıdır [58]. Çalışmada hidrojel sentezinde katyonik monomer olarak 2-DEAEMA komonomeri kullanıldığında (H4-H6) deiyonize suda daha yüksek Qe değerlerinin elde edildiği görüldü. Bunun başlıca nedeninin, polimer molekülündeki katyonik monomer birimlerinin yük



taşıyan uç kısmında bulunan metil veya etil grubunun ağ yapıdaki zincirlerin esnekliğine ve solvasyonuna yapmış olduğu katkıdan, dolayısıyla suyun içeriye difüzyonunun kolaylığı veya güçlüğünden ileri geldiği düşünülmektedir. Etil grubunun daha büyük molekül olması ve esneklik sağlaması dolayısıyla da (H4-H6) jelleri için Qe değerleri daha yüksektir. Bu durumu, MAA/2-DEAEMA 1/2 mol oranında kullanılarak sentezlenen H5 monomeri için Qe değerinin en yüksek olması da doğrulamaktadır. Yves yapmış olduğu bir çalışmada MAA/2-DMAEMA poliamfolitlerin yapılarındaki karboksil ve amin gruplarının, polimer zincirlerindeki monomer birimlerinin büyüklüklerinin farklı olmasından dolayı birbirlerinden uzak olabileceği düşünülse de, 2-DMAEMA birimlerindeki azot atomuna bağlı iki adet metil gruplarının küçük molekül olması nedeniyle, yakın komşu grupların elektrostatik etkileşimi dolayısıyla iki monomer segmentinin birbirlerine çok yakınlaşmış olmalarının mümkün olabileceğini göstermiştir [98]. Dolayısıyla da esneklik azalacak ve bu yapıdaki bir polimer ağ içerisine suyun girişi de daha az olacaktır.

Nanokompozit ve gözenekli hidrojeller/nanokompozit hidrojeller NH1, GH1, GNH1, NH5, GH5 ve GNH5, deiyonize suda en yüksek Qe değerine sahip olan H1 ve H5 jellerinin bileşiminde ve toplam monomer miktarının ağırlıkça %1'i olacak şekilde Mt kullanılarak Bölüm 3.2.1'de belirtilen yöntemle göre sentezlendi (Tablo 4.2). Tablo 4.4 ve Şekil 4.7'de bu ürünlerin deiyonize suda şişme davranışları görülmektedir. Gözenekli nanokompozit hidrojeller 24 saat sonunda, diğerleri ise 48 saat sonunda Qe değerine ulaşmıştır. Tüm NH ürünler aynı bileşimdeki H1 (46,3 g su/g hidrojel) ve H5 (177,96 g su/g hidrojel) jellerine göre daha yüksek Qe değerine sahiptir. NH1 (55,33 g su/g hidrojel) ve NH5 (345,90 g su/g hidrojel) ürünlerinin Qe değerlerinden nanoparçacık olarak kullanılan hidrofilit özelliklerdeki Mt'nin hidrojellerin şişmesine yapmış olduğu katkı açıkça görülmektedir. Gözenekli hidrojeller GH1 (75,27 g su/g hidrojel) ve GH5 (462,00 g su/g hidrojel) durumunda gözenekli yapı suyun yüzeyden ağ yapı içerisine difüzyonuna olumlu etkisi de bulunduğundan hidrojellerin fiziksel su absorpsiyonunu arttırmaktadır. Gözenekli nanokompozit hidrojeller GNH1 (188,82 g su/g hidrojel) ve GNH5 (514,17 g su/g hidrojel) ürünlerinin Qe değerlerinden, kil hidrofilitesi ile jelin gözeneklilik özelliğinin hidrojellerin şişme özellikleri üzerinde sinerjistik etkisinin beklenildiği gibi önemli ölçüde olduğu görülmektedir.

Sentezlenen H1-H6 hidrojel ürünleri, moleküler yapılarında asidik bazik özelliklerdeki monomer birimlerini birlikte içerdiklerinden, anyonik ve katyonik iyonize olabilen poliamfolit hidrojeller grubundadırlar. Sulu çözeltilerde poliamfolitlerin içerdikleri bu gruplar disosiyasyon ve yaşayan iyonlar zincirleri üzerinde kalır, karşıt iyonlar ise çözeltide bulunur. Bunun sonucunda da iyonizasyondan sonra da polimer zincirlerinde negatif ve pozitif yüklü gruplar bulunur ve polimerin net yükü pH'ın değişmesiyle farklı hale gelir. Dolayısıyla da şişme davranışları yapılarındaki iyonize olabilen fonksiyonel gruplara bağlı olmaktadır. Poliamfolit hidrojeller içerdikleri fonksiyonel grupların kuvvetine bağlı olarak başlıca dört grup olarak sınıflandırılırlar: zayıf anyonik ve katyonik gruplar; zayıf anyonik ve kuvvetli katyonik gruplar; kuvvetli anyonik ve zayıf katyonik gruplar; son grup olarak da kuvvetli anyonik ve katyonik gruplardır. Buldukları ortamın pH değerine bağlı olarak negatif ve pozitif yük grupları birlikte içerebildiklerinden geniş bir pH değerleri aralığı için değişen şişme özellikleri göstermektedirler. Zwitter iyon halindeki poliyon üzerindeki pozitif ve negatif yüklerinin sayılarının eşit olduğu pH "izoelektrik nokta" (IEN) olarak tanımlanır ve bu pH değerinde molekülün net yükü sıfırdır. İzoelektrik pH yakınlarında polimer zincirleri yükleri hemen hemen denge durumundadır ve bundan dolayı da poliamfolitlerin olağanüstü özelliklerini sergilerler. Yük asimetrisinin olduğu izoelektrik pH'ın çok üstünde veya çok altında ise bu polimerler polielektrolit benzeri davranış gösterirler. Farklı monomer birimleri veya aynı monomer birimlerini farklı oranlarda içermesi ile poliamfolit hidrojellerin IEN pH'larını değiştirilebilir [99].

Çalışmada sentezlenen H1-H6 hidrojel ürünleri, yukarıda belirtilen polimer zincirlerindeki fonksiyonel grupların kuvvetine göre yapılan sınıflama kapsamındaki, MAA monomerinin zayıf asit ( $pK_a = 4,66$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'da), 2-DMAEMA ve 2-DEAEMA monomerlerinin ise (sırasıyla  $pK_a = 8,3$  ve  $8,8$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'da) zayıf baz olması nedeniyle zayıf anyonik ve katyonik gruplar içeren poliamfolit yapıdadırlar. Katyonik segmentler olan 2-DMAEMA ve 2-DEAEMA birimleri, düşük pH değerlerinde protonlanarak pozitif yüklü hidrofilik kısım haline gelirken, hidrofobik MAA segmentleri ise ancak yüksek pH değerlerinde nötralize olarak negatif yüklü ( $-\text{COO}-$ ) hale gelebilir. Poliamfolit jel yapıdaki iki segment (monomer birimleri) farklı  $pK_a$  değerlerine ve farklı zincir uzunluklarına sahip olduklarından jelin hidrofil-hidrofob oranı yüksek ve düşük pH değerlerinde farklı olmaktadır. Bu durum ise jelin şişme davranışlarını önemli ölçüde etkileyen birincil faktördür.

Beng H. Tan ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada [100] MAA-2-DEAEMA mikrojellerinin oda sıcaklığında sulu çözeltilerde düşük veya yüksek pH değerlerinde kuvvetli hidrofilik davranış sergilediklerini fakat orta pH değerlerinde ise solvate olmamış durumda olduklarını dolayısıyla da hidrofobik ve kompakt/genişlememiş yapı olarak davrandıklarını belirtmişlerdir. Sonuç olarak, poliamfolit yapıdaki hidrojellerin şişme davranışlarını daha net anlayabilmek ve değerlendirmek için deiyonize sudaki şişme davranışlarından çok, farklı pH değerlerindeki sulu çözeltilerdeki davranışlarının değerlendirilmesi, izoelektrik pH değerlerinin ne olduğunun bilinmesi önemlidir [101].

