

**AKRİLİK ASİT SODYUM TUZU / KEÇİBOYNUZU  
ÇEKİRDEĞİ SAKIZI YARI İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ  
YAPILARININ RADYASYONLA SENTEZİ VE SÜPER EMİCİ  
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**RADIATION SYNTHESIS OF ACRYLIC ACID SODIUM  
SALT / LOCUST BEAN GUM SEMI-INTERPENETRATING  
POLYMER NETWORKS AND INVESTIGATION OF THEIR  
SUPER ABSORBENT BEHAVIOUR**

**HANDE HAYRABOLULU**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

**2011**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
Prof. Dr. Olgun Güven

Üye (Danışman) :.....  
Prof. Dr. Murat Şen

Üye :.....  
Prof. Dr. Tuncer Çaykara

Üye :.....  
Doç. Dr. Pınar Akkaş Kavaklı

Üye :.....  
Doç. Dr. Hatice Kaplan Can

ONAY

Bu tez, Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 24/08/2011 tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca .../.../2011 tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Adil DENİZLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

# AKRİLİK ASİT SODYUM TUZU / KEÇİBOYNUZU SAKIZI YARI İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ YAPILARININ RADYASYONLA SENTEZİ VE SÜPER EMİCİ DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Hande HAYRABOLULU

## ÖZET

Su ile etkileştiklerinde çözünmeyen, ancak yüksek oranda suyu yapısına alarak şişebilen, üç boyutlu yapıdaki polimerler hidrojel olarak adlandırılır. Bir hidrojinin yapısındaki su içeriği kendi ağırlığının yaklaşık 100 katını aştığı durumda, hidrojel, süper emici olarak adlandırılmaktadır. Günümüzde ticari süper emici polimerler (SEP) genellikle sentetik bir polimer olan poliakrilamid veya poliakrilik asitin sodyum tuzu veya kopolimerleri ile üretilmektedir. Bu sentetik polimerlerin zaman içinde özellikle çevre açısından olumsuz yan etkilerinin ortaya çıkması kaçınılmazdır. Son yıllarda sentetik polimerler yerine doğal polimerlerden hazırlanan malzemelerin kullanımının artırılması konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Polisakkaritler bu tür sistemlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan doğal polimerlerdir. Ancak polisakkarit esaslı doğal polimerlerden elde edilen hidrojinlerin mekanik özelliklerinin oldukça düşük olması çalışmalarını daha çok doğal/sentetik polimer karışımlarından yeni ve üstün özelliklere sahip süper emici polimerlerin hazırlanmasına yöneltmiştir.

Bu çalışmanın birinci aşamasında galaktomannan ailesinin birer üyesi olan polisakkarit esaslı keçi boynuzu çekirdeği sakızı (locust bean gum, LBG), tara sakızı (tara gum, TG) veya guar sakızı (guar gum GG) polimeri ile akrilik asidin sodyum tuzundan (AAcNa) yeni süper emici polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak hazırlanıp hazırlanamayacağı araştırılmıştır. Bu amaçla galaktomannan/akrilik asit sodyum tuzu/N,N metilen bisakrilamid/sudan oluşan dörtlü karışım <sup>60</sup>Co gama kaynağında ışınlanmıştır (ışınlanmadan önceki ağırlıkça % bileşim sırasıyla %15,5, %81,3, %3,2'dir). Yapılan ışınlama çalışmaları sonunda bu üç doğal polimerin akrilik asidin sodyum tuzu ile yarı iç içe geçmiş jel sistemlerinin gama ışınları ile başlatılan polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları sonunda hazırlanabileceği görülmüştür. Hazırlanan jellerin süper emici bir polimer olarak kullanılıp kullanılamayacağını araştırmak amacıyla jellerin

25 ve 37 °C'de, suda 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> basınç altında şişme kinetiği incelenmiş maksimum şişme değerleri tayin edilmiştir. Sudaki şişme davranışları incelendiğinde AAcNa/LBG jelinin üzerine bir yük uygulanmadığı (serbest emicilik kapasitesi) durumda yaklaşık % 14000, AAcNa/GG jelinin % 12000 ve AAcNa/TG jelinin ise % 9000 oranında şiştiği görülmüştür. Aynı jel hazırlama koşullarında en yüksek % jelleşme ve şişme değeri LBG polimeri kullanılarak elde edildiği için çalışmaya bu doğal polimer kullanılarak devam edilmesine karar verilmiştir. AAcNa/LBG jellerinin 25 ve 37 °C de suni idrar çözeltisinde ve 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> basınç altında şişme kinetiği incelenmiş maksimum şişme değerleri tayin edilmiştir. AAcNa/LBG hidrojellerin denge şişme değerinin sıcaklığın ve uygulanan basıncın artmasıyla azaldığı bulunmuştur. Bu hidrojellerinin suni idrar çözeltisinde 25 °C yük uygulanmadığı durumda maksimum şişmesi % 2000 oranında iken 37 °C de 42 g/cm<sup>2</sup> yük altında bu değer % 1200 dür. Bu şişme değerlerini ticari SEP'lerin % şişme değerleri ile karşılaştırabilmek amacıyla, model olarak seçilen ve hijyen ürünlerinde kullanılan bir SEP ile de suda ve suni idrar çözeltisinde şişme çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan AAcNa/LBG jellerinin hem sudaki hem de suni idrar çözeltisindeki % şişme değerlerinin bu ticari SEP' den düşük olduğu görülmüştür.

Çalışmanın bundan sonraki aşamasında hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan akrilik asidin nötralizasyon derecesi, çapraz bağlayıcı maddenin oranı ve ışınlama dozu değiştirilerek daha yüksek % şişme kapasitesine sahip hidrojellerin hazırlanmasına çalışılmıştır.

Bu amaçla önce % 60, % 80 ve % 100 nötralizasyon derecesinde AAC kullanılarak 2. seri hidrojel sistemleri hazırlanmıştır. Bu hidrojellerin hazırlanması sırasında kullanılan çapraz bağlayıcının oranı (%4) ve ışınlama dozu (1.44kGy) değiştirilmemiştir. Hazırlanan jellerin şişme kinetiği yine 25 ve 37 °C de, su ve suni idrar çözeltisinde, 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> basınç altında incelenmiş ve denge şişme değerleri tayin edilmiştir. AAC'in nötralizasyon derecesi (ND) % 100 den % 80'e düşürüldüğünde, her bir basınç ve sıcaklık değeri için, her iki şişme ortamında da emiciliklerin bir miktar artış gösterdiği görülmüştür. Ancak, ND % 60'a düşürüldüğünde denge % şişme değerinde büyük bir azalma olmuştur. Tüm bu sonuçlar AAC'nin ND' sinin AAcNa/LBG hidrojellerinin su ve idrar çözeltisindeki

şişme davranışlarını etkileyen önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır. % 80 ND de akrilik asit kullanılarak hazırlanan AAcNa/LBG hidrojellerinin % şişme değerleri ticari bir SEP'in % şişme değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bu hidrojellerin sudaki yük altındaki emicilik (YAE) değerlerinin hala ticari SEP 'in YAE değerinden düşük olduğu ancak suni idrar çözeltisindeki şişmenin tam tersine daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durum tamamen AAcNa esaslı ticari SEP'in ve AAcNa/LBG jellinin iyonik hassasiyeti ile açıklanmaya çalışılmıştır.

Nötralizasyon derecesinin AAcNa/LBG jellerinin şişme özelliklerine etkisi tespit edildikten sonra bu etkiyi daha ayrıntılı incelemek amacıyla nötralizasyon derecesi %50 %60, %80 %90 ve %100 olan hidrojellerin hazırlanmasına karar verilmiştir. Bu hidrojellerin hazırlanması sırasında kullanılan çapraz bağlayıcı oranının ve ışınlama dozunun etkisini de ortaya koyabilmek amacıyla jeller % 2 ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy ve 1.44 kGy dozlarda ışınlama yapılarak hazırlanmıştır. Ancak bu jellerin hazırlanması sırasında daha önceki çalışmalarda olduğu gibi ışınlama çalışmaları plastik pipetler içinde değil daha fazla oranda jel elde edebilmek amacıyla 5 ml'lik plastik enjektörler içinde yapılmıştır. Yapılan ışınlamalar sonunda daha önce hiç gözlenmeyen bir durumla karşılaşmıştır. Jellerin fiziksel görüntüsünün çok daha homojen olduğu, ışınlama yapıldığı enjektörün içinden herhangi bir parçalanma olmadan bir bütün şeklinde çıkarılabildiği gözlenmiştir.

3. seri hidrojel olarak adlandırılan bu hidrojellerin emicilik özelliklerinin ortaya konması için önce saf suda daha sonra suni idrar çözeltisinde, 21 g/cm<sup>2</sup>'lik yük altında şişme davranışları incelenmiştir. En düşük % şişme % 50 ND' ne sahip olan jel sisteminde gözlenirken en yüksek şişme % 90 oranında ND' ne sahip hidrojel sisteminde gözlenmiştir. Ne'nin % 50'den % 90'a doğru artmasıyla % şişme değerleri her iki şişme ortamında da düzenli olarak artmıştır. %100 ND için elde edilen % şişme değerlerinin de % 90'dan biraz daha düşük olduğu görülmüştür. % şişme derecesinin belirli bir ND' ne kadar artması daha sonra azalması jelin yük yoğunluğu ve karşıt iyonların perdeleme etkisi ile açıklanmıştır.

2. seri içinde % 4 oranında çapraz bağlayıcı % 60, % 80 ve %100 ND akrilik asit kullanılarak hazırlanan hidrojel sisteminin denge şişme değerleri aynı jellerin 3. serideki % şişme değerleri ile karşılaştırıldığında, enjektör içerisinde elde edilen

jellerin % şişme değerlerinin yaklaşık iki kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Bunun en önemli nedeninin, kapalı kaptaki yapılan ışınlama sırasında oksijen difüzyonunun engellenmesi sonucunda LBG'nin olası zincir kesilme reaksiyonlarının azalması, ağ yapısı içinde daha fazla oranda yer alması ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının daha homojen gerçekleşmesinin bir sonucu olabileceği önerilmiştir.

3. Seride yapılan ışınlamalar sonunda % 90 ND sahip AAc kullanılarak suda % 60000 şişme değerine ulaşılabilmektedir. Bu şişme oranı hijyen ürünlerinde kullanılan AAcNa esaslı ticari SEP de gözlenen şişme oranının iki katıdır. Bu hidrojelini suni idrar çözeltisindeki YAE değerinin de aynı SEP'in YAE değerinden de daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çapraz bağlı bir ağ yapısının karakteristik özelliklerini belirleyen en önemli parametreler çapraz bağ yoğunluğu ( $v_e$ ), veya çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı ( $\overline{M}_c$ ) ve bu parametrelere bağlı olarak değişen göz boyutudur (mesh size) ( $\xi$ ). Çalışmanın son aşamasında 3. seride hazırlanan jellerin belirtilen bu ağ yapısı parametrelerinin belirlenmesi amacıyla önce mekanik test cihazı ile tek yönlü sıkıştırma testleri yapılmış ve her bir sistem için elastik modülüs değerleri hesaplanmıştır. Elastik modülüs değerlerini bir başka yöntemle de belirlemek ve tek yönlü sıkıştırma deney sonuçlarını kontrol etmek amacıyla hazırlanan jellerle reolojik analizler yapılmış, jellerin elastik modülüs değerleri bulunmuştur. Hazırlanan hidrojel içinde çok yüksek şişme gösteren % 100 nötralize olmuş hidrojel sistemleri hariç sıkıştırma testleri ve reolojik çalışmalar sonucunda elde edilen modülüs değerlerinin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. Bu farkın neden kaynaklandığı iki yöntem birbiriyle karşılaştırılarak açıklanmaya çalışılmıştır.

Daha sonra her iki yöntemle bulunan elastik modülüs değerleri kullanılarak çapraz bağ yoğunluğu, çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı ve göz boyutları hesaplanmıştır. Çapraz bağlayıcı oranı ve ışınlama dozu sabit tutulduğunda ND'nin artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun azalmasından dolayı  $\overline{M}_c$  değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu artışa paralel olarak göz boyutunda da bir artma

gözlenmiştir. Çapraz bağlayıcı oranı ve ışınlama dozunun artması çapraz bağ yoğunluğunu artırdığından  $\overline{M}_c$  değeri ve göz boyutu azalmıştır.

Tüm bu çalışmaların sonucunda hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan AAC'in nötralizasyon derecesi, ışınlama dozu ve ışınlamalar çok düşük doz hızlarında yapılıyorsa kullanılacak çapraz bağlayıcının oranı değiştirilerek farklı ağ yapısı karakteristiğine ve günümüzde ticari olarak üretilen SEP'ler gibi yüksek emicilik özelliğine sahip AACNa/LBG süper emici polimerlerin radyasyon teknolojisi kullanılarak hazırlanabileceği anlaşılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Akrilik Asit sodyum tuzu, Keçiboynuzu çekirdeği sakızı, yarı- iç içe geçmiş polimer ağı, süper emici polimer, radyasyon, şişme

**Danışman:** Prof. Dr. Murat ŞEN, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü.

# **RADIATION SYNTHESIS OF ACRYLIC ACID SODIUM SALT/LOCUST BEAN GUM SEMI-INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS AND INVESTIGATION OF THEIR SUPERABSORBENT BEHAVIOUR**

**Hande Hayrabolulu**

## **ABSTRACT**

In this study it was intended to prepare novel superabsorbent polymers (SAPs) by using locust bean gum (LBG), which is a member of galactomannan family, and acrylic acid (AAc) with different degrees of neutralisations (ND). The effects of the ND of AAc, the amount of cross-linker, and the radiation dose on the water absorbency and swelling behaviour of the system prepared were investigated in distilled water and salt solutions. To evaluate the usability of the resultant gel system as a SAP, the absorbency under load (AUL) was determined, and the properties of the network structures, i.e. molecular weight between cross-links, cross-link density, and mesh size, were determined using mechanical and rheological test methods.

In the first part of this study, preparation of novel SAPs using ionising radiation and sodium salt of AAc and polysaccharide based polymers (LBG, tara gum (TG), guar gum (GG), which are members of galactomannans) was investigated. For this purpose, a quadruple mixture of galactomannan/AAc sodium salt (AAcNa)/N,N methylene bisacrylamide/water was irradiated with gamma rays using a  $^{60}\text{Co}$  gamma source. The results demonstrated that, it was possible to prepare semi-interpenetrating gel systems of these three natural polymers with AAcNa by making use of radiation-initiated polymerisation and cross linking reactions. To evaluate the usability of this gel system as a SAP, the swelling kinetics and maximum swelling capacities of the gels in water at 25 and 37 °C, and under pressures of 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> were determined, and the % free absorbencies were found to be 14 000, 12 000, and 9000 for AAcNa/LBG, AAcNa/GG, and AAcNa/TG, respectively. Since the highest values of gelation % and swelling were obtained by using LBG, the rest of the study was performed with this polymer. The swelling kinetics and maximum swelling capacity of the AAcNa/LBG gel in synthetic urine solution at 25 and 37 °C, and under pressures of 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup>



were determined. It was observed that the equilibrium swelling value of the hydrogel decreased with temperature and pressure. In the case the AAcNa/LBG hydrogel was applied no load, the maximum swelling value was 2000 %, while at 37 °C and under a load of 42 g/cm<sup>2</sup>, this value was 1200 %. In order to compare these swelling values with those of commercial ones, a SAP sample used in a commercial disposable diaper was chosen as a model, and identical swelling experiments were carried out for this sample in water and synthetic urine solution. It was observed that the swelling values of the AAcNa/LBG hydrogels prepared in this study, both in water and synthetic urine solution, were lower than that of the commercial SAP sample.

In the next phase of the study, hydrogels with higher swelling capacity were prepared by changing the ND of AAc, ratio of the cross-linking agent, and the amount of absorbed radiation dose.

For this purpose, a second set of hydrogel system was first prepared by using AAc with 60, 80, and 90 % ND. The cross-linking agent ratio and the amount of absorbed radiation dose were unchanged. Again, the swelling kinetics and equilibrium degrees of swelling of the gels prepared were determined at 25 and 37 °C in water and synthetic urine solution, and under loads of 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup>. When the ND of AAc was reduced from 100 to 80 %, the absorbencies were observed to increase in both swelling media, pressures, and temperatures. There was, however, a large decrease in the swelling value when the ND reduced to 60 %. All these results demonstrated that the ND of AAc was an important parameter for the swelling behaviours of AAcNa/LBG hydrogels in water and synthetic urine solution. The swelling values of the hydrogels prepared by using 80 % neutralised AAc were compared with those of a commercial SAP. It was found that, AUL values of these hydrogels were still lower than that of the commercial SAP in water while the extent of swelling in synthetic urine solution was higher.

Following the determination of the effects of the ND of AAc on the swelling properties of the AAcNa/LBG gels, in order to further investigate this effect, hydrogels with the NDs of 50, 60, 80, 90, and 100 % were prepared. To determine the influences of cross-linker ratio and irradiation dose, gels were prepared using a cross-linker with the concentrations of 2 and 4 %, and the irradiation doses of 0.72

and 1.44 kGy. However, to obtain the gel samples in greater amounts, the irradiations were carried out in 5 cm<sup>3</sup> syringes instead of plastic straws. Surprisingly, the gels obtained were observed to be more homogeneous with higher mechanical stability as they did not suffer any damage.

For the determination of the absorbent properties of the hydrogels named as the third set of hydrogels, swelling behaviours were investigated first in distilled water and then in synthetic urine solution under a load of 21 g/cm<sup>2</sup>. While the lowest swelling was obtained from the gel system with ND 50, the hydrogel system with ND 90 demonstrated the highest swelling. With an increase in ND from 50 to 90 %, the swelling values increased systematically in both swelling medium. A decrease was observed in the swelling percentage of ND 100 with respect to ND 90. The decrease in the degree of swelling after a certain ND was attributed to the shielding effect of the counter-ions.

When the equilibrium swelling values of the hydrogels prepared in the second set using the cross-linker with a concentration of 4 %, and AAc with NDs of 60, 80, and 100 % were compared with those of the ones prepared in the third set. It was found that the swelling values of the hydrogels prepared in syringes were approximately twofold higher. This was due mainly to the consequence of the prevention of the diffusion of oxygen during the irradiation, which was performed in a closed container. This, in turn, led to a substantial decrease in the extent of possible chain-scission reactions of LBG taking place within the network structure, which then resulted in the occurrence of the cross-linking reactions in a more homogeneous way.

As a result of the irradiations carried out for the third set, a swelling value of approximately 60 000 % was reached in water using AAc with the ND of 90 %. This value was twice the one observed for the AAcNa-based SAP sample used in a commercial disposable diaper. It was also observed that the AUL value of this hydrogel sample in synthetic urine solution was higher than that of the commercial SAP sample.

The most important parameter that determines the characteristics of a network structure is the cross-link density or molecular weight between cross-links, and the

mesh size varies depending on these parameters. In the final stage of the study, the network parameters were determined performing uniaxial compression tests and calculating the elastic modulus values for each system. To determine the elastic modulus values by also another method and to verify the uniaxial compression test results, rheological analyses were carried out for the gels prepared, and the elastic modulus values were obtained. Except the hydrogel systems that were prepared with 100 % neutralized AAc, the modulus values obtained from the compression tests and rheological studies were found to be very close to each other. This difference was accounted for by comparing these two methods with one another. Afterwards, the cross-link densities, molecular weight between cross-links and mesh sizes were calculated using the elastic modulus values obtained from these methods. It was observed that the molecular weight between cross-links and mesh size increased with the ND, where the cross-linker ratio and radiation dose were held constant. Since the increase in the cross-linker ratio and radiation dose increased the cross-link density, the molecular weight between cross-links and mesh sizes decreased.

As a result of all these studies, it was demonstrated that AAcNa/LBG-based SAPs could be prepared employing the radiation technology to possess various network characteristics by changing the ND of AAc, irradiation dose, and cross-linker concentration, and to have high absorbency like commercially available SAPs.

**Key words:** Acrylic acid sodium salt, locust bean gum, semi-interpenetrating network structures, superabsorbent polymers, radiation, swelling

**Supervisor:** Prof. Dr. Murat ŞEN, Hacettepe University, Department of Chemistry

## TEŞEKKÜR

Öncelikle, tüm tez çalışmam boyunca gerek deney aşamalarında gerekse yazım aşamasında her zaman yol gösterici olan ve desteğini esirgemeyen danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Murat ŞEN' e sonsuz sabrı, anlayışı ve emekleri için teşekkür etmek istiyorum.

Bana polimer kimyasını sevdiren ve bir üyesi olmaktan gurur duyduğum Polimer ve Radyasyon Bilimi Araştırma Grubunda yer almam için şans veren değerli hocam Prof. Dr. Olgun GÜVEN' e, tüm destek ve katkılarından dolayı teşekkür ediyorum.

Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN ve Arş. Gör. Murat AKGÜL' e katkılarından dolayı teşekkür ediyorum. Başta Begüm YARAR ve Gökçe KILIÇ ÇELİK olmak üzere, Polimer ve Radyasyon Bilimi Araştırma Grubundaki tüm arkadaşlarıma ve sevgili dostum Pelin BULGURCU' ya, her zaman yanımda oldukları ve benim için anlamı çok büyük olan manevi desteklerini esirgemedikleri için çok teşekkür ediyorum.

Ve tabii ki sevgili aileme, bugünlere gelmemi sağladıkları, tüm fedakârlıkları ve sonsuz sabırları için teşekkür ediyorum.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	vii
TEŞEKKÜR.....	xi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
TABLolar DİZİNİ .....	xviii
SIMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. SÜPER EMİCİLER .....	2
2.1. Geleneksel Absorban Malzemeler.....	5
2.2. Süper Emici Polimerler .....	6
2.2.1. SEP türleri .....	7
2.2.2. Süper Emici Polimerlerin Sentez Yöntemleri .....	10
2.2.2.1. Yığın Polimerizasyonu .....	10
2.2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu/Çapraz-Bağlama .....	11
2.2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	11
2.2.2.4. Radyasyon ile Polimerizasyon ve Çapraz Bağlama .....	12
2.2.2.5. Süper Emici Polimerlerde Çapraz Bağlama .....	15
2.2.3. SEP'lerin Kullanım Alanları ve Uygulamalı Araştırma Çalışmaları .....	18
2.2.3.1. Hijyen Alanındaki Uygulamaları.....	18
2.2.3.2 Tarım Alanındaki Uygulamaları .....	18
2.2.3.3. SEP'lerin Diğer Uygulamaları .....	20
3. İÇ-İÇE GEÇMİŞ POLİMER AĞLARI .....	21
4. AKRİLİK ASİT.....	23
5. GALAKTOMANNANLAR .....	26
6. ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN AĞ YAPISININ KARAKTERİZASYONU ....	28
6.1. Şişme Analizleri .....	28
6.2. Sıkıştırma Testleri .....	30
6.3. Reolojik Analizler .....	36
7. DENEYSEL YÖNTEMLER .....	40
7.1. Kimyasallar.....	40

7.2. Hidrojellerin Hazırlanması .....	40
7.3. Sol-Jel Analizleri .....	41
7.4. Boy Dağılımının belirlenmesi .....	41
7.5. Yük Altındaki Emiciliğin (YAE) Belirlenmesi .....	44
7.6 Mekanik Testler .....	45
7.7. Reolojik Analizler .....	45
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
8.1. Ön Çalışmalar ve Birinci Seri Hidrojeller.....	47
8.1.1. Birinci Seri AAcNa/LBG Hidrojellerinin Suni İdrar Ortamındaki Süper Emici Özelliklerinin İncelenmesi .....	55
8.2. İkinci Seri Hidrojeller.....	58
8.2.1. İkinci Seri Aacna/LBG Hidrojellerinin Hazırlanması .....	58
8.3 Üçüncü Seri Hidrojeller.....	63
8.3.1 Üçüncü Seri Aacna/LBG Hidrojellerinin Hazırlanması .....	63
8.3.2 Üçüncü Seri AAcNa/LBG Hidrojellerinin Yüzde Jelleşmesi .....	64
8.3.3. Üçüncü Seri Aacna/LBG Hidrojellerinin Jel Bileşiminin Belirlenmesi.....	67
8.3.4. Üçüncü Seri AAcNa/LBG Hidrojellerinin Sudaki Süper Emici Özelliğinin İncelenmesi .....	71
8.3.5 Üçüncü Seri Aacna/LBG Hidrojellerinin Suni İdrardaki Süper Emici Özelliğinin İncelenmesi.....	77
8.3.6. Üçüncü Seride Hazırlanan Jellerin Ağ Yapılarının Karakterizasyonu .....	80
8.3.6.1. Tek Yönlü Sıkıştırma ile Ağ Yapısını Karakterizasyonu.....	80
8.3.6.2. Reolojik Analizlerle Ağ Yapısının Karakterizasyonu .....	86
9. TOPLU SONUÇLAR .....	96
KAYNAKLAR.....	100

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Çapraz bağlı bir polimer ağının şematik gösterimi. Noktalar, iyonik karboksilat fonksiyonel gruplarına sahip yumak halindeki polimer zincirleri arasındaki çapraz bağları temsil etmektedir. ....	6
Şekil 2.2. Akrilik bazlı bir SEP ağı hazırlamak için iki genel yol: (a) polivinilik bir çapraz bağlayıcıyla polimerizasyon, (b) suda-çözünebilen prepolimerin çok fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı ile çapraz bağlanması. R, genellikle CH <sub>2</sub> veya bir başka alifatik grubu, M ise, sodyum ya da potasyum katyonlarını temsil etmektedir (Omidian, vd., 2004). X=O, NH.....	9
Şekil 2.3. SEP üretiminde en sık kullanılan monomerler (a) akrilik asit, (b) sodyum akrilat, (c) akrilamid. ....	10
Şekil 3.1. IPN ve S-IPN yapılarının şematik gösterimi, (a) IPN, (b)S-IPN yapısı. .	21
Şekil 3.2. IPN'ler için temel sentez yöntemleri; (a) ardışık iç içe geçmiş ağ yapıları, (b) eş zamanlı iç içe geçmiş ağ yapıları. ....	22
Şekil 4. 1. Diakrilik asit oluşumu. ....	23
Şekil 4. 2. Poli(akrilik asit) yapısına katılan DAA'in sıcaklıkla bozunması. ....	24
Şekil 4. 3. %6 mol dimerle polimerleşen poli(akrilik asit) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	25
Şekil 4. 4. DAA'in bazik ortamda ayrışması. ....	25
Şekil 5.1. Keçiboynuzu çekirdeği sakızı ve diğer galaktomannanların kimyasal yapısı. ....	26
Şekil 6.1. Bir ağ yapısının deformasyonunun şematik olarak gösterimi. ....	32
Şekil 7.1. AAcNa/GM hidrojellerinin kümülatif boy dağılım eğrisi. ....	43
Şekil 7.2. Ticari SEP örneğinin kümülatif boy dağılım eğrisi. ....	43
Şekil 7.3. Yük altında emicilik (YAE) düzeneği. ....	44
Şekil 7.4. Hidrojellerin plakalar arasında tek yönlü sıkıştırması sırasındaki görüntüsü. ....	45
Şekil 8.1. Yukarıdan aşağıya doğru, TG, GG ve LBG'in FT-IR spektrumu. ....	49

Şekil 8.2. Yukarıdan aşağıya doğru, P(AAcNa) hidrojelinin, Ticari SEP in AAcNa/TG, AAcNa/GG ve AAcNa/LBG hidrojellerinin FT-IR spektrumları. ...	49
Şekil 8.3. AAcNa kullanılarak hazırlanan hidrojellerin 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> yük altında ve a) 25 ve b) 37 °C daki şişme kinetiği. ....	53
Şekil 8.4. AAcNa ve LBG kullanılarak hazırlanan hidrojellerin (1-AAcNa/LBG) 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> yük altında ve a) 25 ve b) 37 °C daki şişme kinetiği. ....	53
Şekil 8.5. AAcNa ve GG kullanılarak hazırlanan hidrojellerin (1-AAcNa/GG) 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> yük altında ve a) 25 ve b) 37 °C daki şişme kinetiği. ....	53
Şekil 8.6. AAcNa ve TG kullanılarak hazırlanan hidrojellerin (1-AAcNa/TG) çeşitli yükler altındaki şişme kinetiği (a) 25 °C, (b) 37 °C'de.....	54
Şekil 8.7. AAcNa ve AAcNa/LBG, AAcNa/GG ve AAcNa/TG hidrojellerinin 25 ve 37 C da ve 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> yük altındaki denge şişme değerleri.....	54
Şekil 8.8. 1. seri AAcNa/LBG hidrojellerinin a) 25 °C b) 37 °C'de ve 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> yük altında suni idrar çözeltisindeki şişme kinetiği. ....	57
Şekil 8.9. 1-AAcNa/LBG, hidrojellerinin a) 25 °C b) 37 °C da ve 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> yük altında suni idrar çözeltisindeki maksimum YAE değerleri.....	57
Şekil 8.10. Ticari bir SEP'in a) 25 °C b) 37 °C da ve 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> yük altında su ve suni idrar çözeltisindeki maksimum YAE değerleri. ....	57
Şekil 8.11. AAcNa/LBG hidrojelinin ve ticari bir SEP'in 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> yük altında, 25 ve 37 °C da suni idrar çözeltisindeki maksimum YAE değerlerinin karşılaştırılması. ....	58
Şekil 8.12. Polielektrolit hidrojellerin farklı teorilere göre % şişmesinin ND bağlı olarak değişimi .....	59
Şekil 8.13. AAcNa/LBG(DN80) hidrojelinin 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> basınç altında a) 25 °C ve b) 37 °C saf suda, c) 25 °C ve d) 37 °C da suni idrar çözeltisindeki şişme kinetiği. ....	61
Şekil 8.14. 2. seri AAcNa/LBG hidrojellerinin ve ticari bir SEP'in saf suda, 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> basınç altında a) 25 °C ve b) 37 °C 'deki denge şişme değerleri. ...	62
Şekil 8.15. İkinci seri AAcNa/LBG hidrojellerinin ve ticari bir SEP 'in suni idrar çözeltisinde saf suda, 0, 21, 42 g/cm <sup>2</sup> basınç altında a) 25 °C ve b) 37 °C'deki denge şişme değerleri. ....	62
Şekil 8.16. AAcNa/LBG-3-50-2-0.72 jel sisteminin sol kısmı için elde edilen titrasyon eğrisi. ....	67
Şekil 8.17. % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy hazırlanan farklı	



ND sahip jellerin FT-IR spektrumları. Yukarıdan aşağıya doğru ND: % 50, % 60, %80, % 90 ve % 100.....	69
Şekil 8.18. % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 1.44 kGy hazırlanan farklı ND sahip jellerin FT-IR spektrumları. Yukarıdan aşağıya doğru ND: % 50, % 60, %80, % 90 ve % 100.....	69
Şekil 8.19. % 4 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAc kullanılarak hazırlanan 1.44 kGy dozda hazırlanmış 3. seri jellerin yüksüz ortamda elde edilen şişme kinetiği eğrileri. ....	72
Şekil 8.20. % 4 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAc kullanılarak 1.44 kGy dozda hazırlanan 3. seri jellerin 21 g/cm <sup>2</sup> basınç altında elde edilen şişme kinetiği eğrileri. ....	72
Şekil 8.21. % 2 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAc kullanılarak 0.72 kGy dozda hazırlanan 3 seri jellerin yüksüz ortamda elde edilen şişme kinetiği eğrileri. ....	74
Şekil 8.22. % 2 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAc kullanılarak 0.72 kGy dozda hazırlanan 3. seri jellerin 21 g/cm <sup>2</sup> basınç altında elde edilen şişme kinetiği eğrileri. ....	75
Şekil 8.23. %2 ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAc kullanılarak 0.77 kGy dozda hazırlanan 3. seri jellerin 0 ve 21 g/cm <sup>2</sup> basınç altında elde edilen maksimum şişme değerlerinin ticari SEP ile karşılaştırılması. ....	75
Şekil 8.24. Ticari bir SEP'in 25 ve 37 °C da 0 ve 21g/cm <sup>2</sup> yük altında elde edilen şişme kinetiği eğrileri. ....	76
Şekil 8.25. 0.72 kGy ışınlanarak hazırlanan ikinci ve üçüncü seri hydrogellerin ve ticari bir SEP'in suni idrar çözeltisindeki maksimum şişme değerleri. ....	78
Şekil 8.26. 50-100 aralığında farklı nötralizasyon derecesine sahip AAc ve % 2 çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda yapılan ışınlamalar sonunda hazırlanan jellerin kuvvet-deformasyon eğrileri. ....	81
Şekil 8.27. 50-100 aralığında farklı nötralizasyon derecesine sahip AAc ve % 2 çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda yapılan ışınlamalar sonunda hazırlanan jellerin $-(\alpha - \alpha^2)$ eğrileri. ....	81
Şekil 8.28. Reolojik analizler için örneğin plakalar arasına yerleştirilmesini gösteren fotoğraflar.....	87
Şekil 8.29. % 50-100 ND AAc ve % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72	

kGy dozda hazırlanan jellerin $G'$ değerinin gerilim genliği ile değişimi. ....	87
Şekil 8.30. AAcNa/LBG-3-50-2-72 hidrojelinin tarama frekansı ile $G'$ , $G''$ ve $\eta^*$ değerinin değişimi. ....	88
Şekil 8.31. % 50-100 ND AAc ve % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda hazırlanan jellerin $G'$ değerinin frekansla değişimi. ....	90
Şekil 8.32. % 50-100 ND AAc ve % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 1.44 kGy dozda hazırlanan jellerin $G'$ değerinin frekansla değişimi. ....	90
Şekil 8.33. % 50-100 ND AAc ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda hazırlanan jellerin $G'$ değerinin frekansla değişimi. ....	91
Şekil 8.34. % 50-100 ND AAc ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 1.44 kGy dozda hazırlanan jellerin $G'$ değerinin frekansla değişimi. ....	91

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa

Tablo 2. 1. Başlıca SEP üreticilerinin Şubat 2008 rakamlarına göre yıllık üretim kapasiteleri.....	4
Tablo 2. 2. Bazı yaygın olarak kullanılan absorban malzemelerin su emicilikleri....	5
Tablo 2. 3. Farklı türdeki doğal polimerlerin pasta kıvamı koşullarında ışınlanması sonucu elde edilen hidrojin en yüksek miktarı ve tavsiye edilen uygulama alanları. ....	13
Tablo 4. 1. Nötralizasyon derecesi ve sıcaklığın dimer oluşum hızına etkisi. ....	24
Tablo 7.1. Elek analizine göre jel boyutlarının dağılım yüzdesi. ....	42
Tablo 8.1. AAcNa ve AAcNa/galaktomannan çözeltilerinin % jelleşme değerleri.	48
Tablo 8. 2. İkinci seride hazırlanan hidrojinlerin ve ticari SEP' in şişme faktörü değerleri .....	63
Tablo 8.3. Farklı oranlarda nötralize edilmiş AAc ve % 2 ve % 4 oranında çapraz başlayıcı kullanılarak 0.72 kGy ve 1.44 kGy doz ışınlama sonunda hazırlanan AAcNa/LBG ve AAcNa hidrojinlerinin % jelleşme oranları. ....	65
Tablo 8.4. Üçüncü seride hazırlanan jellerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi sonunda elde edilen bant oranları. ....	70
Tablo 8.5. Üçüncü seri hidrojinlerin 37 °C da suni idrar çözeltisinde 0 ve 21 g/cm <sup>2</sup> basınç altındaki maksimum şişme değerleri.....	77
Tablo 8. 6. Üçüncü seri hidrojinlerin karakteristik özellikleri ve mekanik testler sonunda hesaplanan ağ yapısı parametreleri. ....	83
Tablo 8.7. Üçüncü seri AAcNa/LBG ve AAcNa jellerinin suni idrar ve sudaki % şişme değerleri ve mekanik analizler sonunda bulunan elastik modülüs değerleri.....	85
Tablo 8. 8. Üçüncü seri hidrojinlerin karakteristik özellikleri ve reolojik analizler sonunda hesaplanan ağ yapısı parametreleri. ....	92
Tablo 8.9. Mekanik testler ve reolojik analizler sonunda hesaplanan ağ yapısı karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması.....	95

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\xi$	Göz büyüklüğü
$\overline{M}_c$	Çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı
$\chi$	Flory polimer-çözücü etkileşim parametresi
$v_e$	Çapraz-bağ yoğunluğu
AAc	Akrilik asit
AAcNa	Akrilik Asit sodyum tuzu
AAm	Akrilamid
CMC	Karboksi metil selüloz
DAA	Akrilik asit dimeri
DVB	Doğrusal viskoelastik bölge
EGDMA	Etilenglikol dimetakrilat
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared
$G^*$	Kompleks modülüs
G/M	Galaktoz/Mannoz oranı
$G'$	Elastik modülüs
$G''$	Viskoz modülüs
GG	Guar Sakızı
HPA	Hidroksipropionik asit
IAEA-TEC-DOC	Uluslararası Atom Enerjisi Ajansının teknik dokümanı
IPN	İç içe geçmiş ağ yapıları
kGy	Kilogray
kN	Kilo Newton
LBG	Keçiboynuzu çekirdeği sakızı
MEHQ	Hidrokinonun monometil eteri
ND	Nötralizasyon derecesi
NMBA	N,N'-metilen-bis-akrilamid
NMR	Nükleer manyetik rezonans
P(AAcNa)	Poli(sodyum akrilat)
PAA	Poli(akrilik asit)
PAM	Poliakrilamid
PAN	Poliakrilonitril

PEG	Polietilenglikol
pHEMA	Poli(2-hidroksi etil metakrilat)
PSA	Poli sodyum akrilat
psi	Pounds per square inch
SD	Süstitüsyon derecesi
SEP	Süper emici polimerler
SGH	Süper gözenekli hidrojel
S-IPN	Yarı-iç içe geçmiş ağ yapıları
TAOE	Tetraaliloksi etan
TG	Tara sakızı
TMPTA	1,1,1-trimetilolpropan triakrilat
YAE	Yük altındaki emicilik

## 1. GİRİŞ

Su ile etkileştiklerinde çözünmeyen, ancak yüksek oranda suyu yapısına alarak şişebilen, ağ-benzeri üç boyutlu yapıdaki polimerler hidrojel olarak adlandırılır. Bir hidrojinin yapısına alabildiği su miktarı kendi ağırlığının 100 katını aştığı durumda, hidrojel süper emici olarak adlandırılmaktadır. Süper emici polimerler (SEP), yapısında bulunan önemli miktardaki hidrofilik gruplar sayesinde, su, tuz çözeltisi ya da fizyolojik sıvıları, kendi ağırlıklarının 1000 katına kadar absorplayebilirler. SEP'ler bu özellikleri ile günümüzde hijyen ürünlerinde, tarımda ve ilaç taşıyıcı sistemlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

İyi absorpsiyon yapabilen malzemeler genellikle anyonik polielektrolitler ve hidroksil-karboksil grupları gibi hidrofilik yapıları bünyesinde çok miktarda barındıran polimerlerdir. Dolayısıyla en yaygın kullanılan ticari SEP'ler sentetik birer polimer olan çapraz bağlı poliakrilamid (PAM), kısmen nötrleştirilmiş poli(akrilik asit) (PAA) veya bunların kopolimerleri ile üretilmektedir. Bu sentetik polimerlerin zaman içinde, özellikle çevre açısından olumsuz yan etkilerinin ortaya çıkması kaçınılmazdır. Son yıllarda sentetik polimerler yerine doğal polimerlerden hazırlanan malzemelerin kullanımının artırılması konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Ancak doğal polimer esaslı süper emicilerin mekanik özelliklerinin oldukça düşük olması, çalışmalarını daha çok doğal/sentetik polimer karışımlarından yeni ve üstün özelliklere sahip süper emici polimerlerin hazırlanmasına yöneltmiştir.

Birçok uygulamada SEP'lerin farklı şişme ortamlarındaki davranışlarının bilinmesi önemlidir. Bu amaçla, SEP'lerin saf su ve %0,9'luk tuz çözeltisindeki, denge ve dinamik koşullardaki emiciliği belirlenmektedir. Emici özelliği etkileyen faktörler; polimerik ağın nötralizasyon derecesi, çapraz bağlayıcı miktarı, monomer bileşimi, v.b., önemli yapısal özellikler ise; polimer zincirlerinin ilk ortalama molekül ağırlığı, çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı, polimerin jel fraksiyonu, jel modülü v.b. olarak tanımlanabilir. Bu temel ağ özelliklerine ek olarak, nihai kullanımdaki polimer performansının ön görülmesi için birkaç temel analiz yöntemi önerilmektedir. Bunlar, uygulanan bir yük altındaki emicilik (YAE) ve absorpsiyon hızı gibi temel performans özelliklerinin belirlendiği analizlerdir.

Bu çalışmada, galaktomannan ailesinin bir üyesi olan keçiboynuzu çekirdeği sakızı (locust bean gum, LBG) doğal polimeri ile farklı nötralizasyon derecelerindeki (DN) akrilik asit (AAc) kullanılarak yeni ve özgün süper emici polimerlerin hazırlanması amaçlanmıştır. AAc'nin nötralizasyon derecesinin, çapraz bağlayıcı madde miktarının ve ışınlama dozunun hidrojellerin su emiciliğine ve şişme davranışına etkisi saf su ve tuz çözeltilerinde incelenmiştir. Hazırlanan hidrojellerin birer süper emici olarak kullanılıp kullanılmayacağını anlamak amacıyla yük altındaki emicilikleri belirlenmiş ve ağ yapısının özellikleri (çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı, çapraz bağ yoğunluğu ve göz boyutu (mesh size)) mekanik ve reolojik yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## **2. SÜPER EMİCİLER**

Hidrojeller, yapılarında bulunan sabit çapraz bağlar sayesinde sulu sıvıları absorplama yeteneğine sahip hidrofilik polimer zincirlerinin makro moleküler ağlarıdır. Sulu ortam ile temas halindeyken hidrojeller, esasen çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak ve üç boyutlu ağ yapılarını koruyacak şekilde belli bir oranda şişerler. Hidrojeller, genellikle, oldukça fazla çapraz bağlanmış, daha az hidrofilik yapıdaki monomerlerden oluşan, dolayısıyla absorpsiyon kapasitesi SEP'lere göre nispeten düşük olan yapılardır. Buna karşılık, bir hidrojel olan süper emici polimerler, genellikle iyonik-hidrofilik monomerlerden oluşan ve düşük çapraz bağ yoğunlukları sayesinde olağanüstü miktarda su ve vücut sıvılarını absorplayabilen, absorpladığı sıvıyı yük altında kolay salmayan eşsiz malzemelerdir (Buchholz, 1998 ve Graham,1998). Birçok hidrojel için şişme ya da absorplama kapasitesi %100'den (1 g/g) az iken, SEP'ler için bu oran %1,000-100,000'lere (10–1,000 g/g) kadar ulaşabilmektedir (Zohuriaan-Mehr ve Kabiri, 2008).

Hidrojellerin ilk kez kontakt lenslerde başarılı bir şekilde kullanılmasından sonra kullanım alanları günümüzde oldukça geniş bir alana yayılmıştır (Brannon-Peppas ve Harland, 1990; Buchholz ve Peppas, 1994). Özellikle doku mühendisliği (Drury ve Mooney, 2003; Park v.d., 2005; Kim v.d., 2009) kontrollü salım ve ilaç taşıyıcı sistemler (Lee, 2002; Şen ve Yakar 2001) gibi, daha çok biyomedikal alanında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Su-emici polimerin ilk sentezi 1938'de akrilik asit (AAc) ve divinilbenzenin sulu ortamda ısıl olarak polimerizasyonu sonucu gerçekleştirilmiştir (Buchholz ve Graham, 1998). 1950'lerin sonunda ise hidrojelilerin ilk nesilleri ortaya çıkmıştır. Temel olarak şişme kapasitesi %40-50 olan, hidroksialkilmetakrilat ve türevi monomerlerden oluşan bu hidrojeliler kontakt lenslerin geliştirilmesinde kullanılmış ve göz bilimi alanında devrim yaratmıştır. İlk ticari SEP, 1960'lı yılların başında Amerika'da bir ziraat mühendisliği bölümünde (USDA) topraktaki suyun korunmasının iyileştirilmesine yönelik malzeme bulma çalışmaları ışığında geliştirilmiştir. Bu reçine, omurgası nişasta olan moleküller üzerine akrilonitril polimeri aşılması (SPAN) sonucu elde edilmiştir. İlk olarak "Super Slurper" şeklinde adlandırılan bu nişasta-akrilonitril kopolimeri, hidrolize uğradığında (HSPAN) ağırlığının 400 katına kadar sıvı absorplayabildiği görülmüştür. Yüksek maliyetli oluşu ve zayıf mekanik özellikleri, ilk yıllarda ticari başarısını engelleyen en önemli faktörler olmuştur (Buchholz ve Peppas, 1994).

