



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**



**MOLEKÜLER DUYARLI ANYONİK HİDROJELLERİN SENTEZİ**

**VE ABSORBAN MALZEME OLARAK KULLANIMI**

**Fatma MUTLU**

**Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**ÇANAKKALE**

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MOLEKÜLER DUYARLI ANYONİK HİDROJELLERİN SENTEZİ**  
**VE ABSORBAN MALZEME OLARAK KULLANIMI**

**Fatma MUTLU**

**Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 27/08/2019**

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Özgür ÖZAY**

**ÇANAKKALE**

Fatma MUTLU tarafından Doç. Dr. Özgür ÖZAY yönetiminde hazırlanan ve 27/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Moleküler Duyarlı Anyonik Hidrojellerin Sentezi ve Absorban Malzeme Olarak Kullanımı**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

Doç. Dr. Özgür ÖZAY

.....

**Başkan**

Prof. Dr. Mustafa Kemal SEZGİNTÜRK

.....

**Üye**

Doç. Dr. Funda ÖZTÜRK

.....

**Üye**

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Fatma MUTLU

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐması sűresince yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen; rehberliĐinden ve fedakarlıĐından dolayı saygı deĐer danıŐman hocam Doç. Dr. Őzgűr ŐZAY'a teŐekkűr eder, ŐĐrencisi olmaktan dolayı duyduĐum mutluluĐu ifade etmek isterim.

Tez sűresince laboratuvar çalıŐmalarında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Hava ŐZAY ve Dr. ŐĐr. Őyesi Pınar ILGIN'a teŐekkűrű bir borç bilirim.

Son olarak, gűsterdikleri anlayıŐ, sabır ve desteĐinden dolayı eŐim Gűkhan MUTLU ve bugűnlere gelebilmemdeki emeklerinden dolayı aileme sonsuz teŐekkűrlerimi sunarım...

Fatma MUTLU  
anakkale, AĐustos 2019

## SİMGELER VE KISALTMALAR

AAc	Akrilik asit
AAm	Akrilamit
AMPS	2-akrilamido-2-metil-1-propan-sülfonikasit
APS	Amonyumpersülfat
AR	Apollofix kırmızısı
AY	Apollofix sarısı
BİS	N,N'-metilenbisakrilamid
DMAEMA	N,N-dimetilaminoetilenmetakrilat
DNA	Deoksiribo nükleik asit
EG	Etilen glikol
EGDMA	Etilenglikoldimetakrilat
g	Gram
HEMA	Hidroksietilmetakrilat
IPN	İç içe geçmiş ağ yapı
ko	Kopolimer
LCST	Alt kritik çözünme sıcaklığı
MA	Maleik asit
MAA	Metakrilik asit
MB	Metilen mavisi
MBA	N,N'-Metilenbisakrilamit
mg	Miligram
mL	Mililitre
MV	Metil violet
NIPAM	N-izopropilakrilamid
P	Poli
rpm	Dakika başına devir sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMP	Şekil hafızalı polimer
3-SPA	3-Sülfoporpilakrilatpotasyum
SPH	Süper emici hidrojel
TA	Tannik asit
TEMED	N,N,N',N'-tetrametilendiamin

UCST	Üst kritik çözünme sıcaklığı
UV-VIS	Ultraviole- görünür bölge spektroskopisi
VA	Vinil alkol
VI	N-Vinilimidazol
VP	N-vinilpirolidon
VPT	Hacim faz geçişi
°C	Derece Santigrat
%	Yüzde oranı
% $S_e$	Yüzde şişme oranı



## ÖZET

### MOLEKÜLER DUYARLI ANYONİK HİDROJELLERİN SENTEZİ VE ABSORBAN MALZEME OLARAK KULLANIMI

Fatma MUTLU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Özgür ÖZAY

27/08/2019, 66

Tez kapsamında 3-sülfopropilakrilatpotasyum (3-SPA) ve N-vinilimidazol (NVI) monomerleri kullanılarak p(3-sülfopropilakrilatpotasyum-ko-vinilimidazol) p(3-SPA-ko-VI) anyonik hidrojelleri sentezlendi. Hidrojellerin sentezinde çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), başlatıcı amonyumpersülfat (APS) ve hızlandırıcı N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED) kullanıldı. Sentezlenen hidrojellerin boyar madde ve kontrollü ilaç salınım uygulamalarındaki kullanımının araştırıldı. Hidrojellerin zamana bağlı ve çeşitli ortam şişme kapasitesi incelendi. SEM kullanılarak yüzey ve gözeneklilik karakterizasyonları yapıldı ve sonuçlarına göre hidrojelin gözenekli ve üç boyutlu yapısı kanıtlandı. Boya adsorpsiyonu, adsorban dozu, pH ve sıcaklık gibi parametreler ile p(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin metil violet (MV) adsorplama kapasitesi incelendi. Adsorpsiyon kapasitesi çalışmaları ışığında hazırlanan hidrojelin katyonik boyaların uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği desteklendi. Çapraz bağlı p(3-SPA-ko-VI) hidrojelleri kontrollü ilaç salınımı için Rhodamine 6G ile yüklendi ve pH 5,5 tampon çözeltisi içerisinde salınımı belirlendi.

Bu sonuçlar sentezlenen p(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin tekstil alanındaki katyonik boyaların atık sulardan uzaklaştırılmasında ve ilaç salınım materyali olarak kullanılabileceğini önermektedir.

**Anahtar sözcükler:** Hidrojel, Kopolimer, Adsorpsiyon, İlaç Salınımı, Anyonik Hidrojel, Boyar Madde.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF MOLECULAR SENSITIVE ANIONIC HYDROGELS AND THEIR UTILIZATION AS ABSORBENT MATERIAL

Fatma MUTLU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Bioengineering and Materials Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özgür ÖZAY

27/08/2019, 66

Anionic hydrogels of p (3-sulfopropylacrylate potassium-co-vinylimidazole) p (3-SPA-co-VI) were synthesized using monomers of 3-sulfopropylacrylate potassium (3-SPA) and N-vinylimidazole (NVI). In the synthesis of hydrogels, cross-linking N, N'-methylenebisacrylamide (MBA), initiator ammonia-sulfonate (APS) and accelerator N, N, N N, N'-tetramethylenediamine (TEMED) were used. The use of synthesized hydrogels in dye and controlled drug release applications was investigated. The time-dependent and various media swelling capacity of the hydrogels was examined. Surface and porosity characterizations were made using SEM and the results showed that the porous and three dimensional structure of the hydrogel was proved. Methyl violet (MV) adsorption capacity of p (3-SPA-co-VI) hydrogel was investigated by parameters such as dye adsorption, adsorbent dose, pH and temperature. The usability of hydrogel prepared in the light of adsorption capacity studies was supported in the removal of cationic dyes. Cross-linked  $\beta$  (3-SPA-co-VI) hydrogels were loaded with Rhodamine 6G for controlled drug release and release was determined in pH 5.5 buffer solution.

These results suggest that synthesized p (3-SPA-co-VI) hydrogels can be used to remove cationic dyes from textile wastewater and as drug release material.

**Keywords:** Hydrogel, Copolymer, Adsorption, Drug Release, Anionic Hydrogel, Dyestuff.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU .....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET .....	vii
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
BÖLÜM 1 .....	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 .....	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	3
2.1. Hidrojeller .....	3
2.2.Hidrojellerin Sınıflandırılması .....	4
2.2.1. Hazırlanma Yöntemlerine Göre Hidrojeller .....	4
2.2.1.1. Homopolimerler .....	4
2.2.1.2. Kopolimer .....	4
2.2.1.3. İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Hidrojeller (IPN).....	5
2.2.2. Taşıdıkları Yan Gruplara Göre Hidrojeller .....	5
2.2.2.1. Nötral Hidrojeller.....	5
2.2.2.2. İyonik Hidrojeller .....	6
2.2.2.3. Poliamfolit Hidrojeller .....	6
2.2.3. Kaynaklarına Göre Hidrojeller .....	7
2.2.3.1. Doğal Hidrojeller .....	7
2.2.3.2. Sentetik Hidrojeller .....	7
2.2.4. Çapraz Bağlanma Şekillerine Göre Hidrojeller.....	7
2.2.4.1. Fiziksel Çapraz Bağlanmış Hidrojeller.....	8
2.2.4.2. Kimyasal Çapraz Bağlanmış Hidrojeller .....	8
2.2.5. Fiziksel Yapılarına Göre Hidrojeller .....	9
2.2.5.1. Amorf Hidrojeller .....	9
2.2.5.2. Yarı Kristal Hidrojeller .....	9

2.2.5.3. Hidrojen Bağlı Hidrojeller .....	9
2.2.6. Uyarıya Duyarlı (Akıllı) Hidrojeller .....	10
2.2.6.1. Sıcaklık Duyarlı Hidrojeller.....	10
2.2.6.2. pH Duyarlı Hidrojeller.....	11
2.2.6.3. Manyetik Alan Duyarlı Hidrojeller.....	12
2.2.6.4. Elektrik Alan Duyarlı Hidrojeller .....	12
2.3.Hidrojellerin Sentezi .....	13
2.3.1.Polimerizasyon Reaksiyonları .....	13
2.3.1.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu .....	14
2.3.1.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu .....	14
2.3.2. Polimerizasyon Sistemleri .....	16
2.3.2.1. Kütle Polimerizasyonu.....	16
2.3.2.2. Çözelti Polimerizasyonu .....	16
2.3.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu .....	16
2.3.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu .....	16
2.4. Hidrojellere Etki Eden Temel Etkileşimler.....	17
2.4.1. İyonik Etkileşim .....	17
2.4.2. Van der Waals Etkileşimleri.....	18
2.4.3. Hidrofobik Etkileşimler.....	18
2.4.4. Hidrojen Bağı .....	19
2.5. Hidrojellerin Şişme Davranışı.....	19
2.5.1. Hidrojeller ve Su.....	19
2.5.2. Hidrojellerin Şişme Teorisi .....	20
2.5.2.1. Nötral Hidrojellerin Şişme Teorisi .....	22
2.5.2.2. İyonik Hidrojellerin Şişme Teorisi .....	22
2.5.3. Hidrojellerin Şişme Davranışını Etkileyen Faktörler .....	23
2.6. Adsorpsiyon .....	24
2.6.1. Genel Bilgiler .....	24
2.6.2. Adsorpsiyon Çeşitleri .....	24
2.6.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	24
2.6.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	24
2.6.2.3. İyonik Adsorpsiyon.....	25
2.6.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	25

2.6.3.1. Sıcaklık Etkisi .....	25
2.6.3.2. pH Etkisi .....	25
2.6.3.3. Adsorplanan Maddenin Özellikleri.....	25
2.6.3.4. Adsorban Maddenin Özellikleri.....	25
2.6.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	26
2.6.4.1. Langmuir İzotermi .....	26
2.6.4.2. Freundlich İzotermi.....	27
2.7 Hidrojellerin Kullanım Alanları .....	27
BÖLÜM 3 .....	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Materyal .....	40
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	41
3.2. Yöntem.....	41
3.2.1. P(3-SPA-ko-VI) Kopolimerik Makrojellerin Sentezi .....	41
3.2.3. Makrojellerin Karakterizasyonu .....	43
3.2.4. Makrojellerin Uygulamaları .....	44
3.2.4.1. Boyar Madde Adsorpsiyonu .....	44
3.2.5.2. İlaç Salınım Çalışmaları.....	45
BÖLÜM 4 .....	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	47
4.1. Makrojellerin Karakterizasyonu.....	47
4.1.1. Şişme Çalışmaları.....	47
4.1.2. Morfolojik Analizi.....	52
4.2. Boyar Madde Adsorpsiyonu .....	52
4.2.1. pH'nın Boya Adsorpsiyonuna Etkisi.....	52
4.2.2. Boya Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi .....	53
4.2.3. Sıcaklığın Boya Adsorpsiyonuna Etkisi .....	54
4.2.4. Adsorban Kütlesinin Adsorpsiyona Etkisi .....	55
4.3. İlaç Yükleme Ve Salınımı.....	56
BÖLÜM 5 .....	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	58
KAYNAKLAR .....	60
ÖZGEÇMİŞ .....	I

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 2.1. Su ortamına bırakılan hidrojelın şişmesi .....	3
Şekil 2.2. Hidrojellerin sınıflandırılması .....	4
Şekil 2.3. İç içe geçmiş hidrojel yapısı .....	5
Şekil 2.4. Çapraz bağlanma şekillerine göre sınıflandırılan hidrojellerin şeması .....	8
Şekil 2.5. Hidrojellerin fiziksel yapılarına göre sınıflandırılması .....	9
Şekil 2.6. pH duyarlı hidrojellerin farklı pH değerlerinde şişme davranışı .....	12
Şekil 2.7. Hidrojellerin sentezinde kullanılan çapraz bağlanma yöntemlerine ait şeması...	13
Şekil 2.8. Polimerizasyon sentezinde kullanılan polimerizasyon türleri .....	14
Şekil 2.9. Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları .....	15
Şekil 2.10. Hidrojelde iyonik etkileşim .....	18
Şekil 2.11. Hidrojelde Van der Waals etkileşimi.....	18
Şekil 2.12. Hidrojelde hidrofobik etkileşim.....	19
Şekil 2.13. Hidrojelde hidrojen bağı.....	19
Şekil 3.1. Hidrojellerin sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler ve yapıları.....	40
Şekil 3.2. Hidrojel sentezinde kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları.....	41
Şekil 3.3. Hidrojellerin sentez şeması.....	43
Şekil 3.4. Metil violet (MV) kimyasal yapısı .....	44
Şekil 3.5. Rhodamine 6G kimyasal yapısı .....	46
Şekil 4.1. P(3-SPA-ko-VI) hidrojeline ait farklı çapraz bağlayıcı oranlarında % şişme kapasitesi.....	48
Şekil 4.2. P(3-SPA-ko-VI) hidrojeline ait farklı ortamlarda denge şişme değerleri.....	49
Şekil 4.3. P(3-SPA-ko-VI) hidrojeline ait pH şişme değerleri .....	50
Şekil 4.4. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin zamana bağlı şişme değerleri.....	50
Şekil 4.5. P(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin su salma süresi.....	51
Şekil 4.6. P(3-SPA-ko-VI) hidrojeline ait kuru ve deiyonize su ortamında şişmiş görüntüleri.....	51
Şekil 4.7. Farklı büyütme oranlarında p(3-SPA-ko-VI)(50/50) hidrojelinin SEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.8. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin farklı pH boya çözeltilerinde %S <sub>e</sub> değerleri .....	53
Şekil 4.9. P (3-SPA-ko-VI) hidrojelinin boya konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon değerleri .....	54
Şekil 4.10. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin boyar madde adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi .....	55
Şekil 4.11. Farklı kütleli p(3-SPA-ko-VI) hidrojellerine ait adsorpsiyon değerleri .....	56
Şekil 4.12. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin boyar madde adsorplama görüntüsü.....	56
Şekil 4.13. P(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin % ilaç salınım değerleri.....	57
Şekil 4.14. P(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin ilaç salınım miktarları (mg/g).....	57

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 2.1. Difüzyon katsayısının farklı hidrojeller için alabileceği değerleri .....	21
Çizelge 3.1. Kopolimerik hidrojellerin sentezine ait reaksiyon şartları .....	42
Çizelge 4.1. P(3-SPA-ko-VI)(1:1) hidrojeline ait farklı çapraz bağlayıcı oranlarında % şişme kapasitesi.....	47
Çizelge 4.2. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin farklı monomer besleme oranlarında % şişme değerleri .....	48



# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte polimer teknolojisinde her geçen gün önemli yenilikler ortaya çıkmaktadır. Bu yenilikler polimerlerin çeşitliliğini arttırmış ve özelliklerinin geliştirilmesine yardımcı olmuştur. Gelişen özellikler ile polimerlerin uygulama alanları artmıştır ve endüstrinin her alanında kullanım bulmuştur. Son yıllarda polimerler geri dönüştürülebilir, esnek, kolay şekillendirilebilir, hafif ve ucuz olmalarıyla tıp, biyoteknoloji, tarım, çevre ve biyomedikal bilimler gibi alanlarda kullanılmaktadır. Hidrofilik polimerlerden elde edilen çapraz bağlı hidrojeller de polimerik materyaller gibi çok yönlü ve kullanım alanı geniştir. Hidrojeller, büyük miktarda su veya biyolojik sıvıyı emebilen üç boyutlu, hidrofilik, polimerik ağlardır. Polimerik ağlar homopolimerlerden veya kopolimerlerden oluşur ve kimyasal çapraz bağların veya fiziksel çapraz bağların varlığı nedeniyle çözünmez (Peppas ve ark., 2000) Hidrojellerin su tutma kapasitesi, esas olarak polimer zincirlerinde hidrofilik grupların (-NH<sub>2</sub>, -COOH, -OH vb.) bulunmasından kaynaklanmaktadır (Samchenko ve ark., 2011). Yüksek su içerikleri ve doğal dokuya benzer yumuşak kıvamları nedeniyle, doğal canlı dokulara, diğer herhangi bir sentetik biyomateryal sınıfından daha fazla benzemektedir. Ayrıca, malzemelerin yüksek su içeriği biyolojik uyumluluklarına katkıda bulunmaktadır (Peppas ve ark., 2000; Peppas ve Langer, 1994).

Hidrojeller bazen ortamlarındaki küçük değişikliklere cevaben önemli hacim değişiklikleri gösterebilen akıllı malzemeler olarak da adlandırılır. Uyarıcı olarak pH, sıcaklık, elektrik alanı, çözücü, iyonik kuvvet ve ışık gibi çevresel faktörler alınabilir (Satarkar ve Hilt, 2008a). Hidrojeller, doku rejenerasyonunda, biyoteknolojideki yapay organlar, kontrollü ilaç dağıtım araçları, sensörler, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde, sensörler ve bazı moleküllerin, biyo-moleküllerin ve proteinlerin tanınması gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Peppas ve ark., 2000). Hidrojel ağlarındaki hidrofilik fonksiyonel gruplar, onlara toksik metal iyonlarını sulu ortamlardan absorplama yeteneği verir (Sahiner, 2006). Ayrıca, hidrojeller, yeni fonksiyonel gruplarla modifiye edilebilir, metal absorplama kapasitelerini ve pratik kullanım için çok yönlülüğünü arttırmak amaçlı kompozit olarak hazırlanabilir (Pekel ve ark., 2001). Geleneksel adsorbanların, düşük bağlama kapasitesi ve aktif yüzey alanlarının olmaması nedeniyle, çözeltiden metal iyonlarının absorplaması zayıftır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip gelişmiş özelliklere sahip adsorban geliştirmek ayırma-saflaştırma çalışmaları için çok faydalı

olacaktır. Son zamanlarda, manyetik ayrıştırma, kirlilik oluşturmadığı için çevresel arıtma için umut verici bir yöntem haline gelmiştir (Ozay ve ark., 2010; Fuhrer ve ark., 2009; Salgueirino-Maceira ve Correa-Duarte, 2007).

Tez çalışmasında monomer olarak N-Vinilimidazol (VI) ve 3-sülfopropil akrilatpotasyum (3-SPA) kullanılmıştır. Zayıf bazik bir polielektrolit olan p(VI)' nın endüstriyel uygulama alanı geniştir. P(VI)' nın pozitif yük yoğunluğu yüksek pH bağımlıdır ve imidazol grupları  $Co^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  gibi iki değerli netalik iyonlarla kompleksleşme özelliği vardır. Literatürdeki çeşitli metal iyonları üzerinde adsorpsiyon özelliklerini araştırmak için model polielektrolit olarak kullanılır (Tekin ve ark., 2006). Ayrıca VI monomerinin adsorpsiyon miktarı, partikül yüzeyi ve polielektrolit arasındaki kuvvetlerin baskın etkisi nedeniyle pH ve iyonik kuvvet duyarlıdır (Cabota ve ark., 1998). P(SPA), yeni nesil süper emici, gözenekli, polimer hidrojellerin sentezinde faydalı olan fonksiyonel bir akrilik asit monomeridir. SPA asıl olarak hidrojel özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için kullanılmaktadır.

Bu çalışmada anyonik karakterli olan p(3-sülfopropil akrilat potasyum-ko- N-vinilimidazol) ((p(3SPA-ko-NVI)) hidrojelleri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Hidrojel sentezinde çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamit (Soppimath ve ark.), hızlandırıcı N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED) ve başlatıcı olarak amonyumpersülfat (APS) kullanılmıştır. Hazırlanan anyonik hidrojellerin şişme karakterizasyonları farklı pH ve ortamlarda yapılmıştır. Aynı zamanda boyar madde uzaklaştırılmasında ve ilaç salınım sistemlerindeki kullanımı araştırılmıştır. Model boya olarak metil violet (MV) seçilmiştir. Değişen çözelti sıcaklığı, konsantrasyonu, hacmi ve adsorban kütleleri gibi parametreler ile tekstil atık sularından boyar maddelerin uzaklaştırılmasında adsorban malzeme olarak kullanımı için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Hidrojellerin çevre uygulamalarının yanında model ilaç olarak seçilen Rhodamine 6G kontrollü ilaç salınımı materyali olarak kullanılmıştır.

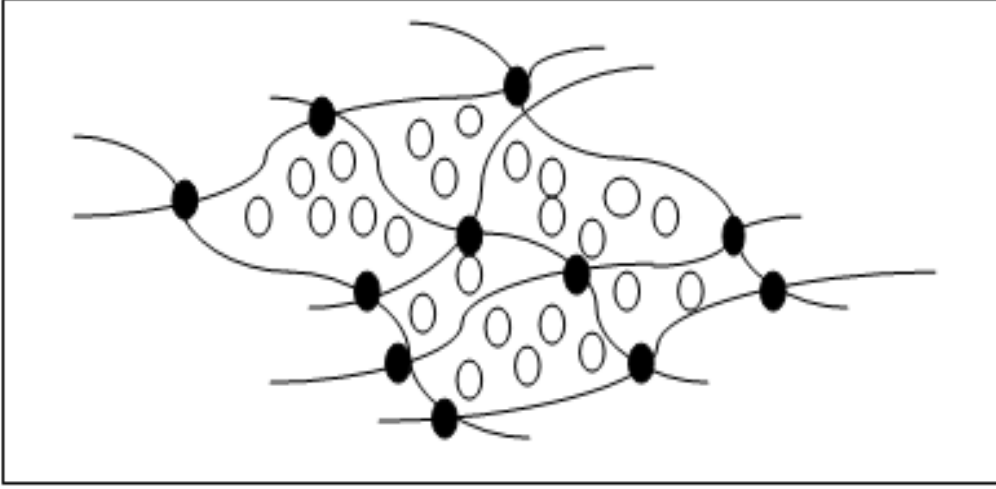
## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Hidrojeller

Hidrojeller, yapısındaki hidrofilik gruplar sayesinde yüksek oranda su ve biyolojik sıvı tutabilen, çapraz bağlı ve çözünmeyen üç boyutlu polimerik ağ yapılarıdır.

Hidrojeller sulu ortamda kendi ağırlıklarının yüzlerce, hatta binlerce katına kadar su tutma kabiliyetleri bulunmaktadır (Şekil 2.1). Hidrojeller monomerin yapısındaki işlevselliği sayesinde pH, sıcaklık, ışık, manyetik alan gibi değişikliklere kısa sürede cevap verebilir. Dışarıdan gelen uyarılara hızlı, tersinir hacim ve şekil değişikliği gösteren jellere ‘‘akıllı jeller’’ denir (Bajpai ve ark., 2008).



