

Lateks ve Metal Nanopartikül Katkılı Hibrit PHEMA Hidrojellerinin Hazırlanması ve
Katalitik Etkinliklerin İncelenmesi

Beyza Erçin Taşer

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs 2025

Preparation of Latex and Metal Nanoparticle Doped Hybrid PHEMA Hydrogels and
Investigation of Their Catalytic Activities

Beyza Erçin Taşer

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

May 2025

Lateks ve Metal Nanopartikül Katkılı Hibrit PHEMA Hidrojellerinin Hazırlanması ve
Katalitik Etkinliklerin İncelenmesi

Beyza Erçin Taşer

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Cansel TUNCER

Mayıs 2025

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi **Beyza Erçin Taşer**'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Lateks ve Metal Nanopartikül Katkılı Hibrit PHEMA Hidrojellerinin Hazırlanması ve Katalitik Etkinliklerin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Cansel TUNCER

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Cansel TUNCER

Üye: Prof. Dr. Vural BÜTÜN

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Yasemin SAMAV

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr.

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Cansel TUNCER danışmanlığında hazırlamış olduğum “Lateks ve Metal Nanopartikül Katkılı Hibrit PHEMA Hidrojellerinin Hazırlanması ve Katalitik Etkinliklerin İncelenmesi” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 08/05/2025

Beyza Erçin Taşer

İmza

ÖZET

Hidrojeller bünyelerine su alarak şişme eğilimi gösteren çapraz bağlı polimerik yapılardır. Dengeli hacimde şişerler ve şekillerini korurlar. Absorpladıkları su miktarı oldukça yüksektir. Son yıllarda biyoyumlu malzeme olduğundan dolayı çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Biyoyumlu malzeme, doğal olan ve dokulara uyumluluk gösteren en yaygın sentetik hidrojel ise poli(2-hidroksietil metakrilat) (HEMA) hidrojelidir. PHEMA hidrojelinin bu özelliğinden dolayı biyotıpta uygulamaları da artmıştır ve olumlu sonuçlar göstermiştir. Son zamanlarda endüstriyel alanlarda doğal kauçuk (lateks) önemli bir malzeme haline gelmiştir farklı işlemlerden geçirilmiş ve çeşitli alanlarda kullanılmıştır.

Çalışmada ilk olarak HEMA monomeri kullanılarak PHEMA hidrojel sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle stiren ve glisidil metakrilat (GMA) monomerleri kullanılarak poli(stiren-glisidil metakrilat) (PSGMA) lateksi sentezlenmiştir. PHEMA hidrojel sentezi gerçekleştirilirken son aşamada içine PSGMA lateks ilave edilmiş ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojeli elde edilmiştir. PHEMA hidrojeli ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojellerin zamana karşı şişme çalışması yapılmış ve 48 saat boyunca asit, baz ve nötr su da hidrojellerin şişme davranışları incelenmiştir. Hidrojellerin bünyesinde gümüş nanopartikül sentezlenmiş ve gümüş katkılı hidrojeller 4-nitrofenolün (4-NF) 4-aminofenole (4-AF) katalitik indirgeme çalışmasında kullanılmıştır. PHEMA hidrojeli ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. İlk olarak TGA-DTA cihazı ile sentezlenen hidrojellerin termal bozunma davranışları incelenmiş, FTIR spektroskopisi cihazı ile hidrojellerin kimyasal yapısı ve fonksiyonel grupları aydınlatılmaya çalışılmış, zeta potansiyometre cihazı ile lateks partikülünün çapı belirlenmiş ve UV-vis spektrofotometre cihazı ile gümüş nanopartikül içeren hidrojellerin katalitik indirgeme çalışmaları yapılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda PHEMA hidrojeli ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin farkları ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrojel, lateks, PHEMA, emülsiyon polimerizasyonu, katalitik etkinlik çalışması

SUMMARY

Hydrogels are cross-linked polymeric structures that exhibit a swelling tendency by absorbing water into their matrices. They swell to an equilibrium volume while maintaining their shape. The amount of water they absorb is considerably high. In recent years, due to their biocompatibility, they have been used in various applications. The most common synthetic hydrogel that is both biocompatible and naturally tissue-friendly is poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (HEMA) hydrogel. Because of this property, PHEMA hydrogel has found increasing use in biomedical fields and has shown promising results. Recently, natural rubber (latex) has become an important material in industrial areas, having undergone various processes and being used in a range of applications.

In the study, firstly PHEMA hydrogel synthesis was carried out using HEMA monomer. Then, poly(styrene-glycidyl methacrylate) (PSGMA) latex was synthesized using styrene and glycidyl methacrylate (GMA) monomers by emulsion polymerization method. While performing PHEMA hydrogel synthesis, PSGMA latex was added in the last stage and PHEMA-PSGMA hybrid hydrogel was obtained. Swelling study of PHEMA hydrogel and PHEMA-PSGMA hybrid hydrogels against time was performed and swelling behaviors of hydrogels in acid, base and neutral water were investigated for 48 hours. Silver nanoparticles were synthesized within the hydrogels and silver-doped hydrogels were used in the catalytic reduction study of 4-nitrophenol (4-NF) to 4-aminophenol (4-AF). Structural characterizations of PHEMA hydrogel and PHEMA-PSGMA hybrid hydrogel were performed. Firstly, thermal degradation behaviors of synthesized hydrogels were investigated with TGA-DTA device, chemical structure and functional groups of hydrogels were tried to be elucidated with FTIR spectroscopy device, diameter of latex particle was determined with zeta potentiometer device and catalytic reduction studies of hydrogels containing silver nanoparticles were carried out with UV-vis spectrophotometer device. As a result of the studies carried out, differences between PHEMA hydrogel and PHEMA-PSGMA hybrid hydrogel were tried to be revealed.

Keywords: Hydrogel, latex, PHEMA, emulsion polymerization, catalytic activity study

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamım her aşamasında bana bilgileriyle ılık tutan, desteğini esirgemeyen, bana yakın ilgide bulunan çok değerli canım hocam Doç. Dr. Cansel TUNCER'e katkılarından dolayı sonsuz şükranlarımı sunarım.

Her zaman yanımda olan maddi manevi desteklerini üzerimden çekmeyen değerli canım ailem Babam, annem ve kız kardeşlerime,

Beni her zaman cesaretlendiren her koşulda, her zaman yanımda olan sıkıntılı zamanlarımda destek veren iyi ki benimle bu yolda yürüyen ve iyi ki hayatımda olan değerli eşim'e,

İçten sevgisi olan, fedakarlığıyla beni yalnız bırakmayan, başım sıkıştığında yanımda olan, umudumu kaybettiğimde her türlü güvenle destek veren, tezimde yardımcı olan hayatımda çok büyük yere sahip dostum, arkadaşım Gamze Kaya'ya,

Güzel kalbiyle her zaman yanımda var olan, beni destekleyen kuzenim Ebrar'a

Polimer laboratuvarında yardımcı olan, güzel vakitler geçirdiğim sayın hocalarıma ve arkadaşlarıma,

SONSUZ TEŞEKKÜRLERİMİ SUNARIM...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimerlerin Tanımı ve Önemi	3
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	4
2.3. Polimerizasyon Teknikleri.....	6
2.3.1. Emülsiyon polimerizasyonu.....	6
2.3.2. Süspansiyon polimerizasyonu.....	7
2.3.3. Dispersiyon polimerizasyonu.....	7
2.3.4. Zincir (katılma) polimerizasyonu.....	8
2.3.5. İyonik polimerizasyonu.....	9
2.4. Hidrojeller.....	9
2.4.1. Hidrojel nedir	9
2.5. Hidrojellerde Olan Temel Etkileşim Türleri.....	10
2.5.1. Hidrojen bağları	10
2.5.2. Van der Waals etkileşimi	11
2.5.3. Hidrofobik etkileşimler	11
2.5.4. İyonik etkileşimler	12
2.6. Hidrojellerde Şişme Davranışı.....	12
2.6.1. Hidrojellerde şişme hızını etkileyen sebepler	13
2.6.2. Hidrojeller de şişme derecesinin ölçümü	14
2.7. Çevresel Etkilere Duyarlı Hidrojeller	15
2.7.1. pH'a duyarlı hidrojeller.....	15

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
2.7.2. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller	17
2.7.3 Elektriksel ve manyetik alana duyarlı hidrojeller	17
2.8. Hidrojellerin Kullanım Alanları.....	18
2.9. Hibrit Kompozit Malzemeler	19
2.10. Kompozit/nanokompozit Hidrojeller	20
2.11. Metal Nanopartikül Sentezi	21
2.12. Lateks Sentezi	22
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	23
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
4.1. Materyal.....	27
4.1.1. Kullanılan kimyasallar	27
4.1.2. Karakterizasyonda kullanılan cihazlar	29
4.2. Yöntem.....	30
4.2.1. Poli(stiren-glisidil metakrilat) lateks sentezi.....	30
4.2.2. PHEMA hidrojel sentezi	31
4.2.3. PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel sentezi	33
4.2.4. PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel bünyesinde Ag nanopartikül sentezi	33
4.2.5. Gümüş nanopartikül yüklü hidrojellerin katalitik aktivite çalışmaları	34
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
5.1. PHEMA Hidrojel ve PHEMA-PSGMA Hibrit Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	36
5.1.1. PSGMA lateksinin DLS ve SEM analizi	36
5.1.2. PHEMA hidrojeli ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin SEM analizi	37
5.1.3. PSGMA lateks, PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin FTIR analizi.....	38
5.1.4. PSGMA lateks, PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin TGA eğrileri.....	39
5.1.5. Hidrojellerde şişme çalışması	41
5.1.6. Ag nanopartikül yüklü PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin SEM-EDS analizi	42

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
5.1.7. PHEMA-Ag hidrojin ve PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojin FTIR analizi.....	44
5.1.8. PHEMA-Ag hidrojin ve PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojin TGA analizi.	45
5.1.9. PHEMA-Ag ve PHEMA-PSGMA-Ag hidrojinlerinin katalitik aktivite çalışması.....	46
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kimyasal özelliklerine göre polimerlerin şematik gösterimi	4
2.2. Sentetik polimer örnekleri.	5
2.3. Dispersiyon polimerizasyonu şeması	8
2.4. Hidrojen bağının şematik gösterimi.	10
2.5. Hidrofobik etkileşim türü.	11
2.6. İyonik bağ şematik gösterimi.	12
2.7. Polimer ağının su içerisinde şişme süreci	13
2.8. Şişmiş hidrojeldeki suyun konumu	14
2.9. Çevresel etkilere duyarlı hidrojinin şişme davranışı.....	15
2.10. pH'a duyarlı hidrojellerin şişme davranışı	16
2.11. Sıcaklık ve pH duyarlı hidrojellerin ilaç salım mekanizması.....	17
2.12. Hidrojellerde manyetik alana duyarlı davranışların mekanizması	18
2.13. Hidrojellerin kullanım alanları.	19
2.14. Nanokompozit hidrojellerin elde edilmesi	20
2.15. Hevea ağacından elde edilen lateks suyu	22
4.1. Lateks dispersiyonu dijital görüntüsü.....	31
4.2. PSGMA lateks sentez reaksiyonu.....	31
4.3. PHEMA hidrojel sentezinin şematik görünümü.....	32
4.4. PHEMA hidrojinin dijital görüntüsü.	32
4.5. PHEMA hidrojinin sentez reaksiyonu.	32
4.6. PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel dijital görüntüsü.....	33
5.1. PSGMA lateksinin DLS analizi.....	36
5.2. PSGMA lateksinin SEM görüntüsü.....	37
5.3. A) PHEMA hidrojinin yüzey morfolojisi ve B) PHEMA-PSGMA hibrit hidrojinin oluşum yüzey morfoloji analizi.	37
5.4. PSGMA lateks, PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojinin FTIR analiz grafiği.	39
5.5. PSGMA lateks, PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojinin TGA eğrileri.	40

ŞEKİLLER DİZİNİ**Sekil****Sayfa**

5.6. A) PHEMA hidrojel ve B) PHEMA-PSGMA hibrit hidrojin şişme grafiği.....	41
5.7. A) PHEMA-Ag yüklü hidrojel ve B) PHEMA-PSGMA-Ag yüklü hibrit hidrojel SEM-EDS analizi.....	43
5.8. PHEMA-Ag hidroجلي ve PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojin FTIR analizi.....	45
5.9. PHEMA-Ag hidroجلي ve PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojin TGA eğrileri.	46
5.10. PHEMA-Ag katalitik aktivite alışması.....	48
5.11. PHEMA-PSGMA-Ag katalitik aktivite alışması.....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

2.1. Endüstriyel olarak günümüzde kullanılan sentetik polimerler ve kullanımı.....	4
4.1. PSGMA lateks ve PHEMA hidrojel sentezinde kullanılan kimyasalların molekül formülleri.....	27



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
4-AF	4-Aminofenol
4-NF	4-Nitrofenol
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
APS	Amonyum persülfat
DLS	Dinamik ışık saçılımı
DNA	Deoksiriboz nükleik asit
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
FTIR	Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektrometresi
GMA	Glisidil metakrilat
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
LCST	En düşük kritik çözelti sıcaklığı
LYC	Liyosel
MBA	<i>N,N'</i> -metilenbis(akrilamid)
NIPA	<i>N</i> -izopropil (akrilamid)
NR	Doğal kauçuk
NY	Naylon
PAA	Poli(akrilik asit)
PAM	Poliakrilamid
PDMAEMA	Poli[(<i>N,N</i> -dimetilamino)etil metakrilat]
PDMS	Polidimetilsiloksan
PMMA	Poli(metil metakrilat)
P(NIPAM)	Poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)
PE	Polietilen
PET	Polietilen tereftalat
PHEMA	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
PS	Polistiren

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Kısaltmalar****Açıklama**

PSGMA	Poli(stiren-glisidil metakrilat)
PTFE	Politetrafloroetilen
PVC	Polivinil klorür
RNA	Ribonükleik asit
S	Stiren
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SDS	Sodyum dodesil sülfat
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletildiamin
TGA	Termogravimetrik analiz
UCST	En yüksek kritik çözelti sıcaklığı
Uv-vis	Ultra viyole-görünür bölge spektrofotometresi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
ZP	Zeta potansiyometre

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Polimerler, monomer adı verilen daha basit organik moleküllerin kimyasal reaksiyonlar sonucu birleşmesiyle oluşup meydana gelen büyük makromoleküllerdir. Bu birleşip oluşma sürecine polimerizasyon denir. Polimerler iki ana gruba ayrılır: Doğal polimerler ve yapay polimerler. Selüloz, nişasta, proteinler, doğal kauçuk ve ipek gibi örnekler doğal polimerlerdir; polyester, poliamid ve poliüretan gibi sentetik polimerler ise laboratuvar çalışma ortamlarında veya endüstriyel olarak işlemlerden geçerek elde edilir. Polimerler, içerdikleri monomer türüne göre homopolimerler ve kopolimerler olarak sınıflandırılır. Homopolimerler tek tip monomerden oluşurken, kopolimerler birden fazla monomerin bir araya gelmesiyle oluşur. Kopolimerler, zincir boyunca monomerlerin dizilimine göre rastgele, ardışık, aşı ve blok kopolimerler gibi alt gruplara ayrılır. Bu farklı yapılar ve düzenlemeler polimerin mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirleyerek onu çeşitli uygulamalar için uygun hale getirir (Allushi, 2017).

Hidrojeller, yüksek miktarda su emebilme kapasitesine sahip, hacimlerini genişletebilen ve farklı malzeme özellikleri gösterebilen hidrofilik yapısal olarak çapraz bağlardan oluşan polimerik ağlardır. Bulundukları ortamla etkileşim içinde olurlar. Yarım asırdan fazla endüstriyel kullanımın ardından artık birçok hidrojel, farklı amaçlar ve geniş bir özellik yelpazesıyla piyasada bulunmaktadır. Genişleyen ve gelişen hidrojel pazarının başlangıç noktası, 1960 yılında kontakt lens uygulamaları için poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) jelinin sentezi olmuştur. PHEMA hidrojeller, yüksek su tutma kapasiteleri, biyouyumlulukları ve mekanik dayanıklılıkları sayesinde doku mühendisliği, kontrollü ilaç salımı ve rejeneratif tıp gibi alanlarda sıkça kullanılan biyomalzemelerdir (Cascone ve Lamberti, 2020).

Hevea brasiliensis'in anavatanı Brezilya'dır ve saplarındaki lateks kanalları sayesinde saplarını keserek veya yaralayarak kauçuk üreten önemli bitkilerden biridir. Sapından elde edilen bu lateks endüstride kullanılmaktadır. Yerliler, ağaçtan beyaz, yapışkan, sütsü bu sıvının aktığını görmüşler ve oyuncak toplar yapmak için zamanla onu kurutmaya başlamışlardır. Daha sonra yaygınlaşıp ve uzun yıllar sonra Avrupa'da kauçuk kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle lateks lastik üretiminde günümüzde en çok yaygın olarak kullanılan endüstriyel bir malzemedir (Keleş, 2018).

Su kıtlığı, artan nüfus ve üretimle birlikte sınırlı su kaynaklarına olan talebin eş zamanlı olarak yükselmesi nedeniyle küresel ölçekte büyüyen bir sorun haline gelmiştir. Bu sorunun çözümüne yönelik yaklaşımlardan biri, günlük yaşamda ortaya çıkan kirleticilerin neden olduğu endüstriyel atık suların arıtılmasıdır. 4-Nitrofenol (4-NF), nitro-aromatik bir zehir ve kirletici olup ilaç, böcek ilacı, boya, pigment ve polimer gibi farklı endüstrilerde ara madde olarak her şekilde kullanılmaktadır. Çeşitli araştırmalar, 4-NF'nin özellikle direkt çevreye verildiğinde, insan ve ekosistem hücreleri üzerinde zararlı etkiler yarattığını ortaya koymuştur. Özellikle, 4-NF bileşiklerinin düşük konsantrasyonlarda bile cilt, mide ve sinir sistemi sorunlarına yol açtığı rapor edilmiştir. Çevre ve insan üzerindeki bu olumsuz birçok etkiyi azaltmak ve yok etmek için çok fazla çalışmalar yapılmıştır (El-Tantawy vd., 2023).

Bu tez çalışmasında ise polimerik yapıda olan PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel sentezlemeye karar verilmiştir. İlk olarak, HEMA monomeri kullanılarak PHEMA hidrojeli sentezlenmiştir. Sonrasında PHEMA hidrojelinin sentez aşamasında emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan PSGMA lateks ilave edilmiştir ve PHEMA-PSGMA lateks hibrit hidrojel sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin şişme çalışmaları da yapılarak PSGMA lateksinin etkisinin göstermek amaçlanmıştır. Ag nanopartikül yüklenmiş hidrojeller sentezlenmiştir. 4-nitrofenolün 4-aminofenole indirgeme reaksiyonu model reaksiyon olarak kullanılmış ve bu hidrojellerin katalitik etkinlik çalışmaları yapılmıştır. Bu yapıların karakterizasyon çalışmaları; taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS), zeta potansiyel (ZP) ölçümü, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termal gravimetrik analiz (TGA) gibi çeşitli cihazlarda yapılmış ve yapılar aydınlatılmaya çalışılmıştır. Hidrojeller arasındaki farklar bu çalışmalar ile ortaya koyulmuş ve incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerin Tanımı ve Önemi

Polimerler, monomer adı verilen birimlerin zincir şeklinde tekrarlanan kombinasyonlarından oluşan makromoleküler yapılardır. Latince de polimer "poly" çok, "mer" ise parçacık anlamına gelip kelimeler birleştirilmiştir. Birçok monomerin bir araya gelerek polimerik yapıyı oluşturma sürecine polimerizasyon denir. Polimerizasyonu polimerik monomerlerin birleşmesi belirlemektedir (Kılınç ve Toplan, 2023). Doğru koşullar altında monomer adı verilen küçük moleküller, polimerizasyon reaksiyonu yoluyla birbirleriyle kimyasal bağlar kurarak polimerleşen moleküllere dönüştürülür.

Polimerizasyon teknikleri, polimerizasyon ortamının tek fazlı veya çok fazlı olmasına göre homojen polimerizasyon ve heterojen polimerizasyon olarak sınıflandırılır. Monomerin doğrudan bir başlatıcı ile polimerleştirildiği kütle polimerizasyonu veya monomer ve polimeri çözen bir çözücüde gerçekleştirilen çözelti polimerizasyonu homojen fazda gerçekleşir.

Polimerler, günlük yaşamda yaygın olarak kullanılan plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar ve yapıştırıcılar gibi malzemelerin üretiminde direkt kendisi bir rol oynamaktadır. Polimerlerin endüstriyel kullanımındaki ilk adım, doğal kauçuk, selüloz ve nişasta gibi doğal polimerlerin kullanılmasıyla başlamıştır. Polimerler; ucuz, hafif, çeşitli amaçlarla kullanıma uygun, kolay şekillendirilebilen, yeterli mekanik özelliklere sahip, kimyasal olarak korozyona dayanıklı ve inert maddelerdir. Bu üstün özellikleri sayesinde polimerler, sadece kimyagerlerin değil, aynı zamanda tekstil, makine, endüstri ve fizik mühendisleri, tıp uzmanları, biyokimyacılar ve moleküler biyologlar gibi birçok alanda çalışanların da ilgisini çekip o polimer alanına yönelmelerini sağlamıştır.

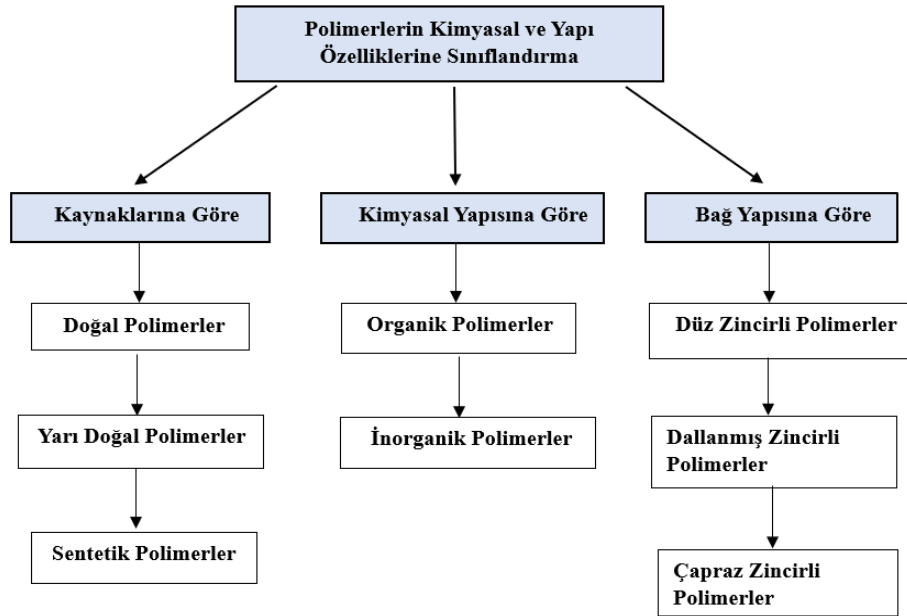
Polimerler hayatımızda çok fazla önem kazanıp günlük hayatımızda yerini almaya başlamıştır (Büyükkoru, 2021). Son zamanlarda oldukça yol alan polimer bilimi özellikle polimerik jeller konusunda da kendisini göstermiştir. Polimerleşen jeller, suda çözünmeyen ancak kendi ıslak olmayan ağırlıklarının en az %20'si kadar su emebilen ve çapraz bağlı hidrofilik polimer yapılardan meydana gelip kendisini tanıtmıştır (Byrne vd., 2002).