SEP'lerin suyun yanı sıra kan ve idrar gibi vücut sıvılarını da absorplayabilmesi, 1978'de Japonya'da ilk tamamen sentetik bazlı SEP'lerin hijyenik pedlerde kullanılmak üzere ticari üretiminin başlamasını sağlamıştır. SEP özelliklerinin daha fazla geliştirilmesiyle 1980'de Almanya ve Fransa'da bebek bezlerinde kullanılmaya başlanmıştır. 1983'den itibaren önce Japonya'da, daha sonra diğer Asya ülkeleri, ABD ve Avrupa'da mekanik özellikleri daha yüksek SEP'ler tek kullanımlık bebek bezlerinin yük altında çok da fazla su tutamayan selüloz kısmıyla yer değiştirerek, bezlerin daha ince olmasını sağlamış (Brannon-Peppas ve Harland, 1990) ve bunun sonucunda SEP'ler, yalnızca on yılı biraz aşkın bir süre içerisinde kişisel sağlık ürünlerinde büyük bir devrim yaratmıştır. 1990'ların sonlarına gelindiğinde dünya çapında SEP üretimi artık bir milyon metrik tona ulaşmıştır ve başlıca üreticileri Chemdal, Stockhausen, Hoechst, Sumitomo, Sanyo, Colon, Nalco ve SNF Floerger'dir (Zohuriaan-Mehr ve Kabiri, 2008). Dünya çapında SEP üretimi yapan bu dev şirketlerin yıllık üretimi 2004 yılında yıllık 1,2 milyon ton, 2005 yılında yıllık 1,3 milyon tona ulaşmış, 2008 yılında önemli ölçüde artarak yıllık 1,58 milyon tona ulaşmıştır. Tablo 2.1' de başlıca SEP üreticilerinin Şubat 2008 rakamlarına göre yıllık üretim kapasiteleri verilmiştir.



**Tablo 2.1.** Başlıca SEP üreticilerinin Şubat 2008 verilerine göre yıllık üretim kapasiteleri.

Şirket	Bölge	Üretim Kapasitesi (Ton/Yıl)
Evonik Industries	A.B.D	250,000
	Avrupa	190,000
Nippon Shokubai	Japonya	250,000
	A.B.D	60,000
	Avrupa	60,000
	Çin	30,000
BASF	A.B.D	180,000
	Avrupa	140,000
	Tayland	20,000
San-Dia Polymers	Japonya	125,000
	Çin	55,000
Sumitoma Seika	Japonya	85,000
	Singapur	55,000
Kolon	Kore	70,000

Ultra ince, yüksek absorban hijyenik pedler ise emici doku (absorbent core), süper emici lif ve viskoz lif kullanılarak son dönemlerde geliştirilmiş malzemelerdir. (Das v.d, 2008). Ancak, benzerlerine oranla daha düşük emicilik ve daha yüksek maliyete sahiptirler.

SEP'lerin tek kullanımlık bebek bezleri, yetişkin alt bezleri ve hijyenik pedler gibi uygulamalardaki temel işlevi, öncelikli olarak, su ve sulu çözeltileri absorplamalarıdır. Süper emici malzemeler bu tür uygulamalarda kumaş, pamuk ve selülozik dokunun yerini almıştır. SEP'lerin diğer geleneksel absorban malzemelerin yerini alması 20 yıllık bir zaman süreci içerisinde aşamalı olarak gerçekleşmiştir. Bu değişimi ve genel olarak SEP'leri daha iyi anlamak için

geleneksel absorban malzemelerin temel özelliklerini ve SEP'lerin davranışlarını incelemek gerekir. Böylelikle, bir karşılaştırma yapılabilir.

## 2.1. Geleneksel Absorban Malzemeler

Geleneksel absorban malzemeler iki genel sınıfa ayrılabilir: lifler (fiber masses) ve süngerler (foams). Lifleri de, dokunmuş kumaş gibi düzenli yapılar ve pamuk dolgu, selüloz lif örgü ve kağıt gibi rastgele yapılar olarak alt sınıflara ayırmak mümkündür. Emici yapıları oluşturan maddeler önemli ölçüde değişkenlik gösterir ve pamuk ve ağaç liflerinden üretilen selüloz, doğal süngerler gibi doğal oluşumlu-bitkisel esaslı selülozikleri veya sentetik olarak üretilen poliakrilikleri ve poliüretanları içerebilir. Tüm geleneksel absorban malzemeler için ortak olan özellik, malzeme yapısı içerisinde boşluk ya da gözeneklerin bulunmasıdır. Bazı kağıtlardaki boşlukların ortalama büyüklüğü 0,5µm iken liflerde birkaç yüz mikrometreye ulaşmaktadır (Chatterjee, 1985). Yüksek emicilik için, yapı içerisinde boşlukların bulunmasının yanı sıra, boşlukların mutlak miktarı ve büyüklüğü oldukça önemlidir. Malzemenin gözeneklilik ya da boş hacim fraksiyonu, mevcut mutlak boşluk hacminin bir ölçüsüdür ve malzemenin yığın yoğunluğu (bulk density) ile yakından ilgilidir. Yığın yoğunluğu, malzemenin hacim ağırlıklı yoğunluğudur ve absorban malzemeyi oluşturan katı maddenin bağıl miktarına ve mutlak yoğunluğuna bağlıdır. Yaygın olarak kullanılan bazı geleneksel absorban malzemelerin su emicilikleri ve yığın yoğunlukları Tablo 2.2 'de gösterilmiştir (Buchholz ve Graham, 1998).

**Tablo 2.2.** Yaygın olarak kullanılan bazı absorban malzemelerin su emicilikleri.

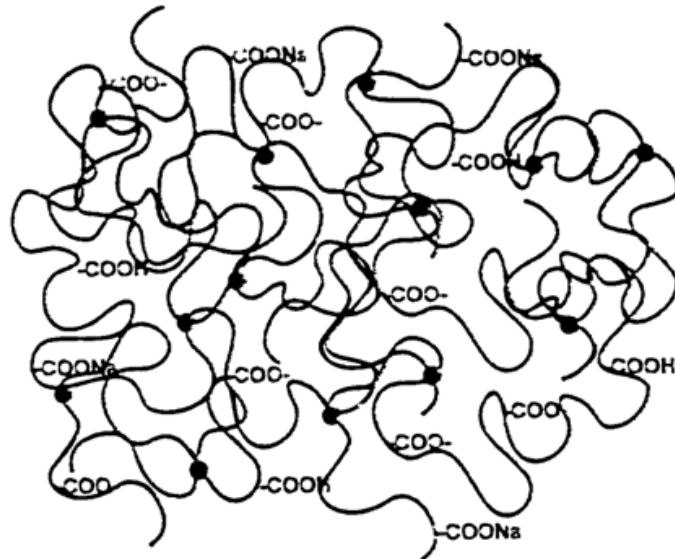
Absorban Malzeme	Yığın Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	Su Emiciliği (g/g)
Whatman No.3 filtre kağıdı	3,424	1,8
Selüloz asetat sünger	0,048	7,8
Poliüretan sünger	0,040	10,5
Pamuk yumağı	0,018	18,9

Absorban malzeme yapısı içerisindeki boşluklar emilen sıvı için depo görevi görebilir. Boşluklar malzeme boyunca birbirine bağlı yollar oluşturabilirse, emici malzeme boyunca sıvının taşınması mümkün olur. Sıvının gözenekli yapı boyunca iletimi için, birbirine bağlı yollara ek olarak sıvıya pek çok kuvvet etki etmektedir. Bunlar yerçekimi, hidrostatik basınç ve kapiler basınçtır. Kapiler basınç bunlardan en önemlisidir, çünkü sıvının kuru-emici madde içerisine taşınmasından öncelikli olarak sorumludur. Sıvı akışını sağlayan bir başka kuvvet, dışarıdan sağlanan, absorban malzemenin yüzeyleri ya da uçları arasındaki hidrostatik basınç farkıdır. Kapiler basınç sıvıyı gözenek içerisine çekerken, uygulanan bir hidrostatik basınç sıvıyı gözenek içerisine itmektir.

Özet olarak; geleneksel absorban malzemelerde emicilik gözeneklilik, gözeneklerin büyüklüğü gibi faktörlere bağlıdır ve sıvının tutulması, akış veya iletim mekanizmasıyla gerçekleşmektedir.

## 2.2. Süper Emici Polimerler

Süper emici polimerler, esnek polimer zincirlerinin çapraz bağlı ağlarıdır. En etkili su emiciler, ayrılmış, iyonik fonksiyonel gruplar taşıyan polimer ağlarıdır. Bu tip bir ağ yapısının şematik çizimi Şekil 2.1.' de gösterilmektedir.



**Şekil 2.1.** Çapraz bağlı bir polimer ağının şematik gösterimi. Noktalar, iyonik karboksilat fonksiyonel gruplarına sahip yumak halindeki polimer zincirleri arasındaki çapraz bağları temsil etmektedir.

Pamuk v.b. geleneksel absorban malzemeler için sıvının absorplanması akış veya iletim mekanizmasıyla gerçekleşirken, süper emiciler için absorpsiyon, difüzyon mekanizması aracılığıyla gerçekleşmektedir. Difüzyon, moleküllerin termal enerjisinin bir sonucu olan ve rastgele, düzensiz bir şekilde hareket ettiği moleküler bir olgudur. Sıcaklığın artırılması molekülleri daha hızlı hareket ettirir ve böylelikle difüzyon daha hızlı bir şekilde, aktivitenin daha düşük olduğu bölgelere doğru gerçekleşir. Su, başlangıçta partikül içerisindeki aktivitesi düşük olduğu için süper emici polimer partikülü içerisine doğru taşınır. Su, partikül içerisine doğru difüzlendikçe partikül hacmi artar ve süper emici polimeri oluşturan polimer zincirleri, gelen su moleküllerine yer açmak için genellikle su moleküllerinin aksi yönünde hareket eder. Polimer molekülleri su moleküllerinden çok daha büyük olduğu için hızı su moleküllerinin hızından daha düşüktür. Aynı zamanda, polimer molekülleri birbirlerine çapraz bağlarla bağlı olduğundan su içerisinde çözünmezler. Su, süper emici polimer içerisine difüzlendiğinde, zincir genişlemesinin bir sonucu olarak partikülün hacmindeki artış yüzünden polimerin sahip olduğu rastgele yapı bozulur. Bu bozulma başlangıçta çok büyük değildir, ancak partikül içerisine daha fazla su molekülü difüzlendikçe bozulma miktarı artar. Nihayetinde, polimer zincirlerinin genişlemesi sonucu oluşan kuvvet, partikül içindeki ve dışındaki su derişiminin farkından kaynaklanan kuvveti dengeler. Bu, süper emici polimerin şişme dengesine ulaşması halidir. Bu denge, partiküldeki polimer zincirlerinin birbirine nasıl bağlandığına ve polimer içerisine difüzlenen sıvının niteliğine bağlıdır.

### **2.2.1. SEP türleri**

SEP'ler, çapraz bağlı zincirler üzerinde elektriksel yük bulunup bulunmamasına göre dört gruba ayrılabilir (Zohuriaan-Mehr ve Kabiri, 2008):

1. İyonik olmayan
2. İyonik (anyonik ve katyonik)
3. Amfoterik elektrolit (hem asidik hem de bazik gruplar içeren)
4. Zwitter iyonik (her yapısal tekrarlayan biriminde hem anyonik hem de katyonik gruplar içeren)

Bu bağlamda, ticari SEP'lerin büyük çoğunluğu negatif yüklü omurgaya sahiptir, yani anyoniktir.

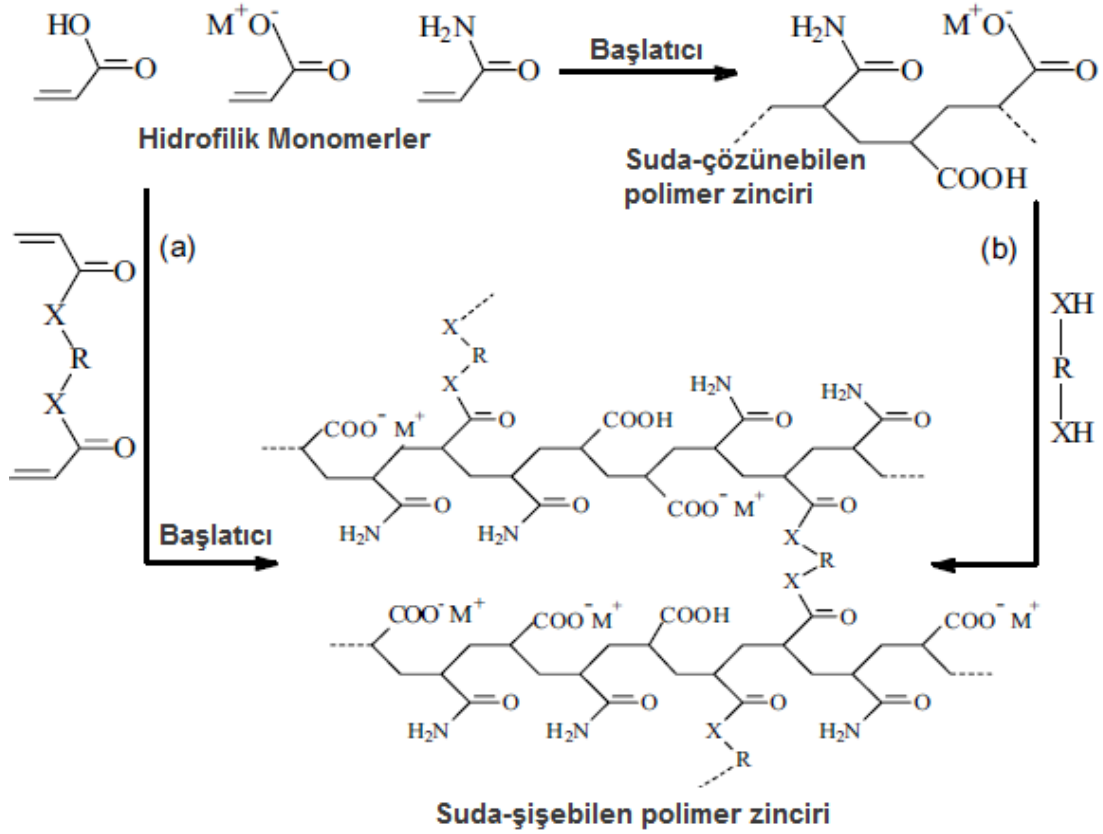
SEP'ler aynı zamanda kimyasal yapılarında kullanılan monomerik/polimerik birimlere göre de sınıflandırılır. En yaygın kullanılan SEP'ler şu şekilde sınıflandırılmaktadır (Po,1994):

- (a) Çapraz bağlı poliakrilatlar ve poliakrilamidler
- (b) Hidrolize selüloz-poliakrilonitril (PAN) ya da nişasta-PAN aşırı kopolimerleri
- (c) Maleik anhidritin çapraz bağlı kopolimerleri

Çoğu kez SEP'ler kaynaklarına göre sentetik (petrokimyasal) esaslı ve doğal esaslı olarak da sınıflandırılmaktadır. Doğal esaslı SEP'ler, polisakkarit ya da polipeptit (protein) esaslıdır ve genellikle bir miktar sentetik polimer ya da monomer eklenerek hazırlanmaktadır.

Günümüzde SEP'ler ve hidrojeller çoğunlukla fosil kaynakları kullanılarak üretilmektedir (Lechner v.d, 1996). Poli(akrilamid-ko-akrilat) ve poliakrilik asit bu tip malzemelere örnek olarak verilebilir (Kulicke ve Nottelmann, 1989). Peppas v.d. farmasötik uygulamalarda kullanılan petrokimyasal esaslı hidrojellerin (Peppas v.d., 2000), Apicella (Apicella, 1994), poli(etilen oksit) kullanılarak sentezlenen hidrojellerin derlemesini yapmışlardır. Bu ürünler yalnızca %15 oranında biyobozunabilmektedirler ve CO<sub>2</sub> bakımından nötr değildirler (yani, imha edildiğinde, fosil kaynaklarının üretilmesi sırasında kullanılan CO<sub>2</sub> miktarından daha fazlası salınır).

Yukarıda da belirtildiği gibi SEP'lerin büyük bir çoğunluğu tamamen sentetik ya da petrokimyasal kökenlidir. Akrilik monomerler, en çok da akrilik asit (AAc), AAc tuzları ve akrilamid (AAm) kullanılarak üretilmektedirler. Şekil 2.2. akrilik SEP ağlarının sentezinde kullanılan iki genel yolu göstermektedir.



**Şekil 2.2.** Akrilik bazlı bir SEP ağı hazırlamak için iki genel yol: (a) polivinilik bir çapraz bağlayıcıyla polimerizasyon, (b) suda-çözünür prepolimerin çok fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı ile çapraz bağlanması. R, genellikle CH<sub>2</sub> veya bir başka alifatik grubu, M ise, sodyum ya da potasyum katyonlarını temsil etmektedir (Omidian, vd., 2004). X=O, NH.

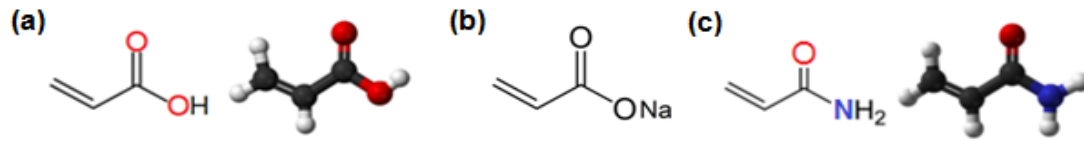
Sentetik polimerlerin yanı sıra, biyo-polimerlerin sulu çözeltileri (nişasta (Eidam vd., 1995), selüloz, pektin ve diğer hidrokolloidler) yenilenebilir, biyo-parçalanabilir ve toksikolojik olarak zararsız olmaları sebebiyle potansiyel hammadde olarak kullanılması konusunda araştırmacıların ilgisini giderek daha fazla çekmektedir. Bu malzemeler özellikle sağlık (Griebel vd., 1992), ve gıda (Reinhardt, vd., 1995) uygulamaları için oldukça uygundur.

Birçok polisakkarit türü modifiye edilmemiş halde yüksek absorpsiyon kapasitesine sahiptir, ancak bu yalnızca sıcak suda mümkün olduğu için beraberinde çözünme gibi dezavantaj getirmektedir. Ayrıca mekanik kararlılıkları düşüktür ve kristallenme (retrogradasyon) (Kramer ve Kulicke, 1991) ve sıvı bırakımı (sinerez) (Liehr ve Kulicke, 1996) gerçekleşebilmektedir. Bu hidrokolloidler elverişsiz özellikleri azaltılarak ve bunlara özel işlevsellik kazandırılarak yeni ürünler

sentezlenmekte ve endüstriyel uygulamaları hızla artmaktadır (Eggersdorfer, vd., 1993). Endüstride en yaygın kullanılan polisakkaritler; nişasta, suda çözünebilen selüloz ve galaktomannanlardır. Sodyum karboksimetil selüloz gibi selüloz bazlı, suda-şişebilen polimerler Doelker tarafından araştırılmıştır (Doelker, 1993). Segeren (Segeren v.d., 1974) ile Asalani (Asalani ve Kennedy, 1996) aljinat jellerini araştırmışlardır. Kullanımı uygun olan galaktomannanlar; siyam baklası sakızı (guar gum, GG), keçiyoynuzu çekirdeği sakızı (locust bean gum, LBG) ve bunların hidroksialkil, karboksialkil ve aminoalkil türevleridir.

### 2.2.2. Süper Emici Polimerlerin Sentez Yöntemleri

Günümüzde farklı polimerler kullanılarak endüstriyel boyutta üretilen çok çeşitli türde SEP bulunmaktadır. Bunlar çoğunlukla, ters süspansiyon polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan, az miktarda çapraz bağlanmış akrilat ve akrilik asit / akrilamid ko-polimerleri ve aşılınmış nişasta-akrilik asit / akrilamidlerdir. Polimerizasyon teknikleri Staples v.d. tarafından tanımlanmıştır (Staples, vd., 1998):



**Şekil 2.3.** SEP üretiminde en sık kullanılan monomerler (a) akrilik asit, (b) sodyum akrilat, (c) akrilamid.

#### 2.2.2.1. Yığın Polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonu, yalnızca monomer ve monomerde çözünebilen başlatıcıları içeren en basit yöntemdir. Monomer derişiminin yüksek olmasından dolayı polimerizasyon hızı ve derecesi oldukça yüksektir. Bununla birlikte, dönüşüm gerçekleştikçe viskozite önemli ölçüde artar ve polimerizasyon sırasında yüksek ısı oluşur. Bu problem, reaksiyonun daha düşük dönüşümlerde kontrolde tutulmasıyla önlenmektedir. Yığın polimerizasyonun en önemli avantajı, yüksek molekül ağırlıklı polimerin yüksek saflıkta elde edilmesidir (Staples, vd., 1998).

### **2.2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu/Çapraz-Bağlama**

İyonik monomerlerin (akrilik asit) ve/veya tuzlarının (sodyum akrilat) çok fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı varlığında serbest radikallerle başlatılan çözelti polimerizasyonu/çapraz bağlaması, SEP hazırlanmasına sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Karboksilik asit grupları, polimerizasyon basamağından önce ya da sonra kısmen nötrleştirilir. Monomerler ya da monomer/polimer karışımları suda çözülür (derişim genellikle ağırlıkça %20-40 arasındır). Reaksiyon serbest radikallerle sulu fazda gerçekleştirilir. Reaksiyon ortamında çözücünün bulunması ısının emilmesini sağlar, bu da çözelti polimerizasyonunun yığın polimerizasyonuna göre avantajlı olmasını sağlayan başlıca etmendirdir. Polimerizasyon, ısısız başlatıcılarla (persülfatlar; 2,2'-azobis(2-amidinopropan), v.b.), UV-ışınlarıyla veya redoks başlatıcı sistemleriyle (persülfat/bisülfid, persülfat/tiyosülfat, v.b.) başlatılır. Hazırlanan SEP'in reaksiyona girmeyen monomerlerin, oligomerlerin, çapraz-bağlayıcıların, başlatıcının, çözünebilir polimerin ve diğersafsızlıkların uzaklaştırılması için saf suyla yıkanması gerekir.

SEP üretimi için daha ekonomik ve daha hızlı bir teknik olması sebebiyle, çözelti polimerizasyonu üreticilerin daha çok tercih ettiğı bir yöntemdir (Staples, vd., 1998).

### **2.2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonu, monomer ya da monomer içeren çözelti damlacıklarının ve başlatıcının, monomer içeren çözeltiyle karışmayan bir sürekli faz (hidrokarbon) içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı polimerizasyon türüdür (Arshady, 1992). Polimerizasyon dağınık fazda gerçekleşir ve monomer damlacıkları birbirinden bağımsız olarak polimerleşirler. Sonuçta oluşan parçacıkların büyüklüğü genellikle 1µm'den büyüktür. Parçacık büyüklüğünün 1µm'den küçük olması durumunda polimerizasyon, emülsiyon polimerizasyonu olarak tanımlanır. Monomer çözeltisinin viskozitesi, pervane (rotor) tasarımı ve dağıtıcı maddenin türü, sonuçta oluşan parçacıkların büyüklüğünü ve biçimini etkileyen faktörlerdir.

Süspansiyon polimerizasyonu, yüksek şişme kabiliyeti ve hızlı absorpsiyon kinetiğine sahip SEP üretimi için oldukça avantajlı bir yöntemdir. Sonuçta oluşan



mikroküresel tanecikler, sürekli organik fazdan süzülerek ya da santrifüjlenerek kolaylıkla ayrılabilir. Bu parçacıklar kurutulduğunda, doğrudan, serbestçe akan SEP tozları elde edilir. Süspansiyon polimerizasyonu, SEP tozlarının doğrudan elde edilebilmesini sağlamanın yanı sıra reaksiyon sırasında açığa çıkan ısının daha kolay uzaklaştırılması, partikül yapısının ya da morfolojisinin değiştirilebilmesine daha fazla olanak sağlmasıyla çözelti polimerizasyonuna göre daha avantajlı bir tekniktir (Trijasson, vd., 1990).

#### **2.2.2.4. Radyasyon ile Polimerizasyon ve Çapraz Bağlama**

Gama ışınları ve elektron demetleri gibi çarptığı maddede yüklü partiküller ve radikaller oluşturan yüksek enerjili iyonlaştırıcı radyasyonlarla hidrojel ve SEP hazırlanması, yöntemin oldukça kullanışlı ucuz ve temiz bir yöntem olmasından dolayı tercih edilir hale gelmiştir.

Son yıllarda radyasyon teknolojisi kullanılarak farklı kimyasal yapıda sentetik, doğal ve sentetik/doğal hidrojellerin ve süper emici polimerlerin hazırlanması konusunda başta Hacettepe Üniversitesi, Radyasyon ve Polimer Bilimi Araştırma Laboratuvarları olmak üzere radyasyon teknolojisi kullanan hemen hemen her araştırma merkezinde bu konuda yapılan çalışmalar yoğunlaşarak devam etmektedir. Yapılan bu çalışmalar gerek Uluslararası Atom Enerjisi Ajansının Teknik Dokümanları şeklinde gerekse çalışmaları yapan araştırmacılar tarafından derlenerek yayınlanmıştır (IAEA-TEC-DOC-1324, 2002; IAEA-TECDOC-1422, 2004; Güven ve ark., 1999; Clough, R. L., 2001; Haji-Saeid ve ark., 2007; Makuuchii, K., 2010; Gulrez ve ark., 2011).

Hidrojellerin hazırlanması konusunda yakın zamanda yapılan çalışmalar incelendiğinde, sentetik polimerler yerine hidrokolloidlerin pasta kıvamı koşullarında (%20-30 (w/w) polimer derişimi) veya doğrudan katı halde radyasyonla çapraz bağlanma çalışmalarının ön plana çıktığı görülmektedir. Pasta kıvamı koşullarında polimer derişimi, radyasyonun doğrudan etkisi sonucu oluşan radikallerin çapraz bağlar oluşturmasını sağlayacak kadar yüksektir, aynı zamanda ortamda radyolizi sonucu  $\bullet\text{OH}$  ve diğer radikalik birimleri oluşturmaya yetecek kadar su da bulunmaktadır. Bu sayede yeni polimerleri oluşturmak üzere radikal-radikal ve radikal-polimerik radikal reaksiyonları sonucu çapraz bağlanmalar

gerçekleşir. Polimer derişiminin radikal-radikal reaksiyonlarına katkıda bulunmaya yetecek kadar yüksek olmaması durumunda bozunma gerçekleşir. Ortamda suyun bulunması makroradikallerin bir araya gelip çapraz bağlı hidrojel ağ yapısını oluşturmalarına katkı sağlar. Ayrıca suyun radyolizi sonucu oluşan serbest radikaller, polimer zincirinden H-atomu kopararak makroradikal yoğunluğunu artırır. Modifikasyonun gerçekleşebileceği derişim doğal polimerin yapısına, süstitüsyon (yer değiştirme) derecesine (SD), polimerin başlangıçtaki molekül ağırlığına v.b. etkilere bağlıdır. Örneğin, karboksimetil selülozun çapraz bağlanmasında yüksek SD etkili olduğu belirlenmiştir (Shen v.d., 2006; Wach v.d., 2003a). Benzer sonuçlar metil selüloz ve hidroksipropil selülozun (Horikawa v.d., 2004; Wach v.d., 2003), karboksimetil nişastanın (Yoshii ve Kume, 2003), akasya sakızının (gum arabic) (Katayama v.d., 2006) ve karboksimetil kitin ve kitosanın (Wasikiewicz v.d., 2006; Zhao v.d., 2003a) bu koşullarda ışınlanması sonucu da elde edilmiştir. Bu konuda yapılan araştırmalardan bir kısmı Tablo 2.3.'de özetlenmiştir.

**Tablo 2. 3.** Farklı türdeki doğal polimerlerin pasta kıvamı koşullarında ışınlanması sonucu elde edilen hidrojin en yüksek miktarı ve tavsiye edilen uygulama alanları.

Polimer	Maksimum hidrojel (%)	Önerilen Kullanım Alanı	Referans
Karboksimetil selüloz (CMC)	30 kGy'de %55	Yara bakımı	Fei v.d., 2000
	80 kGy'de %50		Wach v.d., 2001
	100 kGy'de %40		Xu v.d., 2002
	80 kGy'de %60		Yoshii v.d., 2003
Karboksimetil nişasta	10 kGy'de %70	Gıda ve kozmetik	Yoshii ve Kume, 2003
	2 kGy'de %40		Nagasawa v.d., 2004
Karboksimetil kitosan	80 kGy'de %70	Biyomedikal	Zhao v.d., 2003a
Akasya sakızı (gum arabic)	49.8 kGy'de %50-60	Gıda, kozmetik, tarım ve hijyen ürünleri	Katayama v.d., 2006

Hidrokolloidlerin katı halde ışınlanması sırasında glikosidik bağların kesilmesi ve bunun sonucunda makromoleküllerin molekül ağırlıklarının azalması durumu baskın olarak gerçekleşen reaksiyondur (Wach v.d., 2003a). Genellikle, bozunma hızları diğer kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi reaktantların derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Bununla birlikte hız, saflığa ve hidokolloidin molekül ağırlığına da bağlıdır (Makuuchi, 2010). Ancak son dönemlerde doğal polimerlerin (örn. karboksimetil selüloz, akasya sakızı, dekstran, jelatin, v.b. hidokolloidler) katı halde yüksek enerjili radyasyonla ışınlanarak hidrojellerinin elde edilmesi konusunda yeni bir yöntem önerilmiştir (Al-Assaf v.d., 2006; Al-Assaf v.d., 2007). Bu yeni yöntem, polisakkarit ve diğer benzeri malzemelerin katı halde iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak alkin gazı varlığında kontrollü modifikasyonuna imkan vermektedir. Yöntem, farklı kökenli ve farklı yapıdaki bir dizi polisakkarite ve hayvansal bağ doku kaynaklı kollajen, jelatin gibi proteinlere uygulanmıştır. Bu polimerler asetilen gazı varlığında ışınlandıklarında çapraz bağlı yapılar oluşmuştur, böylelikle molekül kütleleri ve işlevsellikleri artmıştır. Çok dallanmış yapıdaki polisakkaritlerin molekül ağırlıkları 10 kGy'lik dozlarla kadar dört kat artarken düz zincirli yapıların benzer değişimi göstermesi için 1-3 kGy'lik dozların yeterli olduğu belirlenmiştir.

Bu yöntem kullanılarak karragenanın modifikasyonu konusunda son zamanlarda yapılan çalışma herhangi bir jelleştirici ajanın olmaması halinde κ-karragenanın ışınlanmasıyla da hidrojel oluşumunun ve viskoelastiklik artışının elde edildiği kanıtlanmıştır (Gulrez v.d., 2010). Modifikasyonun elde edilmesi için gereken optimum doz aralığının 5-10 kGy olduğu, daha yüksek dozlarda jel fraksiyonunun azalmasıyla bozunma meydana geldiği belirlenmiştir. Karragenanın bu yöntemle ışınlanması sonucu yaklaşık %78 oranında hidrojel olduğu ve viskozitenin kontrol örneğine göre dört kat fazla olduğu belirlenmiştir. Yöntemin, çok geniş aralıkta ticari polisakkaritlerde de (örn. ksantan, pektin, guar sakızı, keçiyoynuzu çekirdeği sakızı) uygulanabilirliği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Phillips v.d., 2003; Phillips v.d., 2005).

LBG ve GG ile Phillips v.d (Phillips v.d., 2003; Phillips v.d., 2005) ve Lokhande ve Varadarajan (Lokhande ve Varadarajan, 1992) tarafından poliakrilonitrile GG'in radyasyonla aşılması konusunda yapılan çalışmalar hariç literatürde LBG, GG

ve TG gibi galaktomannanların tek başına veya sentetik bir monomer kullanılarak iç içe geçmiş ağ yapılı süper emici polimerlerin radyasyon teknolojisi kullanılarak hazırlanması konusunda yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Aslında galaktomannanların iyonlaştırıcı ışınlar karşısındaki davranışlarının belirlenmesi konusunda da literatürde Şen v.d. (Şen v.d., 2007b) tarafından yapılan çalışma hariç herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Şen v.d tarafından yapılan, LBG, TG ve GG galaktomannanlarının katı halde iyonlaştırıcı ışınlarla etkileşimi ve radyasyonun zincir yapısında yarattığı etkilerin incelenmesi konusundaki çalışma sonucunda, radyasyonunun galaktomannanlar üzerindeki ana etkisinin zincir kesilmesi olduğu belirlenmiştir. Işınlanmadan önce 250.000 g/mol molekül ağırlığında olan LBG polimerinin molekül ağırlığının 25 kGy'lik bir ışınlama sonunda yaklaşık 55.000 g/mol değerine düştüğü bulunmuştur. Çözelti fazında yapılan ışınlamalar için molekül ağırlığındaki bu azalmanın daha yüksek olacağı tahmin edildiği için bu çalışmada PSA/LBG hidrojellerinin hazırlanması sırasında ışınlama dozunun mümkün olduğunca düşük tutulmasına çalışılmıştır.

#### **2.2.2.5. Süper Emici Polimerlerde Çapraz Bağlama**

Modern SEP'lerde, özellikle bebek bezi ve pedlerde kullanılanlarda, iki temel türde çapraz bağlama gerçekleştirilir; yığın ve yüzey çapraz bağlama.

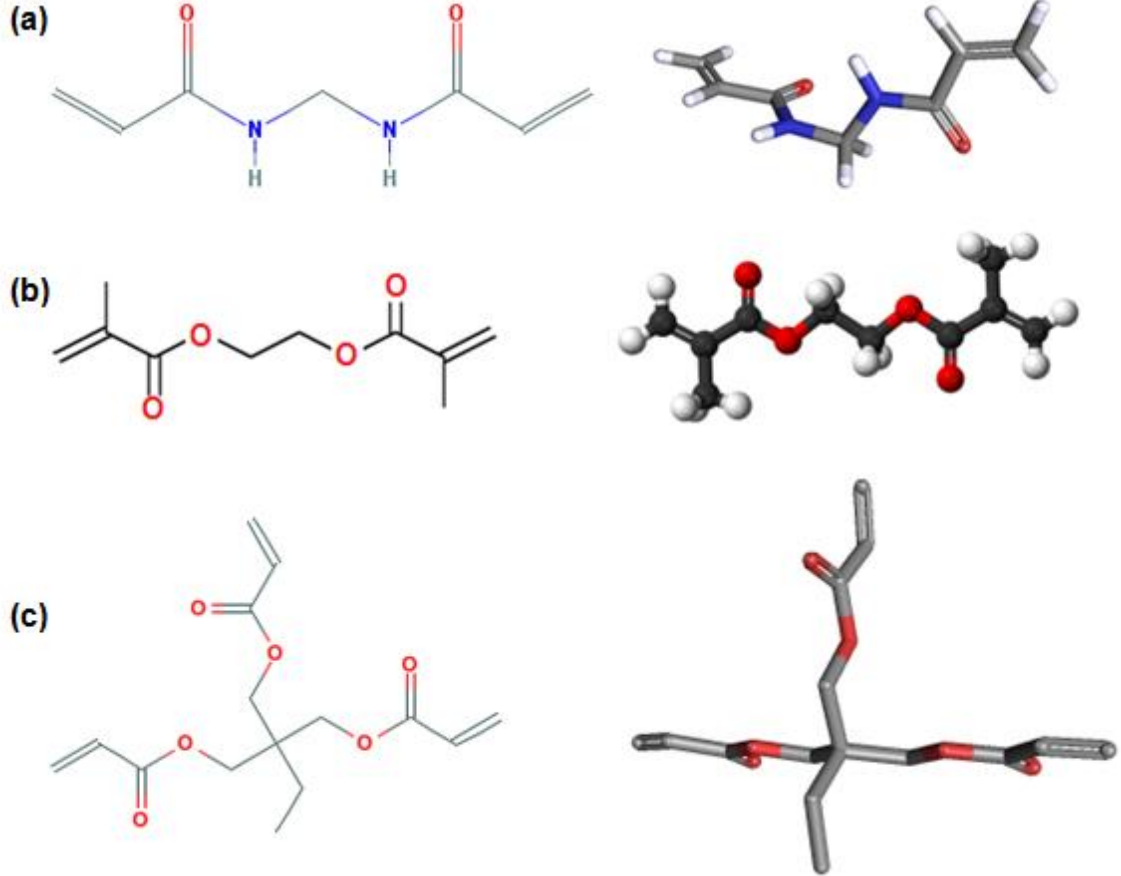
**(a) Yığın çapraz bağlama:** Bu tip bir çapraz bağlama, genellikle monomerin ve esasen bir ko-monomer olan, daha yüksek fonksiyonallığa sahip çapraz bağlayıcının bir ağ yapısı oluşturmak üzere polimerizasyonunun gerçekleştiği evrede meydana gelir. Monomerin ve çapraz bağlayıcının reaktiflik oranı oldukça önemlidir. Eğer çapraz bağlayıcının reaktiflik oranı monomerinkinden daha yüksekse, düşük monomer dönüşümlerinde reaksiyona girecektir. Diğer taraftan, eğer çapraz bağlayıcının reaktiflik oranı monomerinkinden daha düşükse, yüksek monomer dönüşümlerinde reaksiyona girecektir. Çapraz bağlanma sonrası ağ yapısına katılmayan düşük molekül ağırlıklı polimer zincirleri fazla sıvıdan kolaylıkla ekstrakte edilebilir. Çok düşük çapraz bağlanma seviyesi, yüksek su absorplama kapasitesine sahip, dayanıksız ve çok miktarda ekstrakte edilebilir ürün oluşmasına sebep olurken, çok yüksek çapraz bağlanma seviyesi, az ekstrakte edilebilir ve düşük su absorplama kapasitesine sahip ürün oluşmasına neden olduğundan, optimum çapraz bağlanma seviyesinin belirlenmesi için

çözünebilir polimer derecesinin ayarlanması oldukça önemlidir. Elde edilen SEP'in yüksek su absorplama kapasitesine sahip, dayanıklı, az miktarda ekstrakte edilebilir jel yapısında olması istenir (Staples, vd., 1998).

**(b) Yüzey Çapraz Bağlama:** Bu tip çapraz bir bağlama, polimerik jelin basınç altındaki absorpsiyonunu geliştirmek amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Yüzey çapraz bağlama reaksiyonu için yüzeyin işleme tabi tutulması gereklidir. Ağ yapısının iç kısmının düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmasıyla yüksek şişme kapasitesi elde edilirken, bu durum jelin elastik dayanıklılığını azalttığı için, bir basınç olması durumunda jelin absorpsiyon gücü zayıftır. Çünkü şişen partiküller yük altındayken kolaylıkla deforme olur ve kümelenir, böylelikle sıvının geçmesini sağlayan boşluklar kapanır ve absorpsiyon azalır. Bu sorunun çözülmesi için yüzeyin fazladan işleme tabi tutulması gerekir. Bu işlem genellikle SEP üretiminin son aşamalarında gerçekleştirilir ve SEP'in istenilen özelliklerinin düzenlenmesi için kullanılır. Bunun için en az iki fonksiyonel gruba sahip ve polimer omurgasında bulunan karboksilat gruplarıyla reaksiyona girebilecek bir çapraz bağlayıcı kullanılır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcılara örnek olarak monopropilen glikol, etilen glikol diglisidil eter veya dördü aminler verilebilir. Çapraz bağlayıcı, su ve şişme önleyici bir madde içeren çözültide çözülerek SEP yapısına dahil edilebilmektedir. Kaplanmış SEP partiküllerinin çapraz bağlama reaksiyonu genellikle polimerin daha önceden belirlenen bir süre (30-60 dakika) ısıtılmasıyla (150-200°C'de) gerçekleştirilebilmektedir. Çapraz bağlayıcı miktarı ve ısıtma süresi, SEP' e basınç altında daha iyi absorpsiyon yapabilmesi veya daha iyi sıvı akış iletimi gibi şişme özelliklerinin verilebilmesi için değiştirilebilir. Yüzeyin iyileştirilmesiyle, daha fazla çapraz bağlanmış ve daha sert bir kabuk ve daha az çapraz bağlı içyapı oluşur. Daha sert bir yüzey jelin kümelenmesini önleyerek sıvının SEP partikülleri içerisine serbestçe akabilmesini sağlar (Staples v.d., 1998).

Polimere üç boyutlu ağ yapısının kazandırılması ve SEP özelliklerinin modifikasyonu için nispeten küçük miktarlarda çapraz bağlayıcılar eklenmektedir. SEP sentezinde en çok kullanılan çapraz bağlayıcı, iki işlevli ve suda çözünebilir yapıdaki *N,N'*-metilen bisakrilamid (NMBA). Yaygın olarak kullanılan iki, üç ve dört-fonksiyonlu diğer çapraz bağlayıcılara örnek olarak sırasıyla etilenglikol

dimetakrilat (EGDMA), 1,1,1-trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) ve tetraaliloksi etan (TAOE) verilebilir. Çapraz bağlayıcılar, şişme ve mekanik özelliklerin modifikasyonuna ek olarak polimerizasyon sırasında oluşan çözünebilir polimerin miktarını da etkiler (Buchholz ve Peppas, 1994). Şekil 2.4.'de en çok kullanılan bazı çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları gösterilmektedir.



**Şekil 2.4.** En sık kullanılan bazı çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları; (a) *N,N'*-metilen bisakrilamid, (b) Etilenglikol dimetakrilat, (c) 1,1,1-trimetilolpropan triakrilat.

Bu tez kapsamında hazırlanacak SEP'lerin hem çapraz bağ yoğunluğunu değiştirmek hem de ışınlatma yapılan gama kaynağının doz hızının oldukça düşük olması nedeniyle ışınlatma süresini ve uygulanacak doz miktarını azaltmak amacıyla *N,N'*-metilen bisakrilamid (NMBA) çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Işınlatma süresinin ve dozunun azaltılmasıyla ışınlatma sırasında zincir kesilmesi reaksiyonuna uğradığı bilinen LBG'ın molekül ağırlığının hızla azalması engellenerek ağ yapısının içinde kalması ve iç içe geçmiş ağ yapısının oluşturulması da amaçlanmıştır.

### **2.2.3. SEP'lerin Kullanım Alanları ve Uygulamalı Araştırma Çalışmaları**

#### **2.2.3.1. Hijyen Alanındaki Uygulamaları**

Tüm dünya çapında üretilen SEP'lerin büyük çoğunluğu tek kullanımlık bebek bezlerinde kullanılmaktadır. Dolayısıyla araştırma çalışmalarının çoğu hijyenik alanlara odaklanmıştır. Pazar talebinin daha ince bebek bezlerine yönelik olmasıyla tek kullanımlık bebek bezleri artık daha çok SEP ve daha az pamuklu doku kullanılarak üretilmeye başlanmıştır. Bu yaklaşım, tek kullanımlık bebek bezinde bulunması gereken SEP miktarını 10 g/adet olarak sınırlandırmaktadır, bu da YAE'nin istenilen düzeyde olması için gereken en az miktardır. Şu anki teknolojiyle ulaşılabilen YAE seviyesi 35-40 g salin çözeltisi/g polimerdir, ancak çok daha ince bebek bezleri üretimi için istenen YAE 45-50 g salin çözeltisi/g polimer seviyesindedir (Buchholz ve Peppas, 1994). Emicilik parametrelerine ek olarak fazla ve arta kalan akrilik asit seviyesi 2000'lerin başında 1000 ppm'den 30 ppm'ye düşürülmüştür. Yine ekstrakte edilebilir kısım (sol içeriği) ~ %13'ten %4'e düşürülmüştür.

Son dönemlerde Das v.d. süper emici fiber ve viskoz fiber kullanarak geliştirdikleri malzemenin ultra-ince yüksek-emici hijyenik pedler için emici dolgu olarak kullanılabileceğini önermişleridir (Das vd., 2008).

#### **2.2.3.2 Tarım Alanındaki Uygulamaları**

SEP'ler tarım alanında toprağın su tutma kapasitesinin artırılması ve/veya kumlu toprakların besin maddesi alıkoyma süresinin artırılması gibi fiziksel özelliklerinin geliştirilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. SEP'ler toprak geçirgenliğini, yoğunluğunu, dokusunu ve suyun topraktan süzülmesini potansiyel olarak etkilemektedir. Hidrojeller özellikle sulama sıklığını ve toprağın sıkışma eğilimini azaltır, erozyonu önler, toprağın hava almasını ve mikrobiyal etkinliği artırır. Özellikle kurak alanlarda SEP'lerin su tutma kapasitelerini artırmak üzere kumlu topraklarda kullanımı, bitki kalitesini artırmaktadır (Bakass v.d., 2002). Hidrojeller ayrıca bazı gıda elementlerinin alımını sağlayarak ve çözünmelerini geciktirerek kontrollü salım sistemi gibi de davranmaktadırlar. Böylelikle, bitki uzun süre gübreye ulaşır ve büyüme hızı artırılmış olur (Liu v.d., 2007).