Şekil 2.1. Su ortamına bırakılan hidrojelin şişmesi

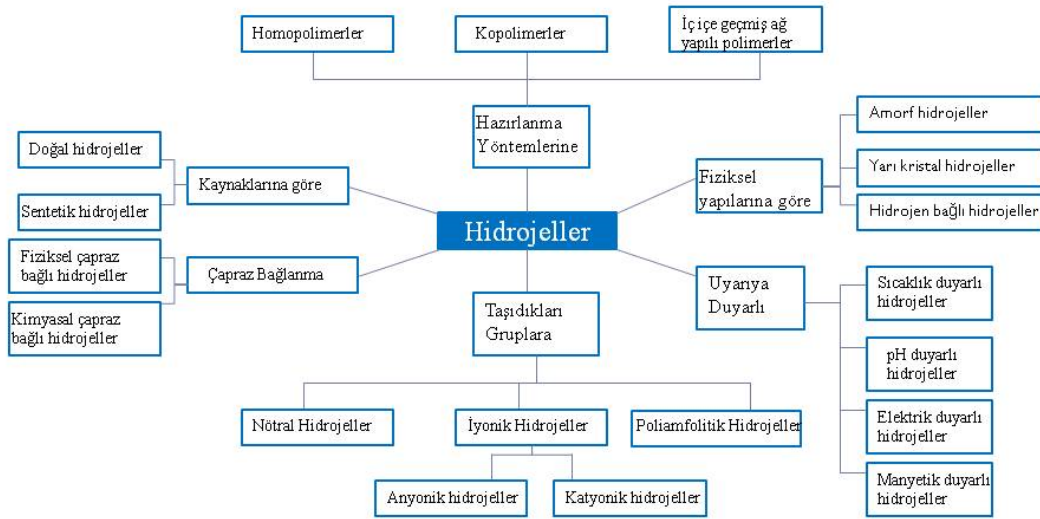
Hidrojeller suda çözünmeye karşı dirençli, toksik olmayan, biyouyumlu, esnek ve hidrofilik özellikleri nedeniyle tıp alanında ilaç dağıtımında kullanılmaktadır. Farklı biyomedikal gereksinimleri karşılamak için çeşitli fonksiyonelliğe sahip hidrojeller geliştirilebilir. Uyarıya duyarlı hidrojeller kontrollü ilaç salınımı sağlamak için pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerdeki değişikliklere cevap verebilir. Bu işlevler sayesinde ise ilaçların daha iyi adsorpsiyonu veya salınımı elde edilmektedir (İlgin ve ark., 2019). Tıp alanındaki çalışmaların yanı sıra biyoteknoloji, gıda, tarım, su arıtma ve ayırma yöntemleri gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Uzum ve ark., 2009).

Son zamanlarda yapılan çalışmalarla hidrojellerin yapısına farklı gruplar ekleyerek gelen uyarılara cevap verebilen yeni tür hidrojeller hazırlanmaktadır (İlgin ve ark., 2019).

Hidrojele eklenen fonksiyonel gruba göre çevre uygulamalarında, kontrollü ilaç salınım sistemlerinde, tıp ve biyoteknoloji alanlarında kullanım bulmuştur. Çevre duyarlı polimer sistemlerinin en fazla çalışılan alanlarından biri ilaç salınım uygulamalarında kullanılan sıcaklık duyarlı hidrojellerdir (Sahiner ve ark., 2007).

## 2.2.Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller hazırlanma yöntemlerine, taşıdıkları gruplara, kaynaklarına, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi sınıflandırılabilirler (Peppas ve ark., 2000; Ullah ve ark., 2015; Bajpai ve ark., 2008).



Şekil 2.2. Hidrojellerin sınıflandırılması

### 2.2.1. Hazırlanma Yöntemlerine Göre Hidrojeller

#### 2.2.1.1. Homopolimerler

Tek tür hidrofilik monomerden oluşan çapraz bağlı hidrojellerdir (Vashist ve Ahmad, 2013). Polietilen, poli(vinil klorür), poliüretan, polistiren ve poliester homopolimerlere örnek verilebilir (Ullah ve ark., 2015).

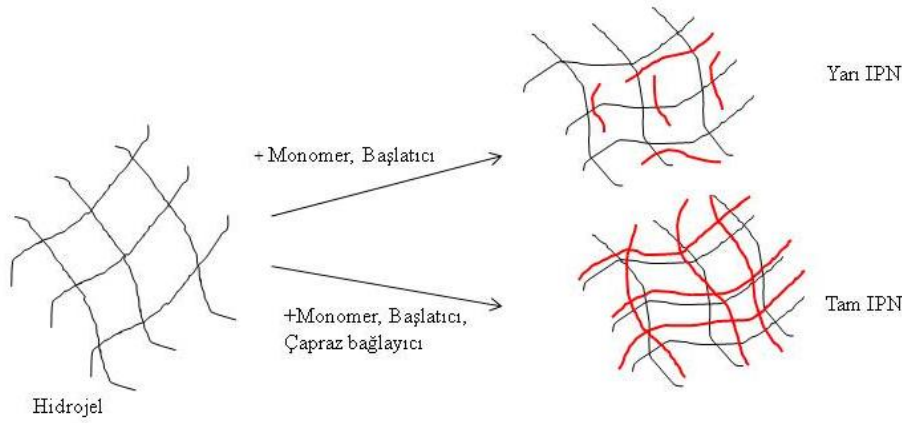
#### 2.2.1.2. Kopolimer

Kopolimerler hidrofilik yapıda olan iki farklı monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşur. Kopolimerik hidrojeller, genellikle uygun bir çözücü varlığında, iki monomerin bir başlatıcı ve çapraz bağlayıcı ile hazırlanırlar. Bu tür hidrojeller iyonik etkileşimler ve

hidrojen bağları gibi farklı kuvvetlerin varlığıyla bağlanabilirler (Singhal ve Gupta, 2016). Akrilonitril, 1,3-bütadien, metil metakrilat kopolimerlere örnek verilebilir (Ullah ve ark., 2015).

### 2.2.1.3. İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Hidrojeller (IPN)

Çapraz bağlı iki polimerin birleşmesiyle edilen hidrojellerdir. Ancak iki polimerden biri diğerinin varlığında sentezlenmelidir ve polimerler arasında faz ayrımı oluşmamalıdır. IPN hidrojeller monomer ve başlatıcı çözeltisi içerisinde önceden polimerize edilmiş hidrojel ile hazırlanmaktadır. Çapraz bağlı bileşenlerin kilitli yapısının, kütle ve yüzey morfolojisinin stabilitesini sağladığı düşünülmektedir (Ullah ve ark., 2015).



Şekil 2.3. İç içe geçmiş hidrojel yapısı

### 2.2.2. Taşıdıkları Yan Gruplara Göre Hidrojeller

Taşıdıkları yan gruplara göre hidrojeller nötral, iyonik ve poliamfolit hidrojeller olarak sınıflandırılır. İyonik zincirlerin ayrışma derecesini pH belirler ve bu iyonik hidrojellerin şişmesini sağlamaktadır (Elsayed, 2019).

#### 2.2.2.1. Nötral Hidrojeller

Nötral hidrojeller yapılarından yüklü grup bulundurmayan nötr hidrojellerdir. Yan zincirlerin gerilme enerjisi ile çözücü ozmotik basıncı dengelendiğinde nötr hidrojeller denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojellerin şişme ve büzülme davranışları genellikle çevre sıcaklığı değişimi ile meydana gelir (Kim ve Peppas, 2002). Nötral hidrojellerin aynı sayıda pozitif ve negatif iyon içermesi gerekir. Bu hidrojellerin yapı içinde sabit iyonların düzgün bir konsantrasyon dağılımına sahip oldukları varsayılmaktadır (Mahinroosta ve

ark., 2018). Nötral hidrojellere örnek poli(akrilamid) (PAam), poli(vinil alkol) (PVA) ve poli(etilen glikol) (PEG) verilebilir (Singhal ve Gupta, 2016).

#### **2.2.2.2. İyonik Hidrojeller**

İyonik hidrojeller yapısında iyonik grup bulunduran ve polielektrolit olarak adlandırılan hidrojellerdir. İyonik hidrojellerin şişmesi temel olarak polimer zincirinde mevcut olan yükler arasındaki elektrostatik itme nedeniyle olduğundan, şişme derecesi, pH, iyon gücü ve karşı iyonların türü gibi elektrostatik itmeyi azaltan herhangi bir koşuldandır etkilenir. Ayrıca bu tür hidrojellerin şişmesi ve pH duyarlılığı nötr monomerler kullanılarak ayarlanabilir. Farklı monomerler, farklı pH duyarlılık davranışlarına yol açan polimer ağına farklı hidrofilitiklik sağlar (Samchenko ve ark., 2011).

Bu hidrojeller monomer yüklerinin negatif ve pozitif olmasına bağlı olarak anyonik ve katyonik hidrojeller olarak ikiye ayrılırlar (Mahinroosta ve ark., 2018; Peppas ve ark., 2000).

Anyonik hidrojeller, negatif yüklü asidik veya anyonik bir monomerin homopolimerinden ya da bir anyonik monomer ve bir nötr monomerin kopolimerinden meydana gelir. Anyonik hidrojeller yüksek pH değerlerinde daha fazla ayrışır ve bu nedenle nötr ve bazik ortamda yüksek şişme oranı gösterir (Singhal ve Gupta, 2016). Anyonik hidrojellerin hazırlanmasında akrilik asit (AAc), 2-akrilamido-2-metil-1-propan-sülfonik asit (AMPS) ve vinil sülfonik asit gibi monomerler yaygın olarak kullanılırlar (Peppas ve ark., 2000).

Katyonik hidrojeller, genellikle pozitif yüklü bazik veya katyonik bir monomerin homopolimerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşurlar. Katyonik hidrojeller asidik ortamda yüksek şişme kapasitesi gösterir, çünkü zincir ayrışmaları düşük pH değerlerinde gerçekleşir (Singhal ve Gupta, 2016).

#### **2.2.2.3. Poliamfolit Hidrojeller**

Hem katyonik hem anyonik monomer gruplarından oluşan çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır. Her yapısal tekrarlı birimde hem asidik hem bazik gruplar içermektedir. Poliamfolit hidrojellerin iyonik özelliklerini etkilemek için pH değerinde bir değişiklik yapılmalıdır (Singhal ve Gupta, 2016).

### **2.2.3. Kaynaklarına Göre Hidrojeller**

Hidrojeller kaynaklarına göre doğal ve sentetik olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar.

#### **2.2.3.1. Doğal Hidrojeller**

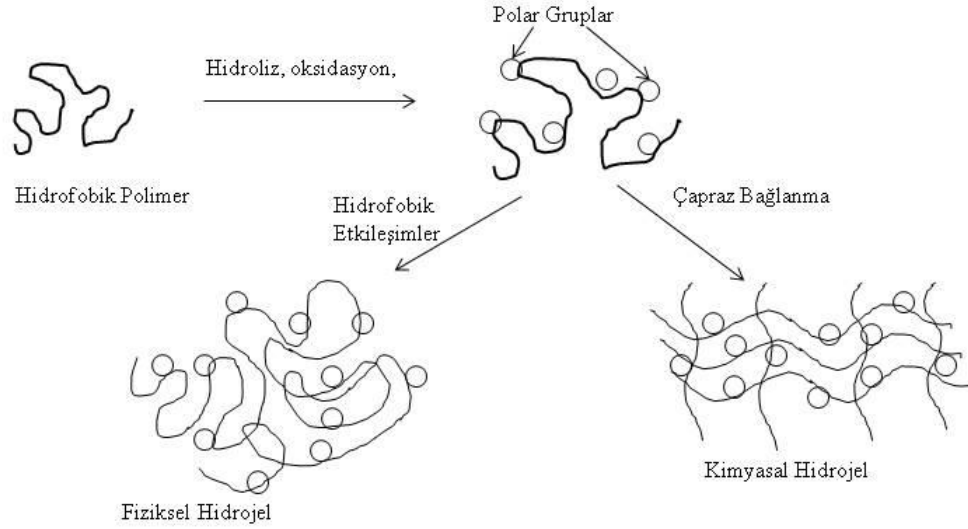
Doğal polimerlerden elde edilen hidrojeller doğal biyouyumlu, biyobozunabilir, düşük toksisiteye sahip ve hücrel aktiviteyi destekleyen hidrojellerdir (Qui ve Park, 2012). Doğal polimerlere örnek kitosan, aljinat, kollajen, selüloz, DNA, kitin, fibrin ve jelatin örnek verilebilir. Kullanım alanları arasında doku mühendisliği, yara sargı malzemesi ve kontrollü ilaç salınımı gibi alanlar bulunmaktadır (Singhal ve Gupta, 2016).

#### **2.2.3.2. Sentetik Hidrojeller**

Doğal biyoaktif yapıda olmamalarına rağmen biyouyumluluk veya fonksiyonellik sağlamak için modifiye edilebilen hidrojellerdir. Sentetik hidrojeller, biyomedikal ve diğer bilimlerde yeni ve gelecek vaat eden materyallerdir. Bazı uygulamalarda kullanılan P(HEMA), p(Yesilova ve ark.), p(EG), p(AA), p(MMA) ve p(Aam) gibi hidrojeller sentetik hidrojellere örnek verilebilir (Lensen ve ark., 2011). Sentetik hidrojeller, büyük su emme kapasiteleri, jel mukavemeti ve maliyet gibi sayısız avantaj sunmaktadır. Sentetik hidrojeller, çeşitli kimyasal yapıları, sentez teknikleri, su içeriği ve çapraz bağlanma gibi özellikleri bakımından farklılık gösterir. Kimyasal bileşimdeki bir değişiklik veya sentez teknikleri koşulları, çapraz bağlanma yöntemleri gibi sentez faktörlerinden birindeki değişiklik yeni akıllı biyomalzemelere yol açabilir (Varaprasad ve ark., 2017).

### **2.2.4. Çapraz Bağlanma Şekillerine Göre Hidrojeller**

Hidrojeller, ağ yapılarının oluşmasını sağlayan bağların türüne göre şekil 2.4.'de görüldüğü gibi fiziksel ve kimyasal çapraz bağlı olarak iki sınıfa ayrılırlar.



Şekil 2.4. Çapraz bağlanma şekillerine göre sınıflandırılan hidrojellerin şeması

#### 2.2.4.1. Fiziksel Çapraz Bağlanmış Hidrojeller

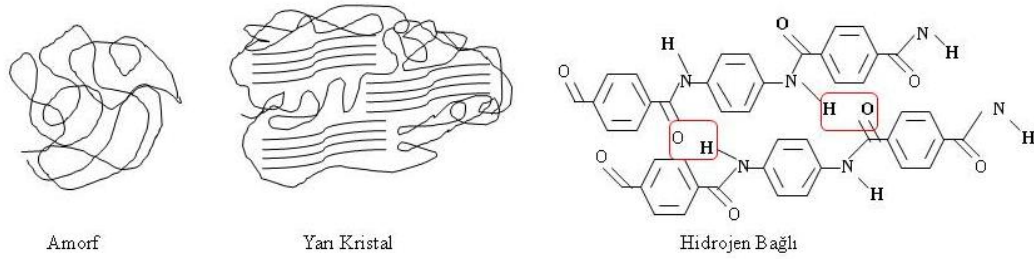
Kovalent bağ içermeyen hidrojellerdir. Fiziksel çapraz bağlanmış hidrojellerde kovalent bağ olmadığından kısa süreli ağ yapı oluştururlar (Palmese ve ark., 2019). Fiziksel bağlanma metodlarıyla sentezlenen hidrojeller, kovalent olarak çapraz bağlanma yöntemiyle sentezlenen hidrojellerle karşılaştırıldığında daha çok kırılabilir olma eğilimi gösterirler. Fiziksel çapraz bağlı hidrojeller hidrojen bağları, hidrofobik veya iyonik etkileşimler gibi zayıf etkileşimlerle stabil hale gelirler (Mahinroosta ve ark., 2018). Fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojellerin elde edilmesi için literatürde bildirilen çeşitli yöntemler vardır. Bunlar stereocomplex oluşumu, iyonik etkileşim ve hidrojen bağ etkileşimleridir. Fiziksel çapraz bağlı hidrojellere p(VA), p(EG), kitosan, nişasta ve jelatin örnek verilebilir (Varaprasad ve ark., 2017).

#### 2.2.4.2. Kimyasal Çapraz Bağlanmış Hidrojeller

Kimyasal çapraz bağlı hidrojellerde, zincirler arasında kovalent bağlar bulunur. Kovalent bağlar sayesinde stabildirler ve kovalent çapraz bağlantı noktaları ayrılmadıkça çözünemezler. Kimyasal çapraz bağlanma, nispeten yüksek mekanik mukavemetli ve kimyasal bağların tipine bağlı olarak bir ağ ile sonuçlanır. Bu tür hidrojeller kimyasal çapraz bağlanma, aşılama, radikal polimerleşme, enzimatik reaksiyon ve yüksek enerjili radyasyon gibi yöntemlerle elde edilirler. Kitosan, selüloz ve p(EG) kimyasal çapraz bağlı hidrojellere örnek verilmektedir (Varaprasad ve ark., 2017).

### 2.2.5. Fiziksel Yapılarına Göre Hidrojeller

Hidrojeller fiziksel yapılarına göre amorf, yarı kristal ve hidrojen bağı olarak üç gruba ayrılırlar (Peppas ve ark., 2000); (Ahmed, 2015).



Şekil 2.5. Hidrojellerin fiziksel yapılarına göre sınıflandırılması

#### 2.2.5.1. Amorf Hidrojeller

Zincirlerin gelişigüzel sıralandığı hidrojellerdir. Amorf hidrojellere bir dış kuvvet uygulandıktan sonra kuvvet ortadan kaldırıldığında hidrojeller eski hallerine dönebilirler. Bu tür hidrojeller genellikle kütle polimerizasyonu ile çapraz bağlanmış polimer zincirlerinden oluşurlar. Yara sargısı olarak sentezlenen karboksimetilselüloz amorf hidrojellere örnek verilebilir (Das ve ark., 2015; Elsayed, 2019).

#### 2.2.5.2. Yarı Kristal Hidrojeller

Zincirlerin düzenli yerleştiği bölgelerin bulunduğu hidrojellerdir. Yarı kristal hidrojellerin hem amorf hem kristal bölgeleri vardır. Dışarıdan kuvvet uygulandığında ilk önce amorf bölgeler uzama gösterirler (Mahinroosta ve ark., 2018); Peppas ve ark., 2000).

#### 2.2.5.3. Hidrojen Bağlı Hidrojeller

N-H, O-H ya da H-F gibi polar bir bağdaki hidrojen atomu ile elektronegatifliği oldukça yüksek olan oksijen, azot ve flor atomu arasındaki kuvvetli dipol-dipol etkileşimine hidrojen bağı denir. Bu bağ aynı ya da farklı moleküldeki iki fonksiyonel grup arasında oluşur. Hidrojen bağları ile üç boyutlu yapı oluşturulabilir (Peppas ve ark., 2000; Ahmed, 2015).

## 2.2.6. Uyarıya Duyarlı (Akıllı) Hidrojeller

Akıllı hidrojeller veya uyarıya duyarlı hidrojeller, dış ortamdan gelen herhangi bir uyarıya karşı hacim ve şekil değişimi gösterirler (Bajpai ve ark., 2008). Bu karakteristik özellikleri nedeniyle hidrojeller kontrollü ilaç salınım sistemlerinde, biyosensör, tıp ve ayırma-safılaştırma teknolojilerinde kullanım alanı bulmaktadır. Dış ortamdan gelen uyarılar Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi sıcaklık, pH, elektrik alan ve manyetik alan olarak sınıflara ayrılabilir.

### 2.2.6.1. Sıcaklık Duyarlı Hidrojeller

Polimerlerin davranışlarını belirleyen parametrelerin en önemlilerinden bir tanesi sıcaklıktır. Bir çok polimer sıcaklığa duyarlı faz geçişi özelliği sergiler (Qiu ve Park, 2012). Sıcaklık duyarlı hidrojellerin sentezlenmesi sıcaklık duyarlı monomerlerden veya çapraz bağlayıcı kullanılarak da sentezlenebilir. Sıcaklığa duyarlı hidrojel eldesi için, hidrojel oluşturulan monomerlerin belirli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözünmez olmaları gerekir Sıcaklık duyarlı hidrojellerin en düşük çözünme sıcaklığı (lower critical solution temperature, LCST) ve en yüksek kritik çözünme sıcaklığı (upper critical solution temperature, UCST) bulunur. Bu sıcaklıkların altında veya üstünde çözünmezler (Bromberg ve Ron, 1998). Hidrojeller LCST'nin altında hidrofilik özellik gösterirken LCST değerinin üzerine çıktığında hidrofobik özellik gösterirler. UCST sisteminde ise tersi söz konusudur. UCST sistemlerinin aksine, LCST sistemleri ilaç dağıtımına daha fazla uygundur, çünkü UCST sistemlerinde ilaç karıştırılmasının yüksek sıcaklıkta yapılması gerekir ve bu biyomoleküllere zarar verebilir (He ve ark., 2008).

Polimerik sistemlerin sıcaklığa duyarlılığı hidrofobik etkileşimler ve hidrojen bağı ile ilişkilidir. Düşük sıcaklık değerlerinde, hidrofobik zincirlerin çevresinde bulunan su molekülleri çok fazla hidrojen bağı içerir. Hidrojen bağları nedeniyle polimer suda şişer. Yüksek sıcaklık değerlerinde ise hidrojen bağlarının etkileşimi azalır ve hidrofobik etkileşim artar. Tüm bunların ışığından, polimerik çözelti veya jel şişmiş durumdan çökmüş duruma kritik bir sıcaklıkta geçmektedir (Ozturk ve Okay, 2002).

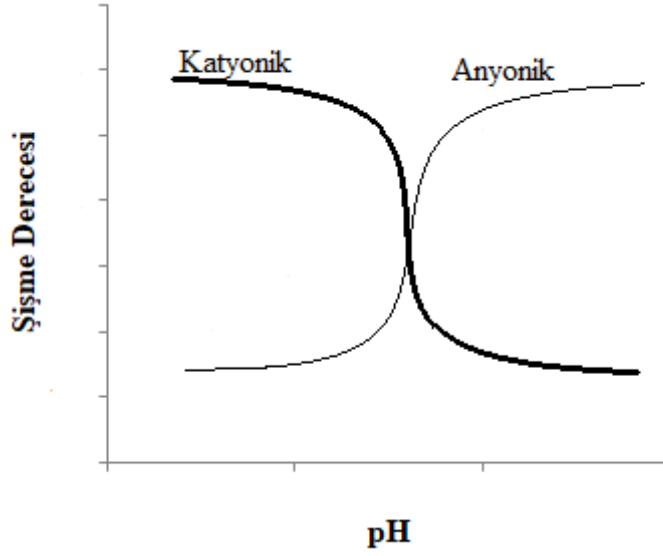
Sıcaklığa duyarlı hidrojeller negatif ve pozitif olarak sıcaklığa duyarlı olarak ikiye ayrılabilirler (Peppas ve ark., 2000).

Pozitif sıcaklık duyarlı hidrojeller, UCST'ye sahiptirler. Bu hidrojeller yüksek sıcaklık değerlerinde şişme gösterir ve UCST değerinin altında soğutulduklarında büzülürler (Mocanu ve ark., 2011).

Negatif sıcaklık duyarlı hidrojel, LCST'ye sahiptirler. Bu sıcaklık değeri, sıcaklık arttığında polimerik malzemenin çözünmez hale geçtiği kritik sıcaklıktır. Bu tür hidrojel LCST değerinin üzerinde ısıtıldıklarında büzülürler. Düşük sıcaklıklarda polimer zincirinin hidrofilik bölümleri ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağları baskındır ve bu su içerisinde daha fazla çözünmeye yol açar. Ancak sıcaklık arttıkça hidrojen bağları zayıflarken hidrofobik bölümler arasındaki hidrofobik etkileşimler güçlenir. Sonuçta hidrofobik etkileşimler sebebiyle polimerler arası zincir birleşmesi hidrojel bütülmesine yol açar (Qiu ve Park, 2012; Mocanu ve ark., 2011).

### **2.2.6.2. pH Duyarlı Hidrojeller**

Çevreye duyarlı bir hidrojel sınıfı olarak pH duyarlı hidrojel ortamın pH değişmesinden dolayı hacimde veya şekilde ani bir değişime uğrayabilir. PH'a duyarlı hidrojel, tipik olarak, ortam pH'ındaki değişikliklerle protonlanabilen veya protonlayabilen polimer zincirine bağlı bazik gruplar ve iyonize edilebilir asitli bir ağ içerir. Yüksek pH değerlerinde, anyonik hidrojel içindeki asidik gruplar protonları kaybeder ve düşük pH'da temel gruplar protonu alır. Anyonik ve katyonik hidrojel, sırasıyla yüksek ve düşük pH'da şişmektedir. Hidrojel şişmesi, polimer ağında ozmotik basıncı dengeleyen ve hidrojelde dengeye yol açan elastik geri yükleme kuvvetlerini uyarır. Bir hidrojelde şişme/çözülme derecesi, üretilen ozmotik basınca bağlıdır. Polielektrolitler olarak bilinen, çok sayıda iyonize edilebilir gruba sahip hidrojel, polimer zincirinden bulunan elektrik yükleri arasındaki elektrostatik itme veya çekme nedeniyle şişme veya büzülme davranışı sergilerler (Mahinroosta ve ark., 2018). Bu tür hidrojel ağ gözenekliliği elektrostatik itme ile değişir. Karboksilik veya sülfonik asit grupları bulunduran iyonik hidrojel, ortam pH'ın değişmesi sonucunda şişme davranışlarında ani veya kademeli değişiklik gösterirler. Bu hidrojel iyonlaşma derecesi, hidrojeldeki asitli grupların sayısına bağlıdır. Farklı zincirlerde negatif yüklü karboksilik gruplarının arasında artan elektrostatik kuvvet itmelerine neden olur. Bu elektrostatik itmeler hidrojel ağının hidrofilik özelliğinin artmasına ve yüksek pH değerlerinde daha fazla şişmeye neden olur. Amin gibi bazik fonksiyonel grupları içeren hidrojel ise düşük pH ortamında iyonlaşır ve elektrostatik itmenin artmasıyla hidrojel hidrofilik hale gelir (Bajpai ve ark., 2008; Peppas ve ark., 2000; Zhang ve ark., 2005).