Çizelge 2.1. Endüstriyel olarak günümüzde kullanılan sentetik polimerler ve kullanımı (Cengiz, 2018).

Polimerin Adı	Kullanım Alanları
Poli(etilen) (PE)	Plastik oyuncak, kablolar, ev eşyası, çocuk parkları, ambalajlar
Poli(vinil klorür) (PVC)	Tesisat malzemeleri, boru, vinil cephe kaplamaları, hortum
Poli(tetrafloroetilen) (PTFE)	Tencere ve tava yapımı
Poli(etilen tereftalat) (PET)	İçecek-yiyecek ambalajı, plastik

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin oldukça karışık ve geniş yapıları olduğu sınıflandırılma ihtiyaç duyulmuştur. Bu sebeple polimerler farklı durumlara göre sınıflandırılmıştır (Şekil 2.1.) (Corradini ve Guerra, 2006).



Şekil 2.1. Kimyasal özelliklerine göre polimerlerin şematik gösterimi (Cengiz, 2018).

Doğal Polimerler: Biyouyumlu, güvenli ve çevre dostu olan bu polimerler, tüketicilere oldukça cazip gelmektedir ve makyaj, cilt ve saç bakımı, değiştiriciler ve stabilizatörler gibi birçok uygulamada doğal polimerler görülmektedir. Ayrıca bitki ve hayvanlarda bulunan polimer çeşididir. En yaygın kullanılan polimerlerin başında protein, nişasta selüloz, kauçuk ve hyaluronik asit örnek olarak verilebilir. Canlıların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmesi adına kullanılan polimer ise biyopolimerlerdir. Bu polimerlerde doğal polimerler kategorisine girmektedir. Biyopolimerlerin başında gelen örnekler ise DNA, RNA ve enzimlerdir.

Yarı Doğal Polimerler: Doğal polimerler, çeşitli işlemlerle modifiye edilerek üretilir. Örnek olarak, selülozun yapılandırılmasıyla oluşan rejenere selüloz olan liyosel (LYC), yarı doğal polimerlere bir örnektir. Selüloz asetatta bu örneklerden biridir.

Sentetik Polimerler: Sentetik polimerler, özel uygulamalara göre uyarlanabilme yetenekleri nedeniyle kozmetik formülasyonlarında cazip hale gelir. Genellikle doğal polimerlerden daha ucuz olup, büyük ölçeklerde tutarlı bir şekilde üretilebilirler ve uzun raf ömrüne sahiptirler. Kozmetiklerde en yaygın kullanılan sentetik polimerler arasında akrilik asit bazlı polimerler, poliakrilamidler, silikonlar ve alkilen oksit bazlı homopolimerler ile kopolimerler bulunur. Örnek olarak ise plastikler, naylon, boncuk gibi (Şekil 2.1.) gösterilmiştir. Silikon bazlı çoğu sentetik polimerleri günümüzde yaygınlaşmıştır (Alves vd., 2020).



Şekil 2.2. Sentetik polimer örnekleri.

Organik Polimerler: Organik polimerlerin ana yapısında karbon ve hidrojen atomları bulunur. En yaygın olarak kullanılan organik polimerler polietilen, poliester, doğal kauçuk, protein ve selüloz gibi maddeler örnek olarak gösterilebilir.

İnorganik Polimer: Bu polimerlerin kendi gövdesinde karbon (C) yoktur silisyum (Si), fosfor (P), kükürt (S) gibi atomlar bulunmaktadır. Sadece inorganik kendi zincire sahip polimerler organik yan gruplar içerebilir. Poli-(dimetil siloksan) (PDMS), önde gelen silikon olan polimer çeşitlerinden biridir ve inorganik polimerler sınıfının en bilinen örnekleri arasındadır (Katırcı, 2015).

Düz Zincirli Polimerler: Doğrusal bu polimerler, tekrarlanan birimlerin doğrusal kombinasyonları ile oluşturulur. Bu birleşen yapıda hiçbir şekilde ağ yapıları bulunmamaktadır. Polietilen ve PVC, doğrusal polimerlere çevrilebilir. Bu polimerler eritilerek tekrar şekillendirilebilir ve uygun çözücülerde çözünme yetenekleri vardır. Monomerler, düz bir zincir üzerinde sıralanmıştır. Zinciri adı verilen atomlar birbirine kovalent bağlarla bağlıdır, ancak kendi zincirleri arasında van der Waals bağları bulunur. PE, PVC ve PE, doğrusal polimerler arasında yer almaktadır.

Dallanmış Zincirli Polimerler: Kimi polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısına benzer dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu polimerlere dallı zincirli polimerler denir ve bu yan dallar üzerinde ek gruplar bulunabilir. Polietilen dallanmış zincirli polimere örnek verilebilir.

Çapraz Bağlı Polimerler: Bu polimerler, çok fazla ana zincire sahip olup, bu zincirler birbirine bağlanarak ağ şeklinde bir yapı oluşturur. Bu tür polimerlerde çözünme gerçekleşmez sadece uygun çözücülerde bir dereceye kadar şişerler. Çapraz bağ sayısı arttıkça çözücü içindeki şişmesi azalır. Fazla sayıda çapraz bağla bağlı polimerler çözücüler tarafından çözünmezler (Ashfaq vd., 2020).

2.3. Polimerizasyon Teknikleri

2.3.1. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu su ortamında oluşan bir tekniktir. Kullanılan teknikte başlatıcı su içinde çözünmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu, çeşitli kolloidal ve

fizikokimyasal özelliklere sahip su bazlı reçineler üretmek için sıkça kullanılan özel bir kimyasal yöntemdir. Bu prosesle üretilen ve sık kullanılan polimerler; bütadien, stiren, akrilonitril, akrilat esterleri, metakrilat esterleri, vinil asetat ve vinil klorürdür. Bu polimerizasyon birbirine karışmayan yağ ve su fazlarından oluşan iki fazlı bir sistemden oluşmaktadır. Su ile karıştırılan yüzey aktif madde, kritik misel konsantrasyonuna ulaştığında miseller oluşturur. Yüzey aktif maddenin hidrofobik kuyrukları miselin merkezine, hidrofilik başları ise misel yüzeyine doğru hareket eder. Bu emülsiyon polimerleri; lateksler, sentetik kauçuklar, termoplastikler, kaplamalar, yapıştırıcılar, bağlayıcılar, plastik pigmentler, immünolojik teşhis testleri, protein saflaştırma ve ilaç dağıtımı için polimerik destekler gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir. Son ürün polimeri olarak “sentetik lateks veya “polimer dispersiyonu” olarak adlandırılan süt kıvamında bir sıvı elde edilir (Chern, 2006).

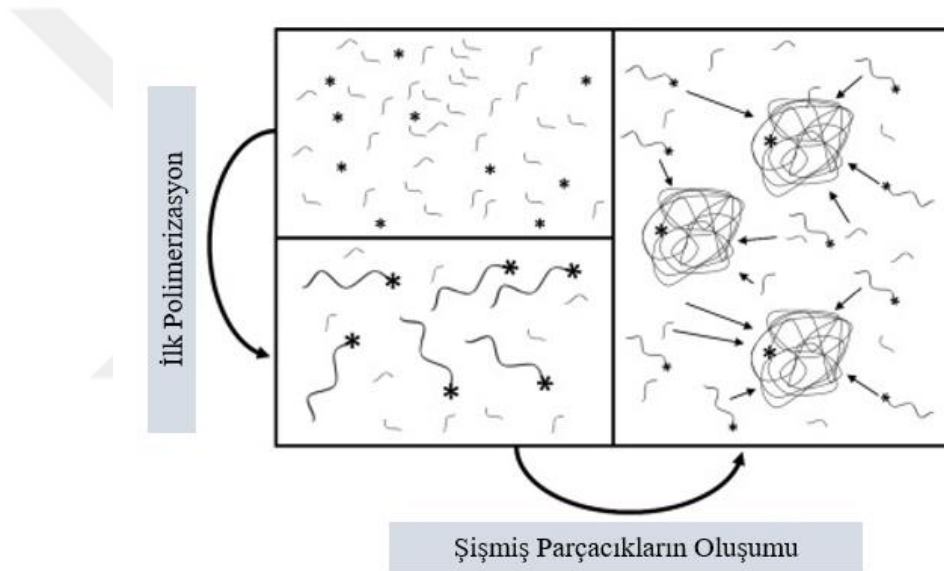
2.3.2. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu, heterojen bir polimerizasyon yöntemi olup reaksiyon karışımı genellikle bir sıvı ortam içinde dağılmış monomer damlacıklarından oluşur ve aynı zamanda dispersiyon polimerizasyonu olarak da adlandırılır. Tanecik veya inci polimerleşme tekniği de genel olarak söylenmektedir. Bu teknikte monomer su içinde faz ayrımı yapmadan polimerleşebilmektedir. Monomer damlaları sıvı fazda dağıtılır ve damlaların içinde bir polimer üretimi gerçekleştirilir. Süspansiyon polimerizasyonunun pratik işlemindeki en önemli unsur, son parçacık boyutunun dağılımda ki kontrolüdür. Parçacıkların boyutu, monomer türüne, dağılan fazın zaman içindeki viskozite değişimine, stabilizatörün türü ve konsantrasyonuna ayrıca reaktördeki karıştırma koşullarına bağlı kalmaktadır (Vivaldo-Lima vd., 1997). Bu polimerizasyon yönteminde termoplastiklerin üretiminde, poli(vinil klorür) genleşebilir bazı kopolimerleri ve çok sayıda iyon değiştirme reçineleri gibi fazla değerli polimerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır (Brooks, 2010).

2.3.3. Dispersiyon polimerizasyonu

Mikron altı boyuttaki polimer parçacıklarının organik bir ortamda hazırlanması tekniğine genel olarak dispersiyon denir. Bu tür bir polimerizasyon, genellikle başlangıçta homojen bir reaksiyon karışımıyla başlayıp, polimer oluşumu ilerledikçe polimerin ayrıldığı ve reaksiyonun daha sonra heterojen bir şekilde devam ettiği bir çökeltme polimerizasyonu

olarak düşünülebilir (Şekil 2.2). Dispersiyon polimerizasyonu, polimer parçacıklarının topaklanmasını önleyen ve boyutlarını sterik bir stabilizatör kullanarak kontrol eden modifiye edilmiş bir çökeltme polimerizasyonudur (Riess ve Labbe, 2004). Dispersiyon polimerizasyonunda monomerle birlikte başlatıcı homojen çözelti içinde çözünmektedir. Çözücünün kendisine bağlı olarak faz ayrımı erken gerçekleşmektedir. Bu polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlere örnek olarak; PMMA, PS, vb. gösterilmektedir (Chaudhary ve Sharma, 2019). Dispersiyon polimerizasyonu, tek adımlı bir işlemle 0,5 ~ 10 µm çapında tek tip mikroküreler üretmek için cazip bir tekniktir. Yöntem oldukça kolay uygulanabilir ve çeşitli monomerler için kullanılabilir (Liu vd., 2011).



Şekil 2.3. Dispersiyon polimerizasyonu şeması (Liu vd., 2011).

2.3.4. Zincir (katılma) polimerizasyonu

Monomerlerin birbirine doğrudan bağlanarak polimer zinciri oluşturma sürecine katılma polimerizasyonu denir. Bu sürece katılan monomerlerin yapısı doymamış bağlar içermektedir. Doymamış bağlar bulunduran monomerlere örnek olarak; vinil monomerleri, stiren verilebilir. Polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler aynı moleküller olabileceği gibi iki veya farklı moleküllerde de birleşimi gerçekleşmektedir. Zincir polimerizasyonunun temel olarak gösterilebilecek en bilinen özelliği, birçok monomer biriminin eklenmesi sırasında zincir bağların oluşmasından sorumlu aktif bölgenin yalnızca

bir polimer molekülüne bağlanmasıdır. Bunun sonucunda reaksiyonun başında polimer moleküllerinin oluştuğu, monomer ve fazla molekül ağırlıklı polimer molekülleri haricinde neredeyse ara molekülün olmadığı gözlemlenir (Yıldırım, 2014).

2.3.5. İyonik polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu, serbest radikallerin yanı sıra iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar aracılığıyla da gerçekleşebilir. İyonik polimerizasyon, genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyon hızı çok fazla hızlı olduğu için reaksiyon çoğu zaman düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Son on yıl boyunca konjuge polimerler, kullanışlı elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal ve doğrusal olmayan optik özellikleri nedeniyle geniş ilgi görmüştür. Polimerizasyon, düşük polariteye sahip nitrobenzen ve pentan gibi çözücülerde gerçekleştirilir. Bu çözücülerin düşük polaritesinden dolayı iyonlar sıkı bağlı çiftli iyonları oluşturur. Bu çiftli iyonlar üzerinden ilerleyen polimerizasyonda, bitirme genellikle büyüyen ağırlıklı çözücüye veya monomere transferiyle meydana gelir. İyonik polimerizasyonda aktif olan merkezler, iyonik bir yüke sahiptir ve monomerler aktif merkez üstünde kararlı, yer değiştiren gruplardan oluşmaktadır (Büyükkoru, 2021). Polimerizasyonun sonuna gelindiğinde genel olarak gelişen zincirin ya monomere ya da çözücüye aktarılmasıyla son bulur (Billmeyer, 1984).

2.4. Hidrojeller

2.4.1. Hidrojel nedir

Hidrojeller, doğal ve sentetik olarak birleşebilen polimerik yapılardan oluşmaktadır ve çapraz bağlara sahip hidrofilik üç boyutlu yapılardır (Goh vd., 2024). Ortamdaki sıcaklık, pH, manyetik alanlar, basınç, iyonik güç, ışık ve elektrik alanlarındaki etkilerden etkilenip şişme özelliği gösterirler (Butun ve Sahiner, 2011). Çok yönlü bir polimerik yapı olduğu olduğu için üretim malzemeleri de çeşitlilik göstermektedir. Yara malzemesi, doku üretimi mühendisliği, ilaç taşıyıcı biyosensörler gibi biyomedikal alanlarda sıklıkla karşımıza çıkmaktadır günümüzde (W. Wang vd., 2020).

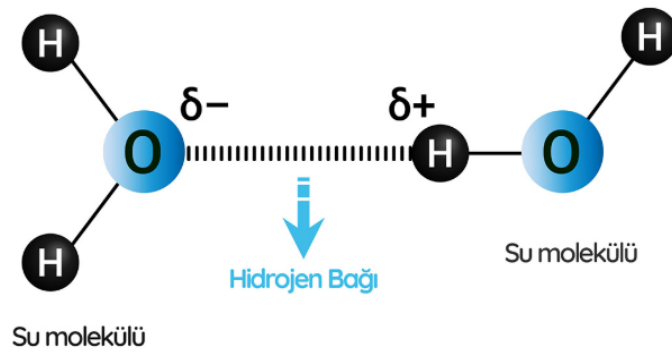
2.5. Hidrojellerde Olan Temel Etkileşim Türleri

Dört temel etkileşim, makromoleküllerin yapılarını ve belirli olan özelliklerinin fonksiyonlarını belirlemede ve biyolojik özelliklerinin yorumlanmasında oldukça etkilidir. Bu etkileşimler; hidrojen bağları, van der Waals, hidrofobik ve iyonik etkileşimlerdir. Büyüklük, sıcaklıkla olan ilişkisine ve sulu ortamda davranış, tamamen bu temel etkileşimlerin miktarındaki farklılıklara bağlıdır ve bu biyolojik fonksiyonlarının ortaya çıkmasına neden olur (Özmen, 2002).

2.5.1. Hidrojen bağları

Hidrojelin yapısında bulunan hidrojen bağları, kendi kendini iyileştirme gücüne sahip, tokluk ve şekil hafızası gibi büyüleyici özellikler kazandırma potansiyeline sahip umut verici dinamik bağlardır. Hidrojellerde hidrojen bağları, su moleküllerinin hidrojel hidrofilik gruplarıyla oluşturduğu köprülerdir. Bu bağlar, hidrojel su emme kapasitesinde önemli bir rol oynar. Hidrojeldeki hidrofilik grup sayısı arttıkça, su emme kapasitesi de artar (Akkaya, 2009). Hidrojel bağları sıcaklıktan da oldukça etkilenmektedir. Kritik sıcaklıkta polimer-su etkileşimlerinin yerini polimer-polimer ve su-su etkileşimleri alır. Son şekilde hidrojel bütün faz gelişimini tamamlar.

Ortaya çıkan etkileşim, polimer zincirlerini birbirine yaklaşmasına sebebiyet verir ve çözücü moleküllerinin polimer-polimer yapıları arasına girmesini engeller. Bu durum sonucunda da jel büzülme eğilimi gösterir (Yörük, 2006). Hidrojen bağının şematik gösterimi (Şekil 2.4) de verilmektedir.



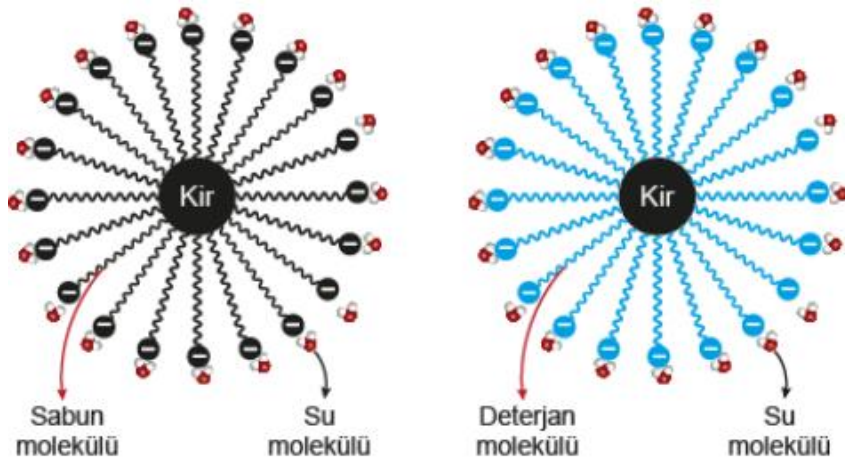
Şekil 2.4. Hidrojen bağının şematik gösterimi.

2.5.2. Van der Waals etkileşimi

Polimer-polimer bağlarından dolayı van der Waals etkileşimi bulunmaktadır. Tamamen hidrolize edilmemiş poliakrilamid jeli su ve aseton karışımının da faz geçişinde söz edilmektedir (Tanaka vd., 1980). Polar olmayan zayıf bir çözücü olan asetonun suya eklenmesi, polimerler arasındaki çekici etkileşimleri artırarak faz geçişine neden olur. Sıcaklık ayarları değiştiği zaman da faz geçişinden söz edilmektedir. Bu durumun gözlemlenebilmesi için çözücü karışımının sıcaklığının geçiş sıcaklığına yakın olması gerekmektedir (Hirokawa ve Tanaka, 1984).

2.5.3. Hidrofobik etkileşimler

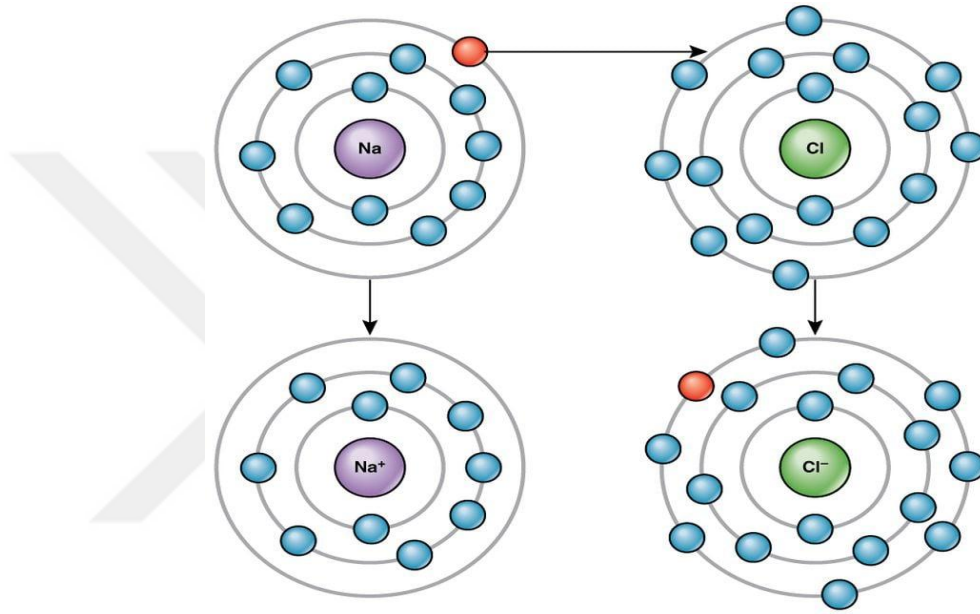
Saf suda hacimsel faz geçişleri sergileyen jellerle çalışmak için daha hidrofobik yan gruplara sahip *N*-izopropilakrilamid (NIPAM) kullanılmıştır. Sıcaklık artışı gerçekleşirken ortalama 33,2°C'ye geldiğinde jel çökerek faz geçişi yaptığı gözlemlenmiştir. Jeller de olan bir diğer özellik düşük sıcaklıkta şişme, yüksek sıcaklıkta ise büzülerek küçülme eğiliminde olmalıdırlar. Bu özellik jelleri oldukça ilginç göstermektedir. Bu sıcaklığa bağlı değişimin sebebi, polimer ağ ile su molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimlerdir. Hidrojellerdeki polimer ağları yüksek sıcaklıkta büzülerek düzene girerler (Ilmain vd., 1991). Hidrofobik etkileşim türü Şekil 2.5'.de örneklendirilmiştir.



Şekil 2.5. Hidrofobik etkileşim türü.

2.5.4. İyonik etkileşimler

İyonik etkileşimler hidrojeller de görülen en kuvvetli ve önemli etkileşim türlerindendir. Sebebi ise iyonik etkileşimlerin jellerin faz geçişini en etkili şekilde sağlamasıdır. Bu etkileşimler, hidrojel meydana getiren monomerlerdeki iyonize olabilen fonksiyonel gruplardan kaynaklanır (Şekil 2.6). İyonik durumdaki zıt veya aynı yüklü iyonların etkileşimi, büzülme veya şişmeye katkıda bulunur bu durum yükler arasındaki çekme veya itme sonucunda ortaya çıkar (Swami, 2005).

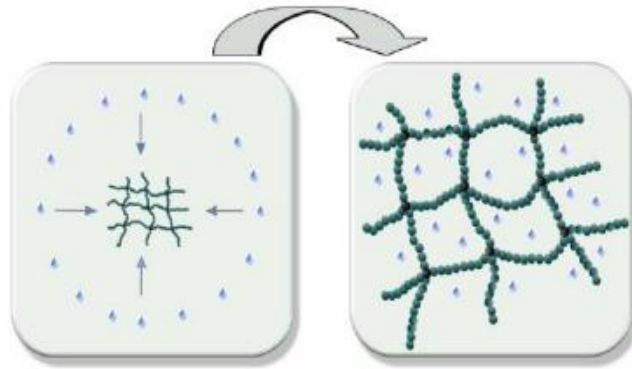


Şekil 2.6. İyonik bağ şematik gösterimi.