### 5.2.1. Hidrojellerin Şişme Davranışlarına Ortam pH Değerinin Etkileri

Yukarıda Bölüm 5.2’de açıklandığı gibi çalışmada poliamfolit yapıda sentezlenen tüm H, NH;G ve GNH ürünlerinin şişme davranışlarına, buldukları ortamın pH değerinin etkilerinin incelenmesi, IEN pH değerlerinin saptanması için Tablo.3.1’de özellikleri verilen ve pH değerleri; 1,99, 4,74, 7,21, 9,25 ve 10,25 olan sulu çözeltiler kullanılarak Bölüm 3.2.4’te belirtildiği şekilde şişme deneyleri gerçekleştirildi ve sonuçlar değerlendirildi.

Elde edilen hidrojellerin farklı pH’lardaki sulu çözeltilerde şişme davranışları H1-H6 ürünleri için sonuçlar Tablo 4.9’da ve Şekil 4.12’de verilmiştir. Tabloda verilen değerlerden ve şekildeki grafiklerden tüm jellerin Qe değerlerine buldukları çözeltilerin pH değerlerinin önemli ölçüde etkisinin olduğu, poliamfolitin yapısındaki monomer bileşimine ve sulu çözeltilerin bileşimleri dolayısıyla içerdikleri anyon ve katyonlardan ileri gelen karşıt iyon etkileşimlerine de bağlı olarak farklı davranış sergiledikleri açık bir şekilde görülmektedir. H1-H3 ürünlerinin sentezinde kullanılan monomerlerin MAA/2-DMAEMA mol oranı sırasıyla 1/1, 1/2 ve 2/1’dir. Çalışma şartlarında kullanılan sulu çözeltilerin pH değerlerinde, H1 ve H2 ürünlerinin şişme davranışları benzerlik gösterirken, H3 ürünü farklı davranış göstermektedir. H1 ve H2 ürünlerinde ~ pH=2’den 5 değerine yükseldiğinde, katyonik monomer birimlerinin pozitif yüklenmesi (-N+) ve iyonizasyonu ile iç ozmotik basınç artarak eğrideki yükselme ile ağ yapıda maksimum şişme meydana gelir. Qe değerleri, sırasıyla, 39,47 ve 31,74 (g çözelti/g ürün) olarak bulunmuştur (Tablo 4.9). Takiben ~ pH= 7 değerine kadar negatif yük yoğunluğu da oluşmaya başladığından, eğrideki iniş ile hidrojel ağ yapısındaki zıt yükler arasındaki Coulombic etkileşimden dolayı polimer zincirleri kapanmaya başlar. Polimer zincirlerindeki negatif ve pozitif yük yoğunluğu dengeye geldiğinde, ağ yapıdaki ozmotik basınç çok küçük olduğundan,

minumum  $Q_e$  değerine ulaşılmış olur (H1 ve H2 ürünleri için, sırasıyla, 20.69 ve 10.12 g çözelti/g ürün). Bu durumda molekülün net yükünün sıfır olduğu IEN pH değerine de ulaşılmış olur. Dolayısıyla bu noktada ağ yapısındaki polimer zincirlerinin anyonik ve katyonik gruplarının miktarı birbirine eşit durumdadır. Şekil 4.12'deki grafiklerden hesaplanan IEN pH değerleri, sentezinde kullanılan MAA/2-DMAEMA mol oranları 1/1 olan H1 ürünü için  $pH= 7,25$ , 1/2 olan H2 ürünü için ise  $pH= 7,35$ 'dir. Bu pH değerlerinden sonra negatif yüklenmiş anyonik monomer birimlerinin (-COO-) ve iyonizasyonun artması ve tekrar şişmenin meydana gelmesi şeklinde eğrideki yükselişe devam eder. Monomer mol oranı 2/1 olan H3 ürünü durumunda ise polimer zincirlerinin moleküler yapısında anyonik monomer birimlerinin fazla olması nedeniyle IEN pH değeri 4,70 olarak bulunmuştur (Tablo 4.9 ve Şekil 4.12).

Farklı katyonik monomer kullanılarak sentezlenen H4-H6 ürünlerinin sentezinde monomerlerin mol oranı MAA/2-DEAEMA sırasıyla 1/1, 1/2 ve 2/1'dir. Bu jellerin de çözelti pH değerlerine bağlı olarak şişme davranışları, yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı, diğer jel ürünlerinkine benzerlik göstermektedir. Şöyle ki; H4 ve H5 ürünleri aynı davranışı sergilerken, H6 ürünü H3 ürünü ile benzer davranış sergilemektedir. Bu jeller için saptanan IEN pH değerleri, sentezlerinde MAA/2-DEAEMA mol oranları 1/1 olan H4 ürünü için 7.30, 1/2 olan H5 ürünü için 7,45 ve 2/1 olan H6 ürünü için ise 4,60 olarak bulunmuştur (Tablo 4.9 ve Şekil 4.12). Maolin Zhai ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada [94] farklı miktarlarda AA ve 2-DMAEMA monomerlerini kullanarak sentezledikleri poliamfolit hidrojellerin şişme davranışlarını pH değerleri 1-12 arasında olan tuz çözeltilerinde incelemiştir. Monomer miktarlarının eşit olduğu %katyonik (K)/ %anyonik monomer (A) (%50/50) jeller için IEN pH değerini 7,2, katyonik monomer miktarının fazla olduğu (%60/40) jeller için IEN pH değerini 7.7 ve anyonik monomer miktarının fazla olduğu (%40/60) jeller için ise IEN pH değerini 4,0 olarak bulduklarını belirtmişlerdir. Bu değerler bu çalışmada benzer oranlardaki monomer bileşimlerinde sentezlenen jeller için (H1-H6) elde edilen 7,25/ 7,35/4,70 ve 7,30/7,45/4,60 IEN pH değerleri ile uyumludur. Sonuç olarak, kaynaklarda verilen sonuçlarla uyumlu olarak, bu çalışmada sentezlenen poliamfolit hidrojellerde anyonik monomer birimlerinin fazla olması IEN pH değerini önemli ölçüde azalttığı (7,25 veya 7,30 dan 4,70 veya 4,60 değerlerine) katyonik monomer birimlerinin fazla olması ise az miktarda (7,25 veya 7,30 dan 7,35 veya 7,45 değerlerine) arttırdığı görüldü. Böylece sentezlerde besleme karışımında monomer oranlarını değiştirmek suretiyle farklı IEN pH değerlerine sahip poliamfolit hidrojellerin elde

edilebileceği sonucuna varıldı. Bu ise çalışmada sentezlenen ürünlerin, pH'a duyarlı jel olarak geniş bir uygulama alanına sahip olabileceğinin bir göstergesidir.

H1 ve H5 ürünlerinin bileşimlerinde sentezlenen, sırasıyla NH1, GH1, GNH1, NH5, GH5 ve GNH5 ürünlerinin sulu çözeltilerde pH değerlerine bağlı şişme özellikleri Tablo 10, Şekil 4.13 ve 4.14'te verilmiştir. Görüldüğü gibi tüm ürünlerin şişme davranışları benzer olup ürün yapılarına, ortamın pH değerlerinin değişimine ve ortamda bulunan karşıt iyonların oluşturacağı etkileşimlere bağlı olarak beklenen  $Q_e$  değerlerini göstermektedirler. NH1, GH1, GNH1, NH5, GH5 ve GNH5 ürünleri için Şekil 4.13 ve 4.14'teki grafiklerden hesaplanan IEN pH değerleri ise, sırasıyla 7,30, 7,50, 8,40, 7,45, 7,45 ve 7,45 olarak bulunmuştur (Tablo 4.10, Şekil 4.13 ve 4.14).

