



**HİDROFOBİK MONOMER İÇERİKLİ  
HİDROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Ashhan ÖZKAN**

**Eskişehir 2019**

**HİDROFOBİK MONOMER İÇERİKLİ  
HİDROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Aslıhan ÖZKAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BASINCI SAĞLIK**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Temmuz 2019**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Aslıhan ÖZKAN'ın "Hidrofobik Monomer İçerikli Hidrojel Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 22/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### Unvanı Adı Soyadı

### İmza

Üye (Tez Danışmanı): Prof. Dr. Murat ERDEM

Üye : Prof. Dr. Hayrettin TÜRK

Üye : Prof. Dr. Aysel YURT

**Prof. Dr. Murat TANIŞLI**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü**

## ÖZET

### HİDROFOBİK MONOMER İÇERİKLİ HİDROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Aslıhan ÖZKAN

Kimya Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz 2019

Danışman: Prof. Dr. Murat ERDEM

Bu tez çalışmasında, molce farklı oranlarda (%5, 10 ve 15) hidrofobik karakterli lauril metakrilat (LM) içeren *N*-vinilimidazol (VIm) esaslı kopolimer hidrojeller sentezlenmiş, elde edilen jellerin enstrümental karakterizasyonları yapılmış ve çeşitli ortamlarda şişme davranışları incelenmiştir. Hidrojellerin şişme davranışları; pH, sıcaklık ve iyonik şiddet değişkenlerine bağlı olarak sulu ortamda ve bazı organik çözücülerde incelenmiştir. LM varlığının ve miktarındaki artışın, kopolimer hidrojellerin sudaki şişme davranışını kısıtladığı, buna karşın organik çözücülere karşı ilgiyi arttırdığı görülmüştür. 25°C’de ve pH 6,2’de molce %15 LM içeren kopolimer için denge şişme oranı ( $S_{maks,d}$ ) 0,47 g su/g jel iken, bu değer aynı polimer için dimetilsülfoksit ve diklorometan çözücülerinde sırasıyla 1,67 ve 2,24 g çözücü/g jel olmuştur. Ayrıca LM varlığı jel yapısına sıcaklığa duyarlılık kazandırmış, LM içeriğine bağlı olarak sıcaklık artışı ile  $S_{maks,d}$  değerinde %32’ye varan artış sağlanmıştır. Buna karşın kopolimerlerin pH duyarlılığı homopolimere kıyasla düşük olmuştur. Tuz çözeltilerinde “salting-in” etkisi baskın olmuş, 4 farklı tip tuz çözeltisinde de iyonik şiddet artışı genelde  $S_{maks,d}$  değerini arttırmıştır. Hidrojeller,  $S_{maks,d}$  değerlerinde kayba uğramadan 5 kez tekrar şişme davranışı göstermiştir, 25°C’de ve 1440 dakika sonunda kopolimer hidrojeller LM içeriğine bağlı olarak yapılarındaki suyun %80-90’ını geri salarken, p(VIm) neredeyse tamamını kaybetmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** *N*-Vinilimidazol, Lauril metakrilat, Kopolimer hidrojel, Şişme, Karakterizasyon

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMER HYDROGELS HAVING HYDROPHOBIC COMONOMER

Aslıhan ÖZKAN

Chemistry Program

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July 2019

Supervisor: Prof. Dr. Murat ERDEM

In this thesis, *N*-vinylimidazole (VIm) based copolymeric hydrogels containing hydrophobic lauryl methacrylate (LM) with different mole ratio (5, 10 and 15%) were synthesized and characterized by various instrumental methods. Swelling experiments were carried out with respect to some parameters such as pH, temperature and ionic strength. Swelling tests were also performed in some organic solvents. It was seen that swelling capacity in aqueous media decreased with increasing LM content of the gels, while this value increased in organic solvents. While the equilibrium swelling ratio ( $S_{max,e}$ ) for the copolymer containing %15 mole LM at pH 6.2 was 0.47 g water/g gel,  $S_{max,e}$  in dimethylsulfoxide and dichloromethane were 1.67 and 2.24 g solvent/g gel, respectively. Also, the presence of LM provided thermal responsivity for copolymers. Depending on LM content,  $S_{max,e}$  increased approximately by the ratio of 32% with increasing temperature. On the contrary, pH sensitivity of the copolymers were lower than that of homopolymer. "Salting-in effect" was observed for swelling processes carried out in salt solutions and  $S_{max,e}$  generally increased with increasing ionic strength. Hydrogels showed swelling behavior 5 times without loss of  $S_{max,e}$ . In deswelling tests at 25°C, it was observed that copolymers released 80-90% of their water in 1440 minutes depending on their LM content, while homopolymer lost almost all of water in the same period.

**Keywords:** *N*-Vinylimidazole, Lauryl methacrylate, Copolymer hydrogel, Swelling, Characterization

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın konu seçiminde, hazırlanmasında ve araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarıyla gelişmeye katkıda bulunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Murat ERDEM'e,

TGA analizlerindeki desteklerinden dolayı sayın Prof. Dr. Ender SUVACI ve Pınar ŞENGÜN'e,

Deneysel çalışmalarım sırasında kıymetli bilgilerinden yararlandığım Araş. Gör. Emre AKDOĞAN'a ve birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum Fizikokimya Araştırma Laboratuvarı'ndaki tüm çalışma arkadaşlarıma,

Lisansüstü eğitimim sırasında beni cesaretlendiren ve manevi desteklerini eksik etmeyen sevgili ev arkadaşlarıma,

Eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, sevgi ve imkânlarını esirgemeyen canım aileme,

Teşekkürlerimi sunarım.

Aslıhan ÖZKAN

22/07/2019

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

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

Aslıhan ÖZKAN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI .....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Polimerler.....	2
1.1.1. Polimerizasyon mekanizmaları .....	5
1.1.2. Polimerlerde çapraz bağlanma .....	8
1.2. Hidrojeller.....	9
1.2.1. Hidrojellerin sınıflandırılması.....	11
1.2.1.1. <i>Sentez yöntemlerine göre hidrojeller</i> .....	11
1.2.1.2. <i>Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojeller</i> .....	13
1.2.1.3. <i>İçerdikleri yan gruplara göre hidrojeller</i> .....	14
1.3. Hidrojellerde Suyun Konumu.....	15
1.4. Hidrojellerin Şişme Davranışları.....	17
1.4.1. Dinamik şişme testleri .....	18
1.4.2. Hidrojellerin şişme kinetiğinin matematiksel analizi.....	19
1.5. Hidrojellerin Kullanım Alanları.....	20
1.6. p(VIm) Temelli Hidrojeller ile İlgili Literatür Çalışmaları .....	23
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
2.2. Hidrojellerin Sentezi .....	31
2.3. Enstrümental Karakterizasyon.....	32
2.4. Şişme Deneyleri .....	33
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34



<b>3.1. Hidrojellerin Sentezi</b> .....	34
<b>3.2. Enstrümental Karakterizasyon</b> .....	36
<b>3.3. Şişme Davranışları</b> .....	40
<b>3.3.1. Suda şişme</b> .....	40
<b>3.3.2. Tuz çözeltilerinde şişme</b> .....	51
<b>3.3.3. Organik çözücülerde şişme</b> .....	55
<b>3.3.4. Hidrojellerde suyu geri salma ve tekrar şişebilirlik</b> .....	60
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	63
<b>KAYNAKÇA</b> .....	66
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	72



## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1.</b> Kopolimer hidrojellerin sentezine ilişkin detaylar .....	32
<b>Çizelge 3.1.</b> Farklı pH'larda hidrojeller için yalancı ikinci dereceden kinetik parametreler .....	46
<b>Çizelge 3.2.</b> Farklı sıcaklıklarda hidrojeller için yalancı ikinci dereceden kinetik parametreler .....	47
<b>Çizelge 3.3.</b> Hidrojellerin farklı sıcaklık ve pH değerlerindeki şişme süreçleri için difüzyon parametreleri ve DSİ değerleri .....	50
<b>Çizelge 3.4.</b> Hidrojellerin bazı organik çözücülerdeki şişme süreçlerine ait yalancı ikinci dereceden kinetik parametreler .....	58
<b>Çizelge 3.5.</b> 25°C’de Farklı çözücülerdeki şişme süreçleri için difüzyon parametreleri ve DÇİ değerleri.....	59

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Poli(vinil klorür) ve poli(stiren-ko-bütadien) için tekrarlanan birimler.....	2
Şekil 1.2. Dört temel kopolimer yapısı.....	4
Şekil 1.3. Katılma polimerizasyonu ve basamak polimerizasyonunda mol kütlelerinin zamana bağlı değişimi .....	5
Şekil 1.4. Radikalik katılma polimerizasyonu.....	7
Şekil 1.5. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlanmış polimerlerin şematik gösterimi.....	9
Şekil 1.6. Zincir uzunluğu, dallanma ve çapraz bağlanmanın polimerlerin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi .....	9
Şekil 1.7. Hidrojel morfolojisi.....	10
Şekil 1.8. Hidrojellerin sınıflandırılması .....	11
Şekil 1.9. Katyonik ve anyonik hidrojellerin şematik gösterimi .....	15
Şekil 1.10. İyonik olmayan nano şerit yapısı.....	15
Şekil 1.11. Şişmiş hidrojel yapısının şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.12. Durum II ve Süper Durum difüzyon mekanizmaları.....	17
Şekil 1.13. Hidrojellerin çeşitli uygulama alanları .....	21
Şekil 2.1. Hidrojellerin eldesinde kullanılan monomerler ve başlatıcının kimyasal yapıları .....	31
Şekil 3.1. Kopolimer hidrojel sentezi ve bu jellerin olası yapıları .....	35
Şekil 3.2. Hidrojellere ait FTIR spektrumları.....	36
Şekil 3.3. Hidrojellere ait termogramlar .....	37
Şekil 3.4. Hidrojellere ait SEM görüntüleri.....	39
Şekil 3.5. pH 6,2'de, 25°C'de hidrojeller için şişme oranının zamana bağlı değişimi ...	41
Şekil 3.6. 25°C'de hidrojeller için denge şişme oranının pH'a bağlı değişimi .....	43
Şekil 3.7. pH 6,2'de hidrojeller için denge şişme oranının sıcaklığa bağlı değişimi .....	43
Şekil 3.8. 25°C'de, pH 6,2'deki şişme süreçleri için yalancı ikinci derece kinetik grafiği.....	45
Şekil 3.9. 25°C'de başlangıç şişme hızının pH'a bağlılığı .....	46

<b>Şekil 3.10.</b> pH 6,2’de başlangıç şişme hızının sıcaklığa bağlılığı .....	47
<b>Şekil 3.11.</b> 25°C’de, pH 6,2’de hidrojeller için lnF-lnt grafiği.....	48
<b>Şekil 3.12.</b> 25°C’de DSİ değerlerinin polimer türüne ve pH’a bağlılığı .....	49
<b>Şekil 3.13.</b> pH 6,2’de DSİ değerlerinin polimer türüne ve sıcaklığa bağlılığı .....	49
<b>Şekil 3.14.</b> 25°C’de NaCl çözeltilerinde şişme oranının zamana bağlı değişimi .....	52
<b>Şekil 3.15.</b> 25°C’de CaCl <sub>2</sub> çözeltilerinde şişme oranının zamana bağlı değişimi .....	52
<b>Şekil 3.16.</b> 25°C’de KCl çözeltilerinde şişme oranının zamana bağlı değişimi .....	53
<b>Şekil 3.17.</b> 25°C’de AlCl <sub>3</sub> çözeltilerinde şişme oranının zamana bağlı değişimi.....	53
<b>Şekil 3.18.</b> 25°C’de T’de şişme oranının zamana bağlı değişimi .....	56
<b>Şekil 3.19.</b> 25°C’de THF’de şişme oranının zamana bağlı değişimi.....	56
<b>Şekil 3.20.</b> 25°C’de DMSO’de şişme oranının zamana bağlı değişimi.....	57
<b>Şekil 3.21.</b> 25°C’de Diklorometan’da şişme oranının zamana bağlı değişimi .....	57
<b>Şekil 3.22.</b> 25°C’de DCM’de şişme için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği.....	58
<b>Şekil 3.23.</b> 25°C’de Diklorometan’da şişme için lnF-lnt grafiği .....	59
<b>Şekil 3.24.</b> 25°C’de su geri salma süreçleri için S-t ve %Geri salma-t grafikleri.....	61
<b>Şekil 3.25.</b> 25°C’de, pH 6,2’de hidrojellerin tekrar şişebilirliği.....	62

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	: 2,2'-Azo- <i>bis</i> -izobütironitril
BAAm	: <i>N,N'</i> -Metilenbisakrilamid
DCM	: Diklorometan
<i>DÇİ</i>	: Dengede çözücü içeriği (Organik çözücüler için)
DMSO	: Dimetilsülfoksit
<i>DSİ</i>	: Dengede su içeriği
<i>F</i>	: Şişme kesri
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi
IPN	: Interpenetrating Polymer Networks
<i>k</i>	: Difüzyon sabiti
<i>k<sub>s</sub></i>	: Şişme hız sabiti
LM	: Lauril metakrilat
<i>M<sub>0</sub></i>	: Kuru hidrojel kütlesi
<i>M<sub>d</sub></i>	: Dengedeki şişmiş hidrojin kütlesi
<i>M<sub>t</sub></i>	: <i>t</i> anındaki şişmiş hidrojin kütlesi
<i>n</i>	: Difüzyon üsteli
p(VIm)	: poli( <i>N</i> -Vinilimidazol)
<i>r<sub>0</sub></i>	: Başlangıç şişme hızı
<i>R<sub>difüzyon</sub></i>	: Difüzyon hızı
<i>R<sub>gevşeme</sub></i>	: Gevşeme hızı
<i>S</i>	: Şişme oranı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<i>S<sub>maks,d</sub></i>	: Denge şişme oranı
<i>S<sub>maks,t</sub></i>	: Teorik denge şişme oranı
T	: Toluen
<i>T<sub>g</sub></i>	: Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur

## 1. GİRİŞ

Hidrojeller yapısal bütünlüklerini kaybetmeden önemli miktarda su ya da çözücü absorplayabilen polimer yapılardır. Kütlelerinin %20'sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahiptirler. Çapraz bağlı, üç boyutlu ağ örgüsüne sahip, homopolimer, kopolimer, terpolimer, graft vb. yapıdadırlar. Hidrojeller, su sever olmaları nedeniyle hidrofilik polimerler olarak da adlandırılırlar. Hidrojeller çoğunlukla, iki bileşenli bir sistem olarak tanımlanır; buradaki bileşenlerden biri, çapraz bağlı yapısından dolayı suda şişebilen hidrofilik polimer, ikincisi ise sudur. Bu sistemler suyun içinde belli bir denge durumuna kadar şişebilir ve orijinal şeklini koruyabilir. Bu materyallerin hidrofilikliği yapılarında  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH_2$  ve  $-SO_3H$  gibi su seven grupların varlığından kaynaklanmaktadır. Bazı uyaranlara karşı duyarlı komonomerleri, ağ yapının omurgasına veya yan gruplar halinde jel yapısına dahil edilerek duyarlı özelliklere sahip hidrojeller hazırlamak mümkündür. Hidrojellerde ani hacim değişikliklerine neden olan en yaygın çevresel faktörler pH, sıcaklık, elektrik alanı, iyonik şiddet ve tuz türüdür (Wu ve Li, 2013; Escobar vd., 2004).

Hidrojeller kendilerine özgü şişme/büzüşme davranışları, çevresel etkilere cevap oluşturabilecek şekilde tasarlanabilmeleri, canlı dokulara çok benzer fiziksel yapıda olmaları ve yanı sıra biyo-uyumlu olmaları gibi ilginç özellikleri ile kendi başına bir araştırma alanı olmakla birlikte, geniş kullanım alanına sahip ve yeni uygulama alanı olma ihtimali taşıyan keşfedilmiş ve hala keşfedilmekte olan özellikleri ile önemli bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. Çeşitli alanlardaki kullanımları hidrojellerin farklı özelliklerini geliştirmeyi gerektirmektedir. Bazı uygulamalar mekanik olarak dirençli hidrojelleri, bazıları hızlı cevap verebilen hidrojelleri gerektirirken, bazı kullanım alanları ise hem hızlı cevap verebilen hem de mekanik direnci yüksek hidrojellere ihtiyaç duymaktadır (Harikumar vd., 2012; Kopeček, 2007).

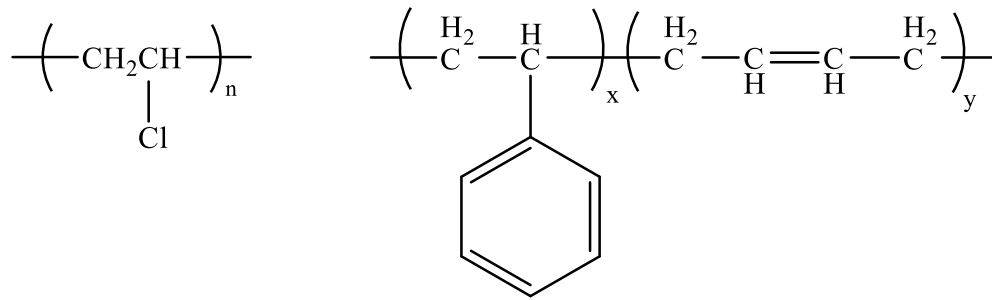
Mekanik gereç olarak hidrojel kullanımı, düşük mekanik dirençleri nedeniyle malzemenin uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır. Hidrojeller genellikle yapısının en az %50'si sudan oluşan polimerik ağ yapılara sahiptirler. Su içerisinde yüksek derecede şişen hidrojeller genellikle çok kırılğındırlar. Bu durum pek çok araştırmacıya hidrojeller için mekanik dayanıksızlığın kaçınılmaz olduğunu düşündürmektedir. Suda çözünebilir polimerlerin hidrofobik gruplar kullanılarak modifiye edilmesi ile elde edilen hidrofobik olarak modifiye edilmiş polimerler son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Hidrofobik bağların varlığı hidrojele dış uyarılara karşı cevap verebilme

özelliğini katarak, bu hidrojelere akıllı materyaller sınıfına sokmaktadır (Zarzycki, 1988; Bonn vd., 1998; Samal vd., 2014).

Bu tez çalışmasında, ilk olarak *N*-vinilimidazol (VIm) ile 12 karbonlu dodesil alkil fonksiyonelliğine sahip lauril metakrilat (LM) kullanılarak farklı bileşimlerde kopolimer hidrojelere sentezlenmiş, elde edilen yapılar FTIR, SEM ve TGA ile karakterize edilmiş, sulu ortamlarda ve çeşitli organik çözücülerde şişme davranışları incelenmiştir. Hidrojellerin sulu ortamdaki dinamik şişme davranışları pH, sıcaklık, iyonik şiddet değişkenlerine bağlı olarak değerlendirilmiştir. Jeller, hidrofobik LM'nin kopolimer içindeki oranına göre farklı şişme davranışları ortaya koymuştur.

### 1.1. Polimerler

Polimerler; çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az ya da çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül kütleli, doğal veya sentetik makro yapılardır. Monomer olarak adlandırılan küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimeleri sonucu birbirleriyle kovalent bağlar yaparak polimerleri oluştururlar. Polimer molekülünü/zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleriyle olan etkileşimleri polimerin özelliklerinde belirleyici ana etkenlerdir. Tekrarlanan birim yapısı polimeri oluşturan monomer(ler)e bağlı olarak çeşitlilik gösterebilir. Örneğin, poli(vinil klorür), tek tip monomer birimlerinden oluşur ve bu polimer günlük hayatta çok çeşitli plastik borular ve elektrik kabloları oluşturmak için kullanılmaktadır (Saçak, 2015; Pişkin, 1987). Şekil 1.1'de vinil klorür monomerinden oluşan homopolimer poli(vinil klorür) ile stiren ve bütadien monomerlerinden oluşan kopolimer poli(stiren-ko-bütadien) yapılarına ilişkin tekrarlanan birimler verilmiştir.



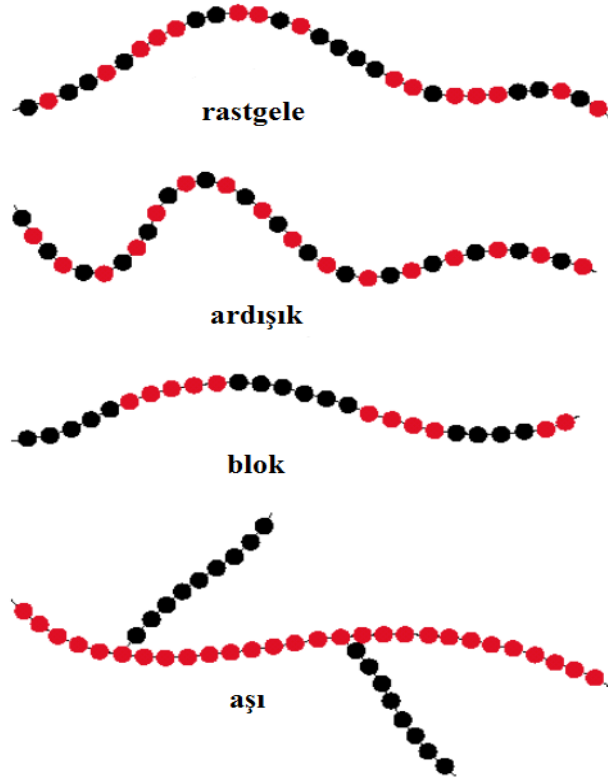
Şekil 1.1. Poli(vinil klorür) ve poli(stiren-ko-bütadien) için tekrarlanan birimler (Saçak, 2015)

Polimerler kolay işlenebilirlikleri, hafif oluşları, korozyona karşı dayanıklı olmaları, mekanik ve fiziksel özelliklerinin yeterli/iyi olması, düşük ısı iletimleri (ısı yalıtımı), estetik görünüme sahip olmaları ve esneklikleri nedeniyle üstün özellikli malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; başta tıp, tekstil, otomotiv ve beyaz eşya sektörü olmak üzere birçok alanda üreticilerin ve araştırmacıların ilgisini çeken malzemelerdir (Pişkin, 1987; Saçak, 2015).

Polimerler çok yönlü uygulamalara sahiptir. Bunlar; yapıştırıcılar, köpükler, kompozitler, elektronik cihazlar, ambalaj malzemeleri, tekstil ve endüstriyel elyaflar, optik cihazlar, yüksek teknoloji seramikler için kaplamalar, biyomedikal cihazlar ve öncüllerine kadar uzanır. Tercih edilen uygulamaya bağlı olarak, üstün özelliklerden yararlanmak için polimerlerin kimyası, dolayısıyla da özellikleri değiştirilebilir (Vendan vd., 2019).

“Polimer” kelimesi klasik Yunancadan gelmektedir, poli “çok” ve mer “parça” anlamına gelir. Polimerler çok yüksek moleküler ağırlıklara (10000-1000000 g/mol arasında) sahiptir. Polimerler, monomerlerin kimyasal reaksiyonuyla elde edilirler. Doğadaki bu işlem, doğal polimerlerin oluşumuyla sonuçlanırken, sentetik polimerler insan yapımıdır. Polimerin tekrarlanan biriminin yapısı, polimerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğuna yönelik ön bilgi verir. Polimerler yapılarına göre homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılır (Saçak, 2015; Namazi, 2017). *Homopolimerler* tek tip monomerden oluşan en basit polimer türüdür.  $X-(F)_m-Y$  ile gösterilirler. F tekrarlanan birim, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan atomları veya atom gruplarını,  $m$  tekrarlanan birim sayısını göstermektedir (Uzluk, 2008). *Kopolimerler* iki veya daha fazla farklı tip monomerin bir araya gelerek oluşturduğu polimerlerdir. Uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyon mekanizması, A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini etkilemektedir. Kopolimerler, monomerlerin zincirde diziliş biçimine göre kendi içlerinde gruplandırılabilirler (Beşergil, 2008; Saçak, 2015).





Şekil 1.2. Dört temel kopolimer yapısı (http-1)

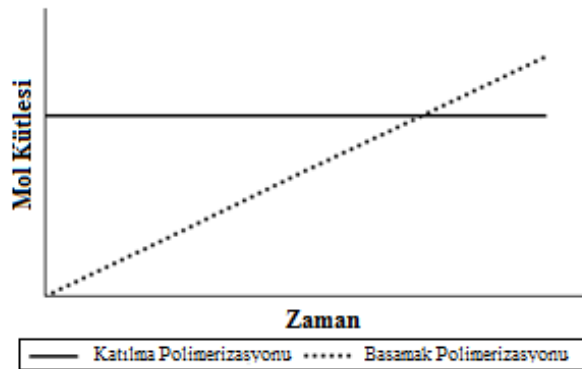
*Rastgele kopolimerlerde*, A ve B monomer birimlerinin polimer zincirindeki sıralanmasında belirli bir düzen yoktur. Rastgele kopolimerlerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır. *Ardışık kopolimerlerde*, A ve B monomer birimleri polimer zincirinde periyodik olarak belli bir düzende sıralanır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır. *Blok kopolimerler*, kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından kovalent bağ ile birbirine bağlanması ile oluşur. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerine benzerdir. *Aşı kopolimerler*, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktaları az ya da çok olabilir. Aşı kopolimerlerinin özellikleri, genelde, homopolimerlerinin özellikleri arasındadır (Saçak, 2015).

### 1.1.1. Polimerizasyon mekanizmaları

Monomer moleküllerinden başlayarak polimer zincirlerinin oluşmasına yol açan reaksiyonlara polimerleşme veya polimerizasyon reaksiyonları denir. Farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılarak farklı polimerler elde edilmektedir. 1929'da W.H. Carothers polimerleri/polimerizasyon reaksiyonlarını; genel işleyiş mekanizmaları açısından iki grup altında toplamıştır:

- Katılma (Zincir) Polimerizasyonu
- Basamak (Kondenzasyon) Polimerizasyonu

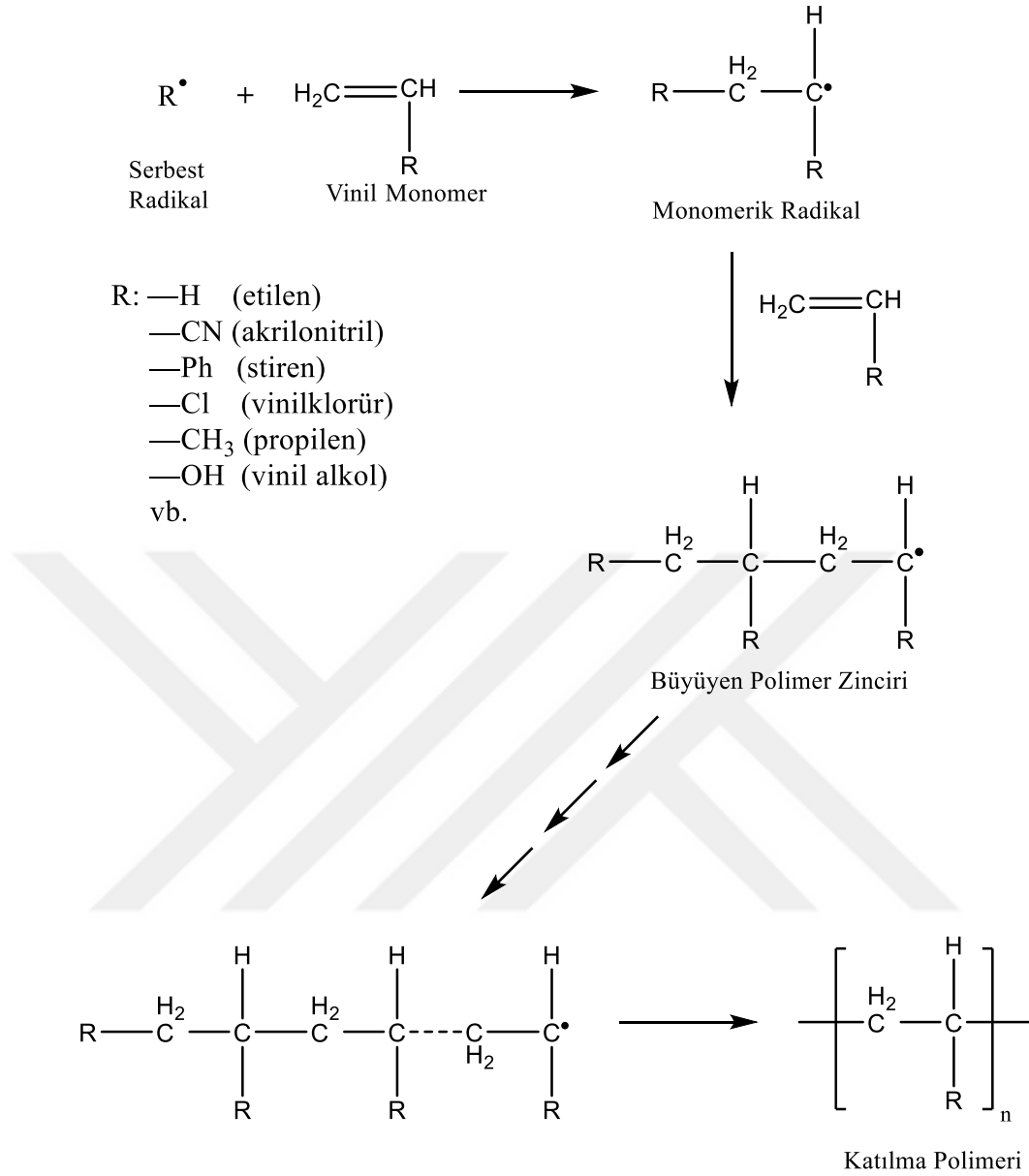
Basamak polimerizasyonu üzerinden elde edilen polimere kondenzasyon polimeri, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimere katılma veya zincir polimeri denir. Kondenzasyon polimerleri; kondenzasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması gibi organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içinde en çok kullanılanı kondenzasyon tepkimeleridir, bu nedenle basamaklı polimerizasyon yerine kondenzasyon polimerizasyonu kavramı sıklıkla kullanılmaktadır. Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel (en az iki fonksiyonel gruba sahip) monomerlerin genellikle  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $HCl$  gibi küçük bir molekülü ürün olarak vererek reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin en az iki fonksiyonel grup içermesi gerekliliğidir.  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  gibi fonksiyonel gruplara sahip monomerler esterleşme, amidleşme vb. reaksiyonlarla kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Kondenzasyon polimerizasyonunda polimer zincirlerinin büyümeleri adım adım ve yavaş bir şekilde gerçekleşir. Benzer tepkimelerin tekrarı ile zincirler büyümeyi sürdürür ve yüksek mol kütleli polimer polimerizasyon sürecinin sonuna doğru elde edilir (Saçak, 2015).