2.6. Hidrojellerde Şişme Davranışı

Şişme, küçük moleküllü bir sıvının, polimer yapısında değişiklik meydana getirerek bir polimer tarafından emilmesi sürecidir. Aynı zaman da polimer moleküllerinin çok büyük olması nedeniyle tek yönlü bir karışmaya da şişme denilir. Küçük moleküllü bir sıvının polimerde çözülmesi şişmiş polimer, belirli bir süre saf küçük moleküllü sıvı tabakasıyla birlikte bulunur. Hidrojellerde ki şişme davranışı sınırlı veya sınırsız gözlenebilir. Sınırsız şişme davranışı kendi kendine çözeltiye dönüşme eğilimindedir. Küçük moleküllü sıvının hareketliliği oldukça yüksekken, makromoleküllerin hareketliliği ise tersine oldukça düşüktür. Bu nedenle, büyük moleküller bir çözücü fazına geçmek için yeterli zamana sahip olamazlar. Polimer çözünmeden önce büyük miktarda sıvıyı absorbe eder, yani şişer (Şekil

2.7). Sınırlı şişmede de küçük moleküllü sıvılar ve polimerlerin etkileşmesi görülmektedir. Polimerler sıvı molekülleri tutmayı sınırlama getirdiği zaman polimerin kendiliğinden çözülmesi beklenemez. Sonuç olarak polimer zincirleri birbirinden ayrılamaz (Tanrıverdi, 2007). Hidrojellerin kendi yapısında bulunan $-OH$, $-CONH-$, $-CONH_2$, $-SO_3H$, $-COOH$ gibi grupları vardır. Bunlar sayesinde su ile bağlanma gerçekleşir. Hidrofilik grupların suyu çekmesi sonucu hidrojin hacmi ve kütlesi artar, bu da jelin şişmesine yol açar (Satish vd., 2006). Yapılarında tuttıkları büyük miktarda su, hidrojellere yaşayan dokulara benzer özellikler kazandırır ve bu da onların biyomedikal alanlarda kullanımını oldukça cazip hale getirir (Ganji ve Vasheghani, 2009). Hidrojeller, "akıllı polimerler" olarak da bilinir. Bunun nedeni, çevredeki pH, sıcaklık, iyonik şiddet, çözücü bileşimi, elektriksel alan, manyetik alan, ışık ve basınç gibi değişikliklere tepki olarak şişme veya büzülme eğiliminde olmalarıdır (Ahmed, 2015).



Şekil 2.7. Polimer ağının su içerisinde şişme süreci (Taşdelen ve Koruyucu, 2016).

2.6.1. Hidrojellerde şişme hızını etkileyen sebepler

Hidrojellerin şişme yeteneğinin en önemli nedenlerinden biri çapraz bağlanma derecesidir. Çapraz bağlanan ağ miktarı; çapraz bağlayıcının mol sayısının polimer tekrar birimlerinin mol sayısına oranı olarak tanımlanır. Daha yüksek derecede çapraz bağlanma, hidrojel yapısına daha fazla çapraz bağlama maddesinin dahil edildiği anlamına gelir. Yüksek çapraz bağlı hidrojellerin yapıları daha sıkıdır ve bu nedenle düşük çapraz bağ oranına sahip olanlara kıyasla daha az şişerler. Çapraz bağlanma, polimer zincirlerinin hareketini kısıtlar ve bu da hidrojin şişme oranının azalmasına neden olur. Hidrojin kimyasal yapısı olarak hidrofilik grup içerenler, hidrofobik grup içerenlere göre daha fazla

su absorbe edebilme özelliğine sahiptirler. Çevresel faktörler de şişme hızını etkilemektedir örneğin sıcaklık, pH, manyetik alan gibi özellikler hidrojeller de şişme ve büzülme davranışını etkiler (Dikişler, 2018).

2.6.2. Hidrojeller de şişme derecesinin ölçümü

Uygun bir çözücü ortamına yerleştirildikten sonra; çapraz bağlı, ağı polimerler çözücü yapıya girdiğinde şişmeye başlar (Şekil 2.8). Belirli bir süre sonra, çözücünün jele nüfuz etme hızı, jelden salınma hızına eşit olur. Bu durum, en yüksek şişme belirtilerinin ulaştığı dengeyi ifade eder. Ağ yapılı polimerlerin şişme davranışını karakterize etmek için şişme kinetiği incelenmeli ve şişme eğrileri oluşturulmalıdır. Bu eğriler, polimerin uygun bir çözücüye konulmasıyla kütle veya hacmindeki değişikliklerin zamanla izlenmesiyle elde edilir. %Ş şişme hesaplaması şu şekilde hesaplanır:

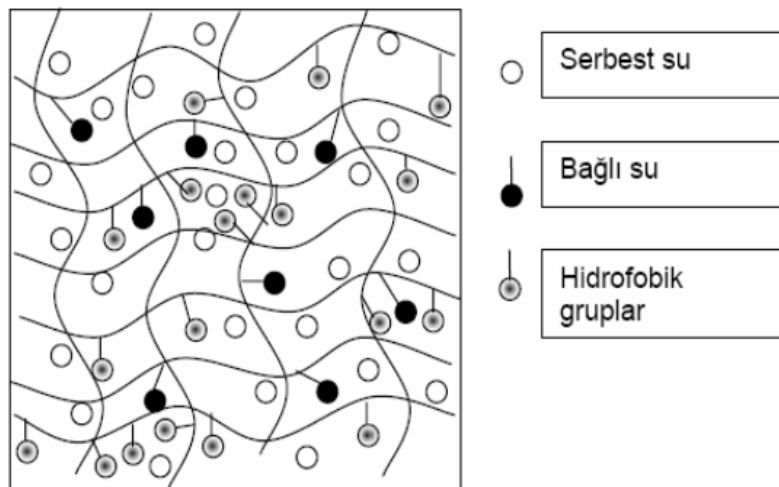
$$\%Ş = \frac{(W_s - W_0)}{W_0} \times 100$$

%Ş: Şişme oranı

Bu eşitlikte;

W_0 : başlangıçtaki kuru hidrojelin ağırlığı

W_s : Hidrojelin şişmiş halde ki ağırlığıdır. Hidrojel dengeye ulaştığında en büyük şişme derecesini ifade eder (Demircan, 2006).



Şekil 2.8. Şişmiş hidrojeldaki suyun konumu (Tanrıverdi, 2007).

2.7. Çevresel Etkilere Duyarlı Hidrojeller

Uyarıcılara hassas hidrojeller, çevresel koşullardaki küçük değişimlere karşı fazla ve ani fiziksel ve kimyasal değişimler gösterebilen polimerler olarak tanımlanır. Böyle polimer sistemleri uyarıları kendilerine karşı işaret olarak algılar ve bu işareti tanımlayarak zincir konformasyonları değiştirerek karşılık verirler (Şekil 2.9).

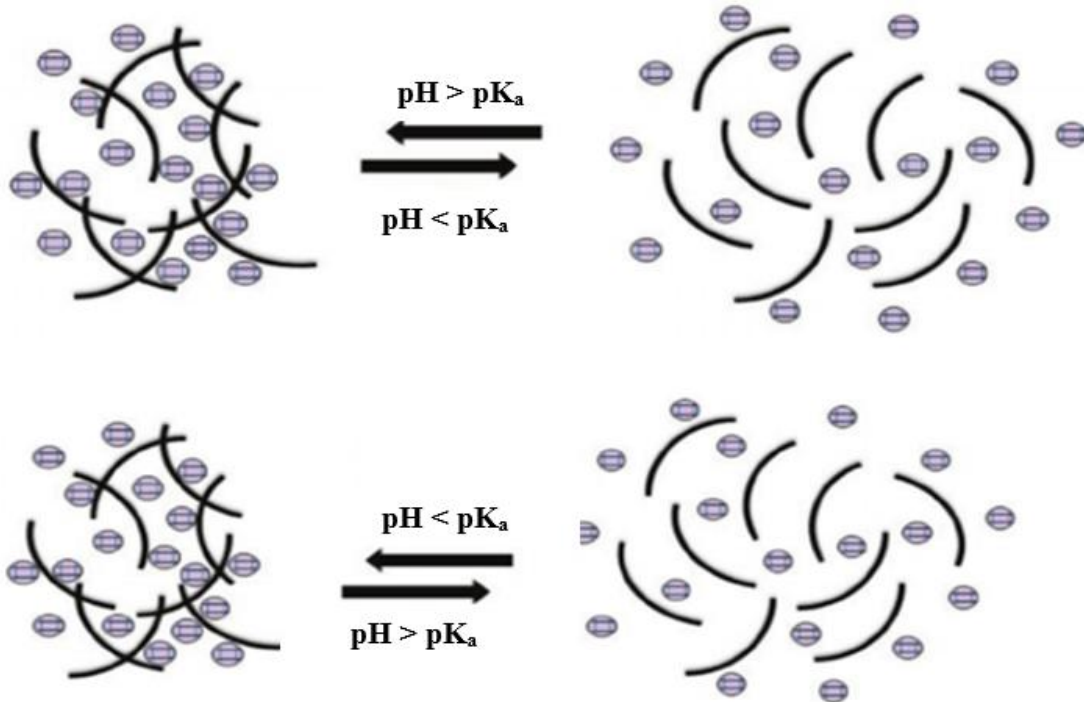


Şekil 2.9. Çevresel etkilere duyarlı hidrojelin şişme davranışı.

2.7.1. pH'a duyarlı hidrojeller

Bu jeller, yapılarında iyonik gruplar barındırır ve pH değişimlerine bağlı olarak proton alıp vererek şişme veya büzülme eğilimindedirler. Gövdesinde iyonlaşabilen gruplar içeren polimerler sulu sistemlerde polielektrolitleri oluşturur. pH değişikliklerine bağlı olarak çeşitli kombinasyonlar sergileyerek biyopolimerlerin yaygın özelliğidir. Bu polimerler, zayıf asit (karboksilik gibi) veya zayıf bazik (aminler gibi) gruplar içerir. Bu iyonlaşabilen gruplar, ortamın pH'ındaki değişikliklere yanıt olarak proton alır veya proton verir. Zayıf iyonize gruplara sahip olanlarda, iyonlaşma derecesi belirli pH seviyesine (pK_a olarak adlandırılan) ulaşıldığında belirgin bir değişim gösterir. Zincir içindeki bağlanma gruplarının net yükündeki hızlı değişim aynı zamanda polimer zincirinin hidrodinamik hacminde de neden olur (Şekil 2.10). Büzüşmüş bir durumdan genişlemiş bir duruma geçiş, ağ yapısının yükünü dengeleyen hareketli zıt iyonların oluşturduğu osmotik basınçla açıklanır. Hidrofobik hale getirilmiş pH duyarlı polimerlerde, yüklerden kaynaklanan itici

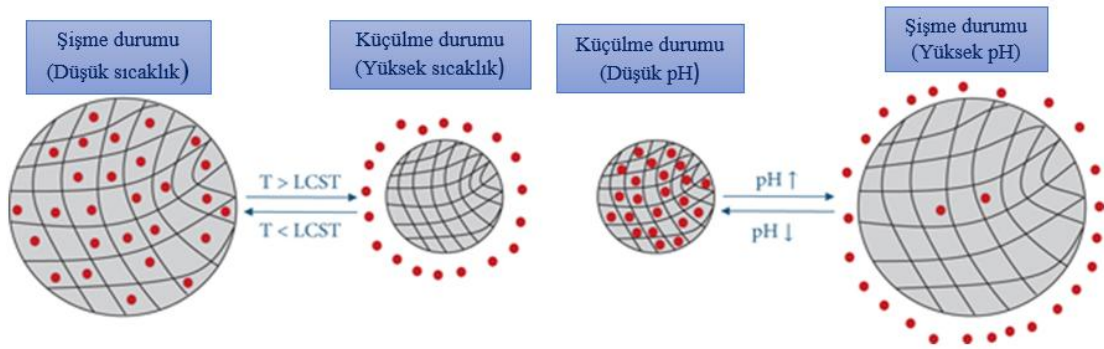
kuvvetler ile hidrofobik etkileşimler arasında ince bir durum bulunur. pH'a duyarlı polimer sistemlerinde, asılı gruplar yüksüz olduğunda belirgin büzülme reaksiyonu gözlemlenir. Bu reaksiyon mekanizması, protonlanmış gruptaki hidrojen ile diğer fonksiyonel gruptaki (oksijen gibi) elektronları veren atom arasında oluşan bir hidrojen bağı ile karakterizedir. pH'a duyarlı iki tür polielektrolit vardır; poliasitler ve polibazlar. pH'a duyarlı polimerler, pH 4.0~8.0 aralığında iyonlaşma veya deiyonlaşma gösteren zayıf poliasitlerden elde edilir. pH'a duyarlı poliasitler içinde en yaygın olarak bilinenler arasında poli(akrilik asit) (PAA) ve poli(metakrilik asit) (PMAA) bulunmaktadır. Polibazlar yüksek pH'da deprotonlanır ve daha sonra düşük pH'da nötralize edilir ve pozitif iyonize edilirler. Polibazlara örnek olarak PVP, poli[(*N,N*-dimetilamino)etil metakrilat] (PDMAEMA) ve poli[(*N,N*-dietilamino)etil metakrilat] (PDEAEMA) gösterilir. Bu örnek verilenler yan zincirlerin de amin grupları taşır ve asidik koşullarda proton kazanırken bazik koşullarda protonlarını salma durumuna geçerler.



Şekil 2.10. pH'a duyarlı hidrojellerin şişme davranışı (Chatterjee ve Hui, 2018).

2.7.2. Sıcaklığa duyarlı hidroojeller

Hidroojeller, sıcaklık değişimlerine yanıt olarak şekil veya hacimde geri dönüşümlü değişiklikler gösterirler. Bu hidroojeller, en düşük kritik çözelti sıcaklığının (LCST) altında şişme eğilimindedir, ancak yüksek sıcaklık içinde polimer ağı hidrofobik hale gelir ve büzülür. Hidroojeller, ilaç salınımı araştırmalarında uyarılara duyarlı hidrojel sistemleri içinde en çok çalışılan grubu oluşturur. Bu tip hidrojelde, polimer sisteminin bileşenlerinden birinin, çözücü ortamının sıcaklığına göre değişen çözünürlük özelliklerine sahip olması gerekir. Bir hidrojel oluşturmak için, jeli bileşenlerinin belirli bir sıcaklığın altında ya da üstünde çözünmemeleri gerekir. Bu sıcaklıklara sırasıyla LCST ve en yüksek kritik çözelti sıcaklığı (UCST) adı verilir. Bu, hidrojeldeki şişme ve büzülme özelliği, sıcaklık duyarlı hidroojellerin ilaç salım sistemlerinde kullanılmasına olanak tanır (Bromberg ve Ron, 1998). Sıcaklık duyarlı hidroojellere örnek olarak en yaygın kullanılanlardan biri, N-izopropilakrilamid polimerleri olan PNIPAM'dır. PNIPAM ile ilaç 25 °C'de jel matrisine dağılır. Bu jelinin LCST değeri 32°C'dir. Bu sıcaklığa yaklaşıldığında hidrojel küçülmeye başlar (Şekil 2.11). Vücut sıcaklığındaki suda ilaç jelden ayrılır ve jel büzülmeye başlar. Bunun tersine, hidrofobik ilaçlar LCST'nin üzerindeki jel yapısında tutulur ve LCST'nin altındaki bir sıcaklıkta dış ortama salınır. (Mohan vd., 2007).

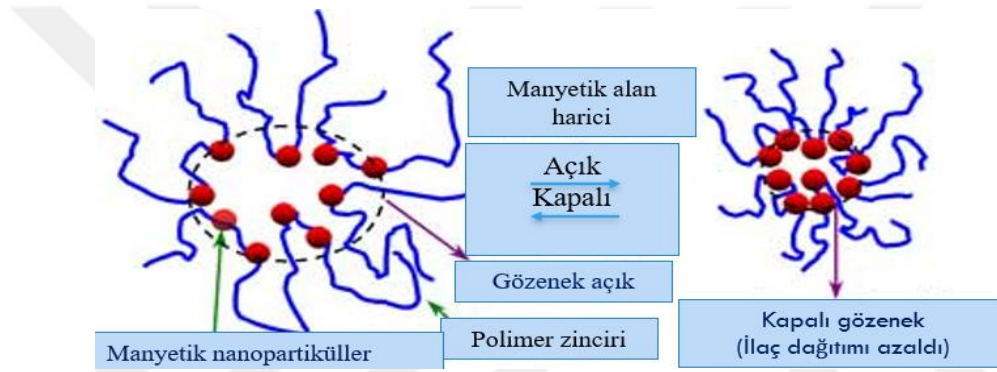


Şekil 2.11. Sıcaklık ve pH duyarlı hidroojellerin ilaç salım mekanizması(Li vd., 2021).

2.7.3 Elektriksel ve manyetik alana duyarlı hidroojeller

Bu polimerler, genellikle harici elektriksel veya manyetik uyarılara tepki verebilen özel hidroojellerden üretilir. Bu alana duyarlı olan hidroojeller ilaç salınım sistemleri ve yapay kas gibi biyolojik alanlarla alakalı tıbbi uygulamalarda önemli görülmektedir. Elektrik

akımına duyarlı hidrojeller genellikle polielektrolit temellidir ve bu özellikleriyle pH değişimlerine yanıt veren hidrojeller olarak bilinirler. Bu alana duyarlı hidrojeller elektriksel ve manyetik alana maruz kaldığı sürece şişme ve büzülme eğilimi gösterirler (Şekil 2.12). Bazı durumlarda hidrojelin bir tarafı şişme eğilimindeyken diğer tarafı büzülme eğiliminde olur; bu durum, hidrojeli bükülmesine neden olur (Çetin, 2006). Bazı jeller, elektriksel alan etkisi altında, içerdikleri iyonların hareket ederek ve sonrasında tekrar dağılması yoluyla tepki gösterirler. Elektriksel ve manyetik alana duyarlı hidrojeller de özgün bir monomer seçeneği olmaz. Bazı jeller, elektriksel alan etkisi altında, içerdikleri iyonların hareket ederek ve sonrasında tekrar dağılması yoluyla tepki gösterirler (Nagasawa vd., 2002).

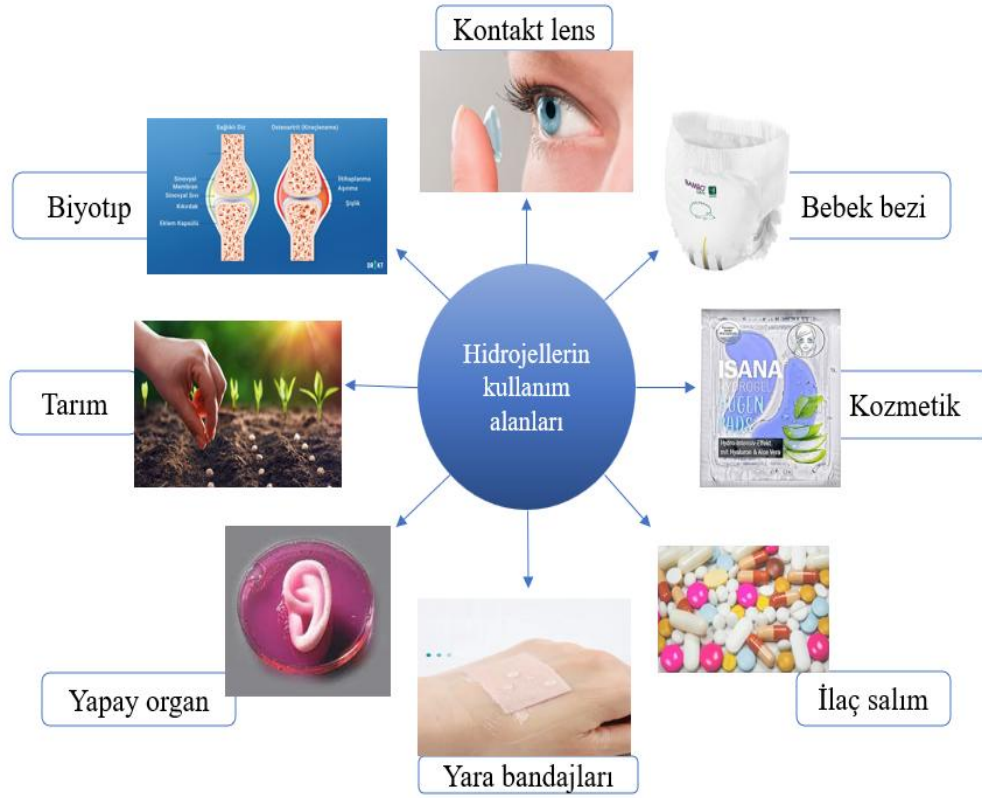


Şekil 2.12. Hidrojellerde manyetik alana duyarlı davranışların mekanizması(Li vd., 2021).

2.8. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Sulu ortamlarda mükemmel su tutma ve şişme özelliklerinden dolayı hidrojeller, biyoteknoloji, biyotıp, ilaç, tarım, veterinerlik, gıda endüstrisi, telekomünikasyon vb. gibi çeşitli alanlarda geniş bir uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliklere sahip bazı hidrojeller biyotıp, eczacılık ve veterinerlik gibi alanlarda kullanılmaktadır. Kontrollü salım sistemleri, yapay organ imalatı, kontakt lens imalatı, enzim yakalama sistemleri, ilaç dağıtım sistemleri, yapay kornealar, kemik hastalığı tedavi malzemeleri, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yara pansumanları/membran cerrahi iplikler vb. alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Şekil 2.13). Benzer birçok tıbbi uygulama da etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Üzüm, 2004). Hidrojeller, suyu tutma konusundaki yüksek yetenekleri sayesinde adsorpsiyon uygulamaları için ideal bir materyaldir. Bu özellikleri nedeniyle su arıtma, ağır metallerin ve boyaların uzaklaştırılması, tarımda gübre ve pestisitlerin kontrollü salımı, iyon değişim süreçleri, çözücü ekstraksiyon işlemleri, su içeren hastane atıklarının

yönetimi ve boyalar ile ağır metaller içeren endüstriyel atık suların izlenmesi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca, korozyonu önlemek için bazı telekomünikasyon alanlarında kullanılmaktadır (Karadağ vd., 2000). Süper absorplamaları ve basınç altında su bırakmaması nedeniyle hidrojelcer cerrahi tamponlar, sağlık alanında kullanılan peçeteler ve bebek bezleri malzemelerinde de kullanılmaktadır (Wu vd., 1992).



Şekil 2.13. Hidrojellerin kullanım alanları.

