



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



AKRİLAMİD SEPIYOLİT ESASLI HİDROJEL
KOMPOZİTLER VE ÖZELLİKLERİ

Mehmet YURTTADUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mehmet YURTTADUR tarafından hazırlanan “Akrilamid Sepiyolit Esaslı Hidrojel Kompozitler ve Özellikleri” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Begüm TABAKCI

.....

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Gülcihan GÜZEL KAYA

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 211016001 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 YURTTADUR

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKRİLAMİD SEPIYOLİT ESASLI HİDROJEL KOMPOZİTLER VE ÖZELLİKLERİ

Mehmet YURTTADUR

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2023, 65 Sayfa

Jüri

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

Hidrojeller, büyük miktarda su veya çeşitli sıvıları emebilen çapraz bağlı üç boyutlu polimerik yapılar olarak tanımlanmaktadır. Hidrojeller yüksek su tutma kapasitesi, dış etkenlere (pH, sıcaklık, ışık, elektrik ve manyetik alan vb.) duyarlı olma, biyouyumluluk ve biyobozunurluk gibi başlıca avantajlarından ötürü günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında hidrojel sentezinde çapraz bağlı akrilamid (Aam) ve *N*-vinil-2-pirolidon (NVP) esaslı hidrojeller sentezlenmiştir. İkinci kısımda sentez-aşamasında hidrojellere katkı malzemesi olarak sepiyolit (SP) ilavesiyle hidrojel kompozitler sentezlenmiştir. Üçüncü kısımda ise katkı malzemesi olarak alkil amonyum tuzu ile modifiye edilmiş sepiyolit (MSP) kullanılarak hidrojel kompozitler sentezlenmiştir.

Hidrojellerin karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile yapılmıştır. XRD analizine göre sentezlenen jellerin amorf yapıda olduğu ve SEM analizi sonuçlarına göre hidrojellere eklenen katkı malzemelerinin homojen olarak dağıldığı sonucuna varılmıştır. TGA eğrileri ise hidrojele sepiyolit veya modifiye sepiyolit ilavesinin hidrojel termal dayanımını kısmen arttırdığını göstermiştir.

Hidrojellerin şişme davranışı tea-bag metodu ile incelenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin saf su, NaCl çözeltisi ve farklı pH ortamlarında yüzde şişmeleri hesaplanmıştır. Saf sudaki en yüksek denge şişme yüzdesi (DS%) NVP hidrojeli, NVP+SP kompozit hidrojeli ve NVP+MSP kompozit hidrojeli için sırasıyla %1350, %1260 ve %1610 olarak belirlenmiştir. Farklı pH ortamlarında DS% değeri pH 9'da NVP+MSP hidrojel kompoziti için %1800 olarak tespit edilmiştir. Saf suda artan sıcaklıklarda şişme kapasitesinin giderek arttığı ve 50 °C'de hidrojellerin en yüksek şişme kapasitesine ulaştığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar hidrojel ve hidrojel kompozitlerin pH ve sıcaklık duyarlı malzemeler olduğunu göstermiştir. Ayrıca hidrojellerin saf suda 3 kez tekrarlanabilirlik sonunda şişme kapasitesinin giderek arttığı ve tekrar tekrar kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akrilamid, Hidrojel, Kompozit, *N*-vinil-2-pirolidon, Sepiyolit, Şişme davranışı

ABSTRACT

MS THESIS

ACRYLAMIDE SEPIOLITE BASED HYDROJEL COMPOSITES AND THEIR PROPERTIES

Mehmet YURTTADUR

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

Advisor: Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

2023, 65 Pages

Jury

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

Hydrogels are defined as three dimensional polymeric structures which absorb a large quantity of water or various liquids. Hydrogels are used in many applications due to their main advantages such as high water uptake capacity, responsiveness to external factors (pH, temperature, light, electric and magnetic field *etc.*), biocompatibility and biodegradability.

In the first part of this study, acrylamide (Aam) and *N*-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) based cross-linked hydrogels were synthesized. Hydrogel composites were synthesized adding sepiolite as filler in the second part of the study. In the third part, hydrogel composites were synthesized using alkyl ammonium salt modified sepiolite as filler.

Characterization of the hydrogels was carried out with X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) analyses and thermogravimetric analysis (TGA). Amorphous structure of the synthesized hydrogels based on XRD analysis and homogeneous dispersion of the fillers in hydrogel network according to SEM analysis were figured out. Moreover, TGA curves showed that sepiolite (SP) or modified sepiolite (MSP) slightly increased thermal resistance of the neat hydrogel.

Swelling behaviour of the hydrogels was investigated with tea-bag method. Swelling percentage of the hydrogels in distilled water, NaCl solution and different pH media was calculated. In distilled water, the highest swelling percent (DS%) of the NVP hydrogel, NVP+SP hydrogel composite and NVP+MSP hydrogel composite was determined as 1350%, 1260% and 1610%, respectively. In different pH media, DS% value for NVP+MSP hydrogel composite was specified as 1800% at pH 9. It was observed that the swelling percent of the hydrogels in distilled water increased with increasing temperature and the highest swelling percentage of the hydrogels was reached at 50 °C. The results showed that the hydrogels and hydrogel composites were pH and temperature sensitive materials. Moreover, it was concluded that the swelling percent of the hydrogels increased after the three repeated swelling test and the hydrogels can be used time and again.

Keywords: Acrylamide, Hydrogel, Composite, *N*-vinyl-2-pyrrolidone, Sepiolite, Swelling behaviour

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim süresince tüm bilgi ve tecrübeleriyle yanımda olan, desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen, gerektiğinde bir baba gibi yaklaşım dertlerimi dinleyen, öğütler veren ve daima yol gösterici olan kıymetli danışmanım Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ'ye tüm emekleri için sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu zorlu süreçte bana her zaman destek olan, çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Gülcihan GÜZEL KAYA'ya,

Laboratuvar çalışmalarımda bana yol gösteren Dr. Elif YILMAZ'a,

Laboratuvarda beraber çalıştığımız, tez sürecinin başından sonuna kadar verdiği her türlü desteklerinden dolayı kıymetli arkadaşım Firdevs ÇİRLİ'ye,

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, ümitsizliğe düştüğüm zaman beni cesaretlendiren, durumlar ne kadar zorlu olursa olsun bana sabretmeyi öğreten, şüphesiz bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi sevgili anneme, babama ve ablama,

Bu zorlu süreçte beni destekleyen herkese sonsuz teşekkür ederim.

Mehmet YURTTADUR
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	1
1.1.1. Zincir yapısına göre polimerler.....	1
1.1.2. Monomer türüne göre polimerler.....	2
1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları	3
1.3. Polimerizasyon Teknikleri	4
1.4. Hidrojel	5
1.5. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....	6
1.6. Hidrojel Malzemelerin Özellikleri.....	10
1.6.1. Şişme.....	10
1.6.2. Mekanik özellikler	11
1.7. Uyarıya Duyarlı Hidrojel Sistemleri.....	11
1.7.1. pH duyarlı hidrojeller.....	12
1.7.2. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller.....	13
1.8. Hidrojel Kompozitler	14
1.9. Killer	16
1.9.1. Sepiyolit	17
1.10. Hidrojellerin Uygulama Alanları	19
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Hidrojel Sentezinde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	29
3.2. Kullanılan Cihazlar	31
3.2.1. Isıtıcı manyetik karıştırıcı	31
3.2.2. Analitik terazi	31
3.2.3. Etüv	31
3.2.4. pH metre	31
3.2.5. Su banyosu	31
3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA).....	31
3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	32
3.2.8. X-ışınları difraktometresi (XRD).....	32

3.2.9. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)	32
3.3. Hidrojellerin Sentezlenmesi.....	32
3.4. Hidrojellerin Özelliklerinin İncelenmesi	33
3.5. Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	35
3.5.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	35
3.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	35
3.5.3. X-ışınları difraktometresi (XRD).....	35
3.5.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)	35
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	36
4.1. Hidrojellerin Şişme Davranışının ve Kapasitelerinin İncelenmesi.....	36
4.2. Hidrojellerin Dengede Sıvı İçeriğinin İncelenmesi	48
4.3. Hidrojellerin Difüzyon Mekanizmasının İncelenmesi.....	48
4.4. Hidrojellerin FTIR Analizi Sonuçları	51
4.5. Hidrojellerin XRD Analizi Sonuçları	52
4.6. Hidrojellerin SEM Görüntüleri.....	53
4.7. Hidrojellerin TGA Analizi Sonuçları	56
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
KAYNAKLAR	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

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

Kısaltmalar

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

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Yapısına göre polimer çeşitlerinin şematik gösterimi	1
Şekil 1.2. Çapraz bağlı hidrojel yapıları	5
Şekil 1.3. Hidrojellerin sınıflandırılması	6
Şekil 1.4. Bir hidrojelde bulunan fiziksel ve kimyasal etkileşimler	7
Şekil 1.5. Fiziksel ve kimyasal hidrojellerin şematik gösterimi	7
Şekil 1.6. (a) Homopolimerik hidrojel, (b) blok kopolimerik hidrojel, (c) dallanmış kopolimerik hidrojel, (d) ardışık kopolimerik hidrojel, (e) rastgele tip kopolimerik hidrojel	9
Şekil 1.7. IPN ve yarı-IPN hidrojellerin şematik gösterimi	9
Şekil 1.8. Hidrojellerin şişme-büzüşme davranışının şematik gösterimi	10
Şekil 1.9. Uyarıya duyarlı hidrojeller	12
Şekil 1.10. pH duyarlı anyonik (a) ve katyonik (b) hidrojellerin şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.11. Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin şematik gösterimi	14
Şekil 1.12. Kompozit hidrojellerin sentezi için kullanılan yöntemler	15
Şekil 1.13. Sepiyolit (a) kristal yapısı (b) lifli yapısı ve (c) tetrahedral ve oktahedral tabakalarla oluşan kristal yapısı	18
Şekil 1.14. Hidrojellerin uygulama alanları.....	19
Şekil 3.1. Akrilamid monomerinin molekül formülü	29
Şekil 3.2. N-vinil-2-pirolidon monomerinin molekül formülü	29
Şekil 3.3. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan EGDMA molekül formülü	29
Şekil 3.4. Hızlandırıcı olarak kullanılan TEMED molekül formülü	30
Şekil 3.5. Başlatıcı olarak kullanılan APS molekül formülü.....	30
Şekil 3.6. Katkı malzemesi olarak kullanılan sepiyolit molekül formülü	30
Şekil 3.7. Sepiyolit modifikasyonu olarak kullanılan TMAC molekül formülü.....	30
Şekil 4.1. Farklı monomer oranlarında (Aam/NVP) sentezlenen hidrojellerin saf sudaki şişme grafikleri	36
Şekil 4.2. Farklı miktarlarda EGDMA içeren hidrojellerin saf sudaki şişme grafikleri.	37
Şekil 4.3. Farklı oranlarda sepiyolit içeren hidrojel kompozitlerin saf sudaki şişme grafikleri.....	38
Şekil 4.4. Farklı oranlarda modifiye sepiyolit içeren hidrojel kompozitlerin saf sudaki şişme grafikleri	39
Şekil 4.5. Aam+NVP içeren hidrojelin 0,1 M NaCl ve farklı pH ortamlarında şişme grafikleri.....	40
Şekil 4.6. %1 sepiyolit içeren kompozit hidrojelin 0,1 M NaCl ve farklı pH ortamlarında şişme grafikleri	41
Şekil 4.7. %1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojelin 0,1 M NaCl ve farklı pH ortamlarında şişme grafikleri	42
Şekil 4.8. Aam+NVP içeren hidrojellerin farklı sıcaklıklardaki saf suda şişme grafikleri	43
Şekil 4.9. %1 sepiyolit içeren kompozit hidrojelin farklı sıcaklıklarda saf suda şişme grafikleri.....	43
Şekil 4.10. %1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojelin farklı sıcaklıklarda saf suda şişme grafikleri	44
Şekil 4.11. Saf suda 1. tekrarlanabilirlik şişme grafiği.....	45
Şekil 4.12. Saf suda 2. tekrarlanabilirlik şişme grafiği.....	45
Şekil 4.13. Saf suda 3. tekrarlanabilirlik şişme grafiği.....	46
Şekil 4.14. Hidrojellerin kuru ve şişmiş haldeki görüntüleri.....	47
Şekil 4.15. NVP esaslı hidrojellerin Fick difüzyon grafiği	49
Şekil 4.16. %1 sepiyolit içeren kompozit hidrojellerin Fick difüzyon grafiği	49

Şekil 4.17. %1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojenlerin Fick difüzyon grafiği	50
Şekil 4.18. NVP esaslı hidrojel-%1 sepiyolit-%1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojenlerin FTIR analizi	51
Şekil 4.19. NVP esaslı hidrojel-%1 sepiyolit-%1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojenlerin XRD analizi.....	52
Şekil 4.20. NVP esaslı hidrojenin a)500x b)1000x c)5000x d)10000x büyütmedeki SEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.21. Sepiyolit esaslı kompozit hidrojenin a)500x b)1000x c)5000x d)10000x büyütmedeki SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.22. Modifiye Sepiyolit esaslı kompozit hidrojenin a)500x b)1000x c)5000x d)10000x büyütmedeki SEM görüntüleri	55
Şekil 4.23. NVP esaslı hidrojel-%1 sepiyolit-%1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojenlerin TGA analizi.....	56



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Kristal yapılı kil minerallerinin sınıflandırılması.....	17
Çizelge 4.1. Hidrojellerin saf suda 3 kez tekrarlanabilirlik sonucu %DS değerleri.....	46
Çizelge 4.2. Aam+NVP esaslı hidrojel, %1 sepiyolit ve %1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojellerin saf su ve farklı çözeltilerdeki DS% değerleri	47
Çizelge 4.3. Aam ve NVP esaslı; sepiyolit ve modifiye sepiyolit katkılı kompozit hidrojellerin farklı çözeltilerdeki DSİ değerleri.....	48



1. GİRİŞ

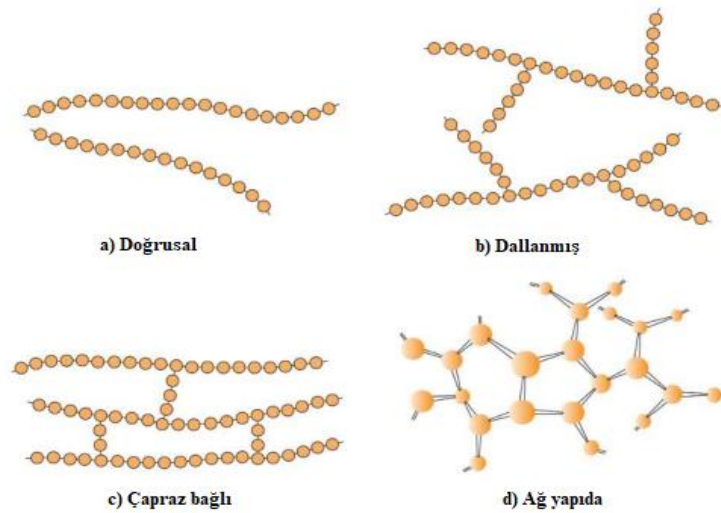
Polimer, çok sayıda monomerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu makromoleküler yapılardır. Polimer kelime anlamı olarak poli (çok), mer (kısım, parça) olarak bilinmektedir. Bir polimer yüzlerce, binlerce ve hatta çok daha fazla sayıda monomerlerden oluşabilmektedir. İki monomerin birleşmesi dimer, üç monomerin birleşmesi trimer, birkaç monomerin birleşmesi oligomer ve çok sayıda monomerin kovalent bağlarla oluşturduğu zincir yapı polimer olarak adlandırılmaktadır (Saçak, 2018).

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitliliğinin çok olması sebebiyle doğada birçok yerde karşımıza çıkabilmekte ve farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Genellikle kaynaklarına, zincir yapısına, sentezlenme yöntemlerine, bağ yapılarına göre sınıflandırılabilir.

1.1.1. Zincir yapısına göre polimerler

Yapılarına göre polimerler Şekil 1.1’de gösterildiği gibi doğrusal polimer, dallanmış polimer, çapraz bağlı polimer ve ağ yapıda polimerler olarak sınıflandırılmaktadır.



Şekil 1.1. Yapısına göre polimer çeşitlerinin şematik gösterimi (Callister ve Rethwisch, 2013).

Doğrusal (lineer) polimer: Ana zincir üzerinde tekrarlayan monomerlerin yan yana kovalent bağlarla bağlanıp düz bir zincir yapısı oluşturduğu polimerlere doğrusal polimerler denir. Polivinil klorit, polietilen, naylon 6, naylon 66 ve polistiren doğrusal polimerlere örnek olarak verilebilir.

Dallanmış polimer: Polimer ana zincirinin yapısına kimyasal özellikleri aynı olan bir veya birkaç yan dalın ana zincire bağlanmasıyla dallanmış polimerler oluşmaktadır.

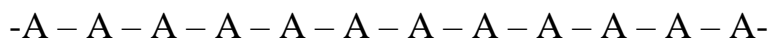
Çapraz bağlı polimer: Birden fazla polimer zincirinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması sonucu çapraz bağlı polimerler oluşmaktadır.

Ağ yapıda polimer: Birden fazla çapraz bağlı polimerin birleşmesiyle oluşan ağı yapıya ağ yapıda polimerler denir (Öztekin, 2016; Saçak, 2018).

1.1.2. Monomer türüne göre polimerler

Polimerler içermiş oldukları monomer türüne göre tek tür monomer içeren polimerler homopolimer ve en az iki farklı monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak sınıflandırılırlar (Baysal, 1994).

Homopolimer: Tek tip monomerin polimerleşmesiyle oluşan polimerlerdir. Polietilen, homopolimerlere örnek olarak verilebilir.



Kopolimer: Kimyasal yapısı birbirinden farklı iki ya da daha fazla monomerin aynı polimerik ana zincirde bir arada bulunduğu polimerlere kopolimer denir. Örnek olarak krilonitril ve stiren monomerlerinin polimerizasyonu ile oluşan stirenakrilonitril kopolimeri örnek verilebilir. Kopolimerler, polimer yapısındaki kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimlerine göre dört sınıfa ayrılmaktadır (Kışmir, 2011).

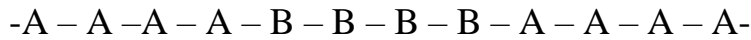
(a) **Ardışık kopolimer:** A ve B monomerlerinin art arda düzenli bir biçimde sıralanmasıyla oluşur. Örnek olarak maleik anhidrit-vinil asetat kopolimeri, di-amin ve di-asitlerin kondensasyon polimerleri örnek verilebilir.



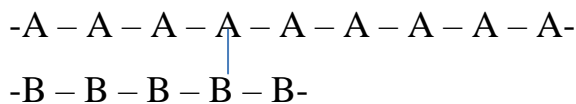
(b) **Rastgele kopolimer:** A ve B monomerlerinin düzensiz bir biçimde sıralanmasıyla oluşur. Örnek olarak, stiren-bütadien kauçuğu, stiren-akrilonitril kauçuğu, etilen-vinil asetat kopolimeri örnek verilebilir.



(c) **Blok kopolimer:** Kimyasal yapısı birbirinden farklı iki homopolimerin birbirleriyle bağlanması sonucu oluşur. Örnek olarak stiren-bütadien di-blok kopolimer, stiren-bütadien-stiren tri-blok kopolimerleri ve poliüretan multi-blok kopolimerleri örnek verilebilir.



(d) **Aşı kopolimer:** Kimyasal yapıları birbirinden farklı iki polimerin, zincir sonları dışında herhangi bir noktadan birbiriyle bağlanması sonucu oluşur. Örnek olarak kauçuk-stiren aşı kopolimeri, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) örnek verilebilir.

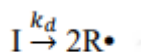


1.2. Polimerizasyon Reaksiyonları

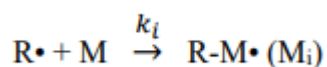
Polimerizasyon reaksiyonları katılma (zincir) ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır (Pişkin, 1987).

Katılma (Zincir) polimerizasyonu: Ana zincir üzerinde tekrar eden monomerlerin art arda birleşmesiyle oluşan polimerizasyon reaksiyonudur. Katılma polimerizasyon zincir mekanizmasıyla ilerleyen ve genellikle doymamış monomerlerden oluşan polimerizasyon sistemidir. Katılma polimerizasyonu genel olarak başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşan üç temel adımda gerçekleşir. Katılma polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlere polistiren, polietilen, poli(vinilklorür) ve poliakrilonitril örnek verilebilir (Ebewele, 2000).

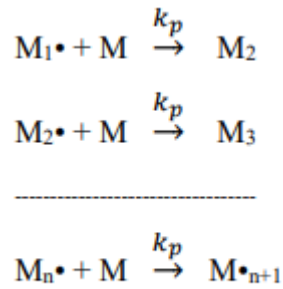
Başlama: Başlama reaksiyonu için başlatıcılar (I) kullanılarak termal, redoks ya da foto başlatıcı gibi çeşitli yollarla serbest radikaller ($R\bullet$) üretilir.



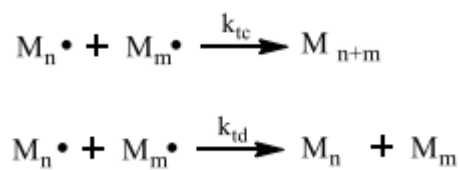
Burada k_d hız sabitidir ve başlangıç reaksiyonuyla birlikte monomer $R\bullet$ radikale katılarak zincir başlatıcı M_i radikali oluşturur.



Büyüme: Başlama basamağında oluşan zincir radikallerine çok sayıda monomerlerin katılmasıyla zincir büyümesi meydana gelir.

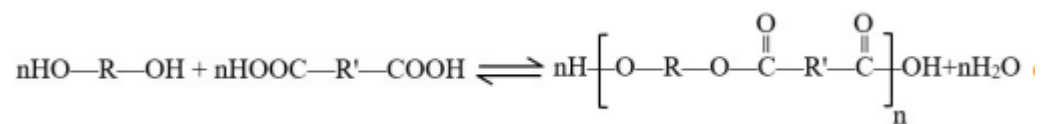


Sonlanma: Büyümekte olan polimer zincirleri tepkimeye girerek aktifliklerini kaybederler ve böylece polimerleşme son bulur. Polimerizasyon reaksiyonunun son bulması birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma olarak iki şekilde gerçekleşir.



Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu: En az iki farklı ya da aynı tür fonksiyonel grup içeren monomerin reaksiyona girerek daha büyük bir moleküle dönüşmesiyle kondenzasyon tipi polimerizasyon oluşur. Bu tip polimerizasyonda fonksiyonel gruplar arasında aşamalı reaksiyon meydana gelir. Reaksiyon sonunda yan ürün olarak su veya amonyak gibi küçük moleküller açığa çıkabilir. Bu tip kondenzasyon reaksiyonları hızla büyüyerek polimer zincirini oluşturur (Tekin, 2007). Kondenzasyon polimerlerine; poliamidler, polyesterler, etilen glikol ile ftalik asitin polimerizasyonu, asetik asit ile metanolün polimerizasyonu, üre-formaldehit ve fenol-formaldehit reçineleri örnek verilebilir (Ebewele, 2000).

Glikol ve dikarboksilik asitin reaksiyonu sonucu oluşan kondenzasyon polimerizasyonu aşağıda verilmiştir.



1.3. Polimerizasyon Teknikleri

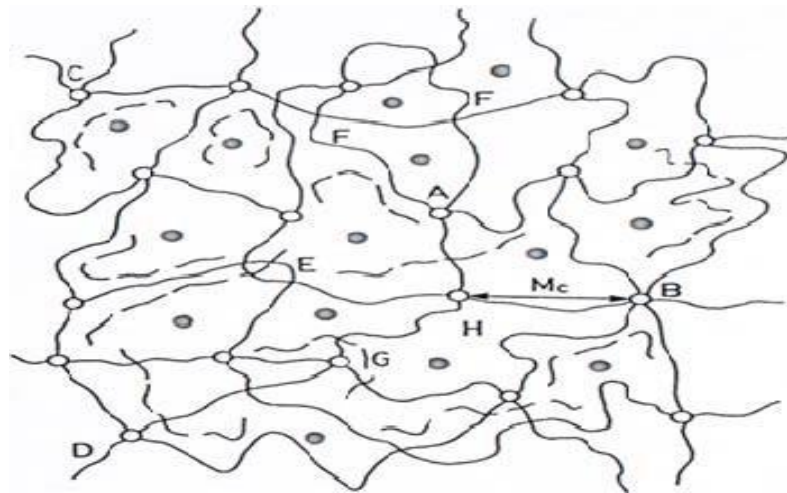
Polimerler endüstride çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere farklı koşullarda elde edilmektedir. Polimerizasyon sürecinde başlangıç polimer karışımının homojen ya da heterojen olması durumuna göre polimerizasyon homojen ve heterojen polimerizasyon

olarak iki sınıfta incelenmektedirler. Polimerizasyon teknikleri aşağıda gösterildiği gibi sınıflandırılmaktadır (Saçak, 2018).

