



## Novel N-vinylimidazole based copolymeric hydrogels: Synthesis, characterization and swelling properties

Murat Erdem

Department of Chemistry, Faculty of Science, Eskisehir Technical University, Eskisehir, 26470, Turkey

### Highlights:

- The synthesis of functional monomers by the quaternization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate
- The synthesis of *N*-vinylimidazole based copolymeric hydrogels having quaternary ammonium groups
- The effect of functional monomer content onto swelling behavior

### Keywords:

- *N*-Vinylimidazole
- Copolymeric hydrogel
- Diffusion of water
- Swelling kinetic

### Graphical/Tabular Abstract

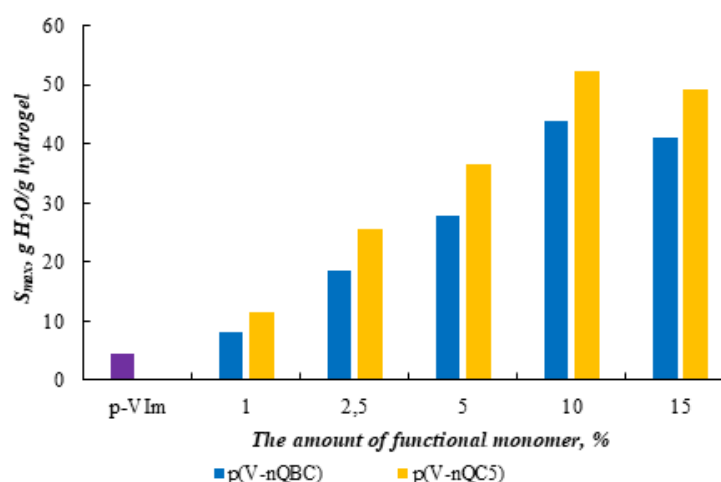


Figure A. The variation of equilibrium swelling ratio with functional monomer content

### Article Info:

Research Article  
Received: 07.04.2018  
Accepted: 16.07.2018

### DOI:

10.17341/gazimmfd.460546

### Acknowledgement:

This work was supported by Research Fund of Anadolu University with the project number 1403F094

### Correspondence:

Author: Murat Erdem  
e-mail: merdem@eskisehir.edu.tr  
phone: +90 222 321 3550

**Purpose:** The main purpose of this study was to synthesize a series of *N*-vinylimidazole based copolymeric hydrogel containing different molar ratio of some functional monomers. In addition, the effect of functional monomers on the swelling properties of the hydrogels were investigated.

### Theory and Methods:

Free radical solution polymerization was applied for the synthesis of the hydrogels. [2-(methacryloyloxy)ethyl]dimethylpentylammonium bromide and [2-(methacryloyloxy)ethyl]dimethylbenzylammonium chloride obtained with the quaternization reaction of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate were used as functional monomer. Fourier Transform Infrared Spectrometer and Scanning Electron Microscope attached with Energy Dispersive X-Ray detector were used for the spectroscopic/microscopic characterization of the hydrogels. Dynamic swelling tests were also applied to investigate swelling properties of obtained hydrogels.

### Results:

All of the characterizations (instrumental and dynamic swelling tests) indicated that polymerization processes were successfully carried out. Hydrogels showed a rapid water uptake, and the swelling degree increased with the increasing content of functional monomers in the copolymer structure. The equilibrium swelling degree increased from 4.2 g g<sup>-1</sup> to 52.2 g g<sup>-1</sup> by increasing the mole ratio of functional monomer from 0 to 10%. It was also seen that the swelling rate of the hydrogels was significantly influenced by the chemical composition of the structure, and that the values of swelling rate increased with increasing functional monomer content in the hydrogels.

### Conclusion:

In this study, both more and faster swellable copolymeric hydrogels compared with poly(*N*-vinylimidazole) were obtained.



## N-Vinilimidazol temelli yeni kopolimer hidrojjeller: Sentez, karakterizasyon ve şişme davranışlarının incelenmesi

Murat Erdem\*<sup>ID</sup>

Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Yunus Emre Kampüsü, Eskişehir, 26470, Türkiye

### ÖNEÇİK ANLAR

- Mikro dimetilamino)etil metakrilat'ın kuaternizasyonu ile fonksiyonel monomerlerin eldesi
- N-Vinilimidazol temelli, kuaterner amonyum grupları içeren kopolimer hidrojjellerin sentezi
- Fonksiyonel monomer miktarının şişme özellikleri üzerine etkisi

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 07.04.2018

Kabul: 16.07.2018

### DOI:

10.17341/gazimmfd.460546

### Anahtar Kelimeler:

N-Vinilimidazol,  
2-(dimetilamino)etil  
metakrilat,  
kopolimer hidrojel,  
su difüzyonu,  
şişme kinetiği

### ÖZET

Bu çalışmada; serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı ve 2,2'-azo-bis-isobutyronitril başlatıcısı varlığında N-vinilimidazol temelli yeni kopolimer hidrojjeller sentezlenmiştir. Komonomer (fonksiyonel monomer) olarak 2-(dimetilamino)etil metakrilat'ın sırasıyla 1-bromopentan ve 1-benzilklorür ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiş kuaterner amonyum fonksiyonelliğine sahip [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilpentil-amonyum bromür ve [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilbenzilamonyum klorür yapıları kullanılmıştır. Elde edilen hidrojjeller, Fourier Dönüştümlü İnfrared Spektrometresi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS, Enerji Dağılımlı X-Işını dedektörüne sahip) kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri, jellerin gözenekli yüzey morfolojisine sahip olduklarını ortaya koymuş, yapılarıdaki kuaternize monomer varlığı spektrometrik yöntemler ile desteklenmiştir. Kopolimer yapılarındaki fonksiyonel monomer oranı molce %1 ile %15 arasında değiştirilmiştir. pH 6,0'da ve 25°C'de dinamik şişme deneyleri yürütülmüş ve elde edilen veriler kullanılarak, denge şişme oranı (Smak), başlangıç şişme hızı (r0), dengede su içeriği (DSI) ve difüzyon katsayısı (D) gibi önemli şişme kinetiği ve difüzyon parametreleri hesaplanmıştır. Hidrofilik komonomer varlığında denge şişme değeri yaklaşık %1100'e kadar artmıştır. Homopolimer poli(N-vinilimidazol) hidrojel için 4,4 g su/g hidrojel olan bu değer 52,2 g su/g hidrojel'e kadar yükselmiştir. Homopolimer ve düşük oranda fonksiyonel monomer içeren kopolimer hidrojjeller için suyun polimer matrisine taşınım difüzyon kontrollü (Fick-tipi) iken, diğer tüm kopolimer hidrojjellerde taşınım hem difüzyon hem de durulma kontrollü (Fick tipi olmayan) olarak gerçekleşmiştir.

## Novel N-vinylimidazole based copolymeric hydrogels: Synthesis, characterization and swelling properties

### HIGHLIGHTS

- The synthesis of functional monomers by the quaternization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate
- The synthesis of N-vinylimidazole based copolymeric hydrogels having quaternary ammonium groups
- The effect of functional monomer content onto swelling behavior

### Article Info

Research Article

Received: 07.04.2018

Accepted: 16.07.2018

### DOI:

10.17341/gazimmfd.460546

### Keywords:

N-Vinylimidazole,  
2-(dimethylamino)ethyl  
methacrylate,  
copolymeric hydrogel,  
diffusion of water,  
swelling kinetic

### ABSTRACT

In this study, novel N-vinylimidazole based copolymeric hydrogels were synthesized by free radical solution polymerization. In the presence of N,N'-methylenebisacrylamide and 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile as crosslinking agent and initiator, respectively. [2-(methacryloyloxy)ethyl]dimethylpentylammonium bromide and [2-(methacryloyloxy)ethyl]dimethylbenzylammonium chloride were used as comonomer (functional monomer). They were synthesized by the quaternization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate with 1-bromopentane and 1-benzylchloride, respectively. Obtained hydrogels were characterized by using a Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) and a Scanning Electron Microscope attached with Energy Dispersive X-Ray detector (SEM-EDX). SEM images represented porous surface morphologies of the hydrogels, moreover the presence of quaternized monomers in the copolymers were approved spectrophotometrically. The ratio of functional monomers in the polymer matrix were varied between 1% and 15%. Dynamic swelling experiments were carried out at pH 6.0 and 25°C for all hydrogels and some important parameters such as swelling ratio at equilibrium (Smak), initial swelling ratio (r0), equilibrium water content (EWC) and diffusion coefficient (D) were calculated from obtained data. The value of Smak increased up to approximately 1100% for hydrophilic functional monomer incorporated hydrogels. While the value of Smak was 4.4 g water/g hydrogel for homopolymeric poly(N-vinylimidazole), it was 52.2 g water/g hydrogel for a copolymeric hydrogel. The water transport mechanism into polymeric matrix was Fickian (diffusion-controlled) for homopolymeric and copolymeric hydrogels containing lower amount of functional monomer while the mechanism was non-Fickian for all of others, meaning that both diffusion and polymer relaxation control.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: merdem@eskisehir.edu.tr / Tel: +90 222 321 3550

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hidrojeller hidrofilik karaktere sahip çapraz bağlı polimerik yapılardır. Suda çözünmeyip yüksek miktarda suyu yapılarına alıp şişerler. Sıcaklık, pH, iyonik şiddet, elektrik ve manyetik alan gibi çevresel etkenlere duyarlı olabilen hidrojeller, bu etkenlerde meydana gelen değişikliklere tersinir bir biçimde hacim değişiklikleri ile tepki verirler [1-4]. Hidrojellerin su adsorplama/absorplama davranışları onların özelliklerini ve kullanım alanlarını belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Su ile temas eden hidrojel yapısı şişme ile birlikte camı formdan kauçuğumsu hale geçer. Bu form değişim becerisi ve yüksek oranda su tutabilme kapasitesi hidrojelere, ziraat [5, 6], atık su arıtım teknolojileri [7, 8], hijyenik ürün üretimi [9, 10], doku mühendisliği [11, 12], kontrollü ilaç salımı [13, 14] başta olmak üzere birçok teknolojik alanda uygulama alanı açar. Günümüze kadar, suyun farklı hidrojel yapılarına difüzyonunu ve buna ilişkin kinetik parametreleri irdeleyen birçok çalışmayı literatürde görmek mümkündür [3, 4, 15-22].