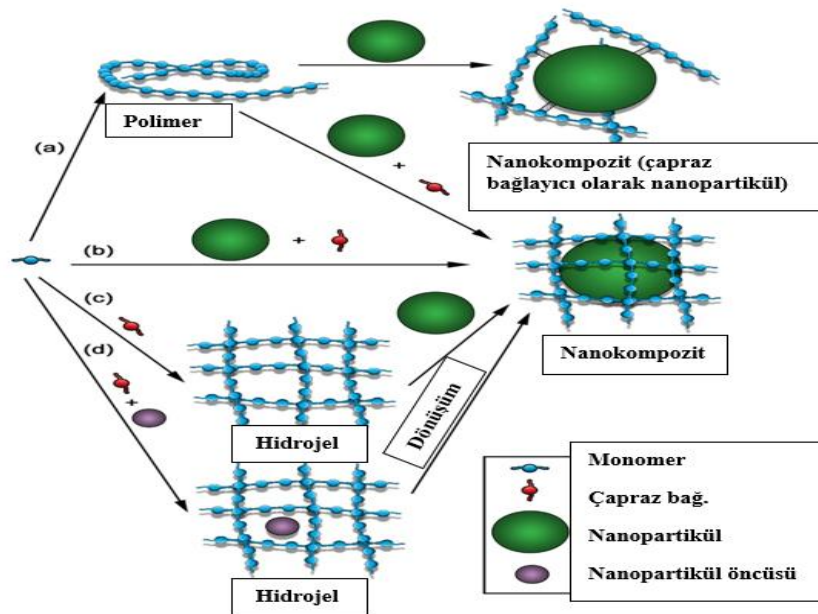
2.9. Hibrit Kompozit Malzemeler

Hibrit sistemlerden oluşan kompozit malzemeler, birden fazla polimeri tek bir üründe birleştiren yenilikçi bir teknolojidir. Bu teknoloji, genellikle uyumsuz olan en az iki farklı malzemenin birleşmesiyle, her iki bileşenin tek başına sağlayamayacağı belirli özellikleri tek bir polimerde bir araya getirme olanağı sunar. Farklı polimer türleri veya malzemelerin özelliklerini birleştirerek, daha üstün nitelikte yeni malzemelerin hızlı, verimli ve maliyet etkin yöntemlerle üretildiği kritik bir teknolojidir (Guyot vd., 2007). Hibrit kompozit malzemeler, mukavemet/ağırlık oranı, düşük maliyet ve üretim kolaylığının gerekli olduğu yerlerde kapsamlı bir mühendislik uygulamasına sahiptir. Hibrit kompozitler, çekme modülü, basınç dayanımı ve darbe dayanımı gibi özelliklerin bir arada sağlanabildiği

malzemelerdir. Son yıllarda hibrit kompozitler, verimlilikleri ve yüksek performanslarıyla dikkat çeken yapısal malzemeler olarak kabul görmüş ve kullanımları hızla yaygınlaşmıştır. Hibrit kompozitler genel olarak farklı lif türlerinin özelliklerinin bir kombinasyonunun elde edilmesi gerektiği zaman veya hem uzunlamasına hem de yanal mekanik performansların gerekli olduğu durumlarda kullanılır ve tercih edilir (Gururaja ve Rao, 2012).

2.10. Kompozit/nanokompozit Hidrojeller

Hidrojeller, pek çok faydalı özelliğe sahip olmasına karşın zayıf mekanik ve termal özellikler sergiler. Yapılan araştırmalara göre, nanomalzemelerin hidrojel matrisine entegre edilmesi, bu materyalin kimyasal, biyolojik, fiziksel ve elektriksel özelliklerini iyileştirerek hidrojellerin zayıf yönlerini giderir. Hidrojellerle kombine edilen nanopartikül türleri arasında polimerik, inorganik, seramik, karbon bazlı ve metal/metal oksit nanopartikülleri yer almaktadır. Nanopartiküllerin hidrojellere dahil edilmesi için kullanılan üç ana yöntem, monomerlerin polimerizasyonu sırasında nanopartiküllerin eklenmesi, bir prepolimere nanopartiküllerin ilave edilmesi ve mevcut bir polimere nanopartiküllerin entegrasyonu şeklinde sıralanabilir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Nanokompozit hidrojellerin elde edilmesi (Madduma-Bandarage vd., 2021).

Nanokompozit hidrojeller, şu yöntemlerle elde edilebilir: (a) polimer zincirleri, nanopartiküller veya çapraz bağlayıcılarla çapraz bağlanır; (b) nanopartiküller, çapraz

bağlayıcı ve monomerlerin varlığında kompozit yerinde üretilir; (c) nanopartiküller doğrudan hidrojele dahil edilir; (d) bir nanopartikül öncüsünün varlığında hidrojel üretilir ve ardından bu öncü nanopartiküllere dönüştürülür (Madduma-Bandarage vd., 2021).

2.11. Metal Nanopartikül Sentezi

Günümüzde, hemen her konuşma veya yazıda, nanometre mertebesinde, yani metrenin milyarda biri kadar küçük boyutlara sahip yeni malzemelerin üretim teknolojisi olan nanoteknoloji tanımlanmaktadır. Nanobilim, nanometre boyutlarındaki bu yeni davranışları kuantum teorisi ile anlamamıza yardımcı olurken; nanoteknoloji, yeni nanoyapılar tasarlayıp sentezlemeyi veya mevcut nanoyapılara olağanüstü özellikler kazandırarak bu özellikleri yenilikçi işlevlerde kullanmayı hedefler. Nanoteknoloji terimi, en az bir boyutu nanometre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ölçüsünde olan materyallerin üretilmesi, kullanımı ve bu materyalleri oluşturan atomların diğer materyallerle olan yapı ve özellik ilişkilerini tanımlamak için kullanılmaktadır.

Son yıllarda gerçekleştirilen uygulamalarla, nano yapılarla ilgili bilim ve teknoloji, belirgin bir araştırma alanı haline gelmiştir. Nano yapıları materyaller, atomik demetler, lamellar filmler, iplikli yapılar ve nano yapıları bir araya getirerek daha büyük boyutlu materyaller oluşturur. Materyallerin performansı, sahip oldukları özelliklere bağlıdır. Bu özellikler, sırasıyla; sentez sürecinin kinetiği ve termodinamiği ile belirlenen atomik yapı, bileşim, mikro yapı ve ara yüzeyle şekillenir. Özellikle son yıllarda gümüş, altın nanopartiküllerin sentezi önem kazanmıştır.

Gümüş nanopartiküller, UV-vis ışınlarıyla absorpsiyon, katalitik, elektriksel, optik ve biyosensör özellikleri nedeniyle dikkat çeken materyallerdir. Ayrıca gümüş, potansiyel bir antibakteriyel ajan olarak, içme sularındaki bakterilerin arıtılmasında ve sterilizasyon amaçlı kullanılmaktadır. Gümüş iyonları, insan hücrelerine zarar vermeden mikroorganizmaların solunum enzimlerini bozar ve bu şekilde onların ölümüne yol açar. Gümüşün antibakteriyel özelliklerinden faydalanan birçok uygulamada, gümüş nanopartikülleri veya kompozitler tercih edilmektedir (Bulut, 2007).

2.12. Lateks Sentezi

Lateks, Hevea kauçuk ağacının sütlü öz suyundan elde edilen doğal bir kauçuktur. Kauçuk ağacı tropik ortamlar da yetişmektedir. Ağaç gövdesinde V şeklinde bir oluk açmak için demir bıçak kullanılmakta ve oluktan akan süt (lateks) bir kapta toplanarak çeşitli işlemlerden geçirilerek ürünlere dönüştürülmektedir (Şekil 2.15). Ayrıca lateks, monomerler ve sentetik formlar oluşturmak üzere yüzey aktif madde emülsiyonları ile de polimerize edilebilir. Hevea lateksi tipik olarak ürün üretimi için en az bir tane olmak üzere iki adet ana ürünlere dönüştürme işlemi yapılır. Çok sıcak ortamlarda lateks yumuşar ve kurumaz. Soğuk ortamlarda kâğıdın içine nüfuz etmesi zorlaşır. Lateks kükürt ortamında daha iyi kuruma gerçekleştirir. Dönüşen ürünlerden birisi lateks sıvı halde diğeri ise kuru halde olan katı kauçuktur. Sıvı olan lateks konsantresinin hazır etmek için kendi içinde bulunan bir maddenin santrifüj yöntemi kullanılarak konsantre hazır hale getirilir. Bu malzeme ise hassas bir ana malzemedir. Birçok yöntemlerden ve işlemlerden geçirilerek ticari olarak kullanılan malzemeler üretilmektedir. Örnek olarak emzik, eldiven, balon gibi daha çeşit çeşit malzemelere ulaşılır. Kuru olan kauçuk ise, üretim şekli farklıdır. Lateks ilk olarak pıhtılaştırılır, küçük parçalar halinde bölünür ve ufalanır. Daha sonra yıkanıp kurutulma işlemi gerçekleştirilir. Kuru kauçuklar üretimden sonra çeşitli formlara dönüştürülür. Ana maddesi kuru kauçuk olan yapıştırıcılar, lastik, hortum gibi günlük kullanımda olan ticari farklı ürünler elde edilir (Ahi, 2019).



Şekil 2.15. Hevea ağacından elde edilen lateks suyu.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Doğal kauçuğun tarihini, gelişimini ve gelecekteki potansiyelini ele almaktadır. Doğal kauçuk (*Hevea brasiliensis* ağacının lateksinden elde edilir), Güney Amerika kökenli bir malzeme olup yerli halk tarafından yüzyıllardır bilinmektedir. Ancak, Avrupalılar bu malzemeyi 19. yüzyıla kadar pratik bir şekilde kullanamamıştır. 1839'da Goodyear'ın vulkanizasyonu keşfetmesiyle kauçuk endüstrisi hızla büyümüş ve 20. yüzyılda bisiklet ve otomobil endüstrilerinin gelişimiyle talep artmıştır. Sentetik kauçuk, düşük maliyetli petrol bazlı üretim avantajıyla doğal kauçuğa rakip olmuştur. Ancak, doğal kauçuk yenilenebilir bir kaynak olması, benzersiz elastikiyet özellikleri ve çevre dostu yapısıyla önemini korumaktadır. Günümüzde doğal kauçuk üretimi, küçük ölçekli çiftçiler tarafından yapılmaktadır ve bu durum birçok gelişmekte olan ülkenin ekonomisi için önemli bir rol oynamaktadır. Doğal kauçuk endüstrisi, enerji tasarrufu ve çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük avantajlar sunmaktadır. Artan talebi karşılamak için üretim süreçlerinde teknolojik iyileştirmeler yapılmakta, fiyatların ve arzın istikrarlı kalması için uluslararası anlaşmalar yürürlüğe konulmaktadır. Bu gelişmeler, doğal kauçuk endüstrisinin gelecekteki büyüme ve sürdürülebilirlik potansiyelini güçlendirmektedir (Hurley, 1981).

Poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA), biyomedikal uygulamalarda yaygın kullanılan, biyouyumlu, şeffaf ve hidrofilik bir polimerdir. İlk olarak yumuşak hidrojel kontakt lenslerin üretiminde kullanılan PHEMA, günümüzde yara iyileştirme, kemik doku rejenerasyonu ve kanser tedavisi gibi birçok alanda uygulanmaktadır. Kontakt lenslerde, oksijen geçirgenliği ve esnekliği sayesinde hem görme düzeltme hem de ilaç salımı için idealdir. Yara iyileştirme uygulamalarında ise antibakteriyel özellikler kazandırmak için gümüş nanoparçacıklarla birleştirilebilir. Kanser tedavisinde, ilaç taşıyıcı olarak pasif ve hedefe yönelik sistemlerde kullanılabilir. Ancak, PHEMA'nın biyolojik olarak parçalanamaması ve doğal antimikrobiyal özelliklere sahip olmaması, bazı sınırlamalar yaratmaktadır. Bu sorunlar, çapraz bağlayıcılar ve diğer biyomalzemelerle kombinasyonlar yoluyla çözülebilmektedir. Özelleştirilebilir yapısı ve geniş kullanım alanlarıyla PHEMA'nın biyomedikal alandaki geleceği oldukça umut vericidir (Zare vd., 2021).

Doğal kauçuk lateksi (NR) ve PHEMA arasında graft kopolimerizasyonu ile üretilen membranların su-aseton karışımlarını ayırmadaki performansını incelemektedir.

PHEMA'nın hidrofilik yapısı, su molekülleriyle etkileşim kurarak membranın suyu tercih etmesini sağlarken, NR'nin hidrofobik özelliği membranın şişmesini sınırlandırıp ve yapısal bütünlüğünü korumaktadır. Membranların şişme davranışları, farklı su-aseton karışımlarıyla test edilmiş ve maksimum şişmenin belirli bir karışım oranında gerçekleştiği görülmüştür. Membranlar su moleküllerini daha fazla emerek suyu seçici şekilde geçirmiştir. Su akısı, PHEMA oranı arttıkça yükselirken, aseton akısı azalmıştır. Sıcaklık artışı, membranın toplam geçirgenliğini artırdığı ve suyun membran boyunca hareket etmesini daha kolay hale getirmiştir. Sonuç olarak, NR ve PHEMA'nın birlikte kullanımı, su-aseton karışımlarını etkili bir şekilde ayıran pervaporasyon membranlarının geliştirilmesi için umut vadeden bir yöntemdir (Amnuaypanich ve Ratpolsan, 2009).

PHEMA bazlı ince hidrojel filmlerin biyomedikal uygulamalardaki potansiyeli incelenmiş, altın kaplı kuvars kristaller üzerine elektrokimyasal yöntemlerle PHEMA ve çapraz bağlayıcı içeren PHEMA (PHEMA-EGDMA) filmleri sentezlenmiştir. Elektrosentez sırasında voltametrik döngü sayısı ve çapraz bağlayıcının varlığı gibi parametreler kontrol edilerek film kalınlığı, yüzey morfolojisi ve su tutma kapasiteleri üzerinde değişiklikler yapılmıştır. Bu filmler, özellikle biyomedikal cihazlar için yüzey kaplaması olarak dikkat çekmektedir. Çapraz bağlayıcı kullanımı, PHEMA-EGDMA filmlerinin daha kompakt bir yapı sergilemesine ve yüzey pürüzlülüğünün azalmasına yol açmıştır. Testler, PHEMA ve PHEMA-EGDMA filmlerinin hücre yapışması ve büyümesi için uygun yüzeyler sunduğunu ortaya koymuştur. Çalışmalar, çapraz bağlayıcı içermeyen PHEMA filmlerinin daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğunu, buna karşın çapraz bağlayıcı içeren filmlerin daha düşük su içeriği gösterdiğini ve daha yavaş şiştiğini ortaya koymuştur. Sonuç olarak, PHEMA bazlı ince hidrojel filmlerin biyoyumlu özellikleri ve yüzey modifikasyonlarının kolayca yapılabilir olması, bu malzemeleri ilaç salımı, doku mühendisliği ve biyosensörler gibi biyomedikal uygulamalar için umut verici bir seçenek haline getirmektedir. Çalışma, bu tür filmlerin, özelliklerinin kontrol edilebilmesi sayesinde farklı biyomedikal cihazlarda kullanılabileceğini göstermektedir (De Giglio vd., 2011).

PHEMA bazlı hidrojellerin tribolojik özelliklerini ve yapay eklem kıkırdığı olarak kullanılma potansiyelini incelenmektedir. PHEMA, biyoyumluluğu, yumuşaklığı ve düşük sürtünme katsayısıyla dikkat çeken bir malzemedir. Çalışmada, farklı çapraz bağlayıcı oranları ve polimer karışımları kullanılarak hazırlanan hidrojellerin sürtünme ve aşınma davranışları test edilmiştir. Sonuçlar, çapraz bağlama yoğunluğunun arttıkça hidrojellerin su

tutma kapasitesinin azaldığını, ancak sertlik ve aşınma direncinin arttığını göstermiştir. Daha az çapraz bağlanmış hidrojellerde ana aşınma mekanizması yapışma iken, daha yüksek çapraz bağlanmış hidrojellerde aşınma mekanizması abrazyona dönüşmüştür. Ayrıca, sürtünme katsayısının, kayma hızına ve temas basıncına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Bu bulgular, PHEMA bazlı hidrojellerin yapay eklem kıkırdağı uygulamaları için umut verici bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır (Bavaresco vd., 2008).

Hidrojellerin fizikokimyasal özellikleri ile biyolojik tepkiler üzerindeki etkilerini inceleyerek, biyomedikal uygulamalardaki potansiyellerini kapsamlı bir şekilde gösterilmiştir. Hidrojeller, yüksek su içeriği ve üç boyutlu yapılarıyla dikkat çeken polimerik malzemelerdir. Gözenek boyutu, sertlik, visko elastik özellikler ve biyolojik uyumluluk gibi özellikler, kullanılan malzemenin türüne (doğal veya sentetik), çapraz bağlama yöntemlerine (kimyasal veya fiziksel) ve üretim tekniklerine (elektrospinning, biyobaskı, mikroakışkan teknolojisi gibi) bağlı olarak özelleştirilebilir hidrojeller, doğal (kolajen, jelatin, hyaluronik asit) veya sentetik (polietilen glikol, poliakrilamid) malzemelerden yapılabilir. Doğal hidrojeller biyoyumlu ve biyobozunabilir olmalarına rağmen mekanik olarak zayıfken, sentetik hidrojeller daha dayanıklı fakat biyolojik aktivite açısından sınırlıdır. Hidrojeller, biyomedikal uygulamalarda büyük bir potansiyel taşımaktadır. Hücre-hidrojel etkileşimleri üzerine yapılan araştırmalar, bu malzemelerin daha etkin ve özelleştirilmiş tasarımlarına yol açmaktadır. Gelecekte, hidrojellerin özelliklerini daha iyi anlamak ve klinik dönüşümlerini hızlandırmak için multidisipliner çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Cao vd., 2021).

Su bazlı PHEMA hidrojellerinin sentezi, karakterizasyonu ve kontrollü ilaç salım sistemlerindeki potansiyelleri incelenmiştir. Fotopolimerizasyon yöntemiyle farklı monomer, çapraz bağlayıcı ve fotobaşlatıcı oranları kullanılarak üretilen hidrojeller, biyoyumlu yapıları sayesinde kontrollü ilaç taşıma sistemleri için ideal bir platform sunmuştur. Hidrojellerin şişme davranışları pH 7,4 ve 1,2 tampon çözeltilerinde analiz edilmiş, asidik ortamda (pH 1,2) ilaç salım hızının nötr ortama (pH 7,4) göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Gentamisin ile yüklenen hidrojeller, *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı etkin bir antibakteriyel aktivite göstermiş ve ilaç salımı sırasında biyoyumluluklarını korumuştur. Dinamik şişme oranlarının monomer oranına bağlı olarak azaldığı, ancak mekanik dayanıklılığın arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar,

PHEMA hidrojjellerinin hem ilaç salımı hem de antibakteriyel tedavi sistemlerinde umut vadeden bir materyal olduğunu ortaya koymaktadır (Ayhan ve Ayhan, 2018).

Toksik organik kirleticilerin arıtılmasında yenilikçi bir yaklaşım olarak gümüş nanoparçacıklarla desteklenen küresel kovalent organik ereve (SCOF) yapılarının tasarımı ve uygulamasını ele alınmıştır. SCOF, büyük yüzey alanı ve bazık bağlanma bölgesi sayesinde gümüş iyonlarının homojen bir şekilde dağılıp küçük gümüş nanopartiküller oluşturmasını sağlamaktadır. Bu yapılar, güçlü katalitik aktivite sergileyerek organik kirleticilerin, özellikle 4-nitrofenol (4-NF) gibi toksik bileşiklerin indirgenmesi için ideal bir platform sunmuştur. 4-NF'nin 4-aminofenol (4-AF) dönüşüm süreci, %99'dan fazla verimlilikle ve 2000 L/m²/saat gibi yüksek akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. SCOF yapılarının yüksek kimyasal stabilitesi ve geniş yüzey alanı, elektron transferini kolaylaştırarak reaksiyon hızını artırmıştı. Çalışma, SCOF'lerin ileri katalitik teknolojilerdeki rolünü artırarak çevreye duyarlı bir çözüm sağlama açısından önemli bir adım olarak değerlendirilmektedir (N. Wang vd., 2021).

4-NF'nin 4-AF'ye indirgenmesi sürecine odaklanarak, reaksiyonun mekanizmasını yorumlanarak açıklanmaya çalışılmıştır. Gümüş nanoparçacıklar kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonun, sulu zeltide NaBH₄ ile birlikte katalitik indirgeme yoluyla ilerlediği tespit edilmiştir. Araştırmada, 4- NF'nin nitrozo ara ürününe (4-NO) dönüştüğü, ardından bu ara ürünün 4-AF'ye indirgenmesiyle reaksiyonun tamamlandığı gösterilmiştir. Çalışma, reaksiyon sırasında çözeltideki çözünmüş oksijenin hem ara ürünleri oksitleyerek hem de katalizör yüzeyini yeniden okside ederek reaksiyon hızını etkilediğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, reaksiyonun başındaki "indüksiyon dönemi"nin, çözeltideki çözünmüş oksijenin kritik bir değerin altına düşene kadar tüketilmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu bulgular, 4-NF'nin indirgenmesi sırasında ara ürünlerin oluşumunu ve reaksiyonun dinamiklerini detaylı şekilde açıklayan bir kinetik model sunmaktadır. Araştırma, literatürdeki mevcut teorilere yeni bir perspektif kazandırarak, 4-NF'nin indirgenmesinin katalitik bir model reaksiyon olarak kullanımını daha iyi anlamamıza olanak sağlamaktadır. Çalışma, bu reaksiyonun katalitik sistemlerin değerlendirilmesindeki önemini vurgulamaktadır (Strachan vd., 2020).

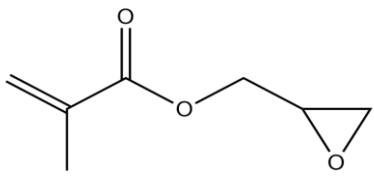
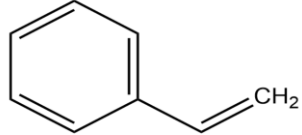
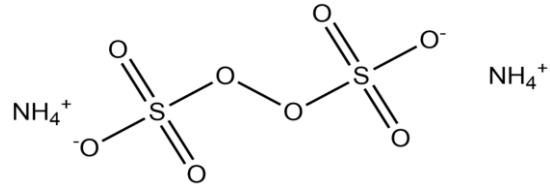
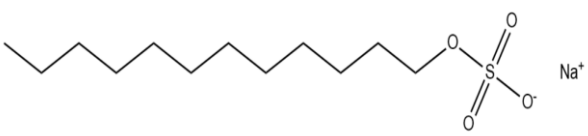
4. MATERİYAL VE YÖNTEM

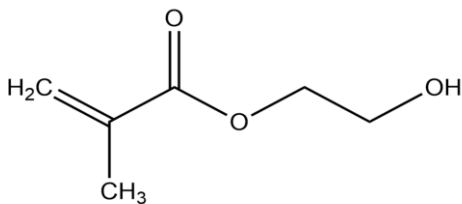
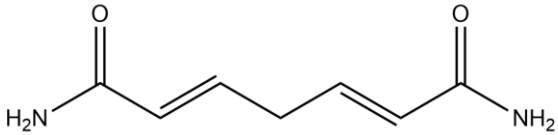
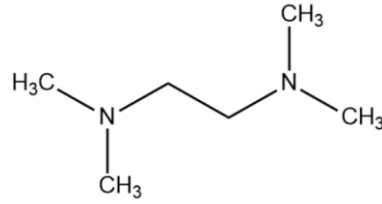
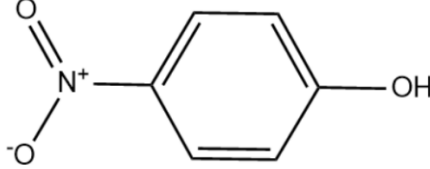
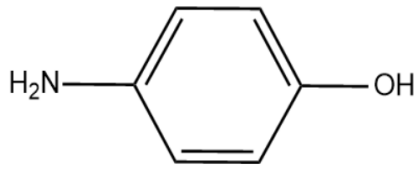
4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan kimyasallar

Deneyler boyunca kullanılan kimyasalların molekül formülleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. PSGMA lateks ve PHEMA hidrojel sentezinde kullanılan kimyasalların molekül formülleri.

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Kimyasal Açık Formülü
GMA	$C_7H_{10}O_3$	
Stiren	C_8H_8	
APS	$(NH_4)_2S_2O_8$	
SDS	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	

HEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
MBA	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	
TEMED	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$	
4-NF	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	
4-AF	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3$	

Poli(stiren-glisidil metakrilat) (PSGMA) lateksi emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile 60°C’ de sentezlenmiştir. Glisidil metakrilat (GMA, %97, Aldrich), stiren (S, %99, Aldrich) monomerleri kullanılmadan önce inhibitörün uzaklaştırılması için bazik alümina (Mesh, 150, Aldrich) kolondan geçirilmiştir. Yüzey aktif madde (stabilizör) olarak sodyum dodesil sülfat (SDS, %97, Merck) başlatıcı olarak ise amonyum persülfat (APS, %98, Merck) kullanılmıştır.

Poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) hidrojel sentezi gerçekleştirilmiştir. Monomer olarak 2-hidroksietil metakrilat (HEMA, %97, Aldrich), başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS, %98, Merck), çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbis(akrilamid)

(MBA, %99, Aldrich) ve katalizör olarak *N,N,N',N'*-tetrametil etilendiamin (TEMED, %99, Aldrich) kullanılmıştır. HEMA monomeri kullanılmadan önce bazik alümina (Mesh, 150, Aldrich) kolondan geçirilmiştir.

Son olarak elde edilen PSGMA lateks, hidrojinin sentez aşamasında ortama ilave edilerek hibrit hidrojel (PHEMA-PSGMA) sentezi gerçekleştirilmiştir.

Gümüş nitrat (AgNO_3 , %99, Aldrich) kullanılarak PHEMA hidroجلي ve PHEMA-PSGMA hibrit hidroجلي bünyelerinde Ag nanopartikül sentezi gerçekleştirilmiştir. Ag metal nanopartikül yüklü jelleri elde etmek için sodyum borhidrür (NaBH_4 , %98, Aldrich) çözeltisi ile indirgeme yapılmıştır. Ag metal yüklemesi yapıldıktan sonra NaBH_4 ile indirgenen PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojeline katalitik aktivite çalışması yapılmıştır. Ag nanopartikül yüklü PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel 4-nitrofenol'ün (4-NF, %99, Aldrich) 4-aminofenole' (4-AF, %98, Aldrich) indirgeme tepkimesinde katalizör olarak kullanılmıştır.

4.1.2. Karakterizasyonda kullanılan cihazlar

Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA): Hidrojellerin termal karakterizasyonu Seiko Instruments (SII)/ EXSTAR6000 model TG/DTA cihazı ile yapılmıştır. Sıcaklık artışı ile kütle kaybını ve kalan madde miktarını belirlemek için karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Analiz, 15 °C/dk sıcaklık artış hızıyla ve 30-700 °C aralığında, 200 mL/dk akış hızında N_2 gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

UV-Vis Spektrofotometre (UV-Vis): Ag nanopartikül içeren hidrojjellerin 4-NF'ü 4-AF'e indirgeme çalışmalarında kullanılmıştır. Ölçümler 250-500 nm dalga boyu aralığında ve 25 °C sıcaklıkta, Perkin Elmer Lambda 35 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Fourier Dönüşümü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR): Sentezlenen polimerlerin yapı ve gruplarının analizleri Bruker Tensor FTIR spektrofotometresi cihazında bakılmıştır. KBr pellet ile 4000-400 cm^{-1} spektral aralığında spektrumlar OPUS format düzeniyle kaydedilmiştir.

Zeta Potansiyometre (ZP): Sentezlenen PSGMA lateksinin partikül çapı ve boyut dağılımı (PDI) oda sıcaklığında üç tekrarlı şekilde Malvern Zetasizer NanoZ cihazı ile belirlenmiştir.

Liyofilizatör (Freeze dryer): Sentezlenen jeller Christ Alpha 2-4 LSC marka kurutucu cihaz kullanılarak 24 saat kurutulmuştur.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Hidrojellerin SEM görüntüleri HİTACHI REGULUS 8230 FE-SEM cihazı ile alınmıştır. Hidrojellerin yüzeyini tarayarak odaklanmış bir elektron demeti kullanan elektron mikroskobu türüdür.

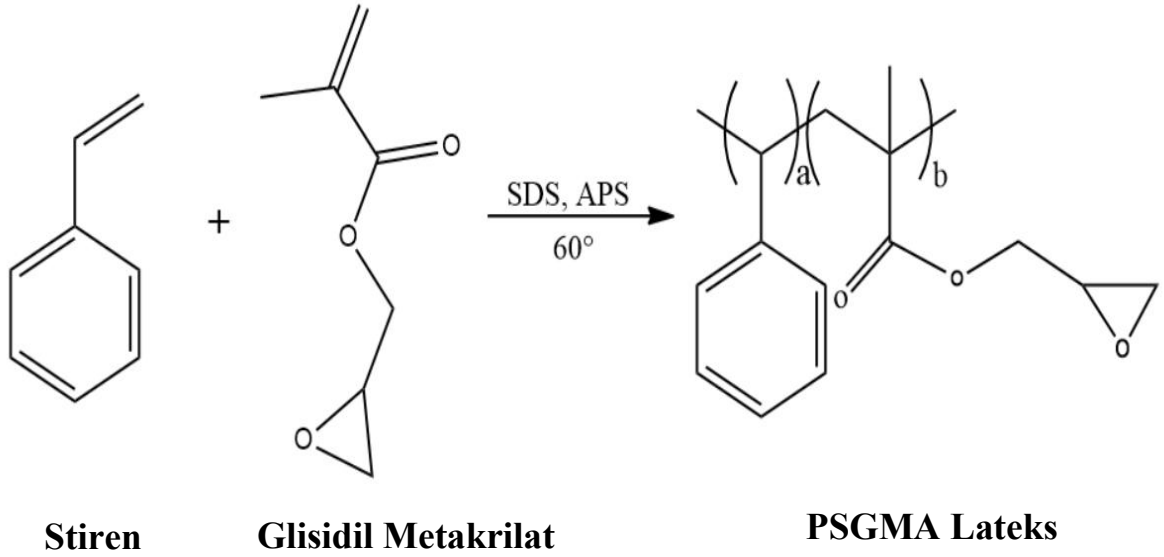
4.2. Yöntem

4.2.1. Poli(stiren-glisidil metakrilat) lateks sentezi

Poli(stiren-glisidil metakrilat) (PSGMA) lateksinin sentezi emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. İlk olarak çözelti için uygun olan 50 ml'lik ana reaksiyon balonuna 0,02 g (0,07 mmol) SDS tartılıp üzerine 18 mL su ilave edilip ana reaksiyon balonu hazır hale getirilmiştir. Sonrasında 20 mL hacimde olan cam şişeye ilk olarak 1,5 mL (13 mmol) stiren ve üstüne 1,5 mL (11 mmol) GMA monomeri karışımı eklenip hazırlanmıştır. Bir başka cam şişeye 0,3 g (1,31 mmol) APS ve üstüne 2 mL su ilave edilip başlatıcı çözeltisi hazır hale getirilmiştir. SDS inert bir ortam sağlamak amacıyla azotlanmış ve 20 dk süresince 400 rpm devirde karıştırılmıştır. Stiren ve GMA monomeleri inert ortamda olan ana reaksiyon balonuna kanula yardımıyla transfer edilerek aktarım tamamlanmıştır. Yağ banyosu hazırlanmış ve sıcaklığı 60°C sıcaklığa ulaştığında ise reaksiyon ortamına hazırlanan APS çözeltisi kanula yardımıyla ilave edilip 10 dk boyunca azotlama işlemi devam ettirilmiştir. Ana reaksiyon balonundaki çözelti 400 rpm de 24 saat boyunca karıştırılarak reaksiyon sürdürülmüştür. Reaksiyon tamamlandığında sentezlenen PSGMA lateks partikülleri nanometre ölçeğinde olduğundan lateksin kıvamı ve görünümü süte benzer şekilde olmuştur (Şekil 4.1). PSGMA lateks sentezinin reaksiyonu Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Lateks dispersiyonu dijital görüntüsü.

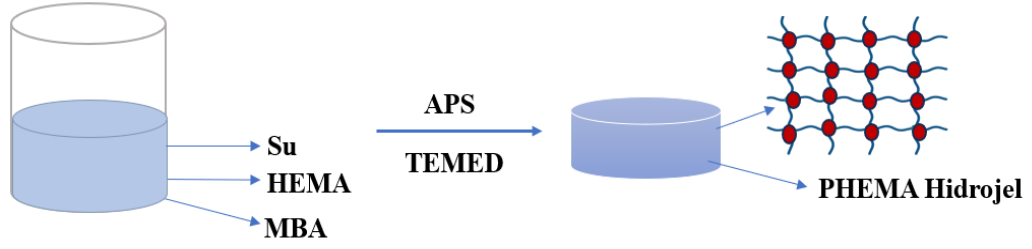


Şekil 4.2. PSGMA lateks sentez reaksiyonu.

4.2.2. PHEMA hidrojel sentezi

İlk olarak 20 mL şişeye 0,1363 g (0,60 mmol) APS tartılmış ve üstüne 1,5 mL su ilave edilerek APS çözeltisi hazırlanmıştır. Başka şişede 0,0090 g (0,058 mmol) MBA'ya (çapraz bağlayıcı) 0,5 mL su ilave edilip vorteks ile karıştırılmıştır. 2 mL (16 mmol) HEMA monomerinin üstüne sırasıyla ilk olarak MBA çözeltisi ardından APS çözeltisi eklenip karıştırılmıştır. Bu karışımının üstüne en son katalizör görevi gören 25 µL TEMED hızlı bir şekilde çözeltiye eklenmiştir. Son olarak hazırlanan çözelti uygun kalıba aktarılarak üstü

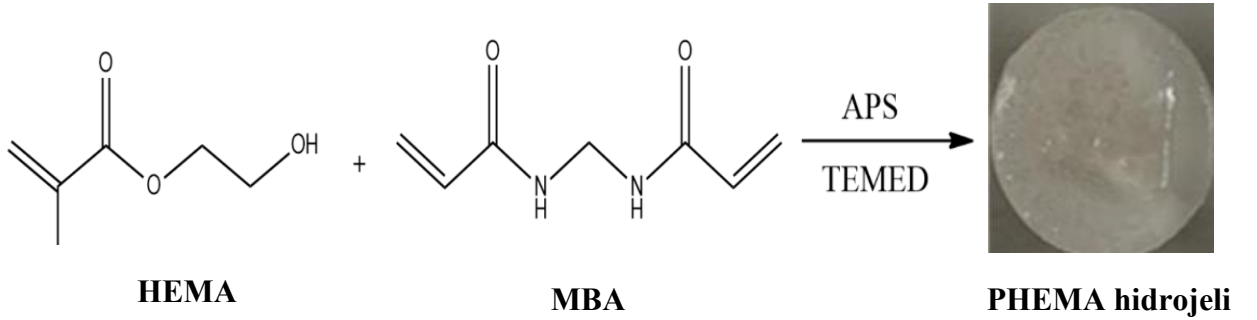
kapakla kapatılmış ve oda sıcaklığında bekletilmiştir. 20 dk sonrasında tam olarak hidrojel oluşumu gerçekleşmiştir. PHEMA hidrojel sentezinin şematik görünümü Şekil 4.3’de verilmiştir. Kalıptan çıkarılan jeller reaksiyona girmeyen kimyasalları uzaklaştırmak için 3 gün boyunca su ile yıkanmıştır (Şekil 4.4). PHEMA hidrojelinin sentez reaksiyonu Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.3. PHEMA hidrojel sentezinin şematik görünümü.



Şekil 4.4. PHEMA hidrojelinin dijital görüntüsü.



Şekil 4.5. PHEMA hidrojelinin sentez reaksiyonu.

4.2.3. PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel sentezi

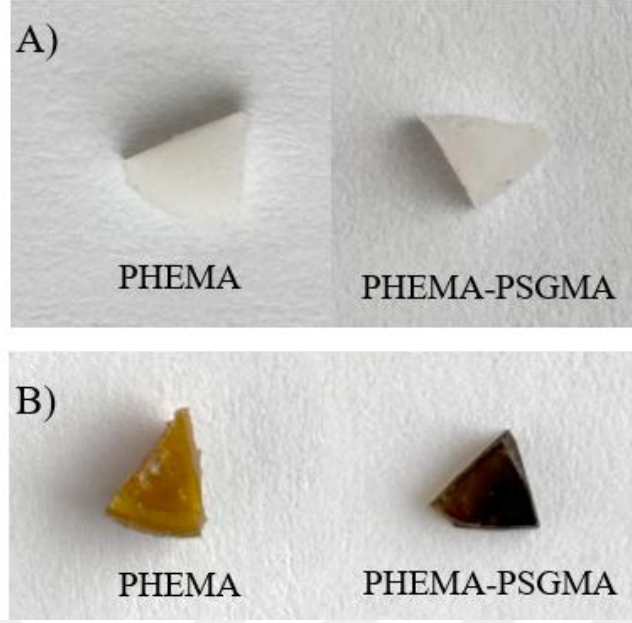
Hibrit hidrojel olarak PHEMA-PSGMA lateks hibrit hidrojel sentezlenmiştir. PHEMA-PSGMA lateks hibrit hidrojel sentezi, PHEMA hidrojel sentezine benzer şekilde yapılmıştır. Ancak farklı olarak TEMED ilavesi yapılmadan hemen önce reaksiyon ortamına 20 μ L PSGMA lateks ilave edilmiştir. PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelin dijital görüntüsü Şekil 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.6. PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel dijital görüntüsü.

4.2.4. PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel bünyesinde Ag nanopartikül sentezi

0,1 M AgNO_3 stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ag'nin ışık geçirgenliğinden dolayı ışık geçirmeyen balon jodede muhafaza edilmiştir. Stok çözeltiden 3 mL alınıp uygun hacimli cam şişeye aktarılmıştır. Daha sonra ayrı ayrı PHEMA hidrojeli ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojeli AgNO_3 çözeltisine atılmıştır. Çözeltileri ışıktan koruma amacıyla şişeler alüminyum folyaya sarılmıştır. Hazırlanan şişeler 1 gün boyunca dönen silindire (roller) koyulmuş ve yükleme gerçekleştirilmiştir. 1 gün sonra jeller çözelti ortamından alınmış ve çift distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Başka bir hacmi 10 ml olan balon jodeye 0,01 M NaBH_4 çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiden 5 mL alınıp başka cam şişelere koyulmuştur. İçine jeller atılmıştır. Şişeler NaBH_4 çözeltisi içerisinde gümüş iyonlarının gümüş metal indirgeme reaksiyonu gerçekleştirmek için 1 gün boyunca dönen silindirde tutulmuştur. Daha sonra bu çözelti içinden jeller alınıp çift distile su ile birkaç kez yıkanmış ve reaksiyona girmeyen kimyasallardan arındırılmıştır. Sonuçta Ag nanometal yüklü hidrojjeller sentezlenmiş ve bu hidrojjeller 50 °C etüvde 2 gün boyunca kurutulmuştur. Sentez başarıyla tamamlanmış olup jellerdeki renk değişimi şu şekilde olmuştur: AgNO_3 çözeltisinde bekletilen PHEMA hidrojeli önce şeffaf daha sonra NaBH_4 indirgemeyle sarımsı rengine dönmüştür. Aynı şekilde AgNO_3 çözeltisinde bekletilen PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelde şeffaf olurken daha sonra NaBH_4 ile indirgeme sonrası kahve siyah rene dönüştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.7).

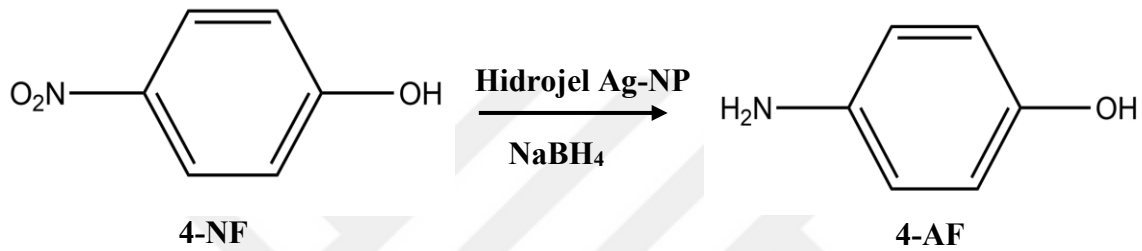


Şekil 4.7. A) AgNO_3 çözeltisinde bekletilen jeller ve B) NaBH_4 çözeltisinde indirgenen jeller.

4.2.5. Gümüş nanopartikül yüklü hidrojellerin katalitik aktivite çalışmaları

Günümüzde ciddi su kirliliği ve su kaynaklarının azalması, zararlı etkiler doğurmuş ve insan yaşamını tehdit eden bir sorun haline gelmiştir. Zararlı toksinler ve kimyasal bileşikler arasında yer alan 4-NF, baskı, tekstil, petrokimya ve ilaç endüstrilerinin atık sularında yaygın olarak bulunmaktadır. Yüksek çözünürlüğü ve kimyasal stabilitesi nedeniyle 4-NF'nin atık sudan uzaklaştırılması büyük bir zorluk olarak karşımıza çıkmaktadır. 4-NF, çevrede ciddi ekolojik problemlere neden olmasının yanı sıra, insanlar ve vahşi yaşam üzerinde kanserojen etkiler ve ciddi tahribatlar yaratabilmektedir. 4-NF'nin parçalanması için kullanılan çeşitli arıtma teknolojileri mevcuttur. Ancak, bu yöntemlerin pratikte bazı sınırlamaları bulunmaktadır; örneğin, çok sert pH koşulları, ikinci olarak yeniden kirlilik oluşturma riski veya yüksek arıtma maliyetleri gibi. Maksimum sentetik verimlilik ve minimum atık üretimi ile çevre koruma standartlarını karşılamak amacıyla, 4-NF'nin 4-AF'ye kimyasal indirgenmesinin organik atıkları etkili bir şekilde dönüştürebileceği ve arıtma sürecine katkı sağlayabileceği gösterilmiştir. Bu yöntem, basit, maliyetsiz ve kolay uygulanabilir olmasıyla dikkat çekmektedir. En önemlisi, 4-NF, yan ürün oluşmaksızın tamamen 4-AF'ye dönüştürülebildiği görülmüştür (Şekil 4.8). 4-AF,

korozyon inhibitörleri, yağlayıcılar, ateş düşürücü ve ağrı kesiciler gibi çeşitli alanlarda parçalanması için kullanılan çeşitli arıtma teknolojileri mevcuttur. (Yang vd., 2020). NaBH_4 ile kombine edilen gümüş metal nanopartiküllerinin katalitik miktarları, aromatik nitro bileşiklerinin sulu ortamda etkin bir şekilde aminlere indirgenmesini sağlar (Pradhan vd., 2002). 4-NF indirgenmeleri, reaksiyonun UV-görünür spektroskopi ile izlenerek kinetik parametrelerin kolayca ölçülebilmesi nedeniyle genel olarak kabul görmüş bir model katalitik reaksiyon olarak değerlendirilmektedir (Das ve Das, 2022).



Şekil 4.8. 4-NF'nin 4-AF'e indirgenme reaksiyonu.

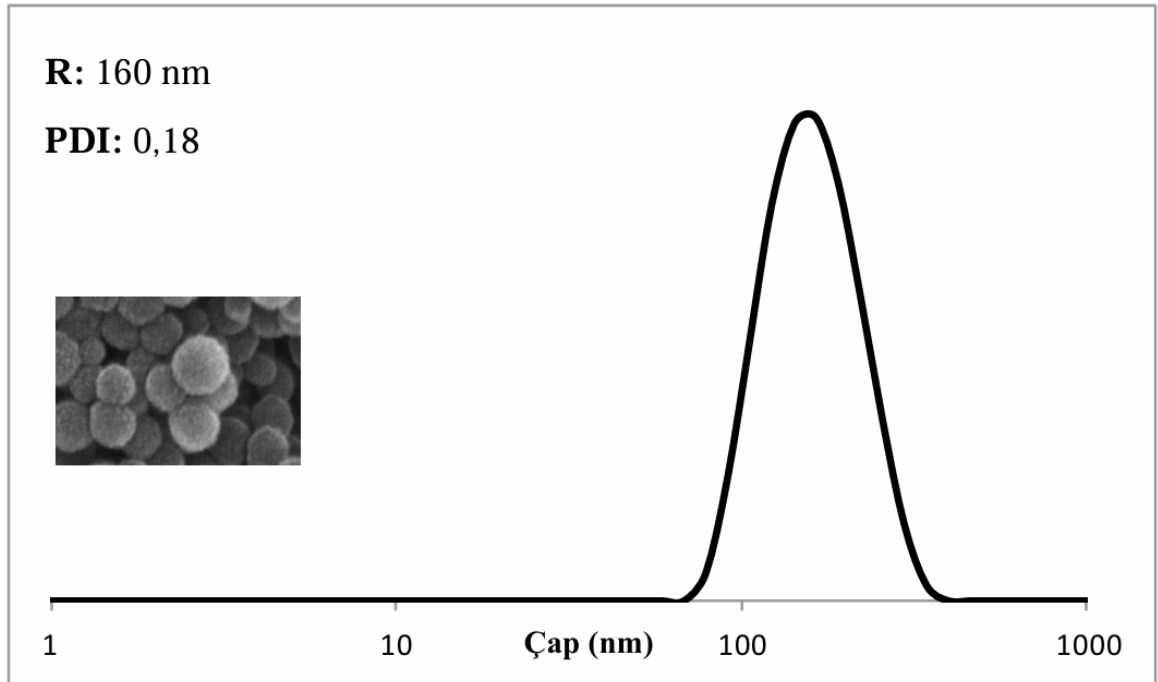
Deneysel olarak ilk 0,0008 g (1,15 mmol) 4-NF çözeltisi 5 mL suda çözölmüştür ve 4-NF çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra 9,5 mg (0,250 mmol) NaBH_4 2 mL suda çözölmekle 0,05 M çözelti hazırlanmıştır. Katalitik çalışma için UV küvetlerine bu çözeltielerden koyulmuştur. UV küvetine ise 500 μL NaBH_4 , 2 mL su ve üstüne 100 μL 4-NF çözeltisi eklenerek küvet karıştırılmıştır. Bu karışımın üzerine 0,0273 g PHEMA-Ag hidrojel ve 0,0270 g PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojel ilave edilmiştir. Belli sürelerde UV-vis spektrofotometre cihazında 250-500 nm arasında dalga boyunda ölçümler alınarak spektrumlar kaydedilmiştir. Bu işlem sırasında 4-NF'ye ait olan 400 nm dalga boyundaki pikin absorbansında düşüş, 4-AF'ye ait olan 300 nm dalga boyundaki pikin absorbansında artış görölmüştür. Bu çalışma hem PHEMA-Ag hidrojeli hem de PHEMA-PSGMA-Ag hidrojeli içinde gerçekleştirilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

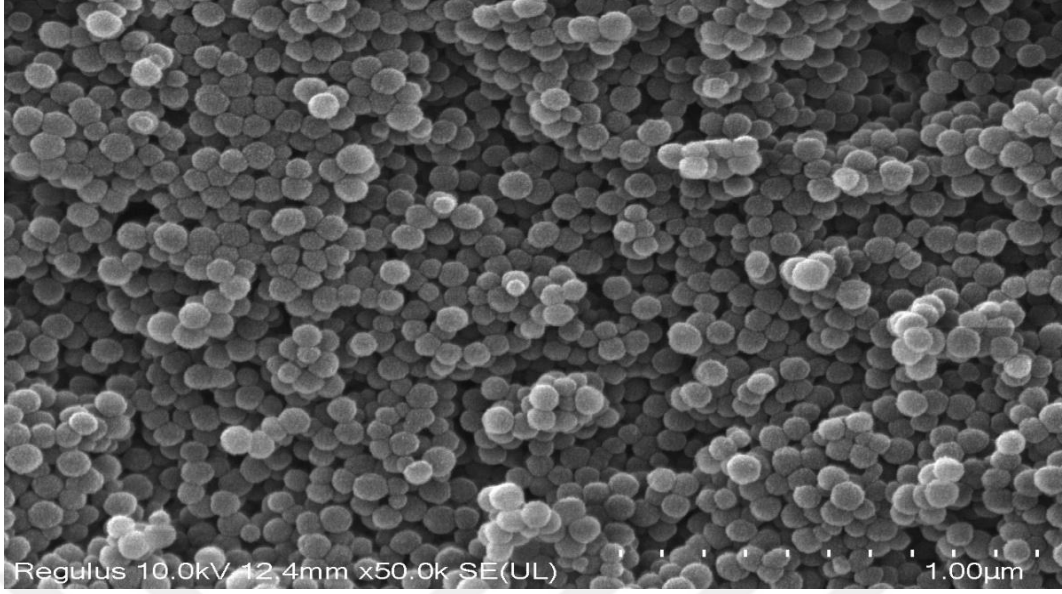
5.1. PHEMA Hidrojel ve PHEMA-PSGMA Hibrit Hidrojellerin Karakterizasyonu

5.1.1. PSGMA lateksinin DLS ve SEM analizi

PSGMA lateksinin DLS analizi zeta potansiyometre cihazı ile yapılmış ve partikül boyutu ölçülmüştür. Sentezlenen partikülün yarıçapının 80 nm (çap 160 nm) olduğu ve grafikte görüldüğü üzere PDI değerinin 0,18 olduğu kaydedilmiştir (Şekil 5.1). SEM analizine bakıldığında ise oluşan partikülün çapları yaklaşık 110 nm olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.2). Partiküllerin boyut dağılımları oldukça monodispers yapıdadır. Sonuç olarak, DLS ve SEM analiz sonuçları birbirini destekler niteliktedir.