- Kütle (Blok) polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu
- Ara yüzey polimerizasyonu

1.4. Hidrojel

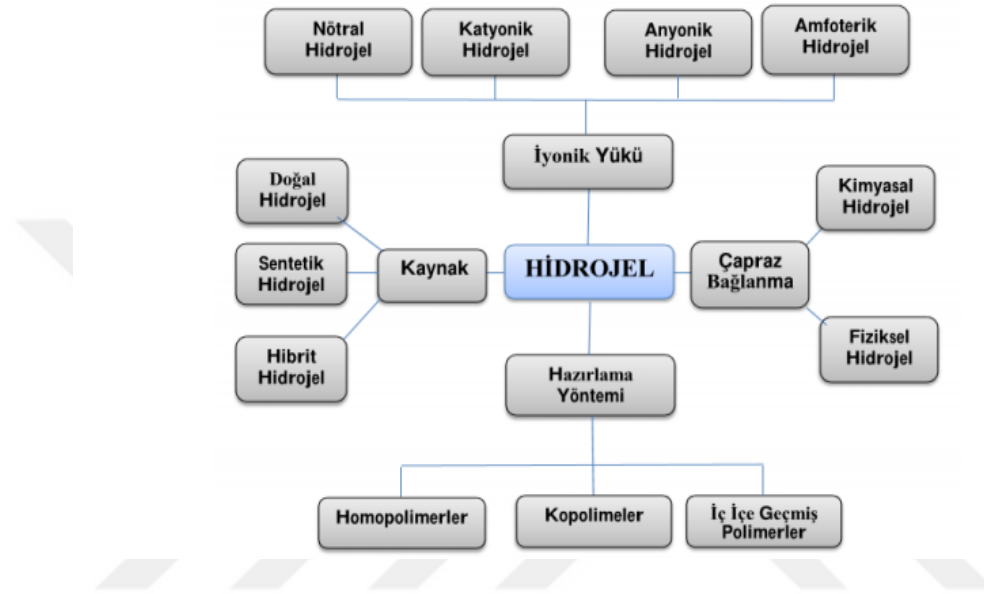
Hidrojeller, çok sayıda hidrofilik gruba sahip çapraz bağlı polimer ağlardan oluşur. Bu polimerik ağların suya afinitesi çok yüksektir, ancak polimer zincirleri arasında oluşan kimyasal veya fiziksel bağlar nedeniyle hidrojellerin suda çözünmesi kısıtlıdır. Su moleküllerinin polimerik ağlara nüfuz etmesiyle jeller yüksek oranda şişer ve hidrojel şeklini alır (Bhattacharai ve ark., 2010). Kendi ağırlıklarının %20'sinden fazlasını emebilir ve hidrojellerin en önemli özelliği izotropik şişme sağlayarak şişme öncesi ve sonrasında orijinal şekillerini koruyabilmeleridirler (Hoffman, 2012). Şekil 1.2'de çapraz bağlı bir hidrojelin yapısı verilmiştir.



Şekil 1.2. Çapraz bağlı hidrojelin yapısı (Birgersson ve ark., 2007).

1.5. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller; çapraz bağlanma durumuna, hazırlama yöntemine, içerdiği yan gruplara, fiziksel yapılarına ve daha birçok karakteristik özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılabilir (Hamidi ve ark., 2008; Arıcan, 2019). Hidrojellerin sınıflandırmasının şematik gösterimi Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Hidrojellerin sınıflandırılması (Hamidi ve ark., 2008).

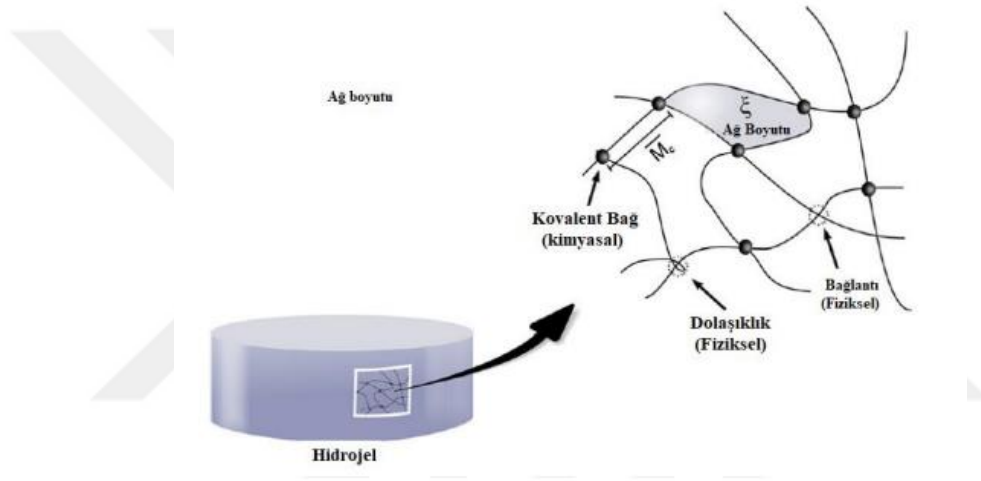
- Kaynağına göre hidrojeller;
 - ✓ Doğal Hidrojel
 - ✓ Sentetik Hidrojel
 - ✓ Hibrit Hidrojel
- Çapraz bağ durumuna göre hidrojeller;
 - ✓ Fiziksel Hidrojeller
 - ✓ Kimyasal Hidrojeller

Şekil 1.5'te fiziksel ve kimyasal hidrojellerin şematik gösterimi ayrı ayrı verilmiştir.

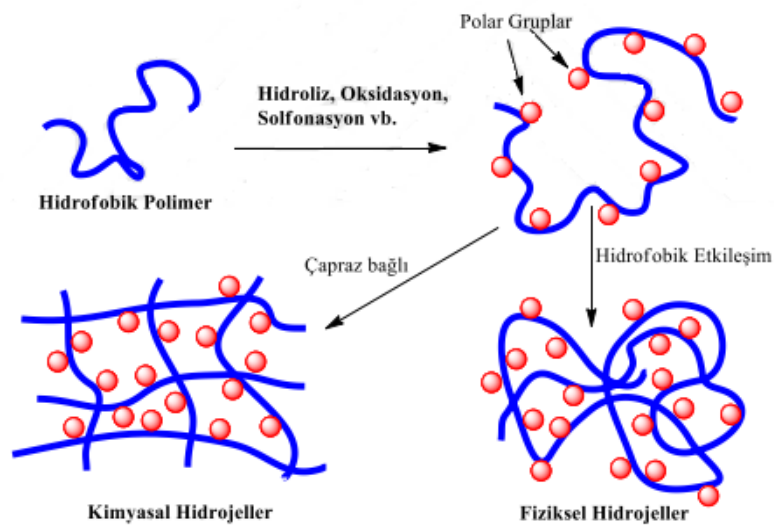
Fiziksel bağlı hidrojeller: Fiziksel ağlar olarak da adlandırılır. Bu yapılarda çapraz bağlanma kovalent karakterde değildir. Bu tür hidrojeller, zincir-zincir etkileşimleri içerir. Bu etkileşimler ikincil kuvvetler olabilir (iyonik çekim, hidrojen bağı, stereo kompleksin oluşumu, çözücü kompleksleşmesi vb.). Fiziksel hidrojeller kovalent çapraz

bağlanma içermediklerinden sadece kısa süreler için ağ yapısı görevi görürler (Park ve ark., 1993).

Kimyasal bağlı hidrojeller: Şekil 1.4'te de görüldüğü gibi kovalent bağlarla çapraz bağlanan hidrojellerdir. Bu nedenle, kimyasal hidrojeller, kovalent bağlar kırılmadığı sürece herhangi bir çözücü içinde çözünmezler. Kimyasal hidrojelleri elde etmek için kullanılan iki farklı yöntem vardır. İlk yöntem olarak; suda çözünen monomerlerin iki veya çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı ile polimerizasyonudur. İkinci yöntem ise; suda çözünür polimer yapıların ışınlama yöntemi ile (mikrodalga, UV, gama ışını ve elektron ışını) meydana gelen polimerizasyondur. Bu gruplar genellikle $-OH$, $-COOH$ ve $-NH_2$ 'dir (Park ve ark., 1993).



Şekil 1.4. Bir hidrojelde bulunan fiziksel ve kimyasal etkileşimler (Baroli, 2007).



Şekil 1.5. Fiziksel ve kimyasal hidrojellerin şematik gösterimi (Pal ve ark., 2009).

- İyonik yüküne göre hidrojeller;
 - ✓ Anyonik Hidrojeller
 - ✓ Katyonik Hidrojeller
 - ✓ Amfoterik Hidrojeller
 - ✓ İyonik Olmayan Hidrojeller

İyonik olmayan hidrojeller (nötr hidrojeller): Yapılarında iyonik grup içermediklerinden yüksüzdürler (Stringer ve Peppas, 1996).

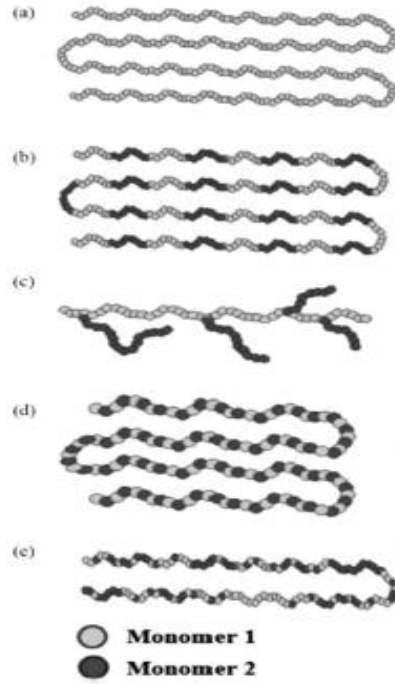
İyonik hidrojeller: Anyonik, katyonik ve amfoterik hidrojeller olarak üç kısma ayrılır. pH'a duyarlı hidrojeller, iyonik ağ yapılarına sahip oldukları için şişme-büzüşme davranışı gösterirler. Bu iyonik ağ yapıları hem asidik hem de bazik gruplar içerir. Bu gruplar, pH ve iyonik kuvvete sahip sulu ortamda iyonlaşırlar ve jelde sabit yükler oluştururlar. Böylece elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucu olarak; ağ yapısında solvent aktarımı artar (Peppas ve Khare, 1993).

- Hazırlanma yöntemine göre hidrojeller;
 - ✓ Homopolimer Hidrojeller
 - ✓ Kopolimer Hidrojeller
 - ✓ Çoklu Polimer Hidrojeller
 - ✓ İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Hidrojeller (IPN, interpenetrating networks)

Homopolimer hidrojeller: Herhangi bir polimer ağından oluşan, çapraz bağlanmış polimer ağlar tek polimer türünden türetilmiştir. Poli (2-hidroksietil-metakrilat) (PHEMA), poli (hidroksi alkil metakrilat)lar homopolimer hidrojellere örnek olarak verilebilir (Netti ve ark., 1993; Ferreira ve ark., 2000).

Kopolimer hidrojeller: En az bir hidrofilik bileşen ve iki veya daha fazla farklı monomer tipi içerir. Monomerler, polimer yapı zinciri boyunca rasgele, blok, dallanmış ve ardışık konfigürasyon şeklinde sıralanır (Yang ve ark., 2002).

Şekil 1.6'da tek polimer türünde oluşan homopolimer (a), polimer zinciri boyunca herhangi bir alternatif düzende blok kopolimerik hidrojel (b), ana zincire farklı monomerin bağlanmasıyla oluşan dallanmış kopolimerik hidrojel (c), monomer birimlerin art arda dizilimi ile oluşan ardışık kopolimerik hidrojel (d), monomer birimlerin gelişigüzel dizilmesiyle elde edilen rastgele tip kopolimerik hidrojel (e) görüntüleri verilmiştir.

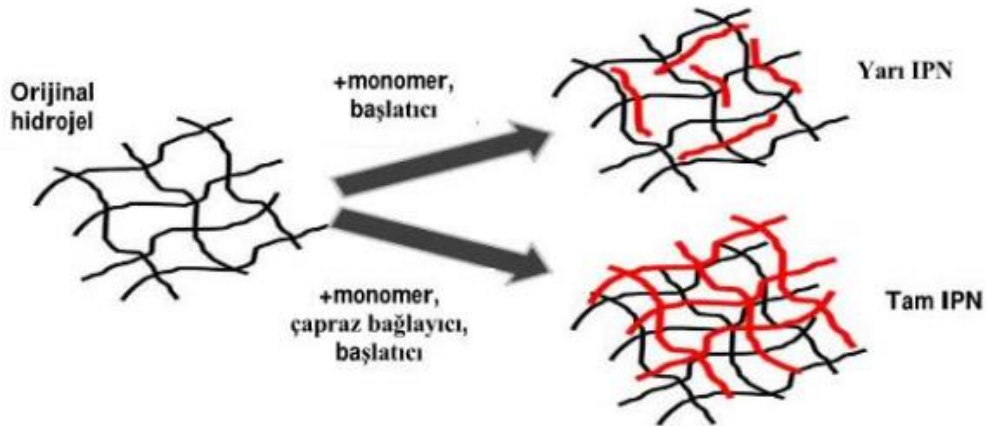


Şekil 1.6. (a) Homopolimerik hidrojel, (b) blok kopolimerik hidrojel, (c) dallanmış kopolimerik hidrojel, (d) ardışık kopolimerik hidrojel, (e) rastgele tip kopolimerik hidrojel (Singhal ve Gupta, 2016).

İç içe geçen polimerik ağ hidrojel (IPN): İki polimerin spesifik kombinasyonu olarak tanımlanır. Bunlardan en az biri diğeri ile sentezlenir veya çapraz bağlanır (Lipatov, 2002).

Yarı-IPN hidrojeller: Doğrusal yapıdaki polimerik zincirin, aralarında kimyasal bağ bulunmadan çapraz bağlı polimerik ağa nüfuz etmesi durumunda elde edilirler (Singhal ve Gupta, 2016).

Şekil 1.7’de bir hidrojinin yarı IPN ve IPN oluşumunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.7. IPN ve yarı-IPN hidrojellerin şematik gösterimi (GMBH, 2009)

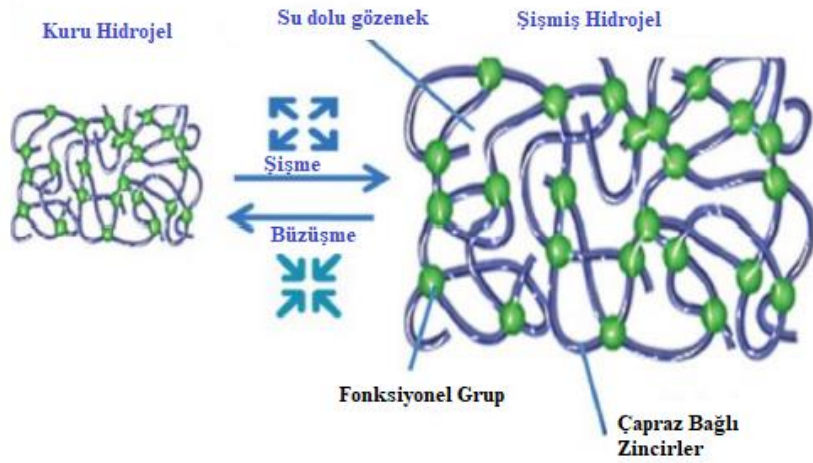
- Fiziksel yapılarına göre hidrojeller;
 - ✓ Amorf
 - ✓ Yarı Kristal
 - ✓ Kristal

1.6. Hidrojel Malzemelerin Özellikleri

1.6.1. Şişme

Hidrojellerin temel özelliklerinden biri olan şişme davranışı 3 aşama gerçekleşir. Bu aşamaların şematik gösterimi Şekil 1.8’de gösterilmiştir (Buenger ve ark., 2012; Vasile ve ark., 2020).

- Su molekülleri hidrojel matrisinde yayılır.
- Hidrasyon işlemiyle beraber polimerik zincirler gevşemeye başlar.
- Çapraz bağlı polimer matrisler genişleyerek hidrojel şişmeye başlar.



Şekil 1.8. Hidrojellerin şişme-büzüşme davranışının şematik gösterimi (Koç, 2020).

Polimer konsantrasyonu ve çapraz bağ yoğunluğu hidrojellerin şişme hızını etkileyen önemli faktörlerdir. Çapraz bağ yoğunluğunun artması hidrojel yapısının büzüşmesine neden olup bağlar arası su geçişini azalttığı için şişme oranının düşmesine neden olmaktadır (Brahima, 2016; Aswathy ve ark., 2020). Bu durum polimer zincirlerinin hareketliliği kısıtlamakta ve dolayısıyla şişme oranının düşmesine sebebiyet vermektedir (Amsden, 1998; Brahima, 2016).

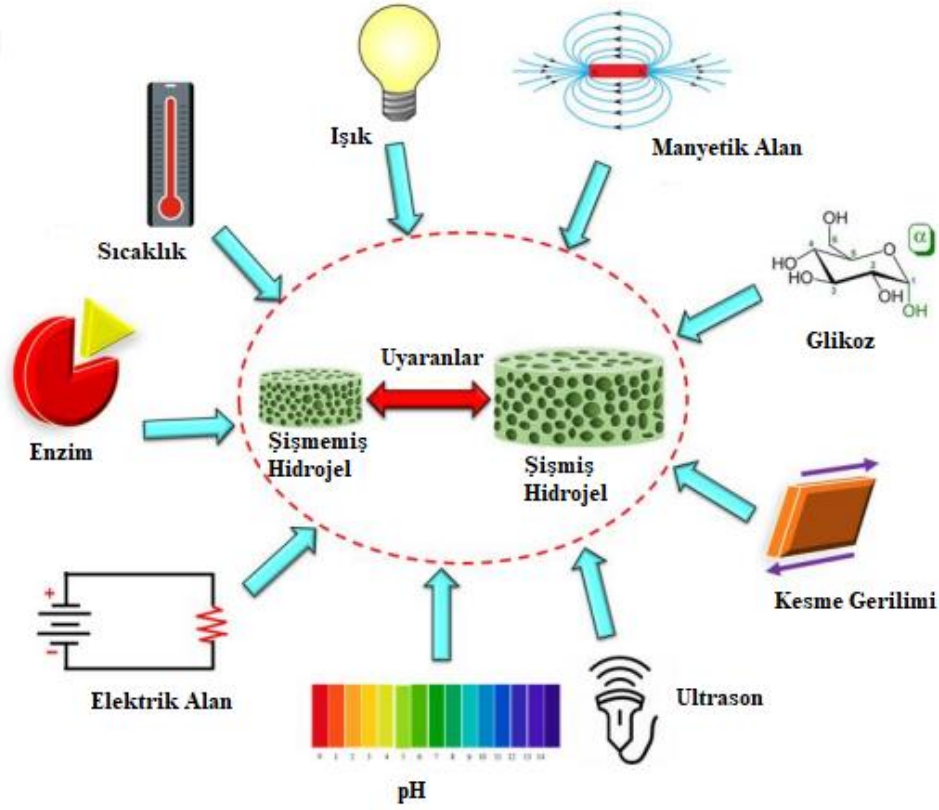
1.6.2. Mekanik özellikler

Polimerizasyon koşulları, şişme oranı ve çapraz bağlanma yoğunluğu gibi etkenler hidrojenlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkileyen parametrelerdir. Hidrojenlerin mekanik davranışları incelenirken genel olarak çekme ve basma testleri yapılmaktadır. Basma testi malzeme şekline bağlı olmadığı için çekme testine göre daha iyi sonuçlar verir (Taaca ve ark., 2022). Hidrojenlerin mekanik dayanımını artırmak amacıyla hidrojenlere yardımcı monomerlerin ilavesi, sentez sırasında farklı çapraz bağlayıcılar kullanılması ve çapraz bağlayıcı oranının artırılması gibi yaklaşımlar denenmiştir (Peng ve ark., 2016; Taaca ve ark., 2022). Ayrıca hidrojel yapısına lif ve kumaşların eklenmesiyle kompozit hidrojenler elde edilmesi ve (Koc ve ark., 2021) ksilitol, sorbitol ve gliserin gibi plastikleştiriciler kullanılması (Hassan ve ark., 2018) gibi çeşitli metotların uygulanması ile hidrojenlerin mekanik dayanımını artırmayı hedefleyen çalışmalar yapılmıştır.

1.7. Uyarıya Duyarlı Hidrojel Sistemleri

pH, iyonik güç, sıcaklık ve elektrik akımı gibi dış koşullardaki değişime yanıt olarak faz geçişi sergileyen jeller, "**uyarıya duyarlı**" veya "**akıllı**" jeller olarak bilinir (Lin ve Metters, 2006; Bajpai ve ark., 2008). Hidrojenler hem iç hem de dış uyaranlara yanıt olarak; ağ yapılarında, şişme davranışlarında, mekanik dayanımlarında ve geçirgenliklerin de önemli değişiklikler gösterebilmektedirler (Mathiowitz, 1999). Şekil 1.9'da hidrojenleri uyarıcı dış etkenleri ve hidrojenlerin bu dış etkilere karşı göstermiş olduğu davranış görülmektedir. Örneğin hidrojenlerin kontrollü ilaç salınımında kullanımında, literatürden de bilindiği üzere genellikle sıcaklık, pH, kimyasallar, kayma gerilimi, elektrik alanları ve ışık gibi dış uyaranlar etkili olmaktadır (Peppas ve Meadows, 1983; Gupta ve ark., 2002).

Uyarıya duyarlı hidrojenlerin ayrıca şekil hafızası olduğu bilinmektedir ve elastik deforme olma özelliklerinden dolayı uyaran etkisi olmadığı durumda orijinal şekillerine geri dönebilirler (Gutowska ve ark., 1997).



Şekil 1.9. Uyarıya duyarlı hidrojeller (Nazeer ve ark., 2021).

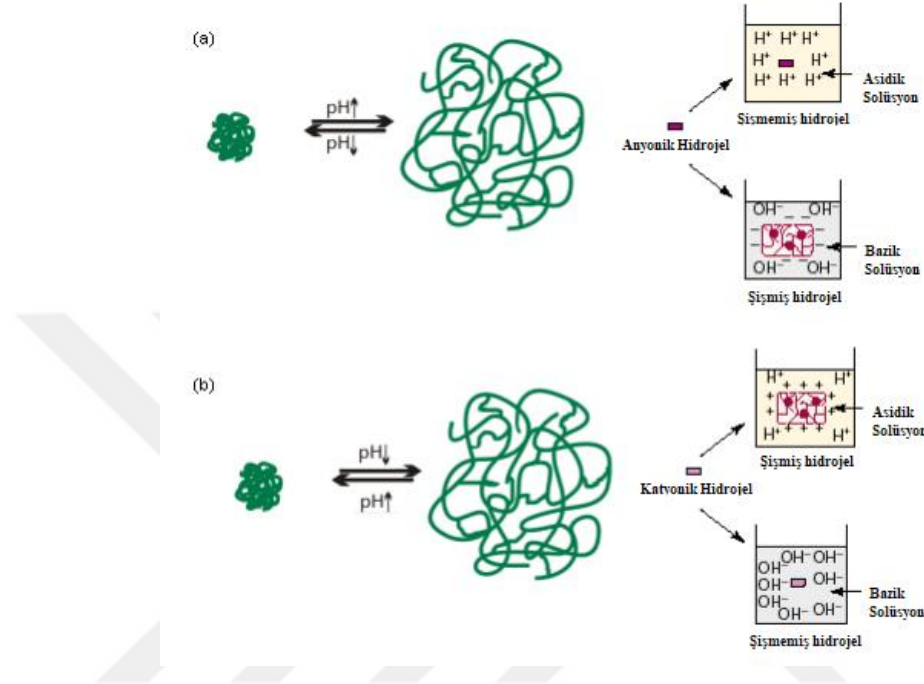
1.7.1. pH duyarlı hidrojeller

pH duyarlı hidrojeller, pH değişimine duyarlı bir jel yapısına sahiptir. Bu hidrojelin temel özelliği, ortamın pH değerine bağlı olarak şişmesi veya büzülmesidir (Scarpa ve ark., 2020). Tüm pH duyarlı hidrojeller, ortamın pH değerindeki değişikliklere yanıt olarak ortama proton veren (asidik) ve ortamdaki proton alan (bazik) grupları içerir (Qiu ve Park, 2001). pH duyarlı hidrojeller, polimer matrisin fonksiyonel grubuna bağlı olarak anyonik veya katyonik olarak sınıflandırılabilir.

