

T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AKRİLAMİD ESASLI HİDROJEL
KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet GÜLTEKİN

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mehmet GÜLTEKİN tarafından hazırlanan “Akrilamid Esaslı Hidrojel Kompozitlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 27/09/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Danışman

Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Necdet ŞEN

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Yakup KARA
LEE Müdürü

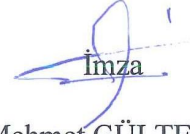
Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi tarafından 17201151 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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



Mehmet GÜLTEKİN

Tarih: 27.09.2018

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

AKRİLAMİD ESASLI HİDROJEL KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet GÜLTEKİN

Konya Teknik Üniversitesi Lisanüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ

2018, 79 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Dr. Öğr. Üyesi Necdet ŞEN

Bu çalışmada farklı bileşimlerde akrilamid (Aam) esaslı hidrojeller hazırlanmıştır. Çalışmada Aam ek olarak N-vinil-2-pirolidon (NVP), potasyum hümat (KHümat), polietilenglikol (PEG) kullanılarak hidrojeller hazırlanarak özellikleri araştırılmıştır. Aam-NVP kompozit hidrojel radikalik polimerizasyon yöntemine göre iki monomerin çapraz bağlanmasıyla (kopolimer hidrojel) elde edilmiştir. Yarı IPN yapı elde etmek için farklı miktarlarda PEG ilave edilmiştir. Dolgu maddesi olarak potasyum hümat (KHümat) yapıya eklenmiştir. PEG miktarlarının ve yapıya eklenen dolgu maddesinin hidrojel şişme davranışı ve termal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Hidrojellerin karakteristik özellikleri Denge şişme yüzdesi, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizi, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, Termogravimetrik analiz (TGA) ve Ultraviyole (UV) spektrofotometresiyle adsorpsiyon analizi ile belirlenmiştir.

Farklı miktarlarda PEG eklenerek elde edilen yarı IPN hidrojellerde %10' luk PEG çözeltileri kullanılmıştır. En yüksek şişme değeri %1792,45 yarı IPN hidrojelde gözlenmiştir. En yüksek şişme kapasitesine sahip olan yarı-IPN hidrojel, metilen mavisinin adsorpsiyon uygulamasında adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında optimum şartlardaki boyar madde giderim yüzdesi %86,03 olarak belirlenmiştir. Dolgu maddesi olarak KHümat'ın kullanıldığı hidrojel kompozitlerde ise en yüksek şişme değeri %1703,7 olarak gözlenmiştir. Kompozit hidrojellerde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise optimum şartlardaki boyar madde giderim yüzdesi %83,56 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen hidrojellere yapılan analizlerden; Aam/NVP/PEG yarı IPN hidrojel ve Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojellerin metilen mavisi adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akrilamid, Hidrojel, Metilen Mavisi, N-Vinil-2-Pirolidon, Polietilen Glikol, Potasyum Hümat, Yarı IPN

ABSTRACT

MS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACRYLAMIDE BASED HYDROGEL COMPOSITES

Mehmet GÜLTEKİN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
KONYA TECHNICAL UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2018, 79 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Asst. Prof. Necdet ŞEN

In this thesis, acrylamide (Aam) based hydrogels were prepared in different compositions. In addition to Aam, hydrogels were prepared by using N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP), potassium humate (KHumate) and polyethylene glycol (PEG) and characteristic of these hydrogels were researched. Aam-NVP was obtained by cross-linking two monomers (copolymer hydrogel) according to the composite hydrogel radical polymerization method. PEG was added in different amounts to obtain the semi-IPN structure. Potassium humate (KHumate) was added to the structure as a filler. The swelling behavior and the thermal properties effect of PEG amounts and filler added to the structure on hydrogel was investigated. Hydrogels were characterized by adsorption analysis, equilibrium swelling percentage, Fourier transform infrared (FTIR) analysis, scanning electron microscopy (SEM) analysis, thermogravimetric analysis (TGA) and ultraviolet (UV) spectrophotometer.

10% PEG solutions were used in the semi-IPN hydrogels obtained by adding different amounts of PEG. The highest swelling value was observed as 1792,45% on semi-IPN hydrogel. The semi-IPN hydrogel that has the highest swelling capacity was used as an adsorbent in the adsorption of methylene blue. In adsorption experiments, the percentage of stain removal at optimum conditions was determined as 86,03%. The highest swelling value of hydrogel composites using KHumate as filler material was observed to be 1703,7%. In the case of adsorption studies in composite hydrogels, the percentage of stain removal in optimum conditions was 83,56%.

From the analyzes made on the obtained hydrogels, it is concluded that Aam/NVP/PEG semi-IPN hydrogels and Aam/NVP/PEG/KHumate composite hydrogels can be used as adsorbents in methylene blue adsorption.

Keywords: Acrylamide, Hydrogel, Methylene Blue, N-Vinyl-2-Pyrrolidone, Polyethylene Glycol, Potassium Humate, Semi IPN

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren, problemlere realist bakış açısıyla bakarak bizi aydınlatan ve bunların yanı sıra hayatımda çok önemli yeri olan sayın Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ'ye sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarımın deneysel kısmında yardımlarını esirgemeyen sevgili hocalarım Araş. Gör. Gülcihan GÜZEL KAYA ve doktora öğrencisi Elif YILMAZ'a desteklerinden dolayı şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve bana sonsuz güvenle eğitim-öğretim sürecinde yanımda hissettiğim Mustafa GÜLTEKİN, Keziban GÜLTEKİN ve Ayşe GÜLTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans aşamasının her anını benimle beraber yaşayan ve manevi desteğiyle beni güçlendiren hayatımı paylaştığım Asena GÜLTEKİN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresince proje kapsamında sağladıkları maddi destekten dolayı Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne ve Kimya Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederim.

Mehmet GÜLTEKİN
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJELLER.....	3
2.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması	4
2.1.1. Kaynağına göre hidrojeller	5
2.1.2. Hazırlama yöntemlerine göre hidrojeller	8
2.1.3. Konfigürasyonlarına göre hidrojeller.....	13
2.1.4. İyonik yüklerine göre hidrojeller	14
2.1.5. Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojeller	16
2.2. Hidrojellerin Sentezi	18
2.2.1. Fiziksel çapraz bağlama	19
2.2.2. Kimyasal çapraz bağlama.....	21
2.3. Hidrojellerin Uygulama Alanları.....	24
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	25
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
4.1.1. Monomerler	31
4.1.2. Çapraz bağlayıcı	32
4.1.3. Yarı-IPN yapı oluşumu	32
4.1.4. Dolgu maddesi	33
4.1.5. Başlatıcı	33
4.1.6. Hızlandırıcı	34
4.2. Kullanılan Cihazlar	34
4.2.1. Etüv	34
4.2.2. Analitik terazi	34
4.2.3. Isıtıcıli manyetik karıştırıcı.....	34
4.2.4. Termogravimetrik analiz cihazı	34
4.2.5. Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR).....	35
4.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	35
4.2.7. UV-VIS spektrofotometresi.....	35

4.3. Hidrojellerin Hazırlanması.....	35
4.3.1. Aam/NVP hidrojelin hazırlanması.....	37
4.3.2. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojellerinin hazırlanması.....	38
4.3.3. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelin hazırlanması	39
4.4. Denge Şişme Deneyleri.....	39
4.5. Adsorpsiyon Deneyleri	40
4.6. Hidrojellerin Karakterizasyonu	40
4.6.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	40
4.6.2. Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR) analizi.....	40
4.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	40
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	41
5.1. Denge Şişme Deneyi Sonuçları.....	41
5.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	46
5.3. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi Sonuçları.....	48
5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları.....	49
5.5. Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları.....	51
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ.....	68

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

γ : Gama Işını

μ l: Mikro Litre

Σ : Toplam İşareti

Kısaltmalar

Aam: Akrilamid

PAam: Poli Akrilamid

AAc: Akrilik Asit

PAA: Poli Akrilik Asit

NVP: N-vinil-2-pirolidon

MBA: N,N'-Metilenbis akrilamid

APS: Amonyum Persülfat

TEMED: N,N,N',N'-Tetrametiletilediamin

PEG: Poli Etilen Glikol

KHümat: Potasyum Hümat

IPN: Interpenetrating Network

Yarı-IPN: Semi- Interpenetrating Network

PLA: Poli Laktik Asit

PVA: Poli Vinil Alkol

PHEMA: Poli Hidroksietil Metakrilat

PMMA: Poli Metakrilik Asit

GO: Grafen Oksit

CNC: Selüloz Nanokristalleri

PMC: Poli Akrilamid-Sodyum Karboksimetilselüloz

EGDMA: Etilen Glikol Dimetakrilat

pNiPAam: Poli N-izopropil Akrilamid

NiPAam: N-izopropil Akrilamid

PDMAEMA: Poli 2-Dimetilamino Etil Metakrilat

APTMCl: (3-akrilamidopropil) Trimetilamonyum Klorür

MAPTACl: [(metakrilamido) propil] trimetilamonyum klorür

SSS: Sodyum Stiren Sülfonat

GA: Glutaraldehit

PVME: Poli Vinil Metil Eter

CA: Krotonik Asit

FTIR: Fourier Transform Infrared Spektroskopi

TGA: Termogravimetrik Analiz

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

S/N: Sinyal/Gürültü Oranı

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

TA: Tartarik Asit

FA: Fumarik Asit

DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

GPC: Jel Geçirgenlik Kromatografisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Geçtiğimiz 66 yıl boyunca "hidrojel" anahtar sözcüğüyle ilişkili yayınlardaki artışı gösteren eğri	1
Şekil 2.1. Hidrojellerin moleküler etkileşimlerinin sistematik olarak gösterimi	3
Şekil 2.2. Hidrojellerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.3. Doğal kökenli hidrojellerin sentezinde kullanılan agaroz, aljinat (b-D-mannuronik asit ve a-L-guluronik asit birimi ile gösterilen), kitosan ve hiyalüronik asit örnekleri	5
Şekil 2.4. Çeşitli uygulamalarda kullanılan bazı sentetik hidrojel örnekleri	6
Şekil 2.5. Hibrit hidrojellerin sentezi için farklı yaklaşımlar. (a) sentetik polimer üzerine aşılansmış doğal polimer ve ardından çapraz bağlama (b) doğal polimer üzerine aşılansmış sentetik polimer ve ardından çapraz bağlama (c) hibrid hidrojel yapısını oluşturmak için çapraz bağlansmış doğal ve sentetik polimerin karışımı	7
Şekil 2.6. EBisEMA monomerinden türetilen hidrojinin hazırlanması için kullanılan yöntemler	8
Şekil 2.7. (a) Poli (N- (2-hidroksi propil) metakrilamid) ve hidrofobik poli (2- (2-piridildisülfid) -etil metakrilat) içeren blok kopolimerlerin sentezi (b) DOX-konjuge çapraz bağlansmış misellere tek adımlı dönüştürme	9
Şekil 2.8. Kitosan (CS) ve PAam'den oluşan ipn hidrojellerinin oluşumunun şematik gösterimi	10
Şekil 2.9. NPIH sentez yolu	11
Şekil 2.10. Ksilan/PMAA yarı-IPN hidrojel sentezi için önerilen mekanizma	12
Şekil 2.11. (a) 120 dk boyunca 100 $\square$ ' de hazırlanan 50 ppm SNP içeren SNP-CMC, (b) kontrol jeli	13
Şekil 2.12. Elektrik yükünün varlığına bağlı olarak farklı hidrojellerin şematik gösterimi (a) nötral (b) katyonik (c) anyonik (d) amfoterik modifiye hidrojeller	14
Şekil 2.13. Katyonik hidrojellerin sentezi	15
Şekil 2.14. Anyonik hidrojellerin şematik yapısı	166
Şekil 2.15. Amfoterik hidrojinin fiziksel yapısı	16
Şekil 2.16. Kalsiyum-aljinat-NOCC hidrojellerinin fiziksel yapılarının şematik gösterimleri	17
Şekil 2.17. Ters yüklü bir polimer veya bir karşı yüklü küçük molekül eklenerek iyonik etkileşimlerine dayanan fiziksel çapraz bağlansmış hidrojel mekanizmaları	19
Şekil 2.18. L- ve D- laktit polimer zincirleri arasındaki stereokompleksiyon yoluyla fiziksel çapraz bağlansmış hidrojel mekanizması	20
Şekil 2.19. Freeze-thawing yöntemi ile PVA çözeltisinin hidrojel oluşumunun çapraz bağlanma mekanizmasını gösteren şematik diyagram	21
Şekil 2.20. Alkol, amin veya hidrazid grupları içeren polimerlerin aldehit aracılı çapraz bağlanması	22
Şekil 2.21. MO-cl-AA hidrojel ağ oluşumunun grafiksel gösterimi	23
Şekil 4.1. Akrilamid (Aam) monomerinin molekül formülü	31
Şekil 4.2. N-vinil-2-pirolidon (NVP) monomerinin molekül formülü	32
Şekil 4.3. N,N'-metilenbis akrilamid (MBA) kimyasal çapraz bağlayıcının molekül formülü	32
Şekil 4.4. Yarı-IPN oluşumu için kullanılan poli etilen glikolün (PEG) molekül formülü	33
Şekil 4.5. Potasyum hümat (KHümat) dolgu maddesinin molekül formülü	33
Şekil 4.6. Başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfatın (APS) molekül formülü	33
Şekil 4.7. Hızlandırıcı olarak kullanılan N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) molekül formülü ..	34
Şekil 4.8. FTIR analiz cihazı	35
Şekil 5.1. Farklı monomer miktarlarına göre Aam/NVP hidrojellerinin şişme değerlerinin zamana karşı grafiği	42
Şekil 5.2. Farklı PEG çözeltisi ilave edilerek hazırlanan Aam/NVP/PEG hidrojellerinin şişme değerlerinin zamana karşı grafiği	44
Şekil 5.3. Aam/KHümat, Aam/NVP/KHümat ve Aam/NVP/PEG hidrojellerinin şişme değerlerinin zamana karşı grafiği	45
Şekil 5.4. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojeni için tga termogramı	46
Şekil 5.5. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojeni için TGA termogramı	46
Şekil 5.6. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojeni FTIR analiz sonucu	48
Şekil 5.7. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojeni FTIR analiz sonucu	49
Şekil 5.8. AAm/NVP/PEG yarı-IPN hidrojinin SEM görüntüsü	50
Şekil 5.9. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojinin SEM görüntüsü	50

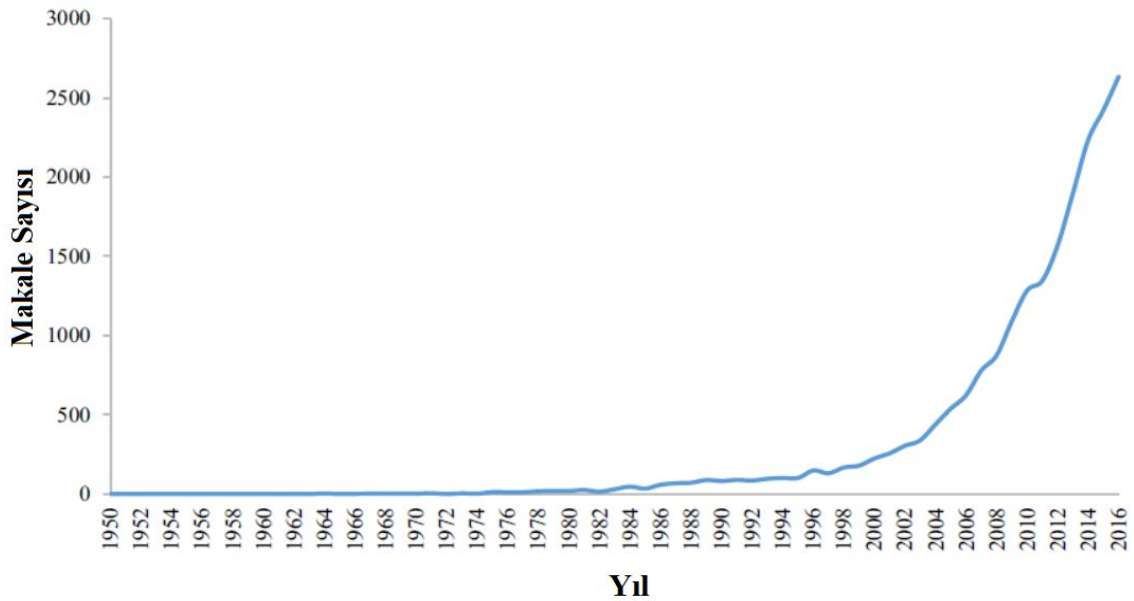
ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. IPN terminolojisi	11
Çizelge 2.2. Hidrojellerin sentezinde uygulanan yöntemler	18
Çizelge 2.3. Çeşitli kimyasal ve fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojellerin uygulama alanları	24
Çizelge 4.1. Aam, FA ve TA ile yapılan deney sonuçları.....	36
Çizelge 4.2. Aam/NVP hidrojellerinin hazırlanmasında kullanılan madde miktarlar	37
Çizelge 4.3. Aam/NVP/PEG Yarı-IPN hidrojellerinin hazırlanmasında kullanılan madde miktarları	38
Çizelge 5.1. Farklı monomer miktarlarına göre Aam/NVP hidrojellerinin şişme deneyi ölçümleri	41
Çizelge 5.2. Aam/NVP hidrojelleri için yapılan deneylere göre kese darası ve kuru jel kütleleri.....	42
Çizelge 5.3. Farklı PEG miktarlarına göre Aam/NVP/PEG hidrojellerinin şişme deneyi ölçümleri.....	43
Çizelge 5.4. Aam/NVP/PEG hidrojelleri için yapılan deneylere göre kese darası ve kuru jel kütleleri	43
Çizelge 5.5. Aam/KHümat, Aam/NVP/KHümat ve Aam/NVP/PEG/KHümat hidrojellerinin şişme deneyi ölçümleri	44
Çizelge 5.6. Hidrojeller için yapılan deneylere göre kese darası ve kuru jel kütleleri.....	45
Çizelge 5.7. Sentezlenen hidrojellerin TGA sonuçları	47
Çizelge 5.8. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinin adsorpsiyonu için parametreler ve ölçüm sonuçları..	52
Çizelge 5.9. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojeli S/N değerlerinin ilişkilendirilmesi ile elde edilen ANOM çizelgesi.....	52
Çizelge 5.10. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelinin adsorpsiyonu için parametreler ve ölçüm sonuçları	54
Çizelge 5.11. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojeli S/N değerlerinin ilişkilendirilmesi ile elde edilen ANOM çizelgesi.....	54

1. GİRİŞ

Günlük hayatın ve endüstriyel alanın birçok bölümünde kullanılan malzemelerin üretiminde polimerler büyük önem taşımaktadır. Bir ürün olarak tasarlanan polimer malzemeler, çeşitli sıcaklıklar ve diğer çevresel koşullar altında kararlı yapısını ve morfolojik özelliklerini koruyamamaktadırlar. Bu nedenle araştırmacılar uyarı-cevap polimerleri adıyla da bilinen akıllı polimerler üzerine yoğunlaşmaktadırlar. Sıcaklık, pH, elektriksel alan, iyonik kuvvet gibi çevresel uyaranlara karşı hacimlerini veya diğer özelliklerini (optik veya elektriksel vb.) değiştirerek cevap verebilen polimerik yapılar, akıllı polimerler olarak adlandırılmaktadır (Zhang ve ark., 2005).

Son yıllarda gelişen teknolojinin etkisiyle süper emiciler, sensörler, ayırma membranları gibi çeşitli uygulamalar için kullanılan, akıllı bir polimer olan hidrojellerin sentezine olan ilgi de artmaktadır (Alla ve ark., 2007). Hidrojellerin çok fonksiyonlu özelliklere sahip olması birçok alanda kullanılmalarını cazip kılmaktadır. Bu nedenle araştırmacıların teori ve uygulama çalışmalarında odak noktası haline gelmektedir (Ngadaonye ve ark., 2011). Hidrojeller, suda erimeyen fakat sulu ortamda kayda değer bir şekilde şişen ve bu özellikleriyle de endüstriyel alanda ümit vaat eden polimer türü olarak görülmektedir (Eid ve ark., 2012). Geçtiğimiz 66 yıl boyunca "hidrojel" anahtar sözcüğüyle ilişkili yayınlardaki artışı gösteren grafik Şekil 1.1'de verilmektedir (Mahinroosta ve ark., 2018).



Şekil 1.1. Geçtiğimiz 66 yıl boyunca "hidrojel" anahtar sözcüğüyle ilişkili yayınlardaki artışı gösteren eğri (Mahinroosta ve ark., 2018)

Büyük miktarlarda su veya biyolojik sıvıları absorplayabilen hidrojeller; kimyasal veya fiziksel olarak çapraz bağlı, üç boyutlu, hidrofilik, makromoleküler ağlar olarak tanımlanmaktadır (Murtezi, 2014). Hidrojellerin çoğu, sınırlı sayıda sentetik polimerler ve bunların metakrilik asit, akrilamid (Aam) ve N-izopropil akrilamid kopolimerleri gibi türevlerinden hazırlanmaktadır (Wang ve ark., 1999).

Bir kristalin alifatik amid olan Aam (C_3H_5NO), plastik ve poliakrilamid (PAam) gibi çeşitli polimerlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Bedade ve Singhal, 2018). Aam atık su arıtımı, kozmetik, kağıt, biyomedikal uygulamalar ve tekstil endüstrisi alanlarında kullanılan suda çözünen polimerlerden biridir. PAam ve türevleri serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmektedir (Liu ve Yi, 2018). Hidrojellerin sentezlenmesinde akrilamid kopolimerlerinden ve türevlerinden de yararlanılmaktadır.

Doğada amfifilik olan NVP; biyoyumluluğu, suda ve organik çözücülerde iyi çözünürlüğü, mükemmel film oluşumu ve yüzey aktif özellikleri nedeniyle bir model monomer olarak görülmektedir (Kurniawan ve Wang, 2017). NVP bu özelliklerin yanı sıra toksik olmayan bir monomerdur (Abhishek ve ark., 2018). Çalışmada, akrilamid ile birlikte kullanılarak kopolimer yapı oluşturulmuştur.

Hidrojeller hazırlanma yöntemlerine göre; homopolimer, kopolimer, interpenetrating network (IPN) ve yarı-interpenetrating network (yarı-IPN) olarak sınıflandırılmaktadır (Das, 2013). Yarı-IPN hidrojellerin ağ yapısında hem doğrusal hem de çapraz bağlanmış polimerik zincirler bulunmaktadır (Hosseinzadeh ve Alijani, 2014). Çalışma kapsamında yarı-IPN yapı oluşturmak için Aam esaslı, NVP ile çapraz bağlanmış kopolimer yapıya polietilen glikol (PEG) ilave edilmiştir.

Doğada aromatik olarak bulunan potasyum hümat (K-Humat), bol miktarda karboksilik ve fenolik grup içeren linyit (kahverengi kömür)lerden elde edilmektedir. Kimyasal reaksiyonlar, biyolojik aktivite ve pH tamponlamasını artırmaktadır (Shahid ve ark., 2012).

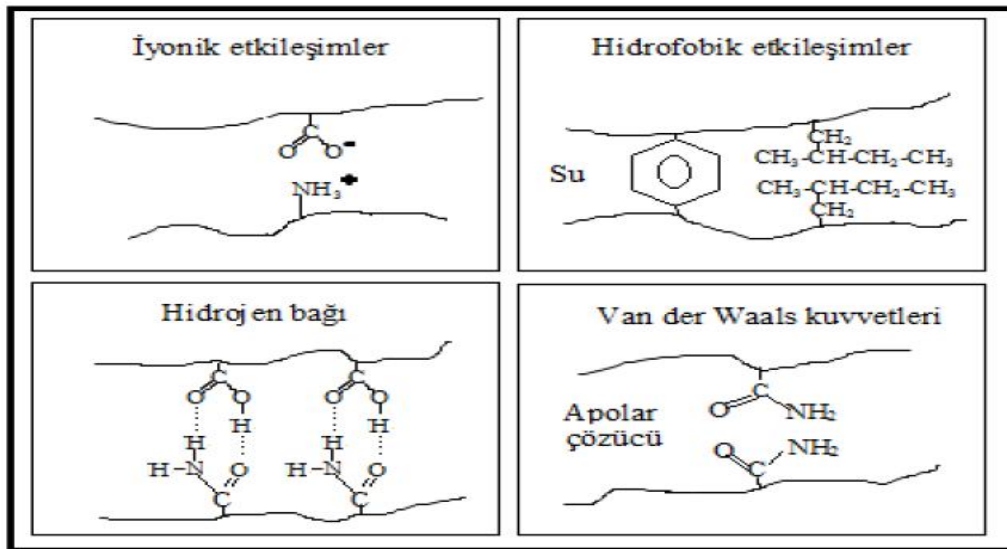
Bu çalışmanın amacı Aam esaslı, NVP ile çapraz bağlanmış hidrojel elde etmek ve elde edilen yapıya farklı miktarlarda PEG ilavesi ile yarı-IPN yapı oluşturularak meydana gelen hidrojellerin şişme analizlerini, karakterizasyon ve termal analizlerini gerçekleştirmektir. En yüksek şişme analizi gösteren hidrojele dolgu maddesi eklendikten sonra gerekli analizleri gerçekleştirmek ve analiz sonuçlarını tartışarak uygun görülen uygulama alanında elde edilen yeni hidrojellerin adsorpsiyon performanslarını ölçmektir.

