

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
SONUÇ RAPORU

PROJE ADI:

Nanokompozit Hidrojellerin Sentezi ve Karakterizasyonu

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Dr. Öğr. Üyesi Fatma Özge GÖKMEN

PROJE NOSU: 2017-01.BŞEÜ.28-01

DANIŞMAN:

Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY

ARAŞTIRMACILAR:

1- Dr. Öğr. Üyesi Sinan TEMEL

2- Öğr. Gör. Dr. Elif YAMAN

BAŞLAMA TARİHİ: 01/08/2017

BİTİŞ TARİHİ: 01/08/2018

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2018

Proje Başlığı: Nanokompozit Hidrojellerin Sentezi ve Karakterizasyonu

ÖZET

Hidrojeller yapılarına büyük miktarlarda su alabilen üç boyutlu ağ yapılar olarak tanımlanırlar. Hidrojeller kendi başlarına çalışma alanı olarak araştırmacıların ilgisini çekmiş olsa da son zamanlarda “Nanokompozit Hidrojeller” konusu üzerine olan ilgi daha fazladır. Böylece hidrojellerin geleneksel sınırlarının çok üstüne geçilmiştir.

Proje kapsamında, serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile monomerler polimerleştirilip, nano boyutta takviye malzeme katkılı, çapraz bağlı disk şeklinde nanokompozit hidrojeller üretilmiştir. Takviye malzemesi olarak nano TiO₂, nano SiO₂ vb. malzemeler ticari olarak satın alınmıştır. Nanokompozit hidrojeller sentezlenirken vinil pirrolidon ve akrilik asit türü monomerler biyo-uyumlu olmaları sebebiyle tercih edilmiştir. Seçilen malzemelerin tümünün çevreye zararı olmayan ve insan vücudu ile uyum içinde çalışabilir olması göz önünde bulundurularak tercih edilmiştir.

Nanokompozit hidrojeller sentezlendikten sonra, takviye malzemenin hidrojel yapısına kimyasal uyumu şişme deneyleri ile incelenmiştir. Şişmiş jellerin liyofilizasyon öncesi ve sonrası gözenek yapıları Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir. Takviye malzemesinin nanokompozit hidrojel üzerindeki dağılımı elementel haritalama tekniği ile gösterilmiştir. Katkılanmamış hidrojellerle, nanokompozit hidrojellerin ısı özellikleri TG-DTA/DSC ile belirtilmiştir. Homopolimer ve kopolimer kullanımı sonucu elde edilen nanokompozit hidrojellerin bağ yapıları FT-IR ile aydınlatılmıştır.

Proje sonucunda elde edilen homopolimerik hidrojeller ve nanokompozit hidrojeller karşılaştırıldığında kütlece %0,05 nano takviye malzemesi kullanılan jellerin daha iyi elastisite ve gözenek yüzey dağılımı gösterdiği gözlenmiştir. Aynı şekilde kopolimerik hidrojeller elde edilirken monomer:monomer oranı akrilik asitin vinil pirrolidon ile hacimce 3:1 olarak optimize edilmiştir. Takviye malzemelerin gözenekler içindeki homojen dağılımları, mekanik dayanımları ve yüzey alanı etkilerinden yola çıkılarak nanokompozit hidrojellerin adsorban olarak çevre uygulamalarında kullanılabilirliği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozitler, hidrojeller, nano TiO₂, nano SiO₂, nanokompozit hidrojeller

Project Title: Synthesize and Characterization of Nanocomposite Hydrogels

ABSTRACT

Hydrogels are defined as three dimensional network structures capable of receiving large quantities of water into structures. Although hydrogels have attracted the attention of researchers as a field of study on their own, there has been more interest in "Nanocomposite Hydrogels" recently. Thus, the hydrogels exceeded the conventional boundaries.

Within the scope of the project, monomers were polymerized by free radical polymerization method and cross-linked disc nanocomposite hydrogels were produced with reinforcing material at nano size. As the reinforcing material, nano TiO₂ and nano SiO₂. Materials were purchased commercially. Vinyl pyrrolidone and acrylic acid, type monomers were chosen as bio-compatible material when synthesizing nanocomposite hydrogels. All of the selected materials have been chosen considering that they are harmless to the environment and can work in harmony with the human body.

After the nanocomposite hydrogels were synthesized, the chemical compatibility of the reinforcing material to the hydrogel structure were examined by swelling experiments. Pore structures of swollen gels before and after lyophilization were examined by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The thermal properties of undoped hydrogels and the nanocomposite hydrogels were indicated by TG-DTA / DSC. The chemical structure resulting from the use of homopolymers and copolymers were elucidated by FT-IR.

It was observed that the gels using 0.05% by mass of nano reinforcement material exhibited better elasticity and pore surface distribution when we compared the homopolymeric hydrogels and nanocomposite hydrogels. The monomer: monomer ratio was optimized to 3: 1 by volume ratio of acrylic acid and vinyl pyrrolidone. Due to the homogeneous distribution of reinforcement materials in the pores, mechanical strengths and surface area effects, nanocomposite hydrogels can be used as adsorbents in environmental applications.

Keywords: Nanocomposites, hydrogels, nano TiO₂, nano SiO₂, nanocomposite hydrogels

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No.</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. AMAÇ ve KAPSAM	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM	5
3.1 Literatür Özeti	5
3.2 Materyal	9
3.3 Nanokompozit Hidrojellerin Sentezi	10
3.3.1 Çapraz bağlayıcı optimizasyonu	10
3.3.2 Takviye malzemesi optimizasyonu	10
3.3.3 Monomer:monomer (AA:VP) oranı optimizasyonu	11
3.4 Hidrojellerin Kurutulması	11
3.5 Hidrojellerin Şişme Deneyleri	11
3.6 Hidrojellerin Karakterizasyonu	12
3.6.1 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR)	12
3.6.2 Taramalı Elektron Mikroskopu ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Cihazı (SEM-EDX)	12
3.6.3 Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Taramalı Kalorimetre TG/DSC	13
4. SONUÇLAR ve BULGULAR	14
4.1 Hidrojellerin şişme deney sonuçları	14
4.2 Homopolimerik Hidrojelin Optimizasyon Sonuçları	16
4.2.1 Çapraz bağlayıcı optimizasyonu ve karakterizasyon sonuçları	16
4.2.2 Takviye malzemesi optimizasyonu ve karakterizasyon sonuçları	20
4.3 Kopolimerik Hidrojellerin Optimizasyon Sonuçları	29
4.3.1 Monomer:monomer (AA:VP) oranı optimizasyonu ve karakterizasyon sonuçları	29

Sayfa No.

4.3.2 Kopolimerik hidrojinin takviye malzemesi optimizasyonu ve karakterizasyon sonuçları	32
5. GENEL SONUÇLAR	38
6. KAYNAKLAR	40
EKLER	
Proje İçin Kullanılan Bütçe ile İlgili Açıklamalar	
Proje Kapsamında Yayınlanan Bildiriler	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No.

Şekil.3.1. SiO ₂ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü (a) 20000 büyültme (b) 50000 büyültme	9
Şekil.3.2. TiO ₂ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü (a) 20000 büyültme (b) 50000 büyültme	10
Şekil.4.1. Sentezlenen jellerin elastisitesi ve petri kabında kurutma	14
Şekil.4.2. Çapraz bağlayıcı (ÇB) optimizasyonunda AA hidrojellerin % Şişme eğrileri	17
Şekil.4.3. Çapraz bağlayıcı (ÇB) optimizasyonunda AA hidrojellerin FT-IR Spektrumu	18
Şekil.4.4. Çeşitli miktarlarda ilave edilmiş çapraz bağlayıcılı hidrojellerin SEM görüntüsü (a) %0.5 (molce), (b) %1 (molce), (c) %2 (molce) , (d) %4 (molce) (500 x)	19
Şekil.4.5. Molce %1 çapraz bağlayıcı içeren akrilik asit hidrojelinin TG eğrisi	20
Şekil.4.6. Nano SiO ₂ optimizasyonunda AA nanokompozit hidrojellerin % Şişme eğrileri	21
Şekil.4.7. Nano TiO ₂ optimizasyonunda AA nanokompozit hidrojellerin % Şişme eğrileri	21
Şekil.4.8. Nano SiO ₂ 'nin FT-IR spektrumu	22
Şekil.4.9. Nano TiO ₂ 'nin FT-IR spektrumu	22
Şekil.4.10. %0,5 nano SiO ₂ katkılı AA hidrojel ve AA hidrojeline ait FTIR spektrumu	23
Şekil.4.11. %0,05 nano TiO ₂ katkılı AA hidrojel ve AA hidrojeline ait FT-IR spektrumu	24
Şekil.4.12. Nano SiO ₂ optimizasyonunda AA nanokompozit hidrojellerin hidrojellerin FT-IR Spektrumu	25
Şekil.4.13. Nano TiO ₂ optimizasyonunda AA nanokompozit hidrojellerin hidrojellerin FT-IR Spektrumu	25
Şekil.4.14. (a) AA hidrojel (b) nano SiO ₂ katkılı (c) nano TiO ₂ katkılı hidrojellerin liyofilizasyon öncesi ve sonrası SEM ve EDX sonuçları	27
Şekil.4.15. (a): SiO ₂ 'nin elementel dağılımı (b): TiO ₂ 'nin elementel dağılımı Akrilik asit hidrojeline ait elementel haritalanmış SEM görüntüleri	28
Şekil.4.16. Optimize takviye malzeme katkılı ve katkısız hidrojellerin TG eğrileri	29
Şekil 4.17. Monomer miktarı optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin şişme eğrileri	30
Şekil 4.18. Monomer miktarı optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin FT-IR spektrumları	30
Şekil 4.19. Monomer miktarı optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin (a) 3:1 (AA:VP); (b) 2:2 (AA:VP); (c) 1:3 (AA:VP); SEM-EDX sonuçları	31
Şekil 4.20. AA hidrojel ve kopolimerik AA:VP (3:1) hidrojeline ait TG eğrileri	32

Sayfa No.

Şekil 4.21. Nano SiO ₂ takviyeli AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojelinin şişme eğrileri	33
Şekil 4.22. Nano TiO ₂ takviyeli AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojelinin şişme eğrileri	33
Şekil 4.23. Nano SiO ₂ takviyeli AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojelinin FT-IR spektrumları	34
Şekil 4.24. Nano TiO ₂ takviyeli AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojelinin FT-IR spektrumları	34
Şekil 4.25. Takviye malzemesi optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin (a) 3:1 (AA:VP); (b) %0,5 nano SiO ₂ -3:1 (AA:VP); (c) %0,5 nano TiO ₂ -1:3 (AA:VP) SEM-EDX sonuçları	35
Şekil.4.26. (a): 3:1 (AA:VP) kopolimerik hidrojel üzerinde TiO ₂ 'nin elementel dağılımı (b): 3:1 (AA:VP) kopolimerik hidrojel üzerinde SiO ₂ 'nin elementel dağılımı Akrilik asit hidrojeline ait elementel haritalanmış SEM görüntüleri	36
Şekil 4.27. Takviye malzemesi optimize edilmiş AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojelinin TG eğrileri	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No.</u>
Çizelge 4.1. AA hidrojel ve nanokompozit hidrojellerin şişme özellikleri	15
Çizelge 4.2. AA:VP kopolimerik hidrojel ve nanokompozit hidrojellerin şişme özellikleri	16

1. GİRİŞ

Kompozitler, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzemelerdir. Kompozit malzeme kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olamadığı özelliklere sahip olur. Kompozitlerin hazırlanmasındaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir madde altında birleştirmektir [1].

Kompozitler, farklı maddelerin istenilen amaca yönelik, belli düzende bir araya getirilmesi ile hazırlanan malzemelerdir. Kompoziti oluşturan maddelerin arasında birincil kimyasal etkileşimler bulunmaz. Kompozit malzemelerin hazırlanmasındaki temel amaç, değişik maddelerin iyi özelliklerini sadece bir üründe birleştirmektir [2].

Kompozitler 3 gruba ayrılır [3];

- Polimerik kompozitler
- Metalik kompozitler
- Seramik kompozitler

Son yıllarda endüstrinin her alanında etkisini arttıran nanoteknoloji kendini kompozit biliminde de göstermiştir. Kompozit malzemelerin en yeni türü olan nanokompozitler, nano boyuttaki parçacıkların polimerlerin içinde dağılmalarıyla üretilmektedirler.

Polimer-inorganik nanokompozitleri birbirlerinden çok farklı iki çeşit malzemenin “organiklerin ve inorganiklerin” birlikte biçimlendirilmesidir. İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerizasyon ile birleştirilen bu organik ve inorganik malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir. Bu nanokompozit elastik modül, gerginlik (strength) ve ısı direncinde yüksek artışlar gösterirken, su duyarlılığında, gaz geçirgenliğinde ve termal genleşme katsayısında düşüşler göstermiştir [4].

Polimer-inorganik nanokompozitlerinin kullanım alanları ile ilişkili çalışmaların giderek artması bu malzemelerin gelecekte çok daha ucuz ve yaygın olacağını göstermektedir.

Nanokompozitler, otomobil endüstrilerinde, inşaat sektöründe, elektrik-elektronik alanlarında ve düşük gaz geçirgenliği özellikleri nedeniyle gıda paketlemede gıdaların raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılmaktadırlar.

Nanokompozit üretimindeki en önemli nokta polimer-inorganik uyumluluğunun sağlanmasıdır. Bu nedenle polimer-inorganik nanokompozitler hazırlanırken inorganik fazın organik fazda iyi dağılması hedeflenir. Bunun için literatürde çok sayıda farklı teknikler vardır. Bunlar; yerinde (in situ) polimerleşme, çözelti polimerizasyonu, eriterek birleştirme yöntemleridir. Hidrojeller suda şişebilen, çapraz bağlı polimerik yapılardır. Ana zincirler arasındaki kovalent bağlar, Hidrojen bağları veya van der Waals etkileşimleri nedeniyle çözünmezdirler. Hidrojeller, buldukları ortamdaki uyarılara karşı şişme ve büzüşme davranışı göstererek cevap verme özelliğine sahiptirler. Hidrojeller, ortamdaki pH, sıcaklık, iyonik şiddet gibi çevresel uyarılara güçlü yapısal farklılıklarla cevap verebilirler. Bu farklılıklar sulu çözeltilerde faz ayrımı veya hidrojel boyutunun değişmesi olarak sonuçlanabilir [5].

Hidrojeller yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü, adsorpsiyon için çok uygundur. Bu sebeple hidrojeller; su saflaştırma, ağır metal / boyarmadde uzaklaştırılması, tarımda gübre ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salımları, iyon değişim uygulamaları, kromatografik uygulamalar, çözücü ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atık karışımlardan suyun uzaklaştırılması, su içerikli hastane atıklarının, boya ve ağır metal içerikli endüstriyel atık suların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorban olarak kullanılırlar [6].

Nanokompozit hidrojeller, olağanüstü mekanik, optik, şişme/büzüşme özelliklerinden dolayı şimdiye kadar kullanılmış çapraz bağlı hidrojellerin bütün limitlerini aşmıştır.

Üstün özellikleri nedeniyle günümüzde nanokompozit hidrojel çok fazla dikkat çekmişlerdir ve nanokompozit hidrojellerin buluşu, hidrojel devrimi olarak tanımlanmaktadır [7].