Anyonik hidrojel: Karboksilik veya sülfonik asit grupları içerir, pH değişimi ile dinamik veya denge şişme davranışlarında ani veya kademeli değişiklikler gösterir. Bu hidrojellerin iyonlaşma derecesi, hidrojeldeki asidik grupların sayısına bağlıdır. Bu da farklı zincirler üzerindeki negatif yüklü karboksil grupları arasında artan elektrostatik itme kuvvetleri ile sonuçlanır. Anyonik hidrojeller genel olarak yüksek pH değerlerinde (bazik çözeltilerde) daha yüksek şişme kapasitesi göstermektedir.

Katyonik hidrojel: Amin gibi bazik gruplar içerir, iyonlaşarak düşük pH değerlerinde elektrostatik itme etkileşimleri gösterir. Böylece polimer matris düşük pH değerlerinde (asidik çözelti) daha yüksek şişme kapasitesine ulaşır (Zhang ve ark., 2005).

Şekil 1.10'da anyonik ve katyonik hidrojellerin farklı pH değerlerinde şişme davranışları gösterilmiştir.



Şekil 1.10. pH duyarlı anyonik (a) ve katyonik (b) hidrojellerin şematik gösterimi (Gupta ve ark., 2002).

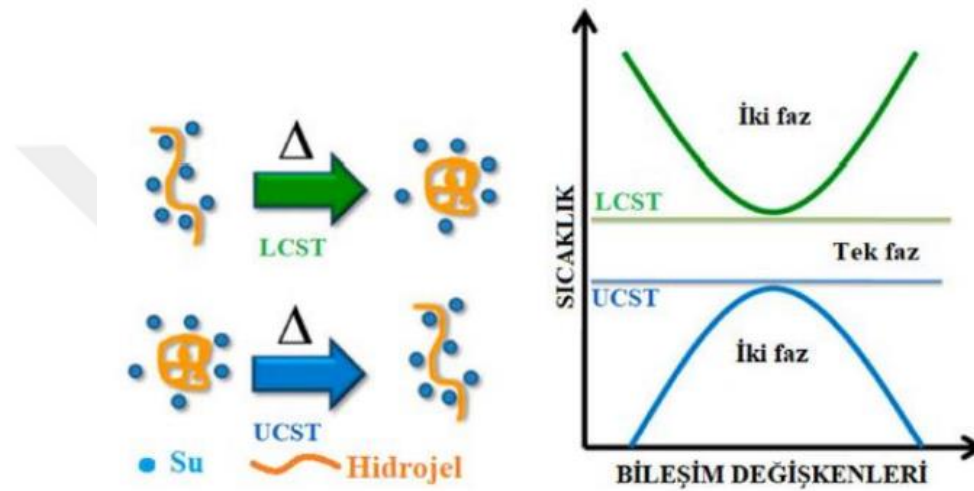
pH duyarlı hidrojeller, özellikle kontrollü ilaç salım sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Mide ortamının pH değeri 3'ten küçükken bağırsak ortamının pH değeri ortalama 7'den yüksek olup aradaki bu fark, polielektrolit hidrojellerin pH'a duyarlı davranmasına neden olacak kadar büyüktür (Qiu ve Park, 2001).

1.7.2. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller diğer adıyla termojeller olarak da bilinir. Ortam sıcaklığındaki değişikliklere yanıt olarak geri dönüşümlü-tersinir fiziksel ve konformasyonel değişiklikler sergileyebilirler. Termojeller, ortam sıcaklığının değişmesiyle beraber şişebilen veya büzüşebilen hidrofilik jellerdir (Hamidi ve ark., 2008; van der Linden ve Westerweel, 2008). Potansiyel uygulamaları olarak, doku mühendisliği, biyo-ayırma, biyomalzemeler ve ilaç salım sistemleri gibi örnekler verilebilir (Hamidi ve ark., 2008).

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller genel olarak iki sınıfta incelenmektedir. (1) Düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) olarak adlandırılan, yüksek sıcaklıklarda çözünmeyen termo duyarlı hidrojellerdir. (2) Isıtıldığında çözünen, üst kritik çözelti sıcaklığı (UCST) olarak adlandırılan ısıya duyarlı hidrojellerdir (Hamidi ve ark., 2008).

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, negatif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller ve pozitif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller olarak da iki alt kategoride incelenebilmektedir (Qiu ve Park, 2001). Şekil 1.11’de sıcaklığa duyarlı hidrojellerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.11. Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin şematik gösterimi (Bashari ve ark., 2013).

Negatif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller, LCST değerine sahiptir ve LCST değerinin üzerinde ısıtma ile büzüşmeye başlarlar. *N*-izopropilakrilamid (PNIPAm) kopolimerleri negatif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojellere örnek verilebilir (Masteikova ve ark., 2003).

Pozitif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojeller, UCST değerine sahiptir ve UCST değerinin altında soğumayla büzüşmeye başlarlar. Poliakrilik asit (PAA), poliakrilamid (PAAm) ve poli(akrilamid-ko-bütül metakrilat) polimerleri pozitif olarak sıcaklığa duyarlı hidrojellere örnek verilebilir (Qiu ve Park, 2001; Masteikova ve ark., 2003).

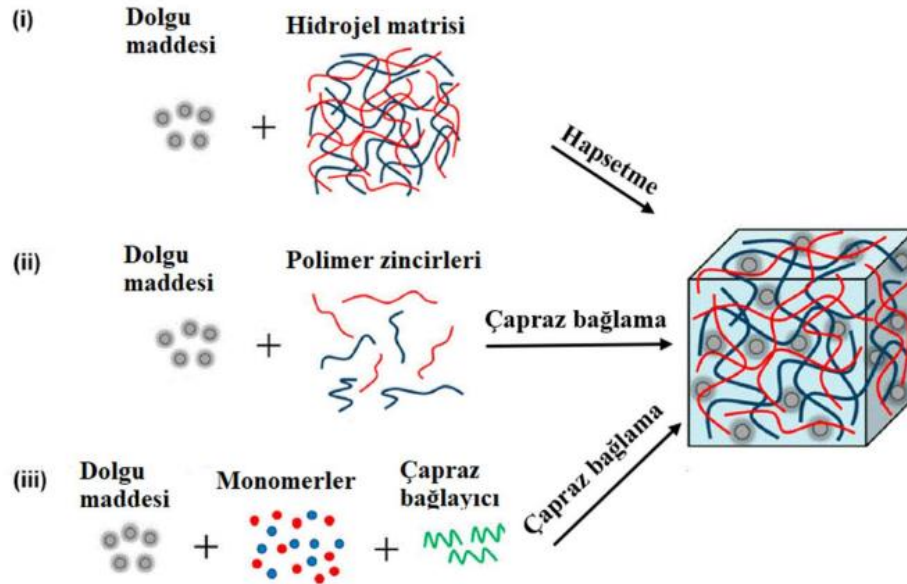
1.8. Hidrojel Kompozitler

Hidrojel kompozitler, matris fazı olarak en az bir polimer ve dolgu fazı olarak kil, karbon nanotüp, metaller ve metal oksitler gibi malzemelerden oluşur (Fu ve ark., 2008; Zare, 2016). Hidrojeller işlenebilirlik, hafiflik, esneklik gibi birçok üstün özelliğe

sahiptir ve bu da hidrojelleri geniş kapsamlı uygulamalarda kullanışlı hale getirir. Ancak bu özelliklerin yanı sıra düşük mekanik özelliklere sahiptir. Dolgu maddeleri ise termal olarak kararlı yapıda malzemelerdir. Kompozit teknolojisi ise bu iki farklı malzemelerin avantajlarını bir araya getirerek polimerik malzemelere, içsel özelliklerini değiştirmeden gelişmiş özellikler sunar (Zou ve ark., 2008). Kompozit malzemenin özellikleri, büyük ölçüde dolgu maddesi ve matris arasındaki arayüz etkileşimlerine dolgu maddelerinin matris fazındaki dağılım durumuna bağlı olarak değişmektedir (Zare, 2016).

Hidrojel kompozitlerin hazırlanması Şekil 1.12’de gösterildiği gibi 3 temel aşamadan oluşur.

- (i) Daha önceden hazırlanmış olan hidrojel matrisinin içerisine dolgu maddesini hapsederek,
- (ii) Polimer zincirleri ile dolgu maddesinin karıştırılarak fiziksel ya da kimyasal çapraz bağlanmasıyla,
- (iii) Monomerler ve dolgu maddesinin bir çapraz bağlayıcı eşliğinde aynı anda polimerizasyonu sonucunda, birbirinden farklı özelliklere sahip kompozit hidrojeller sentezlenebilir (Pereira ve ark., 2021).



Şekil 1.12. Kompozit hidrojellerin sentezi için kullanılan yöntemler (Pereira ve ark., 2021).

Kompozit malzemelerle güçlendirilmiş hidrojeller son yıllarda popüler kompozit malzemeler haline gelmiştir. Farklı tipte killerin hidrojel ağına dahil edilmesi genel olarak hidrojellerin mekanik mukavemetinde ve şişme oranında artış sağlayarak onları

saf hidrojellere göre daha üstün kılmaktadır. Hidrojel ağı ve killer arasında daha iyi uyumluluk ve daha üstün özellikler elde etmek için killerin modifikasyonu genellikle alkil amonyum tuzları veya polimerik malzemeler kullanılarak yapılmaktadır. Hidrojellere katkı malzemesi olarak ilave edilen kaolin, bentonit, sepiolit, laponit, biyotit, montmorillonit, atapulgit vb. kil mineralleri içeren hidrojel kompozitler yüksek su tutabilme kapasiteleri sayesinde adsorpsiyon çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Pereira ve ark., 2021).

1.9. Killer

Kil mineralleri katmanlı silikatlardan oluşur. 150 nanometre ile 1 mikron (koloidal form) arasında değişen çok ince parçacık boyutuna sahip minerallerdir (Varma, 2002). Killer temel olarak doğal ve sentetik kil mineralleri olarak sınıflandırılır. Bazı safsızlıklar içeren doğal kil yatakları, ayrışma işlemlerinin etkisiyle kademeli olarak üretilir. Sentetik kil mineralleri ise aksine daha kısa sürede üretilir (Mohd Zaini ve ark., 2017).

Killer, katmanlı yapıda olmaları sebebiyle silikatlar olarak da bilinen fillosilikatların bir üyesidir. Killer tetrahedral ve oktahedral yapılardan oluşur. Tetrahedral tabakalar, dört oksijen atomuyla bağlantılı silikon veya alüminyum içeren tetrahedronlardan oluşur. Oktahedral tabakalar ise altı oksijen atomu veya hidroksil ile bağlantılı alüminyum, magnezyum veya demir atomu içeren oktahedronlardan meydana gelir (Tournassat ve ark., 2015). Killerin yapısı genel olarak, 1:1, 2:1 veya 2:1:1 tipi kil mineral tabakasından oluşur.

Kil tabakaları polimerlerin aksine hidrofilik bir yapıya sahiptir. Polimer ve kil arasındaki etkileşimi artırmak amacıyla modifikasyon işlemi ile organofilik hale getirilmektedir. Genellikle bu iyon değişiminde alkil amonyum tuzları kullanılır. Bu modifikasyon sonrası kil mineralleri organo kil olarak adlandırılır. Modifiye kilin yüzey enerjisi daha düşük olup polimerler için daha uygundur (Zhang ve ark., 2005).

Kil minerallerinin ucuz ve doğada kolay bulunmasıyla kullanımı yaygınlaştırmaktadır. Ayrıca geniş yüzey alanları ve gözenekli yapıya sahip olması kil minerallerine adsorplama yeteneğini kazandırmaktadır (Hepokur, 2007). Bu özelliğinden ötürü boya ve tekstil sanayinde adsorban olarak kullanılmaktadır. Doğada bulunan çoğu kil minerali pozitif yüklü organik ve inorganik molekülleri kolayca adsorplayabilmektedir (Ekici ve ark., 2006).

Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre amorf ve kristal olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Kristal yapıda olanlar ise iki tabakalı, üç tabakalı, karışık tabakalı ve zincir yapısındaki killer olmak üzere dört grupta sınıflandırılırlar. Temel olarak kristal yapıli kil minerallerinin sınıflandırılması Çizelge 1.1’de verilmiştir (Demir, 2008).

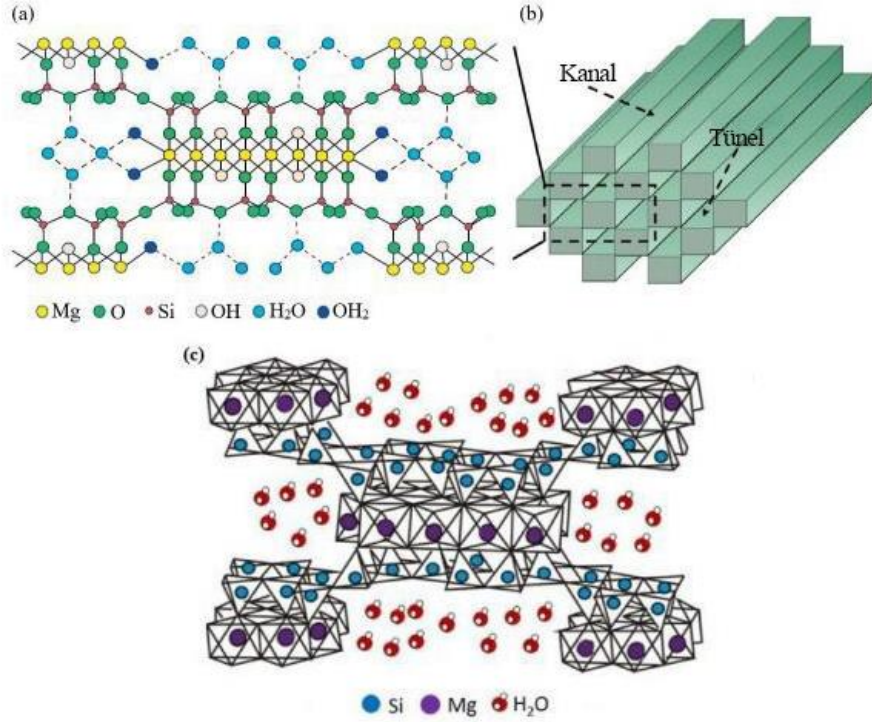
Çizelge 1.1. Kristal yapıli kil minerallerinin sınıflandırılması (Demir, 2008).

Yapı	Grup	Cins
İki tabakalı killer	Kaolinit	Kaolinit Dikit Halloysit
Üç tabakalı killer	Smektit İllit Vermikülit	Montmorillonit Bedielit Vermikülit
Karışık tabakalı killer	Klorit	Klorit
Zincir yapısındaki killer	Sepiyolit Paligorskit	Sepiyolit Atapulgit

1.9.1. Sepiyolit

Sepiyolit, kil minerallerinin paligorskit ve sepiyolit grubu içinde bulunan lifli bir kil türüdür (Wythers, 2011). Doğada genellikle hidrotermal bozunma veya ortamda çökme ile oluşur. Sepiyolit yataklarının dünya çapında yaklaşık 8000 milyon ton olduğu varsayılmaktadır. İspanya 3800 milyon ton ile dünya üzerinde en büyük sepiyolit yataklarına sahiptir (Wang ve Wang, 2019). Diğer sepiyolit yatakları Türkiye, Güney Afrika, Arjantin, Amerika Birleşik Devletleri, Çin vb. ülkelerde bulunmaktadır. Türkiye, özellikle Eskişehir civarında zengin sepiyolit yataklarına sahiptir (Singer ve ark., 2011).

Sepiyolit modüle edilmiş lifli bir yapıya sahiptir ve teorik olarak kimyasal formülü $Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ 'dur. Kristal yapı, 2:1 tipi katmanlar ve lifler boyunca uzanan tünellerin birleşiminden oluşur. Her katman, iki silika tetrahedral tabaka arasındaki magnezyum oksit-hidroksit oktahedral tabakalardan oluşmaktadır. (Akçay, 2004). Sepiyolit kristal yapısının şematik görünümü Şekil 1.13’te verilmiştir.



Şekil 1.13. Sepiyolitin (a) kristal yapısı (b) lifli yapısı ve (c) tetrahedral ve oktahedral tabakalarla oluşan kristal yapısı (Zhou ve ark., 2017).

Sepiyolitin yapısında adsorbe edilmiş, zeolitik ve koordine halde su molekülleri bulunmaktadır. Bu adsorbe edilmiş su sepiyolit yüzeyinde bulunur ve miktarı ortam nemine bağlıdır. Zeolitik su, sepiyolitin mineral kanallarında bulunmaktadır (Balci, 1999). Oktahedral tabakaların kenarlarında bulunan koordineli su molekülleri Mg^{+2} katyonlarının oktahedral koordinasyonunu tamamlar (Mora ve ark., 2010). Bu koordineli sular mineral kanallarında bulunan zeolitik su moleküllerine hidrojen bağı ile bağlıdır (Marjanović ve ark., 2011). Ayrıca sepiyolitin 2:1 oranındaki tabakalarının merkezinde hidroksil grupları (-OH) bulunur ve bunlar yapısal su olarak yapıdan ayrılırlar (Yebra-Rodriguez ve ark., 2003).

Gözenekli yapısı nedeniyle kendi kütesinin yaklaşık % 250'si kadar suyu adsorplayabilmektedir (Giustetto ve ark., 2011). Ayrıca yapısında yüksek oranda nem ve organik buharı tutma kapasitesine sahiptir. Sepiyolitler hekzan, benzen ve metil alkol gibi organik sıvıları da yüksek kapasitede adsorplayabilme yeteneğine sahiptir (Hepokur, 2007).

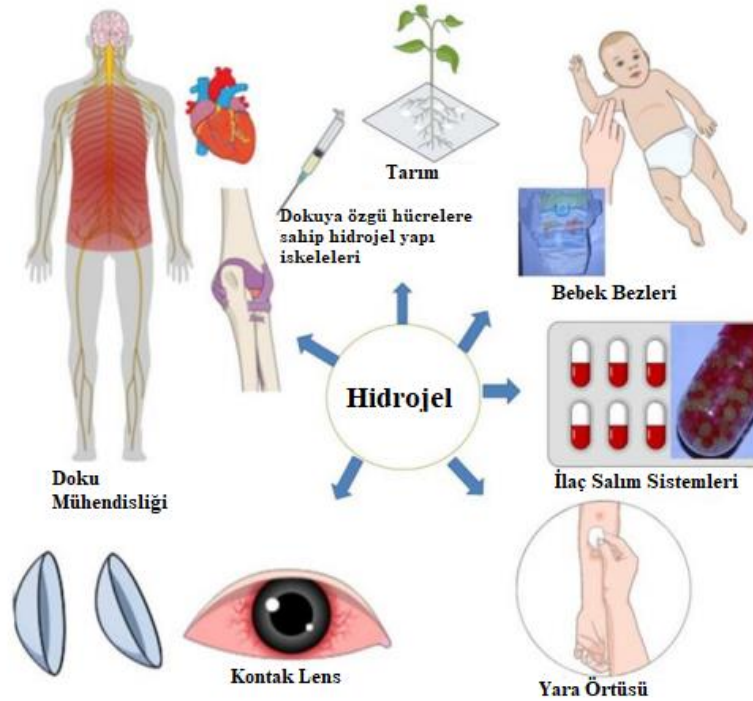
Sepiyolit lifli morfolojik yapısı, yüksek yüzey alanı ve yüzeyindeki aktif gruplar sayesinde özel bir kil olma niteliği taşır. Bu nedenle sepiyolit, atık su arıtımı, polimer kompozitler için dolgu maddesi, petrol sızıntısı temizleme, tarımsal taşıyıcı, kozmetik,

boya ve kaplamalar, ilaç, nem kontrolü ve evcil hayvan kumları dahil olmak üzere çok çeşitli endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Singer ve ark., 2011).

1.10. Hidrojellerin Uygulama Alanları

Günümüzde hidrojeller; fiziksel veya kimyasal çapraz bağlama işlemiyle elde edilen üç boyutlu (3D), yapısında bulunan hidrofilik gruplar sayesinde yüksek miktarda suyu emebilen, polimerik ağsı yapılar olarak tanımlanmaktadır (Lin ve ark., 2019). Hidrojeller çok büyük miktarlarda su tutabilme kapasiteleri sayesinde şişme kabiliyeti gösterirler (Zhang ve ark., 2020).

Hidrojellerin yüksek miktarda su tutabilme ve biyoyumluluk gibi avantajlı özelliklerinden dolayı kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Ahmed, 2015). Bu bağlamda hidrojeller, tek kullanımlık çocuk bezlerinde ve hijyenik malzemelerde süper emici polimerler olarak (Peng ve ark., 2016), yara örtüleri, doku mühendisliği, kontakt lensler, kontrollü ilaç salım sistemleri ve tarımsal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2020). Hidrojellerin farklı sektörlerdeki kullanım alanları Şekil 1.14'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Hidrojellerin uygulama alanları (Varaprasad ve ark., 2017).

Aynı zamanda suyu yüksek oranda absorbe etme özelliği, adsorpsiyon, su distilasyonu, endüstriyel atık sulardan ağır metal ve boyarmadde giderimi, uyanarlara duyarlı malzeme olarak sensör teknolojisi, iyon değişimi, kromatografik uygulamalar, solvent ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içeren endüstriyel atık karışımlarından suyun uzaklaştırılması gibi alanlarda hidrojellerin yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Saraydin ve KARADAĞ, 1996; Peniche ve ark., 1997).



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bajpai ve Saggi (2006) yaptıkları çalışmada serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile *N*-vinil-2-pirolidon (NVP), metakrilamid (MAAm) ve itakonik asit (IA) kullanarak hidrojeller sentezlemiştir. Sentezlenen hidrojeller, yapay mide ortamından (SGF, pH 1,2) bağırsak ortamına (SIF, pH 7,4) aktarıldığında, bir saat içinde yaklaşık %300'lere varan şişme davranışı göstermiştir. Monomer asit konsantrasyonundaki artış ile mide ortamında büzüşme davranışı gösterirken, bağırsak ortamında şişme davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Metakrilamid'ten oluşan terpolimerik sistemlerin, SGF'den SIF'e aktarıldığında, yaklaşık 7,2 kat artış göstererek mükemmel pH duyarlı şişme davranışı gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca hidrojellerin şişme-büzüşme davranışı gösterirken yapısal bütünlüğünü koruduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçların ışığında sentezlenen pH duyarlı hidrojellerin kontrollü ilaç salım sistemlerinde uygulanabilirliğinin araştırılması sonucuna varılmıştır.

Sahiner ve ark. (2015) yaptığı çalışmada kontrollü gübre salım sistemleri hazırlamak için 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) ve 3-akril amido propil trimetil amonyum klorür (APTMACl) monomerleri ile bentonit ve kaolin içeren hidrojel-kil kompozitleri redoks polimerizasyon yöntemi ile sentezlemiştir. Sentezlenen p(AMPS)-bentonit, p(APTMACl)-bentonit, p(AMPS)-kaolin ve p(APTMACl)-kaolin kompozit hidrojelleri sulu ortamlarda ve farklı tampon çözeltilerde şişme davranışları belirlendikten sonra sentetik gübre (ammonyum fosfat, üre fosfat, üre) absorpsiyon ve salım özellikleri incelenmiştir. Kil içeren p(AMPS) ve p(APTMACl) kompozit hidrojellerin kil içermeyen hidrojellere göre şişme kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmaların ışığında bentonit ve kaolin içeren p(AMPS) ve p(APTMACl) hidrojel-kil kompozitlerinin, temel haldeki hidrojellere göre gübre absorpsiyon kapasitesini artırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca sentezlenen hidrojel-kil kompozitleri kıyaslandığında; p(AMPS)-kil kompozit hidrojellerinin, p(APTMACl)-kil kompozit hidrojellerine kıyasla gübre absorpsiyon kapasitesinin daha fazla olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, hidrojel-kil kompozitlerinin tarım uygulamalarında kontrollü gübre salım sistemlerinde uygulanabilirliğinin olduğu sonucuna varılmıştır.