Şekil 2.6. pH duyarlı hidrojellerin farklı pH değerlerinde şişme davranışı

### 2.2.6.3. Manyetik Alan Duyarlı Hidrojeller

pH ve sıcaklığa ek olarak, uygulanan elektriksel ya da manyetik alanların varlığı dahil olmak üzere uyarıcılara cevap olarak şişme davranışlarında, ağ yapısında, geçirgenlikte ve mekanik mukavemette önemli değişiklikler gösteren hidrojeller sentezlenmiştir (Bajpai ve ark., 2008). Manyetik hidrojel, yumuşak polimerik matris, su ve manyetik parçacıklardan oluşan yeni bir akıllı malzemedir. Hızlı tepki, biyouyumluluk ve uzaktan kontrol edilebilirlik gibi mükemmel özellikleri nedeniyle manyetik hidrojel çok ilgi görmekte ve çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2018).

Manyetik alan duyarlı hidrojeller Fe iyonları yüklendikten sonra ağ yapılarında manyetik partiküllerin sentezlenmesi ile oluşturulabilir. Manyetik alan polaritesinin değişmesi ile hidrojel ısınır, manyetik alan kaldırıldığında ise soğuyarak başlangıç haline döner (Bajpai ve ark., 2008). Bu sırada salınması istenen kimyasal türün dışarı bırakılması sağlanmış olur. Manyetik alan duyarlı hidrojeller ilaç salınım çalışmaları ve ayırma-saflaştırma teknolojilerinde uygulama alanı bulmaktadır P(AMPS) ve p(AAc) gibi hidrojellerin sentezi sırasında manyetik parçacıklar eklenerek manyetik duyarlı hidrojeller elde edilir (Sahiner, 2006; Ozay ve ark., 2009; Sahiner ve Ilgin, 2010).

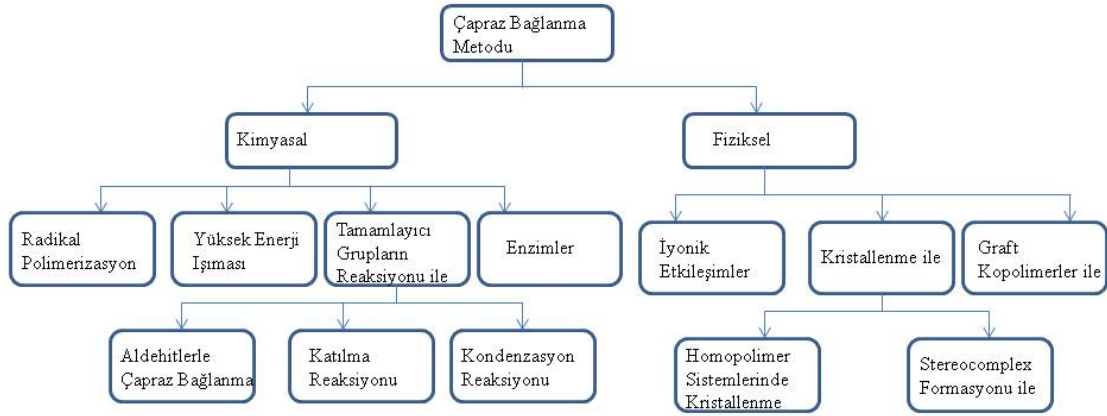
### 2.2.6.4. Elektrik Alan Duyarlı Hidrojeller

Bir elektriksel uyarıya cevap olarak bir hidrojelin genişmesi veya büzülmesi, pH duyarlı hidrojeller için geçerli olana çok benzer bir mekanizma içinde meydana gelir. Elektriksel pH uyarımları arasındaki en büyük fark, elektrik alanın hidrojel ve çözeltiden

iyon konsantrasyonunu ayarlamak için hareketli iyonları hareket ettirmesidir. Bu nedenle elektrik alan duyarlı hidrojeller, uygulanan elektrik alan varlığında büzülme veya şişme gösterir (Mahinroosta ve ark., 2018). Ancak bazen her bölgede aynı etki görülmez. Hidrojelin bir tarafı şişerken, diğer tarafı büzülebilir ve bu sayede hidrojel esneyebilir (Qiu ve Park, 2012). Biyomedikal uygulamalar için kullanılabilir olan iletken hidrojellere polipropol, N-metil pirol ve polianilin örnek verilebilir (Kolosnjaj-Tabi ve ark., 2019).

### 2.3.Hidrojellerin Sentezi

Hidrojeller Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki farklı şekilde çapraz bağlanarak hazırlanabilirler.

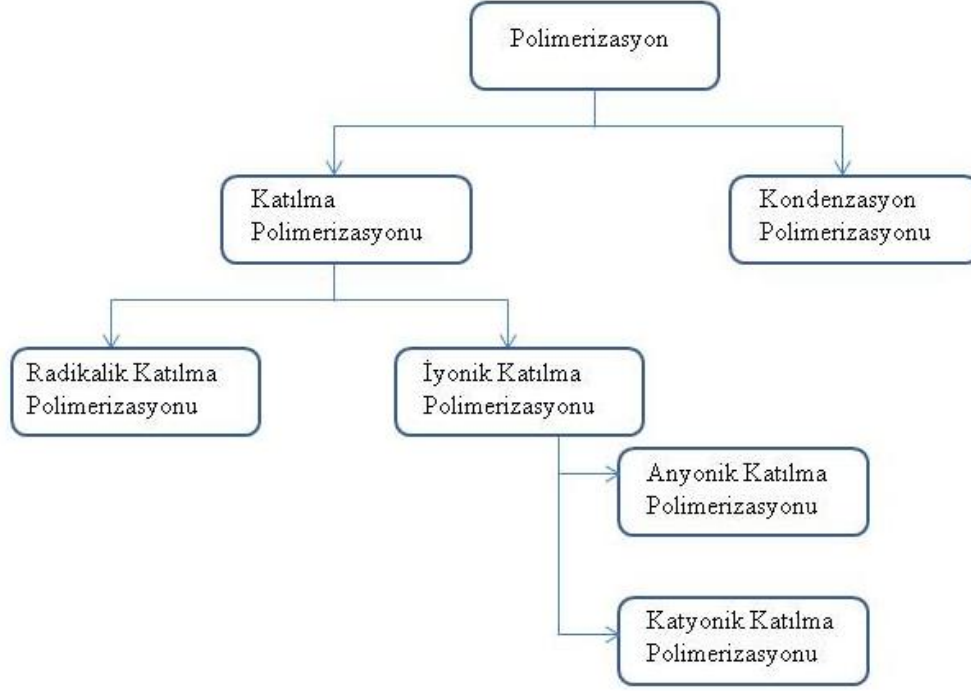


Şekil 2.7. Hidrojellerin sentezinde kullanılan çapraz bağlanma yöntemlerine ait şeması

Zincirleri arasında kovalent bağ bulunduran hidrojellere kimyasal çapraz bağlı hidrojel denir. Fiziksel çapraz bağlı hidrojellerde ise çözünme olayı zincirler arasında bulunan fiziksel etkileşimler ile engellenir (Henninck ve Nostrum, 2012).

#### 2.3.1.Polimerizasyon Reaksiyonları

Çok sayıda monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri sonucunda polimerleri oluşturur. Bu reaksiyona polimerizasyon (polimerleşme) denir. Polimerlerin sentezinde kullanılan mekanizmalara göre temelde katılma polimerizasyonu (zincir) ve kondenzasyon polimerizasyonu (basamaklı) olarak ikiye ayrılır (Saçak M., 2002).



Şekil 2.8. Polimerizasyon sentezinde kullanılan polimerizasyon türleri

### 2.3.1.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu

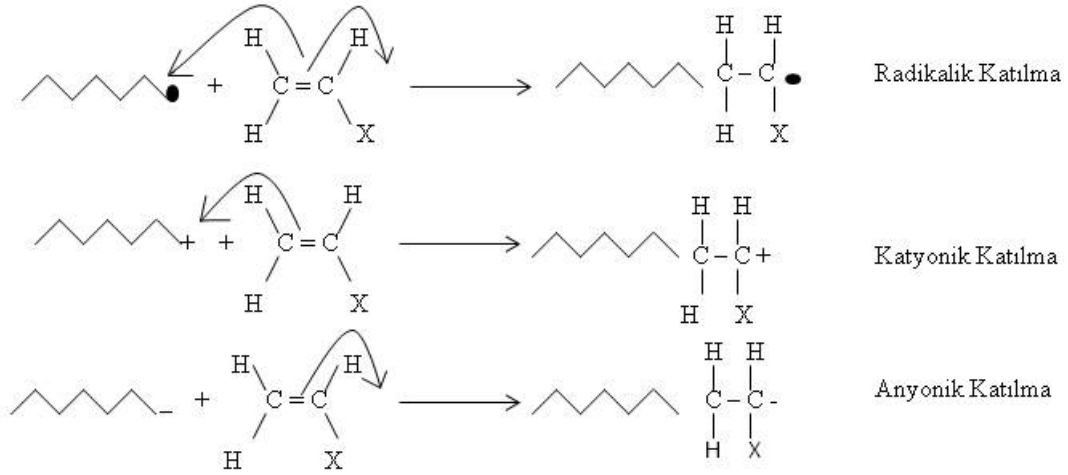
Birbirinden farklı iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin kovalent bağlanarak, polimer ve küçük bir molekülü oluşturan tepkimelere kondenzasyon polimerizasyonu denir. Polimerizasyon sırasında  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  ve  $CO_2$  gibi küçük moleküller ayrılır. Bu tür polimerizasyon polimer molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Reaksiyon süresi reaksiyon derecesini etkilediğinden istenilen molekül ağırlığı reaksiyon uygun bir süre sonunda durdurularak elde edilebilir. Dikarboksilli asitler ve glikollerden poliester sentezi kondenzasyon polimerizasyonuna örnek verilebilir (Fakirov, 2019).

### 2.3.1.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda, monomerler aktif birimlere birer birer, hızla katılırlar ve zincir meydana gelir. Büyüme her zaman monomer ve aktif birimler arasında olur. Zincir büyümesi hızlı olduğundan reaksiyonun her aşamasında sadece yüksek molekül ağırlıklı ve tepkimeye girmemiş monomerler bulunur (Saçak M., 2002). Bu polimerizasyon türü için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir. Çift bağ içeren vinil bileşikleri,  $\pi$  bağlarının özellikleri nedeniyle, serbest radikalik başlatıcılarla ya da

iyonik başlatıcılarla etkinleşerek polimerleşmeyi sağlayarak aktif merkezleri verir (Bossion ve ark., 2019).

Katılma polimerleşmesi serbest radikaller ve iyonlar (anyon ve katyon) üzerinden yürüyebilir.



Şekil 2.9. Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları

**Radikalik Katılma Polimerizasyonu:** Serbest radikal katılma polimerleşmesinde aktif merkezler, tek elektronlara sahip olan serbest radikallerdir. Serbest radikal birimleri genellikle katalizör veya başlatıcılardan, bazen ise sıcaklık, ışık gibi fiziksel faktörlerle oluşur. Şekil 2.9’da görüldüğü gibi vinil monomerinin çift bağı ile serbest radikaller reaksiyona girer ve monomer birimine katılırlar. Ayrıca çiftleşmemiş elektrona sahip radikal oluştururlar. Monomer molekülleri büyüyen zincire katılır. Sonlanma ise iki radikalın reaksiyona girmesiyle polimer oluşur (Saçak M., 2002).

**İyonik Katılma Polimerizasyonu:** Zincir polimerleşmesinin bir türü olmasından dolayı, iyonik polimerleşme tepkimelerinde aktif merkezler iyonlardır. Bir monomer molekülünde bulunan  $\pi$  bağının homolitik kırılmasıyla serbest radikal; heterolitik kırılmasıyla bir iyon oluşur. Oluşan aktif merkezlerin yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerleşme vardır. Pozitif aktif merkeze sahip ise katyonik katılma polimerleşmesi, aktif merkez negatif ise anyonik katılma polimerleşmesidir (Saçak M., 2002).

## **2.3.2. Polimerizasyon Sistemleri**

### **2.3.2.1. Kütle Polimerizasyonu**

Kütle polimerizasyonu, yalnız monomer ve monomerde çözünen başlatıcıları içeren en basit polimerizasyon tekniğidir. Monomerin yüksek konsantrasyonu yüksek polimerizasyon derecesine neden olmaktadır. Kütle polimerizasyonunda ortam viskozitesi arttığı için reaksiyonun ısısı artar. Bu dezavantaj, düşük dönüşümlerde reaksiyonun kontrol edilmesiyle önlenebilir. Kütle polimerizasyonu diğer sistemlerle karşılaştırıldığında en büyük avantajı ise saf polimerler elde edilmesidir (Ahmed, 2015).

### **2.3.2.2. Çözelti Polimerizasyonu**

Çözelti polimerizasyonu, nötr ya da iyonik monomerlerin bir termal, redoks veya UV başlatıcı varlığında çok işlevli bir çapraz bağlanma maddesi ile çapraz bağlıdır. Bu polimerizasyonun türünün kütle polimerizasyonu üzerindeki en büyük avantajı, soğutucu olarak görev yapan çözücünün varlığıdır. Bu sayede ortam viskozitesi düşük kalır ve sıcaklık kontrolü kolaylıkla sağlanır. Hazırlanan hidrojellerin, istenmeyen monomerlerden, başlatıcılardan ve çapraz bağlayıcılardan kurtulmak için damıtılmış suyla yıkanması gerekir. Çözelti polimerizasyonunda en sık kullanılan çözücüler su, etanol, su-etanol karışımı ve benzil alkoldür (Ahmed, 2015; Ullah ve ark., 2015).

### **2.3.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer ve dağıtma fazı vardır. Seçilen monomerin dağıtma fazındaki çözünürlüğü dikkat edilmesi gereken bir özelliktir. Monomerin dağıtma fazında çözünürlüğünün düşük olması gerekir. Bu proseste su en çok kullanılan sıvıdır. Süspansiyon polimerizasyonunda düzgün küresel tanecikler oluşması nedeniyle inci polimerizasyonu da denir. Ortam viskozitesinin düşük olduğu için ısı transferi kolaydır, yani sıcaklık kontrolü kolaylıkla yapılabilir ve homojen molekül ağırlığı dağılımı elde edilmesi süspansiyon polimerizasyonun avantajlarıdır. Ayrıca çözücü olarak kullanılan suyun ucuz olması, patlayıcı ve toksik etkisinin olmaması endüstriyel olarak kullanımını arttırmaktadır (Ullah ve ark., 2015).

### **2.3.2.4. Emülsiyon Polimerizasyonu**

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile suda çözünmeyen monomerlerin emülsiyon halinde dağıtılmasıyla polimerleştirilmesi yöntemidir. Emülsiyon sistemini oluşturan bileşenler yüzey aktif madde, başlatıcı ve emülsiyon ortamıdır. Emülsiyon

polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz bulunmaktadır. Çözünmüş halde başlatıcı oluşturan monomer su fazı içinde emülsiyon halinde dağıtılmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonu radikal zincir polimerizasyonları içinde önemli yöntemlerden biridir.

Emülsiyon polimerizasyonun kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyonlarına karşılık bazı üstünlükleri şunlardır:

Emülsiyon polimerizasyonu reaksiyon sıcaklığı düşüktür. Dolayısıyla sıcaklık kontrolü kolay sağlanır.

Ortam viskozitesi düşük olduğundan karıştırma ve ısı transferi kolaydır.

Emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilebilir.

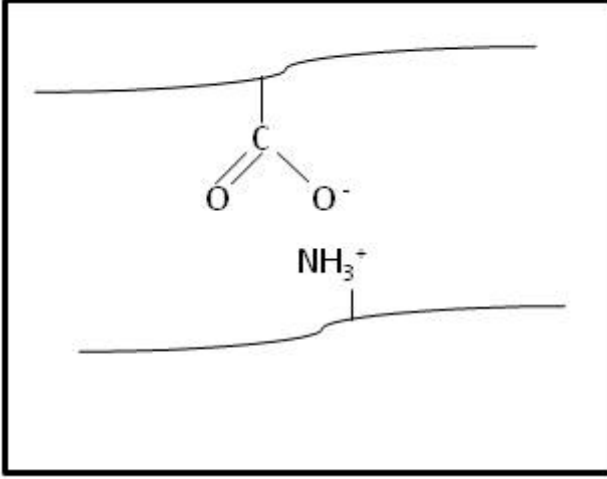
Dağıtma ortamı su olduğu için maliyeti az ve sağlıklı bir yöntemdir.

## **2.4. Hidrojellere Etki Eden Temel Etkileşimler**

Uyarılara cevap veren hidrojellerin davranışları dört temel etkileşim ile açıklanabilir. Bunlar iyonik, hidrofobik, hidrojen bağı ve Van der Waals etkileşimleridir. Bu etkileşimlerden biri veya tümü hidrojinin iki faz arasındaki geçişinden sorumludur. Çevre koşullarına bağlı olarak çekim kuvvetleri güçlü olursa çözücü dışarıya atılır ve jel büzülür. Çevresel koşullar itici kuvvetlerden daha güçlü olduğunda jel çözücüyü adsorplayarak şişer (Soppimath ve ark., 2002).

### **2.4.1. İyonik Etkileşim**

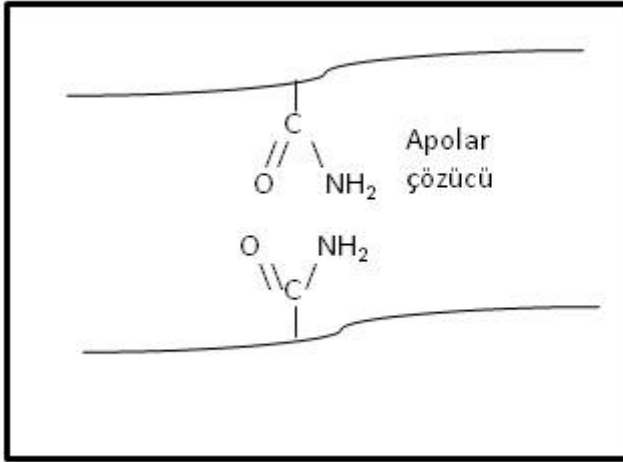
İyonik hidrojellerdeki katyonik ve anyonik gruplar, nötr pH değerlerinde birbirini çeker ve hidrojelde büzülme meydana gelir. İyonik gruplardan biri nötrleştirilip diğeri iyon halde bırakıldığında ise hidrojel şişer (Kışmir, 2011).



Şekil 2.10. Hidrojelde iyonik etkileşim

#### 2.4.2. Van der Waals Etkileşimleri

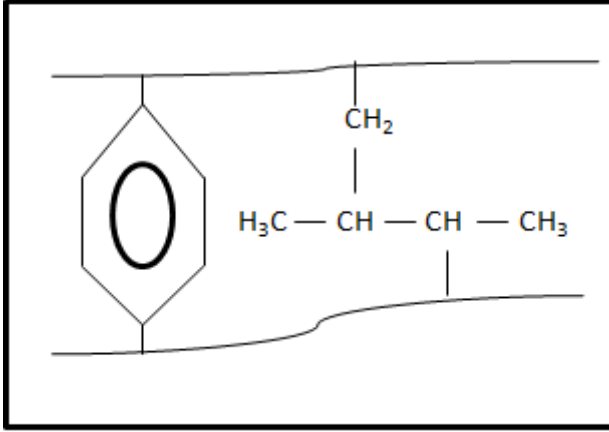
Hidrojelde bulunan polimer-polimer arasındaki etkileşim ile polimer-çözücü arasındaki hidrofilik etkileşim ile yerdeğiştirilmesi sonucunda faz geçişi meydana gelir. Polimer-polimer arasındaki çekim Van der Waals etkileşimidir (Kışmir, 2011).



Şekil 2.11. Hidrojelde Van der Waals etkileşimi

#### 2.4.3. Hidrofobik Etkileşimler

Sulu ortamda polar olmayan moleküllerin birleşmesini sağlayan kuvvetlerdir. Hidrofobik gruplar içeren jeller düşük sıcaklıklarda şişme, yüksek sıcaklıklarda büzülme davranışı gösterirler. Hidrofobik zincirler arasındaki hidrofobik etkileşimlerin tersinir çapraz bağlanma olarak etki ettiği ve çatlak enerjisini etkin bir şekilde ortadan kaldırdığını göstermiştir.

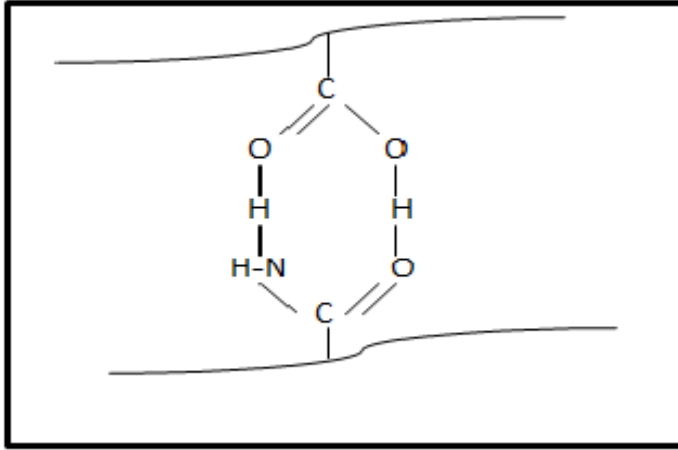


Şekil 2.12. Hidrojelde hidrofobik etkileşim

#### 2.4.4. Hidrojen Bağı

Hidrojen bağı polimer zincirlerini birbirine yakınlaştırarak araya çözücü moleküllerinin girmesini engeller. Bu durumda hidrojel büzülme davranışı sergiler.

Çözücünün su olduğu durumda ise, hidrofilik gruplar su ile hidrojen bağı yapar. Bu hidrojen bağı hidrojellerde hacim faz geçişine neden olur (Kışmir, 2011).



Şekil 2.13. Hidrojelde hidrojen bağı

### 2.5. Hidrojellerin Şişme Davranışı

#### 2.5.1. Hidrojeller ve Su

Homopolimerik veya kopolimerik birimlerin hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında hidrofilik gruplar olmalıdır. Bu hidrofilik gruplar su ile etkileşime girerek hidrojen bağlarının oluşmasını sağlamaktadır.

Şişen hidrojel yapısında 3 tür su bulunmaktadır (Hoffman, 2012);

Polimer yapısında giren su molekülleri ilk olarak en polar hidrofilik grupları hidratlar ve bağlı suyu oluşturur.

Hidrofobik gruplar su molekülleri ile etkileşime girerek ikincil bağlı suyu oluşturur.

Polar, hidrofobik ve iyonik grupların bağlı suya doymasından sonra emilen ilave sulara serbest su denir. Serbest su ağ zincirleri arasındaki boşlukları ve gözenekleri doldurur.

Bağlı duruma geçen su sayesinde hidrojelin hacim ve kütlesinde artış gözlenir ve hidrojel şişmeye başlar.

### 2.5.2. Hidrojellerin Şişme Teorisi

Hidrojellerin uygun çözücü ve su ortamına bırakıldıktan sonra, çözücünün veya suyun yapıya girmesi ile şişme başlar. Bir süre sonra çözücünün hidrojele girme hızı ile salım hızı eşitlenir. En fazla şişme değerine erişilen denge durumudur.

Denge durumuna gelen hidrojelin kütlece % şişme miktarı denklem 2.1 ile hesaplanır.

$$\%S = \frac{m_t - m_i}{m_i} \times 100 \quad (2.1)$$

$m_i$  : başlangıçta kuru jelin kütlesi

$m_t$  : t anında şişmiş hidrojelin kütlesi

%S : denge durumunda şişme değeri

Denge durumuna gelen hidrojellerin şişme kinetiği ve eğrileri aşağıda verilen formüllerle incelenir

$$F = kt^n \quad (2.2)$$

$$F = \frac{m_t}{m_{max}} = kt^n \quad (2.3)$$

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad (2.4)$$

Bu formüller soğurma ve indirgenmiş soğurma eğrileri olarak adlandırılırlar.