Nanokompozit hidrojel; yaygın olarak doku iskeletlerinde, yapay kemik üretimlerinde, uçak, roket ve füze gövdelerinde, yüksek kalitede spor malzemelerinde, basınç dayanımlı boru ve deniz araç gövdelerinde işlev görmektedir.

Bu projede; serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile monomerler polimerleştirilip, nano boyutta takviye malzeme katkı, çapraz bağlı, disk şeklinde nanokompozit hidrojel üretilmiştir. Nanokompozit hidrojel üretilirken kullanılan malzemelerin hepsi çevre dostu ve biyo-uyumlu olarak seçilmiştir. Serbest radikal polimerizasyon tekniğinin kullanılmasının amacı, diğer sentez tekniklerinden maliyeti ucuz, kontrol edilebilirliği fazla ve kolay çalışabilme imkânı sağlamasıdır. Elde edilen nanokompozit hidrojellerin yapısal, yüzeysel ve ısıl özelliklerinin incelenmesi sonucu en iyi oluşum şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Nanokompozit hidrojel üretmek için ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda su banyosu hazırlanmıştır. Polimerizasyon çözeltilerinde kullanılmak üzere; monomerler, çapraz bağlayıcı, başlatıcılar ve takviye malzemeleri proje kapsamında satın alınmıştır. Nanokompozit hidrojel üretilirken çeşitli deney parametreleri denenerek, bir sonraki aşamalar için optimize sonuçlar elde edilmiştir. Nanokompozit hidrojel sentezlendikten sonra, takviye malzemenin hidrojel yapısına kimyasal uyumu şişme deneyleri ile incelenmiştir. Elde edilen polimerik hidrojellerin FT-IR analizleri yapılmıştır. Şişmiş jellerin gözenek yapıları SEM analizi ile incelenmiştir. Termal kararlılıkları TG-DTA/DSC analizi ile yapılmış ve hidrojellerin bozunma sıcaklıkları karşılaştırılmışlardır.

2. AMAÇ ve KAPSAM

Proje kapsamında; nanokompozit hidrojellerin, monomerlerin radikalik başlatıcılarla ortamda çapraz bağlayıcı varken serbest radikal polimerleştirme ile üretilmesi amaçlanmıştır. Böylece seçilecek takviye malzeme (SiO_2 ve TiO_2)'nin hidrojelin üç boyutlu ağ yapısıyla etkileşimini ve özelliklerinin iyileştirildiğini görmek projenin amacıdır. Elde edilecek jellerin yapısal ve ısıl özelliklerinin incelenmesi sonucu, nanokompozit hidrojellerin çevresel amaçlı adsorban olarak kullanımı araştırılmıştır.

Yapılan proje kapsamında; nanokompozit hidrojelleri üretmek için öncelikle her bir monomer matrise serbest radikal polimerleştirme tepkimesi uygulanmıştır. Takviye malzemeler matrise, polimerleştirme tepkimeleri esnasında çeşitli miktarlarda eklenip optimizasyonu sağlanmıştır. Üretilen nanokompozit hidrojellerin su içinde şişme özellikleri incelenip, % dönüşüm, % çapraz bağlanma, ve % şişme miktarları hesaplanmıştır. Üretilen nanokompozit hidrojeller üzerine yapılan karakterizasyonlar sonucunda takviye malzemenin hidrojeller üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Literatür Özeti

Serbest radikalik polimerizasyon tekniği, polimerleşmenin diğer üretim tekniklerinden daha hızlı ve kontrol edilebilme kolaylığından dolayı tercih edilmiştir. Seçilen monomerlerin (Akrilik asit (AA) ve Vinil pirrolidon (VP)), radikalik başlatıcılar (Azobisizobutironitril (AIBN), Amonyum per sülfat (APS), vb.) varlığında, çapraz bağlayıcı ajan (*N,N*-Metilenbisakrilamit) eşliğinde polimerleşmesi sonucu nanokompozit hidrojeller elde edilmişlerdir. Bu teknik kullanılarak, takviye malzemesi nano SiO₂ ve nano TiO₂ olan, daha önce yapılmış çalışmalar ve yayınlanan makalelerden bazıları aşağıda verilmektedir.

Kim ve ark., (2011) elektrostatik kapasitörlerde nanokompozit filmleri enerji depolayıcı membran olarak kullanmışlardır. Filmlerde polimer safsızlığı ve parçacık boyutunun kapasitörlerde bulunan iletken elektrotlara etkileri incelenmiştir. Bunun sonucu olarak da kapasitörde filmlerin enerji depolama performansı sergilediği açıkça görülmüştür. Kolloidal silikayı da bu filmlere katkılayarak performansı ne derece etkilediğini, araştırmanın sonunda belirtmişlerdir. Bu sonuca göre saf polimer filmlerle karşılaştırıldığında kolloidal katkılı olanların net dielektrik özellikleri düşürdüğü görülmüştür [8].

Ghanbari ve Attar (2015), epoksi nanokompozit kaplamaların, çelik yüzeyler üzerinde antikorozyon performansını incelemiş ve nanosilika katkılı epoksilerin karşılaştırmasını yapmışlardır. Antikorozyon ölçümlerini Elektrokimyasal Empedans Spektrometresiyle (EIS) yapmışlardır. Kütlece %4-6 oranında SiO₂ içeren epoksi nanokompoziti en iyi korozyon performansı göstermiştir [9].

Lee ve ark., (2003), gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarında, *N*-izopropilakrilamid (NIPAM) ve organik montmorillonit kullanarak, farklı oranlarda kil içeren nanokompozit hidrojeller sentezlenmişlerdir. Hazırlamış oldukları hidrojellerin

su absorplama kapasiteleri ve mekanik özellikleri üzerine kilin etkisini incelemişlerdir [10].

Wu ve ark., (2003), gerçekleştirdikleri çalışmalarında, nişastanın kaolinit, bentonit ve sersit mineralleri varlığında, akrilamidle olan graft polimerizasyonunu incelemişler, kaolitin varlığında elde edilen graft ürünlerinin daha yüksek su absorpsiyonu gösterdiklerini belirtmişlerdir. Bu durumu kaolinitin çözelti içerisinde hem rahatlıkla dağılması, hem de nişasta ve akrilamid üzerine çapraz bağlanabilmesiyle açıklamışlardır [11].

N,N-metilenbisakrilamid kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen çapraz bağlı *N*-vinil 2-pirrolidon/akrilik asit/2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (NVP/AAC/AMPS) hidrojenlerinin şişme davranışları ve metal iyon adsorpsiyonları araştırılmıştır. Şişme denemelerinden AMPS içeriği yüksek olan hidrojenin, yüksek şişme özelliği gösterdiği bulunmuştur. Bu hidrojenler Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmışlardır. Hidrojenin metal iyonlarına ilgisi sırasıyla, $Cd > Cu > Fe$ şeklinde bulunmuştur [12,13].

El-Hag Ali ve ark., (2003) tarafından (vinil pirrolidon)/akrilik asit kopolimerinin şişme davranışı üzerine pH etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada Fe^{3+} , Cu^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılma denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, ortamın pH'sının ve temas süresinin etkisi ile uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarının arttığı gözlenmiştir. pH 1-4 arasında iken şişme derecesinin kopolimerdeki PVP miktarının artması ile arttığı, pH 6-7 arasında azaldığı, pH 5 iken ise tüm bileşimlerdeki şişme derecesinin neredeyse aynı olduğu bulunmuştur [14].

Essawy ve Ibrahim (2004) farklı bileşimlerde *N,N*-metilenbisakrilamid (NMBA) çapraz bağlayıcısı ile poli(*N*-vinilpirrolidon-ko-metilakrilat) esaslı iki farklı grup hidrojen hazırlamışlardır. Birinci grupta, NMBA oranı sabit tutularak VP/MA oranı değiştirilmiştir; ikinci grupta ise, monomer oranı sabit tutularak NMBA farklı oranlarda katılmıştır [15]. Hazırlanan bu hidrojenler ile atık sulardan Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması denemeleri yapılmıştır. Artan pH değerleri ve artan

etkileşim süreleri sonucunda adsorplanan iyon miktarlarının arttığı gözlemlenmiş ve en çok adsorpsiyonun ise Cu^{2+} iyonunda olduğu bulunmuştur.

İnam ve ark., (2003) poli(N-vinil 2-pirrolidon-g-sitrik asit) hidrojeli ile U^{4+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerine araştırma yapmışlardır. Yarışmalı adsorpsiyon değerleri N-vinil-2-pirrolidon polimerinde oldukça düşük iken; sitrik asit ilavesi ile bu değerlerin yükseldiği gözlenmiştir. Yarışmalı adsorpsiyon ile iyonların hidrojele ilgisi ise $\text{U} > \text{Pb} > \text{Cd}$ olarak belirlenmiştir [16].

Liu ve ark., (2015) yaptıkları çalışmada, ters süspansiyon polimerizasyon yöntemiyle, akrilik asit/ akrilamit kopolimeri ve çapraz bağlayıcı olarak görev yapmış attapulgit ile elde ettikleri nanokompozit hidrojelleri ağır metal adsorpsiyon ve desorpsiyonunda kullanmışlardır. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} içerisinde en iyi adsorpsiyon sonucunu Pb^{2+} ve Cu^{2+} 'nın verdiği bulmuşlardır [17].

Demet ve Ulvi (2011), yaptıkları çalışmada, poliakrilamit-alüminasilikat kompozitlerini Toryum adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Bu alümina silikatlar, montmorillonit, klinoptilolit ve zeolittir. Her bir kil ile ayrı ayrı poliakrilamit kompoziti oluşturulmuştur. Elde edilen kompozitler Th^{4+} adsorpsiyonunda kullanılmış ve kinetik parametreleri incelenmiştir. Yeniden kullanılabilirlik testlerini yapmışlardır ve sonuç olarak, montmorillonit ve klinoptilolit adsorpsiyon sonrası tekrar kullanılabilirken zeolit katkılı kompozit yeniden kullanıma izin vermemektedir sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca çalışma esnasında ortamda bulunan diğer katyonik metallerin varlığı Th^{4+} adsorpsiyonunu etkilememiştir. Kolonlara adsorplanmış Th^{4+} iyonu kolay bir şekilde HNO_3 ile geri kazanılmıştır [18].

Zhou ve ark., (2016), modifiye edilmiş amino gruplu nişasta ve poliakrilik asit nanokompozit hidrojelleri ile atık sulardan yüksek konsantrasyonlu ağır metal giderimi çalışmışlardır. Çalışmanın sonucunda $\text{Cd}(\text{II})$ için adsorpsiyon kapasitesini $256,4 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [19].

Badranova ve ark., (2016), yaptıkları çalışmada biyopolimer esaslı fotokatalitik kompozit materyallerin sentezi için bir yöntem sunmuşlardır. Nanoparçacıkları bir biyopolimerle karıştırarak gözenekli bir polimer matris içine TiO₂ nanoparçacıkları kapsüllenmiştir. Kapsüllemeden sonra elde edilen hidrojeller, XRD, STEM, TGA ve FTIR analizleri ile aydınlatılmış ve şişme kapasiteleri belirlenmiştir. Jellerin mekanik özellikleri çekme testi cihazı ile ölçülmüştür. Kompozitlerin TiO₂ miktarlarına göre fotokatalitik etkinliği organik bir boyanın oksidatif dekompozisyonu ile araştırılmıştır [20].

Yun ve ark., (2011), yaptıkları çalışmada, pH'ya duyarlı fotokatalitik sistemi PVA/PAA polimer matrisli karışıma TiO₂ nanoparçacıkları emdirerek oluşturdukları hidrojel ile elde etmişlerdir. İki farklı TiO₂/hidrojel kompozitleri elde etmişlerdir. Bunlardan ilki polimer matrisli olan ve diğeri nanofiber ile hazırlanandır. İki farklı türde hazırlanan nanokompozit hidrojellerin fotokatalitik aktiviteye morfolojik olarak etkisi incelenmiştir. TiO₂'in kompozit hidrojel içerisinde düzenli olarak dağıldığı ve orijinal anataz yapısını koruduğunu görmüşlerdir. TiO₂'nin fotokatalitik etkinliği boyanın fotoblokaj verimi ile ölçülmüştür. Sonuç olarak hidrojel kompozitlerin geniş yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı, nanofiber destek malzemeye oranla çok daha iyi fotokatalitik aktivite sağladığı belirtilmiştir [21].

Mohanapriya ve ark., (2016), yaptıkları çalışmada, poli vinil alkol (PVA)-TiO₂ nanokompozit filmleri sentezlemiş ve ortopedik uygulamalarda kullanılabilirliğini incelemişlerdir. TiO₂ nanoparçacıklarının polimerin termo-mekanik kararlılığında, yüzey karakterinde ve hücre adhezyonundaki iyileştirici etkisi çalışmada görülmüştür. Kemik implant uygulamalarında kompozitteki en uygun TiO₂ miktarı optimize edilmiştir [22].

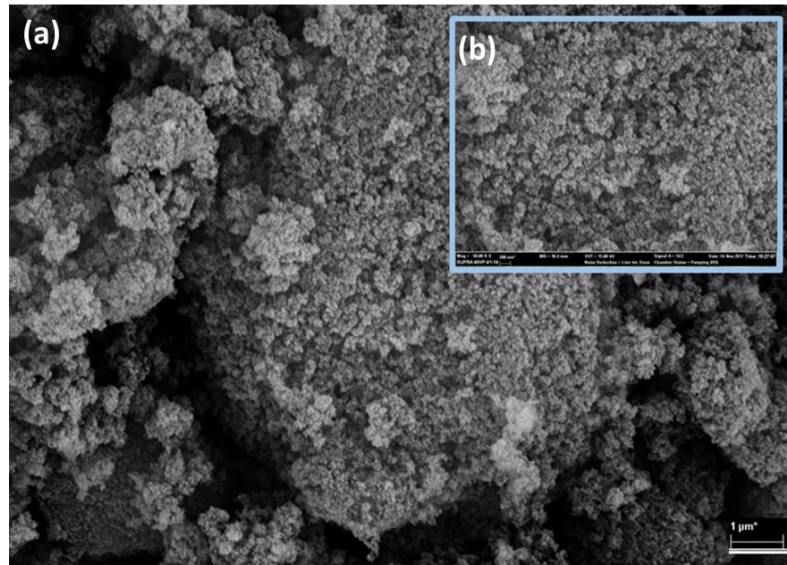
Yapılan literatür çalışmasından sonra kimyasal alımı yapılmıştır. Bir sonraki aşamada temin edilen kimyasallar ile elde edilecek nanokompozit hidrojellerin çözeltileri hazırlanmış ve su banyosu şartları belirlenip sistem kurulmuştur. Nanokompozit hidrojel üretmek için her bir monomer matrise serbest radikalik polimerizasyon tekniği uygulanmıştır. Takviye malzemeler matrise polimerleştirme

esnasında, çeşitli miktarlarda eklenip optimizasyonu sağlanmıştır. Polimerizasyonu etkileyen bir diğer parametre çapraz bağlayıcı miktarının optimizasyonudur. Takviye malzeme hidrojele ilave edilmeden önce çapraz bağlayıcı miktarı optimize edilmiştir. Üretilen nanokompozit hidrojellerin su içerisinde şişme özellikleri incelenip % Dönüşüm (%D), % Çapraz bağlanma derecesi (%ÇBD), % Şişme (%Ş) miktarları hesaplanmıştır. Üretilen nanokompozit hidrojelere yapılan karakterizasyonlar sonucunda takviye malzemenin hidrojeller üzerindeki etkisi araştırılmıştır ve araştırılmaya devam edilmektedir.

