



T.C.

**RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÜNİYE-BENTONİT/POLİAKRİLAMİD (PAAm) HİDROJEL
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

Ömer SUNGUR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI**

RİZE, 2011

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜNİYE-BENTONİT/POLİAKRİLAMİD (PAAm) HİDROJEL
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Ömer SUNGUR

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet TABAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI

RİZE, 2011

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

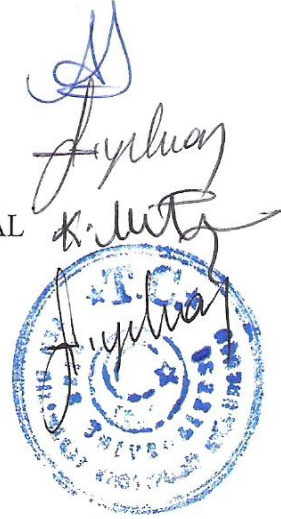
**ÜNİYE-BENTONİT/POLİAKRİLAMİD (PAAm) HİDROJEL
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU**

Ömer SUNGUR

Yüksek Lisans

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30.11.2011
Tezin Savunma Tarihi : 18.01.2012
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet TABAK
Juri Üyesi : Doç. Dr. Fatih YILMAZ
Juri Üyesi : Yrd.Doç. Dr.Kadem MERAL
Enstitü Müdürü : Doç. Dr. Fatih YILMAZ

RİZE, 2011



ÖNSÖZ

Sunmuş olduğum bu tez çalışmasında gerek laboratuvar çalışmalarında gerek teorik olarak bilgi, deneyim ve birikimini her şeyden önce sabrıyla bana aktaran değerli danışman hocam Sayın Doç.Dr. Ahmet TABAK' a sonsuz teşekkür ve saygıyı bir borç bilirim.

Çalışmalar sırasında yardımlarını hep yanımda hissettiğim ve birikimlerinden yararlandığım başta hocalarım Sayın Doç. Dr. Fatih YILMAZ, Doç. Dr. Şükrü ÇELİK ve Yrd.Doç.Dr. Musa ÖZİL'le birlikte kimya bölümündeki bütün hocalarıma engin teşekkürlerimi sunarım. Tezde çalışmalarımı kapsayan süreçte yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Mustafa EMİRİK, Arş. Gör. Kaan KARAOĞLU, Arş. Gör. Mehmet KAYA, Arş. Gör. A.Pınar EKİNCİ ve kimyager Adem DEMİR, Haşime PELTEK ile birlikte bütün çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmemde emeklerini ödeyemeyeceğim aileme, bana dünyanın en güzel hediyesi olan eşimi yetiştiren ve desteklerini esirgemeyen ailesine, hayatımın her aşamasında varlığıyla beni mutlu eden, motivasyonu, desteği ve sabrını hiç esirgemeyen değerli eşime en içten sevgilerle teşekkür ederim.

Ömer SUNGUR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	V
SUMMARY	VII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
ŞEKİL DİZİNİ.....	X
TABLO DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Hidrojeller	1
1.1.1. Fiziksel Jeller.....	1
1.1.2. Kimyasal Jeller	1
1.2. Akıllı Jeller, Hidrojeller ve Kompozit Bileşenleri	4
1.2.1. Uyarıya Duyarlı Hidrojeller ve Hidrojellerdeki Etkileşimler.....	4
1.2.2. Hidrojel Kompozitlerin Bileşenleri	7
1.2.2.1. Killer.....	8
1.2.2.2. Montmorillonit	13
1.3. Hidrojel Sentezi	14
1.3.1. Polimerlerle İlgili Kavramlar	14
1.3.1.1. Rastgele Kopolimer	15
1.3.1.2. Blok Kopolimer	15
1.3.1.3. Ardışık Kopolimer.....	15
1.3.1.4. Aşı Kopolimeri	15
1.3.2. Polimerleşme Tepkimeleri	16
1.3.2.1. Kondenzasyon Polimerleşmesi.....	16
1.3.2.2. Katılma Polimerleşmesi	17
1.3.3. Polimerleşme İşlemleri.....	19
1.3.3.1. Yığın Polimerleşmesi	19
1.3.3.2. Süspansiyon Polimerleşmesi	19
1.3.3.3. Emülsiyon Polimerleşmesi	20
1.3.3.4. Dispersiyon Polimerleşmesi	20
1.4. Hidrojellerde Difüzyonu ve Fick Kuralı Uygulamaları	20

1.4.1.	Fick Tipi Olmayan Difüzyon	21
1.4.2.	Fick Tipi Difüzyon	21
1.4.3.	Süper Durum	21
1.5.	Hidrojel Kompozitlere Uygulanan Testler ve Yapı Tayini	21
1.5.1.	Hidrojel Kompozitler ve XRD	21
1.5.2.	Hidrojel kompozitler, SEM ve TEM	22
1.5.3.	İnfrared ve ATR Spektroskopisi (Seyreltilmiş Toplam Yansıma)	23
1.5.4.	Hidrojeller ve Termik Analiz Yöntemleri	24
1.5.5.	Hidrojeller ve Mekanik Testler	25
1.6.	Literatür Özeti	27
2.	MALZEME VE YÖNTEM	30
2.1.	Kimyasal Maddeler	30
2.2.	Kullanılan Cihazlar	32
2.2.1.	Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC)	32
2.2.2.	Termik Analiz Yöntemleri (TGA/DTG, DTA)	32
2.2.4.	Ultrasonik Homojenizatör Karıştırıcı	33
2.2.5.	Etüv	33
2.2.6.	Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi	33
2.2.7.	X-Işınlari Kırınım Tekniği (XRD)	33
2.2.8.	Mekanik Analizör	34
2.3.	Deneysel Yöntem	34
2.3.1.	Bentonitin Hazırlanması	34
2.3.2.	Kompozit Hidrojellerin Elde Edilmesi Yöntemi	35
2.3.3.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Karakterizasyonu	37
2.3.3.1.	Spektroskopik Analiz	37
2.3.3.2.	Şişme Karakterizasyonu	37
2.3.3.3.	X-Işınlari Kırınım Desenleri	37
2.3.3.4.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri	37
2.3.4.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlere Uygulanan Testler	38
2.3.4.1.	Denge Şişme Değerlerinin Belirlenmesi	38
2.3.4.2.	Şişme Kinetiğinin İncelenmesi	38
2.3.4.3.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerde Denge Su İçeriğinin (DSİ) Belirlenmesi	39
2.3.4.4.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerde Suyun Difüzyon Çalışmaları	39
2.3.4.5.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi	40

3.	BULGULAR	41
3.1.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Spektroskopik Karakterizasyonu	41
3.1.1.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin FTIR Sonuçları	41
3.1.2.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin XRD Analiz Sonuçları.....	42
3.2.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Isısal Analizleri.....	43
3.2.1.	DSC (Taramalı Diferansiyel Kalorimetri).....	43
3.2.2.	TGA (Termogravimetrik Analiz)	44
3.3.	Şişme Karakterizasyonu	47
3.3.1.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Şişme Kinetiği	47
3.4.	Hidrojel ve Kompozit Hidrojellerin Denge Şişme Oranları.....	50
3.5.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Denge Su İçerikleri	51
3.6.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerinde Fick Yasasının Uygulanması	52
3.7.	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerde Mekanik Kararlılık Çalışmaları	54
4.	TARTIŞMA.....	56
4.1.	XRD Verilerinin Değerlendirilmesi	56
4.2.	FTIR Verilerinin Değerlendirilmesi	57
4.3.	DSC Sonuçlarının Değerlendirilmesi	58
4.4.	TGA Sonuçlarının Değerlendirilmesi	59
4.5.	Şişme Çalışmaları.....	62
4.6.	Denge Su İçeriği Çalışmaları	64
4.7.	Difüzyon Çalışmaları	65
4.8.	Mekanik Test Çalışmaları	65
5.	SONUÇ ve ÖNERİLER.....	67
	KAYNAKLAR.....	69
	ÖZGEÇMİŞ.....	75

ÖZET

Kontrollü ilaç salınımı, biyoyumlu malzeme, ayırma membranı ve tarımsal amaçlı olarak kullanılan hidrojeller pH, sıcaklık ve manyetik alan gibi faktörlerden etkilenecek şekilde su alıp şişebilen çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır. Su alıp şişme özelliğinden dolayı süper absorbent olarak kullanım alanı bir hayli geniştir. Polimer nanokompozitleri elde etmek için kullanılan destek malzemelerin amacı, saf halde bulunan polimerin özelliklerinin geliştirmek böylece uygulama alanını genişletmektir. Nanokompozit yapımında kullanılan en önemli destek malzemelerinden birisi de kil mineralleridir. Tabakalı yapılarından dolayı kil mineralleri polimer matris içerisinde çok kolay dağılılabılır ve polimer nanokompozitlerin özelliklerini geliştirebilir. Çalışmada akrilamid monomeri, çaprazlayıcı olarak metilen bisakrilamid (MBA), katalizör olarak *N,N,N',N'*-tetrametil-etan-1,2-diamin (TEMED), başlatıcı olarak amonyum persülfat ile birlikte destekleyici olarak % 3-5 ve 10 oranında saf UB ve NB kullanıldı ve serbest radikal polimerleşmesi yöntemiyle poliakrilamid / kil hidrojel nanokompozitleri elde edildi. Elde edilen hidrojel ve hidrojel nanokompozitlerin spektroskopik karakterizasyonu, hidrojellerin en önemli özelliği olan şişme kapasitesi ve şişme kinetiği, termal davranışları ve mekanik kararlılıkları incelendi. FTIR verilerine göre etkileşimin gerçekleştiği karakteristik piklerin yer değiştirmelerinden anlaşıldı. X-ışınları kırınım desenlerine göre; UB ve NB' in d_{001} temel boşlukları sırasıyla 14,1 Å ve 12,9 Å olarak bulunmuştur. X-ışınları kırınım desenlerine göre nanokompozitlerde kil tabakası dağılmış yani eksfoliyeye olmuştur. Termal analiz yönteminde ise hidrojel ve hidrojel nanokompozitler arasında termal kararlılık açısından belirli farklılıklar gözlemlenmiş ve termal kararlılığın arttığı saptanmıştır. Taramalı diferansiyel kalorimetre (DSC) yardımıyla yapılan analizlerin değerlendirmesinde, alt kritik çözelti sıcaklığında (DKÇS-Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığı) genel olarak 5-10 °C fark gözlemlenmiştir. DKÇS değerlerindeki bu değişiklik kullanım alanları açısından göz önünde bulundurulabilir.

Hidrojeller için en önemli özelliklerden olan şişme oranı ve şişme kinetiği açısından; kil mineralleri doğal çaprazlayıcı olarak rol aldıkları için düşük kil konsantrasyonlarında şişme oranı düşmüş, artan kil oranlarında ise killerin şişme özelliğinin etkisiyle hidrojel nanokompozitlerin şişme oranları artmıştır. Şişme kinetiğinde elde edilen verilere göre hidrojel ve hidrojel kompozitler 60 dakikada denge şişme değerlerinin yarısına ulaşmaktadırlar. Mekanik testlerde kil miktarının artışıyla yapısal bozulmaya karşı direnç artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ünye-Bentonit, Na-Bentonit, Hidrojel, Poliakrilamid, Mekanik kararlılık

SUMMARY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLAMIDE HYDROGEL NANOCOMPOSITES WITH UNYE-BENTONITE

Hydrogels, used in controlled drug release, separation membranes, actuators, bio adaptable materials, and agricultural purpose, are cross linked polymer network which swells under some condition such as pH, temperature, magnetic field. They are on a large scale of application as super absorbent because of swelling ability. Aim of reinforcing materials used in polymer nanocomposites is to improve properties of pristine polymer and thus number of nanocomposites application increases. One of the most important reinforcing materials, used in synthesis of polymer nanocomposites is clay minerals. They can disperse into polymer matrix due to their layered structure and by this way they can improve properties of polymer nanocomposites. In this study acrylamide as monomer, methylene bisacrylamide (MBA) as cross-linker, *N,N,N',N'*-tetrametil-etan-1,2-diamin (TEMED) as catalyst, ammonium persulfate (APS) as initiator, and in the range of 3-5-10 % UB and NB as reinforcing agent were used and polyacrylamide/UB // NB were synthesized by free radical polymerization. The synthesized hydrogels and hydrogel nanocomposites are analysed in terms of spectroscopic by FTIR and XRD, thermal by TGA and DSC, gravimetric for swelling behaviour and swelling kinetics, mechanical by mechanic analyzer. It is suggested that interaction was done because characteristic peaks are shifted and disappeared in FTIR. Dispersion degree was determined as exfoliated by XRD patterns because characteristic basal space $-d_{001}-$ of UB and NB, which are 14,1 Å and 12,9 Å respectively, were not observed in XRD patterns of nanocomposites. Therefore, it is assumed that clay layers are exfoliated. In TGA analyses, we observed a moderate increasing in thermal stability by using TGA curves. In the evaluation of DSC (Differential Scanning Calorimeter) results, 5-10 °C differences were observed in LCST (Lower Critical Solution Temperature) between pristine hydrogels and nanocomposite hydrogels. Temperature change in LCST has to be taken into consideration from the point of industrial applications.

In the light of swelling study and swelling kinetic study, for lower clay amount swelling ratio is decreased by the virtue of the fact that clay minerals are natural cross-linkers. On contrary to this, for higher clay amount, swelling ratio of hydrogel nanocomposites increases due to swelling ability of clays. According to data obtained by swelling kinetic study, 50 % swelling ratio of hydrogels and nanocomposite hydrogels completed within 60 minutes. Compression Test tells us there is a direct proportion between amount of clay loading and compression stability.

Key Words: Unye Bentonite, Na-Bentonite, Hydrogel, Polyacrylamide, Mechanical Stability

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
XRD	: X-Işınları kırınım desenleri
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
ÜKÇS	: Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı
DKÇS	: Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığı
PAAm	: Poliakrilamid
AAm	: Akrilamid
TEMED	: Tetrametiletildiamin
MBA	: N,N'-Metilenbisakrilamide
APS	: Amonyum persülfat
UB	: Ünye Bentonit
NB	: Na-Bentonit
DSİ	: Denge Su İçeriği
% S_e	: Dengedeki % Şişme oranı
% S_t	: t anındaki % Şişme oranı
m_t	: t anında jelin ağırlığı
m_d	: dengede jelin ağırlığı
k	: Ağ yapıya bağlı Fick sabiti
F	: Difüzyon kesri
n	: Kırınım mertebesi
λ	: XRD cihazının yaydığı ışının dalga boyu
d	: İki paralel tabaka arası mesafe
θ	: Kırılma açısı

SEKİL DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Çapraz bağlı polimerik yapı.....	2
Şekil 2. Sıcaklık ve pH' ya duyarlı hidrojelin şematik gösterimi.....	4
Şekil 3. Uyarı-cevap hidrojellerin şişme davranışları.....	4
Şekil 4. Manyetik alana duyarlı bir hidrojelin ilaç salınım davranışı.....	5
Şekil 5. Ağ yapılı polimerlerde gerçekleşen etkileşimler.....	6
Şekil 6. Nanokompozit malzemelerin bileşenleri.....	7
Şekil 7. Kil minerallerinde oktehdral ve tetrahedral tabakanın dizilişi.....	9
Şekil 8. Montmorillonit'in tabakaları arasındaki yerdeğiştirebilir iyonlar.....	13
Şekil 9. Polistren molekülünün stren monomerinden oluşması.....	14
Şekil 10. Rastgele kopolimer gösterimi.....	15
Şekil 11. Blok kopolimer gösterimi.....	15
Şekil 12. Ardışık kopolimer gösterimi.....	15
Şekil 13. Aşı kopolimer gösterimi.....	15
Şekil 14. Bağlanmalarına göre polimer çeşitleri.....	16
Şekil 15. Serbest radikal polimerleşmesi reaksiyon mekanizması.....	18
Şekil 16. Kil nanokompozitlerinde kil tabakalarının polimer içerisinde dağılımı.....	22
Şekil 17. Altın ile kaplanmış kompozitlerin SEM görüntüleri.....	23
Şekil 18. PAAm/Sepiolit ve BB9 boyası adsorbe olmuş kompozitin FTIR spektrumu	24
Şekil 19. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin deformasyon dayanım testleri.....	26
Şekil 20. Mekanik testlerin yapıldığı cihazın gösterimi.....	26
Şekil 21. MBA' ya ait molekül şekli.....	30
Şekil 22. Akrilamid'in molekül yapısı.....	30
Şekil 23. TEMED' e ait molekül yapısı.....	30
Şekil 24. APS' ye ait molekül yapısı.....	31
Şekil 25. Ünye Bentonitin bileşimi.....	31
Şekil 26. SII TG/DTA 6300 model TGA.....	32
Şekil 27. % 10 monomer içeren hidrojel ve UB/NB kompozitlerin FTIR spektrumları ...	41
Şekil 28. % 15 monomer içeren hidrojel ve UB/NB kompozitlerin FTIR spektrumları ...	42
Şekil 29. UB, NB ve hidrojel kompozitlerin kırınım desenleri.....	42
Şekil 30. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin DKÇS grafikleri	43
Şekil 31. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin DKÇS grafikleri	44
Şekil 32. % 10 monomer içeren UB kompozitlerin TGA grafikleri.....	44

Şekil 33. % 10 monomer içeren NB kompozitlerin TGA grafikleri	45
Şekil 34. % 15 monomer içeren NB kompozitlerin TGA grafikleri	45
Şekil 35. % 15 monomer içeren UB kompozitlerin TGA grafikleri	46
Şekil 36. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin şişme kinetikleri	49
Şekil 37. %15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin şişme kinetikleri	49
Şekil 38. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % denge şişme değerlerinin kil oranıyla değişimi	50
Şekil 39. % 10 monomer içeren hidrojel kompozitlere ait % denge şişme değerlerinin kil oranıyla değişimi.....	50
Şekil 40. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin Fick yasası çalışmaları	53
Şekil 41. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin Fick yasası çalışmaları	53
Şekil 42. %10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin mekanik testleri	55
Şekil 43. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin mekanik testleri	55

TABLO DİZİNİ**Sayfa No**

Tablo 1. Kil minerallerinin kimyasal bileşimi (ağırlığa göre %)[30].....	9
Tablo 2. Kil minerallerinin genel özellikleri.....	12
Tablo 3. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerinin bileşim miktarları.....	36
Tablo 4. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin düşük kritik çözelti sıcaklıkları (DKÇS)....	43
Tablo 5. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerde sıcaklık artışıyla uzaklaşan maddelerin % miktarları.....	46
Tablo 6. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % Şişme değerleri....	47
Tablo 7. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % şişme değerleri	48
Tablo 8. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % denge şişme oranları	51
Tablo 9. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin Denge Su İçeriği (DSİ) değerlerinin kil miktarına göre değişimi	51
Tablo 10. % 10 monomer kompozitleri için Fick Yasası uygulaması için seçilen hidrojel ve hidrojel kompozitlerin lnF ve lnt verileri.....	52
Tablo 11. % 15 monomer kompozitleri için Fick Yasası uygulaması için seçilen hidrojel ve hidrojel kompozitlerin lnF ve lnt verileri.....	52
Tablo 12. Fick yasası ile ilgili hidrojel ve kompozit hidrojellerin hesaplanan değerleri	54
Tablo 13. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin parçalanma basınç değerleri.....	54

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Hidrojeller

Hidrojeller, farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kimyasal ya da fiziksel olarak bağlarla bağlanması ile oluşan polimerler olarak bilinirler. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip, şişerler. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler jel olarak adlandırılırlar. Bünyelerine çözücü olarak şişmeleri aynı zamanda jellerin sınıflandırılması içinde önemlidir. Çapraz bağlı polimerler yapılarında -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H vb. gibi suyu seven (hidrofil) grupları bulundurmaları su moleküllerini ağ yapı içerisine alarak şişmelerini sağlar. Çapraz bağlı polimerlerdeki, suyu seven grupların fazla sayıda bulunması daha fazla su alarak şişmelerine sebep olur [1, 2, 3]

Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir [4, 5]

1.1.1. Fiziksel Jeller

Zincirler arası hidrojen bağları, koordinasyon bağları, heliks oluşumu, iyonik bağlar veya hidrofobik etkileşimlerin neden olduğu çapraz bağlanmalar sonucu oluşurlar. Bu tür yumak oluşumu ya da polimer zincirlerin arasındaki fiziksel dolaşıklıklarla oluşan jeller sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesine bağlı olarak homojen bir çözelti oluştururlar ve başlangıç koşullarına döndüğünde yeniden jelleşirler. Bu davranışlarından dolayı bu jellere tersinir jeller de denir.

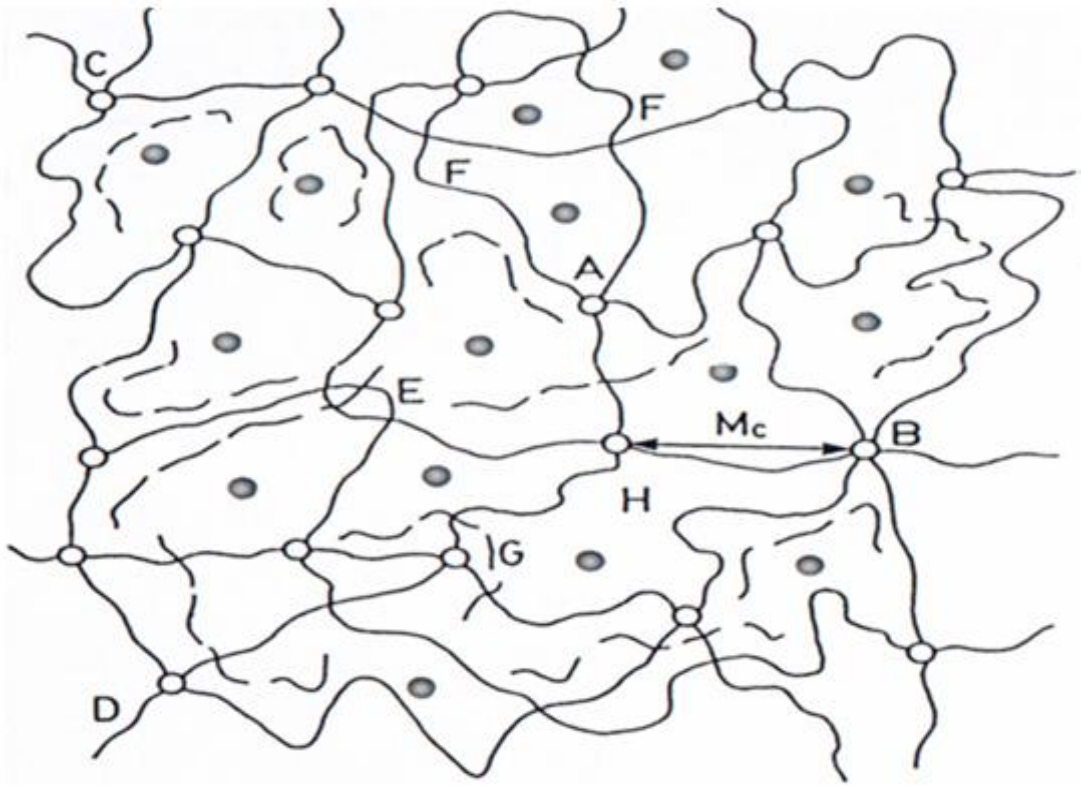
1.1.2. Kimyasal Jeller

Zincirler arası çapraz bağlanmanın kuvvetli kimyasal bağlarla meydana geldiği jellere denir. Bu jeller pH, çözücü bileşimi ve sıcaklığa bağlı olarak tekrar çözünmedikleri için tersinmez jeller olarak adlandırılırlar. Kimyasal jellerde polimer zincirlerinin çaprazlanması için çapraz bağlayıcı eklenmesi gerekmektedir.

Çözücü ortamı su olan ve suyu alarak şişen jellere *hidrojel* denir. Çözünme olayı bir molekülün çözücü molekülleri tarafından sarılmasıyla gerçekleşir. Bu olay tamamen moleküler boyutta gerçekleşmektedir.

Polimerlerin çözünmesi ise çözücü moleküllerin polimer zincirler arasındaki kuvvetleri yenerek polimer zincir arasında dağılması ve polimer zincirlerini sarmasıyla gerçekleşir.

Çapraz bağlı polimer ağ yapılarında, çözücü molekülleri zincirler arası kuvvetlerden ilk önce hidrojel köprüleri ve Van der Waals bağları gibi ikincil kuvvetleri yenebilir. Birincil kuvvetlerden olan kovalent bağlar kopmaz, bunun sonucu olarak Şekil 1’de gösterildiği gibi polimer sıvı moleküllerini yapı içine alarak şişer. Gerçekleşen bu şişme olayının sebebi çapraz bağlı polimer ağ yapısı ile yapının içinde bulunduğu faz arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır. Termodinamik olarak baktığımızda, su fazı ve çapraz bağlı polimer ağı tarafından oluşturulan bir sistemin serbest enerji değişimi ΔG olur [6, 7].



Şekil 1. Çapraz bağlı polimerik yapı

A; Dört fonksiyonlu, B; çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D zincir uçlarıdır. E; dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F; İki zincir dolaşımını göstermektedir. G; Çapraz bağlanmamış Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri göstermektedir. Mc; iki çapraz bağ arasındaki zincirin molekül kütlesinin belirtir. H: difüzyon için uygun olan çapraz bağ arasındaki boşluk [8].

Çapraz bağlı polimer ağ yapısının şişme kabiliyetine etki eden 3 önemli etken aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Polimer zincirleri ve sıvının molar karışma serbest enerjisi
2. Hareketli iyonlardan kaynaklanan osmotik basınç
3. Polimerin elastik geri çekme kuvveti (büzülme durumunda geçerlidir.)

Polimer-polimer etkileşimleri ve polimer-sıvı etkileşimleri 1. etkenin temelini oluşturur. Bir ağ yapılı polimerin şişebilmesi için, içinde bulunduğu fazdaki sıvı ile polimer zincirleri arasındaki etkileşim, polimer zincirlerinin kendi aralarındaki etkileşimlerden daha büyük olması gerekir. Polimer zincirleri ile sıvının karışma serbest enerjisi ΔG_m ile gösterebiliriz.

Şişmiş bir durumda polimer ağ yapısının bütün zincirleri gerilmiş durumda ve büzülme isteğindedir. Büzülmüş kuru polimer ağ yapısında ise polimer zincirleri genleşme isteğindedirler. Polimer zincirlerin elastikliğinden kaynaklanan bu durum gerilme ve sıkışmaya karşı dirençle sonuçlanır ve iki durum arasındaki serbest enerji farkı ΔG_e ile gösterilebilir.

İyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahip ağ yapılı polimerler yani hidrojeller suya katyon vererek veya sudan katyon alarak eksi (-) veya artı (+) yükü yüklenirler. Bunun sonucunda polimer zincirleri birbirlerini iterek veya çekerek şişmeye, artı veya eksi yönde katkıda bulunurlar. Ağ yapı içerisine difüzyonlanmış suda ise iyon fazlalığından dolayı osmotik basınç artar. Bu elektrostatik etkileşimlerden dolayı meydana gelen serbest enerji değişimi ΔG_i ile gösterilebilir [9].

Denge şişme değerine ulaşmış bir hidrojel, bu üç kuvvetin etkisi altındadır ve bu hidrojel için Eşitlik 1 yazılabilir.

$$\Delta G = \Delta G_m + \Delta G_e + \Delta G_i \quad \text{Eşitlik 1}$$

Hidrojinin şişme davranışını etkileyen temel faktörler

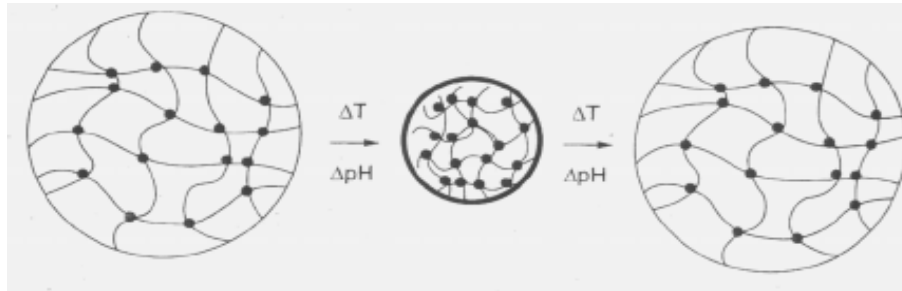
- a) Hidrojeli oluşturan monomerin ya da monomerlerin tipi
- b) Hidrojeli oluşturan monomerin ya da monomerlerin miktarı
- c) Hidrojeli oluşturan monomerin ya da monomerlerin üzerinde bulunan hidrofilik ya da hidrofobik gruplar
- d) Polimerleşme reaksiyonunda kullanılan başlatıcı – hızlandırıcı tipi
- e) Polimerleşme reaksiyonunda kullanılan başlatıcı – hızlandırıcı miktarı
- f) Polimerleşme reaksiyon sıcaklığı
- g) Polimerleşme reaksiyon süresi

olarak sıralanabilir. Örneğin monomer üzerindeki hidrofil grupların sayısı arttıkça, başka bir deyişle hidrojin hidrofil grup içeriği arttıkça hidrojin su absorplama kapasitesi artar. Ters olarak hidrojel polimerleşme reaksiyonunda başlatıcı derişimi artırılrsa, fazla radikal oluşumundan dolayı polimere zincir transferi olur. Dolayısıyla polimerin moleköl ağırlığı düşerken çapraz bağlanma miktarı artar ve hidrojin su absorplama kapasitesi düşer [10].