$m_t$  : t anında hidrojelin içerdiği çözücü kütlesi,

$m_{max}$  : dengeye ulaşmış hidrojelin içerdiği çözücü kütlesi,

n : çözücünün hidrojeldeki difüzyon türünü belirten bir üstel,

k : jelin ağ yapısı özelliğine bağlı olarak değişen sabit,

F : hidrojin t anında soğurduğu çözücünün denge şişmesindeki çözücüye oranı yani şişme kesridir.

n parametresi difüzyon türünün saptanabilmesi için gereklidir. Difüzyon katsayısı, şişmenin dengelenmediği ve çözücünün %60'lık kısmının ( $F < 0,6$ ) hidrojel yapısına girmesi için geçen sürede  $\ln F$ 'e karşı çizilen  $\ln t$  grafiğinden elde edilen doğru eğiminden saptanır. n katsayısı ve difüzyon mekanizmasına ait veriler Çizelge 2.1.'de verilmiştir (Siepmann ve Peppas, 2012)

Çizelge 2.1. Difüzyon katsayısının farklı hidrojjeller için alabileceği değerleri

Difüzyon katsayısı, n			Difüzyon Mekanizması
İnce Film	Silindir	Küre	
0,5	0,45	0,43	Fick tipi
$0,5 < n < 1,0$	$0,45 < n < 0,89$	$0,43 < n < 0,85$	Kural dışı taşınım
1,0	0,89	0,85	Süper durum

n= 0,5: Fick yasasına uygun çözücü difüzyonudur. Hidrojin çözücü içinde şişme veya büzülme sürecini çözücünün polimere difüzyon hızı belirler.

n=  $0,5 < n < 1,0$ : Fick yasasına uymayan çözücü difüzyonudur. Çözücü molekülleri hidrojel içine difüzyonu sırasında polimer zincirleri çözücüyle etkileşir ve konumları değişir.

n= 1,0: Difüzyon prosesini sadece polimer zincirlerinin durulma hızı belirler. Difüzyon hızının durulma hızından büyük olduğu difüzyon türüdür.

$\ln t$ 'ye karşılık çizilen  $\ln F$  eğrilerinden elde edilen k ve n değerleri aşağıda verilen formülde yerine yazıldığında çözücü difüzyon katsayıları (D) belirlenmiş olur. Çözücü difüzyon katsayısı şişme kinetiğinin incelenmesinden önemli parametrelerden biridir (Siepmann ve Peppas, 2012).

$$D = \frac{k}{4} (\pi r^2)^n \quad (2.5)$$

D: hidrojinin içerdiği çözücünün difüzyon parametresi,  
r: kuru jelin yarıçapı,  
n: Çözücünün difüzyon türünü gösteren katsayı,  
k: hidrojinin yapısal ve geometrik özelliklerine göre değişen sabit.

### 2.5.2.1. Nötral Hidrojellerin Şişme Teorisi

Nötral hidrojellerin şişmesi şişme basıncıyla ( $\pi$ ) açıklanır. Şişme basıncı denklem 2.6'da görüldüğü gibi osmotik basınç ve elastik şişme basınçlarının toplamına eşittir.

$$\pi = \pi_{osm} + \pi_{el} \quad (2.6)$$

Düz zincirli polimerin çözünme eğilim, polimer zincirlerinin çözücüye olan ilgisine bağlıdır. Bu durum hidrojeller için de geçerlidir. Aę yapı içinde polimer derişiminin yüksek olması jelin içinde ve dışında çözücü miktarı farkına yani osmotik basına neden olur. Osmotik basınç çözücü moleküllerini yapı içine hareket ettirmekte ve hacim artışına sebep olmaktadır.

Jel yapılarının şişmesi ve düz zincirli polimerlerin çözünmesini belirleyen fark yapıda bulunan zincirler arası kalıcı bağların çözünme eğilimini engellemesidir. Buna rağmen yapı yeterli miktarda çözücü absorplayıp genişlemeye çalışır. Genişleme ile zincirlerde gerilme oluşur ve zincir elastikiyet kuvvetleri devreye girer. Elastik kuvvet şişme davranışı ile ters orantılıdır. Toplam şişme basıncı Denklem 2.7'de verilmiştir.

$$\pi = \pi_{mix} + \pi_{el} \quad (2.7)$$

$\pi_{mix}$  : osmotik basınç

$\pi_{el}$  : elastik kuvvet

$\pi$  : toplam şişme basıncı

Hidrojinin şişebilmesi için toplam şişme basıncı ( $\pi$ ) pozitif olmalıdır, negatif olursa büzülme meydana gelir. Şişme dengesine ulaşıldığında toplam şişme basıncı sifıra eşit olur (Li ve Tanaka, 1992).

### 2.5.2.2. İyonik Hidrojellerin Şişme Teorisi

Genellikle polielektrolit bir yapı, çözücü içinde bulunduğunda iyonlaşarak yüklü zincirleri ve bu ygklere zıt iyonları oluşturmaktadır. Polielektrolit yapıların şişme basıncı,

jel içinde bulunan zıt yüklü iyonların osmotik basıncını yansıtan  $\pi_{ion}$  parametresini içermektedir. Serbest iyonların bulunması çözücü ve yapı arasında iyon konsantrasyonu farkı oluşturmaktadır. Oluşan bu fark jelin içine daha fazla çözücü absorplanmasına neden olan ek osmotik basıncın temel nedenidir. Bir diğer etki ise ana zincirler üzerinde oluşan elektrik yüklerinin birbirini itmesi sonucu meydana gelmektedir. Buna elektrostatik basınç ya da Coulomb basıncı ( $\pi_{coul}$ ) adı verilir. Bu iki ilave etki nedeniyle iyonik jeller nötral jellerden daha fazla çözücü absorplayabilir yani daha fazla şişme özelliği gösterir. İyonik hidrojenlerin şişme basıncı Denklem 2.8’de verilmiştir (Ilavsky ve ark., 1999).

$$\pi = \pi_{mix} + \pi_{ion} + \pi_{coul} + \pi_{el} \quad (2.8)$$

İyonik jellerde osmotik basınç hem yapı hem de zıt yükler sayesinde olmaktadır.

### 2.5.3. Hidrojellerin Şişme Davranışını Etkileyen Faktörler

Çapraz bağlanma oranı, hidrojenlerin şişme davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu oran, çapraz bağlayıcı maddenin mol sayısının, polimerin yinelenen birim sayısına oranıdır. Çapraz bağlayıcı oranının artması hidrojel yapısına daha fazla çapraz bağlayıcı eklenmesine neden olur. Yüksek oranda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenler daha sıkı bir yapıya sahiptir ve düşük çapraz bağ oranına sahip hidrojenler ile karşılaştırıldığında zaman daha az şişerler. Çünkü çapraz bağ, polimer zincirinin hareketini kısıtlar ve hidrojenin şişme oranını düşer (Peppas ve ark., 2000).

Polimerlerin kimyasal yapısı hidrojenin şişme davranışını etkileyen bir başka faktördür. Hidrofilik gruplar içeren hidrojenler, hidrofobik grup içerenlere göre daha fazla şişme oranına ulaşırlar. Hidrofobik gruplar sulu ortamda büzülme davranışı göstererek molekül içine suyun girmesini engeller. Hidrofilik hidrojenler bu nedenle daha fazla şişme gösterirler (Peppas ve ark., 2000).

Çevreye duyarlı hidrojenlerin şişme davranışı belirli uyarılardan etkilenebilir. Sıcaklık duyarlı hidrojenlerin şişme davranışı, şişme ortamında oluşabilecek sıcaklık değişikliklerinden etkilenebilir. İyonik şiddet ve pH’a duyarlı hidrojenler ortamın iyonik şiddet ve pH’ındaki değişiklikler şişme özelliklerini etkiler (Peppas ve ark., 2000).

## **2.6. Adsorpsiyon**

### **2.6.1. Genel Bilgiler**

Genel olarak, bir adsorpsiyon izotermi, bir maddenin sulu gözenekli ortamdan veya su ortamlarından tutulması (veya salıverilmesi) veya bir maddenin gözenekli ortamdan veya sabit bir sıcaklıkta bir katı faza sabit bir sıcaklıkta hareket etmesini düzenleyen önemli bir eğridir. Adsorpsiyon dengesi (çözelti içinde kalan ile adsorbe edilen miktar arasındaki oran), adsorban içeren bir fazın adsorban ile yeterli bir süre için temas ettiği zaman, dökme çözeltideki adsorban konsantrasyonu, arayüz konsantrasyonu ile dinamik bir dengede olduğunda kurulur (Foo ve Hameed, 2010).

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde önem taşımaktadır. Adsorpsiyon prosesleri, hava saflaştırma, gaz saflaştırılması, içe suyu arıtılması, ileri atık su arıtılmasında organik ya da kimyasal kirleticilerin uzaklaştırılmasında, teksilde boyar madde uzaklaştırılmasında adsorpsiyon işlemi sık sık kullanılmaktadır.

### **2.6.2. Adsorpsiyon Çeşitleri**

Adsorpsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere 3'e ayrılır.

#### **2.6.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvet zayıf Van der Waals etkileşimleridir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir işlemdir, şartların değiştirilmesiyle desorpsiyon meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır (Şenol, 2015).

#### **2.6.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyon türünde kuvvetli bağ oluştuğu için tersinmez bir işlemdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklık ile artmaktadır (Şenol, 2015).

### **2.6.2.3. İyonik Adsorpsiyon**

İyonik adsorpsiyonda, iyonlar elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir.

### **2.6.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

Adsorpsiyon işlemini pH, sıcaklık, adsorplanan maddenin ve adsorban maddenin özellikleri etkileyen bazı faktörlerdir (Paulino ve ark., 2006; Taşçı, 2008).

#### **2.6.3.1. Sıcaklık Etkisi**

Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bunun nedeni ise adsorpsiyon işleminin genelde ekzotermik bir tepkime olmasıdır. Sıcaklık değişimi makromoleküllerin zincir esnekliğini etkileyerek desorpsiyona neden olmaktadır. Ortaya çıkan ısının fiziksel adsorpsiyon işleminde yoğunlaşma ve kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyon işleminde ise kimyasal reaksiyon mertebesinde olduğu bilinmektedir (Paulino ve ark., 2006).

#### **2.6.3.2. pH Etkisi**

Polimerlerin yapılarında iyonlaşabilen asidik gruplar olduğu bilinmektedir. Asidik veya bazik bileşiklerin, adsorpsiyon kapasitesini iyonizasyon dercesi etkilemektedir. Örneğin, reaktif boyar maddeler ile yapılan birçok araştırmada pH değerinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı saptanmıştır (Taşçı, 2008).

#### **2.6.3.3. Adsorplanan Maddenin Özellikleri**

Adsorpsiyonun büyüklüğü suda çözünen maddenin çözünürlüğü ile ilişkilidir. Hidrofilik bir madde, hidrofobik bir maddeye göre daha az adsorbe olur. Organik bir maddenin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Adsorplanan maddenin derişimi ile adsorplayıcı yüzeye tutunan molekül sayısı doğru orantılıdır (Şenol, 2015).

#### **2.6.3.4. Adsorban Maddenin Özellikleri**

Adsorpsiyonun büyüklüğü yüzey alanı arttıkça artar. Adsorpsiyon kapasitesini arttıran diğer özellikler ise adsorban maddenin gözenekli yapısı, yüzey alanının genişliği ve tanecik boyutunun küçüklüğüdür.

#### 2.6.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorban tarafından sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya denir.

Adsorpsiyon işleminde sistem dengeye geldiğinde adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim veya basıncın bir fonksiyonudur. Sıcaklık sabit tutulduğunda aşağıdaki denklem kullanılır (Foo ve Hameed, 2010).

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (2.9)$$

$q_e$  : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$c_0$  : Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)

$c_e$  : Adsorplanan maddenin denge anındaki derişimi (mg/L, mol/L)

$V$  : Çözelti hacmi (L)

$m$  : adsorbanın kütlesi (g)

Langmuir ve Freundlich izotermi diğer izotermelere göre daha çok kullanılmaktadır.

##### 2.6.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, kimyasal adsorpsiyonun yüzeydeki tek molekül tabaka halinde olduğu ve dinamik dengede olduğu varsayılarak ortaya çıkmıştır. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorplayıcıya bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon hızı yüzey üzerindeki boş adsorpsiyon alanı ve adsorban konsantrasyonu ile doğru orantılıdır (Beyhan, 2003).

Langmuir izotermi aşağıdaki denklem ile ifade edilir;

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \quad (2.10)$$

$q_m$  ve  $b$  : Langmuir izoterm sabitleri

$C_e$  : denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L, mol/L)

$q_e$  : adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$c_e / q_e$  değerlerine karşılık  $c_e$  değerleri ile grafik çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $1/q_m$  ve y eksenini kesme noktasından  $1/bq_m$  değerleri bulunur.

#### 2.6.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterminde adsorpsiyon kapasitesinde adsorplanan madde miktarı derişimle hızla artar ve gaz moleküllerinin katı yüzeyi doldurmasıyla yavaş bir artış sergilemektedir.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir;

$$q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (2.11)$$

$q_e$  : adsorpsiyon miktarı (mg/g)

$K_f$  : Freundlich izoterm sabiti

$C_e$  : denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L, mol/L)

$n$  : Freundlich izoterm sabiti

Freundlich denkleminin log'i alırsak denklem aşağıdaki hali alır;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2.12)$$

$\log q_e$ 'ye karşılık  $\log c_e$  grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğimi  $1/n$ , eksenini kesim noktası ise  $\log K_f$  değerlerini verir (Beyhan, 2003).

#### 2.7 Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller çok iyi su tutma yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, eczacılık, tarım ve biyomedikal bilimler gibi alanlarda kullanılmaktadır. Hidrojellerin şişebilmesi en önemli özelliğidir. Ancak hidrojellere farklı fonksiyonel birimler ekleyerek uyarılara cevap verebilen hidrojeller hazırlanmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar ile tıp alanında, denetimli ilaç salınım sistemlerinde, biyosensör ve ayırma-safılaştırma teknolojilerinde kullanım alanı bulmaktadır.

Hidrojellerin en önemli özelliği suyun varlığında şişmesi ve su ortamdan uzaklaştırıldığında büzülmesidir. Şişme derecesini kontrol eden en önemli iki parametre, polimer zincirlerinin hidrofiliği ve çapraz bağ oranıdır. Bazı uyarıcılara duyarlı hidrojeller hazırlanabilir. Bu hidrojeller, bir sinyale cevap olarak şişme, büzülme ve bükülme yeteneğine sahiptir. Çevre koşullarındaki küçük değişimlere geri dönüşümlü olarak şişme ve büzülme davranışı gösterirler. Bu ani değişimlere neden olan en yaygın faktörler pH, sıcaklık, elektrik ve manyetik alandır. Uyarılara duyarlı hidrojeller

biyomedikal uygulama alanlarına ek olarak ayırma ve saflaştırma teknolojilerinde de kullanılırlar (Guven ve ark., 1999).

Hidrojeller çok çeşitli uygulama alanına sahip bir malzeme grubudur. pH, sıcaklık, kimyasallar, ışık ve elektrik alan gibi uyaranlara cevap veren akıllı hidrojeller şişme, gözeneklilik, fiziksel yapı gibi temel malzeme özellikleri üzerinde hassas kontrol sağlamaktadır. Bu kontrol ile, tıbbi ve endüstriyel alanlarda çok sayıda uygulama için olasılık oluşturmaktadır. Kontrollü ilaç salınımı, ucuz ve doğru biyosensörler, yapay kaslar, doku mühendisliği için iskeleler gibi uygulama alanları ortaya çıkmıştır (Koetting ve ark., 2015).

Sıcaklık değişimi hidrojel davranışlarını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Özellikle çevre duyarlı jel sistemlerinde sıcaklık duyarlı hidrojeller kullanılır (Şahiner ve ark.,2007). Sıcaklık duyarlı hidrojeller, düşük sıcaklık değerlerinde suda çözünür fakat LCST değerinin üzerine çıktığında çözünmez hale gelir. Bu davranışları nedeniyle sıcaklığa duyarlı hidrojel sistemleri teknolojik açıdan çok dikkat çekmektedir (Öztürk ve Okay, 2002). Ayrıca LCST sistemleri kontrollü ilaç salınımı için daha fazla uygundur. Çünkü UCST sistemlerinde ilacın karışması için yüksek sıcaklık değerleri gereklidir ve bu biyomalzemeye zarar verebilir (He ve ark., 2008).

Hidrojeller biyomühendislik, biyotıp, ilaç, veterinerlik, gıda, tarım ve diğer pek çok alanda uygulama alanı bulmuştur. Biyomedikalde kontakt lens ve yapay organ üretimi, kontrollü salınım sistemleri olarak, çevre uygulamalarında ise bazı maddelerin uzaklaştırılmasında adsorban malzeme olarak kullanılmıştır. Tarım su, böcek ilacı ve gübre taşıyıcı olarak kullanım alanı bulmuştur (Sahiner ve ark., 1998).

Ağır metallerin ve boyar maddelerin sulu çözeltilerden çıkarılması ve suların arıtılmasında kullanılan adsorpsiyon çok etkili bir arıtma yöntemidir. Hidrojeller, aktif karbon ve iyon değiştiriciler suyu arıtabilirler. Düşük maliyetli adsorban malzemeler büyük avantaj sağlamaktadır. Özellikle kitosan bazlı adsorban malzemeler aktif karbon ile kıyaslandığında bazı boyalar için önemli ölçüde temizleme kabiliyeti göstermiştir (Crini, 2006).

Boyaların insan sağlığı ve çevre üzerinde etkileri çok fazladır. Cilt tahrişi, alerjik reaksiyonlar ve kanser gibi sorunlara sebep olduğu bilinmektedir. Örneğin metilen mavisine (MB) maruz kalındığında kalp çarpıntısı, kusma, şok sarılık gibi sağlık problemleri ortaya çıkabilir. Çevre ve insan üzerinde böyle etkilere neden olan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir çok yöntem vardır ancak adsorpsiyon düşük maliyetli ve basit tasarımları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle

adsorbanların adsorpsiyon işleminden sonra geri kazanılabilir olması kullanımını arttırmaktadır. Metilen mavisinin adsorpsiyonu için p(N,N'-dimetilasilamid-co-2-hidroksietilmetakrilat) (DMAa/HEMA) kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Kullanılan monomerlerin davranışının aksine, kopolimerin pH ve sıcaklık fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerinde sert ve süreksiz değişimler meydana gelmiştir. Sonuç olarak HEMA'nın toksik olmayışı ve DMAa'nın genel uyaranlara duyarlı davranışı avantajından yararlanılarak geniş pH aralığında metilen mavisi adsorplayabilen akıllı bir hidrojel elde edilmiştir (Martinez ve ark. 2018).

N,N-dimetilaminoetilenmetakrilat (DMAEMA) monomeri, etilenglikoldimetakrialt (EGDMA) gama ışınlanması ile üretilmiştir. Dört farklı çapraz bağlayıcı oranında apollofix kırmızısı (AR) ve apollofix sarısı (Nikovskaya ve ark.) boya çözeltileri içerisinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Dört tür hidrojin damıtılmış suda boya çözeltilerinden daha yüksek şişme kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Boya konsantrasyonu arttıkça hidrojin adsorpsiyon kapasitesi artmış ve çapraz bağlayıcı içeriğinin hidrojin adsorpsiyonunu etkilediği görülmüştür. Sentezlenen hidrojin AR ve AY gibi anyonik boyaların adsorpsiyon çalışmalarında etkili olabileceği kanıtlanmıştır. Bu çalışma ile, sentezlenen hidrojin adsorpsiyon kapasitesi bazı boyaların atık sulardan uzaklaştırılmasında büyük kolaylık sağlayacağı desteklenmektedir (Solpan ve ark., 2008).

Metil violet boya çözeltisinde farklı miktarlarda poli(akrilik asit (AAM)/ akrilik asit (AAc)) hidrojinleri adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Üç farklı içerikte hazırlanan hidrojinlerin su tutma testleri ve adsorpsiyon çalışması için sıcaklık, pH ve çözelti konsantrasyonları gibi parametreler incelenmiştir. Tüm çalışmaların sonucunda poli(AAM/AAc) hidrojinlerinin boyalar gibi su kirleticiler için sorbent olarak kullanılabilceğini ve organik kirleticilerin atık sudan arıtılmasında kullanılabilceğini göstermektedir (Solpan ve ark., 2003).

Değişik oranlarda metakrilik asit içeren N-vinilpirolidon(VP) / metakrilik asit(MAA) monomerlerinden, gama radyasyonu ile hidrojin sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojinler oda sıcaklığında damıtılmış su ve metil violet boya çözeltisi içinde şişme denemeleri yapılmış. Yüksek MAA içeren hidrojin, boyadaki karboksilik asit ve hidrojin arasındaki elektrostatik itmeler nedeniyle damıtılmış su ve bazı boya çözeltilerinde maksimum şişme göstermiştir. Adsorpsiyon ortamının pH değeri arttıkça artar ve sonuçlar optimum pH değerinin 9,0 olduğunu göstermiş. Bu çalışmadan, katyonik boyaların sudan uzaklaştırılması için P(VP/MAA) hidrojinlerinin adsorban malzeme olarak kullanılabilceği gösterilmiş (Solpan ve Kolge, 2006).

Işıkver (2017) anyonik hidrojenlerin, nötr akrilamid veya 2-hidroksietilmetakrilat monomerleri ile serbest radika katılma polimerizasyonu ile sentezlemiştir. Çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanmıştır. Boyar madde olarak safranin, nil mavisi ve metilen mavisi gibi katyonik boyalar kullanmıştır ve bu boyaların hidrojel üzerine adsorpsiyonu incelemiştir. Konsantrasyonun adsorpsiyona etkisini incelemek için için, 25°C sıcaklıkta 0,1g hidrojel ve 5- 50mg/L aralığında hazırlanan boya çözeltilerinde denge oluşuna denk çalışılmıştır. Boya çözeltilerinden adsorpsiyon sıralaması nil mavisi>safranin>metilen mavisi şeklinde olmuştur. Ayrıca, hidrojel bileşimindeki karboksil gruplarının sayısı arttıkça adsorbe edilen madde miktarı da artmıştır. Sonuç olarak hidrojenlerin katyonik boya adsorpsiyonuna uygunluğu gösterilmiştir.

Manyetik duyarlı hidrojenler hazırlanırken spesifik bir monomer birim seçimine gerek yoktur. Hidrojel yapısında çapraz bağlı yapıların olması önemlidir. Manyetik özellik hidrojel içerisine manyetik parçalar yerleştirilmesi ile kazandırılmaktadır. Hidrojel manyetik alana girdiğinde ısınır ancak manyetik alandan uzaklaştığında soğur ve bu sayede istenilen madde dışarı atılmış olur (Bajpai ve ark., 2008). Uygulamada ise genellikle kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanılır. Sıcaklığa duyarlı hidrojenlerin manyetik özellikli nanokompozitleri uzaktan kontrollü ilaç salınım sistemlerinde biyomalzemeler olarak kullanılabilirler (Satarkar ve Hilt, 2008b).

Metal nanoparçacıkların hidrojel ağına katılması, sadece artan mekanik özelliklerle sonuçlanmaz aynı zamanda üstün fizikokimyasal özellikler kazandırmaktadır. Bir hidrojel yapısında manyetik nanopartikül içeriyorsa manyetik özellik gösterir. Yine aynı şekilde, gümüş veya altın nanopartikül bulunduruyorsa antimikrobiyal özellik gösterir. Bu şekilde polimerlerin veya hidrojenlerin yapısına metal nanopartiküllerin katılması yeni bir malzeme sınıfını ortaya çıkarmıştır. Yeni türeyen bu malzeme sınıfı kimya, malzeme ve biyoteknoloji alanlarında son zamanlarda dikkat çekici bir alan olmuştur (Thomas ve ark., 2007).

Bir başka çalışmada ise Özay ve ark. (2009) hidrojenlerin önemli uygulama alanlarından biri olan toksik maddelerin ayrılması için farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren 2-akrilamido 2-metil 1-propansülfonik asit (AMPS) jelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojenler manyetik duyarlı hidrojenlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Manyetik duyarlı hidrojenler Cd(Palmese ve ark.), Fe(Palmese ve ark.), Pb(Palmese ve ark.) gibi toksik metal iyonlarının ayrılması için kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar toksik maddelerin uzaklaştırılmasında manyetik duyarlı p(AMPS) hidrojel yapılarının etkili olabileceğini göstermiştir (Özay ve ark., 2009).

pH duyarlı poli(aspartik asit) (PASP) hidrojel ile kaplanmış manyetit nanoparçacıklar geliştirilmiştir. PASP tıp, kozmetik ve gıda endüstrisinde çok dikkat çeken hidrofilik, biyouyumlu ve biyobozunur bir polimerdir. PASP polisüksinimid'in (PSI) termal polikondenzasyonu ile sentezlenmiştir ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları ile kaplanmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda, yeni biyolojik olarak uyumlu ve çok fonksiyonlu nano sistemler Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.PASP hidrojel manyetik alan ve pH duyarlı nano kompozit olarak hazırlanmıştır. PASP hidrojelinde bulunan iyonize edilebilir karboksil grupları pH'a duyarlı davranışı sağlamaktadır. Hidrodinamik çap pH azaldıkça azalmıştır. Hazırlanan nano sistem, sitotoksikite göstermemiştir ve bu da gelişmiş çok işlevli sistemin pH'daki değişikliklerin yüklü ilacı bırakabileceğini manyetik ilaç verme gibi geniş bir biyomedikal uygulama aralığında kullanılabileceğini göstermiştir (Chacon ve ark., 2017).