NVP yüksek biyouyumluluğu nedeniyle tıpta yaygın olarak kullanılmaktadır. Chen ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada IA ve NVP monomerleri ile kopolimer pH duyarlı hidrojeller sentezlemiştir. Bu kopolimer hidrojeller, ortam sıcaklığında ultraviyole (UV) indüksiyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak, *N,N*-metilen-bisakrilamid (MBAAm) kullanılmıştır. Kopolimer hidrojellerin karakterizasyonu Fourier dönüşümleri kızılötesi spektroskopisi (FTIR) spektroskopisi sonuçları ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelenerek araştırılmıştır. Hazırlanan kopolimer hidrojeller pH duyarlı olup, pH değeri 4 ile 10 arasında değişirken %150'den %3011'e kadar şişme kapasitesine ulaştığı gözlemlenmiştir. Kopolimer hidrojellerin artan çapraz bağlayıcı oranıyla denge şişme yüzdesinin azaldığı belirlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin SEM görüntülerinden; ortalama gözenek boyutunun yaklaşık 25-40 mikron olup, açık, kanal benzeri görünüme ve oldukça gözenekli yapının elde edildiğini ortaya çıkarmıştır. Bu sonuçların ışığında, sentezlenen pH duyarlı kopolimer hidrojellerin, kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanılabileceği öngörülmüştür.

Yılmaz ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada poli(akrilamid-*ko*-metakrilik asit) bazlı sodyum hümat ve kaolin içeren yarı IPN hibrit hidrojelleri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile sentezlemiştir. Dolgu maddesi ilavesinin hidrojeller üzerindeki etkisi X-ışını kırınımı (XRD), FTIR, SEM ve termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. SEM görüntülerinden hidrojellerin homojen bir şekilde dağılım gösterdiği, TGA analizinden ise dolgu maddesi ilavesinin termal kararlılığı artırdığı gözlemlenmiştir. Yarı-IPN hibrit hidrojeller saf suda %28700 ile en yüksek denge şişme yüzdesine ulaşmıştır. Ayrıca yarı-IPN hibrit hidrojeller pH 2'de yaklaşık %1590 iken pH 9'da %7046 denge şişme kapasitesine ulaştığı gözlemlenmiştir. Böylece sentezlenen hibrit hidrojellerin pH duyarlı olduğu saptanmıştır. Sentezlenen her bir hidrojelin non-Fickian difüzyon özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin saf su ve farklı ortamlarda dengede sıvı içeriğinin hesaplanmasıyla yüksek derecede biyouyumlu olduğu belirlenmiştir.

Guo ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada sülfadiazin ile akrilamid klorürün reaksiyonuyla, sülfadiazin monomerini (SDM) sentezlemiştir. Sülfadiazin monomerinin (SDM) NVP monomeri ile radikalik polimerizasyonu sonucunda SO₂NH grubuna sahip hidrojeller elde edilmiştir. Sentezlenen hidrojeller IR spektroskopisi ve SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Yapılan bu çalışmada reaksiyon süresinin, reaksiyon sıcaklığının, monomer oranının ve çapraz bağlayıcı miktarının hidrojelin pH

duyarlılığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen hidrojelin şişme testi sonuçlarına göre, hidrojel pH 6,5 ile 7,2 aralığında güçlü bir pH hassasiyetine sahip olduğunu söylemek mümkündür. Hidrojeller ayrıca 37 °C'de ve belirtilen pH aralığında yüksek derecede şişme tersinirliği sergilemiştir. SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre hidrojellerin kanal benzeri bir yapıya sahip olduğu ve şişme testi sonuçlarına göre hidrojellerin pH duyarlı olmasında ötürü kontrollü ilaç salım uygulamalarında kullanılmasının elverişli olduğu sonucuna varılmıştır.

Mahdavinia ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada kitosan, polivinil alkol (PVA) ve sepiyolit içeren hidrojel nanokompozit filmleri, çözelti karıştırma yoluyla hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerin yapıları, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), SEM, TGA, XRD ve FTIR ile karakterize edilmiştir. SEM ve TEM analizleri sonucunda sepiyolit hidrojelin nanokompozit içerisinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği ve iğne tipi bir sepiyolit nanokil dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada sepiyolit ve kitosan/PVA ağırlık oranının nanokompozitlerin şişmesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Hidrojel nanokompozitlerin su tutma kapasitesi sepiyolit eklenmesiyle azalırken, yüksek kitosan içeriğine sahip nanokompozitlerin daha fazla şişme kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen hidrojel filmlerin asidik ortamda maksimum şişme kapasitesine sahip olduğu ve bu sonuçtan da sentezlenen nanokompozit filmlerin pH duyarlı olduğunu söylemek mümkündür. Hidrojellerin ilaç salım uygulamalarında kullanılabilirliğini araştırmak için model ilaç olarak sefazolin etken maddesi yüklenmiştir. Salım çalışmaları pH 7,4 çözelti ortamında incelenmiştir. Nanokompozit filmlerin şişme kapasitesi daha düşük olmasına rağmen, saf hidrojel filminden daha fazla sefazolin salımı gerçekleştirmiştir. Ayrıca nanokompozit filmlerin sepiyolit içermeyen hidrojellere kıyasla daha yüksek sefazolin salımı gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Ek olarak en yüksek kitosan içeriğine sahip hidrojel film, diğer salım çalışmalarına kıyasla en yüksek sefazolin salımı gerçekleştirmiştir. Son olarak sefazolin yüklü hidrojel nanokompozitler, *Bacillus cereus* bakterisine karşı geniş bir inhibisyon bölgesi ile antibakteriyel aktivite göstermiştir.

Öztop ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada, poli(akrilamid)–sepiyolit (PAS), poli(akrilamid/akrilik asit)–sepiyolit (PAAS) ve poli(akrilamid/itakonik asit)–sepiyolit (PAIS) kullanarak kompozit hidrojelleri hazırlamış ve immobilizasyon için kullanılmıştır. Bu hidrojellerin şişme özellikleri incelenmiştir. Akrilamid esaslı hidrojellerin şişme derecesi sepiyolit, akrilik asit ve IA eklenmesiyle şişme kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Kompozit hidrojeller invertaz ile immobilize

edilerek immobilize invertazlar (PASI, PAASI ve PAISI) hazırlanmıştır. Sabitlenmiş invertaz, serbest forma göre önemli ölçüde geliştirilmiş kararlılık, daha iyi termal dayanım ve depolama kapasitesi göstermişlerdir. Ayrıca bu immobilize enzimlerin yüksek bir çalışma kararlılığına sahip olduğu bulunmuştur. PAS, PAAS ve PAIS'in invertaz için uygun bir matris olduğu ve aynı zamanda sükrozun, glikoz ve früktoza hidrolizini sağlayarak invert şeker üretiminde başarıyla kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Ramasubba Reddy ve ark. (2021) yapmış oldukları çalışmada, sepiyolit ile güçlendirilmiş polimer kil nanokompozit hidrojel filmleri (PCNCHF) nemli ısı işlem ve ardından çözelti dökümü ile başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. 5-fluorourasil (FU) yüklü nanokompozitleri (PCNCHF_sFU), FU salımı için test edilmiştir. Nanokompozit hidrojel filmlerin yapısal, morfolojik ve termal özelliklerini araştırmak için FTIR, XRD, FE-SEM, EDX, DSC ve TGA analizleri yapılmıştır. Nanosepiyolit yüklü polimer kompozitlerin, polimer hidrojellere göre daha yüksek gerilme mukavemeti ve daha iyi termal özellikler sergilediği gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarına göre sepiyolit polimer hidrojellere takviye edilmesi kristal yapının azalmasına neden olmuştur. FU yüklü hidrojel kompozitler pH 7,4'te 32 saat boyunca uzun süreli FU salımı göstermiştir. Bu sonuca göre hidrojel kompozitlerin pH duyarlı olduğu ve kontrollü salım çalışması için kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca PCNCHF'lerin biyoyumluluğu, insan derisi fibroblast (CCDK) hücrelerine karşı test edilmiştir. Bu sonuçlara göre hidrojel kompozitlerin yüksek derece biyoyumlu oldukları sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlara göre pH duyarlı PCNCHF'lerin, doku mühendisliği, gıda paketlenme, ilaç salım çalışmaları, doku mühendisliği ve diğer biyolojik uygulamalar için de faydalı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Abd Alla ve ark. (2007) yapmış oldukları çalışmada, PVP ve akrilik asit monomerinin (AAc) sulu çözeltilerinin gama ışınlanması yöntemi ile kopolimer hidrojeller sentezlenmişlerdir. Hazırlanan hidrojeller IR spektroskopisi ve TGA analizi ile karakterize edilmiştir. PVP/AAc kopolimer hidrojellerinin sudaki kinetik şişmesi ve pH duyarlılığı incelenmiş olup, ilaç modeli olarak metil oranj (MO) indikatörü kullanılarak kopolimer hidrojellerin ilaç salım özellikleri araştırılmıştır. Yapılan TGA analizi, kopolimer hidrojellerin saf PAAc'den daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Sudaki kinetik şişme sonuçları, tüm hidrojellerin 24 saat sonunda dengeye ulaştığını ve AAc monomer oranının artmasıyla şişme yüzdesinin arttığı göstermiştir. Kopolimer hidrojellerin farklı tampon çözeltilerde yapılan şişme

testine göre alkali çözeltilerde şişme yüzdesinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Kopolimer hidrojenlerin ilaç salım çalışmalarında AAc oranının artması ve MO konsantrasyonunun artmasıyla beraber MO salımının giderek arttığı gözlemlenmiştir. İlaç salım çalışmaları pH 7 tampon çözeltisinde yapılmış olup MO salım yüzdesinin zamanla kademeli olarak artarak % 65'e kadar ulaştığı belirlenmiştir.

Ekici ve ark. (2006) sepiyolit-kil içeren poliakrilamid (PAAm) esaslı kompozit hidrojenler sentezlemiştir. Bu çalışmada PAAm-sepiyolit (AAm/Sep) kompozit hidrojenin şişme ve boya adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Şişme ve adsorpsiyon deneylerinde sepiyolit yapıdan ayrılmadığı gözlemlenmiştir. Sepiyolit bazlı kompozit hidrojenin yapısında çok fazla hidrofilik grup bulunması nedeniyle PAAm jellere göre şişme derecesi daha yüksek bulunmuştur. Kompozit hidrojenlerin ve boya sisteminin yapısal analizi FTIR spektroskopisi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Boya absorplanmış kompozit hidrojenlerin FTIR spektrumlarından tek değerlikli organik katyonların sepiyolit kili silanol gruplarına bağlanabileceği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada Basic Blue 12 (BB-12), Basic Blue 9 (BB-9) ve Basic Violet 1 (BV-1) gibi tek değerli katyonik boyaların adsorpsiyonu incelenmiştir. Giles sınıflandırma sistemine göre kompozit hidrojenlerin adsorpsiyon izotermi için S (Sigmoidal) tipine uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda; boya giderim miktarlarının sırasıyla (BB-12 > BB-9 > BV-1) arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçların ışığında (AAm/Sep) kompozit hidrojenlerin çevresel uygulamalarda, daha fazla su ve boya tutmak için iyi bir aday olarak kabul edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Saraydın ve ark. (2021) yapmış oldukları çalışmada, invertaz desteği olarak kullanılmak üzere sıcaklık ve pH duyarlı sepiyolit *N*-izopropil akrilamid/IA/akrilamid esaslı nanokompozit akıllı hidrojen (NSH) ve akıllı hidrojenler (SH) serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan hidrojenlerin karakterizasyonu için FTIR spektroskopisi ve TGA yöntemi kullanılmıştır. TGA analizi sonucuna göre SH ve NSH alt kritik çözelti sıcaklığı değerleri sırasıyla 32,68 °C ve 30,44 °C olarak bulunmuştur. Üç farklı sıcaklık ve farklı tampon çözeltilerde gerçekleştirilen şişme testlerine göre NSH'nin bükülme noktası değerleri, SH'ye kıyasla daha yüksek pH değerlerinde bulunmuştur. Hazırlanmış oldukları hidrojenleri invertaz ile immobilize ederek immobilize invertazlar (SH-I ve NSH-I) hazırlamışlardır. İvert şeker şuruplarının hazırlanmasında asit hidrolizi ya da sükrözün invertaz ile enzimatik hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Enzimatik hidroliz sonucu oluşan fruktoz, kolay kristalleşmediği ve daha tatlı olduğu için gıda endüstrisinde sükröze tercih edilir. NSH-

I örneği serbest enzimle karşılaştırıldığında daha iyi termal, operasyonel depolama ve pH kararlılığı göstermiştir. Ayrıca bu invertazlar asidik ve yüksek sıcaklıkta kullanılabilirler. Sonuç olarak NSH-I örneğinin sükrozdan glikoz ve fruktoz üretimi için sürekli bir sistemde endüstriyel ölçekte başarıyla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Shantha ve Harding (2000) yaptıkları çalışmada kontrollü ilaç salımı için NVP, polietilen glikol diakrilat (PAC) ve kitosan bazlı biyolojik olarak uyumlu ve pH duyarlı hidrojel hazırlamışlardır. Hazırlamış oldukları interpolimerik hidrojel, başlatıcı olarak azobisisobütironitril (AIBN) ve çapraz bağlayıcı olarak *N,N*- metilenbisakrilamid (BIS) kullanılarak serbest radikal polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Hazırlanan hidrojel simüle mide (SGF) ve bağırsak (SIF) sıvılarında denge şişme testlerine tabi tutulmuştur. Hidrojel SIF'ye kıyasla SGF'de daha fazla şiştiği gözlemlenmiştir. Bu şişme testi sonuçlarından hazırlanan hidrojel pH duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır. Hazırlanan hidrojel teofilin ve FU etken maddeleri yüklenerek enzimsiz SGF ve SIF ortamlarında denge-şişme çalışmaları yapılmıştır. İlaçların *in vitro* salım profilleri enzimsiz SGF'de belirlenmiştir. Tutulan ilaçların %50'den fazlası mide ortamında ilk 2 saatte salınmış olup ilacın geri kalanı daha yavaş salınmıştır. Bu araştırmaların sonucunda, hidrojel daha fazla modifikasyonunun mümkün olduğunu ve mide ortamına lokalize oral ilaç iletimi için başarılı uygulamalara yol açabileceği sonucuna varılmıştır.

NVP ve AAc başlangıç malzemelerinden oluşan pH duyarlı kopolimerik hidrojel Bajpai ve Dubey (2005) tarafından sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojel TGA ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Hidrojel mükemmel bir pH değerine bağlı şişme davranışı gösterdiği, pH 1,2 ortamında yaklaşık $47,8 \pm 4,9$ oranında şişme sergilerken, pH 6,8 fosfat tampon ortamında 30 °C'de yaklaşık $214,6 \pm 21,8$ oranında şişme gözlemlenmiştir. Şişmiş jellerin, iki değerlikli iyon çözeltilerinde (Ni^{+2} ve Ca^{+2} iyonları) keskin bir hacim geçişine maruz kaldığı gözlemlenmiştir. Model ilaç vitamini B12 ile yüklenen hidrojel, geleneksel çözünme testi ile belirlendiği üzere, pH 1,2 ve 6,8 ortamında sırasıyla yaklaşık $8,6 \pm 2,1$ ve $83,2 \pm 4,8$ salınım göstermiştir. Hidrojel ayrıca difüzyon hücre yöntemleriyle modifiye edilmiş akışla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, iki yaklaşımın farklı salım profilleri verdiğini göstermektedir. Kapsüllenmiş ilacın salınımı geleneksel çözünme testinde daha yavaş gerçekleşirken, difüzyon hücre yönteminde daha hızlı salınım gösterdiği belirlenmiştir.

Mahdavinia ve Asgari (2013) yaptıkları çalışmada sepiyolit kili varlığında, akrilamidin kappa-karagenan biyopolimeri üzerine aşılmasından elde edilen nanokompozit hidrojeller sentezlemiştir. Sepiyolit nanokil, herhangi bir kimyasal işlem görmeden hidrojel matrisine dahil edilirken, çapraz bağlayıcı olarak MBA ve başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) kullanılmıştır. Nanokompozitlerin yapısı FTIR, SEM, TEM ve TGA teknikleri ile incelenmiştir. TEM görüntüsü, sepiyolit hidrojel içerisinde iğne şekilli olarak homojen dağıldığını göstermiştir. Yapılan çalışmada sentezlenen nanokompozitler, katyonik kristal menekşe (CV) boyasının sudan uzaklaştırılması için incelenmiştir. Boyanın nanokompozitler üzerine adsorpsiyonunun kinetiği ve izotermi farklı modellere göre analiz edilmiştir. Katyonik CV boyasının elde edilen hidrojellere adsorpsiyonu, sepiyolit nanokil kullanılarak iyileştirilmiş olup, sepiyolit varlığı, adsorpsiyon kapasitesinde ve boya giderim hızında bir artışa neden olmuştur. Nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasitesi, Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir ve en iyi model olarak Langmuir modeli elde edilmiştir. Hidrojellerin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenebilmesi için başlangıç boya çözeltilerinin pH değeri incelenmiştir. Kil içermeyen hidrojellerin nispeten pH değerinden bağımsız davranış gösterirken, nanokompozitlerin bazik ortamda yüksek içerikli boyayı adsorpladığı tespit edilmiştir. Ayrıca bazik ortamda elde edilen boya adsorpsiyon hızı asidik ortama göre daha yüksek olmuştur.

Şen ve Güven (1999) yaptıkları çalışmada, NVP/IA/su üçlü karışımlarının ortam sıcaklığında g-ışınları ile ışınlanmasıyla kopolimerik hidrojeller sentezlemiştir. Hidrojellerin karakterizasyonu için fosfat tampon çözeltilerindeki şişme özellikleri ve çapraz bağlar arasındaki moleküler ağırlık incelenmiştir. Bu çalışmada hidrojellerin kontrollü salım çalışmalarındaki davranışını incelemek için model ilaç olarak metilen mavisi (MB) kullanılmıştır. Hidrojellerin MB adsorpsiyon kapasitesinin, jel sistemindeki artan IA miktarı ile 0,36'dan 47,7'ye (mg MB/g jel) arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar da adsorpsiyon kapasitesinin artmasının, jel matrisine dahil edilen asidik grupların hidrojellerin şişme kapasitesini artırması ile açıklanabilir. Farklı tampon çözeltilerde yapılan şişme testleri sonucunda, sentezlenen kopolimer hidrojelin pH duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır. Hidrojeller üzerinde yapılan salım çalışmalarında, en önemli temel parametrelerden birinin çözeltilinin pH değeri olduğu görülmüştür. Sonuç olarak bu çalışmada hazırlanan hidrojellerin, kontrollü ilaç salım sistemlerinde

potansiyel taşıyıcı olarak ve özellikle katyonik ilaçların bölgesel terapötik uygulamalarda kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Gültekin (2018) yaptığı çalışmada serbest radikalik polimerizasyon yöntemine ile Aam ve NVP temelli hidrojeller sentezlemiştir. Yapıya eklenen polietilenglikol (PEG) ilavesi ile yarı-IPN hidrojel, potasyum hümat (KHümat) ilavesi ile kompozit hidrojel sentezlemiştir. Yapıya eklenen katkı malzemelerinin hidrojel üzerindeki şişme davranışı ve termal özellikleri incelenmiştir. Yarı-IPN hidrojel, en yüksek şişme yüzdesi %1792,45 olarak belirlenirken, kompozit hidrojel, en yüksek şişme değeri ise %1703,7 olarak belirlenmiştir. Hidrojellerin karakteristik özellikleri FTIR, SEM ve TGA analizleri ile belirlenmiştir. SEM görüntülerine göre hidrojel, yapısında herhangi bir topaklanmaya rastlanmamıştır. Düzgün tabakalı yapı olması hidrojel, şişme kapasitesini ve adsorpsiyon özelliklerini olumlu etkilemiştir. TGA analizine göre yapıya eklenen KHümat'ın hidrojel, termal dayanımını artırdığı belirlenmiştir. MB ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında optimum boyar madde giderme yüzdesi yarı-IPN hidrojel için %86,03 kompozit hidrojel için %83,56 olarak belirlenmiştir. Elde edilen hidrojel, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması tekstil endüstrisinin atık sularında MB giderimi için adsorban olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Yapılan kaynak araştırmasından görülebileceği gibi hidrojel, farklı üretim teknikleri ile farklı uygulamalarda kullanılmak üzere sentezlendiği birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda farklı monomer ve dolgu maddeleri kullanılarak sentezlenen hidrojel, özellikleri araştırılmıştır. NVP esaslı hidrojel, özellikle tıpta; kontrollü ilaç salım çalışmalarında, tarım sektöründe; kontrollü gübre salım çalışmalarında, boyar maddelerin giderimi; adsorpsiyon çalışmalarında, yiyecek içecek paketlenmesi; invertaz çalışmalarında vb. birçok farklı alanda kullanımının olduğu görülmektedir.

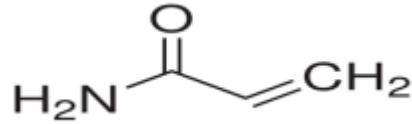
Bu çalışmada ise akrilamid esaslı hidrojel, yardımcı monomer olarak NVP ve dolgu maddeleri olarak sepiyolit ve modifiye sepiyolit kullanılarak hazırlanan kompozit hidrojel, özellikleri incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Hidrojel Sentezinde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

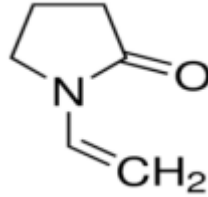
Hidrojel sentezinde;

-Monomer olarak Şekil 3.1’de molekül formülü gösterilen akrilamid [AAm, Sigma-Aldrich, C₃H₅NO] kullanılmıştır.



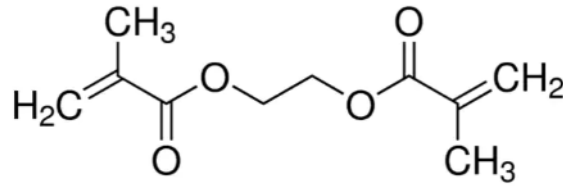
Şekil 3.1. Akrilamid monomerinin molekül formülü

-Yardımcı monomer olarak Şekil 3.2’de molekül formülü gösterilen *N*-Vinil-2-Pirolidon [NVP, Sigma-Aldrich, C₆H₉NO] kullanılmıştır.



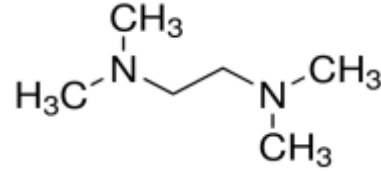
Şekil 3.2. *N*-vinil-2-pirolidon monomerinin molekül formülü

-Çapraz bağlayıcı olarak Şekil 3.3’te molekül formülü gösterilen etilen glikol dimetilakrilat [EGDMA, Sigma-Aldrich, C₁₀H₁₄O₄] kullanılmıştır.



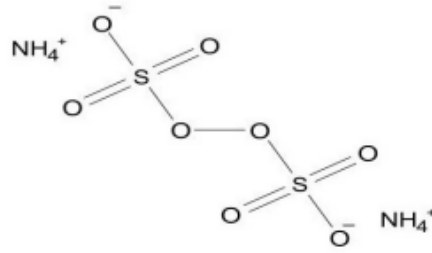
Şekil 3.3. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan EGDMA molekül formülü

-Hızlandırıcı olarak Şekil 3.4’te molekül formülü gösterilen *N,N,N',N'*-tetrametil-etilen-1,2-diamin [TEMED, Sigma-Aldrich, C₆H₁₆N₂] kullanılmıştır.



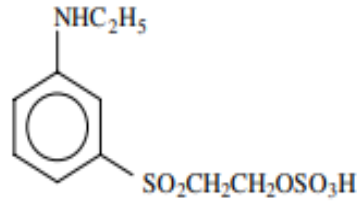
Şekil 3.4. Hızlandırıcı olarak kullanılan TEMED molekül formülü

-Başlatıcı olarak Şekil 3.5'te molekül formülü gösterilen amonyum persülfat [APS, Sigma-Aldrich, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$] kullanılmıştır.



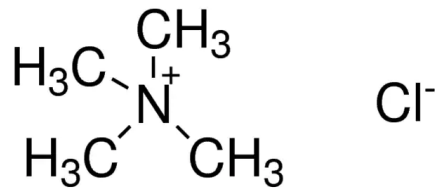
Şekil 3.5. Başlatıcı olarak kullanılan APS molekül formülü

-Katkı malzemesi olarak Şekil 3.6'da molekül formülü gösterilen sepiyolit [$\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Katkı malzemesi olarak kullanılan sepiyolit molekül formülü

-Sepiyolit modifikasyonu için Şekil 3.7'de molekül formülü gösterilen tetrametilamonyum klorür (TMAC, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ClN}$) kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Sepiyolit modifikasyonu olarak kullanılan TMAC molekül formülü

Hidrojellerin şişme testlerinde oda koşulları ve su banyosunda farklı sıcaklıklarda ayarlanan saf su, 0,1 M NaCl, pH 2, pH 7 ve pH 9 çözeltileri kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

Hidrojellerin sentez aşamasında kullanılan kimyasal malzemelerin karışarak belirli bir sıcaklıkta jelleşmenin meydana gelebilmesi için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.2. Analitik terazi

Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal malzemelerin hassas tartımı ve teabag metodu kullanılarak yüzde şişmelerinin hesabı için analitik terazi kullanılmıştır.