Poli(*N*-vinilimidazol) (p(VIm)) hidrojel ilk olarak Chapiro ve Mankowski tarafından organik bir çözücüde sentezlenmiş [23], ardından 1998 yılında Rivas vd. tarafından *N,N'*-methylenebisacrylamide (BAAm) çapraz bağlayıcısı varlığında sulu ortamda sentezlenmiştir [24]. p(VIm) hidrojeller nötral yapıya sahip olmakla birlikte yapılarındaki imidazol gruplarından dolayı zayıf baz olarak davranırlar ve asidik çözeltilerde kolaylıkla protonlanırlar. Böylece polimer zincirleri üzerinde pozitif yüke sahip imidazolium grupları oluşur. Bu sebeple p(VIm) hidrojeller sulu çözeltilerde pH değişimine bağlı olarak tersinir hacim değişikliği gerçekleştirirler. Işık ve Doğantekin farklı bileşimlerde akrilamid-*N*-vinilimidazol kopolimer hidrojelleri sentezlemişler ve bunların değişen pH, sıcaklık ve iyonik şiddet koşullarında şişme davranışlarını incelemişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklarda ve pH değerlerinde denge şişme oranları artan hidrojeller, iyonik şiddetin artması ile daha az su tutabilmişlerdir. Sabit iyonik şiddet (0,2) ve sıcaklık (25°C) koşullarında pH 5,0'de %1400'e (şişme oranı 14 g/g) kadar şişebilen jeller için bu değer pH 11'de %1600'lara (şişme oranı 16 g/g) kadar ulaşmıştır [25]. Akrilamid-*N*-vinilimidazol kopolimer örgü yapısına poli(etilen glikol) (PEG) zincirlerinin gömülmesiyle hazırlanmış yarı-iç içe geçmiş ağ yapılı (semi-IPN, semi-interpenetrating polymer network) hidrojellerin şişme davranışlarının incelendiği bir başka çalışmada ise, jellerdeki *N*-vinilimidazol (VIm) ve PEG içerikleri değiştirilmiştir. PEG miktarındaki artış ile şişme oranı azalırken, VIm oranının artması denge şişme oranını arttırmıştır. Jeller için denge şişme oranı 7,2 ile 39,9 g/g arasında değişmiştir [16]. Genç vd. p(VIm) hidrojelini dimetilsülfat ile reaksiyona sokarak kısmi kuaternizasyon gerçekleştirmişler, elde ettikleri yapıları çeşitli anyonların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanmışlardır. p(VIm) hidrojeli, ilk etapta çapraz bağlayıcı *N,N'*-metilenbisakrilamid'in (BAAm) farklı miktarları kullanılarak sentezlenmiş, en düşük BAAm miktarıyla

p(VIm) için denge şişme oranı 3,2 g/g olmuştur. Kuaternizasyon ile birlikte hem denge şişme oranları hem de anyon tutma becerisinde artış olmuştur [26]. Singh and Dhiman, lidokain (lokal anestetik) ve gentamisin (antibiyotik) taşıyan p(VIm) temelli hidrojel sentezlemişler ve bunların yara bandajı olarak kullanım potansiyelini belirlemeye çalışmışlardır. Karbopol, fonksiyonel destek matriksi ve mukoadezif olarak, arap zamkı ise antioksidan özelliği nedeniyle sentezde kullanılmıştır. Antioksidan, antimikrobiyal (VIm'den kaynaklı) ve mukoadezif etkileri bir arada taşınmasından dolayı elde edilen jel, hijyenik bandaj olarak kullanım için ciddi bir aday malzeme olarak değerlendirilmiştir. Karbopol miktarındaki artış jelin su tutma kapasitesini arttırmıştır [27]. 2-(Dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA) veya *N*-[3-(dimetilamino)propil] metakrilat'ın (DMPMAA) VIm ile kopolimerizasyonu sonucunda elde edilen hidrojel ile yürütülen bir başka çalışmada ise, hidrojellerin şişme davranışları incelenmiş, bunun yanı sıra mekanik ve reolojik testler uygulanmıştır. Poli(DMAPMAA-ko-VIm) jelleri poli(DMAEMA-ko-VIm) jellerine kıyasla daha yüksek oranda şişerken, p(VIm) ve p(DMAPMAA) homopolimerleri için denge şişme oranları sırasıyla yaklaşık 1,0 ve 16,0 g/g olmuştur. Diğer yandan, VIm miktarıyla yapıların mekanik mukavemetinin doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiş, buna karşın jellerin şişme oranı değerleri düşmüştür. Mekanik mukavemet artışının, polimer zincirlerinde yer alan hidrofilik ve hidrofobik monomer birimleri arasındaki sinerjiden kaynaklandığı ifade edilmiştir [28].

2-(Dimetilamino)etil metakrilat, yapısında asidik ortamlarda kolaylıkla protonlanabilecek tersiyer amin fonksiyonelliği bulunan, suda çözünür bir monomerdır. pH duyarlılığından dolayı poli(DMAEMA) hidrojel, özellikle kontrollü ilaç salımı ve gen transfer süreçlerinde kullanılan polimerlerden biri olmuştur [29, 30]. Diğer yandan bu hidrojel için en büyük problemlerden biri bunların sudaki düşük şişme oranlarıdır. Bardajee vd. suda çözünür bir polisakkarit olan sodyum aljinat varlığında poli(DMAEMA) süperabsorban hidrojelini  $\gamma$ -ışınması kullanarak sentezlemişler, sodyum aljinat ve DMAEMA miktarı ile  $\gamma$ -ışınması dozajının jel karakteri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Optimum kompozisyona sahip ve en uygun ışınma dozajlaması ile sentezlenmiş jel için pH 7 ortamında şişme oranının 200 g/g değerine yaklaştığı tespit edilmiştir [29]. Uzun vd. farklı bileşimlerde DMAEMA/su/etilen glikol dimetakrilat içeren karışımlardan farklı dozajlarda  $\gamma$ -ışınması kullanarak hidrojel sentezlemişlerdir. En yüksek denge şişme oranı olarak 34 g/g değeri elde edilmiştir [31].  $\gamma$ -ışınması kullanılan diğer bir çalışmada da, p(DMAEMA) ve poli(DMAEMA-ko-*N*-vinil-2-pirolidon) hidrojel için şişme davranışları incelenmiş, optimum koşullarda yaklaşık 30 g/g denge şişme oranına ulaşılabilmektedir [32]. Erdem, çalışmasında farklı bileşimlere sahip poli(VIm-ko-DMAEMA) hidrojelini sentezlemiş, kopolimerlerdeki DMAEMA oranı molce %1 ile %15 arasında değişmiştir. pH 6,0 da yürütülen dinamik şişme deneyleri, DMAEMA oranının artmasıyla denge şişme

oranının da arttığını ortaya koymuş, %15 DMAEMA içeren kopolimer için bu değer 25,4 g/g olmuştur [33].

Bu çalışmada, molce farklı oranlarda fonksiyonel monomer içeren VIm temelli kopolimer hidrojeller sentezlenmiştir. Fonksiyonel monomerler, [2-(metakriloloksi)etil] dimetilpentilamonyum bromür ve [2-(metakriloloksi)etil] dimetilbenzilamonyum klorür, yapılarında buldukları kuaterner amonyum grupları nedeniyle hidrofilik karakterdedirler. Türevi oldukları DMAEMA'dan farklı olarak katyonik karakterleri nedeniyle jel yapısına daimi pozitif yük kazandıran bu monomerlerin VIm ile kopolimerleri literatüre ilk defa bu çalışma ile kazandırılacaktır. Sentezlenen hidrojel, bazı spektroskopik (FTIR ve EDS) ve mikroskopik (SEM) yöntemlerle karakterize edilmiştir. Jellerin şişme davranışı ve bu davranış üzerine fonksiyonel monomer içeriğinin ve türünün etkisi, deiyonize suda, pH 6,0'da ve 25°C'de dinamik şişme deneyleri yürütülerek incelenmiştir.