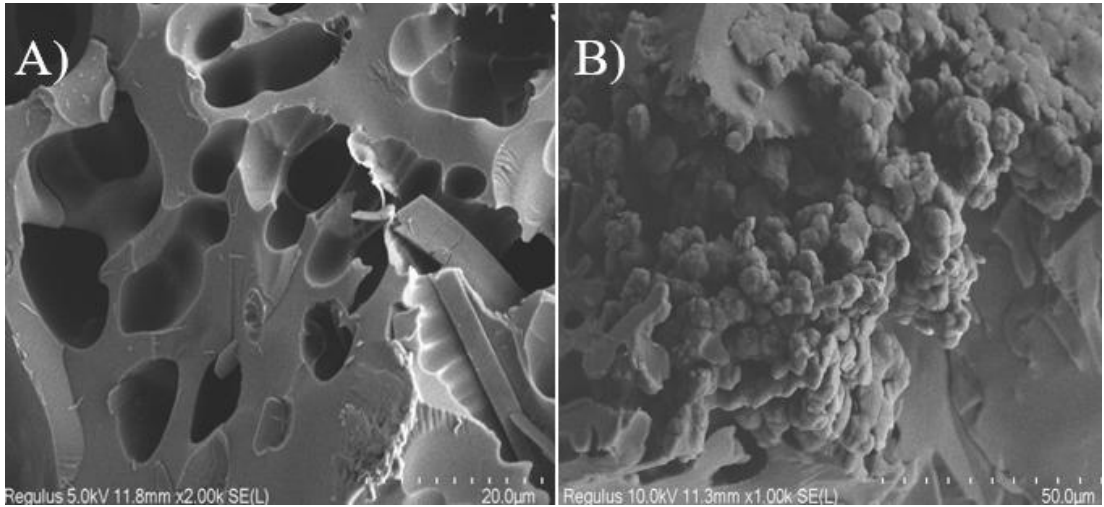
Şekil 5.1. PSGMA lateksinin DLS analizi.



Şekil 5.2. PSGMA lateksinin SEM görüntüsü.

5.1.2. PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin SEM analizi

PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. PHEMA hidrojelinin mikroyapısının oldukça gözenekli olduğu gözlemlenmiştir. PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinde ise gözenekli yapılarını lateks doldurduğu ve hibrit hidrojel oluştuğu görülmüştür (Şekil 5.3A). PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinde ise gözenekli yapıların küresel formda olan lateks partikülleri tarafından doldurulduğu ve sonuçta hibrit hidrojel oluştuğu görülmüştür (Şekil 5.3B).



Şekil 5.3. A) PHEMA hidrojelinin yüzey morfolojisi ve B) PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel oluşum yüzey morfoloji analizi.

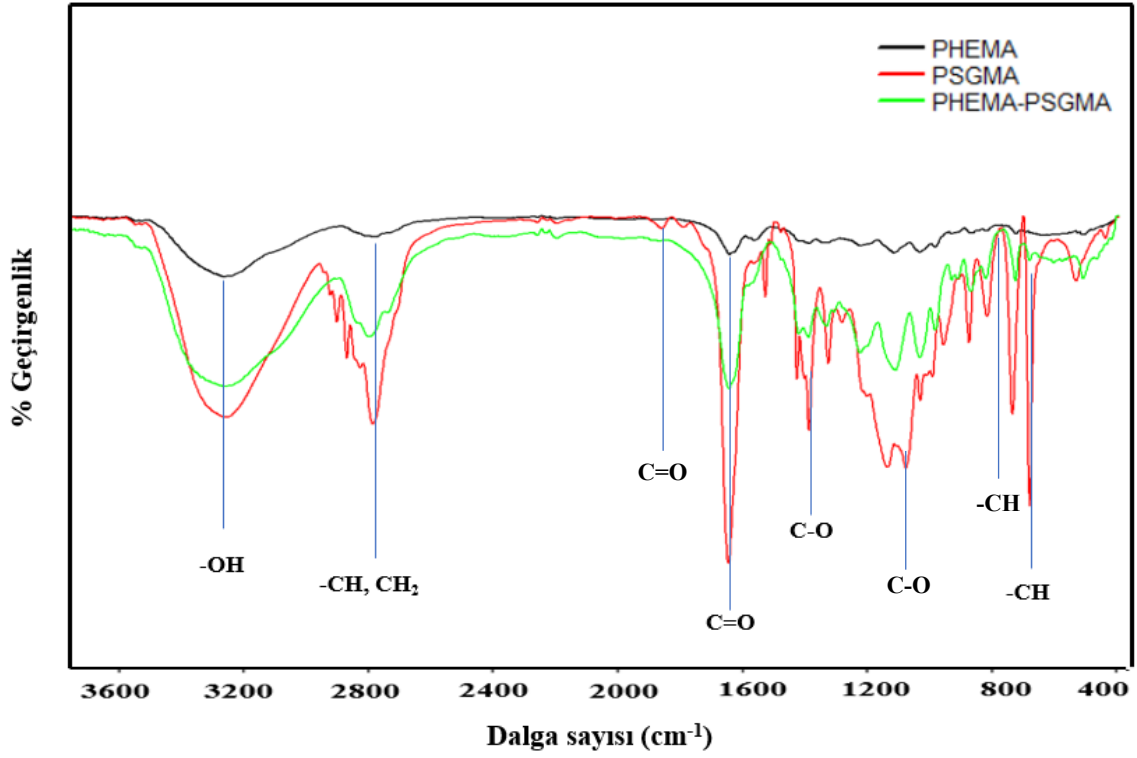
5.1.3. PSGMA lateks, PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojinin FTIR analizi

FTIR analizi ile PSGMA lateksi, PHEMA hidroجلي ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojin fonksiyonel grupları incelenmiştir. Kendilerine ait gerilme pikleri görülmüştür.

İlk olarak PSGMA latekste $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen absorpsiyon, aromatik halkalardaki C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1720 cm^{-1} civarında gözlemlenen belirgin bir pik, ester grubu içeren karbonil (C=O) titreşimlerine karşılık gelmekte olup, PSGMA'nın metakrilat yapısını doğrulamaktadır. $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen C-O gerilme titreşimleri, yine ester fonksiyonel gruplarının varlığını desteklemektedir. Bunun yanı sıra, yaklaşık $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde tespit edilen bantlar, polistiren segmentinden kaynaklı -CH aromatik halka titreşimlerine işaret etmektedir. PSGMA'nın aromatik yapı, ester ve epoksi grupları gibi birçok fonksiyonel grup içerdigi analizde anlaşılmıştı.

PHEMA hidrojinde ise 1720 cm^{-1} 'de belirgin bir pik, PHEMA'nın ester karbonil C=O gruplarına işaret etmektedir. $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alifatik -CH ve -CH₂ gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir. $3200\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen geniş absorpsiyon bandı, polimer yapısındaki hidroksil gruplarına (-OH) karşılık gelmektedir. Bu genişlik, hidrojen bağları ile ilişkilidir (Şekil 5.4).

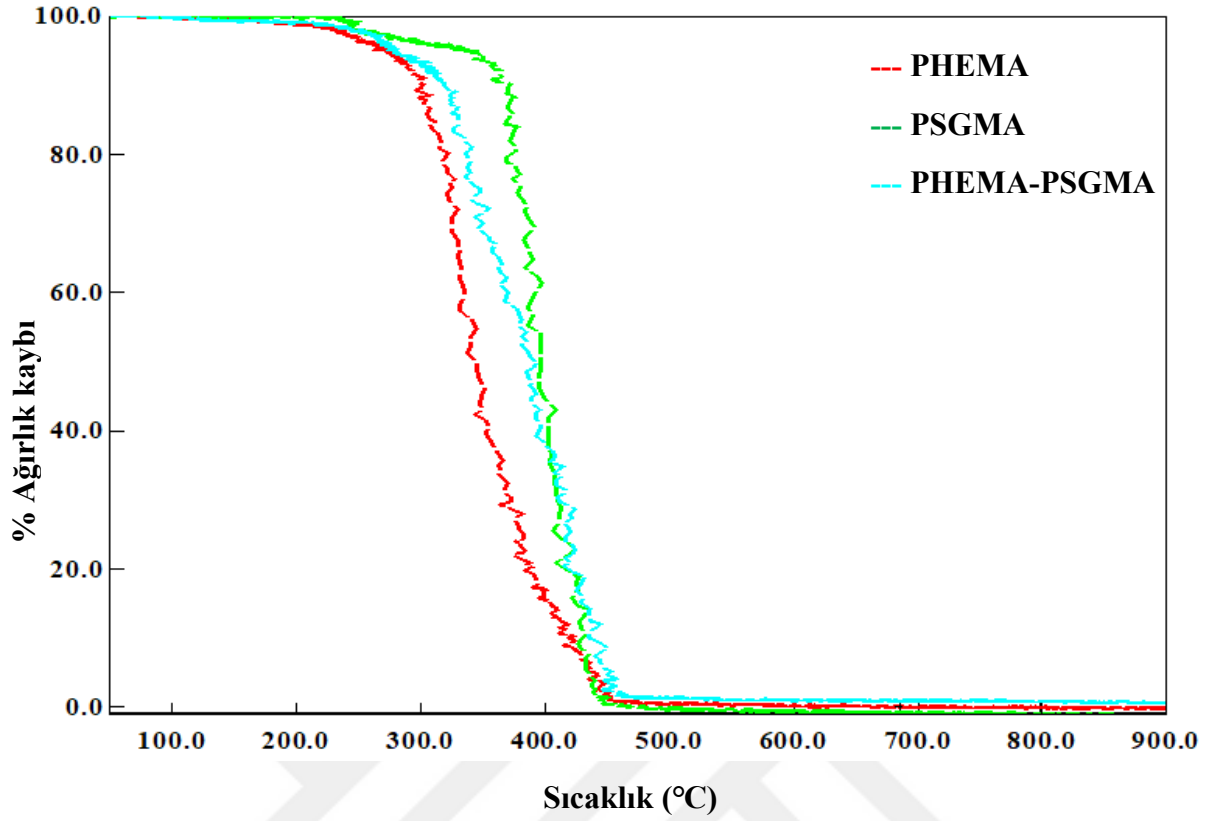
Hibrit hidrojel oluşumunda özellikle $3200\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ -OH, 1720 cm^{-1} C=O ve $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (aromatik C=C) bölgelerindeki eşleşmeler, başarılı bir fiziksel/kimyasal bir birleşmenin göstergesidir. Her iki yapıdaki karakteristik bantların birlikte gözlemlenmesi, hibrit yapı içerisinde her iki fazın da kimyasal bütünlüğünü koruyarak entegre olduğunu göstermektedir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. PSGMA lateks, PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin FTIR analiz grafiği.

5.1.4. PSGMA lateks, PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin TGA eğrileri.

Sentezlenen PSGMA lateksi, PHEMA hidrojeli ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin TGA-DTA cihazında termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler 200 mL/dk akış hızında N₂ gazı kullanılarak 30-900 °C aralığında 15°C/dk sıcaklık artışında gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.5).

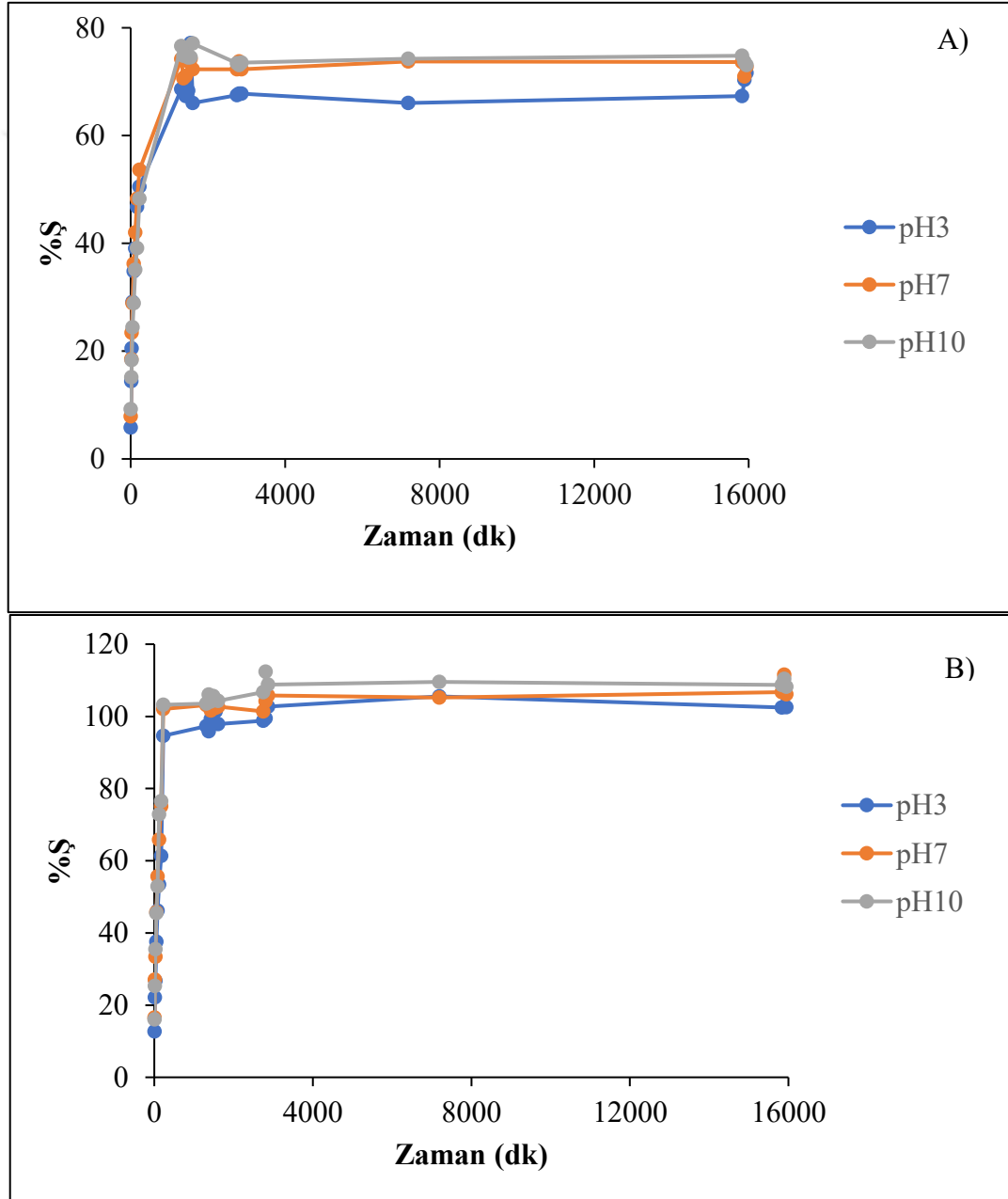


Şekil 5.5. PSGMA lateks, PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin TGA eğrileri.

Elde edilen bulgulara göre PSGMA numunesi ısıya karşı en dirençli sistem olup, yaklaşık 370–450 °C sıcaklık aralığında bozunmuş ve %1 civarında kalıntı bırakmıştır. Bu durum, PSGMA'nın yapısında bulunan aromatik halkaların ve çapraz bağların bozunmaya karşı daha dirençli bir yapı sağladığını göstermektedir. PHEMA hidrojelinin ise en erken sıcaklıkta bozunmaya başlayan sistem olup, 300–400 °C aralığında ani kütle kaybı göstermiştir. Bu durum, yapısında bulunan hidrofilik 2-hidroksietil grupların ısıya karşı düşük dayanımı ile ilişkilendirilmektedir. Kalıntı miktarı ise % 0,17'dir. PHEMA–PSGMA hibrit hidrojeli, iki sistemin etkisini birlikte göstermektedir. Bozunma sıcaklığı, PHEMA'ya göre daha geç başlamış ve kalıntı miktarı % 0,82'dir. Bu, PSGMA'nın katkısının kompozit sistemde termal dayanıklılığı artırdığını göstermektedir. Hidrojellerin TGA analizlerine bakıldığında PSGMA'nın etkisi görülmektedir.

5.1.5. Hidrojellerde şişme çalışması

Hidrojeller saf su ile yıkanıp, etüvde kurutulduktan sonra asit, baz ve nötr su içinde bekletilerek ortamında zamana karşı kinetik şişme çalışması yapılmıştır. Hidrojellerin maksimum şişme oranlarını belirlemek için hidrojeller belirli zaman aralıklarında tartılarak şişmiş hidrojel kütleleri belirlenmiştir. Kütleler sürekli olarak kontrol edilmiş ve dengeye ulaşıldığı zaman çalışma sona erdirilmiştir. Sonuçta 3 farklı pH değeri için zamana karşı % şişme oranları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.6).



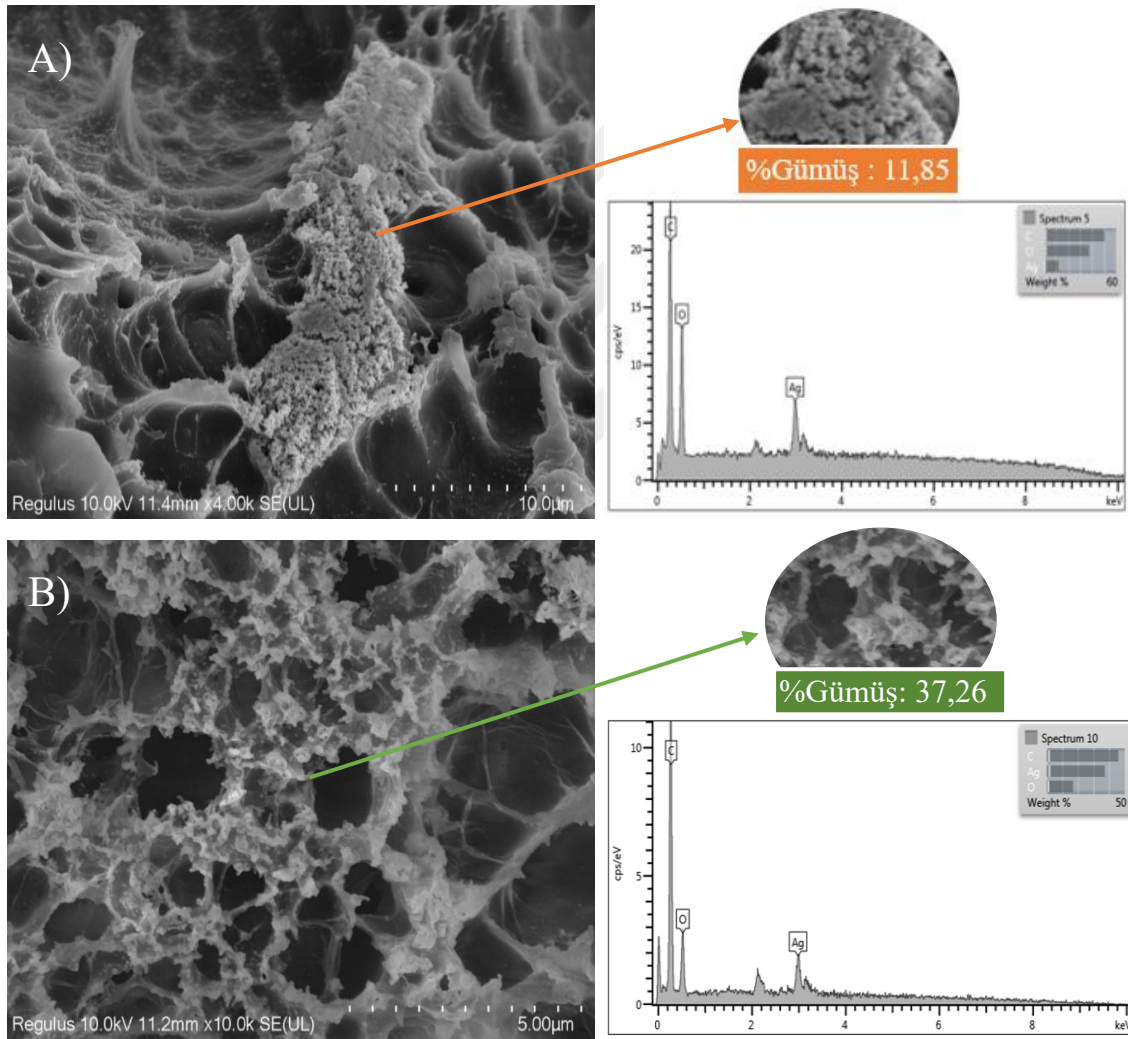
Şekil 5.6. A) PHEMA hidrojel ve B) PHEMA-PSGMA hibrit hidrojin şişme grafiği.