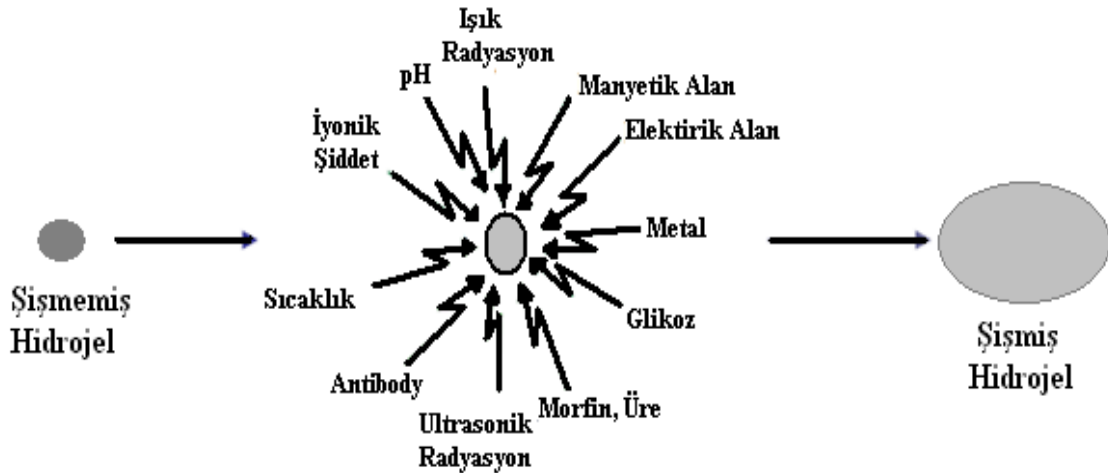
1.2. Akıllı Jeller, Hidrojeller ve Kompozit Bileşenleri

1.2.1. Uyarıya Duyarlı Hidrojeller ve Hidrojellerdeki Etkileşimler

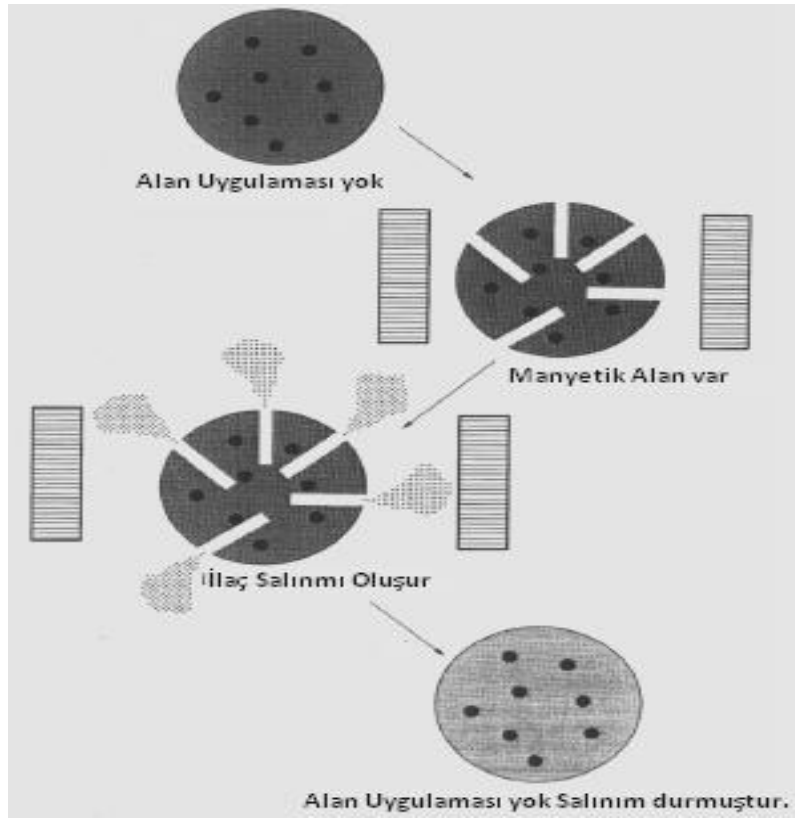
Hidrojellerdeki şişme olayı yapısal olarak hacim değişikliğidir. Hidrojellerdeki hacim değişikliği yapılarında taşıdıkları fonksiyonel gruplar, içerdikleri inorganik maddeler ya da çevresel etkilerden kaynaklanır. Bu çevresel etkilerin başlıcaları pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, manyetik alan ve elektrik alanıdır. Sayılan bu faktörlerden dolayı hidrojellerde “faz geçişi” olarak adlandırılan bir noktadan sonra hacim değişikliği gözlemlenir. Faz geçişi olarak adlandırılan bu nokta ani olabildiği gibi çok uzun süreli de olabilir. Hidrojellerin bu özelliği yapay doku, kontak lens, kontrollü ilaç salınım sistemleri gibi alanlarda kullanılmasını sağlamıştır (Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4)[11-14]



Şekil 3. Sıcaklık ve pH'ya duyarlı hidrojin şematik gösterimi



Şekil 2. Uyarı-cevap hidrojin şişme davranışları



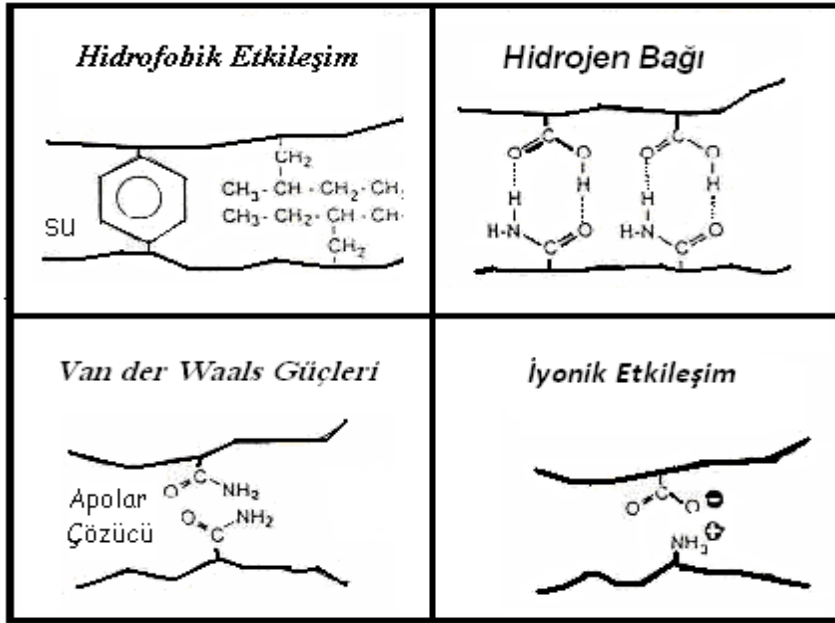
Şekil 4. Manyetik alana duyarlı bir hidrojinin ilaç salınım davranışı

Hidrojellerin faz geçişlerinde Şekil 5'te görüldüğü gibi dört temel unsur bulunmaktadır. Bu etkileşimlerden ilki ve en önemlilerinden biri iyonik etkileşimlerdir. İyonik etkileşim, monomer üzerinde bulunan iyonlaşabilen fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Poliamfolitler olarak adlandırılan polimerler, hem katyonik hem de anyonik grup içeren polimerlerdir. Aralarındaki mesafe az olduğunda birbirlerini iterler, ancak mesafe arttıkça birbirlerini çekmeye başlarlar. Bu olay ortam pH'ına duyarlılık olarak açıklanabilir.

Nötr pH'lar da, hem anyonların hem de katyonların iyonlaşp, iyonize olmuş uç kısımların birbirlerini çekmesi jelin büzüşmesini açıklamaktadır. Düşük ve yüksek pH'lar da ise sadece bir cins iyonun ortamda bulunmasıyla aynı cins yüklerin birbirini itmesiyle jelin şişmesi açıklanabilir.

Diğer etkileşim türü ise hidrojen bağlarıdır. Şekil 5'de görüldüğü gibi yapısında hidrojen bulduran fonksiyonel grunhmjplar arasındaki uzaklık kovalent bağ uzunluğuna yakın olursa, proton transferi ile hidrojenler paylaşılır. Bu bağ, elektronegativitesi yüksek atomlara kovalent olarak bağlı bulunan hidrojenin, diğer moleküldeki elektronegativitesi yüksek çiftleşmemiş elektronu bulunan atomlarla etkileşmesi sonucu oluşur.

Hidrojen bağlarının hidrojinin şişmesi veya büzülmesi üzerindeki etkisi şu şekildedir; hidrojellerdeki hidrojen bağları, hidrojeldeki hidrofil grupları ile su moleküllerinin yaptığı bağlardır. Hidrojeldeki hidrofil gruplarının sayısının artması hidrojen bağı sayısının artmasına sebep olduğu için, hidrojinin şişme kapasitesine etki eder. Sıcaklığın yükselmesiyle hidrojen bağları kırılacağından dolayı homojen bir çözelti oluşur. Homojen çözeltinin oluşmaya başladığı bu sıcaklığa “üst kritik çözelti sıcaklığı – *upper critical solution temperature* (UCST) ” adı verilir. Bu noktadan sonra polimer-su etkileşimleri yerini su-su ve polimer-polimer etkileşimlerine bırakır [15].



Şekil 5. Ağ yapılı polimerlerde gerçekleşen etkileşimler

Bir diğer kuvvet ise Van der Waals kuvvetleridir. Van der Waals etkileşimi polimer-polimer etkileşimi olduğundan dolayı büzülme yönünde ve kısa mesafelidir. Dipol-dipol, dipol-uyarılmış dipol ve dispersiyon kuvvetleri adı altında üç başlıkta incelenir. Bu kuvvetler çözücü moleküllerin kuru jelde polimer zincirleri arasında difüzlenmesini zorlaştırır. Şişmiş jelde ise büzülme yardımcı olur. Faz geçişinin yeteri kadar büyük olabilmesi ve polimer-polimer etkileşiminin ortaya çıkabilmesi için suya, aseton gibi zayıf ve polar olmayan bir çözücünün eklenmesi gerekmektedir.

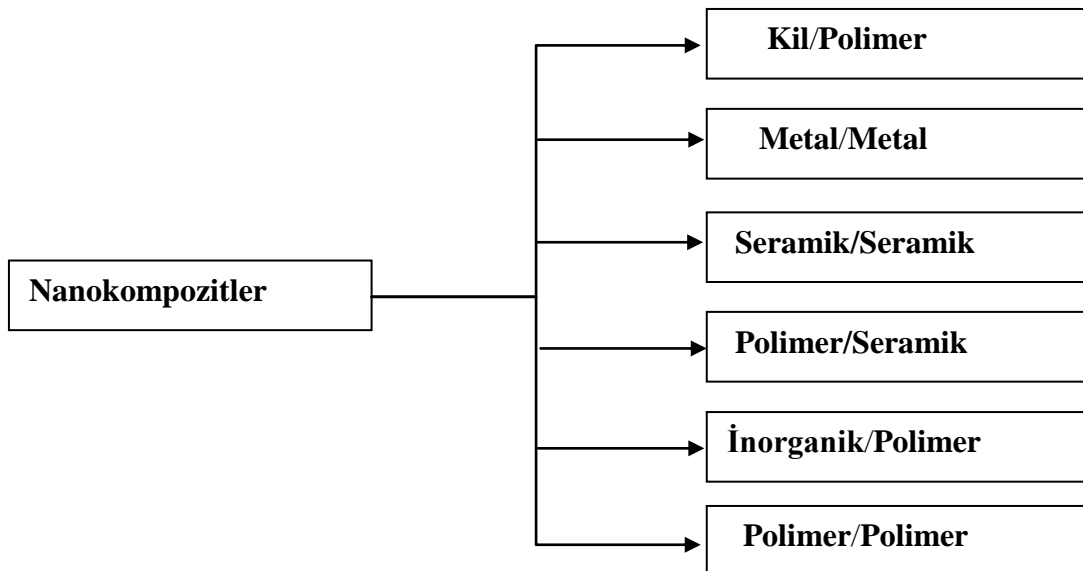
Son etkileşim olarak hidrofobik gruplar arasındaki etkileşim gelmektedir (Şekil 5). Su molekülleri şişmiş jeldeki polar olmayan merkezlerle hidrojen bağları oluşturamayıp yeni bir düzen oluşturmak zorunda kalırlar. Hidrofobik etki olarak da adlandırılan bu etki, karışmayla birlikte entropinin azalmasıyla sonuçlanır. Sıcaklığın yükselmesiyle, polimerin

polar gruplarıyla su molekülleri arasında ekzotermik olan hidrojen bağı oluşumundan daha etkin olan entropi, jeli büzölmeye iter. Serbest enerjinin, pozitif olması sonucu “düşük kritik çözelti sıcaklığı – *lower critical solution temperature* (LCST)” olarak adlandırılan sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda, polimer-su etkileşimlerinin yerini polimer-polimer ve su-su etkileşimlerinin alması sonucu faz değişimi gözlemlenir [15, 16, 17].

1.2.2. Hidrojel Kompozitlerin Bileşenleri

Kompozit kelimesi İngilizce kökenli bir kelime olarak “to compose” kelimesinden gelmektedir. Anlam olarak “birleşmek” fiilini anlatmaktadır. Kompozit malzemeyi oluşturan elemanlardan herhangi birisi nano (metre’nin milyarda biri ölçüsü) boyutta ise bu kompozit malzeme “nanokompozit” olarak adlandırılmaktadır. Malzemelerin nanometrik boyuttaki özellikleri, aynı malzemenin makro boyuttaki özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Nanokompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir (Şekil 6)[17, 18].

Nanokompozitlerin malzemeye getirdiğı üstünlükler; kayma modülü arttırması, güçlendirmesi, ısı direncini arttırması, ısı iletkenliği-yalıtkanlığı-kararlılığı, UV ışınları kararlılığı, malzemeye gaz sızmasını engellemesi, yanıcılığını azaltması olarak sıralanabilir [18-21].



Şekil 6. Nanokompozit malzemelerin bileşenleri

Hidrojellerin yüksek su absorplama kapasiteleri, adsorban olarak kullanılabilme, uyarıya duyarlılık gibi daha birçok mükemmel özelliklerinin aksine, dezavantajı ise mekanik dayanımlarının düşük olmasıdır. Özellikle ayırma ve arıtma işlemlerinde ortaya çıkan bu sorunu gidermek için yapılacak işlemlerden birisi de soruna yönelik uygun nanokompozitin hazırlamadır [22].

Hidrojel nanokompozitler de ana matris hidrojel yapısındaki çapraz bağlı ağ yapılı polimer, destekleyici bileşikler ise doğal veya sentetik killer, nano boyutlu metaller ve tuzları, amorf silika, karbon siyahı ve mika gibi çok çeşitli olabilir. Bunların arasında en çok kullanılan doğal mineraller killerdir [23].

Nano parçacıkların hidrojelere kazandırdığı en önemli özellik mekanik dayanımdır. Özellikler çok yüksek miktarlarda su absorplayabilen poliakrilik asit gibi hidrojellerde boyut ve şekil kararlılığı % 1-5 oranında nano parçacık ilavesi ile sağlamak mümkündür. Bununla beraber kil mineralleri hidrojellerin çapraz bağlı polimer zincirleri ile ikincil kuvvetler etkileşerek fiziksel çapraz bağlayıcı görevi de görürler. Ayrıca killer hidrofilik gruplar sayesinde hidrojellerin su tutma kapasitelerini artırılabilir. Aynı zamanda adsorpsiyon özelliklerinden ötürü hidrojellerin özellikleri geliştirilebilir [24].

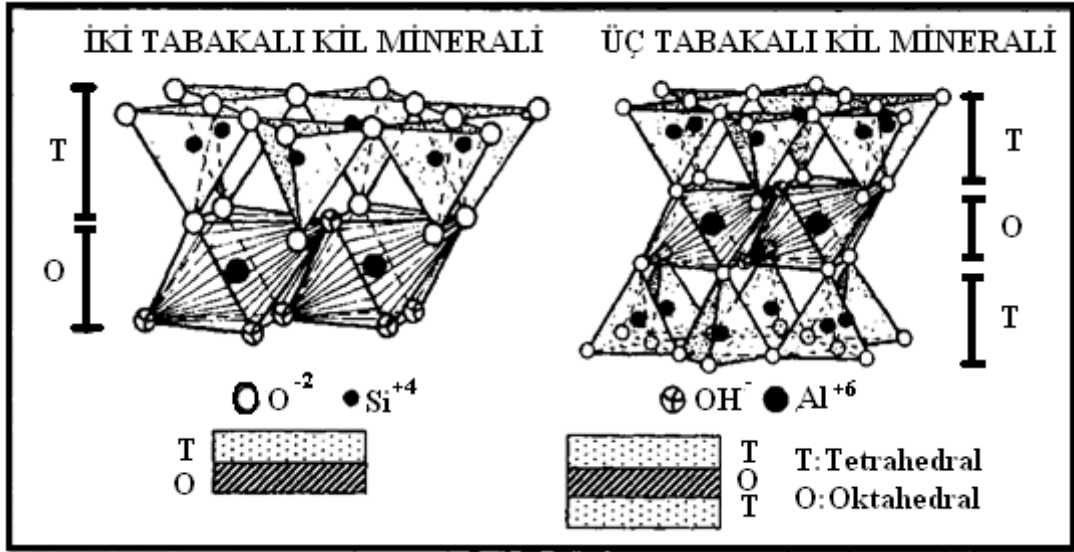
Nano parçacıkların metal oksitleri gibi inorganik bileşikleri olduğu durumlarda nano parçacığın hidrojin mekanik dayanımından çok manyetik alana ve elektrik alana duyarlı olmasını etkilemektedir. Ya da bunlarda farklı olarak sıcaklığa duyarlı bir hidrojel de, ısı iletkenliğini artırarak faz geçişini hızlandırır [25,26].

1.2.2.1. Killer

Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir. Fakat saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit gibi kil dışı mineraller bulunur. Genellikle 0,002 mm'den daha küçük taneli malzemeye kil adı verilmektedir. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerde bulunur. Bu özelliğini bileşiminde bulunan yanıcı maddeler verir. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminosilikatlardır.

Kil mineralleri tabakalı bir yapıya sahiptirler. Tabakaların her biri iki, üç veya dört tetrahedral ve oktahedral katmandan meydana gelmişlerdir. Tetrahedral tabakalar bir silisyum katyonu etrafında yer almış dört oksijen anyonundan, oktahedral tabakalar ise bir alüminyum katyonunun etrafında yer almış altı oksijen anyonundan oluşurlar. Tetrahedral tabakalar ile oktahedral tabakalar üst üste gelip aralarındaki oksijen köprüleri ile birbirine

bağlanmaları sonucunda ana tabaka meydana gelir. Ana tabakaların üst üste gelmesi ile de kil mineralleri oluşur (Şekil 7)[27].



Şekil 7. Kil minerallerinde oktehdral ve tetrahedral tabakanın dizilişi

Kil mineralleri kristal yapılarına ve mineralojik bileşimlerine göre sınıflandırılırlar. Kil minerallerinin kristal yapıları ana tabakların kalınlığını, su alıp şişme yeteneklerini, katyonların izomorf yer değiştirebilme durumunu da etkiler. Kil minerallerinin kimyasal bileşimi oluştukları ana materyalin mineralojik bileşimine bağlı olarak değişiklik gösterir. Kil minerallerinin kimyasal yapısındaki elementler ve bunların oksitlerinin oranları farklı kil mineralleri arasında belirgin bir ayırımın yapılamayacağını göstermektedir (Tablo 1). Bu nedenle kil minerallerinin sınıflandırılmasında daha az değişken olan kristal yapıları esas alınır (Tablo 2)[27, 28, 29]

Tablo 1. Kil minerallerinin kimyasal bileşimi (ağırlığa göre %) [30]

Kil Mineralleri	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Kaolin	45-48	38-40	-	-	-	-	-	-
Montmorillonit ve Nantronit	42-55	0-28	0-30	0-0,5	0-3	0-2,5	0-0,5	0-3
İllit	50-56	18-31	2-5	0-0,8	0-2	1-4	4-7	0-1
Vermikülit	33-37	7-18	3-12	0-0,6	0-2	20-28	0-2	0-0,4
Klorit	22-35	12-24	0-15	-	0-2	12-34	0-1	0-1

İki tabakalı kil minerallerinin esas kalınlığı 7,2 Å olup bunlardan kaolin su alınca şişmez, halosit su alınca 10,1 Å'a kadar şişer. Üç tabakalı kil minerallerinin esas kalınlığı yaklaşık 10 Å olup su aldıklarında kil mineralinin cinsine göre 14-18 Å'a kadar şişerler. Dört tabakalı kil minerallerinin ise esas kalınlığı yaklaşık 14 Å olup bunlar su alıp şişmezler. Amorf kil mineralleri ise röntgen ışınlarında kristal yapısı göstermeyen bol su ihtiva eden alüminosilikatlardır (Tablo 2).

Kil minerallerinde oktahedral tabaka daha önce de belirtildiği gibi çevresine 6 oksijen toplanabilen (koordinasyon sayısı) katyonlar tarafından meydana getirilir. Çevresine 6 oksijen toplayabilen katyonlar Al^{3+} ve Mg^{2+} veya Fe^{2+} , Mn^{2+} olabilir. Oktahedral tabakada bu katyonların girebileceği yerlerin en az 2/3'ü 2 Al^{3+} ile doldurulmuşsa bu yapıya dioktahedral, eğer söz konusu yerlerin en az 2/3'ü de Mg^{+2} tarafından doldurulmuşsa trioktahedral yapıdan bahsedilir (Tablo 2). Tetrahedral ve oktahedral tabakalar aynı koordinasyon sayısına sahip katyonların yer değiştirebildiği kil minerallerinde, boşta kalan negatif yükler iç ve dış yüzeye yerleşen değiştirilebilir katyonlarca dengelenmişlerdir (Tablo 2)[31]. Genel olarak tabaka sayılarına göre kil minerallerini 4 grupta inceleyebiliriz.

İki Tabakalı Kil Mineralleri: İki tabakalı kil minerallerinin yaprakçıkları bir tetrahedral bir de oktahedral tabakasının oksijen köprüleri ile birbirine bağlanması sonucunda meydana gelmişlerdir. Bunların arasında en yaygın olarak bulunanlar *kaolin* ve *halosittir*. Trioktahedral bir yapıya sahip olan serpantin $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ nadir olarak bulunur. İki tabakalı mineraller 1:1 veya Si:Al (tetrahedral tabakadaki silisyumdan dolayı Si, oktahedral tabakadaki alüminyumdan dolayı Al ile belirtilerek) olarakta gösterilir [32].

Üç Tabakalı Kil Mineralleri: Üç tabakalı kil minerallerinin ana tabakaları bir oktahedral tabakasının altına ve üstüne iki tetrahedral tabakasının birleşmesi sonucunda oluşmuşlardır. Daha önce de belirtildiği gibi tetrahedral tabakaların dış yüzleri oksijen tabakası ile kaplı olduğundan ana tabakalar arasında bu iki oksijen tabakasını bağlayacak bir katyon bulunmamaktadır. Bu nedenle 3 tabakalı kil mineralleri su aldıklarında ana tabakalar birbirinden uzaklaşırlar. Bu olay su alan kil minerallerinin şişmesi olarak tanımlanır. Ana tabakalar arasındaki açıklığa katyonlar girerek yerleşirler ve iki yandaki negatif elektrik yüklerine sahip oksijen tabakaları arasında elektrikselsel bağ ile tutulurlar. Ancak bu katyonlar daha aktif bir katyon ile yer değiştirebilirler. Üç tabakalı kil mineralleri 2:1 veya Si:Al:Si (tetrahedral Si, oktahedral Al, tetrahedral Si) olarak gösterilirler. Üç tabakalı kil mineralleri arasında toprak özellikleri bakımından önemli

olanlar *ilit*, *vermikülit* ve *montmorillonit*'tir (Şekil 8). Ayrıca *propilit* $A_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ile *talk* $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ nadir olarak toprakta rastlanan üç tabakalı killere aittir (Tablo 2)[32].

Dört Tabakalı Kil Mineralleri: Dört tabakalı kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral tabakalarının tet/okt/tet/okt olarak üst üste sıralanması ile teşekkül ederler. Bu tip bir tabakalanma ile oluşan ana tabakaların alt yüzünde tetrahedral tabakalara ait oksijen tabakası, üst yüzünde de oktahedral tabakalara ait hidroksilli tabaka bulunur. Ana tabakaların üst üste dizilmesi sonucunda bir ana tabakanın oksijen tabakası ile diğer ana tabakanın hidroksilli tabakası karşı karşıya gelmiş olur. İki oksijen tabakası arasında kalan ve hidroksil iyonlarına ait olan H^+ katyonları ana tabakaların birbirine kuvvetle bağlanmalarına sebep olur. Benzer durum iki tabakalı kil minerallerinde (kaolinit) söz konusudur. Bu nedenle dört tabakalı kil minerallerinin esas kalınlığı 14 Å olmasına rağmen su alıp şişme yetenekleri hemen hemen yok gibidir. Dolayısıyla katyon değişim kapasitesi de düşüktür. Dört tabakalı kil mineralleri 1:1:1:1 veya 2:2 veya Si:Al:Si:Al şeklinde gösterilirler. Dört tabakalı kil minerallerini *klorit* temsil eder [32].

Amorf Killer (Alofan) : Kristal özellikleri göstermeyen ve amorf yapıda olan killeri alofan temsil eder. Alofanlar bünye suyu fazla ve SiO_2/Al_2O_3 oranı düşük sekonder alüminyum silikatlarıdır. Alofanlar genellikle volkan külleri arasında yer alır ve volkanik bir oluşumu işaret ederler. Alofanların katyon değişim kapasitesi 100 meq/100 g'a kadar ulaşır.

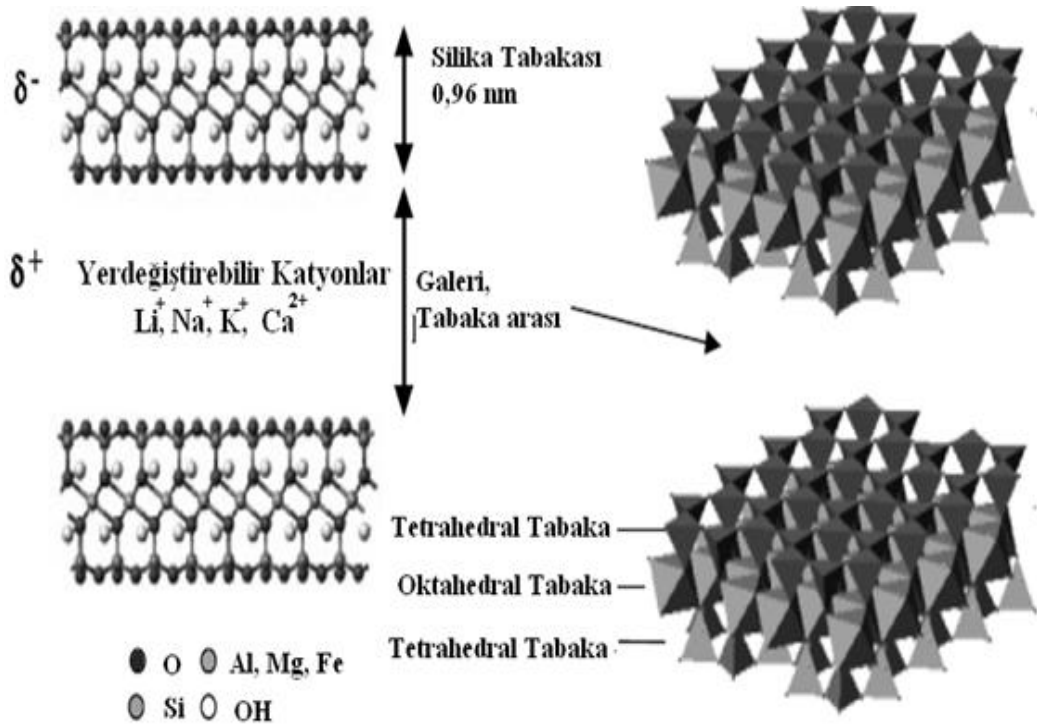
Tablo 2. Kil minerallerinin genel özellikleri

Tabaka Sayısı	Ana Tabaka Kalınlığı	Kil Minerali Adı	Oktahedral Tabaka Yapısı	İzomorf Yer Değişirme	Şişme (Açılma)	Oktahedral Tabaka Katyonları	Tetrahedral Tabaka Katyonları	Oksijen, Hidroksil veya su grubu	Yüzeyle tutulan katyonlar	Katyon Değişim Kapasitesi
2 1:1 Si:Al	~7.2Å	Kaolinit	Dioktahedral	Yok	Yok	Al ₂	Si ₂	O ₅ (OH) ₄	-	3-15
		Halloysit	Dioktahedral	Yok	10.1Å	Al ₂	Si ₂	O ₅ (OH) ₄ .2H ₂ O	-	5-10
		Serpantit	Trioktahedral	Yok	Yok	Mg ₃	Si ₂	O ₅ (OH) ₄	-	
3 2:1 Si:Al:Si	~10Å	Mika	Dioktahedral	Yok	Yok					
		Glaukonit		Yok	Yok	Al 0.35	Si 3.65		K ve diğer ^(*)	5-40
		İllit	Dioktahedral	Var	10-15-20Å	Fe ⁺³ 0.20 Al 1.55 Mg 0.25	Si 3.50 Al 0.50	O ₁₀ (OH) ₂ .yH ₂ O	K 0.58 Diğer ^(**) 0.17	20-50
		Vermikülit	Trioktahedral	Var	15Å	Mg 2.61 Fe ⁺³ 0.10 Al 0.39	Si 2.95 Al 1.05	O ₁₀ (OH) ₂ .yH ₂ O	Diğer ^(**) 0.66	100-200
		Montmorillonite	Dioktahedral	Var	15-20Å ~18Å	Al 1.50 Mg 0.25	Si 3.91 Al 0.09	O ₁₀ (OH) ₂ .yH ₂ O	Diğer ^(**) 0.3 3	80-120
		Pirofilit	Yok	Yok	Yok	Al ₂	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₂	-	
		Talk	Yok	Yok	Yok	Mg ₃	Si ₄	O ₁₀ (OH) ₈	-	
4 2:2 Si:Al:Si:Al	~14Å	Klorit	Dioktahedral (Leptoklori) Trioktahedral (Ortoklorit)	Yok	Yok	Mg 4.65 Fe ⁺³ 0.40 Al 0.90	Si 3.2 Al 0.80		-	10-40
Amorf		Alofan				SiO ₂ / Al ₂ O ₃				≤100
(*)Glaukonit'te (K,Ca/2,Na) _{0.85} , (Al _{0.47} , Fe ³⁺ _{0.97} , Mg _{0.40})					(**) (Ca/2, Mg/2, Na,K, H ₂ O)			yH ₂ O:Farklı su miktarı		

Bu tez çalışmasında kullanılan kil Ünye yöresine ait Bentonittir. Ünye Bentonit kilinin ise ana bileşeni montmorillonit minerali olmasından ötürü bu mineralle ilgili detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

1.2.2.2. Montmorillonit

Simektit ailesinden olan montmorillonit, 2:1 yapısıyla iki tetrahedral tabakanın arasına bir oktahedral tabakası yerleşmesiyle meydana gelir (Şekil 8). Tabakalı yapısı nedeniyle su alıp şiştiklerinde ve Mg^{++} ile doyurulduklarında 10 Å olan esas kalınlık 20 Å 'a 3,4 Å olan tabaka aralığı ise 14 Å 'e kadar genişleyebilir. Montmorillonitler de su alıp şişme ve ana tabakaların birbirinden uzaklaşması olayı mineralin doyurulduğu katyona önemli ölçüde bağlıdır. Ca^{2+} veya Mg^{2+} ile doyurulmuş montmorillonitler esas kalınlık olan 10 Å'dan 20 Å'e kadar şiştikleri halde, Na^+ ile doyurulmuş montmorillonitlerde 16 Å'a kadar şişme tespit edilmiştir. Ortamda daha fazla Na^+ 'nın bulunması montmorillonitin ana tabakaları birbirinden bir daha bir araya gelemeyecek kadar uzaklaşmalarına sebep olur [33, 34].