### 5.2.2. Hidrojellerin Şişme Kinetiğinin İncelenmesi

Sentezlenen tüm ürünlerin şişme kinetiğini incelemek için Bölüm 3.2.3'de belirtildiği şekilde çalışıldı ve şişme değerlerinin süre ile değişimi değerlendirildi. Sonuçlar Tablo 4.5 ve Şekil 4.8'de, nanokompozit ve gözenekli ürünler için ise Tablo 4.6 ve Şekil 4.9 'da verilmiştir. Hidrojel ürünlerde hızlı ve en fazla şişen H5 ürünüdür. H1-H6 ürünleri 48 saat sonunda  $Q_e$  değerine ulaşmaktadır ve 72 saat sonunda değişmeden kalmaktadır. NH ve GNH hidrojellerinde en hızlı ve en çok şişen hidrojel GNH5'tir. GNH1 ve GNH5 hidrojelleri 24 saat sonunda, diğer hidrojeller 48 saat sonunda denge şişme değerine ulaşmıştır. 72 saat sonunda diğerleri gibi tüm NH ve GNH hidrojelleri de değişmeden kalmaktadır.

Bilindiği gibi, hidrojel ürünlerin şişme kinetiklerini tanımlamak için önerilen birçok matematiksel model bulunmaktadır. Çalışmada sentezlenen ürünlerde, suyun jel yapı içindeki difüzyon mekanizmasını incelemek için Bölüm 2.5'te verilen Fick difüzyon modeli Bölüm 3.2.3' de belirtildiği şekilde uygulandı. H1-H6 ürünlerine ait sonuçlar Şekil 4.10'da, grafikten hesaplanan değerler ise Tablo 4.7'de, NH, G ve GNH ürünlerine ait sonuçlar Şekil 4.11'de, grafikten hesaplanan değerler ise Tablo 4.8'de verilmiştir. Tablolardan görüldüğü gibi  $n$  difüzyon üsteli değerleri tüm ürünler için 0.5-1 değerleri arasındadır.  $R^2$  değerleri ise H1 ve H4 ürünleri için en yüksek değerler olup, sırasıyla, 0,9946 ve 0,9902 olarak hesaplanmıştır. Diğer poliamfolit hidrojeller grubunda,  $R^2$  değerleri ise GNH1 ve GH5 ürünleri için en yüksek değerler olup, sırasıyla, 0,9990 ve 0,9978 olarak hesaplanmıştır. Bu ise suyun hidrojele difüzyon hızıyla ( $R_{dif}$ ) polimer zincirlerinin gevşeme hızınının ( $R_{gev}$ ) birbiri ile yaklaşık aynı değerde olduğunu, difüzyon ve gevşeme sürelerinin aynı mertebelerde olduğunu

göstermektedir. Sonuç olarak suyun jel sistem içerisine difüzyonunun Fick tipi olmayan davranış olarak gerçekleştiği görüldü.

### 5.3. HİDROJELLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYONU

Elde edilen hidrojel ürünlerinin , sulu çözeltilerde asidik boyar maddeleri adsorpsiyon özelliğini incelemek için model bir asidik boyar madde olarak indigo karmin kullanıldı. Ürünlerin temas süresine bağlı olarak boyar madde adsorpsiyon özellikleri ve kinetiği H ürünler için Tablo 4.11 ve Şekil 4.15'te, N ve G hidrojel için elde edilen değerler ise Tablo 4.12 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Adsorpsiyon proseslerinde verilen adsorban madde miktarına göre temas süresi adsorpsiyon kinetiği üzerinde birincil etkindir. Hidrojel ürünlerin adsorpsiyon kapasiteleri temas süresi ile artmakta ve dengeye ulaştığında da hemen hemen sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon farklı sürelerde ve hızlarda gelişen birkaç adımda meydana gelmektedir. Başlangıçta jelin yapısına ve özelliklerine bağlı olarak değişen sürelerde olmak üzere hızlı (eğrinin hızla yükseldiği bölge), takiben daha yavaş bir hızla dengeye ulaşabilmek için geçen sürede yavaşça bir artış (eğride geniş yaygın alan), dengeye ulaştıktan sonra da kısa sürelerde çok az dalgalanmalarla ulaşılan değerin sabit kaldığı süre olarak tanımlanmaktadır (eğrinin sabit kaldığı kısmı). Adsorpsiyon temelde yüzeyde meydana geldiğinden, birincil etkenler polimer ağ yapısındaki zincirlerin moleküler yapıları, tekrarlanan birimlerdeki monomerlerin yükleri, hidrofilitesi/hidrofobizitesi ve tipleridir. Bunun yanında ikincil olarak da gözeneklilik dolayısıyla yüzeyde adsorpsiyonda sağlanan sinerji, az da olsa yüzeye yakın içe kısımlarda meydana gelen tutulmalardır. Buna göre hidrojel yapıdaki polimerlerde boyar maddenin adsorpsiyonu, boyar madde molekülünün jel yüzeyine yönlenerken önce hızla yüzeye bağlanması ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak hızla dış yüzeyde difüzyonla tutulması ve takiben de çok zayıf bir olasılıkla jel ağ yapısı içerisinde tutulma şeklinde olabilmektedir [70, 72].

Bölüm 5.2.1'de belirtildiği gibi yapılan denemelerde H3 ve H6 ürünlerinin (IEN PH değerleri = 4,70 ve 4,60) moleküler yapısında anyonik (asidik) monomer birimleri, katyonik (bazik) monomer birimlerinin molce 2 katı olduğundan (MAA/2-DMAEMA veya 2-DEAEMA mol oranı 2/1) asidik boyar madde olan indigo karmin boyar maddesini adsorplayamadığı için adsorpsiyon uygulamalarında H3 ve H6 ürünleri dışındaki diğer ürünler H1, H2 ve H4, H5, NH1, GH1, GNH1, NH5, GH5 ve GNH5 kullanıldı. H1, H2 ve H4, H5 ürünlerinin IEN PH

değerleri benzer olup= 7,25-7,45 arasında değişmektedir. Bu ürünler durumunda (Tablo 4.11 ve Şekil 4.15) boyar madde adsorpsiyonu ilk ~ 6 saate kadar çok hızlı olmakta, takiben H1, H4 ve H5 ürünleri için çok yavaş bir hızla artarak 72 saat sonunda denge değerlerine ulaşmaktadır. H2 ürünü durumunda ise 6. saatten sonra diğerlerine göre daha hızlı artmakta ve 72 saat sonunda denge değerlerine ulaşmaktadır.