Bunun yanı sıra, SEP'ler tarım alanında tohum katkı maddeleri veya tohum zarfı şeklinde alıkoyma malzemesi olarak ya da kontrollü salım için koruyucu ajan olarak da kullanılabilir (Abd El-Rehim v.d., 2004).

Tarımda kullanılan SEP'ler genellikle akrilamid, akrilik asit ve potasyum akrilattan oluşan polielektrolit jellerdir. Bu yüzden tek değerli bir tuz varlığında çok daha az şişerler, çok değerli iyonların bulunması halinde ise bu durum daha da baskındır (Bowman v.d., 1990). Bu iyonlar toprakta doğal olarak bulunabilmekte veya gübre kullanımı ve pestisitlerle de ortama eklenebilmektedir (Liu v.d., 2007). Ancak yine de SEP'lerin salın ortamında dahi su tutma kapasiteleri 30-60 g/g (yani, %3000-6000) mertebesindedir. Poliakrilamid/poli(potasyum akrilat) esaslı SEP'lerin su emiciliğine pH, çeşitli tuz çözeltileri, v.b. çevresel faktörlerin etkisi Abd El-Rehim (Abd El-Rehim v.d., 2006) tarafından incelenmiştir.

Tarımda kullanım amaçlı SEP üretimiyle ilgili pek çok rapor bulunmaktadır. Kazanskii ve Dubrovskii (Kazanskii ve Dubrovskii, 1992) SEP sentez yöntemleri ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinin yanı sıra SEP'lerin toprağa ve bitki büyümesine olan etkilerini incelemişlerdir.

Chen v.d. yaptıkları çalışmada gama ışınları ve çapraz bağlayıcı olarak polietilenglikol (PEG) kullanılarak akrilik asit ve akrilamidin nişasta üzerine aşırı kopolimerizasyonu ile sentezlenen SEP'lerin toprak koşullandırıcı olarak kullanımını incelemişler, kumun ve toprağın su tutuculuğunun sentezlenen SEP'lerin kullanılmasıyla arttığını görmüşlerdir. Bu SEP'lerin tohumların çimlenmesine ve fidelerin büyümesine olan etkileri de incelenmiştir (Chen v.d., 2004).

Guar sakızından elde edilen SEP'lerin toprak katkı maddesi olarak kullanımını bildirilen önemli bir çalışmadır (Lokhande v.d., 1992). Son dönemde, akrilik asitin sodyum hümat mikro-tozlarının çapraz bağlama aşırı kopolimerizasyonu ile poliakrilik asit/sodyum hümat esaslı süper emici kompoziti sentezlenmiştir. Sentezlenen SEP kompozitin mısırın büyümesine olan etkisi bildirilmiştir (Chu v.d., 2006).



### 2.2.3.3. SEP'lerin Diğer Uygulamaları

Hijyenik ve tarım alanındaki uygulamalarının yanı sıra SEP'ler suni kar, eğitici/öğretici oyuncaklar, yangın söndürücü/yavaşlatıcı jeller, yiyecek/et paketleme, kriyojenik (dondurucu) jeller, v.b pek çok alanda kullanılmakta ya da potansiyel olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır (Po, 1994). Beton sağlamlaştırma (Gao v.d., 1997), elektrik endüstrisinde toprak direncinin azaltılması (Yamane v.d., 1994), pestisitlerin ve kimyasal tarım ürünlerinin kontrolü salımı (Wu v.d., 2008; Rudzinski, v.d., 2002) SEP uygulamalı diğer araştırma örnekleridir.

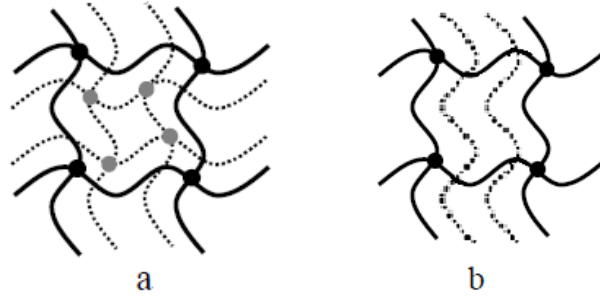
SEP'ler akıllı hidrojeller ailesinin bir üyesi olduğundan ayırma teknolojisinde, özellikle de biyo-ayırma teknolojisinde kullanım potansiyeline sahiptirler. Şişme oranlarındaki büyük değişimler sayesinde, hidrojeller proteinleri de içeren pek çok molekülün ayrılmasında sıklıkla kullanılmaktadırlar (Kim ve Park, 1998).

Tıp alanında SEP'ler ameliyat sırasında ödemin giderilmesi amacıyla kullanılabilir (Sannino, 2003).

Eczacılık alanında bir süper emici türü olan süper-gözenekli hidrojeller (SGH) (Park vd., 1999) gastrik alıkoyma uygulamalarında kullanılmaktadır. Süper-gözenekli hidrojeller büyüklükleri ne olursa olsun bir dakikadan daha kısa bir sürede denge şişme seviyesine ulaşmalarıyla SEP'lerden farklıdır. Çok hızlı şişme özelliği, kapiler kuvvet sayesinde suyun gözenekli yapı boyunca absorpsiyonu temeline dayanmaktadır. Süper-gözenekli hidrojeller, ilaçların mide veya barsakta kontrollü salımı amacıyla geliştirilmiştir. Süper-gözenekli hidrojellerin mekanik dayanımı zayıftır, ancak, Omidian, Roccaa ve Park tarafından geliştirilen ikinci-nesil SGH kompozitleri ve üçüncü-nesil SGH hibridleriyle bu durumun üstesinden gelinmiştir (Omidian v.d, 2005).

### 3. İÇ-İÇE GEÇMİŞ POLİMER AĞLARI

İç içe geçmiş polimer ağı (Interpenetrating Polymer Network, IPN), polimerik ölçekte birbirleri arasına geçmiş, ancak birbirlerine kovalent olarak bağlı olmayan iki veya daha fazla ağdan oluşan polimer türüdür. Ağ örgüsü, kimyasal bağlar kırılmadığı sürece ayrılamaz. İç içe geçmiş ağ örgüsünü oluşturan polimerlerden biri çapraz bağlı olmak yerine düz zincirli yapıda bulunursa bu tür yapılar yarı-iç içe geçmiş ağ yapısı olarak adlandırılırlar (Semi-Interpenetrating Polymer Network, S-IPN). IPN'ler moleküler ölçekte iç içe geçmezler, boyutları onlarca nanometre mertebesinde olan, çok ince bir şekilde bölünmüş fazlardan oluşurlar (Sperling, 1981).

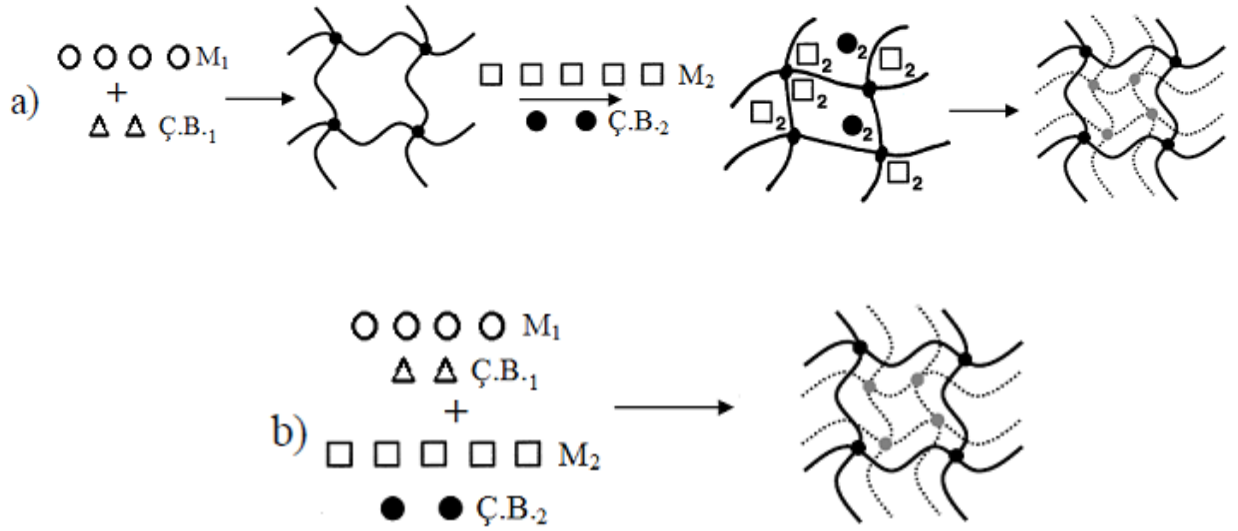


**Şekil 3.1.** IPN ve S-IPN yapılarının şematik gösterimi, (a) IPN, (b)S-IPN yapısı.

İç içe geçmiş polimer ağları pek çok farklı şekilde sentezlenebilmektedir. Bazı önemli IPN türlerinin kısaca tanımları aşağıdaki gibidir;

**a) Ardışık iç içe geçmiş ağ yapıları:** Ağ yapılı polimeri oluşturacak bileşenlerden ilki çapraz bağlı olarak sentezlenir. Diğer bileşenin monomeri, çapraz bağlayıcısı ve başlatıcısı eklenerek ilk sentezlenen ağ yapısının bu karışım içerisinde şişmesi sağlanır ve in-situ polimerleşmesi gerçekleştirilir. Bu şekilde elde edilen iç içe geçmiş ağ yapıları ardışık IPN'ler olarak adlandırılır (Şekil 3.2a).

**b) Eş zamanlı iç içe geçmiş ağ yapıları:** Ağı oluşturacak her iki bileşenin monomerleri, çapraz bağlayıcıları ve başlatıcıları eklenerek reaksiyonların aynı anda ancak ayrı ayrı (noninterfering) polimerleşmeleri sağlanır. Oluşan ağ yapıları, eş zamanlı IPN'ler olarak adlandırılır (Şekil 3.2b).



**Şekil 3.2.** IPN'ler için temel sentez yöntemleri; (a) ardışık iç içe geçmiş ağ yapıları, (b) eş zamanlı içi içe geçmiş ağ yapıları.

İç içe geçmiş polimerler ağları yapılarına göre şu şekilde sınıflandırılabilirler;

**1. Yarı-IPN (semi-IPN):** Yapıyı oluşturan bir veya daha fazla polimerin çapraz bağlı olduğu ve bir veya daha fazla polimerin ise doğrusal / dallanmış olduğu IPN'lerdir.

**2. Tam IPN:** Tüm bileşenlerin çapraz bağlı olduğu ağ yapılarıdır.

**3. Termoplastik IPN:** Fiziksel çapraz bağların (iyonik gruplar, yarı-kristal bölgeler) kimyasal çapraz bağlardan daha yoğun olduğu IPN türleridir. Bu yüzden, bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda termoplastik elastomere benzer şekilde akıcı özellik gösterirler. Kullanım sıcaklığında ise çapraz bağlıdır ve IPN davranışı gösterirler.

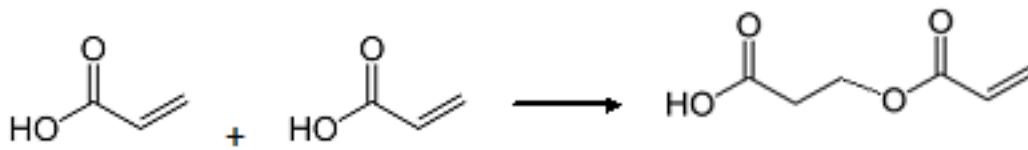
**4. Gradient IPN:** Çapraz bağ yoğunluğunun ya da bileşiminin, bir bölgeden diğerine geçildiğinde makroskopik düzeyde değişim gösterdiği yapılardır (Sperling, 1981).

#### 4. AKRİLİK ASİT

Bir önceki bölümde anlatılan süper emici polimer türleri arasında çapraz bağlı, kısmen nötrleştirilmiş poli(sodyum akrilatlar) dışında hiçbir yapının ekonomik olarak yük-kütle oranı sağlayamamasından dolayı ticari olarak kullanımı tercih edilmemektedir. Bu sebepten dolayı bu bölümde kısaca akrilik asidin yapısı akrilik asit kullanılarak sentezlenen hidrojelers konusunda bilgi verilecektir.

AAc, oda sıcaklığının biraz altında donan bir sıvıdır (D.N 14 °C). Ayrıca, AAc monomeri saklanması ve taşınması sırasında kendiliğinden polimerleşebilmektedir. AAc'in taşınması ve saklanması sırasında oluşacak serbest-radikal polimerizasyonun önlenmesi için inhibitör olarak genellikle hidrokinonun monometil eteri (MEHQ) kullanılmaktadır. Genellikle akrilik asite 200ppm kadar MEHQ eklenmektedir. MEHQ'nun etkinliği oksijen varlığında önemli ölçüde arttığından, saklanma sırasında havanın da eklenmesi tavsiye edilmektedir (Levy, 1987).

MEHQ-hava sistemi serbest-radikal polimerizasyonunu etkin bir biçimde önlerken, akrilik asit, engellenmesi ya da minimize edilmesi gereken ve radikal olmayan bir mekanizma ile yavaşça dimerleşmektedir. Akrilik asit dimerinin (DAA) minimizasyonu, çözünebilir kısım ve artan monomer gibi son ürün özelliklerine dolaylı yan etkilerinden dolayı önemlidir. Diakrilik asit ( $\beta$ -akriloksipropionik asit), Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi çok yavaş olarak Michael katılmasıyla kendiliğinden gerçekleşir (Levy, 1987).



**Şekil 4. 1.** Diakrilik asit oluşumu.

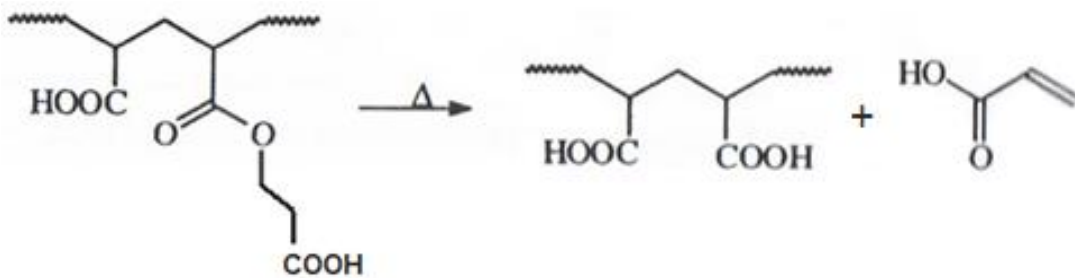
DAA oluşum hızı sıcaklık, su içeriği ve pH'ın bir fonksiyonu olduğundan, sıcaklık kontrolü ve nemin uzaklaştırılmasıyla dimer oluşumu önemli ölçüde azaltılabilir (Wampler,1988). Sıvı kromatografisi ile yapılan oda sıcaklığındaki saklama stabilite çalışmaları sonucu susuz akrilik asitteki dimer oluşum hızının 100ppm/gün olduğu belirlenmiştir. Çeşitli koşullardaki dimer oluşum hızları Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Çalışmada AAc sodyum hidroksit ile belirtilen oranlarda nötralize

edilmiş ve belirtilen sıcaklıklarda iki hafta kadar bekletilmiş, dimer derişimi kromatografik olarak belirlenmiştir (Cutié, vd., 1987).

**Tablo 4. 1.** Nötralizasyon derecesi ve sıcaklığın dimer oluşum hızına etkisi.

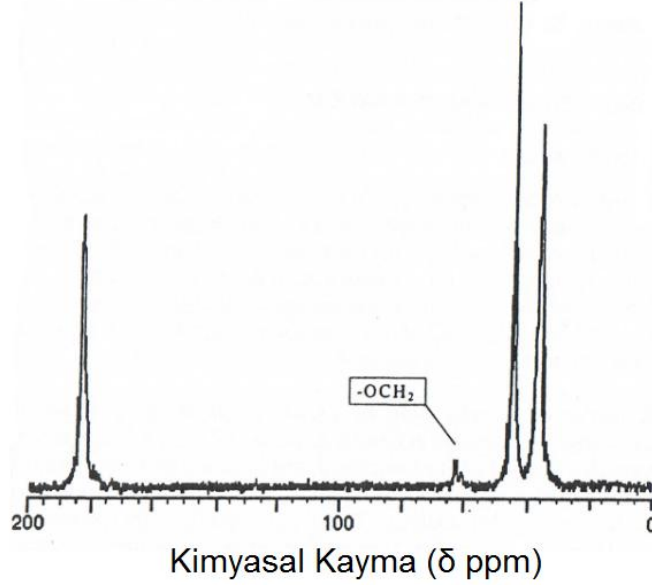
Nötralizasyon Derecesi (%)	Dimer oluşum hızı (ppm/gün)	
	23°C	40°C
0	100	Ölçülmedi
62	450	2700
80	125	770
90	31	180
100	0	0

Dimerin kalan çift bağının serbest radikal polimerizasyonu sırasında poli(akrilik asit) yapısına katılıyor olabileceği ve sonucunda Şekil 4.2’de, solda gösterilen yapının oluşabileceği düşünülmektedir. Bununla beraber, polimerin, örneğin, kurutulması sırasında ısıtılması, yapının Michael reaksiyonun tersi bir reaksiyon sonucu bozunmasına ve bunun sonucunda Şekil 4.2.’de görüldüğü gibi akrilik asidin yeniden oluşmasına sebep olacağı düşünülmektedir. Bu da arta kalan monomer miktarının artmasına sebep olacaktır.



**Şekil 4. 2.** Poli(akrilik asit) yapısına katılan DAA’in sıcaklıkla bozunması.

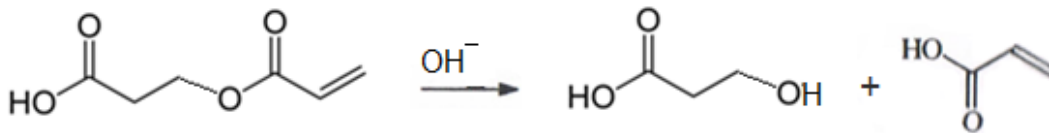
Dimerin serbest radikal polimerizasyonu sırasında polimer yapısına katıldığı ve ısıtma sonucu yapıya katılan dimerin azaldığı <sup>13</sup>C-NMR çalışmalarıyla gösterilmiştir. Şekil 4.3 de %6 mol dimerle kopolimerleşmiş poli(akrilik asit) <sup>13</sup>C-NMR spektrumunu göstermektedir.



**Şekil 4. 3.** %6 mol dimerle polimerleşen poli(akrilik asit)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Buchholz ve Graham, 1998).

Poli(akrilik asit) yapısına katılan dimerin  $-\text{OCH}_2-$  grubuna ait C rezonans piki 60-65 ppm arasında, karbonil grubuna ait olanı ise 177-180 ppm arasında gözlenmektedir. Polimerin  $125^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmasıyla dimer oranının %4'e kadar düştüğü belirlenmiştir. Isıtılma sonucu oluşan %2'lik kayıp akrilik asit monomeri olarak gözlenmiştir (Wampler,1988).

Bununla birlikte, DAA bazik ortamda hidroliz edilerek Şekil 4.4.'de görüldüğü gibi AA ve  $\beta$ -hidroksipropionik aside (HPA) ayrışabilir.  $\beta$ -hidroksipropionik asit polimerleşemediğinden SEP çözünebilir kısmı olarak kalır. Bazik ortam genellikle AAc'in NaOH ile nötralizasyonunda kullanılır. Örnek olarak, %80 oranında nötralize edilmiş bir AAc için  $23$  ve  $40^\circ\text{C}$ 'de dimerleşme hızı sırasıyla 125 ve 770ppm/gündür (Wampler,1988).

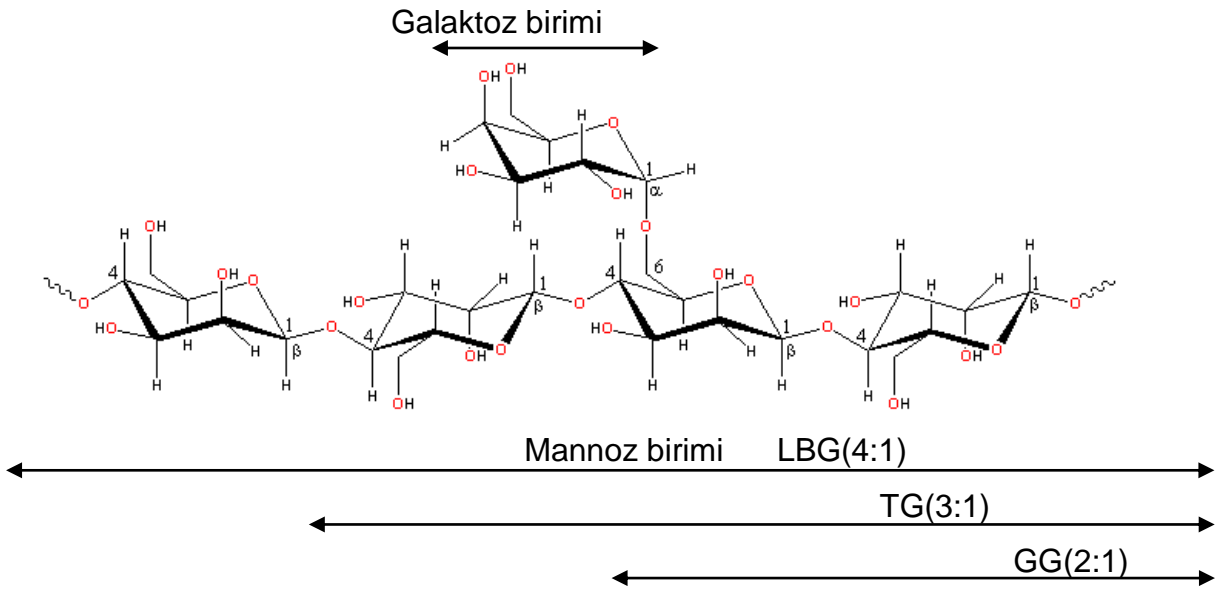


**Şekil 4. 4.** DAA'in bazik ortamda ayrışması.

Yukarıda belirtilen bu yan reaksiyonlara rağmen bugüne kadar literatürde sadece AAc ve AAc ile metakrilik asit, metakrilamid, akrilonitril, 2-hidroksietilmetakrilat, N-vinil pirolidon gibi ikinci bir monomer kullanılarak SEP'lerin hazırlanması konusunda yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır.

## 5. GALAKTOMANNANLAR

Galaktomannanlar bazı baklagillerin tohumlarındaki besidokuda bulunan polisakkaritlerdir. Kimyasal yapıları (1- 4) bağı ile bağlı  $\beta$ -D-mannopiranosil omurgaya ara ara değişen (1-6) bağı ile bağı  $\alpha$ -D-galaktopiranosillerden oluşur. Yapısal farklılıklarını mannoz/galaktoz oranı belirler. Bu oranlardaki farklılık aynı zamanda bu sakızların çözünebilirlikleri ile ilgilidir. Endüstride en çok kullanılan galaktomannanlar keçiboynuzu sakızı (LBG), siyam baklası sakızı (GG) ve tara sakızdır (TG) dır (Stephen ve Churms, 1995).



**Şekil 5. 1.** Keçiboynuzu çekirdeği sakızı ve diğer galaktomannanların kimyasal yapısı (LookChem.com).

Dört mannoz birimi başına bir galaktoz birimi içeren keçiboynuzu çekirdeği sakızı polimeri (LBG) nötral özelliğe sahiptir. LBG polimerinin kimyasal yapısı Şekil 5.1 'de verilmiştir. Üç mannoz birimi başına bir galaktoz birimi ve iki mannoz birimi başına bir galaktoz birimi içeren formları ise sırasıyla Tara Gum (TG) ve Guar Gum (GG) olarak bilinen ve gıda sanayinde sık kullanılan diğer doğal polisakkaritlerdir.

Keçiboynuzu, keçiboynuzu ağacının (carob) meyvesidir. Keçiboynuzu çekirdeği sakızı ise (locust bean gum) (LBG) keçiboynuzu meyvesinin çekirdeğinden elde edilen ve günümüzde gıda sanayi başta olmak üzere ilaç ve tekstil sanayinde kıvam arttırıcı olarak kullanılan galaktomannan tipi bir doğal polisakkarittir (Batlle ve Tous, 1997). Keçiboynuzu çekirdeğinin ağırlılığının mükemmel bir şekilde sabit

olması nedeniyle değerli madenlerin kullanılmaya başlanmasından sonra bu madenler için bir standart ölçü birimi olarak kullanılmıştır. Keçiboynuzunun Yunanca'da adı keration, İngilizce'de carob, Arapça'da ise kırattır. Elmaslar ve birçok değerli taşlar yüzyıllar boyunca keçiboynuzu tohumu ile tartılarak satılmış, bu yüzden keçiboynuzu, kırat ya da karat denilen ve 200mg'lık ölçüye karşılık gelen birime adını vermiş.

Keçiboynuzunun kullanımı ise eski mısır dönemine kadar uzanmaktadır. Yapılan incelemelerde mumyaların dış yüzeyinde keçiboynuzu sakızına rastlanmıştır. Bu tarihsel geçmişine rağmen keçiboynuzunun ticari anlamda değeri ancak 20. yüzyılın ortasında anlaşılmıştır. Bugün bu meyveden keçiboynuzu pekmezi veya şerbeti, keçiboynuzu unu ve keçiboynuzu sakızı veya zamkı ticari olarak üretilmektedir.

Keçiboynuzu günümüzde kullanım alanı çok fazla olan bir bitkidir. Gıda endüstrisinde keçiboynuzu zamkı, sakızı ve türevleri dayanıklılaştırıcı ve kabartıcı etkilerinden dolayı dondurma üretiminde; domuz eti ürünleri için (salam vb.) katkı maddesi olarak; konserve et ve balık için yoğunluğu arttırıcı katkı maddesi olarak; soslarda, jölelerde, şuruplarda, meyve konsantrelerinde dayanıklılaştırıcı olarak; pasta ve çöreklerde kullanılan keçiboynuzu zamkı ise ürünün gevşekliğini ve bayatlamasını önleyici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Kek ve bisküvilerde ise yumurtadan tasarruf sağlamak ve parçalanmadan kesilebilme ve kolayca taşınabilme özelliği kazandırmaktadır. Tekstil endüstrisinde keçiboynuzu zamkı ve türevleri pamuklu dokumalarda eşit geçirgenlik, sabit nem ve düz satih elde etmek yanında alkaliye dayanıklı ve yoğunluğu arttırıcı olarak her çeşit boyacılıkta, baskıda kalınlaştırıcı etkisi ile eşit renk dağılımı ve boyanın dokuma tarafından kolay emilmesinde kolaylık sağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Keçiboynuzu zamkı kağıt endüstrisinde, kağıdın dökülmesinde zaman ve enerji kaybının önlenmesini sağlamaktadır. Böylece kağıt hamurunun drenaj oranında artış olmakta ve daha yüksek makine hızı sağlamaktadır.

Petrol Endüstrisinde ve sondaj operasyonlarında keçiboynuzu zamkı en etkili koruyucu katkı maddesi olarak kullanılmakta ve derin tuz tabakalarının sondajında veya tuzlu suda çalışma durumlarında su kaybının ve çamur yoğunluğunun azalmasını kontrol etmektedir.



Keçiboynuzu tüm bu kullanım alanları dışında; matbaacılıkta, kozmetik sanayinde, kibrit yapımında, mobilyacılıkta, dericilikte (tabaklamada), fotoğraf filmlerinin emülsiyonunda, deterjan ve plastik sanayinde, sigara endüstrisinde (tütüne lezzet vermek için) patlayıcı madde yapımında, seramik endüstrisinde tutkal olarak ve diş macunu yapımında yoğunlaştırıcı olarak kullanılmaktadır (Tunalıoğlu, 1987 ve Ercan, 1985).

## **6. ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN AĞ YAPISININ KARAKTERİZASYONU**

Çapraz bağlı polimerlerin ağ yapısının karakterizasyonu ve elastik deformasyon konusundaki ilk teoriler Guth ve Mark (1934), Kuhn (1936) ve Flory ve Rehner, (1943) tarafından önerilmiştir. Şişmiş ağ yapılarının elastik davranışları ise daha sonra moleküler teoriler yardımıyla Erman ve Mark tarafından açıklanmıştır(1988). Bu teoriler çapraz bağlı polimerlerin ağ yapısının karakterizasyonu, çapraz bağ yoğunluğunun, çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının ve göz boyutlarının (mesh size) bulunması için halen kullanılmaya devam edilmektedir. Bu teoriler ve teorilerin sonunda yukarıda belirtilen parametrelerin hesaplanması için kullanılacak eşitlikler literatürde ayrıntılarıyla verilmesine rağmen ağ yapısının hazırlandığı koşullara bağlı olarak hangi teorinin ve bu teorinin sonunda türetilen eşitliğin kullanılacağı doğru tespit edilemediği için literatürde büyük bir bilgi karmaşasının olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle tezin bu aşamasında çapraz bağlı bir ağ yapısının karakterizasyonunda kullanılan temel yaklaşımlar, eşitlikler ve elastik deformasyon teorisinin kısa bir özetinin verilmesinin yararlı olacağı düşünülmüştür.

### **6.1. Şişme Analizleri**

Şişme testleri çapraz bağlı bir yapının kserojel mi, hidrojel mi yoksa süper emici polimer mi olduğunu belirleyen en temel deneysel teknik olmasına rağmen ağ yapısının ve çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının bulunmasında da kullanılan en temel yaklaşımdır. Katı halde hazırlanmış, nötr, lastiki elastiklik ve gauss dağılımı gösteren ağ yapılarının şişme analizleri ile çapraz bağ yoğunluğunun bulunması konusunda en eski teori Flory ve Rehner tarafından geliştirilmiştir (1943b). Brannon-Peppas ve Peppas (1991) bu teorileri geliştirerek poliakrilik asit gibi monoproitik polielektrolit bir polimerin çapraz bağlanması sonunda hazırlanan ağ yapıları için yeni teorik yaklaşımlar öne sürmüş ve farklı

pH'larda yapılan şişme testleri sonunda çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının Flory polimer-çözücü etkileşim parametresinin  $\chi$  değerinin bilinmesi durumunda denge şişme değeri kullanılarak hesaplanabileceğini kanıtlamışlardır. Güven ve Şen ise 1998 yılında yaptıkları bir çalışmada Brannon Peppas ve Peppas tarafından öne sürülen teoriyi geliştirerek poliprotik asitler için farklı pH' lardaki denge şişme değerleri yardımıyla çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının bulunabileceğini deneysel olarak kanıtlamışlardır.(Şen v.d., 1999a; Şen v.d., 1999b) Poliamfifilik jellerin çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının da sadece farklı pH lardaki şişme testleri ile bulunabileceği yine Şen ve Güven(2001) tarafından yapılan bir başka çalışmada teorik yaklaşımlarla ortaya konmuştur.

Yukarıda kısaca açıklanan çalışmalarda da belirtildiği gibi, şişme analizleri ile ister nötr isterse polielektrolit bir ağ yapısının karakterizasyonu ve çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının bulunması için mutlaka Flory polimer-çözücü etkileşim parametresi  $\chi$  değerinin bilinmesi ve özellikle polielektrolit sistemler için şişme deneylerinin farklı pH koşullarında yapılması gerekmektedir.  $\chi$  parametresinin hesaplanması ve şişme deneylerinin farklı ortamlarda gerçekleştirilmesi çalışmalarının hem uzun süre alması hem de zahmetli olması nedeniyle araştırmacılar son yıllarda lastik elastikliği teorisinin ortaya koyduğu alternatif yaklaşımları kullanarak çapraz bağ yoğunluğunu tayin etmeye başlamışlardır. Hidrojel yapıları içinde bu alternatif yaklaşımlar ile çapraz bağ yoğunluğunun incelenen ağ yapısı için çözücü- polimer etkileşim parametresine ihtiyaç duyulmadan hesaplanabileceği Hacettepe Üniversitesi, Radyasyon ve Polimer Bilimi Araştırma Laboratuvarlarında yapılan bir çok çalışma ile ortaya konmuştur (Şen v.d., 2003; Uzun v.d., 2003; Şen ve Sarı 2005; Şen v.d., 2007a; Mahmudi v.d, 2007b ). Ağ yapısının karakterizasyonunda öne çıkan bu yöntemde temel yaklaşım, ağ yapısının elastik deformasyonunu inceleyerek elastik modülüs değerinin bulunmasından geçmektedir. Bir ağ yapısının elastik modülüs değeri kullanılarak mekanik testler yardımıyla farklı jel hazırlama koşulları kullanılarak hazırlanan jellerin çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının ve çapraz bağ yoğunluğunun nasıl hesaplanacağı ayrıntılarıyla aşağıda verilmiştir.

## 6.2. Sıkıştırma Testleri

Bir ağ yapısının çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının polimerin elastik modülüs değeri kullanılarak bulunmasında sıklıkla kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir (Flory 1953).

$$G = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} \quad 6.1$$

Ancak bu eşitlik tamamen kuru yani yapısında çözücü içermeyen ağ yapılarının deformasyonu için geliştirilmiş bir eşitliktir. Çözücü ile şişirilmiş bir ağ yapısının deformasyonu sonunda elde edilen elastik modülüs değeri kullanılarak çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının bulunmasında kullanılan genel eşitlik ise aşağıda tanımlanmıştır.

$$G = \frac{\rho}{M_c} RT(v_{2m})^{1/3} \quad 6.2$$

Eşitlikte G elastik modülüsü,  $\rho$  kuru jelin yoğunluğunu, R ideal gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı,  $\overline{M}_c$  çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığını ve  $v_{2m}$  şişmiş jeldeki çapraz bağlı polimerin polimer hacim kesrini temsil etmektedir. Yapılan literatür taraması sonunda bu eşitlikleri kullanan birçok araştırmacının bu eşitliklerin türetilmesi sırasında yapılan kabulleri dikkate almadan sanki tüm ağ yapılarının karakterizasyonu için genel ifadeler olduğunu düşünerek hesaplama yaptığı ve sonuçlarını yorumladığı gözlenmiştir. Örneğin şişmiş bir polimer için 6.1 no'lu eşitliğin kullanılması doğru değildir. Aynı şekilde ağ yapısının sentezi çözücü varlığında gerçekleştiriliyorsa da 6.2 no'lu eşitliğin kullanılması doğru değildir. Ağ yapısının sentezinin çözücü varlığında gerçekleştirilmesi durumunda kullanılacak temel eşitliklerin neler olması gerektiği İnci v.d. tarafından 2001 yılında poli(isobütlen) ile yapmış oldukları çalışmada ayrıntılarıyla açıklanmasına rağmen yukarıda verilen 6.2 no' lu eşitlik halen ağ yapılarının karakterizasyonunda genel bir eşitlik olarak kullanılmaktadır.

Tez kapsamında hazırlanan tüm süper emici polimerler, monomer ve polimer karışımlarının sulu çözeltilerinin gama ışınları ile ışınlanması sonucunda hazırlanmıştır. Bu nedenle bir ağ yapısının hazırlandığı anda yapısında çözücü

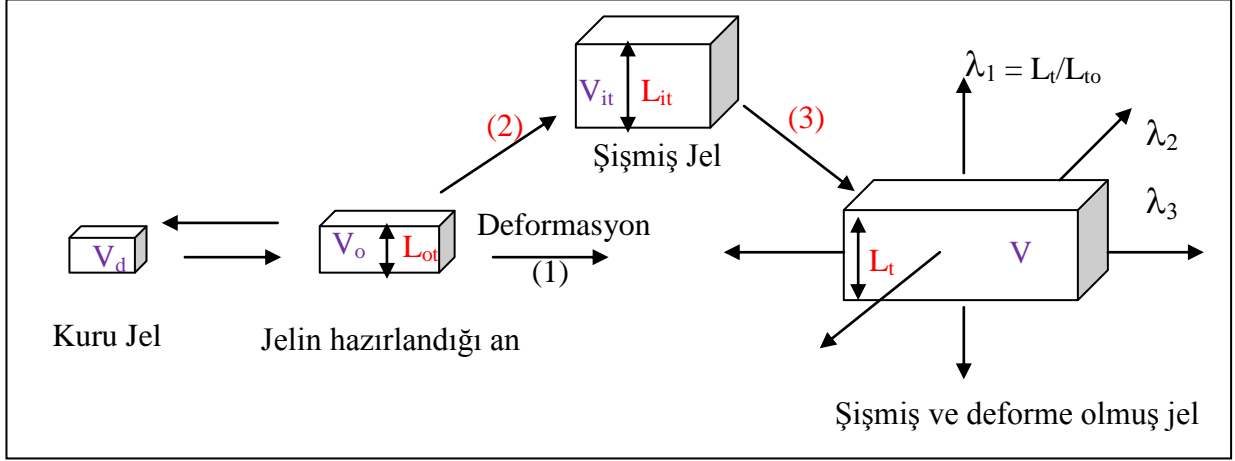
içermesi durumunda hangi eşitliklerin kullanılarak karakterize edilmesi gerektiğini daha iyi anlatabilmek amacıyla ağ yapılarının elastikliği konusundaki bazı teorik bilgilerin verilmesinin uygun olacağı düşünülmüştür.

Bir ağ yapısının deformasyonu sırasında değişim gösteren termodinamik büyüklük entropidir. Bu değişim yardımıyla serbest enerjinin değişimi hesaplanmaktadır. Entropi değişimini hesaplayabilmek için referans noktasının doğru seçilmesi gerekmektedir. Ağ yapısı için bu noktanın jelin hazırlandığı an olması gerekir. Jel'in hazırlandığı andaki hacmi  $V_o$  olsun.  $V$  ve  $V_d$  ise sırasıyla ağ yapısının elastik ölçümlerinin yapıldığı andaki ve kuru hacmini gösterebilir. Ağ yapısının  $V$  hacminin  $V_o$  hacmine eşit olması gibi bir koşul bulunmamaktadır. İki durum arasındaki sıcaklık farkından veya çözücünün varlığından dolayı hacim farklılığı olabilir.  $V_o$  ile de  $V_d$  hacminin de aynı olması beklenemez. Çözücü varlığında sentez yapıldığında, ağ yapısındaki zincirlerin kısmen gevşemesinden (relaxed state) dolayı  $V_o$  hacmi  $V_d$  hacminden daha büyüktür. Bu nedenle, aynı ağ yapısının çözücü olmadan sentezlenmesiyle çözücü varlığında sentezlenmesi durumunda zincir relaksasyonunun aynı olmasının beklenmesi de doğru değildir. Bir jelin elastik ölçümlerinin yapıldığı andaki ( $v_{2m}$ ) ve hazırlandığı andaki ( $v_{2r}$ ) hacim fraksiyonu için aşağıdaki eşitlikleri yazabiliriz.

$$v_{2m} = \frac{V_d}{V} \quad 6.3$$

$$v_{2r} = \frac{V_d}{V_o} \quad 6.4$$

Bir ağ yapısının deformasyonu üç temel deformasyon oranı ile ifade edilebilir. Bunlar  $\lambda_t = L_t/L_{ot}$  dir. Burada  $L_t$ ,  $t$  yönünde ( $t=1, 2, 3$ ) deforme olmuş ağ yapısının uzunluğudur.  $L_{ot}$  ise ağ yapısının oluşturulduğu andaki boyudur. Bu durum şematik olarak Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 6.1.** Bir ağ yapısının deformasyonunun şematik olarak gösterimi.

Ağ yapılarının elastik davranışının ortaya konması için geliştirilmiş iki temel moleküler model bulunmaktadır. Phantom ve Affine ağ yapısı modelleri olarak bilinen bu modellerin ayrıntılarının ortaya konduğu birçok yayın bulunmaktadır. Bu tezin kapsamı esas olarak bu modellerin incelenmesi olmadığı için aşağıda kullanılan eşitliklerin bazıları türetilmeden doğrudan literatürden alınarak kullanılmıştır.

Bu iki teoriye göre bir ağ yapısının deformasyonu (şişme, sıkıştırma veya germe vb.) sırasındaki elastik serbest enerjinin değişimi 6.5 no'lu eşitlik ile tanımlanabilir (Mark ve Erman, 1988; Treloar, 1975):

$$\Delta G_{el} = F\zeta kT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad 6.5$$

Burada F bir faktör olup tetra-fonksiyonel Phantom ve Affine ağ yapılarına göre sırasıyla 1/2 ve 1 olarak tanımlanmıştır.  $\zeta$  ise halkalı oluşumların (cycle rank) sayısıdır. Bu halkalı oluşumlar ağ yapısı içindeki hata noktaları olarak bilinir ve ağ yapısının genişlemesine engel olan oluşumlardır. k Boltzmann sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır. Yüksek oranda şişme gösteren yapıların Phantom ağ yapısı modeline daha fazla uyduğu görülmüştür. Çözelti varlığında yapılan çapraz bağlanma ile ağ yapısı içindeki takılmaların azaltılmasıyla da ağ yapısının daha çok Phantom modeline yaklaştığı bulunmuştur. Diğer bir uç durum olan, çapraz bağ yoğunluğunun çok düşük olduğu ve son derece uzun ve takılmış zincirlerden oluşan bir ağ yapısının olması durumunda, ağ davranışının Affine modeline

yaklaştığı ve  $F=1$  olduğu kanıtlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan AAcNa/LBG hidrojenlerinin ağ yapısı içinde yüksek molekül ağırlıklı LBG'den dolayı zincir takılmalarının olması ve çapraz bağ yoğunluğunun çok düşük olması sebebiyle ağ yapısının Affine modeline göre değerlendirilmesinin daha doğru olacağı sonucuna varılmıştır.

Yukarıda verilmiş olan 6.5 no'lu eşitlik, hazırlandıktan sonra gerilmemiş bir ağ yapısının ( $L_{ot}$ ) şiştikten sonraki gerilmesi ( $L_t$ ) sırasındaki toplam elastik serbest enerji değişimini tanımlamaktadır (Şekil 6.1, 1. no' lu yol). Ancak ağ yapılarının kayma ve sıkıştırma deneyleri gibi deformasyon çalışmaları genellikle şişmiş ağ yapısı kullanılarak (Şekil 6.1, 3. no' lu yol) incelenmektedir. Şişmiş ancak deforme edilmemiş ağ yapısının uzunluğu  $L_{it}$  olarak gösterilecek olursa bu yapının deformasyon oranı,  $\alpha$  için aşağıdaki dönüşümler yazılabilir (Mark ve Erman, 1988):

$$\alpha = \frac{L_t}{L_{it}} = \frac{L_t}{L_{ot}} \frac{L_{ot}}{L_d} \frac{L_d}{L_{id}} = \lambda \left( \frac{v_{2m}}{v_{2r}} \right) \quad 6.6$$

Bir ağ yapısının  $L_{ot}$  den  $L_{it}$  boyutlarına izotropik şişmesi sırasındaki serbest enerji değişimi (Şekil 6.1, 2. no' lu yol) 6.7 no' lu eşitlik ile verilebilir (Mark ve Erman, 1988):

$$\Delta G_{el} = F\zeta kT \left[ 3 \left( \frac{v_{2r}}{v_{2m}} \right)^{2/3} - 3 \right] \quad 6.7$$

Şişmiş bir ağ yapısının deformasyonu sırasındaki serbest enerjisinin değişimi ise 6.5 ve 6.7 no' lu eşitliklerin farkına eşittir: (Eşitlik 6.8)

$$\Delta G_{el} = F\zeta kT \left[ \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 \left( \frac{v_{2r}}{v_{2m}} \right)^{2/3} \right] \quad 6.8$$

6.6 no'lu eşitlik 6.8 no'lu eşitlikle birleştirilecek olursa Phantom ağ yapısına göre ( $F = 1/2$ ) tek yönlü bir deformasyon için ( $\alpha_1 = \alpha$  ve  $\alpha_2^2 = \alpha_3^2 = 1/\alpha$ ) 6.9 no'lu eşitlik elde edilir.

$$\Delta G_{el} = \frac{I}{2} \zeta k T \left( \frac{v_{2r}}{v_{2m}} \right)^{2/3} \left( \alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \quad 6.9$$

Deformasyon sırasında uygulanan kuvvet  $f$  ve gerçek gerilim (true stress) ( $t$ ) değeri 6.10 ve 6.11 no'lu eşitlikler kullanılarak bulunabilir (Mark ve Erman, 1988):

$$f = \partial \Delta A'_{el} / \partial L \quad 6.10$$

$$t = f / A' \quad 6.11$$

Burada  $L$  deforme olmuş uzunluk,  $A'$  ise deforme edilen kesit alanıdır. 6.10 no'lu eşitliğin türevi alınacak olursa tek yönlü gerilim için 6.12 no'lu eşitlik elde edilir:

$$t = G \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad 6.12$$

Şişmiş bir jel için elastik modülüs değeri olan  $G$  ise 6.13 no'lu eşitlikle tanımlanabilir (Mark ve Erman, 1988):

$$G = \left( \frac{\zeta k T}{V_d} \right) v_{2m}^{1/3} v_{2t}^{2/3} \quad 6.13$$

6.13 no'lu eşitlikteki  $\zeta$  değerinin ağ yapısındaki çapraz bağlar arasındaki molekül kütlesine bağlı olarak değişimi aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanmıştır (Mark ve Erman, 1988):

$$\zeta = AN = A \rho N_A / \bar{M}_c \quad 6.14$$

$\zeta$  değeri 6.13 no'lu eşitlikte yerine yazılacak olursa 6.15 eşitliği elde edilir:

$$G = A \frac{\rho}{\bar{M}_c} R T v_{2m}^{1/3} v_{2r}^{2/3} \quad 6.15$$

6.15 no'lu eşitlikte  $A$  ön faktörü Affine ağ modeline göre 1'e Phantom ağ yapısı modeline göre de  $(1 - 2/\Phi)$  değerine eşittir. Burada  $\Phi$  çapraz bağlayıcının

fonksiyonalitesini göstermektedir. Affine ağ yapısı modeline uyan ve çözücü varlığında hazırlanan bir jel yapısının elastik modülüs değeri için nihai ifade 6.16 no' lu eşitliklerdir:

$$G = \frac{\rho}{M_c} RT v_{2m}^{1/3} v_{2r}^{2/3} \quad 6.16$$

Tüm bu bilgiler ışığında çözücü varlığında hazırlanan bir ağ yapısının çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığının tek yönlü sıkıştırma deneyleri ile hesaplanması için önce jelin üzerine tek yönlü bir kuvvet uygulanarak germe-gerilme eğrilerinin elde edilmesi gerekir. Elde edilen bu eğriler değerlendirilerek hesaplanan deformasyon oranı ( $\alpha$ ) ve 6.12 no'lu eşitlik kullanılarak G elastik modülüs değeri hesaplanır. Hesaplanan bu modülüs değeri, jelin yoğunluğu, şişmiş jeldeki polimerin hacim fraksiyonu ve jelin hazırlandığı andaki hacim fraksiyonu değeri kullanılarak  $\bar{M}_c$  değeri hesaplanabilir. Mekanik testler ile elde edilen modülüs değerini (G) bir sonraki bölümde anlatılacak olan reolojik testler sonunda elde edilen modülüs değerinden ayırt etmek amacıyla bu aşamadan sonra G için  $G_M$  tanımı kullanılacaktır.