Şekil 1.3. Katılma polimerizasyonu ve basamak polimerizasyonunda mol kütleinin zamana bağlı değişimi (Saçak, 2015)

*Katılma polimerizasyonunda* monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer, hızla katılırlar ve polimer zincirlerinin oluşması yani bir zincir için polimerizasyonun tamamlanması saniyeden daha az sürede gerçekleşir. Ancak polimerizasyon sürecinde oluşan polimer zincirlerinin molekül kütlesi fazla değişmez. Polimerizasyon genellikle yapısında  $\pi$ -bağları bulunduran monomerler üzerinden gerçekleşir. Monomerlerdeki  $\pi$ -bağının kopmasıyla polimerleşme reaksiyonu başlar ve monomerler kendi aralarında kimyasal bağlar oluşturarak polimeri oluşturur. Katılma polimerizasyonunda, genel formülü  $CH_2=CR_1R_2$  olan; etilen, izobütülen, akrilonitril, stiren gibi doymamış bağlar içeren monomerlerdeki çift bağ, başlatıcı molekülün saldırısı ile kırılır ve bir nükleofil, elektrofil veya radikal oluşur. Monomerler doğrudan birbirine katılarak polimer zincirlerini oluştururlar. Büyüme tepkimeleri yalnızca aktif zincirler ile monomer molekülleri arasında gerçekleşir. Tüm bu süreçte polimer zinciri çok kısa sürede (saniyeler içinde) yüksek mol kütlesine ulaşır ve genellikle ara ürün oluşmaz. Katılma polimerizasyonunda zincir büyümesi ve sonlanması birlikte ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yüksek mol kütleli polimer zincirleri ile monomer molekülleri bir arada bulunur. Zamanla monomer-polimer dönüşümü polimer lehine artar, ancak oluşan polimerin mol kütlesi ciddi boyutta değişmez (Saçak, 2015; Demirbel, 2011; Pişkin, 1987).

Şekil 1.4'de, vinil monomerleri için radikalik katılma polimerizasyonunu gösterilmektedir. Başlatıcı molekülünden elde edilen radikal, vinil monomeri ile  $\pi$ -elektronları üzerinden birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Reaksiyonun bu aşaması başlama basamağıdır. Çoğalma basamağında, ikinci bir monomer, başlama basamağında oluşmuş radikalik aktif merkeze benzer biçimde katılır ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif moleküle art arda katılmasıyla ilerler. Sonlanma basamağında ise aktif polimer zincirleri sonlanma reaksiyonları adı verilen reaksiyonlarla aktifliklerini kaybederler. Bir sonlanma reaksiyonu, aktif iki zincirin uçlarındaki radikaller üzerinden birleşmesiyle olabileceği gibi, aktif zincirlerden birinden diğerine bir atomun aktarılması ile de olabilir. Sonuçta; monomer katma yeteneği olmayan ve birleşen zincirlere kıyasla daha uzun bir ölü polimer zinciri oluşur. Diğer yandan polimerizasyon sırasında aktif zincirlerin, başlatıcı, çözücü ve ölü polimer zincirleriyle de reaksiyona girip aktifliklerini kaybedebilecekleri (zincir transfer reaksiyonları) unutulmamalıdır (Saçak, 2015).



**Şekil 1.4.** Radikalik katılma polimerizasyonu (Saçak, 2015)

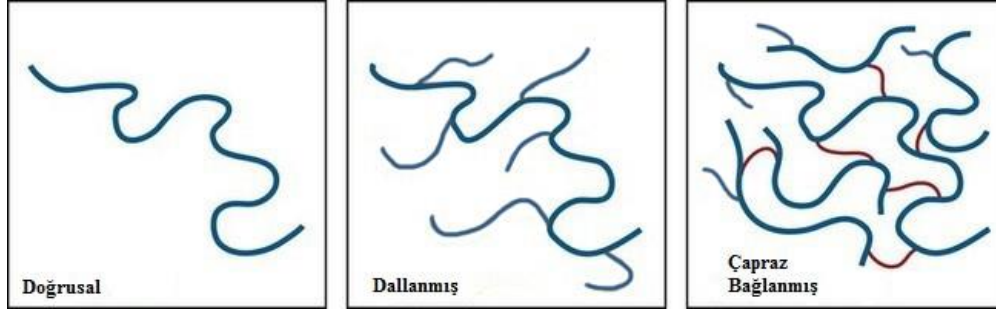
Katılma polimerizasyonu, daha önce ifade edilen radikalik aktif merkezler üzerinden gerçekleşebileceği gibi anyonik ve katyonik aktif konumlar tarafından da yürütülebilir. Serbest radikallerden faydalanarak başlatılan katılma polimerizasyonuna radikalik katılma polimerizasyonu ya da serbest radikal polimerizasyon denir. Başlatıcı olarak isimlendirilen bu radikalik maddeleri oluşturmak için genellikle bazı peroksit ve diazo bileşikleri kullanılır. Peroksit veya hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları da bu amaçla kullanılan redoks başlatıcılarıdır.

İyonik katılma polimerizasyonu, zincir büyümesini sağlayan aktif merkez bir karbonyum iyonu ise katyonik katılma polimerizasyonu, bir karbanyon ise anyonik

katılma polimerizasyonu olarak isimlendirilir. Bir monomerin iyonik yöntemle polimerleşip polimerleşmeyeceği, monomer üzerindeki yan grubun ( $-R$ ) kimyasal yapısına yakından bağlıdır. Yan grubun çift bağ elektron yoğunluğu üzerine etkisi ve oluşacak anyon ya da katyonu kararlı kılma yeteneği, polimerizasyonun tipini belirler. Yan grup, siyano ve karbonil (ester, keton, asit veya aldehit) gibi elektron çekici özellikte ise, karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğunu azaltarak, monomerin anyonik polimerleşmeye eğilimli olmasına neden olur. Monomerde; alkoksi, alkil, alkenil, 1,1-dialkil, fenil türü elektron itici yan grupların bulunması, karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğunu artırarak monomerin katyonik polimerizasyona eğilimli olmasına neden olur. Büyümekte olan zincirin anyonik veya katyonik son gruplarının kararlı olabilmesi çok kesin koşulları gerektirdiğinden iyonik polimerizasyon seçimli bir olaydır. Bu nedenle, iyonik polimerizasyonun endüstrideki uygulama sıklığı serbest radikal polimerizasyonuna göre oldukça azdır (Saçak, 2015).

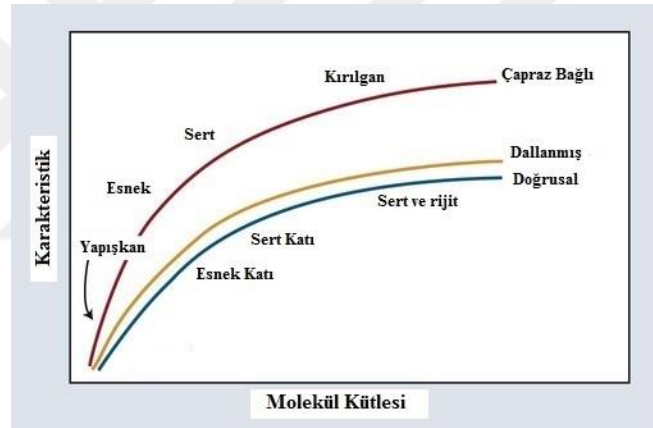
### **1.1.2. Polimerlerde çapraz bağlanma**

Polimer zincirleri, doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı durumda bulunabilirler. Çapraz bağ, bulunduğu ana zincire benzer türde ya da kullanılan çapraz bağlayıcı nedeni ile farklı türde olabilir. Doğrusal ve dallanmış polimerlerin zincirleri arasında kovalent bağ düzeyinde bir etkileşim bulunmaz bu nedenle yapılarında buldukları monomere bağlı olarak polar ya da apolar çözücülerde çözünürler. Fakat çapraz bağlı polimerlerde ana zincirler, birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla yani kovalent bağlarla bağlıdırlar. Çapraz bağlı polimer olarak adlandırılan bu polimerlerde çapraz bağın yoğun olması ağ-yapılı polimer yapısının oluşumuna neden olur. Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birilerine kovalent bağlarla bağlı oldukları için sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler fakat, uygun bir çözücüde bir süre bekletildiğinde çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak şişme özelliği gösterirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğuyla ters orantılı olup, yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücünden neredeyse etkilenmez. Şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler jel olarak tanımlanırlar (Gnanou ve Fontanille, 2008; Saçak, 2015). Şekil 1.5 ve 1.6'da doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlanmış polimerler için sırasıyla bir şematik gösterim ve mekanik/fiziksel özelliklerinin değişimine ilişkin görseller paylaşılmıştır.



Şekil 1.5. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlanmış polimerlerin şematik gösterimi (http-2)

Polimer zinciri uzadıkça, yani mol kütlesi arttıkça zincirler arasındaki ikincil etkileşim kuvvetleri artar, böylece, mekanik ve diğer fiziksel özelliklerin değerleri yükselir, polimerik malzemenin biçimini bozmak (şekil vermek) giderek zorlaşır (http-2).

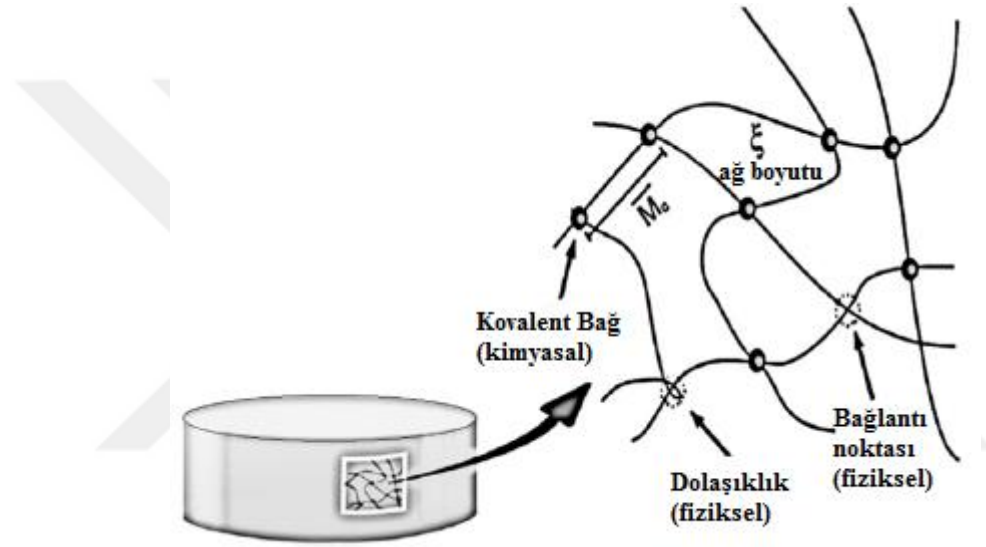


Şekil 1.6. Zincir uzunluğu, dallanma ve çapraz bağlanmanın polimerlerin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi (http-2)

## 1.2. Hidrojeller

Hidrojeller, su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı, üç boyutlu ağ yapılı homopolimer veya kopolimer yapılar olarak tanımlanmaktadır (Şekil 1.7). Hidrojellerin su tutucu özelliği esas olarak yapılarında bulunan  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CONH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  gibi hidrofilik gruplardan kaynaklanırken, çözünme direnci zincirler arasındaki çapraz bağlardan kaynaklanmaktadır. Hidrojellerde çapraz bağlanma gerekli mekanik dayanımı ve fiziksel bütünlüğü de sağlamaktadır. Böylece hidrojeller çözünmeden termodinamik olarak uyumluluk gösterdikleri su veya biyolojik sıvıları absorplayabilmekte ve şişmiş hale gelebilmektedir. Hidrojeller kendi ağırlıklarının %20'sinden fazla su tutabilme kapasitesine sahiptirler. Kütlece %95'den

daha fazla su tutabilen jeller süper absorban hidrojeller olarak adlandırılmaktadır. Fazla miktardaki su içeriklerinden dolayı doğal dokulara çok benzer esneklik derecesine sahiptirler. Çok miktarda su veya biyolojik sıvı tutabilmeleri ve biyo-uyumlulukları yüksek materyaller olması, bunları yapay organ yapımı, kontakt lens, yapay kornea, sentetik kıkırdak, kontrollü salma sistemleri, ağır metal/boyar madde uzaklaştırma, tarım ilaçlarını kontrollü salma gibi çeşitli uygulamalar için ideal malzemeler haline getirmektedir (Singhal ve Gupta, 2016; Ullah vd., 2015; Ahmed, 2015; Hoffman, 2012; Singh vd., 2010).



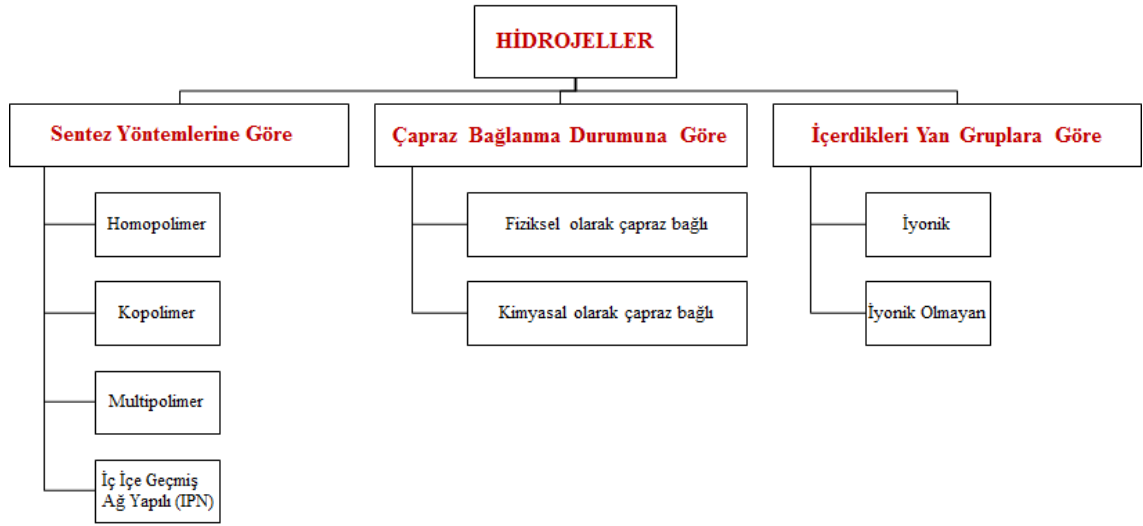
Şekil 1.7. Hidrojel morfolojisi (Ullah vd., 2015)

Hidrojellerin üç boyutlu ağ yapısı zincirler arası kimyasal bağlar ile sağlanabildiği gibi, iyonik etkileşim, hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi ikincil etkileşimler aracılığıyla da oluşturulabilir. Bunlardan ilki kimyasal çapraz bağ olarak isimlendirilirken, ikincisi fiziksel çapraz bağ olarak adlandırılır. Hidrojeller; yapılarındaki kimyasal veya fiziksel çapraz bağlar nedeniyle suda veya bir çözücünde çözünmezler. Bu bağlardan daha zayıf olan van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı ile bir arada bulunan yapılar da çapraz bağ gibi davranarak hidrojel davranışı gösterir ve suda çözünmezler. Hidrofobik etkileşimler ise fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimler olduğundan jelin şişme davranışını doğrudan etkilemektedir. Fiziksel çapraz bağlı jellerin dış çevre koşullarına fazlaca bağlı oldukları bilinmektedir. Hidrojeller dış çevreye bağlı olarak belirgin bir şekilde “şişme-büzüşme” davranışı gösterebilirler. Dış çevrede meydana gelen pH, sıcaklık, iyonik şiddet, çözücü bileşimi ve

elektromanyetik/elektrik alan değişimleri ile birlikte davranış değişiklikleri gösteren bu yapılar “uyarı-cevap polimerleri” olarak da adlandırılırlar (Peppas vd., 2000; Hoffman, 2012; Ahmed, 2015).

### 1.2.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojeller birçok kritere göre kategorize edilebilmekle birlikte kabaca, sentez yöntemlerine, çapraz bağlanma durumlarına ve içerdikleri yan gruplara bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma Şekil 1.8’de şematik olarak gösterilmiş ve önemli hidrojel türlerinden bazıları alt başlıklar halinde açıklanmıştır.



Şekil 1.8. Hidrojellerin sınıflandırılması

#### 1.2.1.1. Sentez yöntemlerine göre hidrojeller

Sentez yöntemlerine göre hidrojeller homopolimerler, kopolimerler, multipolimerler ve IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı, interpenetrating polymer networks, IPN) hidrojeller olmak üzere 4’e ayrılmaktadır.

##### *Homopolimer hidrojeller*

Homopolimer hidrojeller, tek tip hidrofilik monomerden elde edilen çapraz bağlı yapılardır. Homopolimer hidrojeller mekanik olarak kopolimer hidrojellere kıyasla daha zayıftırlar. Çeşitli biyomedikal uygulamaların gerekliliklerini tam olarak karşılayamayabilirler. Bu durumda, homopolimer içeriğindeki çapraz bağlayıcı miktarı



değiştirilerek mekanik kararlılığı arttırılabilir ya da kopolimer bir yapı tercih edilebilir. Homopolimer hidrojel, yumuşak kontakt lens yapımı ve kontrollü ilaç salma sistemleri gibi önemli uygulama alanlarına sahiptir. Poli(*N*-izopropilakrilamid) (PNIPAM), poli(vinil alkol) (PVA), poli(akrilamid) (PAAm) ve poli(etilen glikol) (PEG) homopolimer hidrojelere örnek verilebilir (Singhal ve Gupta, 2016).

#### *Kopolimer hidrojel*

Kopolimer hidrojel iki farklı tip monomerden oluşur ve içerdiği monomerlerden en az biri hidrofiliktir. Hidrofilik monomer, hidrojin şişme özelliğinden sorumludur. Kopolimer hidrojel, genellikle, uygun bir çözücü varlığında, bir başlatıcı, polimerleşecek monomerler ve yine polimerleşebilen en az iki fonksiyonel gruba sahip bir çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanır. Bu tip hidrojel, iyonik etkileşimler, zincirler arası hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları, vb. gibi çeşitli ikincil etkileşimler ile fiziksel olarak da çapraz bağlanabilir. Poli(etilen glikol)-poli(*N*-izopropilakrilamid) (PEG-PNIPAM), poli(laktik asit)-poli(etilen glikol) (PLA-PEG), poli(akrilamid-ko-akrilik asit) [p(AAm-ko-AAc)], poli(*N*-vinilpirolidon-ko-akrilik asit) [p(NVP-ko-AAc)] kopolimer hidrojelere örnek gösterilebilir (Singhal ve Gupta, 2016).

#### *Multipolimer hidrojel*

Multipolimer hidrojel üç veya daha fazla monomerin polimerizasyonu ile hazırlanmaktadır. Homopolimer veya kopolimer hidrojel, mekanik özellikleri zayıf kalabilmekte ve bu durum kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Bu durumun üstesinden gelmek, yüksek mekanik mukavemete sahip ve genel hidrojel yapısını iyileştirecek çok bileşenli multipolimer hidrojel hazırlayarak mümkün olmaktadır. Bu tür hidrojel, hem pH'a hem de sıcaklığa duyarlı olan poli(*N*-izopropilakrilamid-akrilik asit-2-hidroksietil metakrilat) [p(NIPAAm-AA-HEMA)] ve poli(sodyum akrilat-*N*-izopropil akrilamid-akrilamid) [p(SA-NIPAAm-AAm)] hidrojel, örnek olarak verilebilir (Singhal ve Gupta, 2016; Swami, 2004).

#### *İç içe geçmiş ağ yapıli hidrojel (Interpenetrating polymer network, IPN)*

Tek tip ağ yapıya sahip homopolimer hidrojel, zayıf mekanik özelliklere sahip olabilirler ve şişme sürecinde yavaş tepki verebilirler. Mekanik mukavemeti ve

şişme/büzüşme tepkisini arttırmak için IPN'ler, yani çoklu ağ yapılar tasarlanmıştır. IPN'ler geleneksel olarak, en az biri diğerinin varlığında sentezlenen ağ yapılı (çapraz bağlı) iki polimerin kombinasyonu olarak tanımlanmaktadır. Genellikle önceden oluşturulmuş bir hidrojel bir polimerizasyon çözeltisine batırılması ve sonrasında polimerizasyonun gerçekleştirilmesi şeklinde elde edilirler. İki polimerik örgünün birbiriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırır/destekler, faz oluşumunu engeller. Ayrıca IPN oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşumu sağlanabilir. IPN yapısında hidrofobik ikinci bir polimerin kullanımı hidrojin mekanik dayanıklılığını artırır. Geleneksel hidrojellere kıyasla daha iyi mekanik özelliklere sahip olmaları ve kontrol edilebilir fiziksel/kimyasal özellikleri IPN sistemleri ön plana çıkarmaktadır.

Doğrusal bir polimerin çapraz bağlı başka bir polimer ağına difüze olması durumunda yarı-iç içe geçmiş ağ yapılı (semi-IPN) polimer yapıları elde edilir. Bu tür hidrojellerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağ veya kimyasal bağ yapmaksızın yer alırlar. Yarı-IPN hidrojeller, iç içe geçen doğrusal ağın esnekliğinden dolayı pH veya sıcaklık değişimine hızlı şekilde şişme veya büzüşme tepkisi gösterebilirler, gözenek boyutlarının değiştirilebilir oluşu kontrollü ilaç salma uygulamalarında fayda sağlamaktadır. Kitosan ve türevleri gibi polisakkaritler, PVA, PEG ve poli(metakrilik asit) (PMMA) gibi polimerlerden IPN ve yarı-IPN hidrojeller elde edilebilir (Dragan, 2014; Das, 2013; Peppas vd., 2000; Swami, 2004).

#### **1.2.1.2. Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojeller**

Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojeller iki kategoriye ayrılır: fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojeller ve kimyasal olarak çapraz bağlanmış hidrojeller (Varaprasad vd., 2017).

##### *Fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojeller*

Fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojeller iyonik etkileşim, hidrojen bağı, van der Waals etkileşimi, koordinasyon bağı, hidrofobik etkileşim gibi fiziksel etkileşimlerin neden olduğu çapraz bağlanmalar sonucu oluşmaktadır. Bu tür hidrojeller ortamdaki değişikliklere bağlı olarak homojen bir çözelti oluştururlar ve başlangıç koşullarına dönüldüğünde yeniden jelleşirler. Bu davranışları nedeniyle tersinir jeller olarak da bilinmektedirler. Tersinir jeller, üretim kolaylıkları ve sentez süreçlerinde

çapraz bağlayıcı kullanılmaması gibi avantajlarından dolayı özellikle gıda, farmasötik ve biyomedikal uygulamalarda büyük ilgi görmektedir. Fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojel­ler kovalent çapraz bağlanmalar içermediğinden kısa süreler için ağ yapılı karakter sergileyebilirler, jellerin çözünmesi farklı tip polimer zincirleri arasındaki fiziksel etkileşimler ile önlenmektedir. Kitosan ve aljinat iyonik etkileşimlerle çapraz bağlanan polimerlere örnek olarak verilebilir. (Varaprasad vd., 2017; Pal vd., 2009).

#### *Kimyasal olarak çapraz bağlanmış hidrojel­ler*

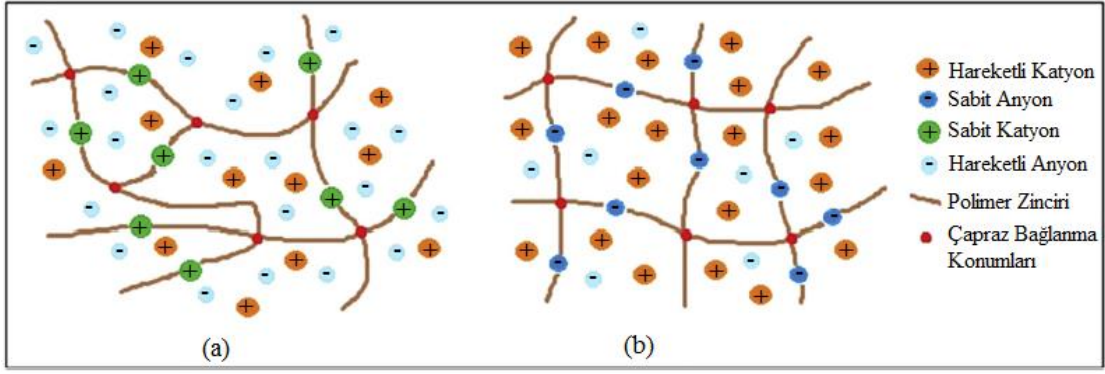
Kimyasal olarak çapraz bağlanmış hidrojel­lerde, polimer zincirleri kovalent bağlar ile birbirine bağlanmıştır. Kimyasal çapraz bağlı jeller kalıcı birleşim noktalarına sahiptirler, bu nedenle kararlıdır. Sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile çözünmedikleri için tersinmez jeller olarak da bilinirler. Kontrollü ilaç salma uygulamalarında yaygın olarak kullanılan poli(2-hidroksietil metakrilat) [p(HEMA)] hidrojel­leri tersinmez jellere örnek olarak verilebilir (Varaprasad vd., 2017; Singh vd., 2010).

#### **1.2.1.3. İçerdikleri yan gruplara göre hidrojel­ler**

Elektriksel yükleri bakımından hidrojel­ler iyonik ve iyonik olmayan (nötral) hidrojel­ler olarak ikiye ayrılır.

#### *İyonik hidrojel­ler*

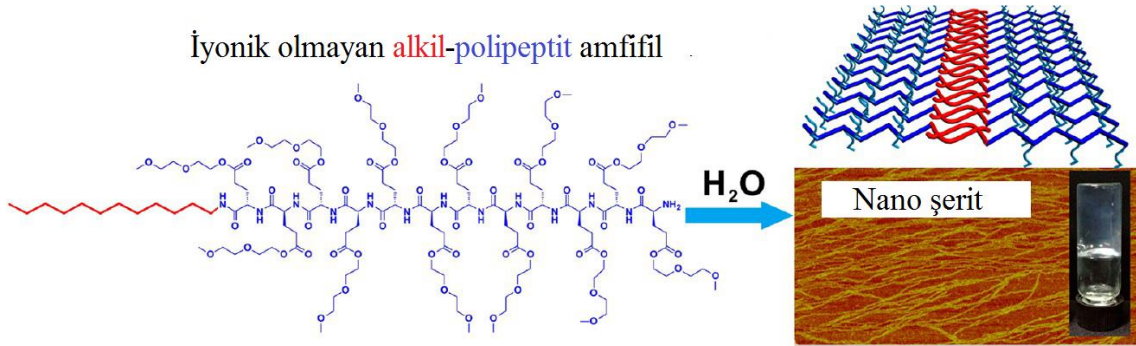
Polimer zincirlerinin pozitif ya da negatif yüklü olmasına göre sırasıyla katyonik ve anyonik hidrojel­ler olarak sınıflandırılırlar. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojel­ler de mevcuttur. Şekil 1.9'da gösterildiği gibi, anyonik hidrojel­ler tipik olarak polimer zincirleri üzerinde negatif iyonlar içerirken, katyonik hidrojel­ler sabit pozitif iyonları içerir. Ana zincir üzerinde bulunan ve yük oluşumuna neden olan fonksiyonel grupların niceliği iyonik hidrojel­lerde uyarılara duyarlılığı artırır. Örneğin;  $-COOH$ ,  $-SO_3H$  ve  $-NH_2$  gibi iyonlaşabilen fonksiyonel grupların varlığı polimerin hidrofilik karakterini artırır ve böylece su absorplama kapasitesi de artar (Mahinroosta vd., 2018; Sop, 2013).



Şekil 1.9. (a) Katyonik ve (b) anyonik hidrojellerin şematik gösterimi (Mahinroosta vd., 2018)

### İyonik olmayan hidrojeller

Yapılarında yüklü gruplar buldurmeyen homopolimer veya kopolimer yapıdaki nötr hidrojellerdir. Genel olarak, nötr bir hidrojelin, polimer matrisi boyunca yaklaşık benzer bir iyon dağılımına sahip olduğu varsayılmaktadır. Bu hidrojellerin şişme ve büzüşme davranışları genellikle ortam sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak ortaya çıkar (Mahinroosta vd., 2018; Gnanou ve Fontanille, 2008). Şekil 1.10'da iyonik olmayan nano şerit yapısı verilmiştir.