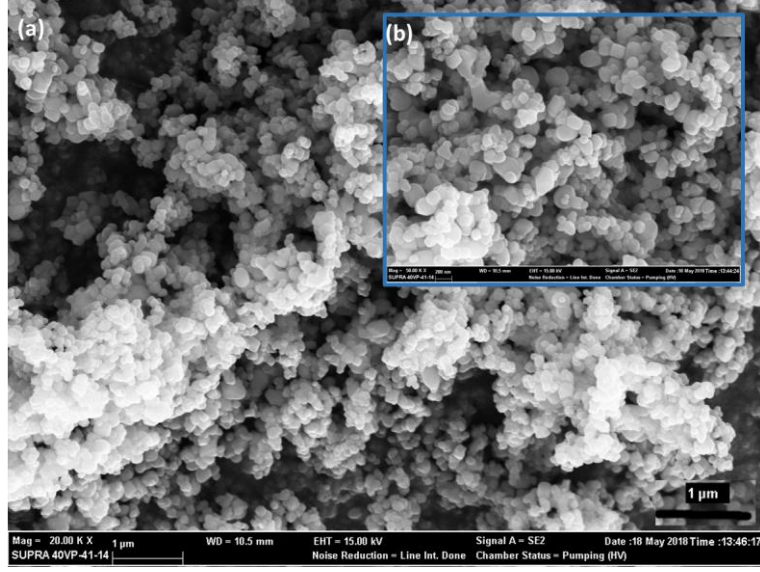
3.2. Materyal

Proje kapsamında yapılan 12 aylık çalışmada, monomer olarak Akrilik asit (AA) (Aldrich), Vinil pirrolidon (VP) (Aldrich) başlatıcı olarak Amonyum per sülfat (APS) (Sigma-Aldrich), çapraz bağlayıcı olarak N,N-Metilenbisakrilamid (NNMBAAm) (Sigma-Aldrich) ve takviye malzeme olarak nano SiO₂ (Aldrich) (10-20 nm) ve nano TiO₂ (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Çözücü faz olarak distile su kullanılmıştır.

Proje deneylerinde takviye malzemesi olarak kullanılan nano SiO₂ ve TiO₂'ye ait SEM görüntüsü sırasıyla Şekil.2.1 ve Şekil.2.2'de verilmiştir.



Şekil.3.1. SiO₂ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü (a) 20000 büyültme (b) 50000 büyültme



Şekil.3.2. TiO₂ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü (a) 20000 büyültme (b) 50000 büyültme

3.3. Nanokompozit Hidrojellerin Sentezi

3.3.1. Çapraz bağlayıcı optimizasyonu

Bu çalışmada 4 farklı çapraz bağlayıcı miktarı olarak molce %0,5; %1; %2 ve %4 denenerek Akrilik Asit (AA) hidrojelleri elde edilmiştir. Elde edilen hidrojellerin şişme deneyleri sonuçları değerlendirilmiş ve bu sonuçlar doğrultusunda %1 çapraz bağlayıcı miktarı bundan sonraki tüm sentez çalışmalarında kullanılmak üzere seçilmiştir.

3.3.2. Takviye malzemesi optimizasyonu

Bu çalışmada kütlece %0,05; %0,5; %1; %2,5 ve %5 nano SiO₂ olmak üzere 5 farklı takviye miktarı denenerek AA-SiO₂ nanokompozit hidrojelleri elde edilmiştir. Elde edilen hidrojellerin şişme deneyleri sonuçları değerlendirilmiş ve bu sonuçlar doğrultusunda %0,5 nano SiO₂ miktarı bundan sonraki tüm sentez çalışmalarında kullanılmak üzere seçilmiştir. Kütlece TiO₂ miktarı %0,05, %0,5 ve %1 olarak farklı oranlarda denenmiştir. %2,5 ve %5 TiO₂ katkısı hidrojelin homojen yapısını bozmuştur ve en yüksek şişme değeri %0,05 katkılanan TiO₂ hidrojel örneğinde elde edilmiştir.

3.3.3. Monomer:monomer (AA:VP) oranı optimizasyonu

Kopolimerik hidrojel sentezlenirken, monomer:monomer oranı optimizasyonu deneyleri için sırasıyla 3:1; 2:2 ve 1:3 AA:VP oranları kullanılmıştır. En iyi kopolimerik hidrojel oluşumu 3:1 (AA:VP) oranı kullanılan hidrojelde elde edilmiştir.

Elde edilen en iyi 3:1 (AA:VP) kopolimerine kütlece %0,05; %0,5 ve %1 nano takviye malzemesi optimizasyonu yapılmış. En iyi sonuç hem nano SiO₂ takviyesi hem de TiO₂ takviyesi için kütlece %0,5 içeren kopolimerik hidrojel örneğinde elde edilmiştir.

3.4. Hidrojellerin Kurutulması

Polimerizasyon tepkimesi, nanokompozit hidrojel için, su banyosu içerisine yerleştirilmiş PVC pipetlerin içinde gerçekleştirilmiştir. Tepkime süresi tamamlandıktan sonra, pipetler su banyosundan çıkartılır ve 24 saat oda koşullarında bekletilir. 24 saat sonunda, elastik yapıdaki jeller maket bıçağı yardımıyla pipetlerden çıkartılır ve 3-4 mm kalınlığında eşit aralıklarla kesilir. Kesilen her bir disk şeklindeki hidrojel plastik petri kaplarına dik duracak şekilde yerleştirilip ağzı yarım kapalı petri kabında 48 saat oda koşullarında bekletilerek kurutulur (Şekil.4.1b.).

3.5. Hidrojellerin Şişme Deneyleri

Nanokompozit hidrojellerin yüzde şişme, %Ş, değerleri aşağıdaki hesaplama yöntemi kullanılarak yapılmıştır. m_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, m_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahip olur.

[Monomer + Çapraz bağlayıcı + Başlatıcı] miktarı = m_0

Kurumuş hidrojellerin miktarı = m_1

Kurutulmuş 3 ya da 4 adet hidrojin miktarı = m_1'

Yıkanmış ve tekrar kurutulmuş 3 ya da 4 adet hidrojin miktarı = m_2

*% Dönüşüm (%D) : $m_1/m_0 * 100$*

*% Çapraz Bağlanma Derecesi (%ÇBD) (%jelleşme) = $m_2/(m_1') * 100$*

*% Şişme (%Ş) (su alım miktarı) = $[m_t - m(\text{kurutulmuş yıkanmış}) (\text{yani } m_2)] / m(\text{kurutulmuş yıkanmış}) (\text{yani } m_2) * 100$*

$m_t = t$ anındaki şişme miktarı

3.6. Hidrojellerin Karakterizasyonu

3.6.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR)

FT-IR analizleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka, Spectrum 100 model FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Dalga sayısı aralığı $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. ATR modu kullanılmıştır. 4 kez taramalı ve 4 cm^{-1} ayırma gücünde çalışılmıştır.

3.6.2. Taramalı Elektron Mikroskopu ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Cihazı (SEM-EDX)

SEM analizleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Carl Zeiss marka, Supra 40VP model SEM cihazı ile yapılmıştır. Hidrojellerin iletkenliğinin sağlanması için Qorum marka kaplama cihazı ile yüzeyleri Pt veya Au/Pd karışımı ile kaplanmıştır. Yüzeyler fotoğraflanırken, SE (ikincil elektron) dedektörü kullanılmıştır. Elementel haritalama (EDX-mapping)

takviye malzemesinin hidrojeller üzerindeki dağılımlarını belirlemek için liyofilize edilmiş hidrojellere uygulanmıştır (Bruker marka EDX dedektörü ile).

Liyofilize işlemi dondurarak kurutma (Freeze-Dry) anlamına gelmektedir. Hidrojellerin gözenek yapılarının daha iyi incelenmesi için, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Labconco, Freezone 2.5 (Canada) marka liyofilizatör kullanılmıştır. Öncelikle içine su adsorplamış hidrojeller 12 saat boyunca derin dondurucuda (-18°C) bekletilmiş, ardından donmuş halleri erimeden vakum üniteli cihaza konulmuştur. 16 saat cihazın içinde vakumda bekleyen hidrojeller, içlerindeki suyun uzaklaşması ile deforme olmadan SEM cihazında incelenmiştir.

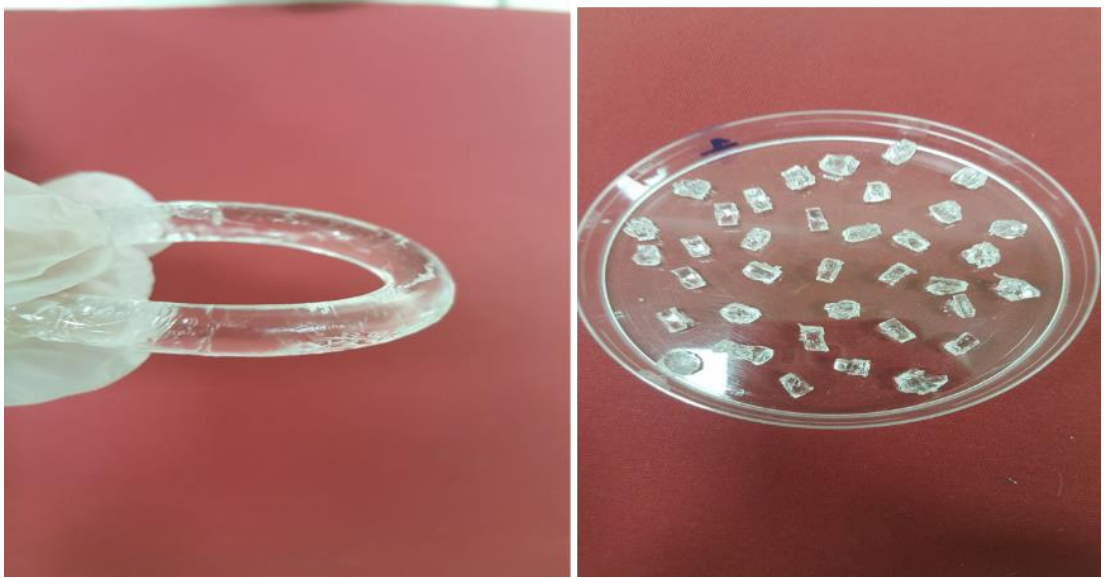
3.6.3. Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Taramalı Kalorimetre TG/DSC

Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Taramalı Kalorimetre TG/DSC analizleri Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (HÜNİTEK) SETERAM marka Labsys Evo model termogravimetrik cihazında gerçekleştirilmiştir. Her bir hidrojel örneğinden 10 mg numune Al₂O₃ krozeeye koyulmuş, 10 mL/dk N₂(g) ortamında oda sıcaklığından 600 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılmıştır.

4. SONUÇLAR ve BULGULAR

4.1. Hidrojellerin şişme deney sonuçları

Hidrojeller yapıları gereği içerisinde kendi kütlelerinin katça fazla miktarda suyu tutma özelliğine sahiptir. Bu özellik hidrojellere üstün mekanik dayanıma sahiplik katar. Sentezlenen hidrojelin elastik yapısı Şekil 4.1a'da gösterilmiştir. Proje kapsamında elde edilen hidrojellerin her biri kurutma prosesinden sonra 25 saat boyunca takip edilerek zamana karşı su tutma değerleri kaydedilmiştir. Çizelge 4.1.'de AA hidrojel ve nanokompozit hidrojellerin, Çizelge 4.2'de AA:VP kopolimerik hidrojel ve nanokompozit hidrojellerin % Dönüşüm (%D), % Çapraz bağlanma derecesi (%ÇBD) ve % Şişme (%Ş) değerleri verilmiştir.



Şekil.4.1. Sentezlenen jellerin elastisitesi ve petri kabında kurutma

Çizelge 4.1. AA hidrojel ve nanokompozit hidrojel­lerin şişme özellikleri

	%D	%ÇBD	%Ş
<i>Çapraz Bağlayıcı Optimizasyonu</i>			
%0,5 ÇB-AA Hidrojel	95	88	510
%1 ÇB-AA Hidrojel	95	95	370
%2 ÇB-AA Hidrojel	108	90	240
%4 ÇB-AA Hidrojel	97	-	-
<i>Nano SiO₂ Optimizasyonu</i>			
%0,05 nano SiO ₂ -AA Nanokompozit Hidrojel	98	92	320
%0,5 nano SiO ₂ -AA Nanokompozit Hidrojel	99	97	320
%1 nano SiO ₂ -AA Nanokompozit Hidrojel	108	93	320
%2,5 nano SiO ₂ -AA Nanokompozit Hidrojel	104	94	350
%5 nano SiO ₂ -AA Nanokompozit Hidrojel	98	96	310
<i>Nano TiO₂ Optimizasyonu</i>			
%0,05 nano TiO ₂ -AA Nanokompozit Hidrojel	90	96	408
%0,5 nano TiO ₂ -AA Nanokompozit Hidrojel	93	100	369
%1 nano TiO ₂ -AA Nanokompozit Hidrojel	88	100	355

Çizelge 4.2. AA:VP kopolimerik hidrojel ve nanokompozit hidrojellerin şişme özellikleri

	%D	%ÇBD	%Ş
<i>AA:VP Optimizasyonu</i>			
3:1	96	82	326
2:2	104	75	118
1:3	92	63	143
<i>Nano SiO₂ Optimizasyonu</i>			
%0,05 nano SiO ₂ -AA:VP (3:1) Nanokompozit Hidrojel	93	92	251
%0,5 nano SiO ₂ -AA:VP (3:1) Nanokompozit Hidrojel	84	93	297
%1 nano SiO ₂ -AA:VP (3:1) Nanokompozit Hidrojel	86	94	229
<i>Nano TiO₂ Optimizasyonu</i>			
%0,05 nano TiO ₂ -AA:VP (3:1) Nanokompozit Hidrojel	88	82	333
%0,5 nano TiO ₂ -AA:VP (3:1) Nanokompozit Hidrojel	91	82	343
%1 nano TiO ₂ -AA:VP (3:1) Nanokompozit Hidrojel	86	82	347

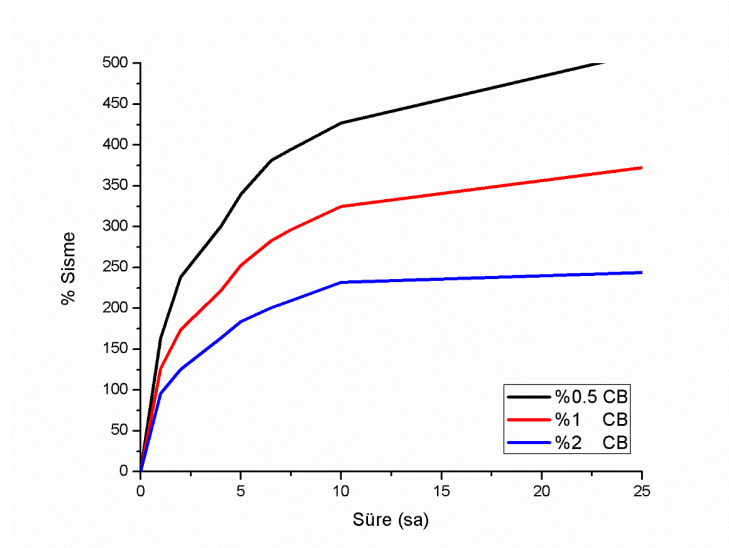
4.2. Homopolimerik Hidrojelin Optimizasyon Sonuçları

Homopolimerik hidrojellerin optimizasyon sonuçları bu bölüm altında tartışılmıştır.