Şekil 8. Montmorillonit'in tabakaları arasındaki yerdeğiştirilebilir iyonlar

Montmorillonitlerden demirce zengin olanı *Nontronit* adını alır. Nontronitte demir kationları oktahedral tabakalar arasına yerleşmiştir. Renk sarıdan esmer yeşile kadar değişir. Montmorillonitlerin kation değişim kapasitesi 80-120 meq / 100 g arasında değişir. Su kaybedip kuruduktan sonra yeniden su alıp şişebilirler [35].

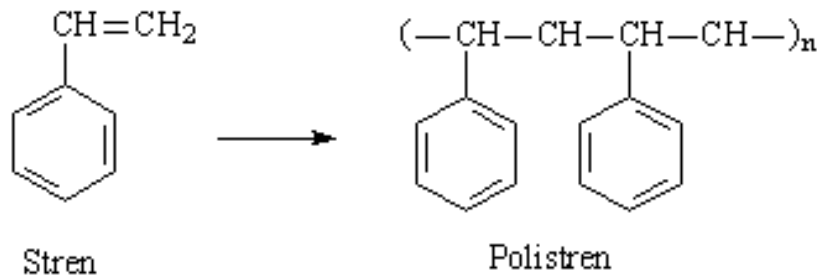
Montmorillonit kil mineralleri ise, deterjan, seramik, kâğıt, kozmetik ve boya sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Kalsiyum montmorillonit kilinin zehirden arındırma özelliği dışında; ağrı, açık yara, kolit (kalın bağırsak iltihabı), ishal, hemoroit, ülser, bağırsak problemleri, sivilce, kansızlık ve daha birçok rahatsızlığın tedavisinde kullanıldığı bilinmektedir [36].

Kil-polimer nanokompozit malzemeler, havacılık ve uzay araçlarının parçaları için kullanılan fiber bazlı kompozitlerde kalıp malzemesi olarak düşünülmektedir. Sebebi ise, uçak ve uzay araçlarının parçalarının, diğer kalite özellikleri yanında çok güçlü ve aynı zamanda hafif olması gerekliliğidir. Nanokompozit malzemeler aynı zamanda toksik maddeleri cilt yüzeyine çeker ve daha sonra bunları emerek vücuttan uzaklaştırma vazifesini yerine getirir, ısıya karşı dayanıklılığının yüksek oluşu sebebiyle elektronik ev âletlerinde de kullanılmaktadır.

1.3. Hidrojel Sentezi

1.3.1. Polimerlerle İlgili Kavramlar

Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Buna basit bir örnek olarak “Polistren” verilebilir. Polistren birçok *stren* monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur (Şekil 9)[37].

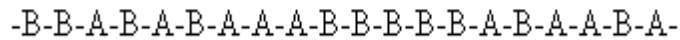


Şekil 9. Polistren molekülünün stren monomerinden oluşması

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna “**homopolimer**” denir. Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna “**kopolimer**” denir [37]. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirindeki dizilişine göre 4 farklı kopolimer vardır:

1.3.1.1. Rastgele Kopolimer

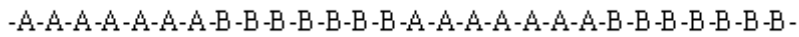
A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca boyunca rastgele dizilmeleri sonucu oluşur (Şekil 10)[37].



Şekil 10. Rastgele kopolimer gösterimi

1.3.1.2. Blok Kopolimer

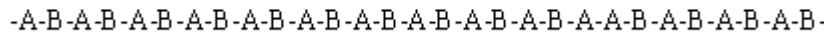
Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur (Şekil 11)[37].



Şekil 11. Blok kopolimer gösterimi

1.3.1.3. Ardışık Kopolimer

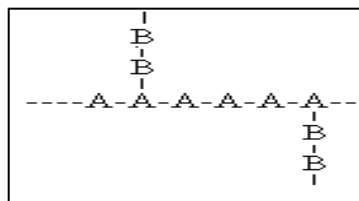
Polimer zincir boyunca A ve B monomer birimlerinin ardı ardına bağlanmasıyla oluşur (Şekil 12)[37].



Şekil 12. Ardışık kopolimer gösterimi

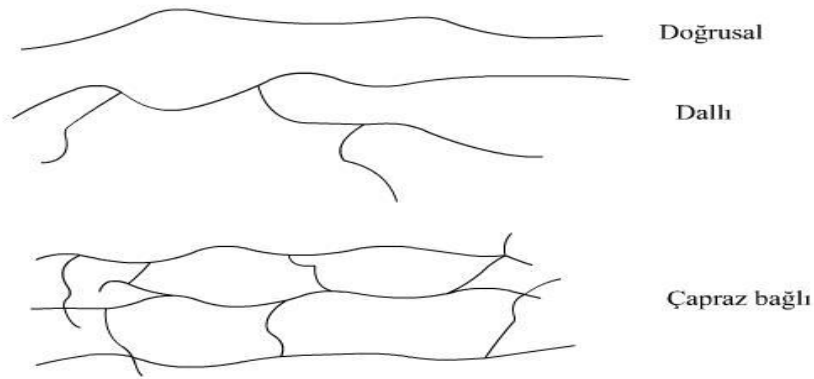
1.3.1.4. Aşı Kopolimeri

Bu yapı polimer zincir sonları haricinde bir yerden bağlanmış kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri yardımıyla oluşur (Şekil 13)[37].



Şekil 13. Aşı kopolimer gösterimi

Polimerler ister homopolimer ister kopolimer olsun bağlanma şekillerine göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırmaya göre doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olabilirler. Şekil 14’da olduğu gibi *doğrusal polimer* aynı monomer yapısının sürekli tekrarıyla oluşurlar ve ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildirler. Bu polimerler uygun çözücüde çözünürler ve tekrar kullanımları söz konusudur. *Dallanmış polimerler* ise ana zincir üzerindeki belli merkezlerden başka zincirlerin kovalent bağlanarak oluşturduğu polimer yapılarıdır. Yan dalları yapıları birbirinden farklı olabileceği gibi bu yan dallarda da başka dallar bulunabilmektedir. *Çapraz bağlı polimerler* farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşurlar. Yapıdaki çaprazlanma sayısı arttıkça polimer ağ yapılı polimere dönüşür ki bu polimerler çözücüde çözünmemelerine rağmen uygun çözücüde şişebilirler.



Şekil 14. Bağlanmalarına göre polimer çeşitleri

1.3.2. Polimerleşme Tepkimeleri

Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerin elde edilmesine kadar olan tepkimelere ‘Polimerleşme tepkimeleri’ denir. Carothers’in yaptığı sınıflandırmaya göre polimerleşme tepkimeleri kondenzasyon ve katılma reaksiyonları olarak iki grupta incelenir. Polimerleşme tepkimelerinin gerçekleşmesi için monomerlerin en az iki fonksiyonel grup içermeleri gerekmektedir [37].

1.3.2.1. Kondenzasyon Polimerleşmesi

Endüstriyel önemi fazla olan bu polimerleşme tepkimesi *basamaklı polimerleşme* olarak ta adlandırılmaktadır. Basamaklı polimerleşme, polimerin molekül ağırlığının zamanla artması ile gerçekleşmektedir. Basamaklı reaksiyonlarda polimerleşme derecesi, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olduğundan, istenilen molekül ağırlığı, reaksiyonu

uygun bir süre sonunda durdurmakla elde edilebilmektedir. Tepkimeye giren maddelerden herhangi birinin tamamen tükenmesi ve bütün zincirlerin her iki yönde aynı fonksiyonel gruplarla sonlanması ile durdurulmuş olmaktadır. Fenol-formaldehit (bakalit) reçineleri bu yöntemle elde edilen ilk sentetik polimerlerdir [37].

1.3.2.2. Katılma Polimerleşmesi

Zincir reaksiyonlarıyla monomerlerin doğrudan doğruya polimer zincirlerine girmeleriyle oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon olduğu gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denen etkin bir madde de olabilir. Katılma polimerleşmesini iki grup halinde ele alabiliriz.

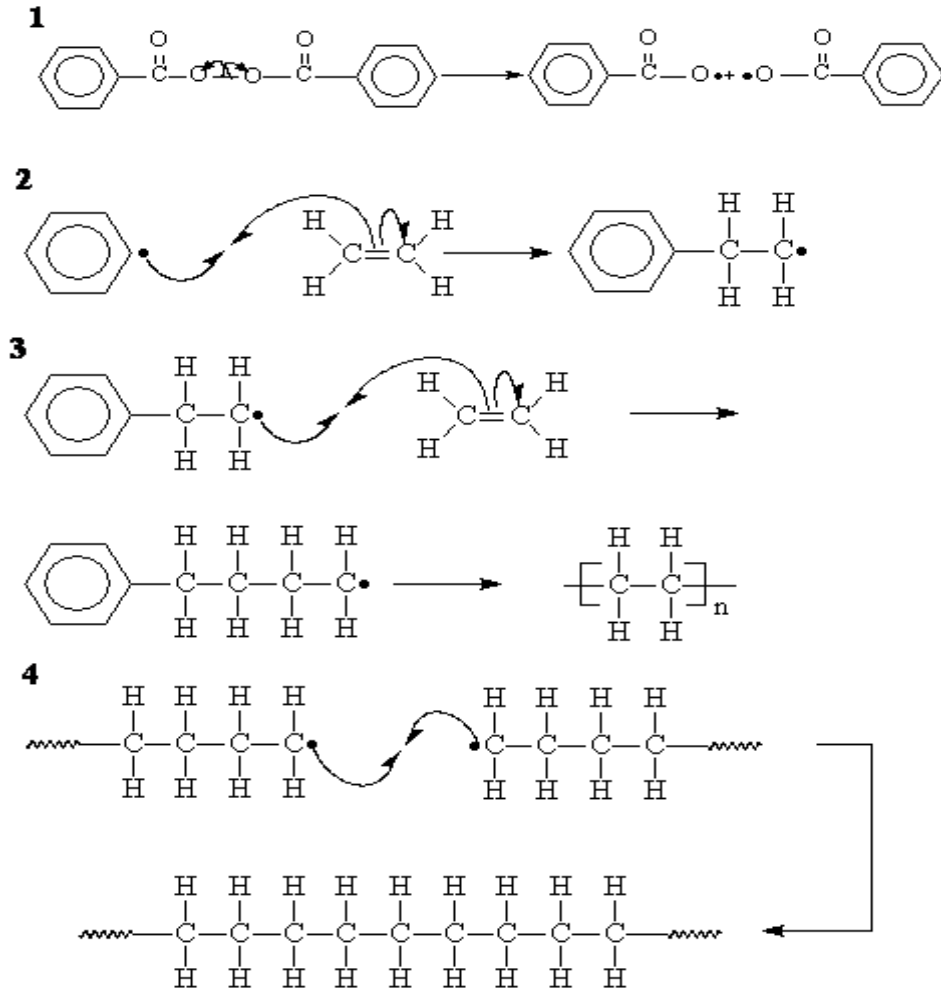
a) **Radikal Polimerleşmesi:** Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Serbest radikal polimerleşmesi üç aşamadan oluşur. Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerleşme işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikleri ve redoks çiftleri kullanılır.

1- Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Aşağıdaki şekilde benzil peroksit ısı etkisi ile parçalanarak iki tane serbest radikale dönüşmektedir (Şekil 15).

2- Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerleşme başlatırlar. Başlatıcıdan oluşan radikaller etilen molekülündeki çift bağdan birini kırıp yeni bir radikal oluştururken böylece polimerleşme reaksiyonunu da başlatmış olmaktadır (Şekil 15).

3- Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar (Şekil 15).

4- Polimerleşme ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Polimerleşmenin bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Bu nedenle ortamdaki radikaller sönmüşmeye başlar. Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönmüşler ve polimerleşme işlemi tamamlanır (Şekil 15).



Şekil 15. Serbest radikal polimerleşmesi reaksiyon mekanizması

İyonik polimerleşme: Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, sübstütüye gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinilklorür, vb. gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa yalnızca katyonik polimerleşmesi söz konusudur. İyonik polimerleşmesi genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir.

Reaksiyon hızı radikal polimerleşmesine göre çok hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerleşme işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir [37].

1.3.3. Polimerleşme İşlemleri

1.3.3.1. Yığın Polimerleşmesi

Bu tür polimerleşmede monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu yöntemin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. İşlemden, polimerleşme sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi işlemleri gerektirmez, doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer işlemlere göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir işlem olarak değerlendirilir.

Bu işlemin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdaki kolay kolay uzaklaştırılmaması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerleşmesinde dikkat edilmelidir. Bu tür polimerleşmeler şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Yerel sıcaklık artışları, polimerin bozunmasına ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna, hatta şiddetli patlamalara neden olabilir [37].

1.3.3.2. Süspansiyon Polimerleşmesi

Bu polimerleşme tekniği endüstride büyük miktarlarda polimer üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerleşme sonucu polimerleşme şartlarına bağlı olarak 50-1000 mikrometre çapında, gözenekli veya gözeneksiz partiküller elde edilir. Süspansiyon polimerleşmesinde iki faz vardır.

Monomer fazı

Dağıtma fazı

Bir monomer süspansiyon polimerleşme için kullanılacaksa dikkat edilmesi gereken ilk özellik monomerin dağıtma fazındaki çözünürlüğüdür. Monomerin, dağıtma fazındaki çözünürlüğünün çok düşük olması gerekir. Bu amaçla hidrofilik monomerler için yağ ve petrol eteri gibi hidrofobik sıvılar kullanılır. Hidrofobik monomerler için de su dağıtma fazı olarak kullanılır. Monomer damlacıkları yapısında çözünmüş olarak başlatıcıyı da içerirler. Isı gibi etkiler ile polimerleşme reaksiyonunu başlatılır. Reaksiyon sonucunda her monomer damlası bir polimer partiküle dönüşür. Süspansiyon polimerleşmesinde karşılaşılabilecek en büyük sorun partiküllerin birbirlerine yapışarak birikmesidir. Bu durumu önlemek için dağıtma fazına partikülleri kararlı olarak ortamda tutabilecek

stabilizör maddeler eklenir. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir [37].

1.3.3.3. Emülsiyon Polimerleşmesi

Emülsiyon polimerleşmesinde, birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halinde dağıtılmıştır. Süspansiyon polimerleşmesinden farklı olarak burada başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde kararlı olarak tutulur. Bunlardan en yaygın kullanılan sodyumdodesilsülfattır. Bu polimerleşme tekniği ile 1 mikrometre civarında tek tip küresel partiküller elde edilir [37].

1.3.3.4. Dispersiyon Polimerleşmesi

Bu polimerleşme tekniği ile 1-10 mikrometre arasında tek tip küresel polimer partiküller elde edilir. Dispersiyon polimerleşmesinin özelliği monomer fazı dağıtma fazında çözünmektedir ama polimerleşme işlemi sonunda oluşan polimer dağıtma fazında çözünmemektedir [37].

1.4. Hidrojellerde Difüzyonu ve Fick Kuralı Uygulamaları

Hidrojellerin şişmesindeki etkin olan kuvvetlerin bilinmesi suyun hidrojele difüzyon türünün ve difüzyon hızının belirlenmesi için hidrojellerin şişme kinetiği modellemesinin yapılması önemlidir. Hidrojeller için şişme kinetiği uygulaması için en sık kullanılan bağıntı Fick Yasalarıdır. Birinci Fick yasası çapraz bağlı ağ yapılara yani şişebilen hidrojellere uyarlanmış şekli aşağıda verilmiştir [38, 39, 40].

$$F = M_t / M_d = kt^n \quad \text{Eşitlik 2}$$

F: Şişme kesri

M_t : Hidrojelin t anındaki absorpladığı su miktarı (g)

M_d : Hidrojelin dengede absorpladığı su miktarı (g)

k: Ağ yapıya bağlı Fick sabiti

n: Difüzyon üsteli

Hidrojellerin yapı içerisine su alarak şişmesi sırasında ağ yapıdaki zincirlerin gevşeme hızı R_g , suyun yapı içerisine difüzlenme hızı R_d olarak gösterildiğinde bu iki hızdan yavaş olan hidrojelin şişme hızını belirlemekte etkin rol alır. Bu iki hız difüzyon

üsteli n 'in aldığı değere göre Fick tipi difüzyon, Fick tipi olmayan difüzyon ve süper durum olmak üzere üç başlık altında incelenebilir [38, 39].

1.4.1. Fick Tipi Olmayan Difüzyon

n değeri 0.5 ile 1 ($0.5 < n < 1$) arasında olduğu difüzyon tipidir. Bu durumda polimer zincirinin gevşeme hızı suyun hidrojele olan difüzyon hızından daha küçüktür. Bu tipte hidrojin şişme hızını polimer zincirlerin gevşeme hızı belirler.

1.4.2. Fick Tipi Difüzyon

Suyun hidrojele difüzyon hızının polimer zincirin gevşeme hızından daha yavaş olduğu bu durumda $n=0,5$ dir ($R_g > R_d$). Bu tipte, difüzyon hızı hidrojin şişme hızını belirler.

1.4.3. Süper Durum

$n=1$ olduğu durumdur. Şişme üzerine hem suyun hidrojele difüzyon hızının hemde polimer zincirin gevşeme hızının aynı anda etkisinin bulunduğu durumdur. Difüzyon üsteli n 'in bulunabilmesi için Eşitlik 2'nin doğrusal hali olan Eşitlik 3 kullanılır.

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad \text{Eşitlik 3}$$

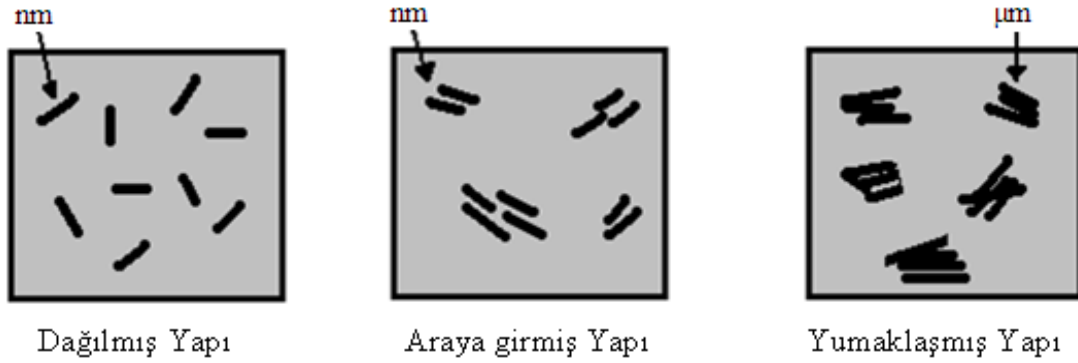
$\ln F$ ve $\ln t$ arasındaki çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden “ n ” ve kesim noktasından “ k ” değerleri bulunabilir [41, 42].

1.5. Hidrojel Kompozitlere Uygulanan Testler ve Yapı Tayini

1.5.1. Hidrojel Kompozitler ve XRD

Hidrojel nanokompozitlerin yapısı diğer polimer nanokompozitlerde olduğu gibi nanoparçacığın polimer yapı içerisinde dağılımına göre başlıca dört şekilde olmaktadır. Nanoparçacık ana matris içinde çok iyi bir dağılım gösteriyorsa ve kendi kristal yapısı tamamen bozulmuşsa, en ideal nanokompozit olan dağılmış yapı oluşturulmuş demektir. Eğer böyle mükemmel bir dağılım yoksa ve nanoparçacık kristal yapısını azda olsa koruyorsa özellikle tabakalı yapılarda polimer zincirleri tabakaların arasında oluşup aralarını biraz açtıysa bu yapı arayagirmiş (tabakaların arası açılmış yapı) yapı adını alır. Nanoparçacığın kendi molekülleri ya da tabakaları arası bağ enerjileri kuvvetli ise ve bu moleküller ya da tabakalar ana matris içinde yumaklar halinde dağılmışsa bu yapı floküle

olmuş-yumaklaşmış (pıhtılaşmış) yapı adını alır. Bazı durumlarda üç yapı bir arada görülebilir ve buna da karma yapı adı verilir (Şekil 16)[10, 43].



Şekil 16. Kil nanokompozitlerinde kil tabakalarının polimer içerisinde dağılımı

Hidrojel nanokompozitlerde yapı aydınlatılması için en çok kullanılan analiz yöntemi X-ışını kırınımı (XRD) yöntemidir. Tabakalı nanopartiküllerin düzenli yapısına ait bir XRD piki vardır ve dağılmış yapıya ulaşırsa bu pik gözlenmez. Araya girmiş yapılarda ise bu pik az şiddette de olsa görülür. Tabakalı nanoparçacığa ait pikin şiddeti ve arayagirmiş yapıda şiddeti azalmış pik kullanılarak, tabakalı nanoparçacığın tabakalarının aralanma miktarı Bragg Eşitliği yardımıyla bulunabilir [45, 46].

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Eşitlik 4

n: Kırınım mertebesi

λ : XRD cihazının yaydığı ışının dalga boyu (nm)

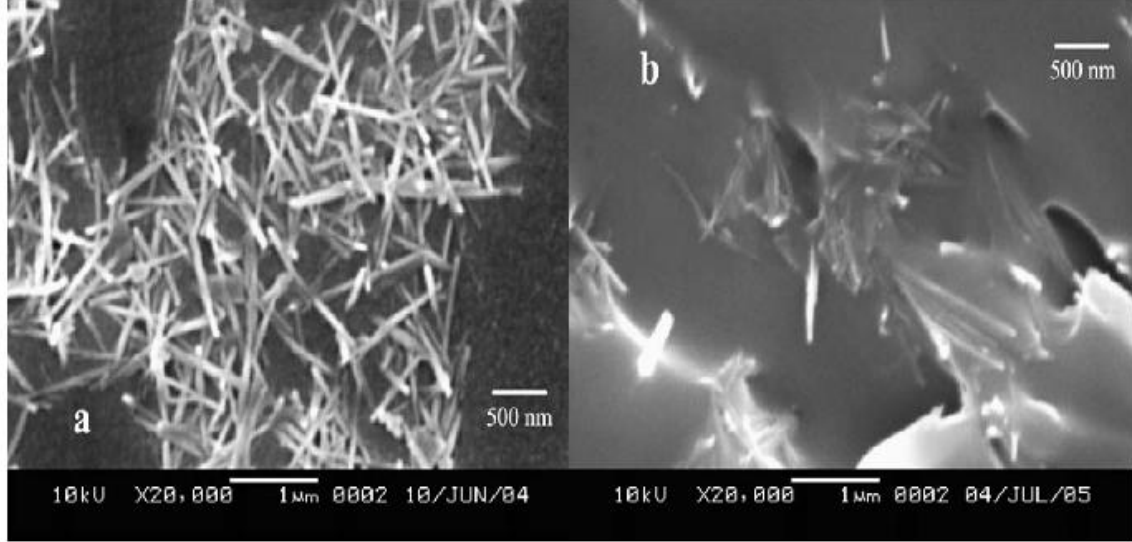
d: İki paralel tabaka arası mesafe (nm)

θ : Kırılma açısı

1.5.2. Hidrojel kompozitler, SEM ve TEM

SEM (Taramalı elektron mikroskobu – Scanning electron microscope) bir yüzey görüntüleme tekniğidir. Numune üzerine yüksek enerjili elektron ışınları gönderilir. Elektron demetinin çarptığı noktada düşük enerjili ikincil elektronlar yüzeyden koparılır ve bu elektron emisyonu ölçülür. Bu değer atomik bileşimin ve geometrinin fonksiyonudur. Görüntüler çok yüksek çözünürlüğe sahiptir ve 3 boyutludur. Sık kullanılan diğer bir analiz yöntemi ise geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yöntemidir. Arayagirmiş yapı SEM

fotoğrafında birbirine paralel siyah şeritler halinde görülür, eksfoliye yapı ise birbirinden bağımsız çizgiler halinde açıkça dağılmış şekilde görülür (Şekil 17)[47, 48].



Şekil 17. Altın ile kaplanmış kompozitlerin yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri

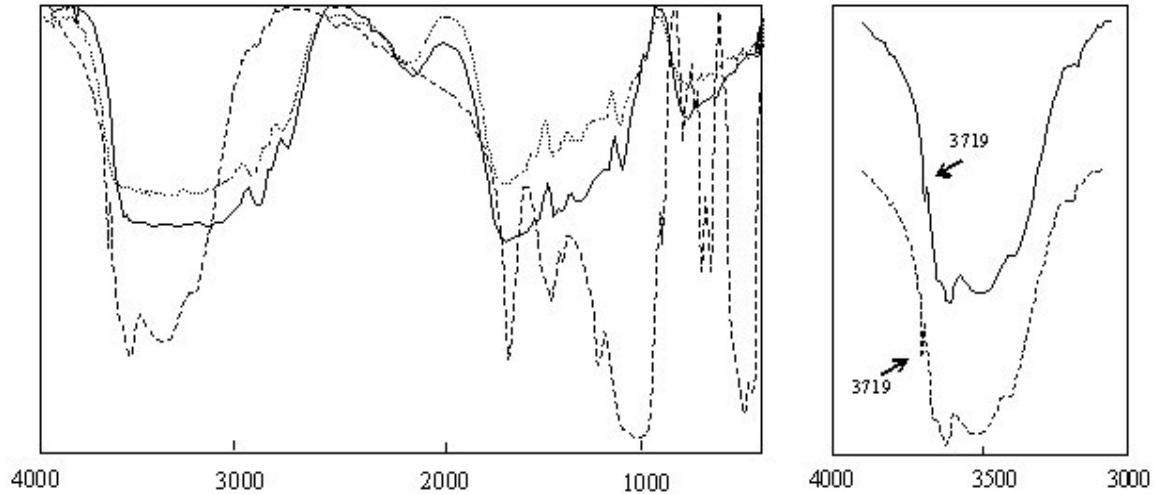
Polimer ile kil minerali arasında etkileşmenin olmadığı ya da zayıf etkileşimin sebep olduğu durumlar meydana gelebilir. Bu durumun başlıca sebebi kil mineralinin yüksek polaritesidir. Bu sorun ya polimere uygulanacak işlemler ile polimerin polaritesini arttırarak ya da kil minerali ile anorganik bileşen arasında zayıf etkileşimlerden kaynaklanan sorunlar için uygulanacak çözümler ile kil mineralinin polaritesini düşürüp apolar yapılarak ortadan kaldırılabilir. Kil mineralinin polaritesinin düşürülmesi bazı organik moleküllerle muamele edilmesiyle olur. Bunun için en çok alkil amonyum ve fosfonyum tuzları kullanılır. Bu bileşikler aynı zamanda katyonik yüzey aktif maddelerdir ve bu organik bileşiklerle modifiye edilmiş killere organo-kil adı verilir. Organo-kil apolar çözücülerde dağıtılabilir ve şişebilir ayrıca katyon değiştirme ile yapılan bu modifikasyon sonucu kil tabakalarının arası bir miktar açılır ve eksfoliye yapının oluşması için temel hazırlar [27, 49].

1.5.3. İnfrared ve ATR Spektroskopisi (Seyreltilmiş Toplam Yansıma)

Infrared spektroskopisi molekül içi atomların ve moleküler birimlerin titreşimlerinden faydalanarak materyallerin kimyasal yapıları ve yönelmeleri hakkında bilgi verir. Standart analitik bir yöntemdir. Her molekül yapısının karakterine bağlı olarak spesifik frekanstaki ışınları absorplar. Absorplanan radyasyonun ya da ışımanın frekansı

titreşen bağıın ya da grubun frekansı ile aynıdır. FTIR tekniğı ile yapılan ölçümlerden infrared spektrumu elde edilir.

Hidrojel ve hidrojel/kil kompozitlerinde FTIR tekniğı, polimer yapıyı oluşturan monomerlerin destek malzeme olan kil mineralleriyle nasıl etkileştiğinin aydınlatılması amacıyla kullanılır. Polimer zincir üzerinde bulunan hidrofobik veya hidrofilik yapıların kil minerali yüzey veya tabaka arasında bulunan aktif merkezlerle, tabaka içi anyon ya da kationlarla veya değıştirilebilen iyonlarla etkileşimleri gibi olaylar söz konusudur. Bütün bu olayların aydınlatılmasında FTIR spektrumları kullanılır. Saf polimerin veya destek malzemesi olan kilin spektrumlarının elde edilen kompozit ile karşılaştırılması ve yorumlanması kompozit malzeme sentezlenirken oluşan etkileşimler hakkında bilgi verir. Mesela Sema Ekinci ve arkadaşlarının yaptığı “Poliakrilamid/Sepiolit kompozit hidrojjelerin hazırlanması, şişme ve adsorpsiyon özellikleri” adlı çalışmada, akrilamide ait olan pik şiddetlerinin arttığı ve kompozit oluşumunda yeni pik gözlemlenmediğı için sepiolitın aktif destek maddesi olarak davrandığı belirtilmiş. Çalışmanın BB-9 boya adsorpsiyonu kısmında Si-OH gruplarının –OH titreşimlerine tekabül eden 3719 cm^{-1} de ki bandın şiddetinin azaldığını belirtmiştir. Bu azalma boyanın anyonik gruplarıyla sepiolit mineralinin özellikle köşelerindeki silanol gruplarıyla etkileştiğinin göstermektedir (Şekil 18)[50].