Şekil 1.10. İyonik olmayan nano şerit yapısı (Chen vd., 2013)

### 1.3. Hidrojellerde Suyun Konumu

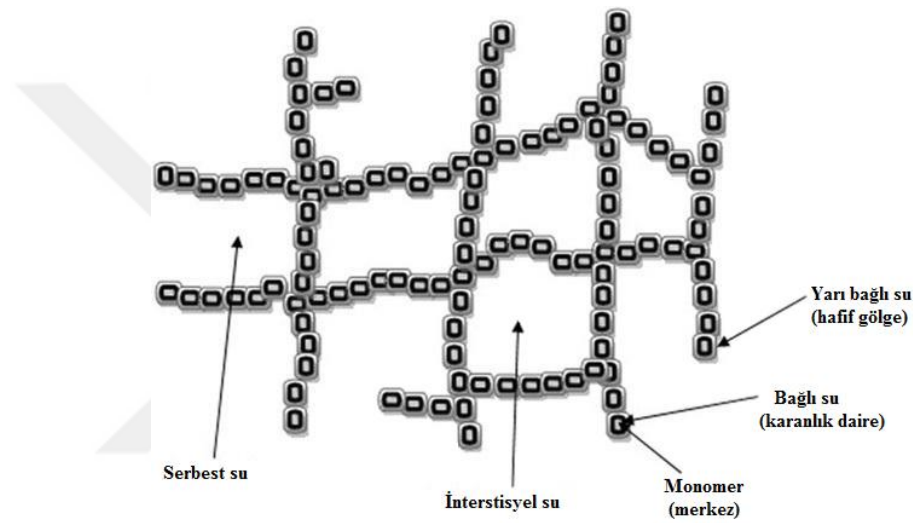
Şişmiş bir hidrojel yapısında su 4 farklı şekilde/konumda bulunur (Şekil 1.11) ve hidrojeldaki suyun konumu önemli bir parametredir.

- Polimer örgüsünün dışında bulunan ve normal koşullar altında kolayca hidrojelden ayrılabilen serbest sudur.
- Polimer ağ içine fiziksel olarak hapsedilmiş fakat bağlanmamış su interstisyel sudur.

C. Bağlı su, polimer zincirlerindeki fonksiyonel grupları veya iyonları hidratize eder ve doğrudan polimerik zincire bağlanır. Bu su, hidrojel yapısının bir parçası/birimi olarak davrandığından, sadece aşırı koşullar altında hidrojelden ayrılabilir.

D. Yarı bağlı su, bağlı ve serbest su arasında bir davranış gösterir.

Su molekülleri hidrojellere bağlanmaya veya ağ yapıdaki boşluklarda tutulmaya eğilimlidir. İlk oluşan tür her zaman için bağlı su olurken, bunu sırasıyla yarı bağlı su, interstisyel su ve serbest su takip eder (Gibas ve Janik, 2010). Şekil 1.11’de şişmiş bir hidrojel yapısı şematik olarak gösterilmektedir.

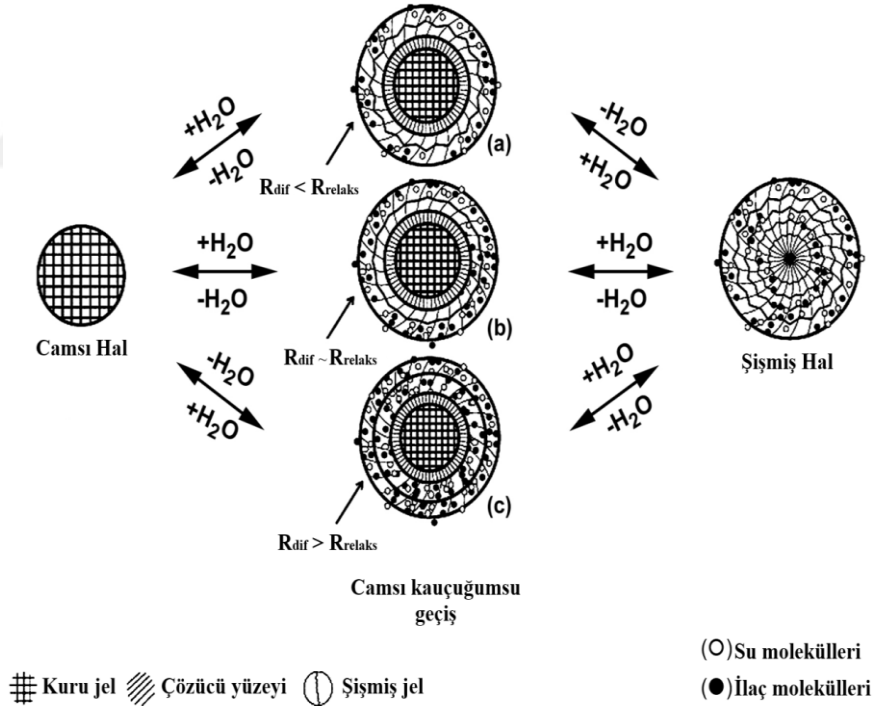


Şekil 1.11. Şişmiş hidrojel yapısının şematik gösterimi (Parhi, 2017)

Şişmiş bir hidrojelin iskelet yapısı, üç farklı fazdan oluşmaktadır. İlk faz, bir katı polimer matrisi; ikinci faz ise interstisyel su veya biyolojik sıvıdır. Hidrojel katı fazı, içi sıvı ile dolu gözenekler/boşluklar bulunan üç boyutlu bir ağ yapısıdır. Ağ örgü yapısı, interstisyel suyun yerinde durmasını ve jelin şişmesi veya büzülmesi sırasında esneklik sağlarken, aynı zamanda hidrojel boyutsal bir kararlılık sergilemesine de katkıda bulunmaktadır. Hidrojel sıvı fazı, ağın interstisyel gözeneklerini doldurur ve hidrojel ıslak ve yumuşak olmasını sağlar; böylece yapı biyolojik dokulara benzerlik göstermektedir. Üçüncü faz olan iyonik fazın ise genel olarak, polimer zincirlerine bağlı iyonlaşabilir gruplardan ve hidrojel çevreleyen elektrolitin varlığından kaynaklanan diğer değişebilir iyonlardan oluştuğu söylenebilir (Singhal ve Gupta, 2016).

#### 1.4. Hidrojellerin Şişme Davranışları

Hidrojeller, termodinamik olarak uyumlu bir çözücü ile temas ettirildiğinde şişme davranışı göstermektedir. Başlangıçta bir hidrojel çözücü molekülleri ile temas ettiğinde, çözücü molekülleri hidrojel yüzeyine saldırır ve polimerik ağa nüfuz eder. Bu durumda, sert camsı faz, esnek/kauçuğumsu hidrojel bölgesinden hareketli bir sınırla ayrılır. Kauçuğumsu fazdaki düzenli ağ örgüsü, diğer çözücü moleküllerin hidrojel ağının içine girmesine izin verecek şekilde genişlemeye başlar. Denge durumu sağlanana kadar çözücü molekülleri jelin içerisine nüfuz eder. Hidrojelin ağ örgüsü, içerisinde bulunduğu çözücünün ozmotik kuvvetinden dolayı fazladan sıvı emmektedir. Bu fazladan şişmeye kovalent veya fiziksel çapraz bağlar direnir ve bu direnç bir esneme kuvvetinin oluşumuna yol açar. Bu kuvvet ozmotik kuvvete karşı, ağın gerilmesini dengeler ve deformasyonu önler. Her iki karşıt kuvvetin dengede olduğu durumda, ek bir şişme olmaz. (Ganji vd., 2010).



Şekil 1.12. Durum II ve Süper Durum difüzyon mekanizmaları (Ganji vd., 2010)

Şişme, çözülmemiş camsı veya kısmen kauçuğumsu fazdan, gevşeyen lastiğimsi faza sürekli geçiş işlemidir. Polimer-çözücü sistemleri için adsorpsiyon işlemlerinin klasik difüzyon teorisinden beklenen davranışa uymadığı bilinmektedir. Her ne kadar şişmiş haldeki (lastiğimsi) polimerler Fick tipi difüzyon ile tanımlanabilse de, bu

açıklama genellikle camsı polimerler için başarılı değildir. Polimer moleküllerinin yavaş bir şekilde yeniden yönlendirilmesi, özellikle camsı geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ) yakınında veya altında gerçekleştirildiğinde, hem nüfuz etme hem de şişme deneyleri için çok çeşitli etkilere yol açabilir.

Bajpai'nin sınıflandırmasına göre, iki temel kategori ortaya çıkmaktadır: ilk olarak, polimerin  $T_g$ 'si ortam sıcaklığının çok altında olduğunda ortaya çıkan *Fick tipi* veya *Durum I* aktarımıdır. Bu durumda, polimer zincirleri yüksek bir hareket kabiliyetine sahiptir ve su, polimer ağına kolayca nüfuz eder. Bu nedenle, çözücü difüzyon hızı,  $R_{difüzyon}$ , polimer zincir gevşeme hızından,  $R_{gevşeme}$ , ( $R_{difüzyon} < R_{gevşeme}$ ) daha yavaştır.

İkinci olarak, polimerin  $T_g$ 'si deney sıcaklığının çok üzerinde olduğunda ortaya çıkan *Fick tipi olmayan difüzyondur*. Bu durumda, polimer zincirleri suyun polimer çekirdeğine hızlıca nüfuz etmesini sağlamak için yeterince hareketli değildir. Zincir gevşeme ve difüzyon hızlarına bağlı olarak, Fick tipi olmayan difüzyon iki alt bölüme ayrılır: "*Durum II difüzyonu*" ve "*Süper Durum*" (Şekil 1.12). Durum II difüzyonu, difüzyonun gevşeme ile karşılaştırıldığında çok hızlı olduğu zaman ( $R_{difüzyon} > R_{gevşeme}$ ), gevşeme gözlemlenebilir bir oranda meydana geliyorsa hakimdir. Çözücü ile polimerin temas etmesi durumunda sürücü güç olan ozmotik basınçta çok büyük artışlar olmaktadır. Böylece difüzyon hızı zamanla üstel bir biçimde artmaktadır. Burada, kütle alım hızı, zamanla doğru orantılıdır. Süper Durum ise, difüzyon ve gevşeme oranları karşılaştırılabilir olduğunda gözlenir ( $R_{difüzyon} \approx R_{gevşeme}$ ) (Ganji vd., 2010).

#### 1.4.1. Dinamik şişme testleri

Dinamik şişme testleri için hidrojel, çözücü içerisine daldırılırlar ve belli zaman aralıklarında çözücünden çıkarılıp, üzerlerindeki sıvı hafifçe kurulandıktan sonra tartılırlar. Bu işleme şişmiş jelin kütlesi değişmeyene kadar devam edilir. Denge durumuna ulaşıldığında, hidrojel en yüksek şişme oranına sahiptir (Sop, 2013).

Polimerlerin dinamik şişme özellikleri; çözücü absorpsiyon hızını, denge şişmesine yaklaşım hızını ve çözücü ilerleme hızını kontrol eden taşınım mekanizması incelenerek değerlendirilir. Çözücü absorpsiyon hızı, birim zamanda alınan çözücü miktarını gösterir ve doğrudan polimerin denge şişme oranıyla bağlantılıdır. Polimer örneklerin denge su içerikleri; ağ yapının, çapraz bağlanma oranının, hidrofilik

karacterinin ve fonksiyonel grupların iyonlaşma derecelerinin bir fonksiyonudur (Bajpai ve Singh, 2006).

Şişme oranı çapraz bağlanma oranı ile ters orantılıdır, yüksek oranda çapraz bağlanmış sert (rijit) yapıdaki polimerler tüm çözücülerde az miktarda şişerler. Hidrojellerde, su içeriğinin çok yüksek değerlere ulaşması ise mekanik özelliklerde kötüleşmeye neden olur. Bu noktada çapraz bağlanma oranının arttırılması mekanik dayanımı da arttıracaktır (Sezgin, 2007; Tememi, 2012).

Şişme davranışı sergileyen ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunun yapılabilmesi için şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla öncelikle dinamik şişme testlerinin sonuçlarından yararlanarak şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücü içerisine konulan polimerin kütledeki veya hacmindeki değişikliklerin zamana bağlı değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Tememi, 2012). Polimerlerin şişme değerleri, kuru ağırlıkları esas alınarak Eşitlik 1.1'e göre hesaplanmaktadır;

$$S = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte şişme oranı,  $S$  ile gösterilir,  $M_0$ ; başlangıçtaki kuru hidrojel kütlesi  $M_t$ ;  $t$  süre sonunda şişmiş hidrojin kütlesini göstermektedir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme oranına sahiptir ve bu oran deneysel denge şişme oranı ( $S_{maks,d}$ ) olarak tanımlanır.

Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede su içeriği,  $DSİ$  Eşitlik 1.2 ile hesaplanır. Aynı parametre bu çalışmada kullanılan organik çözücüler için denge çözücü içeriği,  $DCİ$ , olarak tanımlanmıştır. Burada  $M_d$ ; dengedeki şişmiş hidrojin kütlesi,  $M_0$  ise kuru hidrojin kütlesini göstermektedir (Dikişler, 2018).

$$DSİ = \frac{M_d - M_0}{M_0} \quad (1.2)$$

#### 1.4.2. Hidrojellerin şişme kinetiğinin matematiksel analizi

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri yalancı ikinci dereceden varsayılır ve Eşitlik 1.3 ile ifade edilir.

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



Bu eşitlikte  $dS/dt$ ; şişme hızını,  $S_{maks}$ ; jelin denge anındaki şişme oranı,  $S$ ;  $t$  anındaki şişme oranını ve  $k_s$ ; şişme hız sabitini göstermektedir. Eşitliğin  $t=0$  için  $S=0$  ve  $t=t_d$  için  $S=S_{maks}$  sınır koşullarında düzenlenmesi sonucu Eşitlik 1.4 elde edilir

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

Burada  $A (=1/S_{maks}^2 k_s)$ ; başlangıç şişme hızının  $(1/r_0)$  tersi,  $B (=1/S_{maks})$  ise denge şişme oranının tersidir.

Polimer matrise çözücü difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasa Fick yasasıdır ve bu yasa matematiksel olarak Eşitlik 1.5 ile ifade edilir.

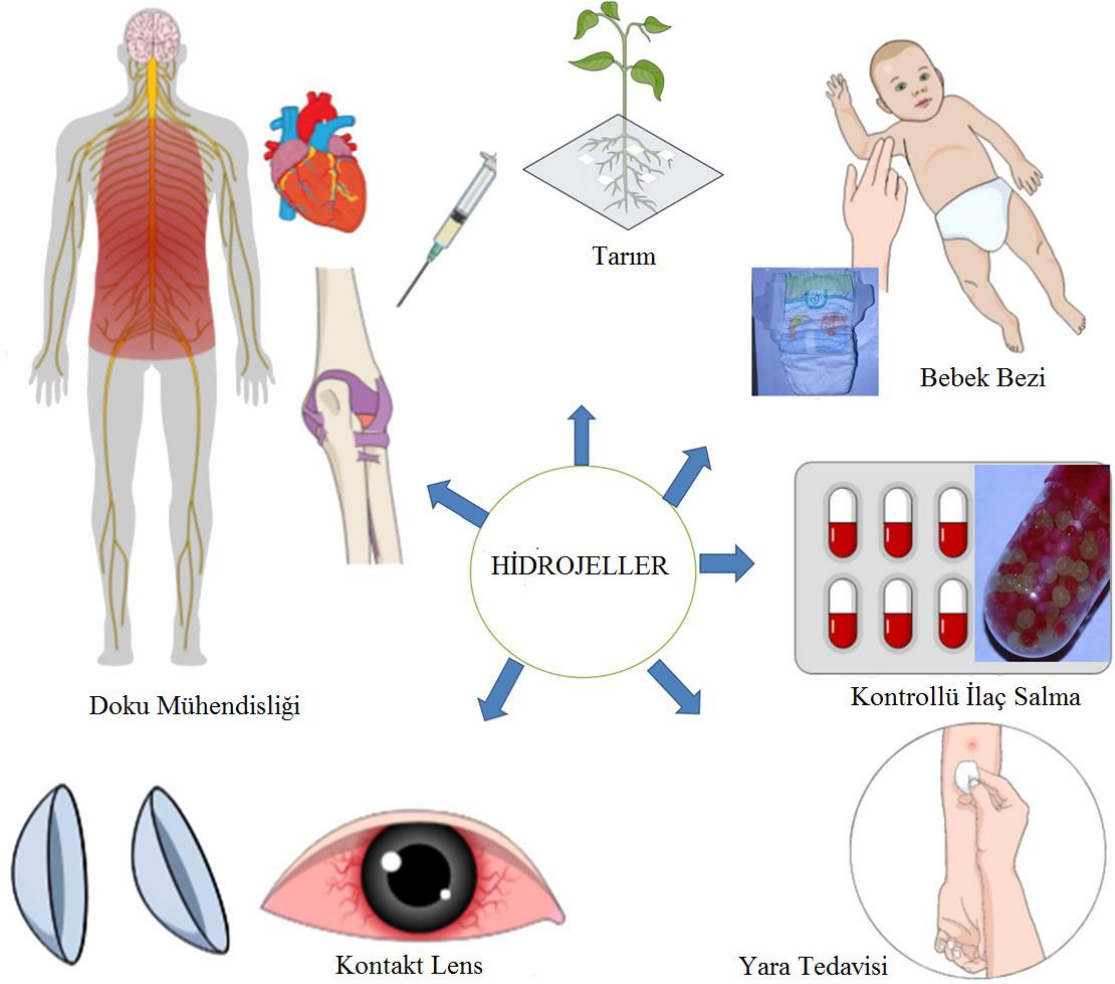
$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (1.5)$$

Bu eşitlikte  $M_t$ ;  $t$  anında jelin içerdiği çözücü kütlesi,  $M_d$ ; dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi,  $n$ ; çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli,  $k$ ; jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen bir sabiti göstermektedir.  $F$ ; hidrojinin  $t$  anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranı olup şişme kesri olarak adlandırılır.  $\ln F$ 'ye karşı  $\ln t$  grafiğinde elde edilen doğrunun eğimi  $n$ 'yi, kesim noktası ise  $k$ 'yi vermektedir. Difüzyon türünün belirlenebilmesi için  $n$  parametresinin bilinmesi gerekir. Genel olarak, sistemlerin şişme davranışları *Fick tipi (difüzyon kontrollü şişme)* ve *Fick olmayan tip (relaksasyon kontrollü şişme)* olarak sınıflandırılır. *Fick tipi* veya *Durum I* difüzyonunda  $n=0,5$ , *Fick tipi olmayan*; *Durum II* difüzyonunda  $0,5 < n < 1$  ve *Süper Durum*'da ise  $n=1$  değerini almaktadır. Difüzyon üsteli, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kesiminin ( $F < 0,60$ ) difüze olması için geçen zaman aralığında belirlenir.

### 1.5. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller, sulu ortamdaki davranışları kontrol edilebildiğinden akıllı polimerler olarak da adlandırılan yapılardır. Yüksek miktarda suyu emebilme özellikleri sayesinde birçok teknolojik alanda kendilerine yer bulurlar önemli bilimsel araştırmaların konusu olmaktadır. (Varaprasad vd., 2017). Hidrojeller kontrollü ilaç salma sistemleri, tarım, teşhis bilimi, biyo-ilaçlama, kontakt lens üretimi, doku mühendisliği, yara iyileştirme, biyosensör, gıda endüstrisi, hijyenik ürünler, biyomolekül veya hücrelerin ayrılması, mikroelektronik endüstrisi, elektrot üretimi, optoelektronik ve fotovoltaiik cihazlar,

çevre bilimi, kozmetik, metal parçacıkları üretimi ve biyoteknoloji alanlarında kapsamlı uygulamalara sahiptir (Mahinroosta vd., 2018). Şekil 1.13’de ilgili bir görsel paylaşmıştır.



Şekil 1.13. Hidrojellerin çeşitli uygulama alanları (Varaprasad vd., 2017)

Hidrojeller, kontrollü ilaç salma sistemlerinin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük molekül kütleli ilaçlardan peptidler, büyüme faktörleri ve insülin gibi makromoleküler ilaçlara kadar çeşitli türde etken maddeyi hedef organlarda/dokularda salmada kullanılmak üzere birçok hidrojel, özellikle akıllı hidrojeller üzerinde çalışılmaktadır. Hidrojeller, biyo-uyumlulukları sayesinde hücre nakli ve kırıkta, kemik ve düz kas dahil doku mühendisliği uygulamaları için de kullanılmaktadır (Mahinroosta vd., 2018). In-situ hidrojeller, salınım kolaylığı ve uzun süreli dozaj tutma becerileri nedeniyle, kornea yaralarını onarmak ve kapatmak için

etkili şekilde kullanılmaktadır. PEG esaslı homopolimer ve kopolimer hidrojel bu amaç için idealdir (Wang ve Han, 2017).

Süper absorbent polimerler (SAP) veya süper emici polimerler kendi kuru ağırlıklarının %95'inden daha fazla miktarda su veya sulu bir çözeltiyi emebilen veya tutabilen malzemeler olarak bilinmektedir. Süper emici hidrojel malzemeler özellikle tek kullanımlık çocuk bezleri ve kadın pedleri gibi hijyen ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. SAP'lar, hem akademik hem de endüstriyel alanlarda birçok uygulamaya konu olmaktadır. Bu, tür malzemelerin ticarileşmesine olan büyük ilgi nedeniyle SAP hidrojel, tarımda, topraktaki suyu ve besin maddelerini korumak için kullanılabilir. Genellikle, granüler veya parçacık formlarındaki hidrojel, %0,1 konsantrasyonda toprakla karıştırılır. Günümüzde, besin maddelerinin gübrenin hidrojelden mahsullere kontrollü salma popüler birçok çalışmaya konu olmaktadır. Toprağa uygulanan gübrenin büyük bir kısmı, özellikle gözenekli ve çok fazla yağmur alan topraklarda süzülerek kaybolur. Bunun önüne geçebilmek için kontrollü salma önemlidir. Kitosan, pektin, karboksimetil selüloz vb. çeşitli polisakkaritler, toprağı beslemek için bir gübre salma sistemi olarak kullanılmıştır (Guilherme vd., 2015; Ichikawa ve Nakajima, 1996).

Kendi kendini iyileştirme, cilt, kemik ve odun gibi çoğu biyolojik maddede görülen yaygın bir olgudur. Bu tür malzemelerdeki otonom hasar onarımı ve iyileşme, genellikle moleküler omurganın kırılmasını önleyen, tersinir olarak kırılabilen/oluşabilen bağlar tarafından oluşturulan bir enerji yayma mekanizmasını içerir. Son yıllarda, kendini iyileştirme özelliğini sentetik malzemelere kazandırmak için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Mikro çatlak durumunda iyileştirme ajanının salınımı malzemeleri onarır. Tersinir kimya kullanımı, kendi kendini iyileştiren materyaller elde etmek için başka bir yaklaşımdır. Hidrojen bağı oluşumunun, metal-ligand koordinasyonunun, disülfid bağlantılarının kendi kendini iyileştiren materyaller oluşturmak için faydalı olduğu gösterilmiştir. Deng ve arkadaşları tersinir asilhidrazon bağları kullanarak kendi kendini iyileştirme özelliklerine sahip hidrojel hazırlamışlardır. Katalizör varlığı iyileşme süresini 8 saate düşürürken, 24 saatlik iyileşme süresinden sonra tam bir iyileşme sağlandığı gözlemlenmiştir (Deng vd., 2010; Tuncaboylu vd., 2012).

## 1.6. p(VIm) Temelli Hidrojeller ile İlgili Literatür Çalışmaları

Carmen S. Renamayor ve arkadaşları (2013) yaptıkları çalışmada, iki iyonik sıvının [1-etil 3-metilimidazolyum tosilat (em-TOS) ve 1 heksil-3-metilimidazolyum klorür (hmim-Cl)] kimyasal olarak çapraz bağlanmış poli (*N*-vinilimidazol) [PVI<sub>m</sub>] ile sulu ortamdaki etkileşimini incelemeye ve bunu tipik bir tuzlama elektroliti olan NaCl ile karşılaştırmaya çalışmışlardır. İyonik sıvıların PVI<sub>m</sub> ile etkileşimi, su-NaCl, su-[hmim] [Cl] veya su- [em] [TOS] içinde şişmiş çapraz bağlı PVI<sub>m</sub> tarafından oluşturulan üçlü sistemler kullanılarak incelenmiştir. Saf suya bağlı olarak polimer şişmesinde meydana gelen değişiklikler göz önüne alınarak, her durumda bir tuzlanma etkisi bulunmuştur. Üç tuz da polimer-çözücü etkileşiminin azalması ve artan iyonik şiddet ile şişmenin artması temelinde yoğunluğu ölçülebilen bir tuzlama etkisi göstermiştir. Tuzlama etkisinin, aynı anyonlu (klorür) iki tuz için aynı olduğu, tosilat iyonik sıvısının uyguladığı tuzlama etkisinin yoğunluğunun daha büyük olduğu bulunmuştur. Dış çözeltiye göre şişmiş jelin içindeki tuz fazlalığını ifade eden seçici emilim katsayısı, daldırma banyosunun başlangıç ve denge bileşimlerinin karşılaştırılması ile belirlenmiştir. Bu sonuçlar, ilgili iyonların hidrofobik karakterleri açısından tartışıldığında; polimer-çözücü etkileşimi, ikili çözücü içindeki artan tuz konsantrasyonuyla azalmakta ve tuz anyonunun kontrolü altında görünmekteyken, tuz tercihli sorpsiyon, incelendiğinde üç tuz için farklı bir eğilim gösterdiği ve toplam şişmenin aksine katyon hidrofobikliği tarafından kontrol ediliyor olduğu görülmektedir. Bu yorum altında, tipik bir tuzlama tuzu olan NaCl'ün tuzlama etkisi, klorür anyonları ve PVI<sub>m</sub>'ün imidazol yan grupları arasındaki spesifik etkileşime sahip olduğu, NaCl ve iyonik sıvıların tuzlama etkisini farklı yapan, tuz-su etkileşimi, yani ilgili iyonların hidrofobik karakteri olduğu bulunmuştur. İyonik sıvıların benzer inorganik tuzlardan daha fazla tuzlama etkisi sağlayabileceği ve bu nedenle büyük tuz etkileri gerektiğinde iyi adaylar olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Renamayor vd., 2013).

Anyonların sulu ortamdan uzaklaştırılması için çapraz bağlanmış poli(*N*-vinilimidazol)'ün modifikasyonu ile yeni bir polimerik iyon değişim reçinesi tasarlanmıştır. Poli(*N*-vinilimidazol) (PVI<sub>m</sub>) hidrojeller, sulu çözeltilerde *N*-vinilimidazolün (VIm) serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle çapraz bağlanması yoluyla sentezlenmiştir, başlatıcı olarak azobisisobütironitril (AIBN) ve çapraz bağlama maddesi olarak *N,N'*-Metilenbisakrilamid (MBAAm) kullanılmıştır. PVI<sub>m</sub>'ün modifikasyonu, bir metilasyon ajanı ile kuaternizasyon yoluyla gerçekleştirilmiştir.

PVIm'ü kuaternize etmek için, metile edici ajan olarak dimetilsülfat kullanılmıştır. Bozulmamış ve kuaternize PVIm hidrojelleri, spektroskopik yöntemlerle tanımlanmıştır. Çapraz bağlı PVIm ve QPVIm'ün çeşitli anyonlara doğru adsorpsiyon etkinliği araştırılmıştır. Anyon adsorpsiyonunda öğütülmüş hidrojeller kullanılmıştır. Florür, bromür, nitrit, nitrat, fosfat ve sülfat anyonları için adsorbe edilen anyon miktarı (örneğin, anyon/g polimer olarak) ve % adsorpsiyon iyon kromatografisi teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. QPVIm hidrojelinde adsorbe edilen fosfat miktarının en yüksek, florür miktarının ise en düşük olduğu bulunmuştur. İyon kromatografisi çalışmaları, 1/1 mol anyon/polimer (tekrar eden birim bazında) kullanıldığında, %24,7 florür, %60,6 nitrit, %61,6 bromür, %63,0 nitrat, %99,3 fosfat ve %98,2 sülfat ortamdaki uzaklaştırıldığını göstermiştir. İyon kromatografisi analizi ile elde edilen sonuçlar, PVIm ile anyon adsorpsiyonunun, QPVIm ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir olduğunu göstermiştir. Bu şekilde, florür ( $F^-$ ), bromür ( $Br^-$ ), nitrit ( $NO_2^-$ ), nitrat ( $NO_3^-$ ), fosfat ( $PO_4^{3-}$ ) ve sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) iyonları gibi anyonları çözeltilerden uzaklaştıran bir iyon değiştirme reçinesi; PVIm'ün modifikasyonu ile sentezlenmiştir (Genç vd., 2016).