4.2.1. Çapraz bağlayıcı optimizasyonu ve karakterizasyon sonuçları

Takviye malzemesi eklenmeden çapraz bağlayıcı (*N,N*-Metilen bis Akrilamit) miktarı, başlatıcı (amonyum persülfat (APS)) ve monomer (akrilik asit) miktarı sabit

tutularak optimize edilmiştir. 4 farklı değer denenmiş ve elde edilen jeller kurutulduktan sonra saf su içinde 25 saat takip edilmiştir. t anındaki bir jelin kütlesi başlangıç kütlesinden çıkartılarak elde edilen değer t anındaki kütlesine bölündüğünde % şişme değeri hesaplanmıştır. Her bir deney setinde % şişme değerleri süreye karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.2. eğrisi elde edilmiştir. 4 farklı parametre denenmiş olmasına rağmen grafikte yalnızca molce %0,5; %1 ve %2 ÇB denenmiş eğriler görülmektedir. %4 ÇB katkısı jelin fizyolojik yapısında kararsızlığa neden olmuştur. %4 ÇB'lı hidrojel su içinde dağılma özelliği gösterdiğinden şişme değeri hesaplanamamıştır.

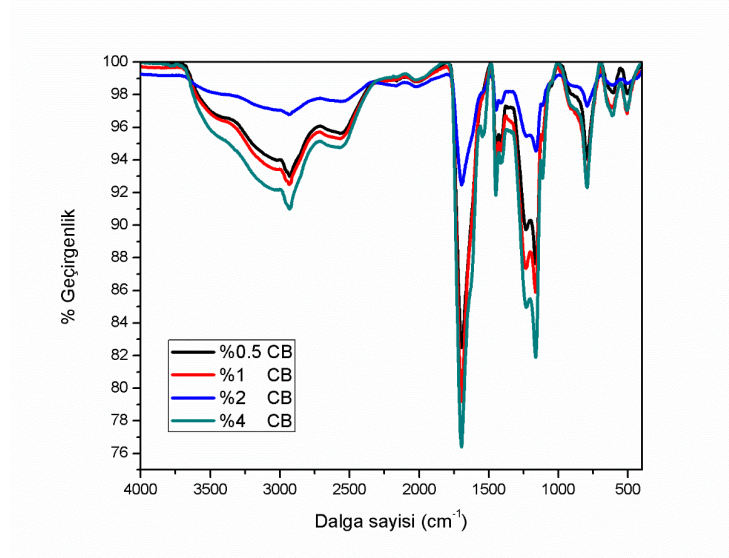


Şekil.4.2. Çapraz bağlayıcı (ÇB) optimizasyonunda AA hidrojellerin % Şişme eğrileri

Şişme değerleri karşılaştırıldığında, molce %1 ÇB miktarı bir sonraki deneyler için tercih edilmiştir. Şekil 4.2.'deki eğrilere bakıldığında %0,5 ÇB içeren hidrojin kontrolsüz şişme miktarı ve %2 ÇB içeren hidrojin fizyolojisi ortam koşullarına yanıt verme zayıflığından dolayı %1 ÇB miktarı içeren hidrojeller ve nanokompozit hidrojeller kullanılmıştır.

Çapraz bağlayıcı optimizasyonunda elde edilen 4 farklı jelin kimyasal bağ özellikleri FT-IR spektrumu ile incelenmiştir. 4 farklı jelin FT-IR spektrumu karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3.'te verilmiştir. Hidrojel sentezlenirken farklı kimyasallar kullanılmadığı için her 4 tür jelde aynı spektrumu vermişlerdir. Jellerin bağ özelliklerinden dolayı jellerin spektrumdaki pik şiddetlerinde farklılıklar vardır. En

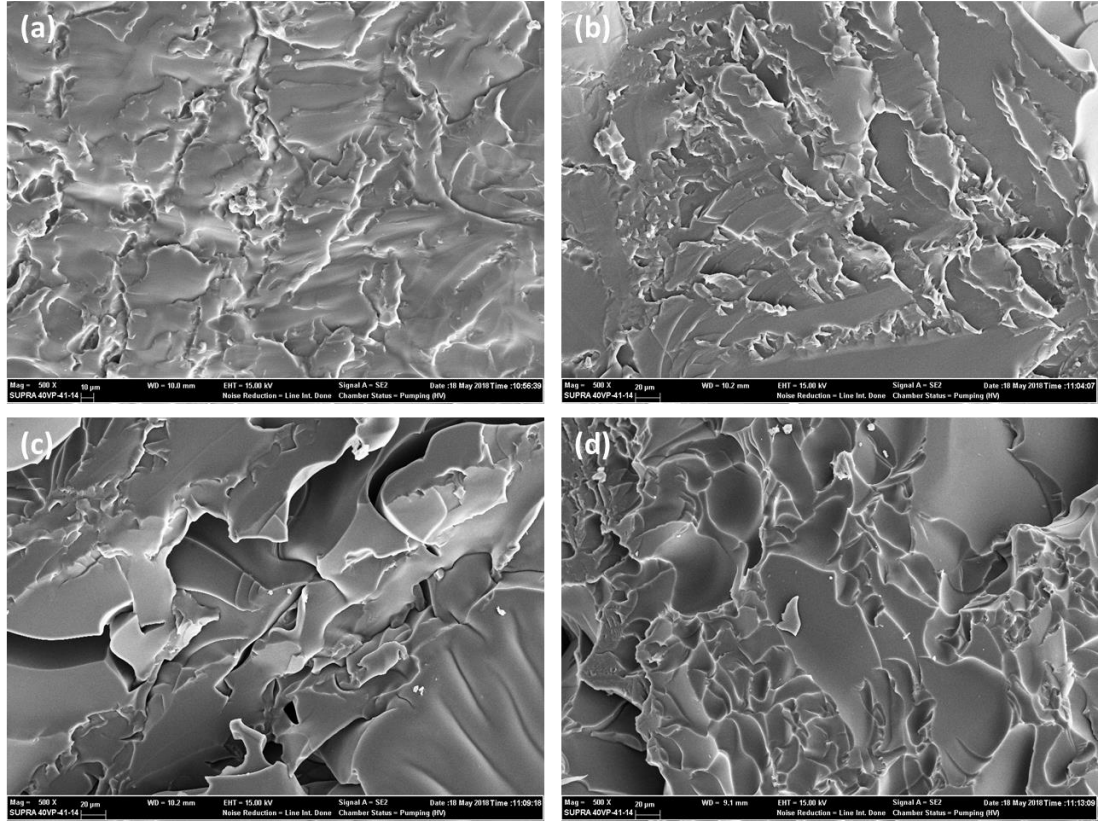
yüksek şiddete sahip değer %4 ÇB miktarı içeren hidrojeldir. Ancak şişme özellikleri incelenirken sulu ortamda dağılan %4 ÇB içeren hidrojeller tercih edilmemiştir. FT-IR spektrumunda kırmızı ile gösterilen %1 ÇB miktarı içeren hidrojin IR spektrumu en yüksek geçirgenlik yüzdesine sahiptir. Şişme deneyleriyle kıyaslanıp karar verilen %1 ÇB içeren akrilik asit hidrojelleri FT-IR spektrumunda en iyi geçirgenlik özelliğine sahiptir.



Şekil.4.3. Çapraz bağlayıcı (ÇB) optimizasyonunda AA hidrojellerin FT-IR Spektrumu

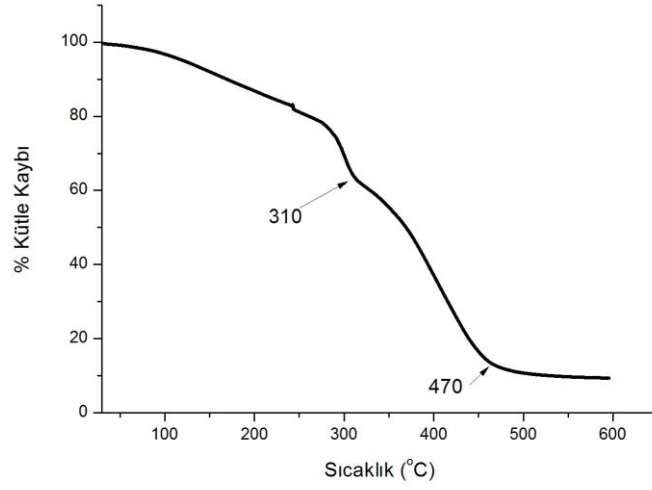
En iyi şişme değeri molce %1 ÇB ile elde edildiği için, bundan sonraki tüm hidrojel ve nanokompozit hidrojellerde %1 ÇB miktarı kullanılmıştır.

Çeşitli miktarlarda ilave edilmiş çapraz bağlayıcı hidrojellerin SEM görüntüsü Şekil 4.4'de verilmiştir. Hidrojellerin yüzey görüntüleri incelendiğinde molce %1 ÇB içeren hidrojin yüzey pürüzlülüğü homojendir. Derin kırıklar çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça oluşmuştur. Bu da hidrojellerin elastik yapısını bozmuş ve şişme davranışlarını etkilemiştir. Molce %0,5 ÇB içeren jelin yüzeyine bakıldığında çapraz bağlanmanın tam gerçekleşmediği ve jel oluşumunun verimli olmadığını söyleyebiliriz. En iyi yüzey özelliğini molce % 1 ÇB içeren akrilik asit hidrojeli göstermiştir. Bu sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilen %ÇBD sonuçlarıyla uyum içerisindedir.



Şekil.4.4. Çeşitli miktarlarda ilave edilmiş çapraz bağlayıcıli hidrojellerin SEM görüntüsü (a) %0.5 (molce), (b) %1 (molce), (c) %2 (molce) , (d) %4 (molce) (500 x)

Şekil 4.5'te molce %1 çapraz bağlayıcı içeren akrilik asit hidrojelinin TG eğrisi verilmiştir. Akrilik asitin ısıl bozunma eğrileri iki basamaktan oluşur. Birinci bozunma 300°C-320°C arasında ve ikinci bozunma 450°C-500°C arasında meydana gelir. Şekil 4.5'de 310°C'deki bozunma, akrilik asidin anhidrit yapısının ve 470°C'deki ise PAA yapısının bozunmasıdır. Akrilik asidin anhidrit yapısı oluşumu nedeniyle yapıdan CO₂ ayrılır. Bu ayrışmadan sonra ortamda ketenler, ketonlar ve doymamış bileşenler bulunur.



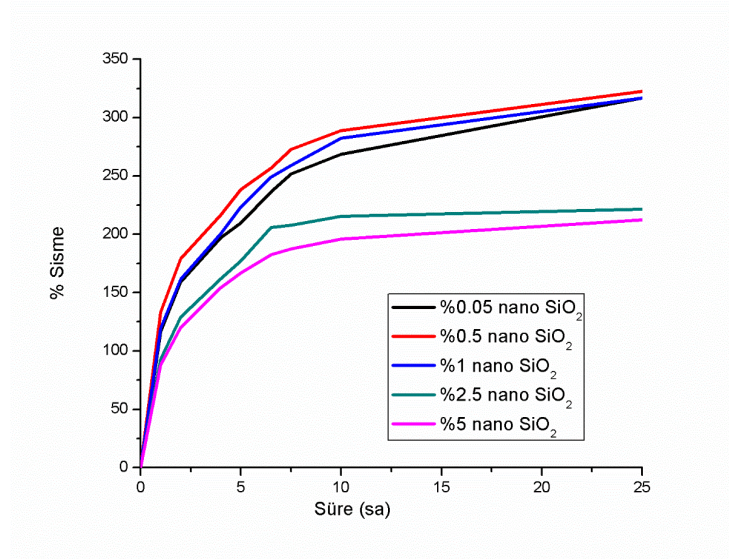
Şekil.4.5. Molce %1 çapraz bağlayıcı içeren akrilik asit hidrojelinin TG eğrisi

4.2.2. Takviye malzemesi optimizasyonu ve karakterizasyon sonuçları

Proje deneyleri kapsamında ilk olarak kullanılacak çapraz bağlayıcının miktarı optimize edilmiştir. Hidrojellerin özelliklerini iyileştirmek amaçlı kullanılan nano boyuttaki parçacıkların ilavesiyle oluşturulan nanokompozit hidrojellerde takviye miktarı oldukça önemlidir. Hidrojelın fiziksel ve kimyasal özelliğine etki eden takviye miktarı bu proje kapsamında optimize edilmiştir. Nanomalzemelerin yüksek yüzey alanına sahip olması, küçük miktarlarda kullanılsa bile hidrojel özelliklerini iyileştirir. Nanokompozit hidrojel elde edilirken en iyi özelliklerin % 0,001- %10 arasında olduğu yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [23]. Bu projede 5 farklı nano SiO₂ miktarı hidrojellere eklenmiştir. Kütlece % 0,05; %0,5; %1, %2,5 ve %5 nano SiO₂ içeren %1 çapraz bağlayıcılı akrilik asit nanokompozit hidrojelleri üretilmiştir.

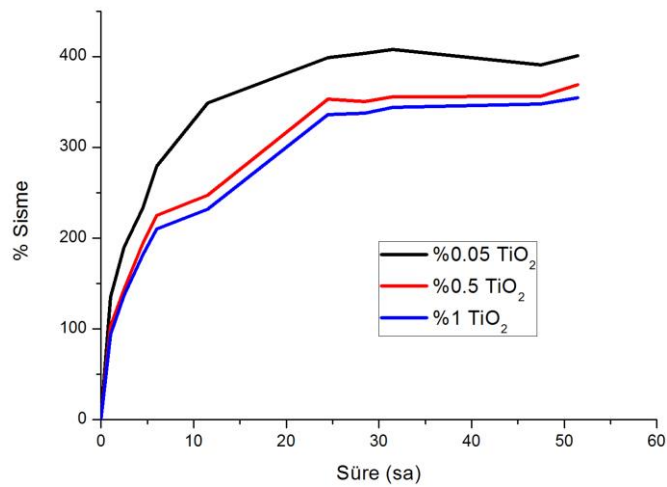
Üretilen nanokompozit hidrojellerin şişme yüzdeleri Şekil 4.6.'da verilmiştir. Grafiğe göre takviye miktarı %2,5 ve %5 olan nanokompozit jellerin solvent tepkisi kısıtlıdır. Bu da jelin su tutma kapasitesini azaltmıştır. Takviye malzemesinin nano boyutta olmasından dolayı az miktarlarda eklenenlerin şişme kabiliyetleri daha fazla olmuştur. Yüksek miktarda eklenen nano SiO₂'ler toplanarak jel gözeneklerinde istenilen dağılımı gösterememişlerdir. Şişme özellikleri ve fiziksel özellikleri göz

önünde bulundurulduğunda, karakterizasyon limitleri de düşünülerek proje kapsamındaki deneylerde SiO_2 katkı miktarı kütlece %1 olarak optimize edilmiştir.