Şekil 18. PAAm/Sepiolit ve BB9 boyası adsorbe olmuş kompozitin FTIR spektrumu [50]

1.5.4. Hidrojeller ve Termik Analiz Yöntemleri

Malzeme biliminde yaygın kullanıma sahip olan termik davranış çalışmaları hidrojel ve hidrojel kompozitler içinde büyük önem teşkil etmektedir. Sıcaklık değıştirerek maddelerin özelliklerindeki değışimlerin belirlenmesi işleme genel olarak *termal analiz*

denir. Bir madde ile ortam arasındaki ısı alışverişi sırasında kütle değişiminin izobarik ya da izotermik olarak incelenmesine genel olarak *termogravimetri* adı verilir ve kısaca TG şeklinde simgelenir. İzobarik yoldan belirlenen kütle değişiminin sıcaklığa bağlılığını veren TG eğrisinin sıcaklığa göre türevi alınarak yapılan incelemeye *türevsel termogravimetri* adı verilir kısaca DTG ile simgelenir. Bir madde ile ortam arasındaki ısı alışverişi sırasında sıcaklığın zamanla değişiminin izlenmesine kısaca termal analiz denir ve TA ile simgelenir. Isıtılan veya soğutulan bir maddenin sıcaklığı ile aynı koşullardaki bir inert maddenin sıcaklığı arasındaki farkın inert maddenin mutlak sıcaklığı ile değişiminin izlenmesine *diferansiyel termik analiz* denir ve DTA ile gösterilir [51].

Isıtılan ya da soğutulan bir madde ile ortam arasındaki sabit basınçtaki ısı alışverişlerinin sıcaklığa bağlı olarak izlenmesine *diferansiyel tarama kalorimetrisi* adı verilir ve kısaca DSC ile simgelenir. İncelenen örneğin sabit basınçtaki ısı alışverişini sıcaklığa bağlayan DSC izlerinden endotermik ve ekzotermik olayların sıcaklık ve entalpi değişimleri bulunur [51].

Isıtılan ya da soğutulan bir katının sertlik, kopma gerilimi, burulma gerilimi, elastiklik sınırı ve uzama yüzdesi gibi mekanik özelliklerin incelenmesi *termomekanik analiz* olarak adlandırılır ve TMA olarak simgelenir.

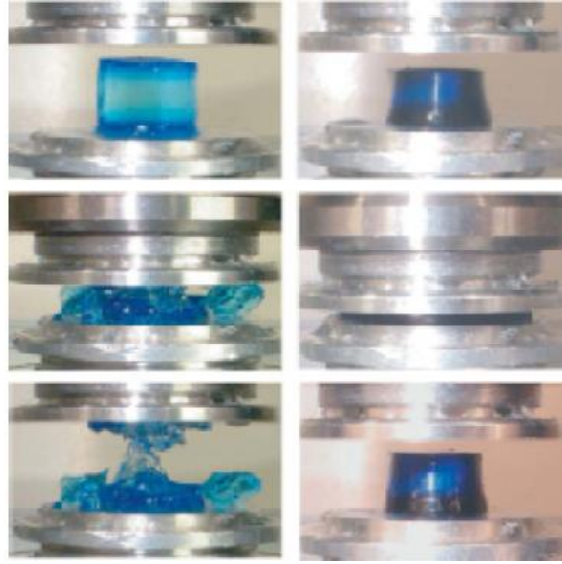
Hidrojel ve hidrojel kompozitlerde TGA elde edilen hidrojel ve hidrojel kompozitlerin sıcaklık artışına karşı davranışlarının incelenmesi amacıyla kullanılır. Hazırlanan kompozitlerin programlanmış sıcak artışıyla termik davranışları incelenir, elde edilen veriler saf hidrojel ve kompozitlerin termal kararlılık açısından karşılaştırılmasında kullanılır. Diferansiyel taramalı kalorimetrenin (DSC), hidrojel ve hidrojel kompozit testlerinde kullanılması ise Bölüm 1.2.1’de belirtilen düşük kritik çözelti sıcaklığının (DKÇS) belirlenmesi ve polimerlere özgü olan camsı geçiş sıcaklığının (T_G) belirlenmesi şeklinde olur. DKÇS sıcaklığa duyarlı hidrojeller ve hidrojel kompozitler için çok önemlidir. DSC yardımıyla hidrojel ve hidrojel kompozitler için DKÇS belirlenir ve kompozitlerdeki değişken parametreler göz önüne alınarak karşılaştırma yapılır [51].

1.5.5. Hidrojeller ve Mekanik Testler

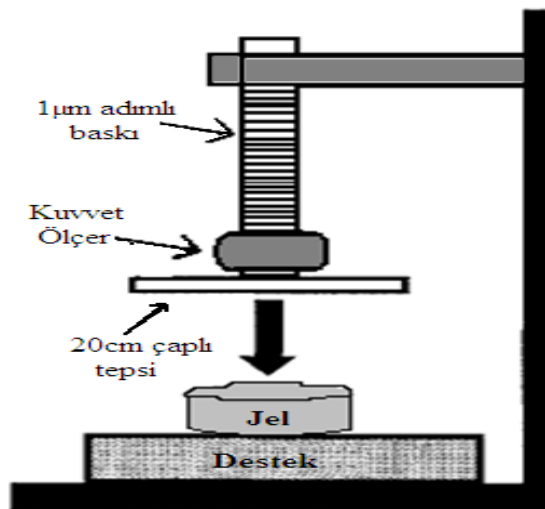
Hidrojel nanokompozitlere hidrojellere uygulanan tüm testler uygulanabilir. Denge ve kinetik şişme testleri; nanokompozit hidrojellerin dengede ve zamana bağlı su absorplama miktarlarını öğrenmek için uygulanır. Nanoparçacık içermeyen aynı bileşime sahip hidrojel ile nanokompozit hidrojele aynı şartlarda şişme testleri uygulanarak nano

parçacığın şişmeye etkisi incelenebilir. Atık sulardan veya çözeltilerden ağır metal, boyar madde ya da yüzey aktif madde adsorpsiyonu da hidrojel nanokompozitlere uygulanan başka bir testtir. Nanoparçacık içermeyen aynı bileşime sahip hidrojel ile nanokompozit hidrojele aynı şartlarda adsorpsiyon testleri uygulanarak nanoparçacığın adsorpsiyona etkisi incelenebilir [48, 51, 52, 53].

Nanoparçacıkların hidrojellere kazandırdığı en önemli özellik mekanik dayanımdır. Bunun için hidrojel nanokompozitlere çekme-germe dayanımı, kayma gerilmesi, plastik deformasyon ve yük altında uzama gibi çeşitli mekanik testler uygulanmaktadır (Şekil 19)[54, 55]. Çalışmalarda kullanılan mekanik analiz cihazının görünümü Şekil 20’de verilmiştir.



Şekil 19. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin deformasyon dayanım testleri



Şekil 20. Mekanik testlerin yapıldığı cihazın gösterimi

1.6. Literatür Özeti

Fabio Bignotti ve arkadaşları “ Termosensetif poli(N-izopropilakrilamid) hidrojel kompozitlerinde montmorilonitin etkisi” adlı çalışmada, şişme derecesinin artan kil miktarıyla azaldığını tespit etmişler. Montmorillonit miktarının % 2-3’ den büyük olduğu durumlarda termik duyarlılığın arttığını gözlemlemişlerdir. DKÇS’de kil miktarının artmasıyla bir değişiklik olmadığı, bunun tersi olarak çok yönlü sıkıştırma testlerine göre montmorillonit miktarının artmasıyla mekanik dayanıklılığın arttığını belirtmişlerdir [56].

Francisca Santiago ve arkadaşları polisodyum akrilat ve sepiolit esaslı nanokompozit hidrojelleri hazırlayarak, kullanılan sepiolit miktarının ürünlerin şişme davranışlarına etkilerini incelemişlerdir. Kompozit malzemenin mekanik özelliğinin artan kil miktarıyla arttığını tesbit etmişlerdir [57].

Xiaouhu Xia ve arkadaşları Na-Montmorillonit kullanarak hazırladıkları PNIPAM/kil kompozitlerinde polarize optik mikroskop kullanarak yapıdaki agregatları tayin etmişler ve sonuç olarak Na-MMT miktarı arttıkça agregatların büyüklüklerinde arttığını da belirtmişlerdir. Ayrıca düşük Na-MMT yüklemelerinde şişme değerlerinin arttığı ancak Na-MMT miktarı arttıkça şişme değerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Na-MMT’nin kompozitte varlığının DKÇS’ni değiştirmedini tespit etmişlerdir. Sonuç olarak; Na-MMT’nin jel yapısında kimyasal bağlı halden daha çok hapsedilmiş halde olduğu vurgulanmıştır [58].

Peng Li ve arkadaşları poli(akrilamid)/laponit XLS nanokompozit hidrojelini kimsiyal çapraz bağlayıcı kullanmadan sentezlemişler. Nanokompozit hidrojelere suyun difüzyon Fick tipi olmayan difüzyon ile girdiğini göstermişler. Kristal viyole boyar maddesiyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında nanokompozit hidrojellerin içerdekleri kil miktarının artması ile adsorplanan madde miktarının arttığını ve adsorpsiyonun Giles sınıflandırma sisteminde S tipi olduğunu belirtmişlerdir [59].

Sema Ekinci ve arkadaşları Poliakrilamid/Sepiolit kompoziti sentezleyerek boya adsorpsiyonu ve suyun difüzyonunu çalışmışlardır. Kompozit malzemenin denge şişme derecesinin saf poliakrilamide göre daha fazla olduğu tesbit edilmiş ve Basic Blue-9, Basic Violet ve Basic Blue-12 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise adsorpsiyon tipinin S olduğu ifade edilmiştir [50].

Suzan Abdurrahmanoğlu ve arkadaşları poli(akrilamid)/laponit XLS [PAAm/lap], poli(N-izopropil akrilamid)/laponit XLS [p(NIPAAm)/lap] ve poli(N,N-dimetilakrilamid)/laponit XLS [p(DMA)/lap]] nanokompozit hidrojellerini kimyasal çapraz

bağlayıcı kullanmadan sentezlemişler. Elastik modül testlerinde özellikle p(NIPAAm)/lap ve p(DMA)/lap nanokompozit hidrojenlerinin içerdikleri kil yüzdeleri % 4-10 arasında artarken aynı hidrojel kompozitlerin elastik modül değerlerinin 1000-8000 Pa arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Kimyasal çapraz bağlı p(AAm)/lap nanokompozit hidrojelini fiziksel çapraz bağlı olana göre daha yüksek elastik modül değerleri gösterdiği ve bunun sebebinin daha düşük denge şişme değerlerine ulaşmasından kaynaklandığı yorumunu yapmışlardır. Diğer nanokompozit hidrojenlerde ise içerdikleri kil miktarının artması ile denge şişme değerlerinin düştüğünü gözlemişlerdir [60].

K.S.V. Krishna ve arkadaşları “Akrilamid bazlı –pH duyarlı hidrojenler ve bunların şişme, difüzyon ve ilaç salınım özellikleri” adlı çalışmada poli(akrilamid-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan-sulfonik asit-ko-akrilamidoglikolik asit) hidrojenleri sentezlemiş karakterizasyonda FTIR, DSC ve XRD tekniklerini kullanmışlardır. Difüzyon katsayısı (n) 0,49 ile 0,59 arasında tesbit edilmiştir. İlaç salınım çalışmalarında ise 5-florourasil kullanılmıştır [61].

N. A. Churochkina ve arkadaşları poli(akrilamid) sodyum montmorillonit [PAAm/Na-MMT] nanokompozit hidrojenini sentezlemişler ve suda veya su-aseton karışımında denge şişme değerine ulaşmış jellere mekanik dayanım testleri uygulamışlar. Suda şişirilmiş hidrojenlere yapılan testlerde kil içermeyen PAAm'nin elastik modülünün 2,9 kPa, % 4 kil içerenin ise 6.0 kPa olduğunu belirtmişlerdir. Aseton-su karışımında (ağırlıkça 50:50) şişirilmiş olan hidrojenlere yapılan testte kil içermeyen PAAm'nin elastik modülü 7.1 kPa, % 4 kil içeren nanokompozit hidrojeninki ise 109 kPa olarak verilmiştir. Aseton-su karışımında şişen jellerin daha yüksek elastik modül değerleri vermesini suda şişen jellere göre daha düşük denge şişme değerleri vermesinden kaynaklandığını vurgulamışlardır [62].

Gil Soo Sur ve arkadaşları “Termosensitif Poli(N-izopropilakrilamid)/Kil Nanokompozitlerin sentezi ve DKÇS davranışları” adlı çalışmada, % 5 montmorillonit içeren polimer/kil kompozitinin ÜKÇS değerinin değişmediğini ve geleneksel PNIPAM jellere göre daha büyük termal hacim değişikliğine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. TEM ve XRD sonuçlarına göre kuru haldeki jellerde kısmı dağılmış kil tabakaları ve şişmiş halde tamamen dağılmış kil tabakaları olduğunu belirtmişlerdir [63].

Ebru Al ve arkadaşları nişasta graft akrilik asit sodyum montmorillonite (S-g-AAc/Na-MMT) nanokompozit hidrojenini sentezlemişler. % 1-10 arasında değişen

oranlarda Na-MMT içeren jellere XRD analizi yapılarak dağılmış yapının oluştuğu belirlenmiştir. Denge şişme testlerinde % 3'ten büyük kil miktarlarında denge şişme değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Safranin-T boyar maddesi ile çözüldüğü adsorplama tayinleri kil içermeyen ve % 1, % 3 kil içeren jellere uygulanmış, adsorpsiyon sonuçlarının birbirine yakın olduğu ve kil miktarı ile önemli bir değişim olmadığı adsorpsiyonların Freundlich izoterm tipine uyduğunu belirtmişlerdir [64].

Ping Sheng Liu ve arkadaşları poli(akrilik asit) sodyum montmorillonite [PAA/Na-MMT] nanokompozit hidrojelini sentezlemişler. Nanokompozit hidrojel serisinde Na-MMT oranı % 0-12 arasında değişmekte olup, akrilik asit % 80 nötralize edilerek kullanılmıştır. Denge şişme testlerinde Na-MMT oranlarında % 7'ye kadar sürekli bir artış, % 7'de maksimum değer, % 7'den sonra düşme gözlenmiştir. % 0.9 NaCl içeren çözeltide yapılan denge şişme testlerinde ise yine benzer sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir [65].

Qingsong Zhang ve arkadaşları “ Farklı kil mineralleriyle nanokompozit hidrojel hazırlama ve bunların performanslar” adlı çalışmada, Laponit(sentetik), hektorit(sentetik) ve montmorillonit (G-105, sentetik) killeri kullanarak farklı hidrojel nanokompozitler hazırlamışlar. Sentezlenen nanokompozitlerin yapı, morfoloji, sıcaklık duyarlılığı ve şişme davranışları sırasıyla XRD, SEM, DSC ve gravimetrik yöntemle belirlenmiş. Hacim-faz geçiş sıcaklığı (HFGS) hektorit ve montmorillonit için 31-33 °C aralığında laponit için ise biraz farklı bulunmuştur. Montmorillonit hidrojel nanokompozit kahverengi ve kırılkan olarak belirlenmiştir. Bunun tersi olarak, Laponit ve Hektorit kompozitler benzer şekilde yüksek şişme oranı, mükemmel termal tepki ve polimer matriste çok iyi dağılma göstermişlerdir [66].

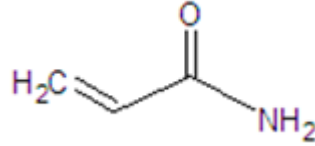
Junping Zhang ve arkadaşları attapulgit, kaolinit, mika, Na-montmorillonit gibi ve vermicülit gibi çeşitli kil tipleri kullanarak poliakrilamid/kil süperabsorban nanokompozitleri elde etmişlerdir. Kil tipine bağlı olarak şişme davranışlarını incelemişlerdir [67].

2. MALZEME VE YÖNTEM

Yapılan bu çalışmalar Rize Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında, Ocak 2010–Haziran 2011 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir.

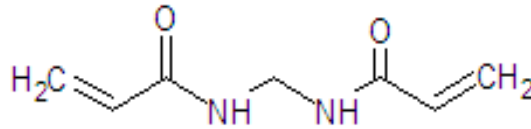
2.1. Kimyasal Maddeler

1 - Akrilamid (AAm) : Beyaz renkli kristal toz şeklindedir. Polimer zincir oluşturmak amacıyla kullanılır. C_3H_5NO şeklinde kimyasal formüle ve $71,08 \text{ g.mol}^{-1}$ molekül kütlesine sahiptir. Akrilamidin molekül yapısı Şekil 22’de verilmiştir.



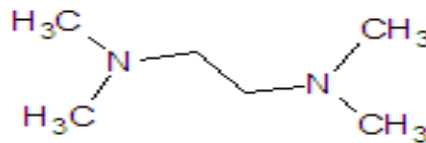
Şekil 22. Akrilamid'in molekül yapısı

2 - N,N'-Metilenbisakrilamide (MBA): Akrilamid gibi beyaz renkli toz şeklindedir. Oluşan polimer zincirleri için çaprazlayıcı olarak kullanılır. $C_7H_{10}N_2O_2$ şeklinde kimyasal formülüne ve $154,17 \text{ g mol}^{-1}$ molekül kütlesine sahiptir. MBA' nın molekül yapısı Şekil 22' de verilmiştir.



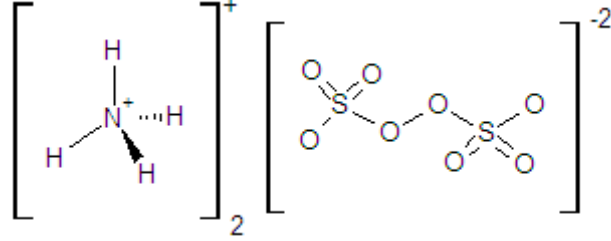
Şekil 21. MBA' ya ait molekül şekli

3 - Tetrametiletilendiamin (TEMED) : Renksiz ve balık kokusuna benzer karakteristik bir kokusu vardır. Poliakrilamid oluşumunda katalizör olarak kullanılır. $C_6H_{16}N_2$ şeklinde kimyasal formüle ve $116,24 \text{ g.mol}^{-1}$ molekül kütlesine sahiptir. TEMED'e ait molekül yapısı Şekil 23' te verilmiştir.



Şekil 23. TEMED' e ait molekül yapısı

4 - Amonyum persülfat (APS) : Beyaz serbest akışkan kristal şeklindedir. Poliakrilamid oluşumunda başlatıcı olarak kullanılmaktadır. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kimyasal formülü $228,18 \text{ g. mol}^{-1}$ molekül kütlesine sahiptir. APS'ye ait yapı Şekil 24' te gösterilmiştir.



Şekil 24. APS' ye ait molekül yapısı

5 - Bentonit: Çalışmada Ünye yöresine ait işlenmemiş Bentonit kullanılmıştır. Daha sonra uygulamalarda kullanılmak üzere yer değiştirebilir katyonla modifiye edilmiştir. Ünye Bentonitin kimyasal bileşimi aşağıdaki tabloda verilmiştir.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
62,70	20,10	2,16	2,29	3,64	0,27	2,53

Şekil 25. Ünye Bentonitin bileşimi

6 - Destile Su: Çalışmalarda polimerleşmenin gerçekleşmesi amacıyla monomerler için çözücü olarak ve hazırlanan hidrojel ve hidrojel kompozitlerin safsızlıklarla birlikte reaksiyona girmemiş kimyasallardan arındırılması için kullanıldı.

2.2. Kullanılan Cihazlar

2.2.1. Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC)

Taramalı Diferansiyel Kalorimetre aleti herhangi bir maddenin sıcaklık değişimiyle yani ısıtılırken veya soğutulurken enerji transfer miktarını ölçer. Bu cihazla karakteristik sıcaklık değerleri, tepkime ısısı, camsı geçiş ısısı, özgül ısı kapasitesi ve oksidasyon kararlılıkları gibi malzeme özellikleri tayin edilir.

Düşük Kritik Çözelti Sıcaklığı (DKÇS) tayin çalışmalarında Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC) (SII marka DSC 6200 Model) kullanıldı. Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC) cihazı erime noktası 156,6°C olan İndiyum elementi kullanılarak kalibre edildi. Ölçüm alınması ise 20 mg hazırlanmış örnek alınarak azot atmosferinde 4°C/dk ısıtma hızıyla 20°C sıcaklıktan 50°C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Termik Analiz Yöntemleri (TGA/DTG, DTA)

Bölüm 1.5.4'te belirtildiği gibi termogravimetri(TG) cihazı bir maddenin sıcaklığa karşı kütle değişimini belirleyen alettir. Aynı zamanda bu aletle kütle değişiminin hangi sıcaklıklarda başladığı ve bittiği, herhangi bir sıcaklıktaki kütle kaybının hem yüzde hemde kütle olarak ne kadar olduğu belirlenebilir. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin termal olarak kararlılıklarını ölçmek için Şekil 26'da gösterilen termogravimetrik Analiz (SII marka TG/DTA AG 6300 model) cihazı kullanıldı.

Ölçümler cihaz kalibrasyonundan sonra 8 mg toz haline getirilmiş malzeme 10°C/dk ısıtma hızıyla 20°C-950°C aralığında gerçekleştirildi.



Şekil 26. SII TG/DTA 6300 model TGA

2.2.3. Analitik Terazi

Hidrojel örneklerinin hazırlanması sırasında ve hazırlandıktan sonraki tartım işlemlerinde 0,0001g hassasiyete ve 200 g maksimum ölçüm kapasitesi sahip (Kern Marka ABJ 220-4M Model) analitik terazi kullanılmıştır. Terazinin kalibrasyonu standart ağırlıklar kullanılarak yapıldı ve otomatik kalibrasyonu belli aralıklarla tekrarlandı.

2.2.4. Ultrasonik Homojenizatör Karıştırıcı

Kompozit hidrojellerin ve saf poliakrilamid hidrojellerin hazırlanması sırasında hem homojen karışım elde etmek için hemde gaz giderimi yani çözeltide çözünen gazların uzaklaştırılması için VWR-USC1200HT ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır.

2.2.5. Etüv

Şişmiş durumdaki hidrojellerin kurutulması işleminde 0-300°C aralığında ısıtma yapan WTB Binder Marka IP 20 Model etüv kullanılmıştır.

2.2.6. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi

Kompozitleri elde etmek için destek malzemesi olarak kullanılan Ünye Bentonit ve Na-Bentonitin, saf hidrojin ve elde edilen hidrojel/kil kompozitlerinin fonksiyonel gruplarının aydınlatılması için Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR spektrofotometresi kullanıldı. Ölçümler ATR kısmında 4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında kaydedildi.

2.2.7. X-Işınları Kırınım Tekniği (XRD)

Sentezlenen hidrojel ve hidrojel kompozit malzemelerin yapısında destekleyici olarak bulunan kil minerallerinin polimer matris içerisinde dağılımını karakterize etmek için X-ışınları desenleri kullanılmaktadır. XRD yardımıyla kil minerallerinin Bölüm 1.5.1' de belirtildiği gibi kil minerallerinin polimer matraste, dağılmış yapı, aragirmiş yapı veya yumaklaşmış yapılarından hangisini tercih ettiği tayin edildi. Tayin, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan, Riguka marka DMAX-3C model XRD cihazında 45 kV, 30mA ve $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ değerlerinde Cu/K-alpha tüpünde üretilen ışınlar yardımıyla gerçekleştirildi.

2.2.8. Mekanik Analizör

Hidrojellerin mekanik dayanıklılıklarının ölçülmesi için tasarlanmış sistem kademeli baskı ve kuvvet ölçüm kısımlarından meydana gelmektedir (Şekil 19). Hidrojele uygulanan basıncın verileri ise bilgisayardan elde edilmiştir. Kuvvet kademeli olarak, yarıçapları ve yükseklikleri bilinen hidrojel örneklerine uygulanmıştır. Yapılan mekanik analiz çalışmasında, sentezlenerek disk haline getirilen hidrojel ve hidrojel kompozit malzemelere uygulanan kuvvet neticesinde parçalanma gerçekleşmiştir. Parçalanma anındaki ölçülen F_{maks} değerleri kullanılarak destekleyici olarak kullanılan kil mineralinin kompozitin mekanik dayanımına katkısı irdelenmiştir.

2.3. Deneysel Yöntem

2.3.1. Bentonitin Hazırlanması

Hidrojel kompozitlerin (HK) elde edilmesinde kullanılan bentonit örnekleri Na-Bentonit'e dönüştürülmeden önce içerisindeki gözle görünen ve suda çözünen safsızlıklardan arındırıldı. Bu arındırma işleminde öncelikle alınan bentonit numunesi gözlemsel olarak safsızlıklardan arındırıldı, sonrasında ise 500 mL destile suda 20 gram Ünye Bentonit içeren (UB) süspansiyon manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Bu 24 saatin sonunda dekantasyon yapılarak tekrar 500 mL destile su eklendi ve 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. İkinci 24 saatlik sürecin sonunda vakum süzmesi yapılarak elde edilen katı ürün 105°C 'de 48 saat kurumaya bırakıldı. Kurutma işlemi bittikten sonra katı numune mekanik öğütücüde 2 dakika öğütüldü. Öğütme işlemi ardından toz numuneler farklı meş değerlerinde eleklerle sahip elektronik elekte elendi. Çalışmalarda kullanılan 200 meş'ten geçen 400 meş'ten geçmeyen tanecik boyutuna sahip bentonit numunesi kullanıldı. Bu ölçülerde kil tanecikleri kullanılmasının sebebi hem standart bir tanecik boyutuna göre işlem yapmak hemde tanecik boyutunun olabildiğince küçük olmasını sağlayarak homojen dağılım elde etmektir. Eleme işleminden sonra istediğimiz aralıktaki UB numuneleri tekrar 105°C 'de etüvde sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldu. Hazırlanan UB numunesi çalışmada hem saf hali ile hem de yer değiştirebilir iyon olarak (Na^+) ile modifiye edildi. Çözünmeyen safsızlıklardan arındırılmış ham UB'den 10 gram alınarak 500 mL destile su ile kil süspansiyonu hazırlandı. Bu süspansiyona azar azar 0,1M NaCl çözeltisinden eklendi ve 48 saat karıştırıldı. Daha sonra kil süzülerek destile su ile yıkandı. Yıkama suyu 0,1 N AgNO_3 ile titre edilerek Cl^- iyonunun varlığı kontrol edildi ve yıkama

suyunda beyaz $\text{AgCl}_{(k)}$ çökeliği görünmeyinceye kadar yıkama işlemine devam edildi. Sonra numune 105°C 'de etüvde kurutuldu, öğütüldü ve 200 meş'lik elekten geçirilerek Na-bentonit (NB) elde edildi.

2.3.2. Kompozit Hidrojellerin Elde Edilmesi Yöntemi

Bu çalışmada kullanılan çapraz bağlı akrilamid (AAm), AAm / UB ve AAm / NB kompozit kopolimerleri serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile çözelti ortamında hazırlanmıştır. Kopolimer hazırlanmasında MBA kullanılmıştır. Saf çapraz bağlı AAm kopolimerini hazırlamak için 0,584 g AAm ve 0,016 g MBA'nın 5,1 mL sudaki çözeltileri çapı 14 mm olan cam deney tüplerinde hazırlandı. Bu çözeltilere 76 μL TEMED eklendi. Tam bir çözünme sağlamak için bu karışım 15 dakika Vorteks karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 15 dakikada Ultrasonik Homojenizatörde bekletildi. 15 dakikadan sonra deney tüpüne vakum pompası takılarak Ultrasonik Homojenizatörde gaz giderimi sağlandı. Gaz giderimi işlemi bittikten sonra bu karışım en son 0,3 mL (20,4 mg /mL konsantrasyonda) APS eklendi ve 1 dakika Vorteks'te karıştırıldıktan sonra deney tüpü ağzı kapalı olarak 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Bu sürenin sonunda deney tüpü kontrollü şekilde kırılarak hidrojel elde edildi. Jel ürünündeki kalmış olabilen serbest monomerleri ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için jel ürün 0.1M NaCl çözeltisinde 2 gün bekletildi, son olarak silindir şeklindeki hidrojel 0,5 cm eş uzunluklarda kesilerek oda sıcaklığında destile suda 72 saat bırakıldı. 72 saat boyunca destile su sürekli yenilendi. Bu işlemler sonucunda hidrojel ürünlerin saflaştırılması ve destile su içerisinde şişmede dengeye ulaşması sağlandı. Bu denemede elde edilen hidrojel, bentonit katkılı kompozitlerle karşılaştırılmak amacıyla hazırlandı. Bu deneyde elde edilen hidrojeller içerdikleri monomer miktarına göre 10 H ve 15 H olarak adlandırıldı.