2. HİDROJELLER

Çevrelerindeki küçük değişikliklere karşı duyarlılıklarından dolayı uyarı-cevap polimerleri (akıllı polimerler) olarak adlandırılan hidrojeller, çapraz bağlı polimerik ağlardır (Philippova, 2000). Literatürde hidrojel adıyla bilinen hidrofilik jeller, sulu ortamda çözünmeyen, şişebilen ve şişme sonrası büyük hacimlerini muhafaza edebilen polimerik malzemelerdir (Özyürek ve ark., 2002). Yüksek miktarda su depolama kapasitesine sahip olması, yumuşak ve akıllı olması hidrojelleri benzersiz malzemeler haline getirmektedir (Philippova, 2000).

Hidrojellerin suyu absorplama yeteneği, polimer iskeletine bağlı hidrofilik fonksiyonel gruplardan kaynaklanırken, çözünme direnci ise ağ zincirleri arasındaki çapraz bağlardan kaynaklanmaktadır (Philippova, 2000). Kendi bünyesinde suyu tutması, esas olarak polimerik ağdaki amino ($-NH_2$), hidroksil ($-OH$) ve karboksil ($-COO$) hidrofilik grupların varlığına bağlı olarak ortaya çıkmasını sağlamaktadır (Özyürek ve ark., 2002).

Hidrojellerin üç boyutlu yapısı kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşmektedir. Bu etkileşimler Şekil 2.1’de sunulmaktadır. Hidrofobik etkileşimler, fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimler olduğundan jelin şişme davranışını doğrudan etkilememektedir (Akalin, 2011).



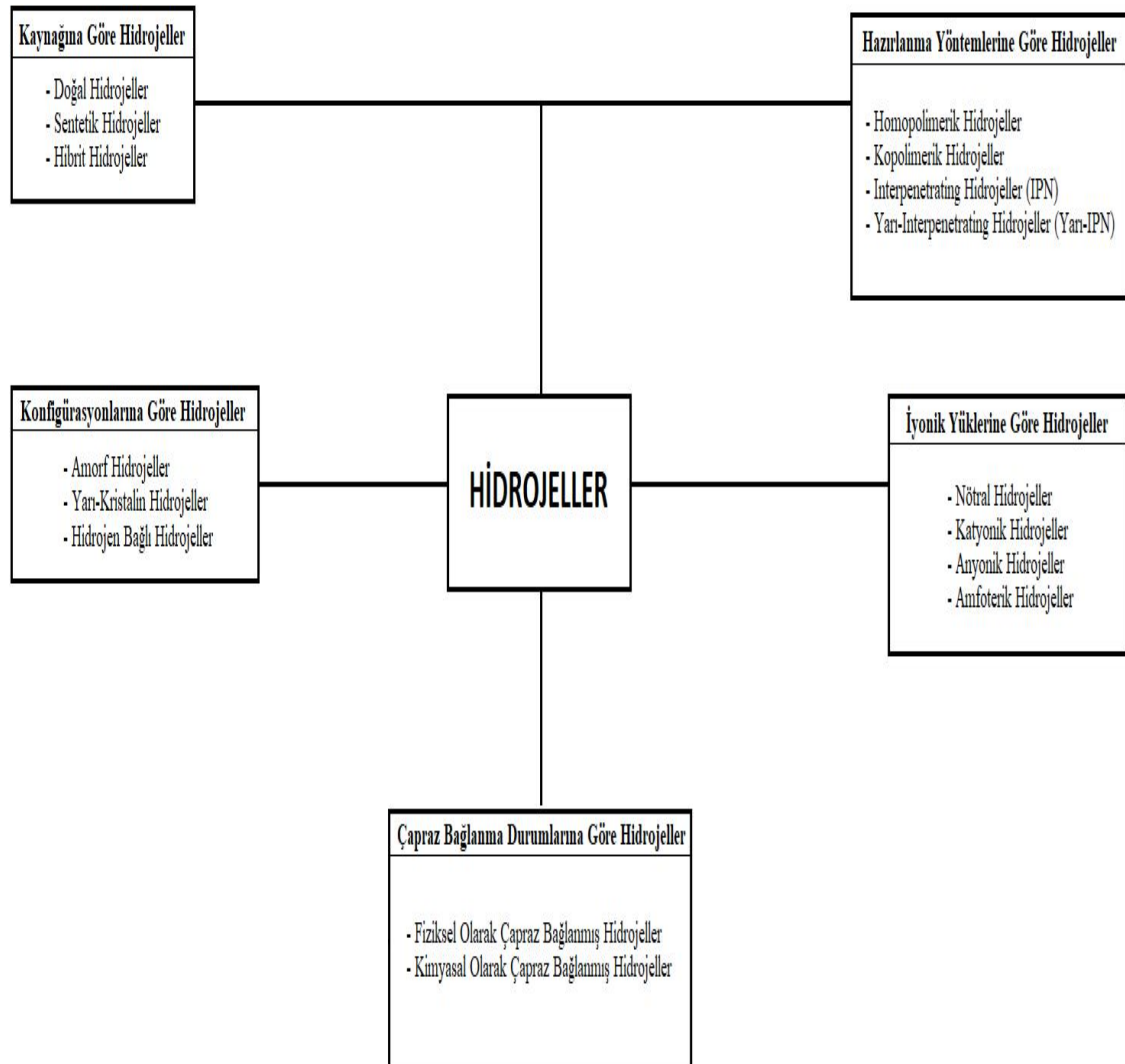
Şekil 2.1. Hidrojellerin moleküler etkileşimlerinin sistematik olarak gösterimi (Özcan, 2014)

Hidrojeller, tıp alanları, çevre alanları, sensörler, ayırma ve arıtma süreçleri dahil olmak üzere çeşitli alanlarda geniş bir uygulama alanına sahiptir (Philippova, 2000).

Hidrojellerin spesifik özellikleri, kullanılan monomerlerin türü, hazırlanma yöntemi, çapraz bağlanma durumu gibi birçok farklı oluşuma göre değişmesi nedeniyle belirli sınıflandırmalar altında sunulmaktadır.

2.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller fiziksel özelliklerine, kaynağına, hazırlanma yöntemlerine, iyonik yüklere ve çapraz bağlanma özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. (Ullah ve ark., 2015). Hidrojellerin sınıflandırılması Şekil 2.2’de verilmiştir. Bilim adamlarının ciddi biçimde üzerinde durduğu ve önemsedığı hidrojel sınıflandırması esas alınmıştır.



Şekil 2.2. Hidrojellerin sınıflandırılması

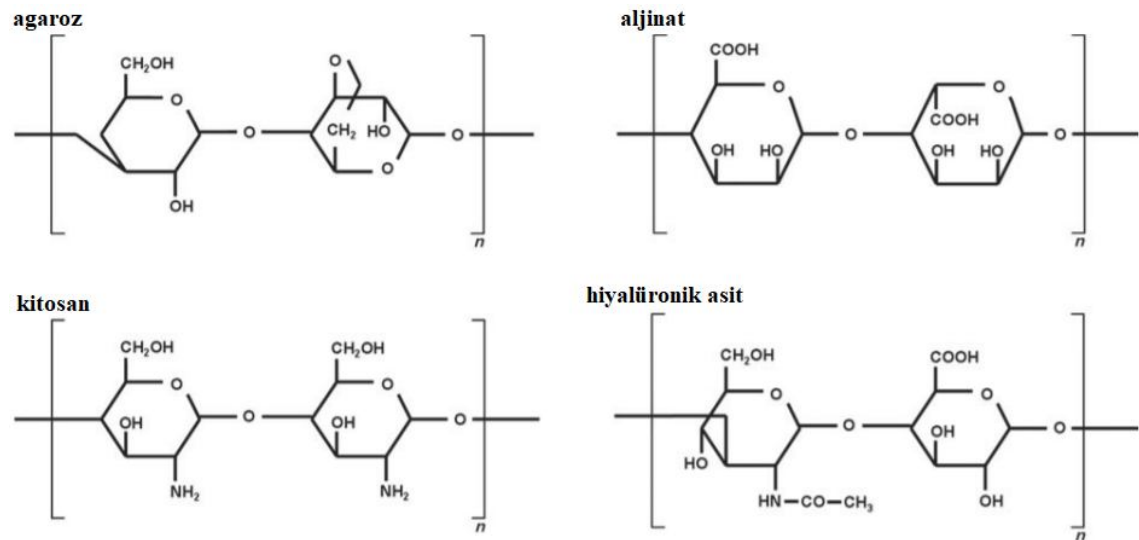
2.1.1. Kaynağına göre hidrojel

Kaynağına göre hidrojel, doğal, sentetik ve hibrit olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır (Ahmed, 2015).

2.1.1.1. Doğal hidrojel

Doğal kökenli hidrojel, kollajen, jelatin, fibrin benzeri proteinler gibi doğal polimerler ve hiyalüronik asit, kitosan, dekstran, aljinat, vb. gibi polisakkaritler kullanılarak sentezlenmektedir. Doğal hidrojel, biyolojik olarak parçalanabilmekte ve hücrel aktiviteyi desteklemektedirler. Aynı zamanda yüksek biyouyumluluk, içsel hücrel etkileşimler, biyo-bozunabilirlik ve düşük toksisite gibi avantajlar sağlamaktadır. Fakat bu avantajlarının yanı sıra yetersiz mekanik mukavemet ve immün inflamatuvar yanıtlar gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Ayrıca hayvandan elde edilen materyaller virüslere veya diğer patojenlere neden olabilmektedir.

Uygulama alanları arasında doku mühendisliği, kırıkta rejenerasyonu, yara sargı malzemesi ve kontrollü ilaç salınımı vb. alanlar bulunmaktadır (Singhal ve Gupta, 2015).



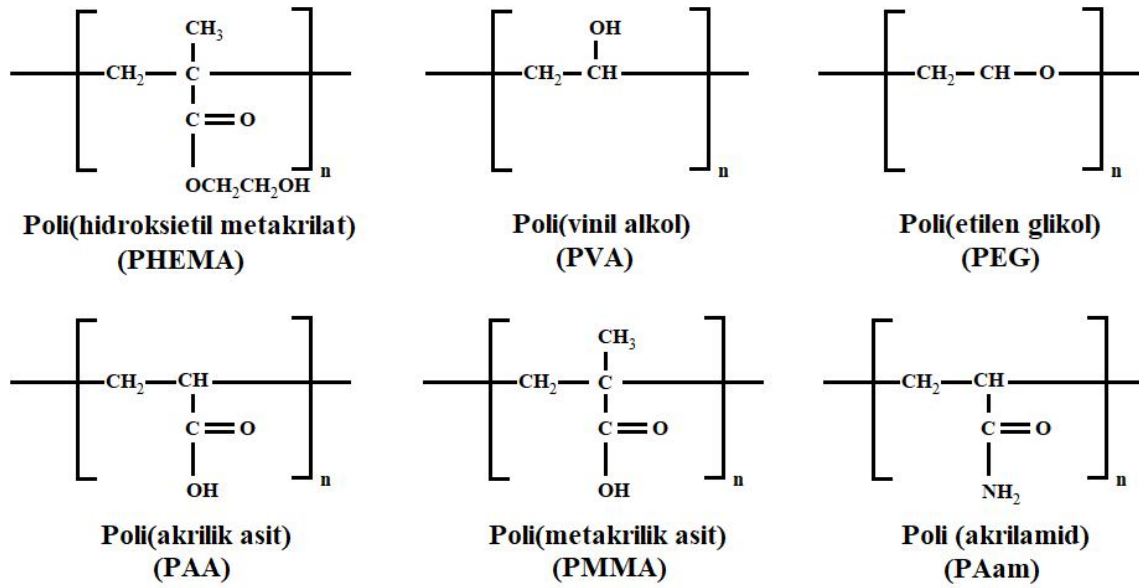
Şekil 2.3. Doğal kökenli hidrojel için kullanılan agaroz, aljinat (b-D-mannuronik asit ve a-L-guluronik asit birimi ile gösterilen), kitosan ve hiyalüronik asit örnekleri (Ahearne, 2014)

Örnek olarak, poli (diaseton akrilamid) ile aşıllı doğal kauçuktan, çapraz bağlama maddesi olarak glutaraldehit kullanılarak lateks filmler halinde doğal hidrojel sentezlenmesi verilmektedir (Thongnuanchan ve ark., 2018).

2.1.1.2. Sentetik hidrojel

Sentetik hidrojel, monomerlerin kimyasal polimerizasyonu ile hazırlanmaktadır. Sentetik monomerlerden, homopolimerik, kopolimerik, IPN ya da yarı-IPN hidrojel elde edilmektedir. Sentetik hidrojel, yığın polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu veya ters süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak sentezlenmektedir.

PEG-PLA-PEG ve PVA'ya dayanan hidrojel, sentetik hidrojelere örnek olarak verilmektedir. Bu hidrojellerin başlıca avantajları, seri üretim sırasında hassas kontrol sağlamaları ve geniş bir özellik yelpazesi vermesi için uyarlanabilmeleridir. Düşük immünojenisiteye bağlı olarak, sentetik hidrojel biyolojik patojenler veya kirlenmeler riskini en aza indirmektedir. Dezavantajları arasında düşük biyo-bozunabilirlik ve çapraz bağlayıcı veya sentez ortamından toksik maddelerin eklenme olasılığının bulunması gösterilmektedir (Singhal ve Gupta, 2015).



Şekil 2.4. Çeşitli uygulamalarda kullanılan bazı sentetik hidrojel örnekleri (Lensen, 2011)

İşlet hücre kapsülleme ve transplantasyonu için sentetik PEG tabanlı hidrojel modellerinin geliştirilmesi üzerine Weaver ve ark. (2018) yapmış olduğu çalışma, sentetik hidrojelere örnek olarak gösterilmektedir.

2.1.2. Hazırlama yöntemlerine göre hidrojeller

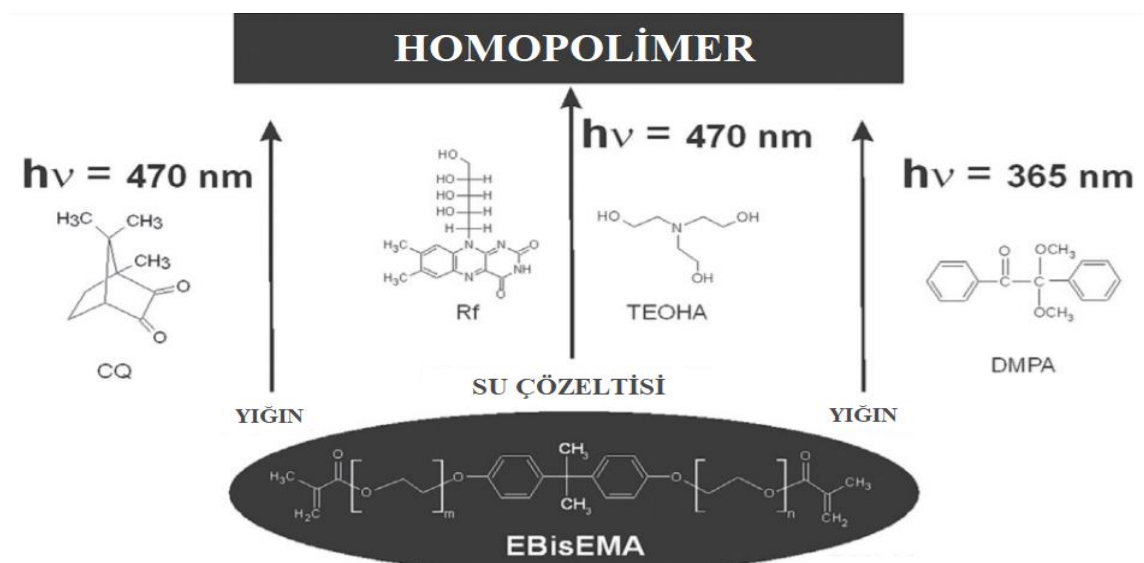
Hazırlama yöntemlerine göre hidrojeller homopolimer, kopolimer, IPN, yarı-IPN hidrojeller olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır.

2.1.2.1. Homopolimer hidrojeller

Homopolimer hidrojeller yalnızca hidrofilik monomerlerden türetilen polimerik ağ yapı ile elde edilmektedir (Vashist ve Ahmad, 2013). Monomerin yapısına ve polimerizasyon tekniğine bağlı olarak, çapraz bağlı bir iskelet yapısına sahip olabilmektedir (Ullah ve ark., 2015).

Örneğin, homopolimerler ve bunların kombinasyonları, poli (akrilik asit) (PAA) hidrojelleri oluşturmak üzere, glutaraldehid ile PVA ağları veya etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) oluşturarak kimyasal olarak çapraz bağlanabilmektedir (Slaughter ve ark., 2009). Ayrıca poli (2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA), poli (gliseril metakrilat), poli (3-hidroksipropil metakrilat) içeren poli (hidroksi alkil metakrilat)' lar bu tür hidrojellere verilebilecek örneklerdendir (Özcan, 2014).

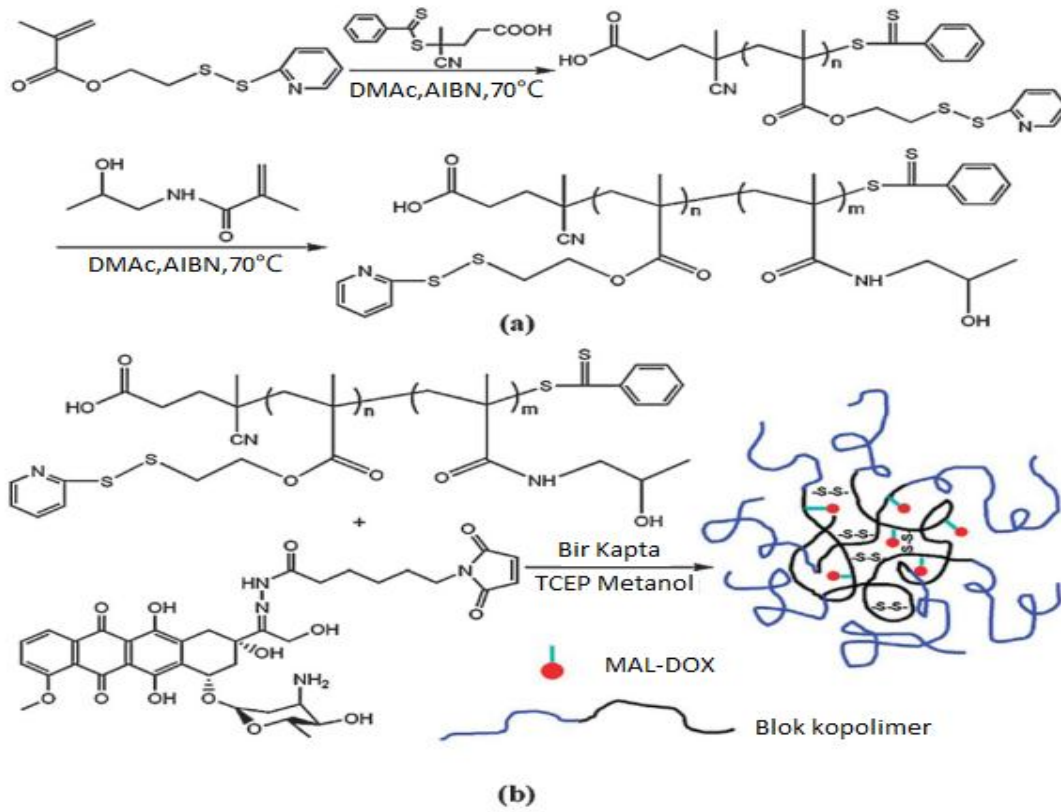
Yüksek oranda alifatik eter bağları içeren, suda çözünebilir dimetakrilat monomerine (EBisEMA) dayanan, Asmussen ve ark. (2017) tarafından sentezlenen hidrojel, homopolimer hidrojellere örnek olarak verilmiştir. EBisEMA monomerinden türetilen hidrojinin hazırlanması için kullanılan yöntemler Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. EBisEMA monomerinden türetilen hidrojinin hazırlanması için kullanılan yöntemler (Asmussen ve ark., 2018)

2.1.2.2. Kopolimer hidrojjeller

Kopolimerik hidrojjeller, en az birinin doğada hidrofilik olduğu iki veya daha fazla tür monomerden oluşmaktadır (Ullah ve ark., 2015). Polimer zinciri boyunca rastgele, blok veya alternatif bir şekilde düzenlenebilmektedir (Ahmed, 2015). Poli (N-izopropilakrilamid) (pNiPAAm) ve kopolimerlerine dayanan hidrojjeller, en yoğun incelenen sistemler olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.7. (a) Poli (N- (2-hidroksi propil) metakrilamid) ve hidrofobik poli (2- (2-piridildisülfid) -etil metakrilat) içeren blok kopolimerlerin sentezi (b) DOX-konjuge çapraz bağlanmış misellere tek adımlı dönüştürme (Zhang ve ark., 2012) □

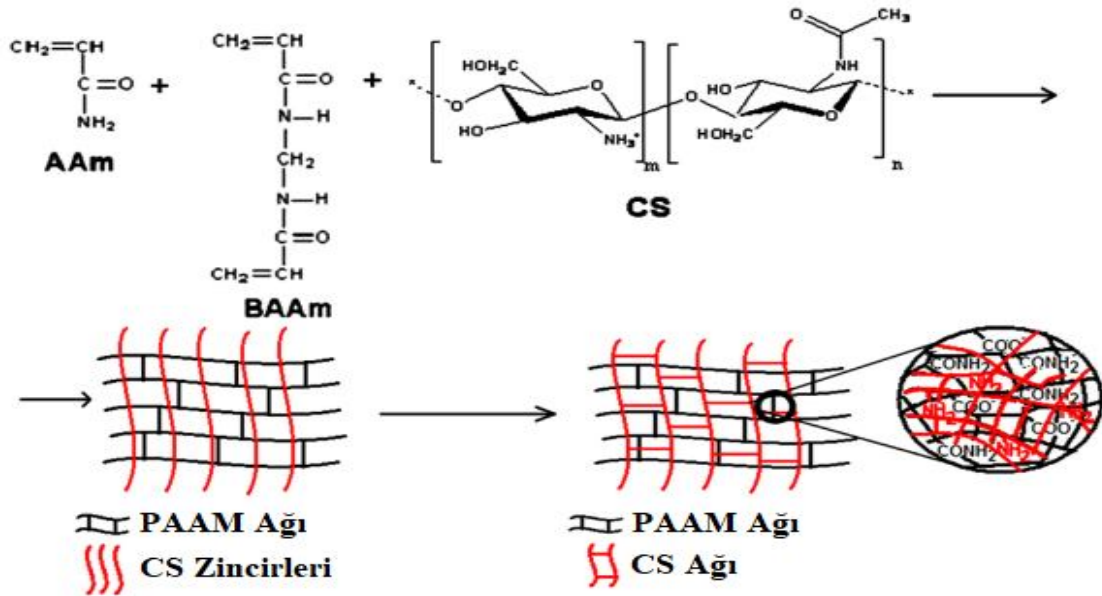
Örnek olarak, N-izopropil akrilamid (NiPAam) monomerinin çapraz bağlı PVA üzerine aşılmasıyla termosensitif kopolimer hidrojjellerin sentezlenmesi verilebilmektedir (Ozbas ve ark., 2018). Glikoz oksidaz içeren poli (etilen glikol) aşıllanmış katyonik kopolimer hidrojjellerin sentezlenmesi de literatürde bulunan örnekler arasındadır (Podual ve ark., 2000).

2.1.2.3. IPN (interpenetrating network) hidrojeller

IPN hidrojeller, çapraz bağlı polimerlerin “alaşımlarıdır”. Bunlardan en az biri, aralarında herhangi bir kovalent bağ olmaksızın, diğerinin hemen varlığında sentezlenmekte ve çapraz bağlanmaktadır.

Polimerlerin kombinasyonlarıyla yeni bir profil oluşturularak, gelişmiş çok bileşenli polimerik sistemler elde edilmektedir. IPN hidrojelleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- (i) Eşzamanlı IPN, her iki ağın başlatıcıları karıştırıldığında ve iki ağ aynı zamanda zincirleme ve kademeli polimerizasyon gibi bağımsız, engelleyici olmayan yöntemler kullanılarak sentezlenen yapılardır.
- (ii) Sıralı IPN, bir çapraz bağlayıcıyla veya çapraz bağlayıcı olmadan monomer, başlatıcı ve aktivatörün karışımını içeren bir çözeltiye sentezlenmiş tek ağ hidrojelini uygulanarak yapının şişmesiyle polimerize edilen yapılardır (Dragan, 2014).