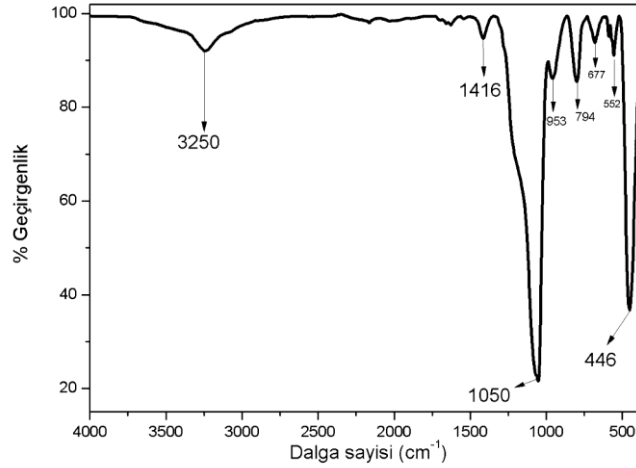
Şekil.4.6. Nano SiO_2 optimizasyonunda AA nanokompozit hidrojellerin % Şişme eğrileri

Şekil 4.7’de verilen nano TiO_2 optimizasyonunda AA nanokompozit hidrojellerin %Şişme eğrilerine bakıldığında en iyi şişme davranışı gösteren nanokompozit hidrojinin %0,05 TiO_2 içeren jel olduğu görülmektedir. Yüksek miktarlardaki TiO_2 katkısı hidrojellerin gözeneklerini kapattığı için şişme değerleri daha düşüktür.



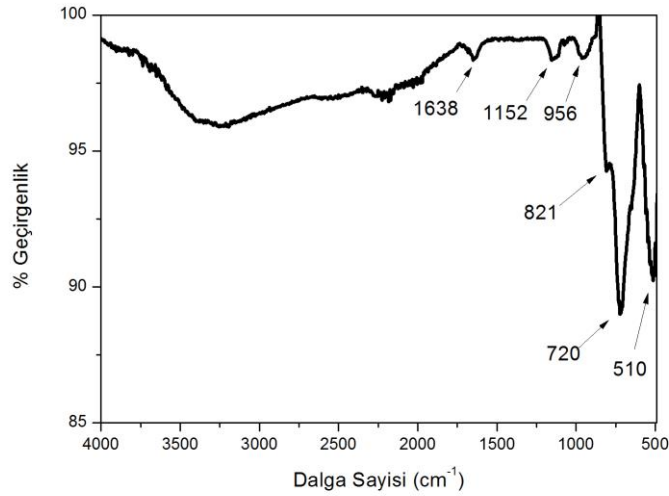
Şekil.4.7. Nano TiO_2 optimizasyonunda AA nanokompozit hidrojellerin % Şişme eğrileri

Takviye malzemesi olarak kullanılan SiO_2 'ye ait FT-IR spektrumu Şekil 4.8.'de verilmiştir. 1050 cm^{-1} 'de görülen keskin pik Si-O titreşim bağlarına aittir. 446 cm^{-1} ve 794 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla Si-O-Si eğilme ve gerilme titreşimlerini verir. 3250 cm^{-1} 'de bulunan geniş yayvan pik Si-OH bağlarında bulunan OH gruplarına aittir [24].



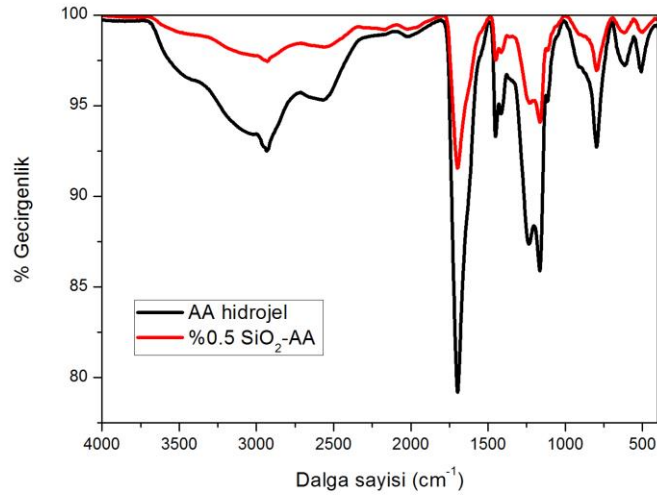
Şekil.4.8. Nano SiO_2 'nin FT-IR spektrumu

Diğer bir takviye malzemesi olan nano TiO_2 'nin FT-IR spektrumu Şekil 4.9'da verilmiştir. 720 cm^{-1} 'de görülen keskin pik Ti-O-Ti'ye ait eğilme titreşimini göstermektedir. 1638 cm^{-1} 'de görülen kısa-keskin pik Ti-OH bağındaki eğilme titreşimini ve $3400\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki yayvan pik ise su moleküllerindeki -OH bandını gösterir.



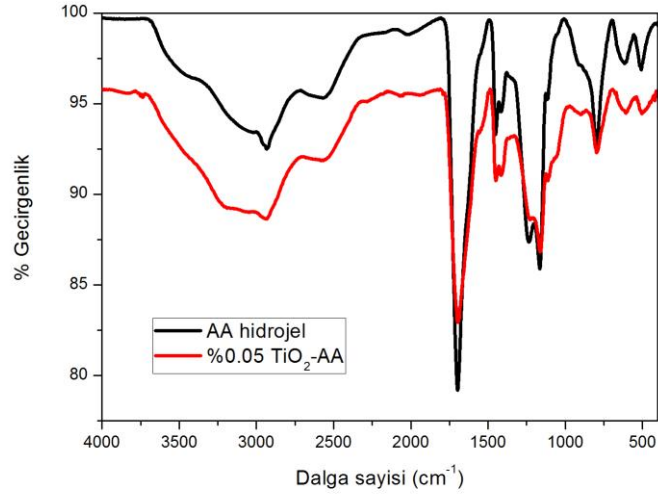
Şekil.4.9. Nano TiO_2 'nin FT-IR spektrumu

Proje deneylerinde sentezlenen nanokompozit hidrojellerin monomeri olarak kullanılan akrilik asitin (AA) FT-IR spektrumu Şekil 4.10.'da verilmiştir. AA'ya ait OH grupları 2928 cm^{-1} de geniş yayvan bir pik olarak görülmektedir. 1693 cm^{-1} 'deki keskin ve şiddetli pik akrilik asitin karbonil bağına ait olan C=O titreşim pikidir. 2500 cm^{-1} de görülen düşük şiddetteki pik alifatik C-H gerilmelerini gösterir. 1450 cm^{-1} C=C çift bağına ait olup, 1161 cm^{-1} deki keskin pik C-O bağındaki titreşim pikidir [24].



Şekil.4.10. %0,5 nano SiO₂ katkılı AA hidrojel ve AA hidrojeline ait FTIR spektrumu

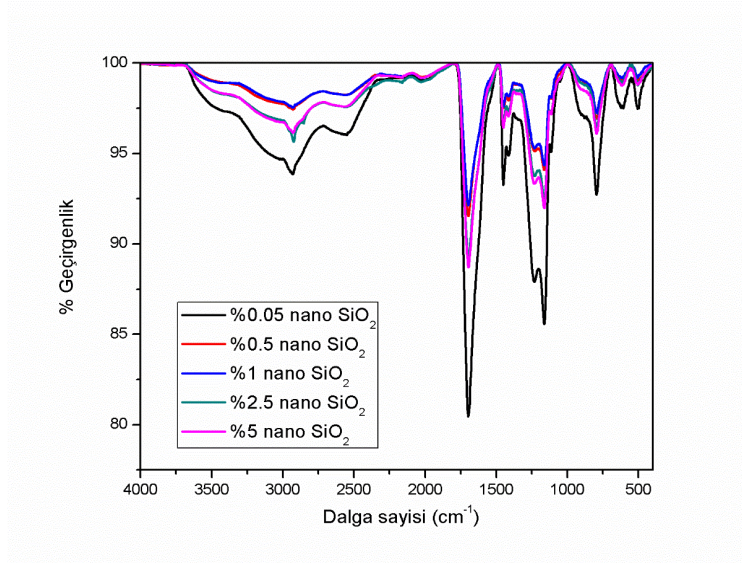
Şekil 4.11'de %0,05 nano TiO₂ katkılı AA hidrojel ve AA hidrojeline ait FTIR spektrumu verilmiştir. Katkılanmış nanokompozit hidrojelde, akrilik asitin karbonil bağına ait olan C=O titreşim piki 1693 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiş ve katkılama sonucu bu pikin şiddeti azalmıştır. Benzer eğilime 1161 cm^{-1} de C-O bağına ait titreşim pikinde de rastlanmıştır.



Şekil.4.11. %0,05 nano TiO₂ katkılı AA hidrojel ve AA hidrojeline ait FT-IR spektrumu

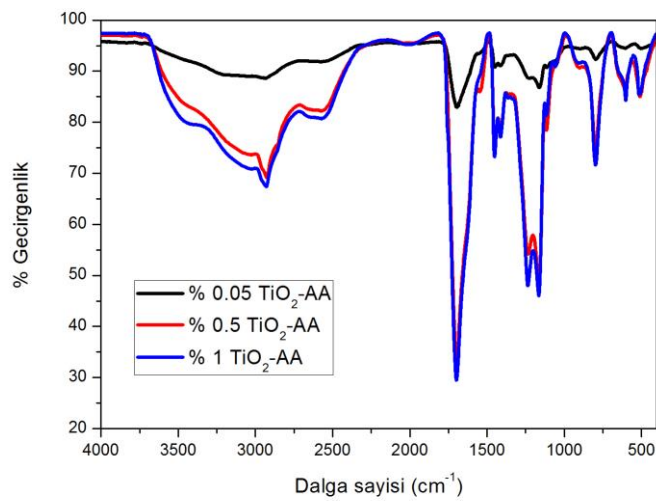
5 farklı SiO₂ takviye miktarı kullanılarak sentezlenen AA nanokompozit hidrojellerinin FT-IR spektrumu Şekil 4.12.'de karşılaştırmalı verilmiştir. Elde edilen spektrumlara göre takviye miktarı arttıkça pik şiddetleri azalmıştır. En düşük takviye miktarına sahip (kütlece %0,05) hidrojel en yüksek pik şiddetini vermiştir. Bu durum, takviye malzemesinin az olmasının, hidrojelde kimyasal etkisini göstermemesi olarak yorumlanmıştır. İnorganik malzeme varlığında oluşan zayıf H-bağları inorganik madde miktarı arttıkça artar. Bu sebeple %2,5 ve %5 nano SiO₂ katkılı hidrojellerin yaklaşık 2900 cm⁻¹ bölgesinde verdikleri pik şiddeti, %1 ve %0,5 nano SiO₂ katkılanmış hidrojellerin bu bölgede verdiği pik şiddetinden yüksek çıkmıştır.

Şişme eğrilerinden ve FT-IR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre en iyi nanokompozit hidrojel sentezleme şartının molce %1 çapraz bağlayıcı ve kütlece %1 nano SiO₂ katkılı hidrojellerden elde edildiği görülmüştür.



Şekil.4.12. Nano SiO₂ optimizasyonunda AA nanokompozit hidrojenlerin hidrojenlerin FT-IR Spektrumu

Şekil 4.13’de verilen nano TiO₂ optimizasyonunda AA nanokompozit hidrojenlerin hidrojenlerin FT-IR Spektrumu incelendiğinde, yüksek TiO₂ miktarları akrilik asit hidrojeninin pik şiddetlerinde artışa neden olmuştur ancak şişme davranışlarına bakıldığında en iyi çapraz bağlanma ve %Şişme değeri %0,05 TiO₂ katkılanmış akrilik asit hidrojenine aittir. Kapanan gözeneklerin yüksek miktarlardaki TiO₂’den kaynaklandığı belirlenmiş bu da uygulama alanları için kısıtlamaya neden olduğundan tercih edilmemiştir.

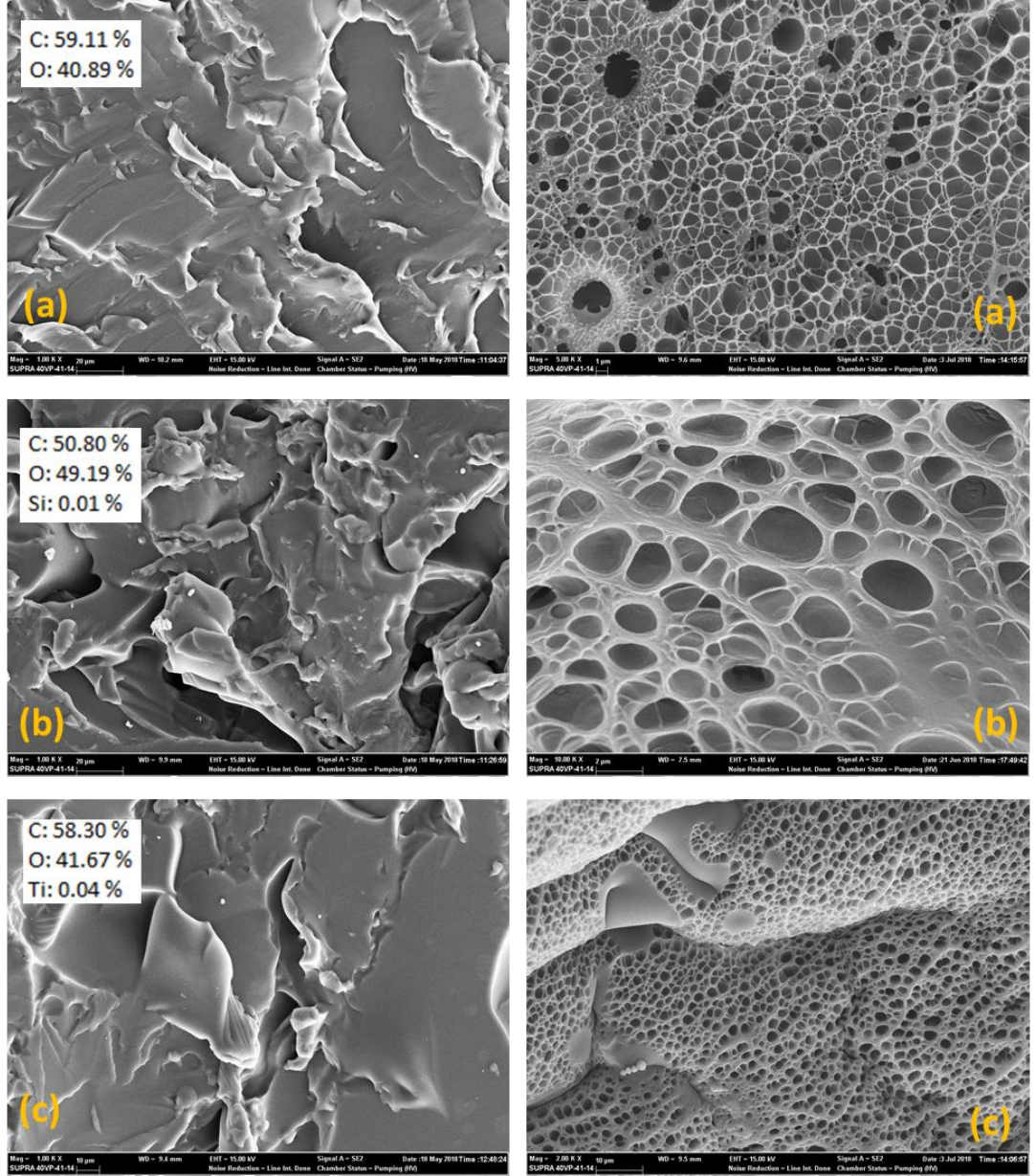


Şekil.4.13. Nano TiO₂ optimizasyonunda AA nanokompozit hidrojenlerin hidrojenlerin FT-IR Spektrumu