AAm/UB ve AAm/NB kompozit hazırlanması işlemi daha uzun süre ultrasonik homojenizatörde bekletme ve daha uzun süre gaz giderimi işlemi gibi farklılıklar içermektedir. 0,0061g UB/NB numunesinin 5,1 mL destile sudaki süspansiyonu 2 saat Ultrasonik Homojenizatör'de karıştırıldı. 2 saat Vorteks'te karıştırıldıktan sonra 0,584 g AAm ve 0,016 gr MBA eklenerek süspansiyonda çözüldü. 76 μL TEMED eklenerek 60 dakika vorteks'te karıştırıldıktan sonra 15 dakika ultrasonik homojenizatör'de karıştırmaya devam edildi. Son olarak, 0,3 mL (20,4 mg /mL derişiminde) APS eklendi ve 1 dakika Vorteks'te karıştırıldıktan sonra ağzı kapalı olarak 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Bu

sürenin sonunda deney tüpü kontrollü şekilde kırılarak hidrojel kompozitler elde edilir. Jel ürünündeki kalmış olabilen serbest monomerleri ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için jel ürün 0,1M NaCl çözeltisinde 2 gün bekletildi. Son aşamada silindir şeklindeki hidrojel kompozitler 0,5 cm eş uzunluklarında kesilerek oda sıcaklığında destile suda 72 saat bırakıldı. 72 saat boyunca destile su günde bir defa olacak şekilde yenilendi. Bu işlemler sonucunda hidrojel kompozit ürünlerin saflaştırılması ve destile su içerisinde şişmede dengeye ulaşması sağlandı. Bu deneydeki elde edilen ürünler monomer miktarına ve bentonit miktarına göre adlandırıldı. Mesela; 10H-5UB % 10 monomer ve % 5 Ünye bentonit içeren kompoziti belirtmektedir ve kısaca 10U5 olarak kısaltıldı. 10H-5NB ise % 10 monomer ve % 5 Na-bentonit içeren kompoziti belirtmektedir ve 10N5 olarak kısaltıldı. 15H-3NB % 15 monomer ve % 3 Na-bentonit içeren kompozit hidrojelini belirtmektedir ve 15N3 olarak kısaltıldı. 15H-3UB % 15 monomer ve % 3 Ünye-bentonit içeren kompozit hidrojelini belirtmektedir ve 15U3 olarak kısaltıldı. 10H ve 15H kısaltmaları ise sırasıyla % 10 ve % 15 monomer içeren hidrojelini belirtmektedir. Kompozit hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bileşimler aşağıda Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerinin bileşim miktarları

Kompozit	UB/NB (g)	AAm (g)	MBA (g)	H₂O (g)	TEMED (µL)	APS (mL)
10H	0	0,584	0,016	5,1	76	0,3
10(U/N)3	0,0186	0,584	0,016	5,1	76	0,3
10(U/N)5	0,0316	0,584	0,016	5,1	76	0,3
10(U/N)10	0,0670	0,584	0,016	5,1	76	0,3
15H	0	0,876	0,024	4,65	110	0,45
15(U/N)3	0,0280	0,876	0,024	4,65	110	0,45
15(U/N)5	0,0474	0,876	0,024	4,65	110	0,45
15(U/N)10	0,1000	0,876	0,024	4,65	110	0,45

2.3.3. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan AAm, AAm/UB ve AAm/NB kompozitlerinin karakterize edebilmek için aşağıdaki karakterizasyon yöntemlerinden yararlanılmıştır.

2.3.3.1. Spektroskopik Analiz

Elde edilen saf hidrojel ve kompozit hidrojin spektroskopik olarak aydınlatılabilmesi için Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR-ATR spektrofotometresi kullanılarak IR spektrumları alınmıştır.

2.3.3.2. Şişme Karakterizasyonu

Şişme karakterizasyonu, AAm, AAM/UB ve AAM/NB çapraz bağlı hidrojellere oda sıcaklığındaki suda dinamik şişme testleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalar kuru haldeki, AAm, AAm/UB ve AAm/NB kompozitlerin 0,1mg tartım hassasiyetine sahip Kern ABJ 220-4M analitik terazi yardımıyla içerisinde destile su bulunan 100mL hacme sahip behere konularak şişmeye bırakılmasıyla gerçekleştirildi. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin suya bırakıldığı an $t=0$ olarak alınmış ve belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan hidrojel ve hidrojel kompozitlerin dış yüzeylerindeki adsorbe su süzgeç kâğıdı yardımıyla kurularak aynı duyarlılıkla tartılmıştır. Zamanla kütlede değişim gözlemlenmeyene dek düzenli olarak tartıma devam edildi.

2.3.3.3. X-Işınları Kırınım Desenleri

Hazırlanan hidrojel kompozitlerdeki kilin polimer matriste dağılımı polimerin özelliklerini etkilemektedir. Dağılımın nasıl olduğu ise X-ışınları kırınım desenleri yardımıyla bulunmaktadır. Tarama $2\theta = 3^\circ - 25^\circ$ aralığında yapılmıştır. Bragg eşitliği (Eşitlik 4) yardımıyla elde edilen açı değerleri kullanılarak bentonitin ve hidrojel kompozitlerin tabakaları arası mesafeleri, d_{001} hesaplanır.

2.3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

SEM görüntülerinin hidrojel kompozitlerdeki sağladığı avantaj ise polimer ağ yapısında kil minerallerinin dağılımını net bir şekilde görmemizi sağlamaktadır. Polimer matris içerisindeki kil tabakalarının durumunu görmemize yardımcı olmaktadır. SEM gibi yüksek çözünürlüklü tarama ve görüntüleme yöntemleri, malzemelerin yüzey özelliklerini detaylı bir şekilde açıklamaktadır.

2.3.4. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlere Uygulanan Testler

Kompozit malzemelere destek maddesi olarak eklenen maddeler kompozit malzemelerin fiziksel özelliklerini geliştirmeleri için kullanılmaktadır. Kompozit malzeme elde edildikten sonra destek madde eklenmiş ve eklenmemiş hidrojel arasında özellikleri karşılaştırmak amacıyla bazı testler uygulanmaktadır.

2.3.4.1. Denge Şişme Değerlerinin Belirlenmesi

Şişmede dengeye ulaşmış jeller süzgeç kâğıdı yardımıyla yüzey suları alındıktan sonra 0,1mg tartım hassasiyetine sahip analitik terazi yardımıyla tartıldı ve etüvde 50°C'de 48 saat bekletilerek sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Oda sıcaklığına kadar kurutulduktan sonra tekrar tartıldı. Hidrojel ve kompozit hidrojellerin denge şişme değerleri S_e 1gram jel ürünün % olarak absorplamış olduğu suyun gram miktarı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplandı [50, 68- 72].

$$\% S_e = [(m_{i,jel} - m_{k,jel}) / m_{k,jel}] * 100 \quad \text{Eşitlik 5}$$

S_e : Denge Şişme Değeri (g su/g hidrojel)

$m_{i,jel}$: Denge şişme değerine ulaşmış jel ürününün tartımı (g)

$m_{k,jel}$: Kurutulmuş jel ürününü tartımı (g)

2.3.4.2. Şişme Kinetiğinin İncelenmesi

Kuru hidrojel ve hidrojel kompozitlerin şişme kinetiğinin incelenmesinde, denge şişme değerlerinin belirlenmesinde kullanılan yöntem uygulanmaktadır. Kuru hidrojeller ve hidrojel kompozitler kuru hallerinde 0,1mg hassasiyetle tartıldı ve 100 mL destile su bulunan beherlere bırakıldı. Bırakılma anı $t=0$ olarak alındı. Tartım yapmadan önce, destile sudan çıkarılan hidrojel ve hidrojel kompozitler süzgeç kâğıdı ile kurutuldu ve tartıldı. Tartımlar 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 270, 330, 420, 510, 630, 750, 1320, 1620, 1800, 2100, 2940, 4320, 4740 ve 6000. dakikalarda yapıldı. Jel malzemelerin absorplamış olduğu suyun gram miktarı olarak aşağıda belirtilen formül yardımıyla hesaplandı. Bu işlem hidrojel ve hidrojel kompozitler denge şişme değerine ulaşınca kadar devam edildi. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin herhangi bir andaki şişme değerleri S_t 1 g jel ürünün % olarak absorplamış olduğu suyun gram miktarı olarak verilen formüle göre hesaplandı [50, 68- 72].

$$\% S_t = [(m_{t,jel} - m_{k,jel}) / m_{k,jel}] * 100 \quad \text{Eşitlik 6}$$

S_t : Herhangi bir anda şişme değeridir. (g su/g hidrojel)

$m_{i,jel}$: t anındaki jel ürününün tartımı (g)

$m_{k,jel}$: Başlangıçtaki jel ürününü tartımı (g)

Süreye (t) bağlı olarak hesaplanan S_t değerleri ile t arasında grafik çizildi.

2.3.4.3. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerde Denge Su İçeriğinin (DSİ) Belirlenmesi

Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin çapraz bağlı polimer ağ yapıya su alarak şişme özelliğinden yararlanarak hazırlanan hidrojel ve hidrojel kompozitlerin biouyumluluk derecelerinin belirlenmesi için önemli bir parametre olan denge su içeriği Eşitlik 7 yardımıyla bulunur.

$$DSİ = (m_d - m_o) / m_d \quad \text{Eşitlik 7}$$

Eşitlik 7’de bulunan m_d : dengedeki şişmiş polimerin kütlesi, m_o ise kuru polimerin kütlesi olarak gösterilmektedir. Hidrojel ve hidrojel kompozitler için DSİ değerinin 0,60’dan büyük olması, hazırlanan hidrojel ve hidrojel kompozitlerin biyoyumluluğunun bir göstergesidir. Elde edilen değerler ışığında hazırlanan hidrojel ve hidrojel kompozitlerin biyomateryal olarak kullanılıp kullanılmayacağına karar verebiliriz [69].

2.3.4.4. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerde Suyun Difüzyon Çalışmaları

Suyun hidrojel ve hidrojel kompozitlere nasıl difüze olduğunu açıklamak için Bölüm 1,4’de belirtilen Fick kanunundan yararlanıldı. Suyun hidrojel ve hidrojel kompozitlere difüzyon türünün belirlenmesi için n değerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle hidrojellerin ve hidrojel kompozitlerin absorplama değerlerini kullanarak Eşitlik 8’e göre, $\ln F$ ve $\ln t$ arasında grafik çizilerek doğrunun eğiminden n değeri, kesim noktasından k Fick sabiti hesaplandı. Burada önemli olan diğer nokta Fick kuralına göre eğrinin çizilebilmesi için kullanılacak verilerin, şişmenin henüz dengeye gelmediği ve denge değerinin yaklaşık % 60’ına kadar olan değerlerin kullanılması gerektiğidir [41, 42, 73,74].

$$F = M_t / M_d = kt^n \quad \text{Eşitlik 8}$$

F: Şişme kesri

M_t : Hidrojelin t anındaki absorpladığı su miktarı (g)

M_d : Hidrojelin dengede absorpladığı su miktarı (g)

k: Ağ yapıya bağlı Fick sabiti

n: Difüzyon üsteli

Eşitliklerden yararlanılarak bulunan değerlerin hidrojel ve hidrojel kompozitleri için karşılaştırılması yapıldı.

2.3.4.5. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin bu malzemelerin sanayide ve günlük kullanımda uygulamalarında çok önemlidir. Kompozit malzemelerin hem uygulama alanını hem de uygulama şeklini belirlemek için bu testler yapılmaktadır. Şişmiş hidrojellerin ve hidrojel kompozitlerin şekil değiştirmeye ve basınç uygulanmasına karşı verdiği tepkiyi ölçmek amacıyla yapılan testin gösterimi Şekil 19'da verilmiştir.

Elde edilen veriler birim hacime sahip jel diskin birim yüzey alanına uygulanan kuvvet olarak verildi. Uygulanan basınç jel diskler deforme olana kadar devam etmektedir. Jel disklerin en son parçalandığı andaki kuvvet değerleri Eşitlik 9 yardımıyla $N.cm^{-2}$ biriminde hesaplanarak hidrojel ve hidrojel kompozitlerdeki mekanik parametreler belirlendi.

$$F=f/A$$

Eşitlik 9

f: Hidrojel ve hidrojel kompozitlere parçalanma anındaki uygulanan kuvvet (N)

A: Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin yarıçap değerleri (m^2)

F: Birim alan başına uygulanan basınç miktarı (pascal)

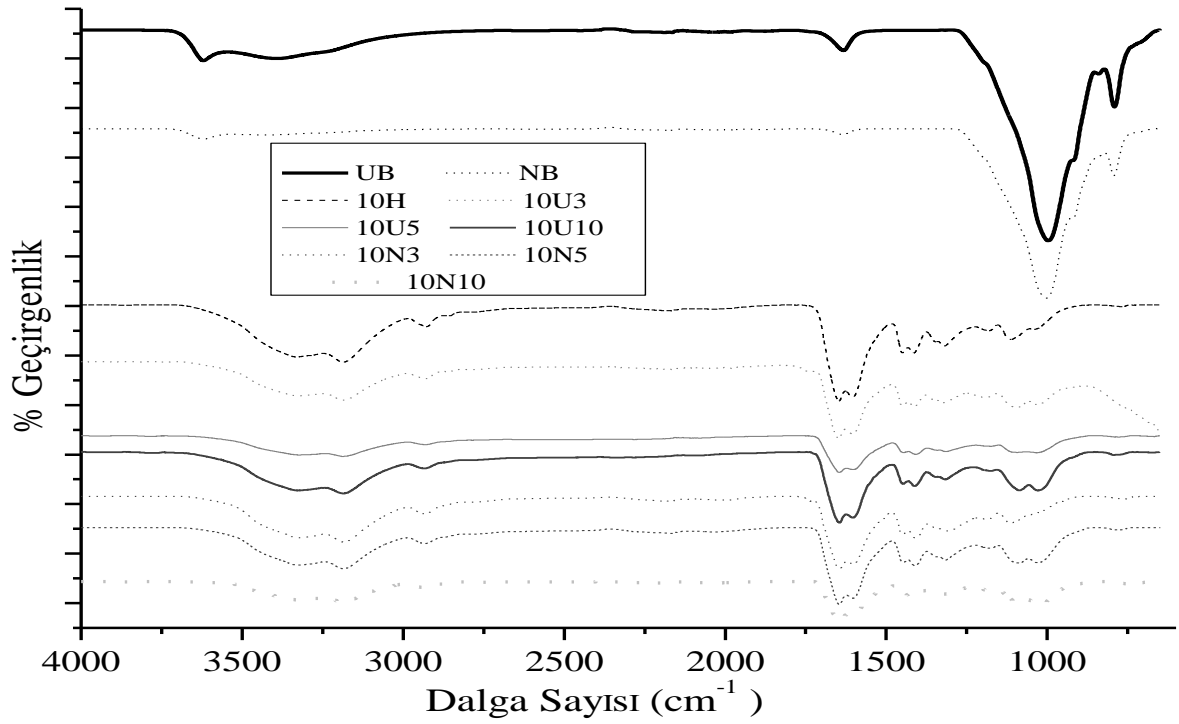
Elde edilen bu parametrelerle hidrojel ve hidrojel kompozitlerin kil ve monomer miktarları bakımından mekanik kararlılık karşılaştırmaları yapıldı. Bu yöntemle hidrojel ve hidrojel kompozitlerde kil içeriğinin mekanik kararlılığa etkisi araştırıldı [56, 66, 75]

3. BULGULAR

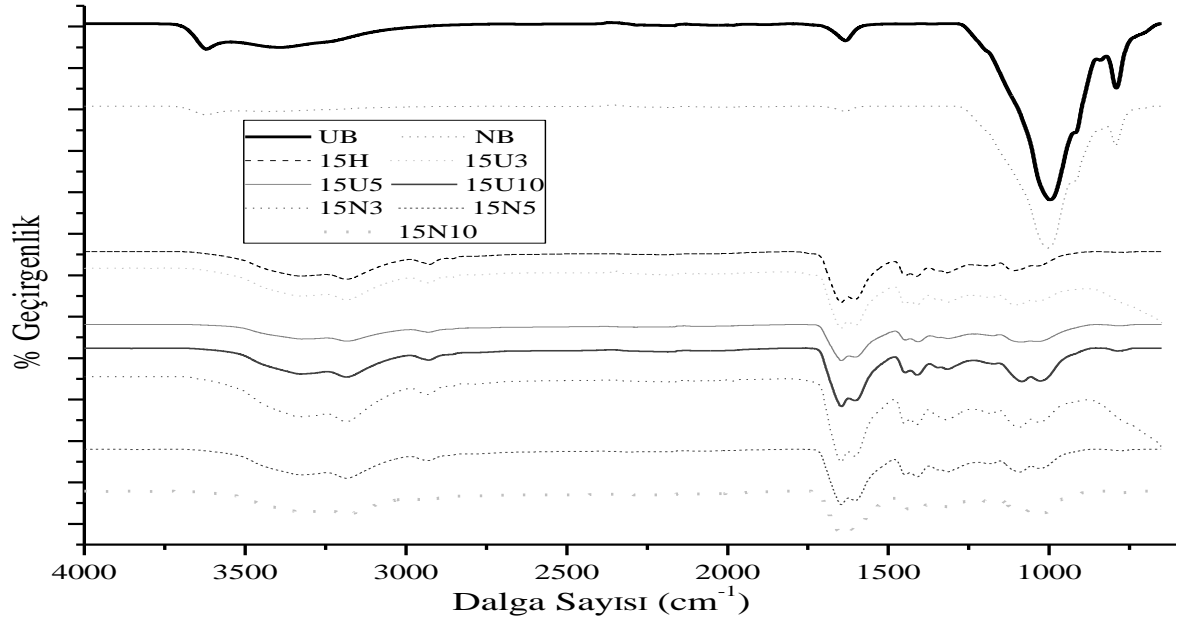
3.1. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Spektroskopik Karakterizasyonu

3.1.1. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin FTIR Sonuçları

Bölüm 2.3.2.'de belirtilen yöntem ve Tablo 3'teki miktarlar kullanılarak hazırlanan hidrojel ve hidrojel kompozitlerinin yapılarının ve etkileşimlerini aydınlatılabilmesi için Bölüm 2.2.6.'da belirtilen FTIR cihazı kullanıldı. Belirtilen yöntemle elde edilen hidrojel ve hidrojel kompozitlerin FTIR analiz sonuçları Şekil 27 ve Şekil 28' de verilmiştir.



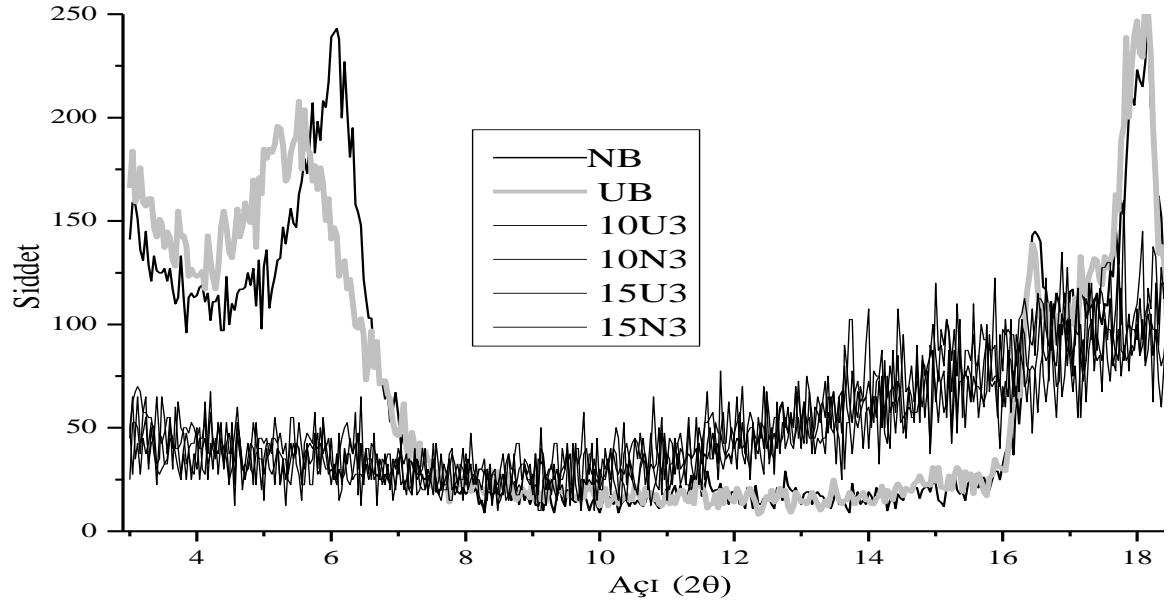
Şekil 27. % 10 monomer içeren hidrojel ve UB/NB kompozitlerin FTIR spektrumları



Şekil 28. % 15 monomer içeren hidrojel ve UB/NB kompozitlerin FTIR spektrumları

3.1.2. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin XRD Analiz Sonuçları

Bu çalışmada Bölüm 2.3.2.'de belirtilen yöntem kullanılarak elde edilen hidrojel ve hidrojel kompozitlerin yapısını incelemek için Bölüm 2.2.7' de belirtildiği şekilde uygulanan XRD analizi grafiği Şekil 29'da verilmiştir.



Şekil 29. UB, NB ve hidrojel kompozitlerin kırınım desenleri

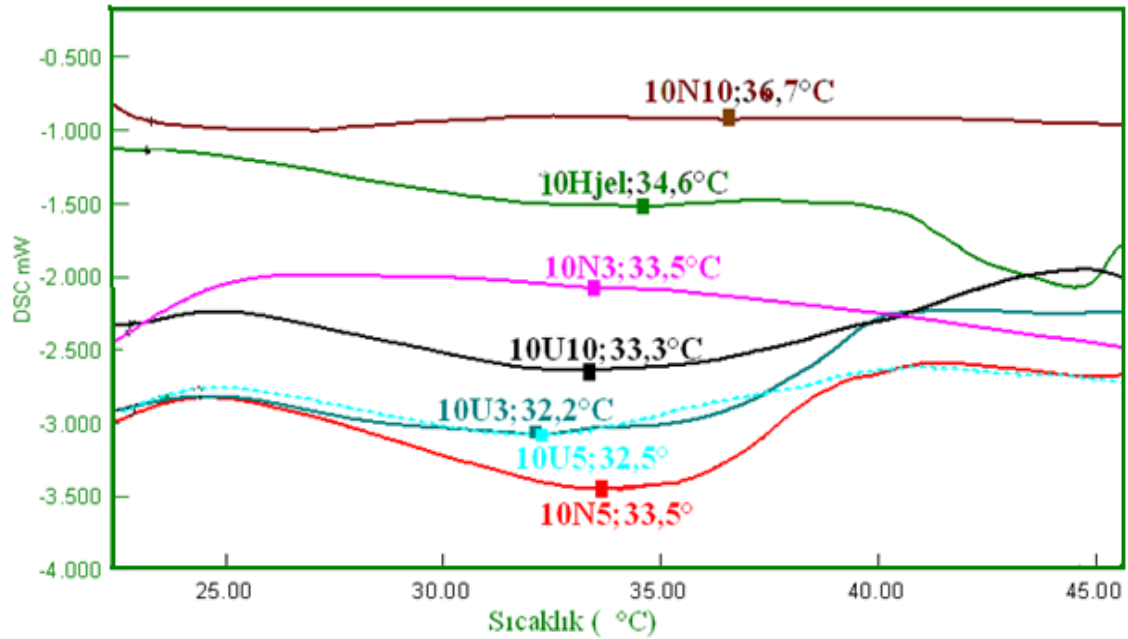
3.2. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Isısal Analizleri

3.2.1. DSC (Taramalı Diferansiyel Kalorimetri)

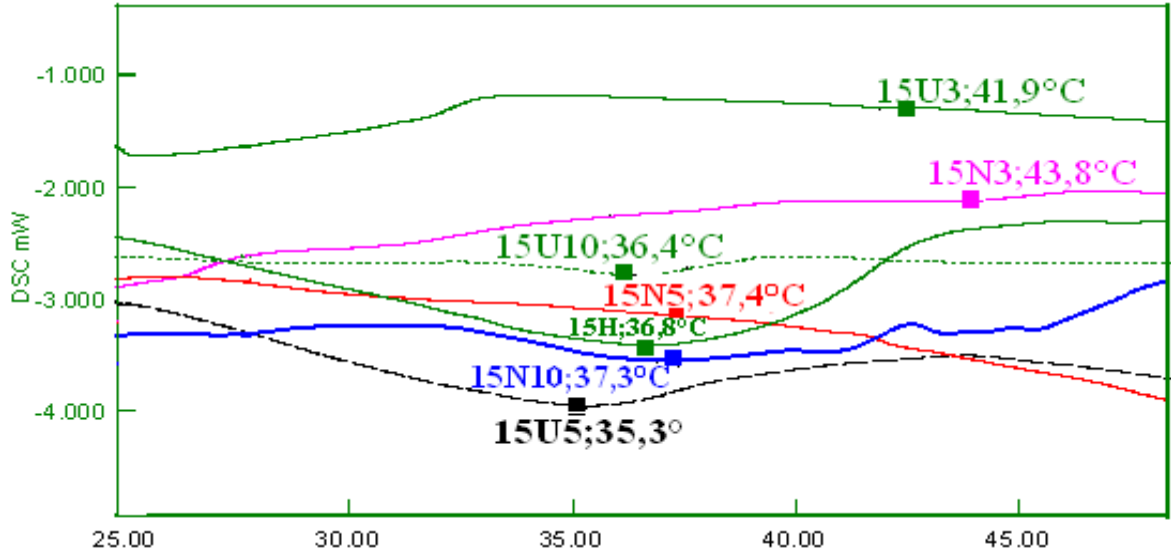
Bu çalışmada Bölüm 2.3.2.'de belirtilen yöntem kullanılarak elde edilen hidrojel ve hidrojel kompozitlerin düşük kritik çözelti sıcaklıkları (DKÇS) incelemek amacıyla elde edilen hidrojel ve hidrojel kompozitler Bölüm 2.2.1.'de belirtildiği şekilde uygulanan DSC analizi grafikleri Şekil 30 ve Şekil 31'de verilmiştir. Bununla birlikte DKÇS değerlerindeki farklılıklar grafiklerden yararlanılarak elde edilen veriler Tablo 4' te verilmiştir.

Tablo 4. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin düşük kritik çözelti sıcaklıkları(DKÇS)

	10H	10U3	10U5	10U10	10N3	10N5	10N10
DKÇS(°C)	34.6	32.2	32.5	33.3	33.5	33.5	36.6
	15H	15U3	15U5	15U10	15N3	15N5	15N10
DKÇS(°C)	36.8	41.9	35.3	36.4	43.4	37.4	37.3



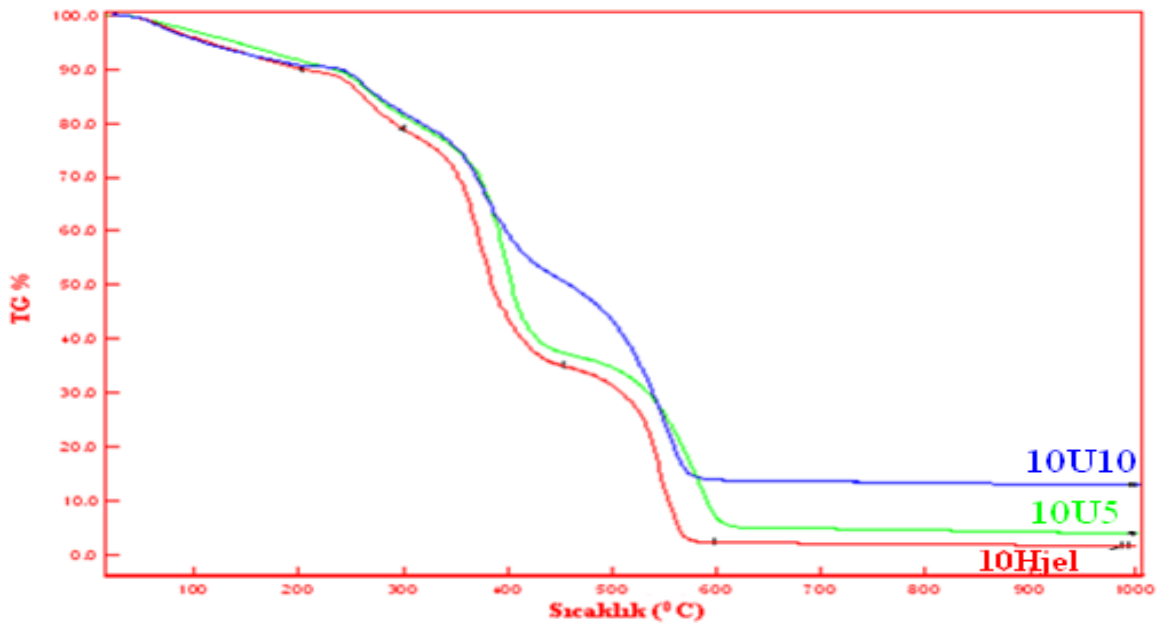
Şekil 30. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin DKÇS grafikleri



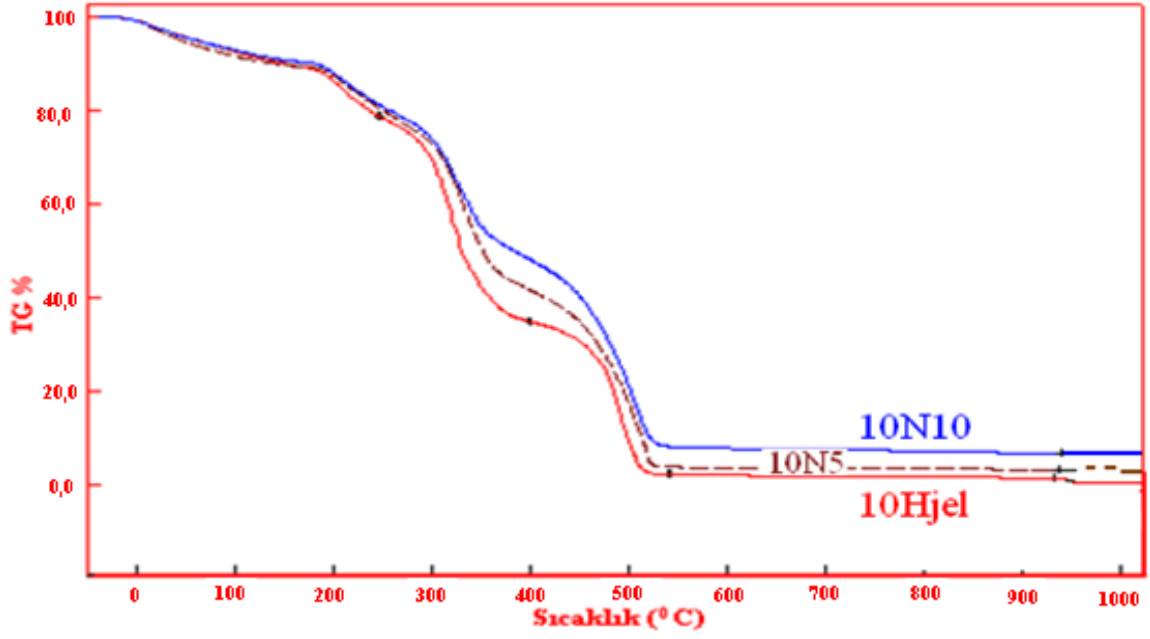
Şekil 31. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin DKÇS grafikleri

3.2.2. TGA (Termogravimetrik Analiz)

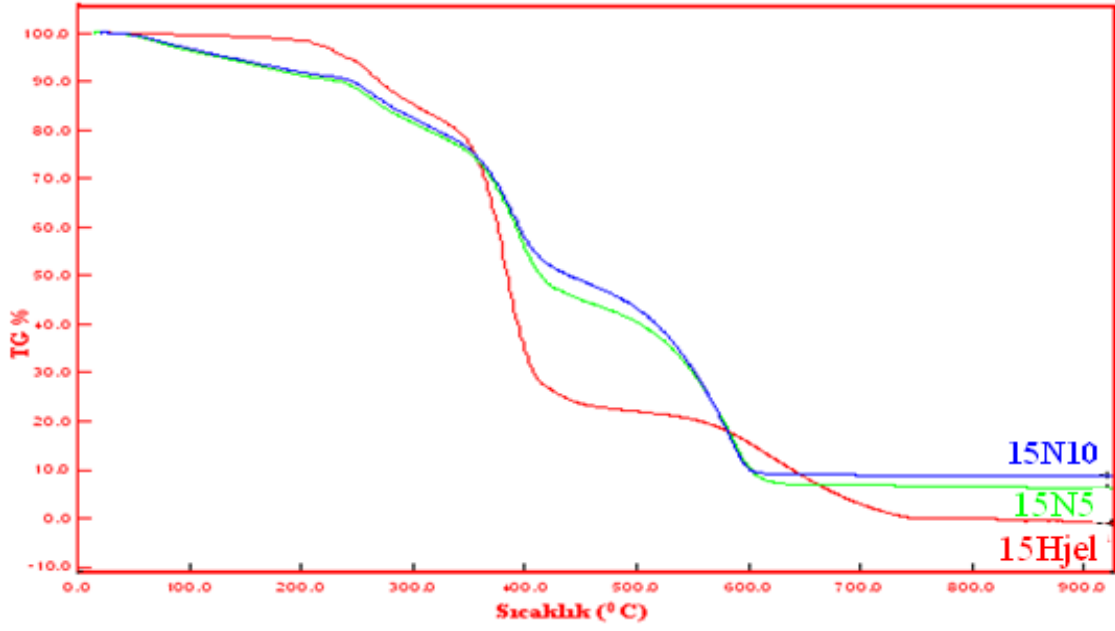
Bölüm 1.5.4'de belirtildiği gibi kompozit malzemelerin termal kararlılıkları bu malzemelerin kullanım alanları hakkında bilgi vermektedir. Çalışmada hazırlanan hidrojel ve hidrojel kompozitlerin ısısal kararlılıklarını karakterize etmek için TGA (Termal gravimetrik analiz) ölçümleri yapılmıştır. Şekil 32 Şekil 33, Şekil 34 ve Şekil 35'te hazırlanmış olan hidrojel ve hidrojel kompozitlerin oda sıcaklığı ile 950°C arasındaki termal davranışları verilmiştir.