Hidrojellerin yapısında bulunan bazı hidrofilik fonksiyonel gruplar vardır. Bu grupların fazla olması hidrojinin şişme oranını artırır. Şekil 5.6 da görüldüğü üzere yaklaşık olarak 3 gün boyunca PHEMA hidrojelinde ise artış %80'e kadar gelebilmiş daha sonrasında denge konumuna geçmiştir (Şekil 5.6A). PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinde düzenli olarak artarak şişme bazik ortamda (pH 10) %120'ye ulaşmış daha sonrasında dengeye gelmiştir (Şekil 5.6B). PHEMA'nın polimer ağındaki hidroksil grupları, molekülleriyle hidrojen bağı yaparak suyu absorbe eder. Hidrojeller asit ve nötr suda dengeli bir şişme göstermektedir. Ancak bazik ortamında OH⁻ iyonlarının fazla olması polimer ağı üzerindeki hidroksil grupları ile rekabete girerek suyu absorbe etme kapasitesini etkilemekte ve pH duyarlılığını artırarak bazik ortamdaki ki şişme miktarını daha da arttırmaktadır. PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinde ise PSGMA birimlerinin içerdiği aromatik halkalar ve epoksit grupları, yapının su ile etkileşimini bir miktar sınırlandırsada, nötr ortamda PHEMA segmentleri ağırlıklı olduğu için dengeye yakın bir şişme davranışı sergilenir. Asidik koşullarda ise (yüksek H⁺ konsantrasyonunda), PHEMA zincirlerindeki -OH gruplarının su absorpsiyonu sınırlı ölçüde azalır. Aynı zamanda PSGMA'nın epoksit grupları, düşük pH'da proton saldırısına maruz kalarak kısmi halka açılımı (epoksit halkasının açılması) gösterebilir. Bu da hidrojel ağında yeni hidrofilik gruplar (-OH, -COOH) oluşmasına yol açabilir. Bu kimyasal değişim, zamanla şişme kapasitesinin artmasına sebep olsa da genellikle asidik ortamda hafif azalmış yine dengeli şişme gösterir. Bazik ortamda, özellikle yüksek pH değerlerinde (pH > 9), PSGMA segmentindeki epoksi grupları baz katalizli açılmaya uğrayabilir. Bu durum, polimer ağında ilave hidrofilik -OH gruplarının oluşmasına neden olarak hidrojinin su absorpsiyon kapasitesini artırır. Oluşan yeni -OH grupları hidrofilik karakteri artırır hidrojinin daha fazla su çekmesine ve daha çok şişmesine neden olur. PSGMA lateks etkisiyle hibrit hidrojinin şişme çalışmasındaki farkı görülmüştür. Hibrit hidrojinin PHEMA hidrojeline göre %50 daha fazla şiştiği hesaplanmıştır.

5.1.6. Ag nanopartikül yüklü PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojinin SEM-EDS analizi

Ag nanopartikül yüklü PHEMA hidrojelde (PHEMA-Ag), hidrojel oluşumunda gerçekleşen polimerik gözenekli ağların üzerinde Ag nanopartiküllerinin biriktiği gözlemlenmiştir (Şekil 5.7A). Ag nanopartikül yüklü hibrit hidrojelde (PHEMA-PSGMA-Ag) yüklü hidrojelde ise gözenekli ağı yapıların her birine Ag nanopartiküllerinin daha

düzgün olduğu görülmüştür (Şekil 5.7B). Her iki hidrojelde de Ag nanopartikülleri başarıyla yüklenmiş olup SEM analizlerine açıkça görülmüştür. Ancak PSGMA lateks içeren hibrit hidrojel de nanopartikül yüklenmesinin daha homojen bir şekilde olduğuna karar verilmiştir. PHEMA-Ag hidrojelinde EDS analizi sonucunda elde edilen Ag yüzdesi %11,85 olarak belirlenmiştir. Buna karşılık, PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojelinde bu oran %37,26'ya kadar yükselmiştir. Bu belirgin artış, PSGMA lateksinin gümüş iyonlarının tutunması ve indirgenmesi için daha fazla aktif bölge ve yüzey alanı sağladığını göstermektedir.

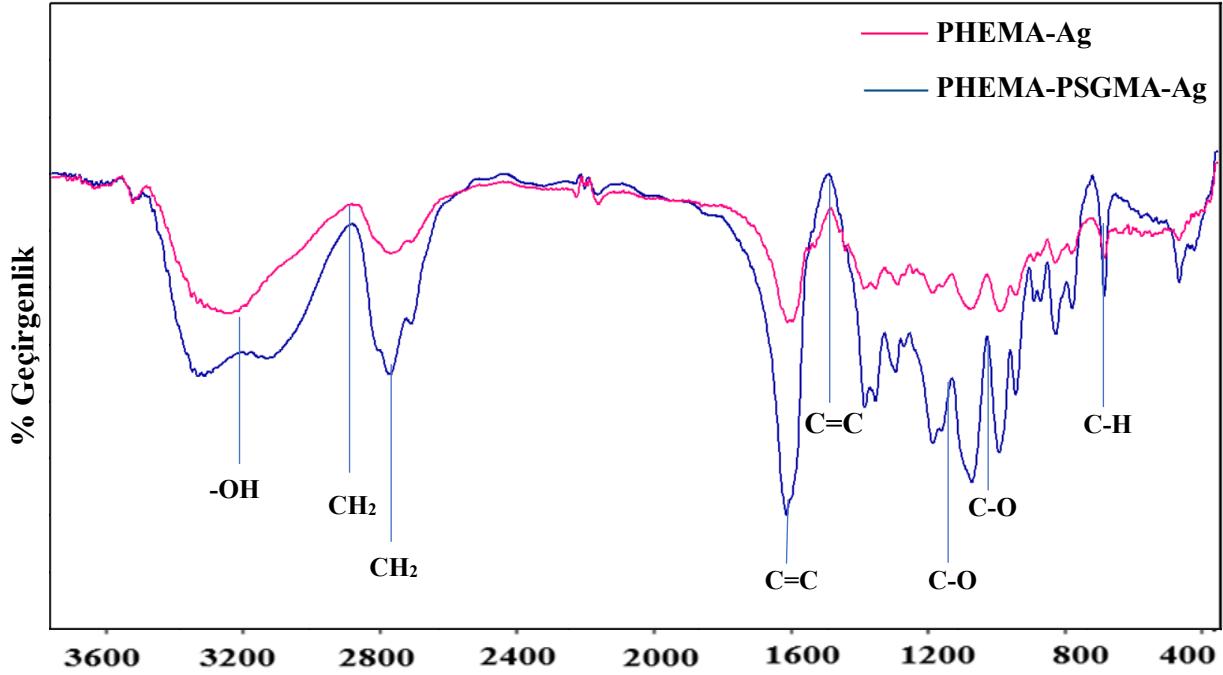


Şekil 5.7. A) PHEMA-Ag yüklü hidrojel ve B) PHEMA-PSGMA-Ag yüklü hibrit hidrojel SEM-EDS analizi.

5.1.7. PHEMA-Ag hidrojin ve PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojin FTIR analizi

PHEMA-Ag nanopartikül ve PHEMA-PSGMA-Ag nanopartiküle sahip hidrojinlerin FTIR analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.8). Analiz incelendiğinde önemli karakteristik piklerin sergilendiği görülmüştür. PHEMA-Ag hidrojininde, $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir bant gözlemlenmiştir. Bu bant, yapıda yer alan --OH gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bandın geniş ve belirgin oluşu, bu grupların moleküller arası hidrojen bağları oluşturduğunu göstermektedir. $1600\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ civarında yoğun bir absorpsiyon bandı gözlemlenmiş olup, bu bant karbonil C=O gruplarının karakteristik gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Bu grup, PHEMA veya benzeri ester yapılarında yaygın olarak bulunur ve yapının polimerik doğasını desteklemektedir. $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan bantlar, aromatik halka içi C=C gerilmeleri ve N-H bükülme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu bölgede gözlemlenen şiddetli pikler, yapının aromatik karakterli veya amid benzeri bağlar içerdiğini göstermektedir. $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölge karmaşık titreşim modlarına sahiptir ve özellikle polimer zincirine özgü yapısal bilgileri içerir. PHEMA-Ag hidrojininde bu bölgede çok sayıda dar ve yoğun bant bulunması, moleküler düzeyde düzenli ve kompleks bir yapı olduğu kanıtlanmıştır. PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojininde ise $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir --OH bandı görülmektedir. Ancak bu bandın PHEMA-Ag örneğine göre daha düşük şiddetli ve daha az belirgin olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, gümüş iyonlarının hidrojen bağı yapabilen gruplarla etkileşime girerek bu titreşimleri zayıflattığını göstermektedir. $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen CH_2 gerilme titreşimleri, her iki yapıda da mevcut olup, PHEMA-PSGMA-Ag örneğinde daha belirgindir. Her iki örnekte de gözlenen bu bantlar, alifatik hidrokarbon zincirlerinin varlığını gösterir. $1600\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ civarında yer alan karbonil C=O gruplarına ait bandın PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojel spektrumunda daha zayıf ve daha geniş şekilde ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise C-O gerilme titreşimleri gözlemlenmiş olup, bu sinyallerin PHEMA-PSGMA-Ag de daha yoğun olması, yapısal fonksiyonellikteki artışın bir göstergesidir. Her iki yapıda da gözlenen bu pik, ester ve alkoks grupların varlığını işaret etmektedir. Bu, gümüş iyonlarının karbonil grupları ile kompleks yapılar oluşturduğunu ve serbest karbonil miktarında azalma meydana geldiğini göstermektedir. Farklı olarak daha kendini belli eden keskin pikler verdiği ve sonuç olarak hibrit hidrojinin Ag nanopartikül iyonunun hibrit hidrojele yüklenmesiyle daha fazla etki gösterdiği kanıtlanmıştır. PHEMA-PSGMA-Ag hidrojininin gümüş katkısı, her iki sistemde

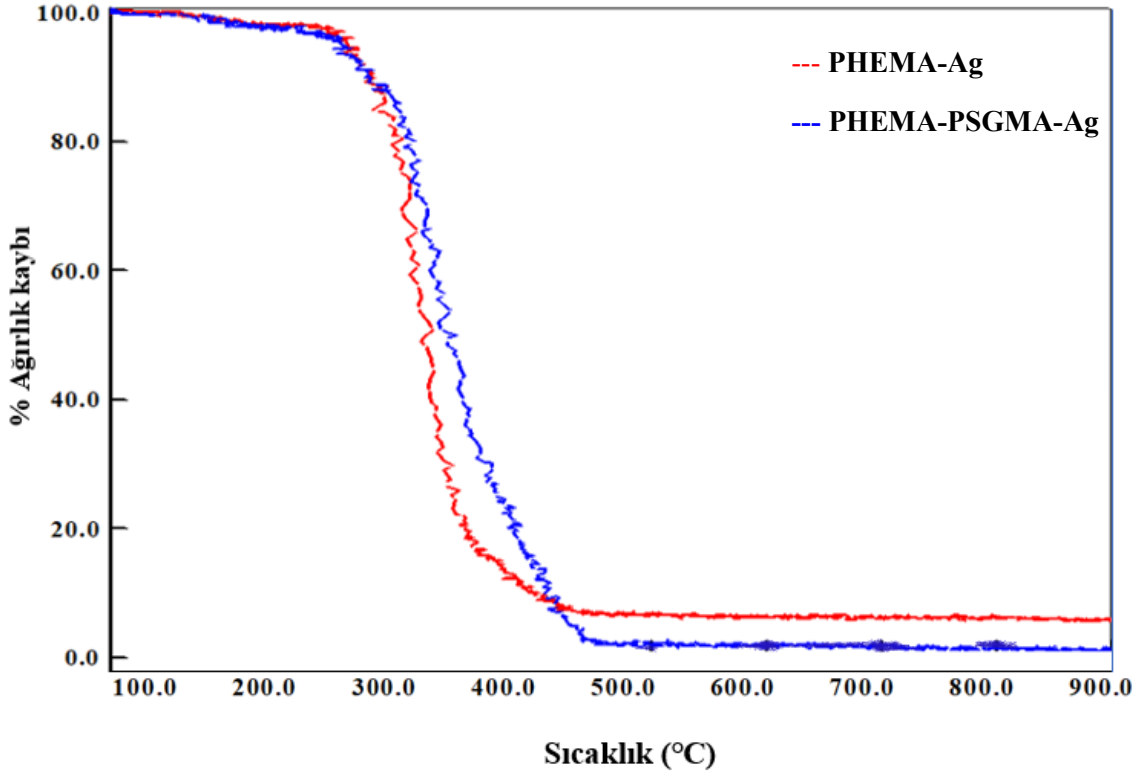
de fonksiyonel gruplarla zayıf etkileşimlere girmiştir. Ancak PSGMA'nın varlığı, bu etkileşimlerin daha kompleks ve düzenli bir matris oluşturmaya katkı sağladığı görülmüştür. Özellikle PHEMA-PSGMA-Ag hidrojel örneğinde bu kaymaların daha belirgin olması, PSGMA yapısının gümüş partiküllerinin polimer matris içinde daha düzenli dağılmasını sağladığını ve bu yapının metal-polimer etkileşimlerine daha uygun bir ortam sunduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 5.8. PHEMA-Ag hidrojel ve PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojin FTIR analizi.

5.1.8. PHEMA-Ag hidrojel ve PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojin TGA analizi

PHEMA-Ag numunesi yaklaşık 290–300 °C sıcaklıkta bozunmaya başlamaktadır. Termal bozunma, 420 °C'ye kadar devam etmekte olup bu aralıkta polimer yapı taşlarının parçalanması gerçekleşmektedir. Bozunma sonrası gözlemlenen kalıntı %2,9, hidrojel de bulunan Ag nanopartiküllerinin yüksek ısılara karşı dirençli olmasından kaynaklanmaktadır. PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojel sisteminde ise, bozunmanın başlangıcı daha geç olup (~320 °C), bozunma 450 °C'ye kadar devam etmektedir. Bu geç başlangıç, lateksin dispers faz olarak matrisin termal stabilitesini artırıcı etkisine bağlanabilir. Ayrıca, sistemin 900 °C sonunda bıraktığı kalıntı oranı yalnızca ~%1,3 civarındadır. Bu durum, lateksin çoğunlukla tamamen bozunabilir organik yapıdan oluştuğunu ve sistemde daha az inorganik faz bulunduğunu göstermektedir (Şekil 5.9).

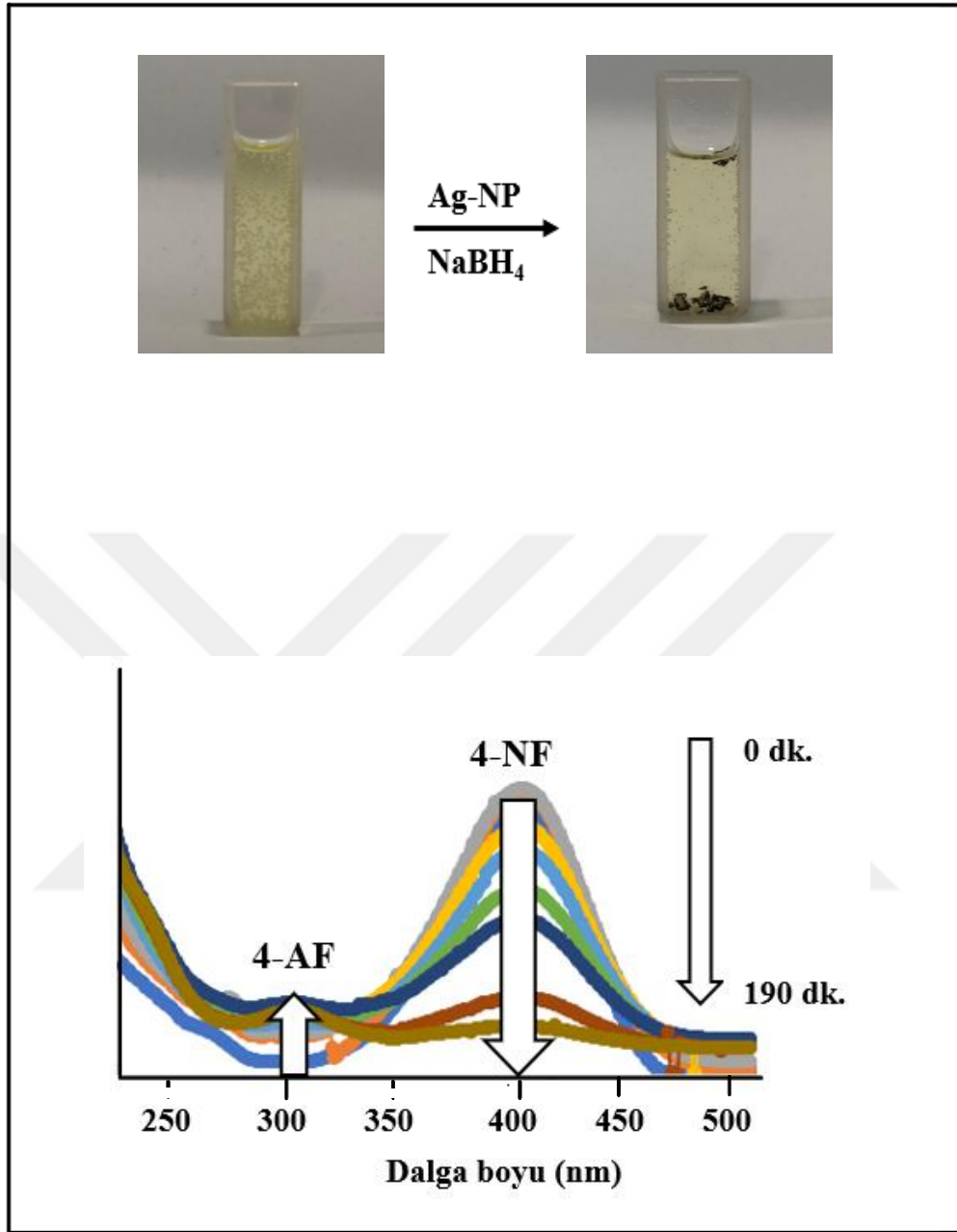


Şekil 5.9. PHEMA-Ag hidrojel ve PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojel TGA eğrileri.

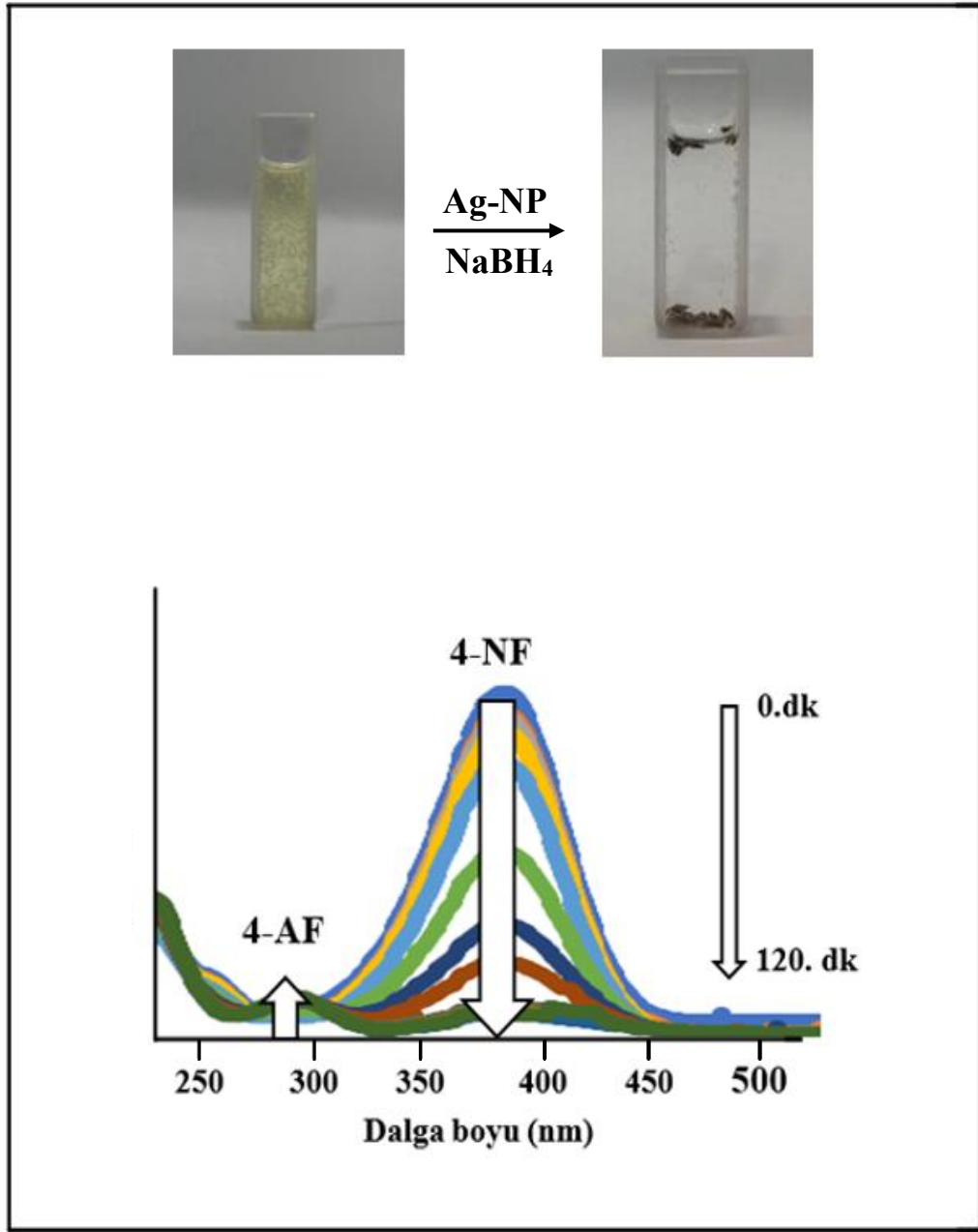
5.1.9. PHEMA-Ag ve PHEMA-PSGMA-Ag hidrojellerinin katalitik aktivite çalışması

Gümüş nanopartikül yüklü hidrojellerin 4-NF'nin 4-AF'ye indirgeme çalışması UV-Vis spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. 250-500 nm dalga boyu aralığında ki absorbans ölçümlerinde 400 nm dalga boyunda pik gözlemlenmiştir (Şekil 5.10 ve Şekil 5.11). Hidrojellerin ölçümleri incelendiği zaman 4-NF'nin 400 nm'de ki dalga boyunu gösteren pikin absorbansının zamanla azaldığı, 300 nm'de ise 4-AF'ye ait yeni bir pik oluştuğu gözlemlenmiştir. 300 nm dalga boyundaki pik'in absorbansının zamanla arttığı görülmüştür. Hidrojellerin yüzey alanı küçüldükçe doğru sonuçlar verdiği saptanmıştır. Bu gözlenen durum iki hidrojel içinde aynıdır. Fakat absorbans değerlerinin indirgeme sürelerine bakıldığında iki hidrojelde de zamansal farklılıklar ortaya çıkmıştır. PHEMA-Ag hidrojel 4 NF'yi indirgeme süresi yaklaşık olarak 190 dk iken, PHEMA-PSGMA-Ag hidrojel indirgeme süresi 120 dk'dır. İndirgenme süreleri arasındaki farklılık PHEMA hidrojeline katılan lateksten kaynaklanmaktadır. Lateksin varlığı indirgeme süresini kısaltmıştır. İki hidrojelinde katalitik indirgeme çalışmaları başarıyla tamamlanmıştır. PHEMA-Ag hidrojelinin içine atıldığı sıvı çözelti indirgeme öncesi koyu sarı opak görülmektedir. Çözelti

içindeki kabarcıkların NaBH_4 indirgen ajanının reaksiyona girdiğini ve daha sonra kabarcıkların azaldığı sıvı çözeltinin renk olarak biraz daha açıldığı gözlemlenmiş reaksiyon tamamlanmıştır. PHEMA-PSGMA-Ag hidrojelinin sıvı çözeltisi ise ilk olarak NaBH_4 indirgen ajanının varlığını gösteren kabarcıklarının oluştuğunu daha sonra indirgemenin tamamlanarak sıvı çözelti renginin açık sarı renkten farklılaşarak berraklaştığı ve şeffaflaştığı görülmüştür. PSGMA yapısının PHEMA matrisi içerisine dahil edilmesi, hidrojel katalitik performansını önemli ölçüde geliştirmiştir. PSGMA yapısında bulunan epoksi grupları ve aromatik halkalar, gümüş nanopartikülleri ile güçlü etkileşimler kurarak partiküllerin hidrojel matrisi içerisinde daha sıkı tutulmasını sağlar. Bu, nanopartiküllerin birleşmesini azaltarak aktif yüzey alanının korunmasına yardımcı olur. Böylece katalitik merkezler daha aktif kalır ve reaksiyon kinetiği hızlanır. PHEMA-PSGMA-Ag kompozit hidrojeli kullanıldığında süre 120 dakikaya düşmüştür. Bu da yaklaşık %36,84 oranında daha hızlı katalitik performans sağlamıştır. PSGMA'nın PHEMA hidrojel matrisi içerisinde hem fiziksel destek sağladığını hem de kimyasal yüzey etkileşimlerini artırarak katalitik reaksiyon kinetiğini hızlandırıldığını açıkça göstermektedir.