H1 ve H4 ürünlerinin moleküler yapısındaki anyonik (asidik) monomer birimleri aynı, katyonik (bazik) monomer birimleri ise farklı (sırasıyla, MAA/2-DMAEMA ve MAA/2-DEAEMA) olup miktarları molce aynı oranlardadır (1/1). H5 ürünüde ise katyonik (bazik) monomer birimleri anyonik birimlere göre molce 2 katı (MAA/2-DEAEMA=1/2) olarak bulunmaktadır. H ürünler içerisinde dengede en fazla adsorpsiyon, moleküler yapısında 2-DMAEMA katyonik (bazik) monomer birimlerinin fazla olduğu H2 ürünü için ( $q_t \sim 312,50$  mg boyar madde/g ürün) gerçekleşmiştir. H1, H4 ve H5 ürünleri için ise boyar madde denge adsorpsiyon değerleri, sırasıyla,  $q_t \sim 179, 194$  ve  $187$  (mg boyar madde/g ürün) olup benzer mertebede ve H2 ürünü için elde edilen sonuca göre oldukça düşüktür (Tablo 4.11 ve Şekil 4.15). H2 ve H5 ürünlerine ait sonuçlar karşılaştırıldığında, poliamfolit zincirlerinde aynı mol oranlarında ancak farklı katyonik (bazik) monomer birimlerinin bulunması durumunda; yapıda 2-DMAEMA birimlerinin bulunması, 2-DEAEMA birimlerine göre boyar madde adsorpsiyonunun artmasına neden olduğu, bunun ise çözeltide solvate halde bulunan polimer zincirlerindeki katyonik birimlerin uçlarındaki metil gruplarının etil gruplarına göre daha küçük hacim kaplaması nedeniyle büyük molekülü yapıya sahip indigo karminin daha çok miktarda ve daha kolay yaklaşarak yüzeye bağlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Jelin yüzeyinde yüksek adsorpsiyonun olması hususunu, H2 ürününe gerek deiyonize suda ve gerekse de çeşitli pH değerlerindeki sulu çözeltilerde  $Q_e$  değerlerinin H5 ürününe göre düşük olması da desteklemektedir (Tablo 4.3 ve Tablo 4.9). Başka deyişle, H5 ürününe  $Q_e$  değeri biraz daha büyük olduğundan adsorpsiyonun bir kısım yüzeyde bir kısım da ağ yapısı içerisinde olabileceği de söylenebilir. Polimer zincirlerinde monomer birimlerinin aynı mol oranlarında olması (1/1) durumunda ise (H1 ve H4 ürünleri) benzer şekilde 2-DMAEMA birimlerinin bulunması 48. saat sonuna kadar adsorpsiyonu arttırdığı takiben adsorpsiyon denge değerinin H4 ürünü için biraz daha fazla olduğu görülmektedir. Bu ise Tablo 4.3 ve Tablo 4.9'daki her iki jel için verilen  $Q_e$  değerlerinin karşılaştırılmasıyla açıklanabilir.  $Q_e$  değerleri yüksek olan H4 ürününe moleküler yapısındaki 2-DEAEMA birimlerinin muhtemelen çözeltide solvate halde bulunan

zincirlere sağladıkları esneklik etkisinin uzun sürede etkin olması dolayısıyla, adsorpsiyon az da olsa jel ağı içerisinde de meydana gelmesi şeklinde açıklanabilir. Elde edilen sonuçlar kaynaklarda belirtilen benzeri monomerlerle sentezlenen poliamfolit jeller için elde edilen sonuçlarla uyumludur [72, 95]. Genel olarak  $Q_e$  değerleri düşük olan jellerde beklenildiği gibi boyar maddenin yüzeyde adsorpsiyonu yüksek olmaktadır. Sonuç olarak, çalışmada sentezlenen poliamfolit hidrojellerin çalışma şartlarında sulu çözeltilerden asidik boyar maddenin jelin yüzeyinde adsorpsiyon kinetiğine, birincil olarak temas süresinin yanında, polimer zincirlerindeki katyonik monomerin hem tipinin hem de miktarının daha etkin, ikincil olarak ise jel ağ yapısının şişme davranışının etkisinin olduğu görüldü.

NH1, GH1, GNH1, NH5, GH5 ve GNH5 ürünlerinin IEN PH değerleri benzer olup=7,30-8,4 arasında değişmektedir. GH1 ve GH5 ürünlerinin  $Q_e$  değerleri gerek deiyonize suda (sırasıyla 75,25 ve 462,00 g su/g hidrojel) ve gerekse de çeşitli pH değerlerindeki sulu çözeltilerde H1 ve H5 jellerinkine göre (sırasıyla 46,43 ve 177,96 g su/g hidrojel) gözenekli olmaları nedeniyle yüksektir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.10). Oysaki bu jellede boyar maddenin yüzeyde tutunması yani adsorpsiyonu (sırasıyla, 7,310 ve 9,015 mg boyar madde/g ürün) H1 ve H5 jellerinkine (sırasıyla,178,667 ve 186,823 mg boyar madde/g ürün) göre önemli ölçüde (Tablo 4.12 ve Şekil 4.16) düşüktür, dolayısıyla da yüzeylerinde etkin bir adsorpsiyon elde edilememiştir. GH ve GNH ürünleri sentezlenirken gözeneklerin oluşma sürecinde, polimerizasyon esnasında gözeneklilik oluşturmak için kullanılan  $\text{NaHCO}_3$  bileşiğinin iyonizasyonundan oluşan  $\text{Na}^+$  iyonlarının, poliamfolit jel ağ yapısı oluşurken polimer zincirlerindeki tekrarlanan birimlerdeki MAA'den ileri gelen  $-\text{COOH}$  uç gruplarının  $-\text{COO}^-\text{Na}^+$  grupları haline dönüşmesine neden olmaktadır. Ortamdaki  $\text{Na}^+$  iyonlarından dolayı da asit uç gruplar yüzeye yönelik durumdadırlar dolayısıyla da hidrojelin yüzeyinde negatif yük yoğunluğu bir hayli yüksektir. Bu nedenle polimer ağ şebekesinin yüzeyde oluşan gözeneklerin üst ve iç kısımları adeta bir kafes oluşmuş şekilde  $-\text{COO}^-\text{Na}^+$  uç gruplarla çevrilerek sarılmış durumdadır. Bu durum, şişme deneylerinde, küçük moleküllu olan suyun yüzeyden ağ şebekesi içerisine giriş çıkışını engellemediği için GH1 ve GH5 ürünlerinin  $Q_e$  değerleri yüksektir (Tablo 4.4). Ancak büyük bir organik molekül yapısına sahip, hidrofobizitesi yüksek ve asidik bir molekül olan indigo karmen (Şekil 3.1) boyar maddesinin adsorpsiyon işlemi durumunda; yüzeydeki hidrofob-hidrofil (boyar madde yüksek hidrofob, poliamfolit jel yüksek hidrofil) ve yük dengesi (boyar madde molekülündeki uç gruplardaki  $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$  grupları nedeniyle negatif; poliamfolit



jelin yüzey gözenekleri  $-\text{COO}^-\text{Na}^+$  nedeniyle yüksek negatif yüklüdür) nedeniyle, adsorpsiyon mekanizmasına göre boyar maddenin jel ağının yüzeyine hızla yönlendirilerek gözeneklere tutunmasını ve hızla dış yüzeyde difüzyonunun olması yani adsorpsiyonun etkin bir şekilde olmasını engelleyici bir durumun ortaya çıktığı aşıkardır. Bu durum Tablo 4.12 ve Şekil 4.16'daki GH1 ve GH5 için elde edilen sonuçlardan açıkça görülmektedir. GH1 durumunda besleme bileşiminde MAA/2-DMAEMA mol oranı 1/1 iken, GH5 durumunda ise oran 1/2 yani katyonik monomer DEAEMA miktarı diğerine göre 2 misli olduğundan adsorpsiyon az da olsa yüksektir (sırasıyla, 7,310 ve 9,015 mg boyar madde/g ürün).