## 2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Kimyasallar (Chemicals)

*N*-vinilimidazol (VIm, Aldrich), 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA, Aldrich), *N,N'*-metilenbisakrilamid (BAAM, Aldrich), 2,2'-azo-bis-isobutironitril (AIBN, Fluka), 1-bromopentan (C5, Aldrich), 1-benzilklorür (BC, Aldrich), hidrokinon (Aldrich), asetonitril (Aldrich), diklorometan (Aldrich) ve dietil eter (Fluka) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan sulu çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

### 2.2. Analizler ve Karakterizasyon Çalışmaları (Analyses and Characterization Studies)

Hidrojellerin fonksiyonel grup karakterizasyonları FTIR (Perkin Elmer Spektrum 100) kullanılarak yapılmış; analizler, malzemelerin KBr ile hazırlanmış disklerinin 4000–400 cm<sup>-1</sup> aralığında spektrumlarının alınmasıyla gerçekleştirilmiştir. Hidrojellerin yüzey morfolojileri ve bölgesel elementel analizleri SEM-EDS (Carl Zeiss Ultra Plus) kullanılarak incelenmiştir/yapılmıştır. SEM görüntüleri, jellerin yapısındaki suyun bir liyofilizatör (Christ Alpha 1-4) ile uçurulması (yaklaşık -50°C'de ve 0,10 mbar basınçta) ve ardından yüzeylerinin altın ile kaplanması sonrasında alınmıştır. Tartım işlemleri ise ±0,0001 duyarlılığa sahip Ohaus marka Analytical Plus model analitik terazi ile yapılmıştır.

### 2.3. Hidrojellerin Sentezi (Synthesis of Hydrogels)

Bu çalışmada sentezlenen hidrojel; VIm temelli, molce farklı oranlarda fonksiyonel monomer içeren kopolimer yapılarıdır. DMA'nın kuaternizasyonu, alifatik C5 ve aromatik BC kullanılarak 50°C'de gerçekleştirilmiş, sırasıyla [2-(metakriloloksi)etil]dimetilpentilamonyum bromür ve [2-(metakriloloksi)etil]-dimetilbenzilamonyum klorür fonksiyonel monomerleri elde edilmiştir. Bu

monomerler, yapılarında kuaterner amonyum fonksiyonelliği bulduran hidrofilik yapılarıdır. Reaksiyonlara ilişkin detaylar ve elde edilen monomerlerin kodları Tablo 1'de özetlenmiştir. Radikalik polimerizasyon sürecinin başlamasını engellemek için çözeltilere bir miktar hidrokinon ilave edilmiş, reaksiyon karışımı manyetik olarak 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Fonksiyonel monomerler, -20°C'de 1 gün boyunca bekletildikten sonra çözeltiden kristallendirilerek çöktürülmüştür. Süzme işlemi ile ayrılan katı, dietil eter ile yıkanarak reaksiyona girmemiş alkil/aril halojenür aşırısından arındırılmış, 2 gün boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuştur.

**Tablo 1.** Kuaternizasyon süreçlerinin detayları (The details of quaternization processes)

Kuaternizasyon ajanı ve miktarı (mol)	DMA miktarı (mol)	Çözücü ve miktarı (mL)	Fonksiyonel monomer kodu
C5; 0,0979	0,089	Asetonitril, 50	QDMAC5
BC; 0,0979	0,089	Diklorometan, 50	QDMABC

p(VIm) hidrojelinin sentezi için, ilk olarak AIBN ( $5,995 \times 10^{-3}$  M), VIm (0,0784 mol) içerisinde çözülmüş, ardından çözelti üzerine sırasıyla 18,5 mL saf su ve 0,1896 g BAAM (0,00123 mol) ilave edilmiştir. Kapaklı cam deney tüpüne konan çözelti ultrasonik banyoda 10 dakika oda sıcaklığında sonikasyona (35 kHz) maruz bırakılmış, ardından 90°C'deki su banyosunda 2 saat boyunca karıştırma yapmaksızın polimerleştirilmiştir. Elde edilen jel, dikkatle kırılan deney tüpünden çıkarılmış, 3 gün boyunca gün içerisinde 4-5 kez suyu değiştirilerek saf suda bekletilmiştir. Böylece reaksiyona girmemiş reaktant fazlalıklarından temizlenen jel, 1 hafta boyunca oda sıcaklığında açık havada kurumaya bırakılmıştır. Vakum etüvünde 50°C'de 1 gün daha kurutulan jel, FTIR analizleri ve şişme deneylerinde kullanılmak üzere koyu renkli cam şişede saklanmıştır. Farklı bileşime sahip kopolimer hidrojel de p(VIm) sentezine benzer şekilde hazırlanmıştır. Sentezler, fonksiyonel monomer oranları molce %1, 2,5, 5, 10 ve 15 olacak şekilde ve sabit çapraz bağlayıcı oranında (molce %1,5 olacak şekilde) gerçekleştirilmiştir. [2-(metakriloloksi)etil]dimetilpentil-amonyum bromür fonksiyonel monomeri kullanılarak sentezlenen kopolimer hidrojel p(V-nQC5) serisi olarak isimlendirilirken, [2-(metakriloloksi)etil]dimetilbenzilamonyum klorür kullanılarak sentezlenen benzerleri p(V-nQBC) serisi olarak isimlendirilmiştir. Bu isimlendirmelerde n; kopolimerde fonksiyonel monomerin molce yüzdesidir. Örneğin; molce %2,5 QDMAC5 içeren kopolimer hidrojel p(V-2,5QC5) olarak kodlanmıştır.

### 2.4. Şişme Deneyleri (Swelling Experiments)

Hidrojellerin dinamik şişme deneyleri saf su içerisinde, pH 6,0'da ve 25°C'de yürütülmüştür. Şişme oranları (S) gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Bir şişme deneyi kısaca şu şekilde yürütülmüştür: Kuru ve silindirik şeklindeki hidrojel 0,0001 g duyarlılıkla tartılmış, ardından saf su içerisine

konmuştur. Jelin suya konduğu an  $t=0$  olarak alınmış, belirli zaman aralıklarında ortamdaki alınan ve yüzeyinde adsorbe olmuş su bir peçeteye nazikçe emdirilen şişmiş hidrojel tartılmıştır. Tartım sonrası hidrojel tekrar şişme ortamına konmuştur. Süreç, hidrojin tuttuğu su miktarı yaklaşık sabit kalana dek bu şekilde devam ettirilmiştir. Şişme oranları Eş. 1 kullanılarak hesaplanmıştır [15].

$$S = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (1)$$

Bu eşitlikte  $S$ , şişme oranı (g H<sub>2</sub>O/g hidrojel);  $M_0$  ve  $M_t$  ise sırasıyla başlangıçtaki kuru hidrojin ve  $t$  anındaki şişmiş hidrojin kütlesidir. Elde edilen şişme oranları kullanılarak önemli bazı difüzyon ve şişme kinetiği parametreleri hesaplanmıştır. Şişme sonucu dinamik dengeye ulaşmış hidrojel için dengede su içeriği (DSİ) Eş. 2 ile hesaplanmıştır [16, 18].

$$DSİ = \frac{M_d - M_0}{M_d} \quad (2)$$

Burada  $M_d$ ; dengedeki şişmiş hidrojin kütlesi,  $M_0$  ise kuru hidrojin kütlesini göstermektedir. Şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır ve Eş. 3 kullanılarak değerlendirilir [2, 34].  $dS/dt$ ; şişme hızını,  $S_{mak}$ ; jelin denge anındaki şişme oranını,  $S$ ;  $t$  anındaki şişme oranını ve  $k_s$ ; şişme hız sabitini göstermektedir.

$$\frac{dS}{dt} = k_s \times (S_{mak} - S)^2 \quad (3)$$

Eşitliğin  $t=0$  için  $S=0$  ve  $t=t_d$  için  $S=S_{mak}$  sınır koşullarında düzenlenmesi sonucu Eş. 4 elde edilir.

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (4)$$

Burada  $A$ ,  $(1/S_{mak}^2 k_s)$ ; başlangıç şişme hızının tersi  $(1/r_0)$ ,  $B$   $(1/S_{mak})$  ise en büyük şişme oranının tersidir.

Şişme kinetiği için bir diğer önemli parametre de difüzyon katsayısıdır [35]. Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı  $D$  ile ifade edilir. Eş. 5'teki  $n$ ,  $k$  ve  $r$  değerleri sırasıyla, çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli, difüzyon hız sabiti ve şişmiş hidrojin cm cinsinden yarıçapı değerleridir. Eş. 6'da (Fick difüzyon yasası) verilen  $M_t$ ,  $t$  anında adsorplanan/absorplanan çözücü kütlesi;  $M_\infty$ , dengede ( $t=t_\infty$ ) adsorplanan/absorplanan çözücü kütlesidir.  $F$ ; hidrojin  $t$  anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranı olup şişme kesri olarak adlandırılır.  $\ln F$ 'ye karşı  $\ln t$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi  $n$ 'in değerini, kesim noktası ise  $k$  değerini vermektedir. Difüzyon üsteli, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kesiminin ( $F < 0,60$ ) jele girmesi için geçen zaman aralığında belirlenir [36, 37].