Gelecek vaat eden bir yapısal malzeme olan, son yıllarda enerji dağıtan segmentler olarak farklı türde kovalent olmayan bağlar dahil edilerek çeşitli sert hidrojeller geliştirilmektedir. Bu sistemler arasında, sulu ortamdaki kararsızlıklarından dolayı hidrojen bağları kullanmanın zorluğu göz önünde bulundurularak, imidazol ve karboksilik asit grupları arasına hidrojen bağları takviye edilmiş sert bir poli(*N*-vinilimidazol-ko-akrilik asit (P(VIm-ko-AAc)) hidrojel sentezlenmiştir. Dimetil sülfoksit içerisinde vinil imidazol ve akrilik asit kopolimerizasyonu, ardından su ile solvent değişimi ile sert hidrojeller elde edilmiştir. Elde edilen P(VIm-ko-AAc) hidrojel, imidazol ve karboksilik asit grupları arasındaki hidrojen bağları ile güçlendirilmiştir. Farklı bileşimdeki hidrojeller, çekme kırılma gerilimi, kopma gerilimi, Young modülü ve yırtılma kırılma enerjisinin 0,3-1,8 MPa, 920-1400%, 0,1-0,7 MPa ve 0,7-5,6 kJ/m<sup>2</sup> olduğu mükemmel mekanik performanslar sergilemiştir. Hidrojellerin mekanik performansları, hidrojen bağlarının aşırı kararlılığı nedeniyle geniş bir pH ( $3 \leq \text{pH} \leq 10$ ) aralığında iyi korunmuştur. Bununla birlikte, pH 2 veya pH 11 olduğunda, jeller, sırasıyla imidazol ve karboksilik asit gruplarının ayrışmasından dolayı, mekanik özelliklerde dramatik bir düşüşle birlikte yüksek oranda şiştiği gözlemlenmiştir. Sert hidrojellerin mekanik özellikleri, hidrojen bağlarının dinamik yapısından dolayı deformasyon oranına ve sıcaklığa güçlü bağımlılıklar göstermiştir.

Dahası, jel belirgin histerezis göstermiş olup, salınımdan sonra hızlı bir şekilde kendiliğinden iyileşme kabiliyeti sergilemiştir, bu da jelin dinamik deformasyonlara karşı yorgunluğunu önlemiştir. Dikkat çekici mekanik performanslara ve çift pH duyarlılığına sahip bu tür sert hidrojeller yapay organları, yumuşak cihazları vb. tasarlamak için ideal bir yapısal malzeme olarak önerilmiştir (Ding vd., 2017).

Zehirli organik kimyasalların ve ağır metallerin varlığından kaynaklanan su kirliliği, ciddi küresel çevre sorunlarından biri olarak kabul edilmektedir. Bu kirlileti maddelerin ayrılması veya uzaklaştırılması için çeşitli gelişmiş polimerik malzemeler geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Bu çalışmada yukarıda bahsedilen problemi düşünülerek, yeşil bir sentetik yol (mikrodalga ışıması varlığında) kullanılarak serbest radikal polimerizasyon tekniği ile poli(vinilimidazol) çapraz bağlanmış kitosan (cl-Ch-pVIm) kullanılarak etkili bir biyopolimerik adsorban hazırlanmışlardır. Geliştirilen hidrojelin yapısal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. cl-Ch-pVIm kopolimeri mükemmel jel özellikleri göstermiş, toksik Cr(VI)'nın sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında üstün verimlilik göstermiştir. Toplu adsorpsiyon çalışmaları, kopolimerin toksik Cr(VI) ve RB5 boyasının uzaklaştırılmasına yönelik hayranlık verici bir etkinlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Sonuçlar, uzaklaştırma çalışmasının yüksek pH bağımlı olduğunu göstermiştir. Hidrojel, 25°C'de maksimum 214,5 mg/g Cr(VI) ve 478,4 mg/g RB5 maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Adsorpsiyon olayı, sahte ikinci dereceden kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile tanımlanmıştır. Her iki işlem de termodinamik olarak uygun bulunmuştur. Metal iyon ve organik boya giderimine karşı üstün adsorpsiyon potansiyeli göz önüne alındığında, cl-Ch-pVIm'nin, ortaya çıkan kirlileticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılması için cesaret verici bir adsorban olarak önerilmiştir (Midya vd., 2019).

Çeşitli mol monomer yüzdelerine sahip poli(*N*-vinilimidazol)-co-(2-dimetilaminoetil metakrilat) hidrojelleri, sulu ortam içerisinde serbest radikal çözeltisi polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. *N,N'*-metilenbisakrilamid ve 2,2'-azo-*bis*-izobütironitril sırasıyla çapraz bağlayıcı ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. Hidrojellerin karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre, taramalı elektron mikroskopu ve termogravimetrik analizör kullanılmıştır. Hidrojellerin sulu çözelti içindeki şişme davranışı pH 6,0 ve 25°C'de incelenmiştir. Hidrojellerin şişme derecesi, monomerlerin toplam molüne göre 2-dimetilaminoetil metakrilat konsantrasyonunun %0'dan %15'e yükseltilmesiyle 4,2 g/g'den 25,4 g/g'e yükselmiştir. Bu sonuçlar, şişme

özelliklerinin kopolimerik hidrojelin 2-dimetilaminoetil metakrilat içeriğinden etkilendiğini göstermektedir. Karakterizasyon sonuçları incelendiğinde, P-VIm-co-DMA\_15'in FTIR spektrumundaki ek bantlar ( $1720\text{ cm}^{-1}$ 'de germe C=O ve  $1145\text{ cm}^{-1}$ 'de asimetrik C=O) kopolimerin başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır. Tüm hidrojeller süngerimsi ve gözenekli bir morfolojiye sahiptir. P-VIm, kopolimerik analoglardan termal olarak daha kararlıdır. P-VIm bir termal ayrışma aşaması gösterirken, kopolimerik hidrojeller iki basamak sergilemiştir. Hidrojellerin şişme kinetiği yüksek dereceli regresyon değerlerine sahiptir, Schott'un ikinci dereceden şişme kinetik modeline yerleştirilmiştir. Hidrojellerdeki DMA içeriği arttıkça  $r_0$  ve  $k_s$  değerleri de artmıştır. Nötr pH değerlerinde bile geliştirilmiş şişme derecesi ve kinetiği, bu tip VIm bazlı hidrojellerin, ağır metal iyonları, boyalar ve bazı organik kirleticilerin atık sudan adsorpsiyon yoluyla atık sudan uzaklaştırılmasını içeren çeşitli uygulamalar için faydalı olabileceğini ortaya koymuştur (Erdem, 2016).

Poli(*N*-vinilimidazol) hidrojel (p-VIm) ve kuaternize analogu (p-VIm-Ar), oranj OII'nin (OII) uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Kuaternizasyon, geri akıştaki etanol içerisinde 1.5:1 mol BC = imidazol azot oranı ile gerçekleştirilmiştir. Bu jellerin OII'ye karşı emici özellikleri bir parti sisteminde incelenmiştir. Hidrojellerin karakterizasyonu için, bir Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre, taramalı bir enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresiyle elektron mikroskobu, termogravimetrik analizör, zeta potansiyel analizörü ve bir damla şekli analizörü kullanılmıştır. OII çözeltilisinin pH'ı, temas süresi ve ilk OII konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisi gibi bazı deneysel parametrelerin etkisi incelenmiş ve elde edilen veriler izoterm ve kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Kuaternize analog, 2 ila 12 pH aralığında olağanüstü adsorpsiyon performansı sergilerken, p-VIm ile etkili adsorpsiyon, sadece pH 2,0'de meydana gelmiştir. Adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri, pH 2,0'de 2331 (p-VIm için) ve 1327 mg/g (p-VIm-Ar için) ve pH 6,0'da 132 (p-VIm için) ve 1357mg/g (p-VIm-Ar için) olarak belirlenmiştir. pH 2,0'deki p-VIm için bu fenomen, yapısı üzerinde imidazollerin protonasyonu yoluyla çok sayıda imidazolyum iyonunun oluşumuna bağlanmıştır. Buna göre, anyonik OII molekülleri ile katyonik p-VIm yüzeyi arasında güçlü bir elektrostatik çekim meydana gelmektedir. P-VIm'nin adsorpsiyon etkinliği, pH artışı ile birlikte hızla düşmüştür. Bununla birlikte, p-VIm-Ar'nın 2,0-12,0 pH aralığında yüksek ve sürdürülebilir adsorpsiyon kapasitesi, polimerik omurgasında kalıcı pozitif yüke bağlanmıştır. Ayrıca,

hidrojeller üzerine hızlı OII adsorpsiyonu ve yaklaşık 20 dakika içinde adsorpsiyon dengesinin elde edilmesi, bu malzemelerin benzer adsorpsiyon işlemlerinde adsorbanlar olarak uygulanabilirliği açısından da önemlidir. Adsorpsiyon kinetiği sözde ikinci dereceden model ile tanımlanmış ve izoterm verileri Langmuir modeline yerleştirilmiştir. Bu sonuçlar, bu çalışmada kullanılan adsorbanların (özellikle p-VIm-Ar), OII adsorpsiyonu için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip etkili adsorbanlar olduğunu ve diğer anyonik organik/inorganik kirleticilerin sulu çözeltilerden çıkarılması için potansiyel adsorbanlar olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymaktadır. Farklı alkil/aryl halojenürlerin kullanılmasıyla farklı kuaternizasyon oranlarının, bu tür adsorbanların emici verimliliğini arttırabileceğini önermişlerdir (Erdem vd., 2016).

Yeni bir tür poli(*N*-vinilimidazol-ko-*N*-metillolakrilamid) (poli(VIm-ko-NMA)) hidrojelleri sentezlemiş ve elektriğe duyarlı performanslarını incelemişlerdir. VIm konsantrasyonu, elektrik voltajı, pH ve iyonik şiddet gibi çeşitli parametrelerin elektriğe duyarlı özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Daha yüksek VIm konsantrasyonlu hazırlanmış hidrojellerin, daha mükemmel elektrik-duyarlı özellik sunduğunu bulmuşlardır. Bu hidrojeller, elektrik açısından hassas özelliklere ve tersinir bükülme davranışlarına karşı mükemmel davranışlar sergilediği gözlemlenmiştir. Tüm bu sonuçların, gelecekteki çalışmalarda, arzu edilen özelliklere ve ek algılama özelliklerine sahip diğer VIm tabanlı çok yönlü uyarılara duyarlı hidrojellerin üretilmesi için oldukça cesaret verici olduğu düşünülmüştür (Shi vd., 2012).

Frontal polimerizasyon (FP) kullanılarak pH-duyarlı poli(VIm-ko-HEA) (VIm *N*-vinilimidazol; HEA-2 hidroksietil akrilat) hidrojellerin hızlı bir şekilde hazırlanması için yeni bir strateji rapor edilmiştir. Hazırlanan hidrojel numunelerinin çeşitli özelliklerinin VIm/HEA ağırlık oranlarını değiştirerek ayarlanabileceğini görmüşlerdir. Poli(VIm-ko-HEA) hidrojellerin FP ile sentezlenmesi için hidrojellerdeki VIm/HEA'nın oranı, hidrojellerin şişme özelliği, pH duyarlılığı, mikroyapı ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir rol oynadığı görülmüştür. FP ile hazırlanan poli(VIm-ko-HEA) hidrojellerin pH duyarlı davranışı, morfolojisi ve ağır metal giderme çalışması, şişme ölçümleri, taramalı elektron mikroskopisi ve endüktif olarak eşleşen plazma spektrometresi temelinde karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Sonuçlar, FP ile hazırlanan daha yüksek VIm konsantrasyonlu poli(VIm-ko-HEA) hidrojellerin, daha iyi pH duyarlılığı sergilediklerini göstermiştir. FP'nun, pH'a duyarlı hidrojellerin hızlı ve verimli bir şekilde sentezi için alternatif bir araç olarak kullanılabileceği



düşünülmektedir. Hazırlanan hidrojenlerin, ağır metalleri uzaklaştırmada kullanılabilirliği önerilmiştir (Tu vd., 2010).

İlk kez lazerle tutuşturulmuş frontal polimerizasyon (LIFP) ile bir dizi poli(*N*-vinilimidazol-ko-akrilamid) (poli(VIm-co-AM)) hidrojenli sentezlenmiştir. Kendinden destekli bir şekilde sahip poli(VIm-co-AM) hidrojenler, LIFP ve 3D şablonlarının bir araya getirilmesiyle basit bir adımda sentezlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan hidrojenler, pH duyarlıdır ve çeşitli ağır metal iyonlarına doğru mükemmel adsorpsiyon/desorpsiyon özellikleri sergilemişlerdir. Frontal hız ve sıcaklığın, monomer oranları ve başlatıcı konsantrasyonlarının iki faktöre olan bağımlılığı sistematik olarak incelenmiştir. Polimerizasyon hızı VIm konsantrasyonundaki düşüşle azalırken, başlatıcı konsantrasyonundaki artışla arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon miktarlarının ve adsorpsiyon oranlarının monomer molar oranlarına olan bağımlılığını araştırılmış ve VIm/AM molar oranı daha yüksek olduğunda hidrojenlerin daha iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Hidrojenlerin metal iyonlarının adsorpsiyonuna doğru yeniden kullanılabilirliği araştırılmış; hidrojenlerin adsorpsiyon kapasitesinde ciddi bir düşüş olmadan tekrar kullanılabilirliğini görülmüştür. LIFP ile kontrol edilebilir şekilli fonksiyonel hidrojenlerin hazırlanması, hidrojenlerin şekil tasarımı için uygun bir rota sağladığı için birçok ilginç uygulama sağlayabileceği düşünülmektedir (Fan vd., 2016).

Redoks kopolimerizasyonu kullanılarak çeşitli kompozisyonlara sahip bir dizi akrilamid ve *N*-vinilimidazol, poli(AAm-ko-NVIm) kopolimerleri hazırlanmıştır. pH, sıcaklık ve iyonik şiddet gibi çevresel koşulların kopolimerik hidrojenlerin şişme davranışları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Hidrojenler yüksek sıcaklıkta bazik ortamda en yüksek denge şişmesini sergilediği ve denge şişme derecesinin, pH 5,0'de artan iyonik kuvvet ile azaldığı bulunmuştur. pH arttıkça, jellerin denge şişme dereceleri pH 11,0 ve I 0,20 M'de arttığı görülmüştür. Hidrojenlerin şişme kinetiğinin 25°C'de Fick olmayan difüzyon davranışı sergilediği, yüksek pH ve sıcaklıkta Fick tipi difüzyon davranışı sergileme eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir (Işık ve Doğanekin, 2005).

*N*-izopropilakrilamid ve *N*-vinilimidazol bazlı termal duyarlı hidrojenler sentezlenmiş ve bunların şişme-büzüşme davranışları, toplam monomer konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Poli(*N*-izopropilakrilamid-ko-*N*-vinilimidazol) hidrojenlerine göre daha iyi ısı direnç özelliklerine sahip kopolimerik yapılar için, bu hidrojenler HCl ve HNO<sub>3</sub> ile

protonlanmış ve kopolimer davranışları protonlanmamış hidrojellerin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Sıcaklık, sabit pH'larda ve sabit iyonik kuvvetlerde 4 ila 70°C arasında değiştirilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Tüm hidrojeller için denge şişme oranı, dinamik şişme oranı ve dinamik gevşeme oranı değerlendirilmiştir. Sonuçlar, NIPAM/VIm jellerinin, daha yüksek sıcaklıklarda büzüşme davranışı sergilediklerini göstermektedir. 4 ila 70°C arasındaki protonlanmamış jellerin denge şişme oranlarının toplam monomer konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını, ancak aynı sıcaklık aralığında protonlanmış jellerin denge şişme oranlarının artan toplam monomer konsantrasyonunun artmasıyla arttığı bulunmuştur. Artan toplam monomer konsantrasyonu hidrojeli daha kompakt hale getirmiş ve bu da başlangıç şişme oranlarının düşmesine neden olmuştur (Işık ve Günay, 2004).

Foto-polimerizasyon tekniği ile çeşitli miktarlarda 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) ve *N*-vinilimidazol (VIm) monomerleri kullanılarak poli(2-akrilamido-2-metil-propansülfonik asit-ko-vinilimidazol), p(AMPS-*c*-VIm) hidrojelleri sentezlenmiştir. Manyetik özelliklere sahip hidrojel kompozitler, Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının p(AMPS-*c*-VIm) hidrojeller ağına dahil edilmesi ile sentezlenmiştir. Hidrojel şişmeleri hem p(AMPS-*c*-VIm) hidrojelleri hem de manyetik hidrojeller için yapılmıştır. Hidrojeller tarafından toksik metal iyonlarının, Cu(II), Cd(II), Fe(II) ve Pb(II)'nin seçici olarak çıkarılma kabiliyeti sulu ortamda incelenmiştir. Hidrojel kompozitlerin toksik metal iyonu giderimi için yeniden kullanılabilir bir araç olarak kullanılıp kullanılmayacağını gözlemlemek için zayıf asidik ortamlarda desorpsiyon çalışmaları da yapılmıştır. Genel olarak, hidrojellerin şişme kapasitesi, hidrojel yapısındaki AMPS içeriğindeki artışla birlikte artmıştır. AMPS ve VIm monomerlerinden kopolimerik hidrojeller, her iki metal iyonunun her iki kirletici içeren bir atık su karışımından seçici olarak uzaklaştırılması için kullanılabileceği ön görülmüştür. HNO<sub>3</sub> çözümü, bağlı metal iyonlarının hidrojel ağlarından salınması için iyi bir aday olduğu, ancak 3 döngüden sonra manyetik özellik kaybına neden olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> desorpsiyon deneylerinde, 5 döngüye kadar daha iyi bir seçim olabileceği düşünülmüştür. Bu yeniden kullanılabilir malzemelerin çevresel uygulamalar için son derece umut verici olduğu düşünülmüştür. Bu araştırmada, manyetik hidrojellerin düşük maliyetli ve hızlı adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu ve atık sulardan toksik metal iyonlarının çıkarılması için iyi potansiyellere sahip, harici bir manyetik alan tarafından emme ortamından kolayca çıkarılabilir olduğu

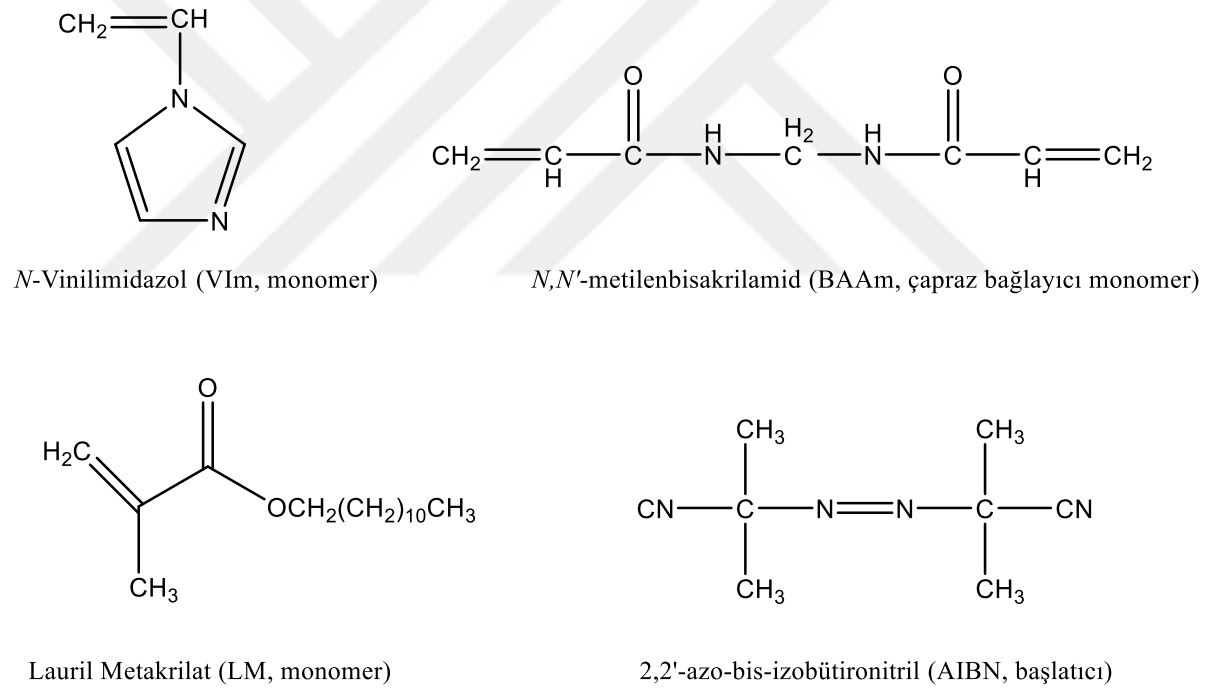
ön görülmüştür. Bu tür hidrojeller ve kompozitler, seçici metal iyonu uzaklaştırması için modifiye edilebilir ve görevlerini tamamladıktan sonra ortamdaki kolayca ayrılabilir. Böylece, manyetik hidrojeller, gerçek yaşam ortamlarında toksik metal iyonu tedavisi için ekolojik bir araç olarak kullanılabilir (Ozay vd., 2010).



## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışma kapsamında *N*-vinilimidazol (VIm, Aldrich), lauril metakrilat (LM, Acros Organics), *N,N'*-metilenbisakrilamid (BAAm, Aldrich), 2,2'-azo-bis-izobütironitril (AIBN, Fluka), etanol (Panreac), toluen (T, Riedel-de Haen), tetrahidrofuran (THF, Aldrich), diklorometan (DCM, Merck), dimetil sülfoksit (DMSO, Riedel-de Haen), sodyum hidroksit (Isolab), hidroklorik asit (Riedel-de Haen), sodyum klorür (Merck), potasyum klorür (Merck), kalsiyum klorür (Aldrich) ve alüminyum klorür (Aldrich) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan sulu çözeltiler saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Hidrojel sentezinde kullanılan monomerlerin ve başlatıcının kimyasal yapıları Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Hidrojellerin eldesinde kullanılan monomerler ve başlatıcının kimyasal yapıları

### 2.2. Hidrojellerin Sentezi

Bu çalışma kapsamında serbest radikal çözelti polimerizasyonu yöntemiyle homopolimer p(VIm) ile molce %5, 10 ve 15 oranlarında LM içeren VIm esaslı kopolimer hidrojeller sentezlenmiştir. BAAm çapraz bağlayıcı monomer, AIBN ise başlatıcı olarak kullanılmıştır. p(VIm) sentezi için ilk olarak 102 mg ( $6,21 \times 10^{-4}$  mol) AIBN, 6,97 mL (0,0762 mol) VIm içerisinde çözülmüş, ardından çözeltiliye sırasıyla

7,03 mL saf su ve 1,78 mg ( $1,15 \times 10^{-3}$  mol) BAAM ilave edilmiştir. Çözelti kapaklı cam deney tüpüne konarak, 90°C'deki su banyosunda 2 saat boyunca karıştırma yapmaksızın bekletilerek polimer oluşumu sağlanmış, ardından polimer 65°C'deki etüvde 1 saat daha bekletilmiştir. Deney tüpünün dikkatle kırılması ile ayrılan jel, olası reaktant aşırısının giderilmesi amacıyla 3 gün boyunca gün içerisinde 4-5 kez suyu değiştirilerek saf su ile yıkanmıştır. Temizlenmiş jel, neşter yardımıyla silindirik parçalara ayrılarak, 50°C'deki etüvde 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kurutulmuş hidrojel, karakterizasyon ve şişme deneylerinde kullanılmak üzere koyu renkli cam şişelerde saklanmıştır. Molce farklı oranlarda LM içeren kopolimer hidrojellerin sentezi ise p(VIm) sentezine benzer şekilde, ancak çözücü olarak su yerine etanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. VIm çözeltisi üzerine LM'ın etanoldeki çözeltileri ilave edilmiştir. Çizelge 2.1'de kopolimer sentezine ilişkin bazı detaylar paylaşılmıştır. Tüm sentez süreçlerinde  $n_{\text{monomer}}/n_{\text{AIBN}}$  oranı 125, çapraz bağlayıcı oranı ise molce %1,5 olarak sabitlenmiştir.

**Çizelge 2.1.** Kopolimer hidrojellerin sentezine ilişkin detaylar

Hidrojel Kodu	LM, mmol ve %mol	VIm, mmol ve %mol	BAAM, mmol ve %mol	AIBN,mg
p(V-ko-LM-5)	3,65 ve 5	68,3 ve 93,5	1,09 ve 1,5	96,0
p(V-ko-LM-10)	6,94 ve 10	61,3 ve 88,5	1,04 ve 1,5	91,0
p(V-ko-LM-15)	8,87 ve 15	49,3 ve 83,5	0,88 ve 1,5	77,5

### 2.3. Enstrümental Karakterizasyon

Hidrojellerin fonksiyonel grup karakterizasyonları Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FTIR, Perkin Elmer Spektrum 100) kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizleri, kuru haldeki hidrojellerin öğütülüp KBr ile karıştırılarak hazırlanmış disklerinin 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında spektrumlarının alınmasıyla gerçekleştirilmiştir. Hidrojellerin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Carl Zeiss Ultra Plus) kullanılarak incelenmiş, bunun için şişmiş haldeki hidrojellerin yapısındaki su bir liyofilizatör (Christ Alpha 1-4) ile uzaklaştırılmış ve ardından yüzeyleri altın ile kaplanmıştır. Hidrojellerin termal özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA, TA Instruments SDT 650) cihazı ile incelenmiştir. TGA analizleri örneklerin  $\text{N}_2$  atmosferi altında, 25°C-800°C aralığında 10°C/dak ısıtma hızında ısıtılmasıyla

gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri Orion 420A model pH metre ile ölçülmüştür. Tartım işlemleri ise  $\pm 0,0001$  duyarlılığa sahip Radwag marka Analytical Balance model analitik terazi ile yapılmıştır.

#### 2.4. Şişme Deneyleri

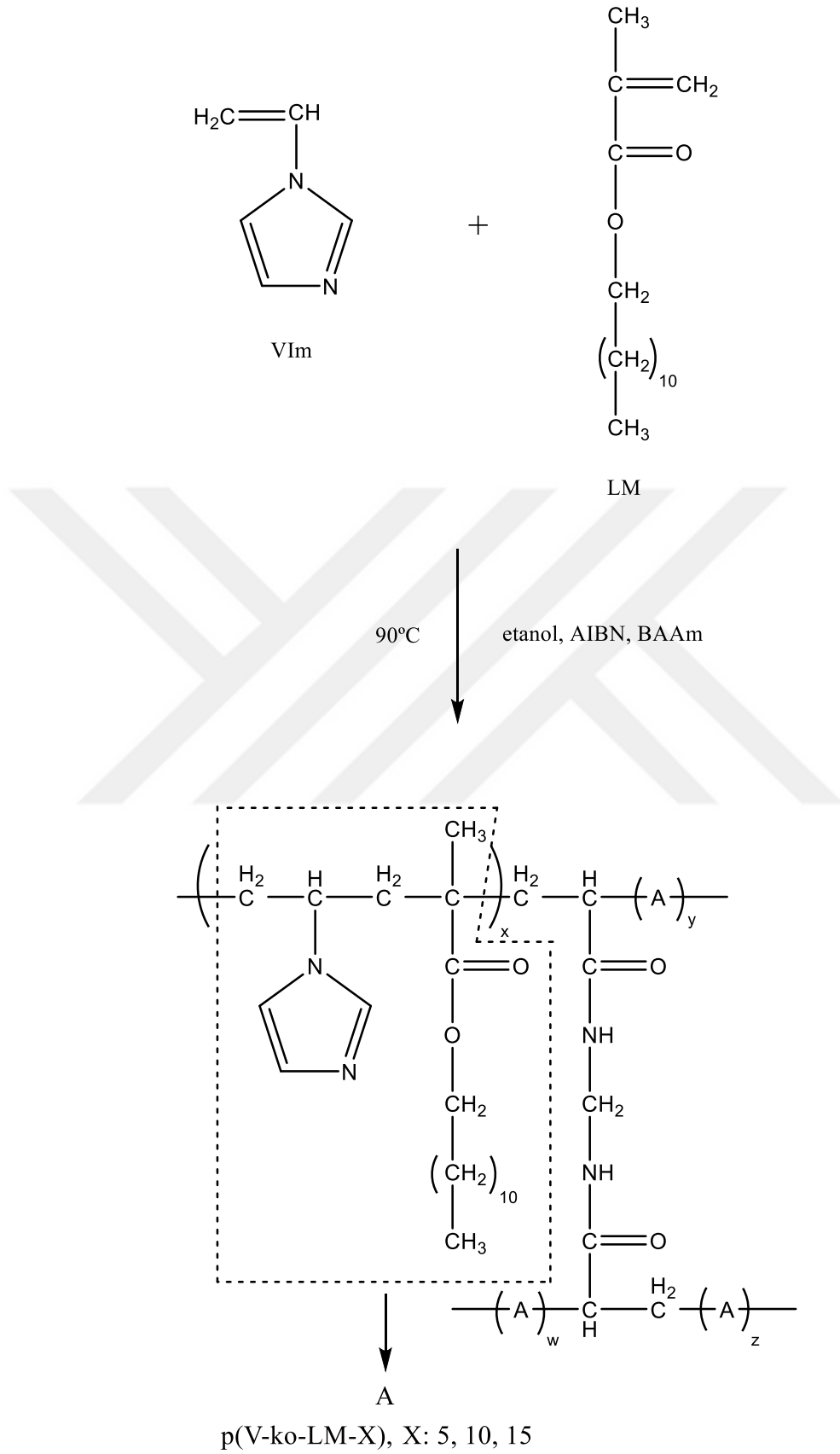
Şişme deneyleri kuru haldeki hidrojinin çözücü içerisinde daldırılması ve belirli zaman aralıklarında tartılması şeklinde yürütülmüştür. Jel, çözücüye konduğu an  $t=0$  olarak alınarak, belirli zaman aralıklarında çözücünden çıkarılmış, yüzeyi nazikçe bir kağıt havlu yardımıyla kurulandıktan sonra tartılmış, ardından tekrar şişme ortamına bırakılmıştır. Süreç, jelin tuttuğu çözücü miktarı yaklaşık sabit kalana dek bu şekilde devam ettirilmiştir. Dinamik şişme deneylerinden elde edilen veriler Eşitlik 1.1-1.5'de yerine konarak şişme kinetiği ve difüzyonuna ilişkin parametreler hesaplanmıştır. Hidrojellerin dinamik şişme davranışları pH, sıcaklık, iyonik şiddet ve çözücü değişkenlerine bağlı olarak incelenmiştir. pH deneyleri 2,5; 6,2 ve 11 değerlerinde, sıcaklık deneyleri ise pH 6,2'de, 3 farklı sıcaklıkta (6, 25 ve 50°C) yürütülmüştür. İyonik şiddetin şişmeye etkisi 25°C'de 0,02 M- 0,1M aralığında NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> ve AlCl<sub>3</sub> çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca jellerin tekrar şişmeleri durumunda denge şişme oranı değerlerinde değişim olup olmadığını gözlemlemek için tekrar şişebilirlik deneyleri (5 döngü), denge şişme oranına ulaşmış jellerin suyu bırakma davranışlarını değerlendirmek için ise 25°C'de su geri salma (zamana bağlı olarak tartım alınarak) deneyleri yürütülmüştür. Tekrar şişebilirlik deneyleri için saf su içerisinde şişirilen jeller, denge şişme değerine ulaştıktan sonra, vakum etüvünde 55°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutularak tekrardan şişme ortamına atılmışlardır. Her bir hidrojel için bu işlem 5 defa tekrarlanmıştır. Şişme sürecine çözücü etkisini test etmek amacıyla dinamik şişme deneyleri 25°C'de suda şişme deneylerinde olduğu gibi T, DCM, THF ve DMSO çözücülerinde yürütülmüştür.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Hidrojellerin Sentezi

Homopolimer p(VIm) ve kopolimer hidrojellerin sentezi; 90°C’de, serbest radikal çözeltili polimerizasyonu ile karıştırma yapmaksızın gerçekleştirilmiştir. Suda çözünmeyen başlatıcı AIBN, VIm içerisinde çözülmüş, ardından bu çözeltiliye su ve çapraz bağlayıcı BAAM ilave edilmiş, karışım 90°C’de polimerleştirilmiştir. Toplam monomer (VIm, BAAM ve LM) miktarına göre molce %5, 10 ve 15 LM içeren kopolimer hidrojeller de p(VIm) sentezine benzer biçimde, VIm çözeltisi üzerine LM’ın etanoldeki çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiştir. Kopolimer hidrojel sentezi ve bu jeller için olası yapı Şekil 3.1’de sunulmuştur.