Elastik deformasyon teorisine göre çapraz bağlı bir sistemin çapraz bağ yoğunluğu ( $v_e$ ) ise 6.17 eşitliği ile tanımlanmıştır. Eşitlikten de görüldüğü gibi çapraz bağlı bir sistemin ( $v_e$ ) değeri ağ yapısının  $\bar{M}_c$  değeri ve jelin kuru yoğunluğu ( $\rho$ ) kullanılarak hesaplanabilmektedir (Mark ve Erman, 1988):

$$v_e = \frac{\rho}{M_c} \quad 6.17$$

Çapraz bağlı hidrojellerin, özellikle tıp ve farmakoloji ve adsorpsiyon uygulamalarında difüzyon karakteristiğini ortaya koymak amacıyla incelenen ağ yapısına ait parametrelerden bir diğeri de göz boyutudur (mesh size). Göz boyutu çapraz bağlanmış bir sistemde makromolekül zincirleri arasındaki mesafenin bir ölçüsüdür ve karşılıklı iki çapraz bağlanma arasındaki korelasyon uzunluğu veya mesafesi olarak ifade edilir. Çapraz bağlı sistemlerde göz boyutunun nasıl hesaplanacağı Kormeyer, ve Peppas (1981) ve Peppas ve Mikos'un (1986)



çalışmalarında ayrıntılarıyla tartışılmıştır. Çapraz bağlı bir sistemin göz boyutu aşağıda verilen 6.18 eşitliği kullanılarak bulunabilir:

$$\xi = v_{2m}^{-1/3} \left[ C_n \left( \frac{2\bar{M}_c}{M_r} \right) \right]^{1/2} \ell \quad 6.18$$

Burada  $C_n$  değeri polimerin kimyasal yapısına bağlı olarak değişen Flory karakteristik oranıdır.  $\ell$  ise karbon-karbon bağ uzunluğu (1.54 Å),  $M_r$  ise monomerik birimin molekül kütlesidir.

Bir ağ yapısının  $G_M$ ,  $\bar{M}_c$ ,  $(v_e)$  ve  $\xi$  değerleri sadece tek yönlü deformasyon deneyleriyle değil reolojik çalışmalar ile ağ yapısına uygulanan salınımlı frekans deneyleri sonunda da belirlenebilmektedir.

Reolojik çalışmalar sonunda bir ağ yapısının karakteristik özelliklerinin nasıl belirleneceği aşağıda ayrıntılarıyla açıklanmıştır.

### 6.3. Reolojik Analizler

Viskoelastik malzemelerin reolojik özelliklerinin ve ağ yapısının karakteristiğinin aydınlatılmasında kullanılan analiz yöntemlerinden birisi de dinamik reolojik testlerdir. Dinamik reolojik testlerin temeli örnek üzerine sinüzoidal bir deformasyon (strain) ( $\gamma$ ) uygulanarak gerilimin ( $\tau$ ) (stress) ölçülmesine dayanır. Uygulanan deformasyonun (strain) açısal salınım (oscillation) frekansına ( $\omega$ ) bağlılığı aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır. Burada  $\gamma_0$  deformasyon şiddetidir (Macosko, 1994).

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad 6.19$$

Uygulanan bu deformasyon ( $\gamma$ ) sonunda elde edilen gerilim ( $\tau$ ) aşağıda verilen eşitlik ile belirlenir:

$$\tau = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad 6.20$$

Bu eşitlikteki  $G'$  elastik modülüs ve  $G''$  ise viskoz modülüs değeridir. Bu iki modülüs, viskoelastik bir malzemenin katı ( $G'$ ) ve sıvı ( $G''$ ) davranışını karakterize etmektedir. Elastik modülüs değeri elastik tepkinin, ya da malzemeye uygulanan

bir deformasyon döngüsü sonunda depolanan enerjinin, viskoz modülüs ise viskoz tepkinin, ya da malzemeye uygulanan bir deformasyon döngüsü sonunda kaybedilen enerjinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle bu iki modülüs depolama modülüs (storage modulus) veya kayıp modülüs (lost modulus) olarak da tanımlanmaktadır.

Elastik modülüs viskoelastik sistemler için önemli bir büyüklük olmasına rağmen bu sistemleri karakterize eden diğer önemli bir büyüklük kayıp tanjant ( $\tan\delta(\omega)$ ) (loss tangent) değeridir.  $\delta(\omega)$ , kayma gerilimi ile kayma gerilmesi arasındaki faz açısındaki kaymayı gösterir (shift- phase angle). Kayıp tanjant değeri, kayıp enerji değerinin depolanan enerji değerine oranı olarak tanımlanır ve boyutsuz bir büyüklüktür.

$$\tan\delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad 6.21$$

Eşiklikten de anlaşılacağı gibi kayıp faktörü veya sönümlenme (damping) faktörü, viskoz ve elastik kesimin deformasyon davranışının bir oranıdır. Faz açısı  $\delta = 0^\circ$  ya da  $\tan\delta = 0$  ise malzeme tamamen elastik tepki verirken,  $\delta = 90^\circ$  ya da  $\tan\delta = \infty$  olduğunda viskoz tepki gösterir. Eğer faz açısı  $0 < \delta < 90$  aralığında ise malzeme viskoelastik malzeme olarak isimlendirilmektedir.

Viskoelastik malzemelerin reolojik özellikleri için tanımlanan diğer bir parametre de kompleks modülüs ( $G^*$ ) değeridir ve malzemenin deformasyona karşı gösterdiği dirençlerin toplamına eşittir. Burada kastedilen deformasyonlar geri kazanılabilen (elastik) ve geri kazanılamayan (viskoz) deformasyondur.  $G^*$  değeri  $G'$  ve  $G''$  bağlı olarak değişimi aşağıda verilmiştir (Ferry, 1980):

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = \frac{i\omega\eta_0}{1 + i\omega\lambda} \quad 6.22$$

Kompleks viskozite değeri ise kompleks modülüs değerinin osilasyon frekansına  $\omega$  (rad/s) oranı olarak tanımlanır ve viskoelastik malzemelerin reolojik özellikleri söz konusu olduğunda kullanılan diğer bir parametredir.

$$\eta^* = (G^* / \omega) \quad 6.23$$

Jelleşme özelliği gösteren çözeltilerin, jelleşmiş yapıların ve eriyebilen sistemlerin reolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla genellikle üç tip dinamik reolojik analiz

tercih edilmektedir. Bunlar; 1) Frekans taraması testidir. Bu test ile sabit sıcaklıkta frekansın fonksiyonu olarak  $G'$  ve  $G''$  değerinin değişimi incelenmektedir. 2) Sıcaklık taraması testidir. Bu teste ile sabit bir frekansta sıcaklık ile  $G'$  ve  $G''$  değerinin değişimi incelenir. 3) Zaman taraması testidir. Bu analizde ise sabit sıcaklıkta ve sabit salınım frekansında zamanla  $G'$  ve  $G''$  değerinin değişimi incelenir (Lopes da Silva ve Rao, 1999).

Frekans taraması analizi genellikle jelleşmiş, viskoelastik özellik gösteren yapılar için uygulanırken, sıcaklık ve zaman taraması jelleşebilen çözeltilerin sıcaklığa ve zamana bağlı olarak jelleşme kinetik analizlerinde tercih edilmektedir.

Frekans taraması testi yapılacak bir malzeme için öncelikle viskoelastik özelliklerin yani kompleks modülüs ( $G^*$ ) veya  $G'$  değerinin germe ya da deformasyon değerinin değişimi ile değişmediği bölgenin tayin (doğrusal visko-elastik bölge, DVB) edilmesi gerekmektedir. Bu analiz genellikle  $\gamma = \% 0.01 - \% 10$  deformasyon aralığında gerçekleştirilmektedir. Bu analiz sonunda belirlenen  $\gamma$  değerinde frekans taraması testi uygulanmaktadır. Frekans taraması sonunda elde edilen  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin büyüklüğü, incelenen sistemin elastik mi yoksa viskoz özellik mi gösterdiği konusunda önemli bilgiler vermektedir.  $G'$  değerinin  $G''$  değerinden daha büyük değerlere sahip olması sistemin elastik davranışının viskoz özelliğinden baskın olduğunu gösterirken, tam tersi durumda yani  $G''$  değerinin  $G'$  değerinden büyük olması durumunda viskoz özelliğinin baskın olduğunu göstermektedir.  $G' - \omega$  eğrisinin  $G'' - \omega$  eğrisi ile kesiştiği frekans değeri ise sol-jel veya viskoz-elastik özelliklerin aynı anda gözlenebildiği salınım frekansı olarak bilinmektedir.

Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle sulu ortamda çapraz bağlanmış ağ yapılarının reolojik çalışmalar sonunda bulunan elastik modülüs değerini kullanarak çapraz bağ yoğunluğunun bulunmasında genellikle 6.1 ve 6.2 no'lu eşitliklerin kullanıldığı görülmüştür (Gluck-Hirsch ve ark., 1997; Seidel ve ark., 2004). Ancak bu eşitlikler daha önce de açıklandığı gibi tamamen katı ve hazırlandığı anda yapısında çözücü içermeyen (6.1 eşitliği) ve katı halde çözücüsüz ortamda hazırlanan ve daha sonra şişirilmiş (6.2 eşitliği) ağ yapılarının karakterizasyonunda kullanılabilecek temel eşitliklerdir. Bu çalışmada olduğu gibi, su varlığında

jelleştirilmiş sistemler için reolojik çalışmalar sonunda elde edilen modülüs değeri kullanılarak aşağıda tekrar verilen 6.15 no'lu eşitliğin kullanılması gerekmektedir. Reolojik çalışmalar ile elde edilen modülüs değerini mekanik testler sonunda elde edilen modülüs değerinden ayırt etmek amacıyla bu aşamadan sonra  $G'$  için  $G_R$  tanımı kullanılacaktır.

$$G_R = A \frac{\rho}{M_c} RT(v_{2r})^{2/3}(v_{2m})^{1/3}$$

Reolojik çalışmalar sonunda belirlenen  $G_R$  değeri kullanılarak çapraz bağ yoğunluğu ve göz boyutu da daha önce tanımlanan 6.17 ve 6.18 eşitlikleri kullanılarak bulunabilir.

Bu çalışmada hazırlanan AAcNa/LBG yarı-iç içe geçmiş ağ yapılarının karakteristik özelliklerini belirten çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı, çapraz bağ yoğunluğu ve göz boyutu, tek yönlü sıkıştırma deneyleri ve reolojik çalışmalar sonunda elde edilen elastik modülüs değerleri kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmış ve her iki yöntemle elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

## 7. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 7.1. Kimyasallar

Hidrojel sentezinde kullanılan akrilik asit (AAc), Tara Gum (TG), Guar Gum (GG) Aldrich firmasından, Locust Bean Gum (Keçi boynuzu çekirdeği sakızı) (LBG) ise Sigma firmasından temin edilmiştir. Suni idrar çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan NaCl, MgSO<sub>4</sub> CaCl<sub>2</sub> Aldrich firmasından, Üre Merck firmasından temin edilmiştir. Ticari SEP olarak isimlendirilen süper emici polimer yerli bir üreticinin tek kullanımlık bebek bezlerinde kullandığı menşei bilinmeyen, akrilik asidin sodyum tuzu polimeridir.

### 7.2. Hidrojellerin Hazırlanması

Çalışmanın ilk aşamasında akrilik asit sodyum tuzu/galaktomannan yarı iç içe geçmiş ağ yapılarının hazırlanması için, keçi boynuzu çekirdeği sakızı (LBG), siyam baklası sakızı (GG) ve tara sakızının (TG) 4 ml % 2'lik sulu çözeltileri akrilik asidin sodyum hidroksit ile nötralizasyonu sonucu elde edilen 0.4 ml sodyum akrilat (AAcNa veya SA) (nötralizasyon derecesi %100) ile karıştırılmış ve bu karışıma akrilik asit ağırlığının % 4'ü oranında N,N'-metilen-bis-akrilamid (NMBA) eklenmiştir. Karışım, oda sıcaklığında ve hava atmosferinde <sup>60</sup>Co gama kaynağı ile 3 mm çapındaki plastik pipetlerde 1.44 kGy dozda ışınlanarak silindirik formdaki çapraz bağlı hidrojeller elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında akrilik asitin nötralizasyon derecesinin jellerin şişme davranışına olan etkisinin belirlenmesi amacıyla %60, %80 ve %100 oranında nötrleştirilmiş akrilik asit (0,4ml), keçi boynuzu çekirdeği sakızının 4 ml % 2'lik sulu çözeltisiyle karıştırılmış ve yine monomer ağırlığının % 4'ü oranında NMBA eklenerek <sup>60</sup>Co gama kaynağı ile 3 mm çapındaki pipetlerde 1.44 kGy dozda ışınlanmış ve hidrojeller benzer şekilde elde edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında akrilik asitin nötralizasyon derecesinin etkisini daha ayrıntılı incelemek, çapraz bağlayıcı oranının ve doz miktarının etkisini belirlemek amacıyla % 50, % 60, % 80, % 90 ve % 100 oranında nötrleştirilmiş akrilik asit (0,4ml) keçi boynuzu çekirdeği sakızının 4 ml % 2'lik sulu çözeltisiyle karıştırılmış ve AAcNa ağırlığının % 2'si ve % 4'ü oranında NMBA eklenerek <sup>60</sup>Co

gama kaynağı ile 5 ml'lik enjektörler içerisinde 0,72 kGy ve 1,44 kGy dozlarda ışınlanarak silindirik formdaki çapraz bağlı hidrojel elde edilmiştir.

Üç ayrı seri altında hazırlanan hidrojel sistemlerini birbirinden ayırt edebilmek ve jelin hazırlandığı koşulları daha kolay takip edebilmek amacıyla jellerin adlandırılması için AAcNa/LBG-3-50-2-0.72 vb. kodlama sistemi kullanılmıştır. Burada AAcNa/LBG'dan sonra verilen ilk rakam (1, 2, 3) hidrojel sisteminin kaçınca seri altında hazırlandığını göstermektedir. 50, 60 gibi ikinci rakamlar jelin hazırlanması sırasında kullanılan AAC'in nötralizasyon derecesidir (ND). 2, 4 gibi üçüncü rakam jelin hazırlanması sırasında kullanılan NMBA çapraz bağlayıcının oranıdır. 0.72, 1.44 gibi son rakam grubu ise hidrojin hazırlanması için kGy cinsinden yapılan ışınlama dozunu göstermektedir. Buna göre, AAcNa/LBG-3-50-2-0.72 şeklinde isimlendirilmiş bir jel sisteminin, akrilik asit sodyum tuzu ve LBG polimeri kullanılarak 3. seride yapılan çalışmalar sonunda, % 50 ND' ne sahip AAC ve % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda yapılan ışınlama sonunda hazırlanmış bir jel olduğu ifade edilmektedir.

### 7.3. Sol-Jel Analizleri

Monomer/polimer-jel dönüşüm oranının hesaplanması için kurutulan polimerler 3 - 4 gün süreyle oda sıcaklığındaki saf suyla yıkanarak polimerleşmemiş monomer ve çözünen kısımlar yapıdan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra çözünmüş kısım ve jel kısımlarının oranı tayin edilerek jelleşme yüzdesi hesaplanmıştır. Hidrojellerin % jelleşme değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Jelleşme} = (W_2/W_1) \times 100$$

Bu eşitlikte  $W_2$  yıkanıp kurutulan jelin ağırlığını,  $W_1$  ise jelin yıkanmadan önceki kuru ağırlığını temsil etmektedir.

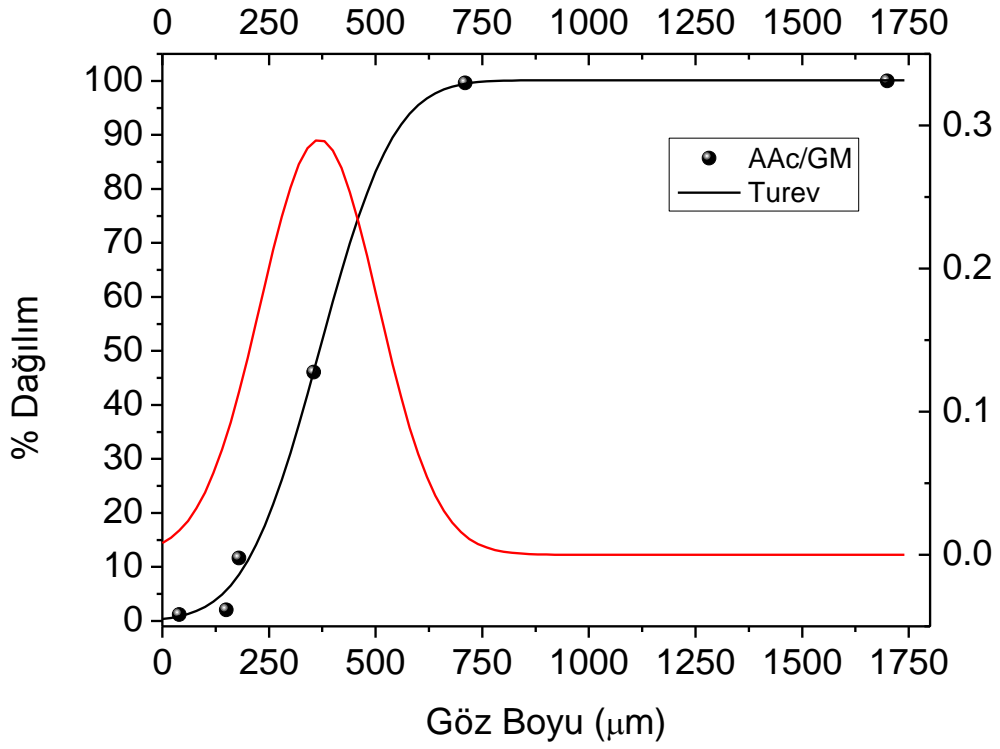
### 7.4. Tane Boyu Dağılımının Belirlenmesi

Tez kapsamında mekanik testler hariç tüm şişme deneylerinde kahve öğütücüsü kullanılarak öğütülmüş jeller kullanılmıştır. Öğütülmüş jellerin boy dağılımları 1710, 710, 355, 180, 150, 40 ve 20  $\mu\text{m}$  göz(mesh) boyuna sahip elekler kullanılarak fraksiyonlarına ayrılmıştır. Hazırlanan jel partiküllerinin bu göz boyutundaki eleklerin üzerinde toplanan madde miktarına göre % dağılımları Tablo 1 de

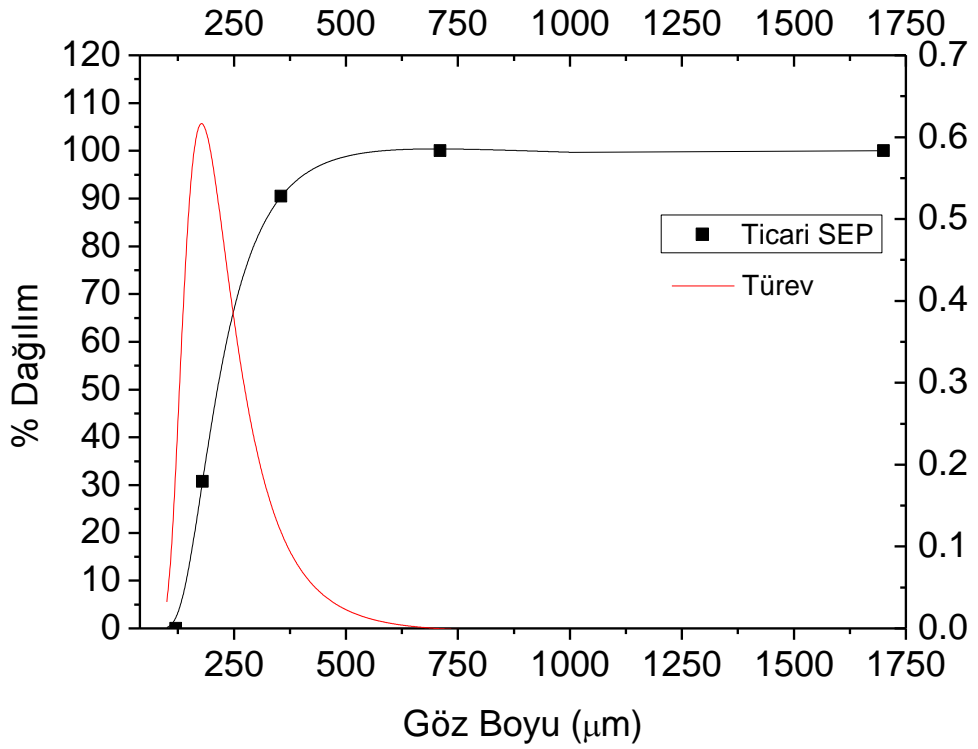
verilmiştir. Çalışmanın ileriki aşamalarında kullanılacak olan ticari SEP için de boy dağılımı analizleri yapılmıştır. % oranlar kullanılarak hazırlanan jeller ve ticari SEP için kümülatif boy dağılım eğrileri Şekil 7.1 de verilmiştir. Çalışmada hazırlanan jeller ticari SEP'lerden biraz daha geniş tane boyu dağılımına sahiptir. Öğütülen AAcNa/galaktomannan (AAcNa/GM) jellerinin boy dağılımının ağırlıklı olarak 710-180 µm aralığında, ticari SEP'lerin ise 355-180 µm aralığında olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 7.1.** Elek analizine göre tane boyutlarının dağılımı.

Elek boyutları (µm)	Elek üzerinde toplanan jel (%)	
	AAcNa/Galaktomannan jeli	Ticari SEP
1710	0.4	-
710	53.6	9.5
355	34.5	59.7
180	9.5	30.8
150	0.9	-
40	1.2	



**Şekil 7.1.** AAcNa/GM hidrojellerinin kümülatif ve diferansiyel boy dağılım eğrisi.

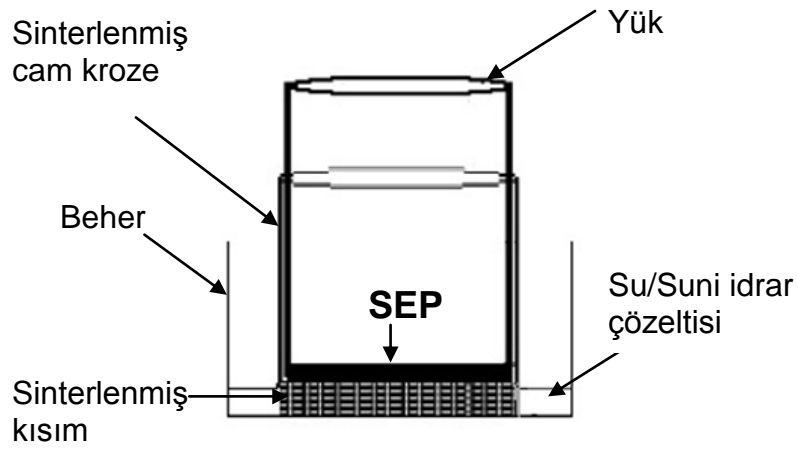


**Şekil 7.2.** Ticari SEP örneğinin kümülatif ve diferansiyel boy dağılım eğrisi.



## 7.5. Yük Altındaki Emiciliğin (YAE) Belirlenmesi

Hazırlanan hidrojellerin yük altındaki emiciliğinin incelenmesi sırasında öğütülmüş jeller kullanılmıştır. Makro-gözenekli Gooch krozesi beher içerisine yerleştirilmiş ve öğütülmüş kuru SEP örneği ( $0,9 \pm 0,01g$ ) gözenekli sinterlenmiş cam kroze (Gooch krozesi G4) içine homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Kuru SEP parçacıklarına istenilen yükün ( $0,21g/cm^2$  (0.3 psi) -  $0,42g/cm^2$  (0.6psi)) uygulanması için gooch krozesi içerisinde rahatlıkla hareket edebilen katı, silindirik ağırlıklar kullanılmıştır (Qin, 1995).



**Şekil 7.3.** Yük altında emicilik (YAE) düzeneği.

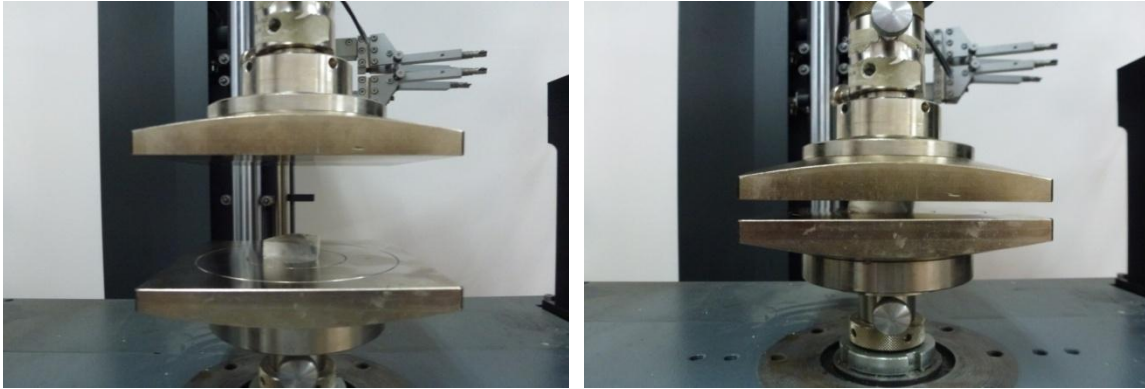
Daha sonra saf su veya suni idrar çözeltisi (8g NaCl + 1g MgSO<sub>4</sub> + 20g üre + 0.6g CaCl<sub>2</sub> / 1000 mL su) SEP parçacıklarının seviyesinde olacak şekilde petri kabına eklenmiş ve 25 °C ve 37 °C'da, periyodik aralıklarla şişmiş jeller tartılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla YAE hesaplanmıştır (Zhang v.d., 2010).

$$YAE (\%) = ((W_2 - W_1) / W_1) \times 100$$

Burada  $W_1$  ve  $W_2$  sırasıyla kuru ve şişmiş jelin ağırlığıdır.

## 7.6 Mekanik Testler

Hazırlanan hidrojellerin ağ yapılarını karakterize etmek ve çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığını ( $\overline{M}_c$ ) belirlemek amacıyla Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı kullanılmış ve 1 kN'luk kuvvet hücresi ile tek eksenli sıkıştırma testleri uygulanmıştır. Sıkıştırma testleri 5 mm/s sıkıştırma hızı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, biri sabit diğeri hareketli olan ve dikey yönde hareket eden paralel iki plakadan oluşan, (Şekil 7.4) hidrojel üzerine uygulanan kuvveti ve hidrojinin boyut değişimini ölçen bir mekanik test cihazıdır. Sıkıştırma testleri silindirik şekilde, denge şişme değerine ulaşmış örneklerle gerçekleştirilmiştir. Örneklerin yükseklikleri ve çapları bir kumpas yardımıyla ölçülmüştür. Buna göre örnek yükseklikleri yaklaşık 15 mm, çapları 40 mm'dir. Deney sonuçları en az üç ölçümün ortalaması alınarak oluşturulmuştur.



**Şekil 7.4.** Hidrojellerin plakalar arasında tek yönlü sıkıştırması sırasındaki görüntüsü.

## 7.7. Reolojik Analizler

Reolojik ölçümler Thermo-Haake (MARS)(Modular Advanced Rheometer System) reometre cihazı ve 20 mm' lik paralel plakalar kullanılarak 25 °C'de, öğütülmüş ve denge şişme seviyesine ulaşmış jellerle gerçekleştirilmiştir. Jellerle önce sabit salınım frekansında ( $\omega_0 = 1$  Hz) ve % 0.01–1 deformasyon aralığında gerinim taraması testi yapılmıştır. Bu test depolama modülü veya elastik modülüs'ün ( $G'$ ) gerinim genliğinden (strain amplitude) bağımsız olduğu genellikle doğrusal viskoelastik bölge (DVB) olarak isimlendirilen kusursuz elastik davranışın gözlemlendiği bölgenin belirlenmesi için uygulanmıştır (Ferry, 1980). Hazırlanan her jel sistemi için bu şekilde deformasyon oranı ( $\gamma$ ) belirlendikten sonra  $\omega_0 = 0.01 - 1$

Hz aralığında frekans taraması yapılmıştır. Bu test sonunda jellerin elastik modülüs ( $G'$ ) ve viskoz modülüs  $G''$  değerinin salınım frekansı ile değişimi tespit edilmiştir. Reolojik çalışmalar sonunda elde edilen elastik modülüs değeri kullanılarak, hazırlanan SEP'lerin çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_c$ ), çapraz bağ yoğunluğu ( $\nu_e$ ) ve göz boyutu  $\xi$  belirlenmiştir.

## 8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 8.1. Ön Çalışmalar ve Birinci Seri Hidrojeller

Daha önce de belirtildiği gibi bu çalışmanın temel amacı, akrilik asit'in sodyum tuzu monomeri ve galaktomannan tipi bir doğal polimer kullanılarak yarı-iç içe geçmiş ağ yapılarının iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak hazırlanıp hazırlanamayacağını tespit edilmesi, hazırlanabiliyorsa hidrojel özelliği göstermesi beklenen bu jellerin bir süper emici polimer şeklinde elde edilmesi için en uygun galaktomannanın hangisi olduğunun, optimum polimerizasyon ve çapraz bağlanma koşullarının neler olduğunun belirlenmesidir. Günlük hayatımızda kalınlaştırıcı veya kıvam arttırıcı olarak farklı galaktomannanlar kullanılmaktadır. Bunların içinde en sık kullanılanları keçiyoynuzu çekirdeği sakızı (LBG), siyam baklası sakızı (GG) ve tara sakızdır (TG). Bu nedenle ön çalışmalara bu üç doğal polimer kullanılarak başlanmıştır. LBG, GG ve TG'in 4 ml % 2'lik sulu çözeltisi, akrilik asidin sodyum hidroksit ile nötralizasyonu sonucu elde edilen 0.4 ml sodyum akrilat (nötralizasyon derecesi %100) ile karıştırılmış ve bu karışıma akrilik asit ağırlığının % 4'ü oranında N,N'-metilen-bis-akrilamid (NMBA) eklenmiştir. 4 ml lik karışımdaki AAcNa, LBG ve NMBA miktarları dikkate alındığında karışımdaki AAc'nin ağırlıkça yüzdesi 81.3, LBG'in ağırlıkça yüzdesi 15.5 ve NMBA'in yüzdesi 3,2 dir.

Hazırlanan bu karışımlar oda sıcaklığında ve hava atmosferinde <sup>60</sup>Co gama kaynağı ile 3 mm çapındaki plastik pipetlerde 1.44 kGy dozda ışınlanmış ışınlamaların sonunda başlangıçta akışkan olan çözeltinin katı forma dönüştüğü yani polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiği görülmüştür. Hazırlanan polimerin ağ yapısında olup olmadığının incelenmesi amacıyla sol-jel analizleri yapılmış ve monomer + polimer den çapraz bağlı yapıya olan dönüşüm (% jelleşme) değerleri hesaplanmıştır. % jelleşme değerleri Tablo 8.1'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi AAcNa' dan sonra en yüksek jelleşme oranı AAcNa/LBG sisteminde elde edilmiştir.

**Tablo 8.1.** AAcNa ve AAcNa/galaktomannan çözeltilerinin % jelleşme değerleri.

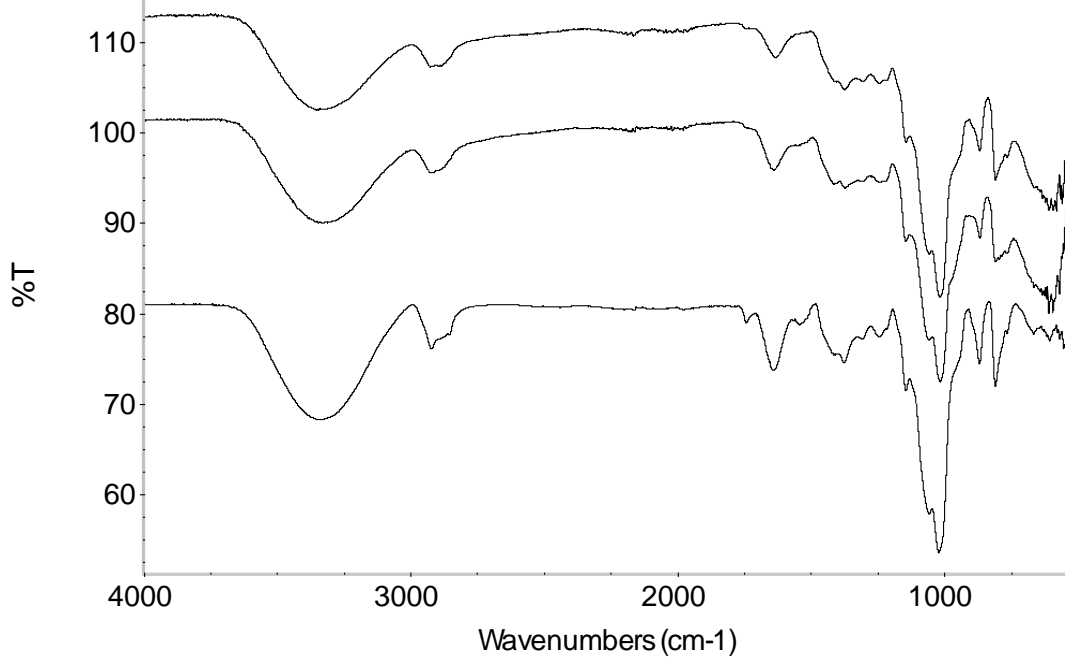
% Jelleşme			
P(AAcNa)	AAcNa/TG	AAcNa/LBG	AAcNa/GG
87	72	80	68

Sol-jel analizleri sonunda akrilik asit sodyum tuzu/galaktomannan karışımlarından çapraz bağlanmış ağ yapılarının hazırlanabileceği anlaşılmıştır. Ancak gama ışınları ile ışınlanması sırasında bozunmaya uğradığı bilinen LBG'in molekül ağırlığının azalmasından dolayı sol-gel analizleri sırasında ağ yapısından kurtularak çözelti ortamına geçip geçmediğini, ağ yapısı içerisinde yer alıp almadığını kontrol etmek amacıyla jellerin FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 8.1.'de saf LBG, TG ve GG'ın, Şekil 8.2.'de ise P(AAcNa), AAcNa/TG, AAcNa/GG ve AAc/LBG hidrojellerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. İleriki aşamalarda kullanılacak olan Ticari SEP'in FT-IR spektrumu da Şekil 8. 2.'de verilmiştir.

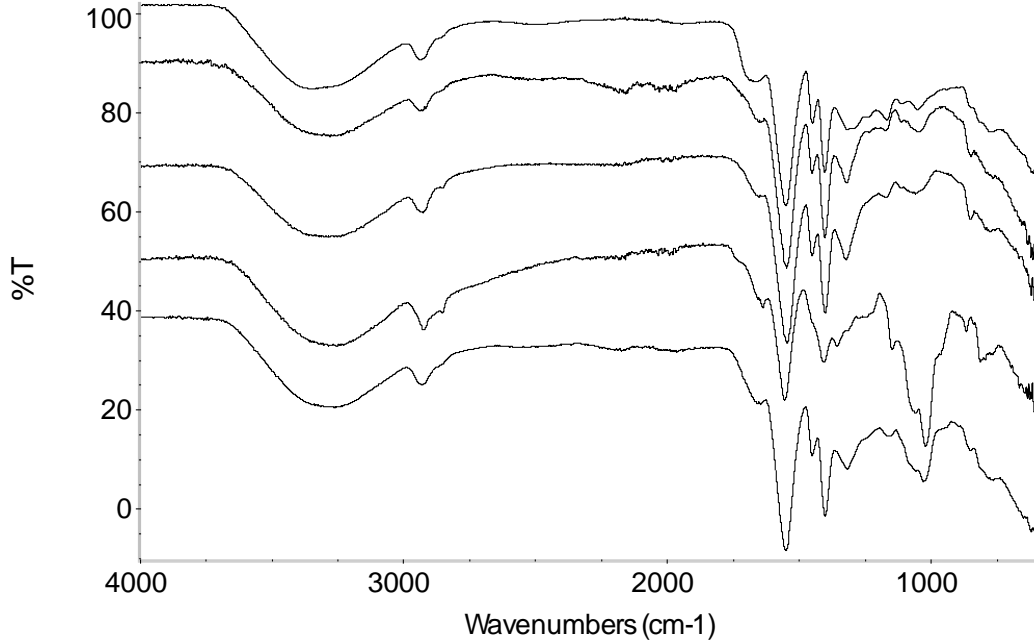
Aynı kimyasal yapıya ancak farklı galaktoz/mannoz (G/M) oranına sahip olan galaktomannanlar da  $3433\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bant O–H,  $2924\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bant ise  $\text{CH}_2$  grubundaki C–H 'in gerilme titreşimidir.  $1645$  ve  $1747\text{ cm}^{-1}$  deki bantlar ise galaktoz ve mannoz gruplarının halka gerilmesine aittir.  $1350 - 1450\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki bant ise  $\text{CH}_2$  ve COH gruplarının simetrik deformasyonuna ait bantlardır. Primer alkol  $-\text{CH}_2\text{OH}$  için gerilme  $1063\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.  $1021\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen en şiddetli bant glikosidik oksijene bağlı ikinci karbona ( $-\text{C}_2-\text{C}_1-(\text{O})$ ) bağlı  $\text{C}_2-\text{O}-(\text{H})$  grubunun titreşim bandıdır (Socrales, 1994).

Şekil 8.2.'de P(AAcNa) hidrojeline ait spektrumda  $1550\text{ cm}^{-1}$ , de gözlenen bant,  $\text{COO}^-$  grubundaki C=O'nun asimetric titreşim bandıdır.  $1700\text{ cm}^{-1}$ , de gözlenen pik ise asit formundaki C=O bandının titreşimine ait bantdır.  $2930\text{ cm}^{-1}$  deki bant metilen gruplarındaki C-H gerilme bandı,  $1319\text{ cm}^{-1}$  deki bant C-O gerilmesine ait titreşim bandı,  $850\text{ cm}^{-1}$  deki çok zayıf bant ise  $-\text{CH}_2-$  gruplarının kırılma titreşimine ait banttir.  $1452\text{ cm}^{-1}$  deki bant ise  $\text{CH}_2$  gerilmesine ait bantlardır.  $3279$  da gözlenen bant ise  $-\text{OH}$  gruplarının titreşim bandıdır (Socrales, 1994). LBG da  $1021\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen şiddetli bandın ve P(AAcNa)'ya ait karakteristik piklerin

AAcNa/LBG jelinin FT-IR spektrumunda gözlenmesi bu iki polimerin de ağ yapısı içinde yer aldığını kanıtlamaktadır.



**Şekil 8.1.** Yukarıdan aşağıya doğru, TG, GG ve LBG'in FT-IR spektrumu.



**Şekil 8.2.** Yukarıdan aşağıya doğru, P(AAcNa) hidrojelinin, Ticari SEP in AAcNa/TG, AAcNa/GG ve AAcNa/LBG hidrojellerinin FT-IR spektrumları.

GG'a ait piklerin AAcNa/GG jelinin FT-IR spektrumunda ve TG'a ait piklerin çok düşük şiddete de olsa AAcNa/TG jellerinin spektrumunda gözlenmesi her üç karışım için de yarı iç-içe geçmiş ağ yapılarının gama radyasyonu kullanılarak 1.44 kGy dozda yapılan ışınlamalar ile hazırlanabileceğini göstermiştir. Ticari SEP'in FT-IR spektrumu ise hazırlanan P(AAcNa) spektrumu ile bire bir örtüşmektedir. Ayrıca Hummell FT-IR Kütüphanesi kullanılarak yapılan tarama sonunda yapının akrilik asidin sodyum tuzu veya diğer adıyla poli(sodyum akrilat) olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan jellerin AAcNa ve doğal polimer açısından kompozisyonunun ne olduğuna çalışmanın yapılacağı sistemin belirlenmesinden sonra yapılmasına karar verilmiştir.

Bu aşamadan sonra hazırlanan jel sistemlerinin hidrojel veya süper emici olarak kullanılıp kullanılmayacağını anlamak amacıyla toz haline getirilen jellerin 25°C ve 37°C' deki şişme davranışları ve yük altında emicilikleri (YAE) şişme kinetiği çalışmaları yapılarak belirlenmiştir.

AAcNa hidrojellerinin saf suda, 25 °C ve 37 °C' da yapılan şişme kinetiği eğrileri Şekil 8.3'de, aynı koşullardaki AAcNa/galaktomannan jelleri için şişme kinetiği eğrileri ise Şekil 8.4 - 8.6'da verilmiştir. AAcNa jelleri için denge şişme değeri, üzerine bir yük uygulanmadığı (serbest emicilik kapasitesi) durumda % 2000-2500 arasında iken, AAcNa/LBG örneği için bu değer yaklaşık olarak %14000, AAcNa/GG örneği için yaklaşık %12000 ve AAcNa/TG örneği için yaklaşık % 9000 olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar yapıya doğal polimerin eklenmesiyle şişme kapasitesinin önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Bu artış doğal polimerin hidrofilik karakterinden ve/veya LBG polimerinin AAc monomeri için bir seyreltici görevi görmesinden ve ışınlama sırasındaki radikal-radikal birleşme olasılığının, dolayısıyla çapraz bağlanma reaksiyonlarının azaltmasından kaynaklanabilir. Daha önce Şen vd. (2007a) tarafından yapılan bir çalışmada 20000 molekül ağırlığında PEO polimerinin polimerizasyon ortamına eklenmesiyle dimetilaminoetil metakrilat'ın çapraz bağlanma reaksiyonlarının azaldığı ve PEO'in seyreltici etkisi nedeniyle gözenek oluşumunu önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir. AAcNa ve AAcNa/galaktomannan kullanılarak hazırlanan hidrojellerin 25 °C ve 37 °C'da saf sudaki YAE çalışmaları sonucunda elde edilen maksimum % şişme değerleri, bar grafikleri olarak Şekil 8.7'de verilmiştir. Hem AAcNa hem de

AAcNa/galaktomannan örnekleri için uygulanan basıncın artışıyla emiciliklerin beklendiği gibi azaldığı, bu azalmanın sıcaklık artışıyla da biraz daha arttığı gözlenmiştir.