Özay ve ark., (2016) bir fosfazen bileşiği olan heksakis[4-(akrilamido)fenoksi]siklotripfosfazen (HAAP) sentezlemiştir ve çapraz bağlayıcı olarak kullanmıştır. İzopropilakrilamid (NIPAM) ve vinilimidazol (Soppimath ve ark.) monomerleri ve HAAP bileşiği kullanılarak serbest radikal polimerizasyon ile uyarıya duyarlı hidrojeller elde edilmiştir. Farklı monomer mol oranlarından sentezlenen hidrojin şişme davranışı incelenmiş ve jelasyon olmasına rağmen NIPAM monomerinin mol oranının artmasıyla hidrojin şişme oranının azaldığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi hidrojel asidik pH değerlerinde maksimum şişme kapasitesi ve sıcaklığa bağlı şişme davranışı göstermektedir. Hidrojin şişme oranı 30-35°C arasında ani bir azalma göstermiştir. Bu azalma jelin yapısında bulunan NIPAM monomerinin LCST değerinin üzerindeki sıcaklık değerlerinde büzülme davranışı göstermesidir. Hidrojeller kontrollü ilaç salınım çalışmaları için kullanılmıştır. Model ilaç olarak seçilen Rhodamine 6G pH 1,2 ve 5,5 değerlerinde salınım çalışmaları yapılmış ve sırasıyla %94,2 ve %87 salınım değerleri elde edilmiştir. Böylece literatürde ilk kez pH ve sıcaklık duyarlı fosfazen ile çapraz bağlanmış p(NIPAM/VI) hidrojel sentezlenmiştir.

Özay (2013) tarafından yapılan bir çalışmada N-nalilsüksinamik asit (NASA) sentezlenmiş ve FT-IR ve NMR analizleriyle karakterize edilmiş. Daha sonra, kopolimerik hidrojeller serbest radik polimerizasyonu ile NASA ve Aam monomerleri kullanılarak sentezlenmiş. Elde edilen hidrojellerin FT-IR, SEM ve şişme karakterizasyonları yapılmış ve çevre uygulamalarında kullanılabilirliği araştırılmış. Şişme karakterizasyonu için ilk olarak çeşitli çapraz bağlanma oranlarında çalışılmış ve optimum çapraz bağlayıcı oranı belirlenmiş. Çapraz bağlayıcı oranı arttıkça hidrojin su tutma kapasitesi azalmış ve daha kırılğan hale gelmiştir. Monomer içeriklerine göre şişme kapasitesi incelendiğinde p(Aam-

ko-NASA) hidrojeline eklenen NASA monomeri arttıkça şişme miktarı artmış. SEM görüntülerine bakıldığında ise elde edilen hidrojellerin gözenekli yapıda ve homojen olduğu görülmüştür. Bu gözenekli yapı sayesinde suyu kolayca tutabilirler. Ayrıca gözenekli yapıları ve su tutma kapasiteleri nedeniyle, özellikle çevre teknolojilerinde birçok alanda faydalı olabilirler.

Bir başka çalışmada N-Nalilsüksinamik asit (NASA) %85 verimle Ozay (2013) tarafından sentezlenmiş. Sentezlenen monomer ve HEMA kullanılarak p(HEMA-ko-NASA) hidrojel redoks polimerizasyonu ile hazırlanmış. Elde edilen hidrojellerin yapısı FT-IR ve SEM ile tanımlanmış. Farklı ilaç salınım koşullarında şişme karakterizasyonu gerçekleştirilmiş. Model ilaç olarak B12 ve Rhodamine 6G seçilmiş. Hazırlanan hidrojellerin şişme çalışmaları destile su, NaCl, üre ve PBS çözeltilerinde yapılmıştır. Hidrojellerin dış uyaranlara cevap vermesi içerdiği fonksiyonel gruplara bağlıdır. Sentezlenen hidrojelde bulunan NASA monomeri karboksilik asit (-COOH) grupları içerir. Hidrojel bu gruplar sayesinde alkali ortamda iyonize olur ( $\text{pH} > 7$ ) ve daha fazla su tutarlar. Böylece hidrojel pH değişikliklerine duyarlı hidrojel elde edilmiş olur. Hidrojel yapısında bulunan NASA monomer miktarındaki artışla şişme oranı artmıştır. Monomer besleme miktarları karşılaştırılan hidrojeller arasından maksimum şişme kapasitesini p(HEMA-ko-NASA) (1:1) hidrojel gösterdiğinden ilaç salınım uygulamaları için seçilmiş. Üç farklı ortamda gerçekleştirilen salınım çalışmalarına göre ilaç salınım oranı yaklaşık olarak %93,7 hesaplanmıştır.

Şen ve ark. (2000) bu çalışmada akrilamid (AAm) ve maleik asit (MA) monomerleri kullanılarak pH duyarlı hidrojeller sentezlenmiştir ve katyonik ilaçların (Ter-HCl) salınım davranışları incelenmiştir. Hidrojelin şişmesi, pH ile arttığı belirlenmiştir. Hidrojel yapısına alınan Ter-HCl miktarı, yapıda bulunan MA içeriği ve ilaç konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Salınım çalışması için önemli parametrelerden birinin pH olduğu görülmektedir. Elde edilen hidrojellerin ilaç salınım çalışmaları için kullanılabileceği saptanmıştır (Sen ve ark., 2000).

Hidrojellerin şişme davranışlarını etkileyen en önemli parametrelerden bir diğeri de çapraz bağlayıcı oranıdır. Bu kapsamda literatürde yapılan çalışmalardan birinde 3-sülforpropilakrilatpotasyum (SPA) hidrojel etilenglikoldiakrilat (PEGDA) ve N,N'-metilenbisakrilamid (BİS) çapraz bağlayıcıları varlığında sentezlenmiştir. İki farklı çapraz bağlayıcı ile sentezlenen jellerin çeşitli ortam su tutma testleri farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Testlerin sonucunda çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (BİS) kullanıldığı zaman en yüksek şişme oranı elde edilmiştir. Ortamın pH değeri arttıkça jellerin

şişme kapasitesinin arttığı görülmüştür. Sıcaklığın şişme kinetiği üzerinde önemli etkisi olduğu kanıtlanmıştır. Sentezlenen p(SPA) hidrojelinde yüksek şişme kapasitesi nedeniyle ilaç dağıtım sistemlerinin geliştirilmesini uygun kılmaktadır (Yang ve ark., 2004).

Farklı ağ içeriğine sahip poli(N-izopropilakrilamid-co-sodyumakrilat) hidrojelinde, farklı miktarlarda N,N-metilenbisakrilamid kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin uyarıcıya duyarlı şişme kapasitesi damıtılmış su ve farklı pH ortamlarında incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı oranı arttıkça şişme oranının azaldığı görülmüştür. Sıcaklığa etkisi incelendiğinde ise tekrarlanabilir şişme davranışı gözlemlenmiştir ve bu davranış jelin ağ yapısında bir hasar olmadığını kanıtlamıştır. Bu hidrojellerin yüksek şişme kapasiteleri nedeniyle biyomühendislik alanlarında uygulama bulmasını beklemişlerdir (Mohan ve ark., 2007).

Geleneksel sentetik hidrojeller, mekanik özellikleri önemli ölçüde etkileyen, aktif moleküllerin difüzyon hızlarını ve biyolojik aktivitesini değiştiren önemli ağ kusurları göstermektedir. Bu nedenle iyileştirmenin yanı sıra, tıbbi uygulamalardan elektronik ve manyetik malzemelere kadar genişleyen hibrit hidrojeller geliştirilmiştir. Hibrit hidrojeller fiziksel veya kimyasal yollarla birbirine bağlanan biyolojik olarak aktif proteinler veya nano/mikro yapılar içerebilen kimyasal, fonksiyonel ve morfolojik bakımdan farklı yapılardan oluşurlar. Sentezlenen hibrit hidrojellere parçacıkların dahil edilmesi sadece hedeflenen ilaç tedavisine, ayarlanmış hücresel tepkiye veya uyarılara cevap veren malzeme davranışına izin vermekle kalmaz, aynı zamanda geliştirilmiş mekanik ve fiziksel özellikler sağlamaktadır. Bu hidrojeller yara iyileşmesi, kanser, Parkinson hastalığı ve enfeksiyon dahil olmak üzere çeşitli biyomedikal uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Palmese ve ark., 2019).

Su filtrasyon membranları giderek artan küresel temiz su talebini karşılamada önemli rol oynamaktadır. Membranlar asılı parçacıklardan organik kirleticilere, bakterilere ve virüslere kadar çok çeşitli kirleticileri fiziksel olarak uzaklaştırmak için çok yönlü bir araç olarak su arıtma teknolojilerinde kullanılmaktadır. Membran uygulamalarında en büyük sorun, zarların fiziksel zarar görmesidir. Hasar görmüş membran sorununu çözmek için geri kazanılabilen ve kendi kendini iyileştiren bir zar kullanılabilir. Hidrojel kompozit membranlar sağlam polimerik desteklerin hidrojeller ile birleştirilmesiyle üretilen bir membran sınıfıdır. Kendi kendini iyileştirme özelliği ile bilinen p(2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit) (PAMPS) hidrojelinde kullanılarak kendiliğinden iyileşme özelliğine sahip membranlar elde edilmiştir. Sentezinde kullanılan p(AMPS) hidrojelinin salin ve asidik çözeltilerin varlığına duyarlı olduğu bilinmektedir ancak p(AMPS) membranının

tepkisi bilinmemektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda, iyonik çapraz bağlanmanın hidrojel gözenekli membranların kendiliğinden iyileştirme özelliğini arttırabileceğini, kolay ve uygun maliyetli bir yaklaşım sağlayabileceğini göstermiştir (Getachew ve ark., 2018).

Su arıtma işleminde adsorpsiyon, kirli suyu temiz suya dönüştürmenin en etkili yollarından biridir. Adsorpsiyon kullanılarak boyar maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılması için farklı hidrojeller farklı yöntemlerle hazırlanmıştır. Bu çalışmada ise tek adımlı hidrotermal yöntemle grafenoksit ve tannik asit kullanılarak p(grafenoksit-tannik asit) hidrojel sentezlenmiştir. Hazırlanan hidrojellerin adsorpsiyon miktarı artan tannik asit içeri ile artmış ve sonra azalmıştır. pH etkisi incelendiğinde jellerin alkali ortamda daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. pH'ın artmasıyla fenolik hidroksiller gibi oksit içeren grupların deprotonasyonu artırılmış ve daha güçlü elektrostatik çekim ve yüzeyinde daha fazla su oluşumu ile sonuçlanmıştır. Sonuç olarak pH değişimi ile adsorpsiyon kapasitesi önce artmış sonra azalmıştır. Hidrojele fonksiyonel gruplar içeren oksijen bakımından zengin bir molekül olan tannik asit eklenmesi, grafen tabakalarının ve kimyasal jellerin mikro yapılarının yüzey kimyasını değiştirmiş ve bu adsorpsiyon için faydalı olmuştur. P(grafen-tannik asit) hidrojel organik bir boya olan metilen mavisi için olağanüstü adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Ayrıca 5 çevrimden sonra önemli bir kapasite kaybı olmadan yüksek adsorpsiyon kapasitesini (>%80) korumuştur ve desorpsiyon malzemesi olarak kullanılabilirliğini desteklemiştir (Tang ve ark., 2018).

Hidrojellerin kullanıldığı diğer bir alan tarımdır. Tarımda sulama damlama ve püskürtme sistemleri ile yapılmaktadır ancak bu sistemler ile kullanılan su, bitkiler tarafından tamamen emilemez. Suyun bitkinin köklerine yakın bir yerde kalması için daha iyi bir sulama yöntemine ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojeller su emici olduklarından tarımda önemli rol oynamaktadır. Özellikle süper emici hidrojeller toprağın geçirgenliğini, yoğunluğunu, yapısını ve suyun süzülme oranlarını etkiler. Bu tür hidrojeller doğru şekilde kullanıldığında mevcut emilen suyun yaklaşık %95'ini korurlar. Sulama yöntemini hidrojeller kullanarak geliştirmek, tarımsal arazi verimliliğini üst düzeye çıkarmak için geliştirilen bir yaklaşımdır. Bu çalışmada atık bebek bezlerinden toplanan süper emici hidrojellerin toprakta su tutulmasını arttırmak ve sulama yöntemini iyileştirmek için uygulanabilirliği araştırılmıştır. Süper emici hidrojeller, sadece idrarlı bezlerden elle ayrılmıştır. Patojenleri ve uçucu kirleticileri yok etme için sterilize edilmiştir. geri kazanılan süper emici hidrojeller kırmızı toprağa eklenmiş ve sızma yoluyla su kaybı

azalmış, bitki büyümesi iyileşme göstermiştir. Bu hidrojellerin şişme kapasitesi incelendiğinde sıcaklık, pH ve tuz oranı arttıkça şişme oranı azalmıştır. Sulama için gerekli su miktarı, hidrojel ile modifiye edilmiş topraktan %15-50 oranında azaltılabilir (Al-Jabari ve ark., 2019).

Hidrojeller yanık ve yara pansuman malzemeleri olarak sıklıkla kullanılır. Yaranın mikrobik kontaminasyonunu ve vücut sıvılarının kaybını önler, yaraya serbest oksijen akışı sağlar, en önemlisi genellikle iyileşme sürecini hızlandırır (Güven ve ark., 1999).

İdeal bir yara sargısı daha fazla yaralanma ve kontaminasyondan kaçınmak için cilt yaralarını örten fiziksel bir bariyer, yara bölgesindeki bakteriyel enfeksiyonu ortadan kaldırmak için antibakteriyel özellik ve metabolitleri yaradan uzaklaştırmak için adsorpsiyon özelliği gibi özelliklere sahip olmalıdır. Bu yara sargılarını hazırlamak için çok fazla malzeme kullanılabilir ancak hidrojeller bu malzemeler arasında yaralarda yüksek oranda metabolit adsorbe edebilmesi ve çözünmeyen üç boyutlu ağ yapısı nedeniyle potansiyel adaydır. Tüm bu sebepler göz önünde bulundurularak bu çalışmada poli(iyonik sıvı) mekanik özellikleri ve stabilitesi iyi mekanik özelliklere ve biyouyumluluğa sahip olan poli vinilalkol (PVA) ile birleştirilerek arttırılmıştır. Poli(iyonik sıvı), 1-vinil-3-bütimidazolium bromür ve akrilamid'in kopolimerize edilmesiyle hazırlanmıştır. Çok yoğun hidrojen bağları poli(iyonik sıvı) ve PVA arasında oluşmuş ve antibakteriyel maddenin salınmasını önlemiştir. Hazırlanan poli(iyonik sıvı)/PVA hidrojelini iyi bakteri yok edici, yüksek mekanik mukavemet ve yüksek çekme deformasyonuna sahiptir. Ayrıca poli(iyonik sıvı) hidrojinin adsorpsiyon kapasitesini geliştirmiş ve metabolitlerin çıkarılmasını arttırmıştır. Sentezlenen poli(iyonik sıvı)/PVA hidrojinin, antibakteriyel bir yara iyileştirici olarak kullanım potansiyeli bulunmuş (Fang ve ark., 2019).

Hong (2017), yaptığı çalışmada polivinil alkol ve tannik asit kullanılarak hazırlanan p(PVA/TA) hidrojinin yara bakım malzemesi olarak kullanımını araştırmıştır. PVA toksik olmam, biyouyumluluk, yüksek hidrofilik özellik, iyi kimyasal ve mekanik dayanım gibi çeşitli özellikleri nedeniyle biyomedikal uygulamalar için umut verici bir polimerdir. Ancak yetersiz elastikiyet ve sert olması yara sargı malzemesi olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenele, PVA'nın işlevselliğini ve mekanik özelliğini geliştirmek için TA kullanılmıştır. Ayrıca TA, antibakteriyel, antioksidan ve antijenik özelliklere sahiptir. Hidrojeller farklı TA içeriklerinde (ağırlıkça % 0,156, % 0,625, % 1,25) hazırlanmış. Sentezlenen hidrojenlerin sertliği ve kırılabilirliği TA içeriğindeki artış ile artmış ancak nem oranı TA içeriği arttıkça azalmıştır. Bu TA'nın PVA zincirleriyle çapraz

bağlandığının ve donma-çözme işleminde gözenekli bir ağ oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, TA içeriğinin ağırlıkça % 0,625'i aştığında mükemmel antibakteriyel ve iyi antioksidan özellik göstermiş. Hazırlanan p(PVA/TA) hidrojelinin yara bakım malzemesi olarak kullanılabilceği sonuçlar ile desteklenmiştir (Hong, 2017).

Antimikrobiyal uygulamalar için yeni bir sıcaklığa duyarlı yarı iç içe geçen polimer ağ (yarı IPN) ve bakteriyel dirençli gümüş bileşik hidrojeller (yarı IPN PNP gümüş) araştırılmıştır. Sıcaklığa duyarlı yeni gümüş kompozit hidrojeller N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve Pluronic F-127 (PF-127) monomerleri kullanılarak sentezlenmiştir. Gümüş kompozit hidrojeller, indirgeyici bir madde olan sulu nem özü kullanılarak geliştirilmiştir. Yapılan şişme denemeleri sonucunda, yüksek miktarda PF-127 içeren yarı IPN hidrojeller saf p(NIPAM) hidrojelinden üç kat daha iyi şişme kapasitesi göstermiştir. Hidrojellere yerleştirilen nanoparçacıkların mükemmel antibakteriyel özellik gösterdiği ve dahil edilen gümüş nanopartiküllerin PF-127 kullanılarak stabil hale getirildiği görülmüştür. Tüm bu sonuçlara dayanarak üretilen hidrojellerin yara bakım uygulamaları için kullanılabilceği görülmüştür (Jayaramudu ve ark., 2019).

Poli(vinilalkol) (PVA) yara örtüleri, yapay kıkırdak gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılabilen bir polimerdir. PVA ile hazırlanan hidrojeller mekanik, şişme ve optik özellikleri gösterirler. Poli(vinilpirolidon) (PVP) düşük toksisite, biyoyumluluk ve biyobozunurluk nedeniyle bir çok biyomedikal uygulamada kullanılan hidrofilik bir polimerdir. PVA ve PVP karışımı, iki polimerin özelliklerini avantajlı bir şekilde birleştiren hidrojelere yol açmaktadır. Ayrıca PVA hidrojeline PVP eklenmesi mekanik özelliklerini iyileştire ve sürtünme katsayısını azaltır. Biyomedikal uygulamalar için PVA/PVP hidrojelleri donma-çözme yöntemi ile farklı oranlarda hazırlanmıştır. Donma-çözme işleminin PVA/PVP kompozit hidrojelinin çapraz bağlanma derecesini ve deformasyona dayanma kabiliyetini arttırdığı, tüm bunların sonucunda boyutsal stabilitenin geliştirildiğini göstermiştir. %10'a kadar PVP içeren PVA/PVP hidrojel, PVP içeriğine bağlı olarak ortalama gözenek büyüklüğü ile üç boyutlu bir yapı göstermiştir. PVP eklenmesi, daha büyük gözenekli bir jel oluşumuna neden olmuştur (Morariu ve ark., 2016).

Süper emici hidrojeller (SPH), kendi ağırlıklarının binlerce katı su tutma kapasitesi olan çapraz bağlı hidrojellerdir. Çok yüksek hidrofilik özellikler, yüksek su tutma kapasitesi ve biyoyumluluk gibi kabiliyetleri nedeniyle ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği, tarım, biyosensör, atık su arıtma gibi geniş kullanım alanına sahiptir (Chang ve ark., 2010; Kabiri ve ark.,2010). Süper emici hidrojelere gün geçtikçe talep

artmaktadır. Bu artışla birlikte, sentetik maddelere doğal polimerler eklenerek biyoyumlu ve biyobozunur SPH üretilebilir fakat bunlar daha düşük mekanik özelliklere sahiptir. Bu düşük mekanik özelliği çözmek için Akrilik asit (AA) ve akrilamid (AM) gibi petrol bazlı monomerler kullanılarak yüksek mekanik özellik ve şişme kapasitesi elde edilmiştir. Yüksek şişme kapasitesi SPH'yi diğer asorbanlara kıyasla kirli metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması için önemli bir yapı (Shah ve ark., 2018; Chang ve ark., 2010).

Süper emici hidrojeller, N izopropil akrilamid (NIPAM) ve 3-sülfopropil akrilat potasyum (SPA) monomerleri ile farklı kopolimerik oranlarda sentezlenmiştir. Yapılan su tutma kapasitesi çalışmaları sonucunda LCST değerinin yaklaşık olarak 30 °C olduğu tespit edilmiştir. NIPAM monomer oranını fazla olduğunda incelenen tüm sıcaklık değerlerinde şişme oranının düşük olduğu görülmüştür. SPA varlığının şişme oranını önemli ölçüde etkilediği ispat edilmiştir (Scognamillo ve ark., 2011).

Malzemelerin bir veya daha fazla geçici şekli sabitleyebildiği ve uygun uyaranlar altında hatırlanan kalıcı şekline geri dönebildiği şekil hafızası olan polimerler şekil hafızalı polimerler (SMP) olarak adlandırılmaktadır. Bu polimerler uyarılara duyarlı polimerlerin en önemli sınıflarından biridir. SMP şekil hafızası kabiliyeti genellikle zincir hareketliliğini veya kristalleşmeyi belirleyebilen termal geçişe (camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$ , erime sıcaklığı  $T_m$ ) dayanmaktadır. Hidrofobik SMP'lerden ilham alınarak polimer ağlarının hidrofilik omurgalarına hidrofobik kristalleşebilen yan zincirleri aşılmasıyla şekil hafızalı hidrojeller (SMH) geliştirilmiştir. SMH'ler doku mühendisliği, aküatörler, yumuşak robotlar, biyomedikal alanlar, tekstil ve bilgi taşıyıcıları gibi uygulama alanlarında yumuşak ve ıslak yapıları nedeniyle büyük potansiyele sahiptirler (Liang ve ark., 2019).

Son zamanlarda kendini iyileştiren süperkapasitör ve bataryalar çok fazla ilgi görmektedir. Akıllı elektrokimyasal kapasitörler (Fuhrer ve ark.) yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve hızlı şarj-deşarj oranları gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Hidrojel elektrolitlerin, süper kapasitörlerde şarj-deşarj sürecinde etkisi büyüktür. Bu nedenle, kendini tamir eden polimerler genellikle elektrolitlerin sentezi için kullanılırlar ve elektrokimyasal kapasitörlerde uygulanırlar. Akıllı elektrokimyasal kapasitörlerin hidrojel elektrolitine kendiliğinden ısınabilmelerini sağlamak önemlidir, çünkü fiziksel hasar veya bozulmaya maruz kaldıklarında kapasitif performanslarını kendiliğinden geri yükleyebilirler. Bu nedenle kendiliğinden iyileşen hidrojel elektrolit, esnek süper kapasitör için geliştirilebilecek umut verici aday olarak kabul edilebilir (Peng ve ark., 2019).

Hidrojeller, hacim faz geçişine (VPT) maruz kalarak kimyasal ortamlardaki değişikliklere cevap olarak suyu emer veya uzaklaştırır. VPT'nin büyüklüğü hidrojinin çapraz bağ yoğunluğunu ile sınırlandırılmıştır. Hidrojinin çapraz bağ yoğunluğunu azaltarak VPT'nin büyüklüğü arttırılabilir fakat hidrojinin mekanik gücü azalır. Bu yapılan çalışma ile hidrojellere boşluklar eklenerek etkili çapraz bağlanma yoğunluğu azaltılarak, VPT büyüklüğünü arttırmak amaçlanmıştır. Etkili çapraz bağlantı yoğunluğu boşlukların içine dahil edildiği makro gözenekli hidrojel hazırlanarak azaltılabilir. Bunun için akrilik asit ile akrilamid kopolimeri oluşturularak pH duyarlı makro gözenekli hidrojeller elde edilmiştir. Bu hidrojellerin pH tepkisi, polimerize edici hidrojel havada vorteksleyerek ya da ters opal hidrojelini hazırlayarak makro gözenekli hidrojellerin tepkisi kıyaslanmıştır. Makro gözenekli olmayan hidrojeller ile kıyaslandığında makro gözenekli hidrojellerin VPT büyüklüğü ve pH duyarlılığında artış görülmüştür. Boşlukların dahil edilmesinin, çapraz bağlanma ağının elastik enerji kısıtlamalarının etkisini azalttığı ve böylece artan hidrojel tepkisi sağladığı sonucu ortaya çıkmıştır. VPT'nin artan büyüklüğü daha duyarlı kimyasal sensörleri üretilmesini sağlamıştır (Coukouma ve Asher, 2018).