Şekil 5.10. PHEMA-Ag katalitik aktivite çalışması.



Şekil 5.11. PHEMA-PSGMA-Ag katalitik aktivite çalışması.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında, poli(stiren-glisidil metakrilat) (PSGMA) lateks, poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) hidrojel ve poli(stiren-glisidil metakrilat) ve hidrojel sentezi sırasında ortama PSGMA lateksi ilave edilerek PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel elde edilmiştir. Bu çalışmanın amacı emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen PSGMA lateksin PHEMA hidrojeline yaptığı katkıyı incelemektir. Bu bağlamda hidrojellerde hem şişme çalışmalarında hem de katalitik indirgeme çalışmalarında PSGMA etkisi ve oluşan fark gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, sentezlenen PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin yapısal karakterizasyonları detaylı bir şekilde incelenmiştir. İlk olarak, zeta potansiyometre cihazı aracılığıyla PSGMA lateks partiküllerinin parçacık boyutu ve PDI değeri belirlenmiştir. Sonra TGA-DTA cihazı kullanılarak hidrojellerin termal stabiliteleri değerlendirilmiştir. Ardından, FTIR ile malzemelerin kimyasal yapıları ve fonksiyonel grupları analiz edilmiştir. Son olarak, Ag nanopartikül içeren hidrojeller sentezlenmiş ve UV-Vis spektrofotometresi ile hidrojellerin katalitik indirgeme süreçleri sırasında gerçekleşen adsorpsiyon değişimleri gözlemlenerek katalitik performansları değerlendirilmiştir. Çalışmalar şu şekilde gerçekleştirilmiştir;

- Emülsiyon polimerizasyon yöntemiyle glisidil metakrilat (GMA) ve stiren monomerleri kullanılarak poli(stiren-glisidil metakrilat) (PSGMA) lateksi sentezlenmiştir. Lateks süte benzer akışkan bir sıvı formda elde edilmiştir.
- HEMA monomeri, N, N'-metilenbis(akrilamid) (MBA) çapraz bağlayıcısı ve amonyum persülfat (APS) başlatıcısı kullanılarak oda sıcaklığında PHEMA hidrojel sentezlenmiştir.
- PHEMA hidrojelinin sentez aşamasında sentezlenen PSGMA lateks eklenerek PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel sentezlenmiştir.

- Sentezlenen hidrojellerin belirli pH aralıklarında (asit,baz ve nötr) zamana karşı şişme oranları karşılaştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında yaklaşık 72 saat boyunca şişme izlenmiştir. PHEMA hidrojelinde denge konumuna %80 şişme oranı göstererek ulaşmış, PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinde ise %120 oranında şişmesini tamamlayarak dengeye ulaşmıştır. En iyi şişmeyi PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinde bazda (pH 10) göstermiştir. Bunun nedeni de iyonik ağ yapılarından oluşan hidrojellerdir. İyonik ağ yapısı hem asit hem de baza duyarlı olup o grupları içerir. PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinde de iyonik bağlardan dolayı asite karşı duyarlı olup baza göre davranış göstermiş, elektriksel kuvvetlerin elektronegatifliğin fazla olması sonucunda yüklerin birbirlerini itmesiyle çözücü girişi artar ve baz da şişme eğilimi göstermiştir. Çalışmada elde edilen bulgularda PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel sistemlerinin su içerisinde kararlı bir dispersiyon oluşturduğunu ve bu durumun, sistemin kolloidal yapıdaki polimer partiküllerinden oluşan bir emülsiyon formunda bulunmasından kaynaklandığını ortaya koymuştur. Ayrıca, PHEMA'nın yapısında yer alan hidrofilik grupların su ile etkileşimi, şişme kapasitesini önemli ölçüde artırmıştır. Sonuç olarak, emülsiyon stabilitesi ile hidrofilik yapı arasında doğrudan bir ilişki olduğu ve bu etkileşimin sistemin şişme davranışını belirlediği görülmüştür. Sonuç olarak, bu verilere göre PHEMA-PSGMA hibrit yapının, PHEMA hidrojele kıyasla yaklaşık %50 oranında daha yüksek şişme kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu artış, PSGMA lateksinin yapısında bulunan hidrofilik fonksiyonel grupların su tutulumunu destekleyici etkisi ile açıklanabilir. PSGMA katkısının hidrojel matrisine eklenmesinin şişme davranışı üzerinde olumlu bir katkı sağladığını ve bu yapının çevresel koşullara daha duyarlı ve kontrollü şişme özellikleri sergileyebileceğini göstermektedir.
- Zeta potansiyometre cihazı ile PSGMA lateksinin parçacık boyutu ölçülmüş ve parçacık çapı yaklaşık 160 nm ve PDI değeri ise 0,18 olarak belirlenmiştir. Lateks boyutunun nerdeyse monodispers yapıda olduğu görülmüştür.
- PSGMA lateksinin SEM analizi incelendiğinde lateksinin boyut değeri (160 nm), parçacıklarının dar bir boyut dağılımına sahip olduğu ve homojen bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Analizde PSGMA partiküllerinin küresel morfolojide olduğu ve birbirine oldukça yakın yerleştiği gözlemlenmektedir. Küresel

ve düzgün yapılar, emülsiyon polimerizasyonu gibi kontrollü sentez yöntemlerinin başarıyla uygulandığını işaret etmektedir. Ayrıca partiküllerin birbiriyle aglomere olmamış şekilde görünmesi, stabil bir dispersiyon ortamının sağlandığını da desteklemektedir.

- SEM analizleri, PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel yapılarına ait yüzey morfolojilerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesine olanak sağlamıştır. PHEMA örneğinde daha düzgün ve homojen bir yüzey yapısı gözlemlenirken, PHEMA-PSGMA kompozit örneğinde ise her iki yapının karakteristik morfolojik özelliklerinin bir arada bulunduğu gözlemlenmiştir. Özellikle heterojen yapı, yüzeydeki küçük granüller, agregalar veya mikro-gözeneklerin varlığıyla desteklenmiştir. Bu yapı, PSGMA'nın PHEMA matrisi içerisinde başarılı şekilde dağıldığını ve kompozit yapının oluştuğunu göstermektedir.
- Başarıyla sentezlenen hidrojellerin farklılıklarını gösterebilmek için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. FTIR analiz sonuçlarına bakıldığında PSGMA lateks, PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel örnekleri arasındaki kimyasal farklılıkları açıkça ortaya koymuştur. Spektrumda yaklaşık $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen geniş bant, tüm örneklerde -OH gruplarının varlığını işaret etmektedir. C=O gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler, 1700 cm^{-1} civarında gözlemlenmiştir. Bu pikler, özellikle PSGMA lateks ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel örneklerinde belirgin şekilde artmış olup, yapıya ester veya karbonil içeren grupların dahil olduğunu göstermektedir. C-O gerilme titreşimi ise yaklaşık $1150\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Bu bantların PSGMA ve kompozit yapıda artması, modifikasyonun başarılı olduğunu desteklemektedir. Bu FTIR sonuçları, PSGMA'nın başarıyla sentezlendiğini ve PHEMA matrisi ile etkili şekilde birleştiğini göstermektedir. Kompozit yapının karakteristik fonksiyonel grupları koruduğu ve yeni grupların dahil edildiği anlaşılmıştır.
- Termal kararlılıkları için TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Termal karakterizasyonu için grafiklere bakıldığında PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin termal dayanım farkı ortaya konmuştur. PHEMA hidrojel daha düşük sıcaklıkta

ayrışmaya başlamaktadır bu da termal stabilitesinin daha düşük olduğunu gösterir. PSGMA lateks ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel ise daha geç ayrışmaktadır bu da daha yüksek termal stabilite sağladıklarını gösterir. PHEMA-PSGMA hibrit hidrojel bileşik yapının etkisiyle en geç ayrışan yapı olarak öne çıkıyor; bu da kompozit yapıların stabiliteyi artırdığını gösterir.

- PHEMA-Ag hidrojel SEM analizine bakıldığında; hidrojel matrisi içerisinde metalik gümüş nanopartiküllerinin başarılı bir şekilde yüklenmiş olduğu görülmektedir. Görüntüde yer alan yoğun ve dağınık yapılar, Ag nanoparçacıklarının bazı bölgelerde kümelenerek aglomerasyon oluşturduğunu göstermektedir. Bu durum, indirgenen gümüş iyonlarının hidrojel içerisinde lokal olarak bir araya gelmesiyle açıklanabilir. PHEMA-Ag hidrojelinin yapısı, katalitik uygulamalarda etkili olabilir, ancak partikül dağılımının homojen olmaması, bazı bölgelerde etkinliğin düşmesine neden olabilir. PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojelinin SEM görüntüsü incelendiğinde, oldukça gözenekli ve heterojen bir yapı gözlemlenmiştir. Hidrojel matrisinde yaygın şekilde dağılmış gümüş nanopartikülleri, yüzeye homojen olarak yerleşmiş ve önemli bir aglomerasyon oluşturmada nano düzeyde dağılım göstermiştir. Bu homojen dağılım, PSGMA lateksinin yapıya kazandırdığı stabilizasyon etkisiyle ilişkilendirilebilir. Ayrıca görüntüdeki yoğun ve ince lifsi yapı, hidrojelde gelişmiş bir iç yapı ve yüksek yüzey alanı olduğunu göstermektedir. Bu gözenekli yapı, indirgeme reaksiyonlarında çözelti içerisindeki maddelerin aktif yüzeylerle etkileşimini kolaylaştırarak, katalitik performansı önemli ölçüde artırabilir. PHEMA-PSGMA yapısının bu şekilde açık gözenekli bir form kazanması, gümüş nanopartiküllerinin daha aktif ve erişilebilir hale gelmesini sağlamaktadır. Bu durum, yapılan katalitik indirgeme çalışmasında gözlemlenen daha kısa reaksiyon süresiyle de uyumludur.
- PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojeline yüklenen gümüş nanopartiküllerinin EDS ile yapılan analizleri sonucunda, iki yapı arasında belirgin farklar gözlemlenmiştir. PHEMA-Ag hidrojelinde gümüş elementi yüzdesi %11,85 olarak belirlenirken, PHEMA-PSGMA-Ag hidrojelinde bu oran %37,26'ya yükselmiştir. Bu durum, PSGMA lateksinin, sahip olduğu fonksiyonel gruplar sayesinde gümüş iyonlarını daha verimli bir şekilde kompleks oluşturarak matrise

tutunmasını kolaylaştırdığını göstermektedir. Ayrıca PSGMA'nın sunduğu daha geniş yüzey alanı ve aktif bölgeler, indirgenen gümüş miktarının artmasına katkı sağlamıştır. Sonuç olarak, PHEMA-PSGMA-Ag hibrit hidrojelinin gümüş yükleme kapasitesi, PHEMA-Ag yapısına kıyasla yaklaşık üç kat daha fazladır.

- PHEMA-Ag ve PHEMA-PSGMA-Ag'nin FTIR analiz sonuçlarına bakıldığında benzer temel fonksiyonel gruplara ait bantlar gözlenmiştir; ancak bazı piklerdeki kaymalar ve şiddet farkları, Ag yüklemesinin ve PSGMA modifikasyonunun etkisini açıkça ortaya koymaktadır. -OH gruplarına ait gerilme titreşimleriyle ilişkilidir. Her iki örnekte de bu bant mevcuttur; ancak PHEMA-PSGMA-Ag örneğinde daha geniş ve belirgin bir formda gözlenmiştir. Bu durum, PSGMA yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ile gümüş arasındaki etkileşimi ve hidrofilikliğin artışı gösterebilir. 2800–3000 cm^{-1} aralığında görülen pikler, CH_2 ve CH_3 gruplarına ait karakteristik titreşimlerdir. PHEMA-PSGMA-Ag spektrumunda bu pikler daha yoğun gözlemlenmiştir; bu durum, PSGMA zincirlerinin katkısıyla alifatik yapıların arttığını işaret eder. 1250–1050 cm^{-1} aralığında yer alan C–O gerilme titreşimleri, her iki yapıda da görülmekle birlikte, PHEMA-PSGMA-Ag örneğinde daha yoğundur. Bu da PSGMA'nın yapıya başarıyla entegre olduğunu ve gümüş metali ile olan olası etkileşimlerin bu bantlarda kayma ve şiddet değişimine neden olduğu görülmüştür. Bu veriler hem PSGMA modifikasyonunun hem de gümüş metal nanopartikül yüklemesinin polimer matrisin kimyasal yapısını etkilediğini açıkça göstermektedir.
- Elde edilen PHEMA hidrojeli ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojeline Ag yüklemesi yapılmış ve NaBH_4 çözeltisinde indirgeme gerçekleştirip jelleri katalitik indirgeme çalışmasına hazırlanmıştır. Uv-vis spektrofotometre kullanılarak indirgeme çalışması gerçekleştirilerek 4-NP'nin 4-AF'ye indirgeme çalışmasında 400 nm dalga boyunda kaydedilen pikin şiddetinin zamanla azaldığı, 300 nm dalga boyunda olan pikin şiddetinin ise zamanla arttığı gözlemlenmiştir. PHEMA-Ag ve PHEMA-PSGMA-Ag nanopartikül içeren hibrit hidrojelinin katalitik çalışması yapılarak iki jel arasındaki farklar gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, PHEMA hidrojeli ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinin katalitik indirgeme performansları karşılaştırıldığında, PSGMA katkısının yapısal ve fonksiyonel açıdan önemli avantajlar sağladığı

belirlenmiştir. PHEMA hidrojelinde sınırlı sayıda fonksiyonel grup bulunması nedeniyle Ag^+ iyonlarının bağlanması ve yüzeyde etkin bir şekilde dağılması kısıtlı kalmış; bu da 4-NF'nin 4-AF'ye indirgenmesi reaksiyonunun daha uzun sürede (190 dk) tamamlanmasına neden olmuştur. Buna karşılık, PHEMA-PSGMA hibrit hidrojelinde yer alan aromatik ve karboksilik fonksiyonel gruplar sayesinde metal iyonlarının matrikse daha etkili şekilde bağlandığı ve daha homojen dağıldığı görülmüştür. Bu yapısal avantaj, indirgeme reaksiyonunun daha kısa sürede (120 dk) tamamlanmasını sağlamış ve PHEMA yapısına kıyasla %36,8 oranında daha hızlı katalitik aktivite göstermiştir. PSGMA katkısının hidrojin katalitik performansını belirgin şekilde arttırdığını ortaya koymaktadır.

- Sonuç olarak PHEMA hidrojeli ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojeli başarıyla sentezlenmiştir. Uygulamalardan elde edilen verilere göre PSGMA içeren hibrit hidrojin katkısız PHEMA hidrojeline göre farklılık gösterdiği karakterizasyon ve uygulama çalışmalarında görülmüştür. Bu çalışmanın devamı niteliğinde biyouyumlu bir malzeme olan PHEMA hidrojel ve PHEMA-PSGMA hibrit hidrojinin biyomedikal alanlarda çalışmaları arttırılabilir. Ayrıca ilerleyen yıllarda bu hidrojellerin ilaç salım sistemi olarak kullanılabileceği çalışmalar da yapılabilir.
- ❖ Bu çalışma, tez kapsamında 9. Uluslararası Katılımlı Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresinde poster olarak sunulmuştur.”
- ❖ Erçin, B ve Tuncer, C., Lateks Katkılı PHEMA Hidrojellerinin Hazırlanması ve Hazırlanan Hidrojellerin İlaç Salım Sisteminde Kullanılması 9. Uluslararası Katılımlı Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 16-18 Eylül 2024, (pp. 220). Ankara, Türkiye”

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Chern, C. (2006). Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*, 31(5), 443-486.
- Corradini, P., & Guerra, G. (2006). Polymorphism in polymers. *Macromolecules: synthesis, order and advanced properties*, 183-217.
- Çetin, M. (2006). *Krotonik Asit-Akrilamid-Akrilik Asit içeren Hidrojellerin Şişme Davranışları ve Pantoprazol-Na'nın Kontrollü Salımında Kullanılabilirliğinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi,
- Das, T. K., & Das, N. C. (2022). Advances on catalytic reduction of 4-nitrophenol by nanostructured materials as benchmark reaction. *International Nano Letters*, 12(3), 223-242.
- De Giglio, E., Cafagna, D., Giangregorio, M., Domingos, M., Mattioli-Belmonte, M., & Cometa, S. (2011). PHEMA-based thin hydrogel films for biomedical applications. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 26(4), 420-434.
- Demircan, E. (2006). *Elucidation of the state of water in hydrogels*. Marmara Üniversitesi (Turkey),
- Dikişler, Ö. (2018). *N-vinylimidazol temelli kuaterner amonyum fonksiyonel kopolimer hidrojel sentezi ve karakterizasyonu*. Anadolu University (Turkey),
- El-Tantawy, A. I., Elsaeed, S. M., Neiber, R. R., Eisa, W. H., Aleem, A. A. H. A., El-Hamalawy, A. A., & Maize, M. S. (2023). Silver nanoparticles-based thiou Reidophosphonate composites: synthesis approach and their exploitation in 4-nitrophenol reduction. *Surfaces and Interfaces*, 40, 103006.
- Ganji, F., & VASHEGHANI, F. E. (2009). Hydrogels in controlled drug delivery systems.
- Goh, M., Du, M., Peng, W. R., Saw, P. E., & Chen, Z. (2024). Advancing burn wound treatment: exploring hydrogel as a transdermal drug delivery system. *Drug Delivery*, 31(1), 2300945.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Gururaja, M., & Rao, A. H. (2012). A review on recent applications and future prospectus of hybrid composites. *International Journal of Soft Computing and Engineering*, 1(6), 352-355.
- Guyot, A., Landfester, K., Schork, F. J., & Wang, C. (2007). Hybrid polymer latexes. *Progress in Polymer Science*, 32(12), 1439-1461.
- Hirokawa, Y., & Tanaka, T. (1984). Volume phase transition in a nonionic gel. *The Journal of chemical physics*, 81(12), 6379-6380.
- Hurley, P. E. (1981). History of natural rubber. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 15(7), 1279-1287.
- Ilmain, F., Tanaka, T., & Kokufuta, E. (1991). Volume transition in a gel driven by hydrogen bonding. *Nature*, 349(6308), 400-401.
- Karadağ, E., Saraydin, D., Çaldıran, Y., & Güven, O. (2000). Swelling studies of copolymeric acrylamide/crotonic acid hydrogels as carriers for agricultural uses. *Polymers for Advanced Technologies*, 11(2), 59-68.
- Katırcı, E. (2015). *Polimerik fonksiyonel gruplu schiff bazı ligandları kullanarak metal içeren polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu*. Sakarya Üniversitesi (Turkey),
- Keleş, M. (2018). *Kauçuk ağacı öz sıvısından elde edilen tutkalın özellikleri ve ağaç malzemelerde yapıştırma performansının incelenmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Kılınç, Ö., & Toplan, N. Amorf Polimerler. *ALKÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 5(3), 131-148.
- Li, L., He, Y., Zheng, X., Yi, L., & Nian, W. (2021). Progress on preparation of pH/temperature-sensitive intelligent hydrogels and applications in target transport and controlled release of drugs. *International Journal of Polymer Science*, 2021(1), 1340538.
- Liu, Q., Li, Y., Shen, S., Zhou, Z., Ou, B., & Tang, S. (2011). Preparation of monodisperse cationic microspheres by dispersion polymerization of styrene and a cation-charged monomer in the absence of a stabilizer. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 48(7), 518-525.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Madduma-Bandarage, U. S., & Madihally, S. V. (2021). Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(19), 50376.
- Mohan, Y. M., Premkumar, T., Joseph, D., & Geckeler, K. (2007). Stimuli-responsive poly (N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogels: A swelling study in surfactant and polymer solutions. *Reactive and Functional Polymers*, 67(9), 844-858.
- Nagasawa, H., Gong, J. P., & Osada, Y. (2002). Intelligent gels. *Actualite Chimique*(3), 175-181.
- Özmen, M. M. (2002). *Swelling Properties and Elastic Behavior of Temperature Sensitive Ionic Poly (NT-butylacrylamide-Co-acrylamide) Hydrogels*.
- Pradhan, N., Pal, A., & Pal, T. (2002). Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196(2-3), 247-257.
- Riess, G., & Labbe, C. (2004). Block copolymers in emulsion and dispersion polymerization. *Macromolecular rapid communications*, 25(2), 401-435.
- Satish, C., Satish, K., & Shivakumar, H. (2006). Hydrogels as controlled drug delivery systems: Synthesis, crosslinking, water and drug transport mechanism. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, 68(2).
- Strachan, J., Barnett, C., Masters, A. F., & Maschmeyer, T. (2020). 4-Nitrophenol reduction: probing the putative mechanism of the model reaction. *ACS Catalysis*, 10(10), 5516-5521.
- Swami, S. N. (2005). *Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling-controlled drug release studies*. University of New South Wales (Australia),
- Tanaka, T., Fillmore, D., Sun, S.-T., Nishio, I., Swislow, G., & Shah, A. (1980). Phase transitions in ionic gels. *Physical Review Letters*, 45(20), 1636.
- Tanrıverdi, F. (2007). Bazı hidrojellerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Taşdelen, B., & Koruyucu, A. (2016). Biyomedikal Alanda Kullanılmak Üzere Sicaklik Ve Ph'A Duyarlik Akilli Kompozit Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve İlaç Salim Davranışlarının İncelenmesi.
- Üzüm, Ö. B. (2004). *Akrilamid/mesakonik asit hidrojellerinin hazırlanması ve yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması*. Adnan Menderes Üniversitesi,
- Vivaldo-Lima, E., Wood, P. E., Hamielec, A. E., & Penlidis, A. (1997). An updated review on suspension polymerization. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(4), 939-965.
- Wang, N., Wang, F., Pan, F., Yu, S., & Pan, D. (2021). Highly efficient silver catalyst supported by a spherical covalent organic framework for the continuous reduction of 4-nitrophenol. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(2), 3209-3220.
- Wang, W., Narain, R., & Zeng, H. (2020). Hydrogels. In *Polymer science and nanotechnology* (pp. 203-244): Elsevier.
- Wu, X. S., Hoffman, A. S., & Yager, P. (1992). Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 30(10), 2121-2129.
- Yang, Y., Jiang, K., Guo, J., Li, J., Peng, X., Hong, B., . . . Ge, H. (2020). Facile fabrication of Au/Fe₃O₄ nanocomposites as excellent nanocatalyst for ultrafast recyclable reduction of 4-nitrophenol. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122596.
- Yıldırım, E. (2014). *Polimerik ve oligometrik yapılu metal içeren epoksi polimerlerinin hazırlanması, termal ve elektronik özelliklerinin araştırılması*. Sakarya Üniversitesi (Turkey),
- Yörük, D. (2006). *Manyetik alan ve sıcaklık duyarlı poli (ntb ütilakrilamit-ko-akrilamit)/poli (vinil metil eter) yarı-içiçe geçmiş ağ yapılu ferrojellerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara,

Zare, M., Bigham, A., Zare, M., Luo, H., Rezvani Ghomi, E., & Ramakrishna, S. (2021). pHEMA: An overview for biomedical applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(12), 6376.