Sıcaklığın artmasıyla hidrojellerin emiciliğinin azalmasını altında yatan sebeplerden bir tanesi büyük olasılıkla polimer çözücü etkileşim parametresinin değişmesidir. Aşağıdaki genel ifadeden de görüldüğü gibi (Gundert ve Wolf, 1989), bir polimerin çözücü ile etkileşimini gösteren Flory etkileşim parametresi ( $\chi$ ) sıcaklığın bir fonksiyonudur (Öztürk ve Okay, 2002). Sıcaklığın artmasıyla  $\chi$  parametresinin azalması, jellerin şişmesinde yürütücü kuvvetlerden birisi olan  $\Delta G_{mix}$  değerinin azalmasına ve jelin daha az şişmesine yol açar.

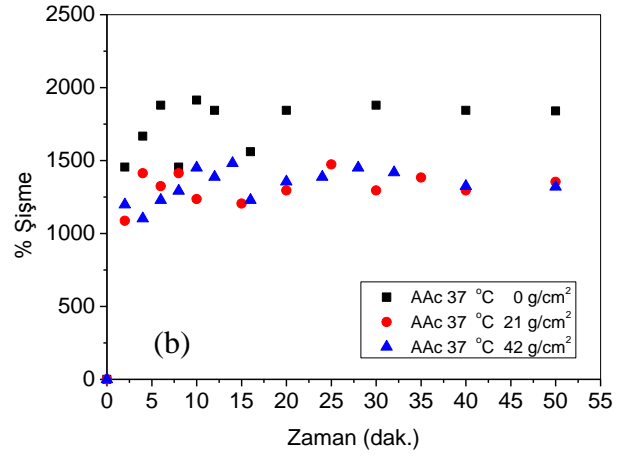
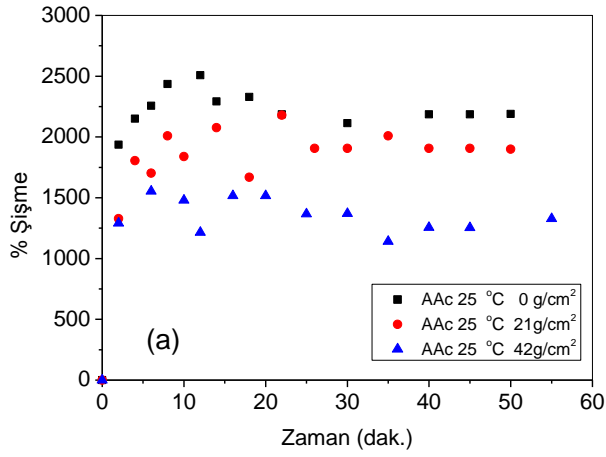
$$\chi = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}$$

Polielektrolit bir polimer olan poli(dimetilamino etilmetakrilat) (PDMAEMA) ve poli(vinil piroolidon) ile kopolimerlerinin P(DMAEMA-ko-VP) çözücü polimer etkileşim parametresinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi ve  $\chi$  parametresinin termodinamik parametreler üzerindeki etkisi Şen ve Sarı (2005) tarafından yapılan çalışmada ayrıntılarıyla açıklanmıştır.

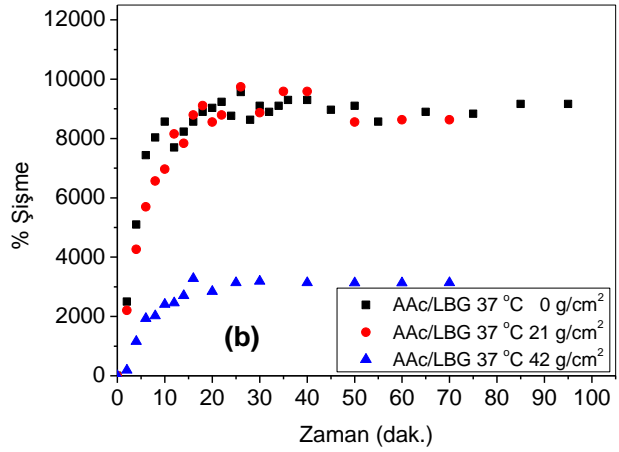
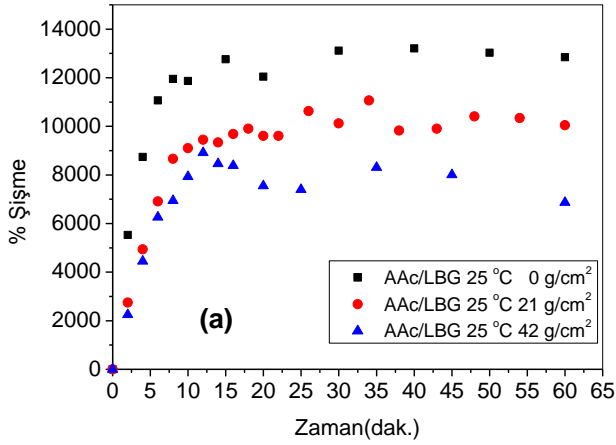
Hazırlanan AAcNa ve AAcNa/galaktomannan hidrojellerinin şişmesi kinetik açıdan incelendiğinde jellerin yaklaşık 10 dakika içerisinde maksimum şişme kapasitelerine ulaştığı gözlenmiştir. Ancak maksimum denge şişme değerlerine bakılacak olursa % 30000 gibi şişme oranlarının tercih edildiği bir süper emici polimerden düşüktür. Hidrojellerin hazırlanması sırasında kullanılan çapraz bağlayıcı miktarının, ışınlama dozunun ve nötralizasyon derecesinin azaltılmasıyla daha yüksek emicilik özelliğine ulaşılabileceği tahmin edilerek, en yüksek jelleşme ve şişme davranışı gösteren LBG doğal polimeri kullanılarak hidrojel hazırlanması çalışmalarına devam edilmesine karar verilmiştir. LBG polimerinin seçilmesinde diğer bir etken de bu polimerin ülkemiz topraklarında bol miktarda yetişen bir meyvenin tohumlarından elde ediliyor olması, ancak henüz ticari değere dönüştürülmemiş büyük bir potansiyelinin olmasıdır. Ön çalışmalar sonunda hazırlanan AAcNa/LBG hidrojelleri bundan sonra 1. seri hidrojeller olarak adlandırılacaktır. Yukarıda belirtilen parametrelerin hidrojellerin çapraz bağ



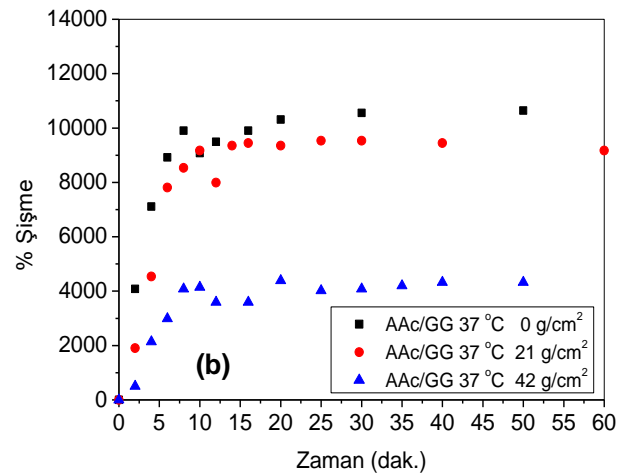
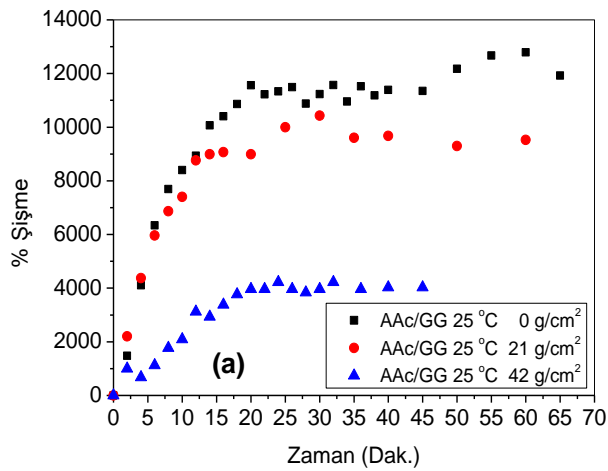
yoğunluğuna olan etkisini incelemek için 2. seri hidrojellerin hazırlanmasına geçmeden önce karşılaştırma yapabilmek amacıyla 1. seri hidrojellerin suni idrar çözeltisindeki şişme karakteri de ortaya konmuştur.



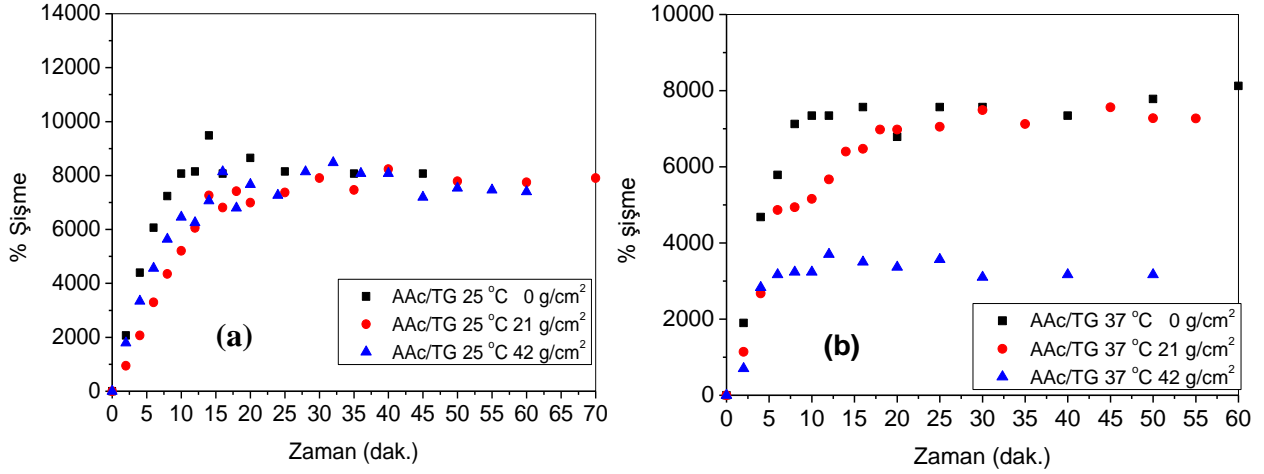
**Şekil 8.3.** AAcNa kullanılarak hazırlanan hidrojellerin 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> yük altında ve a) 25 ve b) 37 °C' daki şişme kinetiği.



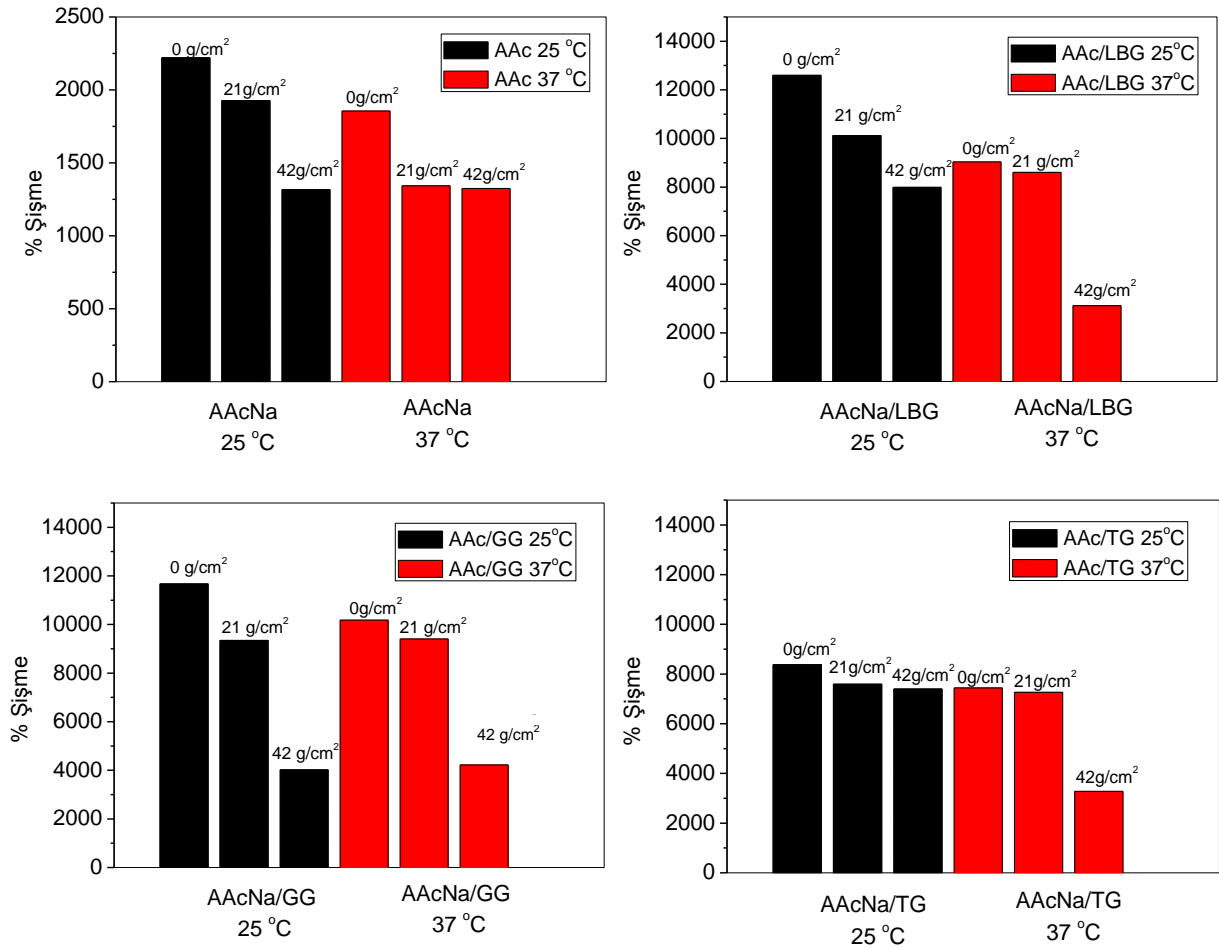
**Şekil 8.4.** AAcNa ve LBG kullanılarak hazırlanan hidrojellerin (1-AAcNa/LBG) 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> yük altında ve a) 25 ve b) 37 °C daki şişme kinetiği.



**Şekil 8.5.** AAcNa ve GG kullanılarak hazırlanan hidrojellerin (1-AAcNa/GG) 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> yük altında ve a) 25 ve b) 37 °C daki şişme kinetiği.



**Şekil 8.6.** AAcNa ve TG kullanılarak hazırlanan hidrojenlerin (1-AAcNa/TG) çeşitli yükler altındaki şişme kinetiği (a) 25 °C, (b) 37 °C'de.



**Şekil 8.7.** AAcNa ve AAcNa/LBG, AAcNa/GG ve AAcNa/TG hidrojenlerinin 25 °C ve 37 °C'da ve 0, 21 ve 42 g/cm<sup>2</sup> yük altındaki denge şişme değerleri.

### 8.1.1. Birinci Seri AAcNa/LBG Hidrojellerinin Suni İdrar Ortamındaki Süper Emici Özelliklerinin İncelenmesi

Daha önce de belirtildiği gibi tek kullanımlık bebek bezleri, yetişkin alt bezleri vb. hijyenik uygulamalarda SEP'lerin temel işlevi, öncelikli olarak, su ve sulu çözeltiyi emmesidir. Dolayısıyla hidrojellerin sudaki emiciliklerinin yanı sıra çeşitli fizyolojik sıvılardaki emiciliklerinin de belirlenmesi oldukça önemlidir. Fizyolojik sıvı olarak % 0.9' luk NaCl çözeltisi (serum fizyolojik) kullanıldığı gibi suni idrar çözeltileri de kullanılmaktadır (Zhang v.d., 2010). Bu amaçla 1. nesil jellerin, bir önceki bölümde incelenen 25 ve 37°C'de, çeşitli yükler altında, saf sudaki emiciliklerine ek olarak suni idrar çözeltisi gibi simüle edilmiş bir biyolojik çözeltideki şişme davranışları da incelenmiştir.

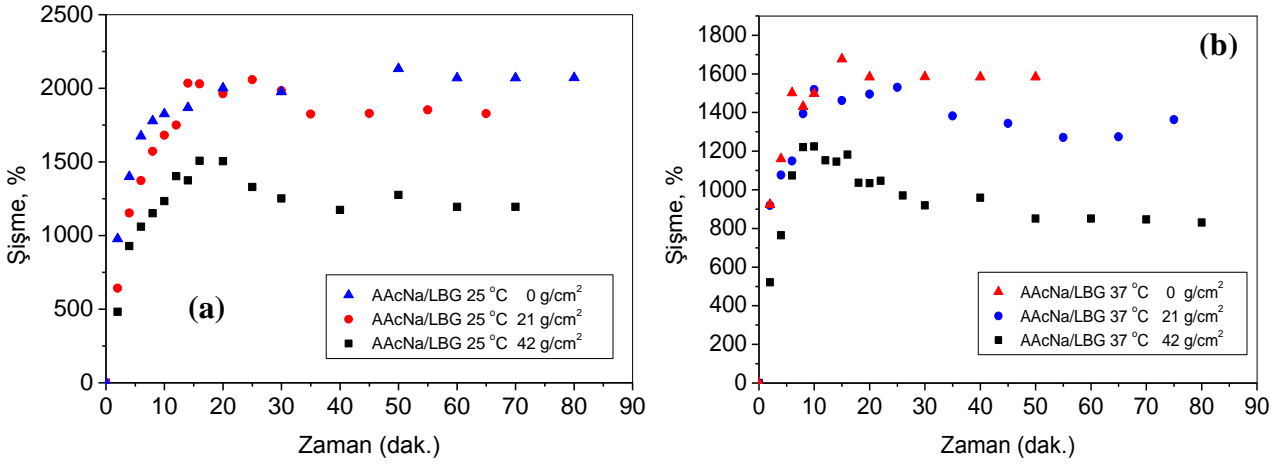
1. nesil hidrojellerin, 25 ve 37 °C'deki suni idrar çözeltisindeki şişme kinetikleri Şekil 8.8'de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi jeller yaklaşık 10 dakika sonra maksimum şişme değerine, 30 dakika sonra da denge şişme değerine ulaşmaktadır. Şişme değerinin 10 dakika sonra maksimumdan geçtikten sonra bir miktar azalmasının nedeninin su difüzyonunun iyon difüzyonundan daha hızlı olması ve sürenin artmasıyla jel içindeki iyon dengesinin kurulması ve osmotik basınç etkisinin azalmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Şekil 8.9' da AAcNa/LBG hidrojelinin 25 ve 37 °C da suni idrar çözeltisinde değişik basınçlardaki maksimum denge şişme değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi AAcNa/LBG hidrojelinin % şişme değeri aynı jelin saf sudaki şişme değerlerine göre oldukça düşüktür. AAcNa/LBG jelinin suda 25 °C 'daki yük uygulanmadığı durumda % şişmesi 12600 iken bu değer suni idrarda % 2100 değerine düşmüştür.

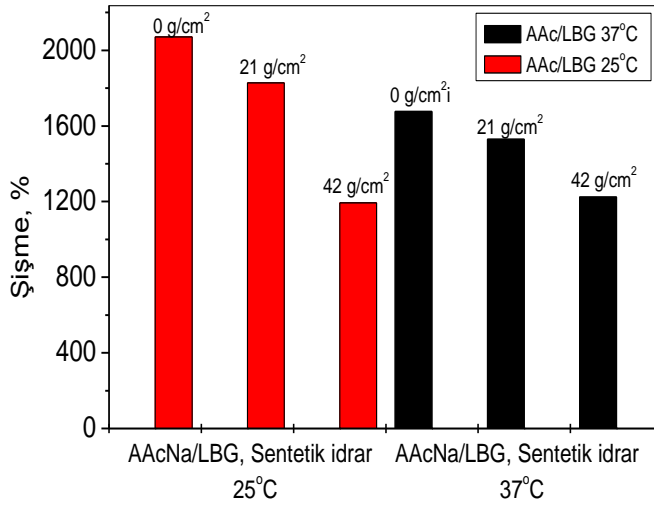
Bu tez kapsamında hazırlanan hidrojellerin sudaki ve suni idrar çözeltilerindeki şişme değerlerini ticari SEP'lerin emicilik değerleri ile karşılaştırmak amacıyla ülkemizde üretilen tek kullanımlık bir bebek bezinde bulunan SEP model olarak seçilmiş ve şişme özellikleri incelenmiştir.

Şekil 8.10.'da ticari SEP'in 25 ve 37 °C da suda ve suni idrar çözeltisinde YAE değerleri çubuk grafikler olarak verilmiştir. AAcNa esaslı ticari SEP örneği için de suni idrar çözeltisindeki % şişme değeri saf sudaki şişme değerlerine göre oldukça

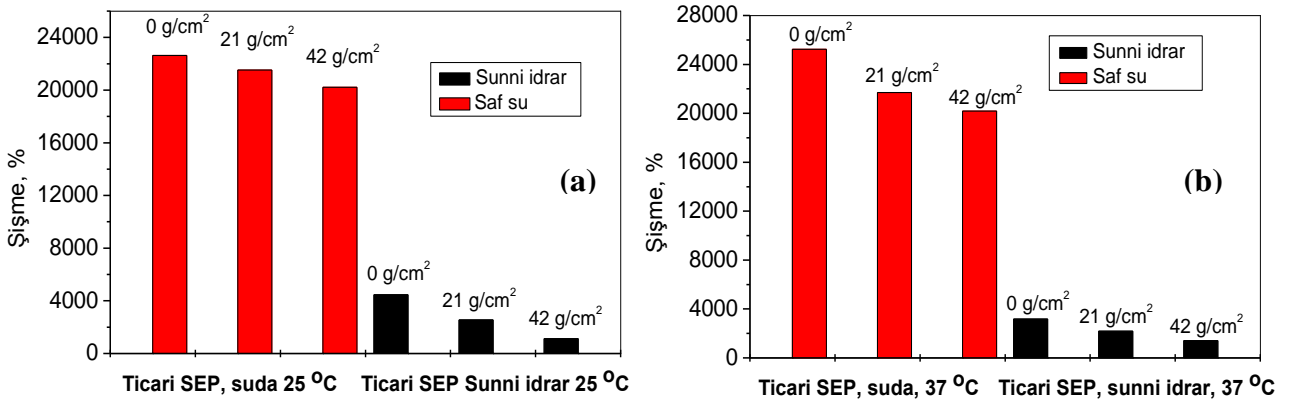
düşüktür, jel üzerine uygulanan yükün ve sıcaklığın artmasıyla da % şişme değeri daha da azalmaktadır. Suni idrar çözeltisinde % şişme değerinin aşırı oranda düşmesinin en önemli nedeni ağ yapısı ve çözelti arasındaki osmotik basınç farkının azalmasıdır (Flory, 1953; Zhao v.d., 2006). Ticari SEP örneği için sudan idrar çözeltisine geçildiğinde şişme değerindeki azalmanın AAcNa/LBG jellerinden çok daha fazla olduğu görülmüştür. Ticari SEP'in 25 °C de, yüksüz ortamda, sudaki şişmesi % 30000 civarında iken aynı koşullarda suni idrarda bu değer % 3500 civarındadır. Bu durumun ticari örneğin ağ yapısındaki sabit yük yoğunluğunun doğal polimer içeren jellerden çok daha fazla olması ve dolayısıyla ağ içerisi ve çözelti arasındaki osmotik basınç farkı azalmasının ticari SEP' de daha fazla hissedilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Osmotik basınç farkının jellerin % emicilik değerlerinde yarattığı etkiler ve ağ yapısının kompozisyonunun su ve idrar çözeltilerindeki % şişme değerlerine olan etkileri bir sonraki serilerde hazırlanmış jellerle daha ayrıntılı incelenmiştir. AAcNa/LBG jelinin ve ticari SEP'in 25 ve 37 °C de, üzerlerine yük uygulanmazken ve değişik yükler altındaki % şişme değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 8.11 de verilmiştir. Şekil 8.11 incelendiğinde göze çarpan en önemli değişim basınç uygulanmadığında AAcNa/LBG jellerinin hem 25 hem de 37 °C deki suni idrar ortamındaki % şişmelerinin ticari SEP'den daha düşük olduğu, ancak basıncın artmasıyla değerlerin birbirine yaklaşmış olmasıdır. Bu durum yine osmotik basınç değişiminin ticari SEP tarafından daha fazla hissedilmesinden kaynaklanabilir. Hazırlanan AAcNa/LBG jellerinin sudaki şişme değerlerinin karşılaştırma amacıyla kullanılan ticari SEP örneğinin şişme değerlerinden (~% 30000) düşük olması, ayrıca iyonik ortamda da yük uygulanmadığı durumda daha düşük şişme kapasitesine sahip olmaları, bu jeller için henüz AAcNa esaslı SEP'lere göre üstün bir özelliğin yakalanamadığını göstermiştir. Çalışmanın bundan sonraki aşamasında daha önce de belirtildiği gibi gerek çapraz bağlayıcı gerekse ışınlama dozu ve nötralizasyon derecesinde değişiklikler yapılarak AAcNa/LBG hidrojellerinin hem sudaki hem de suni idrar çözeltisindeki YAE değerlerinin artırılmasına çalışılacaktır. Bu amaçla 2. bir seri altında bir dizi hidrojel sisteminin hazırlanmasına karar verilmiştir.



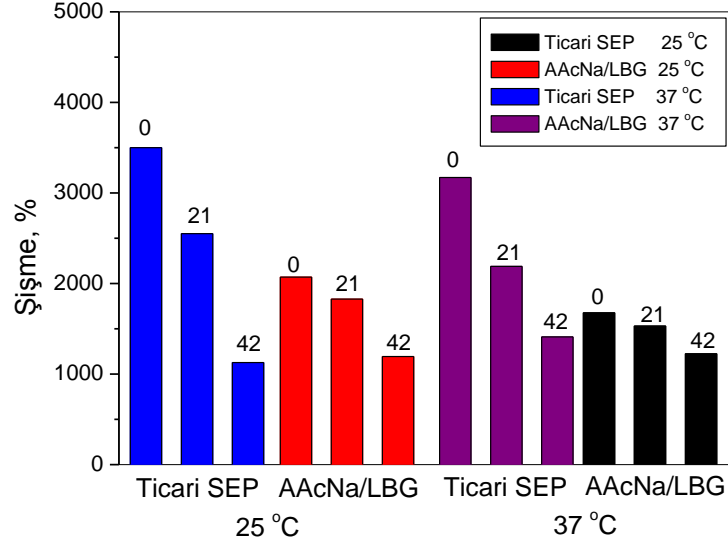
**Şekil 8.8.** 1. seri AAcNa/LBG hidrojenlerinin a) 25 °C b) 37 °C'de ve 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> yük altında suni idrar çözeltisindeki şişme kinetiği.



**Şekil 8.9.** 1-AAcNa/LBG, hidrojenlerinin a) 25 °C b) 37 °C da ve 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> yük altında suni idrar çözeltisindeki maksimum YAE değerleri.



**Şekil 8.10.** Ticari bir SEP'in a) 25 °C b) 37 °C da ve 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> yük altında su ve suni idrar çözeltisindeki maksimum YAE değerleri.



**Şekil 8.11.** AAcNa/LBG hidrojelinin ve ticari bir SEP'in 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> yük altında, 25 ve 37 °C da suni idrar çözeltilisindeki maksimum YAE değerlerinin karşılaştırılması.

## 8.2. İkinci Seri Hidrojeller

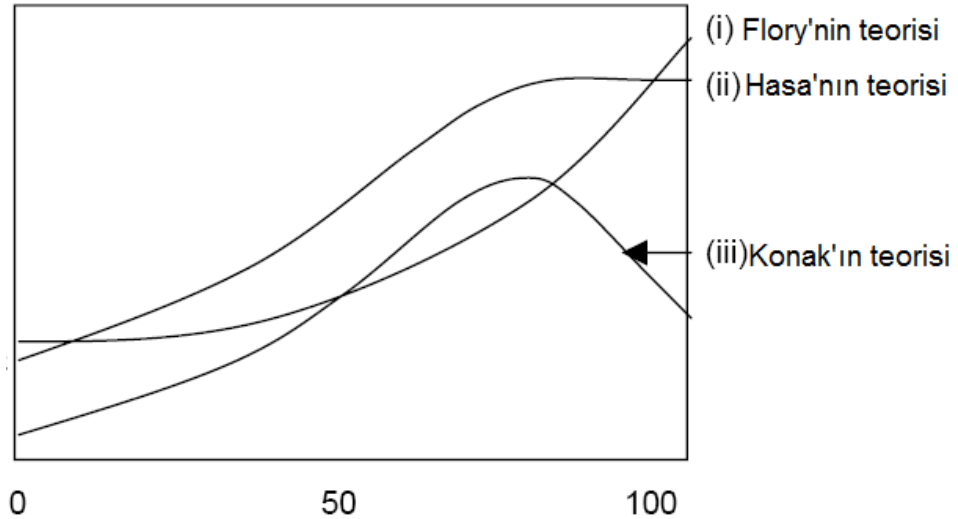
### 8.2.1. İkinci Seri AAcNa/LBG Hidrojellerinin Hazırlanması

Süper emici polimerler konusunda yıllardır süregelen çalışmalar sonunda bugün için en verimli kullanılabilen süper emici polimer olarak, sodyum hidroksit ile nötralize edilmiş çapraz bağlı akrilik asit veya kopolimerleri olduğu kabul edilmektedir. (Chatterjee ve Gupta, 2002). Pek çok yapısal faktör (örn. kimyasal kompozisyon, nötralizasyon derecesi, çapraz bağ yoğunluğu, v.b.) SEP'lerin sıvı absorplama kapasitelerine etki etmektedir (Lee ve Chiu, 2002).

Günümüzde en büyük SEP üreticilerden biri olan BASF firmasının SEP ürün geliştirme araştırmacısı Elliott tarafından (Elliott, BASF) yapılan bir derlemede de belirtildiği gibi, zaman içinde polielektrolitler için ortaya atılmış ve Flory, (1953) Hasa (Hasa vd. 1975) ve Konak (Konak ve Bansil, 1989) teorileri olarak bilinen teorilerde, polielektrolit sistemlerin denge şişme değerinin ağ yapısına anyonik özellik sağlayan karboksilat gruplarının nötralizasyon derecesine (ND) bağlı olarak değişik davranışlar sergileyebileceği öne sürülmüştür. Bu teorilere göre ND' nin artmasıyla denge şişme değerinin nasıl değiştiği aşağıdaki şekilde özetlenmiştir (Şekil 8.12). En eski klasik Flory'nin teorisine göre ND' nin artmasıyla jelin şişme değeri sürekli artış göstermektedir. Hasa ve arkadaşları polimetakrilik asit ile yaptıkları çalışmanın sonunda denge şişme değerinin belirli bir nötralizasyon

derecesine kadar artacağını bu ND'den sonra ise sabit kalacağını önermişlerdir. Konat ve arkadaşları ise nötralizasyon derecesinin artmasıyla % şişme değerinin artacağını, ancak % 75 gibi belirli bir ND'den sonra ağ yapısı içinde bulunan serbest  $\text{Na}^+$  iyonlarının polimer zinciri üzerinde yoğunlaşma göstermesinden dolayı perdeleme etkisiyle şişmenin tekrar azalma göstereceğini poli metil metakrilat ile yaptıkları deneylerle ortaya koymuşlardır (Konak ve Bansil, 1989).

AAcNa/LBG hidrojellerinin nötralizasyon derecesinin denge şişme kapasitesi üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla 2. seri olarak isimlendirilen bu seride çapraz bağlayıcı miktarı ve doğal polimer derişimi sabit kalmak üzere %60, %80 ve %100 oranında nötralize edilmiş akrilik asit kullanılarak yeni hidrojel sistemleri hazırlanmıştır. Hidrojeller 1.44 kGy dozda yapılan ışınlamalar sonunda elde edilmiştir. Sol-jel analizleri sonunda % 60 %80 ve %100 ND sahip AAc den hazırlanan jellerin sırasıyla % 85, % 82 ve % 79 oranında jelleşme gösterdiği bulunmuştur. Jelleşme oranının AAc' in nötralizasyon derecesinin artmasıyla bir miktar azalma gösterdiği görülmüştür. Ancak, sadece üç değer ile yorum yapmak gerçekçi olmadığı için bir sonraki seride daha farklı nötralizasyon dereceleri ile çalışılmaların tekrarlanmasına ve sonuçların yorumlanmasına karar verilmiştir.



**Şekil 8.12.** Polielektrolit hidrojellerin farklı teorilere göre % şişmesinin ND bağlı olarak değişimi.



## 8.2.2. İkinci Seri AAcNa/LBG Hidrojellerinin Süper Emici Özelliklerinin İncelenmesi

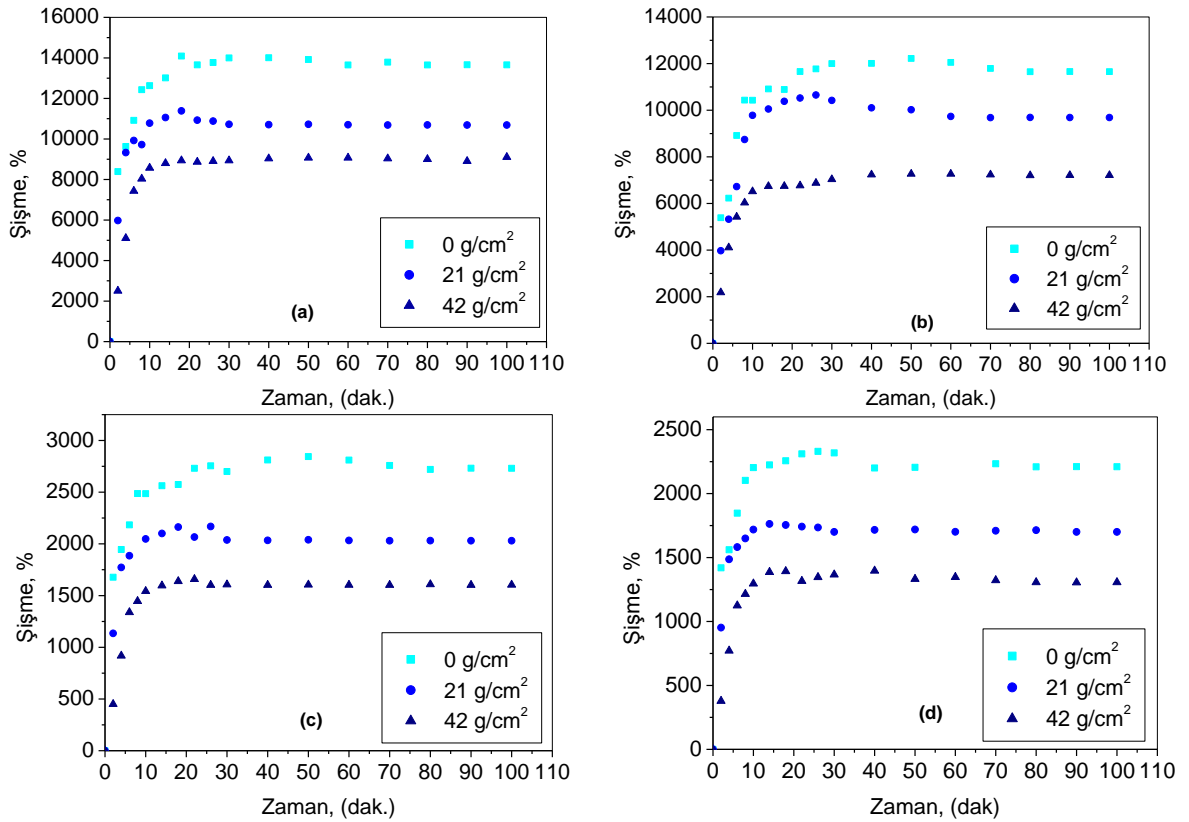
Farklı nötralizasyon derecesinde hazırlanan AAcNa/LBG hidrojellerinin su ve suni idrar çözeltisindeki yük altındaki denge şişme değerlerinin tespit edilmesi amacıyla daha önce olduğu gibi jelin üzerine hiç yük uygulanmadan ve yük uygulanarak,  $0,21\text{g/cm}^2$  ve  $0,42\text{ g/cm}^2$  basınç altında,  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $37\text{ }^\circ\text{C}$ 'da su ve suni idrar çözeltisinde şişme kinetiği incelenmiştir. % 80 oranında nötralize edilmiş AAc kullanılarak hazırlanan AAcNa/LBG-2-4-80-1.44 jelinin şişme kinetiği eğrileri Şekil 8.13 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi jel sistemlerinin hem suda hem de idrar çözeltisinde yaklaşık 20 dak. sonra denge şişme değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Şişme kinetiği % 60 ve % 100 ND sahip örnekler için de tekrarlanmış ve her iki sıcaklık ve şişirme ortamı ve basınç değeri için maksimum şişme oranları bulunmuştur. Hidrojellerin suda,  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $37\text{ }^\circ\text{C}$  daki denge şişme değerleri Şekil 8.14a ve 8.14b de,  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $37\text{ }^\circ\text{C}$  da suni idrar çözeltisindeki maksimum şişme değerleri ise Şekil 8.15a ve 15b de ticari bir SEP için elde edilen % şişme değerleri ile birlikte çubuk grafikleri şeklinde verilmiştir.

Jellerin sudaki denge şişme değerleri incelendiğinde AAc'in nötralizasyon derecesi % 100 den % 80 değerine düşürüldüğünde şişme kapasitesinin her bir basınç ve sıcaklık değeri için bir miktar artış gösterdiği görülmüştür. Ancak, ND % 60 derecesine düşürüldüğünde denge % şişme değerinde büyük bir azalma olmuştur. Bu davranış yukarıda verilen teorilerden Konak'ın teorisine uymaktadır. Aslında her üç teoriye göre de ND 'nin % 60 dan % 80 artmasıyla şişmenin artması jel içerisinde artan karboksilat grubu ( $\text{COO}^-$ ) yoğunluğu, bir başka deyişle, jel ağı içerisindeki sabit negatif yük yoğunluğunun artmasıyla polimerik ağı oluşturan zincirler arasındaki itme güçlerinin artması bunun sonucunda da ağ yapısının genişlemesi ile açıklanabilir. Şişme değerinin %80 ND'den % 100 ND geçilmesiyle tekrar azalma göstermesinin de, Konak'ın yaklaşımına göre zıt yüklü iyonların ( $\text{Na}^+$ ) ağ yapısı içerisindeki yoğunluğunun artmasıyla itme güçlerine perdeleme etkisinin artmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

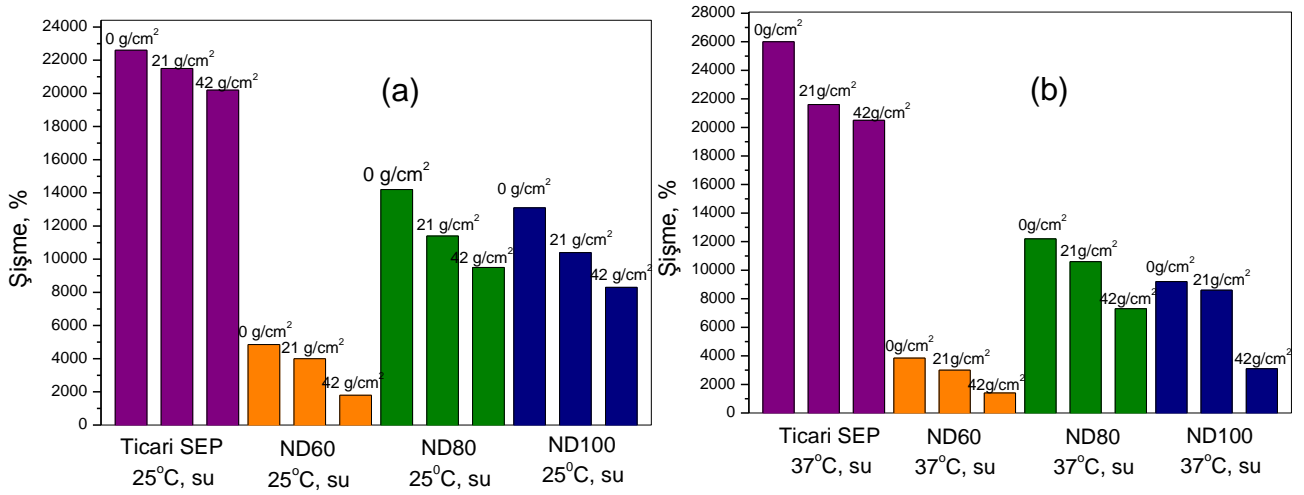
Bu seride hazırlanan ve nötralizasyon derecesi % 80 olan AAcNa/LBG hidrojellerinin sudaki maksimum % şişme değerleri ticari SEP'in % şişme değeri ile karşılaştırıldığında hala yeterince yüksek olmadığı görülmüştür.

Farklı ND'de hazırlanan jellerin suni idrar çözeltisindeki maksimum şişme değerleri incelendiğinde de en yüksek % şişme değeri yine % 80 ND sahip jel sisteminde

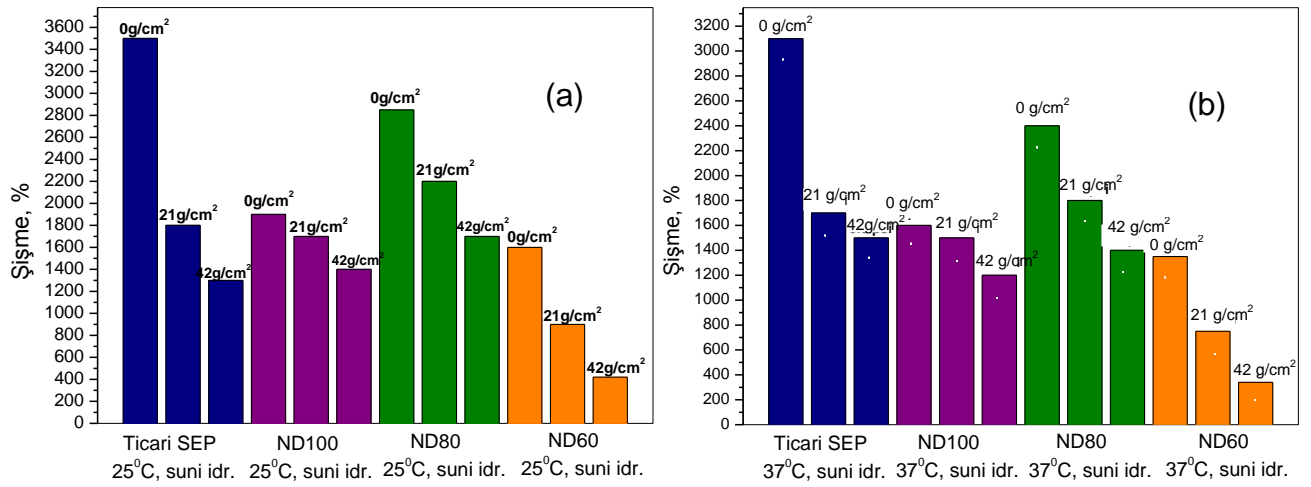
elde edilmiştir ve sıcaklığın artmasıyla çok önemli bir değişim gözlenmemiştir. % 80 ND' ne sahip AAcNa/LBG-2-4-80-1.44 jeline yük uygulanmadığı durumda elde edilen maksimum % şişme değeri ticari SEP' in % şişme değerine %100 ND'den daha yakındır. Yük altındaki şişme değerleri ise ticari SEP'in şişme değerinden daha fazladır. Bu durumun bir önceki bölümde açıklandığı gibi, AAcNa esaslı ticari SEP'in ağ yapısındaki sabit yük yoğunluğunun doğal polimer içeren jellerden çok daha fazla olması ve dolayısıyla iyonik şiddet etkisinin, başka bir deyişle ağ içerisi ve çözelti arasındaki osmotik basınç farkı azalmasının ticari SEP'de daha fazla hissedilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum hidrojellerde iyonik hassasiyet olarak isimlendirilmekte (Zohuriaan-Mehr ve Pourjavad, 2003) ve boyutsuz bir büyüklük olan şişme faktörü,  $f$  değeri hesaplanarak belirlenmektedir. Daha büyük  $f$  değeri jelin tuz çözeltilerine daha fazla duyarlı olduğunu ve daha fazla emicilik kaybına uğradığını göstermektedir. ND 60, 80 ve 100 hazırlanan jellerin ve incelenen ticari SEP örneğinin ( $f$ ) değerleri Tablo 8.2'de verilmiştir.



**Şekil 8.13.** AAcNa/LBG(DN80) hidrojelinin 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> basınç altında a) 25 °C ve b) 37 °C saf suda, c) 25 °C ve d) 37 °C da suni idrar çözeltisindeki şişme kinetiği.



**Şekil 8.14.** 2. seri AAcNa/LBG hidrojellerinin ve ticari bir SEP'in saf suda, 0, 21, 42 g/cm<sup>2</sup> basınç altında a) 25 °C ve b) 37 °C 'deki denge şişme değerleri.