Şekil 2.8. Kitosan (CS) ve PAam'den oluşan IPN hidrojellerinin oluşumunun şematik gösterimi (Dragan, 2014)

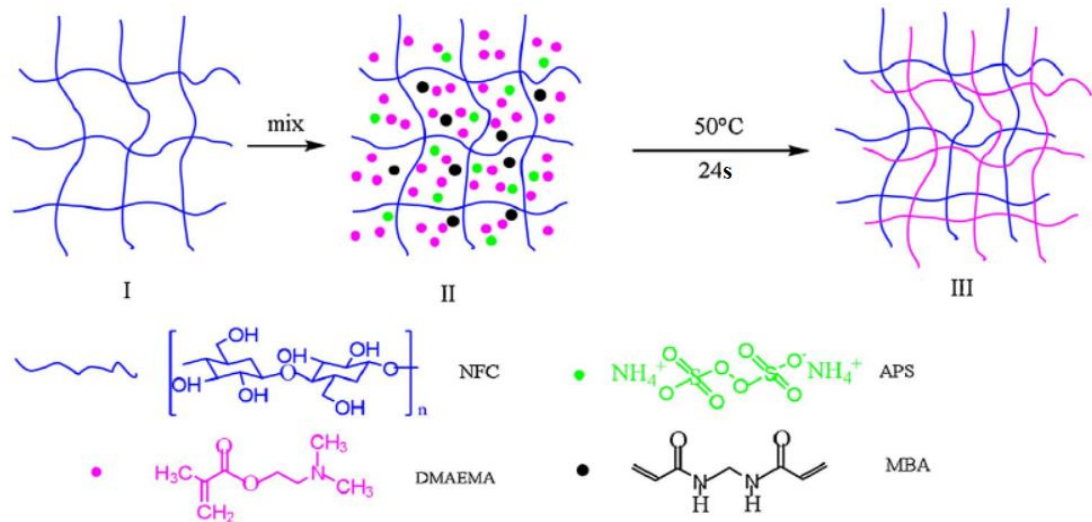
Topolojik bakış açısından IPN yapılar; polimer karışımları, blok ve graft kopolimerler, AB çapraz bağlanmış kopolimerler, iyonomerik karışımlar ile yakından ilgilidir. Termoplastik IPN'ler, kimyasal (kovalent) çapraz bağlar yerine fiziksel çapraz bağlar içermektedir. Fiziksel çapraz bağlar blok kopolimerleri, iyonomerler veya yarı

kristalli polimerlerden oluşturulabilmektedir. Çizelge 2.1 IPN yapısını ve morfolojisini tanımlamak için kullanılan bazı terminolojiyi özetlemektedir (Sperling, 1981).

Çizelge 2.1. IPN terminolojisi (Sperling, 1981)

Tanım	Terim
Kimyasal çapraz bağlar	İki veya daha fazla zinciri birbirine bağlayan kovalent bağlar
Fiziksel çapraz bağlar	Kristaliniteden, blok kopolimer alanlarından veya iyonomer alanlarından kaynaklanan iki veya daha fazla zincire bağlanan kovalent olmayan bağlar.
Polimer ağı	Kimyasal veya fiziksel çapraz bağlarla bağlantılı zincirlerin üç boyutlu yapısı
IPN	Birbirinin hemen varlığında polimerize olan ve / veya çapraz bağlanmış iki polimer ağı (kimyasal bağlar)
Termoplastik IPN	Kimyasal bağlar yerine fiziksel olarak çapraz bağlanan IPN hidrojeller
Faz	Bir sistemin belirli bir kısmı, homojen ve diğer sınırlardan farklı sınırlarla fiziksel olarak ayrılmıştır.
Interpenetrating fazları, kitleme fazları, eş zamanlı fazlar, çift faz sürekliliği	Her biri uzayda sürekli olan, her biri numune boşluğunun tüm bölümlerine temas eden iki faz

Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının uzaklaştırılması için Nanoselüloz/Poly (2-dimetilaminoetil metakrilat) hidrojellerinin sentezlenmesi, IPN hidrojellere örnek olarak gösterilmektedir. Nanofibrile edilmiş selüloz (NFC) ve poli (2-dimetilaminoetil metakrilat) (PDMAEMA) bazlı IPN hidrojelleri, serbest radikal polimerizasyonu yoluyla çapraz bağlanarak hazırlanmıştır. NPIH adı verilen IPN hidrojelinin sentezlenmesi Şekil 2.9'da verilmiştir (Li ve ark., 2018).



Şekil 2.9. NPIH sentez yolu (Li ve ark., 2018)

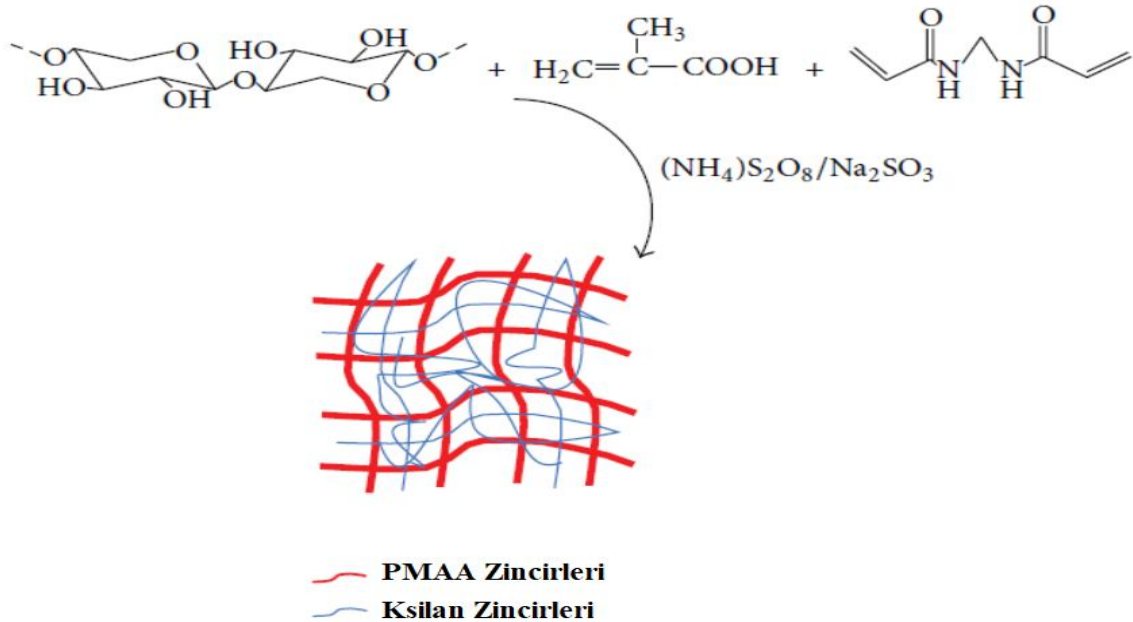
IPN hidroojeller genellikle iki çapraz bağlı polimerin karışımından elde edilirken, yarı-IPN hidroojeller bir polimerin çapraz bağlı ve diğer polimerin lineer olduğu karışımlardan elde edilmektedir (Obiweluozor ve ark., 2018).

2.1.2.4. Yarı-IPN (semi-interpenetrating network) hidroojeller

Bir doğrusal polimerin, aralarında herhangi bir kimyasal bağ olmaksızın başka bir çapraz bağlı ağa nüfuz etmesi yarı-IPN yapıyı oluşturmaktadır (Ullah ve ark., 2015). Yarı-IPN hidroojellerde, IPN hidroojellerde olduğu gibi, her iki ağın da çapraz bağlanmış olması gerekmemektedir (Peppas ve ark., 2012).

Yarı-IPN hidroojeller, modifiye edilebilir gözenek boyutu ve yavaş ilaç salımı gibi faydalar sağlarken, kısıtlayıcı iç içe geçmiş elastik ağın yokluğuna bağlı olarak pH veya sıcaklığa hızlı kinetik tepki oranlarını etkili bir şekilde koruyabilmektedir (Ullah ve ark., 2015).

Ksilan/Poli (Metakrilik Asit) esaslı yarı-IPN hidroojeli örnek olarak verilmektedir. Ksilan/Poli (Metakrilik Asit) esaslı yarı-IPN hidroojeli mükemmel pH duyarlılığı ve şişme tersinirliği göstermektedir (Sun ve ark., 2016). Şekil 2.10'da ksilan/PMAA yarı-IPN Hidrojelinin sentezi için önerilen mekanizma verilmektedir.



Şekil 2.10. Ksilan/PMAA yarı-IPN hidrojel sentezi için önerilen mekanizma (Sun ve ark., 2016)

2.1.3. Konfigürasyonlarına göre hidrojeller

2.1.3.1. Amorf hidrojeller

Amorf hidrojellerde polimer zincirleri rastgele düzenlenmiştir (Vashist ve Ahmad, 2013). Amorf hidrojeller genellikle kütle polimerizasyonu ile rastgele çapraz bağlanmış polimer zincirlerinden oluşan ve yavaş şişme gösteren yapılara sahip olmaktadır (Kasapoğlu, 2013).

Gümüş nanopartikül yüklü enfekte yaralar için geliştirilen karboksimetilselüloz amorf hidrojellere örnek olarak verilebilmektedir (Das ve ark., 2015).



Şekil 2.11. (a) 120 dk boyunca 100 $\square$ 'de hazırlanan 50 ppm SNP içeren SNP-CMC, (b) kontrol jeli (Das ve ark., 2015)

2.1.3.2. Yarı-kristalin hidrojeller

Yarı-kristal hidrojeller, düzenli makromolekül zincirlerinin yoğun olduğu, amorf ve kristal fazların kompleks karışımıdır (Ahmed, 2015; Özcan, 2014).

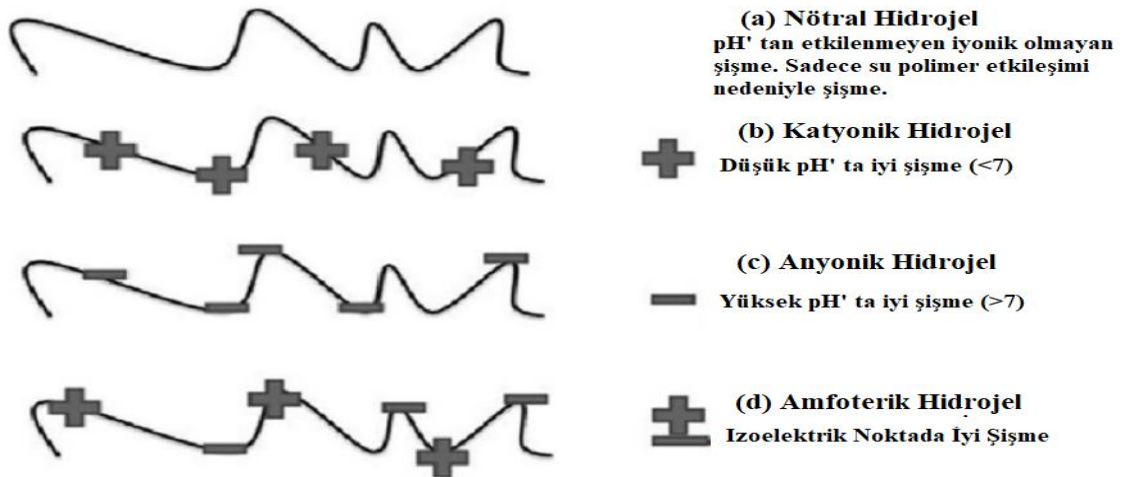
Örnek olarak, PVA'ya fotopolimerizasyon yoluyla çapraz bağlanmış bir makromer oluşturmak için akrilat grupları ile modifiye edilerek yarı-kristalin hidrojellerin oluşturulması verilebilmektedir (Martens ve Anseth, 2000).

2.1.3.3. Hidrojen bağı yapılar

Üç boyutlu ağ yapı hidrojen bağları ile oluşmaktadır (Özcan, 2014). Hidrojen bağları ikincil bağlar olduklarından, genellikle uygun koşullarda H, O ve N arasında oluşmaktadır. Sıcaklık artışı, pH değişimi vb. gibi sert koşullarda varlığını sürdürmektedir

2.1.4. İyonik yüklerine göre hidrojeller

İyonik yüklerine göre hidrojeller nötral (noniyonik) hidrojeller, katyonik hidrojeller, anyonik hidrojeller, amfoterik hidrojeller olmak üzere dört grupta incelenmektedir. İyonik hidrojellerin şişmesi, iyonik zincirlerin ayrışma derecesini belirleyen sulu ortamın pH'ı tarafından yönetilmektedir.



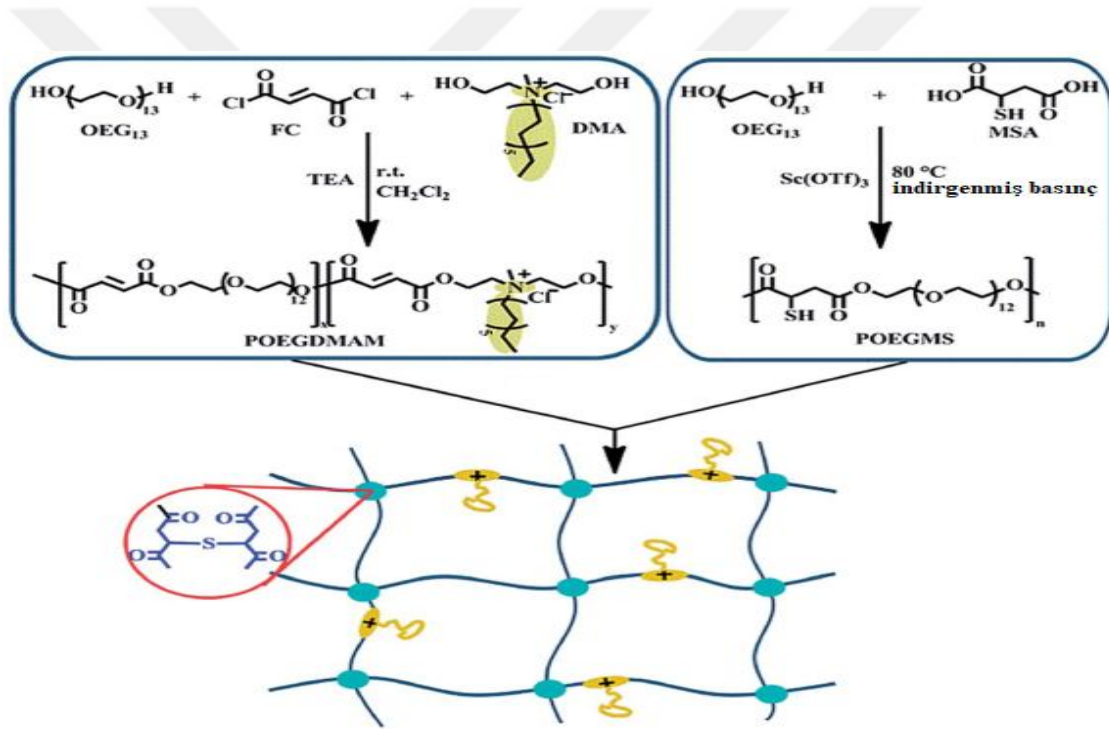
Şekil 2.12. Elektrik yükünün varlığına bağlı olarak farklı hidrojellerin şematik gösterimi (a) nötral (b) katyonik (c) anyonik (d) amfoterik modifiye hidrojeller (Singhal ve Gupta, 2015)

2.1.4.1. Nötral (noniyonik) hidrojeller

Nötral veya noniyonik hidrojellerin omurgalarında veya yan gruplarında herhangi bir elektriksel yük bulunmamaktadır (Singhal ve Gupta, 2015). Eşit sayıda pozitif ve negatif iyonlar bulundurmaktadır. Genel olarak, nötral hidrojinin polimer matrisi boyunca sabit iyonların oldukça muntazam bir konsantrasyon dağılımına sahip olduğu varsayılmaktadır (Mahinroosta ve ark., 2018). Nötral hidrojeller, sulu ortamda sadece su-polimer etkileşimleri nedeniyle şişmektedir. Nötral hidrojel örnekleri arasında PAam, poli hidroksietil metakrilat, PVA ve PEG bulunmaktadır (Singhal ve Gupta, 2015).

2.1.4.2. Katyonik hidrojeller

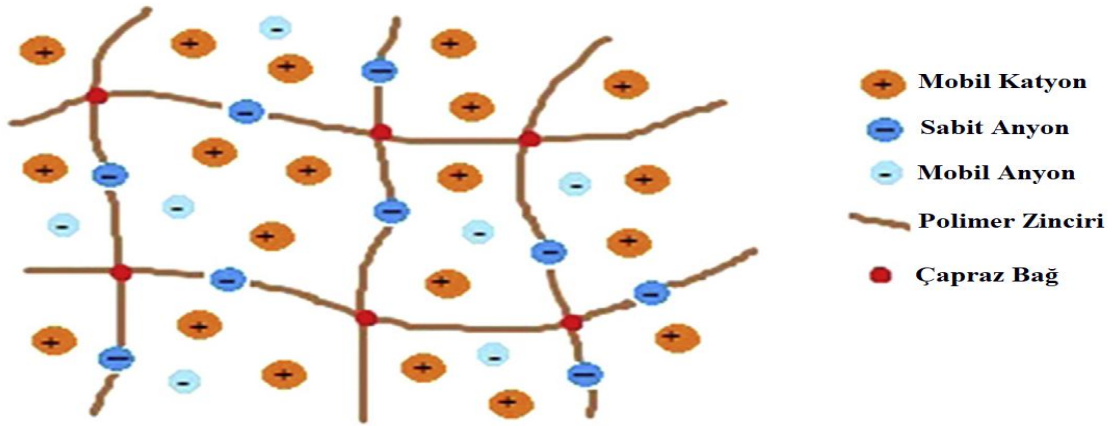
Katyonik hidrojeller sabit pozitif iyonları içermektedir. Zincir ayrışımı düşük pH değerlerinde tercih edildiği için asidik ortamlarda üstün şişme göstermektedirler (Singhal ve Gupta, 2015). Katyonik hidrojeller, elektrostatik itme nedeniyle şişmeyi arttıran amin grupları gibi asılı gruplar içermektedir (Ullah ve ark., 2015). Katyonik hidrojellerin sentezinde kullanılan monomerlere örnek olarak, vinil piridin, aminoetil metakrilat, dietilaminoetil metakrilat ve dimetilaminoetil metakrilat verilmektedir (Singhal ve Gupta, 2015). Ayrıca, N-izopropilakrilamid esaslı termosensitif hidrojeller olan (NIPAAm) ve (3-akrilamidopropil) trimetilamonyum klorür (APTMCl) katyonik hidrojellere örnek olarak verilebilmektedir (Vashist ve Ahmad, 2013).



Şekil 2.13. Katyonik hidrojellerin sentezi (Du ve ark., 2014)

2.1.4.3. Anyonik hidrojeller

Anyonik hidrojeller Şekil 2.14'te gösterildiği gibi omurgasında negatif yük taşımaktadır. Bu hidrojeller yüksek pH değerlerinde daha fazla ayrışmaktadır ve böylece üstün şişme özellikleri göstermektedir (Singhal ve Gupta, 2015). Anyonik hidrojellerin yapılarında, karboksilik veya sülfonik asit gibi asılı gruplar bulundurması, çevresel pH etkisiyle deprotonasyon meydana gelerek hidrojelın şişme kapasitesini artırmaktadır (Ullah ve ark., 2015).

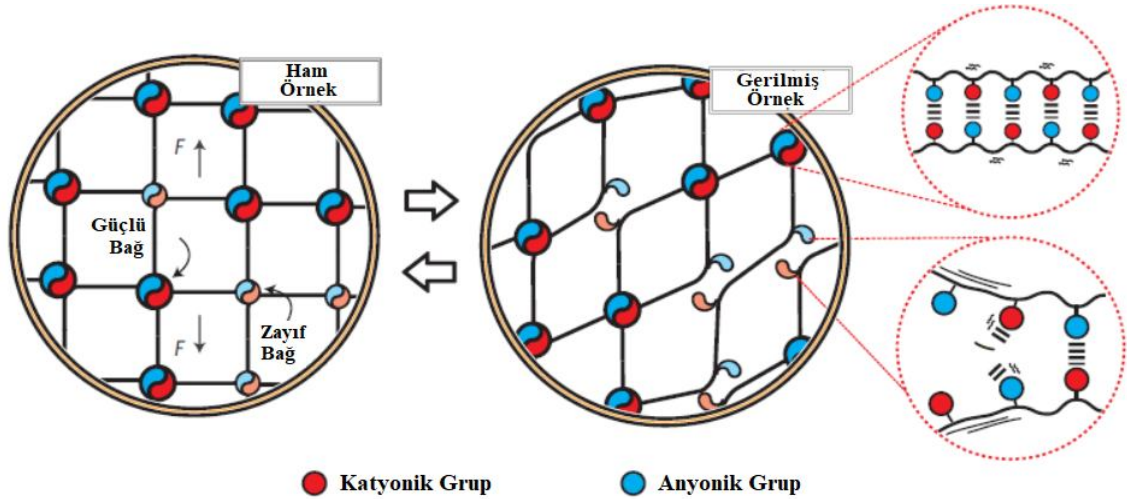


Şekil 2.14. Anyonik hidrojenlerin şematik yapısı (Mahinroosta ve ark., 2018)

2.1.4.4. Amfoterik hidrojenler

Amfoterik hidrojenler polimer zincirinde negatif ve pozitif elektriksel yük taşımaktadır. Her yapısal tekrarılma ünitesinde hem asidik hem de bazik gruplar içermektedir. Bu yükler izoelektrik noktada dengelenmiştir. Bu tür hidrojenlerin pH'ında hafif bir değişiklik, genel iyonik özelliklerini değiştirebilmektedir.

N-izopropilakrilamid/[3- (metakrilamino) propil] dimetil (3-sülfopropil) amonyum hidroksit] hidrojel, amfoterik hidrojenlerin sentezi için bir monomer örneğidir (Singhal ve Gupta, 2015).



Şekil 2.15. Amfoterik hidrojenin fiziksel yapısı (Sun ve ark., 2013)

2.1.5. Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojenler

Hidrojenlerde çapraz bağlanma fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı bilimsel yaklaşımla açıklanmaktadır.

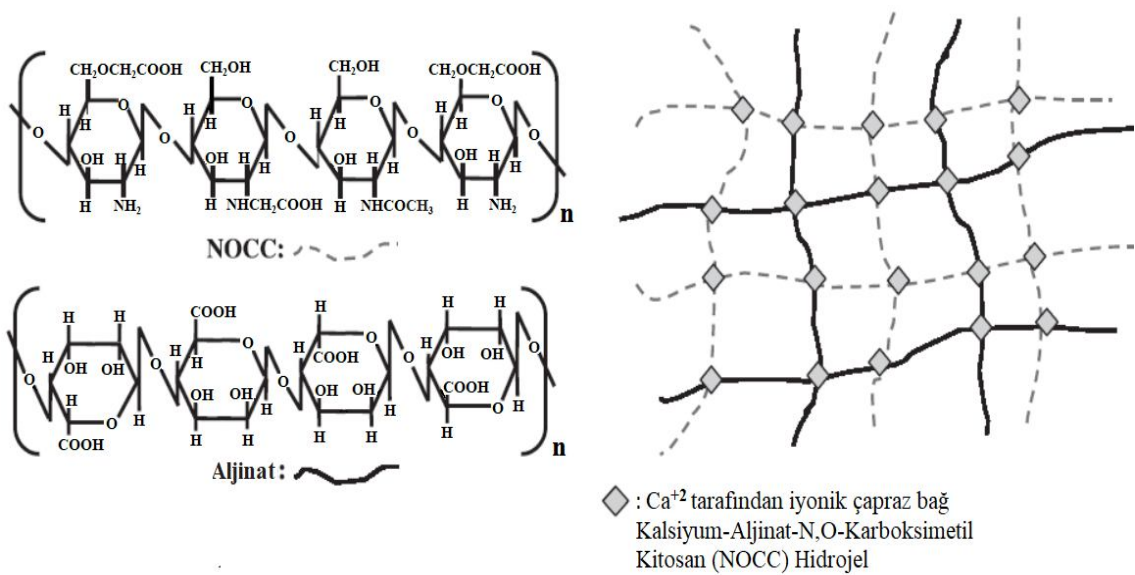
2.1.5.1. Fiziksel çapraz bağlanmış hidrojeller

Son yıllarda, fiziksel olarak çapraz bağlı jellere olan ilgi artmaktadır. Bunun ana nedeni, bu tür hidrojellerin hazırlanması için çapraz bağlama maddelerinin kullanılmasından kaçınılmasıdır. Çapraz bağlayıcılar sadece tutulacak maddelerin (örneğin proteinler, hücreler) bütünlüğünü etkilemekle kalmaz, aynı zamanda bu maddeler genellikle uygulanmadan önce jellerden çıkarılması/uzaklaştırılması gereken toksik bileşiklerdir (Hennink ve Nostrum, 2012).

Fiziksel hidrojeller homojen olmamaktadır. Moleküler dizilerdeki karmaşıklıklar veya iyonik yüklerle ilişkili alanlar homojensizlik yaratmaktadır. Ayrıca serbest zincir uçları veya zincir halkaları fiziksel hidrojellerdeki geçici ağ kusurlarını temsil etmektedir. (Hoffman, 2012).

Fiziksel olarak çapraz bağlanmış jeller oluşturmak için farklı yöntemler araştırılmaktadır. İyonik etkileşimlerle çapraz bağlanma, kristallendirme ile çapraz bağlanma, amfifilik blok ve aşı kopolimerlerinden fiziksel olarak çapraz bağlanma, hidrojen bağlarıyla çapraz bağlanma ve protein etkileşimleri ile çapraz bağlanma fiziksel çapraz bağlanmış hidrojelleri sentezleme yöntemleridir (Hennink ve Nostrum, 2012).

Protein ilaçlarının ağız yoluyla verilmesi için fiziksel olarak çapraz bağlanmış aljinat/N, O-karboksimetil kitosan hidrojellerinin sentezlenmesi, fiziksel çapraz bağlanmış hidrojellere örnek olarak verilmektedir (Lin ve ark., 2005).