3.2.3. Etüv

Sentezlenen şişmiş haldeki hidrojellerin sabit kütleye gelebilmesi için belirli bir sıcaklıkta kurutularak kuru hidrojel elde edilmesi için etüv kullanılmıştır.

3.2.4. pH metre

Hidrojellerin farklı çözeltilerde şişme davranışlarının incelenebilmesi için pH ayarlamada pH metre kullanılmıştır.

3.2.5. Su banyosu

Hidrojellerin farklı sıcaklıklarda şişme davranışlarının incelenebilmesi için su banyosu kullanılmıştır.

3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Hidrojellerin termal kararlılığını belirleyebilmek için Mettlor Toledo TGA/DSC 2 Star termal analiz cihazı kullanılmıştır.

3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Hidrojel malzemelerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi için SM Leiss ZS 10 cihazı kullanılarak SEM görüntüleri elde edilmiştir. Analizden önce iletkenliğin sağlanabilmesi amacıyla hidrojel örneklerinin yüzeyi altın kaplanmıştır.

3.2.8. X-ışınları difraktometresi (XRD)

Hidrojel malzemelerin kristalografik yapısının incelenebilmesi için Bruker D8 X-ray cihazı kullanılmıştır.

3.2.9. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)

Hidrojel malzemelerin fonksiyonel gruplarının tanımlanabilmesi için Bruker Vertex 70 cihazı kullanılarak FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.

3.3. Hidrojellerin Sentezlenmesi

Bu çalışmada hidrojeller ve hidrojel kompozitler çözelti ortamında serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Hidrojel kompozitlerde dolgu malzemesi olarak sepiyolit ve alkil amonyum tuzu ile modifiye edilen sepiyolit kullanılmıştır.

Hidrojel sentezi: Üç boyunlu balon içerisine 0,7 g Aam monomeri ve 5 mL saf su eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla Aam monomerinin sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltiye ağırlıkça aynı oranda 1,1 mL NVP eklenerek oda sıcaklığında 5 dk boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra 0,05 mL EGDMA ilavesinin ardından 40 °C sıcaklıkta 0,025 g APS ve 100 µL TEMED eklenerek karışım homojen hale gelene kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Homojen karışım yavaş yavaş ısıtılmaya başlanmış ve yaklaşık 55 °C sıcaklıkta jelleşme görülmüştür. Elde edilen hidrojeller reaksiyona girmeyen safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılması için 2 gün boyunca oda şartlarında belirli aralıklarla suyu değiştirilerek saf suyla yıkanmıştır. Şişmiş haldeki hidrojeller sabit kütleyle gelene kadar 50 °C sıcaklıkta etüvde kurutma işlemi tamamlandıktan sonra hidrojeller elde edilmiştir.

Sepiyolit katkılı hidrojel kompozit sentezi: Üç boyunlu balon içerisine %1 sepiyolit ve 5 mL saf su eklenerek sepiyolitinin sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Sepiyolitinin homojen karışması için manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra hidrojel sentezi ile aynı oranlarda Aam, NVP, EGDMA, APS ve TEMED sırasıyla

eklendikten sonra 55 °C sıcaklıkta jelleşme görülmüştür. Elde edilen hidrojel 2 gün boyunca belirli aralıklarla suyu değiştirilerek saf suyla yıkanmıştır. Şişmiş haldeki hidrojel sabit kütleye gelene kadar 50 °C sıcaklıkta etüvde kurutma işlemi tamamlandıktan sonra sepiyolit katkılı hidrojel kompozitler elde edilmiştir.

Modifiye sepiyolit katkılı hidrojel kompozit sentezi: Modifiye sepiyolit elde etmek için 5 g sepiyolit üzerine 75 mL su-etanol karışımı ilave edilerek 12 saat süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışımı devam eden çözelti üzerine 2 g TMAC ve 25 mL su-etanol karışımı ilave edilerek tekrar 12 saat süresince karıştırılmaya bırakılmıştır. Elde edilen karışım 24 saat süresince dinlenmeye bırakılmış ve çöken kısım süzülerek alınmıştır. Ortamda Cl⁻ iyonlarının tamamen giderilip giderilmediği AgNO₃ çözeltisi ile kontrol edildikten sonra modifiye sepiyolit elde edilmiştir. Elde edilen modifiye sepiyolit üç boyunlu balon içerisine %1 oranda alınarak üzerine 5 mL saf su eklenmiştir. Hazırlanan çözeltinin homojen karışması için, manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra hidrojel sentezi ile aynı oranlarda Aam, NVP, EGDMA, APS ve TEMED sırasıyla eklendikten sonra 55 °C sıcaklıkta jelleşme görülmüştür. Elde edilen hidrojel 2 gün boyunca belirli aralıklarla suyu değiştirilerek saf suyla yıkanmıştır. Şişmiş haldeki hidrojel sabit kütleye gelene kadar 50 °C sıcaklıkta etüvde kurutma işlemi tamamlandıktan sonra modifiye sepiyolit katkılı hidrojel kompozitler elde edilmiştir.

3.4. Hidrojellerin Özelliklerinin İncelenmesi

Hidrojel ın şişme davranışlarını incelemek için tea-bag metodu kullanılarak hesaplama yapılmıştır (Lu ve ark., 2015). 0,1 g hidrojel tartılarak tea-bag içerisine yerleştirildikten sonra içerisinde saf su dolu behere daldırılmıştır. Belirli zaman aralıkları içerisinde (0-5-10-15-20-30-45-60-90-120-240-360-480 dk) sudan çıkartılarak tea-bag'in yüzeyinde kalan fazla sıvı süzgeç kâğıdı yardımıyla atıldıktan sonra tartılarak kaydedilmiştir. Tartım işlemine hidrojel denge şişme değerine ulaşmaya kadar devam edilmiştir. Hidrojellerin herhangi bir zamandaki şişme yüzdesi (%S_t) Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

m_t ; hidrojinin herhangi bir zamandaki kütlesi (g)

m_0 (g); kuru hidrojinin kütlesi

Hidrojinlerin denge şişme değerine ulaştıkları andaki denge şişme yüzdesi (%DS)

Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

m_d (g); dengedeki hidrojinin kütlesi

Hidrojinlerin dengede sıvı içeriği (DSİ) ise Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır (Üzüm ve ark., 2009).

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

Hidrojinlerin saf sudaki şişme davranışları ve difüzyon türü Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

F; şişme kesri

M_t ; hidrojinin t zamanında içerdiği sıvı kütlesi (g)

M_d ; hidrojinin denge anında içerdiği sıvı kütlesi (g)

k; difüzyon tipine bağlı sabit

n; difüzyon üsteli

Difüzyon türü hesaplanırken n parametresi $\ln F - \ln t$ doğrusunun eğiminden belirlenir. F değerinin 0,65 değerinden küçük olduğu durumlarda işlem yapılır (Ibraeva ve ark., 2015).

Sentezlenen hidrojinlerin saf suda, farklı ortamlarda (0,1 M NaCl, pH 2, pH 7, pH 9) ve farklı sıcaklıklarda (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C) şişme özellikleri incelenmiştir. Ayrıca saf suda 3 kez tekrarlanabilirlik çalışmaları sonucunda denge şişme kapasiteleri hesaplanarak hidrojinlerin şişme özellikleri incelenmiştir.

3.5. Hidrojellerin Karakterizasyonu

3.5.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA), numunede sıcaklığa bağlı olarak meydana gelecek ağırlık değişikliklerini tanımlanmasında kullanılır. Bu analiz ağırlık, sıcaklık ve sıcaklık değişiminin yüksek hassasiyetli ölçümlerine bağlıdır. Hidrojeller Mettler Toledo TGA/DSC 2 Star termal analiz cihazında 10°C/dk ısıtma hızıyla, 25°C–600°C sıcaklık aralığında analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek voltaj uygulanmış elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektron demeti, nanoboyutta altın kaplama yapılan numune üzerine gönderilir. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek malzeme yüzeyinin morfolojisi hakkında bilgiler içeren sinyaller göndererek görüntü elde edilir. Hidrojellerin, SM Leiss ZS 10 cihazında SEM görüntüleri elde edilmiştir.

3.5.3. X-ışınları difraktometresi (XRD)

X-ışınları difraktometresi (XRD), malzemenin kristal yapısını belirlemek için kristal faz üzerine gönderilen X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılması temel prensibine dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım parmak izi gibi kendine özgü olup o kristali tanımlar. Hidrojeller, Bruker D8 X-ray cihazında 2°C/dk tarama hızıyla 10°-90° arasındaki difraksiyon açılarında gerçekleştirilmiştir.

3.5.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)

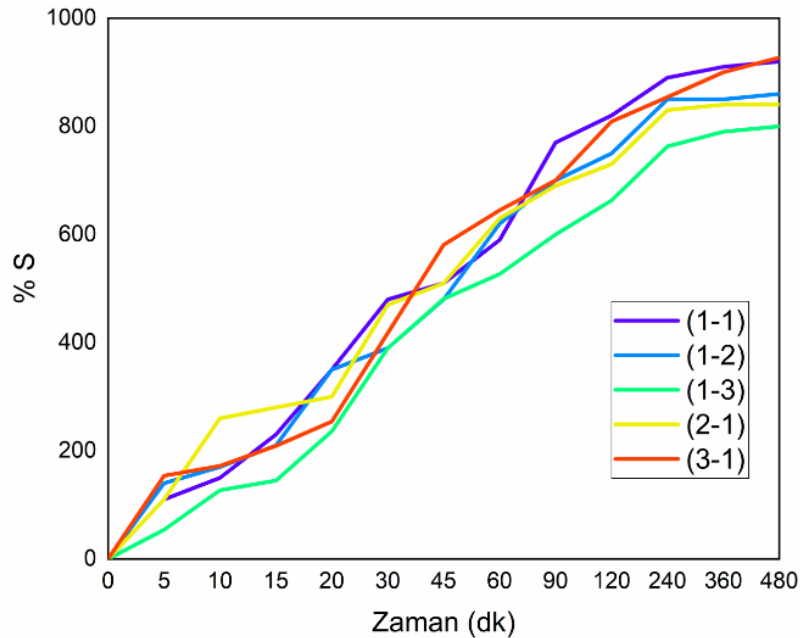
FTIR spektroskopisi, moleküllerin kızılötesi enerji yardımıyla farklı dalga boylarındaki absorpsiyonu sonucu molekülde bulunan fonksiyonel grupların tanımlanmasında kullanılan spektroskopi tekniğidir. Molekülün karakteristik parmak izini oluşturur. Hidrojeller, Bruker Vertex 70 cihazında 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Hidrojellerin Şişme Davranışının ve Kapasitelerinin İncelenmesi

Hidrojellerin şişme kapasitelerinin belirmesinde tea-bag metodu uygulanmıştır. Kuru haldeki hidrojin (m_0) tartımı alınmıştır. Denge şişme yüzdesinin hesaplanabilmesi için bezin ıslak tartımı alındıktan sonra hidrojel bezin içerisine yerleştirilip içerisinde saf su ya da farklı çözelti bulunan beherin içerisine daldırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında bezin tartımı alınarak (m_t) o andaki sonuç kaydedilmiştir. Bu işlem hidrojel denge şişme kapasitesine ulaşıncaya kadar devam etmiştir. Elde edilen tartım değerlerinden hidrojellerin denge şişme yüzdeleri hesaplanmıştır. Bu çalışmada hidrojellerin 0-5-10-15-20-30-45-60-90-120-240-360-480 ve 2880 dk sonunda yüzde şişmeleri hesaplanmış, grafiğe geçirilmiş ve genel olarak hidrojellerin 480. dk sonunda denge şişme kapasitesine ulaştığı gözlemlenmiştir.

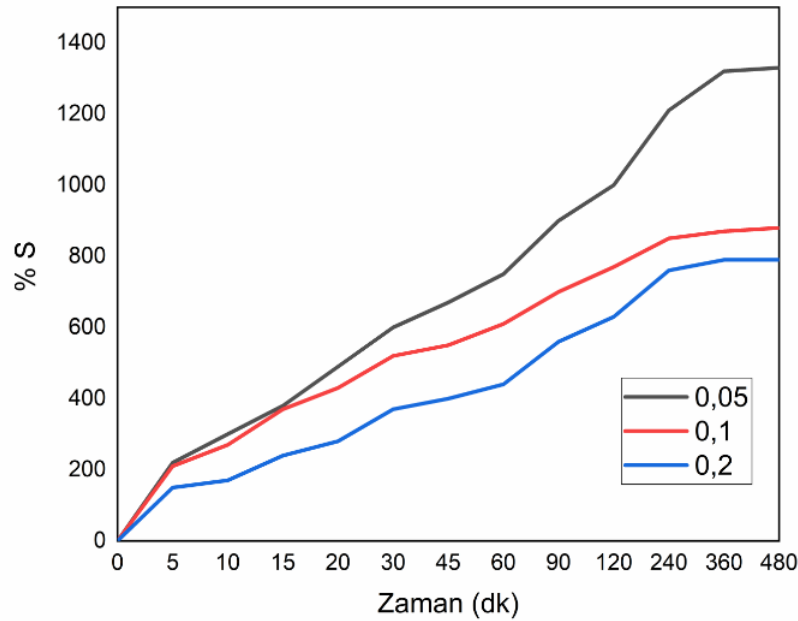
İlk aşamada hidrojeller farklı oranlarda monomer kullanılarak sentezlenmiştir. Sırasıyla Aam ve NVP monomerleri molce (1-1), (1-2), (1-3), (2-1) ve (3-1) oranlarında sentezlenmiştir. Tüm mol oranlarında jelleşme gerçekleşerek hidrojeller elde edilmiştir. Farklı mol oranlarında sentezlenen hidrojellerin saf sudaki şişme yüzdeleri (%S) Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı monomer oranlarında (Aam/NVP) sentezlenen hidrojellerin saf sudaki şişme grafikleri

Şekil 4.1 incelendiğinde hidrojel sentezinde kullanılan NVP miktarı arttıkça şişme kapasitesinin azaldığı, Aam miktarı arttırıldığında ise şişme kapasitesinde azda olsa artma olduğu gözlemlenmiştir. Grafik incelediğinde en yüksek denge şişme yüzdesi %927 ile molce (3-1) oranında olup en düşük şişme yüzdesi ise molce (1-3) oranındadır. Ancak (1-1) oranının da yüzde şişme kapasitesi (3-1) oranı ile birbirine çok yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Bu nedenle kimyasalların daha az kullanımı göz önüne alınarak çalışmanın devam eden kısımlarında molce (1-1) oranında hidrojeller sentezlenmiştir.

Hidrojel malzemenin optimum monomer oranı belirlendikten sonra ikinci aşama olarak çapraz bağlayıcı oranı değiştirilerek sentezler yapılmıştır. Monomer oranı belirlenirken ağırlıkça %0,1 EGDMA içeren hidrojeller sentezlenmiş olup, bu oran 2 kat düşürülüp (%0,05) ve 2 kat artırılıp (%0,2) tekrar hidrojeller sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı oranı değiştirilerek sentezlenen hidrojellerin saf sudaki şişme yüzdeleri Şekil 4.2’de verilmiştir.

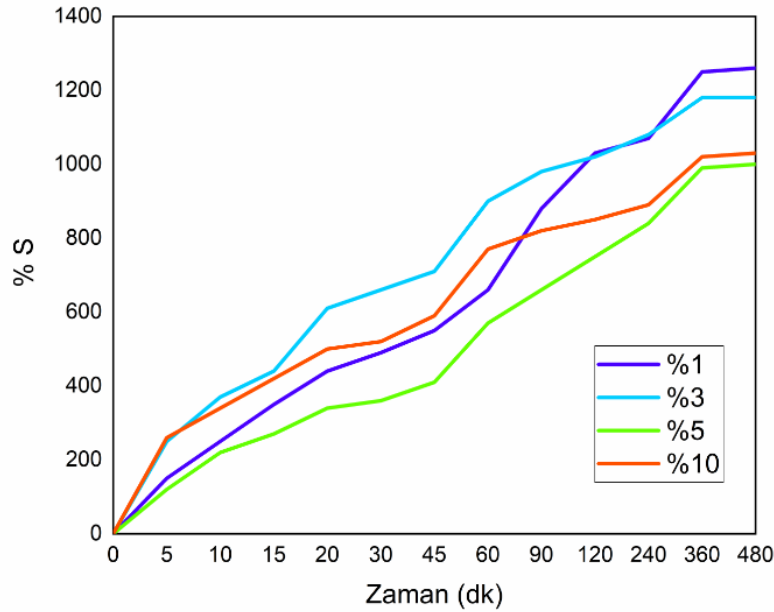


Şekil 4.2. Farklı miktarlarda EGDMA içeren hidrojellerin saf sudaki şişme grafikleri

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi en yüksek şişme yüzdesi %1330 ile ağırlıkça %0,05 EGDMA içeren hidrojelde görülmüştür. Çapraz bağlayıcı miktarı artırıldığında yüzde şişmelerin düştüğünü azaltıldığında ise ciddi bir oranda artış olduğu görülmüştür. Diğer bir ifadeyle hidrojel yapısındaki çapraz bağlar hidrojel bünyesindeki suyun geçişini azaltmış olup yüzde şişmeyi olumsuz etkilemiştir. Bu sonuçlara dayanarak hidrojellere çapraz bağlayıcı ilavesiyle yüzde şişmeleri arasında ters bir orantı olduğu sonucuna

varılmıştır. En yüksek şişme yüzdesi olan %0,05 EGDMA ile hidrojellerin sentezine devam edilmiştir.

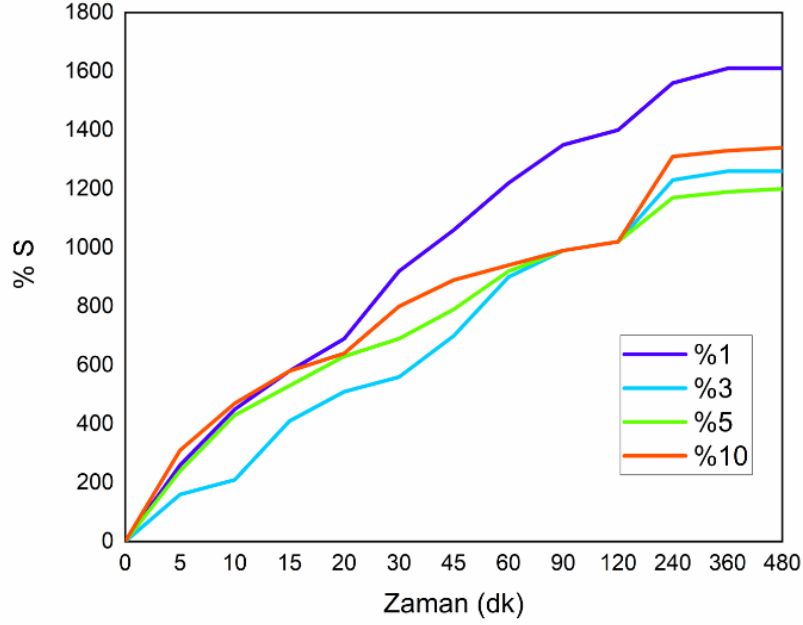
Hidrojellerin en yüksek şişme yüzdesine sahip monomer ve çapraz bağlayıcı oranları belirlendikten sonra ağırlıkça farklı oranlarda (%1-%3-%5-%10) sepiyolit ilavesiyle hidrojel kompozitler sentezlenmiştir. Farklı oranlarda sepiyolit içeren hidrojel kompozitlerin saf sudaki şişme yüzdeleri Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı oranlarda sepiyolit içeren hidrojel kompozitlerin saf sudaki şişme grafikleri

%1 oranda sepiyolit içeren hidrojel kompozitin %1260 ile diğer oranlara göre en yüksek yüzde şişme kapasitesine ulaştığı Şekil 4.3'te görülmüştür. Sepiyolit miktarı arttıkça hidrojellerin yüzde şişme kapasitelerinde düşüş gözlemlenmiştir. Genel anlamda hidrojellere sepiyolit katkısının çapraz bağlayıcı gibi davranıp olumsuz etkilediği söylenebilir. Birçok çalışmada da görüldüğü gibi katkı malzemeleri hidrojellerin mekanik özelliklerini artırmak için eklendikleri şişme değerlerini azaltmaktadır. Çalışmanın devam eden kısmında %1 sepiyolit içeren hidrojel kompozitler kullanılmıştır.

Ağırlıkça farklı oranlarda modifiye sepiyolit (%1-%3-%5-%10) kullanılarak hazırlanan modifiye sepiyolit katkılı hidrojel kompozitlerin saf sudaki şişme yüzdeleri Şekil 4.4'te verilmiştir.

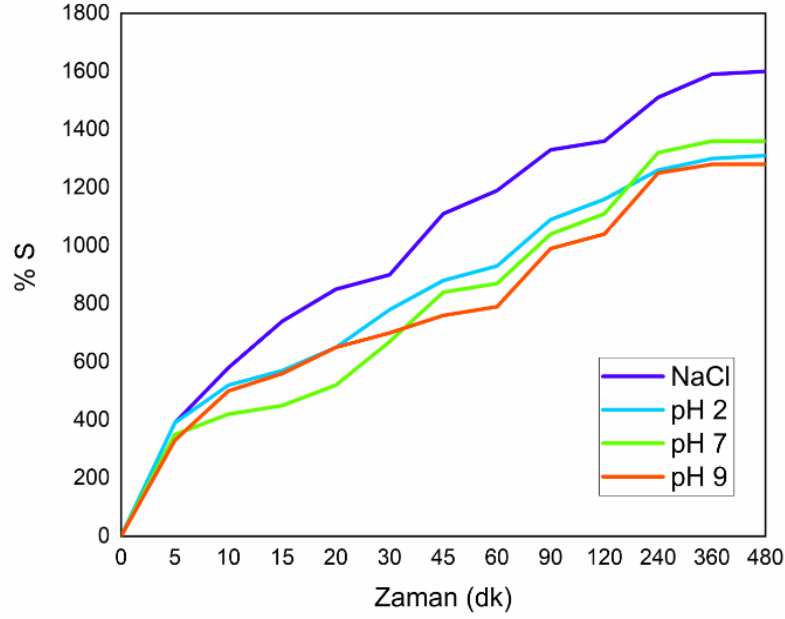


Şekil 4.4. Farklı oranlarda modifiye sepiyolit içeren hidrojel kompozitlerin saf sudaki şişme grafikleri

%1 modifiye sepiyolit içeren hidrojel kompozitin %1610 ile diğer oranlara göre en fazla şişme kapasitesine ulaştığı Şekil 4.4'te görülmüştür. Modifiye sepiyolit oranı arttıkça kısmi bir düşüş görülse de genel anlamda modifiye sepiyolit ilavesinin şişme kapasitesine olumlu etki gösterdiği söylenebilir. Çalışmanın devam eden kısmında %1 modifiye sepiyolit içeren hidrojel kompozitler kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında Aam+NVP esaslı hidrojel, %1 sepiyolit içeren Aam+NVP+SP kompozit hidrojel ve %1 modifiye sepiyolit içeren Aam+NVP+MSP kompozit hidrojinin farklı ortamlarda (0,1 M NaCl, pH 2, pH 7, pH 9) ve farklı sıcaklıklardaki (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C) saf suda denge şişme yüzdeleri hesaplanarak sonuçlar grafiğe geçirilmiştir.