**Şekil 8.15.** İkinci seri AAcNa/LBG hidrojellerinin ve ticari bir SEP 'in suni idrar çözeltisinde, 0-42 g/cm<sup>2</sup> yük altında a) 25 °C ve b) 37 °C'daki denge şişme değerleri.

$$f = 1 - \frac{\text{Tuz çözeltisindeki emicilik}}{\text{Saf sudaki emicilik}} \quad (8.1)$$

**Tablo 8. 2.** İkinci seride hazırlanan hidrojenlerin ve ticari SEP' in şişme faktörü değerleri

Hidrojel sistemi	<i>f</i>
AAcNa/LBG-2-60-4-1.44	0.667
AAcNa/LBG-2-80-4-1.44	0.800
AAcNa/LBG-2-100-4-1.44	0.819
Ticari SEP	0.845

Tablodan da görüldüğü gibi en büyük *f* değeri ile ticari SEP en fazla iyonik hassasiyete sahip sistemdir. Nötralizasyon derecesinin azalmasıyla iyonik hassasiyette giderek azalma göstermektedir. Ancak iyonik hassasiyet azalırken jelin % şişme değeri de azaldığı için düşük nötralizasyon derecelerinde hazırlanan sistemler SEP uygulamaları için tercih edilen sistemler olmayacaktır.

Yukarıda açıklanan çalışmaların sonunda AAcNa/LBG hidrojenlerinin nötralizasyon derecesinin şişme özellikleri üzerinde önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Hidrojenlerin hem suda hem de tuz çözeltisindeki şişme değerini daha da artırabilmek amacıyla yeni hidrojenler daha farklı ND, daha düşük çapraz bağlayıcı oranı ve ışınlama dozunda hazırlanmıştır.

### 8.3 Üçüncü Seri Hidrojenler

#### 8.3.1 Üçüncü Seri AAcNa/LBG Hidrojenlerinin Hazırlanması

Nötralizasyon derecesinin AAcNa/LBG jellerinin şişme özelliklerine etkisi tespit edildikten sonra bu etkiyi daha ayrıntılı incelemek amacıyla nötralizasyon derecesi %50 %60, %80 %90 ve %100 olan hidrojenlerin hazırlanmıştır. Bu hidrojenlerin hazırlanması sırasında kullanılan çapraz bağlayıcı oranının ve ışınlama dozunun etkisini de ortaya koyabilmek amacıyla jeller % 2 ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0,72 kGy ve 1,44 kGy ışınlama yapılarak hazırlanmıştır. Ancak bu jellerin hazırlanması sırasında daha önceki çalışmalarda olduğu gibi ışınlama çalışmaları plastik pipetler içinde değil, daha fazla oranda jel elde edebilmek amacıyla 5 ml lik plastik enjektörler içinde yapılmıştır. Yapılan ışınlamalar sonunda daha önce hiç gözlenmeyen bir durumla karşılaşmıştır. Jellerin fiziksel görüntüsünün çok daha homojen olduğu, ışınlama yapıldığı enjektörün içinden

herhangi bir parçalanma olmadan bir bütün şeklinde çıkarılabildiği ve jellerin görsel olarak daha yüksek bir mekanik kararlılığa sahip olduğu görülmüştür.

Aslında oksijenden arıtılmış sistemlerde polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının çok daha hızlı olduğu literatürden bilinmektedir. Ancak sadece ışınlama yapılan kabın değişmesiyle ve ışınlama sırasında enjektörün iki ucunun kapatılmasıyla hazırlanan jellerin bu kadar farklılık gösterebileceği tahmin edilememiştir. 3. Seri olarak isimlendirilen bu jellerin şişme özelliklerini ortaya koyabilmek amacıyla daha önce olduğu gibi önce suda sonra suni idrar çözeltisinde, farklı sıcaklıklarda ve yük altında emicilik davranışları incelenmiştir. Ancak bu seri için iki farklı doz, iki farklı çapraz bağlayıcı oranı ve beş farklı nötralizasyon derecesi ile çalışıldığı için incelenecek örnek sayısı katlanarak artmıştır. Tüm bu parametrelerin etkisini tek bir grafik veya tablo altında toplamak oldukça zor olduğu için incelenen parametreler belirli gruplar altında derlenerek sonuçların verilmesine çalışılmış ve jel sistemleri hazırlanmasına rağmen bazı özellikleri incelenmemiştir. Bundan sonraki bölümde verilecek olan tablolardaki bazı boşluklar bu yüzdendir.

### **8.3.2 Üçüncü Seri AAcNa/LBG Hidrojellerinin Yüzde Jelleşmesi**

Jeller hazırlandığı plastik enjektörden çıkartıldıktan sonra sahip oldukları yüksek şekilsel kararlılık ve mekanik dayanımın jellerin % jelleşme karakterinin yüksek olmasından kaynaklanabileceği düşünülerek önce sol-jel analizleri yapılmış ve % jelleşme oranları tayin edilmiştir. Tablo 8.3 de %50, %60, % 80 % 90 ve %100 oranında nötralize edilmiş AAc ve % 2 ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy ve 1.44 kGy dozunda ışınlama sonunda hazırlanan jellerin % jelleşme oranları verilmiştir. Tablo incelenecek olursa ND 'nin jelleşme yüzdesini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Her iki çapraz bağlayıcı ve ışınlama dozu için ND nin artmasıyla % jelleşmenin azaldığı görülmüştür. Örneğin % 2 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50 ND sahip AAc kullanılarak 0.72 kGy ışınlama sonunda hazırlanan AAcNa/LBG-3-50-2-0.72 hidrojelinin jelleşme oranı % 92 iken bu değer % 100 ND sahip AAc kullanılmış AAcNa/LBG-3-100-2-0.72 jeli için % 51 değerine düşmüştür. Bunun sebebi ışınlama sırasında oluşan makroradikallerin, nötralize edildiğinde anyonik yapıda bulunan AAc tarafından daha fazla kararlı kılınması ve polimerizasyon/çapraz bağlanma reaksiyonlarının yavaşlamasının bir sonucu

olduğu düşünölmektedir. Bu azalmanın bir diğer nedeni de Yin v.d. tarafından önerildiği gibi ND' nin artmasıyla jel içerisindeki elektrostatik etkileşimlerin artması ve şişmenin artması sonucunda çapraz bağlayıcının yapıya homojen bir şekilde dahil olamamasının bir sonucu olabilir (Yin v.d.,1992).

LBG'ın AAc'in jelleşmesi üzerinde herhangi bir etkisinin olup olmadığını incelemek amacıyla farklı nötralizasyon derecesinde AAc ve % 2 oranında çapraz bağlayıcı NMBA kullanılarak 0.72 kGy dozda hazırlanan AAcNa jellerinin de monomer-jel dönüşümü incelenmiştir. % jelleşme değerleri Tablo 8.3 de verilmiştir. % jelleşme değerleri AAcNa/LBG jellerinin % jelleşme değerleri ile karşılaştırıldığında tüm nötralizasyon değerleri için AAcNa/LBG jelleri için % jelleşme değerlerinin saf AAcNa değerlerinden yaklaşık % 5 daha düşük olduğu görölmüştür. Bu durum, LBG polimerinin AAc monomeri için bir seyreltici görevi görmesinden ve ışınlama sırasındaki radikal-radikal birleşme olasılığını azaltmasından kaynaklanabilir. Daha önce Şen v.d. (2007a) tarafından yapılan bir çalışmada 20000 molekül ağırlığında PEO polimerinin polimerizasyon ortamına eklenmesiyle dimetilaminoetil metakrilat'ın çapraz bağlanma reaksiyonlarının azaldığı ve PEO seyreltici etkisi nedeniyle gözenek oluşumunu önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir.

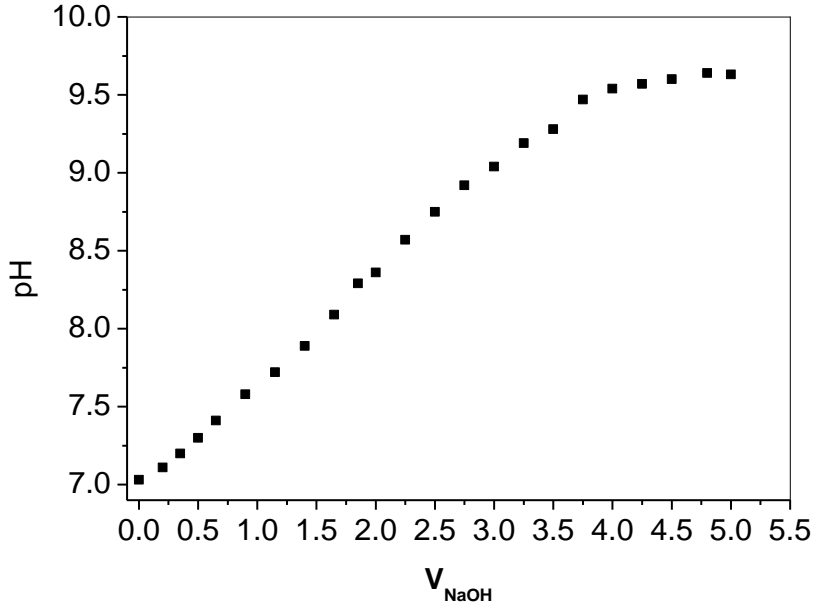
1.44 kGy ışınlama dozunda elde edilen AAcNa/LBG hidrojellerinin % jelleşme oranları 0.72 kGy dozda elde edilen jellerin değerleri ile karşılaştırılacak olursa her bir nötralizasyon derecesi ve çapraz bağlayıcı oranı için 1.44 kGy deki yüzde jelleşmelerin yaklaşık % 3 oranında daha düşük olduğu görölmüştür. Işınlama dozunun artması ile jelleşme oranının artma göstermesi beklenebilir ancak LBG'ın gama ışınları ile ışınlandığında tamamen zincir kesilmesine uğrayan bir polimer olduğu bilinmektedir (Şen v.d., 2007b). Işınlama dozunun artması ile % jelleşmenin az da olsa bir miktar düşmesi, büyük olasılıkla ışınlama sonunda zincir kesilmesine uğrayan LBG polimerinin iç-içe geçmiş ağ yapısından kurtularak yıkama sırasında çözelti ortamına geçmesinin bir sonucudur.

**Tablo 8.3.** Farklı oranlarda nötralizasyon edilmiş AAc ve % 2 ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy ve 1.44 kGy doz ışınlanma sonunda hazırlanan AAcNa/LBG ve AAcNa hidrojellerinin % jelleşme oranları.

Jel Adı	Nötralizasyon Derecesi (%)	Çapraz Bağlayıcı Oranı, (%)	Işınlanma Dozu, (kGy)	Jelleşme, %	
				AAcNa/LBG	P(AAcNa)
AAcNa/LBG-3-50-2-0.72	50	2	0,72	93	95
AAcNa/LBG-3-60-2-0.72	60	2	0,72	86	92
AAcNa/LBG-3-80-2-0.72	80	2	0,72	81	86
AAcNa/LBG-3-90-2-0.72	90	2	0,72	73	78
AAcNa/LBG-3-100-2-0.72	100	2	0,72	51	55
AAcNa/LBG-3-50-4-0.72	50	4	0,72	91	96
AAcNa/LBG-3-60-4-0.72	60	4	0,72	89	94
AAcNa/LBG-3-80-4-0.72	80	4	0,72	86	89
AAcNa/LBG-3-90-4-0.72	90	4	0,72	80	84
AAcNa/LBG-3-100-4-0.72	100	4	0,72	75	80
AAcNa/LBG-3-50-2-1.44	50	2	1,44	90	-
AAcNa/LBG-3-60-2-1.44	60	2	1,44	86	-
AAcNa/LBG-3-80-2-1.44	80	2	1,44	78	-
AAcNa/LBG-3-90-2-1.44	90	2	1,44	53	-
AAcNa/LBG-3-100-2-1.44	100	2	1,44	53	-
AAcNa/LBG-3-50-4-1.44	50	4	1,44	89	-
AAcNa/LBG-3-60-4-1.44	60	4	1,44	88	-
AAcNa/LBG-3-80-4-1.44	80	4	1,44	82	-
AAcNa/LBG-3-90-4-1.44	90	4	1,44	74	-
AAcNa/LBG-3-100-4-1.44	100	4	1,44	72	-

### 8.3.3. Üçüncü Seri AAcNa/LBG Hidrojellerinin Jel Bileşiminin Belirlenmesi

Hazırlanan jellerin % jel bileşiminin belirlenmesi amacıyla yaklaşık 0.3 g ağırlığında öğütülmüş jel 50 ml suda şişirilmiştir. Jelden çözeltiliye geçen polimerleşmemiş veya polimerleşmiş ancak çapraz bağlanmamış AAc nin ve AAcNa' nın derişimi potansiyometrik titrasyon yöntemiyle tayin edilmeye çalışılmıştır. AAcNa/LBG-3-50-2-0.72 jel sistemi için elde edilen titrasyon eğrisi Şekil 8.16 da verilmiştir.



**Şekil 8.16.** AAcNa/LBG-3-50-2-0.72 jel sisteminin sol kısmı için elde edilen titrasyon eğrisi.

Anyonik ve asit formdaki akrilik asit nedeniyle oluşan tamponun 0.005 M'lık sodyum hidroksitle titrasyonu sonucunda pH'ın sabit kaldığı noktadan ortamdaki akrilik asit derişimi çözeltilinin ilk pH değeri ve bir zayıf asit ve tuzu için bilinen tampon dengesi dikkate alınarak AAcNa derişimi hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonunda bu jel sisteminin jel kısmının % 11.45 oranında LBG ve % 86.8 oranında akrilik asitten oluştuğu bulunmuştur. AAcNa/LBG-3-60-2-0.72 jel sistemi için aynı deneyler tekrarlanmış bu jel sisteminde de % 5.7 LBG % 92.4 oranında akrilik asitten oluştuğu bulunmuştur. Ancak diğer jel sistemleri için elde edilen titrasyon eğrileri değerlendirildiğinde, % jel bileşimi tayin edilememiştir. Bu jel sistemleri için çözeltideki asit derişiminin % jelleşme oranı ve çözünen kısım dikkate alındığında oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Jel içinde bulunan LBG'in tamamının çözeltiliye geçmiş olduğu düşünülse bile tayin edilen çözünmüş



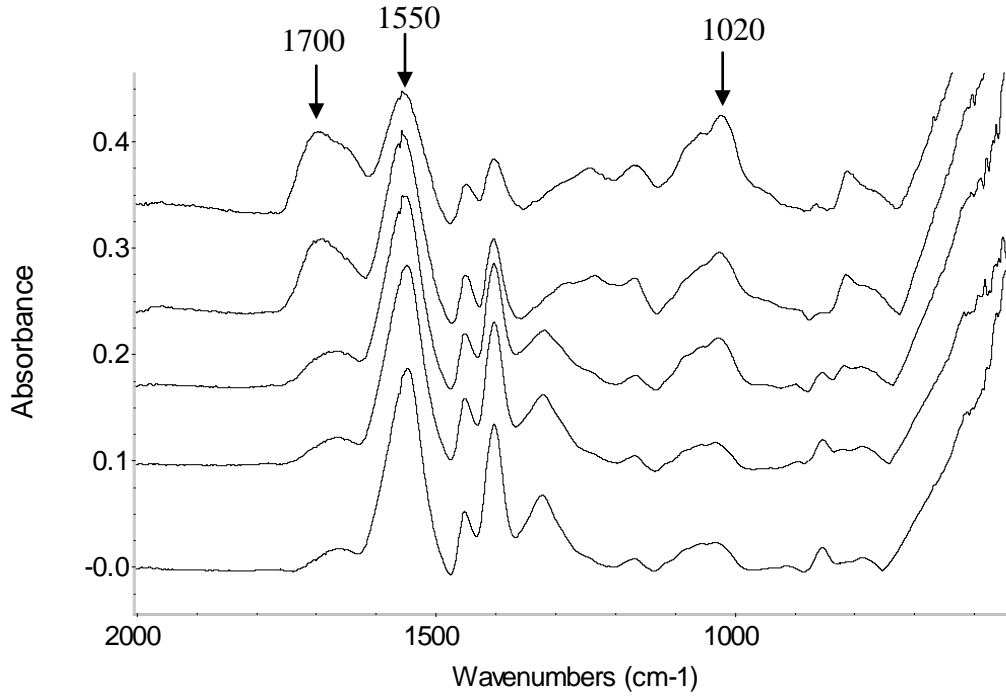
madde miktarı daha düşük kalmaktadır. Bu deney sonunda tekrar kurutulmuş jellerin FT-IR spektrumları alındığında jel yapısının içinde LBG polimerinin hala yer aldığı tamamının çözeltiliye geçmediği anlaşılmıştır. Tüm bu çalışmaların sonucunda potansiyometrik titrasyon deneyleri ile jellerin kompozisyonunun tayin edilemeyeceği anlaşılmıştır.

Jellerin bileşimindeki bağıl değişimin FT-IR spektrumları değerlendirilerek bulunabileceği düşünülerek elde edilen spektrumlar analiz edilmiştir. Şekil 8. 17 ve 8.18 de % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 ve 1.44 kGy ışınlamalar sonunda farklı nötralizasyon derecesinde AAc kullanılarak hazırlanan jellerin FT-IR spektrumları 2000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında verilmiştir.

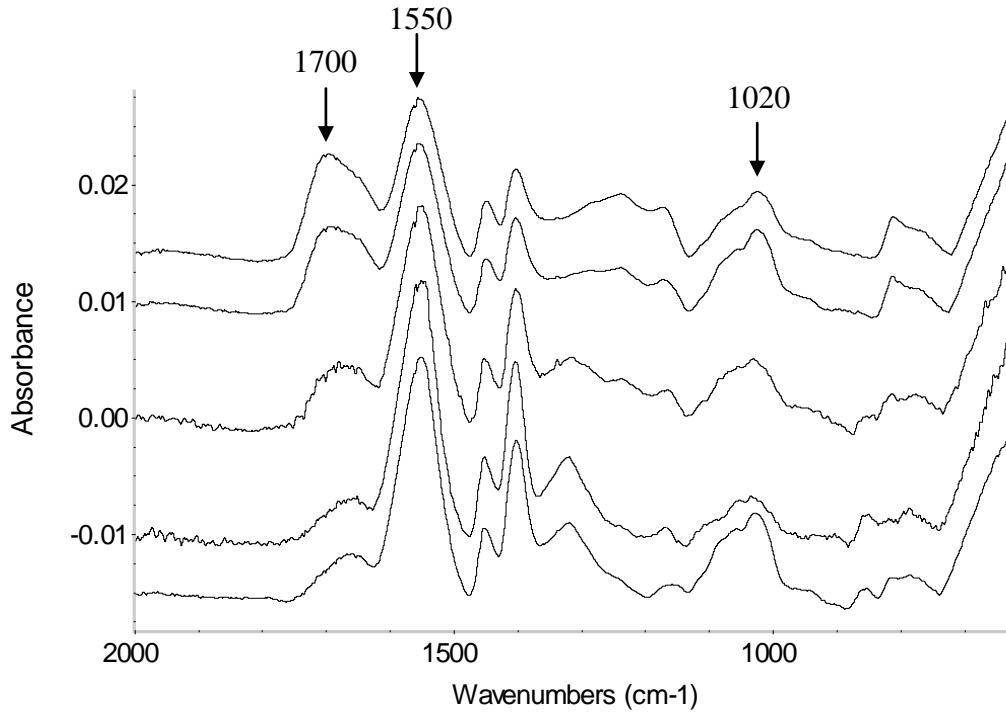
Spektrumlar incelendiğinde ilk göze çarpan değişiklik ND artmasıyla 1700  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen ve akrilik asit'in asit formundaki C=O bandının titreşimine ait absorban şiddetinin azaldığı ve 1550  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen tuz formundaki C=O bandının absorban şiddetinin ise arttığı olmuştur. ND' nin değişmesiyle akrilik asitin asit formu ile tuz formu arasındaki mol oranındaki değişim ( $A_{1700}/A_{1550}$ ) Tablo 8.4' de verilmiştir.  $A_{1700}/A_{1550}$  oranları, ağ yapısındaki AAC'nin ND' nin jelleşmeden önceki nötralizasyon derecesine oldukça yakın olduğunu göstermektedir.

Daha önce de açıklandığı gibi 1021  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen bant jel yapısı içinde LBG polimerinin olduğunu işaret eden ve LBG daki glikosidik oksijene bağlı ikinci karbona(-C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-(O)) bağlı C<sub>2</sub>-O-(H) grubunun titreşim bandıdır. Jel yapısı içindeki LBG'nin ve AACNa'nın mol oranlarını belirlemek için 1550  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen pik'in absorban değeri ( $A_{1550}$ ) ve 1700  $\text{cm}^{-1}$  deki pik'in ( $A_{1700}$ ) absorban değerinin toplamı, 1021  $\text{cm}^{-1}$  deki pike oranlanmıştır. Tablo 8. 4'den de görüldüğü gibi % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan hidrojelın nötralizasyon derecesi % 50 den % 90'a çıktığında jel yapısı içindeki LBG oranının giderek arttığı görüşmüştür. Bu sonuç, jelleşmeden çözünen kısım içinde ağırlıklı olarak akrilik asit polimerinin ve/veya monomerinin olduğunu işaret etmektedir. % 100 ND' ne geldiğinde bu oranın tekrar azalması % 49 oranında sol kesrine ve % 60000 gibi şişme oranına sahip olan bu jel sisteminden bir miktar LBG polimerinin çözeltiliye geçtiğini göstermektedir.

AAcNa/LBG-3-50-2-1.44 jelindeki LBG oranının AACNa/LBG-3-50-2-0.72 jelindeki LBG oranından daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu artışın, ışınlama dozunun



**Şekil 8.17.** % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy hazırlanan farklı ND sahip jellerin FT-IR spektrumları. Yukarıdan aşağıya doğru ND: % 50, % 60, %80, % 90 ve % 100.



**Şekil 8.18.** % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 1.44 kGy hazırlanan farklı ND sahip jellerin FT-IR spektrumları. Yukarıdan aşağıya doğru ND: % 50, % 60, %80, % 90 ve % 100.

çapraz-bağ yoğunlunun artması ve kısmen bozunmaya uğramış olsa bile LBG'in ağ yapısı içinde tutulma olasılığının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nötralizasyon derecesinin artması ve çapraz bağ yoğunluğunun azalmasıyla jel içindeki LBG oranının giderek azalması ışınlamayla zincir kesilmesi sonucunda oluşan düşük molekül ağırlığına sahip LBG'in jel yapısından kolaylıkla uzaklaştığı düşüncesini desteklemektedir.

**Tablo 8.4.** Üçüncü seride hazırlanan jellerin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi sonunda elde edilen bant oranları.

Jel Adı	$A_{1700}$	$A_{1550}$	$A_{1021}$	$A_{1700}/A_{1550}$	$A_{1021}/(A_{1700}+A_{1550})$
AAcNa/LBG-3-50-2-0.72	0.0122	0.0213	0.0096	0.573	0.286
AAcNa/LBG-3-60-2-0.72	0.0118	0.030	0.0121	0.393	0.289
AAcNa/LBG-3-80-2-0.72	0.0137	0.0601	0.0271	0.228	0.367
AAcNa/LBG-3-90-2-0.72	0.0155	0.0596	0.0308	0.260	0.410
AAcNa/LBG-3-100-2-0.72	0.0098	0.0695	0.0142	0.141	0.179
AAcNa/LBG-3-50-2-1.44	0.016	0.027	0.017	0.592	0.395
AAcNa/LBG-3-60-2-1.44	0.022	0.065	0.020	0.338	0.230
AAcNa/LBG-3-80-2-1.44	0.016	0.087	0.021	0.184	0.204
AAcNa/LBG-3-90-2-1.44	0.016	0.126	0.016	0.127	0.113
AAcNa/LBG-3-100-2-1.44	0.022	0.190	0.024	0.115	0.113

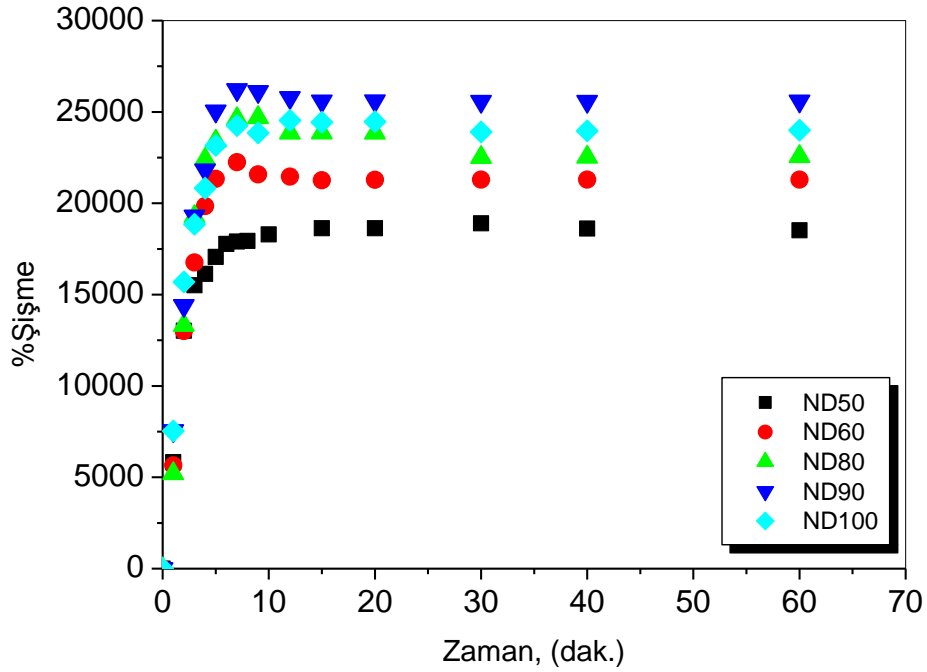
### 8.3.4. Üçüncü Seri AAcNa/LBG Hidrojellerinin Sudaki Süper Emici Özelliğinin İncelenmesi

3. seride hazırlanan hidrojeller' in emicilik özelliklerinin ortaya konması için önce saf suda daha sonrada suni idrar çözeltisinde 21 g/cm<sup>2</sup> yük altındaki şişme davranışları incelenmiştir. % 4 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAc kullanılarak hazırlanan jellerin basınç uygulanmadan ve 21 g/cm<sup>2</sup> basınç altındaki şişme kinetiği eğrileri Şekil 8.19 ve 8.20 de verilmiştir.

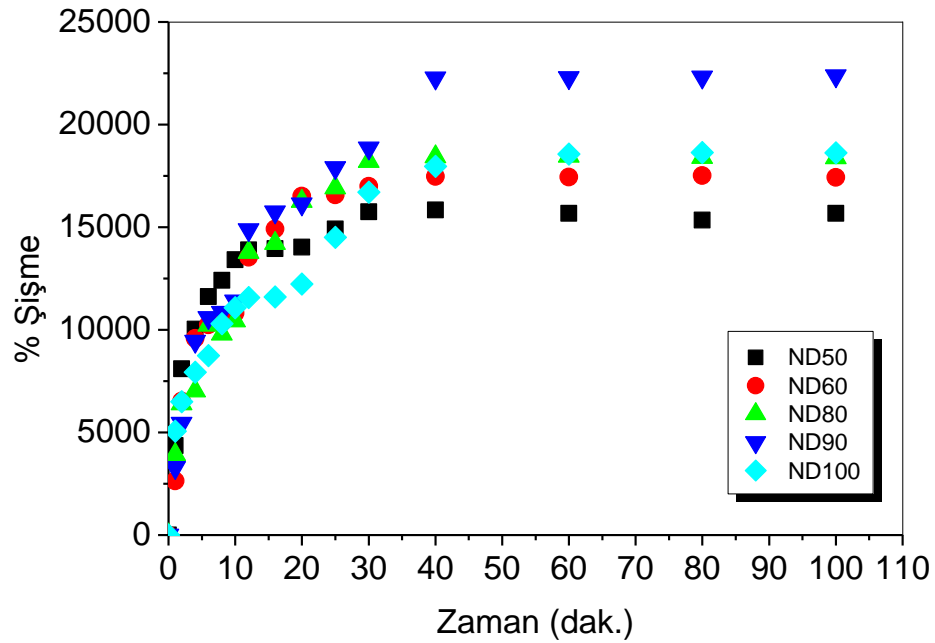
Şişme kinetiği eğrileri değerlendirildiğinde 2. seri hidrojellerde gözlemlendiği gibi maksimum % şişmenin ND' ye bağlı olarak önemli miktarda değişim gösterdiği görülmüştür. En düşük % şişme ND 50 olan jel sisteminde gözlenirken, en yüksek şişme % 90 oranında ND' ne sahip hidrojel sisteminde gözlenmiştir. ND' nin % 50 den % 90'a doğru artmasıyla % şişme değeri düzenli olarak artmaktadır. % 100 ND için elde edilen % şişme değerlerinin de % 90' dan biraz daha düşük olduğu görülmüştür. Polianyonik bir hidrojelde % şişme derecesinin belirli bir ND'den sonra azalmasının sebebi daha önce de açıklandığı gibi zıt yüklü iyonların (Na<sup>+</sup>) ağ yapısı içerisindeki yoğunluğunun artmasıyla itme güçlerine perdeleme etkisi yaratmasının bir sonucudur (Konak ve Bansil, 1989).

Şekil 8.19 ve 8.20 de verilen şişme kinetiği eğrileri daha önce 2. seri içinde elde edilen şişme kinetiği eğrileri ile karşılaştırıldığında, jellerin aynı oranda çapraz bağlayıcı kullanılarak aynı ışınlama dozunda elde edilmesine rağmen şişme kinetiğinin çok farklı karakterde olduğu tespit edilmiştir. Bu fark, 3. serideki ışınlamanın bir enjektör içerisinde gerçekleşmesi ve çözeltinin hava ile temasının kesilmesinin bir sonucudur. 2. seride 1.44 kGy ışınlama sonunda hazırlanan % 80 ND' ne sahip AAcNa/LBG-2-80-4-1.44 hidrojelinin yüksüz ortamda ve 21 g/cm<sup>2</sup> basınç altındaki şişme kinetiği (Şekil 8.13), 3. seride elde edilen aynı jelin (AAcNa/LBG-3-80-4-1.44) şişme kinetiği ile karşılaştırıldığında (Şekil 8.20) 3. seride hazırlanan jelin daha yüksek denge şişme değerine daha kısa sürede ulaştığı görülmüştür. Şekil 8.13 den görüldüğü gibi basınç uygulanmadan 2. seride 1.44 kGy de hazırlanan % 80 oranında nötralleştirilmiş hidrojel sistemi yaklaşık %12000 şişme değerine 15-20 dakika aralığında ulaşırken 3. seride hazırlanan aynı jel bu şişme oranına 2 dakikadan daha kısa bir sürede ulaşmaktadır. 10 dakikanın sonunda da maksimum şişme değeri olan %25000 değerine

ulaşabilmektedir. Grafikleri verilmemiş olmasına rağmen diğer ND' lerde hazırlanan jeller için de aynı davranış gözlenmiştir.



**Şekil 8.19.** % 4 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAC kullanılarak hazırlanan 1.44 kGy dozda hazırlanmış 3. seri jellerin üzerlerine yük uygulanmadığı durumda elde edilen şişme kinetiği eğrileri.



**Şekil 8.20.** % 4 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAC kullanılarak hazırlanan 1.44 kGy dozda hazırlanan 3. seri jellerin 21 g/cm<sup>2</sup> yük altında elde edilen şişme kinetiği eğrileri.

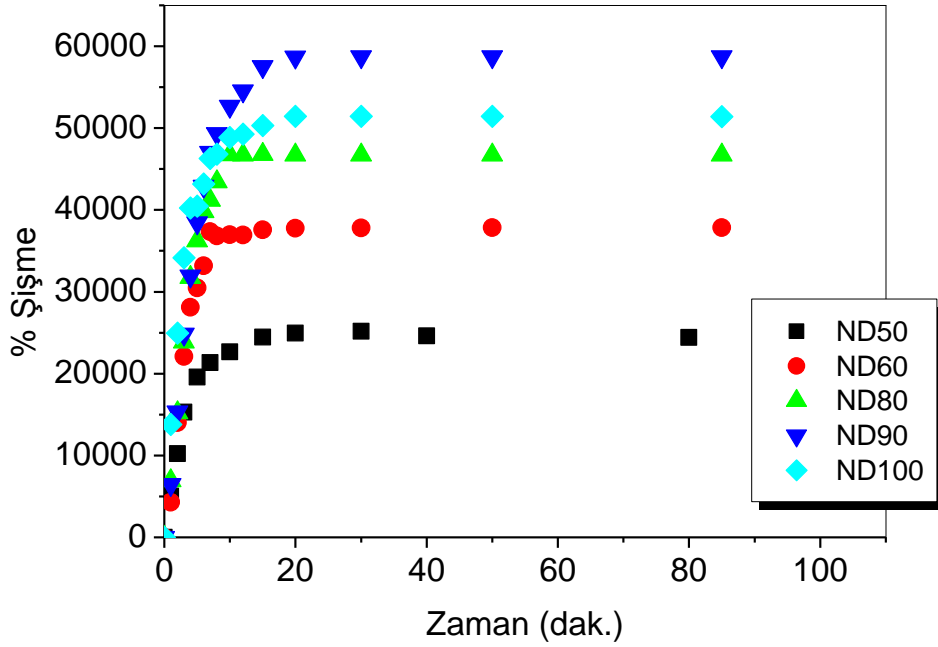
Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan çapraz bağlayıcının ve ışınlama dozunun hidrojellerin şişme davranışı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla bu seride hidrojeller % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 ve 1.44 kGy dozda yapılan ışınlamalar ile de hazırlanmıştır.

Çapraz bağlayıcının ve ışınlama dozunun şişme kinetiği üzerindeki etkisini aynı anda görebilmek amacıyla Şekil 8.21 ve 8.22 da % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak ve 0.72 kGy dozda yapılan ışınlamalar sonunda elde edilen jellerin 0 ve 21 g/cm<sup>2</sup> basınç altındaki şişme kinetiği eğrileri verilmiştir.

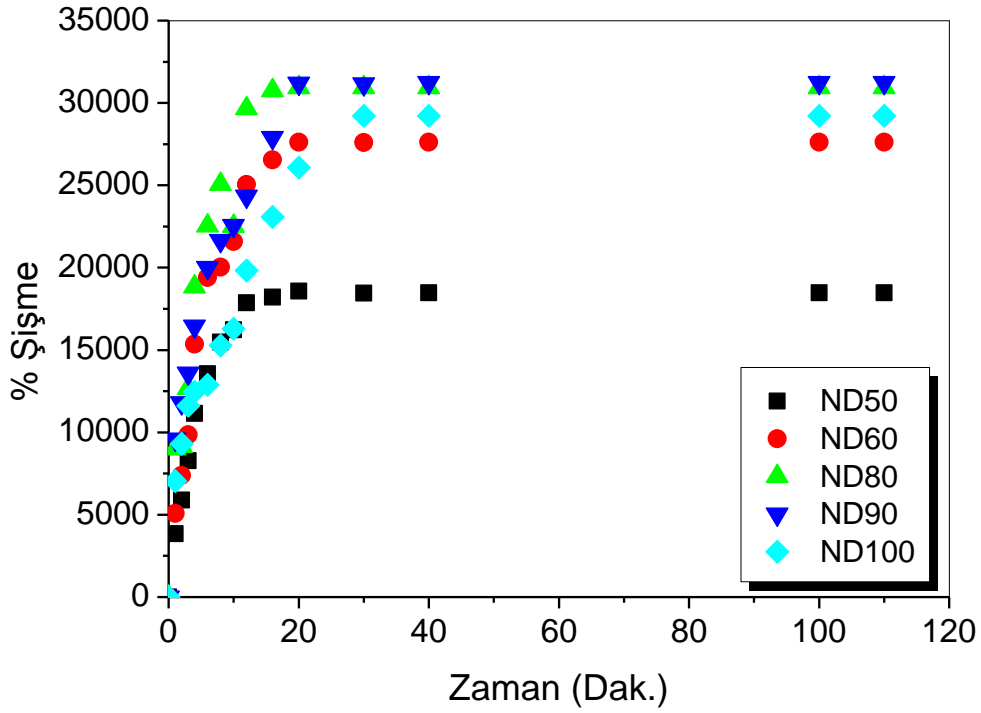
Şekil 8.19 ile Şekil 8.21 karşılaştırıldığında çapraz bağlayıcı oranının % 4'den % 2'ye düşürülmesiyle hidrojelin sudaki denge şişme oranına ulaşması için geçen süre açısından önemli bir fark olmadığı düşünülebilir. Ancak % 2 çapraz bağlayıcı kullanıldığında 10 dak sonunda ulaşılan % denge şişme değerleri % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanan jellerin yaklaşık 2 katıdır Bu da şişme kinetiğinin çapraz bağlayıcının azaltılması, yani çapraz bağ yoğunluğunun azalmasıyla önemli ölçüde değiştirildiğini göstermektedir.

Daha yüksek oranda çapraz bağlayıcı kullanılmasının jellerin şişme davranışı ve kinetiği üzerindeki etkisi özellikle 21g/cm<sup>2</sup> basınç varlığında daha belirgin gözlenmiştir. Şekil 8.20'den de görüldüğü gibi % 4 çapraz bağlayıcı kullanıldığında tüm ND'leri için hidrojellerin denge şişme değerine ulaşması oldukça yavaş gerçekleşmektedir ve basınç etkisi nedeniyle % şişme değerleri düşmektedir. Jeller nötralizasyon derecesine bağlı olarak % 15000-22000 maksimum şişme değerine yaklaşık 40 dakikanın sonunda ulaşmaktadır. Bu süre, % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanıldığında yaklaşık 10 dakikaya düşmüş ve nötralizasyon derecesine bağlı olarak % 17500-31000 aralığına artma göstermiştir (Şekil 8.22). Kinetik analizler sonunda farklı ND 'leri ve % 2 ve %4 çapraz bağlayıcı oranı için suda elde edilen maksimum şişme değerleri toplu halde Şekil 8.23 de karşılaştırılmıştır. Çubuk grafikler, AAcNa/LBG hidrojellerinin sadece su emici SEP olarak kullanılması söz konusu olduğunda % 2 çapraz bağlayıcı oranının yeterli olacağını, daha yüksek çapraz bağlayıcı oranlarına ve ışınlama dozlarına çıkılmasının gerekli olmadığını söylemektedir.

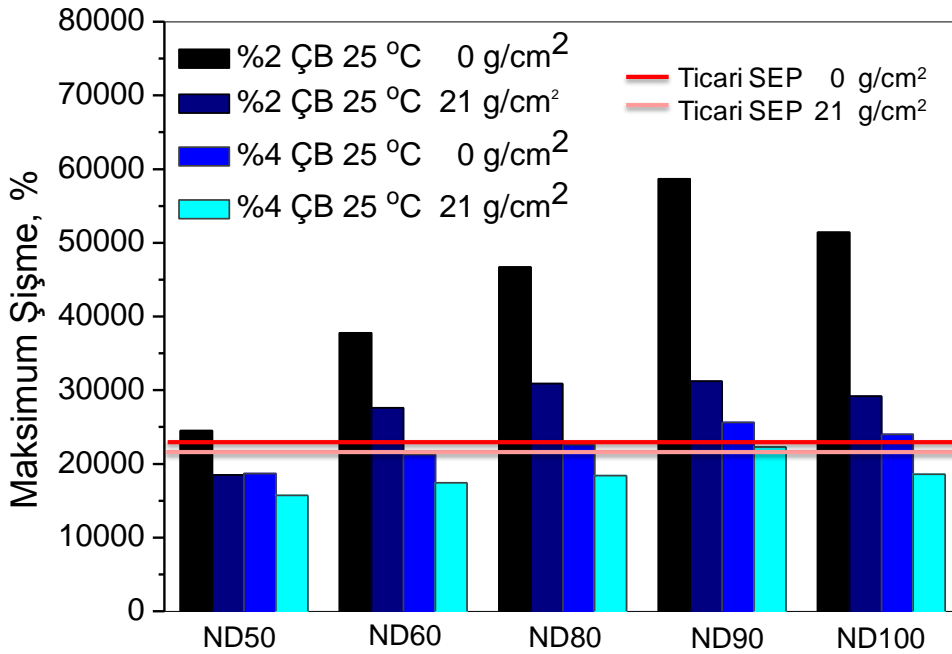
Şekil 8.21 ve 8.22 de verilen şişme kinetiği eğrileri, ticari bir SEP' in 25 ve 37 °C de 0 ve 21 g/cm<sup>2</sup> yük altında elde edilen şişme kinetiği eğrileri ile karşılaştırıldığında (Şekil 8.24), 180-355 µm boy dağılım aralığına sahip ticari SEP maksimum % 30000 şişme değerine 10 dakikadan sonra ulaşabilirken, daha geniş partikül büyüklüğü dağılımına sahip (180-710µm) AACNa/LBG-3-80-2-0.72 jelinin basınç uygulanmadan bu şişme değerine 4 dakika sonra ulaşması 21g/cm<sup>2</sup> basınç uygulandığında ise 10 dakikanın sonunda ulaşması, hazırlanan jel sistemlerinin özellikle hijyen ürünlerinde süper emici polimer olarak kullanımı için oldukça umut verici bir sonuçtur.



**Şekil 8.21.** % 2 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAC kullanılarak 0.72 kGy dozda hazırlanan 3 seri jellerin sudaki, yük uygulanmadığı durumdaki şişme kinetiği eğrileri.

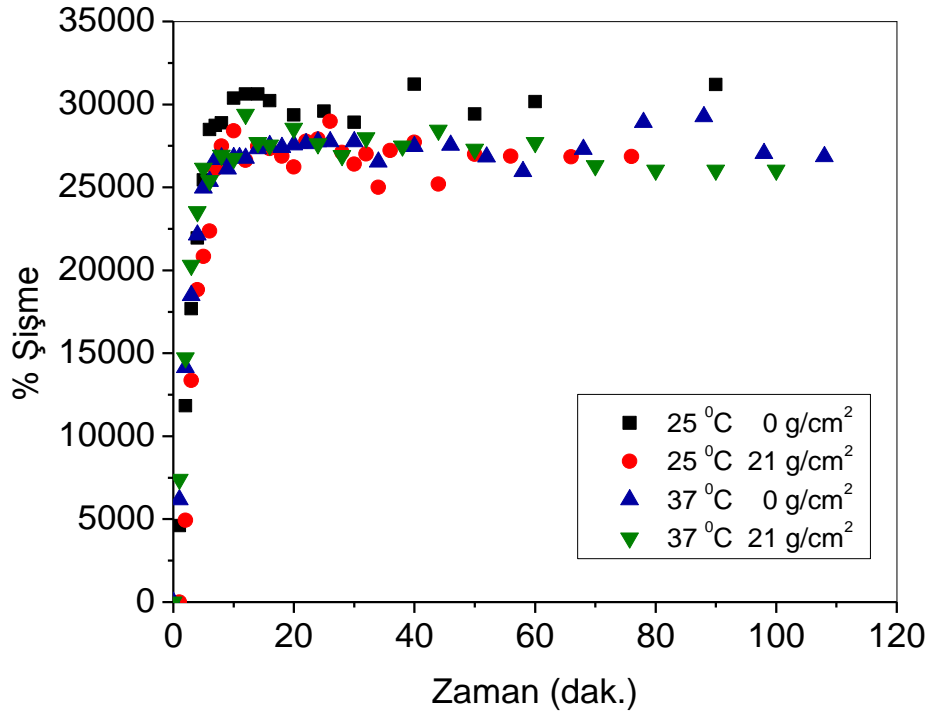


**Şekil 8.22.** % 2 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAc kullanılarak 0.72 kGy dozda hazırlanan 3. seri jellerin 21 g/cm<sup>2</sup> basınç altında elde edilen şişme kinetiği eğrileri.



**Şekil 8.23.** %2 ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı ve % 50-100 ND sahip AAc kullanılarak 0.77 kGy dozda hazırlanan 3. seri jellerin 0 ve 21 g/cm<sup>2</sup> basınç altında elde edilen maksimum şişme değerlerinin ticari SEP ile karşılaştırılması.





**Şekil 8.24.** Ticari bir SEP'in 25 ve 37 °C da 0 ve 21g/cm<sup>2</sup> yük altında elde edilen şişme kinetiği eğrileri.