Şekil 2.16. Kalsiyum-aljinat-NOCC hidrojellerinin fiziksel yapılarının şematik gösterimleri (Lin ve ark., 2005)

2.1.5.2. Kimyasal çapraz bağlanmış hidroojeller

Hidroojeller kovalent bağlarla kimyasal olarak çapraz bağlanabilmektedir (Salleh ve ark., 2018). Kovalent bağlanma polimer zincirleri ve çapraz bağlanma maddesi aracılığıyla gerçekleşmektedir (Ullah ve ark., 2015). Şişme kabiliyeti açısından, kimyasal olarak çapraz bağlanmış hidroojeller, fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidroojellerden daha yüksek su absorpsiyonuna sahip olmaktadır (Salleh ve ark., 2018).

Kimyasal çapraz bağlanmış hidroojeller, biyomedikal uygulamalarda sakıncalı olabilecek çapraz bağlayıcıların kimyasal kalıntılarını bulundurmaktadır. Kimyasal çapraz bağlanmış hidroojellerin sentezi için çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Radikal polimerizasyon ile çapraz bağlanma, fonksiyonel grupların kimyasal reaksiyonu ile çapraz bağlanma, yüksek enerji ışınlaması ile çapraz bağlanma, enzimler kullanılarak çapraz bağlama vb. kimyasal çapraz bağlanmış hidroojellerin sentezlenme yöntemleri olarak gösterilmektedir (Singhal ve Gupta, 2015).

Farklı derecelerde hidrolize (DH) sahip PVA hidroojellerinin, glutaraldehit (GA) ile kimyasal olarak çapraz bağlanarak sentezlenmesi, kimyasal olarak çapraz bağlanmış hidroojellere örnek olarak verilebilmektedir (Mansur ve ark., 2007).

2.2. Hidroojellerin Sentezi

Hidroojeller çeşitli tekniklerle sentezlenebilmektedir. Geleneksel olarak hidroojellerin hazırlanması için fiziksel çapraz bağlama ve kimyasal çapraz bağlama teknikleri kullanılmaktadır (Mahinroosta, 2018).

Çizelge 2.2. Hidroojellerin sentezinde uygulanan yöntemler

Fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidroojeller	-İyonik etkileşimlerle çapraz bağlama -Stereokompleks hidroojeller -Hidrojen bağlarıyla çapraz bağlama
Kimyasal olarak çapraz bağlanmış hidroojeller	-Radikal polimerizasyon ile çapraz bağlama -Fonksiyonel grupların kimyasal reaksiyonu ile çapraz bağlama -Radyasyonla çapraz bağlama

2.2.1. Fiziksel çapraz bağlama

Polimer zincirlerinin fiziksel çapraz bağlanması, çeşitli çevresel uyarıcılar (pH, sıcaklık, iyonik güç) ve çeşitli fizikokimyasal etkileşimler (hidrofobik etkileşimler, yük yoğunlaşması, hidrojen bağlama, stereo-kompleksasyon veya supramoleküler kimya) kullanılarak sağlanabilmektedir (Hoare ve Kohane, 2008).

Fiziksel çapraz bağlama ile hidrojellerin sentezlenmesinde birçok yöntem bulunmaktadır. Çalışma kapsamında iyonik etkileşimlerle çapraz bağlama, stereokompleks çapraz bağlama ve hidrojen bağlarıyla çapraz bağlama olmak üzere üç temel yöntem ele alınmıştır.

2.2.1.1. İyonik etkileşimlerle çapraz bağlama

1990'ların sonlarında fiziksel çapraz bağlanarak sentezlenen hidrojellere yeni bir yöntem olarak farklı yük kompleks oluşum adı altında iyonik etkileşimlerle çapraz bağlama yöntemi geliştirilmiştir (Singhal ve Gupta, 2015).

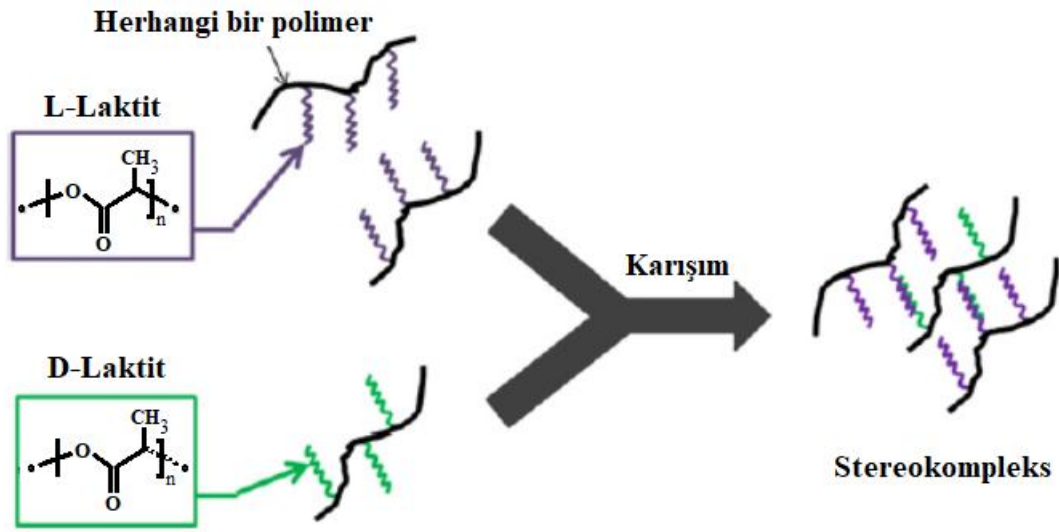
İyonik etkileşimlerle çapraz bağlama yöntemiyle sentezlenen hidrojeller; bir polimer veya küçük bir molekülün, karşıt yüklü polimere ilave edilerek Şekil 2.17'de gösterildiği gibi elde edilmektedir. Çapraz bağın oluşumu karşıt yüklerin etkileşimleri sayesinde gerçekleşmektedir (Hoare ve Kohane, 2008).



Şekil 2.17. Ters yüklü bir polimer veya bir karşı yüklü küçük molekül eklenerek iyonik etkileşimlerine dayanan fiziksel çapraz bağlanmış hidrojel mekanizmaları (Hoare ve Kohane, 2008)

2.2.1.2. Stereokompleks hidroojeller

Stereokompleksiyon, aynı kimyasal bileşime sahip olan ancak tamamlayıcı stereokimyaya sahip iki polimer arasındaki etkileşimleri içeren bir olgudur (Singhal ve Gupta, 2015). Stereokompleks hidroojeller Şekil 2.18’de şematik olarak gösterildiği gibi, L- ve D- stereokimya ile poli laktit blokları arasındaki güçlü etkileşimin kullanılmasıyla hazırlanmaktadır (Hoare ve Kohane, 2008).



Şekil 2.18. L- ve D- laktit polimer zincirleri arasındaki stereokompleksiyon yoluyla fiziksel çapraz bağlanmış hidrojel mekanizması (Hoare ve Kohane, 2008)

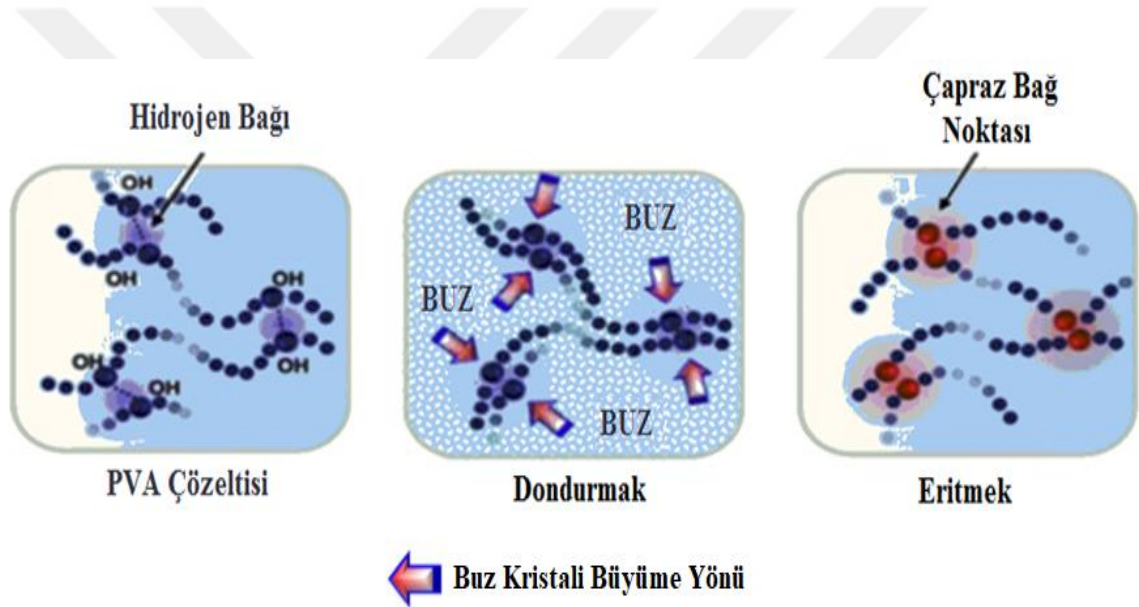
Stereokompleks hidroojellere, çapraz bağlı akrilatlanmış PEG/poli (laktit) hidroojelleri örnek olarak verilmektedir (Buwalda ve ark., 2017).

2.2.1.3. Hidrojen bağlarıyla çapraz bağlama

Hidrojen bağlaması, bir tür tersinir çapraz bağlama ile fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidroojelleri sentezlemek için farklı bir metot olarak uygulanmaktadır. Hidrojen bağları ikincil bağlar olduklarından, genellikle uygun koşullarda H, O ve N arasında oluşmaktadır. Bu bağlar, sıcaklık artışı, pH değişimi vb. gibi sert şartlar altında meydana gelmektedir. Hidrojen etkileşimleri belirli bir ortamda hidrojel şişmesinin artmasında veya azaltılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Örnek olarak Aam, AAc ve bütül metakrilat bazında kopolimer hidroojeller asidik ortamda çok yüksek bir şişme göstermektedir (Singhal ve Gupta, 2015).

Hidrojen bağlanma etkileşimleri, donma-çözme yoluyla (freeze-thawing cycles) hidrojellerin üretilmesi için kullanılmaktadır. Örnek olarak PVA bazlı hidrojellerin üretiminde kullanılmaktadır. Hidrojen bağlaması ayrıca enjekte edilebilir hidrojelleri üretmek için de kullanılmaktadır (Hoare ve Kohane, 2008).

Şekil 2.19'da sulu PVA çözeltilerinin, toksisiteye yol açabilecek kimyasal çapraz bağlayıcılar olmaksızın tekrarlanan donma-çözme döngülerinden kristalit oluşumu yoluyla elde edilen hidrojel mekanizması verilmektedir. PVA çözeltisinin dondurulması sırasında amorf bölgede oluşturulan buz, PVA zincirleri arasında fiziksel çapraz bağlama noktalarını meydana getirmektedir. PVA hidrojelinin mekanik özellikleri, polimer konsantrasyonuna, donma zamanına ve sıcaklığına ve donma çözülme döngülerine bağlıdır (Kim ve ark., 2015).



Şekil 2.19. Freeze-thawing yöntemi ile PVA çözeltisinin hidrojel oluşumunun çapraz bağlanma mekanizmasını gösteren şematik diyagram (Kim ve ark., 2015)

2.2.2. Kimyasal çapraz bağlama

Kimyasal çapraz bağ olarak elde edilen hidrojeller, radikal polimerizasyonla, fonksiyonel grupların kimyasal reaksiyonuyla ve radyasyonla sentezlenmektedir.

2.2.2.1. Serbest radikal polimerizasyon ile çapraz bağlama

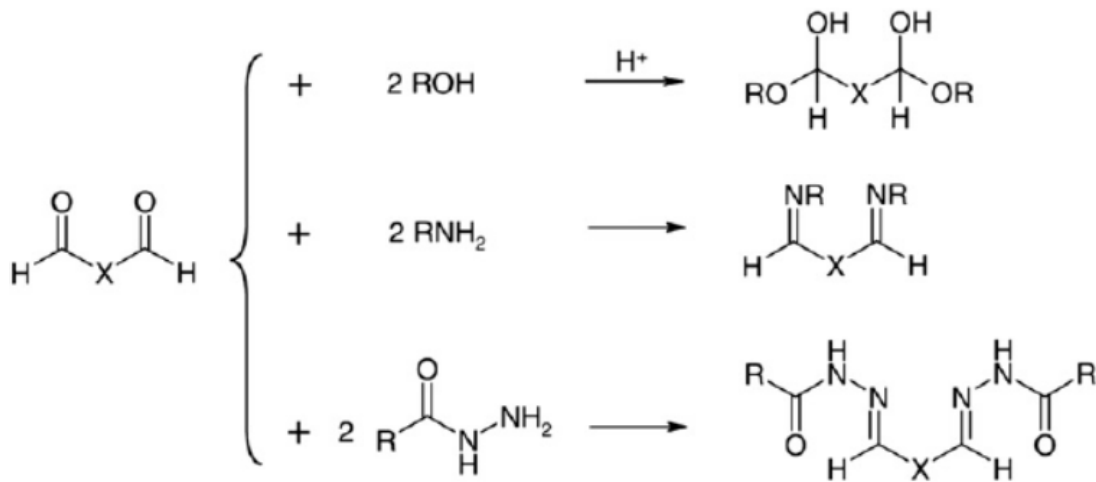
Serbest radikal polimerizasyonu, iki veya daha fazla işlevsel vinil grubuna sahip olan bir ko-monomerin, az miktarda çapraz bağlayıcı varlığında gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle elde edilen hidrojeller, güçlü kimyasal çapraz bağlara sahip olmaktadır. Nanogeller, mikrojeller ve makroskobik hidrojeller serbest radikal polimerizasyon tekniğiyle sentezlenmektedir (Peppas ve ark., 2012).

Örnek olarak, çalışma kapsamında sentezlenen hidrojeller serbest radikal polimerizasyon yöntemine göre çapraz bağlanarak elde edilmiştir. Aam/NVP hidrojelleri serbest radikal polimerizasyon yöntemine göre sentezlenmiştir.

2.2.2.2. Fonksiyonel grupların kimyasal reaksiyonu ile çapraz bağlama

Suda çözünebilen polimerler, çözünürlük özelliklerini hidrojellerin oluşumu için kullanılabilen fonksiyonel grupların (özellikle OH, COOH, NH₂) varlığıyla kazanmaktadır. Polimer zincirleri arasındaki kovalent bağlar, fonksiyonel grupların bir amin-karboksilik asit veya bir izosiyanat-OH/NH₂ reaksiyonu gibi tamamlayıcı reaktivite reaksiyonu ile oluşturulmaktadır (Ullah ve ark., 2015).

Hidroksil gruplarına (örneğin, PVA) sahip suda çözünebilen polimerler, Şekil 2.20'de görüldüğü gibi glutaraldehit kullanılarak çapraz bağlanabilmektedir. Amin içeren polimerler ise, Schiff bazları olarak adlandırılan, ılımlı koşullar altında aynı reaktif ile çapraz bağlanabilmektedir (Hennink ve Nostrum, 2012).



Şekil 2.20. Alkol, amin veya hidrazid grupları içeren polimerlerin aldehit aracılı çapraz bağlanması (Hennink ve Nostrum, 2012)

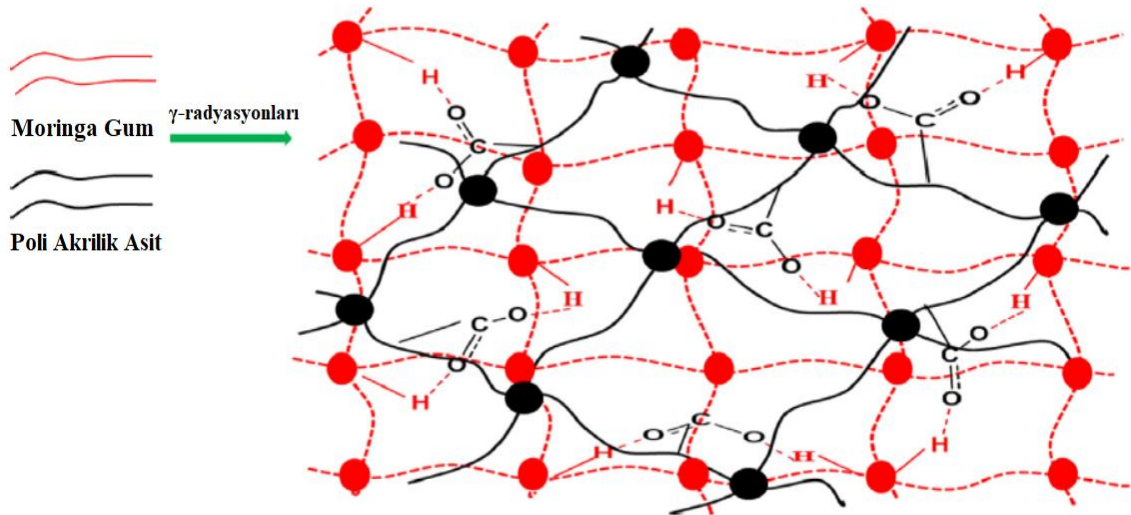
2.2.2.3. Radyasyonla çapraz bağlama

Hidrojeller, bir elektron ışını veya γ -radyasyon ile çapraz bağlanarak sentezlenebilmektedir. Radyasyon ile çapraz bağlanarak sentezlenen hidrojellerde, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı kullanılmamaktadır. Bu sayede homojen ağ yapıların sentezlenebileceği savunulmaktadır (Jabbari ve Nozari, 2000).

Gama ışınları ve elektron ışınları gibi iyonize edici yüksek enerjili radyasyonlar, doymamış bileşiklerin hidrojellerini hazırlamak için bir başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Sulu polimer çözeltisinin radyasyondan etkilenmesi, polimer zincirleri üzerinde makro radikallerin oluşmasıyla sonuçlanmaktadır. Makro radikallerin farklı zincirler üzerindeki rekombinasyonu, kovalent bağların oluşmasına neden olmaktadır ve böylece çapraz bağlı bir yapılar oluşmaktadır.

Radyasyon yöntemiyle çapraz bağlanan polimerlere PAA, PVA ve PEG örnek olarak verilmektedir. Radyasyon başlatma işleminin, kimyasal başlatıcıya göre en büyük avantajı, nispeten saf ve başlatıcı içermeyen hidrojellerin üretilmesidir (Ahmed, 2015).

Şekil 2.21’de monomer akrilik asit ile doğal polisakkarit olan moringa oleifera (MO) gumının radyasyon kaynaklı çapraz bağlanmasıyla oluşturulan ağ yapının grafiksel gösterimi verilmektedir (Singh ve Kumar, 2018).



Şekil 2.21. MO-cl-AA hidrojel ağ oluşumunun grafiksel gösterimi (Singh ve Kumar, 2018)

Radyasyona bağlı çapraz bağlama, biyomedikal uygulamalar için steril ve saf hidrojellerin sentezlenmesi için en uygun tekniktir (Abhishek ve ark., 2018).

2.3. Hidrojellerin Uygulama Alanları

Hidrojeller yüksek su emme kapasiteleri ve biyo-uyumlulukları sayesinde; yara sargılarında, ilaç uygulamalarında, tarımda, hijyenik pedlerde, dental materyallerde, implantlarda, enjekte edilebilir polimerik sistemlerde, gözle ilgili uygulamalarda, atık su arıtma sistemlerinde kullanılmaktadır (Gulrez ve ark., 2010).

Çizelge 2.3'te uygulama alanları ile hidrojellerin bir listesi gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Çeşitli kimyasal ve fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojellerin uygulama alanları (Gulrez ve Ark., 2010; Varaprasad ve Ark, 2017)

Çapraz bağlama	Yöntem	Polimerler	Uygulama alanları
Fiziksel çapraz bağlanmış hidrojeller	İyonik etkileşimlerle	Selüloz mikrofibriller	İlaç salınım sistemleri
		Kitosan	Antijen salınım sistemleri
	Stereokompleks	Dekstran, poli (laktik asit)	İlaç salınım sistemleri
		Poli(etilen glikol) (PEG)	Biyomedikal ve eczacılık
	H-bağlarıyla	Poli(vinil alkol) (PVA)	Terapötik uygulamalar
		PVA/kitosan, PVA/nişasta, PVA/jelatin	Doku mühendisliği
		Hyalüronik asit	İlaç salınım sistemleri
		Siklo dekstrin, poli psödrotaksan	Biyomedikal uygulamalar
Kimyasal çapraz bağlanmış hidrojeller	Radikal polimerizasyon	Poli (N-izopropil akrilamid) (PAam), poli (vinilmetil eter) (PVME)	Tarım, atık su arıtma, ayrıştırma vb. uygulamalar
	Kondenzasyon reaksiyon	β -siklodekstrin	Kontrollü salınım
		Selüloz nanofiber	İleri uygulamalar
	Radyasyon	Poli (oligo (propilen glikol) metakrilat, PVME	Biyomedikal uygulamalar

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Redoks iyonları yükleme ile çapraz bağlanmış, elektroaktif polimerler ve polimerik hidrojeller üretilmiştir (Martinez ve ark., 2016). Martinez ve ark., hidrofobik etkileşimlerin ve çözücü dinamiğinin etkilerini incelemişlerdir. Elde ettikleri hidrojelleri, 2-akrilamido-2-metilpropan-sülfonik asit (AMPS), akrilik asit ve (3-akrilamidopropil) trimetilamonyum klorür monomerlerini kullanarak, serbest radikal kopolimerizasyon yoluyla sentezlemişlerdir. Çalışma sonuçlarında, farklı redoks türlerinin (anyonik veya katyonik), elektroaktif polimerler oluşturmak için herhangi bir tür hidrojel (katyonik, anyonik veya nötr) içine yüklenebileceğini göstermişlerdir.

Akrilamid (Aam) ve krotonik asit (CA) kullanılarak yeni kopolimerik hidrojeller Saraydin ve ark. (1998) tarafından sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen hidrojeller kullanılarak zirai ilaçların (sodyum 2,2 dichloropropionate (dalapon), amonyum nitrat, potasyum nitrat ve amonyum sülfat) salınımını test etmişlerdir. Tarım kimyasalları içeren Aam/CA hidrojellerini, iki farklı krotonik asit ve iki farklı γ -ışını dozajı ile hazırlamışlardır. Saraydin ve ark. araştırma sonuçlarında, tarım kimyasalları içermeyen Aam/CA hidrojellerinin şişme hızının; dalapon, NH_4NO_3 , KNO_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ içeren Aam/CA hidrojellerin şişme hızından daha hızlı olduğunu görmüşlerdir. Zirai kimyasalları içeren Aam/CA hidrojellerin amonyum nitrat, potasyum nitrat, amonyum sülfat ve dalaponun serbest bırakılmasında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Su ve hücre kültürü koşullarında Rivero ve ark. (2017) iyonik ve nötral biyoyumlu hidrojeller sentezlemişlerdir. Sentezledikleri hidrojellerin fizikokimyasal özellikleri ve yüzeyler ile temasta bulunan sığır fetal fibroblastlarının morfolojileri ile ilişkisini araştırmışlardır. Çalışma kapsamında, Aam polimer omurgalara sahip olan nötral hidrojelleri, çapraz bağlayıcı olarak N, N-metilenbisakrilamid (MBA) kullanarak, serbest radikal polimerizasyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Hidrojellerin fizikokimyasal özelliklerinin, su içerisinde hücre kültürü koşullarında (%10 v/v FBS içeren tam DMEM) şişirildiklerinde, ısıya duyarlı hidrojel yüzey üzerinde daha da belirgin bir şekilde değiştikleri Rivero ve ark. tarafından ispatlanmıştır.

Daisogel silika kompozit mikrokürelerde sınırlandırılmış anyonik hidrojellerin tasarımı, karakterizasyonu ve proteinlerin sürekli salınımindaki uygulamaları incelenmiştir. İlk kez Dragan ve Bucatariu (2016), silis gözeneklerinde tutulan anyonik olarak modifiye edilmiş poli (akrilamid) hidrojin fizibilitesini incelemişler ve yapının çok umut verici bir sürekli salım sistemi olduğunu göstermişlerdir. Silika destekli fonksiyonel polimerleri, makromoleküler ilaç olarak lizozim yüklemesinde ve salınmasında (LYS) test etmişlerdir. Dragan ve Bucatariu tarafından yapılan bu çalışma, silika gözeneklerinde tutulan oldukça umut verici bir sürekli salım sistemi olarak, teanyonik olarak modifiye edilmiş poli (akrilamid) hidrojin fizibilitesini göstermektedir.