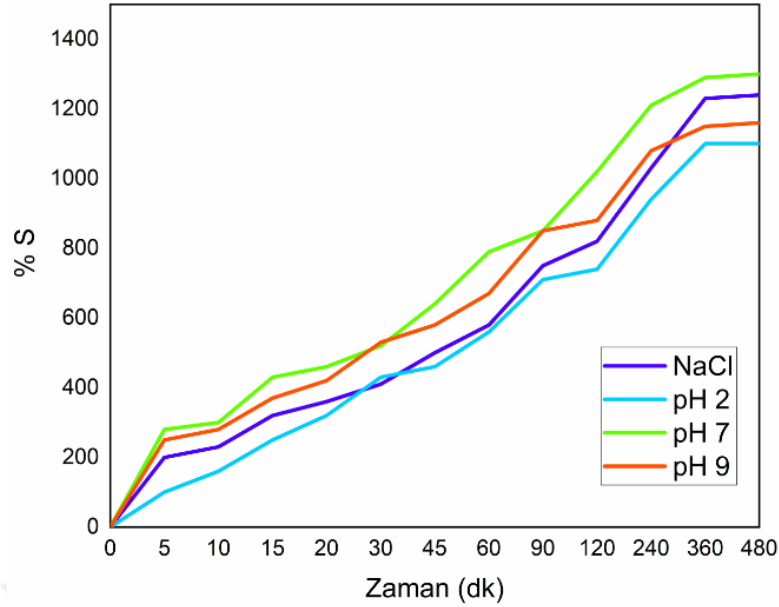
Aam+NVP hidrojinin 0,1 M NaCl ve pH 2, pH 7, pH 9 çözeltilerinde şişme yüzdeleri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Aam+NVP içeren hidrojelın 0,1 M NaCl ve farklı pH ortamlarında şişme grafikleri

Hidrojelın 0,1 M NaCl ortamında en yüksek şişme değerine ulaştığı (% 1600) ve farklı pH ortamlarında en yüksek şişme değerinin pH 7 (%1360) çözeltisinde olduğu görülmüştür. Hidrojelın saf suya kıyasla tuzlu su çözeltisinin ve pH 7 çözeltisinin yüzde şişmeyi artırdığı söylenebilir. pH 9 ve pH 2 çözeltilerinde ise tersinir davranış göstererek şişmeyi olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir. Özellikle kontrollü ilaç salım sistemlerinde etkin maddenin hedef bölgeye taşınmasında uygulanan şişme-büzüşme davranışını gösterdiği ve elde edilen hidrojellerin pH duyarlı olduğunu söylenebilir.

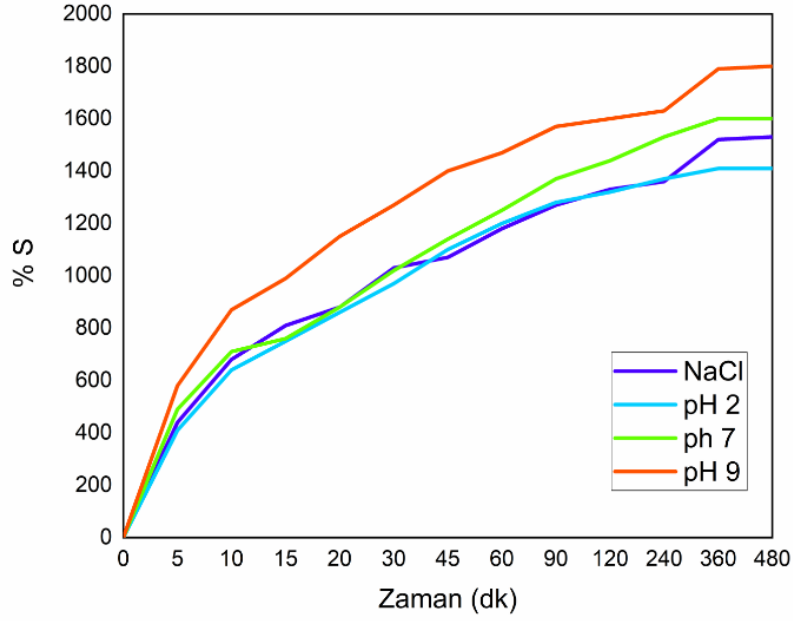
%1 sepiyolit içeren kompozit hidrojelın 0,1 M NaCl ve pH 2, pH 7 ve pH 9 çözeltilerinde şişme yüzdeleri Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. %1 sepiyolit içeren kompozit hidrojinin 0,1 M NaCl ve farklı pH ortamlarında şişme grafikleri

%1 sepiyolit içeren kompozit hidrojinin en yüksek şişme değeri pH 7 (%1300) ve en düşük şişme değeri pH 2 (%1100) çözeltilerindedir. Tuzlu su çözeltisinin saf suyla hemen hemen benzer şişme değerinde olduğu görülmüştür. Hidrojellere sepiyolit ilavesi ile elde edilen kompozit hidrojinin de pH duyarlı olduğunu ve şişme-büzüşme davranışı gösterdiğini söylemek mümkündür. Hidrojele eklenen sepiyolitinin çapraz bağ yoğunluğunu artırdığı ve pH kaynaklı iyonik etkileşme sonucunda şişme değerlerinde önemli değişiklikler görülmüştür. Hidrojellerin yapısında ve şişme ortamındaki fonksiyonel grupların hidrojinin şişme özelliklerini önemli derecede etkilediği bilinmektedir. Örneğin bu çalışmada pH 2’de en düşük şişme değerinin elde edilmesi – COOH grupları arasındaki hidrojen bağları ile açıklanmıştır (Yılmaz ve ark., 2018). Hidrojen bağlarının artışı hidrojel ağ yapısındaki itme kuvvetlerini azaltarak hidrojel ve su molekülleri arasındaki etkileşimi azaltıp hidrojinin yüzde şişme değerlerinin azalmasına neden olmuştur.

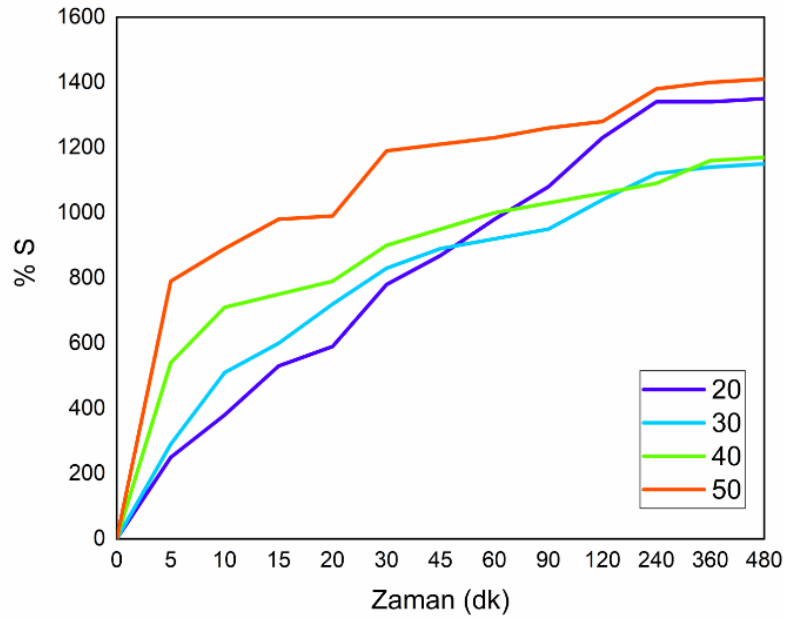
%1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojinin 0,1 M NaCl ve pH 2, pH 7, pH 9 çözeltilerinde şişme yüzdeleri Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. %1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojel in 0,1 M NaCl ve farklı pH ortamlarında şişme grafikleri

%1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojel in en yüksek şişme değeri pH 9 (%1800) ve en düşük şişme değeri pH 2 (%1410) çözeltilisindedir. Modifiye sepiyolit katkılı kompozit hidrojel in de pH duyarlı olduğu görülmüştür. Tuzlu su çözeltilisinin ise sepiyolit katkılı hidrojelde olduğu gibi yüzde şişmeyi saf suya oranla bir miktar düşürdüğü görülmüştür. Tuzlu su çözeltilisi içerisindeki iyonlar dolayısıyla yüzde şişmeyi olumsuz etkilediği söylenebilir. Sonuç olarak sentezlenen üç hidrojel in de sadece saf su ortamında değil farklı pH ortamlarında da şişme ve büzüşme davranışı göstererek pH duyarlı olduğunu söylemek mümkündür.

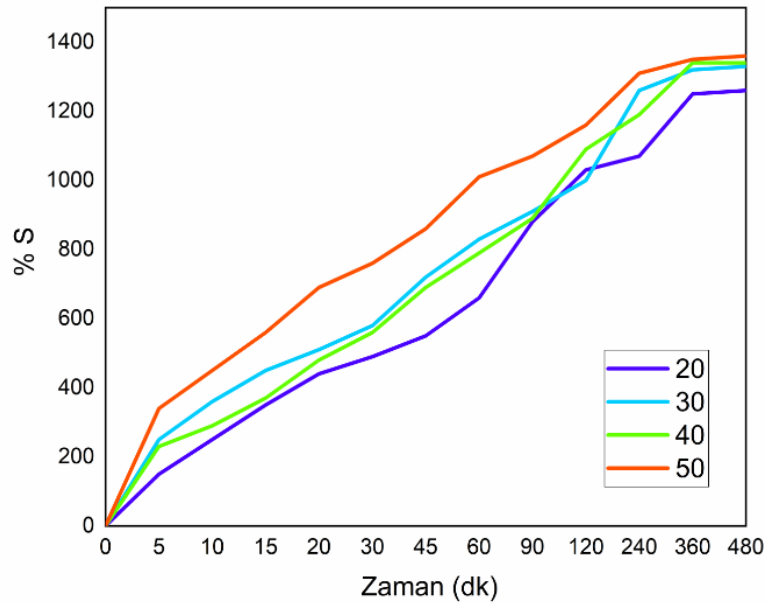
Aam+NVP hidrojel in farklı sıcaklıklardaki (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C) saf suda yüzde şişmeleri Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. Aam+NVP içeren hidrojellerin farklı sıcaklıklardaki saf suda şişme grafikleri

Aam+NVP içeren hidrojel için 50 °C'de en yüksek şişme yüzdesinin (% 1410) olduğu görülmüştür. Sıcaklığın etkisi yüzde şişmeyi olumlu yönde etkilemiştir. Ancak hidrojellerin şişme davranışı sıcaklıkla düzenli bir değişim göstermemiştir. Buradan hidrojel için farklı sıcaklıklara da tepki verdiğini ve sıcaklığa duyarlı olduğunu söyleyebiliriz.

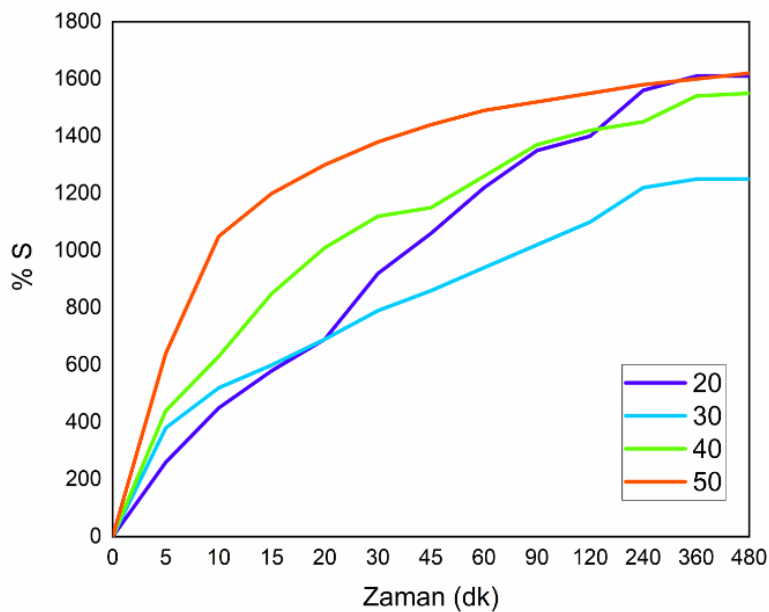
%1 sepiyolit içeren kompozit hidrojel için farklı sıcaklıklarda (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C) saf suda yüzde şişmeleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. %1 sepiyolit içeren kompozit hidrojel için farklı sıcaklıklarda saf suda şişme grafikleri

%1 sepiyolit içeren kompozit hidrojinin şişme yüzdesinin sıcaklık artışı ile düzenli bir değişim gösterdiği ve en yüksek şişme kapasitesine 50 °C'de (%1360) ulaştığı görülmüştür. Artan sıcaklıkla birlikte kompozit hidrojinlerin şişme değerlerinde kısmi bir artış gözlemlenmiştir. Sıcaklığın etkisiyle hidrojel ağ yapısına daha fazla su geçişi şişme özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir (Khurma ve Nand, 2008; Jayaramudu ve ark., 2019). Böylelikle sepiyolit katkılı hidrojinlerin de sıcaklığa karşı duyarlı olduğunu söylemek mümkündür.

%1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojinin farklı sıcaklıklarda (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C) saf suda yüzde şişmeleri Şekil 4.10'da verilmiştir.

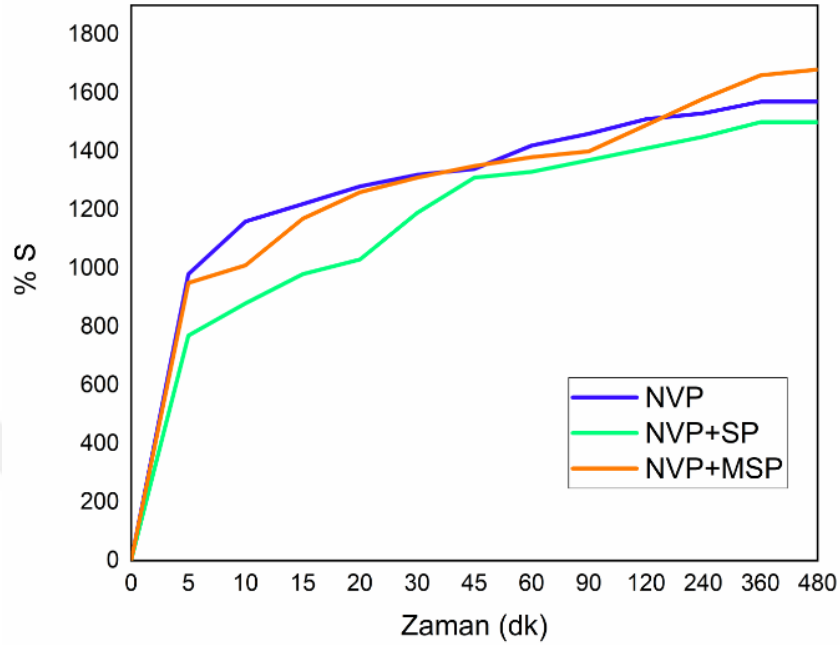


Şekil 4.10. %1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojinin farklı sıcaklıklarda saf suda şişme grafikleri

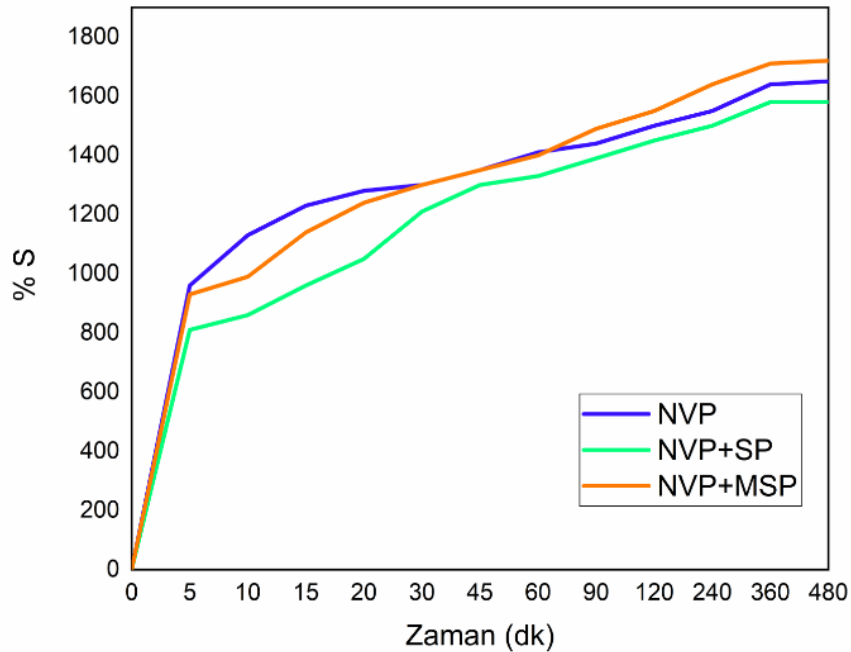
%1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojinin de en yüksek şişme kapasitesine 50 °C'de (%1620) ulaştığı Şekil 4.10'da görülmüştür. Böylece sentezlenen her üç hidrojinin de en yüksek şişme kapasitesine 50 °C'de ulaştığı sonucuna varılmıştır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi sıcaklıkla düzenli bir değişim göstermese de hidrojinlerin uyarana cevap verdiğini sıcaklığa duyarlı olduğunu söylemek mümkündür. Sentezlenen Aam+NVP temelli hidrojel ve hidrojel kompozitlerde sıcaklık artışının jel matriste suyun geçişini hızlandırarak şişmeye olumlu anlamda katkısı olduğu düşünülmektedir.

Şişmiş haldeki hidrojinler etüvde 50-55 °C'de kurutularak tekrar eski haline geri dönebilmektedir. Sentezlenen hidrojinlerin kuru halde ilk tartımı alınarak saf suda şişme yüzdeleri hesaplanmıştır. Hidrojinler denge şişme kapasitesine ulaştıktan sonra 50 °C'de etüvde kurutularak tekrar ilk haldeki kuru jeller elde edilmiştir. Aynı jeller kullanılarak

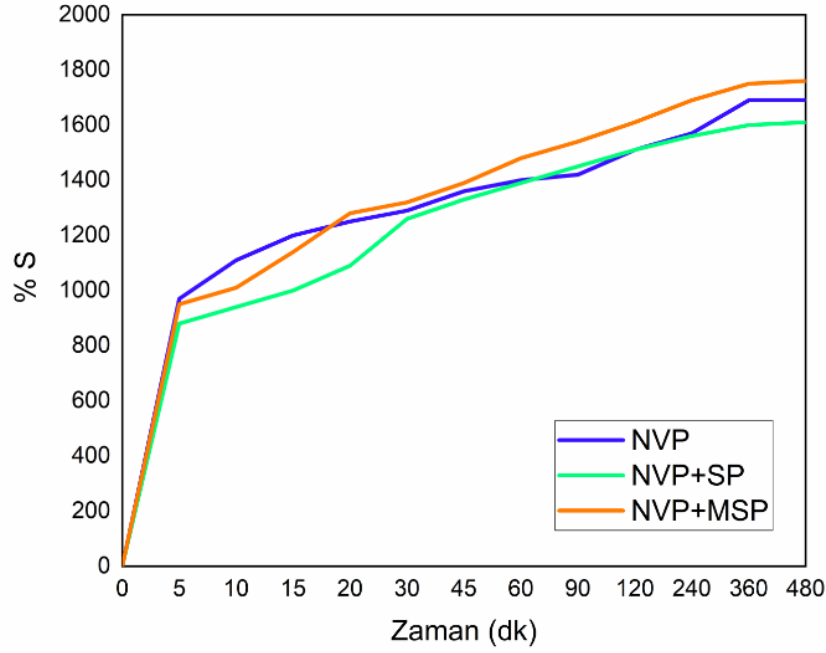
tekrar saf suda şişme yüzdeleri hesaplanmıştır. Bu işlem üç kez tekrarlanarak hidrojenlerin saf suda şişme yüzdeleri hesaplanmıştır. Sentezlenen üç hidrojel için de saf suda 3 kez tekrarlanabilirlik testi uygulanmıştır. Hidrojellerin saf suda tekrarlanabilirlik şişme grafikleri Şekil 4.11-13'te ve denge şişme sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Saf suda 1. tekrarlanabilirlik şişme grafiği



Şekil 4.12. Saf suda 2. tekrarlanabilirlik şişme grafiği



Şekil 4.13. Saf suda 3. tekrarlanabilirlik şişme grafiği

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

Hidrojel	DS%	DS%	DS%
	1.Tekrarlanabilirlik	2.Tekrarlanabilirlik	3.Tekrarlanabilirlik
NVP	1570	1650	1690
NVP+SP	1500	1580	1610
NVP+MSP	1680	1720	1760

Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi sentezlenen tüm hidrojellerin 3 tekrarlanabilirlik sonucunda şişme kapasitesinin her seferinde arttığı gözlemlenmiştir. Hidrojellerin kurutulup tekrar kullanılmasının şişme kapasitesine olumlu yönde etkisi olmuştur. Bu sonuçlara dayanarak Aam+NVP esaslı hidrojel ve kompozit hidrojellerin tekrar tekrar kullanılabilirliği ve her kullanım sonucunda şişme kapasitesini koruyup hatta bir miktar daha arttığı sonucuna varılmıştır. Sentezlenen hidrojellerin tekrarlanabilir olmasından ötürü tarım sektöründe; topraksız tarım ve kontrollü gübreleme sistemlerinde aktif olarak kullanılabilirliği düşünülmüştür.

Sentezlenen hidrojellerin kuru ve şişmiş haldeki değişimlerini görmek için milimetrik kâğıt üzerinde fotoğrafları çekilmiştir. İlk olarak toz haline getirilen kuru haldeki hidrojin fotoğrafı çekilmiştir. Kuru jel 24 saat boyunca saf suda bekletilerek şişmiş haldeki hidrojin de fotoğrafları çekilmiştir. Hidrojellerin şişmiş haldeki yapılarına bakıldığında 3 boyutlu bir şişme gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Görseller Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Hidrojellerin kuru ve şişmiş haldeki görüntüleri

Aam+NVP esaslı hidrojel, %1 sepiyolit ve %1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojellerin saf su ve farklı çözeltilerdeki (0,1 M NaCl, pH 2, pH 7 ve pH 9) denge şişme yüzdeleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Aam+NVP esaslı hidrojel, %1 sepiyolit ve %1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojellerin saf su ve farklı çözeltilerdeki DS% değerleri

Hidrojel	DS% Saf su	DS% 0,1 M NaCl	DS% pH2	DS% pH7	DS% pH9
NVP	1350	1600	1170	1380	1470
NVP+SP	1260	1240	1100	1160	1300
NVP+MSP	1610	1530	1410	1600	1800

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi hidrojellerin farklı ortamlardaki şişme özelliklerini kıyasladığımızda; NVP esaslı hidrojinin en yüksek denge şişme yüzdesi 0,1 M NaCl çözeltisinde ve en düşük ise pH 2 çözeltisindedir. Sepiyolit ve modifiye sepiyolit katkılı kompozit hidrojellerin ise en yüksek denge şişme yüzdesinin pH 9 çözelti ortamında, en düşük denge şişme yüzdesinin ise pH 2 çözeltisinde olduğu görülmüştür. Sonuçlardan anlaşılacağı üzere hidrojel / kompozit hidrojellerin pH duyarlı olduğunu söylemek mümkündür.