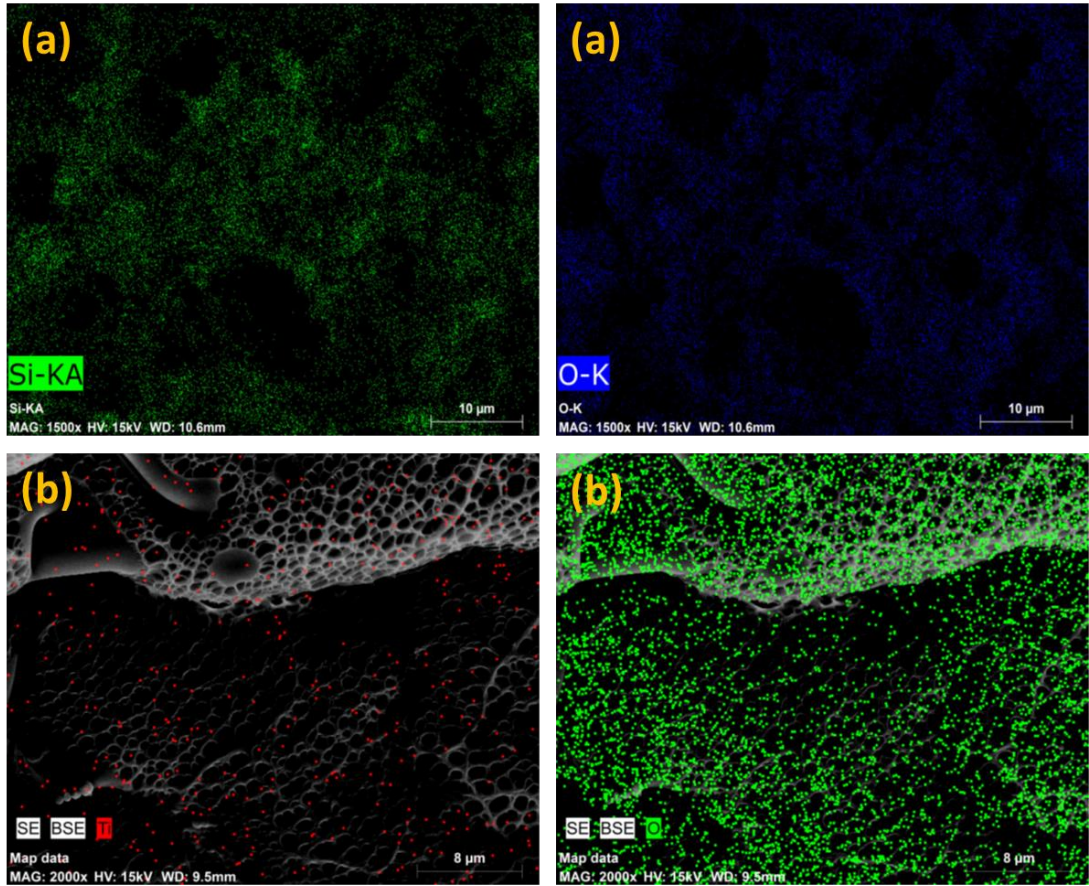
Hidrojellerin morfolojik özellikleri SEM cihazı ile analiz edilmiştir. SiO₂ katkılanmamış akrilik asit hidrojelinde elde edildikten sonra, hidrojele şişme özelliği veren çapraz bağlanmadan kaynaklı gözenek oluşumu liyofilizasyon işleminden sonra net bir şekilde görüntülenmiştir. Şekil 4.14’de görülen SEM fotoğrafında liyofilize edilmiş katkısız ve takviye malzemeleri katkılı akrilik asit hidrojelinin gözenek yapıları görülmektedir.

Katkısız hidrojellerin homojen gözenek dağılımını takviye malzemesi katkılı nanokompozit hidrojellerde de yapısını korumuştur. Hidrojelde mevcut bulunan, akrilik asidin kimyasal yapısından kaynaklı C ve O miktarları EDX analizi ile belirlenmiş ve her bir görüntü üzerinde tablo halinde gösterilmiştir. Takviye malzemelerinin nano boyutta olması EDX analizi gerçekleştirilirken Si ve Ti sinyallerinin düşük şiddette olmasına sebep olmuştur. Katkılamanın homojen gerçekleştiğinin diğer bir kanıtı ise toplam oksijen miktarındaki artış ile de kanıtlanabilir.

Takviye malzemesi katkılı nanokompozit akrilik asit hidrojeline ait elementel haritalanmış SEM görüntüleri Şekil 4.15’de verilmiştir. Hidrojel üzerindeki Si ve Ti element dağılımının homojen olduğu görülmektedir.

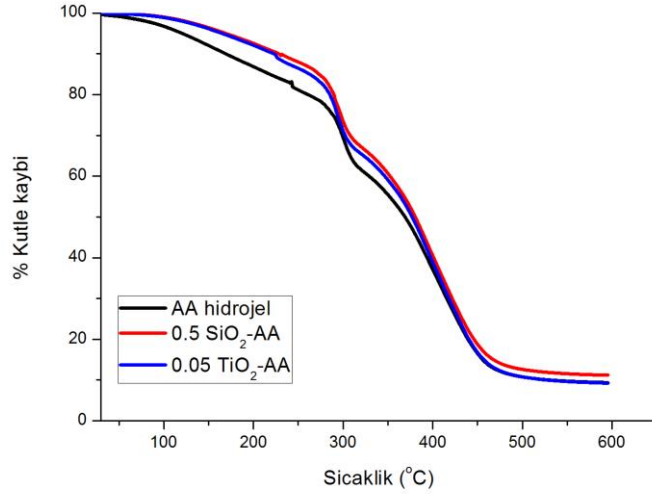


Şekil.4.14. (a) AA hidrojel (b) nano SiO₂ katkılı (c) nano TiO₂ katkılı hidrojelilerin liyofilizasyon öncesi ve sonrası SEM ve EDX sonuçları



Şekil.4.15. (a): SiO₂'nin elemental dağılımı (b): TiO₂'nin elemental dağılımı Akrilik asit hidrojeline ait elemental haritalanmış SEM görüntüleri

Elde edilen takviye malzeme katkılı ve katkısız hidrojellerin ısıl özellikleri termogravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiş ve termogramları Şekil 4.16'da verilmiştir. Takviye malzemeleri hidrojelın ısıl dayanımını artırmış ve bozunma sıcaklığının daha yüksek sıcaklık aralığına kaymasını sağlamıştır. Akrilik asit hidrojelın ısıl bozunma profili iki basamaklıdır ve takviye malzemesi ısıl bozunma profilini etkilemeden yalnızca daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydırmıştır.



Şekil.4.16. Optimize takviye malzeme katkılı ve katkısız hidrojellerin TG eğrileri

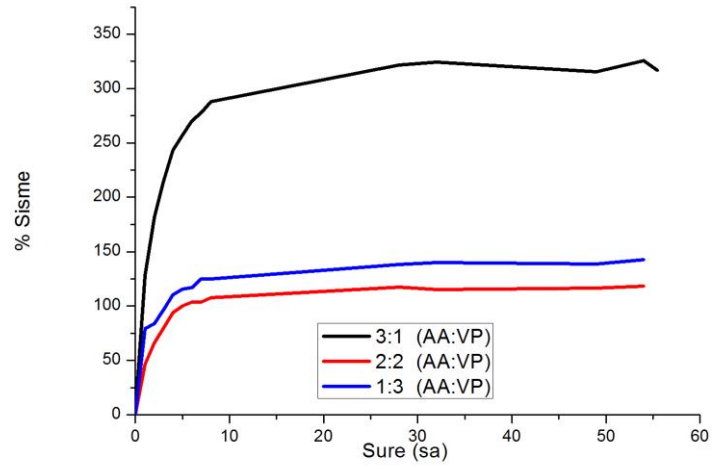
4.3. Kopolimerik Hidrojellerin Optimizasyon Sonuçları

Kopolimerik hidrojellerin optimizasyon sonuçları bu bölüm altında tartışılmıştır.

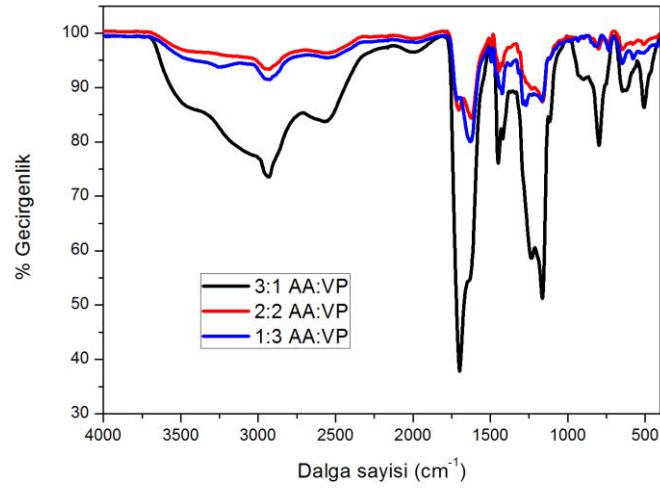
4.3.1. Monomer:monomer (AA:VP) oranı optimizasyonu ve karakterizasyon sonuçları

Monomer miktarı optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin şişme eğrileri Şekil 4.17’de verilmiştir. En iyi %Şişme değeri 3:1 AA:VP kopolimerik hidrojelinde elde edilmiştir. Bundan sonraki tüm takviye malzemesi optimizasyon deneylerinde bu monomer:monomer oranı sabit tutularak kullanılmıştır.

Şekil 4.18’de monomer miktarı optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Şişme derecesi en iyi olan 3:1 kopolimerik hidrojin kimyasal bağlanma şiddetleri diğerlerine göre daha yüksek olup, en iyi sonucun yine 3:1’de olduğunu destekler biçimdedir.



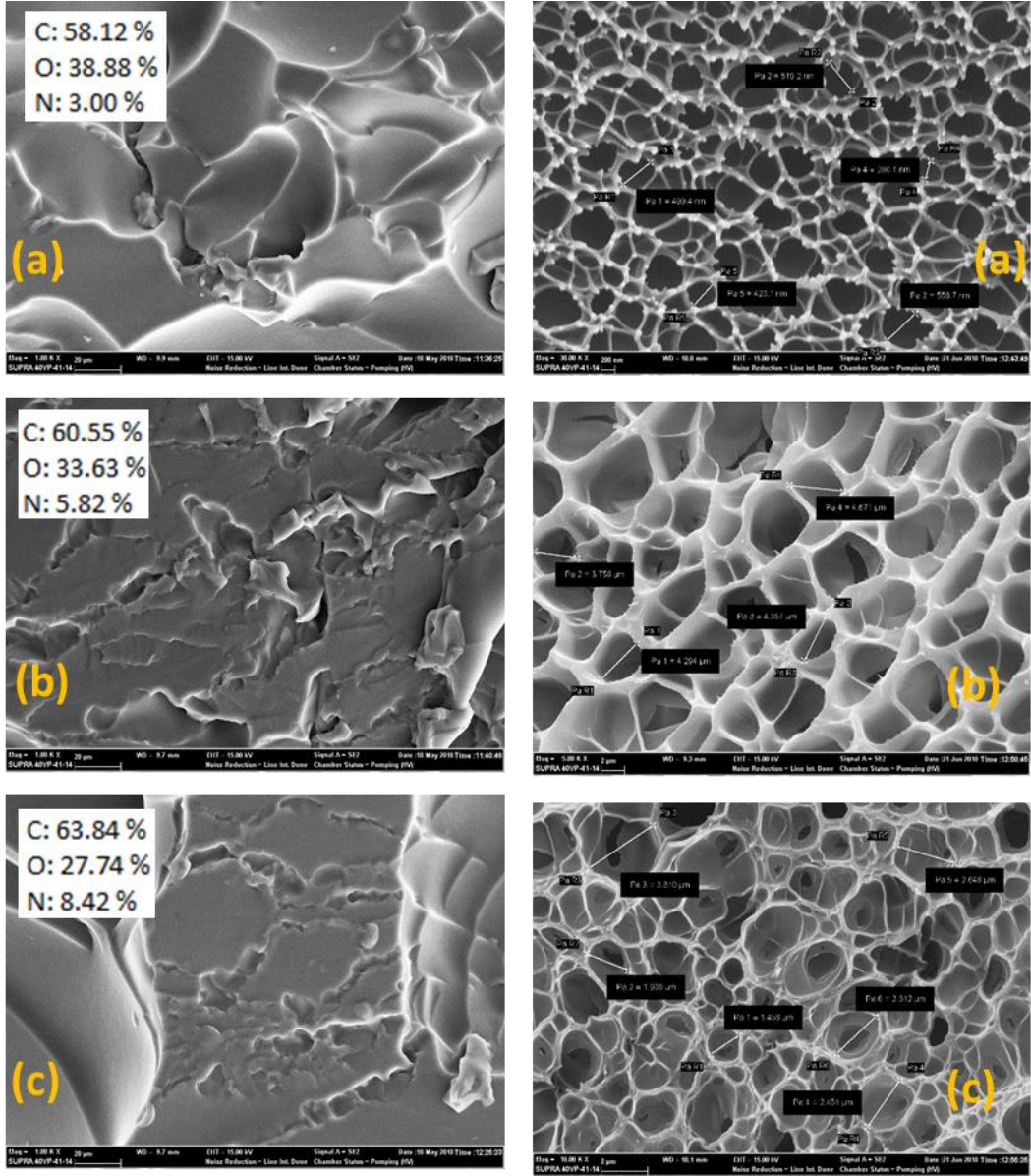
Şekil 4.17. Monomer miktarı optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin şişme eğrileri



Şekil 4.18. Monomer miktarı optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin FT-IR spektrumları

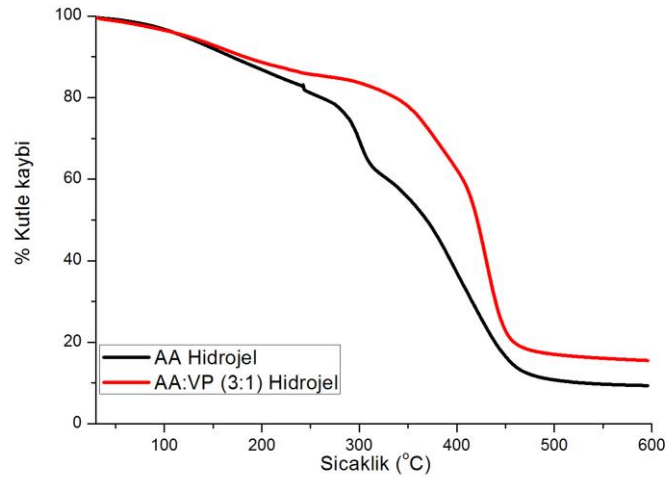
Monomer miktarı optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin liyafilizasyon öncesi ve sonrası SEM-EDX sonuçları Şekil 4.19’da verilmiştir [(a) 3:1 (AA:VP); (b) 2:2 (AA:VP); (c) 1:3 (AA:VP)]. Hidrojellerin içerdiği VP monomeri miktarı arttıkça, elde edilen gözeneklerin çaplarında da artış gözlenmiştir. Katkısız kopolimerik hidrojelın ortalama gözenek çapı 500 nm’dir. Gözeneklerin dağılımı homojendir (Şekil 4.19a). Nano SiO₂ katkılanmış kopolimerik hidrojelın ortalama

gözenek çapı 4 μm olup, gözenek boyut dağılımı homojen değildir (Şekil 4.19b). Nano TiO_2 katkılanmış kopolimerik hidrojelde gözenek çapı ortalama 1,8 μm olup, gözenek dağılımı nano SiO_2 'ye göre daha homojendir (Şekil 4.19c).