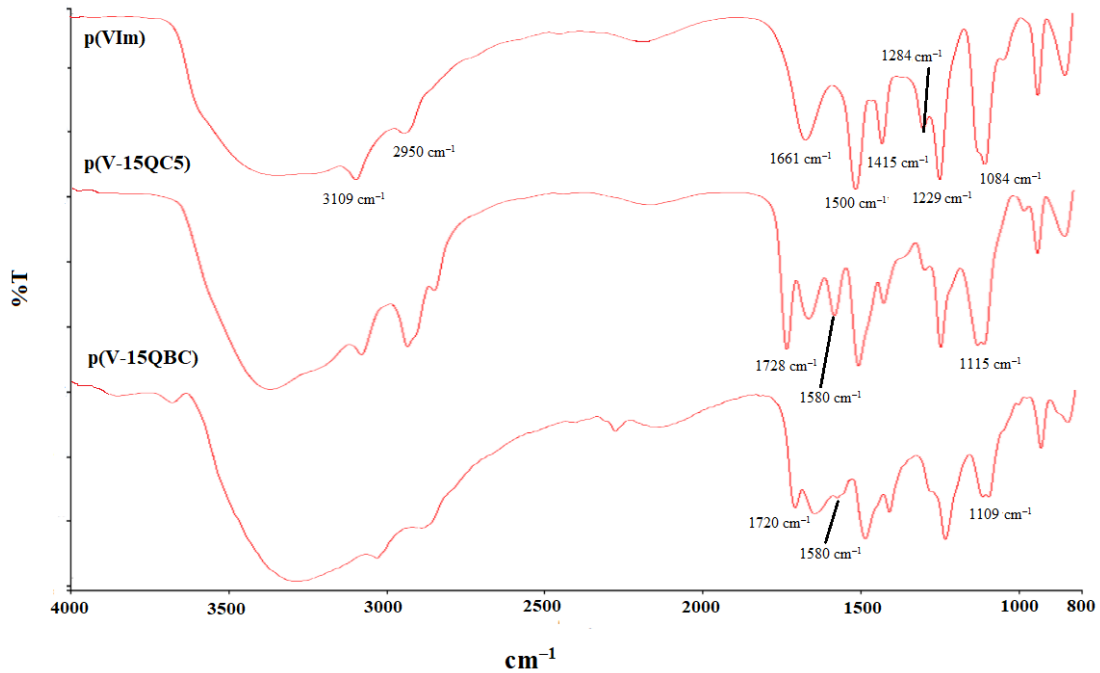
$$D = \pi r^2 (k/4) 1/n \quad (5)$$

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = k \times t^n \quad (6)$$

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

#### 3.1. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

Şekil 1'de bazı hidrojel için FTIR spektrumları verilmiştir. p(VIm) için karakteristik bantları şu şekilde açıklamak mümkündür: 3109  $\text{cm}^{-1}$  ve 1661  $\text{cm}^{-1}$ 'deki

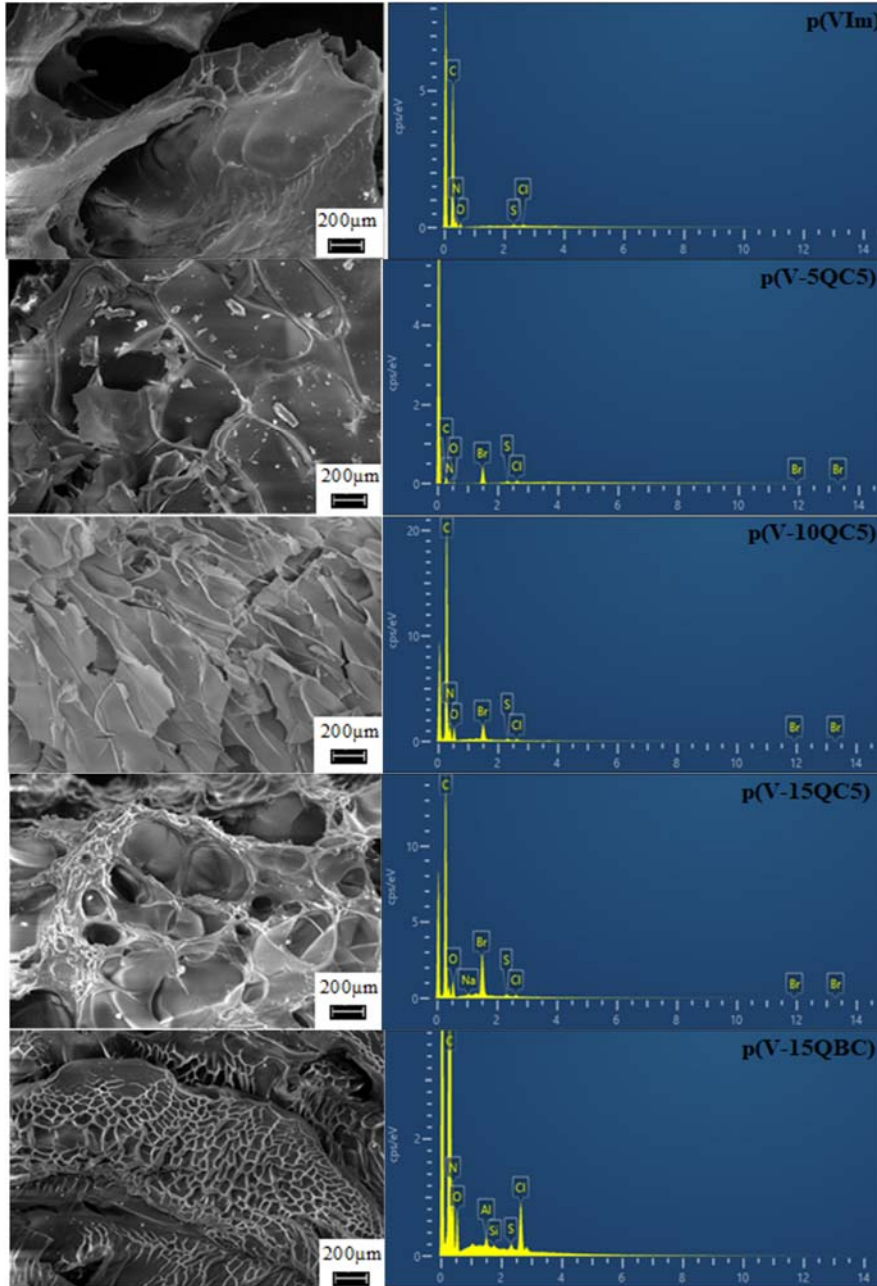


Şekil 1. Bazı hidrojel için FTIR spektrumları (FTIR spectra of some hydrogels)

bantlar imidazol halkasına ait sırasıyla halka içi C-H ve C=C gerilmelerine aittir. 2950  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen bant polimer ana zincirindeki  $\text{CH}_2$  ve C-H gerilmelerine işaret ederken, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ' ve 1415  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar halka içi C-C ve C=N gerilmelerinin kanıtıdır. 1284, 1229 ve 1084  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise halkadaki C-H düzlem içi eğilme ve C-N gerilmelerine aittir. Ayrıca 914  $\text{cm}^{-1}$ 'de p(VIm) için karakteristik halka düzlem içi eğilmesi ve halka gerilmesine ilişkin bant gözlemlenmiştir.

P(VIm) için ifade edilen bu karakteristik bantlar kopolimer yapılarda da benzer biçimde görülmekle birlikte, polimerler arasındaki yapısal farklılıklar spektrumlarında da bazı

değişiklikleri beraberinde getirmiştir. Örneğin 2950  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen ve polimer ana zincirindeki  $\text{CH}_2$  ve C-H gerilmelerine işaret eden bandın şiddetinin, beklendiği gibi p(V-15QC5) için arttığı buna karşın p(V-15QBC) için ise azaldığı görülmektedir. Ayrıca, p(V-15QBC) ve p(V-15QC5) için sırasıyla 1720  $\text{cm}^{-1}$  ve 1728  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar ile 1109 ve 1115  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar fonksiyonel monomer yapılarındaki ester fonksiyonelliğine ilişkin C=O ve C-O gerilmelerine aittir. Bununla birlikte kopolimer yapılarda fonksiyonel monomer birimlerinden kaynaklı 1580  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen bant p(VIm) için görülmemektedir. Hidrojellere ilişkin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 2), jellerin gözenekli ve süngerimsi bir



Şekil 2. p(VIm) p(V-5QC5) p(V-10QC5) p(V-15QC5) ve p(V-15QBC) hidrojellerine ait SEM görüntüleri (200×) ve EDX spektrumları (SEM images and EDX spectra of p(VIm) p(V-5QC5) p(V-10QC5) p(V-15QC5) and p(V-15QBC))

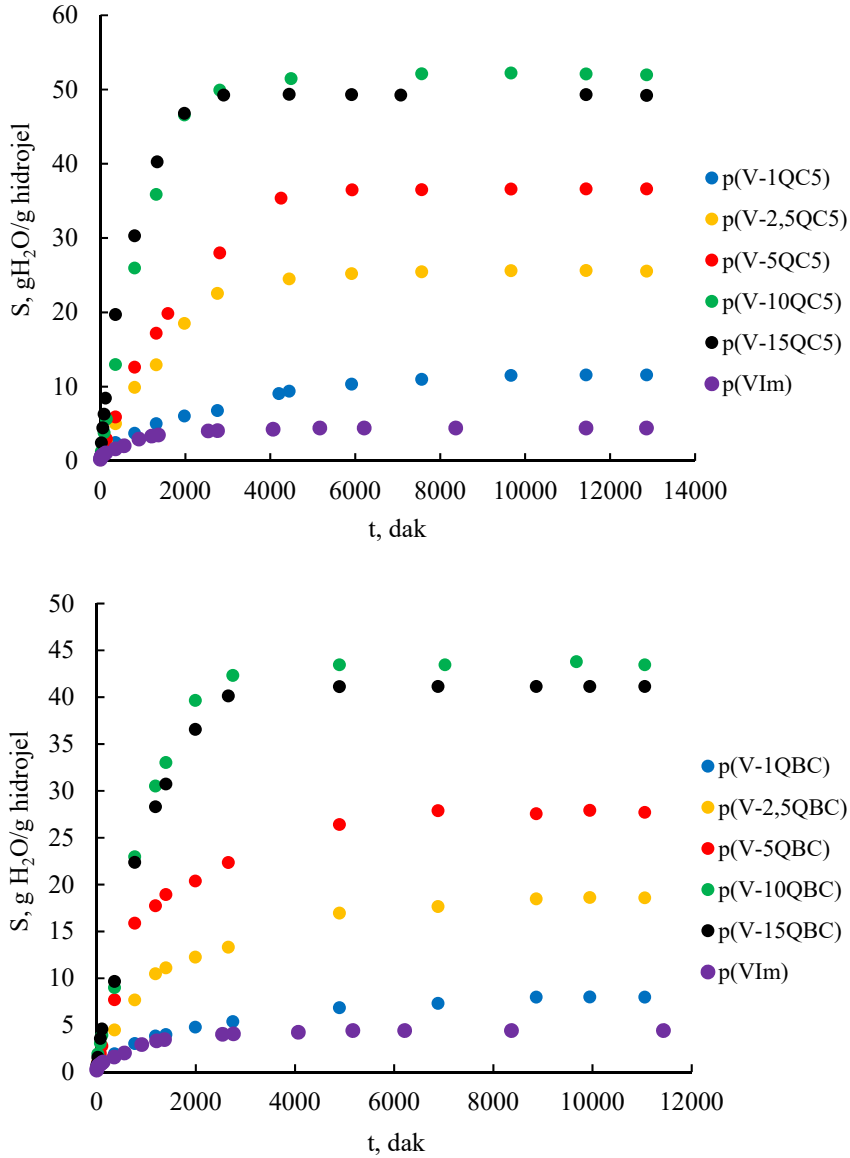
morfolojiye sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca, görüntü bölgelerine ait EDS spektrumlarından, kopolimer yapılarındaki fonksiyonel monomer miktarının artmasıyla birlikte karbon ve brom/klor element yüzdelерinin arttığını anlaşılmaktadır.

### 3.2. Şişme Kinetiği ve Difüzyon (Swelling Kinetics and Diffusion)

Şişme deneyleri, çapraz bağlı polimer sistemler için oldukça önemli bilgiler sağlamakta ve polimer karakteristiğine ilişkin kritik bazı parametreler bu deneyler sonucunda belirlenebilmektedir. Çözücünün polimerik örgüye difüzyonu ile birlikte şişme başlar ve bir süre sonunda çözücünün jele transfer hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durumda jel en büyük denge şişme oranına ( $S_{mak}$ ) ve dinamik dengeye ulaşmıştır [38, 39]. Sentezlenen hidrojenlerin şişme davranışları üzerine fonksiyonel monomer türünün ve miktarının etkisini incelemek için pH

6,0'da ve 25°C'de dinamik şişme deneyleri yürütülmüştür. Elde edilen veriler doğrultusunda hidrojenlerin şişme oranları kullanılarak şişme izoterm grafikleri oluşturulmuş, denge şişme oranları ( $S_{mak}$ ) belirlenmiş ve dengede su içerikleri (DSİ) hesaplanmıştır. Hidrojenler için izoterm grafikleri Şekil 3'de verilmiştir. İzotermeler incelendiğinde, tüm yapıların benzer bir şişme trendi izlediği, şişme oranlarının zamana bağlı olarak hızla arttığı ve bir süre sonra bu artış yavaşlayarak dengeye ulaştığı görülmektedir.

Hidrojenlerin şişme davranışı, genel olarak polimerin doğasına (çapraz bağ oranı, fonksiyonel grup türü ve miktarı) ve şişme ortamının sıcaklığı, pH'ı, iyonik şiddeti vb. parametrelere bağlıdır. Yapı içerisinde iyonlaşabilen hidrofilik monomer(ler)in varlığı hidrojenin şişme derecesini artırır [25]. Bu çalışmada kullanılan monomerler, pH'a bağlı olarak iyonlaşabilen VIm monomeri ve/veya daimi pozitif yüke ve kuaterner amonyum fonksiyonelliğine sahip



Şekil 3. Hidrojenler için şişme izotermeleri (Swelling isotherms of the hydrogels)

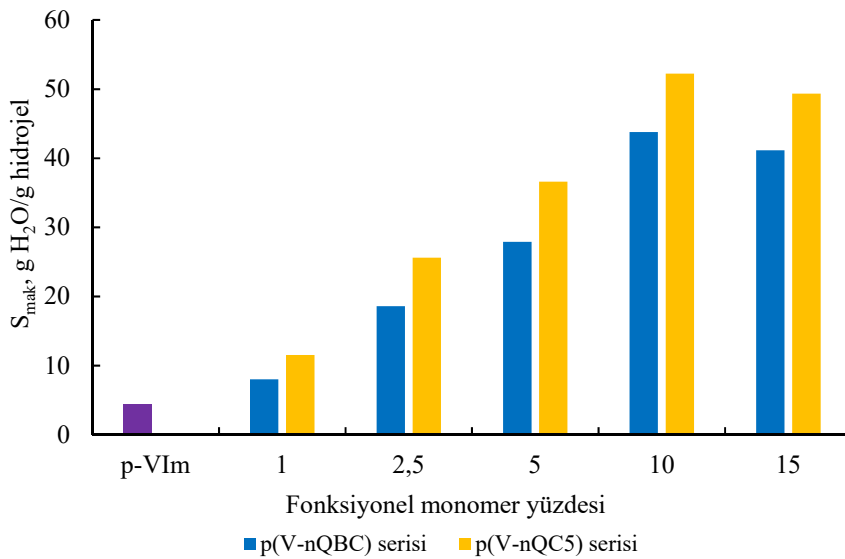
QDMAC5 ve QDMABC monomerleridir. Cabot vd. 1998 yılında yapmış oldukları çalışmada p(VIm) için pKa değerini 4,9 olarak belirlemişlerdir [40]. Bu değer altındaki pH değerlerinde imidazol azotu protonlanmakta ve bu durum pH değerinin düşmesiyle daha da baskın hale gelmektedir. Polimer zincirlerindeki pozitif yük yoğunluğunun artması, aynı zamanda komşu imidazolyum grupları arasındaki elektrostatik itmenin de artmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak polimer zincirleri arasındaki itme etkileşimleri suyun örgü içerisine difüzyonunu kolaylaştırmakta ve jel daha da şişmektedir.

Hidrofilik karakterdeki fonksiyonel monomerlerin polimerik yapı içerisindeki varlığı, kopolimer hidrojellerin p(VIm)'a kıyasla daha yüksek denge şişme oranına/su tutma kapasitesini sahip olmasına neden olmuştur. p(VIm) için 4,4 g su/g hidrojel olan deneysel  $S_{mak}$  değeri p(V-10QC5) ve p(V-10QBC) için sırasıyla 52,2 (yaklaşık %1100 artış) ve 43,8 g su/g hidrojel (yaklaşık %900 artış) olmuştur. pH 6,0 ortamında VIm kaynaklı imidazolyum gruplarının oluşmaması/minimum düzeydeki varlığı ve fonksiyonel monomerlerin daimi pozitif yükleri dikkate alındığında bu beklenen bir durumdur. Diğer yandan fonksiyonel monomer yüzdesindeki artış, polimerin daha çok su tutmasına neden olmakla birlikte her iki kopolimer yapısı için de bu oran %10'dan %15 yükseldiğinde jellerin denge şişme oranlarında az da olsa bir düşüş gözlenmiş, p(V-15QC5) ve p(V-15QBC) için  $S_{mak}$  değeri sırasıyla 49,3 g su/g hidrojel ve 41,2 g su/g hidrojel olmuştur. QDMAC5 ve QDMABC, sahip oldukları pentil ve benzil grupları nedeniyle buldukları yapıya bir miktar hidrofobik karakter kazandırmalarının yanısıra kuaterner amonyum konumlarında sterik kalabalıklığa da neden olurlar. Bu durum, suyun polimer matriksi içerisine difüzyonunu zorlaştıracaktır. Kopolimer yapısı içerisindeki fonksiyonel monomer oranının %15'e yükselmesi durumunda bu etkinin, pozitif yük yoğunluğunun artmasından kaynaklanan olumlu

etkinin önüne geçtiği ve denge şişme oranlarının bir miktar azaldığı düşünülmektedir. Diğer yandan, çalışma kapsamında molce %20 fonksiyonel monomer içeren kopolimer yapıları da sentezlenmiş, ancak QDMABC içeren kopolimer hidrojel mekanik kararlılık göstermediğinden şişme deneyleri sırasında parçalanmıştır. Bununla birlikte aynı oranda QDMAC5 içeren kopolimer için yürütülen dinamik şişme deneyleri,  $S_{mak}$  değerinin 49,3 g su/g hidrojel'den daha düşük olduğunu göstermiştir. Ancak sonuçlar, her iki tip kopolimer hidrojelde de aynı fonksiyonel monomer yüzdelere ifade edilebilmesi için paylaşılmamıştır.

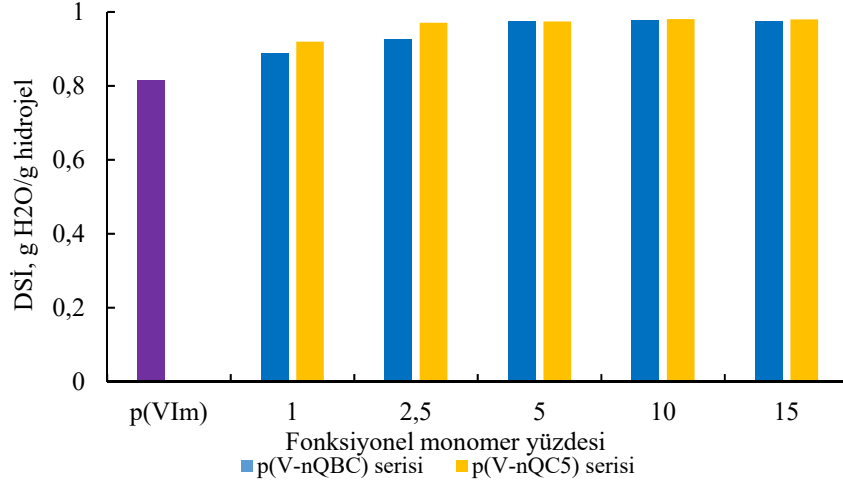
Hidrojel, denge şişme oranına ( $S_{mak}$ ) ulaştığında, çözücünün polimerik yapıya girme ve örgü yapıdan dışarıya salım hızlarının birbirine eşit olur ve bu noktada bir dinamik denge söz konusudur. Hidrojellerin  $S_{mak}$  ve DSİ değerlerinin fonksiyonel monomer içeriği ile ilişkisi sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 4 incelendiğinde p(V-nQC5) serisi için  $S_{mak}$  değerlerinin p(V-nBC) serisi değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun QDMABC'nin QDMAC5'e kıyasla daha baskın hidrofobik karakterinden ve oluşturduğu sterik kalabalıklıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. DSİ, dinamik dengeye ulaşmış hidrojeller için hesaplanan ve yapının biyolojik uyumluluğu hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. DSİ değerinin 0,60'dan büyük olması, canlı dokulardaki su içeriği ile benzeşmesi nedeniyle bu yapılar için biyolojik uyumluluğunun bir göstergesidir [16].

Hidrojellerin dinamik şişme süreçleri, genellikle yalancı-ikinci-dereceden kinetik (Schott'un yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli) ile modellenir. Şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti  $k_s$ , başlangıç şişme hızı  $r_0$  ve teorik denge şişme oranı  $S_{mak}$ ,  $t/S-t$  grafikleri çizilerek (Şekil 6) elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları yardımıyla hesaplanmış ve Tablo 2'de sunulmuştur.

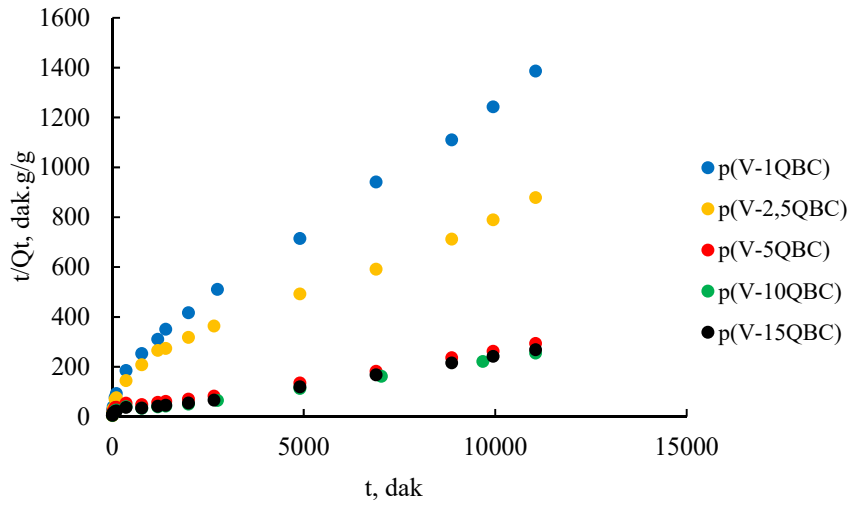
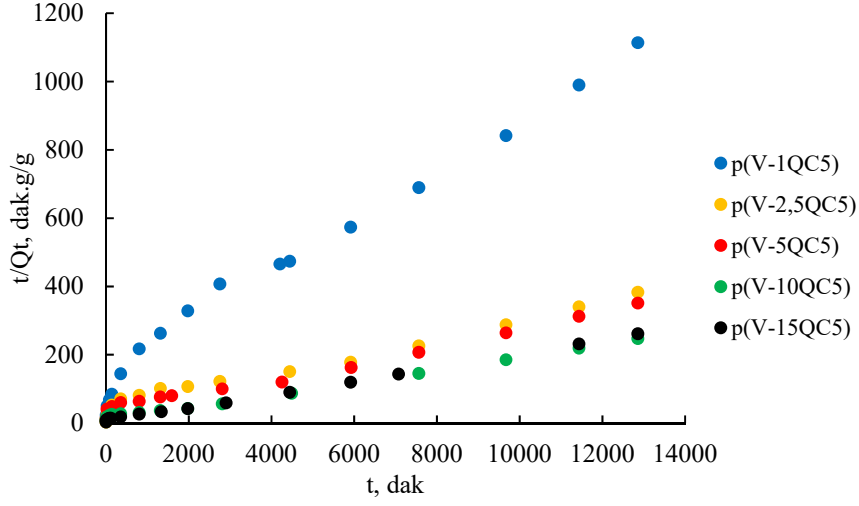


Şekil 4. Denge şişme oranının fonksiyonel monomer içeriği ile değişimi  
(The variation of equilibrium swelling ratio with functional monomer content)





Şekil 5. DSI'nin fonksiyonel monomer içeriği ile değişimi  
(The variation of equilibrium water content with functional monomer content)

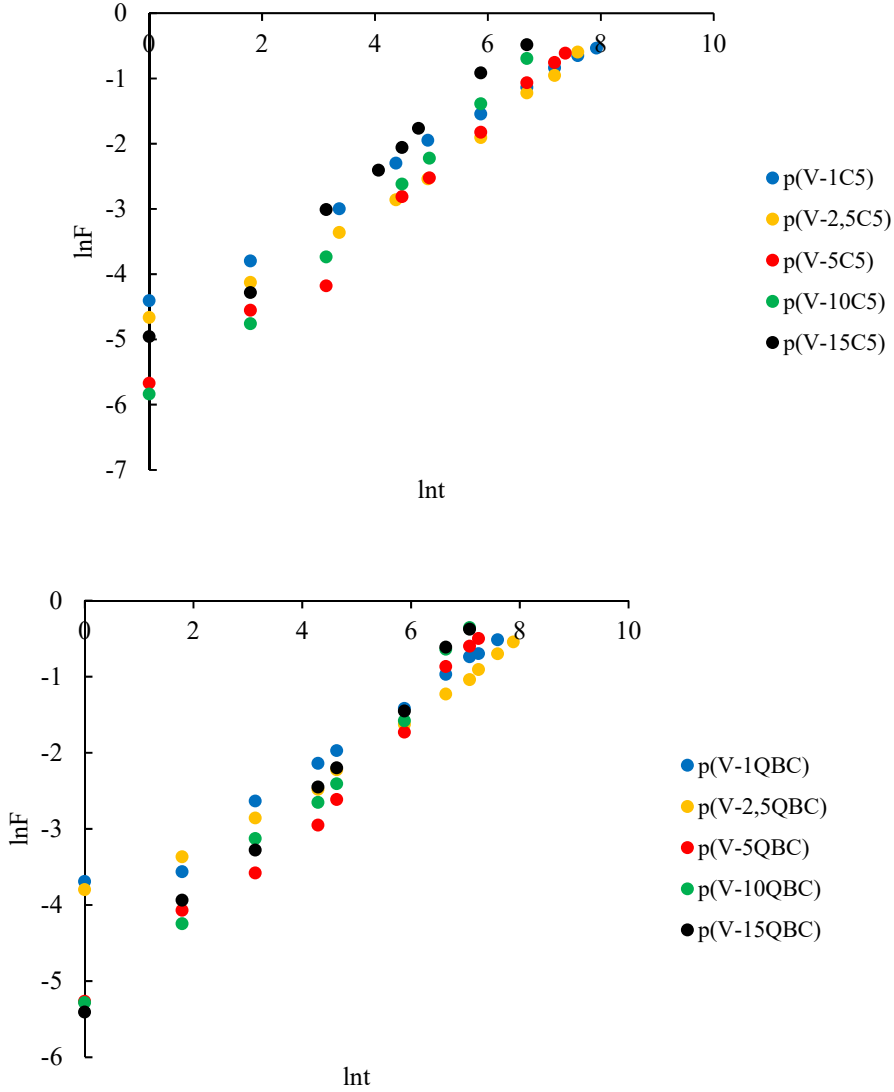


Şekil 6. Yalancı-ikinci-dereceden şişme kinetiği grafikleri (Pseudo-second-order swelling kinetic curves)