### 8.3.5. Üçüncü Seri AAcNa/LBG Hidrojellerinin Suni İdrardaki Süper Emici Özelliğinin İncelenmesi

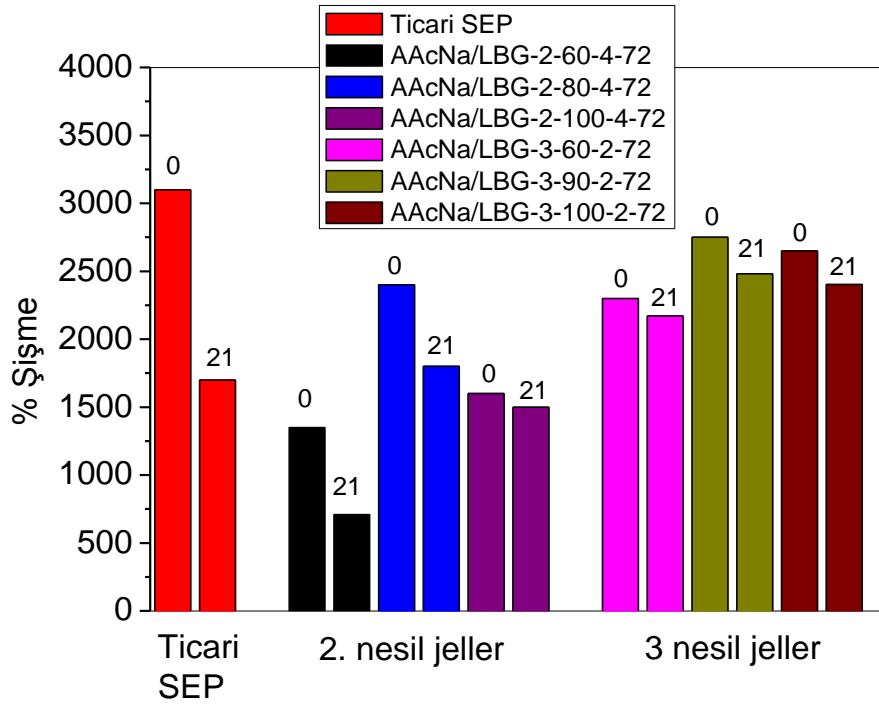
Üçüncü seri altında hazırlanan jellerin suni idrar çözeltisindeki şişme davranışının incelenmesi amacıyla % 60, %90 ve %100 ND derecesinde hazırlanan hidrojellerin 0 ve 21g/cm<sup>2</sup> yük altında 37 °C deki şişme kinetiği incelenmiş ve maksimum denge şişme değerleri elde edilmiştir. İncelenen sistemlerin maksimum şişme değerleri toplu halde Tablo 8.5 de verilmiştir. Jel sisteminin şişmesinin aşırı elektrolit ortamda ve 37 °C yapılması durumunda maksimum şişme değerinin ne kadar büyük bir oranda düşme gösterdiğini irdelemek amacıyla saf suda yüksüz ortamda 25 °C deki şişme değerleri de tabloda verilmiştir.

**Tablo 8.5.** Üçüncü seri hidrojellerin 37 °C da suni idrar çözeltisinde 0 ve 21 g/cm<sup>2</sup> basınç altındaki maksimum şişme değerleri.

Jel Adı	Maksimum. Denge Şişme, %		
	Saf Suda yüksüz 25 °C	Suni idrar çözeltisi yüksüz 37 °C	Suni idrar çözeltisi 21 g/cm <sup>2</sup> yük altında 37 °C
AAcNa/LBG-3-60-2-0.72	37800	2300	2170
AAcNa/LBG-3-90-2-0.72	58700	2750	2480
AAcNa/LBG-3-100-2-72	51400	2650	2403
AAcNa/LBG-3-60-4-0.72	21300	1930	1800
AAcNa/LBG-3-90-4-72	25600	2340	2000
AAcNa/LBG-3-100-4-0.72	24000	2120	1800
AAcNa/LBG-3-60-2-1.44	36500	2050	1800
AAcNa/LBG-3-90-2-1.44	56500	2670	2360
AAcNa/LBG-3-100-2-1.44	49300	2540	813
AAcNa/LBG-3-60-4-1.44	15800	1840	1780
AAcNa/LBG-3-90-4-1.44	23000	2200	2020
AAcNa/LBG-3-100-4-1.44	16500	2090	2000

Tablodan da görüldüğü gibi suda, yük uygulanmadığında, 25 °C da en fazla şişme değerine sahip AAcNa/LBG-3-90-2-0.72 jel sisteminin şişmesi (%58700) suni idrar çözeltisinde yük uygulanmadığında % 2750, 21g/cm<sup>2</sup> yük altında ise % 2480 değerine düşüş göstermiştir. Diğer nötralizasyon dereceleri için de benzer azalmalar görülmüştür.

AAcNa/LBG-3-2-0.72 jellerinin suni idrar çözeltisindeki denge şişme değerleri bir önceki seride hazırlanan jellerin ve ticari SEP örneğinin aynı ortamdaki denge şişme değerleriyle karşılaştırılmıştır (Şekil 8.25). Bar çubuklarının üzerinde verilen değerler şişme değerinin elde edilmesi sırasında uygulanan basıncı göstermektedir.



**Şekil 8.25.** 0.72 kGy ışınlanarak hazırlanan ikinci ve üçüncü seri hidrojellerin ve ticari bir SEP'in suni idrar çözeltisindeki maksimum şişme değerleri.

Şekil 8.25 incelenecek olursa, 3. seride elde edilen tüm SEP'lerin suni idrar çözeltisindeki % şişme değerleri 2. seride hazırlanan jellerden daha yüksektir ve 3. seride hazırlanan AAcNa/LBG-3-90-2-0.72 jel sistemi ile ticari bir SEP'in basınç uygulanmadığı durumdaki % şişme değeri oldukça yakındır. Basınç uygulanması durumunda ise bu seride hazırlanan tüm jellerin suni idrar çözeltisindeki emiciliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuç oldukça çarpıcıdır ve bizce çalışmanın elde edilen en önemli sonuçlarından bir tanesidir. Giriş ve genel bilgiler

bölümünde de verildiği gibi günümüzde hijyen ürünleri başta olmak üzere birçok SEP uygulamasında poliakrilik asitin tuzu kullanılmaktadır. Bu çalışmada sürekli karşılaştırma yaptığımız ticari SEP'in de poliakrilik asitin tuzu olduğu spektroskopik analizler sonunda tespit edilmiştir. Polielektrolit bir sistemin iyon derişimi çok yüksek olan bir ortamda % 30000 gibi şişme değerlerinden % 3000 gibi bir şişme değerine düşmesi bir önceki bölümde açıklanan sebeplerden dolayı doğaldır.

SEP yapılarında şişme davranışını sadece çapraz bağ yoğunluğu değil, yapının polielektrolit olması sebebiyle meydana gelen elektrostatik itme kuvvetleri sonucu ağ yapısındaki zincirlerin aşırı oranda açılması da kontrol etmektedir. Elektrolit özellikteki yapının, karşıt iyonların derişiminin artmasıyla elektrostatik itme kuvvetlerinin perdelenmesi sonucunda şişme davranışı için yürütücü kuvvetlerden  $(\Delta G)_{ion}$  etkisinin ortadan kalkması ile  $(\Delta G)_{mix}$  ve  $(\Delta G)_{el}$  ile kontrol edilmesi söz konusudur (Güven ve Şen, 1998). Bir sistemin  $(\Delta G)_{mix}$  değerini kontrol eden en önemli parametre ise çözücü ile polimer arasındaki etkileşimlerin bir büyüklüğü olan Flory çözücü-polimer etkileşim parametresi  $\chi$ , dır. Bu çalışmada AAcNa'nın % 15.5 oranında LBG ile karıştırılması ve iç içe geçmiş ağ yapısının hazırlanması sonucunda saf AAcNa polimerinden farklı bir çözücü- polimer etkileşiminin elde edilmesi kaçınılmazdır. İyonik olmayan ancak her bir tekrarlanan birimde 11 tane -OH ve 4 tane -CH<sub>2</sub>OH grubu bulunan ve oldukça hidrofilik karaktere sahip olan LBG ile hazırlanan bir jelin suni idrar çözeltisinde şişme değerlerinin AAcNa esaslı ticari SEP den daha fazla olmasının altında yatan sebeplerden bir tanesinin de bu olduğu düşünülmektedir.

Bir hidrojin kimyasal yapısı dışında su absorpsiyonunu belirleyen en önemli parametre ağ yapısının çapraz bağ yoğunluğu veya çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığıdır. Tezin bundan sonraki aşamasında özellikle en başarılı seri olarak seçtiğimiz 3. seride hazırlanan jellerin ağ yapısının karakterizasyonu için yapılan çalışmalar anlatılmıştır.

### 8.3.6. Üçüncü Seride Hazırlanan Jellerin Ağ Yapılarının Karakterizasyonu

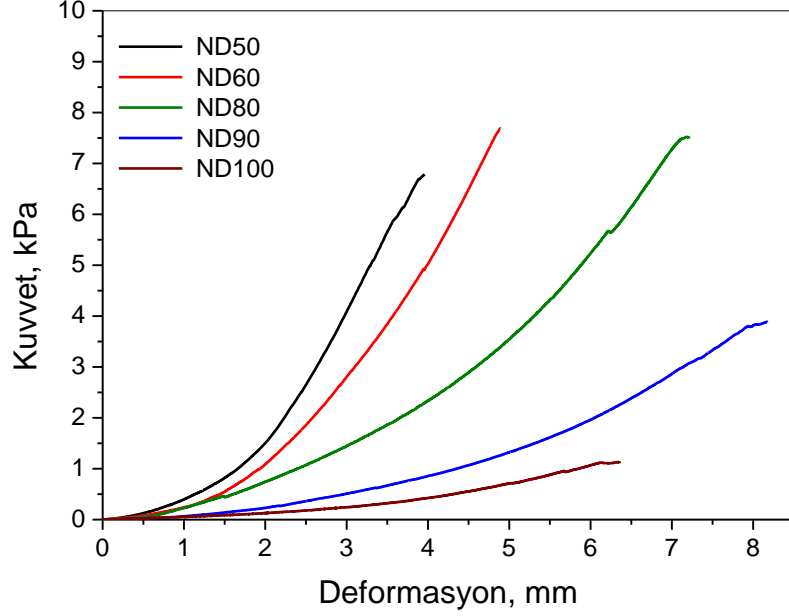
Genel bilgiler bölümünde teorisiyle birlikte verildiği gibi çapraz bağlı bir ağ yapısının karakteristik özelliklerini belirleyen en önemli parametre, çapraz bağ yoğunluğu veya çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı ve bu parametrelere bağlı olarak değişen göz boyutu(mesh size) dur. 3. seride hazırlanan jellerin belirtilen bu ağ yapısı parametrelerinin belirlenmesi amacıyla önce mekanik test cihazı ile tek yönlü sıkıştırma testleri yapılmış ve her bir sistem için elastik modülüs değerleri hesaplanmıştır. Elastik modülüs değerlerini bir başka yöntemle de belirlemek ve tek yönlü sıkıştırma deney sonuçlarını kontrol etmek amacıyla hazırlanan jellerle reolojik analizler yapılmış, jellerin elastik modülüs değerleri bulunmuş ve çapraz bağ yoğunluğu, çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı ve göz boyutları hesaplanmıştır.

#### 8.3.6.1. Tek Yönlü Sıkıştırma ile Ağ Yapısını Karakterizasyonu

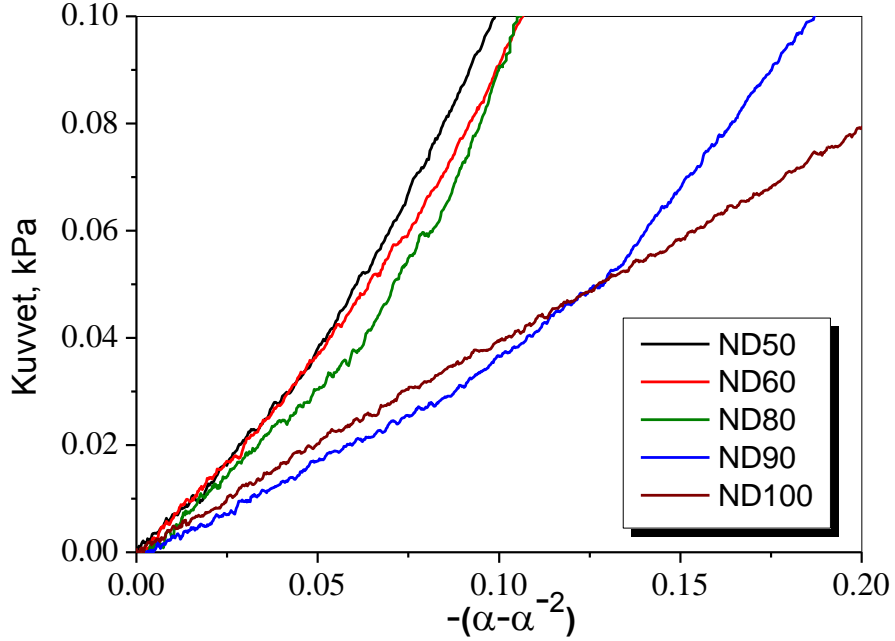
Hazırlanan jellerin mekanik test cihazı kullanılarak tek yönlü sıkıştırma deneyleri ile ağ yapısının karakterizasyonu için şişmiş jellerden yaklaşık 40 mm çapında ve 15 mm yüksekliğinde silindirik formda örnekler hazırlanmıştır. Bu örnekler 5 mm/s sıkıştırma hızı uygulanarak paralel iki plaka arasında sıkıştırılmıştır. Sıkışma sırasındaki boyut ve kuvvet değişimi test cihazının yazılımı tarafından otomatik olarak kaydedilmiştir. Zwick mekanik test cihazının standart yazılımı ile uygulanan kuvvet ile boyut değişiminin grafikleri kolaylıkla oluşturulabilmektedir. Ancak jellerin elastik deformasyon teorisine göre elastik modülüs değerlerinin bulunabilmesi için deformasyon oranlarının ve  $-(\alpha - \alpha^2)$  değerlerinin oluşturulması gerekmektedir. Oldukça uzun ve başka yazılımların kullanılmasını gerektiren bu işlemi cihazın yazılımı ile yapabilmek için özel bir program yazılmıştır. Bu program sayesinde sıkıştırma sırasında cihaz tarafından algılanan tüm veriler kullanılarak kuvvete karşı  $-(\alpha - \alpha^2)$  grafikleri doğrudan oluşturulmuştur.

Hazırlanan jel sistemlerinin sayısının çok olması ve elde edilen kuvvet-deformasyon ve kuvvet  $-(\alpha - \alpha^2)$  eğrilerinin birbirine çok benzemesi nedeniyle tüm eğriler verilmemiştir. Aşağıda % 50-100 aralığında nötralizasyon derecesine sahip AAc ve % 2 çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda yapılan ışınlamalar sonunda hazırlanan 3. seri jellerin kuvvet-deformasyon ve kuvvet

$-(\alpha - \alpha^{-2})$  eğrileri örnek olarak verilmiştir (Şekil 8. 26 - 8.27). Hidrojellerin elastik modülüs değerleri kuvvet  $-(\alpha - \alpha^{-2})$  eğrilerinin başlangıç bölgesi değerlendirilerek çizilen teğetlerden hesaplanmıştır.



**Şekil 8.26.** % 50-100 aralığında farklı nötralizasyon derecesine sahip AAc ve % 2 çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda yapılan ışınlamalar sonunda hazırlanan jellerin kuvvet-deformasyon eğrileri.



**Şekil 8.27.** % 50-100 aralığında farklı nötralizasyon derecesine sahip AAc ve % 2 çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda yapılan ışınlamalar sonunda hazırlanan jellerin kuvvet -  $(\alpha - \alpha^{-2})$  eğrileri.

Yapılan analizler sonunda her bir jel sistemi için hesaplanan elastik modülüs değerleri ( $G_M$ ) Tablo 8.6 da verilmiştir. Bu modülüs değerleri ve ağ yapılarının karakteristik özellikleri için tanımlanan parametreler kullanılarak jel sistemlerinin ağ yapısının karakteristiğini ortaya koyan parametreler  $\bar{M}_c$ ,  $v_e$  ve  $\xi$  hesaplanmıştır.  $\bar{M}_c$  ve  $v_e$  değerinin hesaplanması için 2.15 ve 2.17 eşitlikleri kullanılmıştır. Hazırlanan hidrojellerin göz boyutunun hesaplanmasında sistemlerinin ağırlıklı olarak AAC'den oluşması nedeniyle gerekli olan  $C_n$  karakteristik oran parametresi için AAC için tanımlanan 6.7 değeri, tekrarlanan birimin molekül ağırlığı için de 72 g/mol kullanılmıştır (Peppas ve Wright, 1996).

Tablo 8.6 incelenecek olursa ilk göze çarpan değişim jellerin  $\bar{M}_c$  değerinin Acc'in ND' ne bağlı olarak değişimi olmuştur. Çapraz bağlayıcı oranı ve ışınlama dozu sabit tutulduğunda ND' nin artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun azalmasından dolayı  $\bar{M}_c$  değeri artmıştır. Bu artışa paralel olarak göz boyutunda da bir artma gözlenmiştir. Örneğin AACNa/LBG-3-50-2-0.72 hidrojelinin  $\bar{M}_c$  ve  $\xi$  değerleri sırasıyla 42300 g/mol ve 92.0 nm iken AACNa/LBG-3-100-2-0.72 hidrojeli için bu değerler 124600 g/mol ve 252 nm'dir. ND' nin artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun düzenli olarak azalması,  $\bar{M}_c$  ve  $\xi$  değerinin artması, % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 1.44 kGy dozda hazırlanan diğer hidrojellerde de gözlenmiştir. Bunun sebebinin daha önce de açıklandığı gibi iyonlaşma derecesinin artmasıyla oluşan makroradikallerin kararlı kılınması ve polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının hızının azalmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Aynı nötralizasyon derecesinde ancak % 2 ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanan jellerin ağ yapısı parametreleri karşılaştırıldığında sudaki şişme sonuçlarına paralel davranışlar gözlenmiştir. Çapraz bağlayıcı oranının % 4'e çıkartılmasıyla  $\bar{M}_c$  değerinin her ND için yarı yarıya azaldığı görülmüştür. 3. seride hazırlanan tüm jel sistemleri içinde en düşük ve en yüksek çapraz bağ yoğunluğu AACNa/LBG-3-100-2-0.72 ve AACNa/LBG-3-50-4-1.44 hidrojellerinde elde edilmiştir.

**Tablo 8. 6.** Üçüncü seri hidrojellerin karakteristik özellikleri ve mekanik testler sonunda hesaplanan ağ yapısı parametreleri.

Jel Adı	$(V_{2m})^{1/3}$	$(V_{2r})^{2/3}$	$\rho$ , (kg/m <sup>3</sup> )	$G_M$ , (Pa)	$(\bar{M}_c)_M$ (g/mol)	$\nu_e$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$\xi$ (nm)
<b>AAcNa/LBG-3-50-2-0.72</b>	0.1479	0,2482	1072	2304	42300	2.533x10 <sup>-5</sup>	92.0
<b>AAcNa/LBG-3-60-2-0.72</b>	0.1440	0,2349	1100	2116	43600	2.525 x10 <sup>-5</sup>	96.0
<b>AAcNa/LBG-3-80-2-0.72</b>	0.1241	0.2334	1118	990	81000	1.379 x10 <sup>-5</sup>	152
<b>AAcNa/LBG-3-90-2-0.72</b>	0.1104	0.2010	1263	852	81500	1.550 x10 <sup>-5</sup>	172
<b>AAcNa/LBG-3-100-2-0.72</b>	0.0932	0.1401	1494	388	124600	1.199 x10 <sup>-5</sup>	252
<b>AAcNa/LBG-3-50-4-0.72</b>	0.1744	0.2558	1013	5406	20700	4.891 x10 <sup>-5</sup>	55.0
<b>AAcNa/LBG-3-60-4-0.72</b>	0.1668	0.2522	1012	5035	21000	4.831 x10 <sup>-5</sup>	58.0
<b>AAcNa/LBG-3-80-4-0.72</b>	0.1610	0.2518	1061	2702	39400	2.690 x10 <sup>-5</sup>	82.0
<b>AAcNa/LBG-3-90-4-0.72</b>	0.1537	0.2404	1076	2192	42000	2.566 x10 <sup>-5</sup>	89.0
<b>AAcNa/LBG-3-100-4-0.72</b>	0.1528	0.2326	1167	1708	60200	1.940 x10 <sup>-5</sup>	107
<b>AAcNa/LBG-3-50-4-1.44</b>	0,1989	0,2650	836,2	5598	19500	4.286 x10 <sup>-5</sup>	47.0
<b>AAcNa/LBG-3-60-4-1.44</b>	0,1890	0,2621	933,6	5489	20900	4.472 x10 <sup>-5</sup>	51.0
<b>AAcNa/LBG-3-80-4-1.44</b>	0,1746	0,2590	955,6	3432	31200	3.063 x10 <sup>-5</sup>	67.0
<b>AAcNa/LBG-3-90-4-1.44</b>	0,1638	0,2483	981,3	2568	38500	2.548 x10 <sup>-5</sup>	80.0
<b>AAcNa/LBG-3-100-4-1.44</b>	0,1754	0,2251	1147	-	-	-	-



Hidrojellerin hazırlanması sırasında LBG 'ın kullanılmasının AAcNa jellerinin ağ yapısı özelliklerine herhangi bir etkisinin olup olmadığını incelemek amacıyla AAcNa/LBG hidrojellerinin hazırlanmasında izlenen yöntemin aynısı kullanılarak LBG içermeyen AAcNa jelleri hazırlanmıştır. AAc jellerinin saf suda 25 °C da ve suni idrar çözeltisinde 0 ve 21 g/cm<sup>2</sup> yük altında 37 °C daki maksimum % şişme değerleri ve mekanik analizler sonunda bulunan elastik modülüs değerleri Tablo 8.7'de verilmiştir. Tablo 8.7 incelenecek olursa, % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanan jellerin sudaki şişme değerleri saf AAcNa jellerinden genel olarak daha düşüktür. Modülüs değerlerinin de biraz daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar yapıya LBG'ın katılmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun AAcNa jellerine oranla bir miktar arttığını göstermektedir. Ancak çapraz bağlayıcı oranının % 2'den % 4'e çıkartılması durumunda tam tersi bir davranış gözlenmiştir. % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanan jellerin sudaki % şişme oranları ve elastik modülüs değerleri incelenecek olursa, saf AAcNa jellerinin çapraz bağ yoğunluğunun tüm nötralizasyon dereceleri için daha yüksek olduğu bulunmuştur. Tüm bu sonuçlar başlangıç karışımında kullanılan çapraz bağlayıcının oranına bağlı olarak çapraz bağlanma reaksiyonlarının farklı mekanizmalar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Işınlama dozu aynı olmasına rağmen çapraz bağlayıcı oranının değişmesiyle çapraz bağlanma mekanizmasının neden değiştiği ayrıca incelenmesi ve aydınlatılması gereken bir konu olduğu düşünülmektedir.

AAcNa, ve AAcNa/LBG jellerinin suni idrar çözeltisinde 21 g/cm<sup>2</sup> basınç altında ve basınç olmadan maksimum % şişme değerleri de Tablo 8.7' de verilmiştir. % şişme değerleri karşılaştırıldığında, ağ yapısına LBG'ın katılmasının AAcNa jellerinin suni idrar ortamındaki süper emicilik özelliklerine herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı ve AAcNa/LBG jelleri için AAcNa jellerinde elde edilen emicilik değerlerine çok yakın emicilik değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Her iki sistem için de ND' nin artmasıyla elastik modülüs değerinin ve dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğunun belirgin bir şekilde azalmasına rağmen, aşırı iyonik ortamlarda şişmenin çok fazla değişmemesi, polielektrolit sistemlerin iyonik ortamlarda şişme davranışının çapraz bağ yoğunluğundan ziyade daha çok iyonik etkileşimler tarafından kontrol edildiğinin önemli bir göstergesidir.

**Tablo 8.7.** Üçüncü seri AAcNa/LBG ve AAcNa jellerinin suni idrar ve sudaki % şişme değerleri ve mekanik analizler sonunda bulunan elastik modülüs değerleri.

	AAcNa/LBG Hidrojelleri				AAcNa Hidrojelleri			
Jel adı	Modülüs G <sub>m</sub> , (Pa)	% Şişme Suda, yüksüz, 25 °C	% Şişme Suni idrar- yüksüz-37 °C	% Şişme Suni idrar- 21 g/cm <sup>2</sup> - 37°C	Modülüs G <sub>m</sub> , (Pa)	% Şişme Suda, yüksüz, 25 °C	% Şişme Suni idrar- yüksüz-37 °C	% Şişme Suni idrar- 21 g/cm <sup>2</sup> - 37°C
<b>AAcNa/LBG-3-60-2-0.72</b>	2116	37800	2300	2170	2083	46800	2500	2280
<b>AAcNa/LBG-3-90-2-0.72</b>	852	58700	2750	2480	470	68200	2700	2340
<b>AAcNa/LBG-3-100-2-0.72</b>	388	51400	2650	2403	336	39400	2260	750
<b>AAcNa/LBG-3-60-4-0.72</b>	5035	21300	1930	1800	8700	14300	2330	1830
<b>AAcNa/LBG-3-90-4-0.72</b>	2192	25600	2340	2000	3294	21250	2650	2120
<b>AAcNa/LBG-3-100-4-0.72</b>	1708	24000	2120	1800	2072	18800	1750	1620

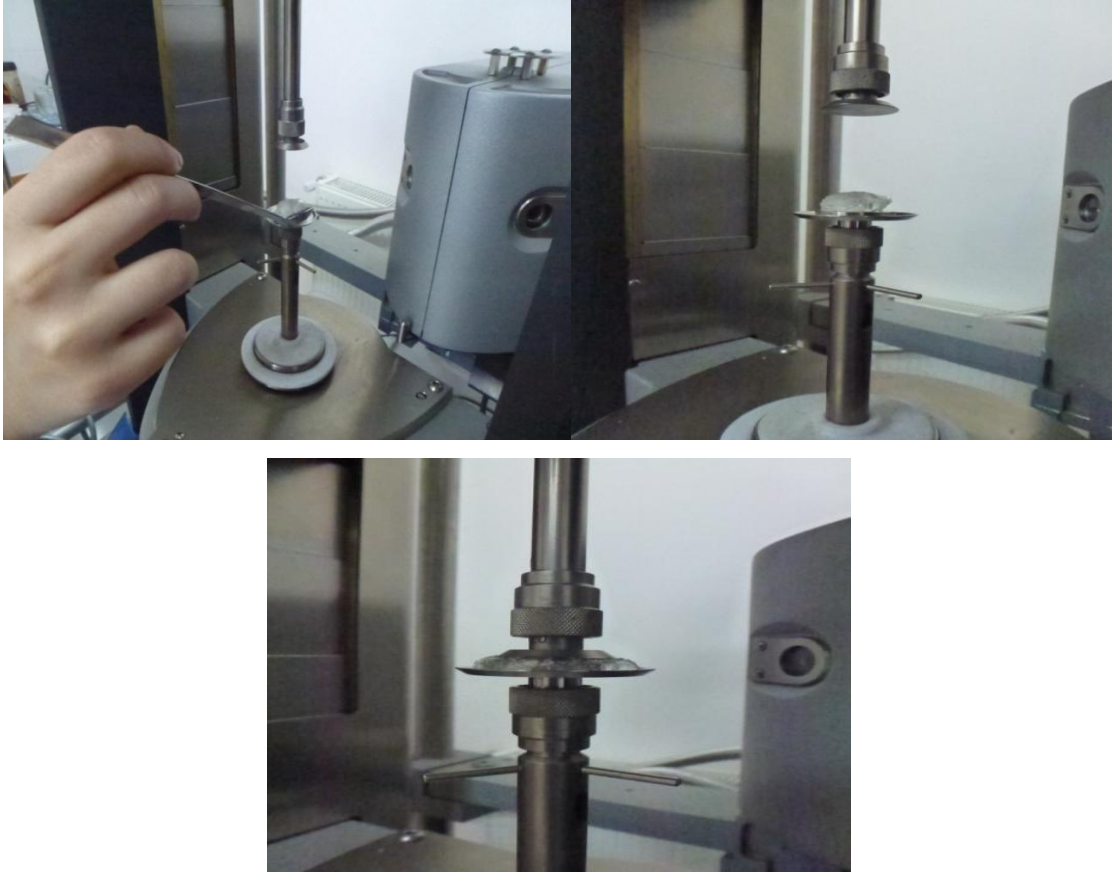
Hidrojellerin mekanik analizleri sırasında özellikle ND 100 olan örneklerin test edilmesinde bazı zorluklar yaşanmıştır. Çapraz bağ yoğunluğu düşük olduğu için oldukça yumuşak olan bu jel sistemlerinden mekanik test için yüzeyi düz, silindirik örneklerin hazırlanması oldukça zordur. Mekanik test sistemi ile sıkıştırma deneyleri sırasında sistem veri toplama işlemine üst plakanın jel yüzeyine değmesi ile başlamaktadır. Her ne kadar yüzey pürüzlülüğü yüksek olan örnekler için bir ön yük tanımlanarak deneyin yüzeyin düzelmesinden sonra başlaması sağlansa da bu durumda da örneğin üzerine uygulanan kuvvet değeri doğru olarak ölçülememektedir. Tablo 8.6 da AAcNa/LBG-3-100-4-1.44 jel sistemi için ağ yapısının karakteristik özelliklerinin verilememesinin sebebi yukarıda açıklanan zorluklardan ötürü tekrarlanabilen sonuçların elde edilememesidir.

Genel bilgiler bölümünde de açıklandığı gibi çapraz bağlı bir ağ yapısının karakterizasyonu ve elastik modülüs değerinin bulunmasında kullanılan bir diğer yöntemde reolojik testlerdir. Hem mekanik analizler sonucunda elde edilen bilgilerin doğruluğunu sınamak hem de jel yapılarının viskoelastik özelliklerini ortaya koymak amacıyla hazırlanan tüm jellerin reolojik özellikleri incelenmiştir. Reolojik çalışmalar sonunda elde edilen bilgiler aşağıda ayrıntılarıyla verilmiştir.

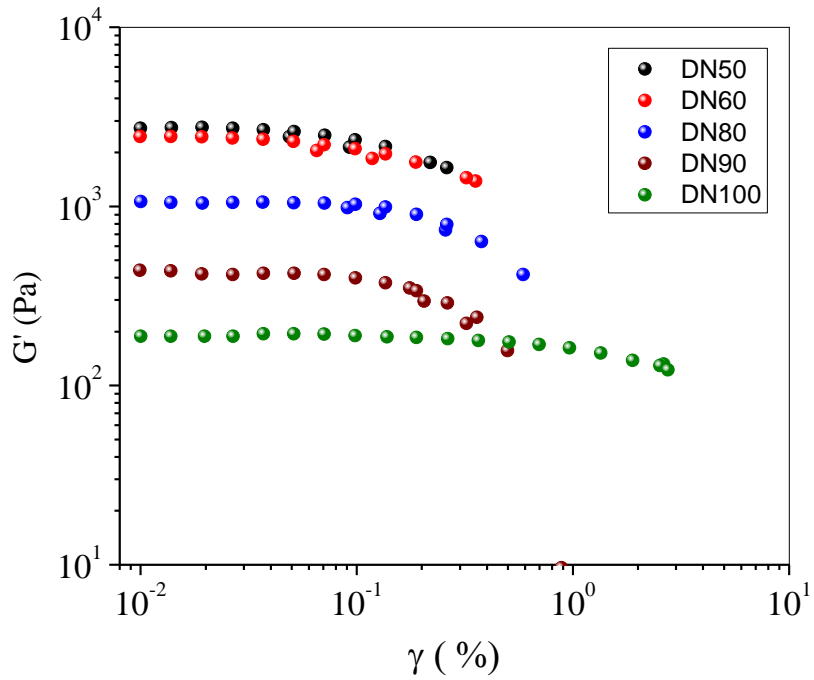
### **8.3.6.2. Reolojik Analizlerle Ağ Yapısının Karakterizasyonu**

Hazırlanan jellerin reometre cihazı kullanılarak ağ yapısının karakterizasyonu için öğütülmüş jeller önce 25 °C'da suda şişirilmiştir. Daha sonra Şekil 8.28'de verilen fotoğraflarda olduğu gibi plakaların arasına konmuş ve plakalar arası mesafe 2 mm olacak şekilde jeller iki plaka arasında sıkıştırılmıştır. Bu sıkıştırma sırasında jel üzerine uygulanan kuvvet  $0.1 \pm 0.02$  N civarındadır.

Jellerle önce sabit salınım frekansında ( $\omega_0 = 1$  Hz) ve % 0.01-1 deformasyon aralığında deformasyon taraması testi yapılmıştır. Bu test, elastik modülüsün (G') gerinim genliğinden (strain amplitude) bağımsız olduğu doğrusal viskoelastik bölgenin (DVB) ya da başka bir deyişle elastik deformasyon bölgesinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. %50-%100 ND'de AAc ve % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy ışınlama sonunda hazırlanan jellerin gerilim taraması sonunda elde edilen elastik modülüs değerinin deformasyon oranı ile değişimini veren eğriler Şekil 8.29'da verilmiştir.



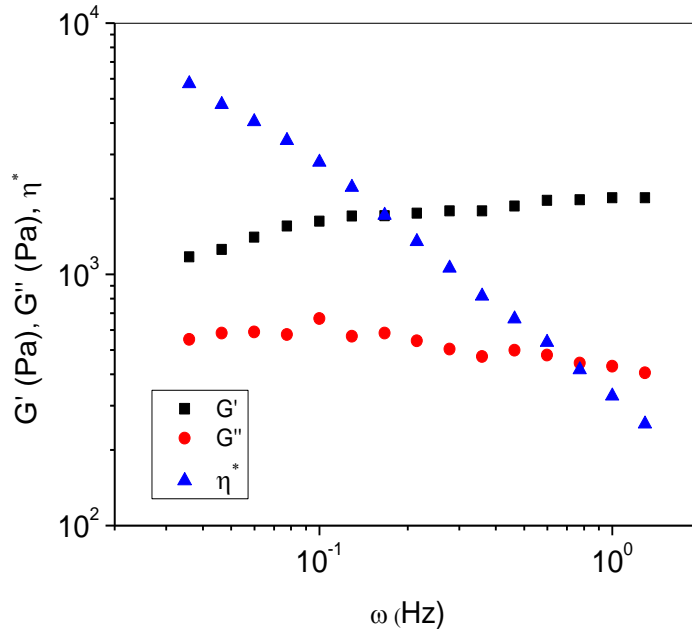
**Şekil 8.28.** Reolojik analizler için örneğin plakalar arasına yerleştirilmesini gösteren fotoğraflar.



**Şekil 8.29.** % 50-100 ND AAc ve % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda hazırlanan jellerin  $G'$  değerinin gerilim genliği ile değişimi.

Şekil 8.29'da görüldüğü gibi, hidrojel sisteminin elastik modülüs değerleri ( $G'$ ) belirli bir deformasyon oranına kadar herhangi bir değişim göstermezken, jel yapısına bağlı olarak sınır bir deformasyon oranından sonra azalma göstermektedir.  $G'$  değerinin deformasyon oranından bağımsız olduğu bölge bir ağ yapısı için ideal elastik davranışın gözlemlendiği bölgedir. Şekil 8.29'dan ayrıca jellerin elastik deformasyon davranış gösterdiği bölgenin jel yapısının özelliğine ya da ND'ye bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Daha yumuşak (çapraz bağ yoğunluğu daha düşük) örneklerde elastik deformasyonun daha geniş bir deformasyon aralığında gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 8.29'da davranışı verilen tüm örneklerin, nispeten düşük deformasyon bölgesi olarak bilinen % 0.01-0.05 aralığında elastik deformasyon gösterdiği görülmüştür. Hazırlanan diğer jel sistemleri için de aynı analizler yapılmış ve tüm jeller için % 0.01 deformasyon değeri kullanılarak frekans taraması testlerinin yapılmasına karar verilmiştir.

Hidrojellere ikinci aşamada  $\gamma = \% 0.01$  deformasyon uygulanarak  $\omega_0 = 0.01-1$  Hz aralığında frekans taraması testi yapılmıştır. Bu test sonunda jellerin elastik modülüs ( $G'$ ) ve viskoz modülüs  $G''$  değeri ve bu değerlere bağlı olarak değişen kompleks viskozite ( $\eta^*$ ) değerinin salınım frekansı ile değişimi tespit edilmiştir. Bu analizler sonunda elde edilen örnek grafik Şekil 8. 30' da verilmiştir.



**Şekil 8.30.** AAcNa/LBG-3-50-2-72 hidrojelinin tarama frekansı ile  $G'$ ,  $G''$  ve  $\eta^*$  değerinin değişimi.

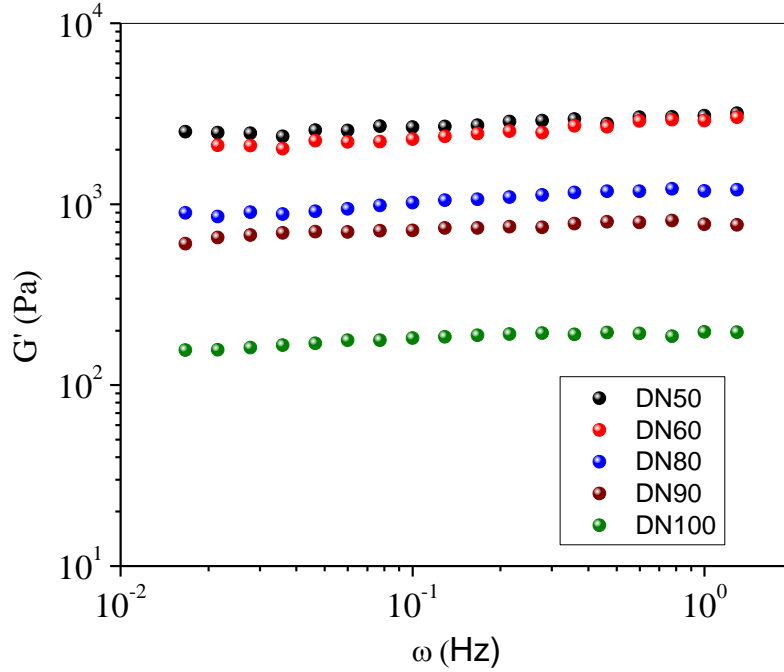
Tarama yapılan tüm frekans aralığında  $G'$  değerlerinin  $G''$  değerlerinden büyük olması ve  $\eta^*$  değerinin tarama frekansının artmasıyla azalması çapraz bağlı yapılarda gözlenen tipik bir davranıştır. Özellikle  $G'$  değerinin her frekans değeri için  $G''$  değerinden büyük olması, ağ yapısındaki çapraz bağlanmaların tarama frekansı ile bozulmadığını ve fiziksel olarak jelleşen doğal polimerlerde (Rao, 1999; Tavares ve Lopes da Silva, 2003) gözlenebilen katı-sıvı ya da elastik-viskoz geçişlerinin olmadığını göstermektedir. LBG polimerinin çözelti derişimine, fiziksel çapraz bağlanma koşullarına bağlı olarak elastik-viskoz geçişleri verdiği literatürde yapılan çalışmalardan bilinmektedir (Richardson ve Norton, 1988; Tanaka vd., 1988; Lazaridou vd., 2000). Ancak hazırlanan AAcNa/LBG jel sistemlerinde LBG'in iç içe geçmiş ağ yapısı şeklinde bulunması bu tür geçişleri göstermesini engellemiş olabilir.

Hidrojellerin çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığının ( $\bar{M}_c$ ), ve diğer ağ yapısı parametrelerinin hesaplanmasında sadece  $G'$  değeri kullanılacağı için bundan sonraki şekillerde  $G''$  ve  $\eta^*$  değerlerinin frekansla değişimine ait eğriler verilmemiştir.

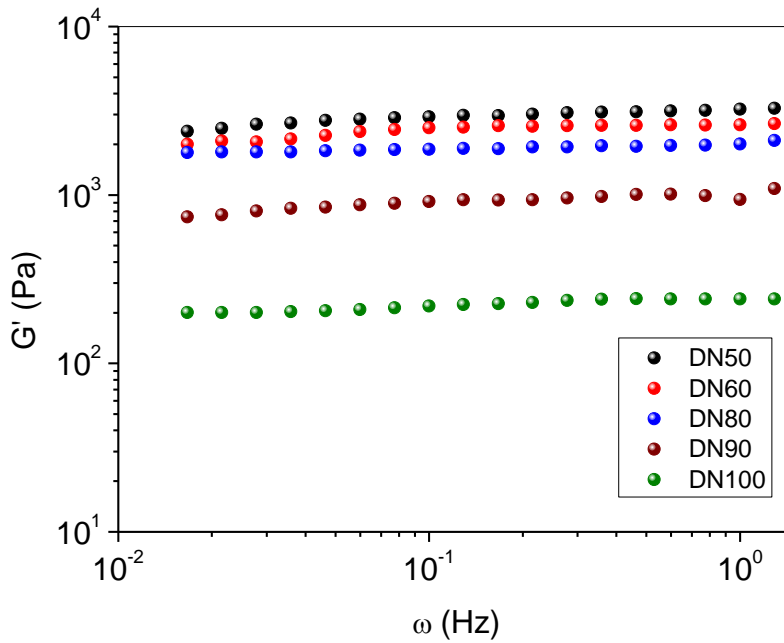
3. seride hazırlanan diğer hidrojel sistemleri için  $G'$  değerinin tarama frekansı ile değişimi Şekil 8.31- 8.34' de verilmiştir. Hidrojellerin  $G'$  değerlerinin 0.01-0.1 Hz frekans aralığında çok az da olsa bir artma gösterdiği 0.1 Hz den sonra  $G'$  değerinin frekanstan bağımsız olduğu görülmüştür. Tüm jel sistemleri için 0.5 Hz.'deki  $G'$  ( $G_R$ ) değeri, 2.15 eşitliği ve Tablo 8.8 deki ağ yapısına ait parametreler kullanılarak jellerin çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_c$ ), çapraz bağ yoğunluğu ( $v_e$ ) ve göz boyutu  $\xi$  hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.8'de verilmiştir. Reolojik çalışmalar sonunda elde edilen modülüs değerinin mekanik test sonuçları ile elde edilen modülüs değeri ile karışmaması için bu aşamadan sonra  $G'$  değeri  $G_R$  olarak gösterilecektir.

Tablo 8.8 incelendiğinde daha önce sıkıştırma testleri ile elde edilen sonuçlarda olduğu gibi jellerin  $\bar{M}_c$  değerinin AAc'in ND' ne bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Çapraz bağlayıcı oranı ve ışınlama dozu sabit tutulduğunda ND' nin artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun azalmasından dolayı  $\bar{M}_c$  değeri artmıştır. Bu artışa

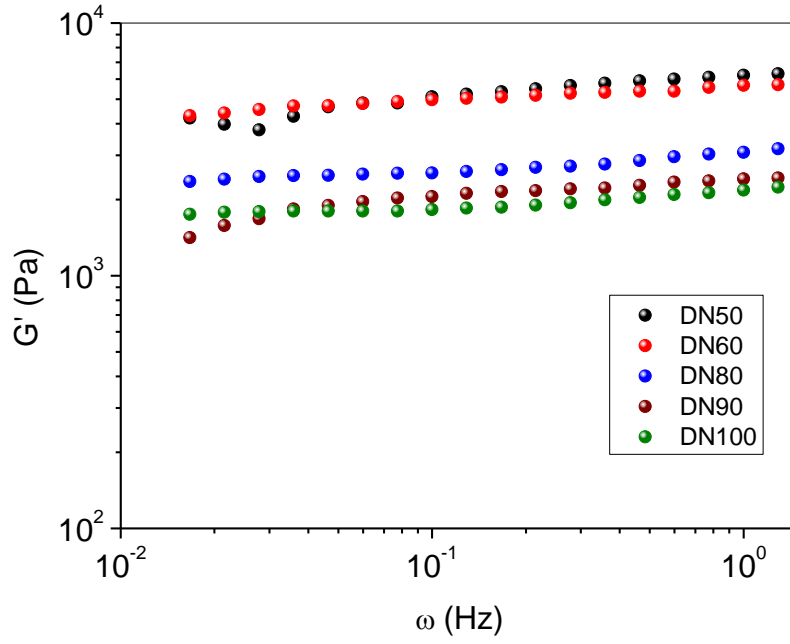
paralel olarak göz boyutunda da bir artma gözlenmiştir. Bu analiz yöntemi ile de en düşük ve en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip sistemin sırasıyla AAcNa/LBG-3-100-2-0.72 ve AAcNa/LBG-3-50-4-1.44 hidrojelleri olduğu bulunmuştur.