Bu gruptaki diğer ürünler için adsorpsiyon işlemi, ilk  $\sim 6$  saatte çok hızlı olmakta takiben jellerin yapısal özelliklerine bağlı olarak farklı adsorpsiyon hızlarında denge değerlerine ulaşmaktadırlar. NH1 ve NH5 ürünleri durumunda, nanokompozit yapının eksfoliye yani Mt tabakalarının homogen bir şekilde jel matris içerisinde dağılmış olması nedeniyle moleküler esneklik azalmıştır. Bunun yanında kullanılan Mt kilinin hidrofilitésinin çok yüksek olması, hidrofobizitesi yüksek asidik indigo karmin molekülünün bu jellerin yüzeyine yaklaşım bağlanması ve dış yüzey üzerinde difüzyonu için gereken etkileşim düşük olmaktadır. Bu nedenle de H1 ve H5 ürünleri için elde edilen  $q_t = 178,7$  ve  $186,82$  mg (boyar madde/g ürün) değerlerinin bunlara karşılık gelen nanokompozitler olan NH1 ve NH5 ürünleri durumunda daha düşük ( $126,7$  ve  $119,62$  mg (boyar madde/g ürün) olduğu görülmüştür. GNH1 ve GNH5 ürünlerinin adsorpsiyon değerlerinin, karşılık gelen NH ürünlerinin adsorpsiyon değerlerinden daha düşük olması (Tablo 4.12 ve Şekil 4.16), gözenekliliğin yapısının yukarıda anlatılan nedenlerden dolayı yüzeyde adsorpsiyon üzerinde olumsuz etkisinin olduğunu bir kez daha ortaya koymaktadır.

Elde edilen hidrojellerin sulu çözeltilerden boyar madde adsorpsiyonunun, pseudo birinci derece adsorpsiyon hızı ve pseudo ikinci derece adsorpsiyon hızı kinetik modellerinden hangisine uygun olduğu Bölüm 4.6.1'de belirtildiği gibi araştırıldı. Bu kinetik modellere ait H1, H2 ve H4, H5 ürünleri için elde edilen sonuçlar Şekil 4.17 ve Şekil 4.19'da verilmiştir. NH1, GH1, GNH1, NH5, GH5 ve GNH5 ürünleri için elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.18 ve Şekil 4,20'da verilmiştir. Tablo 4.13'de görüldüğü gibi  $R^2$  korelasyon katsayılarının 1'e yakınlığı dolayısıyla bu çalışmada elde edilen tüm ürünler için sulu çözeltilerden asidik boyar madde adsorpsiyonu

pseudo ikinci dereceden kinetik göstermektedir. Ürünler içerisinde en yüksek  $R^2$  korelasyon katsayısı (0,9960) GNH1 ürünü için elde edilmiştir.

Elde edilen hidrojellerin Bölüm 4.6.2’de belirtildiği şekilde Langmiur, Freundlich ve BET olmak üzere üç adsorpsiyon izoterm modeli için inceleme yapıldı. Elde edilen hidrojel ürünler H1, H2, H3 ve H4 için adsorpsiyon izotermi Şekil 4.21, Şekil 4.23 ve Şekil 4.25’te, N ve G hidrojelleri için adsorpsiyon izotermi Şekil 4.22, Şekil 4.24 ve Şekil 4.26’da verilmiştir. Tablo 4.14’ten görüldüğü gibi  $R^2$  korelasyon katsayılarının 1’e yakınlığı dolayısıyla; H5 ve NH5 ürünleri hariç elde edilen bütün ürünler tüm izotermelere uygun adsorpsiyon davranışı sergilerken, H5 ürünü hem Freundlich izotermi hem de Langmiur izotermine, NH5 ürünü ise Freundlich izotermi ve daha çok BET izotermine uygun adsorpsiyon davranışı sergilemektedir.  $R^2$  değerlerinden tüm ürünlerin Freundlich izotermine daha uygun davranış gösterdiği sonucuna varıldı. En yüksek  $R^2$  korelasyon katsayısı (0,9975) ise NH1 ürünü için Freundlich izotermi durumunda elde edildi.

## 5.5. SONUÇLAR

Bu tezle sunulan çalışmada, besleme bileşiminde anyonik monomer MAA ile birlikte katyonik yapıdaki iki farklı 2-DMAEMA veya 2-DEAEMA monomerlerini, MAA/ 2-DMAEMA veya 2-DEAEMA molce oranı 1/1, 1/2 ve 2/1 olacak şekilde kullanarak, sulu ortamda kimyasal başlama ile serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasına göre iki grup hidrojel ürünler (H1-H3) ve (H4-H6) sentezlendi. Yapıları FTIR analizi ile aydınlatıldı. Deiyonize suda ve farklı pH değerlerindeki sulu çözeltilerde şişme davranışları ve mekanizması incelendi. Gruplar içerisinde şişme özellikleri yüksek olan H1 ve H5 ürünlerinin formülasyonunda gözenekli hidrojeller reaksiyon ortamında gözenek oluşturmak için anorganik bir tuz olan  $\text{NaHCO}_3$  kullanılarak GH1 ve GH5, nanokompozit hidrojeller NH1 ve NH5, gözenekli nanokompozit hidrojeller GNH1 ve GNH5 ürünleri sentezlendi, yapıları FTIR ve XRD analizleri ile aydınlatıldı. Deiyonize suda ve farklı pH değerlerindeki sulu çözeltilerde şişme davranışları ve mekanizması incelendi. Tüm ürünlerin sulu çözeltilerden asidik boyar madde adsorpsiyon özellikleri, adsorpsiyon kinetiği ve izotermi model olarak indigo karmin boyar maddesi kullanılarak incelendi.

Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre:

- Tüm ürünlerin poliamfolit yapıda sulu çözeltilerde pH değişimine duyarlı zwitter iyon özelliğinde olduğu,
- Başlangıç beslemede monomer oranlarını ve tipini değiştirmek suretiyle farklı IEN pH değerlerine sahip poliamfolitlerin sentezlenebileceği dolayısıyla çalışmada sentezlenen ürünlerin pH'a duyarlı jel olarak geniş bir uygulama alanına sahip olabileceği,
- Suyun jel sistem içerisine difüzyonunun Fick tipi olmayan davranış modeline uygun olarak gerçekleştiği,
- Tüm ürünlerin, çalışma şartlarında, sulu çözeltilerden asidik boyar madde modeli indigo karminin adsorpsiyon kinetiğine, poliamfolit ağındaki polimer zincirlerinde bulunan katyonik monomer birimlerinin hem tipinin hem de miktarının etkin olduğu,
- Jelin yapısının nanokompozit ve/veya gözenekli olmasının, boyar maddenin adsorpsiyonuna, boyar madde molekülünün hızla jelin dış yüzeyinde tutunup difüzyonunu engellemesinden dolayı olumlu bir yönde katkısının olmadığı,
- Gözenekli poliamfolit hidrojel sentezlerinde, ürünler asidik boyar madde adsorpsiyonu işlemlerinde kullanılacak ise, gözeneklilik oluşturma ajanı olarak anorganik tuzların kullanılmasının uygun olmadığı,
- Tüm ürünler için sulu çözeltilerden asidik boyar madde adsorpsiyonunun pseudo ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu,
- Genelde ürünlerin üç adsorpsiyon izoterm modeline de (Freundlich, Langmiur ve BET izotermi) uygun davranış gösterdiği ancak,  $R^2$  değerlerinden Freundlich, izotermine daha uygun davranış gösterdikleri saptandı.