Şekil 4.19. Monomer miktarı optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin (a) 3:1 (AA:VP); (b) 2:2 (AA:VP); (c) 1:3 (AA:VP); SEM-EDX sonuçları

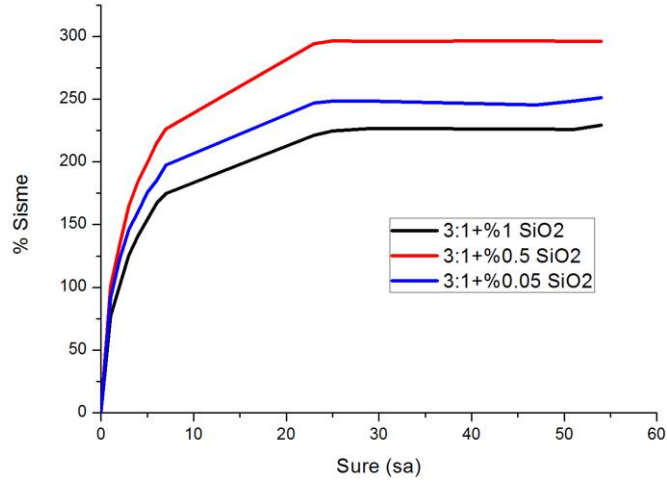
AA hidrojeni ve kopolimerik AA:VP (3:1) hidrojenine ait TG eğrileri Şekil 4.20’de verilmiştir. İki farklı monomerin bir araya getirilmesi ile elde edilen kopolimerik hidrojenin ısı dayanımı, tekli monomer kullanılarak elde edilen hidrojenin ısı dayanımından daha yüksektir. Homopolimerlerin hem yapısal hem de ısı özellikleri bu sayede iyileştirilmiştir. Kopolimerik hidrojenlerde her iki monomere ait üstün özellikler bir bünyede görülmektedir.



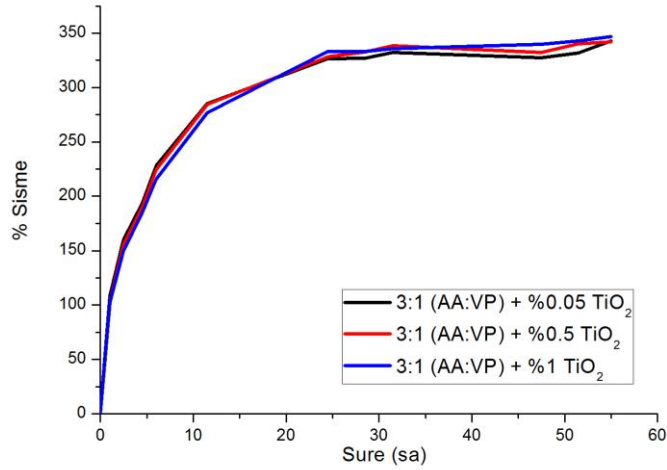
Şekil 4.20. AA hidrojeni ve kopolimerik AA:VP (3:1) hidrojenine ait TG eğrileri

4.3.2. Kopolimerik hidrojenin takviye malzemesi optimizasyonu ve karakterizasyon sonuçları

Nano SiO₂ ve nano TiO₂ takviyeli AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojenin şişme eğrileri sırası ile Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir. En iyi nano SiO₂ şişme davranışı kütlece %0,5 katkılamada görülmüştür. TiO₂ katkılanmış hidrojenlerde şişme davranışlarında bir farklılık yoktur. Yüzey ve ısı karakterizasyonlarında daha doğru karşılaştırma yapılabilmesi için her iki katkı malzemesinde optimum katkılama oranı kütlece %0,5 olarak tercih edilmiştir.

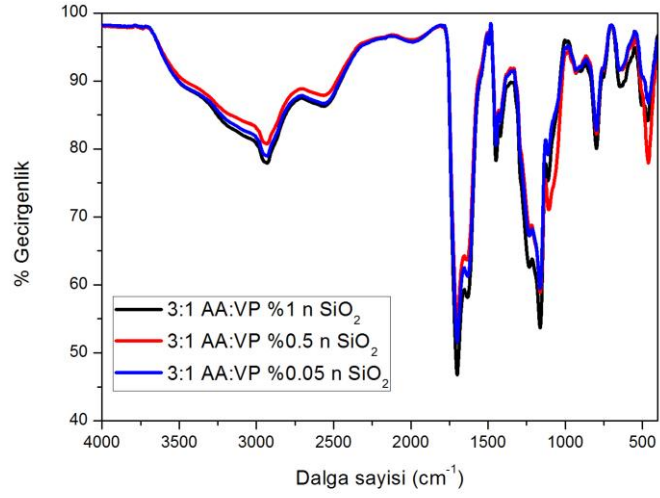


Şekil 4.21. Nano SiO₂ takviyeli AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojelinin şişme eğrileri

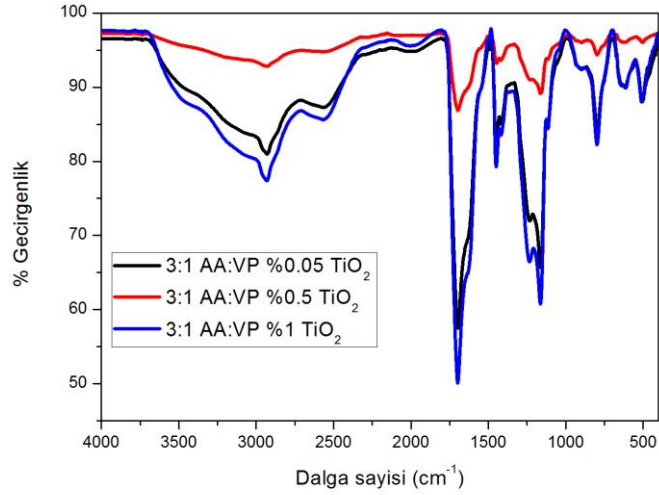


Şekil 4.22. Nano TiO₂ takviyeli AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojelinin şişme eğrileri

Nano SiO₂ ve nano TiO₂ takviyeli AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojelinin FT-IR spektrumları sırası ile Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmiştir. Nano takviye malzemesi hidrojel ana matrisinde kimyasal bir değişime neden olmamıştır. Oluşan etkileşimler zayıf hidrojen bağlarıdır.



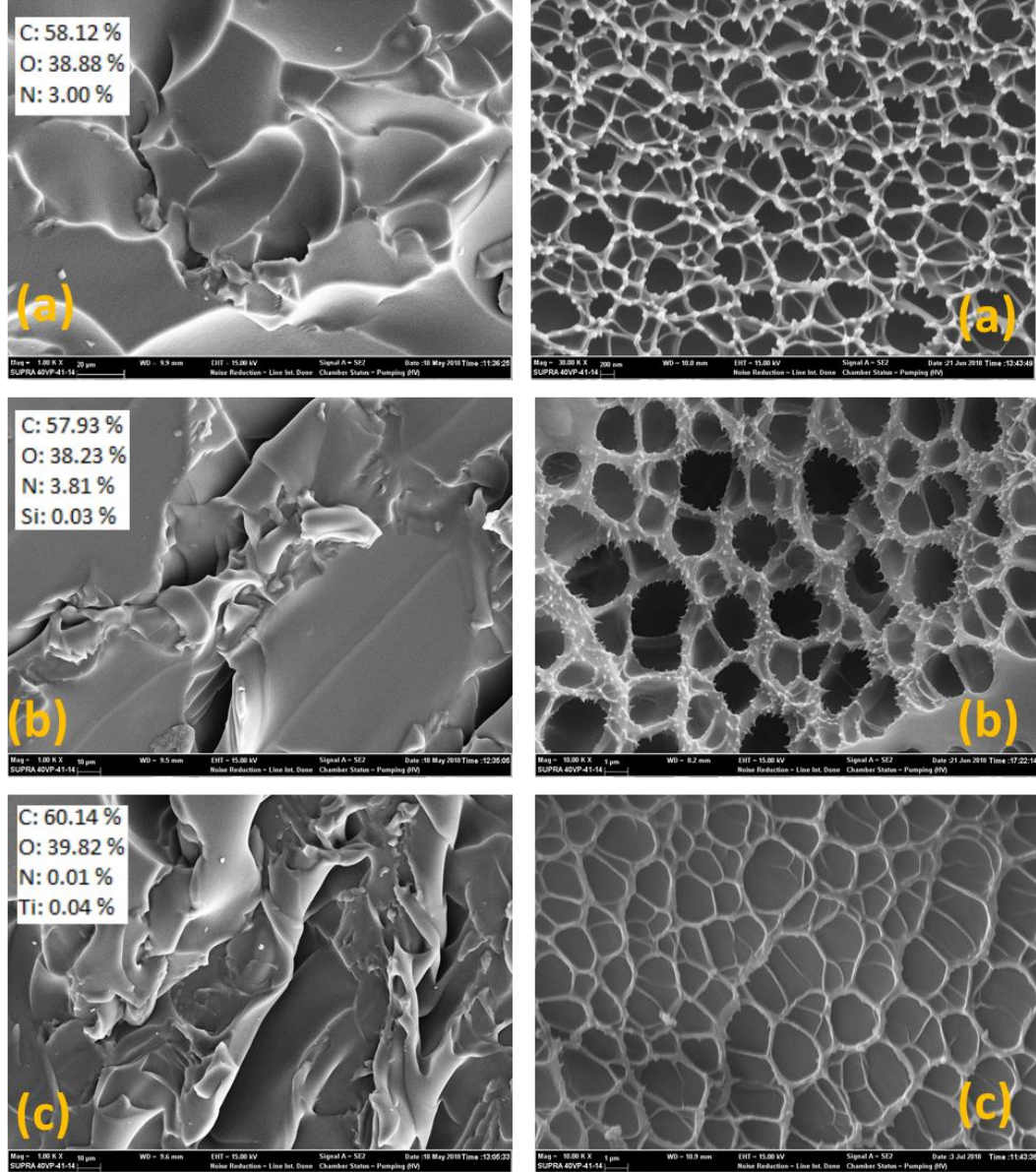
Şekil 4.23. Nano SiO₂ takviyeli AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojinin FT-IR spektrumları



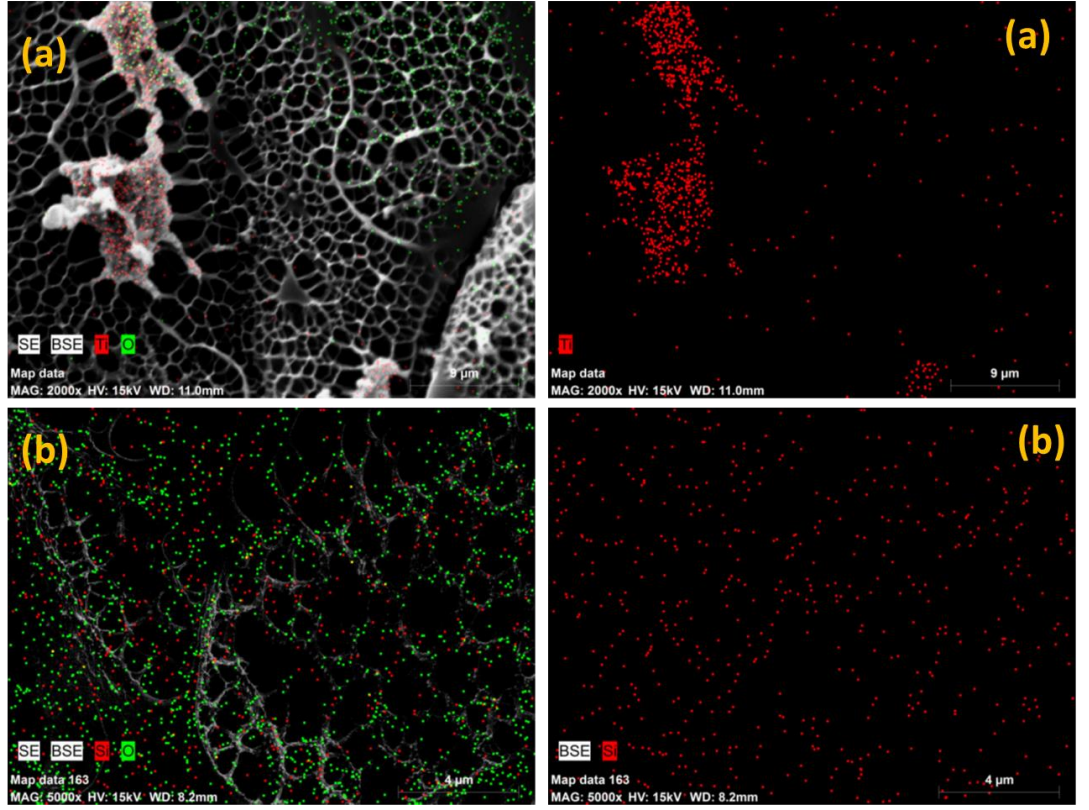
Şekil 4.24. Nano TiO₂ takviyeli AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojinin FT-IR spektrumları

Takviye malzemesi optimizasyonu yapılmış ve kopolimerik hidrojinin en iyi özellikleri gösterdiği optimum takviye içeren SEM-EDX sonuçları [(a) 3:1 (AA:VP); (b) %0,5 nano SiO₂-3:1 (AA:VP); (c) %0,5 nano TiO₂-1:3 (AA:VP)] Şekil 4.25'te verilmiştir. Gözenek dağılımı ve gözenek çaplarının homojen olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.26'da ise (a): 3:1 (AA:VP) kopolimerik hidrojelin üzerindeki TiO_2 'nin elementel dağılımı (b): 3:1 (AA:VP) kopolimerik hidrojelin üzerindeki SiO_2 'nin elementel dağılımı gösterilmiştir. Nano SiO_2 'nin nano TiO_2 'ye göre yapıda homojen dağıldığı belirlenmiştir.