Bahrami ve ark., (2019) ilk kez Octa-aminopropil çok yönlü oligomerik silsesokdiyoksan hidroklorür tuzu (OA-POSS) bazlı kalsiyum aljinat/poliakrilamid (Alg/PAAm) çift ağıl jel sentezlemiştir. hidrojeller ilk olarak MBA varlığında Alg ve AAm serbest radikal polimerizasyonu ile ilk ağ elde edilmiş. Elde edilen Alg/PAAm hidrojinin OA-POSS çözeltisine 3 saat daldırılmasıyla fiziksel olarak çapraz bağlanmış ikinci ağ oluşturulmuştur. OA-POSS nanoparçacıklarının çeşitli beslenme oranları ile ikinci ağa dahil edilmesi sadece güçlü koordinasyon etkileşimleri oluşturmakla kalmayıp aynı zamanda Alg/PAAm hidrojelleriyle karşılaştırıldığında üstün mekanik özellik göstermiştir. Sonuç olarak bu yeni yöntem ile yüksek mukavemetli hidrojel hazırlanması için avantajlı bir yöntemdir. Hidrojinin mükemmel özellikleri göz önüne alındığında doku mühendisliği ve ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılabileceği tahmin edilmektedir (Bahrami ve ark., 2019).

Geleneksel kimyasal olarak çapraz bağlanmış çift bağ içeren hidrojellerin (DN) en sert yumuşak malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. Ancak geri dönüşümü olmayan kovalent bağları nedeniyle kendi kendini iyileştirme özelliğinden yoksundurlar. Bu nedenle iyonik çapraz bağlı, doğrusal zincirli ve çift iyonik bağlı polietilenglikol(PEG)/poli(akrilamido-ko-akrilikasit) (PAMAA) DN hidrojelini sentezlenmiştir. İki ağdaki geri dönüşümlü kovalent olmayan bağlar nedeniyle ( $Fe^{+3}$  koordinasyon etkileşimleri ve hidrojen bağları), DN hidrojellerinden yüksek mekanik

özellikler elde edilebilir ve 12 saat içinde kendi kendini iyileştirme kabiliyetine sahip olurlar. Ek olarak, DN hidrojellerinin su ortamındaki serbest iyonların difüzyonu nedeniyle, hidrojeller elektriksel iletkenlik ve gerilme hassasiyeti sergilemiştir. Elde edilen sonuçlara göre DN hidrojellerinin güç ve kendi kendini iyileştirme kabiliyeti için, ağ içinde çift iyonik çapraz bağ oluşturmak gereklidir (Liu ve ark., 2018).



## BÖLÜM 3

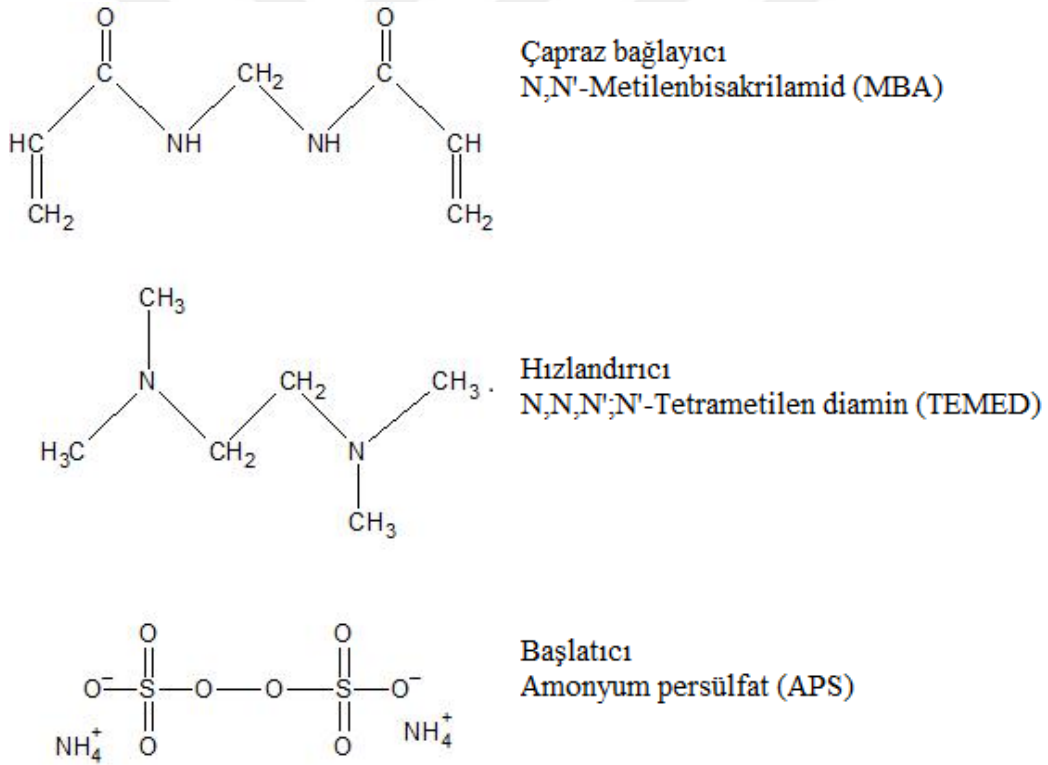
### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

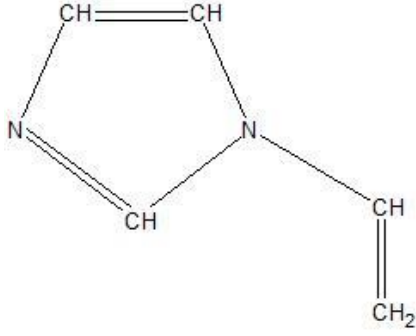
##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Makrojellerin sentezi için kullanılan kimyasallar ve monomerler 3-sülfopropilakrilat potasyum (3-SPA) ve N-vinilimidazol (NVI), çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), başlatıcı amonyumpersülfat (APS) ve hızlandırıcı N,N,N',N'-tetrametilendiamin (TEMED) kimyasalları Sigma Aldrich firmasından alındı.

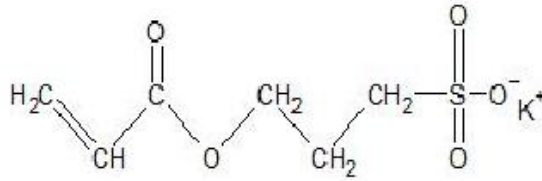
Model ilaç olarak kullanılan Rhodamine 6G ve boyar madde olarak kullanılan Metil violet (MV) Sigma Aldrich firmasından satın alındı ve tüm bu reaktifler saflaştırılmadan kullanıldı.



Şekil 3.1. Hidrojellerin sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler ve yapıları



1-Vinil imidazol  
(VI)



Sülfopropil akrilat potasyum  
(SPA)

Şekil 3.2. Hidrojel sentezinde kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları

### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen homopolimerik ve kopolimerik makrojellerin boyar madde ve ilaç salınım çalışmalarında PG Instruments T80+ spektrofotometre ile konsantrasyon değerleri belirlendi. Hazırlanan çözeltilerin pH ayarlamaları için Sartorius pH metre kullanıldı. Makrojellerin yapısı Jeol SEM-7100-EDX marka cihaz ile görüntüldü.

## 3.2. Yöntem

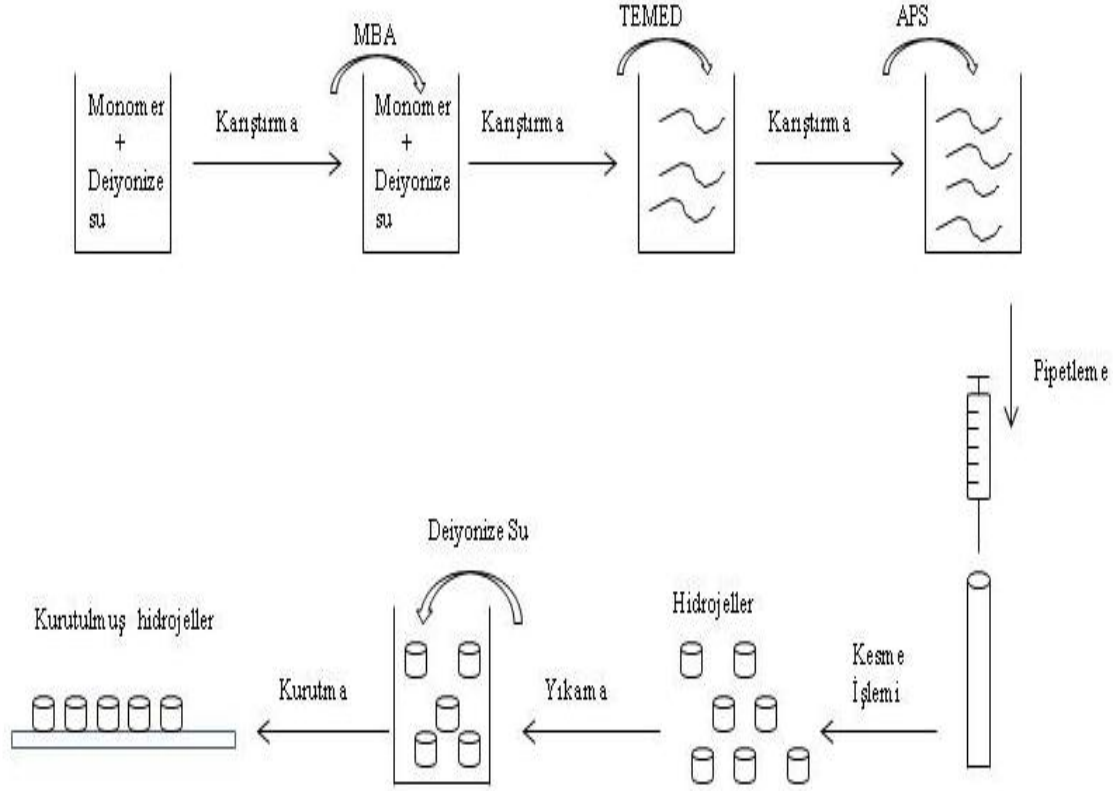
### 3.2.1. P(3-SPA-ko-VI) Kopolimerik Makrojellerin Sentezi

3-SPA ve N-VI monomerleri serbest radikal katılma polimerizasyonu ile farklı besleme oranlarında p(3-SPA-ko-VI) kopolimerik hidrojelleri hazırlandı. Kopolimerik hidrojelleri sentezi için farklı mol oranlarında 3-SPA ve VI monomerleri tartıldı. Toplam monomer miktarına göre farklı oranlarda (% 0,25-0,75) çapraz bağlayıcı MBA eklendi.

Çizelge 3.1. Kopolimerik hidrojellerin sentezine ait reaksiyon şartları

SPA (mol)	VI (mol)	Monomer Oranı	Besleme MBA (%)	TEMED ( $\mu$ L)	APS (%)
0,0043	0,0043	1:1	0,25	20	1
0,0043	0,0043	1:1	0,5	20	1
0,0043	0,0043	1:1	0,75	20	1
0,0043	0,0129	1:3	0,75	20	1
0,0043	0,00143	3:1	0,75	20	1

MBA ve monomerler 1 mL deiyonize suda homojen olarak çözüldü. Ortama 20  $\mu$ L TEMED eklendi ve toplam monomer oranına göre % 1 oranında (100  $\mu$ L suda çözülmüş) APS çözeltisi karışıma ilave edildi. Homojen olarak karışması sağlanan karışım pipetlere alındı ve reaksiyonun bitmesi 12 saat beklendi. Pipetlerden alınan hidrojeller yaklaşık olarak aynı boyutlarda kesildi ve reaksiyona girmeyen türlerin ortamdan uzaklaştırmak için deiyonize su içerisinde yıkandı. Bu işleminin ardından hazırlanan hidrojeller 40°C’de vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra karakterizasyon ve uygulama işlemleri için kullanılmak üzere nem almayacak şekilde saklandı.



Şekil 3.3. Hidrojellerin sentez şeması

### 3.2.3. Makrojellerin Karakterizasyonu

Hazırlanan hidrojellerin şişme karakterizasyonları deiyonize su, musluk suyu (Çanakkale şebeke suyu), pH 1,2 ve pH 5,5 tampon çözeltilerinde yapıldı. 30 mL hacimli deiyonize su, musluk suyu, pH 1,2 ve pH 5,5 tampon çözeltileri içerisine kütleleri bilinen hidrojeller bırakıldı ve 24 saat bekletildi. Son olarak denge şişme anında kütleleri tartıldı ve formül (2.1) kullanılarak hesaplandı.

Kütlesi bilinen hidrojeller (50mg) şişme kinetiğinin zamana bağlı belirlenebilmesi için saf su içerisine bırakıldı. Belirli zaman aralıklarıyla hidrojeller su içerisinden çıkarıldı, tartıldı ve kaydedildi. Zamana bağlı şişme değerleri (%S<sub>e</sub>) formül (2.1) kullanılarak hesaplandı.

Makrojellerin farklı pH değerlerinde şişme kinetiklerinin belirlenebilmesi için bilinen kütleli hidrojeller pH 1,5-10 aralığında 30mL çözeltilere 24 saat bırakıldı. pH 1,5-10 çözeltileri 0,1 M konsantrasyonlu HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlandı. Süre bitiminde hidrojel kütleleri tartıldı ve %S<sub>e</sub> (şişme değerleri) formül (2.1) kullanılarak hesaplandı.

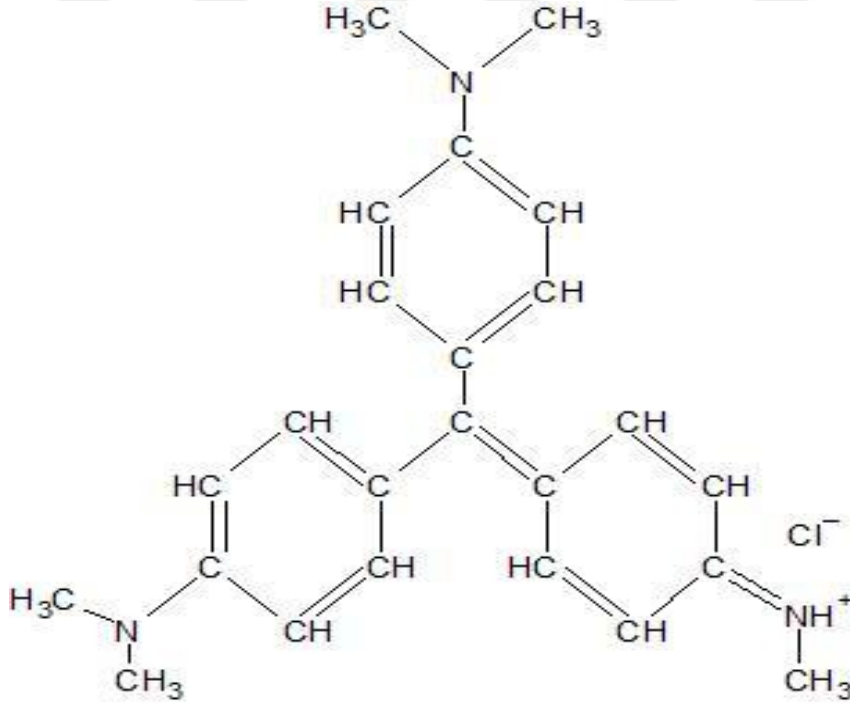
Sentezlenen makrojellerin yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Bu işlem için, makrojeller deiyonize su içerisinde denge şişme kapasitesine ulaşana kadar

bekletildi. Şişme tamamlandıktan sonra dondurularak kurutuldu ve SEM analizi için kesilerek parçalara ayrıldı. Hidrojel yüzeyi Au ile kaplandı ve Jeol SEM-7100-EDX cihazı ile SEM görüntüleri elde edildi.

### 3.2.4. Makrojellerin Uygulamaları

#### 3.2.4.1. Boyar Madde Adsorpsiyonu

Hazırlanan anyonik p(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin tekstil boyalarının uzaklaştırılmasında uygulamasının incelenmesi için adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Boyar madde olarak yapısında yük olan Metil violet (MV) seçilmiştir. MV, tekstil endüstrisinde doğal elyaf renklendirmek için yaygın olarak kullanılan triarilmetan sınıfı katyonik bir boyadır.



Şekil 3.4. Metil violet (MV) kimyasal yapısı

Makrojellerin en yüksek kapasitede adsorplaması için ilk olarak boya çözeltisinin en uygun pH değeri incelendi. Boya çözeltilerinin pH ayarlaması 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile yapıldı. Bilinen kütleli jeller farklı pH değerlerinde (3-11) boya çözeltilerine bırakıldı. UV-Vis spektrofotometre ile 586 nm dalga boyundan ölçümler alındı ve adsorpsiyon miktarları formül (2.9) kullanılarak hesaplandı.

Adsorpsiyon çalışmaları için kütlesi bilinen hidrojeller (70mg) 30 mL hacimli ve çeşitli konsantrasyon değerlerinde (10,20,40,80 ve 100 ppm) boya çözeltisi içerisinde 5 gün bekletildi. Süre sonunda UV-Vis spektrofotometre 586 nm dalga boyu ile ölçümler alındı ve adsorpsiyon miktarları formül (2.9) kullanılarak hesaplandı.

Bilinen kütleyle sahip makrojeller (70mg), sabit konsantrasyon (100ppm) ve farklı hacimlerde (10,20,30 ve 40 mL) boya çözeltileri içerisinde 5 gün bekletildi. Süre sonunda UV-Vis spektrofotometre 586 nm dalga boyu ile ölçümler alındı ve adsorpsiyon miktarları formül (2.9) kullanılarak hesaplandı.

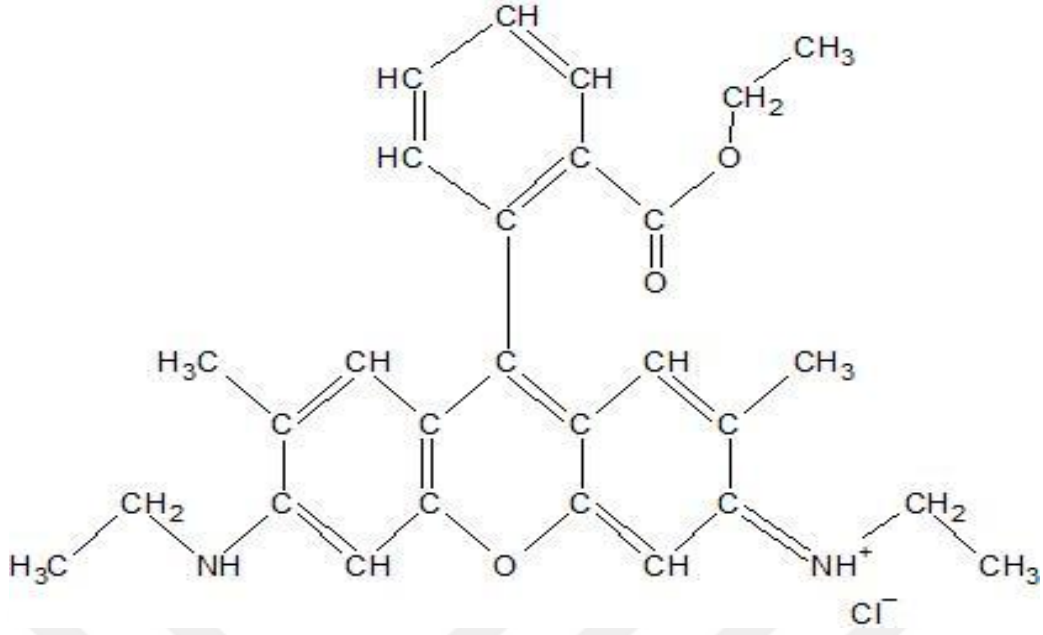
Kütlesi bilinen makrojeller (70mg) 30 mL hacimli, 100 ppm boya çözeltisi içerisine bırakıldı. Bu kez çözelti sıcaklıkları değiştirilerek (9, 25 ve 42°C) bekletilmiştir ve UV-Vis spektrofotometre 586 nm dalga boyu ile ölçümler alındı. Adsorpsiyon miktarları formül (2.9) kullanılarak hesaplandı.

Sabit konsantrasyonlu (500 ppm), 50 mL hacimli boya çözeltisi içerisine değişen kütleli makrojeller bırakıldı. Yaklaşık olarak jel kütleleri 0,03 g, 0,07 g, 0,14 g, 0,18 g ve 0,25 g tartıldı ve 5 gün bekletildi. Süre sonunda UV-Vis spektrofotometre 586 nm dalga boyu ile ölçümler alındı ve adsorpsiyon miktarları formül (2.9) kullanılarak hesaplandı.

### **3.2.5.2. İlaç Salınım Çalışmaları**

P(3-SPA-ko-VI) makrojeli, örnek ilaç olarak belirlenen Rhodamine 6G ile kontrollü ilaç salınım materyeli olarak kullanıldı.

Kütlesi bilinen makrojeller (90 mg), 20 mL hacimli konsantrasyonu bilinen (4,6 ppm) Rhodamine 6G ilaç çözeltisi içerisine bırakıldı. 48 saat yapılan ilaç yüklemesinden sonra UV-Vis spektrofotometre ile 526 nm dalga boyunda ölçümler alındı ve hidrojellerin ilaç absorplama miktarı (mg/g) olarak bulundu. Yapılan ilaç yüklemesinden sonra hidrojeller, 50 mL hacimli pH 5,5 tampon çözeltisine bırakıldı. İlaç salınım işlemi için çözelti içindeki hidrojeller 100 rpm'e ayarlanan karıştırıcıya yerleştirildi ve sıcaklık 37°C olarak ayarlandı. Belirlenen aralıklarla UV-Vis spektrofotometre ile ölçümler alındı ve salınan ilaç miktarı aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplandı.