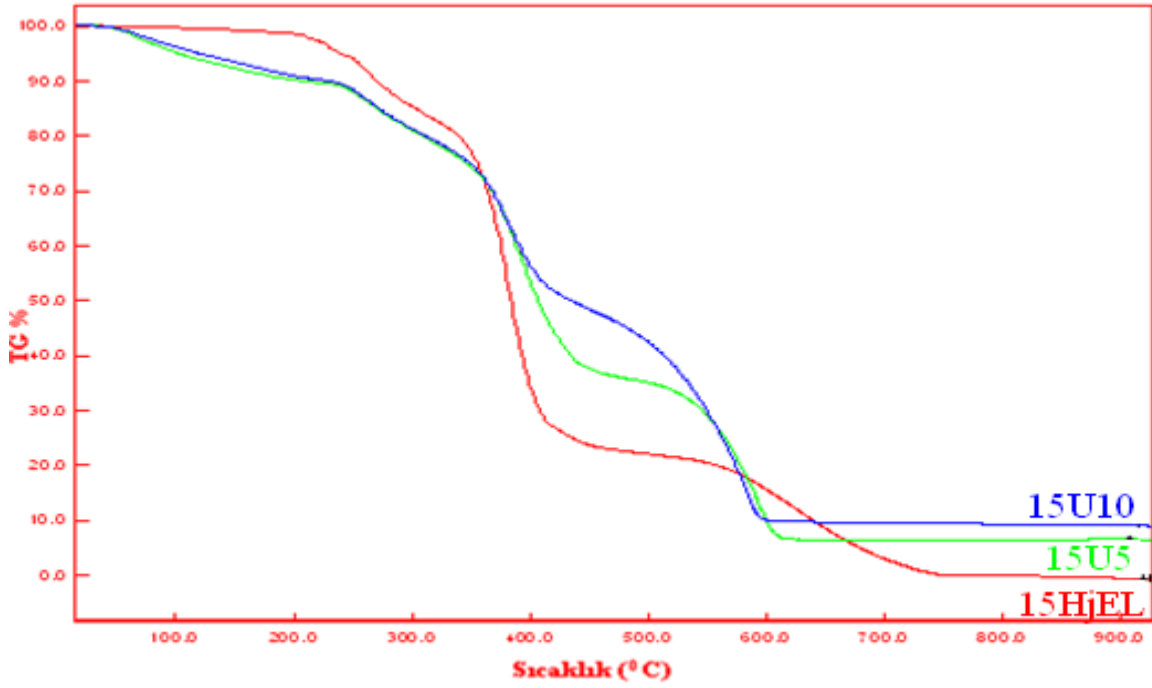
Şekil 32. % 10 monomer içeren UB kompozitlerin TGA grafikleri



Şekil 33. % 10 monomer içeren NB kompozitlerin TGA grafikleri



Şekil 34. % 15 monomer içeren NB kompozitlerin TGA grafikleri



Şekil 35. % 15 monomer içeren UB kompozitlerin TGA grafikleri

Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin ısıl davranışlarının verildiği şekillerden yararlanılarak elde edilen veriler Tablo 5' te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 5. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerde sıcaklık artışıyla uzaklaşan maddelerin % miktarları

	<i>Hidrojel ve hidrojel kompozitlerde ısıyla uzaklaşan maddenin % miktarı</i>						
	10H	10U3	10U5	10U10	10N3	10N5	10N10
20-200 °C	10,0	9,20	8,40	9,40	9,80	10,0	9,20
200-300 °C	11,20	11,0	10,20	8,70	9,40	8,90	9,60
300-450 °C	43,70	44,50	43,80	31,10	40,80	39,0	32,50
450-950 °C	33,40	31,50	33,40	38,10	33,40	38,60	41,60
ToplamKayıp	98,30	96,20	95,80	87,30	93,40	96,50	92,90
	<i>Hidrojel ve hidrojel kompozitlerde ısıyla uzaklaşan maddenin % miktarı</i>						
	15H	15U3	15U5	15U10	15N3	15N5	15N10
20-200 °C	1,60	9,70	9,90	9,10	8,50	8,70	8,10
200-300 °C	13,20	10,40	9,20	9,90	11,0	10,20	9,30
300-450 °C	61,60	43,30	43,50	32,40	38,80	36,10	33,20
450-950 °C	20,40	32,50	31,20	39,50	36,50	39,10	40,50
Toplam Kayıp	96,80	95,90	93,80	90,90	94,80	94,10	91,10

3.3. Şişme Karakterizasyonu

3.3.1. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Şişme Kinetiği

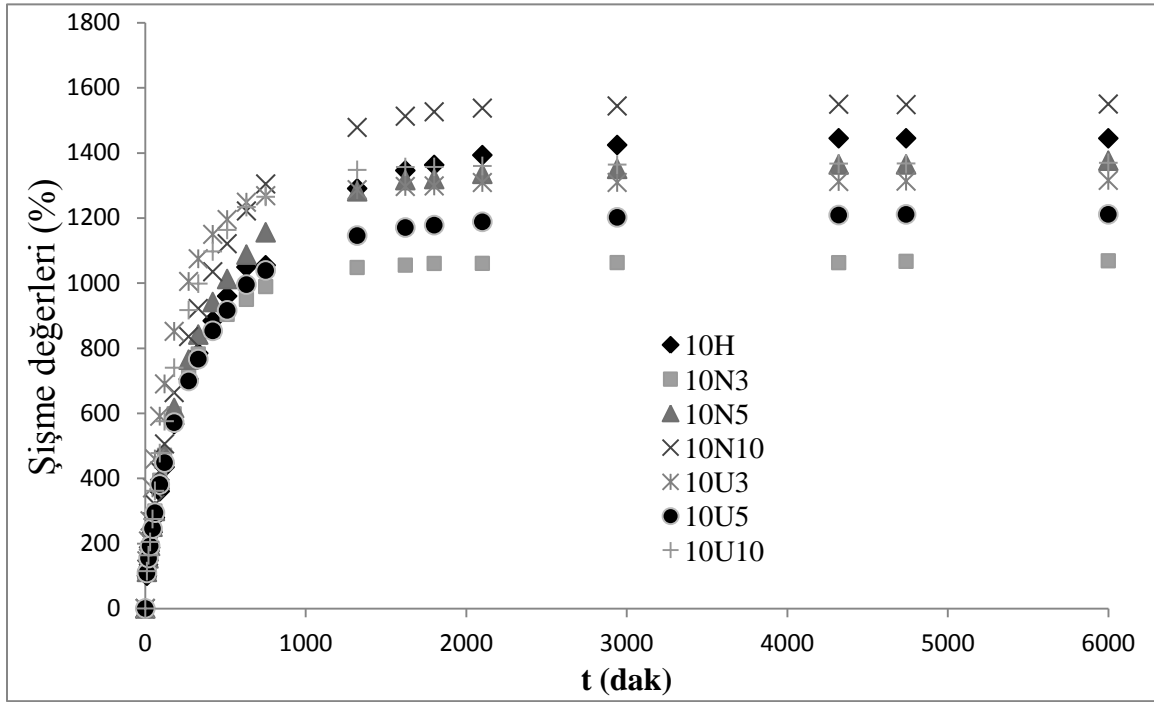
Hidrojel ve hidrojel kompozit maddeler çözücü ortamında polimer çapraz bağların gevşemesiyle yapı içerisine çözücü alırlar. Hazırlanan hidrojel ve hidrojel kompozitlerin şişme karakterizasyonunun belirlenmesi için Bölüm 2.3.4.2.'de bulunan Eşitlik 2'den yararlanılmıştır. Sentezlenen her bir hidrojel ve hidrojel kompozit malzeme için zamana bağlı olarak Tablo 6 ve Tablo 7'de verilen şişme değerlerinden yola çıkarak % S (% Şişme değeri)'ne karşı t (dakika) grafiği çizildi (Şekil 36 ve Şekil 37).

Tablo 6. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % Şişme değerleri

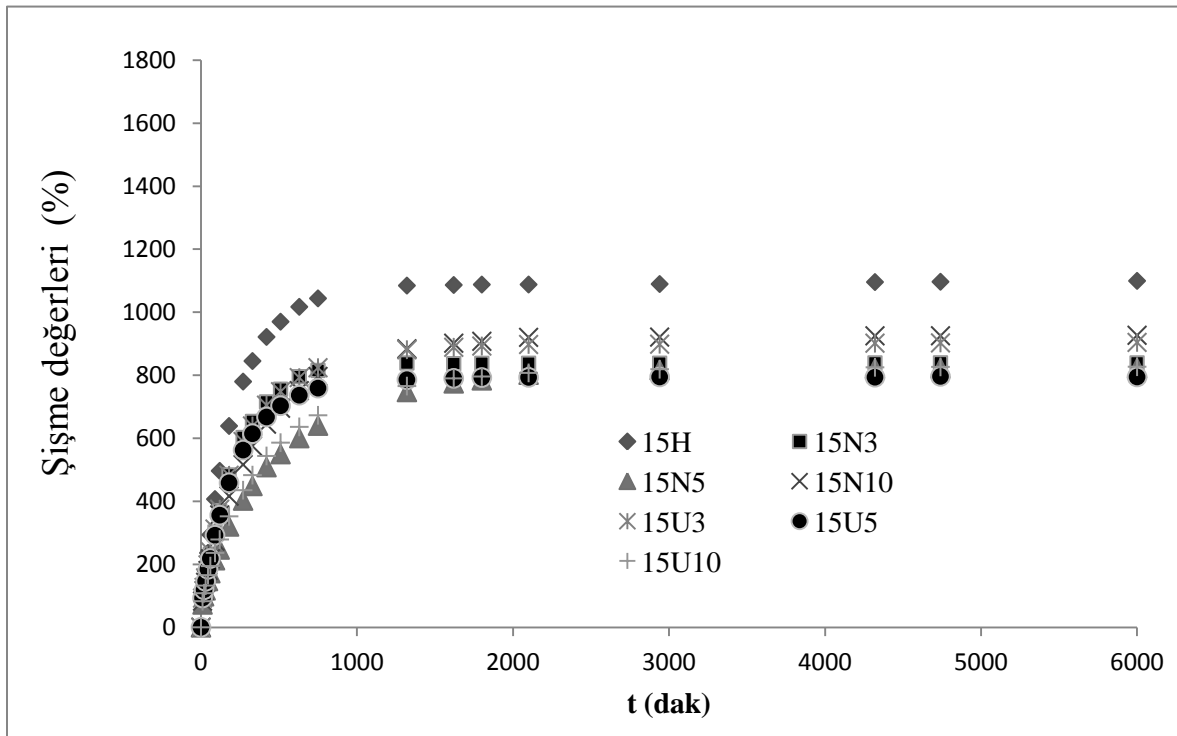
	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin % şişme değerleri						
t(dakika)	15H	15N3	15N5	15N10	15U3	15U5	15U10
0	0	0	0	0	0	0	0
10	96	91	72	83	92	93	82
20	142	124	98	116	126	119	108
30	179	150	117	142	157	145	132
45	236	190	147	180	197	184	165
60	293	232	172	217	240	218	194
90	406	302	212	273	311	292	236
120	496	369	246	356	374	355	278
180	638	483	320	416	482	458	352
270	779	602	402	516	589	562	435
330	844	653	448	575	638	614	482
420	921	715	508	644	704	667	543
510	969	755	549	694	747	702	585
630	1016	795	600	750	792	736	635
750	1043	814	639	795	823	758	672
1320	1084	838	746	883	880	785	765
1620	1086	836	774	901	888	789	789
1800	1087	837	783	907	892	792	795
2100	1087	837	801	919	897	792	807
2940	1089	837	816	920	898	794	818
4320	1095	838	821	924	901	793	824
4740	1096	839	822	924	902	796	826
6000	1099	838	822	926	903	794	826

Tablo 7. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % şişme değerleri

t(dakika)	Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin % şişme değerleri						
	10H	10N3	10N5	10N10	10U3	10U5	10U10
0	0	0	0	0	0	0	0
10	100	115	112	120	146	109	114
20	147	159	154	161	207	154	163
30	186	194	192	203	268	191	204
45	234	245	251	265	370	245	274
60	279	299	299	319	459	294	361
90	360	393	396	421	590	381	477
120	434	470	473	505	689	448	575
180	566	598	616	663	851	570	739
270	704	724	764	835	1004	698	916
330	784	781	841	921	1074	766	998
420	883	851	941	1034	1149	853	1096
510	959	903	1012	1120	1194	915	1162
630	1048	949	1087	1221	1248	995	1233
750	1054	989	1155	1304	1268	1038	1264
1320	1290	1047	1281	1477	1286	1145	1347
1620	1345	1054	1315	1512	1296	1170	1356
1800	1362	1060	1319	1525	1298	1177	1356
2100	1392	1060	1335	1537	1308	1187	1359
2940	1423	1062	1350	1543	1308	1201	1363
4320	1444	1062	1364	1549	1311	1208	1366
4740	1444	1066	1364	1548	1312	1210	1367
6000	1444	1068	1375	1549	1315	1210	1369



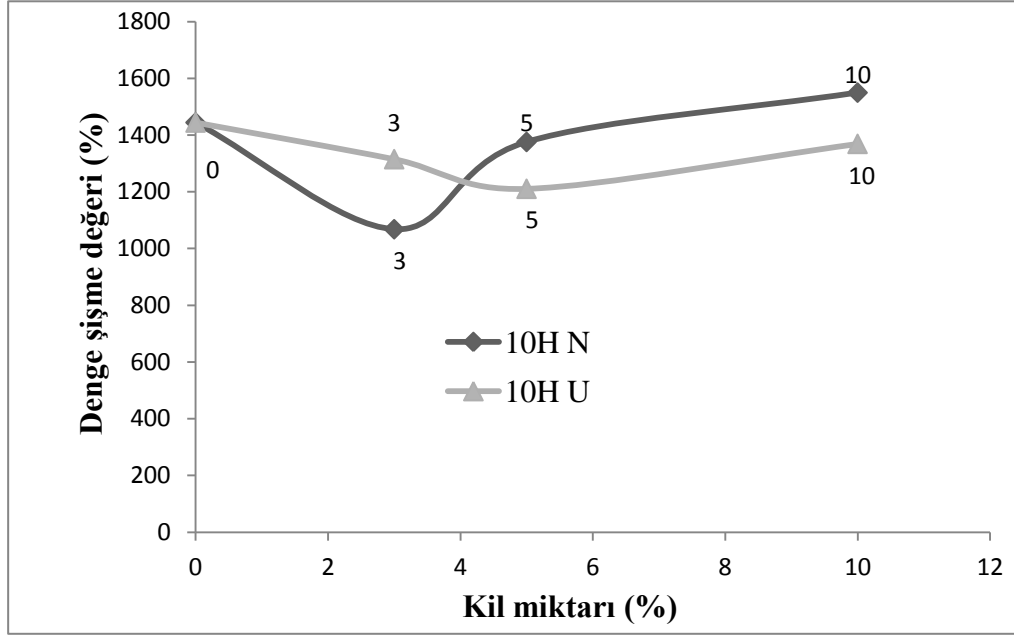
Şekil 36. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin şişme kinetikleri



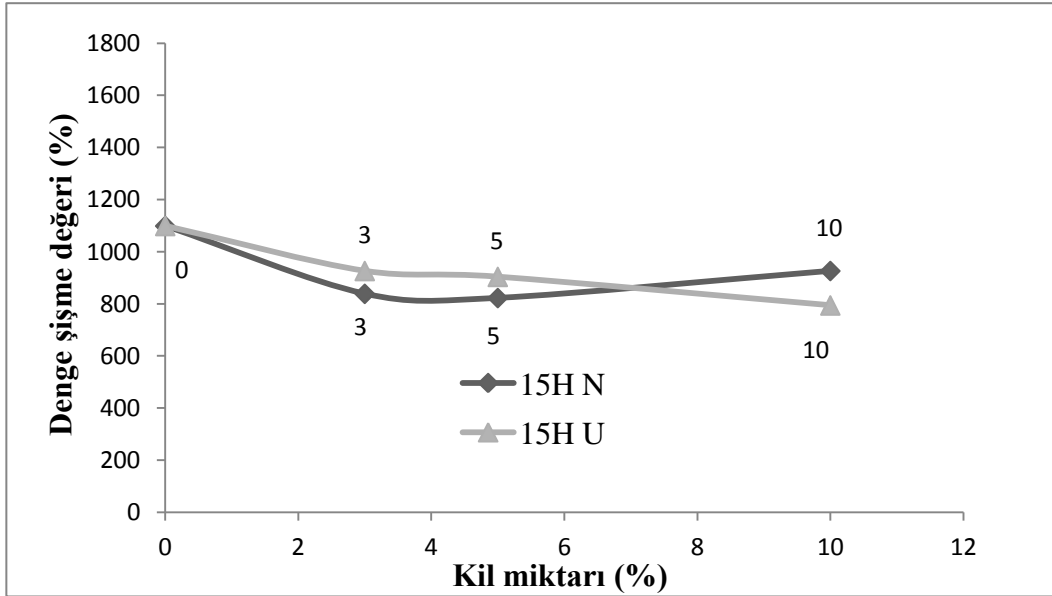
Şekil 37. %15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin şişme kinetikleri

3.4. Hidrojel ve Kompozit Hidrojellerin Denge Şişme Oranları

Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % denge şişme oranları Bölüm 3.3.4.1.' de belirtilen formüle göre bulundu. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % denge şişme oranları Tablo 8' de verilmiştir. % denge şişme oranlarıyla birlikte, % denge şişme oranlarının kompozit içerisinde bulunan kil miktarına göre değişimi Şekil 39 ve Şekil 40' da verilmiştir.



Şekil 38. % 10 monomer içeren hidrojel kompozitlere ait % denge şişme değerlerinin kil oranıyla değişimi



Şekil 39. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % denge şişme değerlerinin kil oranıyla değişimi

Tablo 8. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % denge şişme oranları

	10H	10N3	10N5	10N10	10U3	10U5	10U10
% DŞO	1444	1068	1375	1549	1315	1210	1369
	15H	15N3	15N5	15N10	15U3	15U5	15U10
% DŞO	1099	838	822	926	903	794	826

3.5. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerin Denge Su İçerikleri

Bölüm 2.3.4.1’de belirtildiği gibi hidrojel ve hidrojel kompozitler çapraz bağlı polimerik yapıları itibariyle çözücü ortamına bırakıldıktan belli bir süre sonra, çözücünün yapıya girme ve çözücünün yapıdan dışarı salınım hızları eşit hale gelir. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerdeki çözücünün yapı içerisine girme ve dışarı salınma hızlarının eşit olması hidrojel ve hidrojel kompozitlerin şişme açısından dengeye ulaştığını gösterir. Bu noktada hidrojel ve hidrojel kompozitler en büyük şişme değerine sahiptirler. Denge su içeriği (DSİ) bu durumdaki hidrojeller için hesaplanan ve biyoyumluluk açısından önemli bir parametredir. Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanan DSİ değerleri Tablo 9’da verilmiştir. Hidrojel ve hidrojel kompozitler için DSİ değerlerinin $> 0,6$ olması bu yapının biyoyumluluğunun bir göstergesidir [64].

Tablo 9. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin Denge Su İçeriği(DSİ) değerlerinin kil miktarına göre değişimi

	10H	10U3	10U5	10U10	10N3	10N5	10N10
DSİ	0,93525	0,91439	0,93224	0,93938	0,92934	0,92371	0,9319
	15H	15U3	15U5	15U10	15N3	15N5	15N10
DSİ	0,9166	0,89348	0,89161	0,90257	0,90039	0,88818	0,8920

3.6. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerinde Fick Yasasının Uygulanması

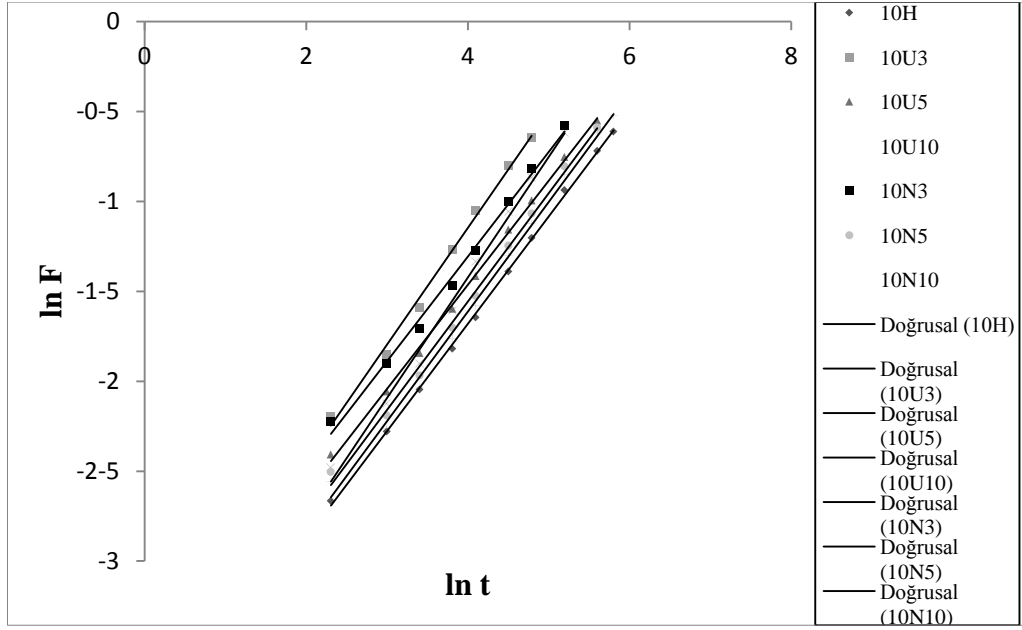
Bölüm 1.4’de belirtildiği gibi ürünlere suyun difüzyon tipinin saptamak amacıyla Bölüm 2.3.4.2’de ki gibi hesaplamalar yapıldı (Eşitlik 3 ve $F < 0.6$ olan değerler kullanıldı) ve sonuçlar Tablo 10 ve Tablo 11 ile Şekil 40 ve Şekil 41’de sunuldu. Şekil 40 ve Şekil 41’de bulunan grafiklerden hesaplanan Fick yasası ile ilgili değerler Tablo 12’de gösterildi.

Tablo 10. % 10 monomer kompozitleri için Fick Yasası uygulaması için seçilen hidrojel ve hidrojel kompozitlerin $\ln F$ ve $\ln t$ verileri

$\ln t$	$\ln F$						
	10H	10U3	10U5	10U10	10N3	10N5	10N10
2,3025	-2,66421	-2,19467	-2,4066	-2,47913	-2,22381	-2,50321	-2,5542
2,9957	-2,27867	-1,84792	-2,05626	-2,12553	-1,90147	-2,18928	-2,2613
3,4011	-2,04505	-1,5871	-1,84204	-1,90185	-1,70509	-1,96717	-2,0316
3,8066	-1,818	-1,26681	-1,59602	-1,60558	-1,4692	-1,70098	-1,7631
4,0943	-1,64396	-1,05235	-1,4144	-1,33182	-1,27172	-1,52437	-1,5781
4,4998	-1,38894	-0,80047	-1,1561	-1,05378	-0,99743	-1,24489	-1,3010
4,7874	-1,20197	-0,6452	-0,99385	-0,86701	-0,81907	-1,06635	-1,1202
5,1929	-0,93615		-0,75184	-0,61578	-0,57979	-0,80331	-0,8489
5,5984	-0,71808		-0,54947			-0,58764	-0,6180
5,7990	-0,6109						-0,5197

Tablo 11. % 15 monomer kompozitleri için Fick Yasası uygulaması için seçilen hidrojel ve hidrojel kompozitlerin $\ln F$ ve $\ln t$ verileri

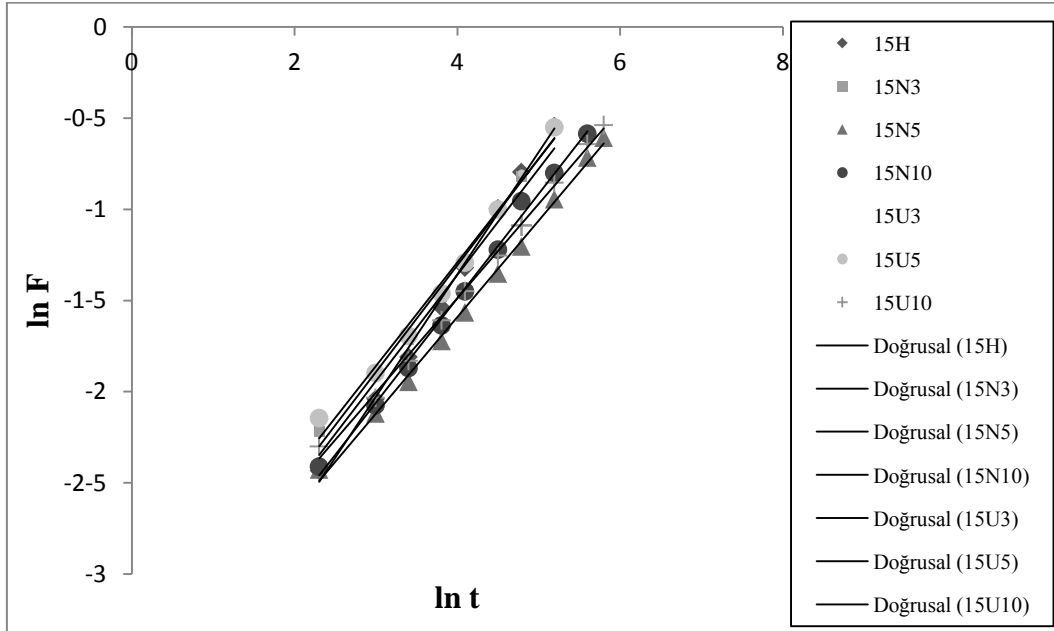
$\ln t$	$\ln F$						
	15H	15U3	15U5	15U10	15N3	15N5	15N10
2,30258	-2,43361	-2,27803	-2,14437	-2,30022	-2,21683	-2,42663	-2,41088
2,99573	-2,03998	-1,96572	-1,89746	-2,03314	-1,90442	-2,11926	-2,07471
3,40119	-1,80946	-1,7501	-1,69399	-1,83066	-1,71548	-1,9458	-1,87048
3,80666	-1,53793	-1,51904	-1,46154	-1,60825	-1,48045	-1,72156	-1,63655
4,09434	-1,32008	-1,3247	-1,29164	-1,44837	-1,28389	-1,56483	-1,44953
4,49981	-0,99387	-1,06493	-1,00037	-1,25294	-1,01966	-1,35144	-1,22074
4,78749	-0,79481	-0,88101	-0,80306	-1,08742	-0,81846	-1,20316	-0,95468
5,19295	-0,54269	-0,62818	-0,5497	-0,85344	-0,55099	-0,94382	-0,80017
5,59842			-2,14437	-0,64188		-0,71525	-0,58483
5,79909				-0,53764		-0,60645	



Şekil 40. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin Fick yasası çalışmaları

Şekil 40'da görülen doğruların denklemleri aşağıda verilmiştir.

10H; $y = 0,5967x - 4,0653$, **10N3;** $y = 0,5822x - 3,6329$, **10N5;** $y = 0,6024x - 3,9646$,
10N10; $y = 0,6089x - 4,0463$, **10U3;** $y = 0,6481x - 3,739$, **10U5;** $y = 0,5781x - 3,7746$,
10U10; $y = 0,6704x - 4,1022$



Şekil 41. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin Fick yasası çalışmaları

Şekil 41’de görülen doğruların denklemleri aşağıda verilmiştir.

15H; $y = 0,6707x - 4,0398$, **15N3**; $y = 0,5852x - 3,6474$, **15N5**; $y = 0,5297x - 3,71$,
15N10; $y = 0,5726x - 3,7782$, **15U3**; $y = 0,5817x - 3,6866$, **15U5**; $y = 0,5687x - 3,5648$,
15U10; $y = 0,5178x - 3,5588$

Tablo 12. Fick yasası ile ilgili hidrojel ve kompozit hidrojellerin hesaplanan değerleri

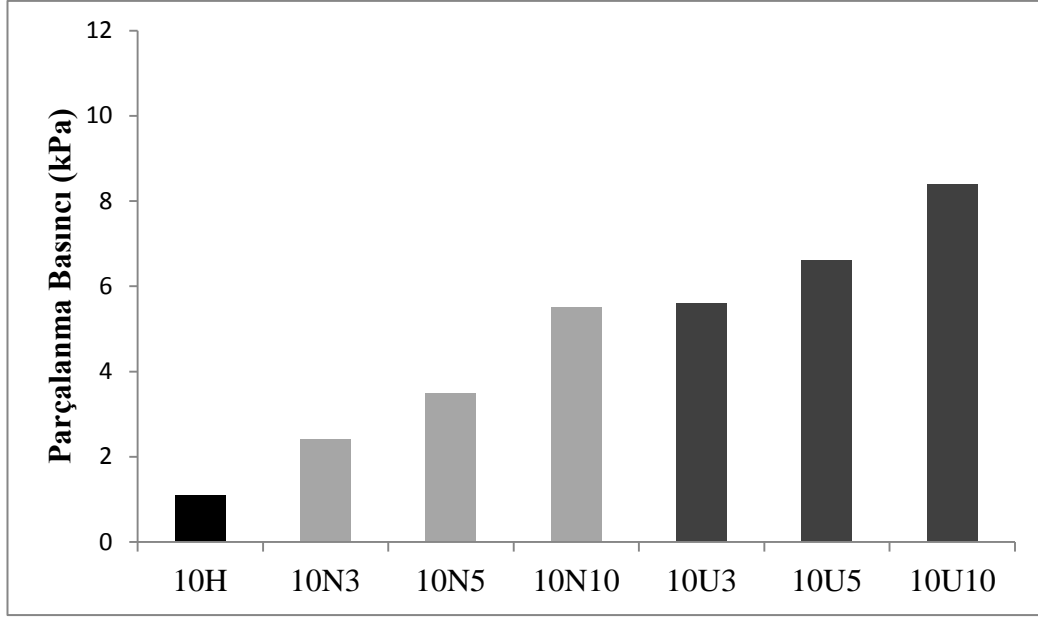
Fick Yasası Değerleri	Hidrojel ve kompozit hidrojeller						
	10H	10U3	10U5	10U10	10N3	10N5	10N10
n	0,5967	0,6481	0,5781	0,6704	0,5822	0,6024	0,6089
lnk	- 4,0653	- 3,739	- 3,7746	- 4,1022	- 3,6329	- 3,9646	- 4,0463
k	0,0171	0,0237	0,0229	0,0165	0,0190	0,0189	0,0179
R ²	0,9993	0,9949	0,9986	0,9935	0,9943	0,9964	0,9962
	15H	15U3	15U5	15U10	15N3	15N5	15N10
n	0,6707	0,5817	0,5687	0,5178	0,5852	0,5297	0,5726
lnk	- 4,0398	- 3,6866	- 3,5648	- 3,5588	- 3,6474	- 3,71	-3,7782
k	0,0176	0,0250	0,0283	0,0284	0,0260	0,0245	0,0228
R ²	0,9959	0,9948	0,9859	0,9974	0,9914	0,9969	0,9956

3.7. Hidrojel ve Hidrojel Kompozitlerde Mekanik Kararlılık Çalışmaları

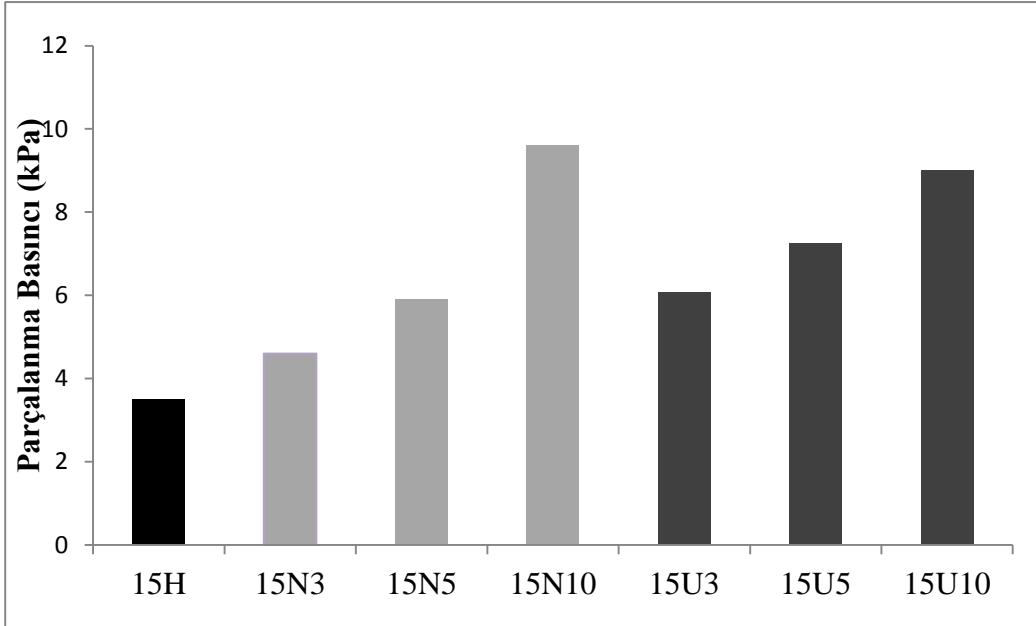
Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin mekanik kararlılıklarının karşılaştırılması amacıyla Bölüm 2.3.4.5’te belirtilen yöntem uygulanarak Eşitlik 9 yardımıyla F değerleri bulundu ve bu değerler Tablo 13’de sunuldu. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin mekanik kararlılığına kil ve monomer miktarlarının etkisini aydınlatmak için mekanik dayanım oranları Şekil 42 ve Şekil 43’de karşılaştırıldı.

Tablo 13. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin parçalanma basınç değerleri

	Parçalanma Basıncı (kPa)		Parçalanma Basıncı (kPa)
10H	1,1	15H	3,5
10N3	2,4	15N3	4,6
10N5	3,5	15N5	5,9
10N10	5,5	15N10	9,6
10U3	5,6	15U3	6,1
10U5	6,6	15U5	7,3
10U10	8,4	15U10	9
10U10	8,4	15U10	9



Şekil 42. %10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin mekanik testleri



Şekil 43. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin mekanik testleri

4. TARTIŞMA

4.1. XRD Verilerinin Değerlendirilmesi

Hidrojel kompozitlerin yapısında destek malzemesi olarak kullanılan killer tabakalı yapıya sahiptirler. Bölüm 1.5.1.'de belirtildiği üzere kil tabakalarının polimer matris içerisindeki durumunun belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınım desenlerinden yararlanılmaktadır. Kompozit polimerlerin hazırlanması sırasında destek malzemelerin homojen şekilde dağılmalarının sağlanması amacıyla çeşitli işlemler uygulanmaktadır. Tabakalı yapıya sahip olan killerin Bragg denklemi yardımıyla tabakalar arası mesafesi olan, d_{001} mesafesi bulunarak polimer matris içerisindeki durumu belirlenir.

Bölüm 3.2.1. Şekil 29' da bulunan UB, NB ve hidrojel kompozitlere ait XRD desenlerine baktığımızda, UB, NB ve bu killer kullanılarak hazırlanan 10U3, 10N3, 15U3 ve 15N3 hidrojel kompozitlere ait pikler görülmektedir. XRD desenlerine göre UB' nin kristal yapısına ait ($2\theta = 6,262^\circ$) keskin kırınım piki, bu pike ait d_{001} tabakalar arası mesafe 14,13 Å dur. Bu mesafe UB kilinin ana bileşeninin Ca-Montmorillonit olduğu varsayımını doğrulamaktadır. NB' nin kristal yapısına ait ($2\theta = 6,845^\circ$) keskin kırınım piki, bu pike ait d_{001} tabakalar arası mesafe 12,90 Å dur[27, 63, 57].

Şekil 28' de ki karakteristik pikler ve buradan elde edilen d_{001} tabakalar arası mesafeler kullandığımız destek malzemelerin karakterizasyonunu yapmaya yardımcı oldu. Hidrojel kompozitler için 3° - 20° belirli bir pik gözlemlenmedi. Kil örneklerinin XRD desenlerinde pik gözlenmemesi tabakalı yapıya sahip olan malzemenin yapısının değiştiği yani tabakaların dağıldığı anlamına gelmektedir. Literatür çalışmalarında, hidrojel kompozitlerin XRD desenlerinde eğer kil örneğinin d_{001} mesafesinde belli bir artış var ise bu organik birimin arayagirmiş olduğunu belirtir. Polimerleşme sırasında monomerlerin kil tabakaları arasına girmesi ve polimerleşmenin burada gerçekleşmesiyle tabakalar arası uzaklığın kritik seviyeye ulaşarak etkileşimler ortadan kalkması anlamına gelir. Tabakalar arası etkileşimlerin ortadan kalktığı durumda tabakalar tamamen birbirinden ayrılarak polimer matris içerisinde dağılır. Homojen dağılmanın gerçekleştiği bu yapıya dağılmış yapı denir.

Şekil 29' da kompozit malzemeler için XRD desenlerinde hiçbir pikin gözlemlenmemesi UB ve NB' ye ait olan tabakaların polimer matris içerisinde tamamen dağıldığı anlamına gelmektedir. Hidrojel kompozitlerde dağılmış yapının meydana gelmesi

istenen bir durumdur. Bunun sebebi ise dağılmış yapıda kompozit içerisinde homojen bir dağılma gerçekleşir.

Hidrojel kompozitlerin XRD desenlerindeki düşük çözünürlük, kompozit malzemelerin kuru halde yapılarının pürüzlü bir yüzeye sahip olmalarından ve içerisindeki kil miktarlarının az olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı örnekler için XRD yönteminin defalarca denenmesine rağmen benzer desenler elde edilmiştir.

Literatür çalışmalarına konuyla ilgili sonuçlar deneysel veriler ile uyum içerisinde [66, 57, 77].

4.2. FTIR Verilerinin Değerlendirilmesi

Bölüm 1.5.3’ te belirtildiği gibi hidrojel ve hidrojel kompozitlerde fonksiyonel gruplar arasında etkileşimlerin açıklanması amacıyla FTIR spektroskopisi tekniği kullanıldı. Hidrojel ve hidrojel kompozitlere ait FTIR spektrumları Şekil 27 ve 28’de verildi. Şekil 27’de UB, NB ve % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlere ait spektrumlar gösterilmiştir. Şekil 28’ de ise UB, NB ve % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlere ait spektrumlar sunulmuştur. Farklı monomer oranına sahip hidrojel ve hidrojel kompozitlerin FTIR spektrumlarında çok bariz farklılıklar gözlenmemiştir; sadece miktara bağlı olarak bazı piklerde şiddet artışı izlenmiştir.

İlk etapta UB ve NB’ ye ait olan FTIR spektrumlarına bakıldığında, 3619 cm^{-1} ’da (Mg, Al) –OH gerilmesi, 3398 cm^{-1} ’ de H-O-H hidrojen bağlı su gerilmesi, 1633 cm^{-1} ’de H-O-H deformasyonu, 1196 cm^{-1} ’de Si-O gerilmesi, 996 cm^{-1} ’de tetrahedral tabakaya bağlı Si-O-Si ve Al-O-Si’ ye ait gerilmeler, 918 ve 836 cm^{-1} ’da ki pikler sırasıyla Al^{+3} ve Mg^{+2} ,ye bağlı OH eğilme pikleri, 791 cm^{-1} ’ de Kuartz ve silikanın Si-O gerilmeleri gözlenmektedir [78, 79].

Poliakrilamid’e ait FTIR spektrumuna baktığımızda ise 1180 cm^{-1} ’ de C-N gerilme piki, 1415, 1448 cm^{-1} ’de alkil gruplarına ait CH düzlem içi eğilme pikleri, 1647 cm^{-1} ’ de NH_2 ’ ye bağlı olan karbonil (-C=O) gerilmesi ve 2950 cm^{-1} ’ de ki pik alifatik gruplara ait CH gerilme titreşimlerine karşılık gelir, son olarak da 3000-3400 cm^{-1} arasında bulunan pik hem sudan gelen O-H gerilmesini hemde N-H gerilmesini göstermektedir [80-83].

Poliakrilamid/UB ve Poliakrilamid/NB kompozitlerine ait FTIR spektrumlarında polimer yapısına ait piklerin yanında destek malzemesi kile ait pikler tesbit edilmiştir. Bu sonuçta polimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağılan kil tabakalarının polimer zincirleriyle etkileşim içerisinde olduğunu göstermektedir.

4.3. DSC Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bölüm 1.2.1' de belirtilen DKÇS (LCST) değerlerinin belirlenmesi için Bölüm 3.2.1' de verilen DSC grafiklerinden yararlanıldı. DSC cihazındaki programlanmış ısıtmanın etkisiyle polimerin polar gruplarıyla su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşur. Bununla birlikte çapraz bağı polimerik ağ yapılarda oluşan hidrojen bağından daha etkili olan polimer zincirlerin elastikliğinden kaynaklanan serbest enerji farkı hidrojel büzülme iter. Pozitif serbest enerji değerleri yardımıyla çapraz bağı polimerler için çok önemli bir özellik olarak adlandırdığımız DKÇS değerleri belirlenir. DKÇS değeri şişmiş bir hidrojin polimer yapı içerisine hapsettiği suyu yapı dışarısına bırakmaya başladığı yani büzülme başladığı kritik sıcaklığı belirtmektedir. Büzüşme olayı sırasında ağ yapıdaki polimer zincirin ksalmasından dolayı sistemde bir enerji farkı oluşur. 20°C ve 55°C arasındaki hidrojel ve hidrojel kompozitlerde oluşan enerji farkından yararlanılarak elde edilen veriler, Şekil 30 ve 31' de verilmiştir. Aynı zamanda DSC' nin türevi olan DDSC yardımıyla ekzotermik piklerin tepe noktaları belirlenerek elde edilen DKÇS değerleri Tablo 4' de verilmiştir. Tablo 4' te bulunan verilere göre % 10 monomer içeren saf hidrojin DKÇS değeri 36,64°C olarak belirlendi. %10 monomer içeren hidrojel kompozitler için DKÇS değerleri 32,29°C ile 36,57°C arasında bulundu. Aynı şekilde Tablo4' te verilen değerlere göre %15 monomer içeren hidrojin DKÇS değeri 36,78°C olarak bulundu. %15 monomer içeren hidrojel kompozitler için DKÇS değerleri 36,39°C ile 43,78°C arasında tesbit edildi.

Elde edilen bu veriler ışığında çapraz bağı hidrojel ile bentonit kiliyle desteklenmiş çapraz bağı hidrojel kompozitler arasında DKÇS değerleri açısından çok belirgin bir farklılık gözlemlenmedi. XRD desenlerine göre polimer matris içerisinde çok iyi dağılmış olan UB ve NB tabakalı yapıların DKÇS üzerinde belirgin bir etkisi olmamakla birlikte; özellikle % 10 monomer içerikli hidrojel kompozitlerde daha anlamlı veriler elde edilmiştir. %10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitler DKÇS değerleri % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin DKÇS değerlerinden daha anlamlı olmasının sebebi %10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin ağ yapısının daha büyük olması yani, ağ yoğunluğunun %10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerden daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Hidrojel kompozitlerin yapılarındaki ağ yoğunluğunun artması, destek malzeme olarak kullanılan kil tabakalarıyla polimer zincir arasındaki etkileşimin artması anlamına gelmektedir. %15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde ağ yoğunluğu daha fazla olduğundan dolayı polimer ağ

ve yapısı arasında dağılan UB ve NB tabakaları polimer zincirle daha fazla etkileştiğinden dolayı % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin DKÇS değerleri daha fazla değişmiştir.

DKÇS değerlerini aynı miktar monomere sahip hidrojel ve hidrojel kompozitler içerisinde değerlendirdiğimizde, % 10 monomer içerikli hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % 3 ve % 5 UB ve NB içeren versiyonlarında DKÇS değerlerinin benzer olduğu gözlemlenirken, % 10 UB ve NB barındıran kompozitlerin DKÇS değerlerinde ise belirli bir artış tesbit edilmiştir. % 15 monomer içeren hidrojel kompozitlerde ise durum tersi yönündedir. % 15 monomer ve % 3 UB ve NB içeren hidrojel kompozitlerde DKÇS değeri kendi içinde en yüksek iken, % 5 ve % 10 UB ve NB içeren hidrojel kompozitlerin DKÇS değerleri daha düşüktür. DKÇS değerlerindeki bu farklılık hidrojel ve hidrojel kompozitlerdeki kil miktarlarının oranlarıyla ilgilidir.

Bütün bu değerlendirmelerle birlikte elde edilen deneysel veriler literatürde bulunan çalışmalarla uyum içerisinde [61, 63, 66, 84, 85].

4.4. TGA Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bölüm 1.5.4' te açıklanan Termogravimetrik Analiz yöntemi kompozit malzemelerin ısıya karşı davranışlarını incelemek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Isısal davranışları incelenen PAAM hidrojel ve hidrojel-tabakalı kil kompozitlerinin TGA yöntemi yardımıyla elde edilen verileri Şekil 32, 33, 34, 35 ve Tablo 5' te verilmiştir. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin TGA yöntemiyle termal kararlılıklarının karakterizasyonunda PAAM hidrojel örneklerin kullanılmasının amacı, hazırlanan hidrojel kompozitlerin termal kararlılıklarının PAAM hidrojelin termal kararlılığıyla karşılaştırabilmektir. Bu yolla destek malzeme olarak kullanılan UB ve NB nin ağ yapılı polimer olan PAAM hidrojelin termal dayanımını ne yönde etkilediği saptanabilir. Termal kararlılık için TGA yöntemiyle elde edilen Tablo 5' te ki veriler iki başlık halinde incelendi. Bu başlıklardan ilki sıcaklığa bağlı % madde kaybı miktarlarının karşılaştırılması, ikincisi ise % toplam kalan madde miktarları açısından hidrojel ve hidrojel kompozitlerin karşılaştırılmasıdır.

Tablo 5' te ki verilere baktığımızda 20-200°C arasındaki % kütle kaybı 10H, 10U3, 10U5, 10U10, 10N3, 10N5 ve 10N10 hidrojel ve hidrojel kompozitleri için sırasıyla % 10; % 9,2; % 8,4; % 9,4; % 9,8; % 10 ve % 9,2 şeklindedir. Hidrojel kompozitlerde destek malzemesi olarak kullanılan UB ve NB miktarının artmasıyla % madde kaybı miktarlarının

belirli oranda azaldığı gözlemlendi. Gözlemlenen bu durum 450 °C' ye kadar aynı şekilde devam ederken, 450°C sıcaklıktan sonra ağ yapılı polimer matrise destek malzemesi olarak kullanılan UB ve NB' nin yapısında meydana gelen dehidroksilasyondan dolayı UB ve NB miktarının artmasıyla % madde kaybı da artmaktadır. Tablo 5' te ki veriler ışığında 450-950°C arasındaki % kütle kaybı 10H, 10U3, 10U5, 10U10, 10N3, 10N5 ve 10N10 hidrojel ve hidrojel kompozitleri için sırasıyla % 33,4; % 31,5; % 33,4; % 38,1; % 33,4; %38,60 ve % 41,6 şeklindedir. 10U3 ve 10U10 hidrojel kompozitleri arasındaki % kütle kaybı miktarı farkı 20-200°C için % 0,2 kadar iken, 450-900°C için % 6,6 olarak bulunmuştur. Aynı şekilde 10N3 ve 10N10 hidrojel kompozitler arasındaki % kütle kaybı miktarı farkı 20-200°C için % 0,6 kadar iken, 450-900°C için % 8,2 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerler % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin 450-950°C arasındaki % kütle kaybındaki miktarının artmasını açıklamaktadır.

% 15 monomer içeren hidrojeller için yapılacak yorumlar % 10 monomer içeren hidrojeller için yapılan yorumlarla benzerdir. Aynı şekilde 450°C' ye kadar kil miktarının artmasıyla madde kaybının çok düşük oranda değiştiği ve değişimin düşme yönünde olduğu gözlemlenmektedir. 450°C' den sonraki sıcaklıklar için UB ve NB tabakalı yapılarındaki dehidroksilasyondan dolayı destek malzemesi UB ve NB' nin miktarı arttıkça % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde % kütle kaybı miktarı artmaktadır. Bu durumu Tablo 5' te ki 450-950°C arasındaki % kütle kaybı 15H, 15U3, 15U5, 15U10, 15N3, 15N5 ve 15N10 hidrojel ve hidrojel kompozitleri için sırasıyla % 20,40; % 32,50; % 32,20; % 39,50; % 36,50; %39,10 ve % 40,50 olarak elde edilen veriler doğrulamaktadır.

İkinci incelenen konu ise % toplam kütle kaybı miktarlarıdır. Tablo 5' te 10H, 10U3, 10U5, 10U10, 10N3, 10N5 ve 10N10 hidrojel ve hidrojel kompozitleri için % toplam kütle kaybı miktarları sırasıyla % 98,3; % 96,2; % 95,8; % 87,3; % 93,4; % 96,5 ve % 92,9 şeklindedir. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde genel olarak kil miktarının artmasıyla % toplam kütle kayıp miktarının da azaldığı gözlemlenmektedir. Bunun tersi olarak % toplam kütle kaybının azalması demek, 950°C' ye kadar olan ısıtma işlemi sonunda yanmadan kalan madde miktarının artması anlamına gelmektedir. Anorganik yapıya sahip olan UB ve NB destek malzemelerinin kompozit içerisinde artması ısı karşısında kütle kaybını azaltmıştır. Hem % 10 monomer içeren hidrojele göre hemde % 3 ve % 5 UB/NB içeren kompozitlere göre, % 10 kil içeren hidrojel kompozit daha az toplam kütle kaybına sahiptir. Bu miktar 10H için % 98,3 iken 10U10 ve 10N10

için sırasıyla % 87,5 ve % 92,9 olarak bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin termal kararlılıklarının artan UB ve NB miktarıyla arttığını göstermektedir.

Tablo 5’ te ki 950°C sonrası için toplam kütle kaybı % olarak, 15H, 15U3, 15U5, 15U10, 15N3, 15N5 ve 15N10 hidrojel ve hidrojel kompozitleri için sırasıyla % 96,80; % 95,90; % 93,80; % 90,90; % 94,80; % 94,10 ve % 91,10 değerlerinde bulunmuştur. Toplam kütle kaybının fazla olması termal kararlılığının düşük olması anlamına gelmektedir. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde olduğu gibi, % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde de UB ve NB oranı arttıkça % toplam kütle kaybı azalmakla birlikte termal dayanım artmaktadır. % 15 monomer içeren hidrojel için toplam kütle kaybı % 96,8 ve 15U10 hidrojel kompoziti için % 90,90 olarak bulunmuştur. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlere ait değerlerle benzerlik göstermektedir.

Hem % 10 monomer içeren hem de % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde farklı tip destek malzemesi kullanımından kaynaklanan termal davranış farklılıkları gözlemlenmektedir. UB kili yapısının çoğunluğunun Ca^{+2} içerikli iken, NB’nin ise Na^{+} içerikli olduğu düşünülmektedir. Bu durum Bölüm 4.1.1.’de XRD verileri kullanılarak teyit edilmiştir. Yer değiştirilebilir katyonu Ca^{++} olan Ca-Bentonitin belirleyici piki ve d_{001} tabakalar arası uzaklığı sırasıyla (2θ) $6,262^{\circ}$ $14,13$ Å. Yer değiştirilebilir katyonu Na^{+} olan Na-Bentonitin spesifik piki ve d_{001} tabakalar arası uzaklığı sırasıyla $6,845^{\circ}$ ve $12,90$ Å. XRD yardımıyla elde edilen bu veriler kompozit sentezinde destek malzeme olarak kullanılan UB kilinin çoğunlukla Ca orijinli olduğu, NB kilinin ise Na içerikli olduğunu doğrulamaktadır. Bu durum UB ve NB tabakalı yapılarında bulunan Ca^{++} ve Na^{+} iyonlarının iyon çapları ve yüklerinden ileri gelen su çevresi farklılıklarından kaynaklanmaktadır. UB kilinin yapısında çoğunlukla Ca^{++} iyonu bulunmaktadır, NB kilinin yapısında ise çoğunlukla Na^{+} iyonu bulunmaktadır. Na^{+} iyonunun yarıçap değeri $1,02$ Å iken, Ca^{++} iyonunun yarıçap değeri ise $1,12$ Å dur. Bununla birlikte iyon yüklerine bakacak olursak Na^{+} iyonu +1, Ca^{++} iyonunun +2 yüklü olduğu gözükmektedir. Her iki durumu ele alarak çoğunluğu bu yer değiştirebilir iyonlardan oluşan killerin kullanıldığı hidrojel kompozitlerin su içerikleri de farklı olur ve bu durum ısıyla kütle kaybını yani termal dayanımını etkilemektedir.

Literatür çalışmalarına bakıldığında anorganik maddelerin iyi termal kararlılığa sahip olması nedeniyle organik maddeler içerisindeki anorganik maddelerin termal kararlılığı artırdığı düşünülmektedir[61, 63, 66, 84].

4.5. Şişme Çalışmaları

Absorpsiyon özellikleri çok iyi olan çapraz bağlı ağ yapıya sahip hidrojel için en önemli karakterizasyon çalışmalarından birisi de şişme testleridir. Hidrojel ve hidrojel kompozitlerin kullanım alanları dikkate alındığında şişme çalışmalarının önemi ortaya çıkmaktadır. Destek malzemesi içermeyen hidrojellerin özellikleriyle, destek malzemesi içeren hidrojel kompozitlerin özelliklerinin karşılaştırılması, destek malzeme miktarının hidrojel kompozitlere ait özellikler üzerindeki etkisinin araştırılabilmesi, destek malzeme çeşidinin değiştirilmesiyle oluşan farklılıkların gözlemlenebilmesi için yapılan şişme çalışmaları; çözücü madde içerisine daldırılan hidrojel ve hidrojel kompozitlerin belirli aralıklarla 100 saat boyunca gravimetrik tartımına dayanır [68, 69, 84].

Polimerik çapraz bağlı hidrojellerde şişme özelliği monomer çeşidi, monomer miktarı, çaprazlayıcı çeşidi, çaprazlayıcı miktarı, destek malzeme çeşidi ve destek malzeme miktarı gibi faktörlere bağlıdır. Çalışmada farklı monomer miktarları, farklı destek malzemesi miktarı ve iki farklı destek malzeme kullanılmıştır. Destek malzemesi olarak kullanılan kil numuneleri UB ve NB' idi. Literatür çalışmalarında tabakalı yapıya sahip olan killer, polimer matris içerisinde dağılarak doğal çaprazlayıcı olarak davrandığı gözlemlenmiştir. Aynı oranda monomer ve çaprazlayıcı içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde, kil ilavesiyle daha fazla çaprazlama noktası yani ağ yoğunluğunun daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Ağ yoğunluğunun fazla olması ağ yapıdaki polimer zincirlerin uzama ve kısaltmaları yani polimerin büzülme ve genleşmelerinin kısıtlanmasına sebep olur. Tablo 6 ve Tablo 7, Şekil 36 ve Şekil 37'te bu hidrojel ve hidrojel kompozitlerin bu özelliklerini ifade etmektedir.