Moringa oleifera gümün radyasyon kaynaklı çapraz bağlanma ile ağ oluşumunu sentezleyen Singh ve Kumar (2018); ilaç verme, ağ parametreleri ve biyomedikal özelliklerini incelemişlerdir. Moringa oleifera gümün polisakkaritlerini, PAA ile radyasyon kaynaklı çapraz bağlama yöntemini kullanarak hidrojel elde etmişlerdir. Sentezledikleri radyasyonla çapraz bağlanmış hidrojin yavaş ilaç verme uygulamalarında kullanılabileceğini ön görmüşlerdir. Hidrojel ve radyasyon dozunun bileşiminin, gözenekliliği ve hidrojin şişmesini etkilediği sonucuna ulaşmışlardır. Hidrojellerin, pH duyarlı, muko-yapışkan olmayan trombojenik, hemolitik olmayan ve doğada antioksidan yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. Bu nedenle, kolon ve GIT sistemi ile ilişkili problemler için ilacın kontrollü ve sürekli salımı amacıyla hidrojellerin kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Metal iyonların atık sulardan uzaklaştırılması için poli(N-vinil-2-pirolidon/akrilik asit) ve poli(N-vinil-2-pirolidon/akrilamid) esaslı hidrojellerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmada bazı ağır metal iyonlarının atık sudan ekstraksiyonu ve ayrılması için, NVP/AAC ve NVP/Aam iki farklı hidrojel kullanmışlardır. Hidrojelleri iki tekli monomer karışımlarının γ -radyasyon uyarımlı kopolimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Hazırlanan hidrojellerin karakterizasyonu ve bazı seçilmiş özellikleri incelenmiş ve Cu, Ni, Co ve Cr gibi ağır metaller için atık su arıtımında pratik kullanım olanaklarını araştırmışlardır. Ağır metal içeren çözeltiden maksimum adsorpsiyon miktarı, modifiye edilmemiş bir NVP/AAC hidrojeline göre, modifiye edilmiş NVP/AAC hidrojinin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir (Hegazy ve ark., 2004).

Akrilamid (Aam) ve N-vinil-2-pirolidon (NVP) monomerleri, Alla ve ark. (2007)'nin belirlediği ve farklı oranlarda hazırladıkları sulu çözeltilerin ışınlaması yoluyla hazırlanmıştır. Hidrojellerin kimyasal yapılarını, termal stabilitesini ve yapısal morfolojisini sırasıyla FTIR, TGA ve SEM ile karakterize etmişlerdir. IR spektroskopi analizi ile kopolimerizasyonun oluşumu ve hidrojen bağının durumunu incelemişlerdir. TGA çalışması ile Aam/NVP esaslı hidrojellerin termal kararlılığını araştırmışlardır. Akrilamitin kütlece %90, 80, 70 ve 60 sulu solüsyonları ile N-vinil-2-pirolidonun kütlece %10, 20, 30 ve 40 oranlarıyla hidrojelleri sentezlemişlerdir. Çalışma sonucunda Alla ve ark., Aam/NVP esaslı hidrojellerin poliakrilamitten (PAam) daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu sonucuna varmışlardır. Bununla birlikte, Aam/NVP hidrojellerinin termal kararlılığı, NVP bileşeninin oranının artmasıyla doğru orantılı olduğunu bulmuşlardır. Aam/NVP esaslı hidrojellerin şişme derecesi, besleme solüsyonlarında artan NVP oranı ile azaldığını görmüşlerdir.

Farklı AA, Aam ve krotonik asit (CA) kompozisyonları ile hazırlanmış bir dizi hidrojelden pantoprazol-Na salınımı Pulat ve Cetin (2008) tarafından araştırılmıştır. Poli (akrilamid-ko-krotonik asit) (PAamCA), poli (akrilik asit-krotonik asit) (PAACA), PAam ve PAA hidrojellerini, çapraz bağlayıcı olarak EGDMA kullanarak serbest radikal kopolimerizasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. Hidrojellerin şişme davranışlarını, sıcaklık ve pH değişimleri ile tespit etmişlerdir. Pantoprazol-Na ilacı asitli ortamda ayrıştığından, serbest bırakma çalışmalarını fizyolojik pH = 7.4'te gerçekleştirmişlerdir. Pulat ve Cetin ilaç salınım profillerini, hidrojellerin şişme davranışına göre açıklamışlardır. Çalışma sonucunda, en yüksek şişmeyi pH = 7.4 ve 37 °C'de %2300 ile PAACA hidrojelinin gösterdiğini saptamışlardır.

Gümüş iyonları veya gümüş nanopartikülleri yüklenmiş, fiber elyaflara aşılansmış poli (Akrilamid-ko-N-vinil-2-pirolidon)'un termomekanik davranışları incelenmiştir. Akrilamid, N-vinil-2-pirolidon ve N, N'-metilen-bis-akrilamid'in aşı kopolimerizasyonu, mekanik ve termal stabilitesini geliştirmek için sisal lifini modifiye etmek üzere gerçekleştirmişlerdir. Poli- (akrilamid-ko-N-vinil-2-pirolidon)'u sisal fiber yüzeyler üzerine aşılamları, Ag (I) iyonlarının ve Ag (0) nanopartiküllerinin yüklenmesini kolaylaştırmıştır. Elde ettikleri XRD ve FTIR grafikleri aynı zamanda Ag (I) iyonları ve Ag (0) nanopartiküllerinin yüklenmesi üzerinde de değişiklikler gösterdiğini belirtmişlerdir. DSC eğrilerinden, başlangıç termal stabilitesinin, aşılama

ve gümüş iyon yüklemesi üzerine hemiselüloz dekompozisyonunun geciktirilmesiyle iyileştirildiğini göstermişlerdir (Chand ve Ark., 2010).

Kitosan, iyi biyoyumluluk, biyolojik bozunabilirlik, hızlandırılmış yara iyileştirme ve antimikrobiyal aktiviteler gibi özelliklere sahip olduğundan, ilaç ve biyomedikal alanda önemli ilgi görmüştür (Altınışık ve Yurdakoç, 2011). Altınışık ve Yurdakoç, çapraz bağlanmış kitosan (CS) sentezinde formaldehit, glutaraldehit veya epiklorohidrin, sikloheptilazoz gibi iki işlevli ayraçları içeren geleneksel CS çapraz bağlama maddeleri kullanmışlardır. Çalışma kapsamında biyolojik bozunabilirlik, biyoyumluluk, daha az toksiklik ve hidrofilite gösteren PEG ve CS içeren tartarik asitle çapraz bağlanmış hidrojeller kullanmışlardır. PEG/TA-çapraz bağlanmış kitosan yapısının oluşumunu FTIR, NMR ve SEM ölçümleri ile belirlemişlerdir. Altınışık ve Yurdakoç çalışma sonuçlarında, PEG miktarının ve sıcaklığın yükselmesiyle birlikte arttığı sonucuna ulaşmışlardır. Çapraz bağlanmış CS örneklerinin termal kararlılıklarının CS film örneğinden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar doğrultusunda PEG/TA çapraz bağlı CS hidrojel filmlerinin, kontrollü ilaç salım çalışmaları alanında faydalı olacağını saptamışlardır.

İlaç salınımı için modifiye ederek tasarlanan, yeni ve oldukça kararlı polisakaridik hidrojel sistemi Ruiz-Caro ve ark. (2011) tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Araştırmada Ruiz-Caro ve ark., 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid (EDC)/N-hidroksisüksinimid (NHS) sistemini kullanarak TA ile çapraz bağlanmış, CS zincirlerine dayanan kimyasal hidrojellerin (CHs) hazırlanmasını öngörmüşlerdir. Ayrıca ilaç dağıtım sistemi olarak uygunluğu açısından vitamin B12 (Vit.B12) ve mavi dekstran (BD) model ilaçlar ile test etmişlerdir. Sonuç olarak CS'nin EDC/NHS'yi kullanarak bir yoğunlaştırma reaksiyonu ile başarıyla çapraz bağlandığını görmüşlerdir. Ruiz-Caro ve ark., verilerden elde ettikleri sonuçlarla; hidrojinin ağ yapısının, dinamik ve mekanik özelliklerinin model ilaçlarının dağıtım oranlarını doğrudan etkilediğini kanıtlamışlardır. CS, TA ve EDC/NHS tarafından oluşturdukları filmleri, çapraz bağlanmamışlarla karşılaştırdıklarında daha yüksek miktarda su tutabilmekte olduğunu görmüşlerdir.

Xu ve ark. (2014) çalışmalarında, N-vinilpirolidon ve akrilamid kopolimerini sentezlemişler ve termal bozunma özelliklerini araştırmışlardır. PAam ve kopolimerlerinin kimyasal yapılarını FTIR ve H-NMR ile analiz etmişlerdir. NVP'nin kopolimer termal bozunmasındaki rolünü, DSC, TGA, termogravimetrik analizle eşleştirilmiş Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (TGA-FTIR) gibi çeşitli teknikler kullanarak ortaya çıkarmışlardır. DSC ölçümünde, kopolimer için cam geçiş sıcaklığında (Tg) 18 °C'lik bir artış gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Xu ve ark., bu sonucun %10 NVP içeriğinde daha iyi termal stabilite anlamına geldiğini ifade etmişlerdir. TGA-FTIR analizi sonucunda, amonyak ve amidler gibi düşük sıcaklıklı piroliz ürünlerinin, yaklaşık 400 °C'de NVP yarılanana kadar yavaşladıklarını ortaya çıkarmışlardır. Xu ve ark., elde ettikleri sonuçlar doğrultusunda NVP'nin amid grupları ile hidrojen bağları oluşturduğunu ve ısıtma altında uzak yan grubu veya moleküller arası çapraz bağlanmayı desteklediğini ortaya çıkarmışlardır.

İyi tanımlanmış sıcaklığa duyarlı bir ABA triblock kopolimeri, poli (2- (2-metoksietoksi) etil metakrilat-ko-N-hidroksimetil akrilamid) -b- poli (etilen glikol) -b- poli (2- (2-metoksietoksi) etil Metakrilat-ko-N-hidroksimetil akrilamid) [P (MEOMA-co-HMAM) -b-PEG-bP (MEO2MA-co-HMAM)], atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile sentezlenmiştir (Peng ve ark., 2015). Sentezledikleri triblok kopolimerleri, nükleer manyetik rezonans (NMR), Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi ve Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile karakterize etmişlerdir. Triblok kopolimerlerin sulu çözelti faz davranışlarını UV geçirgenlik ölçümleri ve viskozite analizi ile araştırmışlardır. Peng ve ark., hazırladıkları hidrojenlerin bovin serum albumin (BSA) için salınımını sürdürdüğünü, BSA'nın salınma hızı, PEG zincirinin uzunluğuna bağlı olduğunu, PEG zincirinin uzunluğunun arttıkça, BSA'nın salınım hızının arttığı sonuçlarına ulaşmışlardır.

Çapraz bağlı tiollü polivinil alkol (TPVA) hidrojenlerini iki aşamalı bir işlevselleştirme işlemi olan; polivinil alkol (PVA) hidrojelinin esterifikasyonu ve çapraz bağlanması ile sentezlenmiştir (Gupta ve Anjum 2015). Gupta ve Anjum, PVA'yı tioglikolik asit ile esterleştirmişler ve daha sonra sodyum trimeta fosfat (STMP) ile çapraz bağlamışlardır. Malzemeleri, esterifikasyon ve çapraz bağlama prosesi kullanarak PVA'nın işlevselleştirilmesi ile hazırlamışlardır. Yeni işlevselleştirilen maddenin tiol içeriğinin artmasıyla birlikte As (III) uzaklaştırma etkinliğinde artma

gözlemlemişlerdir. Optimize ettikleri örneğin, As (III)' ün %94.5'inin maksimum kaldırma verimliliği gösterdiğini bulmuşlardır. Gupta ve Anjum sonuç olarak, türetilen şelatlayıcı malzemenin (TPVA); milyonlarca insanı etkileyen su kirliliği için mükemmel arıtma, rejenerasyon kabiliyeti ve antimikrobiyal özellikleriyle iyi bir seçenek olabileceğini saptamışlardır.

Karboksimetilselüloz (CMC)/poli (vinil alkol) (PVA) hidrojelleri Dilaver ve Yurdakoc (2016) tarafından, fumarik asit (FA) varlığında çapraz bağlanma ile sentezlenmiştir. Dilaver ve Yurdakoc sentezledikleri hidrojelleri, FTIR, TGA/DTG, XRD ve SEM analiz yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. CMC/PVA bazlı hidrojelleri çapraz bağlayıcı olarak FA kullanılarak ilaç salınım sistemi geliştirmek amacıyla sentezlemişlerdir. TGA/DTG verileri ile ilgili olarak, NaCMC/PVA'nın yaklaşık % 50'lik bozunma değerine karşılık gelen, 200–340 °C sıcaklık aralığında ikinci aşama kayıplarının olduğunu gözlemlemişlerdir. Dilaver ve Yurdakoc araştırma sonucunda, hidrojellerin bağırsak alanı için, pH duyarlı materyaller olarak ilaç taşıma sistemleri amacıyla kullanılabileceğini saptamışlardır. Ayrıca, biyouyumluluk ve biyolojik olarak çözünebilirlik amaçları ile ilgili daha fazla deney yapılması gerektiğini öne sürmüşlerdir.

Kaynak araştırmasından da görülebileceği gibi hidrojeller çok farklı amaçlar için farklı üretim teknikleriyle üretilmektedir. Yapılan çalışmalarda akrilamid, monomer, farklı asitler ve potasyum hümatın bulunduğu çalışma yok denecek kadar azdır. Akrilamid esaslı hidrojeller NVP monomeri, TA, FA, KHümat ve PEG kullanılarak farklı yapılarda hidrojeller hazırlanmaya çalışılmıştır. Sentezlenebilen hidrojellerin özelliklerinin incelenmesi için gerekli analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yarı-IPN ve kompozit hidrojelleri, özellikle tekstil atık sularında bolca bulunan metilen mavisinin giderilmesi amacıyla kullanılmıştır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

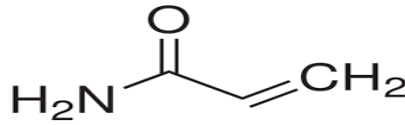
4.1.1. Monomerler

Hidrojel sentezi için kullanılan monomerlerin genel özellikleri ve yapıları verilmiştir.

4.1.1.1. Akrilamid

Aam, atık su arıtma, kozmetik, kağıt, biyomedikal uygulamalar, tekstil endüstrileri vb. alanlarda en yaygın kullanılan suda çözünen polimerlerden biridir (Liu ve Yi, 2018).

Hidrojellerin sentezinde kullanılan akrilamid monomeri katı formda olup, 71,08 g/mol molekül kütlesine sahiptir. Kapalı molekül formülü C_3H_5NO ve açık molekül formülü Şekil 4.1’de verilmiştir.

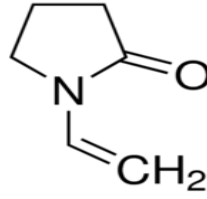


Şekil 4.1. Akrilamid (Aam) monomerinin molekül formülü (Sigma-Aldrich)

4.1.1.2. N-Vinil-2-Pirolidon

NVP, suda çözünebilen, biyo-uyumlu, toksik olmayan bir monomerdır (Abhishek ve ark., 2018). NVP kopolimerine dayanan hidrojeller çok yüksek şişme kapasitesine sahip olduğundan ve biyo uyumluluk gösterdiğinden dolayı biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Hrib ve ark., 2016). Çalışmada, NVP kopolimerlerinin çok yüksek şişme kapasitesine sahip olduğundan dolayı atık su arıtımında kullanılabileceği düşünülmüştür.

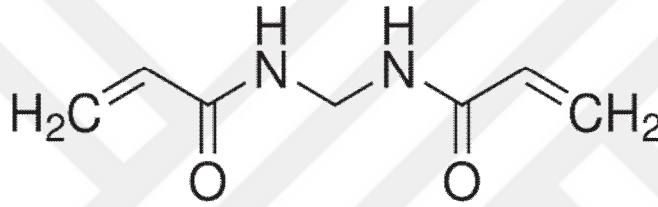
Hidrojellerin sentezinde kullanılan NVP monomeri sıvı formda olup, 111,14 g/mol molekül kütlesine sahiptir. Kapalı molekül formülü C_6H_9NO ve açık molekül formülü Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. N-vinil-2-pirolidon (NVP) monomerinin molekül formülü (Sigma-Aldrich)

4.1.2. Çapraz bağlayıcı

Çapraz bağlayıcı olarak N,N'-Metilenbis akrilamid (MBA) kullanıldı. Hidrojellerin sentezinde kimyasal çapraz bağlayıcı olarak kullanılan MBA, katı formdadır ve 154,17 g/mol molekül kütlesine sahiptir. Kapalı molekül formülü $C_7H_{10}N_2O_2$ ve açık formülü şekil 4.3'te verilmiştir.

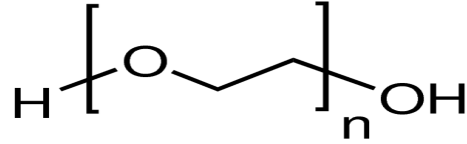


Şekil 4.3. N,N'-metilenbis akrilamid (MBA) kimyasal çapraz bağlayıcının molekül formülü (Sigma-Aldrich)

4.1.3. Yarı-IPN yapı oluşumu

Polietilen oksit (PEO) olarak da anılan PEG, biyolojik, kimyasal ve farmasötik uygulamalarda kullanılmaktadır. Etilen oksit ve suyun yoğunlaşma polimeridir. Polietilen glikol, etilen oksidin anyonik halka açılma polimerizasyonu sayesinde çeşitli son gruplarla kolayca sentezlenebilmektedir. PEG'in bu özellikleri araştırma uygulamalarında kullanılmasını cazip kılmaktadır. PEG ağlara çapraz bağlandığında, yüksek su tutma kapasitesine sahip olmaktadır (Ingham ve ark., 1990; Veronese ve ark., 1985).

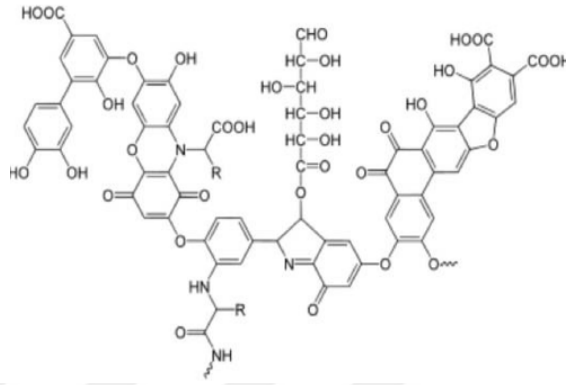
Hidrojellerin sentezinde yarı-IPN yapı oluşumu için PEG-400 kullanıldı. Katı formda olan PEG-400'ün, yoğunluğu $1,13 \text{ g/cm}^3$, kapalı molekül formülü $(C_2H_4O)_nH_2O$ ve açık molekül formülü Şekil 4.4'te verilmiştir. Aam-NVP hidrojellerini sentezlerken %10'luk 10 ml PEG-400 çözeltisinden yararlanıldı.



Şekil 4.4. Yarı-IPN oluşumu için kullanılan poli etilen glikolün (PEG) molekül formülü (Sigma-Aldrich)

4.1.4. Dolgu maddesi

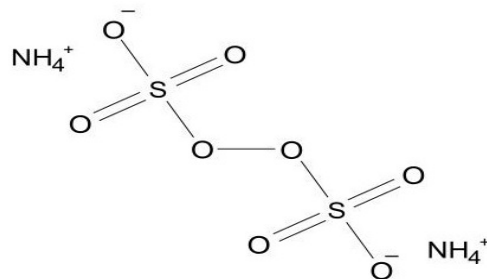
Çalışmada dolgu maddesi olarak KHümat kullanıldı. Hidrojellerin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan KHümat, katı formdadır ve 258.356 g/mol molekül kütlesine sahiptir. Kapalı molekül formülü $\text{C}_9\text{H}_8\text{K}_2\text{O}_4$ ve açık molekül formülü Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Potasyum hümat (KHümat) dolgu maddesinin molekül formülü (Sigma-Aldrich)

4.1.5. Başlatıcı

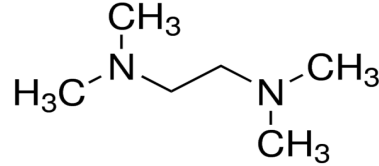
Aam esaslı NVP hidrojellerinin sentezlenmesinde reaksiyonu başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) kullanıldı. APS katı formdadır ve 228,2 g/mol molekül kütlesine sahiptir. Kapalı molekül formülü $\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ve açık molekül formülü Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfatın (APS) molekül formülü (Sigma-Aldrich)

4.1.6. Hızlandırıcı

Aam esaslı NVP hidrojellerinin sentezlenmesinde reaksiyonu hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin (TEMED) kullanıldı. TEMED sıvı formdadır ve 116.2 g/mol molekül kütlesine sahiptir. Kapalı molekül formülü $C_6H_{16}N_2$ ve açık formülü Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Hızlandırıcı olarak kullanılan N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED) molekül formülü (Sigma-Aldrich)

4.2. Kullanılan Cihazlar

4.2.1. Etüv

Etüv cihazı, sentezlenen hidrojellerin ağırlığı sabit hale gelene kadar neminin giderilmesi için kullanıldı.

4.2.2. Analitik terazi

Analitik terazi, hidrojellerin hazırlanmasında, denge şişme yüzdesi ölçümlerinde ve verim hesaplamalarında hassas tartımlarının yapılmasında kullanıldı.

4.2.3. Isıtıcı manyetik karıştırıcı

Isıtıcı manyetik karıştırıcı, ısıнын belirli sıcaklıkta set edilmesini sağlamak, monomerler ve çapraz bağlayıcı molekülleri arasındaki teması artırmak ve hidrojellerin hazırlanmasında etkili bir karıştırma yapmak amacıyla kullanıldı.

4.2.4. Termogravimetrik analiz cihazı

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan METTLER STAR SW cihazı, hidrojellerin termal dayanımlarının belirlenmesi amacıyla kullanıldı.

4.2.5. Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR)

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan spektral aralığı 15 cm^{-1} ve (uzak kızılötesi) ile 28000 cm^{-1} (morötesi) olan Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) cihazı, hidrojellerin yapı tayininin belirlenmesinde kullanıldı.



Şekil 4.8. FTIR analiz cihazı

4.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan ZEISS EVO LS10 cihazı, hidrojellerin kimyasal bileşimleri, kristal yapısı ve niteliksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanıldı.

4.2.7. UV-VIS spektrofotometresi

Selçuk Üniversitesi Prof. Dr. Mustafa ÖNER laboratuvarında bulunan UV-VIS spektrofotometresi cihazı, hidrojellerin adsorpsiyon analizlerinde kullanıldı.

4.3. Hidrojellerin Hazırlanması

Aam esaslı hidrojellerin hazırlanmasında tartarik asit (TA), fumarik asit (FA), NVP, PEG, KHümat kullanılarak farklı bileşimlerde kompozit hidrojeller sentezlenmek istendi. Farklı oranlarda AAm (1-0) ve asitler (0-1) kullanılarak jeller sentezlenmeye çalışıldı. Yapılan farklı denemelerde FA ile jel oluşumu gerçekleştirilemedi. TA eşliğinde elde edilen jellerde ise destile su ile yıkanma işleminden sonra, verim sonuçlarına göre yapıda parçalanmalar sonucu kütleli kayıp olduğu belirlendi ve mekanik dayanımların sudaki şişmeye dayanmadığı belirlendi. Bu nedenle çalışmalara hem olumlu sonuç veren ve hem de verimi yüksek olan Aam/NVP kullanılarak elde edilen hidrojellerle devam edildi. TA ve FA ile yapılan deney sonuçları Çizelge 4.1'de

verildi. Adlandırmalar yapılan deney numaralarına göre (Örneğin yapılan ilk deney, D₁ olarak adlandırıldı) belirtildi.

Çizelge 4.1. Aam, FA ve TA ile yapılan deney sonuçları

Numune	Aam (g)	TA (g)	FA (g)	NVP (ml)	Su (ml)	MBA (g)	APS (g)	TEMED (μl)	Jel oluşumu
D ₁	1	-	-	-	15	-	0,0125	100	-
D ₂	1	-	-	-	5	-	0,0130	100	-
D ₃	1	-	-	-	3	-	0,0150	100	-
D ₄	1	1	-	-	10	-	0,0125	100	-
D ₅	1	1	-	-	10	0,0125	0,0123	100	-
D ₆	1	-	1	-	10	0,0125	0,0124	100	-
D ₇	1	-	1	-	10	-	0,0125	100	-
D ₈	1	-	-	-	10	0,0122	0,0125	100	+
D ₉	0,8	0,2	-	-	10	0,0122	0,0124	100	+
D ₁₀	0,6	0,4	-	-	10	0,0123	0,0126	100	+
D ₁₁	0,4	0,6	-	-	10	0,0125	0,0123	100	+
D ₁₂	0,2	0,8	-	-	10	0,0123	0,0124	100	-
D ₁₃	1	-	1	-	10	0,0124	0,0125	100	-
D ₁₄	0,6	-	0,4	-	10	0,0125	0,0125	100	-
D ₁₅	0,2	-	-	0,8	5	0,0125	0,0125	100	+
D ₁₆	0,8	-	-	-	10	0,0125	0,0125	100	+
D ₁₇	0,6	-	-	-	10	0,0125	0,0125	100	+
D ₁₈	0,4	-	-	-	10	0,0125	0,0125	100	+
D ₁₉	0,8	-	-	0,2	10	-	0,0125	100	-
D ₂₀	0,8	-	0,2	-	5	0,0125	0,0125	100	-

Çizelge 4.1'den de görüleceği gibi FA ile yapılan çalışmaların hiç birinde jel oluşumu elde edilemedi. TA ile elde edilen jellerde ise verim hesaplamaları yapıldıktan sonra jel içerisinde kayıpların meydana geldiği belirlendi. Bu nedenle çalışmalara Aam-NVP monomerlerinin kopolimerizasyonu ile devam edildi.