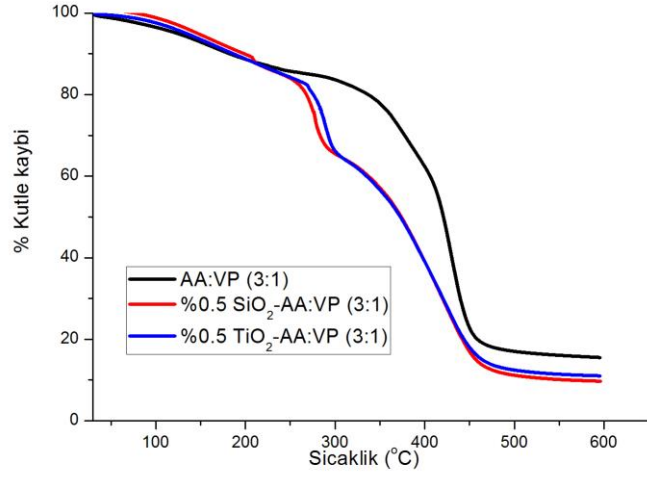


Şekil 4.25. Takviye malzemesi optimizasyonu yapılmış kopolimerik hidrojellerin (a) 3:1 (AA:VP); (b) %0,5 nano SiO_2 -3:1 (AA:VP); (c) %0,5 nano TiO_2 -1:3 (AA:VP) SEM-EDX sonuçları



Şekil.4.26. (a): 3:1 (AA:VP) kopolimerik hidrojelinde TiO₂'nin elementel dağılımı (b): 3:1 (AA:VP) kopolimerik hidrojelinde SiO₂'nin elementel dağılımı Akrilik asit hidrojeline ait elementel haritalanmış SEM görüntüleri

Şekil 4.27'de takviye malzemesi optimize edilmiş AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojelinin TG eğrileri verilmiştir. Kopolimerik hidrojele takviye malzemesi katkılanması, hidrojelın ısıl dayanımını düşürmüştür.



Şekil 4.27. Takviye malzemesi optimize edilmiş AA:VP (3:1) kopolimerik hidrojelinin TG eğrileri

5. GENEL SONUÇLAR

Proje kapsamında ilk olarak literatür çalışması yapılmıştır. Yapılan incelemelerde kullanılacak olan kimyasallar tespit edilmiş ve alımları gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sıcaklığı akrilik asit için literatürden faydalanılarak 85°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta çapraz bağlayıcı miktarı değiştirilerek katkısız hidrojeller 4 farklı ÇB (molce %0,5, %1, %2 ve %4) miktarı ile hazırlanmıştır. En iyi şişme ve fiziksel özellik sergileyen ÇB miktarı molce %1 olarak belirlenmiş ve bir sonraki aşamada sabit tutulmuştur. Daha sonra Akrilik asit (AA) polimerizasyonu ile homopolimer bir nanokompozit hidrojel elde edilmiştir. Elde edilen bu homopolimerik hidrojele takviye malzemesi olarak ticari olarak satın alınmış nano SiO₂ (10-20 nm) ve nano TiO₂ katkılanmıştır. Katkılama miktarı takviye malzemesi için kütlece %0,05, %0,5, %1, %2,5 ve %5 olarak denenmiştir. %2,5 ve %5 takviye malzemesi içeren nanokompozit hidrojellerde takviye malzemesinin jel içerisinde homojen olarak dağılmadığı görülmüştür. Bu sebeple nanokompozit hidrojellerde takviye malzemesi oranları karşılaştırılırken %2,5 ve %5 miktarları karakterize edilmemiştir. Nano SiO₂ ve TiO₂ için elde edilen nanokompozitlerin optimum değerleri sırasıyla %0,5 ve %0,05 olarak belirlenmiştir. SiO₂ (20 nm) nin parçacık çapı TiO₂'nin partikül çapından küçük olması (> 20 nm) homopolimerik nanokompozit hidrojeller için bu sonucu anlamlı kılmaktadır.

Projenin ikinci aşamasında, optimize edilmiş ÇB ve takviye miktarı kullanılarak iki farklı monomerdan elde edilen kopolimerik hidrojeller elde edilmiştir. Yapısal özellikleri incelendikten sonra iki farklı monomerin hidrojel iyileştirilmesine katkıda bulunup bulunmadığı tartışılmıştır. En iyi kopolimer oluşumu AA:VP oranının hacimce 3:1 olduğu hidrojel numunesinde elde edilmiştir. Jel oluşumu ve %şişme davranışları sonucunda belirlenen bu oran, kopolimerik hidrojellerin takviye malzemesi optimizasyonu için de sabit tutulmuştur. 3:1 (AA:VP) kopolimerik hidrojel için takviye malzemesi optimum miktarı nano SiO₂ ve TiO₂ için kütlece %0,5 olarak belirlenmiştir.

Homopolimer ve kopolimer kullanımı sonucu elde edilen nanokompozit hidrojellerin bağ yapıları FT-IR ile aydınlatılmıştır.

Takviye malzemesi katkılı nanokompozit hidrojellerin SEM analizi yapılırken ilk olarak, kesilip kurutulmuş jellerin yüzey fotoğrafları çekilmiştir. Buradan alınan sonuçlar, nanokompozitin morfolojik yapısını aydınlatmamış, sadece monomerlerin jel yapısına nasıl bir etki sağladığını göstermiştir. İkinci olarak, hidrojeller ve nanokompozit hidrojellerin şişme davranışlarını açıklayabilmek üzere jeller şişirilip liyofilize edilmiştir. Liyofilizlenmiş örneklerin SEM fotoğraflarında gözenekler ve ağısı yapılar görülmüştür. Son olarak jellerin üzerinde nano SiO₂ ve nano TiO₂ miktarları EDX spektrumları ile gösterilmiştir.

Takviye malzemelerinin nanokompozit hidrojeller üzerindeki dağılımı elementel haritalama tekniği ile incelenmiş ve hem homopolimer ve hem de kopolimer hidrojel numunelerinde takviye malzemesinin yapıda homojen olarak dağıldığı belirlenmiştir.

Katkılanmamış hidrojeller ile nanokompozit hidrojellerin ısı özellikleri TG-DTA/DSC ile belirlenmiştir. Homopolimerik hidrojellerde takviye malzemesi katkısı ısı dayanımı artırırken, kopolimerik hidrojellerde takviye malzemesi katkısı ısı dayanımı azaltmıştır.

Elde edilen takviye malzemesi katkılı nanokompozit hidrojellerin kullanım alanları;

- atık sulardan tekstil boyaları ve ağır metal giderimi uygulamalarında süper adsorban olarak kullanılması,
- monomerlerin biyo-uyumlu olması ve takviye malzemelerinin antibakteriyel özelliklerinin olması nedeniyle canlı organizmalarda ilaç salım ajanı olarak seçilmesi olarak sıralanabilir.

Her iki kullanım alanında da hidrojellerin çevre duyarlı şişme-büzüşme davranışı sebebiyle tekrar tekrar kullanılabilir olması bu çalışmanın sağladığı en önemli avantajdır.

6. KAYNAKLAR

- [1] R. Pusch, *Clay Minerals*, 1992, 27, 353-361.
- [2] H.S., Syed, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1999, 241, 11-14.
- [3] Ali Olad, 'Polymer/Clay Nanocomposites', *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, Part 7.
- [4] A., Dyer, S., Aggarwal, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997, 221, 1-2, 235-238.
- [5] A., Godelitsas, P., Misaelides, A., Flippidis, D., Charistos, I., Anousis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1996, 208, 393-402.
- [6] D., Schumann, M., Andrassy, A.F., Novgorodov, *Radiochimica Acta*, 1998, 80,1-5.
- [7] Kazutoshi Haraguchi, 'Nanocomposite hydrogels', *Solid State and Materials Science*, 11 (2007) 47-54.
- [8] Kim, H., Kobayashi, S., AbdurRahim, M.A., Zhang, M.J., Khusainova, A., Hillmyer, M.A., Abdala, A.A., Macosko, C.W., 2011, Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods, *Polymer*, 52, 1837-1846.
- [9] Ghanbari, A., Attar, M.M., 2015, A study on the anticorrosion performance of epoxy nanocomposite coatings containing epoxy-silane treated nano-silica on mild steel substrate, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 145-153.
- [10] Lee, J.F., Wei, A.C., Chao, K.J., 2003, In situ X-ray absorption spectroscopic study on the reducibility of cobalt-containing aluminophosphate molecular sieves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 203, 165-172.
- [11] Wu, J., Wei, Y., Lin, J., Lin, S., 2003, Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite, *Polymer*, 44, 6513-6520.
- [12] Kök-Yetimoğlu, E., Kahraman, M.V., Ercan, Ö., Akdemir, Z.S., Kayaman-Apohan, N., 2007, N-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals, *Reactive and Functional Polymers*, 67, 451-460.
- [13] Dereli, R.K., Ersahin, M.E., Ozgun, H., Ozturk, I., Jeison, D., Zee, F., Lier, J.B., 2012, Potentials of anaerobic membrane bioreactors to overcome treatment limitations induced by industrial wastewaters, *Bioresource Technology*, 122, 160-170.
- [14] El-HagAli, A., Shawky, H.A., Abd-ElRehim, H.A., Hegazy, E.A., 2003, Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution, *European Polymer Journal*, 39, 2337-2344.
- [15] Essawy, H.A., Ibrahim, H.S., 2004, Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery of heavy metal ions from wastewater, *Reactive and Functional Polymers*, 61, 421-432.

- [16] İnam, R., Çaykara, T., Kantoğlu, Ö., 2003, Polarographic determination of uranyl adsorption onto poly(acrylamide-g-ethylenediaminetetraacetic acid) hydrogels in the presence of cadmium and lead, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 208, 400-404.
- [17] Liu, P., Jiang, L., Zhu, L., Guo, J., Wang, A., 2015, Synthesis of covalently crosslinked attapulgite/poly (acrylic acid-co-acrylamide) nanocomposite hydrogels and their evaluation as adsorbent for heavy metal ions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 188-193.
- [18] Baybaş D., Ulusoy U., The use of polyacrylamide-aluminosilicate composites for thorium adsorption, *Applied Clay Science*, 51, 138–146, 2011.
- [19] Zhou, G., Liu, C., Chu, L., Tang, Y., Luo, S., 2016, Rapid and efficient treatment of wastewater with high-concentration heavy metals using a new type of hydrogel-based adsorption process, *Bioresource Technology*, 219, 451-457.
- [20] Badranova, G.U., Gotovtsev, P.M., Zubavichus, Y.V., Staroselskiy, I.A., Vasiliev, A.L., Trunkin, I.N., Fedorov, M.V., 2016, Biopolymer-based hydrogels for encapsulation of photocatalytic TiO₂ nanoparticles prepared by the freezing/thawing method, *Journal of Molecular Liquids* 223, 16–20.
- [21] Jumi, Y., Ji, S.I., Aeri, O., Dong-Hwee, J., Tae-Sung, B., Young-Seak, L., Hyung-II, K., 2011, pH-sensitive photocatalytic activities of TiO₂/poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite hydrogels, *Materials Science and Engineering B* 176, 276–281.
- [22] Mohanapriya, S., Mumjitha, M., Purnasai, K., Raj, V., 2016, Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)-TiO₂ nanocomposite films for orthopedic applications, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 63, 141-156.
- [23] Al E., Güçlü G., İyim T.B., Emik S., Özgümüş S., Synthesis and properties of starch-graft-acrylic acid/Na-montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 1622, 2008.
- [24] Gökmen, F.Ö., 2016, SiO₂ Katkılı Nanokompozit Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

EKLER

Proje için kullanılan bütçe ile ilgili açıklamalar

İlk olarak, hidrojellerin üretilebilmesi için sarf malzeme (kimyasallar) alımı yapılmıştır (10133,25 TL). Elde edilen hidrojellerin karakterize edilebilmesi ve sonuçların tartışılabilmesi için üniversitemiz bünyesinde bulunan Merkezi Araştırma Laboratuvarı'na 952,50 TL, Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (HÜNİTEK) 885 TL aktarılmıştır.

Proje Kapsamında Yayınlanan Bildiriler

Proje kapsamında elde edilen sonuçlar, uluslararası sempozyum, kongre veya konferanslarda özet/tam metin bildiri olarak poster/sözlü sunulmuştur/sunulacaktır.

Bildiriler:

1. “Synthesis and Characterization of AA-nano TiO₂ Nanocomposite Hydrogels” 13th Nanoscience & Nanotechnology Conference (NanoTR-13) 22 - 25 Ekim 2017, Antalya/Türkiye.
2. “Synthesis and Characterization of Nanocomposite Hydrogels” 2nd International Conference on Applied Chemistry (ICAC), 25-28 Kasım 2017, Hurghada/Mısır.
3. “Nanocomposite Hydrogel Production and Characterization for Dye Removal Applications in Wastewater Treatment”, 4 th Anatolian Energy Symposium with International Participation AES 2018, 18-20 Nisan 2018.
4. “Optimization of Poly (Acrylic Acid-co-N-vinyl 2-pyrrolidone) / SiO₂ Nanocomposite Hydrogels”, 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, 9-11 Mayıs 2018, İstanbul/Türkiye.
5. “Synthesis, Characterization and Swelling Behavior of Poly (Acrylic Acid-co-N-vinyl 2-pyrrolidone) Copolymeric Hydrogels”, 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, 9-11 Mayıs 2018, İstanbul/Türkiye.
6. “Preparation of SiO₂ Doped Biodegradable Polyacrylic Acid Nanocomposite Hydrogels For Upgrading of Life Under Water”, International Symposium on Pharmaceutical Science, 26-29 Haziran 2018, Ankara/Türkiye.
7. “Biocompatible TiO₂ Doped Hydrogel Production For Drug Delivery Systems”, International Symposium on Pharmaceutical Science, 26-29 Haziran 2018, Ankara/Türkiye.
8. “Optimization of Poly (Acrylic Acid-Co-N-Vinyl 2-Pyrrolidone)/SiO₂ Nanocomposite Hydrogels For Drug Delivery Systems”, International Symposium on Pharmaceutical Science, 26-29 Haziran 2018, Ankara/Türkiye.

9. "Preparation, Characterization and Swelling Behavior of PAA/PVP Copolymeric Hydrogel as a Drug Carrier Agent", International Symposium on Pharmaceutical Science, 26-29 Haziran 2018, Ankara/Türkiye.
10. "Synthesis and characterization of TiO₂ copolymeric hydrogel: to investigate photocatalytic and antimicrobial behaviour", Türk Fizik Derneği 34. Uluslararası Fizik Kongresi (Kabul Edildi).
11. "Fabrication of ZnO nanoflowers on poly acrylic acid hydrogels by chemical bath deposition technique", Türk Fizik Derneği 34. Uluslararası Fizik Kongresi (Kabul Edildi).
12. "SiO₂ based nanocomposite hydrogels: A reusable super adsorbent for remove basic textile dyes", 14th Nanoscience & Nanotechnology Conference (NanoTR-14) (Kabul Edildi).
13. "Remove methylene blue dye from waste water by using Poly (acrylic acid)/SiO₂ and Poly (acrylic acid-co-vinyl pyrrolidone)/SiO₂ nanocomposite hydrogels", 14th Nanoscience & Nanotechnology Conference (NanoTR-14) (Kabul Edildi).