Şekil 3.5. Rhodamine 6G kimyasal yapısı

$$\text{Salınan ilaç miktarı} = \frac{c_e \times V}{m} \quad (2.13)$$

$c_e$  : Adsorplanan maddenin denge anındaki derişimi (mg/L)

$V$  : Salınan ilaç ortamı (L)

$m$  : jelin kütlesi (g)

$$\% \text{Salınım} = \frac{\text{Salınan ilaç miktarı}}{\text{Yüklenen ilaç miktarı}} \times 100 \quad (2.14)$$

## BÖLÜM 4

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

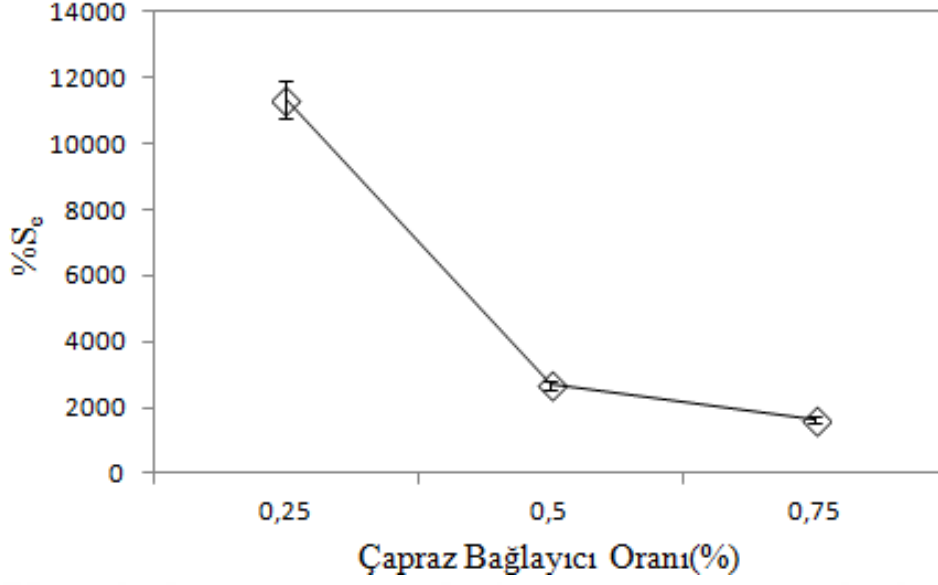
#### 4.1. Makrojellerin Karakterizasyonu

##### 4.1.1. Şişme Çalışmaları

Bir hidrojin en önemli özelliği, ağ yapısında bir miktar çözücü emme ve tutma kabiliyetidir. Hidrojin denge şişmesi, çözücüye afinite ve ağ esnekliği ile belirlenen ozmotik kuvvetlerin dengesinin bir sonucudur. Şişme derecesini kontrol eden en önemli iki parametre, polimer zincirlerinin hidrofilikliği ve çapraz bağ oranıdır (Solpan ve Kolge, 2006). Çapraz bağlanma hidrojinlerin mekanik mukavemetini artırır ancak polimer zincirlerinin esnekliğini azaltarak şişme ve adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Bu nedenle hidrojinlerin sentezinden optimal çapraz bağlayıcı miktarı belirlenmelidir (Pakdel ve Peighamardoust, 2018). Gözenek büyüklüğü, dayanıklılığı değiştirmek için çeşitli oranlarda (%0,25, %0,5, %0,75) çapraz bağlayıcı içeren p(3-SPA-ko-VI) hidrojinleri hazırlandı ve 50mL deiyonize su içerisinde dengeye ulaşana kadar bekletildi. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı kullanımı sonucunda (çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça gözenek büyüklüğü şişme oranının düşmesine neden olmuştur.), şişme özelliği istenen seviyede ayarlanabilir. Şekil 4.1. ve tablo 4.1.'de görüldüğü gibi çapraz bağlayıcı oranı arttıkça hidrojinin şişme kapasitesi azalmıştır. %0,25 ve %0,5 çapraz bağlayıcı içeren hidrojinler, denge şişme değerine ulaştığında dağılması ve geri dönüşümü olmaması nedeniyle diğer çalışmalarda %0,75 oranında çapraz bağlayıcı içeren hidrojinler kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. P(3-SPA-ko-VI)(1:1) hidrojinine ait farklı çapraz bağlayıcı oranlarında % şişme kapasitesi

Çapraz bağlayıcı oranı (%)	Ortalama % şişme
0,25	10536,32
0,5	2627,76
0,75	1777,85



Şekil 4.1. P(3-SPA-ko-VI) hidrojeline ait farklı çapraz bağlayıcı oranlarında % şişme kapasitesi

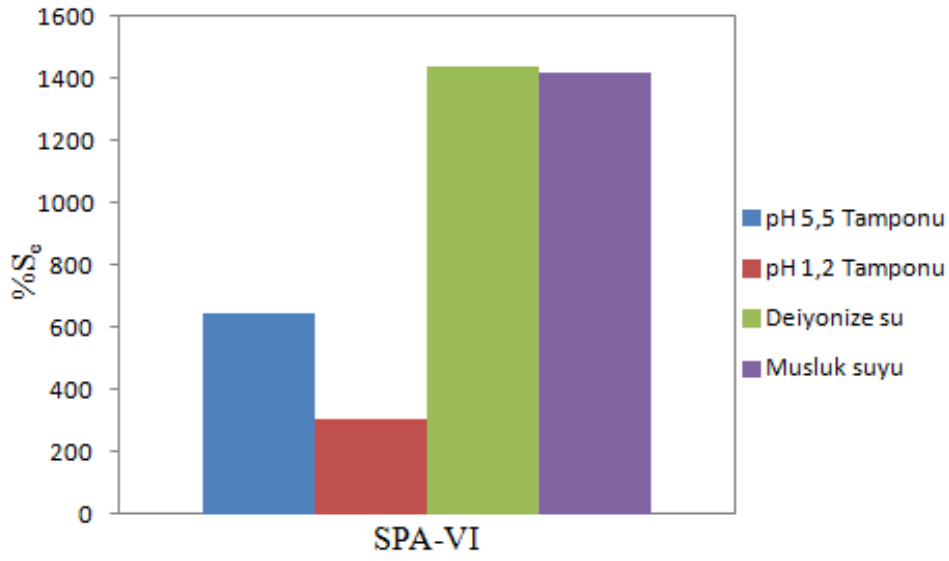
Hidrojellerin monomer içeriği değiştirilerek %0,75 çapraz bağlayıcı ile sentezlendi. Farklı besleme oranlarında sentezlenen hidrojellerin % şişme kapasiteleri Tablo 4.2.'de verilmiştir. 3-SPA monomerinin yapıya dahil olmasıyla denge şişme kapasitesinde genelde artış gözlemlendi. Bunun temel nedeni VI monomerine kıyasla 3-SPA monomerinde bulunan hidrofilik grupların fazlalığıdır. Elde edilen sonuçlara göre 3-SPA monomerinin fazla olduğu kopolimerik hidrojelde aşırı şişme davranışı gözlemlendiği ve parçalanmalar olması, VI monomerinin fazla olduğu besleme oranında az şişme görüldüğü ve sert olması nedeniyle 1:1 besleme oranında hazırlanan hidrojeller kullanıldı.

Çizelge 4.2. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin farklı monomer besleme oranlarında % şişme değerleri

Monomer Besleme Oranı (SPA:VI)	MBA (%)	%Se
1:1	0,75	1777,85
1:3	0,75	1593,139
3:1	0,75	3948,22

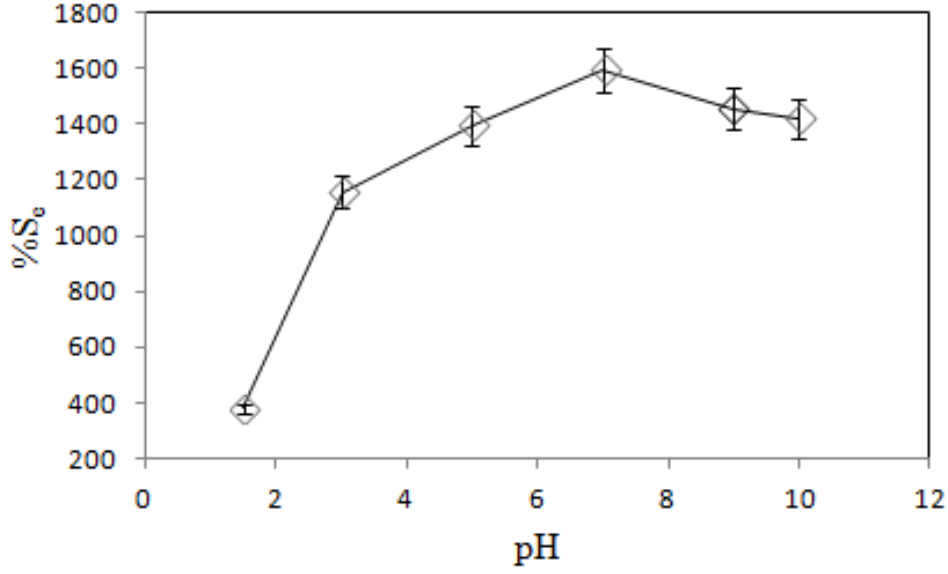
%0,75 oranında çapraz bağlı hidrojeller çevre uygulamaları için çeşitli ortam su tutma testleri yapılmıştır. 30 mL hacimli deiyonize su, musluk suyu, pH 1,2 ve pH 5,5 tampon çözeltileri içerisinde şişme kapasiteleri oda sıcaklığında incelenmiştir. %S sıralaması, Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi deiyonize su>musluk suyu>pH 5,5 tamponu>pH

1,2 tamponu olarak belirlenmiştir. Hidrojelin yapısındaki SO<sub>3</sub>H grupları güçlü asidik olduğu ve düşük pH değerlerinde ayrılmadığı için pH 1,2 tampon çözeltisinde %301,7 ile en düşük şişme kapasitesi göstermiştir. Yüksek pH değerlerinde sülfonil grupları tamamen iyonize edilebilir ve daha yüksek şişme derecelerine neden olacak şekilde hidrojel ağını genişletebilirler. Bu nedenle hazırlanan kopolimerik hidrojellerin en yüksek şişme kapasitesi deiyonize su içerisinde %1440 oranlarındadır. Musluk suyu gibi suların içinde çözünmüş iyon içermesi nedeniyle en yüksek şişme oranını deiyonize su ortamında göstermiştir.



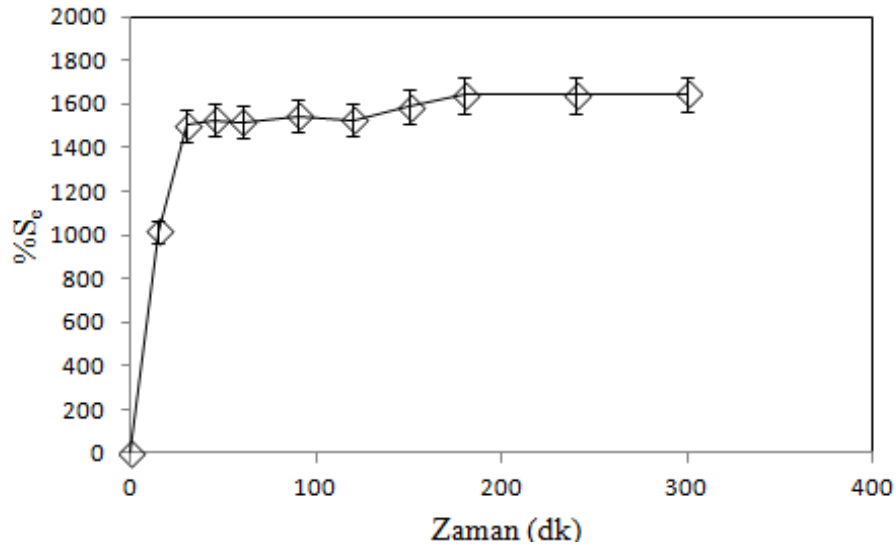
Şekil 4.2. P(3-SPA-ko-VI) hidrojeline ait farklı ortamlarda denge şişme değerleri

Hazırlanan hidrojellerin çeşitli pH değerlerinde ve 30 mL hacimli çözeltilerde şişme kapasiteleri incelenmiştir. Genel olarak iyonik hidrojeller pH duyarlılığına sahiptir, bu nedenle çözelti pH'ı değiştiğinde hidrojelin şişme kapasitesi değişir. Şişme oranları Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi artan pH değerleri ile birlikte önemli ölçüde artmıştır. Hidrojelin şişme oranı pH 1,5'de sadece %379,2'dir. P(3-SPA-ko-VI) hidrojeli pH'ın değiştirilmesinin sonucu olarak denge şişme davranışlarında ani veya kademeli değişiklikler gösteren sülfonik asit grubu içeren iyonik bir hidrojeldir. pH 3-8 aralığında SO<sub>3</sub>H iyonize olabilir duruma geldi, SO<sub>3</sub>H arasındaki elektrostatik itme şişme kapasitesini arttırdı ve pH 3-8'de %1156,4'den %1592,8'e yükseldi. pH arttıkça, sabit yüklerin iyonlaşma derecesi artar, bu da zincirlerin arasında artan elektrostatik itme ile sonuçlanmaktadır.



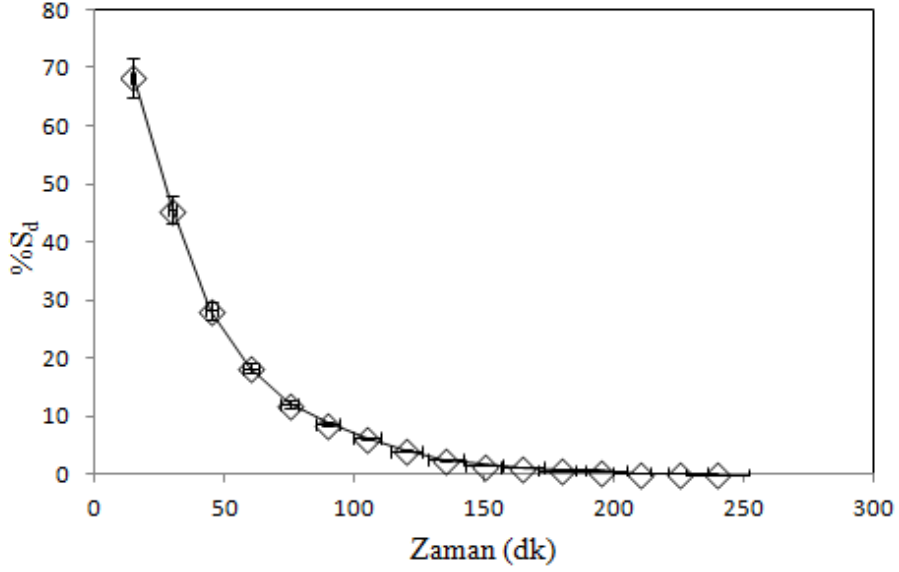
Şekil 4.3. P(3-SPA-ko-VI) hidrojeline ait pH şişme değerleri

En yüksek şişme oranı deiyonize suda olduğundan zamana karşılık şişme kapasitesi deiyonize su ortamında gerçekleştirildi. Başlangıçta kuru hidrojelin su emme oranı zamanla artmış ve daha sonra dengeye ulaşmıştır. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin 180 dakikada en yüksek şişme kapasitene ulaştığı şekil 4.4.'de görülmektedir. Hidrojellerin şişme kapasitesinin yanıt oranı istenen ilaç salınım oranını ayarlamak için en önemli özelliktir.



Şekil 4.4. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin zamana bağlı şişme değerleri

Tersine çevrilebilir akıllı cihazların pratik uygulamaları için, hidrojinin su salma süresi su tutma kapasitesi kadar önemlidir. Bu sürenin, hidrojellerin kontrollü ilaç salma sistemi kullanımı için daha uzun olması beklenmektedir. Şekil 4.5.'de p(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin su salma süresini göstermektedir. Buna göre p(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin su salma süresi 180 dakikadır. Şekil 4.6.'da dijital kamera fotoğrafı p(3-SPA-ko-VI) hidrojinin şeffaf ve oda sıcaklığında şişmiş halde olduğunu göstermektedir.



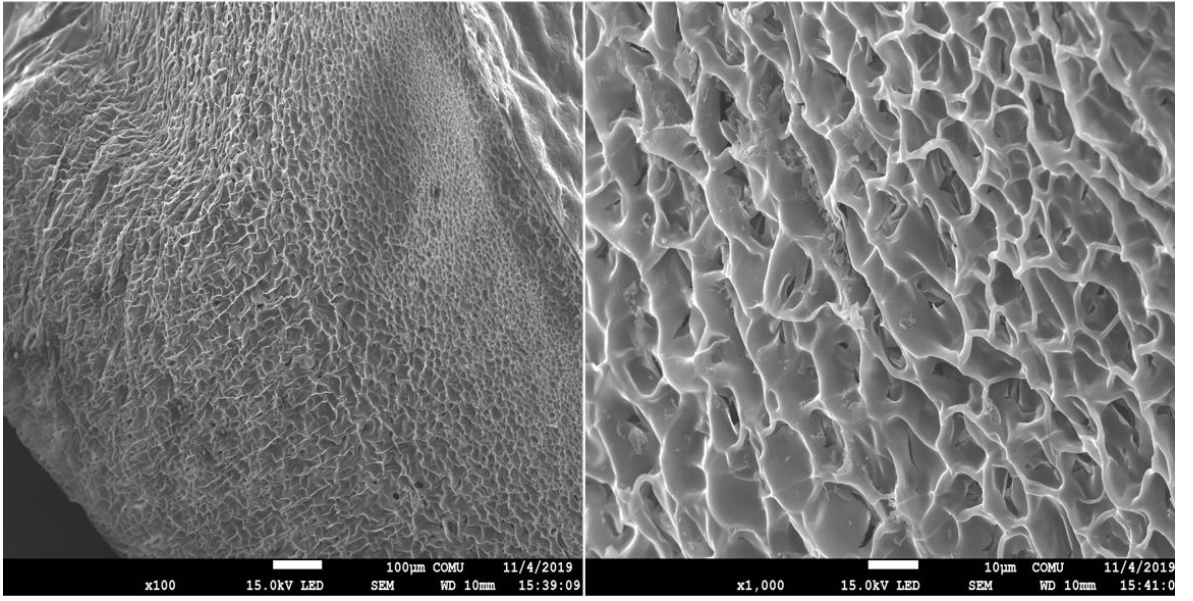
Şekil 4.5. P(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin su salma süresi



Şekil 4.6. P(3-SPA-ko-VI) hidrojeline ait kuru ve deiyonize su ortamında şişmiş görünümleri

#### 4.1.2. Morfolojik Analizi

Şekil 4.7.'de iki farklı x100 ve x1000 büyütme oranlarında alınan p(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntüleri, çapraz bağlı polimerik ağ yapının varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca suyun hidrojel içinde tutulduğu alanları görme imkanı sağlamaktadır. Şekil 4.7.'de sentezlenen hidrojelin gözenekli yapısı görülmektedir. Hidrojeller gözenekler sayesinde kütlelerinin yüzlerce hatta binlerce katına kadar şişebilirler. Hidrojel gözenekli yapısı şişme, ilaç salma ve adsorpsiyon özelliklerinin kontrolü için önemlidir. P(3-SPA-ko-VI) hidrojel gözenekli yapısı ve su tutma kapasiteleri nedeniyle özellikle çevre teknolojilerinde bir çok alanda faydalı olabilirler.



Şekil 4.7. Farklı büyütme oranlarında p(3-SPA-ko-VI)(50/50) hidrojelinin SEM görüntüleri

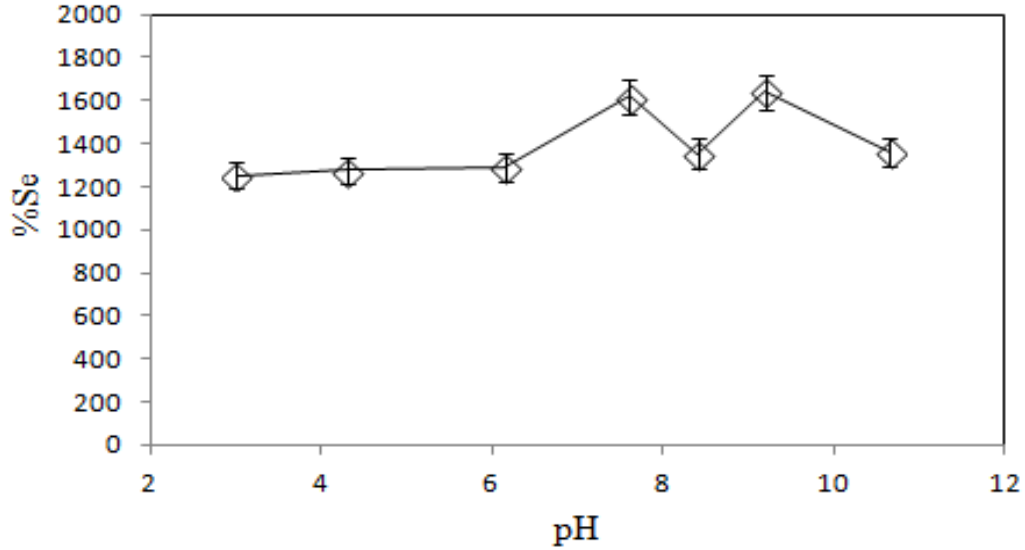
#### 4.2. Boyar Madde Adsorpsiyonu

##### 4.2.1. pH'nın Boya Adsorpsiyonuna Etkisi

P(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin adsorplama kapasitesini incelemek için, çeşitli pH değerlerinde boya çözeltileri hazırlanmıştır ve iyonik kuvvetlerin şişme üzerine etkisi Şekil 4.8.'de verilmiştir.

Artan pH değerlerine karşılık sırasıyla şişme kapasiteleri %1252,7, %1275,6, %1287,8, % 1619, %1353,4, %1639,2, %1361,8 olduğu ölçülmüştür. MV boya için, adsorpsiyon ortamın pH değeri arttıkça hidrojel üzerindeki iyonlaşabilir alanlar artmış ve adsorpsiyon miktarı artmıştır. Boya adsorpsiyonundaki bu artış, adsorpsiyon ve etkileşimli

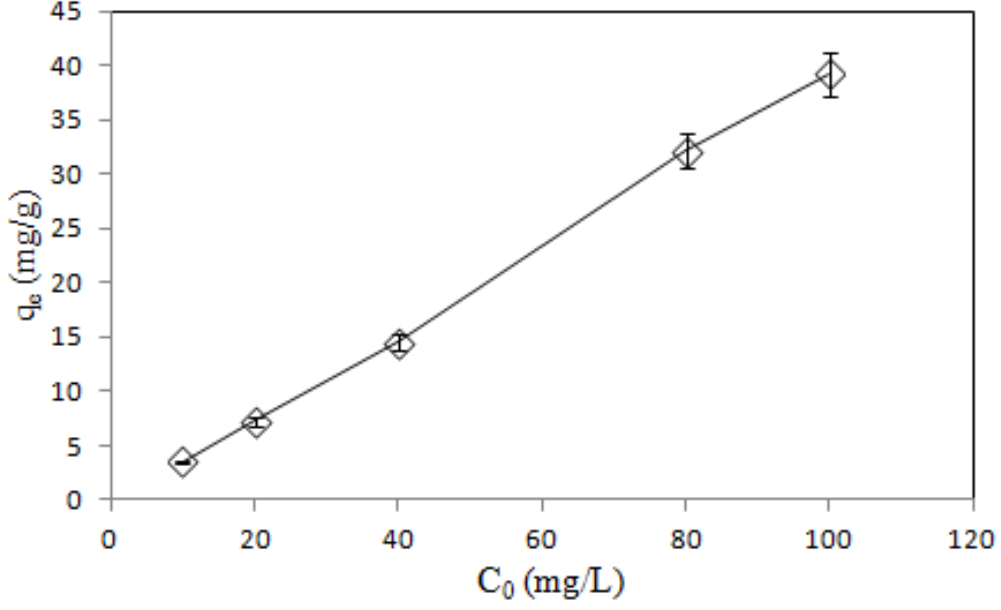
bölgelere ulaşmak için boya molekülünün hidrojellere difüzyonu arttıran şişme derecesindeki artışa bağlanabilir. Sonuçlar optimum pH değerinin 10,5 olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin farklı pH boya çözeltilerinde %S<sub>e</sub> değerleri

#### 4.2.2. Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

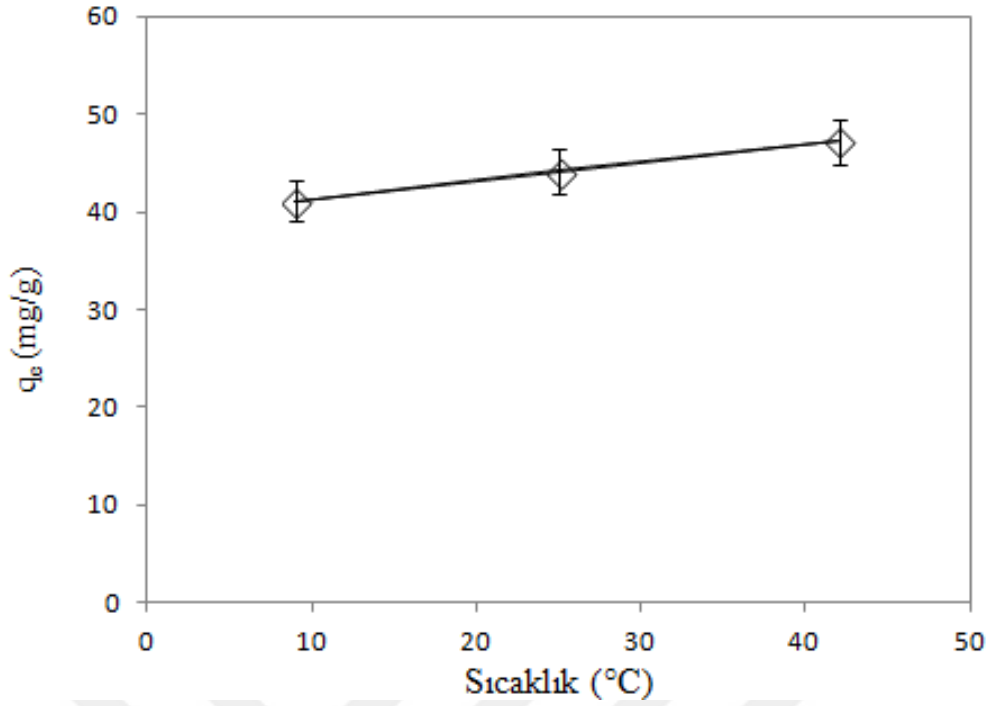
Boyar maddenin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu, boya konsantrasyonunun adsorpsiyon oranı ve kapasitesi üzerindeki etkisi incelendi. 30 mL hacimli, farklı konsantrasyona sahip MV çözeltisi içerisine hazırlanan hidrojeller bırakıldı. 10 ppm konsantrasyona sahip çözeltide 3,50 mg/g iken 100 ppm’de 39,20 mg/g adsorplama kapasitesi göstermiştir. Şekil 4.9.’da görüldüğü gibi boya konsantrasyonu arttıkça p(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. P(3-SPA-ko-VI) hidrojellerine boya adsorpsiyonu ve difüzyonu, hidrojel içine boya difüzyonunun artması ve polimer zincirleri ile boya molekülleri arasındaki spesifik etkileşimleri arttırması nedeniyle artmıştır. Ancak daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldıkça daha yüksek adsorpsiyon kapasitesinin olmayışı, adsorban yüzeyinin aktif bağlanma alanlarının tamamen dolmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin boya konsantrasyonuna bağlı adsorpsiyon değerleri

#### 4.2.3. Sıcaklığın Boya Adsorpsiyonuna Etkisi

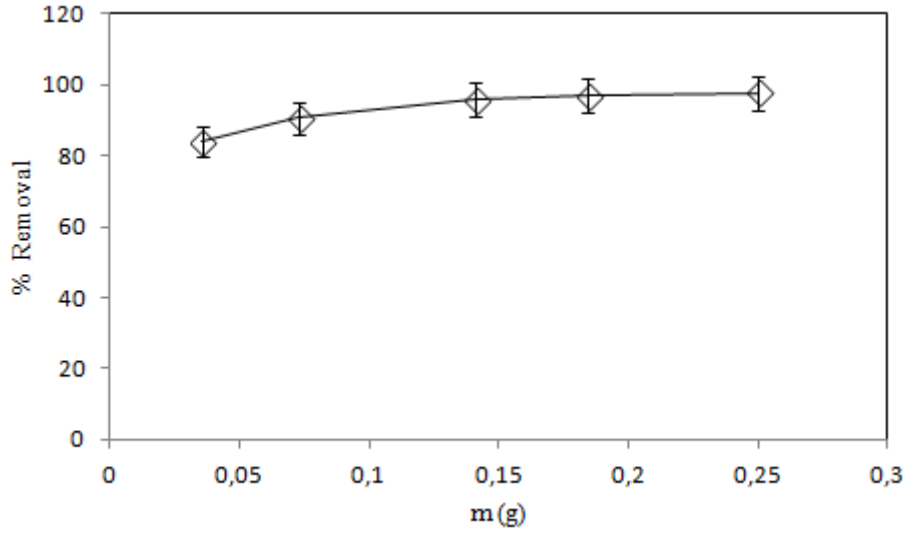
Sıcaklığın etkisi 9°C, 25°C ve 42°C’de 100 ppm konsantrasyon ve 30 mL hacim ile çalışıldı. Şekil 4.10’da sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. Sıcaklığın 9°C’den 42°C’ye yükselmesiyle MV’nin adsorpsiyon kapasitesinde 41’den 47,2 mg/g’ye kadar hafif bir artış olmuştur. Boya adsorpsiyonu sıcaklık artışı ile artmıştır. Sıcaklık artışı boya çözeltisinin viskozitesinin azalmasına neden olur ve boya emilimini artırır bu da adsorpsiyonu arttırmak için daha fazla boya molekülünün hidrojel yüzeyine geçişini sağlar. Ayrıca, sıcaklık boya moleküllerinin hareketliliğini arttırmak için olumlu bir etkiye sahiptir ve böylece daha fazla sayıda boya molekülünün adsorbanın aktif bölgeleriyle etkileşime girmesine neden olur.