Yukarıda işaret edilen sonuçlar doğrultusunda, sentezlenen ürünlerin içerdikleri monomer birimlerinin gerek MAA ve gerekse de 2-DMAEMA ile 2-DEAEMA'nın toksik olmaması, poliamfolitlerin biyouyumlu protein benzeri davranışlar sergileyen ürünler olması nedeniyle, bu tezde incelenen kullanım alanının dışında bir alanda, pH'a duyarlı ürünler olarak ilaç/gen salımı, hedeflendirilen nanopartiküler sistemlerin hazırlanmasında kullanılarak biyonanoteknolojide kullanımı öngörülmektedir. Bu ise, tez çalışmasının çıktılarının tezde incelenen alanın dışında farklı alanlarda kullanabileceğini başka deyişle yaygın etkisi yüksek bir çalışma olduğunu göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- [1]. Hazer, B., 1993, *Polimer teknolojisi*, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.
- [2]. Ebewele, R.O., 2000, *Polymer science and technology*, CRC Press, New York.
- [3]. Po, R., 1994, Water-absorbent polymers, a patent survey, *Journal of macromolecular Science*, 34 (4), 607-662.
- [4]. Buwalda, S.J., Boere, K.W.M., Dijkstra, P.J., Feijen, J., Vermondan, T. ve Hennink, W.E., 2014, Hydrogels in a historical perspective: from simple networks to smart materials, *Journal of controlled release*, 190 (2014), 254-273.
- [5]. Karadağ, E. ve Üzüm, Ö.B., 2005, Sorption for removing Lauths Violets in aqueous solutions by chemically crosslinked poly(AAm-co-SA) hydrogels, *Polymer bulletin*, 53 (2005), 387-392.
- [6]. Poura, Z.S. ve Ghaemy, M., 2015, Removal of dyes and heavy metal ions from water by magnetic hydrogel beads based on poly(vinyl alcohol)/carboxymethyl starch-g-poly(vinyl imidazole), *RSC advances*, 79 (2015), 64106-64118.
- [7]. Ahmed, E.M., 2015, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: a review, *Journal of advanced research*, 6 (2015), 105-121.
- [8]. Chaudhury, S., Sharma, S., Rajput, G. ve Banshraj, 2013, Superporous hydrogel: a review, *International journal of pharma professional's research*, 4 (3), 905-911.
- [9]. Liu, Y., Zhu, M., Liu, X., Zhang, W., Sun, B., Chen, Y. ve Adler H.J.P., 2005, High clay content nanocomposite hydrogels with suprising mechanical strength and interesting deswelling kinetics, *Polymer*, 47 (2006), 1-5.
- [10]. Kabiri, K., Omidian, H., Mehr, M.J.Z. ve Doroudiani, S., 2010, Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review, *Polymer composites*, 2011 277-289.
- [11]. Saçak, M., 2002, *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [12]. Saçak, M., 2005, *Polimer teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [13]. Govariker, R.W., Viswanathan N.V., ve Sreedhar, J., 2005, *Polymer Science*, New Age International (p) Ltd., Publishers, New Delhi, ISBN: 0-85266-307-4.
- [14]. Dalaran, M., 2009, *Akrilik monomer Esaslı Nanokompozit hidrojelilerin elde edilmesi ve uygulamaları*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.
- [15]. Langer, R. ve Peppas, N.A., 2003, Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology, *Aiche journal*, 49 (12), 2990-3006.
- [16]. Haraguchi, K., Farnworth, R., Ohbayashi, A. ve Takehisa, T., 2003, Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N,N-dimethylacrylamide) and clay, *Macromolecules*, 36 (15), 5732-5741.

- [17]. Kim, D. ve Park, D., 2003, Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine interpenetrating polymer networks, *Polymer*, 45 (2004), 189-196.
- [18]. Özgündüz, H., İ., 2006, *Akrilik asit-akrilamid-poli(vinil alkol) içeren yarı-IPN tipi hidrojlilerin şişme özellikleri ve lipaz salım davranışları*, Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi.
- [19]. Mathur, M.A., Moorjani., S.K. ve Scranton, A.B., 2006, Methods for synthesis of hydrogel networks: A Review, *Journal of macromolecular Science*, Part C, 36 (2), 405-430.
- [20]. Mateescu, A., Wang, Y., Dostalek, j. ve Jonas, U., 2012, Thin Hydrogel Films for optical biosensor applications, *Membranes*, 2012 (2), 40-69.
- [21]. Basan, S., 2001, *Polimer kimyası* , Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
- [22]. Pasqui, D., Cagna, M.D. ve Barbucci R., 2012, Polysaccharide-based hydrogels: The key role of water in affecting mechanical properties, *Polymers*, 2012 (4), 1517-1534.
- [23]. Peppas, L.B. ve Peppas, N.A., 1991, Equilibrium swelling behavior of pH-sensitive hydrogels, *Chemical engineering science*, 46 (3), 715-722.
- [24]. Yamak, Ö., 2007, *Poli(akrilamid) - sodyum aljinat, poli(akrilamid- N-izopropil akrilamid) – sodyumaljinat, poli(akrilamid- N-izopropil akrilamid) hidrojlilerine lakkaz immobilizasyonu*, Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi.
- [25]. Akhtar, M.F., Hanif, M. ve Ranjha N.M., 2015, Methods of synthesis of hydrogels, *Saudi pharmaceutical journal*, 2016 (24), 554-559.
- [26]. Orakdogan, N. ve Okay, O., 2006, Influence of the initiator system on the spatial inhomogeneity in acrylamide based hydrogels, *Journal of applied polymer science*, 103 (2007), 3228-3237.
- [27]. Zhu, W. ve Ding, J., 2005 Synthesis and characterization of a redox-initiated, injectable, biodegradable hydrogel, *Journal of applied polymer science*, 99 (2006), 2375-2383.
- [28]. Saraydın, D., Karadağ, E., Sahiner, N. ve Güven, O., 2002, Incorporation of malonic acid into acrylamide hydrogel by radiation technique and its effect on swelling behavior, *Journal of materials science*, 37 (2002), 3217-3223.
- [29]. Boztepe C., 2010, *Çapraz bağlı anyonik poliakrilamid hidrojlilerinin sentezi, karakterizasyonu ve boyar madde ile etkileşimlerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- [30]. Tanrıverdi, F., 2007, *Bazı hidrojlilerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi.

- [31]. Kabra, B.G., Gehrke, S.H. ve Spontak, R.J., 1998, Microporous, responsive hydroxypropyl cellulose gels. 1. Synthesis and microstructure, *Macromolecules*, 31 (1198), 2166-2173.
- [32]. Byrne, M.E., Parka, K. ve Peppas N.A., 2001, Molecular imprinting within hydrogels, *Advanced drug delivery reviews*, 54 (2002), 149-161.
- [33]. Zhanga, R., Tanga, M., Bowyerb, A., Eisenthalc, R. ve Hubblea. J., 2004, A novel pH- and ionic-strength-sensitive carboxy methyl dextran hydrogel, *Biomaterials*, 26 (2005), 4677-4683.
- [34]. Emik, S., 2003, *Uyarıya duyarlı hidrojeller*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.
- [35]. Park, T.G., 1998, Temperature modulated protein release from pH/temperaturesensitive hydrogels, *Biomaterials*, 20 (1999), 517-521.
- [36]. Wang, B., Xub, X.D., Wang Z.C., Chengb, S.X., Zhang X.Z. ve Zhuob, R.X., 2008, Synthesis and properties of pH and temperature sensitive P(NIPAAm-co-DMAEMA) hydrogels, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 64 (2008), 34-41.
- [37]. De, S.K., Aluru, N.R., Johnson, B., Crone, W.C., Beebe, D.J. ve Moore, J., 2002, Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: models, experiments, and simulations, *Journal of microelectromechanical systems*, 11 (5), 544-555.
- [38]. Karakuş, S., 2006, *Polivinil klorid/bentonit nanokompozitin hazırlanması ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.
- [39]. Can, V., 2008, *Synthesis and characterisation of polyacrylamide-laponite nanocomposite hydrogels*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [40]. Alexandre, M. ve Dubois, P., 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials science and engineering*, 28 (2000), 1-63.
- [41]. Haraguchi, K. ve Takahisa, T., 2002, Nanocomposite hydrogels: A unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical and swelling/deswelling properties, *Advance materials*, 14 (16), 1120-1224.
- [42]. Haraguchi, K., 2007, Nanocomposite hydrogels, *Current opinion in solid state and materials science*, 11 (2007) 47-54.
- [43]. Schexnailder, P. ve Schmdit, G., 2009, Nanocomposite polymer hydrogels, *Colloid polymer science*, 287 (2009), 1-11.
- [44]. Thomas, V., Namdeo, M., Mohan, Y.M., Bajpai, S.K. ve Bajpai, M., 2008, Review on polymer, hydrogel and microgel metal nanocomposites: a facile nanotechnological approach, *Pure and applied chemistry*, 45 (2008), 107-119.