**Tablo 2.** Şişme kinetiği ile ilgili parametreler  
(Parameters of swelling kinetics)

Polimer kodu	$r_0$ (dS/dt)	$k_s \times 10^5$	$S_{mak, teorik}$	$S_{mak, deneysel}$
	$\frac{g_{su}}{g_{jel}} \cdot da$ k	$\frac{g_{jel}}{g_{su}} \cdot da$ k	$\frac{g_{su}}{g_{jel}}$	$\frac{g_{su}}{g_{jel}}$
p(VIm)	0,0126	5,975	4,6	4,4
p(V-1QC5)	0,0102	6,492	12,5	11,6
p(V-2,5QC5)	0,0254	1,727	25,3	25,6
p(V-5QC5)	0,0294	1,681	37,8	36,6
p(V-10QC5)	0,0692	2,168	52,5	52,2
p(V-15QC5)	0,1234	4,643	50,6	49,3
p(V-1QBC)	0,0091	1,237	8,6	8,0
p(V-2,5QBC)	0,0194	5,137	17,9	18,6
p(V-5QBC)	0,0403	2,134	26,4	27,9
p(V-10QBC)	0,0681	3,010	44,6	43,8
p(V-15QBC)	0,0727	3,465	41,4	41,2

Tablo 2 incelendiğinde, p(V-1QC5) ve p(V-1QBC) için başlangıç şişme hızının p(VIm)'a kıyasla daha küçük olduğu, bununla birlikte kopolimer yapılarıdaki fonksiyonel monomer oranının artmasıyla bu değerin arttığı görülmektedir. Diğer yandan göze çarpan bir diğer husus da ikinci-dereceden kinetik denklemden hesaplanan teorik  $S_{mak}$  değerleri ile deneysel  $S_{mak}$  değerleri arasındaki uyumdur. Bu durum aynı zamanda deneysel verilere uygulanan kinetik modelin uygunluğunu göstermektedir. Şişme özelliği gösteren hidrojeller için suyun difüzyon mekanizmasının incelenmesi ve ilgili parametrelerin belirlenmesi, özellikle biyomedikal uygulamalar başta olmak üzere hidrojellerin kullanıldığı birçok alanda önemlidir. Bu çalışma kapsamındaki hidrojellerde su difüzyonu Fick Yasası (Eş. 6) kullanılarak incelenmiştir.  $\ln F - \ln t$  grafiklerinden (Şekil 7) elde edilecek doğrunun eğim ve kesimlerinden sırasıyla difüzyon üsteli  $n$  ve difüzyon sabiti  $k$  değerleri hesaplanarak difüzyon parametreleri bulunmuştur (Tablo 3).



**Şekil 7.** Hidrojeller için  $\ln t - \ln F$  eğrileri ( $\ln t - \ln F$  curves for hydrogels)

**Tablo 3.** Difüzyon parametreleri<sup>a</sup> (Diffusion parameters)

Fonksiyonel monomer yüzdesi (molce)					
	1	2,5	5	10	15
Difüzyon üsteli, $n$					
p(V-nQC5)	0,513	0,550	0,706	0,779	0,709
p(V-nQBC)	0,453	0,430	0,661	0,689	0,696
Difüzyon sabiti, $k \times 10^3$					
p(V-nQC5)	10,4	6,58	2,69	2,39	5,44
p(V-nQBC)	17,9	16,9	4,28	4,44	4,64
Difüzyon katsayısı, $D \times 10^4$					
p(V-nQC5)	1,03	1,98	3,61	8,27	10,25
p(V-nQBC)	0,74	1,34	3,43	5,85	6,87

<sup>a</sup>p(VIm) için  $n$ ,  $k$  ve  $D$  değerleri sırasıyla 0,371, 0,0395 ve  $1,17 \times 10^{-5}$  olarak belirlenmiştir.

Difüzyon üstelinin değerine bağlı olarak difüzyon mekanizması açıklanabilir.  $n < 0,5$  olması durumunda Fick-tipi difüzyon mekanizması geçerli iken, bu değer 0,5 ile 1,0 arasında olması durumunda Fick-tipi olmayan difüzyon geçerlidir. Diğer yandan  $n=1$  durumu ise Durum II-tipi difüzyon (durulma-relaksasyon- kontrollü taşınım) mekanizmasına işaret eder. Hidrojellerde difüzyonun karakteri, çözücünün taşınım hızı ve polimer zincirlerinin durulma hızı tarafından belirlenir. Fick-tipi difüzyonda durulma hızı difüzyon hızından büyüktür, jel hızla şişer ve şişme difüzyon kontrollüdür. Fick-tipi olmayan difüzyonda ise difüzyon hızı ile durulma hızı yaklaşık aynıdır ve şişme hem difüzyon hem de durulma kontrollüdür [4, 20]. Tablo 3 incelendiğinde  $n$  değerleri 0,430 ile 0,779 arasında değiştiği görülmektedir. Bu durumda şişme süreçleri; p(VIm), p(V-1QBC), p(V-2,5QBC) ve p(V-1QC5) için Fick-tipi, diğer tüm kopolimer hidrojel için ise Fick tipi olmayan difüzyon ile açıklanabilir.

Hidrojellerin şişme davranışları ile ilgili bir diğer önemli parametre de difüzyon katsayısı  $D$ 'dir. Tüm kopolimer yapılarında difüzyon katsayısı değeri p(VIm)'a kıyasla daha yüksek olmuş, ayrıca kopolimerlerde fonksiyonel monomer miktarının artmasıyla bu değer de artmıştır. Bu durum hem denge şişme oranları hem de başlangıç şişme hızı sonuçları ile genel olarak uyumludur. Elde edilen sonuçlar, kullanılan kinetik ve difüzyon modellerinin birbiri ile uyumunu da net olarak ortaya koymaktadır.

#### 4. SİMGELER (SYMBOLS)

FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi
SEM-EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını dedektörlü Taramalı Elektron Mikroskobu
$S_{mak}$	: Denge şişme oranı
$r_0$	: Başlangıç şişme hızı
DSİ	: Dengede su içeriği
$D$	: Difüzyon katsayısı
p(VIm)	: Poli( <i>N</i> -vinilimidazol)
PEG	: Poli(etilen glikol)
IPN	: İç içe geçmiş ağ yapı
VIm	: <i>N</i> -Vinilimidazol

DMAEMA	: 2-(Dimetilamino)etil metakrilat
DMAPMAA	: N-[3-(dimetilamino)propil]metakrilamid
BAAm	: <i>N,N'</i> -Metilenbisakrilamid
AIBN	: 2,2'-Azo-bis-isobutironitril
C5	: 1-bromopentan
BC	: 1-benzilklorür
$S$	: Şişme oranı

#### 5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada; serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile VIm temelli yeni kopolimer hidrojel sentezlenmiş, elde edilen hidrojel FTIR ve SEM-EDS yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Kopolimerler, 2-(dimetilamino)etil metakrilat'ın 1-bromopentan ve 1-benzilklorür ile kuaternerleşme reaksiyonu ile elde edilen fonksiyonel monomerler kullanılarak hazırlanmıştır. Kopolimer yapılarındaki fonksiyonel monomer varlığı nitel ve/veya nicel olarak, FTIR ve EDS analizleri ile ortaya konmuştur. SEM görüntülerinden jellerin, suyun difüzyonunu kolaylaştıracak biçimde gözenekli yüzey morfolojisine sahip oldukları anlaşılmıştır. Kopolimerlerdeki fonksiyonel monomer oranı molce %1 ile %15 arasında değiştirilmiş, tüm hidrojel için pH 6,0'da ve 25°C'de dinamik şişme deneyleri yürütülmüştür. Hidrofilik karakterdeki fonksiyonel monomer varlığı kopolimer hidrojelde denge şişme oranını arttırmış, p(V-10QC5) ve p(V-10QBC) için deneysel  $S_{mak}$  değerleri p(VIm)'a kıyasla sırasıyla yaklaşık %1100 ve %900 artışla 52,2 g su/g hidrojel ve 43,8 g su/g hidrojel olmuştur. p(V-nQC5) serisi hidrojel tüm fonksiyonel monomer mol oranlarında p(V-nQBC) serisi hidrojelardan daha yüksek  $S_{mak}$ ,  $r_0$  ve  $D$  değerlerine sahip olmuştur. Difüzyon mekanizmasına yönelik yapılan değerlendirmeler, p(VIm) ile düşük oranda fonksiyonel monomer içeren p(V-1QBC), p(V-2,5QBC) ve p(V-1QC5) için difüzyon kontrollü (Fick-tipi) taşınımın, diğer tüm kopolimer hidrojel için ise hem difüzyon hem de durulma kontrollü (Fick tipi olmayan) taşınımın geçerli olduğunu ortaya koymuştur.