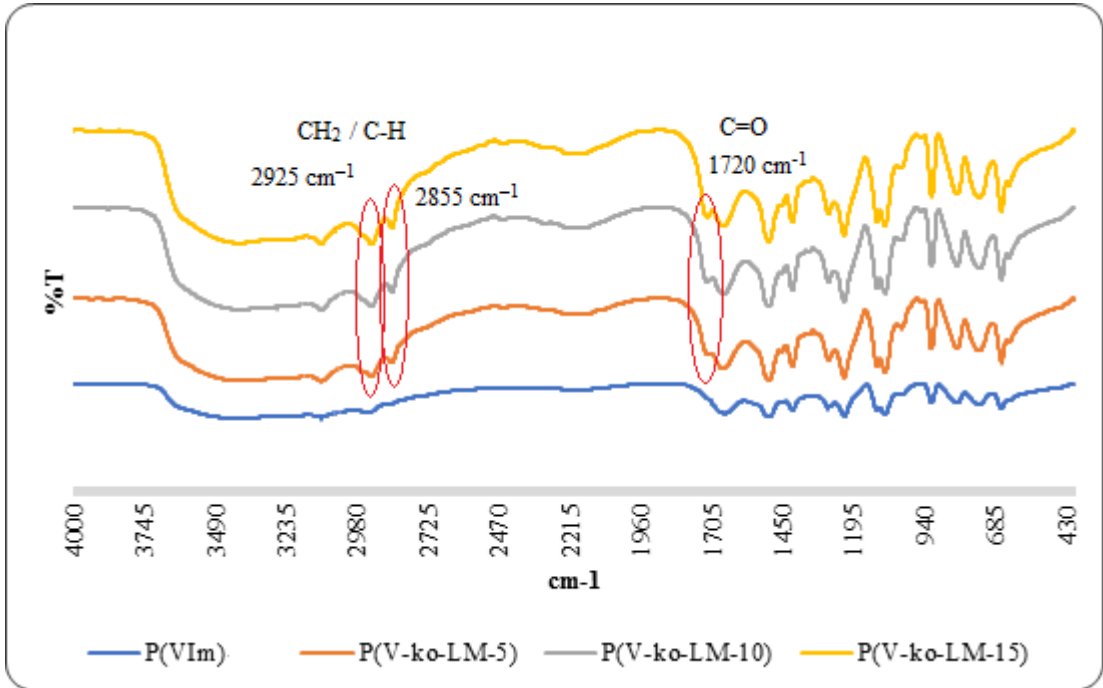


Şekil 3.1. Kopolimer hidrojel sentezi ve bu jellerin olası yapıları



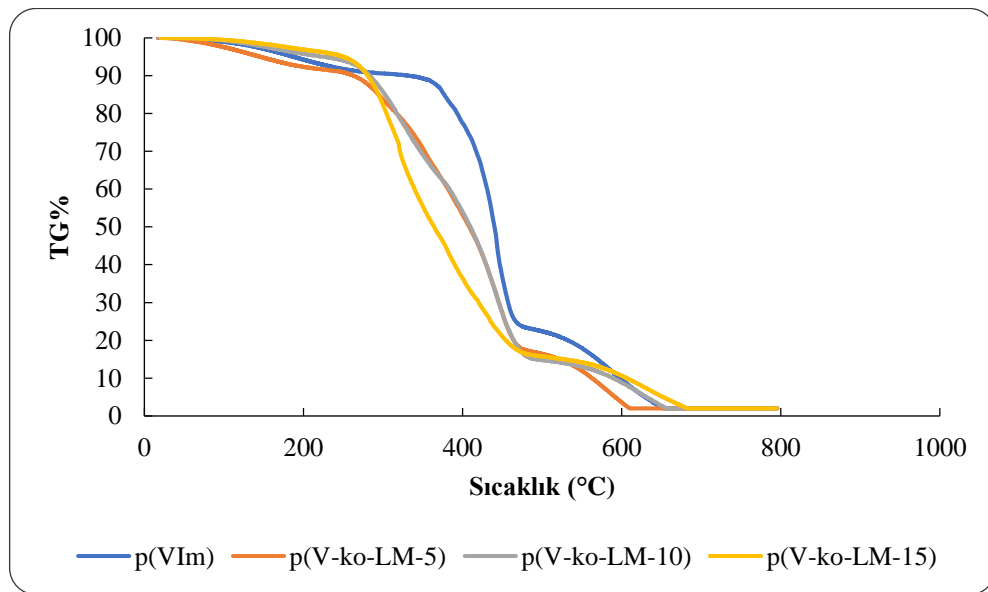
### 3.2. Enstrümental Karakterizasyon

Hazırlanan hidrojellerin kimyasal yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FTIR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla çapraz bağlı hidrojellerin 430-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında alınan spektrumları Şekil 3.2’de karşılaştırmalı şekilde sunulmuştur. Spektrumlar incelendiğinde, p(VIm) için karakteristik bantlar şu şekilde açıklanabilir: 3108 ve 1664  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bantlar imidazol halkasındaki sırasıyla halka içi C-H ve C=C gerilmelerine aittir. 2925  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenen bant polimer ana zincirindeki  $\text{CH}_2$  ve C-H gerilmelerine işaret ederken, 1498 ve 1414  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bantlar halka içi C-C ve C=N gerilmelerinin kanıtıdır. 1285, 1227 ve 1080  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bantlar ise halkadaki C-H düzlem içi eğilme ve C-N gerilmelerine aittir. p(VIm) için karakteristik halka düzlem içi eğilmesi ve halka gerilmesine ilişkin bant 914  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiştir. Kopolimerlerdeki yapısal farklılıklar FTIR spektrumlarında bazı yeni piklerin ortaya çıkmasına neden olmuştur. 1720  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen bant C=O gerilmesine aittir, ester yapısına işaret eder ve lauril metakrilat içerikli kopolimerlerin başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır. Polimer ana zincirindeki  $\text{CH}_2$  ve C-H gerilmelerine işaret eden 2925 ve 2855  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bantların şiddetlerinin artması da kopolimer oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 3.2. Hidrojellere ait FTIR spektrumları

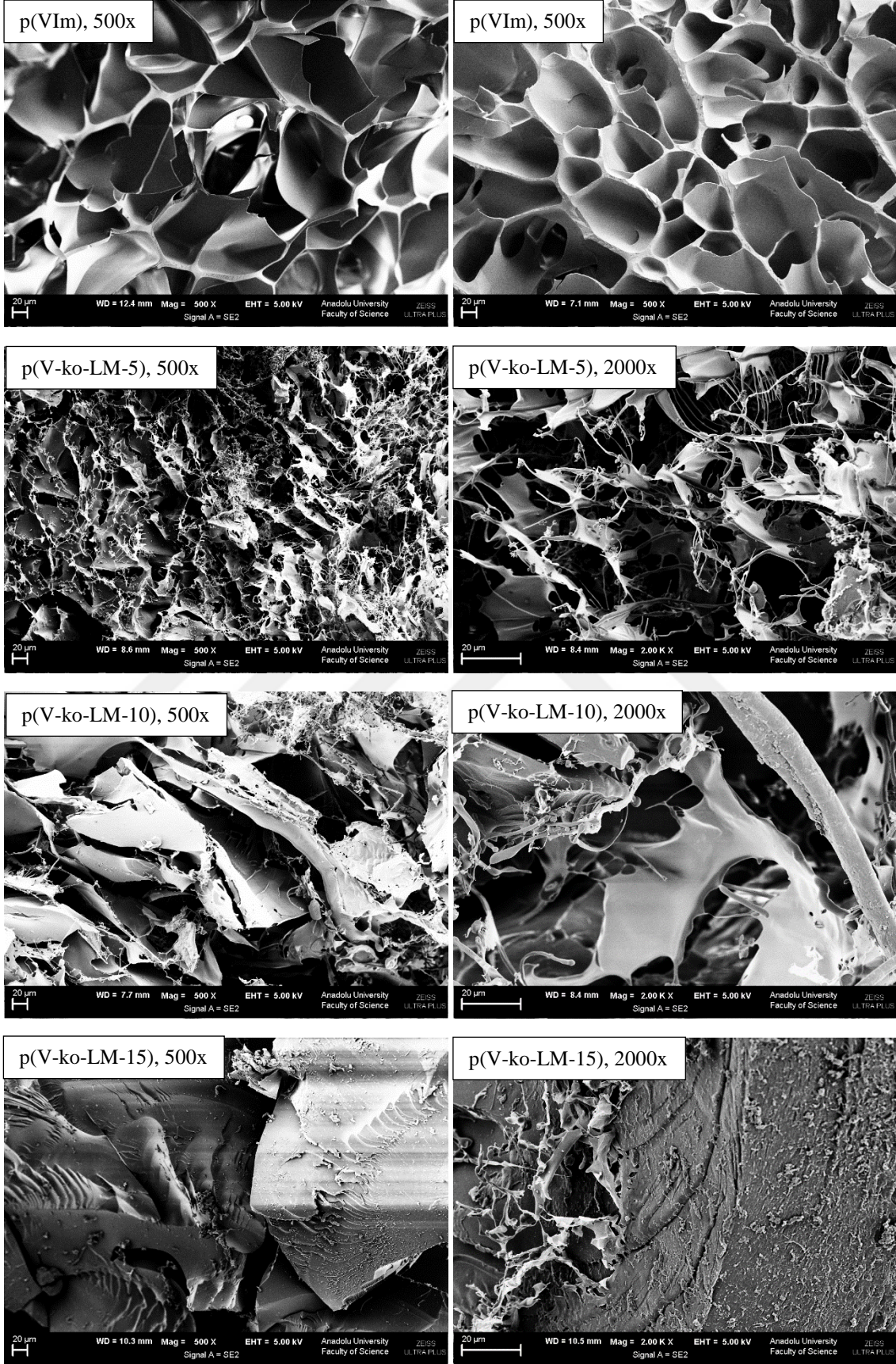
Termogravimetrik analiz, maddelerin sıcaklığa bağlı kütle kaybı miktarını veren, termal bozunma mekanizması ve kararlılığı hakkında kıyaslama yapılabilmesini sağlayan önemli bir analiz yöntemidir. Bu çalışma kapsamında elde edilen hidrojelere ait termogramlar Şekil 3.3'te verilmiştir. Termogramların polimer içeriğine bağlı olarak farklılaştığı ve tüm yapılar için bozunma süreçlerinin iki basamakta gerçekleştiği gözlemlenmiştir. p(VIm) için termal bozunma yaklaşık 350°C'de başlarken daha düşük termal kararlılığa sahip kopolimer yapılarda bu sıcaklık 260-280°C aralığında düşmüştür. Belirtilen sıcaklıklardan önceki kütle kayıpları ise polimer yapılarındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Su kaybı p(VIm) ve p(V-ko-LM-5) için yaklaşık %10 civarındayken, p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) için %5 seviyesinde olmuştur. Ana polimer yapısının parçalanmasından kaynaklanan birinci bozunma basamakları, p(VIm), p(V-ko-LM-5), p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) için ise sırasıyla yaklaşık 350-472°C, 260-475°C, 280-485°C ve 280-490°C aralıklarında gerçekleşmiştir. LM içeriğinin artması termal kararlılığı azaltmış ve buna bağlı olarak da bozunma sıcaklıkları düşmüştür. Bu durumun, homopolimerdeki zincir yapısının olasılıkla daha düzenli olmasından ve buna bağlı olarak zincirler arası van der Waals etkileşimlerinin fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Uzluk 2008 yılında VIm ile poli(*N*-vinilimidazol-co-maleik anhidrit) ve poli(*N*-vinilimidazol-co-maleik anhidrit-co-*N*-izopropil akrilamid) kopolimerlerini hazırlamış, kopolimerlerin termal kararlılığının homopolimere kıyasla daha düşük olduğunu belirlemiştir.



Şekil 3.3. Hidrojellere ait termogramlar

Hazırlanan apraz bağlı polimerlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla alınan SEM görüntüleri (Şekil 3.4) incelendiğinde, p(VIm) hidrojelinin oldukça gözenekli ve süngerimsi bir yüzey karakterine sahip olduğu görülmektedir. LM miktarı arttıkça gözenekliliğin azaldığı, yapıların yekpare/rijit karakter kazandığı ve daha düzensiz bir yüzey morfolojisinin ortaya çıktığı görülmektedir.





Şekil 3.4. Hidrojellere ait SEM görüntüleri

### 3.3. Şişme Davranışları

Hidrojellerin şişme davranışları su ve bazı organik çözücülerde incelenmiştir. Sudaki şişme üzerine pH (2,5; 6,2; 11), sıcaklık ve iyonik şiddetin etkileri araştırılmış, organik çözücü olarak ise T, DCM, THF ve DMSO kullanılmıştır. İyonik şiddet etkisi şişme deneyleri NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> ve AlCl<sub>3</sub>'ün farklı derişimlerdeki çözeltilerinde yürütülmesi ile test edilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak  $S_{maks,d}$ ,  $S_{maks,t}$ ,  $DS\dot{I}$ ,  $D\dot{C}I$ ,  $n$ ,  $k$ ,  $r_0$  ve  $k_s$  parametreleri hesaplanmıştır.

#### 3.3.1. Suda şişme

Polimerlerin şişme veya çözünme yeteneği; polimer ve çözücünün kimyasal yapısına, polimerin mol kütesine, polimer zincirlerinin (moleküllerinin) esnekliğine ve morfolojisine, çapraz bağ varlığına ve yoğunluğuna, ortamın sıcaklığına vb. bağlıdır. Diğer yandan kimyasal yapı ve fonksiyonellikler bu faktörlerden en önemlilerindedir. Hidrofilik gruplar içeren hidrojel, hidrofobik gruplara sahip jellere kıyasla daha yüksek derecede şişerler (Basan, 2001; Peppas vd., 2000).

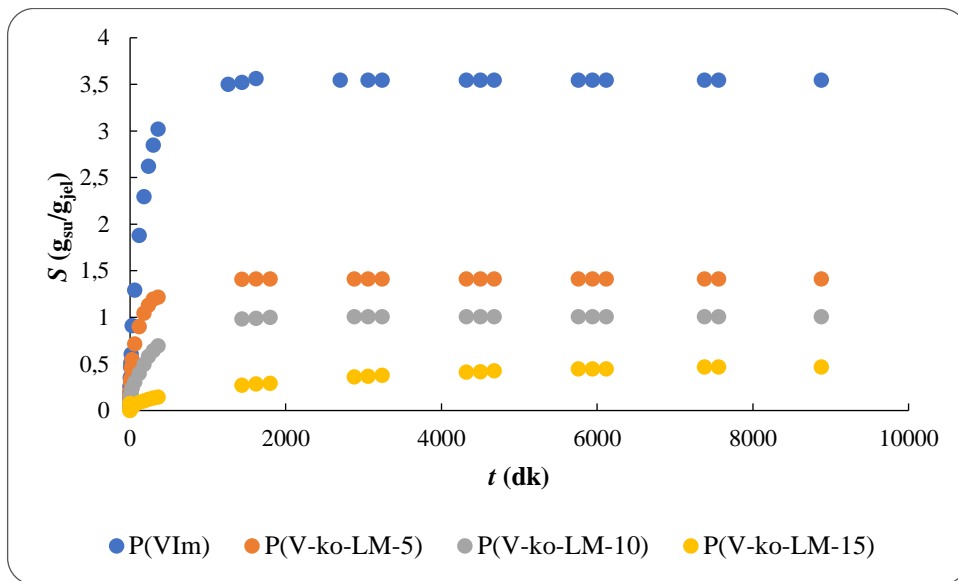
Hidrojellerin şişme/büzüşme davranışı, monomer bileşiminden belirgin şekilde etkilenir. Hidrojel yapısındaki hidrofilik ve hidrofobik monomer niteliği ve niceliğinin değiştirilmesi, hidrojin şişme davranışını düzenlemek için yararlı bir yaklaşımdır. Hidrojellerin şişme oranı yapıya hidrofobik komonomerlerin eklenmesiyle azalmaktadır. Hidrofilik polimer zincirleri arasında güçlü hidrofobik etkileşimler oluşturmak için, genellikle 12 ila 22 karbon atomlu bir alkil zinciri uzunluğuna sahip olan hidrofobik akrilatlar veya metakrilatlar kullanılmaktadır (Okay, 2015).

Jelleşme sisteminin ideal dışı özellikleri nedeniyle reaksiyon sonucu oluşan hidrojelde çapraz bağlar homojen bir dağılım göstermezler; yani bazı bölgeler daha yüksek, bazı bölgeler ise daha düşük derecede çapraz bağlıdır. Jel inhomojenitesi olarak adlandırılan bu durum jellerin mekanik özelliklerini kötüleştirir. Çilingir 2009 yılında yaptığı çalışmada hidrojel sentezi sırasında monomer karışımına eklenen hidrofobik komonomer konsantrasyonunun artması ile jellerdeki inhomojenite derecesinin azaldığını, daha homojen jellerin oluştuğunu, mekanik özelliklerinin de paralel olarak iyileştiğini reometrik ölçümler ile saptamıştır (Çilingir, 2009).

Polimerik jellerin veya polimer çözeltilerinin sıcaklığa duyarlılığı, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerin sıcaklığa duyarlılığı ile ilgilidir. Hidrofobik etkileşimler entalpi ve entropi kaynaklı olduklarından sıcaklığa oldukça duyarlıdır. Sıcaklık arttıkça hidrofobik grupların çevresindeki su molekülleri daha düzensiz yapıda

olurlar ve hidrofobik gruplar birbirini daha çok çeker. Bu nedenle sıcaklığın belli bir dereceye kadar artması hidrofobik etkileşimlerin kuvvetini artırır. Buna karşılık sıcaklık azaldıkça hidrofobik etkileşimler de azalır, sonuç olarak hidrojeller büzülür. Sıcaklık-duyarlı hidrojellerin genel özelliği; metil, etil ve propil gibi hidrofobik grupların varlığıdır (Fırlak vd., 2009; Li, 2009; Özgündüz 2006; Qiu ve Park, 2001; Ozturk ve Okay, 2002).

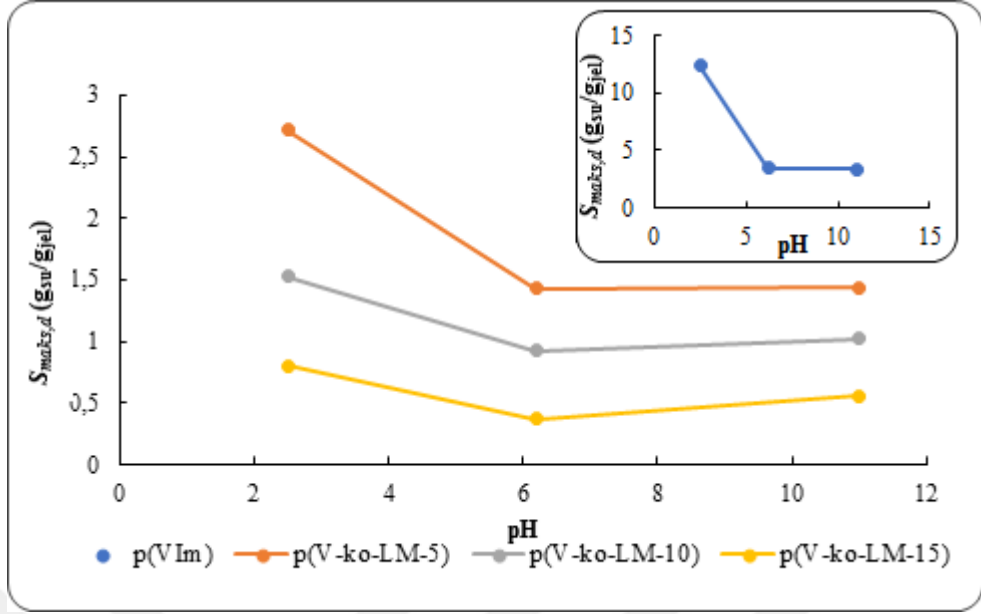
Hidrojellerin karakterizasyonu için en temel yöntemlerden biri, şişme davranışının anlaşılmasıdır. Şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü veya difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Bu çalışmadaki hidrojellerin şişme davranışları üzerinde LM miktarının etkisini incelemek ve jellerin sıcaklık ve pH duyarlılıklarını test etmek amacıyla farklı pH ve sıcaklık değerlerinde dinamik şişme deneyleri yürütülmüştür. Şişme sürecinde değişen kütle değerleri Eşitlik 1.1’de yerine konarak şişme oranları ( $S$ ) belirlenmiş ve bu değerler zamana karşı grafiğe geçirilerek şişme eğrileri oluşturulmuştur. En yüksek  $S$  değeri deneysel denge şişme oranı ( $S_{maks,d}$ ) olarak kabul edilmiş ve bu değer kullanılarak denge su içerikleri ( $DSI$ ) belirlenmiştir. Hidrojeller için pH 6,2’de ve 25°C’de şişme eğrileri, yalancı ikinci dereceden kinetik grafikleri ve Fick yasası grafikleri sırasıyla Şekil 3.5, 3.8 ve 3.11’de verilmiştir. Kinetik parametrelerinin sıcaklığa ve pH’a bağlı olarak değişimleri sırasıyla Çizelge 3.1 ve 3.2’de, difüzyon parametreleri ise Çizelge 3.3’de özetlenmiştir.



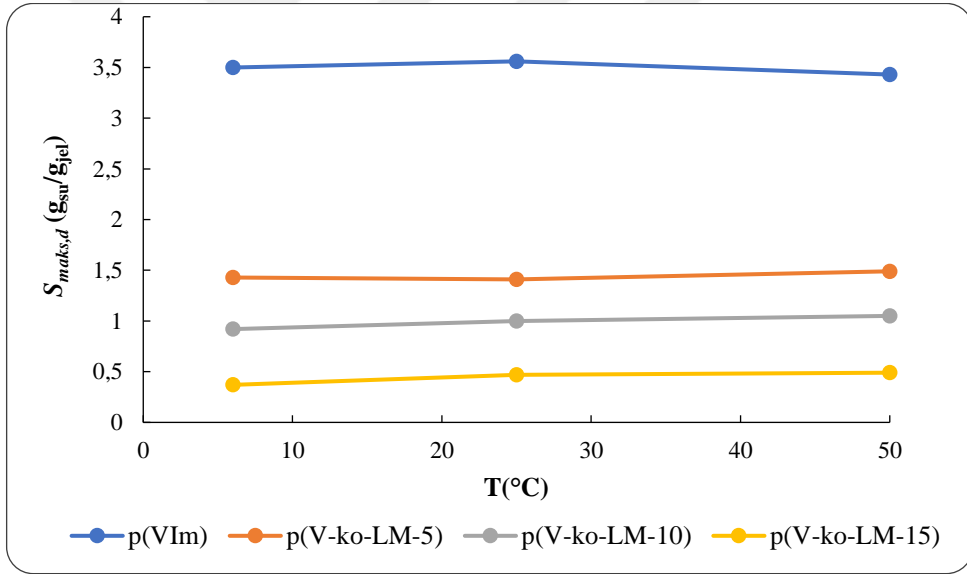
Şekil 3.5. pH 6,2’de, 25°C’de hidrojeller için şişme oranının zamana bağlı değişimi

Bu çalışma kapsamında kullanılan monomerler, VIm (pH'a duyarlı) ve 12 karbon atomlu dodesil zincirine sahip hidrofobik LM ve çapraz bağlayıcı monomer BAAm'dir. p(VIm), hafif asidik ortamlarda yapısındaki imidazol azotları üzerinden kolaylıkla protonlanır ve polimer zincirleri pozitif yüklenir. Cabot ve ark. (1998) yapmış oldukları çalışmada p(VIm) için pKa değerini 4,9 olarak belirlemişlerdir. Bu değer altındaki pH değerlerinde imidazol azotu protonlanmaktadır. Düşük pH değerlerinde (yoğun) pozitif yüklü polimer zincirleri arasında meydana gelen elektrostatik itme, su moleküllerinin polimerin ağ yapısı içerisine difüzyonunu kolaylaştırır ve yüksek oranda şişme gözlenir. Şişme oranı, imidazol azotunun protonlanma oranı ile doğrudan ilintilidir (Cabot vd., 1998).

Şişme eğrileri (Şekil 3.5) incelendiğinde tüm hidrojeller için şişme oranının zamana bağlı olarak arttığı ve bir süre sonra bu artışın yavaşlayarak dengeye ulaştığı görülmektedir. Hidrojeller, denge şişme oranına ( $S_{maks,d}$ ) ulaştığında, çözücünün polimerik yapıya girme ve örgü yapıdan dışarıya salım hızlarının birbirine eşit olur ve bu noktada bir dinamik denge söz konusudur. Hidrojellerin  $S_{maks,d}$  değerleri Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde çalışılan tüm pH'larda ve tüm sıcaklıklarda en yüksek denge şişme oranına p(VIm)'ın sahip olduğu, beklenildiği gibi LM varlığının şişme oranını azalttığı ve bu azalma miktarının kopolimer yapısındaki LM miktarı ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Hidrojel içeriğindeki LM miktarı arttıkça  $S_{maks,d}$  değerinin azaldığı açıkça görülmektedir. 25°C ve pH 6,2'de p(VIm) için 3,56 g su/g jel olan deneysel  $S_{maks,d}$  değeri p(V-ko-LM-5), p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) için sırasıyla 1,41, 1,00 ve 0,46 g su/g jel olmuştur. LM'nin baskın hidrofobik karakteri ve uzun hidrokarbon zincirlerinin oluşturduğu sterik kalabalıklık suyun polimer matrisi içerisine difüzyonunu zorlaştırmakta  $S$  ve  $S_{maks,d}$  değerleri azalmaktadır.