- [45]. Guggenheim S. ve Martin R.T., 1995, Definition of clay and clay mineral: joint report of the aipea nomenclature and cms nomenclature committees, *Clays and clay minerals*, 43 (2), 255-256.
- [46]. Topuz, D., 2008, *Network parameters and swelling properties of poly(n-isopropylacrylamide)/montmorillonite nanocomposite hydrogels*, Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [47]. 2017, *Montmorillonite*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite>, [Ziyaret tarihi: 1 Şubat 2017].
- [48]. Maina<sup>1</sup>, E., Wanyika, H. ve Gacanja, A., 2015, Natural pyrethrum extracts photo-stabilized with organo clays, *Journal of scientific research & reports*, 9 (7), 1-20.
- [49]. Camargo, P.H.C., SatyanarayanA, K.G. ve Wypych, F., 2009, Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Materials research*, 12 (1), 1-39.
- [50]. Yenice, Z., 2008, *Synthesis of polymer-clay nanocomposite and characterization*, Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi.
- [51]. Işık, K., 2006, *Layered silicate/polypropylene nanomposites*, Yüksek Lisans, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [52]. Bağcı, İ. ,2006, *Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi*, Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi.
- [53]. Erce, D., 2006, *Protein salımı için süpergözenekli ipn/yarı-ipn hidrojellerin sentezi ve salım kinetiğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi.
- [54]. Kima, D. ve Park, K., 2003, Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine interpenetrating polymer networks, *Polymer*, 45 (2004), 189-196.
- [55]. Demirtaş, T.T., 2007, *Süpergözenekli, ipn/yarı-ipn hidrojellerin sentezi ve hücre kültürlerinde kullanımı*, Yüksek Lisans, Hacettepe Üniversitesi.
- [56]. Gan, L.H., Roshan Deen, G., Gan, Y.Y. ve Tam, K.C., 2000, Water sorption studies of new pH-responsive N-acryloyl- N'-methyl piperazine and methyl methacrylate hydrogels, *European polymer journal*, 37 (2001), 1473-1478.
- [57]. Jovanovic, J., Adnadjovic, B. ve Kostic, A., 2009, The effects of the ph value of the swelling medium on the kinetics of the swelling of a poly(acrylic acid) hydrogel, *Journal of Applied polymer science*, 116 (2010) , 1036-1043.
- [58]. Dalaran, M., Emik, S., Güçlü G., İyim, T.B. ve Özgümüş S., 2011, Study on a novel polyampholyte nanocomposite superabsorbent hydrogels: synthesis, characterization and investigation of removal of indigo carmine from aqueous solution, *Desalination*, 279 (2011), 170-182.

- [59]. Crittenden, B. ve Thomas, W.J., 1998, *Adsorption technology and design*, Elsevier Science & Technology Books, Butterworth-Heinemann, Oxford, ISBN: 0750619597.
- [60]. El-Hag Ali, A., Shawky, H.A., Abd El Rehim, H.A. ve Hegazy, E.A., 2003, Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution, *European polymer journal*, 39 (2003), 2337-2344.
- [61]. Bayraktar, İ., 2013, *Manyetik hidrojellerin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans, Adnan Menderes Üniversitesi.
- [62]. Pan, G., Kurumada, K. ve Yamada, Y., 2008, Application of hydrogel for the removal of pollutant phenol in water, *Journal of the Chinese institute of chemical engineers*, 39 (2008), 361-366.
- [63]. Tewari, P.H., 1981, *Adsorption from aqueous solutions*, Plenum Press, New York, ISBN: 978-0-306-40747-5.
- [64]. Kırıştı, T., 2008, *Sodyum metakrilat içeren çapraz bağlı akrilamid esaslı kopolimerlerin hazırlanışı, karakterizasyonu ve biyopotansiyel kullanım kapasitelerinin araştırılması*, Yüksek Lisans, Adnan Menderes Üniversitesi.
- [65]. Molina, M.J., Gomez-Anton, M.R., Rivas, B.L., Maturana, H.A. ve Pierola, I.F., 2000, Removal of Hg(II) from acid aqueous solutions by poly(n-vinylimidazole) hydrogel, *Journal of applied polymer science*, 79 (2001), 1467-1475.
- [66]. Bayramoglu, G., Arica, M.Y. ve Bektaş, S., 2007, Removal of Cd(II), Hg(II), and Pb(II) ions from aqueous solution using p(hema/chitosan) membranes, *Journal of applied polymer science*, 106 (2007), 169-177.
- [67]. Erkurt, F.E., 2006, *Reaktif boyar maddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans, Çukurova Üniversitesi.
- [68]. Chena, H. ve Wang, A., 2008, Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgit composite, *Journal of hazardous materials*, 165 (2009), 223-231.
- [69]. Ho, Y.S., 2003, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59 (1) 171-177.
- [70]. Ho, Y.S. ve Chiang, C.C., 2001, Sorption studies of acid dye by mixed sorbents, *Adsorption*, 7 (2001), 139-147.
- [71]. Gimbert, F., Crini, N.M, Renault, F., Badot, P.M. ve Crini, G., 2007, Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of hazardous materials*, 157 (2008) 34-46.
- [72]. Dalaran, M., Emik, S., Güçlü, G., İyim, T.B. ve Özgümüş, S., 2011, Study on a novel polyampholyte nanocomposite superabsorbent hydrogels: Synthesis, characterization and