Bu çalışmanın sonucunda, p(VIm) hidrojelinin metakrilat temelli hidrofilik monomerler kullanılarak modifiye

edilmesiyle şişme parametreleri iyileştirilmiş yeni kopolimer hidrojel elde edilmiştir. p(VIm)'a kıyasla daha hızlı şişen ve daha yüksek DSİ değerlerine sahip bu jel yapıları, ziraat ve çevre uygulamalarının başta olmak üzere çeşitli ayırma ve saflaştırma süreçlerinde de uygulama potansiyeline sahiptirler.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmanın yazarı, 1403F094 numaralı proje çalışması kapsamındaki desteklerinden dolayı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederler.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Erdem, M., Dikişler, Ö., Erdem, B., Removal of Orange II from aqueous solutions using N-vinyl imidazole-based hydrogels as adsorbents, *Chem. Eng. J.*, 203, 1403-1412, 2016.
2. Yu, J., Yang, G., Li, Y., Yang, W., Gao, J., Lu, Q., Synthesis, characterization, and swelling behaviors of acrylic acid/carboxymethyl cellulose superabsorbent hydrogel by glow-discharge electrolysis plasma, *Polym. Eng. Sci.*, 54, 2310-2320, 2014.
3. Shi, X., Jietang, Wang, A., Development of a superporous hydroxyethyl cellulose-based hydrogel by anionic surfactant micelle templating with fast swelling and superabsorbent properties, *J. Appl. Poly. Sci.*, 132, 42027, 2015.
4. Gharekhani, H., Olad, A., Mirmohseni, A., Bybordi, A., Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-g-poly(AA-co-AAm) and rice husk ash: Synthesis, characterization, and swelling kinetic studies, *Carbohydr., Polym.*, 168, 1-13, 2017.
5. Rashidzadeh, A., Olad, A., Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-g-poly(AA-co-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite, *Carbohydr., Polym.*, 114, 269-278, 2014.
6. Puoci, F., Iemma, F., Spizzirri, U.G., Cirillo, G., Curcio, M., Picci, N., Polymer in agriculture: A review, *Am., J. Agr. Bio. Sci.*, 3, 299-314, 2008.
7. Kaşgöz, H., Durmuş, A., Dye removal by a novel hydrogel-clay nanocomposite with enhanced swelling properties, *Polym. Advan. Technol.*, 19, 838-845, 2008.
8. Hayase, G., Kanamori, K., Fukuchi, M., Kaji, H., Nakanishi, K., Facile synthesis of marshmallow-like macroporous gels usable under harsh conditions for the separation of oil and water, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 52, 1986-1989, 2013.
9. Kosemund, K., Schlatter, H., Ochsenhirt, J., Krause, E.L., Marsman, D.S., Erasala, G.N., Safety evaluation of superabsorbent baby diapers, *Regul. Toxicol. Pharm.*, 53, 81-89, 2009.
10. Marsich, E., Travan, A., Donati, I., Di Luca, A., Benincasa, M., Crosera, M., Paoletti, S., Biological response of hydrogels embedding gold nanoparticles, *Colloid. Surface. B*, 83, 331-339, 2011.
11. Wang, X., Strand, S.P., Du, Y., Varum, K.M. Chitosan-DNA-rectoritenanocomposites: Effect of chitosan chain length and glycosylation, *Carbohydr., Polym.*, 79, 590-596, 2010.
12. Zhang, C., Subramanian, H., Grailer, J.J., Tiwari, A., Pilla, S., Steeber, D.A., Gong, S., Fabrication of biodegradable poly(trimethylene carbonate) networks for potential tissue engineering scaffold applications, *Polym. Advan. Technol.*, 20, 742-747, 2009.
13. Merino, S., Martín, C., Kostarelos, K., Prato, M., Vázquez, E., Nanocomposite hydrogels: 3D polymer-Nanoparticle synergies for on-demand drug delivery, *ACS Nano*, 9, 4686-4697, 2015.
14. Alexander, A., Ajazuddin, Khan, J., Saraf, S., Saraf, S., Poly(ethylene glycol)-poly(lactic-co-glycolic acid) based thermosensitive injectable hydrogels for biomedical applications, *J. Control. Release*, 172, 715-729, 2013.
15. Tomic, S., Suljovrujic, E.H., Filipovic, J.M. Biocompatible and bioadhesive hydrogels based on 2-hydroxyethyl methacrylate, monofunctional poly(alkylene glycol)s and itaconic acid, *Polym., Bull.*, 57, 691-702, 2006.
16. Üzümlü, O.B., Karadağ, E., Swelling characterization of novel ternary semi-IPNs: Acrylamide/1-vinylimidazole/PEG hydrogels, *Polym. Advan. Technol.*, 18, 483-489, 2007.
17. Üzümlü, Ö.B., Karadağ, E., Swelling characterization of poly (acrylamide-co-N-vinylimidazole) hydrogels crosslinked by TMPTA and semi-IPN's with PEG, *J. Polym., Res.*, 14, 483-488, 2007.
18. Trivedi, J.H., Synthesis, characterization, and swelling behavior of superabsorbent hydrogel from sodium salt of partially carboxymethylated tamarind kernel powder-g-PAN, *J. Appl. Poly. Sci.*, 129, 1992-2003, 2013.
19. Thakur, A., Wanchoo, R. K. Singh, P., Structural parameters and swelling behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 25, 181-194, 2011.
20. Hezaveh, H., Muhamad, I.I., Study on preparation and swelling: Modification and swelling kinetic study of kappa-carrageenan-based hydrogel for controlled release study, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 44, 182-191, 2013.
21. Wang, F.P., Mu, H.P., Zhang, J.Y., Li, W.X., Wang, Q.Z., Du, X.Z., Study on preparation and swelling kinetics of P(AA-co-C(8)PhEO(10)Mac) pH-sensitive hydrogel in vitro drug release study, *J. Appl. Poly. Sci.*, 130, 1981-1989, 2013.
22. Karadağ, E., Saraydın, D., Çetinkaya, S., Güven, O., In vitro swelling studies and preliminary biocompatibility evaluation of acrylamide-based hydrogels, *Biomaterials*, 17, 67-70, 1996.
23. Chapiro, A., Mankowski, Z. Polymerization of vinylimidazole in bulk and in solution, *Eur. Polym. J.*, 24, 1019-1028, 1988.
24. Rivas, B.L., Maturana, H.A., Molina, M.J., Gomez-Anton, M. R., Pierola, I.F., Metal ion binding properties

- of poly (N-vinylimidazole) hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1109-1118, 1998.
25. Işık, B., Doğantekin, B. Swelling behavior of poly (acrylamide-co-N-vinylimidazole) hydrogels under different environment conditions, *J. Appl. Polymer Sci.*, 96, 1783-1788, 2005.
  26. Genç, F., Uzun, C., Güven, O., Quaternized poly (1-vinylimidazole) hydrogel for anion adsorption, *Polym. Bull.*, 73, 179-190, 2016.
  27. Singh, B., Dhiman, A., Design of acacia gum-carbopol-cross-linked-polyvinylimidazole hydrogel wound dressings for antibiotic/anesthetic drug delivery, *Ind., Eng., Chem. Res.*, 55, 9176-9188, 2016.
  28. Primo, G., Garcia Manzano, M.F., Romero, M.R., Alvarez Igarzabal, C.I., Synthesis and characterization of hydrogels from 1-vinylimidazole. Highly resistant co-polymers with synergistic effect, *Mater. Chem. Phys.*, 153, 365-375, 2015.
  29. Bardajee, G. R., Hooshyar, Z., Zehtabi, F., Pourjavadi, A., A superabsorbent hydrogel network based on poly ((2-dimethylaminoethyl) methacrylate) and sodium alginate obtained by  $\gamma$ -radiation: synthesis and characterization, *Iran. Polym. J.*, 21, 829-836, 2012.
  30. Kurisawa, M., Yokoyama, M., Okano, T., Gene expression control by temperature with thermo-responsive polymeric gene carriers, *J. Control. Release*, 69, 127-137, 2000.
  31. Uzun, C., Hassnisaber, M., Şen, M., Güven, O., Enhancement and control of cross-linking of dimethylaminoethyl methacrylate irradiated at low dose rate in the presence of ethylene glycol dimethacrylate, *Nucl. Inst. Method. Phys. Res. Sect. B*, 208, 242-246, 2003.
  32. Şen, M., Sarı, M., Radiation synthesis and characterization of poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate-co-*N*-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels, *Eur. Polym. J.*, 41, 1304-1314, 2005.
  33. Erdem, B., Synthesis and characterization studies of a series of *N*-vinyl imidazole-based hydrogel, *Anadolu Univ. J. of Sci. and Technology A Appl. Sci. and Eng.*, 17, 974-983, 2016
  34. Karadağ, E., Kırıştı, T., Kundakçı, S., Üzüm, Ö.B., Investigation of sorption/swelling characteristics of chemically crosslinked AAm/SMA hydrogels as biopotential sorbent, *J. Polym. Sci.*, 117, 1787-1797, 2010.
  35. Kundakçı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E., A new composite sorbent for water and dye uptake: Highly swollen acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1propanesulfonic acid/clay hydrogels crosslinked by 1,4-butanediol dimethacrylate, *Polym. Composite.*, 30, 29-37, 2009.
  36. Ende, M.T.A., Peppas, N.A., Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels .2. Diffusion and release studies, *J. Control. Release*, 48, 47-56, 1997.
  37. Peppas N.A., Analysis of Fickian and non-Fickian drug release from polymers, *Pharm Acta Helv.*, 60, 110-111, 1985.
  38. Peppas, N.A., Mikos, A.G., Preparation methods and structure of hydrogels. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Vol: 1, Peppas N.A. (editor), CRC Press, Florida, A.B.D., 1986.
  39. Üzüm, Ö.B., Karadağ, E., Equilibrium swelling studies of chemically crosslinked highly swollen acrylamide-sodium acrylate hydrogels in various water-solvent mixtures, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 49, 609-616, 2010.
  40. Cabot, B., Deratani, A., Foissy, A., Adsorption of poly (vinylimidazoles) onto silicasurfaces, *Colloid. Surface. A*, 139, 287-297, 1998.