Şekil 3.6. 25°C'de hidrojeller için denge şişme oranının pH'a bağlı değişimi



Şekil 3.7. pH 6,2'de hidrojeller için denge şişme oranının sıcaklığa bağlı değişimi

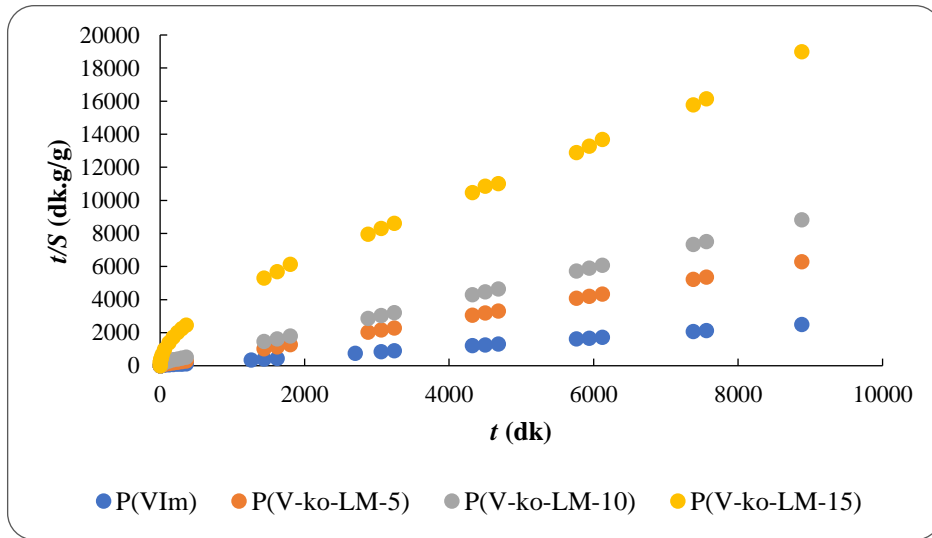


pH'a bağılı olarak yürütölen şişme deneyleri değerlendirildiğinde tüm hidrojel yapıları için en yüksek  $S_{maks,d}$  değerinin pH 2,5'da elde edildiği görölmektedir. (Şekil 3.6, Çizelge 3.1) 25°C'de pH 2,5'de p(VIm) için 12,36 g su/g jel olan deneysel  $S_{maks,d}$  değeri p(V-ko-LM-5), p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) için sırasıyla 2,72, 1,53 ve 0,80 g su/g jel olmuştur. pH 2,5'de hidrojel yapılarındaki polimer zincirleri üzerindeki pozitif yük yoğunluğu oldukça yüksektir. Bu durum polimerik ağ içerisinde sıvı difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. pH değerinin artmasıyla birlikte beklenildiği gibi  $S_{maks,d}$  değerlerinde alçalma gözlenmiştir. Bu durum yukarıdaki açıklamaya benzer biçimde pH artışıyla birlikte polimer molekülleri üzerindeki pozitif yük yoğunluğunun azalması ile ilintilidir. Diğer yandan buradaki dikkat çekici husus, kopolimer yapısındaki LM oranındaki artışın  $S_{maks,d}$  değişimine etkisidir. p(VIm) için pH 6,2 ve 11'de  $S_{maks,d}$  değerleri sırasıyla 3,56 ve 3,37 g su/g jel değerleri ile %71,2 ve %72,7 oranlarında düşüş göstermiştir. Bu ciddi bir kapasite kaybı olarak değerlendirilmiştir. Diğer yandan LM varlığında  $S_{maks,d}$  değerlerindeki azalma dikkate değer biçimde düşmüş, %48,2 ile %30 oranlarında değişmiştir. Genel olarak kopolimerdeki LM miktarındaki artış  $S_{maks,d}$  değerlerindeki düşüşün daha az olmasına neden olmuştur. Bununla birlikte her bir pH'da jellerdeki LM varlığı  $r_0$  değerini azaltmış, LM miktarındaki artışla birlikte  $r_0$  daha da düşmüştür. pH'ın başlangıç şişme hızına etkisi belirgin olmakla birlikte her bir hidrojel için pH değişimi ile şişme hızı arasında anlamlı bir ilişki gözlenmemiştir (Şekil 3.9, Çizelge 3.2). p(VIm) hidrojelinin başlangıç şişme hızı, kopolimer hidrojellere göre pH değişiminden daha çok etkilenmektedir, içerdiği imidazol süstitüe grupların varlığından dolayı pH duyarlılığı daha fazladır. Sonuç olarak hidrofobik monomer varlığı jelin pH'a duyarlılığını azaltmış, LM ne kadar fazla ise bu duyarlılık kaybı da o kadar fazla olmuştur.

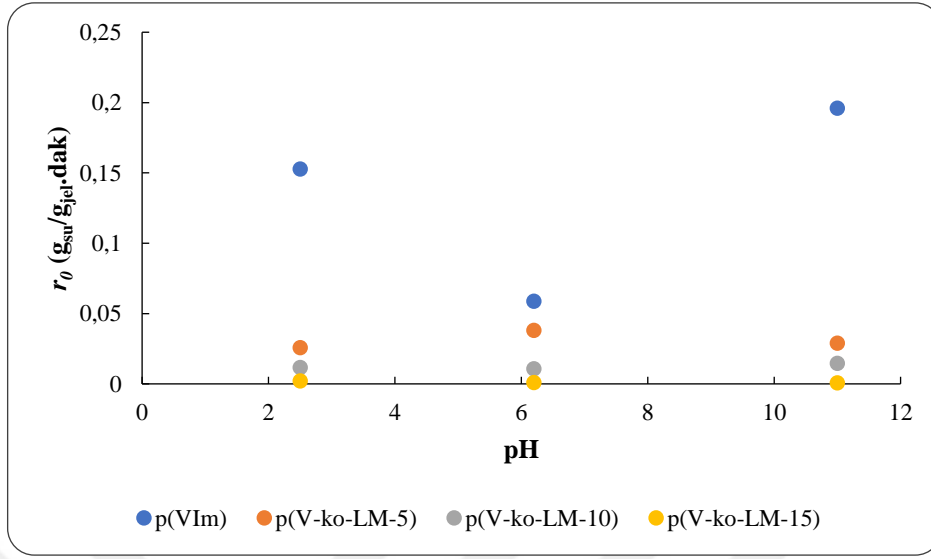
Hidrojellerin şişme davranışları sıcaklığa bağılı olarak incelendiğinde (Şekil 3.7, Şekil 3.10, Çizelge 3.2) artan sıcaklıkla birlikte tüm hidrojellerin  $r_0$  değerlerinin arttığı görölmüştür. p(VIm) için  $r_0$ , kopolimer hidrojellere kıyasla daha yüksek olmuş ve kopolimer hidrojellerdekine kıyasla sıcaklıktan daha çok etkilenmiştir. Aynı sıcaklık koşullarında kopolimer hidrojellerin içeriğindeki LM yüzdesi arttıkça  $r_0$  değerlerinde bir düşüş gözlemlenmektedir. Bunun p(V-ko-LM-5), p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15)'in yapılarındaki sterik kalabalıklığın ve artan hidrofobik karakterin suyun polimer matrisi içerisine difüzyonunu yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünölmektedir.

Sıcaklık artışı ile birlikte polimer zincirlerinin hidrofobik segmentleri arasındaki etkileşim artmakta, hidrofilik kısımlar daha serbest/rahat/sterik kalabalıktan uzak kalmakta ve buna bağlı olarak hem  $S_{maks,d}$  hem de  $r_0$  değerlerinin arttığı düşünülmektedir. Diğer yandan p(VIm)'ın aksine kopolimer yapılarında  $S_{maks,d}$  değerlerinin sıcaklıktan belirgin biçimde etkilendiği gözlemlenmiştir. p(VIm) için 6°C'de 3,50 g su/g jel olan  $S_{maks,d}$ , 25 ve 50°C'lerde sırasıyla 3,56 ve 3,43 g su/g jel değerlerini almıştır. Benzer biçimde p(V-ko-LM-5)'de 6 ve 25°C'de yaklaşık aynı  $S_{maks,d}$  (sırasıyla 1,43 ve 1,41 g su/g jel) değerlerine sahip olmuştur. Buna karşın aynı kopolimer için 50°C'deki  $S_{maks,d}$  değeri 1,43 g su/g jel değerinden %4,2'lik artış ile 1,49 g su/g jel değerine çıkmıştır. Diğer yandan kopolimerdeki LM oranındaki artış  $S_{maks,d}$  artışını da tetiklemiştir. p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) için 6°C'de sırasıyla 0,92 ve 0,37 g su/g jel olan değerler 50°C'de sırasıyla %14,1 ve %32,4'lük artış ile 1,05 ve 0,49 g su/g jel olmuştur. Tüm bu sonuçlar LM içeriğindeki artışın jel yapısının sıcaklığa duyarlılığını arttırdığını ortaya koymaktadır.

Hidrojellerin şişme kinetiğinin tanımlanabilmesi için çok çeşitli matematiksel modeller önerilmiştir. Yüksek derecede şişen jeller için Schott şişmeyi ikinci derece kinetik ile tanımlayan bir model önermiştir (İmren, 2003; Ganji vd., 2010). Schott'un önerdiği model Eşitlik 1.3 ile verilmiş, ilgili kinetik parametreler (başlangıç şişme hızı,  $r_0$ ; şişme hız sabiti,  $k_s$  ve teorik denge şişme oranı  $S_{maks,t}$ )  $t/S^2$  e karşı  $t$  grafiği yardımı ile hesaplanmıştır. (Şekil 3.8, Çizelge 3.1 ve 3.2) Başlangıç şişme hızının pH ve sıcaklığa bağlılığını gösteren grafikler ise sırasıyla Şekil 3.9 ve 3.10'da sunulmuştur.



Şekil 3.8. 25°C'de, pH 6,2'deki şişme süreçleri için yalancı ikinci derece kinetik grafiği

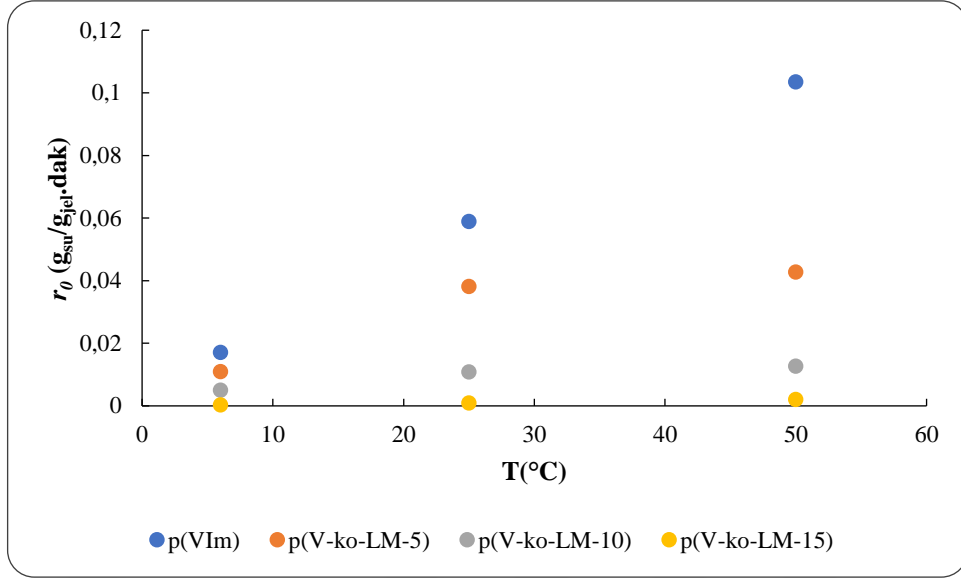


Şekil 3.9. 25°C'de başlangıç şişme hızının pH'a bağlılığı

Çizelge 3.1. Farklı pH'larda hidrojeller için yalancı ikinci dereceden kinetik parametreler

Hidrojel Kodu	pH (25°C'de)	$r_0$ (gsu/gjel.dak)	$k_s$ (gjel/gsu.dak)	$S_{maks,t}$ (gsu/gjel)	$S_{maks,d}$ (gsu/gjel)	$S_{maks,d}$ 'daki %değişim
P(VIm)	2,5	0,1527	$9,56 \times 10^{-4}$	12,64	12,36	-
P(V-ko-LM-5)		0,0257	$3,24 \times 10^{-3}$	2,82	2,72	-
P(V-ko-LM-10)		0,0116	$4,71 \times 10^{-3}$	1,57	1,53	-
P(V-ko-LM-15)		0,0022	$3,16 \times 10^{-3}$	0,84	0,80	-
P(VIm)	6,2	0,0589	$4,44 \times 10^{-3}$	3,64	3,56	-%71,2
P(V-ko-LM-5)		0,0381	$18,5 \times 10^{-3}$	1,43	1,41	-%48,2
P(V-ko-LM-10)		0,0108	$1,00 \times 10^{-2}$	1,04	1,00	-%34,6
P(V-ko-LM-15)		0,0009	$4,00 \times 10^{-3}$	0,48	0,47	-%41,3
P(VIm)	11	0,1961	$17,9 \times 10^{-3}$	3,30	3,37	-%72,7
P(V-ko-LM-5)		0,0290	$14,3 \times 10^{-3}$	1,42	1,44	-%47,1
P(V-ko-LM-10)		0,0147	$14,3 \times 10^{-3}$	1,01	1,02	-%33,3
P(V-ko-LM-15)		0,0007	$2,17 \times 10^{-3}$	0,58	0,56	-%30,0

\*  $S_{maks,d}$ 'daki % değişim, pH 2,5'da elde edilen  $S_{maks,d}$  değerleri esas alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.10. pH 6,2'de başlangıç şişme hızının sıcaklığa bağlılığı

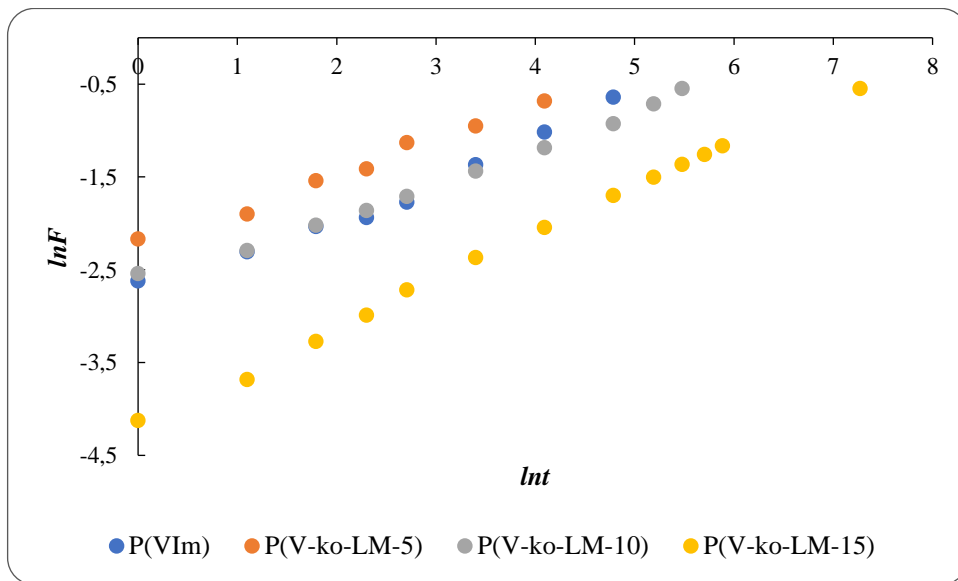
Çizelge 3.2. Farklı sıcaklıklarda hidrojeller için yalancı ikinci dereceden kinetik parametreler

Hidrojel Kodu	T (°C) (pH=6,2)	$r_0$ (gsu/gjel.dak)	$k_s$ (gjel/gsu.dak)	$S_{maks,t}$ (gsu/gjel)	$S_{maks,d}$ (gsu/gjel)	$S_{maks,d}$ 'daki %değişim
P(VIm)	6	0,0171	$1,22 \times 10^{-3}$	3,74	3,50	-
P(V-ko-LM-5)		0,0109	$5,10 \times 10^{-3}$	1,46	1,43	-
P(V-ko-LM-10)		0,0050	$5,54 \times 10^{-3}$	0,95	0,92	-
P(V-ko-LM-15)		0,0003	$2,40 \times 10^{-3}$	0,39	0,37	-
P(VIm)	25	0,0589	$4,44 \times 10^{-3}$	3,64	3,56	%1,7
P(V-ko-LM-5)		0,0381	$18,5 \times 10^{-3}$	1,43	1,41	-%1,4
P(V-ko-LM-10)		0,0108	$1,00 \times 10^{-2}$	1,04	1,00	%8,7
P(V-ko-LM-15)		0,0009	$4,00 \times 10^{-3}$	0,48	0,47	%27,0
P(VIm)	50	0,1035	$8,50 \times 10^{-3}$	3,49	3,43	-%2,0
P(V-ko-LM-5)		0,0427	$19,6 \times 10^{-3}$	1,47	1,49	%4,2
P(V-ko-LM-10)		0,0127	$11,2 \times 10^{-3}$	1,06	1,05	%14,1
P(V-ko-LM-15)		0,0020	$7,63 \times 10^{-3}$	0,52	0,49	%32,4

\*  $S_{maks,d}$ 'daki % değişim, 6 °C'de elde edilen  $S_{maks,d}$  değerleri esas alınarak hesaplanmıştır.

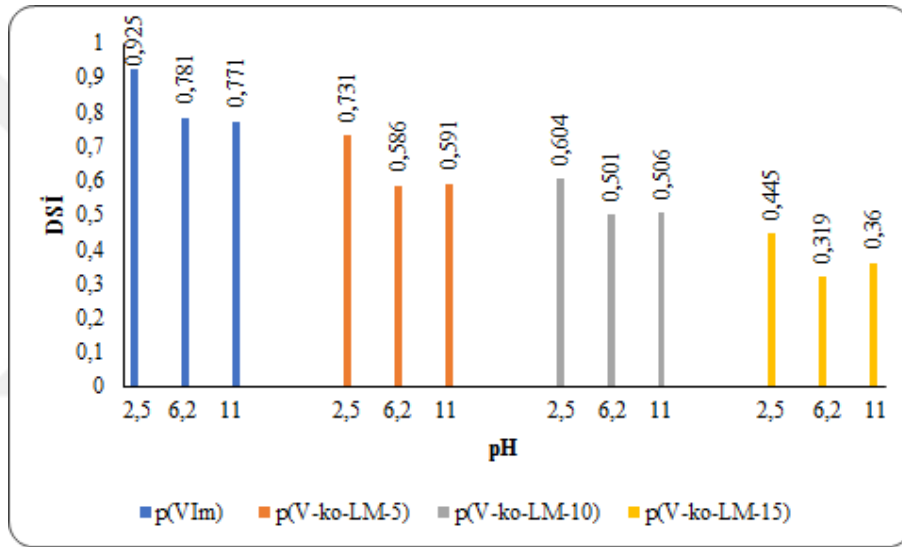
Çapraz bağlı polimerik yapıların şişme süreçlerinde çözücünün ağ yapıya difüzyon türünün belirlenmesinde kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Hidrojeller için suyun difüzyon mekanizmasının belirlenmesi, ilaç salım uygulamaları başta olmak üzere hidrojellerin kullanıldığı birçok alanda önemlidir (Sop, 2013; Dikişler, 2018). Bu çalışmada sentezlenen hidrojellerde su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 1.5’de verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak  $\ln F - \ln t$  grafikleri çizilmiştir (Şekil 3.11). Elde edilen doğruların eğim ve kesim değerlerinden sırasıyla difüzyon üsteli  $n$  ve difüzyon sabiti  $k$  değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.3).

Polimerin ağ yapısı içerisine suyun girmesi ve polimerin şişmesi olayında polimer moleküllerinin (zincirlerinin) gevşeme hızı  $R_{gevşeme}$ , suyun yapı içine girme hızı ise  $R_{difüzyon}$  olarak gösterilir. Bu hızların büyüklüğüne ve difüzyon üsteli  $n$ 'in alacağı değerlere göre Fick tipi difüzyon (düzenli difüzyon), Fick tipi olmayan difüzyon (düzensiz difüzyon) ve Süper durum olmak üzere üç farklı difüzyon türü tanımlanır (Escobar vd., 2004). Çizelge 3.3 incelendiğinde, difüzyon üsteli olan  $n$  değerinin 0,35 ile 0,59 arasında değiştiği görülmektedir. Şişme süreçlerinin genel olarak Fick-tipi difüzyon ile gerçekleştiği söylenebilir. Bununla birlikte sıcaklık artışı ve LM miktarındaki artış, bu davranışı Fick-tipi olmayan difüzyona kaydırmaktadır. Fick-tipi difüzyonda zincirlerin gevşeme hızı suyun difüzyon hızından büyüktür, jel hızla şişer ve şişme difüzyon kontrollüdür.

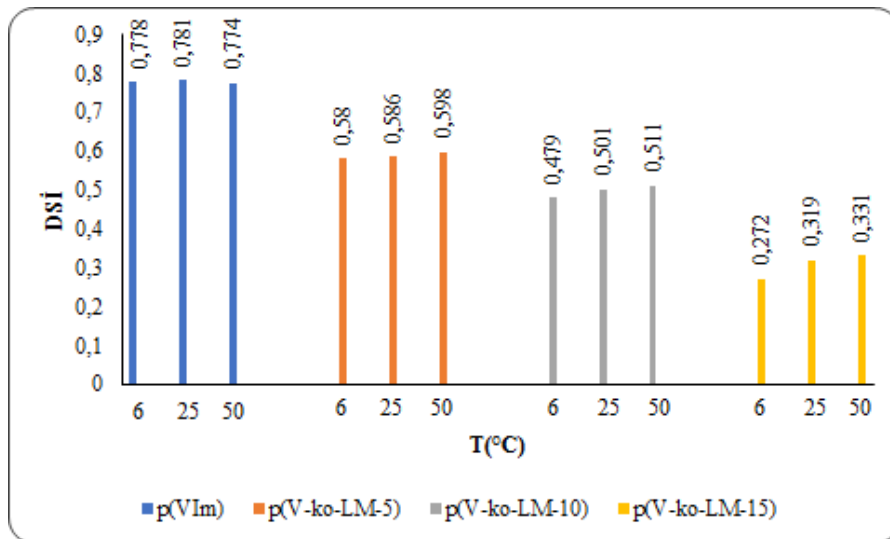


Şekil 3.11. 25°C'de, pH 6,2'de hidrojeller için  $\ln F - \ln t$  grafiği

Çapraz bağlı polimerler çözücü ortamına bırakıldıktan belirli bir süre sonra, çözücünün yapıya girme ve yapıdan salınma hızları eşit hale gelir ve dengeye ulaşılır. Bu noktada hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Denge su içeriği ( $DSI$ ) bu durumdaki hidrojeller için hesaplanan ve biyo-uyumluluk için oldukça önemli olan bir parametredir.  $DSI$  değerinin 0,60'dan büyük olması, canlı dokulardaki su içeriği ile benzeşmesi nedeniyle bu yapılar için biyolojik uyumluluğunun bir göstergesidir (Üzüm ve Karadağ, 2007; Hasgül 2013). Eşitlik 1.2 kullanılarak hesaplanan  $DSI$  değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.  $DSI$  değerlerinin polimer türü ve pH'a bağlılığı Şekil 3.12'de, polimer türü ve sıcaklığa bağlılığı ise Şekil 3.13'te gösterilmektedir.



Şekil 3.12. 25°C'de  $DSI$  değerlerinin polimer türüne ve pH'a bağlılığı



Şekil 3.13. pH 6,2'de  $DSI$  değerlerinin polimer türüne ve sıcaklığa bağlılığı

Beklenildiği gibi tüm pH ve sıcaklık değerlerinde p(VIm) en yüksek  $DSI$  değerine sahip olmuş, kopolimer hidrojellerde ise, LM'nin hidrofobik karakterinden ötürü LM yüzdesi arttıkça  $DSI$  değeri giderek azalmıştır. Şekil 3.13 incelendiğinde p(VIm) için sıcaklık değişiminin  $DSI$ 'yi çok fazla etkilemediği, kopolimer hidrojellerde ise sıcaklık artışıyla  $DSI$  değerlerinin paralel bir şekilde arttığı görülmektedir. p(VIm) için  $DSI$ 'nin sıcaklığa bağlı değişimi,  $S_{maks,d}$  değerlerindeki değişime benzer olmuş, 25°C'deki  $DSI$  değeri (0,781), 6°C'deki  $DSI$  değerinden (0,778) daha yüksek olmuş, buna karşın sıcaklık 50°C'ye çıktığında bu değer bir miktar azalmıştır (0,774).  $DSI$ 'nin pH'a bağımlılığı değerlendirildiğinde; tüm jel yapıları için en yüksek su içeriği pH 2,5'da elde edilmiş, pH'ın 6,2'den 11'e yükselmesinin bu içeriği pek fazla değiştirmedeği görülmüştür.

**Çizelge 3.3.** Hidrojellerin farklı sıcaklık ve pH değerlerindeki şişme süreçleri için difüzyon parametreleri ve  $DSI$  değerleri

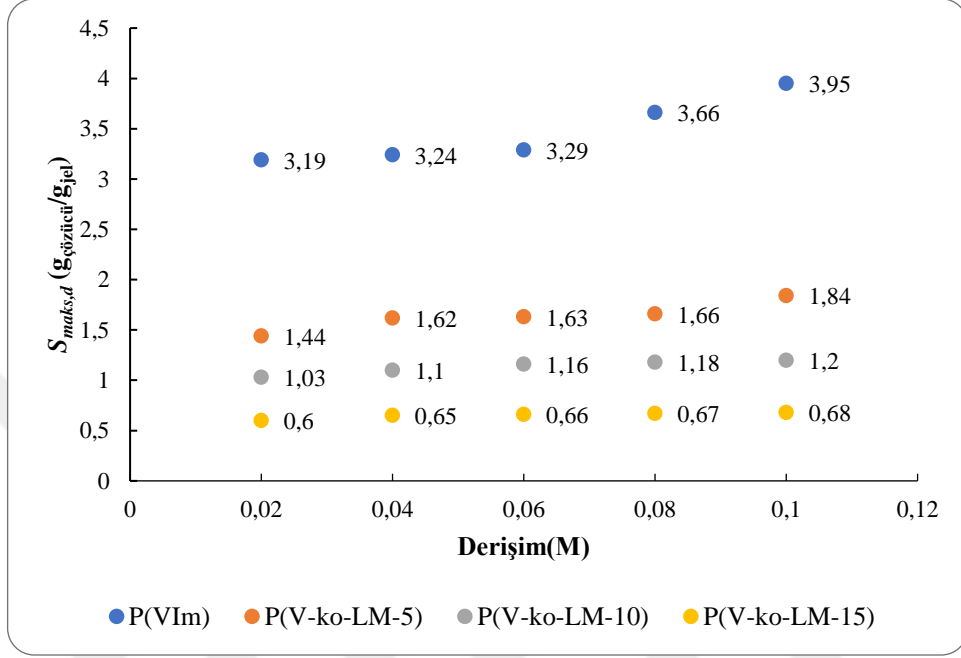
Hidrojel Kodu	Şişme Ortamı	$n$	$k$	$DSI$
P(VIm)	6°C pH= 6,2	0,48	0,03	0,78
P(V-ko-LM-5)		0,38	0,06	0,58
P(V-ko-LM-10)		0,41	0,05	0,48
P(V-ko-LM-15)		0,42	0,02	0,27
P(VIm)	25°C pH= 6,2	0,39	0,07	0,78
P(V-ko-LM-5)		0,37	0,11	0,57
P(V-ko-LM-10)		0,38	0,06	0,50
P(V-ko-LM-15)		0,59	0,01	0,32
P(VIm)	50°C pH= 6,2	0,52	0,06	0,77
P(V-ko-LM-5)		0,45	0,08	0,60
P(V-ko-LM-10)		0,48	0,06	0,51
P(V-ko-LM-15)		0,58	0,33	0,33
P(VIm)	25°C pH= 2,5	0,46	0,05	0,93
P(V-ko-LM-5)		0,45	0,04	0,73
P(V-ko-LM-10)		0,40	0,05	0,60
P(V-ko-LM-15)		0,45	0,02	0,44
P(VIm)	25°C pH= 11	0,42	0,13	0,77
P(V-ko-LM-5)		0,39	0,09	0,59
P(V-ko-LM-10)		0,35	0,08	0,51
P(V-ko-LM-15)		0,37	0,08	0,36

### 3.3.2. Tuz çözeltilerinde şişme

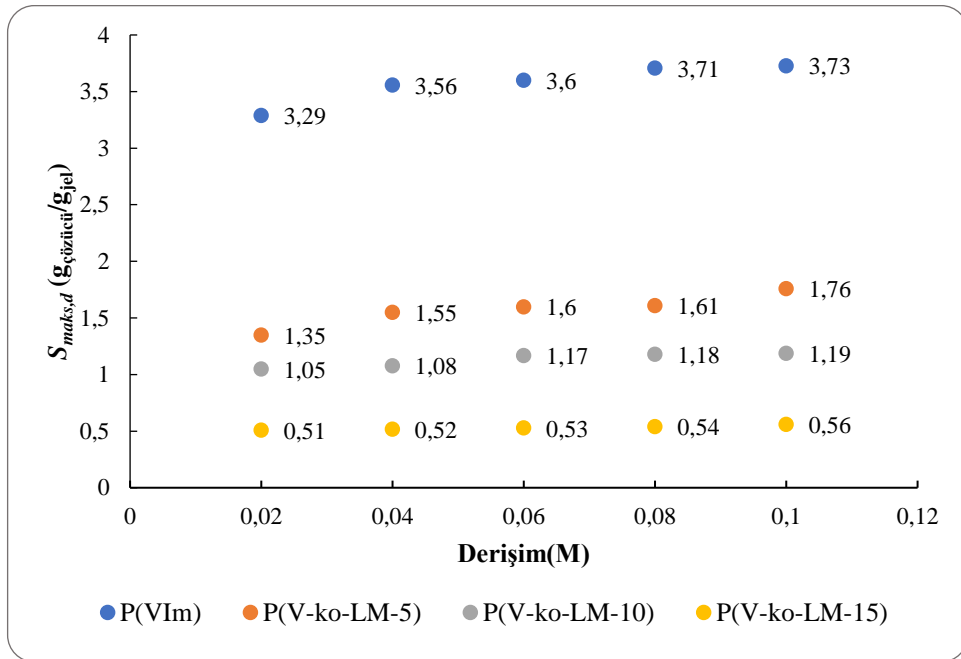
Tuz varlığı ve değişen iyonik şiddet, suda hem doğrusal polimerlerin çözünürlüğünü hem de çapraz bağlı polimerlerin şişme oranını önemli oranda etkilemektedir. Hidrojel yapılarının nötral veya iyonik karakteri tuz çözeltilerindeki şişme davranışlarını belirleyen temel etkendir. Orta veya yüksek iyonik şiddete (0,05-1 M) sahip sulu çözeltilerde iyonik hidrojellerin şişme oranları, geniş bir pH aralığında pH'dan bağımsız olarak, artan tuz derişimi/iyonik şiddet ile önemli oranda azalmaktadır. "Salting-out" etkisi veya polielektrolit etki olarak isimlendirilen bu durumun sebebi şu şekilde açıklanabilir: Artan iyonik şiddet ile birlikte jelin içi ile dış ortam (çözelti) arasındaki mobil iyon derişim farkı azalır; bu durumda Donnan etkisi ihmal edilebilir hale gelir ve şişme oranı düşer. Bazı elektrolitler ise suda, nötral yapıdaki doğrusal polimerlerin çözünürlüğünü ve hidrojellerin şişme kabiliyetlerini saf suya kıyasla arttırırlar, ki bu etki de "salting-in" etkisi olarak isimlendirilir. Zayıf asidik veya bazik fonksiyonel gruplara sahip nötral hidrojeller pH duyarlıdırlar ve fonksiyonel gruplarının pKa değerine ve ortam pH'ına bağlı olarak iyonik jel formuna dönüşebilirler. p(VIm) hidrojelleri de bu kapsamda değerlendirilirler ve pH 0-4 aralığında iyonik jel olarak davranırlar. İyonik şiddetin p(VIm)'ın şişmesi üzerindeki etkisi, bazı amfoter hidrojeller için gözlenen "salting-in" etkisine benzer şekilde, pH için 3-12 aralığında şişme oranının artması şeklinde gözlemlenmiştir (Renamayor vd., 2013; Molina vd., 2007).



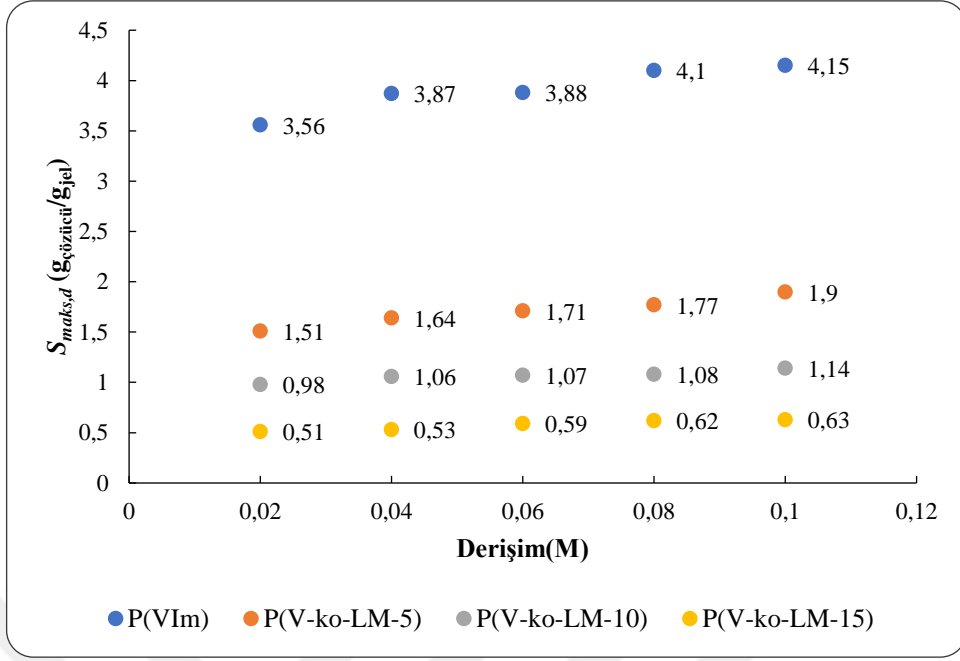
Bu çalışmada iyonik şiddetin şişmeye etkisi 25°C’de 0,02 M- 0,1 M aralığında NaCl, CaCl<sub>2</sub>, KCl ve AlCl<sub>3</sub> çözeltileri kullanılarak incelenmiş, derişime karşı  $S_{maks,d}$  değerleri sırasıyla Şekil 3.14-3.17’de verilmiştir.



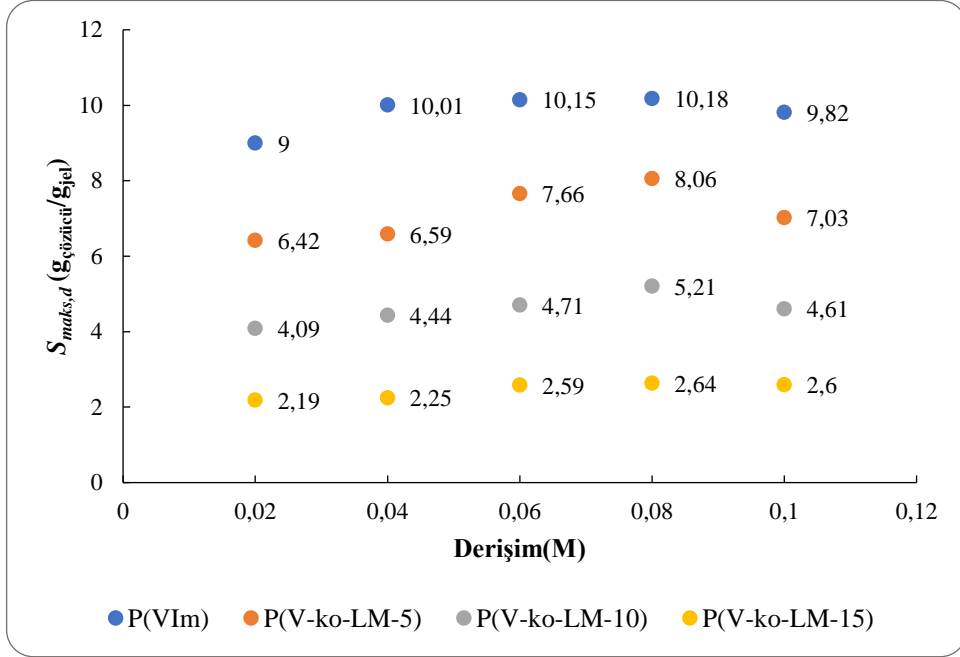
Şekil 3.14. 25°C’de NaCl çözeltilerinde şişme oranının zamana bağlı değişimi (0,1M NaCl çözeltisi için pH=5,90)



Şekil 3.15. 25°C’de CaCl<sub>2</sub> çözeltilerinde şişme oranının zamana bağlı değişimi (0,1M CaCl<sub>2</sub> çözeltisi için pH=5,73)



Şekil 3.16. 25°C'de KCl çözeltilerinde şişme oranının zamana bağlı değişimi (0,1M KCl çözeltisi için pH=5,36)



Şekil 3.17. 25°C'de AlCl<sub>3</sub> çözeltilerinde şişme oranının zamana bağlı değişimi (0,1M AlCl<sub>3</sub> çözeltisi için pH= 3,74)

Hidrojellerin tuz çözeltileri içerisindeki şişme davranışları incelendiğinde; her durumda bir “salting-in” etkisi gözlenmiştir. NaCl, CaCl<sub>2</sub>, KCl, ve AlCl<sub>3</sub> çözeltileri için en yüksek derişimde (0,1M), 25°C’de pH değerleri sırasıyla şu şekildedir: 5,90; 5,73; 5,36 ve 3,74. pH değerinin jel yapıları için “salting-out” veya polielektrolit etkiyi ortaya çıkaracak noktada olmadığı, imidazol protanasyonunun jelleri tam anlamıyla bir iyonik jel haline getirecek seviyede olmadığı söylenebilir. Bu noktada “salting-in” etkisi beklenen ve literatür ile de paralel bir durumdur. Çalışılan tüm tuz çözeltilerinde en yüksek denge şişme oranlarına p(VIm)’ın sahip olduğu, LM varlığının şişme oranını azalttığı ve bu azalma miktarının kopolimer yapısındaki LM miktarı ile doğru orantılı olduğu görülmüştür.

Hidrojellerin 25°C ve pH 6,2’de denge şişme oranları p(VIm), p(V-ko-LM-5), p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM15) için sırasıyla 3,56, 1,41, 1,00 ve 0,47 g su/g jel şeklinde olmuş, 25°C’de 0,1M AlCl<sub>3</sub> çözeltisinde ise bu değerler sırasıyla 9,81 (%175 artış), 7,02 (%400 artış), 4,60 (%360 artış) ve 2,65 g çözücü/ g jel (%463 artış) olarak belirlenmiştir. İlgili değerlerin 0,08M AlCl<sub>3</sub> çözeltilerinde ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Tuz derişiminin 0,08M’den 0,1M’a çıkmasıyla  $S_{maks,d}$  değerlerinde gözlenen düşüş eğiliminin pH değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 0,08M’da daha yüksek olan pH değerinin (olasılıkla) 0,1M derişim ile 3,7’e düşmesi “salting-in” etkisinden ziyade “salting-out” etkisinin baskın olmasına neden olmuş ve  $S_{maks,d}$  değerleri azalmıştır. 0,1M NaCl, CaCl<sub>2</sub> ve KCl çözeltilerindeyse şişme değerlerindeki değişim birbirine yakındır, bunun ise bu çözeltilerde pH 6,2’ye kıyasla pek fazla değişmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin p(VIm) için  $S_{maks,d}$  değerindeki artış 0,1M AlCl<sub>3</sub> içerisinde %175 iken, NaCl, CaCl<sub>2</sub> ve KCl çözeltilerinde %5-15 arasındadır.

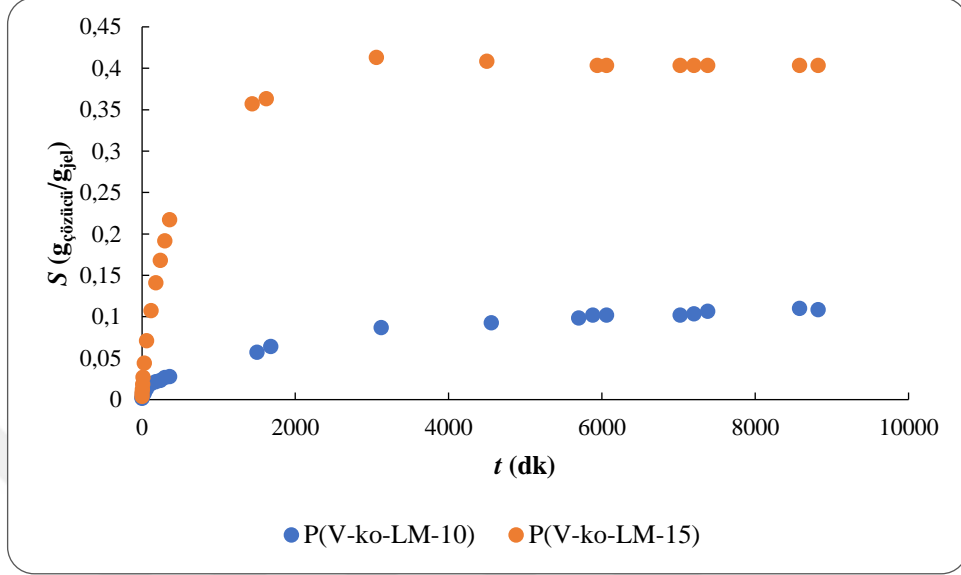
### 3.3.3. Organik çözücülerde şişme

Günümüzde yaygın olmamakla beraber; çözücü bileşiminin değiştirilmesi ile faz geçişine uğrayan hidrojeller sentezlenmektedir. Jelin çözücüye olan duyarlılığı jel yapısındaki fonksiyonel gruplar ile çözücü molekülleri arasındaki benzerliğe dayanmaktadır. Bu benzerlik jelin çözücüye duyarlılığını arttırmaktadır. Bunun yanında çözücü bileşimine duyarlı bir jel aynı zamanda gerekli şartları sağlıyorsa diğer uyarıcılara (pH, sıcaklık, iyon vb.) karşı da duyarlı olabilmektedir (Küçük, 2002).

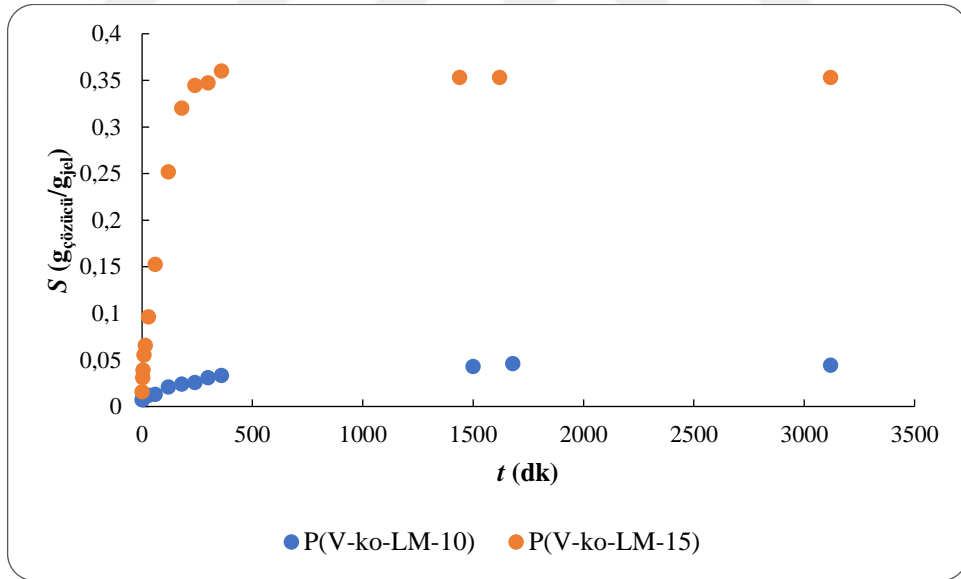
Bu çalışmada, hidrojellerin şişme davranışları hem polar hem de polar olmayan organik çözücüler kullanılarak incelenmiştir. T, DCM, THF ve DMSO için polarite indeksleri sırasıyla 2,4; 3,1; 4,0 ve 7,2 şeklindedir (http-3). Saf suyun polarite indeksi ise 10,2'dir. Göreceli olarak apolar olan T ve THF'in hidrojeller için iyi birer şişirici olmadığı, bununla birlikte bu çözücülerin hidrofobik karakteri benzerlerine kıyasla daha yüksek olan p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) yapılarını az da olsa şişirebildikleri söylenebilir (Şekil 3.18 ve 3.19). DMSO içerisinde hidrofilik homopolimer p(VIm) ve p(V-ko-LM5)'in parçalanma eğiliminde olduğu, hidrofobik karakteri daha baskın olan p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) kopolimerlerinin ise DMSO'nun yanı sıra göreceli apolar karakterdeki DCM'de şişme eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.20 ve 3.21). p(V-ko-LM-15) için T, THF, DMSO ve DCM'deki  $S_{maks,d}$  değerleri 0,41; 0,36; 1,67 ve 2,24 g çözücü/g jel olmuştur. LM miktarı arttıkça saf suda azalan  $S_{maks,d}$  değerlerinin, organik çözücülerde arttığı gözlemlenmiştir. Hem polar DMSO hem de apolar diklorometan çözücülerini içerisinde yüksek şişme kapasiteleri gözlemlenmesinin hidrojelin amfifilik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu bağlamda bu çalışmanın sonuçları Fodor ve arkadaşlarının (2011) gerçekleştirdikleri çalışma ile benzer olmuştur. Şekil 3.18-3.21'de p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) hidrojellerinin çeşitli organik çözücülerdeki şişme eğrileri paylaşılmıştır.

Fodor ve ark.; poli(*N*-vinilimidazol)-1-poli(tetrahidrofuran) (PVI<sub>m</sub>-1-PTHF) birbiriyle bağlantılı amfifilik yapılar sentezlemişler ve bu yapıların polar ve apolar çözücüler içerisindeki şişme davranışlarını incelemişlerdir. PVI<sub>m</sub>-1-PTHF ağ yapılarının amfifilik yapısı, geniş bir bileşim aralığında hem polar olmayan (tetrahidrofuran, karbontetraklorür) hem de polar çözücülerde (su, metanol) homojen şişme davranışı sergilemişlerdir. Denge şişme oranlarının çözücünün doğasına ve polimer yapısındaki hidrofilik-hidrofobik monomer kompozisyonuna bağlı olduğu, hidrofobik içerik ne kadar yüksekse polar olmayan çözücülerde şişme oranının o kadar

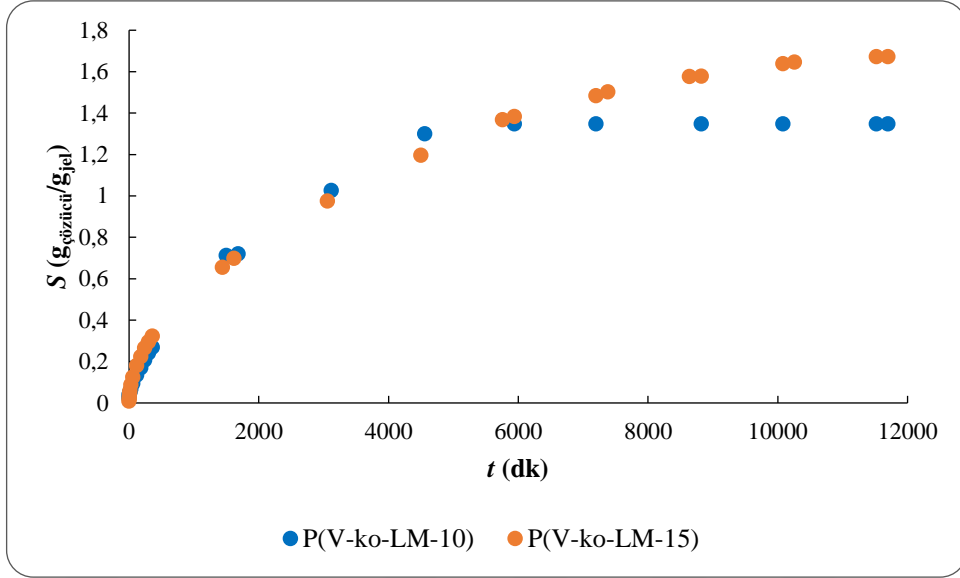
yüksek olduğu bulunmuştur. Bu malzemelerin suda ve diğer polar çözücülerde hidrojel ve polar olmayan çözücülerde hidrofobik jel olarak davrandığı ifade edilmiştir.



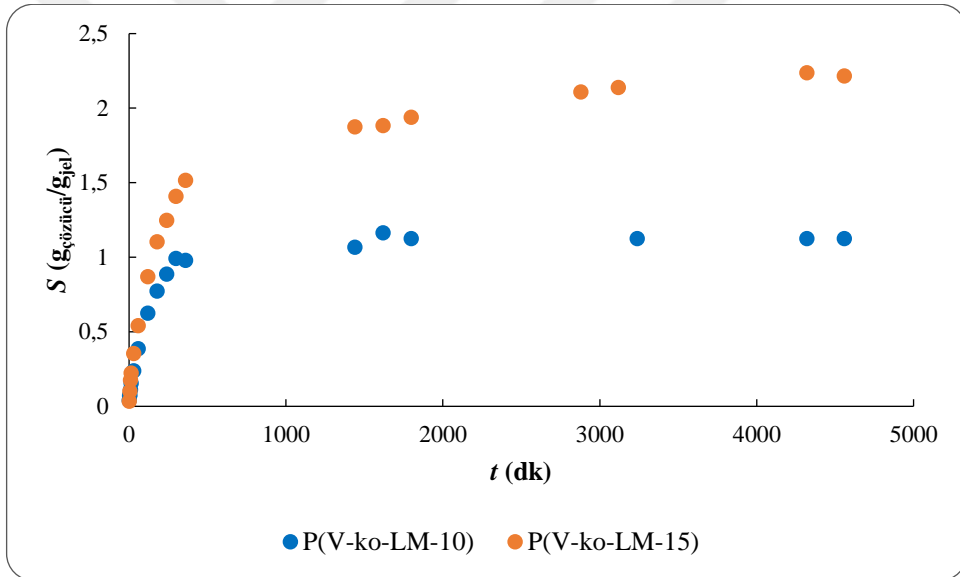
Şekil 3.18. 25°C'de T'de şişme oranının zamana bağlı değişimi



Şekil 3.19. 25°C'de THF'de şişme oranının zamana bağlı değişimi



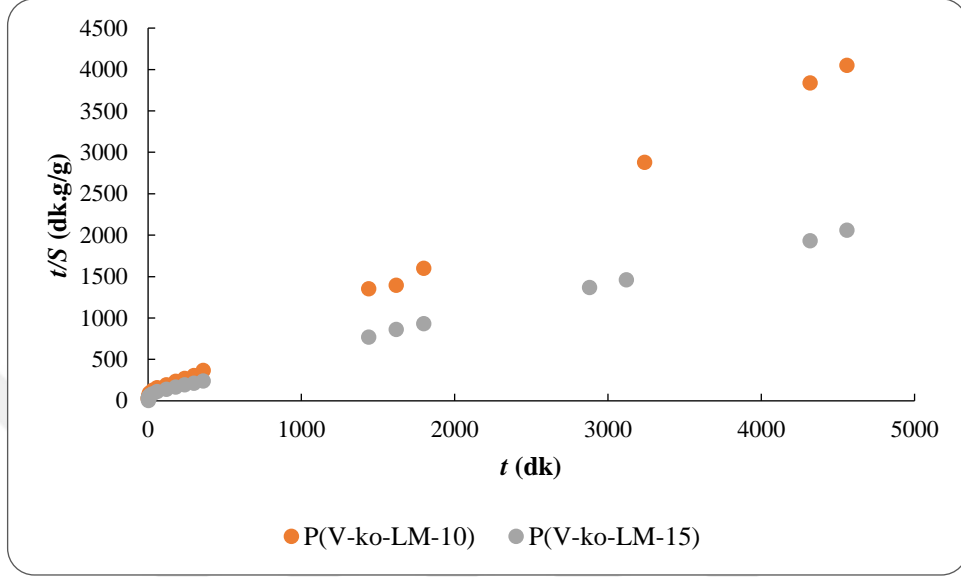
Şekil 3.20. 25°C'de DMSO'de şişme oranının zamana bağlı değişimi



Şekil 3.21. 25°C'de Diklorometan'da şişme oranının zamana bağlı değişimi

p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) hidrojenlerinin sudaki şişme davranışları değerlendirildiğinde, pH ve sıcaklık değişkenlerine bağlı olarak  $S_{maks,d}$  değerlerinin 0,37 ve 1,53 g su/g jel arasında değiştiği görülmektedir. Buna karşın aynı jeller için DMSO ve diklorometanda  $S_{maks,d}$  değerleri en düşük 1,16 g çözücü/g jel olmakla birlikte 2,24 g çözücü/g jel değerine kadar ulaşabilmektedir. Yani bu yapılar hem suyu hem de polar/apolar organik çözücüleri absorplayabilmektedirler. Bu durum jellerin amfifilik karakterini desteklemektedir.

Hidrojellerin DCM'deki şişme davranışı için yalancı ikinci derece kinetik grafiği ise Şekil 3.22'de verilmiş, organik çözücülerdeki tüm şişme süreçleri için kinetik parametreler ise Çizelge 3.4'de özetlenmiştir.

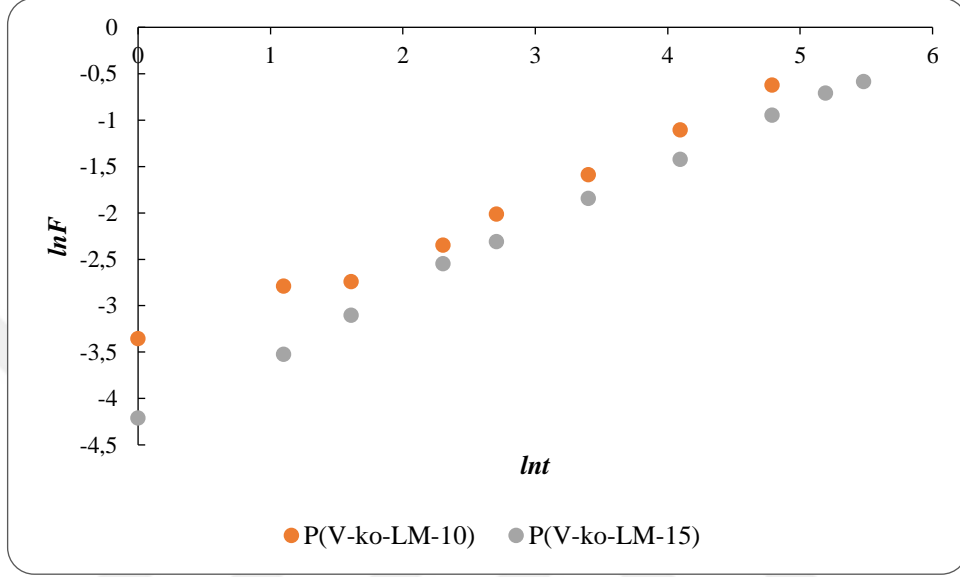


Şekil 3.22. 25°C'de DCM'de şişme için yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

Çizelge 3.4. Hidrojellerin bazı organik çözücülerdeki şişme süreçlerine ait yalancı ikinci dereceden kinetik parametreler

Hidrojel Kodu	Çözücü	$r_0$ (gçözücü/gjel.dak)	$k_s$ (gjel/gçözücü.dak)	$S_{maks,t}$ (gçözücü/gjel)	$S_{maks,d}$ (gçözücü/gjel)
P(VIm)	T	-	-	-	0,02
P(V-ko-LM-5)		-	-	-	0,05
P(V-ko-LM-10)		$1,80 \times 10^{-4}$	$14,1 \times 10^{-3}$	0,12	0,11
P(V-ko-LM-15)		$1,60 \times 10^{-3}$	$8,80 \times 10^{-3}$	0,43	0,41
P(VIm)	THF	-	-	-	-
P(V-ko-LM-5)		-	-	-	0,01
P(V-ko-LM-10)		$5,16 \times 10^{-4}$	$248 \times 10^{-3}$	0,05	0,05
P(V-ko-LM-15)		$9,20 \times 10^{-3}$	$74,4 \times 10^{-3}$	0,35	0,36
P(VIm)	DMSO	-	-	-	3,51
P(V-ko-LM-5)		$3,66 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-3}$	1,52	1,41
P(V-ko-LM-10)		$1,68 \times 10^{-3}$	$8,90 \times 10^{-4}$	1,37	1,35
P(V-ko-LM-15)		$1,55 \times 10^{-3}$	$4,84 \times 10^{-4}$	1,77	1,67
P(VIm)	DCM	-	-	-	-
P(V-ko-LM-5)		$3,00 \times 10^{-3}$	$8,40 \times 10^{-3}$	0,60	0,60
P(V-ko-LM-10)		$14,7 \times 10^{-3}$	$10,9 \times 10^{-3}$	1,16	1,16
P(V-ko-LM-15)		$2,60 \times 10^{-3}$	$13,5 \times 10^{-3}$	2,26	2,24

p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) hidrojenlerinin DCM'deki şişme davranışı için  $\ln F - \ln t$  grafikleri ise Şekil 3.23'de verilmiştir. Organik çözücülerdeki şişme süreçleri için tüm difüzyon parametreleri ve denge çözücü içerikleri ( $DÇİ$ ) Çizelge 3.5'de özetlenmiştir.



Şekil 3.23. 25°C'de Diklorometan'da şişme için  $\ln F - \ln t$  grafiği

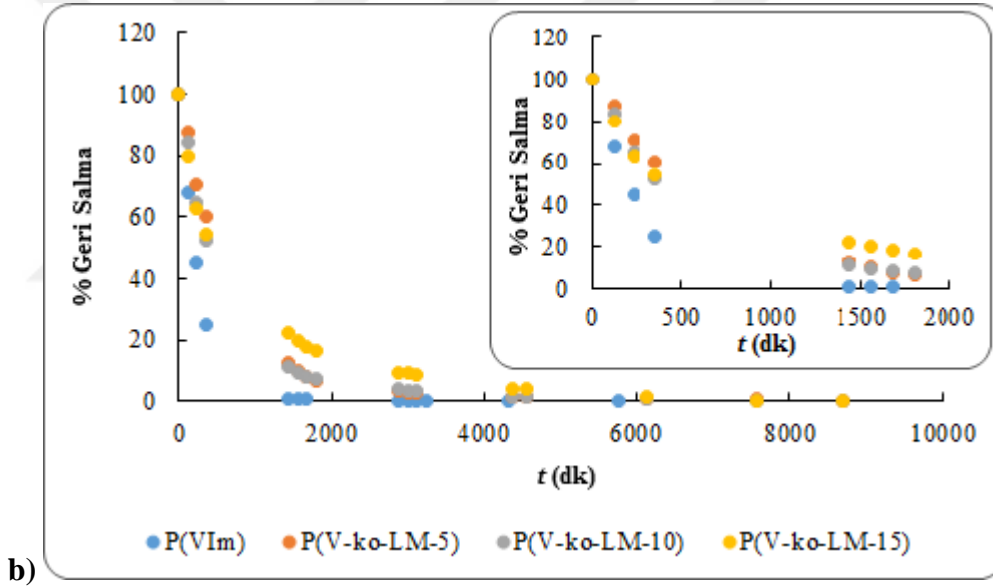
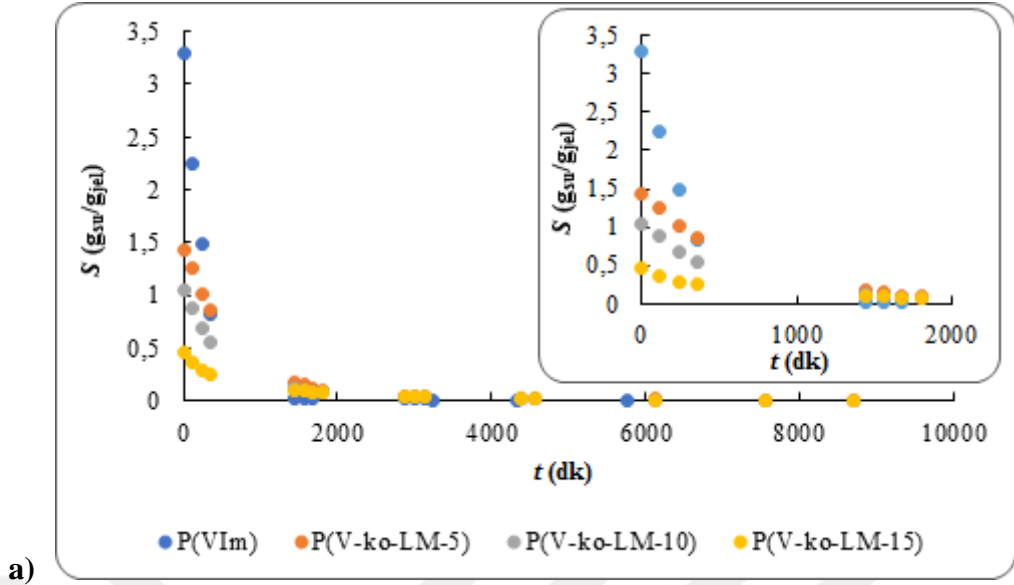
Çizelge 3.5. 25°C'de Farklı çözücülerdeki şişme süreçleri için difüzyon parametreleri ve  $DÇİ$  değerleri

Hidrojel Kodu	Çözücü	$n$	$k$	$DÇİ$
P(VIm)	T	-	-	0,03
P(V-ko-LM-5)		-	-	0,05
P(V-ko-LM-10)		0,47	0,017	0,10
P(V-ko-LM-15)		0,68	0,009	0,29
P(VIm)	THF	-	-	-
P(V-ko-LM-5)		-	-	0,01
P(V-ko-LM-10)		0,25	0,151	0,04
P(V-ko-LM-15)		0,54	0,045	0,27
P(VIm)	DMSO	-	-	0,78
P(V-ko-LM-5)		0,41	0,025	0,58
P(V-ko-LM-10)		0,46	0,013	0,57
P(V-ko-LM-15)		0,56	0,007	0,63
P(VIm)	DCM	-	-	-
P(V-ko-LM-5)		0,52	0,024	0,37
P(V-ko-LM-10)		0,58	0,030	0,54
P(V-ko-LM-15)		0,67	0,015	0,69



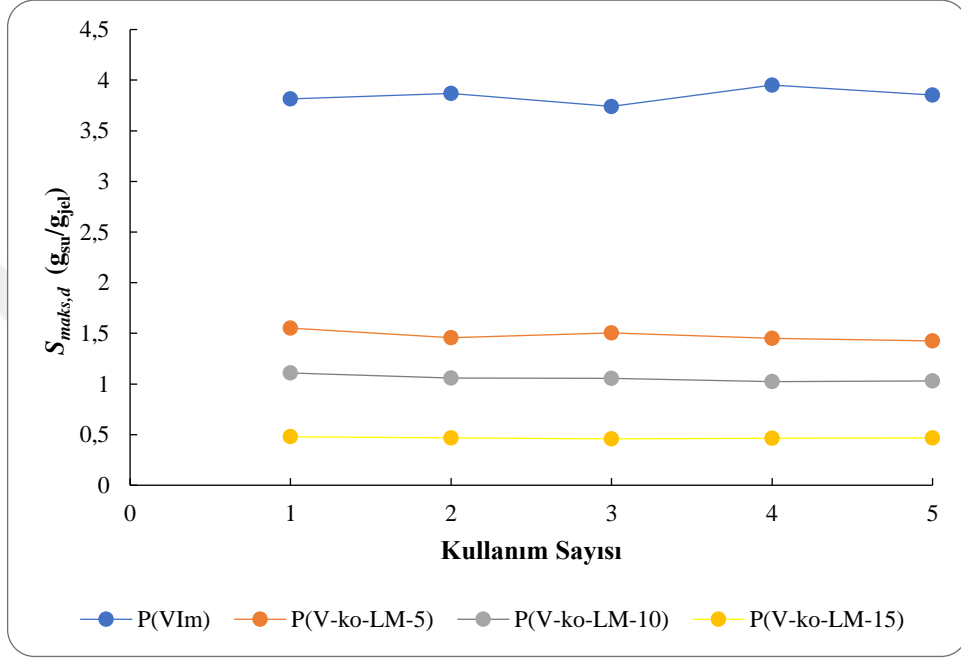
#### 3.3.4. Hidrojellerde suyu geri salma ve tekrar şişebilirlik

25°C’de pH 6,2’de denge şişme değerlerine ulaşmış jellerin zamana bağlı olarak suyu geri salma davranışlarına ilişkin grafikler Şekil 3.24’de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, LM varlığının su geri salma kinetiğine ve desorplanan su miktarında belirgin bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Kopolimer hidrojeller içerdikleri suyun yaklaşık %40’ını ilk 360 dakikada, %80-90’ını ise 1440 dakikada geri salmaktayken, p(VIm) hidrojeli aynı zaman dilimlerinde içeriğindeki suyun sırasıyla %75’ini ve %99’unu geri salmaktadır. Sürenin uzatılmasıyla (1440 dakikadan sonra), desorplanan su miktarında önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. Kopolimer hidrojeller kendi aralarında kıyaslandığında ise LM fazla olan p(V-ko-LM-15)’in diğer iki kopolimere kıyasla içeriğindeki suyu daha yavaş geri saldığı gözlenmiştir. 1440 dakikada p(V-ko-LM-5) ve p(V-ko-LM-10) içeriğindeki suyun yaklaşık %90’ını geri verirken, p(V-ko-LM-15) yaklaşık %80’inini geri salmaktadır. Kopolimer hidrojellerde gözlenen suyu daha geç salma davranışı, LM’nin hidrofobik karakteri ve uzun hidrokarbon zincirlerinin oluşturduğu sterik kalabalıktan dolayı suyun polimer matrisi içerisinden desorpsiyonunun zorlaşması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 3.24. 25°C'de su geri salma süreçleri için a)  $S$ - $t$  ve b) %Geri salma- $t$  grafikleri

Hidrojeller, şişme davranışını tersinir bir biçimde gerçekleştirebilmeli ve şişirilip kurutulduktan sonra tekrar tekrar kullanılabilirler (Bartil vd., 2007). Hidrojellerin tekrar şişebilirliklerine ilişkin  $S_{maks,d}$ -Kullanım sayısı grafiği Şekil 3.25’de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar 5 döngüye kadar tüm hidrojeller için  $S_{maks,d}$  değerinde önemli bir değişme olmadığını göstermiştir.



Şekil 3.25. 25°C’de, pH 6,2’de hidrojellerin tekrar şişebilirliği

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, *N*-vinilimidazol esaslı kopolimer hidrojeller sentezlenmiş, komonomer olarak 12 karbonlu uzun alkil zincirlerin sahip hidrofobik lauril metakrilat (LM) fonksiyonel monomeri kullanılmıştır. Bu yapılar FTIR, SEM ve TGA gibi enstrümantal analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Jellerin LM içeriği, pH, sıcaklık, tuz derişimi ve çözücü değişkenlerine bağlı olarak şişme ve difüzyon davranışları incelenmiş, kinetik parametreleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ✓ Homopolimer ve kopolimer hidrojel, serbest radikal çözültü polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. FT-IR analizleriyle, kopolimer hidrojellerde 1720 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen C=O gerilmesine ait bant, homopolimer p(VIm) için gözlenmemiştir. Bu durum, LM'nin hidrojel yapısına katıldığını ispatlamaktadır.
- ✓ Polimerlerin TGA eğrileri incelendiğinde; termal bozunma süreçlerinin iki basamakta gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Homopolimer p(VIm)'ın termal kararlılığının, kopolimerlere kıyasla daha yüksek olduğu, ayrıca kopolimerlerdeki LM içeriğinin artması ile termal kararlılığın azaldığı görülmüştür.
- ✓ p(VIm) hidrojelinin oldukça gözenekli ve süngerimsi bir yüzey karakterine sahip olduğu, kopolimer hidrojellerde ise LM miktarı arttıkça gözenekliliğın azaldığı, yapıların yekpare/rijit karakter kazandığı görülmüştür.
- ✓ LM varlığı  $S_{maks,d}$  değerinde belirgin bir düşüşe neden olmuş, tüm kopolimerlerde bu değer p(VIm)'a kıyasla daha düşük olmuştur. 25°C ve pH 6,2'de 1,0 g p(VIm) 3,56 g su tutabilirken, aynı miktardaki kopolimer p(V-ko-LM-5), p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-10) sırasıyla 1,41 g su, 1,00 g su ve 0,47 g su tutabilmiştir.
- ✓ Tüm hidrojel yapıları için en yüksek  $S_{maks,d}$  değerinin pH 2,5'da elde edildiği görülmektedir. pH değerinin artmasıyla polimer molekülleri üzerindeki pozitif yük yoğunluğunun azalmasından ötürü  $S_{maks,d}$  değerlerinde azalma gözlenmiştir. Kopolimer yapısındaki LM oranındaki artışın  $S_{maks,d}$  değişimine etkisi ise şu şekildedir; p(VIm) için pH 2,5; 6,2 ve 11'de  $S_{maks,d}$  değerleri sırasıyla 12,36; 3,56 ve 3,37 g su/g jel değerleri ile %71,2 ve %72,7 oranlarında düşüş gösterirken, LM varlığında  $S_{maks,d}$  değerlerindeki azalma

%48,2-30 aralığında olmuştur. Kopolimerdeki LM varlığı,  $S_{maks,d}$  değerlerindeki düşüş dikkate alındığında jellerin pH duyarlılığını azaltmıştır.

- ✓ Tüm pH değerlerinde p(VIm) jeli, kopolimer jellere kıyasla daha hızlı şişmiş, kopolimerlerdeki LM miktarı arttıkça başlangıç şişme hızı azalmış, p(VIm) için şişme hızı kopolimer hidrojellere göre pH değişiminden genellikle daha çok etkilenmiştir.
- ✓ Artan sıcaklıkla birlikte jellerin daha hızlı biçimde denge şişme oranına ulaştığı ve tüm hidrojellerin başlangıç şişme hızlarının arttığı gözlenmiştir. p(VIm) hidrojelinin başlangıç şişme hızı çalışılan her sıcaklıkta, kopolimer hidrojellere kıyasla daha yüksektir ve p(VIm) kopolimer hidrojellere kıyasla sıcaklık değişiminden daha çok etkilenmektedir. Diğer yandan kopolimer hidrojellerin içeriğindeki LM yüzdesi arttıkça aynı sıcaklık için başlangıç şişme hızlarında bir düşüş gözlemlenmektedir.
- ✓ Kopolimerlerin  $S_{maks,d}$  değerlerinin p(VIm)'a kıyasla sıcaklıktan belirgin biçimde etkilendiği gözlemlenmiştir. p(VIm) için 6°C'de 3,50 g su/g jel olan  $S_{maks,d}$ , 25 ve 50°C'lerde sırasıyla 3,56 ve 3,43 g su/g jel değerlerini almıştır. Benzer biçimde p(V-ko-LM-5) de 6 ve 25°C'de yaklaşık aynı  $S_{maks,d}$  değerlerine sahip olmuştur. Kopolimerdeki LM oranındaki artış  $S_{maks,d}$  artışını da tetiklemiş; p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) için 6°C'de sırasıyla 0,92 ve 0,37 g su/g jel olan değerler 50°C'de %14,1 ve %32,4'lük artış ile 1,05 ve 0,49 g su/g jel olmuştur. Kopolimerlerdeki LM varlığı  $S_{maks,d}$  değerlerindeki artış dikkate alındığında jellerin sıcaklık duyarlılığını arttırmıştır.
- ✓ Kopolimerler için  $DSI$  değerlerinin LM yüzdesine bağlı değişimi,  $S_{maks,d}$ 'dakine benzer olmuştur. p(VIm) için sıcaklık değişiminin  $DSI$  değerini çok fazla etkilemediği, kopolimer hidrojellerde ise sıcaklık ve LM miktarındaki artışla birlikte  $DSI$  değerlerinin de arttığı görülmüştür. Bu durum kopolimer hidrojellerde hidrofobik etkileşimlerden kaynaklanan sıcaklık duyarlılığının bir diğer göstergesidir.  $DSI$ 'nin pH'a bağımlılığı değerlendirildiğinde ise tüm jel yapıları için en yüksek su içeriği pH 2,5'da elde edilmiş, pH'ın 6,2 ve 11'de bu içeriğin pek fazla değişmediği görülmüştür.
- ✓ Suda tüm hidrojeller için  $n$  değeri 0,35 ile 0,59 arasında değişmekte, sadece p(V-ko-LM-15) için bu değer bazı koşullarda 0,5'in üzerine çıkmaktadır. Bu

durum çoğu koşulda difüzyon sürecinin Fick-tipi ve difüzyon kontrollü olduğunu ortaya koymaktadır. Organik çözücülerdeki şişme süreçleri için de benzer bir eğilim ortaya çıkmış, kopolimerdeki LM miktarı artışı  $n$  değerinde yükselmeye neden olmuştur. Bununla birlikte DCM'deki şişme süreçleri tüm kopolimerler için Fick-tipi olmayan difüzyon şeklinde gerçekleşmiştir.

- ✓ Tüm hidrojel yapıları için 4 farklı tuz çözeltisinde de “salting-in” etkisi baskın olmuş, artan tuz derişimi ile genellikle  $S_{maks,d}$  değerleri de artmıştır. Bu artış  $AlCl_3$  çözeltilerinde daha belirgin olmuştur.
- ✓ p(V-ko-LM-10) ve p(V-ko-LM-15) hem polar/apolar organik çözücülerde hem de suda şişebilme davranışı göstermişlerdir. Amfifilik karaktere sahip bu yapılardan p(V-ko-LM-15)'in 1 gramı pH 2,5 ve 25°C'de 0,80 g su tutarken, aynı zamanda 1,77 g DMSO ve 2,26 g DCM tutabilmiştir.
- ✓ 5 döngü şeklinde yürütülen tekrar şişebilirlik deneyleri sonucunda hidrojellerin  $S_{maks,d}$  değerlerinde kayıp olmaksızın tekrar şişebildikleri belirlenmiştir. Diğer yandan; LM varlığının jellerin su geri salma davranışlarını yavaşlattığı görülmüş, 25°C'de ve 1440 dakika sonunda kopolimer hidrojeller LM içeriğine bağlı olarak yapılarındaki suyun %80-90'ını geri salarken, p(VIm) neredeyse tamamını kaybetmiştir.

Bu çalışmanın sonunda, önümüzdeki dönemlerde yürütülebilecek benzer nitelikteki çalışmalar için aşağıdaki önerilerde bulunulabilir:

- ✓ LM içeriği %5'ten küçük ve %15'ten büyük oranlarda kopolimer yapıları sentezlenebilir ve ilgili çalışmalar bu yapılar ile yürütülebilir.
- ✓ LM yapısında bulunan 12 karbonlu düz zincirli hidrokarbon yapısına benzer çözücülerde (oktan, dekan, dodekan vb.) şişme deneyleri yürütülebilir.
- ✓ Su ve DMSO'nun aksine polaritesi göreceli düşük olan DCM'de de önemli oranda şişme gözlenmesi, yapısında klor olan çözücülerde şişme sürecinin etkin olabileceğini düşündürmektedir. Bu bağlamda şişme deneyleri klor içeriği farklı olan karbon tetraklorür ve kloroformda da yürütülebilir.
- ✓ Özellikle yüksek LM içerikli kopolimer yapılarının oleofilik karakterli olabileceği düşünülmektedir. Bunlar için, çeşitli yağ türleri ile şişme deneyleri yürütülebilir.

## KAYNAKÇA

- Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105-121.
- Bajpai, S. K. & Singh, S. (2006). Analysis of swelling behavior of poly (methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake. *Reactive and Functional Polymers*, 66(4), 431-440.
- Bartil, T., Bounekhel, M., Cedric, C. & Jeerome, R. (2007). Swelling behavior and release properties of pH-sensitive hydrogels based on methacrylic derivatives. *Acta Pharmaceutica*, 57(3), 301-314.
- Basan, S. (2001). *Polimer Kimyası*. Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları.
- Beşergil, B. (2008). *Polimer Kimyası*. Ankara: Gazi Kitapevi.
- Bonn, D., Kellay, H., Prochnow, M., Ben-Djemaa, K., & Meunier, J. (1998). Delayed fracture of an inhomogeneous soft solid. *Science*, 280(5361), 265-267.
- Cabot, B., Deratani, A., & Foissy, A. (1998). Adsorption of poly (vinylimidazoles) onto silica surfaces. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 139(3), 287-297.
- Chen, C., Wu, D., Fu, W., & Li, Z. (2013). Peptide hydrogels assembled from nonionic alkyl-polypeptide amphiphiles prepared by ring-opening polymerization. *Biomacromolecules*, 14(8), 2494-2498.
- Çilingir, M. (2009). *Hidrofobik yan grupların poliakrilamid hidrojellerinin inhomojenite derecesine etkisi*. Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Das, N. (2013). Preparation methods and properties of hydrogel: A review. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5(3), 112-117.
- Demirbel, E. (2011). *Manyetik poli(divinil benzen-n-vinil imidazol) [m-poli(dvb-vim)] mikrokürelerinin sentezi, karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden ağır metal iyonları adsorpsiyonunun fizikokimyasal parametrelerinin araştırılması*. Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi. Bursa: Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Deng, G., Tang, C., Li, F., Jiang, H. & Chen, Y. (2010). Covalent cross-linked polymer gels with reversible sol-gel transition and self-healing properties. *Macromolecules*, 43(3), 1191-1194.

- Dikişler, Ö. (2018). *N-vinylimidazol temelli kuaterner amonyum fonksiyonel kopolimer hidrojel sentezi ve karakterizasyonu*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ding, H., Zhang, X. N., Zheng, S. Y., Song, Y., Wu, Z. L., & Zheng, Q. (2017). Hydrogen bond reinforced poly (1-vinylimidazole-co-acrylic acid) hydrogels with high toughness, fast self-recovery, and dual pH-responsiveness. *Polymer*, *131*, 95-103.
- Dragan, E. S. (2014). Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review. *Chemical Engineering Journal*, *243*, 572-590.
- Erdem, B. (2016). Synthesis and characterization studies of a series of *N*-vinyl imidazole-based hydrogel. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, *17*(5), 974-983.
- Erdem, M., Dikişler, Ö. & Erdem, B. (2016). Removal of Orange II from aqueous solutions using *N*-vinylimidazole-based hydrogels as adsorbents. *Chemical Engineering Communications*, *203*(10), 1403-1412.
- Escobar, J. L., Garcia, D., Valerino, A., Zaldivar, D., Hernaez, E., & Katime, I. (2004). Cephazoline sodium release from poly(*N*-isopropyl acrylamide-co-*N,N*-dimethylacrylamide) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, *91*(6), 3433-3437.
- Fan, S., Liu, S., Wang, X. Q., Wang, C. F. & Chen, S. (2016). Laser-ignited frontal polymerization of shape-controllable poly (VI-co-AM) hydrogels based on 3D templates toward adsorption of heavy metal ions. *Applied Physics A*, *122*(6), 599.
- Fırlak, M., Yetimoğlu, E. K., Kahraman, M. V., Apohan, N. K. & Deniz, S. (2009). Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using sulphur and oxygen donor ligand bearing hydrogels. *Separation Science and Technology*, *45*(1), 116-128.
- Fodor, C., Kali, G. & Iván, B. (2011). Poly (*N*-vinylimidazole)-*l*-poly (tetrahydrofuran) amphiphilic conetworks and gels: synthesis, characterization, thermal and swelling behavior. *Macromolecules*, *44*(11), 4496-4502.
- Ganji, F., Vasheghani, F. S., & Vasheghani, F. E. (2010). Theoretical description of hydrogel swelling: A review. *Iranian Polymer Journal*, *19* (5), 375-398.



- Genç, F., Uzun, C. & Güven, O. (2016). Quaternized poly (1-vinylimidazole) hydrogel for anion adsorption. *Polymer Bulletin*, 73(1), 179-190.
- Gibas, I. & Janik, H. (2010). A review: Synthetic polymer hydrogels for biomedical applications. *Chemistry & Chemical Technology*. 4, 297-304.
- Gnanou, Y. and Fontanille, M. (2008). *Organic and Physical Chemistry of Polymers*. John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey.
- Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F., Rubira, A. F. & Muniz, E. C. (2015). Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal*, 72, 365-385.
- Harikumar, S. & Kanipurya, Sandeep C. (2012). Hydrogels: A smart drug delivery system, *International Journal Of Research in Pharmacy and Chemistry*, 23, 2231-2781.
- Hasgül, B. (2013). *Karragenan katkılı yeni polimer/kil kompozit hidrojellerinin sentezi, karakterizasyonu ve potansiyel soğurum kapasitelerinin araştırılması*. Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi. Aydın: Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hoffman, A. S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18-23.
- Hua Li. (2009). *Smart hydrogel modelling*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Ichikawa, T. & Nakajima, T. (1996). Superabsorptive polymers (from natural polysaccharides and polypeptides). *Polymeric Materials Encyclopedia*, 10, 8051.
- Işık, B. & Doğantekin, B. (2005). Swelling behavior of poly(acrylamide-co-N-vinylimidazole) hydrogels under different environment conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(5), 1783-1788.
- Işık, B. & Günay, Y. (2004). Swelling behavior of thermoreversible poly(N-isopropylacrylamide-co-N-vinylimidazole) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(4), 1619-1624.
- İmren, D. (2003). *pH-duyarlı ve/veya biyobozunur dekstran hidrojeller: sentez, karakterizasyon ve kolona-özgü ilaç salımı*. Yayımlanmış Doktora Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kopeček, J. (2007). Hydrogel biomaterials: A smart future?. *Biomaterials*, 28(34), 5185-5192.

- Küçük, İ. (2002). *İki Farklı Uyarıcıya Duyarlı Polimer Jellerin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yayımlanmış Doktora Tezi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Mahinroosta, M., Farsangi, Z. J., Allahverdi, A. & Shakoori, Z. (2018). Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. *Materials Today Chemistry*, 8, 42-55.
- Midya, L., Das, R., Bhaumik, M., Sarkar, T., Maity, A., & Pal, S. (2019). Removal of toxic pollutants from aqueous media using poly(vinylimidazole) crosslinked chitosan synthesised through microwave assisted technique. *Journal of Colloid and Interface Science*. 542, 187-197.
- Molina, M. J., Gómez-Antón, M. R. & Piérola, I. F. (2007). Determination of the parameters controlling swelling of chemically cross-linked pH-sensitive poly(*N*-vinylimidazole) hydrogels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(42), 12066-12074.
- Namazi, H. (2017). Polymers in our daily life. *BioImpacts: BI*, 7(2), 73.
- Okay, O. (2015). Self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions. *Supramolecular Polymer Networks and Gels* (pp. 101-142). Springer, Cham.
- Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Kubilay, S., Aktas, N., & Sahiner, N. (2010). Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. *Desalination*, 260(1-3), 57-64.
- Ozturk, V., & Okay, O. (2002). Temperature sensitive poly(*N*-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Synthesis and swelling behavior. *Polymer*, 43(18), 5017-5026.
- Özgündüz, H. İ. (2006). *Akrilik asit-akrilamid-poli(vinil alkol) içeren yarı-ıpn tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve lipaz salım davranışları*. Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Pal, K., Banthia, A. K., & Majumdar, D. K. (2009). Polymeric hydrogels: Characterization and biomedical applications. *Designed Monomers and Polymers*, 12(3), 197-220.
- Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W. S., & Ichikawa, H. (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50(1), 27-46.
- Pişkin, E. (1987). *Polimer Teknolojisine Giriş*. İstanbul: İnkılap Kitabevi.

- Qiu, Y. & Park, K. (2001). Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53(3), 321-339.
- Parhi, R. (2017). Cross-Linked Hydrogel for Pharmaceutical Applications: A Review. *Advanced pharmaceutical bulletin*, 7(4), 515-530.
- Renamayor, C. S., Pastoriza, A., Usma, C. L. & Pierola, I. F. (2013). Salting-in effect of ionic liquids on poly(*N*-vinylimidazole) hydrogels. *Colloid and Polymer Science*, 291(8), 2017-2021.
- Saçak, M. (2015). *Polimer Kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Samal, S. K., Dash, M., Dubruel, P., & Van Vlierberghe, S. (2014). Smart polymer hydrogels: Properties, synthesis and applications. *Smart polymers and their applications*. pp. 237-270. Cambridge, UK: Woodhead Publishing.
- Sezgin, O. (2007), *Metakrilamid tabanlı hidrojel matrislerin sentez ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Shi, X. F., Yu, Z. Y., Guo, X., Wang, C. F. & Chen, S. (2012). Electrochromic performances and photoluminescence characteristics of versatile *N*-vinylimidazole-based hybrid hydrogels. *Colloid and Polymer Science*, 290(4), 371-377.
- Singh, A., Sharma, P. K., Garg, V. K. & Garg, G. (2010). Hydrogels: A review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 4(2), 97-105.
- Singhal, R., & Gupta, K. (2016). A review: Tailor-made hydrogel structures (classifications and synthesis parameters). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(1), 54-70.
- Sop, E. (2013). *Doku genişletme amaçlı hidrojel sentezi, karakterizasyonu ve şişme kinetiği*. Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Swami, S. N. (2004). *Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling-controlled drug release studies*. Yayımlanmış Doktora Tezi. Avustralya: Western Sydney Üniversitesi.
- Tememi, M. (2012). *Poli(vinil imidazol) hidrojel ve kuaternize türevleri üzerine boyar madde adsorpsiyonunun incelenmesi*. Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Tu, J., Zhou, J., Wang, C. F., Zhang, Q. & Chen, S. U. (2010). Facile synthesis of *N*-vinylimidazole-based hydrogels via frontal polymerization and investigation of their performance on adsorption of copper ions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(18), 4005-4012.
- Tuncaboylu, D. C., Argun, A., Sahin, M., Sari, M. & Okay, O. (2012). Structure optimization of self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions. *Polymer*, 53(24), 5513-5522.
- Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z. & Akil, H. M. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 57, 414-433.
- Uzluk, E. (2008). *Bazı polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve özelliklerinin incelenmesi*. Yayımlanmış Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Üzüm, Ö.B. ve Karadağ, E. (2010). Equilibrium swelling studies of chemically crosslinked highly swollen acrylamide-sodium acrylate hydrogels in various water-solvent mixtures, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49, 609-616.
- Varaprasad, K., Raghavendra, G. M., Jayaramudu, T., Yallapu, M. M. & Sadiku, R. (2017). A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Materials Science and Engineering: C*, 79, 958-971.
- Vendan, S. A., Natesh, M., Garg, A. & Gao, L. (2019). *Confluence of Multidisciplinary Sciences for Polymer Joining*. Springer, Singapore.
- Wang, K. & Han, Z. (2017). Injectable hydrogels for ophthalmic applications. *Journal of Controlled Release*, 268, 212-224.
- Wu, N., & Li, Z. (2013). Synthesis and characterization of poly (HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water. *Chemical Engineering Journal*, 215, 894-902.
- Zarzycki, J. (1988). Critical stress intensity factors of wet gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3), 359-363.
- http-1: <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2210>
- http-2: <https://pocketdentistry.com/dental-polymers-2/>
- http-3: <https://people.chem.umass.edu/xray/solvent.html>

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Aslıhan Özkan  
**Yabancı Dil** : İngilizce  
**Doğum Yeri ve Yılı** : Alanya/1993  
**E-Posta** : [aasli.ozkann@gmail.com](mailto:aasli.ozkann@gmail.com)

### **Eğitim :**

- 2011, Hasan Çolak Anadolu Lisesi
- 2016, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

### **Sanatsal Faaliyetleri :**

- 2014, 8.Palto Film Günleri, Anadolu Üniversitesi Sinema Kulübü Aktif Üye, Eskişehir
- 2014, 4. AB İnsan Hakları Film Festivali, Anadolu Üniversitesi Sinema Kulübü Aktif Üye, Eskişehir
- 2014, 20. Gezici Festival, Anadolu Üniversitesi Sinema Kulübü Aktif Üye, Eskişehir
- 2014-2015, Anadolu Üniversitesi Fotoğrafçılık Kulübü Aktif Üye, Eskişehir
- 2016-2017, 8. Çevre Şenliği, Yeşil Malzemeler ve Yaşayan Şehirler, Doğa ve Çevre Kulübü Aktif Üye, Eskişehir

### **Kuruluş Üyelikleri :**

- 2019, Eskişehir Ticaret Odası, Eskişehir