4.3.1. Aam/NVP hidrojinin hazırlanması

Aam/NVP hidrojinin hazırlanmasında Aam ve NVP monomerleri kullanıldı. Aam monomeri ısıtıcı manyetik karıştırıcıda su içerisinde 400 rpm hızda homojen karışım elde edinceye kadar karıştırıldı. Çözeltiye NVP ilave edilerek, 5 dk karıştırıldı. Aam ve NVP monomerlerinin çapraz bağlanması için yapıya MBA eklendi. Yaklaşık 40 °C'de çözeltiye başlatıcı olarak APS ve hızlandırıcı olarak TEMED eklendi. Aam/NVP hidrojinin 50 °C'de 2 dk süre ile 700 rpm hızda ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak sentezlendi.

Sentezlenen Aam/NVP hidrojinin safsızlıklarının giderilmesi için 3 gün destile su ile yıkandı. Etüvde 50 °C'de ağırlığı sabit hale gelene kadar kurutuldu. Son olarak öğütülerek, karakterizasyon işlemleri için hazır hale getirildi.

Aam/NVP hidrojinin sentezlenmesinde kullanılan monomerler, destile su, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve hızlandırıcı miktarları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Aam/NVP hidrojinin hazırlanmasında kullanılan madde miktarları

Numune	Aam (g)	NVP (ml)	Su (ml)	MBA (g)	APS (g)	TEMED (μl)
D ₂₁	0,8	0,2	5	0,0125	0,0125	100
D ₃₇	0,6	0,4	5	0,0125	0,0126	100
D ₃₈	0,5	0,5	5	0,0124	0,0126	100
D ₃₉	0,4	0,6	5	0,0127	0,0127	100

Çizelgede kullanılan miktarlarla hazırlanan hidrojinin şişme deneyleri yapıldıktan sonra, en yüksek şişme sonucunu veren hidrojel numunesi esas alınarak Aam/NVP/PEG yarı-IPN ve Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojinin hazırlanarak çalışmalara devam edildi.

4.3.2. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojjlerinin hazırlanması

En yüksek şişme değeri 0,8 g Aam ve 0,2 ml NVP monomerlerinden sentezlenen Aam/NVP hidrojelinde elde edilmesi nedeniyle, Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojjlerinin sentezlenmesinde belirtilen miktarlar kullanıldı. Yapıya farklı miktarlarda PEG eklenerek yarı-IPN hidrojjler oluşturularak, ilave edilen PEG'in Aam/NVP hidrojjelinin ve şişme değerine etkisi incelendi.

10,0138 g PEG₄₀₀ alınarak 100 ml balonun içerisine konuldu. Saf su ile 100 ml'ye tamamlandı. Manyetik karıştırıcıda homojen hale gelene kadar iyice karıştırılarak kullanıma hazır hale getirildi.

Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojjlerini sentezlemek için 0,8 g Aam ve 0,2 ml NVP, 15 ml su içerisine eklenerek ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda homojen karışım elde edinceye kadar 400 rpm hızda karıştırıldı. Yapıya 0,0125 g MBA ilave edildikten sonra, 2 dk karıştırılarak çözelti oluşturuldu. Çözeltiye Çizelge 4.2'de miktarları verilen %10'luk PEG çözeltisi eklendi. Son olarak 0,0125 g APS ve 100 µl TEMED eklenerek 50 °C'de, 700 rpm hızda jel oluşumu gözlemlendi. Sentezlenen Aam-NVP-PEG yarı-IPN hidrojjleri safsızlıklarının giderilmesi için 3 gün destile su ile yıkandı. Etüvde 50 °C'de ağırlığı sabit hale gelene kadar kurutuldu.

Çizelge 4.3. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojjlerinin hazırlanmasında kullanılan madde miktarları

Numune	Aam (g)	NVP (ml)	Su (ml)	MBA (g)	PEG (ml)	APS (g)	TEMED (µl)
D ₄₃	0,8	0,2	15	0,0125	1	0,0126	100
D ₄₄	0,8	0,2	15	0,0125	2	0,0126	100
D ₄₅	0,8	0,2	15	0,0125	3	0,0126	100
D ₅₈	0,8	0,2	15	0,0125	0,25	0,0126	100
D ₅₉	0,8	0,2	15	0,0125	0,5	0,0126	100
D ₆₀	0,8	0,2	15	0,0125	0,75	0,0126	100

Çizelgede kullanılan miktarlarla hazırlanan hidrojjlerin şişme deneyleri yapıldıktan sonra, en yüksek şişme sonucunu veren hidrojel numunesi esas alınarak Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojjleri hazırlanarak çalışmalara devam edildi.

4.3.3. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojinin hazırlanması

En yüksek şişme değeri 1 ml PEG çözeltisi ilave edilerek sentezlenen Aam/NVP/PEG hidrojinde elde edilmesi nedeniyle, Aam/NVP/PEG/KHümat hidrojinlerinin sentezlenmesinde belirtilen miktarlar kullanıldı. Yapıya KHümat eklenerek kompozit hidrojin oluşturuldu. İlave edilen KHümat'ın, Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojinine ve şişme değerine etkisi incelendi.

D₅₇'de Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojinlerini sentezlemek için 0,8 g Aam tartılarak, 15 ml su içerisine eklenerek ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda homojen karışım elde edinceye kadar 400 rpm hızda karıştırıldı. Kopolimer yapı oluşturabilmek için çözeltiye 2 ml NVP ilave edildi. Yapıya 0,0125 g MBA ilave edildikten sonra, 2 dk karıştırılarak çözelti oluşturuldu. Çözeltiye 1 ml %10'luk PEG çözeltisi ilave edildi. 0,025 g KHümat eklenerek 15 dk süreyle karıştırma devam edildi. Son olarak 0,0125 g APS ve 100 µl TEMED eklenerek 50 °C'de, 700 rpm hızda jel oluşumu gözlemlendi. Sentezlenen Aam/NVP/PEG/KHümat hidrojinindeki safsızlıkların giderilmesi için 3 gün destile su ile yıkandı. Etüvde 50 °C'de ağırlığı sabit hale gelene kadar kurutuldu.

KHümat takviyeli yapılan diğer sentezlerde, D₄₉ ve D₅₃'te sırasıyla 0,8 ve 1 g Aam kullanılmıştır. PEG kullanılmadan yapılan bu deneylerin sonuçları araştırma sonuçları kısmında, D₅₇ ile karşılaştırılarak verilmiştir.

4.4. Denge Şişme Deneyleri

Hidrojinlerin şişme davranışlarını belirlemek için, şişme kapasiteleri (su absorpsiyon kapasiteleri), denge şişme değerleri tea-bag metodundan yararlanılarak belirlendi. Tea-bag metoduna göre hidrojinler beher içerisinde destile suda oda sıcaklığında bekletildi. Belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılarak, filtre kağıdı yardımıyla yüzeyindeki fazla su giderildikten sonra analitik terazide tartıldı. Hidrojinlerin denge şişme yüzdeleri Eşitlik 4.1 kullanılarak belirlendi:

$$\%S_t = \frac{m_{tjel} - m_{kjel}}{m_{kjel}} * 100 \quad (4.1)$$

m_{tjel} : Malzemenin herhangi bir zamandaki kütlesi (g)

m_{kjel} : Malzemenin kuru haldeki kütlesi (g)

4.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları 664 nm de UV cihazında gerçekleştirildi. Hidrojellerin adsorpsiyon özelliklerini belirlemek için, boyar madde (metilen mavisi) kullanılarak adsorpsiyon kapasiteleri belirlendi. Hidrojellerin adsorpsiyon yüzdeleri Eşitlik 4.2 kullanılarak belirlendi:

$$\%Ads = \frac{C_0 - C_1}{C_0} * 100 \quad (4.2)$$

C₀: Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/l)

C₁: Tutulmadan kalan metilen mavisi konsantrasyonu (mg/l)

4.6. Hidrojellerin Karakterizasyonu

4.6.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Hidrojellerin termal özelliklerini belirlemek amacıyla örnekler belirli bir sıcaklıkta dengeye getirildikten sonra yüksek saflıkta azot atmosferi altında dk'da 10 °C ısıtma hızı ile sıcaklık 32 °C'tan 683 °C'a çıkarılarak TG analizi yapıldı.

4.6.2. Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR) analizi

Monomer ve hidrojellerin bağ yapılarını belirlemek amacıyla, 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ATR modu kullanılarak FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.

4.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Hidrojellerin morfolojik özellikleri SEM analizi ile belirlendi. SEM görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelmektedir. Bu nedenle elektron demetlerinin numune üzerine odaklanması için hidrojeller 20-30 nm kalınlığında altın tabakası ile kaplandıktan sonra SEM analizi gerçekleştirildi.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Denge Şişme Deneyi Sonuçları

Denge şişme deneyleri Tea-Bag yöntemine göre yapıldı. Daha önce açıklanan metot 24 saat süreyle gerçekleştirildi. Aam/NVP hidrojelieri, farklı PEG ilavelerine göre hazırlanan Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelieri ve PEG, NVP ilaveli ve ilavesiz elde edilen Aam/NVP/PEG/KHümat hidrojelierinin karşılaştırılmasıyla şişme deneylerinin sonuçları incelendi.

İlk aşamada Aam/NVP hidrojelieriyle yapılan deneyin ölçümleri Çizelge 5.1 ve elde edilen sonuçların grafik halinde verildiği Şekil 5.1 incelendi. Adlandırmanın yanında belirtilen oranlar, sırasıyla Aam ve NVP monomer miktarlarını belirtmektedir.

Çizelge 5.1. Farklı monomer miktarlarına göre Aam/NVP hidrojelierinin şişme deneyi ölçümleri

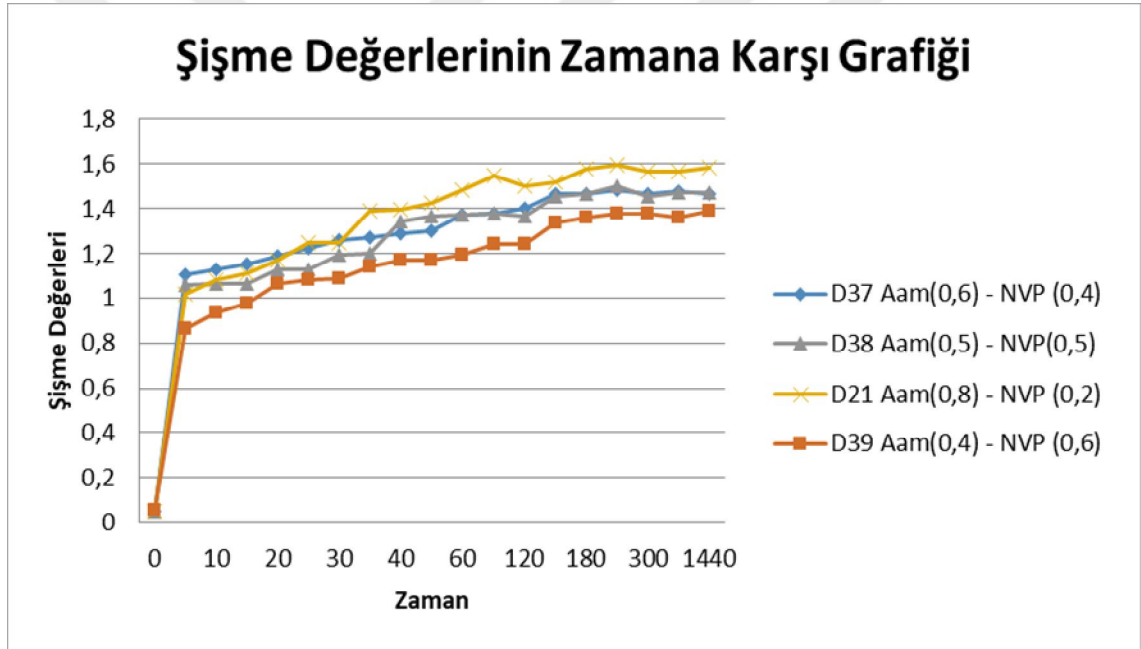
Zaman (dk)	D ₂₁ (0,8-0,2)	D ₃₇ (0,6-0,4)	D ₃₈ (0,5-0,5)	D ₃₉ (0,4-0,6)
5	1,0170	1,1045	1,0545	0,8647
10	1,0808	1,1276	1,0613	0,9309
15	1,1113	1,1506	1,0614	0,9770
20	1,1702	1,1871	1,1255	1,0616
25	1,2473	1,2252	1,1301	1,0785
30	1,2476	1,2587	1,1949	1,0876
35	1,3883	1,2708	1,1987	1,1429
40	1,3946	1,2861	1,3400	1,1678
45	1,4204	1,3016	1,3164	1,1705
60	1,4849	1,3675	1,3706	1,1934
90	1,5448	1,3733	1,3776	1,2387
120	1,5026	1,4020	1,3640	1,2430
150	1,5172	1,4672	1,4521	1,3372
180	1,5752	1,4664	1,4655	1,3572
240	1,5924	1,4794	1,4979	1,3766
300	1,5667	1,4642	1,4530	1,3756
360	1,5643	1,4765	1,4682	1,3577
1440	1,5797	1,4650	1,4702	1,3895

Ölçümlerin yapılabilmesi için her deney için kese darası ve kuru jel kütleleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Aam/NVP hidrojelere için yapılan deneylere göre kese darası ve kuru jel kütleleri

Numune (Aam-NVP)	Kese darası (g)	Kuru jel kütlesi (g)
D ₂₁ (0,8-0,2)	0,7969	0,0508
D ₃₇ (0,6-0,4)	0,6993	0,0511
D ₃₈ (0,5-0,5)	0,8113	0,0501
D ₃₉ (0,4-0,6)	0,6186	0,0519

Denge şişme yüzdesi ölçümlerine göre D₂₁ en yüksek sonucu vermiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi 240 dk'da dengeye ulaşmıştır. Eşitlik 4.1'deki denklem kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, en yüksek şişme değeri %1465,94 ile 0,8 g Aam ve 0,2 ml NVP monomerleri kullanılarak hazırlanan D₂₁ hidrojelinde elde edilmiştir.

**Şekil 5.1.** Farklı monomer miktarlarına göre Aam/NVP hidrojellerinin şişme değerlerinin zamana karşı grafiği

Grafikten ve hesaplamalardan da görüldüğü gibi en yüksek şişme değerine sahip D21 hidrojel Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinde kullanıldı.

İkinci aşamada ise Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelleriyle yapılan deneyin ölçümleri Çizelge 5.3 ve elde edilen sonuçların grafik halinde verildiği Şekil 5.2 incelendi. Adlandırmanın yanında belirtilen oranlar (örnek, (1), (0,25) vb.), ilave edilen PEG çözeltisi miktarlarını belirtmektedir.

Çizelge 5.3. Farklı PEG miktarlarına göre Aam/NVP/PEG hidrojellerinin şişme deneyi ölçümleri

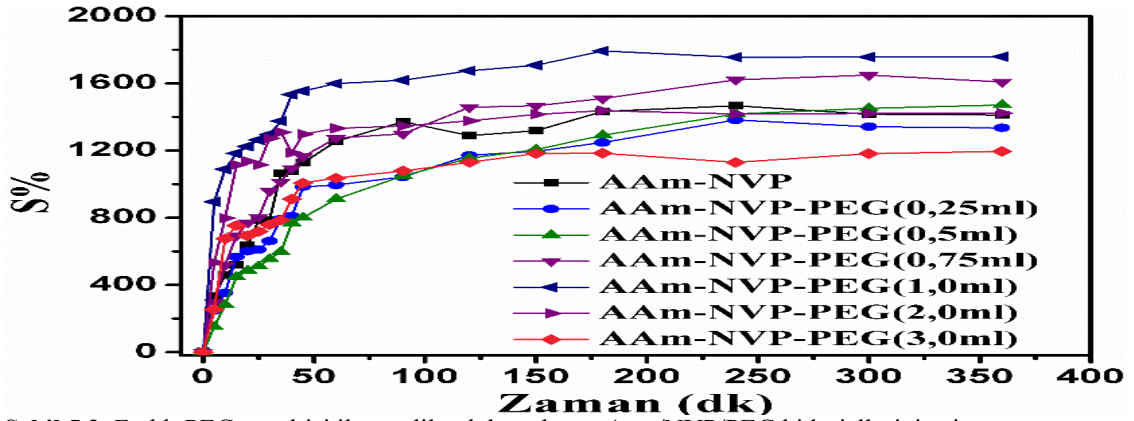
Zaman (dk)	D ₄₃ (1)	D ₄₄ (2)	D ₄₅ (3)	D ₅₈ (0,25)	D ₅₉ (0,5)	D ₆₀ (0,75)
5	1,1190	1,1304	0,9758	1,0272	1,0163	0,9359
10	1,2167	1,2636	1,1899	1,0813	1,0817	1,0484
15	1,2640	1,4232	1,2295	1,1910	1,1664	1,1379
20	1,2847	1,4341	1,1986	1,2085	1,1854	1,1766
25	1,3043	1,4235	1,2118	1,2137	1,1987	1,1935
30	1,3209	1,5029	1,2324	1,2403	1,2209	1,2725
35	1,3608	1,5215	1,2461	1,3070	1,2421	1,3003
40	1,4402	1,4599	1,3095	1,3165	1,3286	1,3412
45	1,4505	1,5155	1,3579	1,4059	1,3458	1,3766
60	1,4729	1,5328	1,3727	1,4119	1,4018	1,4326
90	1,4831	1,5403	1,3944	1,4366	1,4714	1,4454
120	1,5110	1,5554	1,4202	1,5025	1,5249	1,5257
150	1,5277	1,5749	1,4468	1,5147	1,5510	1,5303
180	1,5705	1,5861	1,4477	1,5518	1,5944	1,5522
240	1,5517	1,5759	1,4486	1,6112	1,6584	1,6088
300	1,5523	1,5778	1,4507	1,5905	1,6751	1,6225
360	1,5533	1,5785	1,4532	1,5870	1,6854	1,6024
1440	1,5442	1,6066	1,4784	1,5908	1,6901	1,5987

Ölçümlerin yapılabilmesi için her deney için kese darası ve kuru jel kütleleri Çizelge 5.4’te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Aam/NVP/PEG hidrojelleri için yapılan deneylere göre kese darası ve kuru jel kütleleri

Numune (PEG)	Kese darası (g)	Kuru jel kütlesi (g)
D ₄₃ (1)	0,6186	0,0503
D ₄₄ (2)	0,8113	0,0504
D ₄₅ (3)	0,7969	0,0507
D ₅₈ (0,25)	0,8480	0,0515
D ₅₉ (0,5)	0,8890	0,0507
D ₆₀ (0,75)	0,7345	0,0508

Denge şişme yüzdesi ölçümlerine göre D₄₃ en yüksek sonucu vermiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi 180 dk’da dengeye ulaşmıştır. Eşitlik 4.1’deki denklem kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, en yüksek şişme değeri %1792,45 ile 1 ml %10’luk PEG çözeltisi ilave edilerek hazırlanan D₄₃ hidrojelinde elde edilmiştir.



Şekil 5.2. Farklı PEG çözeltisi ilave edilerek hazırlanan AAm/NVP/PEG hidrojellerinin şişme değerlerinin zamana karşı grafiği

Grafikten ve hesaplamalardan da görüldüğü gibi en yüksek şişme değerine sahip D₄₃ hidrojel AAm/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojellerinin sentezinde kullanıldı.

Üçüncü ve son aşamada ise sentezlenen AAm/NVP/PEG/KHümat (D₅₇) hidrojel ile AAm/KHümat (D₅₃) ve AAm/NVP/KHümat (D₄₉) hidrojel denge şişme yüzdesi bakımından karşılaştırıldı. Yapılan deneyin ölçümleri Çizelge 5.5 ve elde edilen sonuçların grafik halinde verildiği Şekil 5.3 incelendi.

Çizelge 5.5. AAm/KHümat, AAm/NVP/KHümat ve AAm/NVP/PEG/KHümat hidrojellerinin şişme deneyi ölçümleri

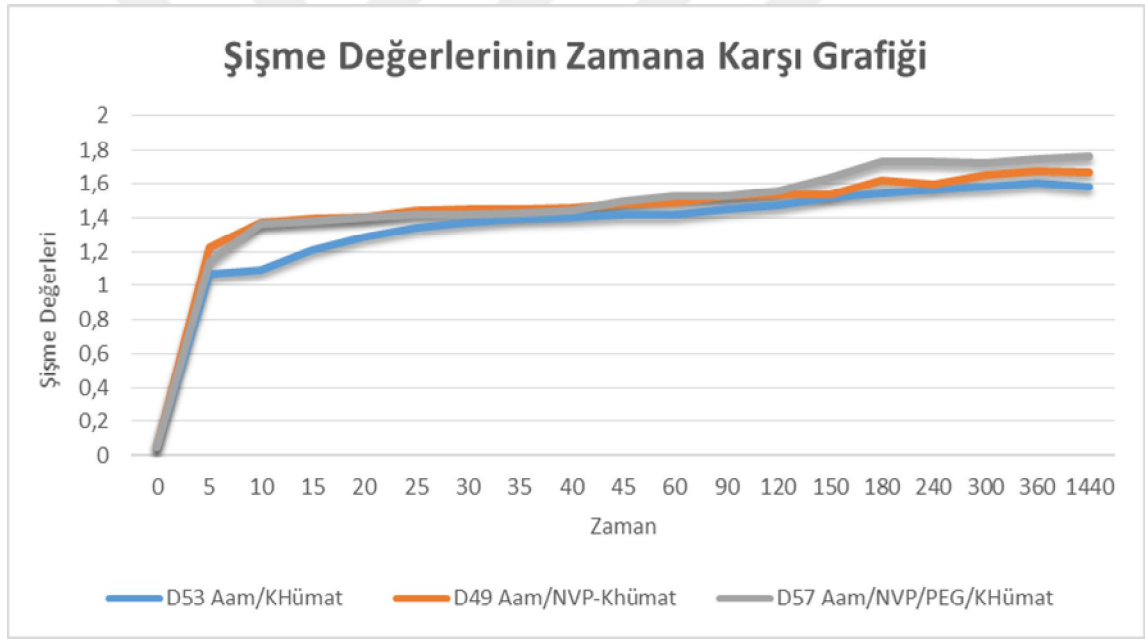
Zaman (dk)	D ₄₉	D ₅₃	D ₅₇
5	1,2269	1,0672	1,1382
10	1,3710	1,0912	1,3640
15	1,3975	1,2126	1,3786
20	1,4015	1,2867	1,4011
25	1,4417	1,3385	1,4177
30	1,4489	1,3735	1,4189
35	1,4542	1,3950	1,4244
40	1,4577	1,4019	1,4457
45	1,4781	1,4178	1,4938
60	1,4925	1,4157	1,5310
90	1,5321	1,4532	1,5275
120	1,5388	1,4713	1,5596
150	1,5363	1,5181	1,6404
180	1,6214	1,5451	1,7327
240	1,6003	1,5706	1,7315
300	1,6489	1,5855	1,7242
360	1,6757	1,6051	1,7449
1440	1,6645	1,5821	1,7643

Ölçümlerin yapılabilmesi için her deney için kese darası ve kuru jel kütleleri Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Hidrojeller için yapılan deneylere göre kese darası ve kuru jel kütleleri

Numune	Kese darası (g)	Kuru jel kütlesi (g)
D ₄₉	0,7545	0,0515
D ₅₃	0,8890	0,0504
D ₅₇	0,8390	0,0513

Denge şişme yüzdesi ölçümleri karşılaştırıldığında en yüksek sonucu D₅₇ vermiştir. Tabloda da görüldüğü gibi 180 dk’da dengeye ulaşmıştır. Eşitlik 4.1’deki denklem kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda en yüksek şişme değeri, %1703,7 ile Aam/NVP/PEG/KHümat hidrojelinde elde edilmiştir.