4.2. Hidrojellerin Denge Sıvı İçeriğinin İncelenmesi

Aam ve NVP esaslı; sepiyolit ve modifiye sepiyolit katkılı kompozit hidrojellerin biyouyumluluğunu incelemek için hidrojellerin saf su, 0,1 M NaCl, pH 2, pH 7 ve pH 9 çözelti ortamlarında DSİ değeri hesaplanarak Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Aam ve NVP esaslı; sepiyolit ve modifiye sepiyolit katkılı kompozit hidrojellerin farklı çözeltilerdeki DSİ değerleri

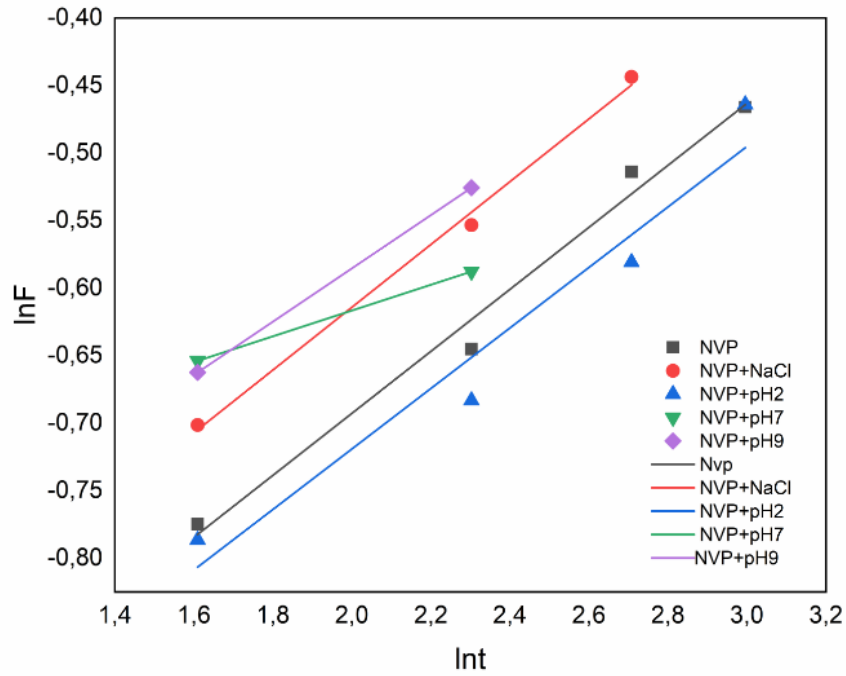
Hidrojel	DSİ Saf su	DSİ 0,1 M NaCl	DSİ pH2	DSİ pH7	DSİ pH9
NVP	0,9547	0,9600	0,9545	0,9559	0,9539
NVP+SP	0,9523	0,9545	0,9519	0,9555	0,9523
NVP+MSP	0,9609	0,9588	0,9561	0,9593	0,9637

Hidrojellerin DSİ değeri 0,6'dan büyük ise 'biyouyumlu' olduğu kabul edilmektedir. Çizelge 4.3'ten görüldüğü gibi sentezlenen hidrojellerin saf su ve farklı çözelti ortamlarında tümünün yüksek değerlerde biyouyumlu olduğu sonucuna varılmıştır (Shi ve ark., 2012). NVP esaslı hidrojel ve NVP+SP kompozit hidrojelin DSİ değerinin saf suda ve farklı pH değerlerinde yaklaşık 0,95 olduğu görülmüştür. Modifiye sepiyolit katkılı kompozit hidrojel diğer malzemelere kıyasla daha yüksek DSİ değeri sergilemiştir. Düşük pH değerinde NVP+MSP kompozit hidrojel -COOH grupları arasındaki hidrojen bağları nedeniyle daha düşük DSİ değerine sahiptir (Caykara, 2005). Artan pH ile -COOH gruplarının -COO- iyonlarına ayrışması, polimer zincirleri arasında itme kuvvetlerine yol açarak daha yüksek şişme kapasitesine ulaşmasını sağlar (Özyürek ve ark., 2000). Bu çalışmada NVP+MSP kompozit hidrojelin en düşük DSİ değeri pH 2'de 0,9561 iken en yüksek DSİ değeri pH 9'da 0,9637 olarak belirlenmiştir.

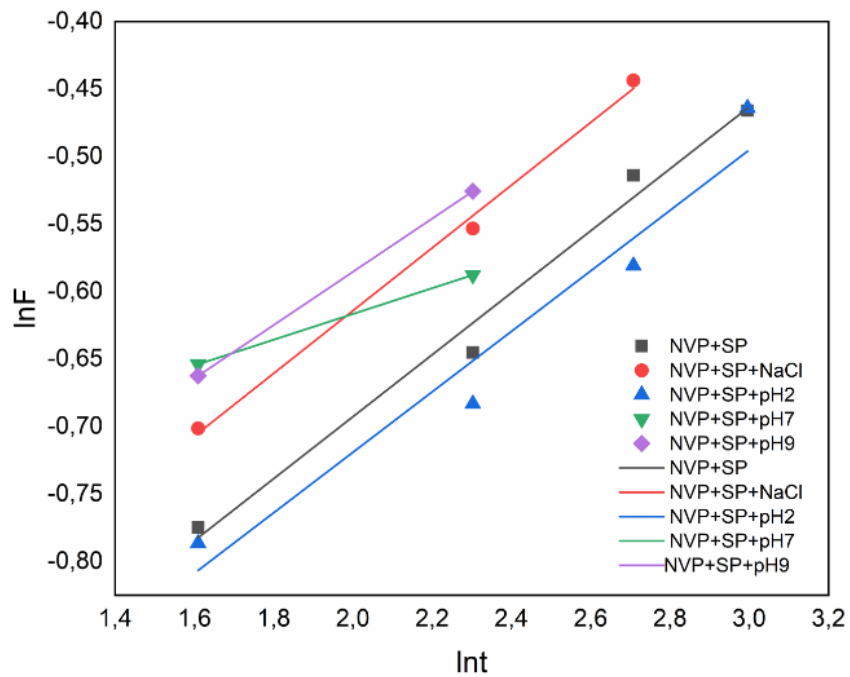
4.3. Hidrojellerin Difüzyon Mekanizmasının İncelenmesi

Hidrojellerde difüzyon türü belirlenirken $\ln F - \ln t$ doğrusunun eğiminden n değeri tespit edilmektedir. n değerinin 0,5'ten küçük olduğu durumlarda difüzyon türü '*less Fickian*' difüzyon, 0,5'e eşit olduğu durumlarda '*fickian*' difüzyon, 0,5'ten büyük olduğu durumlarda ise '*non-Fickian*' difüzyon olarak tanımlanmaktadır (Bajpai ve ark., 2002).

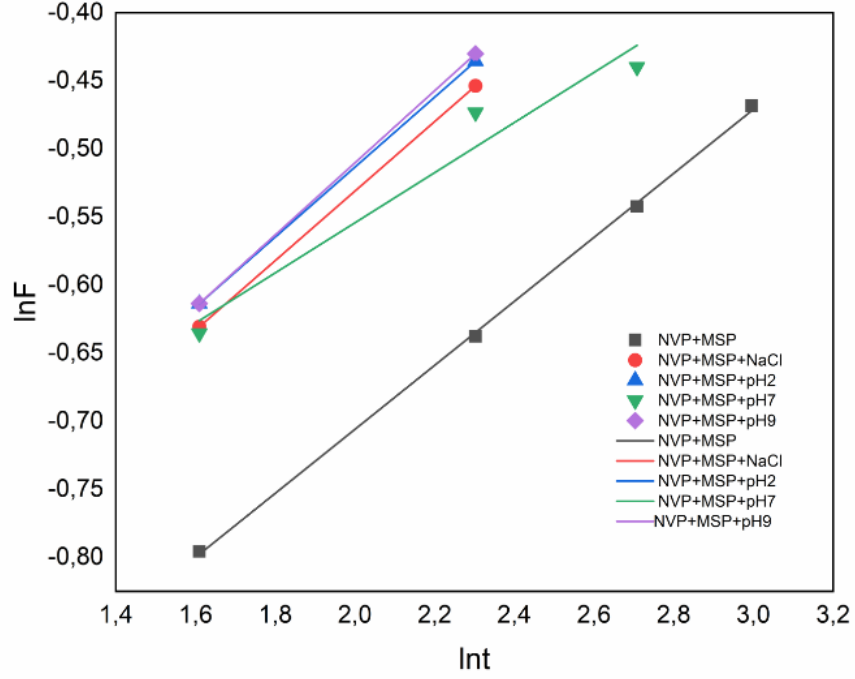
Yapılan hesaplamalara göre veriler Şekil 4.15-17'de Fick difüzyon grafiğine aktarılmıştır. Buradan $\ln F - \ln t$ grafiğinin eğiminden n değeri hesaplanarak difüzyon türü belirlenmiştir.



Şekil 4.15. NVP esaslı hidrojelilerin Fick difüzyon grafiği



Şekil 4.16. %1 sepiyolit içeren kompozit hidrojelilerin Fick difüzyon grafiği

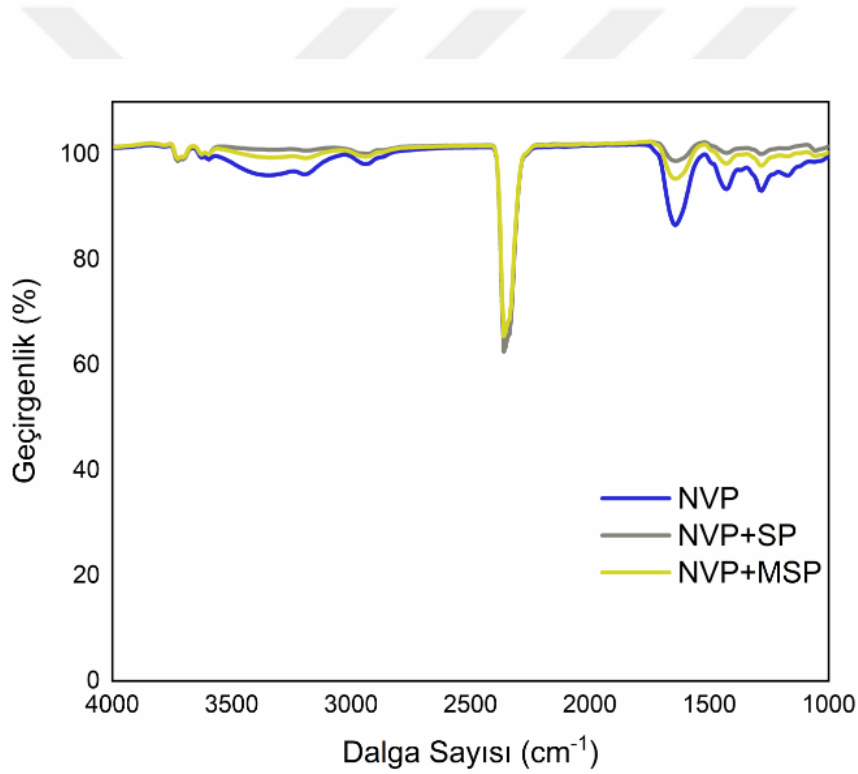


Şekil 4.17. %1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojenlerin Fick difüzyon grafiği

Şekil 4.15-17'den görüldüğü gibi $\ln F$ - $\ln t$ doğrusunun eğiminden hesaplanan n değerinin sentezlenen tüm hidrojenlerin saf su ve farklı çözelti ortamlarında 0,5'ten küçük olduğu görülmüştür. Böylece NVP esaslı hidrojenlerin less Fickian difüzyon özelliği gösterdiği sonucuna varılmıştır.

4.4. Hidrojellerin FTIR Analizi Sonuçları

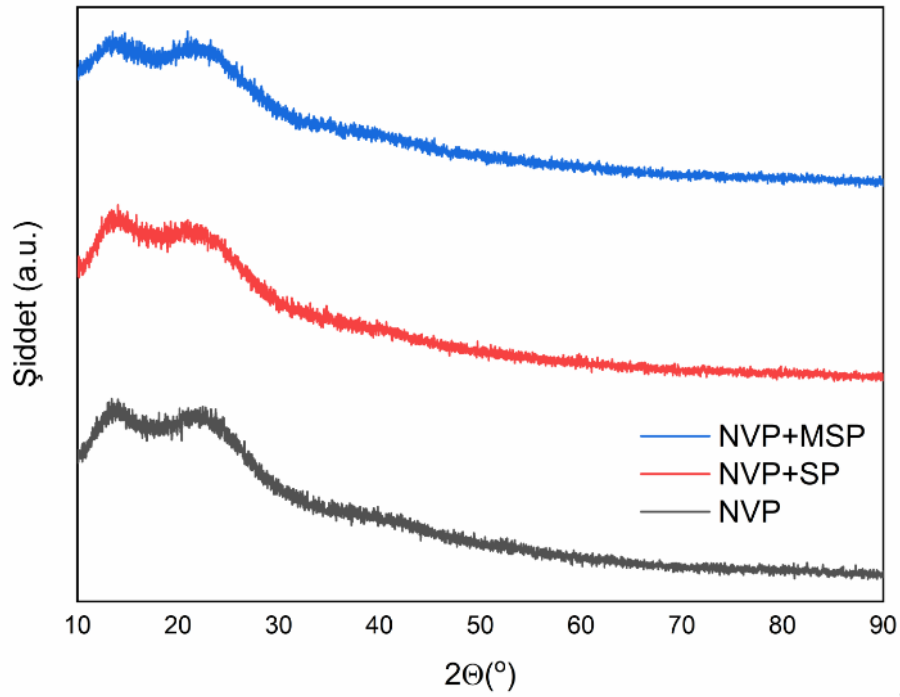
Şekil 4.18’de hidrojellerin FTIR spektrumu gösterilmiştir. FTIR spektrumdan görüldüğü üzere –OH gerilme titreşimlerine ilişkin bant 3400 cm^{-1} merkezinde belirlenmiştir. 3166 cm^{-1} ’de görülen pik N-H gerilme titreşimlerine bağlanmıştır. 2927 cm^{-1} ve 2880 cm^{-1} ’de sırasıyla görülen pikler sırasıyla C-H asimetric ve simetric gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmiştir. Aam ve NVP arasında C=O gruplarının oluşumu, 1670 cm^{-1} ’de verdiği pik ile görülmektedir. 1460 cm^{-1} ve 1280 cm^{-1} ’deki pikler sırasıyla CH_2 gruplarının C-H deformasyonuna ve C-N gerilmesine bağlanmıştır (LeBahers ve ark., 2010). 1172 cm^{-1} ’deki görülen pik ise NVP halkasının C-C gerilmesinden kaynaklanmıştır (Erizal ve ark., 2013).



Şekil 4.18. NVP esaslı hidrojel-%1 sepiyolit-%1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojellerin FTIR analizi

4.5. Hidrojellerin XRD Analizi Sonuçları

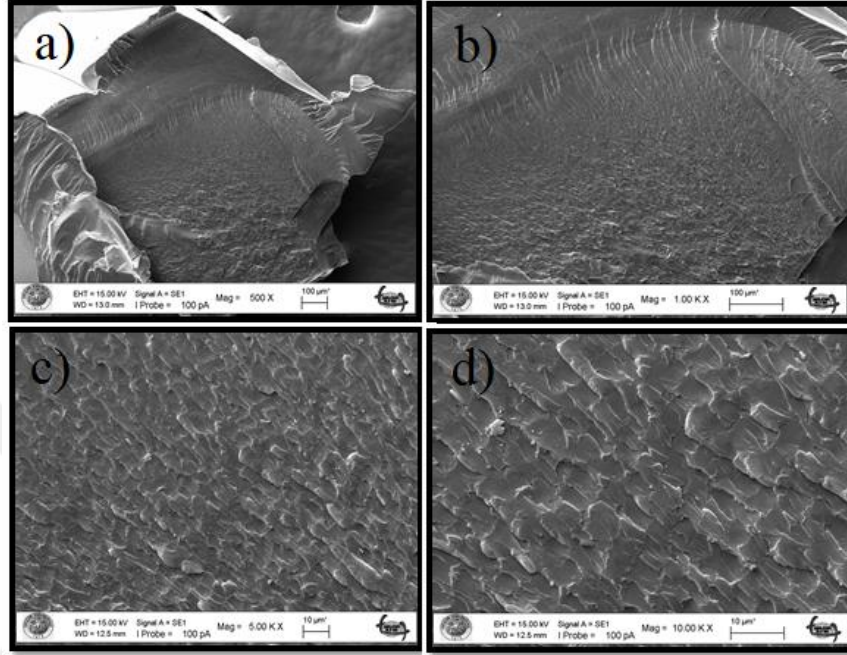
Şekil 4.19’da hidrojellerin XRD deseni verilmiştir. XRD deseninden de görüldüğü gibi hidrojele %1 sepiyolit ilavesi ve %1 modifiye sepiyolit ilavesiyle hidrojellerin XRD deseninde önemli bir değişiklik görülmemiştir. XRD deseni incelendiğinde de tüm hidrojellerde yaklaşık $2\theta = 13^\circ$ ve 22° ’deki yaygın geniş kırınımlı tepe noktaları belirlemiştir, buradan anlaşılacağı üzere hidrojellerin amorf yapıda sentezlendiği görülmüştür (Sarkar ve ark., 2020).



Şekil 4.19. NVP esaslı hidrojel-%1 sepiyolit-%1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojellerin XRD analizi

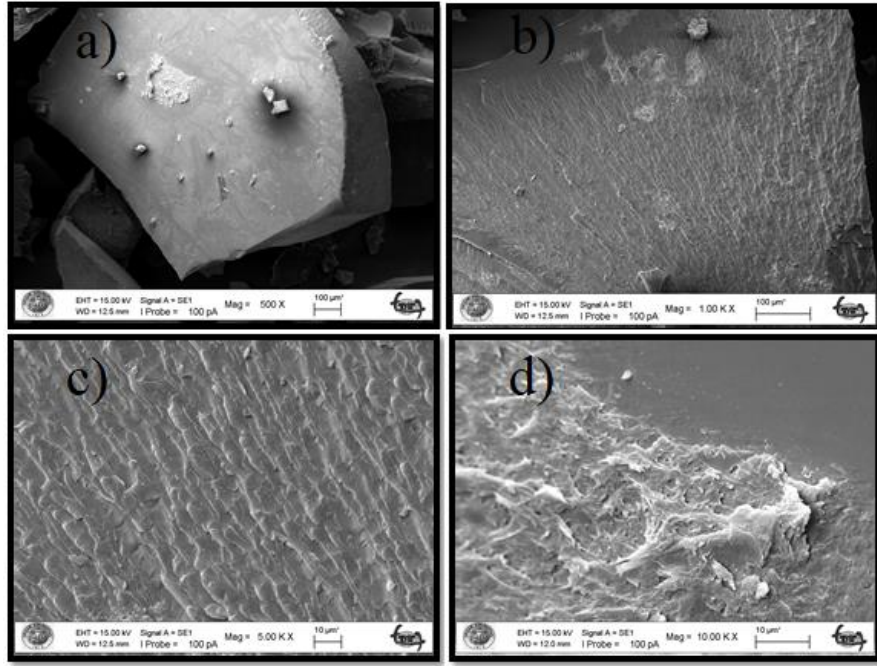
4.6. Hidrojellerin SEM Görüntüleri

Sentezlenen hidrojellerin yüzey özelliklerini incelemek adına SEM analizi ile elde edilen görüntüler Şekil 4.20-22’de verilmiştir.



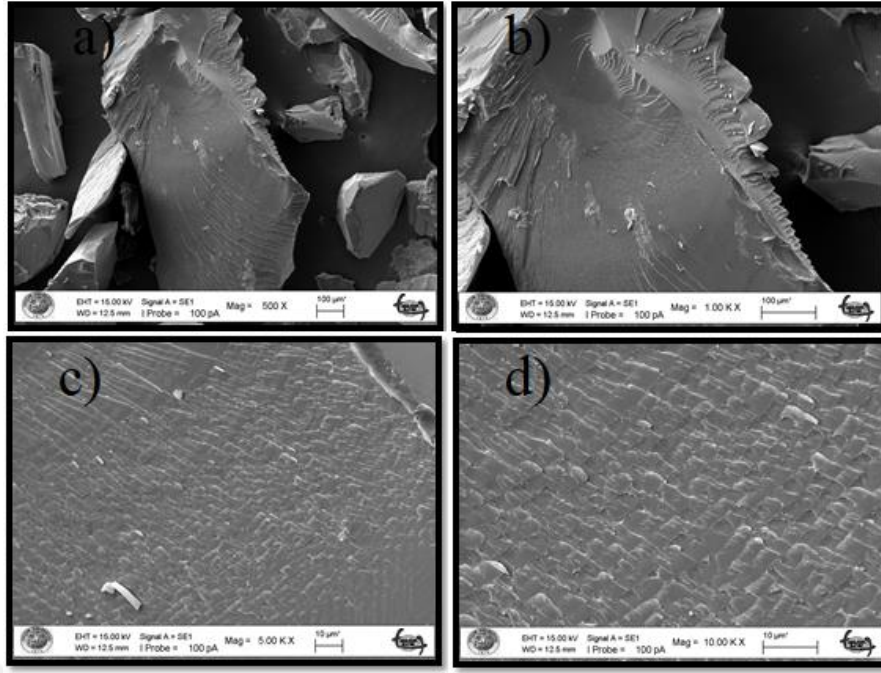
Şekil 4.20. NVP esaslı hidrojinin a)500x b)1000x c)5000x d)10000x büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 4.20’de NVP esaslı hidrojellerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntüleri incelediğinde hidrojellerin düzenli katmanlara sahip olduğu görülmüştür. Bu düzenli yapılar hidrojellerin şişme değerlerinin yüksek olmasına katkıda bulunmaktadır. Düzenli yapılar arasında bulunan yarıkların suyun geçişini hızlandırarak şişmeye olumlu katkısı olduğu söylenebilir. Sentezlenen hidrojelde topaklaşmanın olmadığı ve homojen dağılımlı bir yapının elde edildiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.21. Sepiyolit esaslı kompozit hidrojin a)500x b)1000x c)5000x d)10000x büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 4.21’de sepiyolit içeren hidrojel kompozitlerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri yer almaktadır. Hidrojele sepiyolit ilavesinin herhangi bir topaklaşmaya sebep olmadığı, homojen dağılım sağladığı görülmüştür. Yüzey görüntülerinden malzemenin düzenli bir yapıya sahip olduğu ancak yer yer düzensiz katmanların da olduğu görülmüştür. Bu düzensiz katmanların suyun geçişini zorlaştırarak hidrojin şişme kapasitesini olumsuz etkilediği söylenebilir. NVP esaslı hidrojele kıyasla şişme yüzdesinin bir miktar daha düşük olmasının sebebi düzensiz katmanlardan kaynaklanabilir (Tan ve ark., 2015; Olad ve ark., 2018).

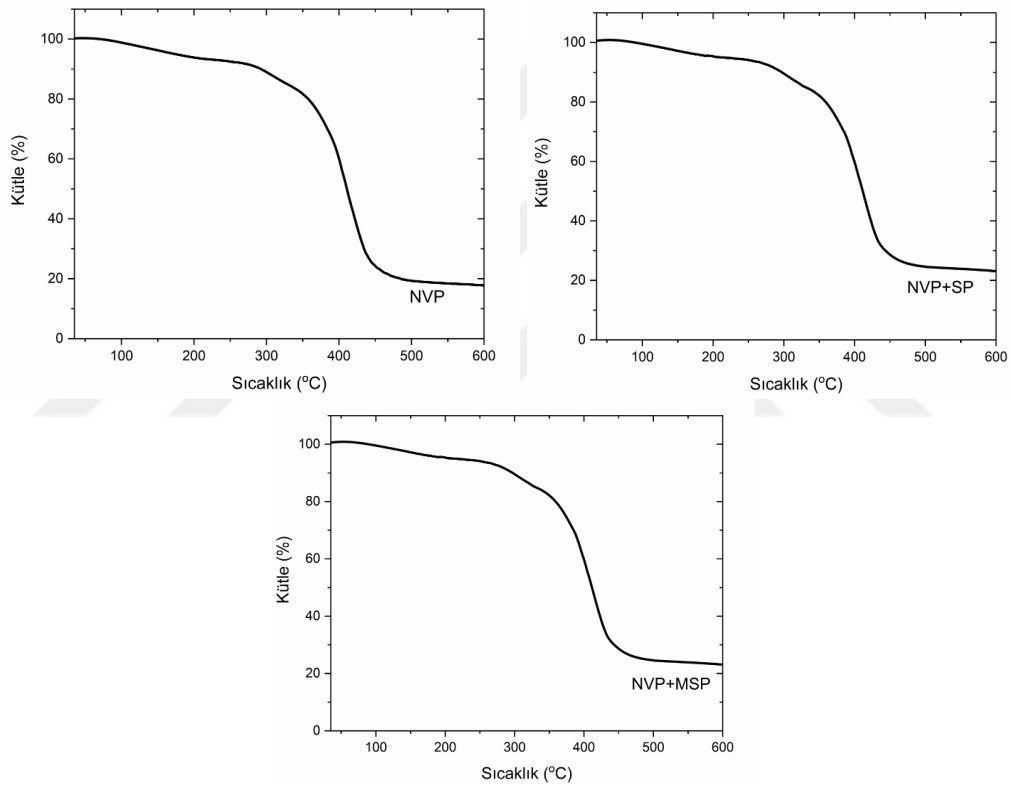


Şekil 4.22. Modifiye Sepiyolit esaslı kompozit hidrojinin a)500x b)1000x c)5000x d)10000x büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 4.22’de modifiye sepiyolit içeren hidrojel kompozitlerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri yer almaktadır. Hidrojele modifiye sepiyolit ilavesinin de topaklaşmaya sebep olmadığı homojen bir yapı görülmüştür. Görüntüler incelediğinde genel olarak sentezlenen tüm hidrojellerin yardımcı monomer ve dolgu maddesi ilavesinin homojen dağılım sağladığı açıkça görülmüştür. Şekil 4.22 incelediğinde görülen düzenli katmanların suyun geçişini kolaylaştırarak hidrojinin yüzde şişmesini artırdığı sonucuna varılmıştır (Teng ve ark., 2016).