- investigation of removal of indigo carmine from aqueous solution, *Desalination*, 279 (2011), 170-182.
- [73]. Yılmaz, Z. P., Akkaş, P.K., Şen, M. ve Güven, O., 2006, Removal of Nitrite Ions from Aqueous Solutions by Poly(N,N-Dimethylamino Ethylmethacrylate) Hydrogels, *Journal of applied polymer science*, 102 (2006), 6023-6027.
- [74]. İleri, R. ve Çakır, G., 2006, Bakır iyonlarının ( $\text{Cu}^{2+}$ ) sulu ortamdan biyosorbsiyon ile gideriminin izoterm sabitlerinin matlab programı ile belirlenmesi, *Ekoloji*, 59 (2006), 8-17.
- [75]. Liu, Y.Y., Liu, W.Q., Chen, W.X., Sun, I. ve Zhang, G.B., 2007 Investigation of swelling and controlled-release behaviors of hydrophobically modified poly(methacrylic acid) hydrogels, *Polymer*, 48 (2007), 2665-2671.
- [76]. Mun, G.A., Nurkeeva, Z.S., Irmukhametova, G.S. ve Guven, O., 2007, Synthesis, characterization and adsorption study of the uranyl ions by hydrogels based on polyethylene glycol and methacrylic acid copolymers, *Nuclear instruments and methods in physics research B*, 265 (2007), 379-384.
- [77]. Tian, p., wu, q. ve lian, k., 2007, Preparation of temperature- and ph-sensitive, stimuli-responsive poly(n-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) nanoparticles, *Journal of applied polymer science*, 108 (2008), 2226-2232.
- [78]. Chena, J., Liua, M. ve Chena, S., 2008, Synthesis and characterization of thermo- and pH-sensitive kappa-carrageenan-g-poly(methacrylic acid)/poly(N,N-diethylacrylamide) semi-IPN hydrogel, *Materials chemistry and physics*, 115 (2009), 339-346.
- [79]. Deng, L., Zhai, Y., Guo, S., Jin, F., Xie, Z., He, X. ve Dong, A., 2008, Investigation on properties of P(MAA-co-DMAEMA)-g-EG) polyampholyte nanogels, *J nanopart res*, 11 (2009), 365-374.
- [80]. Wang, K., Xu, X., Wang, Y., Yan, X., Guo, G., Huang, M., Luo, F., Zhao, X., Wei, Y. ve Qian, Z., 2009, Synthesis and characterization of poly(methoxyl ethylene glycol-caprolactone-co-methacrylic acid-co-poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) pH-sensitive hydrogel for delivery of dexamethasone, *International journal of pharmaceutics*, 389 (2010), 130-138.
- [81]. Milosavljevic, N.B., Milasinovic, N.Z., Popovic, I.V., Filipovic, J.M. ve Krusic, M.T.K., 2010, Preparation and characterization of pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid, *Polym int*, 60 (2011), 443-452.
- [82]. Chen, J., Dai, P. ve Liu, M., 2011, rapid responsive behaviors of the dual stimuli-sensitive poly(DEA-co-DMAEMA) hydrogel via comb-type grafted polymerization, *International journal of polymeric materials and polymeric biomaterials*, 61 (2012), 177-198.
- [83]. Chen Y., Xu, W., Xiong, Y., Peng, C., Liu, W., Zeng, G. ve Peng, Y., 2013, Synthesis and characterization of pH and temperature double-sensitive nanocomposite hydrogels

consisting of poly(dimethylaminoethyl methacrylate) and clay, *Journal of materials research*, 28 (10), 1394-1404.

- [84]. Wang, F.P., Zhang, J.Y., Mu, H.P., Li, W.X., Yuan, T. ve Du, X.Z, 2014, Preparation and application in drug controlled delivery of ph-sensitive p(ce-co-dmaema-co-meg) hydrogel, *Journal of applied polymer science*, 131 (40737) ,1-8.
- [85]. Panic, V.V., Spasojevic, P.M., Radoman, T.S., Dzunuzovic,E.S., Popovic, I.G. ve Velickovic, S.J., 2014, Methacrylic acid based polymer networks with a high content of unfunctionalized nanosilica: particle distribution, swelling, and rheological properties, *The Journal of physical chemistry*, 119 (2015), 610-622.
- [86]. Karthika, J.S. ve Vishalakshi, B., 2015, Novel stimuli responsive gellan gum-graft-poly(DMAEMA) hydrogel adsorbent for anionic dye, *International journal of biological macromolecules*, 81 (2015), 648-655.
- [87]. Mahida, V.P. ve Patel M.P., 2015, Superabsorbent amphoteric nanohydrogels: synthesis, characterization and dyes adsorption studies, *Chinese chemical letters*, 27 (2016), 471-474.
- [88]. Dragan, E.S. ve Cocarta, A.I., 2016, Smart macroporous ipn hydrogels responsive to ph, temperature, and ionic strength: synthesis, characterization, and evaluation of controlled release of drugs, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016), 12018-12030.
- [89]. Rivera, M.A.C., Medina, V.M.O., Jacome, L.A.B., Gonzalez., E.C., Carmona, I.D.A. ve Guzman, N.E.D., 2016, Remazol red dye removal using poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels and water absorbency studies, *Colloid polymer science*, 295 (2017), 227-236.
- [90]. Chen, J. ve Park, K., Synthesis and characterization of superporous hydrogel composites, *Journal of controlled release*, 65 (2000), 73-82.
- [91]. Lopes, C.M.A., Felisberti, M.I., 2003, Mechanical behavior and biocompatibility of poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)-gelatin IPN hydrogels, *Biomaterials*, 24 (2003) 1279-1284.
- [92]. Zhao, Y., Kang, J., Tan, T., 2006, Salt-, pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly(aspartic acid) and poly(acrylic acid), *Polymer*, 47 (2006), 7702-7710.
- [93]. Paulino, A.T., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Campase, G.M., Muniz, E.C. ve Nozaki, J., 2006, Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide, *Journal of colloid and interface science*, 301 (2006), 55-62.
- [94]. Zhai, M., Chen, Y., Yi, M. ve Ha H., 2004, Swelling behaviour of a new kind of polyampholyte hydrogel composed of dimethylaminoethyl methacrylate and acrylic acid, *Polymer international*, 53 (2004), 33-36.

- [95]. Dalaran M., Emik S., Güçlü, G., İyim, T.B. ve Özgümüş S., 2009, Removal of acidic dye from aqueous solutions using poly(DMAEMA-AMPS-HEMA) terpolymer/MMT nanocomposite hydrogels, *Polymer bulletin*, 63 (2009), 159-171.
- [96]. Bergaya, F., Detellier, C., Lambert, J.F. ve Lagaly, G., 2013. Introduction to clay polymer nanocomposites (CPN) (Chapter 13), in: Bergaya F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of clay science*, Vol5A Developments of clay science., Elsevier, UK, pp. 655-742.
- [97]. Socrates, G., (2004). *Infrared and raman characteristic group frequencies: Tables and charts*, John Wiley & Sons.
- [98]. Merle, Y., Synthetic Polyampholytes. 5. Influence of Nearest-Neighbor Interactions on Potentiometric Curves, *The Journal of physical chemistry*, Vol. 91, No. 11, 1987 3092-3098.
- [99]. Haag, S., L. ve Bernards, M., T., Polyampholyte Hydrogels in Biomedical Applications, *Gels*, 2017, 3, 41.
- [100]. Tan, B.H., Ravi, P., Tan, L.N. ve Tam, K.C., Synthesis and aqueous solution properties of sterically stabilized pH-responsive polyampholyte microgels, *Journal of colloid and interface science*, 309 (2007) 453–463.
- [101]. DOBRYNIN, A.V., COLBY, R.H. ve Rubinstein, M., Polyampholytes, *Journal of polymer science: part b: polymer physics*, Vol. 42, 3513–3538 (2004).

## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Haydar UĞUR
Doğum Yeri	Sarıyer
Doğum Tarihi	09.11.1985
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05068271987
E-Posta Adresi	Haydaru9@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	01.01.2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı
Mezuniyet Tarihi	23.01.2018

Makale ve Bildiriler	
<p>[1]. Kamber, Ö.Ş. ve Uğur, H., 2014, Mineral kartuş filtre ve mineral filtreli sürahi tasarımlarının içme suyu üzerine etkilerinin karşılaştırılması, The First International Symposium on Industrial Design Engineering (ISIDE14), 8-9 Mayıs 2014 Karabük, Karabük Üniversitesi, 184-188.</p>	
<p>[2]. Uğur, H., Düzgün, A., Gök M.K. ve Pabuccuoğlu, S., 2014, Akrilik kopolimer esaslı amfoter özellik gösteren nanokompozit hidrojellerin sentezi, 11.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014 Eskişehir, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.</p>	
<p>[3]. Maden, H., Kamber, Ö.Ş., Dipcin, E., Uğur, H., Özsanıkaya, B. ve İğneci, A., 2016, Fdm teknoloji ile üretilen prototip parçalarının hataları ve hataların önlenmesi, 3b Baskı Teknolojileri Uluslararası Sempozyumu, 5-7 Mayıs 2016 İstanbul, Pulman Istanbul Convention Center, 65-75.</p>	