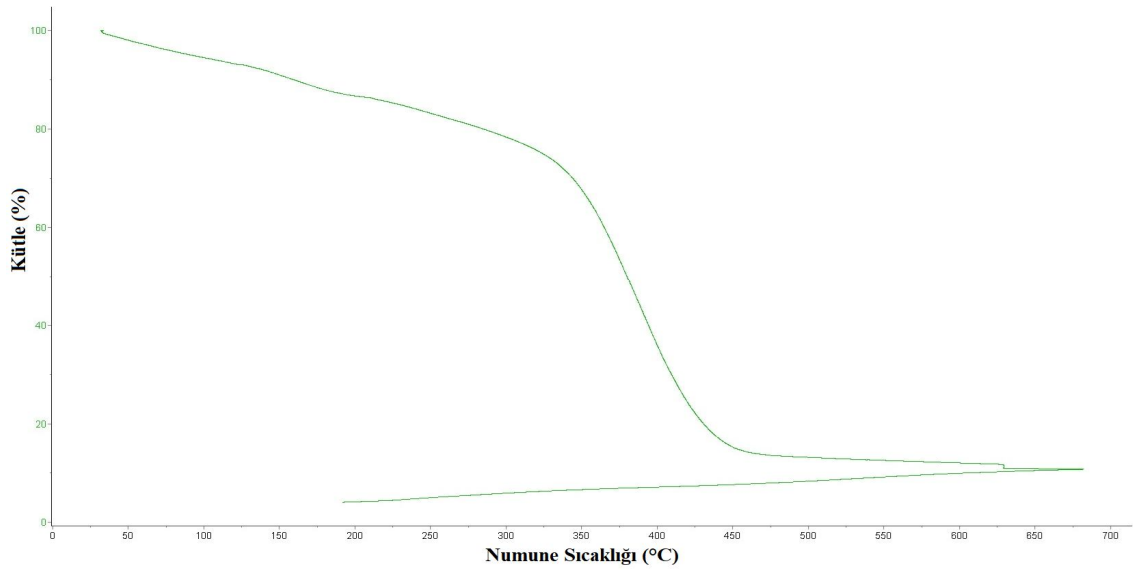
Şekil 5.3. Aam/KHümat, Aam/NVP/KHümat ve Aam/NVP/PEG hidrojellerinin şişme değerlerinin zamana karşı grafiği

Şişme değerleri incelendiğinde en yüksek şişme değeri %1792,45 ile Aam/NVP/PEG hidrojelinde elde edilmiştir. Denge şişme değerleri sonuçları incelendiğinde yapıya katılan 1 ml PEG’in şişme üzerine olumlu etkisi olduğu açıkça görülmektedir. AAm-NVP hidrojeline eklenen 0,75-1,0-2,0 ml PEG çözeltileri AAm-NVP hidrojin şişme kapasitesini arttırırken, 3,0 ml PEG çözeltileri AAm-NVP hidrojin şişme kapasitesini azaltmıştır. Az miktarda PEG eklenmesinin (0,25-0,5 ml) S% üzerinde önemli bir etkisi gözlenmezken, 0,75-1-2,0 ml PEG ilavesiyle S% değeri

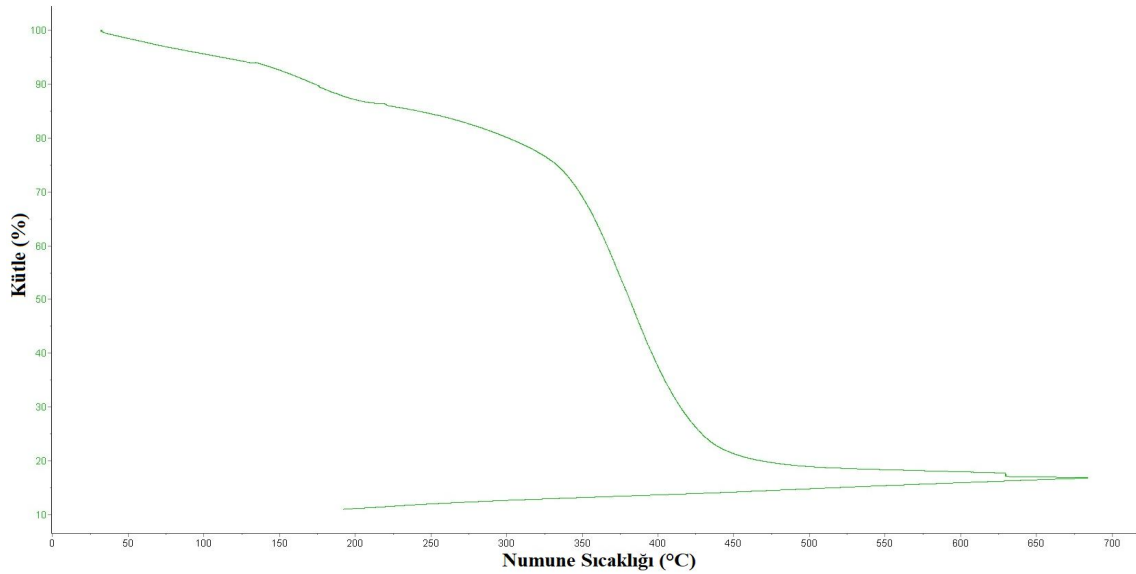
artış göstermiştir. Fakat 3,0 ml eklenmesiyle yoğun bir ağ yapının oluşması S% değerinin azalmasına neden olmuştur. Aam/NVP/PEG hidrojeline KHümat eklenmesi denge şişme yüzdesini olumsuz etkilemiştir.

5.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Hazırlanan Aam/NVP/PEG yarı-IPN ve Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojellerin başlangıç kütleleri sırasıyla, 11,41 mg ve 13,28 mg olarak belirlenmiştir. TGA eğrileri ve sıcaklık artışına bağlı olarak ağırlık kayıpları Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojel için TGA termogramı



Şekil 5.5. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojel için TGA termogramı

TGA diyagramları aracılığıyla, Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojel ve Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojel için bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklık (°C), bozunmadan kalan kütle miktarı (%) belirlenmiştir. Ayrıca hidrojel numunelerinin %5, %10, %25 ve %50 madde kaybının olduğu sıcaklıklar belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Sentezlenen hidrojellerin TGA sonuçları

Numune	Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	Farklı % değerlerinde madde kaybının olduğu sıcaklık (°C)				650 °C’de kalan madde (%)
		%5	%10	%25	%50	
Aam/NVP/PEG	334,05	92,39	159,85	324,46	380,09	10,90
Aam/NVP/PEG/KHümat	337,04	112,20	173,56	333,24	381,17	16,46

Çizelge 5.7’de görüldüğü gibi yapıya eklenen KHümat bozunmanın başladığı sıcaklık değerini arttırmıştır. Bunun yanı sıra ürünlerin %5-10-25-50 madde kaybının olduğu sıcaklık değerlerinin de artmış olması, yapıya eklenen KHümatın hidrojellerin termal dayanımını arttırdığını göstermektedir. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinin 650 °C’nin sonunda bozunmadan kalan kısmının %10,9 olduğu belirlenirken, Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelinin bozunmadan kalan kısmı %16,46 olarak belirlendi. Bu sonuçlar doğrultusunda KHümat takviyeli kompozit hidrojel, düşük ağırlık kaybıyla daha yüksek termal stabiliteye ulaştığı gözlenmiştir.

Termal diyagramın başlangıç safhasında, ortam sıcaklığından yaklaşık 250 °C’ye kadar devam eden kütle kaybının, hidrofilik hidrojellerde bulunan suyun dehidrasyon işlemine bağlı olduğu ileri sürülmektedir. İkinci aşamada, yaklaşık 250 ile 450 °C arasında, hidrojellerin yan gruplarında ve dallarında ayrışma gerçekleşmektedir. Üçüncü aşamada ise, 450 °C’nin ötesinde görülen kütle kaybı, polimer zincirindeki ve matrislerdeki ana zincirlerin kırılmasına bağlı olmaktadır. Bir hidrojel, 450 °C’den yüksek bir sıcaklıkta ısıtılması, hızlı bir şekilde karbon dioksit ve uçucu hidrokarbonlara ayrışmasına neden olmaktadır (Hegazy ve ark., 2004).

Akrilamid esaslı iki hidrojel tipinde de üç aşamalı bozunma görülmektedir. Birinci kısımda (çevre sıcaklığı 250 °C’ye kadar) su kaybıyla beraber kütle azalması görülmektedir. İkinci kısım, (yaklaşık 250-400 °C) imidizasyon (intramoleküler ve intermoleküler) ve dehidrasyon yoluyla H₂O ve NH₃ kaybına karşılık gelmektedir.

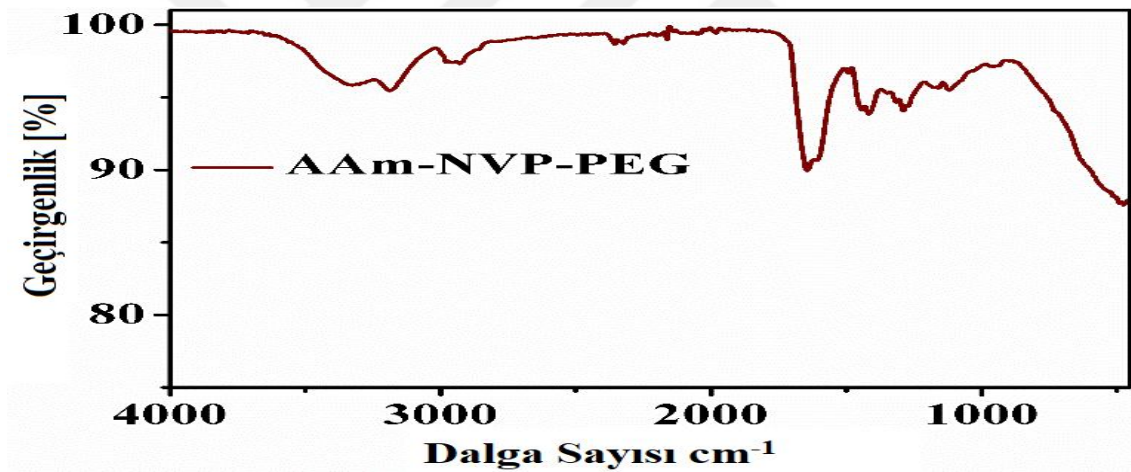
Üçüncü kısım ise (> 400) önemli kütle kaybını temsil etmekte ve ana zincirin bozulması olarak atfedilmektedir (Hegazy ve ark., 2004).

Hidrojel yapısında NVP bulunmasından dolayı, siklik pirolidon halkasını termik olarak ayırmak için gereken enerjinin, lineer moleküllerinde harcanan enerji kadar yüksek olduğu açıkça görülmektedir (Abd Alla ve ark., 2007).

5.3. Fourier Dönüştümlü İnfrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi Sonuçları

Sentezlenen Aam/NVP/PEG ve Aam/NVP/PEG/KHümat hidrojellerinin monomer ve hidrojellerin bağ yapısını incelemek amacıyla FTIR analizi yapıldı. FTIR analizi sonuçları Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojel ve Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojel olmak üzere iki kısımda incelendi.

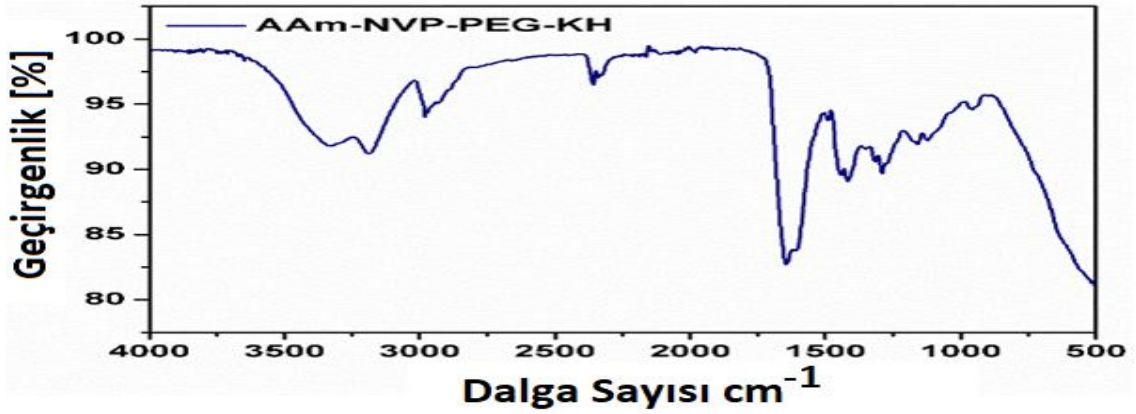
İlk kısımda Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinin FTIR analizi sonuçları Şekil 5.6'da verildi.



Şekil 5.6. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojel FTIR analiz sonucu

3331 cm^{-1} 'de görülen pik AAm'nin karakteristik özelliğinden kaynaklanan N-H gerilme titreşimine aittir. 3192 cm^{-1} 'de görülen pik ise keto-enol formunun üst üste gelmesinden kaynaklanan, NVP monomerinin bir özelliği olan O-H gerilme titreşimine aittir. PEG'in özelliğinden kaynaklanan C-H gerilme titreşimine ait pik 2927 cm^{-1} 'de görülmektedir. Amid grubunun NVP'ye çapraz bağlanmasının sonucu olarak meydana gelen karboksil (COO^-) grubuna ait asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1642 cm^{-1} ve 1411 cm^{-1} 'de görülmüştür.

İkinci kısımda ise Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelinin FTIR analizi sonuçları Şekil 5.7'de verildi.



Şekil 5.7. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojel FTIR analiz sonucu

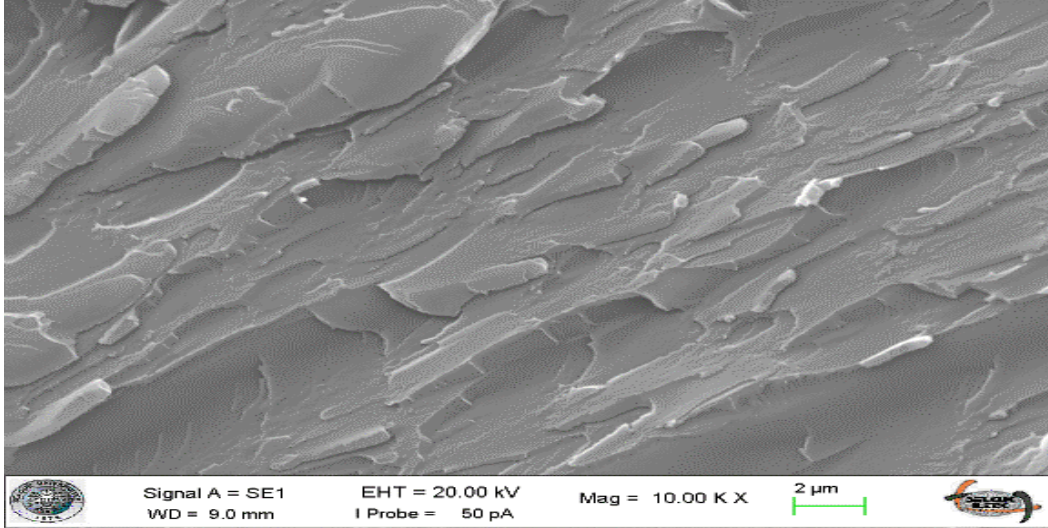
KHümat takviyeli hidrojin FTIR görüntüsü analiz edildiğinde; 3350 cm^{-1} 'de Aam'nin karakteristik özelliğinden kaynaklanan, NH gerilme titreşimine ait geniş bant görülmektedir. 3182 cm^{-1} 'de NVP monomerinden kaynaklanan O-H gerilme titreşimine aittir. PEG'in özelliğinden kaynaklanan C-H gerilme titreşimine ait pik 2980 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. KHümat'ın karakteristik özelliğinden ise alifatik amin C-N gerilme titreşimi 1415 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

3300 cm^{-1} 'de bulunan pikler polimer yapısında yaygın olan NH ve OH gerilmelerine bağlıdır. Bu iki bitişik pikin yoğunlukları hemen hemen aynı niteliktedir. Çapraz bağlanma nedeniyle, 2950 cm^{-1} 'de yeni bir zirve görüntüsü bulunmaktadır. $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, -CH (sp_2) titreşim bandı görülmektedir. Karboksil gruplarının absorpsiyon bantları yaklaşık 1638 cm^{-1} (asimetrik COO^- gerdirme titreşimi) ve 1417 cm^{-1} 'de (simetrik COO^- gerilme titreşimi) görülmektedir (Can, 2005; Dey ve ark., 2015; Singh and Singhal, 2013).

5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

Aam/NVP/PEG ve Aam/NVP/PEG/KHümat hidrojelleri sentezlenerek yüzey topografisi, kompozisyonu ve morfolojik özellikleri incelenmek üzere, SEM analizi yapıldı. SEM analizi sonuçları Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojel ve Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojel olmak üzere iki kısımda incelendi.

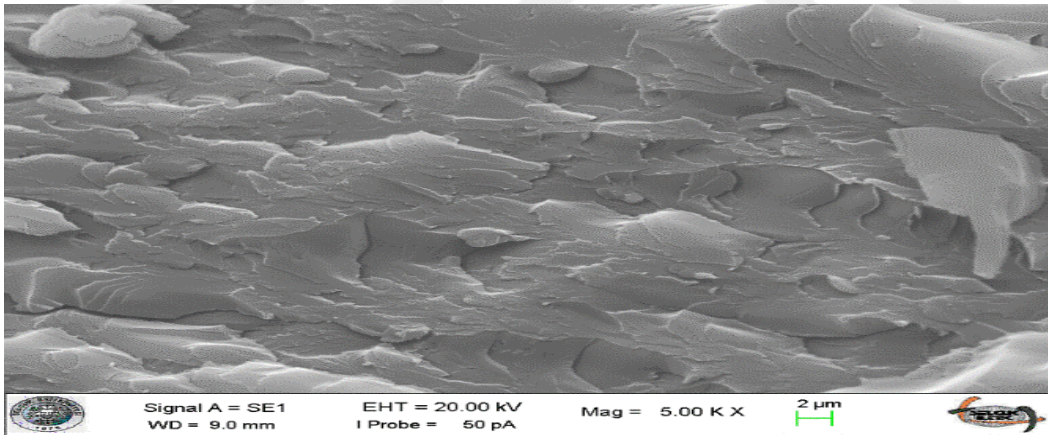
İlk kısımda Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojinin SEM analizi sonuçları Şekil 5.8'de verildi.



Şekil 5.8. AAm/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinin SEM görüntüsü

SEM görüntüsü incelendiğinde yarı-IPN hidrojelinde herhangi bir topaklaşmaya rastlanmamıştır. Yarı-IPN hidrojelinde tabakalı yapısı hidrojelinde şişme davranışlarını ve adsorpsiyon özelliklerini olumlu şekilde etkilemiştir.

İkinci kısımda ise AAm/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelinde SEM analizi sonuçları Şekil 5.9’da verildi.



Şekil 5.9. AAm/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelinde SEM görüntüsü

SEM görüntüsü incelendiğinde AAm/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelinde yüzeyinde herhangi bir topaklaşmaya rastlanmamıştır. Düzgün olarak dağılmış dolgu içeren tabakalı yapı bizlere KHümat ve polimerler arasındaki etkileşimin iyi olduğu sonucunu vermektedir.

5.5. Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları

Hidrojellerin adsorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla metilen mavisi kullanılarak yapılan deneylerin ölçümü UV cihazında 664 nm’de gerçekleştirildi. Adsorpsiyon çalışmalarında ilk önce 1000 ppm’lik metilen mavisi stok çözeltisinden yararlanıldı. Deneylerde kullanılan çözeltiler, bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle elde edildi. Adsorpsiyon deneylerinde yarı-IPN Aam/NVP/PEG hidrojel ve Aam/NVP/PEG/KHümat hidrojel kompoziti olmak üzere iki farklı adsorban kullanılarak araştırıldı.

Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinin adsorpsiyonu için parametreler Taguchi L-9 deney sistemine göre belirlendi. 0,25 g Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinden kütle sabit tutularak yapılacak adsorpsiyon deneylerinde değişken parametreler;

A faktörü: Zaman

B faktörü: pH

C faktörü: Sıcaklık

D faktörü: Konsantrasyon olarak belirlendi.

Adsorpsiyon deneyleri aynı anda ve aynı şartlarda birbirine paralel iki farklı deneyle gerçekleştirildi. Gerekli pH ve konsantrasyon ayarlamaları yapıldıktan sonra, numuneler 50 ml beher içerisinde belirlenen süre boyunca ve belirlenen sıcaklıkta su banyosunda 70 rpm hızda karıştırıldı. Su banyosundan alınan numuneler seyreltilerek adsorpsiyon ölçümleri yapıldı. Paralel ilerleyen iki deneyin yüzde adsorpsiyon sonuçları Eşitlik 4.2’deki denkleme göre hesaplandı.

Adsorpsiyon deneyinden elde edilen sonuçlar, gözlem değerlerinin ortalaması alınarak ve Taguchi kayıp fonksiyonu olarak da bilinen Sinyal/Gürültü (S/N) oranı hesaplanarak çizelge haline getirilmektedir. Gözlenen değerlerden faydalanılarak, ürünün hedef değerden sapma göstermesinin getirdiği kayıplar S/N oranı olarak ifade edilmektedir. S/N oranını hesaplamak için istenilen amaca uygun “en küçük – en iyi”, “en büyük – en iyi” ve “nominal – en iyi” olmak üzere üç farklı fonksiyon bulunmaktadır. Adsorpsiyon deneyi için seçilen “en büyük – en iyi” fonksiyonu olan Eşitlik 5.1’deki denklem kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, S/N oranları elde edildi (Yıldırım, 2011). Sonrasında optimum şartlarda konsantrasyonlar değiştirilerek yapılan deneylerle ANOM (Anlam analizi) çizelgesi oluşturularak, maksimum yüzde adsorpsiyonu belirlendi.

$$S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (5.1)$$

Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinin adsorpsiyonu için parametreler ve ölçüm sonuçları Çizelge 5.8’de verilmiştir. Çizelgede verilen:

C_0 : Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/l)

C_1 : İlk deneyde tutulmadan kalan metilen mavisi konsantrasyonu (mg/l)

C_2 : Paralel deneyde tutulmadan kalan metilen mavisi konsantrasyonu (mg/l)

Çizelge 5.8. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinin adsorpsiyonu için parametreler ve ölçüm sonuçları

Zaman (dk)	pH	Sıcaklık (°C)	Kons. (ppm)	C_0	C_1	C_2	%ADS C_1	%ADS C_2	ORT.	S/N
60	5	25	10	1,626	0,666	0,772	59,04	52,52	55,781	34,88522
60	7	30	20	3,618	1,122	1,011	68,99	72,06	70,522	36,96038
60	9	35	40	7,403	3,359	3,130	54,63	57,72	56,173	34,98070
120	5	35	20	3,864	1,044	1,065	72,98	72,44	72,709	37,23166
120	7	25	40	7,324	1,997	1,926	72,73	73,70	73,218	37,29181
120	9	30	10	1,545	0,596	0,707	61,42	54,24	57,831	35,19302
180	5	30	40	7,474	1,882	2,116	74,82	71,69	73,253	37,29067
180	7	35	10	1,656	0,578	0,548	65,10	66,91	66,002	36,38874
180	9	25	20	3,456	0,697	0,616	79,83	82,18	81,004	38,16741

Çizelgedeki sinyal gürültü oranları, Eşitlik 5.1’deki denkleme göre hesaplandı. Optimum şartların belirlenmesi için S/N oranlarından 3-3 matris formatında ANOM çizelgesi oluşturuldu. Her bir parametrenin (P) belirli seviyesindeki (i) S/N oranları (j) alınarak, ANOM çizelgesinde ortalama değeri hesaplandı.

Çizelge 5.9. Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojel S/N değerlerinin ilişkilendirilmesi ile elde edilen ANOM çizelgesi

P/i	j=1	j=2	j=3	Ort.	Opt.	Parametre
A/1	34,88522	36,96038	34,98070	35,60877	60	Zaman
A/2	37,23166	37,29181	35,19302	36,57216	120	
A/3	37,29067	36,38874	38,16741	37,28227	180	
B/1	34,88522	37,23166	37,29067	36,46918	5	pH
B/2	36,96038	37,29181	36,38874	36,88031	7	
B/3	34,98070	35,19302	38,16741	36,11371	9	

C/1	34,88522	37,29181	38,16741	36,78148	25	Sıcaklık
C/2	36,96038	35,19302	37,29067	36,48136	30	
C/3	34,98070	37,23166	36,38874	36,20037	35	
D/1	34,88522	35,19302	36,38874	35,48899	10	Kons.
D/2	36,96038	37,23166	38,16741	37,45315	20	
D/3	34,98070	37,29181	37,29067	36,52106	40	

En yüksek ortalamaya sahip değerler, adsorpsiyon çalışmalarında optimum şartların belirlenmesi için kullanıldı. ANOM metoduna göre, optimum şartlar 180 dk, pH 7, 25 °C ve 20 ppm olarak belirlendi. Metilen mavisinin adsorpsiyonunda Optimum şartlar altında gerçekleştirilen son deneyde, Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinin %Ads değeri %86,03 olarak hesaplanmıştır.

İkinci kısımda Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelinin adsorpsiyonu için parametreler Taguchi L-9 deney sistemine göre belirlendi. 0,25 g Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelini üzerinden kütle sabit tutularak yapılacak adsorpsiyon deneylerinde değişken parametreler;

A faktörü: Zaman

B faktörü: pH

C faktörü: Sıcaklık

D faktörü: Konsantrasyon olarak belirlendi.

Adsorpsiyon deneyi aynı anda ve aynı şartlarda birbirine paralel iki deneyle gerçekleştirildi. Gerekli pH ve konsantrasyon ayarlamaları yapıldıktan sonra, numuneler 50 ml beher içerisinde belirlenen süre boyunca ve belirlenen sıcaklıkta su banyosunda 70 rpm hızda karıştırıldı. Su banyosundan alınan numuneler seyreltilerek adsorpsiyon ölçümleri yapıldı. Paralel ilerleyen iki deneyin yüzde adsorpsiyon sonuçları Eşitlik 4.2'deki denkleme göre hesaplandı.