4.7. Hidrojellerin TGA Analizi Sonuçları

Şekil 4.23'te hidrojellerin TGA eğrisi verilmiştir. Genel olarak hidrojellerdeki sıcaklığa bağlı kütle değişiminin üç aşamada meydana geldiği görülmüştür. İlk aşamada (yaklaşık 200 °C sıcaklığa kadar) hidrojel yüzeyine tutunmuş su moleküllerinin buharlaşmasına bağlı bir kütle kaybı oluşmaktadır. İkinci aşamada (200-450 °C) polimer zincirindeki yan grupların bozunması kütle kaybına neden olmaktadır. Son aşamada (450 °C sıcaklığın üzerinde) ise ana polimer zincirinin bozunmaya başlaması ile kütle kaybı meydana gelmektedir.



Şekil 4.23. NVP esaslı hidrojel-%1 sepiyolit-%1 modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojellerin TGA analizi

TGA eğrileri hidrojele sepiyolit veya modifiye sepiyolit ilavesinin hidrojin termal dayanımını kısmen arttırdığını göstermektedir. Hidrojin organik ağ yapısına inorganik bir katkı malzemesinin dahil edilmesi hidrojin 600 °C sıcaklıkta bozunmadan kalan miktarını kısmen arttırmıştır. Sadece Aam ve NVP kullanılarak hazırlanan hidrojin 600 °C sıcaklıkta bozunmadan kalan miktarı yaklaşık %19 iken %1 sepiyolit ve %1 modifiye sepiyolit dolgu maddesi kullanılan hidrojellerde sırasıyla %20,5 ve %21 değerine ulaşmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Aam ve NVP esaslı hidrojel serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Hidrojel kompozit elde etmek için kullanılan sepiyolit ve modifiye sepiyolit hidrojelere olan etkisi ve özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen hidrojellerin FTIR spektrumundaki karakteristik pikler incelendiğinde hidrojellerin başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir. XRD analizinden hidrojellerin amorf yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde hidrojellerin düzenli katmanlara sahip olduğu ayrıca yapıya eklenen katkı malzemelerin homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. TGA analizi incelendiğinde hidrojel ağına eklenen katkı malzemelerinin hidrojin termal kararlılığını artırdığı sonucuna varılmıştır.

Hidrojellerin şişme davranışları saf su, 0,1 M NaCl ve farklı pH ortamlarında incelenmiştir. Saf suda en yüksek şişme kapasitesini %1610 ile modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojin, en düşük şişme kapasitesini ise %1260 ile sepiyolit içeren kompozit hidrojin sergilediği belirlenmiştir. Yapıya eklenen modifiye sepiyolit hidrojin şişme kapasitesine olumlu katkı sağladığı tespit edilmiştir. Hidrojellerin saf suda farklı sıcaklıklarda şişme davranışları incelendiğinde, sentezlenen tüm hidrojellerin artan sıcaklıklarda şişme kapasitesinin giderek arttığı ve 50 °C’de en yüksek şişme kapasitesine ulaştığı görülmüştür. Sıcaklığın etkisiyle beraber hidrojel ağ yapısı suyun geçişini hızlandırarak, şişme kapasitesini artırmıştır. Böylelikle sentezlenen Aam-NVP esaslı hidrojellerin sıcaklığa duyarlı olduğu tespit edilmiştir. 0,1 M NaCl ve farklı pH ortamlarında, en yüksek şişme kapasitesine pH 9’da %1800 ile modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojel, en düşük şişme kapasitesine pH 2’de %1100 ile sepiyolit içeren kompozit hidrojin sergilediği belirlenmiştir. Modifiye sepiyolit içeren kompozit hidrojin, düzenli katmanlı yapısı sayesinde en yüksek şişme kapasitesine pH 9’da ulaşmıştır. Sentezlenen tüm hidrojel incelendiğinde hidrojellerin alkali koşullarda daha yüksek şişme kapasitesine ulaştığı ve pH duyarlı olduğu belirlenmiştir.

Hidrojellerin saf suda 3 kez tekrarlanabilirlik şişme davranışları incelendiğinde, tüm hidrojellerin şişme kapasitesinin giderek arttığı gözlemlenmiştir. Böylelikle sentezlenen jellerin tekrar tekrar kullanılabilmesi ve her kullanım sonucunda şişme kapasitesinin korunduğu hatta bir miktar daha arttığı sonucuna varılmıştır. Hidrojellerin difüzyon türü incelendiğinde less Fickian difüzyon özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Saf su ve farklı çözelti ortamlarında hidrojellerin DSİ değeri hesaplandığında, 0,95’ten

büyük olduğu belirlenmiş olup yüksek derecede biyouyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; elde edilen hidrojel kompozitlerin pH ve sıcaklığa duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle kontrollü ilaç salım sistemlerinde ve tarım sektöründe çeşitli amaçlarda kullanılabilceği öngörülmektedir.



KAYNAKLAR

- Abd Alla, S.G., Nizam El-Din, H.M., El-Naggar, A.W.M., 2007, Structure and swelling-release behaviour of poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) and acrylic acid (AAc) copolymer hydrogels prepared by gamma irradiation, *European Polymer Journal*, 43 (7), 2987-98.
- Ahmed, E.M., 2015, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research*, 6 (2), 105-21.
- Akçay, M., 2004, FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption pyridine on the raw sepiolite and Fe-pillared sepiolite from anatolia, *Journal of Molecular Structure*, 694 (1), 21-6.
- Amsden, B., 1998, Solute diffusion within hydrogels. Mechanisms and models, *Macromolecules*, 31 (23), 8382-95.
- Arıcan, D., 2019. Kontrollü İlaç Salımı İçin Hidrojel Sentezi Ve Modellenmesi, Ph.D., Marmara Üniversitesi (Turkey), Turkey, 7-23.
- Aswathy, S.H., Narendrakumar, U., Manjubala, I., 2020, Commercial hydrogels for biomedical applications, *Heliyon*, 6 (4), e03719.
- Bajpai, A.K., Bajpai, J., Shukla, S., 2002, Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains, *Reactive and Functional Polymers*, 50 (1), 9-21.
- Bajpai, A.K., Shukla, S.K., Bhanu, S., Kankane, S., 2008, Responsive polymers in controlled drug delivery, *Progress in Polymer Science*, 33 (11), 1088-118.
- Bajpai, S.K., Dubey, S., 2005, In vitro dissolution studies for release of vitamin B12 from poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-acrylic acid) hydrogels, *Reactive and Functional Polymers*, 62 (1), 93-104.
- Bajpai, S.K., Saggu, S.S., 2006, Water Uptake Behavior of Poly(methacrylamide-co-N-vinyl-2-pyrrolidone-co-itaconic acid) as pH-Sensitive Hydrogels: Part I, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 43 (8), 1135-50.
- Balci, S., 1999, Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite, *Clay Minerals*, 34 (4), 647-55.
- Baroli, B., 2007, Hydrogels for tissue engineering and delivery of tissue-inducing substances, *Journal of pharmaceutical sciences*, 96 (9), 2197-223.
- Bashari, A., Hemmati Nejad, N., Pourjavadi, A., 2013, Applications of stimuli responsive hydrogels: a textile engineering approach, *Journal of the Textile Institute*, 104 (11), 1145-55.
- Baysal, B., 1994, Polimer Kimyası, Ankara, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınevi.
- Bhattarai, N., Gunn, J., Zhang, M., 2010, Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62 (1), 83-99.
- Birgersson, E., Li, H., Wu, S., 2007, Transient Analysis Of Temperature Sensitive Hydrogels, *Journal of the Mechanics and Physics of solids*, 49 (1), 1-22.
- Brahima, S., 2016. pH ve sıcaklığa duyarlı hidrojellerin sentezlenmesi ve ilaç salım davranışlarının modellenmesi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 19-25.
- Buenger, D., Topuz, F., Groll, J., 2012, Hydrogels in sensing applications, *Progress in Polymer Science*, 37 (12), 1678-719.
- Callister, W.D., Rethwisch, D.D., 2013. Malzeme bilimi ve Mühendisliği, Nobel, p.
- Caykara, T., 2005, pH-Responsive Ionic Poly(N,N-diethylaminoethyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone) Hydrogels: Synthesis and Swelling Properties, *Journal of Polymer Science B Polymer Physics*, 43.

- Chen, K.-S., Ku, Y.-A., Lin, H.-R., Yan, T.-R., Sheu, D.-C., Chen, T.-M., Lin, F.-H., 2005, Preparation and characterization of pH sensitive poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) copolymer hydrogels, *Materials Chemistry and Physics*, 91 (2), 484-9.
- Demir, E., 2008, Isıl işlemin bir bentonitin katyon değiştirme kapasitesi, adsorpsiyon, gözenekliliği, yüzey alanı ve yüzey asitliği gibi bazı fizikokimyasal özelliklerine etkisi, *Ankara Üniversitesi, Doktora Tezi*, 40.
- Ebewele, R.O., 2000, Polymer Science and Technology, *CRC Press*, 33-36.
- Ekici, S., Işıkver, Y., Saraydın, D., 2006, Poly(Acrylamide-Sepiolite) Composite Hydrogels: Preparation, Swelling and Dye Adsorption Properties, *Polymer Bulletin*, 57 (2), 231-41.
- Erizal, Tjahyono, Perkasa, D., Darwis, D., 2013, Synthesis of polyvinyl pyrrolidone (pvp)/κ-carrageenan hydrogel prepared by gamma radiation processing as a function of dose and pvp concentration, *Indonesian Journal of Chemistry*, 13 41-6.
- Ferreira, L., Vidal, M.M., Gil, M.H., 2000, Evaluation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) gels as drug delivery systems at different pH values, *International Journal of Pharmaceutics*, 194 (2), 169-80.
- Fu, S.-Y., Feng, X.-Q., Lauke, B., Mai, Y.-W., 2008, Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites, *Composites Part B: Engineering*, 39 (6), 933-61.
- Giustetto, R., Wahyudi, O., Corazzari, I., Turci, F., 2011, Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment, *Applied Clay Science*, 52 (1), 41-50.
- GMBH, P., 2009, IPN Technology, Germany, http://www.polymeric.de/technology/ipn_en.html.
- Guo, J., Li, L., Ti, Y., Zhu, J., 2007, Synthesis and properties of a novel pH sensitive poly (N-vinyl-pyrrolidone-co-sulfadiazine) hydrogel, *EXPRESS Polymer Letters*, 1 (3), 166-172.
- Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., 2002, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Drug Discovery Today*, 7 (10), 569-79.
- Gutowska, A., Seok Bark, J., Chan Kwon, I., Han Bae, Y., Cha, Y., Wan Kim, S., 1997, Squeezing hydrogels for controlled oral drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 48 (2), 141-8.
- Gültekin, M., 2018, Akrilamid esaslı hidrojel kompozitlerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 31-55.
- Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P., 2008, Hydrogel nanoparticles in drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60 (15), 1638-49.
- Hassan, A., Niazi, M.B.K., Hussain, A., Farrukh, S., Ahmad, T., 2018, Development of anti-bacterial PVA/starch based hydrogel membrane for wound dressing, *Journal of Polymers and the Environment*, 26 235-43.
- Hepokur, C., 2007, İnvvertazın Değişik Desteklere İmmobilasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 11-18.
- Hoffman, A.S., 2012, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64 18-23.
- Ibraeva, Z., Zhumaly, A., Blagih, E., Kudaibergenov, S., 2015, Preparation and Characterization of Organic-Inorganic Composite Materials Based on

- Poly(acrylamide) Hydrogels and Clay Minerals, *Macromolecular Symposia*, 351.
- Jayaramudu, T., Varaprasad, K., Pyarasani, R.D., Reddy, K.K., Kumar, K.D., Akbari-Fakhrabadi, A., Mangalaraja, R.V., Amalraj, J., 2019, Chitosan capped copper oxide/copper nanoparticles encapsulated microbial resistant nanocomposite films, *International Journal of Biological Macromolecules*, 128 499-508.
- Khurma, J.R., Nand, A.V., 2008, Temperature and pH sensitive hydrogels composed of chitosan and poly(ethylene glycol), *Polymer Bulletin*, 59 (6), 805-12.
- Kişmir, Y., 2011, Bazı Polimer Jellerin Hazırlanması ve İlaç Aktif Madde Salınımında Kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koc, U., Aykut, Y., Eren, R., 2021, One-step preparation of woven fabric-reinforced hydrogel composite, *Journal of Industrial Textiles*, 50 (7), 990-1005.
- Koç, Ü., 2020. One-Step Preparation and Investigation of High Strength Textile Reinforced Hydrogel Composites, Bursa Uludag University (Turkey), 678-684 .
- LeBahers, T., Adamo, C., Ciofini, I., 2010, Photophysical properties of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid as a function of the pH: a TD-DFT investigation, *Journal of Physical Chemistry. a*, 114 (18), 5932-9.
- Lin, C.-C., Metters, A.T., 2006, Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58 (12), 1379-408.
- Lin, F., Lu, X., Wang, Z., Lu, Q., Lin, G., Huang, B., Lu, B., 2019, In situ polymerization approach to cellulose–polyacrylamide interpenetrating network hydrogel with high strength and pH-responsive properties, *Cellulose*, 26 1825-39.
- Lipatov, Y.S., 2002, Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids, *Progress in Polymer Science*, 27 (9), 1721-801.
- Liu, C., Lei, F., Li, P., Jiang, J., Wang, K., 2020, Borax crosslinked fenugreek galactomannan hydrogel as potential water-retaining agent in agriculture, *Carbohydrate Polymers*, 236, 116100.
- Lu, J., Li, Y., Hu, D., Chen, X., Liu, Y., Wang, L., Zhao, Y., 2015, Synthesis and Properties of pH-, Thermo-, and Salt-Sensitive Modified Poly(aspartic acid)/Poly(vinyl alcohol) IPN Hydrogel and Its Drug Controlled Release, *BioMed Research International*, 2015, 236745.
- Mahdavinia, G., Hosseini, R., Darvishi, F., Sabzi, M., 2016, The release of cefazolin from chitosan/polyvinyl alcohol/sepiolite nanocomposite hydrogel films, *Iranian Polymer Journal*, 25.
- Mahdavinia, G.R., Asgari, A., 2013, Synthesis of kappa-carrageenan-g-poly(acrylamide)/sepiolite nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic dye, *Polymer Bulletin*, 70 (8), 2451-70.
- Marjanović, V., Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Potkonjak, B., Janačković, Đ., Petrović, R., 2011, Chromium (VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites, *Chemical Engineering Journal*, 166 (1), 198-206.
- Masteikova, R., Chalupova, Z., Sklubalova, Z., 2003, Stimuli-sensitive hydrogels in controlled and sustained drug delivery, *Medicina*, 39 (2), 19-24.
- Mathiowitz, E., 1999. Encyclopedia of Controlled Drug Delivery: MZ, John Wiley & Sons, p, 1787-1791.
- Mohd Zaini, N.A., Ismail, H., Rusli, A., 2017, Short review on sepiolite-filled polymer nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56 (15), 1665-79.

- Mora, M., Isabel López, M., Ángeles Carmona, M., Jiménez-Sanchidrián, C., Rafael Ruiz, J., 2010, Study of the thermal decomposition of a sepiolite by mid- and near-infrared spectroscopies, *Polyhedron*, 29 (16), 3046-51.
- Nazeer, M., Batool, S., Kizilel, S., 2021. Stimuli-responsive drug delivery hydrogels. In: *Soft Matter for Biomedical Applications*. Eds, p. 542-65.
- Netti, P., Shelton, J., Revell, P., Pirie, G., Smith, S., Ambrosio, L., Nicolais, L., Bonfield, W., 1993, Hydrogels as an interface between bone and an implant, *Biomaterials*, 14 (14), 1098-104.
- Olad, A., Zebhi, H., Salari, D., Mirmohseni, A., Reyhanitabar, A., 2018, Water retention and slow release studies of salep-based hydrogel nanocomposite reinforced with montmorillonite clay, *New Journal of Chemistry*, 42.
- Öztekin, F., 2016, Hidrojellerin Şişme İşlemini Floresans Spektrometre İle İncelenmesi ve Bilgisayar Modellemesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 36-45.
- Öztop, H., Hepokur, C., Saraydın, D., 2009, Acrylamide–Sepiolite Based Composite Hydrogels for Immobilization of Invertase, *Journal of Food Science*, 74 N45-N9.
- Özyürek, C., Caykara, T., Kantoğlu, Ö., Güven, O., 2000, Characterization of network structure of Poly(N-vinyl 2-pyrrolidone/acrylic acid) polyelectrolyte hydrogels by swelling measurements, *Journal of Polymer Science Part B*, 38, 3309-17.
- Pal, K., Banthia, A., Majumdar, D.K., 2009, Polymeric hydrogels: characterization and biomedical applications, *Designed monomers and polymers*, 12 (3), 197-220.
- Park, H., Park, K., Shalaby, W.S., 1993. Biodegradable hydrogels for drug delivery, CRC Press, p, 59-84.
- Peng, N., Wang, Y., Ye, Q., Liang, L., An, Y., Li, Q., Chang, C., 2016, Biocompatible cellulose-based superabsorbent hydrogels with antimicrobial activity, *Carbohydrate Polymers*, 137 59-64.
- Peniche, C., Cohen, M.E., Vázquez, B., San Román, J., 1997, Water sorption of flexible networks based on 2-hydroxyethyl methacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers, *Polymer*, 38 (24), 5977-82.
- Peppas, N.A., Khare, A.R., 1993, Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11 (1-2), 1-35.
- Peppas, N.A., Meadows, D.L., 1983, Macromolecular structure and solute diffusion in membranes: an overview of recent theories, *Journal of Membrane Science*, 16 361-77.
- Pereira, A.G.B., Rodrigues, F.H.A., Paulino, A.T., Martins, A.F., Fajardo, A.R., 2021, Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review, *Journal of Cleaner Production*, 284 124703.
- Pişkin, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, *İstanbul, İnkılap Kitapevi*, 112-134.
- Qiu, Y., Park, K., 2001, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53 (3), 321-39.
- Ramasubba Reddy, P., Rao, K., Shimoga, G., Saratale, G., Shinde, S., Ghodake, G., Lee, S.-H., 2021, Physicochemical characterization, drug release, and biocompatibility evaluation of carboxymethyl cellulose-based hydrogels reinforced with sepiolite nanoclay, *International Journal of Biological Macromolecules*, 178.
- Saçak, M., 2018, Polimer Teknolojisi, *Ankara, Gazi Kitapevi*, 2-5.

- Sahiner, N., Demirci, S., Alparslan, D., Dudu, T., Aktaş, N., Öztürk, Ö., 2015, Sentetik Gübre Yükleme ve Salım İçin Hidrojel-Kil Kompozitleri, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1, 39-64.
- Saraydın, D., KARADAĞ, E., 1996, A comparison of adsorption isotherms of crosslinked poly (N-vinylpyrrolidone)/basic brown 1 binding system, *Turkish Journal of Chemistry*, 20 (3), 234-43.
- Saraydın, D., Öztop, H.N., Hepokur, C., 2021, Nanocomposite smart hydrogel based on sepiolite nanochannels/N-isopropyl acrylamide/itaconic acid/acrylamide for invertase immobilization, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 60 (1), 25-36.
- Sarkar, N., Sahoo, G., Swain, S.K., 2020, Nanoclay sandwiched reduced graphene oxide filled macroporous polyacrylamide-agar hybrid hydrogel as an adsorbent for dye decontamination, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 23, 100507.
- Scarpa, E., Mastronardi, V., Guido, F., Algeri, L., Quattieri, A., Fiammengo, R., Rizzi, F., De Vittorio, M., 2020, Wearable piezoelectric mass sensor based on pH sensitive hydrogels for sweat pH monitoring, *Scientific reports*, 10 (1), 10854.
- Shantha, K.L., Harding, D.R.K., 2000, Preparation and in-vitro evaluation of poly[N-vinyl-2-pyrrolidone-polyethylene glycol diacrylate]-chitosan interpolymeric pH-responsive hydrogels for oral drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 207 (1), 65-70.
- Shi, D., Zhang, X., Dong, W., Chen, M., 2012, Synthesis and biocompatibility of phosphoryl polymer and relationship between biocompatibility and water structure, *Polymer Science Series B*, 54 (5), 335-41.
- Singer, A., Huertos, E.G., Galan, E., 2011. Developments in Palygorskite-sepiolite Research: A new outlook on these nanomaterials, Elsevier, p.
- Singhal, R., Gupta, K., 2016, A review: Tailor-made hydrogel structures (classifications and synthesis parameters), *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55 (1), 54-70.
- Stringer, J.L., Peppas, N.A., 1996, Diffusion of small molecular weight drugs in radiation-crosslinked poly (ethylene oxide) hydrogels, *Journal of Controlled Release*, 42 (2), 195-202.
- Şen, M., Güven, O., 1999, Radiation synthesis of poly(N-vinyl 2-pyrrolidone/itaconic acid) hydrogels and their controlled release behaviours, *Radiation Physics and Chemistry*, 55 (2), 113-20.
- Taaca, K.L.M., Prieto, E.I., Vasquez Jr, M.R., 2022, Current trends in biomedical hydrogels: From traditional crosslinking to plasma-assisted synthesis, *Polymers*, 14 (13), 2560.
- Tan, Y., Wu, R., Li, H., Ren, W., Xu, S., Wang, J., 2015, Electric field-induced gradient strength in nanocomposite hydrogel through gradient crosslinking of clay, *Journal of Materials Chemistry B*, 3.
- Tekin, V.O., 2007. Eş-anlı Polimerizasyon ile kil modifikasyonu, Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-11.
- Teng, C., Xie, D., Jianfeng, W., Zhu, Y., Jiang, L., 2016, Strong, Underwater Superoleophobic PNIPAM-Clay Nanocomposite Hydrogel, *Journal of Materials Chemistry A*, 4.
- Tournassat, C., Bourg, I.C., Steefel, C.I., Bergaya, F., 2015. Surface properties of clay minerals. In: Developments in clay science. Eds: Elsevier, p. 5-31.
- Üzüm, Ö.B., Kundakci, S., Karadağ, E., 2009, Equilibrium Swelling Studies of Highly Swollen Acrylamide/Thiosinamine Hydrogels, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48 (2), 152-7.

- van der Linden, H., Westerweel, J., 2008. Temperature-sensitive hydrogels. In: Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics. Eds: Springer, p. 2006-9.
- Varaprasad, K., Raghavendra, G.M., Jayaramudu, T., Yallapu, M.M., Sadiku, R., 2017, A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications, *Materials Science and Engineering: C*, 79 958-71.
- Varma, R.S., 2002, Clay and clay-supported reagents in organic synthesis, *Tetrahedron*, 58 (7), 1235-55.
- Vasile, C., Pamfil, D., Stoleru, E., Baican, M., 2020, New developments in medical applications of hybrid hydrogels containing natural polymers, *Molecules*, 25 (7), 1539.
- Wang, A., Wang, W., 2019. Nanomaterials from clay minerals: a new approach to green functional materials, Elsevier, p, 329-346.
- Wythers, M.C., 2011. Advances in Materials Science Research, Nova Science, p, 117-125.
- Yang, L., Chu, J.S., Fix, J.A., 2002, Colon-specific drug delivery: new approaches and in vitro/in vivo evaluation, *International Journal of Pharmaceutics*, 235 (1), 1-15.
- Yebra-Rodriguez, A., Martin-Ramos, J., Del Rey, F., Viseras, C., Lopez-Galindo, A., 2003, Effect of acid treatment on the structure of sepiolite, *Clay Minerals*, 38 (3), 353-60.
- Yilmaz, E., Guzel Kaya, G., Deveci, H., 2018, Preparation and characterization of pH-sensitive semi-interpenetrating network hybrid hydrogels with sodium humate and kaolin, *Applied Clay Science*, 162, 311-6.
- Zare, Y., 2016, The roles of nanoparticles accumulation and interphase properties in properties of polymer particulate nanocomposites by a multi-step methodology, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 127-32.
- Zhang, R., Tang, M., Bowyer, A., Eisenthal, R., Hubble, J., 2005, A novel pH- and ionic-strength-sensitive carboxy methyl dextran hydrogel, *Biomaterials*, 26 (22), 4677-83.
- Zhang, R., Wu, Y., Lin, P., Jia, Z., Zhang, Y., Liu, F., Yu, B., Zhou, F., 2020, Extremely tough hydrogels with cotton fibers reinforced, *Advanced Engineering Materials*, 22 (11), 2000508.
- Zhou, C.H., Li, G.L., Zhuang, X.Y., Wang, P.P., Tong, D.S., Yang, H.M., Lin, C.X., Li, L., Zhang, H., Ji, S.F., Yu, W.H., 2017, Roles of texture and acidity of acid-activated sepiolite catalysts in gas-phase catalytic dehydration of glycerol to acrolein, *Molecular Catalysis*, 434, 219-31.
- Zou, H., Wu, S., Shen, J., 2008, Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications, *Chemical reviews*, 108 (9), 3893-957.