% 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojelkompozitlerde % şişme değerlerine baktığımızda öncelikle bir azalma, daha sonrasında UB veNB miktarının artışıyla % denge şişme değerlerinde bir artış söz konusudur. UB içeren hidrojel kompozitlerin % denge şişme değerleri UB içermeyen hidrojelin denge şişme değerine ulaşamamıştır. NB içeren hidrojel kompozitlerin şişme değerlerinde öncelikle bir düşüş ve sonrasında 10N10 kodlu kompozit % 10 monomer içeren hidrojelin % şişme değerinin üzerinde bir değere ulaşmıştır. Tablo 12'de verilen difüzyon katsayısı değerlerini göz önünde bulundurarak

10H; 10N3; 10N5; 10N10; 10U3; 10U5 ve 10U10 hidrojel ve hidrojel kompozitleri 10; 8,7; 8,9; 8,3; 6,8; 9,2 ve 8,8. dakikalarda kuru haldeki kütlelerinin iki katına ulaşmışlardır. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde genel olarak 1200. dakikalarda denge şişme değerlerine ulaşılmış ve denge şişme durumu korunmuştur. Denge şişme değerlerine ulaşılmasındaki süre ve hız farkı hidrojel ve hidrojel kompozitlerin difüzyon karakterlerinin farklılığından kaynaklanmaktadır. UB ve NB killerinin destek malzemesi olarak kullanıldığı % 10 monomer içeren kompozitlerin % denge şişme değerlerinde farklılık göze çarpmaktadır. Bu durum killerin yer değiştirilebilir iyonların kimyasal yapılarının ve, dolayısıyla bu iyonların değişik su çevrelerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi kil miktarının artması ağ yoğunluğunu artıracığından, hidrojel ve hidrojel kompozitlerin şişme değerlerinde düşme gözlemlenmektedir. % denge şişme değerleri özellikle % 3 UB/NB içeren kompozitlerde görülmektedir. Aynı zamanda killerin hidrofilik yapıya sahip olmalarından dolayı su absorplama özellikleri bulunmaktadır. Killer su absorplama özellikleri polimer matris içerisinde dağıldıktan sonrada devam ettirmektedirler. Killer destek malzeme olarak kullanıldığında doğal çaprazlayıcı olarak davrandıklarından ağ yoğunluğunu artırma gibi dezavantajı olması yanında, hidrofilik yapılardan dolayı su absorplayarak şişme özelliğine sahip olmalarıda bir avantaj sağlar. Kil miktarının artmasına bağlı olarak kilin su absorplama kapasitesi toplam şişme üzerindeki etkisini arttıracak ve ağ yoğunluğundan kaynaklanan şişme oranı düşmesine olan etkiside azaltacaktır. Bu durumu sayısal verilerle açıklamak gerekirse, 10H, 10N3, 10N5 ve 10N10 hidrojel ve hidrojel kompozitlere ait olan % denge şişme değerleri sırasıyla 1444, 1068, 1375 ve 1549 dur. Görüldüğü gibi % 3 NB içeren hidrojel kompozitin % denge şişme değeri çok düşmesine rağmen, NB miktarı arttıkça kilin hidrofil yapısından dolayı su absorplayarak % denge şişme değerlerini pozitif yönde etkilemiştir. 10H hidrojeline ait olan 1444 olan % denge şişme değeri, % 3 NB içeren 10N3 için 1068 şeklinde azalırken % 10 NB içeren 10N3' te 1549 olarak artmıştır.

% 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % şişme ve % denge şişme değerlerine baktığımızda, % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlere göre daha düşük değerli olduğu gözlemlenmiştir. Öncedende belirttiğimiz gibi hidrojel kompozitlerin şişme kapasitelerini etkileyen faktörlerden biriside monomer ve çaprazlayıcı miktarlarından kaynaklanan ağ yoğunluğunun artmasıdır. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitler daha fazla monomer içerdiğinden dolayı ağ yoğunluğu daha fazla

olacaktır. Bu nedenle % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % denge şişme değerleri % 822-1089 arasında iken, % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % denge şişme değerleri % 1069-1549 arasındadır. Buda polimer yapının ağ yoğunluğunun şişme üzerindeki etkisini bariz bir şekilde göstermektedir.

% 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitler ile % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin difüzyon katsayıları yaklaşık aynı olduğundan dolayı şişme hızlarında benzerlik göstermektedir. Aynı sürede yaklaşık olarak aynı miktarda suyu absorbe ederek şişmektedirler. % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin % denge şişme değerleri daha düşük olduklarından dengeye daha çabuk ulaşmaktadırlar. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde ise dengeye ulaşmak için gerekli süre 1200 dakika civarlarındayken, % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde bu süre 750 dakika civarındadır. Bununla birlikte difüzyon hızlarıyla doğru orantılı olarak 15H; 15N3; 15N5; 15N10; 15U3; 15U5 ve 15U10 için % 100 şişme süreleri sırasıyla 10,4; 10,9; 13,8; 12,0; 10,8; 10,7 ve 12,1 şeklindedir.

% 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin şişme değerlerinin hiç biri % 10 monomer içeren hidrojin değerine ulaşamamıştır. Bu sonuç şişme değerlerinde ağ yoğunluğunun negatif etkisinin kilin su absorpsiyonunun pozitif etkisinden daha baskın olmasıyla açıklanabilir.

4.6. Denge Su İçeriği Çalışmaları

Günümüz malzeme biliminde hazırlanan malzemelerin hazırlama kadar kullanım alanlarında aynı öneme sahiptir. Bölüm 3.5' de de belirtildiği gibi DSİ biyomateryal olarak kullanılan hidrojel ve hidrojel kompozitler için çok önemli bir parametredir. DSİ değerlerinin 0,6'dan daha büyük olması hazırlanan malzemenin biyomateryel olarak kullanılmaya uygun olduğunu gösterir. Tablo 9' da ki verilere baktığımızda % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitler ile % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitler için DSİ değerleri sırasıyla 0,9144 – 0,9353 ve 0,8882 – 0,9166 arasında elde edilmiştir. Hazırlanmış olan bütün hidrojel ve hidrojel kompozitlerin DSİ değerlerinin 0,6' dan büyük olduğu gözlemlenmiştir. Eğer bu değerler 0,6' dan daha küçük olsalardı hazırlanan hidrojel ve hidrojel kompozitler vücut ile uyum sağlamayabilirlerdi. Bu durumda bütün hidrojel ve hidrojel kompozitler biyomateryal olarak kullanılabilir. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin DSİ değerleri ile % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin DSİ değerleri arasında küçük farklılıklar

gözlemlenmektedir. Bu durumun sebebi ağ yoğunluğunun farklı olmasından dolayı kil tabakalarının etkilişim oranlarının değişmesidir. Bütün çalışmalarda olduğu gibi bu durum DSİ değerlerini de etkilemektedir [69].

4.7. Difüzyon Çalışmaları

Su absorplayarak şişebilen hidrojel ve hidrojel kompozitlerde suyun difüzyonu sırasında difüzyonun hangi yollarla gerçekleştiğini, difüzyon tipini ve difüzyonu etkileyen faktörleri belirlemek için Bölüm 1.4.' te belirtilen Fick Yasasından yararlanıldı. Bölüm 3.6' da ki verileri kullanarak çizilen $\ln F - \ln t$ grafiği yardımıyla hesaplanan Fick yasasıyla ilgili değerler Tablo 12' de verilmiştir. Tablo 12' ye baktığımızda % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin difüzyon üsteli, n , 0,5781 – 0,6481 arasında iken % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin difüzyon üsteli, n , 0,5178 – 0,6707 arasındadır. Elde edilen değerler birbirine yakın olmakla beraber hepsi Bölüm 1.4.1' de belirtilen Fick tipi olmayan difüzyona uymaktadır. Difüzyon üsteli olan n eğer 0,5 ile 1 arasında ise difüzyon, Fick tipi olmayan difüzyon olarak adlandırılmaktadır. Bu tür difüzyonda polimer ağ yapının gevşeme hızı suyun hidrojele olan difüzyon hızından daha küçüktür. Bu tipte hidrojin şişme hızını, polimer zincirlerin gevşeme hızı belirler. Hidrojellere UB veya NB destek malzemesi eklenmesinin hidrojel kompozitlerin difüzyon karakterlerinde bir değişikliğe sebep olmadığı gözlemlendi [38-41].

4.8. Mekanik Test Çalışmaları

Endüstriyel alanda kullanılabilen, aynı zamanda DSİ sonuçlarıyla biomateryal olarak kullanımı uygun olduğu kanıtlanan hidrojel ve hidrojel kompozitlerin mekanik parametreleri büyük önem taşımaktadır. UB ve NB gibi tabakalı yapıya sahip killerin polimer matriste dağılarak destek materyali olarak kullanılması, hidrojel kompozitlerin mekanik kararlılığını ne oranda ve hangi yönde değiştirdiği hidrojel ve hidrojel kompozitlerin uygulama alanları açısından önemlidir. Bölüm 3.7' de belirtilen çalışmanın test sonuçları Tablo 13' te verilmiştir. Tablo 13' teki verilere göre % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitler için parçalanma basıncı 10H için 1,1 kPa iken 10N3; 10N5; 10N10; 10U3; 10U5 ve 10U10 için sırasıyla 2,4; 3,48; 5,51; 5,6; 6,6 ve 8,4 kPa olarak bulunmuştur. Parçalanma basınçlarını değerlendirdiğimizde şunu görürüz ki artan UB ve NB miktarı hidrojel kompozitlerin mekanik kararlılığını artırmaktadır. En yüksek kil yüklemesinde mekanik kararlılık yaklaşık olarak 8 katına çıkmıştır. Kil çeşidinin

mekanik kararlılık üzerinde etkisi bariz bir şekilde gözlemlenmiştir. % 10 monomer içeren hidrojel kompozitlerde NB destek malzemesi kullanılanların mekanik dayanım değerleri 2,4 ile 5,51 kPa arasında iken UB destek malzemesi kullanılanlarda 5,6 ile 8,4 kPa arasındadır. Bunun sebebi UB kilinin doğal kil olması ve yapısında NB kiline göre daha farklı bileşenleri bulundurması olabilir. Bu farklı gruplar polimer matris içerisinde dağılan kilin polimer zincir ile daha fazla etkileşmesine yardımcı olabilir.

% 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde parçalanma basınçları 15H; 15N3; 15N5; 15N10; 15U3; 15U5 ve 15U10 için sırasıyla 3,5; 4,6; 5,9; 9,6; 6,08; 7,25 ve 9 kPa olarak bulunmuştur. % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerde olduğu gibi kil miktarının artmasıyla mekanik dayanım artmıştır. % 15 monomer içeren hidrojin mekanik dayanımının % 10 monomer içeren hidrojelden daha fazla olmasının sebebi, % 15 monomer içeren hidrojin ağ yoğunluğunun daha fazla olmasıdır. Ağ yoğunluğu arttıkça polimer zincirdeki etkileşimlerde artacağından mekanik kararlılık da artar. % 15 monomer içeren hidrojel kompozitlerde kil çeşidinin etkisi % 10 monomer içeren hidrojel kompozitlerle benzerlik göstermektedir. Ağ yoğunluğu % 15 monomer içeren hidrojel kompozitlerde daha fazla olduğu için destek malzeme çeşidinin etkisi daha az gözlemlenmiştir. Bu sebepten 15UB ve 15NB kompozitlerin parçalanma basınçları arasındaki fark % 10 monomer içeren NB ve UB kompozitlerindeki farktan daha azdır.

Bu değerlere göre kompozitte kil miktarının artması mekanik dayanımı da artırmıştır. Bunun nedeni ise artan kil miktarı çaprazlayıcı yoğunluğunu artmasına bağlı olarak polimer zincir, kil mineralleri ve ortamdaki sıvı arasında etkileşimin artması ve kompozit hidrojinlerin şekil değiştirmeye direnç göstermeleridir. Yapılan çalışmalar bu sonuçları desteklemektedir [52, 53, 86].

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tezdeki çalışmanın hazırlık aşamasında yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında poliakrilamid polimeriyle yapılan çalışmaların hiçbirinde UB kilinin kullanılmadığı tesbit edilmiştir. Bu sebepten yapılan çalışma özgün bir çalışmadır. Bu tezde sunulan çalışmada; %10 ve %15 oranlarında akrilamid monomeri içeren hidrojellere, destek maddesi olarak % 3;5 ve 10 oranında UB ve NB killeri kullanılarak elde edilen kompozit hidrojellerin özellikleri, kil kullanmadan hazırlanan poliakrilamid hidrojelinin özellikleriyle karşılaştırması yapıldığında;

- ❖ XRD sonuçlarına göre hem ham bentonit UB, hemde NB polimer matris içerisinde dağılmış yapı oluşturduğu,
- ❖ Hidrojele eklenen kil miktarı arttıkça, su absorplama kapasitesinin kilin doğal çaprazlayıcı olarak davrandığından dolayı önce azaldığı sonra kilin su absorplama kapasitesinin etkisiyle arttığı
- ❖ Şişme oranlarında % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlere göre, % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin daha anlamlı değerlere sahip olduğu
- ❖ Bütün hidrojel ve hidrojel kompozitlerin difüzyon türünün Fick tipi olmayan şeklinde olduğu; kil tipi, artan kil ve monomer miktarıyla difüzyon tipinin değişmediği
- ❖ Denge su içeriği bakımından sentezlenen hidrojel ve hidrojel kompozitlerin biyomateryel olarak kullanılabilmesi ve, şişme değerlerinde olduğu gibi % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin daha yüksek denge su içeriği değerlerine sahip olduklarından dolayı uygulama açısından daha elverişli olduğu
- ❖ Şişme oranlarının ilk 1 saatte % 50 oranında tamamlandığı, % denge şişme değerlerine % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitler için 1200 dakika ve % 15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitler için 750 dakika civarında ulaşıldığı ve dengenin en az 6000 dakika korunduğu, endüstriyel kullanımda yüksek şişme oranı açısından % 10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitleri hızlı şişme açısından da % 15 monomer içeren hidrojel kompozitlerin daha elverişli olduğu
- ❖ Kil miktarının artmasıyla mekanik dayanıklılığın arttığı, %15 monomer içeren hidrojel ve hidrojel kompozitlerin %10 monomer içeren hidrojel ve hidrojel

kompozitlerden daha fazla mekanik kararlılığa sahip olduğu UB içeren hidrojel kompozitlerin NB içeren hidrojel kompozitlerden daha fazla mekanik kararlılığa sahip olduğu saptanmıştır.

Belirtilen sonuçlar ışığında sentezlenen hidrojel ve hidrojel kompozitler belirtilen uygun özellikleri açısından çeşitli alanlarda kullanılabilirler. İleride yapılacak çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda bu tür malzemelerin;

- ✓ atık sulardaki zararlı kimyasal maddelerin uzaklaştırılması
- ✓ kontrollü ilaç salınım uygulamalarında kullanılması
- ✓ mekanik dayanım testlerinin genişletilmesi
- ✓ farklı fonksiyonel gruplar sayesinde bir çok uygulama alanında değerlendirilmesi uygulama alanlarının genişletilmesi

söz konusu olabilir. Yapılan literatür araştırmalarında polimer-kil kompozit hidrojellerinin sentezinde UB kilinin hiç kullanılmamış olması bu çalışmanın özgün bir çalışma olmasına zemin hazırlamıştır. Bundan sonra bu çalışmanın geliştirilmesine yönelik çalışmalarda ayrıca önem kazanacaktır

KAYNAKLAR

- [1] Saçak, M. Polimer Kimyası, 2004, Gazi Kitabevi
- [2] Güven, O., Şen, M., Preparation and characterization of poly(N-vinyl-2-prolidone) hydrogels, *Polymer*, (2001), 7633-7653
- [3] Peppas, N.A., and Mikos, A.G., Preparation methods and structure of hydrogels, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, (1986), 1, Fundamentals, CRC Press, Florida.
- [4] Osada, Y. and Khooklov A.R., *Polymer Gels and Networks*. Marcel Dekker Inc., Newyork
- [5] Orlov, Y., X. Xu, Maurer, G., Swelling of nonionic N-isopropylacrylamide hydrogels in aqueous solutions of (acetic acid or pyridine), *Fluid Phase Equilibria*, (2001), 238, 87-94
- [6] Çaykara, T. Ve Ayçiçek, İ., pH –responsive ionic poly(N,N-diethylaminoethyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels; synthesis and swelling properties, *Journal of polymer science*, (2005), 43, 2819-2828
- [7] Orlov, Y., X. Xu, Maurer, G., Swelling of a .n-isopropyl acrylamide hydrogel in two aqueous /organic systems, *Fluid Phase Equilibria*, (2005), 235, 18-25
- [8] Kundakçı, S., Akrilamid içeren polimerik hidrojel/kil kompozitlerin hazırlanışı, şişme karakterizasyonu ve yüzey soğurum özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, (2006), Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [9] Jin, X., Hsieh, Y.L., pH-responsive swelling behaviour of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) bi component fibrous hydrogel membranes, *Polymer*, (2005), 46, 5149-5161
- [10] Dalaran, M., Akrilik monomer esaslı nanokompozit hidrojellerin elde edilmesi ve uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, (2009), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [11] Hoffman, A.S., Hydrogels for biomedical applications, *Advance Drug Deliver, Review*, (2002), 54, 3-12
- [12] Chen, J., Park, K., “Superporous hydrogels fast responsive hydrogel systems, *Pure and Appl. Chemistry*, (1999), 36, 917-930
- [13] Gupta, P., Vermani, K. and S. Garg, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug Discovery Today*, (2002), 7, 569-579.
- [14] Peppas, N.A., Bures, P., Leobadung, W., Ichikawa, H., Hydrogels in pharmaceutical formulations, *European Journal of Pharm. Biopharm.*, (2000), 50, 27-46
- [15] Jin, X., Hsieh, Y.L., pH-responsive swelling behaviour of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) bi component fibrous hydrogel membranes, *Polymer*, (2005), 46, 5149-5161
- [16] Bulut, M., Makrogözenekli poli(akrilamid) hidrojellerin hazırlanması ve farklı ortamlardaki şişme davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, (2005), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-14, 16-19

- [17] <http://www.polimernedir.com/2010/02/polimer-nanokompozitlerin-bugunu-ve-yarini>
- [18] <http://www.gyte.edu.tr/dosya/218/Fizik%20Bilgileri/nanoteknoloji.htm>
- [19] Chen, Z., Gong, K., Preparation and dynamic mechanical properties of poly(styrene-b-butadiene)- modified clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, (2002), 84, 1499-1503
- [20] Blumstein, A., Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer, *Journal of Polymer Science*, (1965), 3;7, 2665-2672
- [20] <http://www.nanocompositech.com/review-nanocomposite.htm#>
- [22] Yuanqing, X., Zhiqin, P., Dajun, C., A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties, *European Polymer Journal*, (2006), 42,2125–2132
- [23] Yian, Z., Ping, L., Junping, Z., Ai Qin, W., Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites, *European Polymer Journal*, (2007), 43, 1691–1698
- [24] LeBaron, PC., Wang, Z., Pinnavaia, TJ., *Applied Clay Science*, (1999), 15,1–11
- [25] Kabiri, K., Zohuriaan-Mehr, MJ., Superabsorbent hydrogel composites, *Polym Adv Technol*, (2003),14, 438–444
- [26] Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, MJ, Doroudiani, S., Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review, *Polymer Composites*, (2011), 32, 277–289
- [27] Tabak, A., Çeşitli Organo- ve Anorgano-Killerin ara-yüzey özelliklerinin FTIR, XRD, BET, UV-GÖR, HPLC ve Termik Analiz teknikleriyle incelenmesi, *Doktora Tezi*, (2003), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Samsun, 12-15
- [28] Grimshaw, R.W., *The Chemistry and Physics of Clays*, Ernest Benn Ltd., London, (1971), 138-146, 232-257, 446-449, 968-979.
- [29] Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B., ve Alemdaroglu, T., The Effect of Thermal Treatment on Some of the Physicochemical Properties of a Bentonite, *Clays Clay Minerals*, (2000), 48, 557-562
- [30] Scheffer, F., Schachtschabel, P., *Lehrbuch der Bodenkunde*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, (1970)
- [31] Eren, E., Ham ve ön-işlem görmüş kil numunelerinin boyarmadde, ağır-metal, proton, piridin ve formik asit moleküllerini alıkoyma davranışlarının XRD, FTIR, termik analiz (DTA, TG-DTG), atomik absorpsiyon, UV-gör. Spektroskopisi ve yüzey alanı ölçüm teknikleriyle incelenmesi, *Doktora Tezi*, (2007), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Samsun, 12-15
- [32] Çağlar, B., Asitle Aktifleştirilmiş, Metal, Karışık Metal işli Bentonitlerin Bronsted ve Lewis Asitlerinin Çeşitli Yüzey Analiz Teknikleriyle İncelenmesi, *Doktora Tezi*, (2008), Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Samsun
- [33] <http://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite>

- [34] Hofmann, U., Endell, K., Wilmi D., Kristal Struktur und qyellung von montmorillonite, Z. Krist, (1933), 86, 340-348
- [35] F. Bergaya (Editor), Handbook of Clay Science, Volume 1, Developments in Clay Science, Stucki, J.W., Chapter 8, Properties and Behaviour of Iron in Clay Minerals, (2006) , 423-475
- [36] Malayoğlu, U., Akar, A., Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranılan Kriterlerin İrdelenmesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir- Türkiye, 21-22 Nisan 1995
- [37] <http://www.kimyaevi.org/dokgoster.asp?dosya=550000100>
- [38] Ende, M.T., Peppas, N.A., Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethylmethacrylate) Hydrogels. 1. Polymer Characterization, Journal of Applied Polymer Science, (1998), 59;4, 673-686
- [39] Peppas, N.A., Bures, P., Lebandung, W., Ichikawa, H., Hydrogels in pharmaceutical formulations, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, (2000), 50, 27-46
- [40] Robert, C.R.R., Buri, P.A., Peppas, N.A., J. Journal of Applied Polymer Science, (1985), 30, 301
- [41] Güven, O., Şen, M., Preparation and characterization of poly(n-vinyl 2-pyrrolidone) hydrogels, Polymer, (1991), 32;13, 2491-2495
- [42] Dounporn, Y., Wiyong, K., Orawon, C., Suda, K., Synthesis and swelling properties of poly[acrylamide-co-(crotonic acid)] superabsorbents, Reactive & Functional Polymers, (2007), 67, 865–882
- [43] Grimshaw, R.W., The Chemistry and Physics of Clays, Ernest Benn Ltd., London, (1971), 138-146, 232-257, 446-449, 968-979.
- [44] LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T. J. , Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, Applied Clay Science, (1999), 15; 1-2, 11-29
- [45] Thomas, V., Yallapu, M.M., Sreedhar, B., Bajpai, S.K., A versatile strategy to fabricate hydrogel–silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity, Journal of Colloid and Interface Science, (2007), 315;1, 389-395
- [46] http://en.wikipedia.org/wiki/Bragg_diffraction
- [47] Krishnamoorti, R., Vaia, A.R., Giannelis, E.P., Structure and Dynamics of Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.*, (1996), 8;8, 1728–1734
- [48] Wang, K., Chen, C., Wu, K, Toh, M.L., He, C., Yee, A.F., Epoxy Nanocomposites with Highly Exfoliated Clay: Mechanical Properties and Fracture Mechanisms, *Macromolecules*, (2005), 38, 788-800
- [49] Ray, S.S., Rheology of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, *J. Ind. Eng. Chem.*, (2006), 12;6, 811-842
- [50] Sema Ekici, Yasemin Işıkver, Dursun Saraydın, Poly(Acrylamide-Sepiolite) Composite Hydrogels: Preparation, Swelling and Dye Adsorption Properties, *Polymer Bulletin*, (2005), 57, 231–241
- [51] Sarıkaya, Y., *Fizikokimya*, 9.Baskı, (2008), 361-364, Gazi Kitabevi

- [52] Haraguchi, K., Takehisa, T., Nanocomposite hydrogels: A unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de-swelling properties, *Advance Materials*, (2002), 14, 1120-1124
- [53] Haraguchi, K., Farnworth, R., Ohbayashi, A., Takehisa, T., Compositional Effects on Mechanical Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N,N-dimethylacrylamide) and Clay, *Macromolecules*, (2003), 36 ;15, 5732–5741
- [54] Abdurrahmanoglu, S., Can, V., Okay, O., Equilibrium Swelling Behavior and Elastic Properties of Polymer–Clay Nanocomposite Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, (2008), 109, 3714–3724
- [55] Anseth, K.S., Bowman, C.N., Peppas, L.B., Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination, *Biomaterials*, (1996), 17, 1647-1657
- [56] Bignotti, F., Sartore, L., Penco, M., Ramorino, G., Peroni, I., Effect of Montmorillonite on the Properties of Thermosensitive Poly(*N*-Isopropylacrylamide) Composite Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, (2004), 93, 1964–1971
- [57] Santiago, F., Mucientes, A.E., Osorio, M., Poblete, F.J., Synthesis and swelling behaviour of poly (sodium acrylate)/sepiolite superabsorbent composites and nanocomposites, *Polymer International*, (2006), 55;8, 843–848
- [58] Xia, X., Yih, J., D'Souza, N.A., Hu, Z., Swelling and mechanical behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide)/Na-montmorillonite layered silicates composite gels, *Polymer*, (2003), 44;11, 3389-3393
- [59] Li, P., Siddaramaiah, Kim, N.H., Heo, S.B., Le, J.H., Novel PAAm/Laponite clay nanocomposite hydrogels with improved cationic dye adsorption behavior, *Composites Part B: Engineering*, (2008), 39;5, 756-763
- [60] Abdurrahmanoglu, S., Okay, O., Rheological Behavior of Polymer–Clay Nanocomposite Hydrogels: Effect of Nanoscale Interactions, *Journal of Applied Polymer Science*, (2010), 116, 2328–2335
- [61] Rao, K.S.V.K., Ha, C.S., pH sensitive hydrogels based on acrylamides and their and diffusion characteristics with drug delivery behavior, *Polymer Bulletin*, (2009), 62, 167–181
- [62] Churochkina, N.A. , Starodoubtsev, S.G., Khokhlov, A.R. , Swelling and collapse of the gel composites based on neutral and slightly charged poly(acrylamide) gels containing Na-montmorillonite, *Polymer Gels and Networks* (1998), 6;3-4, 205-215
- [63] Gill, S.S., Lyu, S.G., Chang, J.H., Synthesis and LCST behaviour of thermosensitive poly(*N*-isopropyl acrylamide)- Clay composites, *Jour. Of Ind. Eng. Chem*, (2003), 9;1, 58-62
- [64] Al, E., Guclu, G., Iyim, T.B., Emik, S., Ozgumus, S., Synthesis and Properties of Starch-Graft-Acrylic Acid/Na-Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposite Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, (2008), 109, 16–22
- [65] Liu, P.S., Li, L., Zhou, N.L., Zhang, J., Wei, S.H., Shen, J, Synthesis and properties of a poly(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent nanocomposite, (2006), 102;6, 5725–5730

- [66] Zhang, Q., Li, X., Zhao, Y., Chen, L., Preparation and performance of nanocomposite hydrogels based on different clay, *Applied Clay Science*, (2009), 46; 4, 346-350
- [67] Zhang, J., Wang, A., A study on superabsorbent composites IX: synthesis, characterization and swelling behaviours of polyacrylamide/clay composites based on various clays, *Reactive and functional Polymers*, (2007), 67, 737-745
- [68] Lopes, C.M.A., Felisberti, M.I., Mechanical behaviour and biocompatibility of poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)-gelatin IPN hydrogels, *Biomaterials*, (2003), 24;7, 1279-1284
- [69] Saraydın, D., Karadag, E., Isikver, Y., Sahiner, N., Guven, O., The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers, *Journal of Macromolecular Science Part A*, (2004), 41;4, 421-433
- [70] Uzum, O.B., Semiha, K., Erdener, K., Equilibrium Swelling Studies of Highly Swollen Acrylamide/Thiosinamine Hydrogels, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (2009), 48, 152-157,
- [71] Kulicke, W.M., Nottelmann, H., Structure and Swelling of Some Synthetic, Semisynthetic, and Biopolymer Hydrogels, *Polymers in Aqueous Media*, (1989), 2, 15-44, American Chemical Society
- [73] Ende, M.T., Peppas, N.A., Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethylmethacrylate) Hydrogels. 1. Polymer Characterization, *Journal of App. Pol. Sci.*, (1996), 59,673-685
- [74] Ende, M.T., Peppas, N.A., Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. II. Diffusion and release studies, *Journal of Controlled Release*, (1997), 48, 47-56
- [75] Matzelle, T. R., Geuskens, G., Kruse, N., Elastic Properties of Poly(N-isopropylacrylamide) and Poly(acrylamide) Hydrogels Studied by Scanning Force Microscopy, *Macromolecules*, (2003), 36, 2926-2931
- [76] Xu, K., Wang, J., Xiang, S., Chen, Q., Zhang, W., Wang, P., Study on synthesis and performance of hydrogels with ionic monomers and montmorillonite, *Applied Clay Science*, (2007), 38, 139-145
- [77] Liang, L., Liu, J., Gong, X., Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)-clay Nanocomposites with Enhanced Temperature Response, *Langmuir*, (2000), 16, 9895-9899
- [78] Ozcan, A.S., Ozcan, A., Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2004), 276, 39-46
- [79] Tabak, A., Afsin, B., Aygun, S.F., Koksal, E., Structural characteristics of organo-modified bentonites of different origin, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2007), 87;2, 377-382
- [80] Van der Maas, J.H., Lutz, E.T.G., Structural information from OH stretching frequencies monohydric saturated alcohols, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, (1974), 30; 10, 2005-2019

- [81] Zhang, J., Wang, A., Study on superabsorbant composites IX.: synthesis, characterization, and swelling behaviours of polyacrylamide/clay composites based on various clays, *Reactive and functional polymers*, (2008), 67, 737-745
- [82] Ray, S.S., Okamoto, M., Polymer / layered silicate nanocomposites; a review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, (2003), 28, 1539-1641
- [83] Zheng, Y., Gao, T., Wang, A., Preparation, Swelling, and slow-release characteristic of superabsorbent composites containing sodium humate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2008), 47, 1766-1773
- [84] Peniche, C., Cohen, M.E., Vazquez, B., Roman, S.R., Water sorption of flexible Networks based on two hydroxyethyl metacrylate-triethylenglycol dimethacrylate copolymers, *Polymer*, (1997), 38, 5977-5982
- [85] Krishnamoorti, R., Vaia, R.A., Giannelis, E.P., Structure and Dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites, *Chem.Mater.*, (1996), 8, 1728-1734
- [86] Hinkley, J.A., Morgret, L.D., Gehrke, S.T., Tensile properties of two responsive hydrogels, *Polymer*, (2004), 45;26, 8837-884

ÖZGEÇMİŞ

25.05.1982 yılında Sivas ili Kangal ilçesinde doğdu. İlköğrenimini AdemYAVUZ Yatılı İlköğretim Bölge Okulunda tamamladı. Lise eğitimini 1999 yılında Sivas Lise'sinden mezun olarak tamamladı. Üniversite eğitimine 2000-2001 yılında hazırlık eğitimi almak üzere Abant İzzet BAYSAL üniversitesinde başladı ve 2004-1005 öğretim yılında kimya bölümünden başarıyla mezun oldu. Özel kurumlarda çalıştıktan sonra 2009 yılında yüksek lisansa başladı ve aynı yıl Rize Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde araştırma görevlisi kadrosu almaya hak kazandı ve hala aynı görevi sürdürmektedir. Evli ve ingilizce bilmektedir.