Şekil 4.10. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin boyar madde adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi

#### 4.2.4. Adsorban Kütlesinin Adsorpsiyona Etkisi

P(3-SPA-ko-VI) hidrojelileri farklı kütlelerde 500 ppm konsantrasyon ve 50 mL hacimli metilviolet çözeltisi içerisinde bırakıldı ve adsorpsiyon miktarları incelendi. Hidrojel kütlesi arttığında, boyanın uzaklaştırma yüzdesi artmıştır. Şekil 4.11 p(3-SPA-ko-VI) (50:50) hidrojelinin adsorban dozu 50 mL boya için 250 mg olduğunda MV boyanın uzaklaştırılma yüzdesi 98'e ulaştığı gösterir. Adsorban kütlesi 0,03'ten 0,25 g'a yükseldiğinde yüzde uzaklaştırma 83'ten 98'e çıkmıştır. Bu artış adsorban yüzey alanının artması ve adsorban yüzeyinde bulunan aktif alanların kullanılabilirliğinin artmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.11. Farklı kütleli p(3-SPA-ko-VI) hidrojellerine ait adsorpsiyon değerleri

Bu adsorpsiyon çalışmalarından, katyonik boyaların sudan uzaklaştırılması için p(3-SPA-ko-VI) hidrojellerin bir adsorban malzeme olarak kullanılabileceği görülmüştür.

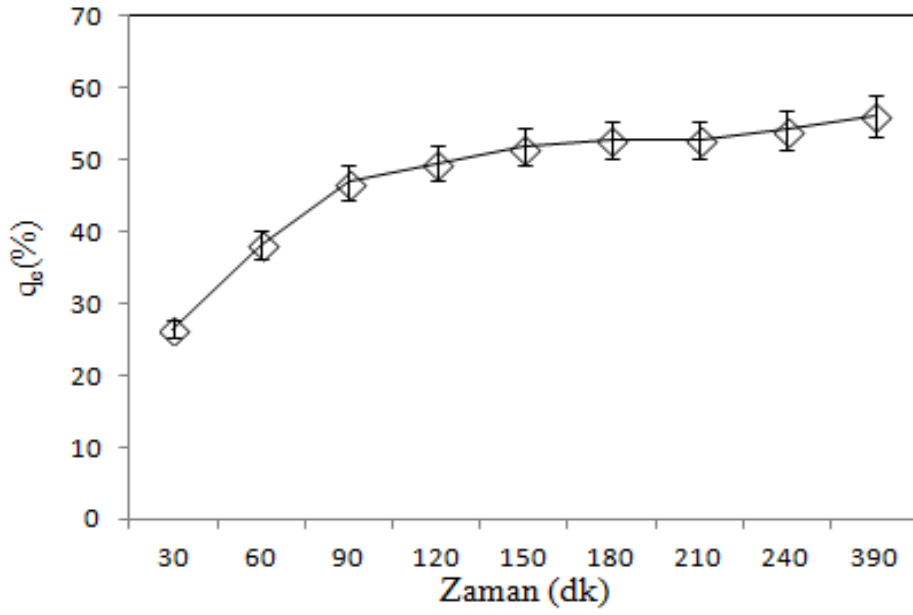


Şekil 4.12.P(3-SPA-ko-VI) hidrojelinin boyar madde adsorplama görüntüsü

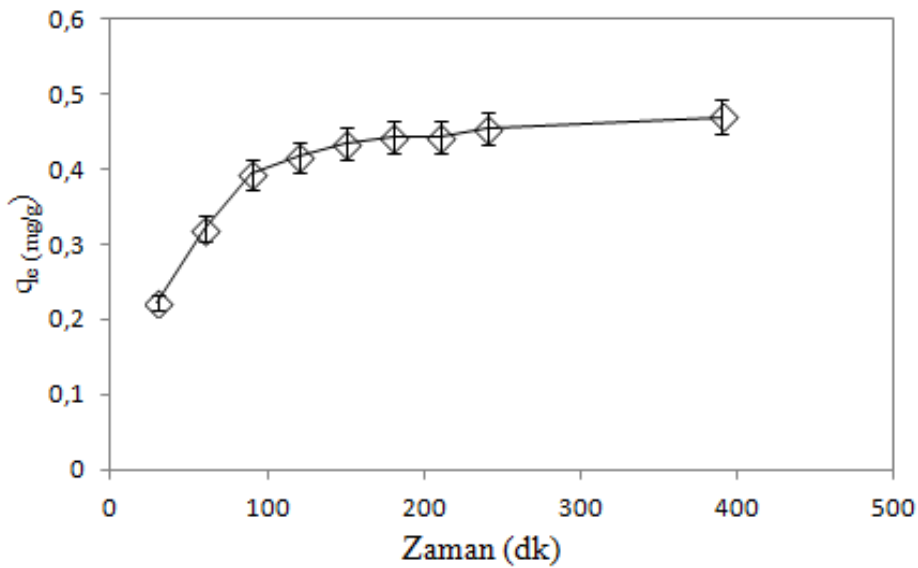
### 4.3. İlaç Yükleme Ve Salınımı

Hidrojellerin en yaygın uygulamalarından biri kontrollü ilaç salınım sistemleridir. Sentezlenen hidrojeller 20 mL model ilaç olan Rhodamine 6G çözeltisi içerisinde 48 saat oda sıcaklığında yüklenmiştir. P(3-SPA-ko-VI) hidrojelleri tarafından adsorbe edilen

Rhodamine 6G miktarı 0,80 mg/g olarak belirlenmiştir. 50 mL hacimli pH 5,5 tampon çözeltisi içerisinde 37°C’de ilaç salınımı değerleri % salınım olarak şekil 4.13.’de verilmiştir. Şekle göre maksimum salma değerine 400 dakikada ulaşılmıştır. İlaç molekülleri için serbest bırakma kapasitesi veya süresi, ilaç yüklü hidrojenlerin yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü ile orantılıdır. Hidrojellerin ilaç salınımı ilk 2 saatte %20’lik ani bir salınım gösterdi. Bunun nedeni hidrojellerde biriken ilacın hızlı yayılmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.13. P(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin % ilaç salınım değerleri



Şekil 4.14. P(3-SPA-ko-VI) hidrojellerinin ilaç salınım miktarları (mg/g)

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında p(3-SPA-ko-VI) hidrojjellerinin MBA çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezi, karakterizasyonu ve farklı uygulama alanları incelenmiştir. Hazırlanan hidrojjeller çapraz bağlıdır, bundan dolayı sulu ortamda çözünmezler. Çeşitli çapraz bağlanma oranlarında sentezlenen hidrojjeller en yüksek şişme değerini %11314,8 ile %0,25 çapraz bağ oranında vermiştir. Fakat şişmiş halde iken parçalandığı, mekanik dayanımı az olduğu ve geri dönüştürülebilir olmaması nedeniyle %1634,3 ile %0,75 çapraz bağlı hidrojjeller kullanılmıştır.

Farklı beslenme oranlarında hazırlanan hidrojjeller arasında VI monomeri fazla olduğunda sert ve düşük şişme kapasitesi göstermiş, 3-SPA monomeri fazla olduğunda ise yüksek oranda şişme kapasitesi ve parçalanma göstermiştir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda 1:1 oranda hazırlanan hidrojjellerin kullanımı uygun görülmüştür.

%0,75 çapraz bağlı hidrojjellerin çeşitli ortamlarda yapılan şişme kapasitesi denemeleri sonucunda deiyonize suda %1440,3, musluk suyunda %1420,05, pH 5,5 tamponunda %645,8 ve pH 1,2 tamponunda %301,78 şişme gösterdi.

pH duyarlı denge şişme çalışmaları sonucunda p(3-SPA-ko-VI) hidrojjelinin pH arttıkça şişme oranı artmıştır.

Deiyonize su içerisinde %0,75 çapraz bağlı p(3-SPA-ko-VI) hidrojjellerinin dengeye ulaşma denemeleri yapılmış ve 180 dakikada %1600 şişme oranı göstermiştir. Bu sonuçlarla birlikte sentezlenen hidrojjellerin ilaç salınımı için uygun olduğu anlaşılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları için yapısında yük bulunan bir boya tercih edilmiştir ve hazırlanan farklı pH değerlerinde çözeltiler ile %S değerleri incelenmiştir. Sonuçlara göre en uygun pH değeri 10,5 olmuştur.

Optimum pH değerinde farklı konsantrasyon, sıcaklık ve adsorban maddenin kütlesinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Hazırlanan hidrojjellerin katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılması için uygun olduğu görülmüştür.

P(3-SPA-ko-VI) hidrojjellerinin atık su arıtımı ve ilaç dağıtım sistemleri gibi geniş bir potansiyel ve pratik uygulama alanında adsorban olarak kullanımı tez kapsamında anlatılmıştır. Bu çalışma, ümit verici materyaller olarak 3-SPA ve VI monomerlerine dayanan hidrojjellerin tasarımına ve bu yeni materyalle tekstil sularındaki kirleticilerin giderilmesine genel bir bakış sağlar. Bu, p(3-SPA-ko-VI) hidrojjellerinin sudaki

kirleticilerin ve aynı zamanda ilaç dağıtım sistemleri için adsorban materyaller olarak kullanılabilceğini göstermektedir.



## KAYNAKLAR

- Ahmed E.M., 2015. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6: 105-121.
- Al-Jabari M., Abu Ghyadah R., Alokely R., 2019. Recovery of hydrogel from baby diaper wastes and its application for enhancing soil irrigation management. *Journal of Environmental Management*, 239: 255-261.
- Bahrami Z., Akbari A., Eftekhari-Sis B., 2019. Double network hydrogel of sodium alginate/polyacrylamide cross-linked with POSS: Swelling, dye removal and mechanical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129: 187-197.
- Bajpai A.K., Shukla S.K., Bhanu S., Kankane S., 2008. Responsive polymers in controlled drug delivery. *Progress in Polymer Science*, 33: 1088-1118.
- Bossion A., Heifferon K.V., Meabe L., Zivic N., Taton D., Hedrick J.L., Long T.E., Sardon H., 2019. Opportunities for organocatalysis in polymer synthesis via step-growth methods. *Progress in Polymer Science*, 90: 164-210.
- Bromberg L.E., Ron E.S., 1998. Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 31: 197-221.
- Chang C.Y., Duan B., Cai J., Zhang L.N., 2010. Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. *European Polymer Journal*, 46: 92-100.
- Coukouma A.E., Asher S.A., 2018. Increased volume responsiveness of macroporous hydrogels. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 255: 2900-2903.
- Crini G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97: 1061-1085.
- Das A., Kumar A., Patil N.B., Viswanathan C., Ghosh D., 2015. Preparation and characterization of silver nanoparticle loaded amorphous hydrogel of carboxymethylcellulose for infected wounds. *Carbohydrate Polymers*, 130: 254-261.

- Elsayed M.M., 2019. Hydrogel Preparation Technologies: Relevance Kinetics, Thermodynamics and Scaling up Aspects. *Journal of Polymers and the Environment*, 27: 871-891.
- Fang H., Wang J.H., Li L., Xu L.Q., Wu Y.X., Wang Y., Fei X., Tian J., Li Y., 2019. A novel high-strength poly(ionic liquid)/PVA hydrogel dressing for antibacterial applications. *Chemical Engineering Journal*, 365: 153-164.
- Foo K.Y., Hameed B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156: 2-10.
- Fuhrer R., Athanassiou E.K., Luechinger N.A., Stark W.J., 2009. Crosslinking Metal Nanoparticles into the Polymer Backbone of Hydrogels Enables Preparation of Soft, Magnetic Field-Driven Actuators with Muscle-Like Flexibility. *Small*, 5: 383-388.
- Getachew B.A., Kim S.R., Kim J.H., 2018. Improved stability of self-healing hydrogel pore-filled membranes with ionic cross-links. *Journal of Membrane Science*, 553: 1-9.
- Güven O., Sen M., Karadağ E., Saraydın D., 1999. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. *Radiation Physics and Chemistry*, 56: 381-386.
- He C.L., Kim S.W., Lee D.S., 2008. In situ gelling stimuli-sensitive block copolymer hydrogels for drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 127: 189-207.
- Hoffman A.S., 2012. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64: 18-23.
- Hong K.H., 2017. Polyvinyl alcohol/tannic acid hydrogel prepared by a freeze-thawing process for wound dressing applications. *Polymer Bulletin*, 74: 2861-2872.
- İşikver Y. 2017. Removal of some cationic dyes from aqueous solution by acrylamide-or-2-hydroxyethyl methacrylate - based copolymeric hydrogels. *Fibers and Polymers*, 18: 2070-2078.
- İlgin P., Özay H., Özay O., 2019. A new dual stimuli responsive hydrogel: Modeling approaches for the prediction of drug loading and release profile. *European Polymer Journal*, 113: 244-253.

- Jayaramudu T., Varaprasad K., Sadiku E.R., Amalraj J., 2019. Temperature-sensitive semi-IPN composite hydrogels for antibacterial applications. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 572: 307-316.
- Kim B., Peppas N.A., 2002. Synthesis and characterization of pH-sensitive glycopolymers for oral drug delivery systems. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 13: 1271-1281.
- Koetting M.C., Peters J.T., Steichen S.D., Peppas N.A., 2015. Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 93: 1-49.
- Kolosnjaj-Tabi J., Gibot L., Fourquaux I., Golzio M., Rols M.P., 2019. Electric field-responsive nanoparticles and electric fields: physical, chemical, biological mechanisms and therapeutic prospects. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 138: 56-67.
- Li Y., Tanaka T., 1992. Phase-Transitions of Gels. *Annual Review of Materials Science*, 22: 243-277.
- Liang R.X., Wang L., Yu H.J., Khan A., Ul Amin B., Khan R.U., 2019. Molecular design, synthesis and biomedical applications of stimuli-responsive shape memory hydrogels. *European Polymer Journal*, 114: 380-396.
- Liu S.L., Oderinde O., Hussain I., Yao F., Fu G.D., 2018. Dual ionic cross-linked double network hydrogel with self-healing, conductive, and force sensitive properties. *Polymer*, 144: 111-120.
- Mahinroosta M., Farsangi Z.J., Allahverdi A., Shakoory Z., 2018. Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. *Materials Today Chemistry*, 8: 42-55.
- Mocanu G., Mihai D., Dulong V., Picton L., Le Cerf D., Moscovici M., 2011. Anionic polysaccharide hydrogels with thermosensitive properties. *Carbohydrate Polymers*, 83: 52-59.
- Mohan Y.M., Premkumar T., Joseph D.K., Geckeler K.E., 2007. Stimuli-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels: A swelling study in surfactant and polymer solutions. *Reactive & Functional Polymers*, 67: 844-858.

- Morariu S., Bercea M., Teodorescu M., Avadanei M., 2016. Tailoring the properties of poly(vinyl alcohol)/poly(vinylpyrrolidone) hydrogels for biomedical applications. *European Polymer Journal*, 84: 313-325.
- Nikovskaya G.N., Godinchuk N.V., Samchenko Y.M., 2011. Removal of heavy metals from aqueous solutions by hydrogels. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 33: 363-368.
- Ozay O., 2013. Synthesis and characterization of novel pH-responsive poly(2-hydroxyethyl methacrylate -co-N- allylsuccinamic acid) hydrogels for drug delivery. *Journal of Applied Polymer Science*, 131.
- Ozay O., 2013. Synthesis and Swelling Behavior of Novel pH Responsive Hydrogels for Environmental Applications. *Polymer-plastics technology and engineering*, 53:130-140.
- Ozay O., Ekici S., Baran Y., Aktas N., Sahiner N., 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Research*, 43: 4403-4411.
- 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: 57-64.
- Ozturk V., Okay O., 2002. Temperature sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: synthesis and swelling behavior. *Polymer*, 43: 5017-5026.
- Pakdel P.M., Peighambaroust S.J., 2018. A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 217: 123-143.
- Palmese L.L., Thapa R.K., Sullivan M.O., Kiick K.L., 2019. Hybrid hydrogels for biomedical applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 24: 143-157.
- Paulino A.T., Guilherme M.R., Reis A.V., Campese G.M., Muniz E.C., Nozaki J., 2006. Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301: 55-62.
- Pekel N., Sahiner N., Guven O., 2001. Use of amidoximated acrylonitrile/N-vinyl 2-

- pyrrolidone interpenetrating polymer networks for uranyl ion adsorption from aqueous systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 81: 2324-2329.
- Peng H., Lv Y.Y., Wei G.G., Zhou J.Z., Gao X.J., Sun K.J., Ma G.F., Lei Z.Q., 2019. A flexible and self-healing hydrogel electrolyte for smart supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 431: 210-219.
- Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H., 2000. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50: 27-46.
- Qiu Y., Park K., 2012. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64: 49-60.
- Sahiner N., 2006. In situ metal particle preparation in cross-linked poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) hydrogel networks. *Colloid and Polymer Science*, 285: 283-292.
- Sahiner N., Alb A.M., Graves R., Mandal T., McPherson G.L., Reed W.F., John V.T., 2007. Core-shell nanohydrogel structures as tunable delivery systems. *Polymer*, 48: 704-711.
- Sahiner N., Ilgin P., 2010. Synthesis and Characterization of Soft Polymeric Nanoparticles and Composites with Tunable Properties. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 48: 5239-5246.
- Sahiner N., Saraydin D., Karadag E., Guven O., 1998. Swelling and dye adsorption properties of radiation induced N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels. *Polymer Bulletin*, 41: 371-378.
- Salgueirino-Maceira V., Correa-Duarte M.A., 2007. Increasing the complexity of magnetic core/shell structured nanocomposites for biological applications. *Advanced Materials*, 19: 4131-4144.
- Samchenko Y., Ulberg Z., Korotych O., 2011. Multipurpose smart hydrogel systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 168: 247-262.
- Satarkar N.S., Hilt J.Z., 2008a. Hydrogel nanocomposites as remote-controlled biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 4: 11-16.
- Satarkar N.S., Hilt J.Z., 2008b. Magnetic hydrogel nanocomposites for remote controlled

- pulsatile drug release. *Journal of Controlled Release*, 130: 246-251.
- Scognamillo S., Alzari V., Nuvoli D., Illescas J., Marceddu S., Mariani A., 2011. Thermoresponsive Super Water Absorbent Hydrogels Prepared by Frontal Polymerization of N-Isopropyl Acrylamide and 3-Sulfopropyl Acrylate Potassium Salt. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 49: 1228-1234.
- Sen M., Uzun C., Guven O., 2000. Controlled release of terbinafine hydrochloride from pH sensitive poly(acrylamide/maleic acid) hydrogels. *International Journal of Pharmaceutics*, 203: 149-157.
- Shah L.A., Khan M., Javed R., Sayed M., Khan M.S., Khan A., Ullah M., 2018. Superabsorbent polymer hydrogels with good thermal and mechanical properties for removal of selected heavy metal ions. *Journal of Cleaner Production*, 201: 78-87.
- Siepmann J., Peppas N.A., 2012. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64: 163-174.
- Singhal R., Gupta K., 2016. A Review: Tailor-made Hydrogel Structures(Classifications and Synthesis Parameters). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55: 54-70.
- Solpan D., Duran S., Saraydin D., Guven O., 2003. Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 66: 117-127.
- Solpan D., Kolge Z., 2006. Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(N-vinylpyrrolidone-co-methacrylic acid) hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 75: 120-128.
- Solpan D., Sen M., Kolge Z., Guven G., 2008. Adsorption of Apollo reactive dyes on poly(N,N dimethylamino ethylmethacrylate) hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 77: 428-433.
- Soppimath K.S., Aminabhavi T.M., Dave A.M., Kumbar S.G., Rudzinski W.E., 2002. Stimulus-responsive "smart" hydrogels as novel drug delivery systems. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 28: 957-974.

- Tang C.Y., Yu P., Tang L.S., Wang Q.Y., Bao R.Y., Liu Z.Y., Yang M.B., Yang W., 2018. Tannic acid functionalized graphene hydrogel for organic dye adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 165: 299-306.
- Tekin N., Kadinci E., Demirbas O., Alkan M., Kara A., 2006. Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296: 472-479.
- Ullah F., Othman M.B.H., Javed F., Ahmad Z., Akil H.M., 2015. Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 57: 414-433.
- Uzum O.B., Kundakci S., Karadag E., 2009. Equilibrium Swelling Studies of Highly Swollen Acrylamide/Thiosinamine Hydrogels. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48: 152-157.
- 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 & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 79: 958-971.
- Yang S.C., Park K.N., Rocca J.G., 2004. Semi-interpenetrating polymer network superporous hydrogels based on poly(3-sulfopropyl acrylate, potassium salt) and poly(vinyl alcohol): Synthesis and characterization. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 19: 81-100.
- Yesilova Z., Ozata M., Kocar I.H., Turan M., Pekel A., Sengul A., Ozdemir I.C., 2000. The effects of gonadotropin treatment on the immunological features of male patients with idiopathic hypogonadotropic hypogonadism. *Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 85: 66-70.
- Zhang R.S., Tang M.G., Bowyer A., Eisenthal R., Hubble J., 2005. A novel pH- and ionic-strength-sensitive carboxy methyl dextran hydrogel. *Biomaterials*, 26: 4677-4683.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatma MUTLU

Doğum Yeri : Çanakkale

Doğum Tarihi : 10.05.1991

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Yayınlar -SCI -Diğer
- b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

**Mutlu F.**, Ozay O., 2019. Moleküler Duyarlı Anyonik Hidrojellerin Sentezi ve Absorban Malzeme Olarak Kullanımı. 2. Uluslar arası Akademik Öğrenci Çalışmaları Kongresi, 26 Nisan, İstanbul-Türkiye.

- c) Katıldığı Projeler

### İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Videre Danışmanlık ve Bilişim Teknolojileri A.Ş- SAP Danışmanı 2015-2016

### İLETİŞİM

E-posta Adresi :fatmaates8285@gmail.com