Optimum şartları belirlemek için sinyal-gürültü (S/N) oranlarından yararlanıldı. Yüzde adsorpsiyondan S/N oranlarına geçiş yapabilmek için Eşitlik 5.1'deki denklem kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Sonrasında optimum şartlarda konsantrasyonlar değiştirilerek yapılan deneylerle ANOM çizelgesi oluşturularak, maksimum yüzde adsorpsiyon belirlendi. Aam/NVP/PEG/KHümat hidrojelinin adsorpsiyonu için parametreler ve ölçüm sonuçları Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelinin adsorpsiyonu için parametreler ve ölçüm sonuçları

Zaman (dk)	pH	Sıcaklık (°C)	Kons. (ppm)	C ₀	C ₁	C ₂	%ADS C ₁	%ADS C ₂	ORT.	S/N
60	5	25	10	1,414	0,618	0,574	56,29	59,41	57,850	35,23665
60	7	30	20	4,094	0,988	1,146	75,87	72,01	73,937	37,36842
60	9	35	40	6,535	1,424	1,333	78,21	79,60	78,906	37,94117
120	5	35	20	3,789	0,979	1,170	74,16	69,12	71,641	37,08718
120	7	25	40	6,949	2,121	2,047	69,48	70,54	70,010	36,90246
120	9	30	10	1,938	0,382	0,329	80,29	83,02	81,656	38,23615
180	5	30	40	7,114	2,771	2,674	61,05	62,41	61,730	35,80839
180	7	35	10	1,530	0,259	0,252	83,07	83,53	83,301	38,41287
180	9	25	20	3,142	0,651	0,651	79,28	79,28	79,281	37,98335

Çizelgedeki sinyal gürültü oranları, Eşitlik 5.1'deki denkleme göre hesaplandı. Optimum şartların belirlenmesi için S/N oranlarından 3-3 matris formatında ANOM çizelgesi oluşturuldu. Her bir parametrenin (P) belirli seviyesindeki (i) S/N oranları (j) alınarak, ANOM çizelgesinde ortalama değeri hesaplandı. En yüksek ortalama değerine sahip değerler, adsorpsiyon çalışmalarında optimum şartların belirlenmesi için kullanıldı.

Çizelge 5.11. Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojel S/N değerlerinin ilişkilendirilmesi ile elde edilen ANOM çizelgesi

Faktör/Seviye	j=1	j=2	j=3	Ort.	Opt.	Parametre
A/1	35,23665	37,36842	37,94117	36,84875	60	Zaman
A/2	37,08718	36,90246	38,23615	37,40859	120	
A/3	35,80839	38,41287	37,98335	37,40154	180	
B/1	35,23665	37,08718	35,80839	36,04407	5	pH
B/2	37,36842	36,90246	38,41287	37,56125	7	
B/3	37,94117	38,23615	37,98335	38,05356	9	
C/1	35,23665	36,90246	37,98335	36,70749	25	Sıcaklık
C/2	37,36842	38,23615	35,80839	37,13765	30	
C/3	37,94117	37,08718	38,41287	37,81374	35	
D/1	35,23665	38,23615	38,41287	37,29522	10	Kons.
D/2	37,36842	37,08718	37,98335	37,47965	20	
D/3	37,94117	36,90246	35,80839	36,88401	40	

ANOM metoduna göre, optimum şartlar 120 dk, pH 9, 35 °C ve 20 ppm olarak belirlendi. Metilen mavisinin adsorpsiyonunda Optimum şartlar altında gerçekleştirilen son deneyde, Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojelinin %Ads değeri %83,56 olarak hesaplanmıştır.



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sentezlenen Aam /NVP hidrojeliler içerisinde en iyi şişme değerine sahip olan hidrojelle PEG ilave edilerek yarı-IPN yapısında hidrojeliler elde edilmiştir. Ayrıca en iyi şişme sonucu veren yarı-IPN yapıya KHümat eklenerek kompozit hidrojeliler hazırlanmıştır.

İlk olarak Aam ve NVP kopolimer hidrojelileri, sırasıyla 0,8, 0,6, 0,5, 0,4 g Aam ve 0,2, 0,4, 0,5, 0,6 ml NVP alınarak sentezlenmiştir. Şişme deneyleri gerçekleştirilerek en yüksek şişme değeri 0,8 g Aam ve 0,2 ml NVP içeren Aam/NVP kopolimer hidrojelinde %1465,94 ile elde edilmiştir. 0,8 g Aam ve 0,2 ml NVP içeren Aam/NVP kopolimer hidrojeline farklı miktarlarda (0,25, 0,5, 0,75, 1, 2, 3 ml) %10'luk PEG eklenerek yarı-IPN hidrojeliler sentezlenmiştir. Yarı-IPN hidrojelilerin şişme deneyleri sonucunda en yüksek şişme değeri %1792,45 ile 1 ml PEG eklenmesi sonucu elde edilen Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojelinde elde edilmiştir. 1 ml PEG ilave edilen yarı-IPN hidrojel, kompozit hidrojelin üretiminde esas alınmıştır. 0,8 g Aam, 2 ml NVP, 1 ml PEG ve 0,025 g KHümat eklenerek, Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojeliler sentezlenmiştir. Yapılan şişme deneyi sonucu olarak şişme yüzdesi %1703,7 olarak elde edilmiştir.

Sentezlenen Aam esaslı hidrojelilerde, yapıya ilave edilen NVP miktarı arttıkça hidrojelin şişme kapasitesi azalmıştır. Az miktarda (0,2 ml) NVP yapıya ilave edilmesi şişme kapasitesini olumlu yönde etkilemiştir. Burada Aam miktarının şişme kapasitesi üzerinde önemli etkisi olduğu görülmüştür. Kopolimer yapıya eklenen PEG, ağ yapı oluşturarak hidrojelin şişme kapasitesini maksimum seviyeye çıkardığı, denge şişme deneyi sonuçlarında açıkça görülmüştür. Son olarak yapıya ilave edilen KHümat'ın, şişme kapasitesine olumsuz etkisi olduğu görülmektedir.

Hidrojel kompozitlerin karakterizasyon işlemlerinde SEM, TGA ve FTIR analizleri uygulanmıştır. SEM analizinde iki yapıda da herhangi bir topaklaşmaya rastlanmamıştır. Düzgün olarak dağılmış tabakalı yapı monomerler arasındaki etkileşimin iyi olduğunu, hidrojelilerin şişme davranışlarını ve adsorpsiyon özelliklerini olumlu şekilde etkilediğini göstermiştir.

TGA analizi sonuçlarında görüldüğü gibi yapıya eklenen KHümat, hidrojelde bozunmanın başladığı sıcaklık değerini, %5-10-25-50 madde kaybının olduğu sıcaklık değerlerini ve 650 °C'nin sonunda bozunmadan kalan madde miktarını artırmıştır. Elde

edilen bu sonuçlar yapıya KHümat eklenmesinin, hidrojin termal dayanımını arttırdığını göstermiştir.

Metilen mavisini çözeltisi kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, Aam/NVP/PEG yarı-IPN hidrojinli %86,03'lük yüksek bir yüzde adsorpsiyon değerine sahip olduğu görülmektedir. Aynı şekilde Aam/NVP/PEG/KHümat kompozit hidrojinlinin de %83,56'lık yüksek bir yüzde adsorpsiyon değerine sahip olduğu görülmektedir.

Elde edilen hidrojinlerin özellikle tekstil endüstrisinin atık sularında bolca bulunan metilen mavisinin giderilmesinde olumlu sonuç vermesi ve yüksek yüzdeyle uzaklaştırmaya sahip olmalarından dolayı atık su artımında alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde diğer atıklarında gideriminde kullanılabileceği düşünülmektedir. Tekstil sektörü başta olmak üzere birçok sektörde kullanılabileceği öngörülen hidrojinlerin, mevcut sistemlere göre daha ekonomik olacağı düşünülmektedir.

Hidrojinler tarafından adsorplanan boyar maddenin taşınması, depolanması ve geri kazanımıyla ilgili araştırmaların da yapılması, endüstriyel boyutta kullanılabilmesi için önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abhishek, Rimpay and Ahuja M., 2018, Moringa gum-g-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) - a potential buccoadhesive polymer, *Int J Biol Macromol*, 109: 732-739.
- Ahearne, M., 2014, Introduction to cell-hydrogel mechanosensing, *Interface Focus*, 4 (2): 20130038.
- Ahmed, E. M., 2015, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *J Adv Res*, 6 (2): 105-121.
- Akalın, G. O., 2011, Jelatin hidrojellerinin sentezlenmesi, şişme/bozunma davranışlarının incelenmesi ve uygun immobilize lipaz-jelatin hidrojel sisteminin oluşturulması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 3-4.
- Alla, A. S. G., Kandeel, M.M. and El-Naggar, A. W. M., 2007. Characterization of hydrogels prepared by the γ irradiation of aqueous solutions of acrylamide and N-vinyl-2-pyrrolidone comonomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (6): 4202-4208.
- Altınışik, A. and Yurdakoç, K., 2013, Chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogels for amoxicillin release, *Polymer Bulletin*, 71 (3): 759-774.
- Asmussen, S. V., Gomez, M. L. and Vallo C. I., 2018, Novel hydrogels based on a high-molar-mass water-soluble dimethacrylate monomer, *Polymer International*, 67 (5): 606-614.
- Bedade, D. K. and Singhal, R. S., 2018, Biodegradation of acrylamide by a novel isolate, *Cupriavidus oxalaticus* ICTDB921: Identification and characterization of the acrylamidase produced, *Bioresour Technol*, 261: 122-132.
- Buwalda, S. J., Dijkstra, P. J. and Feijen, J., 2017, In situ forming stereocomplexed and post-photocrosslinked acrylated star poly(ethylene glycol)-poly(lactide) hydrogels, *European Polymer Journal*, 94: 152-161.

- Can, K. H., 2005, Synthesis of persulfate containing poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) hydrogels in aqueous solutions by γ -induced radiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 72 (6): 703-710.
- Chand, N., Bajpai, S. K., Joshi, R. and Mary, G., 2010, Thermomechanical behavior of sisal fibers grafted with poly (acrylamide-co-n-vinyl-2-pyrrolidone) and loaded with silver ions or silver nanoparticles, *BioResources*, 5 (1), 372-388.
- Das, N., 2013, Preparation methods and properties of hydrogel: a review, *Int J Pharm Pharm Sci*, 5 (5): 112-117.
- Das, A., Kumar, A., Patil, N. B., Viswanathan C. and Ghosh D., 2015, Preparation and characterization of silver nanoparticle loaded amorphous hydrogel of carboxymethylcellulose for infected wounds, *Carbohydr Polym*, 130: 254-261.
- Dey, A., Bera, R. and Chakrabarty D., 2015, Influence of Aloe vera on the properties of N-vinylpyrrolidone-Acrylamide copolymer hydrogel, *Materials Chemistry and Physics*, 168: 168-179.
- Dilaver, M. and Yurdakoç, K., 2016, Fumaric acid cross-linked carboxy methylcellulose/poly(vinyl alcohol) hydrogels, *Polymer Bulletin*, 73 (10): 2661-2675.
- Dragan, E. S., 2014, Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review, *Chemical Engineering Journal*, 243: 572-590.
- Dragan, E. S. and Bucatariu F., 2016, Design and characterization of anionic hydrogels confined in Daisogel silica composites microspheres and their application in sustained release of proteins, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 489: 46-56.
- Du, H., Zha, G., Gao, L., Wang, H., Li, X., Shen Z. and Zhu, W., 2014, Fully biodegradable antibacterial hydrogels via thiol-ene “click” chemistry, *Polym. Chem.*, 5 (13): 4002-4008.

- Eid, M., El-Arnaouty, M.B., Salah, M., Soliman, E. S. and Hegazy, E. A., 2012, Radiation synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) based hydrogels containing silver nanoparticles, *Journal of Polymer Research*, 19 (3).
- Gulrez, S. K. H., Al-Assaf, S. and Phillips, G. O., 2010, Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications, Glyn O Phillips Hydrocolloids Research Centre, United Kingdom, DOI: 10.5772/24553.
- Gupta, B. and Anjum, S., 2015, Preparation and Evaluation of Functionalized Poly(vinyl alcohol)-Based Hydrogels for Arsenite Removal from Water, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54 (8): 786-795.
- Hegazy, E. S. A., El-Aal, S. E. A., Taleb, M. F. A. and Dessouki, A. M., 2004, Radiation synthesis and characterization of Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylic acid) and Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylamide) hydrogels for some metal-ion separation, *Journal of Applied Polymer Science*, 92: 2642–2652.
- Hennink, W. E. and Nostrum V. C. F., 2012, Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64: 223-236.
- Hoare, T. R. and Kohane, D. S., 2008, Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges, *Polymer*, 49 (8): 1993-2007.
- Hoffman, A. S., 2012, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64: 18-23.
- Hosseinzadeh, H. and Alijani D., 2014, Synthesis, Characterization and Swelling Properties of Chitosan/Poly(acrylic acid-co-crotonic acid) Semi-Interpenetrating Polymer Networks, *Polymer*, Korea, 38 (5): 588-595.

- Hrib, J., Sric, J., Hobzova, R., Krumbholcove, E., Zak, A., Stankova, B., Slanar, O., Hromadka, R. and Michalek, J., 2016, The Synthesis and Characterization of the Poly[N-vinylpyrrolidone-co-ethylidene-bis-3-(N-vinyl-2-pyrrolidone)] Hydrogel Matrix for Drug Delivery to the Gastrointestinal Tract, *Macromolecular Symposia*, 366 (1): 14-22.
- Ingham, K. C., 1990, [23] Precipitation of proteins with polyethylene glycol, *Methods in Enzymology*, M. P. Deutscher, Academic Press, 182: 301-306.
- Jabbari, E. and Nozari, S., 2000, Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution, *European Polymer Journal*, 36: 2685-2692.
- Kasapoğlu, M., 2013, Synthesis and characterization of nanocomposite hydrogels for controlled release, Master Of Science Thesis, Gebze Institute of Technology Graduate School of Engineering and Sciences, Gebze, 2-3.
- Kim, T. H., An, D. B., Oh, S. H., Kang, M. K., Song, H. H. and Lee, J. H., 2015, Creating stiffness gradient polyvinyl alcohol hydrogel using a simple gradual freezing-thawing method to investigate stem cell differentiation behaviors, *Biomaterials*, 40: 51-60.
- Kumar, A., Rao, K. M. and Han, S. S., 2018, Mechanically viscoelastic nanoreinforced hybrid hydrogels composed of polyacrylamide, sodium carboxymethylcellulose, graphene oxide, and cellulose nanocrystals, *Carbohydr Polym*, 193: 228-238.
- Kurniawan, A. and Wang M. J., 2017, Gold nanoparticles-decorated electrospun poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) nanofibers with tunable size and coverage density for nanomolar detection of single and binary component dyes by surface-enhanced raman spectroscopy, *Nanotechnology*, 28 (35): 355703.
- Lensen, C. M., Schulte, V. A. and Diez, M., 2011, Cell Adhesion and Spreading on an Intrinsically Anti-Adhesive PEG Biomaterial, *Biomaterials-Physics and Chemistry*, Germany, DOI: 10.5772/24273.

- Li, J., Xu, Z., Wu, W., Jing, Y., Dai, H. and Fang, G., 2018, Nanocellulose/Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)Interpenetrating polymer network hydrogels for removal of Pb(II) and Cu(II) ions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538: 474-480.
- Lin, Y. H., Liang, H. F., Chung, C. K., Chen, M. C. and Sung, H. W., 2005, Physically crosslinked alginate/N,O-carboxymethyl chitosan hydrogels with calcium for oral delivery of protein drugs, *Biomaterials*, 26 (14): 2105-2113.
- Liu, L. And Yi, Y., 2018, Photo-mediated metal free atom transfer radical polymerization of acrylamide in water, *Journal of Applied Polymer Science*, 135 (34).
- Mahinroosta, M., Farsangi, Z. J., Allahverdi, A. and Shakoori, Z., 2018, Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications, *Materials Today Chemistry*, 8: 42-55.
- Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N. and Mansur, A. A. P., 2008, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, *Materials Science and Engineering: C*, 28 (4): 539-548.
- Martens P. and Anseth K. S., 2000, Characterization of hydrogels formed from acrylate modified poly (vinyl alcohol) macromers, *Polymer*, (41): 7715-7722.
- Martinez, M. V., Bruno, M. M., Miras, M. C. and Barbero, C. A., 2016, Electroactive polymers made by loading redox ions inside crosslinked polymeric hydrogels. Effects of hydrophobic interactions and solvent Dynamics, *Electrochimica Acta*, 219: 363-376.
- Murtezi, E., 2014, Synthesis of clickable hydrogels and linear polymers by type ii photoinitiation, Master of Science Thesis, İstanbul Technical University, İstanbul, 1-2.

- Ngadaonye, J. I., Cloonan, M. O., Geever, L. M. and Higginbotham, C. L., 2011, Synthesis and characterisation of thermo-sensitive terpolymer hydrogels for drug delivery applications, *Journal of Polymer Research*, 18 (6): 2307-2324.
- Obiweluozor, F. O., Maharjan B., Emechebe, A. G., Park, C. H. and Kim, C. S., 2018, Mussel-inspired elastic interpenetrated network hydrogel as an alternative for anti-thrombotic stent coating membrane, *Chemical Engineering Journal*, 347: 932-943.
- Ozbas, Z., Demir, S. and Kasgoz, H., 2017, Adsorption studies of PVA based thermosensitive polymers in heavy metal removal, *Journal of Polymers and the Environment*, 26 (5): 2096-2106.
- Özcan, N., 2014, Lipaz immobilize edilmiş poliakrilamit hidrojellerinin şişme, aktivite ve salım davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 6-8.
- Özyürek, C., Çaykara, T., Kantoğlu, Ö. and Güven, O., 2002, Radiation synthesis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-g-tartaric acid) hydrogels -and their swelling behaviors, *Polymers for Advanced Technologies*, 13 (2): 87-93.
- Peng, L., Liu, T., Liu, S., Han, Y., Li, X., Guang, N. and Sheng, W., 2015, Sol-gel transition of novel temperature responsive ABA triblock copolymer P(MEO2MA-co-HMAM)-b-PEG-b-P(MEO2MA-co- HMAM), *Journal of Polymer Research*, 22 (7).
- Peppas, N. A., Slaughter, B. V. and Kancelberg, M. A., 2012, Hydrogels, The University of Texas at Austin, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, USA, 385-395.
- Philippova, O. E., 2000, Responsive polymer gels, *Polymer Science*, 42: 208–228.

- Podual, K., Doyle III, F. J. and Peppas, N. A., 2000, Glucose-sensitivity of glucose oxidase-containing cationic copolymer hydrogels having poly(ethylene glycol) grafts, *Journal of Controlled Release*, 67: 9 –17.
- Pulat, M. and Çetin M., 2008, Pantoprazole-Na release from Poly (acrylamide-co-crotonic acid) and Poly (acrylic acid-co-crotonic acid) hydrogels, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 23 (4): 305-318.
- Rivero, R., Alustiza, F., Capella, V., Liaudat, C., Rodriguez, N., Bosch, P., Barbero, C. and Rivarola, C., 2017, Physicochemical properties of ionic and non-ionic biocompatible hydrogels in water and cell culture conditions: Relation with type of morphologies of bovine fetal fibroblasts in contact with the surfaces, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 158: 488-497.
- Ruiz-Caro, R., Veiga, M. D., Meo, C. D., Cencetti, C., Coviello, T., Matricardi, P. and Alhaique, F., 2012, Mechanical and drug delivery properties of a chitosan-tartaric acid hydrogel suitable for biomedical applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 123 (2): 842-849.
- Salleh, K. M., Zakaria, S., Sajab, M. S., Gan, S., Chia, C. H., Jaafar, S. N. S. and Amran, U. A., 2018, Chemically crosslinked hydrogel and its driving force towards superabsorbent behaviour, *Int J Biol Macromol*.
- Saraydin D., Karadağ, E. and Güven, O., 1998, The releases of agrochemicals from radiation induced acrylamide/crotonic acid hydrogels, *Polymer Bulletin*, 41: 577–584.
- Shahid, S. A., Qidwai, A. A., Anwar, F., Ullah, I. and Rashid, U., 2012, Effects of a novel poly (AA-co-AAm)/AlZnFe(2)O(4)/potassium humate superabsorbent hydrogel nanocomposite on water retention of sandy loam soil and wheat seedling growth, *Molecules*, 17 (11): 12587-12602.

- Singh, B. and Kumar A., 2018, Network formation of *Moringa oleifera* gum by radiation induced crosslinking: Evaluation of drug delivery, network parameters and biomedical properties, *Int J Biol Macromol*, 108: 477-488.
- Singh, T. And Singhal R. 2013, Reuse of a waste adsorbent poly(AAc/AM/SH)-Cu superabsorbent hydrogel, for the potential phosphate ion removal from waste water: Matrix effects, adsorption kinetics, and thermodynamic studies, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (6): 3126-3139.
- Singhal, R. and Gupta K., 2015, A Review: Tailor-made Hydrogel Structures (Classifications and Synthesis Parameters), *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55 (1): 54-70.
- Slaughter, B. V., Khurshid, S. S., Fisher, O. Z., Khademhosseini, A. and Peppas, N. A., 2009, Hydrogels in regenerative medicine, *Adv Mater*, 21 (32-33): 3307-3329.
- Sperling, L. H., 1981, *Interpenetrating Polymer Networks*, USA, 423-424.
- Sun, T. L., Kurokawa, T., Kuroda, S., Ihsan, A. B., Akasaki, T., Sato, K., Haque, M. A., Nakajima, T. and Gong, J. P., 2013, Physical hydrogels composed of poly ampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity, *Nat Mater*, 12 (10): 932-937.
- Sun, X.-F., Feng, Y., Shi, X. and Wang, Y., 2016, Preparation and property of Xylan/Poly (Methacrylic Acid) semi-interpenetrating network hydrogel, *International Journal of Polymer Science*, 2016: 1-8.
- Thongnuanchan, B., Ninjan, R., Kalkornsurapranee, E., Lopattananon, N. and Nakason, C., 2018, Glutaraldehyde as ambient temperature crosslinking agent of latex films from natural rubber grafted with poly (diacetone acrylamide), *Journal of Polymers and the Environment*, 26 (7): 3069-3085.

- Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z. and Akil, H. M., 2015, Classification, processing and application of hydrogels: A review., *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 57: 414-433.
- Vashist, A. and Ahmad, S., 2013, Hydrogels: Smart Materials for Drug Delivery., *Oriental Journal Of Chemistry*, 29 (03): 861-870.
- Varaprasad, K., Raghavendra, G. M., Jayaramudu, T., Yallapu, M. M. and Sadiku, R., 2017, A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 79: 958-971.
- Veronese, F.M., Largajolli, R., Boccu, E., Benassi, C. A. and Schiavon, O., 1985, Surface modification of proteins. Activation of monomethoxy-polyethylene glycols by phenylchloroformates and modification of ribonuclease and superoxide dismutase, *Appl. Biochem. Biotechnol*, 11, 141-152.
- Wang, C., Stewart, R. J. and Kopecek, J., 1999, Hybrid hydrogels assembled from synthetic polymers and coiled-coil protein domains, *Nature*, 397, 417-420.
- Weaver, J. D., Headen, D. M., Hunckler, M. D., Coronel, M. M., Stabler, C. L. and Garcia, A. J., 2018, Design of a vascularized synthetic poly (ethylene glycol) macroencapsulation device for islet transplantation, *Biomaterials*, 172: 54-65.
- Xu, L., Che, L., Zheng, J., Huang, G., Wu, X., Chen, P., Zhang, L. and Hu, Q., 2014, Synthesis and thermal degradation property study of N-vinylpyrrolidone and acrylamide copolymer, *RSC Adv.*, 4 (63): 33269-33278.
- Yıldırım, S., 2011, Ürün tasarımı geliştirmesi: Taguchi tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, *Başkent Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı*, Ankara, 11-13.
- Zhang, Y., Wu, F., Li, M. and Wang, E., 2005, pH switching on-off semi-IPN hydrogel based on cross-linked poly(acrylamide-co-acrylic acid) and linear polyallylamine, *Polymer*, 46 (18): 7695-7700.

Zhang, Q., Ko, N. R. and Oh, J. K., 2012, Recent advances in stimuli-responsive degradable block copolymer micelles: synthesis and controlled drug delivery applications, *Chem Commun (Camb)*, 48 (61): 7542-7552.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet GÜLTEKİN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Üsküdar - 1991
Telefon : 0553 673 16 99
Faks : -
e-mail : m.gltekin@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Özel Kervan Kadıköy Anadolu Sağlık Meslek Lisesi/İSTANBUL	2012
Üniversite	: Çankırı Karatekin Üniversitesi/ÇANKIRI	2016
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi/KONYA	-

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Bildiri

- Gültekin, M., Yılmaz, E., Güzel Kaya, G. ve Deveci, H., 2018, Metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda akrilamid esaslı yarı-IPN hidrojellerin kullanımı, Uluslararası Su ve Çevre Kongresi, Bursa, 1927-1931 (Sözlü Sunum). (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır.)
- Gültekin, M., Yılmaz, E., Güzel Kaya, G. and Deveci, H., 2018, The usage of acrylamide based hydrogels reinforced with potassium humate for removal of methylene blue from aqueous solutions, International Symposium for Environmental Science and Engineering Research (ISESER), Konya, 9 (Sözlü Sunum). (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır.)
- Dilmaç, Ö. F., Gültekin, M., Alp, R. B. ve Altaş, R., 2016, Kömürün kimyasal döngülü yanma prosesinin benzetimi, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir. (Lisans tezinden yapılmıştır.)
- Gültekin, M., Altaş, R., Fındıcak, E. ve Şimşek, B., 2015, Bir hazır beton tesisi kalite kontrol laboratuvarında ağırlıklı hata türü ve etkileri analizi, 3. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, İstanbul, 20.