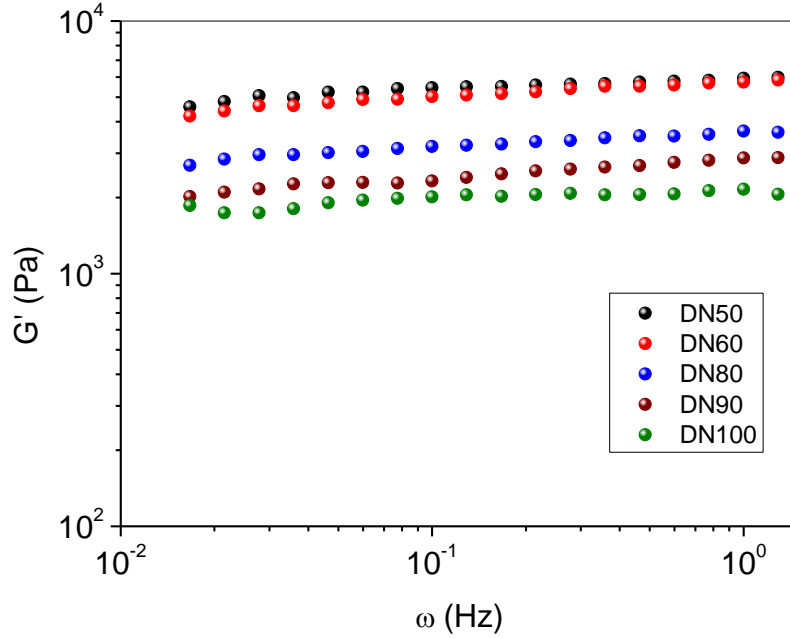
**Şekil 8.31.** % 50-100 ND AAc ve % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda hazırlanan jellerin G' değerinin frekansla değişimi.



**Şekil 8.32.** % 50-100 ND AAc ve % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 1.44 kGy dozda hazırlanan jellerin G' değerinin frekansla değişimi.



**Şekil 8.33.** % 50-100 ND AAc ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda hazırlanan jellerin  $G'$  değerinin frekansla değişimi.



**Şekil 8.34.** % 50-100 ND AAc ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 1.44 kGy dozda hazırlanan jellerin  $G'$  değerinin frekansla değişimi.



**Tablo 8. 8.** Üçüncü seride hazırlanan hidrojellerin karakteristik özellikleri ve reolojik analizler sonunda hesaplanan ağ yapısı parametreleri.

Jel Adı	$(V_{2m})^{1/3}$	$(V_{2r})^{2/3}$	$\rho$ , (kg/m <sup>3</sup> )	$G_R$ , (Pa)	$(\bar{M}_c)_R$ (g/mol)	$v_e$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$\xi$ (nm)
<b>AAcNa/LBG-3-50-2-0.72</b>	0.1479	0,2482	1072	2854	36570	2.931 x10 <sup>-5</sup>	86.0
<b>AAcNa/LBG-3-60-2-0.72</b>	0.1440	0,2349	1100	2350	40280	2.731 x10 <sup>-5</sup>	93.0
<b>AAcNa/LBG-3-80-2-0.72</b>	0.1241	0.2334	1118	1125	78820	1.418 x10 <sup>-5</sup>	150
<b>AAcNa/LBG-3-90-2-0.72</b>	0.1104	0.2010	1263	760	97120	1.300 x10 <sup>-5</sup>	188
<b>AAcNa/LBG-3-100-2-0.72</b>	0.0932	0.1401	1494	190	265570	5.626 x10 <sup>-6</sup>	367
<b>AAcNa/LBG-3-50-4-0.72</b>	0.1744	0.2558	1013	5362	20880	4.851 x10 <sup>-5</sup>	55.0
<b>AAcNa/LBG-3-60-4-0.72</b>	0.1668	0.2522	1012	5174	20400	4.963 x10 <sup>-5</sup>	57.0
<b>AAcNa/LBG-3-80-4-0.72</b>	0.1610	0.2518	1061	2784	38300	2.772 x10 <sup>-5</sup>	81.0
<b>AAcNa/LBG-3-90-4-0.72</b>	0.1537	0.2404	1076	2233	44115	2.439 x10 <sup>-5</sup>	91.0
<b>AAcNa/LBG-3-100-4-0.72</b>	0.1528	0.2326	1167	1984	51800	2.253 x10 <sup>-5</sup>	100
<b>AAcNa/LBG-3-50-4-1.44</b>	0,1989	0,2650	836,2	5732	19000	4.389 x10 <sup>-5</sup>	46.0
<b>AAcNa/LBG-3-60-4-1.44</b>	0,1890	0,2621	933,6	5631	20350	4.588 x10 <sup>-5</sup>	50.0
<b>AAcNa/LBG-3-80-4-1.44</b>	0,1746	0,2590	955,6	3537	30270	3.157 x10 <sup>-5</sup>	66.0
<b>AAcNa/LBG-3-90-4-1.44</b>	0,1638	0,2483	981,3	2700	36620	2.679 x10 <sup>-5</sup>	78.0
<b>AAcNa/LBG-3-100-4-1.44</b>	0,1754	0,2251	1147	2170	51700	2.218 x10 <sup>-5</sup>	86.0

Mekanik testlerle elde edilen sonuçların reolojik çalışmalar ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması amacıyla her iki yöntemle elde edilen  $(\bar{M}_c)$ ,  $(v_e)$  ve  $\xi$  değerleri toplu halde Tablo 8.9' da verilmiştir. Tablo incelendiğinde her iki yöntemle elde edilen sonuçların bir tek AAcNa/LBG-3-100-2-0.72 jel sistemi hariç birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu jel sistemi için mekanik test ile elde edilen sonucun reometrik sonuçtan oldukça farklı olmasının sebebi büyük olasılıkla daha önce de belirtildiği gibi ND 100 olan jellerle mekanik test analizi için düzgün yüzeye sahip örneklerin hazırlanamaması ve mekanik özelliğinin oldukça düşük olması nedeniyle test cihazı tarafından düşük kuvvetlerin algılanamamasıdır. Sıkıştırma deneylerinde kullanılan yük hücresi 1 kN'luk bir yük hücresidir ve yük hücrelerinin minimum algılama sınırı maksimum yükün % 0.2' si oranındadır. Bu da kullandığımız hücre için 2 N' a karşılık gelmektedir. Cihaz 2 N altındaki yükleri okuyabilmesine rağmen güvenilirliği düşüktür. Kullanılan reometre cihazı ise 1  $\mu$ N' na kadar veri toplama hassasiyetine sahip olan bir sistemdir.

Mekanik test sisteminin hassasiyetinin reometreden düşük olmasına rağmen tek bir jel sistemi hariç sonuçların birbirine oldukça yakın olması bu teknikle elde edilen sonuçlara da güvenilebileceğini göstermektedir.

Çok düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip sistemlerde mekanik testler ile farklı modülüs değerlerinin bulunmasının altında yatan bir başka neden de bu sistemlerde elastik deformasyon bölgesi sınırları içinde ölçüm yapılmamasından kaynaklanabilir. Şekil 8.26 incelendiğinde ND 100 olan bir sistemde modülüs değerinin bulunması için 15 mm kalınlığındaki bir jelin 2 mm kadar sıkıştırılması gerekmektedir. Bu sıkıştırma oranı ise % 13.3 oranında bir % deformasyona karşılık gelmektedir. Diğer taraftan reolojik ölçümler sonunda aynı jel sisteminin % 0.3 deformasyondan sonra, (Şekil 8.29) ağ yapısı içindeki suyun deformasyon sonunda yapıdan dışlanmasıyla viskoz karakterin elastik karakterin önüne geçmesi sonucunda elastik deformasyonun davranışın yitirildiği görülmüştür. Sonuç olarak, % 13 gibi yüksek deformasyon oranında AAcNa/LBG-3-100-2-0.72 jel sistemi için hesaplanan çapraz bağ yoğunluğunun çok doğru olmayacağı sonucuna varılmıştır.

Yapılan bu karşılaştırmalı çalışmanın sonucunda, genellikle gıda sanayinde fiziksel olarak jelleşebilen polisakkarit esaslı doğal polimerlerin viskoelastik davranışlarının belirlenmesinde kullanılan reometre tekniğinin, fiziksel veya kimyasal olarak jelleştirilmiş sentetik ve/veya doğal polimerlerin de çapraz bağ karakterinin bulunması amacıyla çekme veya sıkıştırma yöntemleri gibi literatürde daha sık kullanılan bir teknik haline geleceği düşünülmektedir.

**Tablo 8.9.** Mekanik testler ve reolojik analizler sonunda hesaplanan ağ yapısı karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması.

Jel Adı	Mekanik testler sonunda hesaplanan ağ yapısı parametreleri				Reolojik analizler sonunda hesaplanan ağ yapısı parametreleri			
	$G_M$ , (Pa)	$\bar{M}_c$ (g/mol)	$\nu_e$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$\xi$ (nm)	$G_R$ , (Pa)	$\bar{M}_c$ (g/mol)	$\nu_e$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$\xi$ (nm)
AAcNa/LBG-3-50-2-0.72	2304	42300	2.533x10 <sup>-5</sup>	92	2854	36570	2.931 x10 <sup>-5</sup>	86.0
AAcNa/LBG-3-60-2-0.72	2116	43600	2.525 x10 <sup>-5</sup>	96	2350	40280	2.731 x10 <sup>-5</sup>	93.0
AAcNa/LBG-3-80-2-0.72	990	81000	1.379 x10 <sup>-5</sup>	152	1125	78800	1.418 x10 <sup>-5</sup>	150
AAcNa/LBG-3-90-2-0.72	852	81500	1.550 x10 <sup>-5</sup>	172	760	97120	1.300 x10 <sup>-5</sup>	188
AAcNa/LBG-3-100-2-0.72	388	124600	1.199 x10 <sup>-5</sup>	252	190	265570	5.626 x10 <sup>-6</sup>	367
AAcNa/LBG-3-50-4-0.72	5406	20700	4.891 x10 <sup>-5</sup>	55	5362	20880	4.851 x10 <sup>-5</sup>	55.0
AAcNa/LBG-3-60-4-0.72	5035	21000	4.831 x10 <sup>-5</sup>	58	5174	20390	4.963 x10 <sup>-5</sup>	57.0
AAcNa/LBG-3-80-4-0.72	2702	39400	2.690 x10 <sup>-5</sup>	82	2784	38280	2.772 x10 <sup>-5</sup>	81.0
AAcNa/LBG-3-90-4-0.72	2192	42000	2.566 x10 <sup>-5</sup>	89	2233	44115	2.439 x10 <sup>-5</sup>	91.0
AAcNa/LBG-3-100-4-0.72	1708	60200	1.940 x10 <sup>-5</sup>	107	1984	51800	2.253 x10 <sup>-5</sup>	99.0
AAcNa/LBG-3-50-4-1.44	5598	19500	4.286 x10 <sup>-5</sup>	47	5732	19000	4.389 x10 <sup>-5</sup>	46.0
AAcNa/LBG-3-60-4-1.44	5489	21000	4.472 x10 <sup>-5</sup>	51	5631	20350	4.588 x10 <sup>-5</sup>	50.0
AAcNa/LBG-3-80-4-1.44	3432	31200	3.063 x10 <sup>-5</sup>	67	3537	30270	3.157 x10 <sup>-5</sup>	66.0
AAcNa/LBG-3-90-4-1.44	2568	38500	2.548 x10 <sup>-5</sup>	80	2700	36625	2.679 x10 <sup>-5</sup>	78.0
AAcNa/LBG-3-100-4-1.44	-	-	-	-	2170	51700	2.218 x10 <sup>-5</sup>	86.0

## 9. TOPLU SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda toplu halde verilmiştir.

- Galaktomannan ailesinin birer üyesi olan Tara Sakızı, Guar Sakızı ve Keçi Boynuzu Çekirdeği Sakızı polimerlerinin akrilik asitin sodyum tuzu kullanılarak radyasyonla başlatılan polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları sonunda hidrojel sistemlerinin hazırlanabileceği bulunmuştur.
- Hazırlanan AAcNa/LBG hidrojel sisteminin 25°C'de diğer hidrojel sistemlerinden daha yüksek şişme ve % jelleşme oranına sahip olduğu belirlenmiştir.
- Akrilik asitin %4'ü (w/w) oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak ve 1.44kGy dozda ışınlanarak elde edilen AAcNa ve AAcNa/galaktomannan jellerinin 25°C ve 37°C' de, sudaki şişme davranışları incelendiğinde, AAcNa jeli için üzerine bir yük uygulanmadığı durumda şişme değerinin % 2000-2500 arasında olduğu; AAcNa/LBG, AAcNa/GG ve AAcNa/TG için bu değerlerin sırasıyla %14000, %12000 ve % 9000 olduğu belirlenmiştir.
- Hem AAcNa hem de AAcNa/galaktomannan örnekleri için uygulanan basıncın artışıyla emiciliklerin beklendiği gibi azaldığı, bu azalmanın sıcaklık artışıyla da biraz daha arttığı belirlenmiştir.
- 1. seri olarak adlandırılan AAcNa/LBG jelinin 25 ve 37°C'de, suni idrar çözeltisinde, değişik basınçlardaki maksimum denge şişme değerleri incelendiğinde, % şişme değerinin saf sudaki % şişme değerine göre oldukça düşük olduğu görülmüştür.
- Akrilik asidin nötralizasyon derecesinin jellerin emiciliğini belirleyen önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir.
- % 60, % 80 ve % 100 ND' ne sahip AAc ve bu asitin % 4'ü oranında (w/w) çapraz bağlayıcı kullanılarak 1.44 kGy dozda ışınlama sonunda hazırlanan AAcNa/LBG jellerinin şişme değerleri incelendiğinde, nötralizasyon derecesi % 60'tan % 80'e çıktığında ağ yapısı içerisindeki sabit negatif yük yoğunluğunun (COO<sup>-</sup>) artmasıyla zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin artması sonucu her bir basınç ve sıcaklık değeri için % şişme değerlerinde bir miktar artış olduğu, ancak, ND % 100'e ulaştığında zıt yüklü iyonların (Na<sup>+</sup>) ağ yapısı içerisindeki yoğunluğunun artmasıyla itme güçlerine perdeleme etkisinin daha

baskın olması sebebiyle denge % şişme değerinde bir miktar azalma olduğu belirlenmiştir.

- Nötralizasyon derecesinin AACNa/LBG jellerinin şişme davranışlarına olan etkisini daha ayrıntılı incelemek amacıyla nötralizasyon derecesi %50 %60, %80 %90 ve %100 olan hidrojel hazırlanmıştır. Yapılan YAE analizleri sonucunda en düşük % şişme değeri ND % 50 olan jel sistemleriyle, en yüksek şişme değeri ise % 90 ND' ne sahip hidrojel sistemiyle elde edilmiştir. Tamamen nötralize edilen jellerin şişme değerlerinin % 90 ND' ne sahip jellerden bir miktar daha düşük olduğu belirlenmiştir.
- Bu seride (3.seri) hazırlanan jellerin önceki çalışmalardan farklı olarak plastik pipetler yerine 5 ml'lik enjektörler içerisinde hazırlanması jellerin fiziksel ve mekanik özelliklerini tamamen değiştirmiştir. Daha homojen, mekanik kararlılığı ve şişme kapasiteleri daha yüksek jeller elde edilmiştir.
- Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan çapraz bağlayıcı oranının ve ışınlama dozunun hidrojelere şişme davranışı üzerinde etkisini incelemek amacıyla bu seride AAC' in % 4'ü oranında (w/w) çapraz bağlayıcı kullanılarak ve 1.44 kGy'lik dozla ışınlanarak elde edilen hidrojelere yanı sıra, % 2 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak 0.72 kGy dozda yapılan ışınlamalar ile de hidrojel hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı oranının % 4'den % 2'ye düşürülmesiyle hidrojelere sudaki maksimum denge şişme değerleri çapraz bağ yoğunluğunun azalmasıyla artmıştır. Işınlama dozunun azalması da yine çapraz bağ yoğunluğunu azalttığı için maksimum denge şişme değerleri artmıştır.
- Daha düşük oranda çapraz bağlayıcı kullanılmasının jellerin şişme davranışı ve kinetiği üzerindeki etkisi özellikle 21g/cm<sup>2</sup> basınç varlığında daha belirgin gözlenmiştir. Çapraz bağ oranı daha az olan jeller yaklaşık 10 dakika içerisinde sudaki maksimum denge şişme seviyelerine ulaşırken çapraz bağ yoğunluğunun artması bu süreyi yaklaşık 40 dakikaya kadar çıkarmıştır.
- Karşılaştırma amacıyla model olarak seçilen ve tek kullanımlık bir bebek bezinde bulunan ticari SEP örneği, sudaki maksimum şişme değerine (% 30000) 10 dakikadan sonra ulaşırken, AACNa/LBG-3-80-2-0.72 jelinin basınç uygulanmadan bu şişme değerine 4 dakika sonra ulaştığı, 21g/cm<sup>2</sup> basınç uygulandığında ise 10 dakikanın sonunda ulaşabildiği belirlenmiştir.

- 3. seri hidrojellerin suni idrar çözeltisindeki şişme davranışları incelendiğinde suda, 25°C'de, üzerine bir yük uygulanmadığı durumda en yüksek şişme kapasitesine sahip AAcNa/LBG-3-90-2-0.72 jel sisteminin şişme değeri (%58700) suni idrar çözeltisinde yüksüz ortamda % 2750, 21g/cm<sup>2</sup> basınç altında ise % 2480 değerine düşüş göstermiştir. Diğer nötralizasyon dereceleri için de benzer azalmalar görülmüştür.
- 3. Seride elde edilen tüm SEP'lerin sudaki ve suni idrar çözeltisindeki % şişme değerleri 1. ve 2. seride hazırlanan jellerden daha yüksektir.
- 3. Seride hazırlanan AAcNa/LBG-3-90-2-0.72 jel sistemi ile ticari SEP örneğinin basınç uygulanmadığı durumdaki % şişme değerine oldukça yaklaşılmıştır. Basınç uygulanması durumunda ise bu seride hazırlanan tüm jellerin suni idrar çözeltisindeki su emiciliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür.
- Tüm bu şişme sonuçları, hijyen ürünlerinde tamamen sentetik AAcNa esaslı SEP'ler yerine AAcNa/LBG gibi sentetik/doğal polimer esaslı ağ yapılarının da alternatif bir malzeme olarak kullanılabilmesi umudunu vermiştir.
- En başarılı seri olarak seçtiğimiz 3. seride hazırlanan jellerin elastik modülüs değerleri tek yönlü sıkıştırma testleri ve reolojik analizlerle belirlenmiş, çapraz bağ yoğunluğu ( $v_e$ ), çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı ( $\overline{M}_c$ ), ve göz boyutları ( $\xi$ ) hesaplanmıştır. Çapraz bağlayıcı oranı ve ışınlama dozu sabit tutulduğunda ND' nin artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun azalmasından dolayı  $\overline{M}_c$  ve  $\xi$  değerinin arttığı belirlenmiştir.
- % 2 ve % 4 oranında çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanan jellerin ağ yapısı parametreleri karşılaştırıldığında, çapraz bağlayıcı oranının % 4'e çıkartılmasıyla  $\overline{M}_c$  değerinin her ND için yarı yarıya azaldığı görülmüştür. 3. Seride hazırlanan tüm jel sistemleri içinde en düşük ve en yüksek çapraz bağ yoğunluğu AAcNa/LBG-3-100-2-0.72 ve AAcNa/LBG-3-50-4-1.44 hidrojellerinde elde edilmiştir.
- Reometre cihazı kullanılarak ağ yapısının karakterizasyonu için jellerle önce % 0.01 deformasyon uygulanarak  $\omega_0 = 0.01-1$  Hz aralığında (doğrusal viskoelastik bölge, DVB) frekans taraması testleri yapılmıştır. Yapılan frekans taraması testleri sonucunda jellerin elastik modülüs ( $G'$ ) ve viskoz modülüs  $G''$  değeri ve

bu değerlere bağlı olarak değişen kompleks viskozite ( $\eta^*$ ) değerinin salınım frekansı ile değişimi tespit edilmiştir. Tarama yapılan tüm frekans değerleri aralığında  $G'$  değerlerinin  $G''$  değerlerinden büyük olduğu ve  $\eta^*$  değerinin tarama frekansının artmasıyla azaldığı belirlenmiştir.

- Tüm jel sistemleri için reolojik analizler sonucu bulunan  $G'$  ( $G_R$ ) değerleri ve gereken diğer ağ yapısına ait parametreler kullanılarak  $\bar{M}_c$ ,  $v_e$  ve  $\xi$  değerleri hesaplanmıştır.
- Bu yöntemle de çapraz bağlayıcı oranı ve ışınlama dozu sabit tutulduğunda  $ND'$  nin artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun azaldığı, dolayısıyla  $\bar{M}_c$  değerinin arttığı görülmüştür.
- Reolojik analizler sonunda da en düşük ve en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip sistemin sırasıyla AAcNa/LBG-3-100-2-0.72 ve AAcNa/LBG-3-50-4-1.44 hidrojelleri olduğu bulunmuştur.
- Mekanik analiz ve reolojik analizler ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında elde edilen değerlerin, AAcNa/LBG-3-100-2-0.72 jel sistemi hariç, birbirine oldukça yakın olduğu bulunmuştur.
- Ancak, her türlü şekilsel formdaki ağ yapısı için uygulanabilmesi ve hassasiyetinin daha yüksek olması nedeniyle Reolojik çalışmalarla elde edilen sonuçların daha güvenilir olduğu sonucuna varılmıştır.



## KAYNAKLAR

- Abad, L. V., Kudo, H., Saiki, S., Nagasawa, N., Tamada, M., Katsumura, Y., Aranilla, C. T., Elleve, L. S. & Rosa, A. M. D. L., **2009**, Radiation degradation studies of carrageenans. *Carbohydrate Polymers* 78, 100-106p.
- Abd El-Rehim, H.A., Hegazy, E. S. A., Abd El- Mohdy, H. L., **2004**, Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase plant performance, *J Appl Polym Sci*, 93, 1360- 1371.
- Abd El-Rehim, H.A., Hegazy, E. S. A., Abd El-Mohdy, H. L., **2006**, Effect of various environmental conditions on the swelling property of PAAm/PAAcK superabsorbent hydrogel prepared by ionizing radiation, *J Appl Polym Sci*, 101:3955.
- Al-Assaf, S., Phillips, G. O. & Williams, P. A., **2006**, Controlling the molecular structure of food hydrocolloids. *Food Hydrocolloids* 20, 369-377.
- Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Williams, P. A. & Plessis, T. A., **2007**, Application of ionizing radiations to produce new polysaccharides and proteins with enhanced functionality. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 265, 37-43.
- Apicella, A., **1994**, In *Polymeric Drugs and Drug Administration*, ACS Symp. Ser. Vol. 545, American Chemical Society, Washington, D.C.
- Arshady, R., **1992**, Microspheres for biomedical applications: preparation of reactive and labelled microspheres. *Coll. Polym. Sci.*, 270, 717-732.
- Asalani, P., Kennedy, R. A., **1996**, *J. Controlled Rel.*, 42, 75-82.
- Bakass, M., Mokhlisse, A., Lallemand, M., **2002** Absorption and desorption of liquid water by a superabsorbent polymer: Effect of polymer in the drying of the soil and the quality of certain plants, *J Appl Polym Sci*, 83, 234-243.
- Battle I., Tous, J., **1997**, Carob tree. *Ceratonia siliqua* L. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. International Plant Genetic Resources Institute, 17, Rome, Italy, Sayfa 92.
- Bowman, D. C., Evans, R. Y., Paul, J.L., **1990**, Fertilizer salts reduce hydration of polyacryamide gels and affect physical properties of gel-amended container media, *J Amer Soc Hort Sci*, 115, 382-386.
- Brannon-Peppas, L., Harland, R.S., **1990**, Absorbent polymer technology, Chapters 1–4. Elsevier, Amsterdam.
- Brannon-Peppas, L., Peppas, N.A., **1991**, *Chemical Engineering Science*, 46, 715.

- Buchholz, F.L., **1994**, Recent advances in superabsorbent polyacrylates, *Trend Polym Sci*, 2, 277-281p.
- Buchholz, F.L., Graham, A.T., **1998**, Modern superabsorbent polymer technology, Chapters 1–7. Wiley, New York.
- Buchholz, F.L., Peppas, N.A., **1994**, Superabsorbent Polymers Science and Technology, ACS Symposium Series, 573, American Chemical society, Washington, DC, Ch 2, 7, 8, 9.
- Chatterjee P. K., **1985**, *Absorbency*, Elsevier Science Publishers, New York.
- Chatterjee, P. K., Gupta, B. S., **2002**, Absorbent Technology, p:233-386
- Chen, J., Park, H., Park, K., **1999**, Synthesis of superporous hydrogels: hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties, *J Biomed Mater Res*, 44, 53-62p.
- Chen, P., Zhang, W., Luo, W., Fang, Y., **2004**, Synthesis of Superabsorbent Polymers by Irradiation and Their Applications in Agriculture, *J Appl Polym Sci* 93:1748
- Chin, Y.R., Al-Dayel, A., **1982**, Process Economics Program Review No. 85-1-2. Stanford Research Institute (SRI International).
- Choi, J. I., Lee, H. S., Kim, J. H., Lee, K. W., Lee, J. W., Seo, S. J., Kang, K. W. & Byun, M. W., **2008**, Controlling the radiation degradation of carboxymethylcellulose solution. *Polymer Degradation and Stability* 93, 310-315.
- Choi, W.S., Ahn, K.J., Lee, D.W., Byun, M.W., Park, H.J., **2002**, Preparation of chitosan oligomers by irradiation, *Polym. Deg. Stab.*, 78, 533-538p.
- Chu, M., Zhu, S.Q., Li, H.M., Huang, Z.B., Li, S.Q., **2006**, Synthesis of poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent composite for agricultural use. *J. Appl. Polym. Sci.* 102:5137–5143.
- Clough, R. L., **2001**, High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 185 8-33.
- Cutié, S. S., Kallos, G. J., Smith, P. B., **1987**, Separation and characterization of acrylic acid oligomers by nuclear magnetic resonance spectroscopy and thermospray ion-exchange liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatog.*, 408, 349-355p.
- Das, A., Kothari, V.K., Makhija, S., Avyaya, K., **2008**, Development of high-absorbent light-weight sanitary napkin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 1466-1470.
- Doelker, E., **1993**, Cellulose Derivatives, *Adv. Polym. Sci.* 107, 199-265p.

- Drury, J. L., Mooney, D. J., **2003**, Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications, *Biomaterials*, 24, 4337–4351.
- Eggersdorfer, M., Warwel, S., Wulff, G., **1993**, Nachwachsende Rohstoffe-Perspektiven für die Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Eidam, D., Kulicke, W. M., Kuhn, K., Stute, R., **1995**, Formation of Maize Starch Gels Selectively Regulated by the Addition of Hydrocolloids. *Starch/Stärke*, 47 (10), 378–384p.
- Elliott M., Superabsorbent polymers, BASF Teknik not. [http://chimianet.zefat.ac.il/download/Super-absorbant\\_polymers.pdf](http://chimianet.zefat.ac.il/download/Super-absorbant_polymers.pdf)
- Ercan.S., **1985**, "Keçiboynuzu Dış Pazar Araştırması " T:C:Başbakanlık. İGEME Yayınları-Ankara.
- Fei, B., Wach, R. A., Mitomo, H., Yoshii, F. & Kume, T., **2000**, Hydrogel of biodegradable cellulose derivatives. I. Radiation-induced crosslinking of CMC. *Journal of Applied Polymer Science* 78, 278-283.
- Ferry, J. D., **1980**, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. Wiley, New York.
- Flory P.J., **1953**, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, NY: Cornell University Press.
- Flory, P.J. and Rehner, J., **1943a**, Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity, *Journal of Chemistry and Physics*, 11, 512.
- Flory, P.J. and Rehner, J., **1943b**, Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling, *Journal of Chemistry and Physics*, 11, 521.
- Gao, D., Heimann, R. B., Alexander, S. D. B., **1997**, Box-Behnken design applied to study the strengthening of aluminate concrete modified by a superabsorbent polymer/clay composite, *Adv Chem Res*, 9, 93-97.
- Gluck-Hirsch, J.B., Kokini, J.L., **1997**, Determination of the Molecular Weight Between Crosslinks of Waxy Maize Starches using the Theory of Rubber Elasticity, *Journal of Rheology* 41, 129-139.
- Griebel, T., Kulicke, W. M., Kniewske, R., **1992**, Vorhersage der Viskositätsergiebigkeit von Natriumcarboxymethylcelluloselösungen. *J. Getreide, Mehl und Brot* 5, 154–150.
- Gulrez, S. K. H., Al-Assaf, S., Phillips, G. O, **2011**, Hydrogels: Methods of preparation, characterisation and applications, InTech - Open Access Publisher, <http://www.intechweb.org/>
- Gulrez, S., Al-Assaf, S. & Phillips, G. O., **2010**, Characterisation and radiation modification of carrageenan in solid state. In *Radiation Processing Technology Applications, Vol. 2*, (ed. R. K. Khandal), pp. 519-531, SRI, New Delhi.

- Gulrez, S., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., **2010**, Characterisation and Radiation Modification of Carrageenan in the Solid State. In " Radiation Processing Technology Applications", Khandal, R.K., Niyogi, U.Uk, Eds. SRI Publication, 1st Edition 519-532.
- Gundert, F, Wolf, B.A., **1989**, Polymer solvent interaction parameter, in Polymer Handbook, 3rd., ed., Brandrup, J., Immergut, E.H., Eds., John Wiley & Sons, Inc., New York, VII 173.
- Guth, E., Mark, H.F., **1934**, Monatsh. Chem., 33, 624.
- Güven O. ve Şen, M., **1998**, Prediction of Swelling Behaviours of Diprotic Acid Containing Hydrogels, Polymer, 39, 1165-1172.
- Güven, O., M. Şen, E. Karadağ, D. Saraydın, **1999**, A Review on the Radiation Synthesis of Copolymeric Hydrogels for Adsorption and Separation Purposes, Radiat. Phys. and Chem., 56, 381-386.
- Haji-Saeid, M., Sampa, M.H., Ramamoorthy, N., Güven, O., Chmielewski, A.G., **2007**, The role of IAEA in coordinating research and transferring technology in radiation chemistry and processing of polymers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 265 51–57.
- Hasa, J., Ilavsky, M., Dusek, K. Deformation, **1975**, Swelling, and Potentiometric Behavior of Ionized Poly(methacrylic acid). J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys., 13, 253-262.
- Horikawa, Y., Kawachi, S. & Honna, T., **2004**, Sedimentation behavior of dispersed particles of clay and silt in acidic and alkaline suspensions of inorganic materials from various volcanic ash soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 50, 19-25.
- IAEA-TEC-DOC-1324, **2002**, Radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications.
- IAEA-TEC-DOC-1422, **2004**, Radiation processing of polysaccharides, IAEA.
- Inci, M. N., Erman, B., Okay, O., Durmaz, S., **2001**, Elastic behaviour of solution cross-linked poly(isobutylene) gels under large compression, Polymer, 42, 3771-3777.
- Katayama, T., Nakauma, M., Todoriki, S., Phillips, G. O. & Tada, M., **2006**, Radiation-induced polymerization of gum arabic (*Acacia senegal*) in aqueous solution. *Food Hydrocolloids* 20, 983-989.
- Kazanskii, K. S., Dubrovskii, S. A., **1992**, Chemistry and Physics of Agricultural Hydrogels. *Adv Polym Sci* 104:97
- Kim, H. K., Shim, W. S., Kim, S. E., Lee, K., Kang, E., Kim, J., Kim, K., Kwon, I. C., Lee, D. S., **2009**, Injectable in situ-forming pH/thermo-sensitive hydrogel for bone tissue engineering, *Tissue Engineering, Part A*, 15, 923–933.

- Kim, J.J., Park, K., **1998**, Smart hydrogels for bioseparation, *Bioseparation*, 7, 177-184.
- Konak, C.; Bansil, R., **1989**, Swelling Equilibria of Ionized Poly (methacrylic acid) Gels in the Absence of Salt. *Polymer*. 30, 677-690.
- Korsmeyer, R.W., Peppas, N.A., **1981**, Effect of the Morphology of Hydrophilic Polymeric Matrices on the Diffusion and Release of Water Soluble Drugs, *J. Membr. Sci.*, 9, 211-222.
- Kramer, R., Kulicke, W. M., **1991**, Fließverhalten von Stärke-Polymer-Mischungen. *J. Getreide Mehl und Brot*, 11, 344–350p.
- Kuhn, W., 1936, *Kolloid Z.*, 76, 258
- Kulicke, W. M., Nottelmann, H., **1989**, Structure and Swelling Studies of Some Synthetic, Semi-synthetic and Biopolymer Hydrogels, in *Polymers in Aqueous Media*. ACS-Book Series 223, 15–44p.
- Lazaridou, A., Biliaderis, C. G., Izydorczyk, M. S., **2000**, Structural characteristics and rheological properties of locust bean galactomannans: a comparison of samples from different carob tree populations *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 68-75p.
- Lechner, M. D., Gehrke, K., Nordmeier, E. H., **1996**, *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser Verlag, Basel.
- Lee, W. F., Chiu, R. J., **2002**, Thermoreversible hydrogel. XVII. Investigation of the drug release behavior for [N-isopropylacrylamide-co- trimethyl acrylamidopropyl ammonium iodide-co-3-dimethyl (methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate] copolymeric hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1592–1598p.
- Levy, L.B., **1988**, Inhibitor–oxygen interactions in acrylic acid stabilization. *Plant/Operations Progress* 6 4, pp. 188–189.
- Liehr, M., Kulicke, W. M., **1996**, Rheologische Untersuchungen zum Einfluß von Hydrokolloiden auf die Gefrier-Tau-Stabilität von Stärkekleistern. *Starch/Stärke*, 48 (2), 52–57.
- Liu, M., Liang, R., Zhan, F., Liu, Z., Niu, A., **2007**, Preparation of superabsorbent slow release nitrogen fertilizer by inverse suspension polymerization, *Polym Int*, 56, 729-737.
- Liu, P., Zhai, M., Li, J., Peng, J. & Wu, J., **2002b**, Radiation preparation and swelling behavior of sodium carboxymethyl cellulose hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry* 63 525–528.
- Lokhande, H. T. Varadarajan, P. V., **1992**, A New Guargum-based Superabsorbent Polymer Synthesised Using Gamma Radiation as a Soil Additive, *Bioresource Technology*, 42, 119-122.

LookChem.com

<http://www.lookchem.com/Locust-bean-gum/>

Lopes da Silva, J. A., Rao, A. M., **1999**, Rheological behavior of food gel systems. In A. M. Rao (Ed.), *Rheology of fluid and semisolid foods principles and applications* Aspen Publishers, Inc. sn. 319-368.

Macosko, C. W., **1994**, *Rheology - Principles, Measurements and Applications*, John Wiley & Sons.

Mahmudi, N., Sen, M., Güven, O., **2007**, Comparison of Swelling and Mechanical Analysis for the Determination of Crosslink Density of Acrylamide Based Hydrogels Prepared by Ionizing Radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 265, 375-378.

Makuuchii, K., **2010**, Critical review of radiation processing of hydrogel and polysaccharide, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 267-271

Mark, J. E., Erman, B., ed. **1988**, *Rubberlike elasticity a molecular primer*. New York: Wiley & Sons.

Omidian, H., Roccaa, J. G., Park, K., **2005**, Advances in superporous hydrogels, *J Contr Rel*, 102, 3-12.

Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M. J., Kabiri, K., Shah, K., **2004**, Polymer chemistry attractiveness: Synthesis and swelling studies of gluttonous hydrogels in the advanced academic laboratory, *J Polym Mater*, 21, 281-292.

Ozturk, V, Okay, O. **2002**, Temperature sensitive poly(N-t-butyl acrylamide-co-acrylamide) hydrogels: synthesis and swelling behavior, *Polymer*, 43, 5017-5026.

Park, H., Temenoff, J. S., Holland, T. A., Tabata, Y., Mikos, A. G., **2005**, Delivery of TGF-beta.1 and chondrocytes via injectable, biodegradable hydrogels for cartilage tissue engineering applications. *Biomaterials*; 26:7095-7103.

Peppas, N. A., Wright, S. L., **1996**, Solute Diffusion in Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic acid) Interpenetrating Networks, *Macromolecules*, 29, 8798-8804.

Peppas, N.A., Mikos, A.G. **1986**, Preparation Methods and Structure of Hydrogels in Hydrogels in Medicine and Pharmacy Ed. Peppas N. A., Vol. 27-54.

Peppas, N.A., Buresa, P., Leobandunga, W., Ichikawab, H., **2000**, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50:27-46.

Phillips, G. O., Plessis, T. A. D., Saphwan Al-Assaf, Williams, P. A., **2003** Biopolymers obtained by solid state irradiation in an unsaturated gaseous atmosphere, Vol. 6,610,810, (ed. U. S. Patent), Phillips Hydrocolloid Research limited, UK.

- Phillips, G. O., Plessis, T. A. D., Saphwan Al-Assaf, Williams, P. A., **2005** Biopolymers obtained by solid state irradiation in an unsaturated gaseous atmosphere, Vol. 6,841644, (ed. U. S. Patent), Phillips hydrocolloid research Limited, UK, USA.
- Po, R., **1994**, Water-absorbent polymers: A patent survey, .J Macromol. Sci-Rev. Macromol. Chem Phys., C34, 607-662.
- Qin, J., 1995, US Patent 5470964.
- Rao, M. A., **1999**, Rheology of Fluid and Semisolid Foods - Principles and Applications, Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland.
- Reinhardt, U. T., Eidam, D., Kulicke, W. M., **1995**, Rheo-mechanische und Rheo-optische Charakterisierung von komplexen Stärke-Hydrokolloid-Systemen. *J. Getreide, Mehl und Brot*, 4, 56–61.
- Richardson, P. H., Norton, I. T., **1998**, Gelation Behavior of Concentrated Locust Bean Gum Solutions, *Macromolecules*, 31, 1575-1583.
- Rudzinski, W. E., Dave, A. M., Vaishnav, U. H., Kumbar, S. G., Kulkarni, A. R., Aminabhavi, T. M., **2002**, Hydrogels as controlled release devices in agriculture, *Designed Monomers Polym*, 5, 39-65.
- Sannino, A., Esposito, A., De Rosa, A., Cozzolino, A., Ambrosio, L., Nicolais, L., **2003**, Biomedical application of a superabsorbent hydrogel for body water elimination in the treatment of edemas, *J Biomed Mater Res*, 67A, 1016-1024.
- Segeren, A.J.K., Boskamp J.V., van den Tempel, M., **1974**, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 57, 255p.
- Seidel, C., Kulicke, W.M., Heß, C., Hartmann, B., Lechner, M. D., Lazick, W., **2004**, Synthesis and Characterization of Cross-linked Carboxymethyl Potato Starch Ether Gels *Starch*, 56, 157–166
- Shen, X., Kitajyo, Y., Duan, Q., Narumi, A., Kaga, H., Kaneko, N., Satoh, T. & Kakuchi, T., **2006**, Synthesis and Photocrosslinking Reaction of N-Allylcarbamoylmethyl Cellulose Leading to Hydrogel. *Polymer Bulletin* 56, 137-143.
- Socrales., G. **1994**, Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, Second Edition, Wiley: New York, NY.
- Sperling, L. H., **1981**, Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials; Plenum: New York.
- Staples, T.L., Henton, D.E., and Buchholz, F.L., **1998**, Chemistry of Superabsorbent Polyacrylates. In *Modern Superabsorbent Polymer Technology* (Eds: Buchholz, F.L. and Graham, A.T.), Wiley-VCH, New York, Chapter 2.

- Stephen, A. M., Churms, S. C., **1995**, Introduction. In A. M. Stephen (Ed.), Food polysaccharides and their application (pp. 1–18). New York: Marcel Dekker.
- Şen M., Sarı, M., **2005**, Radiation synthesis and characterization of poly(N, N dimethyl aminoethyl methacrylate-co- N-vinyl 2-pyrrolidone) hydrogels, European Polymer Journal, 41, 1304-1314.
- Şen, M. Güven, O., **2001**, Prediction of the Swelling Behaviour of Amphophilic Hydrogels and the Determination of Average Molecular Weight Between Crosslinks, Theoretical and Computational Polymer Science, 11, 475-482.
- Şen, M. Yolaçan, B., Güven, O., **2007b**, Radiation induced degradation of galactomannan polysaccharides, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 265, 429-433.
- Şen, M., Uzun, C., Safrany, A., Kantoğlu, Ö., Güven, O., **2003**, Changing of Network Characteristics of Acrylamide/Maleic Acid (AAm/Ma) Hydrogels by Alteration of Irradiation Dose Rate, Rad. Phys. and Chem., 67, 371-374.
- Şen, M., Ağuş, O., Safrany, A., **2007a**, Controlling of Pore Size and Distribution of PDMAEMA Hydrogels Prepared by Gamma Rays", Rad. Phys. and Chem., 76,1342-1346.
- Şen, M., Ö. Kantoğlu, Güven, O., **1999b**, The Effect of External Stimuli on the Equilibrium Swelling Properties of poly(N-vinyl 2-pyrrolidone/itaconic acid) Poly-electrolyte Hydrogels, Polymer, 40, 913-917.
- Şen, M., Yakar, A., Güven, O., **1999a**, Determination of Average Molecular Weight Between Crosslinks (Mc) from Swelling Behaviors, Polymer, 40, 2969-2974.
- Tanaka, R. Hatakeyama, T. Hatakeyama, H., **1998**, Formation of Locust Bean Gum Hydrogel by Freezing.Thawing, Polymer International, 45, 118-126.
- Tavares, C., Lopes da Silva, J.A., **2003**, Rheology of galactomannan–whey protein mixed systems, International Dairy Journal, 13, 699–706.
- Treloar, L. R. G., **1975**, The Physics of Rubber Elasticity, 3rd. ed. Clarendon, Oxford, England.
- Trijasson, P., Pith, T., Lambla, M., **1990**, Hydrophilic polyelectrolyte gels by inverse suspension, Macromol Chem Macromol Symp, 35/36, 141-169.
- Tunalıoğlu, R., **1987**, "Keçiboynuzu (Ceratonia siliqua L.) Meyvelerinden Farklı Gelişme Dönemlerinde Alınan Tohumlarında Çimlenme Yeteneklerinin Araştırılması" Yüksek Lisans Tezi, AÜ. Ziraat Fak.Bahçe Bitkileri Bölümü-Ankara.
- Uzun, C., Hassnisaber, M., Şen, M., Güven, O., **2003**, Enhancement and Control of Crosslinking of Dimethylaminoethyl Methacrylate Irradiated at Low



Dose Rate in The Presence of Ethylene Glycol Dimethacrylate” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 208, 242-246.

- Wach, R. A., Mitomo, H., Nagasawa, N. & Yoshii, F., **2003a**, Radiation crosslinking of arboxymethylcellulose of various degree of substitution at high concentration in aqueous solutions of natural pH. *Radiation Physics and Chemistry* 68, 771-779.
- Wach, R. A., Mitomo, H., Nagasawa, N. & Yoshii, F., **2003b**, Radiation crosslinking of methylcellulose and hydroxyethylcellulose in concentrated aqueous solutions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 211, 533-544.
- Wampler, F.M, **1988**, Formation of diacrylic acid during acrylic acid storage, *Plant/Operation Prog*, 7(3), 183-189.
- Wu, L., Liu, M., Liang, R., **2008**, Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and waterretention, *Bioresource Tech*, 99, 547-554.
- Yamane, H., Ideguchi, T., Tokuda, M., Koga, H., **1994**, A new ground-reducing material based on water absorbent polymer, *Electronics and Communications in Japan*, Part 1, 77, 68-77.
- Yoshii, F. & Kume, T., **2003**, Process for producing crosslinked starch derivatives and crosslinked starch derivatives produced by the same, Vol. 6,617,448, (ed. U. S. Patent), Japan Atomic Energy Research Institute (Tokyo, JP), USA.
- Yoshii, F., Zhao, L., Wach, R.A., Nagasawa, N., Mitomo, H., Kume, T., **2003**, Hydrogels of polysaccharide derivatives crosslinked with irradiation at paste-like condition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 208, 320-324.
- Zhang, L., Chang, C., Duan, B., Cai, J., **2010**, Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. *European Polymer Journal* 46, 92–100.
- Zhao, L., Mitomo, H., Nagasawa, N., Yoshii, F., & Kume, T. **2003**, Radiation synthesis and characteric of hydrogels based on carboxymethylated chitin derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 51, 169–175.
- Zhao, Y., Kang, J., Tan, T., **2006**, Salt-, pH- and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly(aspartic acid) and poly(acrylic acid). *Polymer*; 47: 7702–10.
- Zohuriaan-Mehr, M. J., Kabiri, K., **2008**, Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iran Polym. J.* 17, 451-477.
- Zohuriaan-Mehr, M. J., Pourjavadi, A., **2003** Superabsorbent hydrogels from starch-g-PAN: Effect of some reaction variables on swelling behavior, *J Polym Mater*, 20, 113-120.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hande HAYRABOLULU

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 20.10.1984

Medeni Hali : Bekar

### Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 1995-2002, H.M.M. Bileydi Anadolu Lisesi, Antalya

Lisans : 2003-2008, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara

Yüksek Lisans : 2008-şimdi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Polimer Kimyası A.B.D

Yabancı Dil : İngilizce

### İş Tecrübesi:

08.2006 - 09.2006 : Türkiye Doping Kontrol Merkezi, Stajyer / Ankara

04.2010 - Şimdi : TÜBİTAK Projesi, Yüksek Lisans Öğrencisi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara