T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPER ABSORBAN POLİMER GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

DUYGU ÜNER BAHAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. İBRAHİM IŞILDAK

İSTANBUL, 2015

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPER ABSORBAN POLİMER GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

Duygu ÜNER tarafından hazırlanan tez çalışması 22.01.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Mustafa CEMEK

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. İsmail KOCAÇALIŞKAN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca destekleri ile çalışmamı daha değerli kılan hocam Prof. Dr. İbrahim Işıldak'a ve tezimin laboratuvar çalışmalarında bana klavuzluk eden Arş. Gör. Dr. Murat Topuzluoğulları'na yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana tüm maddi olanaklarını sunan ve beni gönülden destekleyen aileme ve eşime çok teşekkür ederim.

Ocak, 2015

Duygu ÜNER BAHAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÖZET x

ABSTRACT xii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 14

1.1 Literatür Özeti 14
1.2 Tezin Amacı 14
1.3 Hipotez 2

BÖLÜM 2

HİDROJELLER VE ÇEŞİTLERİ 3

2.1 Uyaran Türlerine Göre Hidrojeller 4
2.1.1 Sıcaklık Hassas Polimerler 5
2.1.2 Elektrik Alana Hassas Polimerler 7
2.1.3 Manyetik Alana Hassas Polimerler 8
2.1.4 pH Hassas Polimerler 8
2.1.5 Işık Şiddeti Ve Radyasyon Etkisi 10
2.1.6 İyonik Gücün Etkisi 10
2.1.7 Glukoz Hassas Polimerler 11
2.2 Hazırlanma Yöntemine Göre Hidrojeller 11
2.3 İyonik Yüklerine Göre Hidrojeller 11
2.4 Fiziksel Yapılarına Göre Hidrojeller 12

BÖLÜM 3

HİDROJEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ 13

3.1 Çözelti Polimerizasyonu 13
3.2 Süspansiyon Polimerizasyonu 16

BÖLÜM 4

HİDROJEL UYGULAMA ALANLARI 22

4.1 Tıpta Hidrojel Kullanımı 22
4.2 Tarımda Hidrojel Kullanımı 24
4.3 Diğer Uygulamalar 25

BÖLÜM 5

HİDROJEL KARAKTERİZASYONU 26

5.1 Free Absorbans Kapasitesi Testi 26
5.2 Yük/Basınç Altında Absorbans Testi (AUL) 27
5.3 Emme Kapasitesi Ve Emme Oranı Testi 29
5.4 Şişme Oranı Testi 29
5.5 Şişkin Jel Dayanımı Testi 30
5.6 Çözelti Fraksiyonu (sol) Testi 30
5.7 Kalıntı Monomer Testi 30
5.8 İyonik Hassasiyet Testi 31
5.9 Sıcaklık Dayanımı Testi 31
5.9.1 Tg Belirlenmesi 31
5.9.2 Hidrojelin Faz Geçiş Sıcaklığının (LCST) Belirlenmesi 32
5.9.3 Bozunma Sıcaklıkları Ve Kütle Kayıplarının (%) Belirlenmesi 32
5.10 Yapı Tayini 32

BÖLÜM 6

DENEYSEL 34

6.1 Materyal ve Metod 34
6.2 Çözeltilerin Hazırlanması 38
6.3 Jelleşme Sonuçları 40
6.4 Jel Şişme Kinetiği Ölçümü 42
6.4.1 Deneme 1:Teabag ile ölçüm 42
6.4.2 Deneme 2: Süzgeç ile Ölçüm/ Elekten Geçirme Metodu 43
6.5 Su – Tuz Absorbans Kinetiği Ölçümleri 45
6.6 Absorbans Sonuçları Çizelgeleri 53
6.7 D8 Nolu Jelin Farklı Yöntemlerle Denenmesi 59
6.7.1 Deneme 1: Farklı Reaksiyon Şartlarında Porlu Yapıda Jel Denemesi 60
6.7.2 Deneme 2: Farklı GO Kullanılarak Porlu Yapıda Jel Denemesi 61

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER 63

7.1. Tartışma 65

ÖZGEÇMİŞ 69

SİMGE LİSTESİ

W_1	Santrifüjden Sonra Dolu Poşeti Ağırlığı
W_0	Santrifüjden Sonra Boş Paket Ağırlığı
S_c	Şişme Kapasitesi
W_2	Paket Ağırlığı
St	Zamanla Oluşan Şişme
At	Zamanla Su Absorplayan Polimerin Ağırlığı
b	Elek Ağırlığı
A	Şişmiş Polimerin Ağırlığı
B	Polimersiz Islak Kağıt
t_{vd}	Vortexin Kaybı
St	Şişme Derecesi (Zamana Bağımlı)
Se	Şişme Denkliği (Belli Bir Andaki)
t	Şişme Zamanı
r	Parametre Oran
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
µg	Mikro gram

KISALTMA LİSTESİ

AA Akrilik asit
AAm Akrilamid
APS Amonyumpersulfat
AUL Yük/Basınç Altında Absorbans Testi
BAAm Bisakrilamid
CMC Karboksimetilselüloz
DSC Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR Fourier Transform Infrared Spectrometer
GO Grafit oksit
LCST Lower Critical Solution Temperature/ Hidrojelin Faz Geçiş Sıcaklığı
LVE Yük/ Lineer Viskoelastik Oranı
NMR Nuclear Magnetic Resonance
SAP Super Absorban Polimerler
SEM Scanning Electron Microscope
TEM Transmission Electron Microscope
TEMED Tetrametilendiamin
PAA poli(akrilik asit)
PDEAMA:poli(dietilaminoetilmetakrilat)
PDMAEMA:poli(dimetilaminoetil metakrilat)
PEG polietilen glikol
PMAA poli(metakrilik asit)
PNIPAM poli (N-izopropilakrilamit)
PNIPAAm:poli(N-isopropiakrilamit)
PVA poli(vinil alkol)
PVME poli(vinilmetileter)
PVP Polivinilpirolidon

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Hidrojelllerin Şişerek Tepki Verdiği Dış Uyaranlar 5
Şekil 2. 2 Hidrojelin Sıcaklık Değişimine Göre Farklılık Göstermesi 6
Şekil 2. 3 Hidrojelin Farklı Ortam pH'larında Değişiklik Göstermesi 9
Şekil 2. 4 Jelde Meydana Gelen Etkileşim Türleri (İyonik, Hidrofobik, Hidrojen, Van Der Waals)..... 12
Şekil 3. 1 Hidrojel Hazırlamada Şematik Diyagram..... 13
Şekil 3. 2 Çözelti Polimerizasyonu..... 14
Şekil 3. 3 Çözelti Polimerizasyonu Sistem Dönüşümü..... 15
Şekil 3. 4 Hidrojel Hazırlanması Blok Diagramı (Çözelti Polimerizasyonu/ Çapraz Bağlama Prosedürü)..... 16
Şekil 3. 5 Süspansiyon Polimerizasyonu İle Elde Edilen Polimerler 17
Şekil 3. 6 Süspansiyon Polimerizasyon Proses Blok Diagramı 18
Şekil 3. 7 Süspansiyon Polimerizasyonu Proses Dönüşümü 19
Şekil 3. 8 Süper Absorbent Hidrojel Üretim Blok Diagramı 19
Şekil 3. 9 Yıkama Reaktörü 20
Şekil 3. 10 Süper Absorban Hidrojel Hazırlama Diagramı (seri) 21
Şekil 5. 1 Yük/Basınç Altında Absorbans Testi (AUL)..... 28
Şekil 5. 2 Yük/Basınç Altında Absorbans Testi (AUL)..... 28
Şekil 5. 3 FTIR ve NMR..... 33
Şekil 5. 4 SEM..... 33
Şekil 5. 5 TEM 33
Şekil 6. 1 Sarf Malzemeler ve Deney Düzeneği..... 38
Şekil 6. 2 Çözeltilerin Hazırlanma Aşamaları..... 38
Şekil 6. 3 Farklı Grafen Oksitlerin Hazırlanması 39
Şekil 6. 4 Çözeltilerin Azot Gazından Geçirilmesi 39
Şekil 6. 5 Çözeltilerin Enjektöre Alınması 39
Şekil 6. 6 Enjektörden Jellerin Çıkarılması 40
Şekil 6. 7 Suda şişme - Çöken GO'lu suda şişimiş jel - Asetonda büzüşen jel..... 41
Şekil 6. 8 Tea Bag İle Absorbans Kinetiği Ölçümü 43
Şekil 6. 9 Süzgeç İle Absorbans Kinetiği Ölçümü 44
Şekil 6. 10 Absorbans Artış Katları Grafiği 57
Şekil 6. 11 Hazırlanan Jellerin Tuzlu Suda ve Saf Suda Şişme Değerleri 59
Şekil 7. 1 D8 Nolu Jelin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Görüntüleri..... 64

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6. 1 Tasarlanan Hidrojellerin İçerik Oranları (mg) 34
Çizelge 6. 2 Tasarlanan Jellerin İçerik Oranları (µL) 35
Çizelge 6. 3 Stok Çözeltilerin Bileşim Miktarları 36
Çizelge 6. 4 Çözeltilere Koyulması Belirlenen Miktarlar 37
Çizelge 6. 5 D14 ve D15'in Bileşenleri 42
Çizelge 6. 6 D1-D4-D7 İçin Suda Zamana Bağlı Absorbans Ölçümleri 45
Çizelge 6. 7 D1-D4-D7 İçin 0.2 M NaCl Çözeltisinde Zamana Göre Absorbans Ölçümleri 46
Çizelge 6. 8 D2-D5-D8 İçin Suda Zamana Bağlı Absorbans Ölçümleri 47
Çizelge 6. 9 D2-D5-D8 İçin 0.2 M NaCl Çözeltisinde Zamana Göre Absorbans Ölçümleri 48
Çizelge 6. 10 D3-D6-D9 İçin Suda Zamana Bağlı Absorbans Ölçümleri 49
Çizelge 6. 11 D3-D6-D9 İçin 0.2 M NaCl Çözeltisinde Zamana Göre Absorbans Ölçümleri 50
Çizelge 6. 12 D10-D15 İçin Suda Zamana Bağlı Absorbans Ölçümleri 51
Çizelge 6. 13 D10-D15 İçin 0.2 M NaCl Çözeltisinde Zamana Göre Absorbans Ölçümleri 52
Çizelge 6. 14 Suda Absorbans Değerlendirme Sonuçları 53
Çizelge 6. 15 O,2 M NaCl Çözeltisinde Absorbans Değerlendirme Sonuçları 54
Çizelge 6. 16 Suda Absorbans Artış Katları Tablosu 55
Çizelge 6. 17 Tuzlu Suda Absorbans Artış Katları Tablosu 56
Çizelge 6. 18 Maksimum Şişme Değerleri Tablosu 57
Çizelge 6. 19 Deneme 1 İçin Bileşenler 60
Çizelge 6. 20 Deneme 2 İçin Bileşenler 61

ÖZET

SÜPER ABSORBAN POLİMER GELİŞTİRİLMESİ VE UYGULAMALARI

Duygu ÜNER BAHAR

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Biyomühendislik Programı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Suyun etkin kullanımının bu denli önem kazandığı ve ileride daha da kazanacağı göz önüne alındığında; etkili sulama sistemine sahip, su kaybını önleyen ve içinde uygun tarımsal yöntemleri barındıran entegre bir sisteme ihtiyaç vardır. Bu amaçla super absorban polimerlerin (SAP) tarımsal uygulamalarda kullanımı büyük önem taşımaktadır. Bu malzemeler biyomühendislik, tıp, kozmetik ve tarımsal uygulamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Tarım uygulamalarında kullanılan süper absorban polimerlerin çoğu poliakrilat bazlı hidrojellerdir. Bu yapıların en büyük dezavantajı tuza karşı düşük direnç göstermeleridir. Bu çalışmada süper absorban hidrojeller akrilik asit, akrilamid, karboksimetilselüloz ve grafenoksit ile sulu sistemde başlatıcı olarak amonyumpersülfat kullanılarak hazırlandı. Ardından saf suda ve tuzlu çözeltilerde hazırlanan jellerin şişme oranları değerlendirildi. Hidrojellerin morfolojisi SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile karakterize edildi. Grafenoksit, tuz direncini arttırmaya katkıda bulunurken, hidrojele sağlam bir yapı kazandıran karboksimetilselüloz por büyüklüğünü de sabit tutmada hidrojele katkı sağlar.

Hidrojel bileşenleri kolayca bulunabilir ve ticari olarak da çok düşük fiyatlara temin edilebilmektedir. Bu nedenlerle de grafenoksit bazlı hidrojeller tarımsal uygulamalar için gelecek vadetmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojeller, super absorban polimerler, tarımda akıllı polime

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND APPLICATIONS OF SUPER ABSORBENT POLYMERS

Duygu ÜNER BAHAR

Department of Bioengineering

Bioengineering Programme

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

If we consider importance of increasing water usage, we need an integrated system that contains available agricultural techniques, preventing water loses and have efficient irrigation systems. This is why, the usage of superabsorbent polymers (SAPs) in agirculturel applications has a great importance. These materials are used in many fields such as bioengineering, medicine, cosmetics and agricultural applications.

Most of the superabsorbent polymers which are used in agricultural practices, are based on polyacrylate hydrogels. The main disadvantage of these structures is their low resistance to salt. In the present study, novel superabsorbent hydrogels were prepared successfully from acrylic acid, acrylamide, carboxymethylcellulose and graphenoxide in aqueous system by using ammoniumpersulphate as initiator. The structure and morphology of the hydrogels were characterized by scanning electron microscope (SEM). Graphenoxide contributed salt resistance whereas carboxymethylcellulose gives to hydroges strong structure and also helps to keep size of the hydrogel stable.

The components of the hydrogel can be found very easily and commercially available at very low price. The graphenoxide based novel hydrogels are therefore promising for the applications in the agricultural applications.

Keywords: Hydrogels, super absorbent polymers, smart polymers in agriculture

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Makromoleküller ilk olarak 1920'li yıllarda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş ve zamanla da polimerler günlük yaşamımızın hemen her safhasında kullanılır hale gelmiştir.

"Hidrojel" olarak adlandırılan üç boyutlu makro moleküller yani polimerler suyla etkileşime girdiklerinde çözünmezler, ancak çok miktarda suyu çok kısa sürelerde (yaklaşık 30 saniye) orijinal ağırlıklarının 10 katından 1000 katına kadar emerek yumuşak bir hal alırlar. Bu özellikleriyle doğal sistemlere büyük bir benzerlik gösterirler. Biyouyumlulukları, ağ yapıları ve biyoaktif ajanlarla birleştirildiklerinde moleküler stabillikleri nedeniyle ilaç taşıma formülasyonlarında, biyomedikal implantlarda, vücudumuzun içerisine yerleştirilen çeşitli cihazların üretiminde, tarım uygulamalarında kullanılmakta ve diğer teknolojik uygulamalar açısından da gelecek vadetmektedirler[1].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada araştırmanın temelini oluşturan hidrojel yapısı ile ilgili literatür bilgisi sunulmuş ve süper absorban polimer/hidrojel laboratuvar denemeleri yapılarak sonuçlar paylaşılmıştır. Tarımsal uygulamalarda kullanılabilecek 4 bileşenli (Selüloz, grafenoksit, akrilik asit ve akrilamid) tuz direnci, ısıl ve mekanik dayanımları yüksek bir hidrojel yapının sentezi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Tarımsal uygulamalarda kullanılan SAP'ların çoğu poliakrilat esaslı hidrojellerdir. Bu yapıların en büyük dezavantajı tuz dirençlerinin düşük olmasıdır. Bu sorunu aşmaya yönelik selüloz, grafenoksit, akrilik asit, akrilamid hidrojel yapısına eklenerek tuz direnci, ısıl ve mekanik dayanımları yüksek bir hidrojel yapı elde edileceği ve hidrojel yapısına eklenen bu malzemelerin oluşturulan jele, tuzlu çözeltide absorbans düzeyini arttırmanın yanı sıra ısıl dayanım, mekanik dayanım, yavaş su salınımı gibi ilave özellikler kazandıracağı öngörülmüştür.

BÖLÜM 2

HİDROJELLER VE ÇEŞİTLERİ

Çok sayıda monomerin kimyasal bağlarla bir araya getirilmesi ile polimer zincirleri oluşturulmaktadır. Bu monomerlerin en basiti “CH2-CH2(Etilen)”dir. Polimerler düz zincirli veya dallanmış yapıda olabilmektedir. Dallanmış yapılı polimer zincirine yan dalların bağlanması ve bu yan dalların da başka bir ana zincire bağlanmasıyla çapraz bağlı polimerler oluşturulur. Dallanma arttıkça polimer çözünürlüğünü de azalmaktadır. Çapraz bağ; kovalent bağ, hidrojen bağ veya Van der waals etkileşimi ile oluşturulabilmektedir. Dolayısıyla çapraz bağa sahip polimerler, çözücüde çözünme özelliği göstermezler. Ancak farklı olarak çapraz bağlı polimerler, çözücüyü emerek şişme özelliği gösterme yetenekleri mevcuttur. Eğer kullanılan çözücü su ise bu şişen polimere hidro-jel denir. Bu şişme özelliğini ise üç boyutlu ağ yapısı kazandırmaktadır. Özetle; suda çözünmeyip aksine suyu absorplayıp şişen, ağ benzeri üç boyutlu yapıda, çapraz bağlı monomerlerden oluşmuş, şişme boyunca ve sonrasında da orijinal şekillerini koruyabilen hidrofilik polimerlere hidrojel denilmektedir. Diğer yandan suda çözünebilien polimerler de mevcuttur; bunlar %90-99 w/w su içeren interstitial boşluklara sahip elastik ağlardan oluşmuşlardır[2]. Hidrojeller iyi tanımlanmış fizikokimyasal özellikleri ve kolayca yeniden üretilebilen ilaç taşıma profilleri ile kullanılabilir polimerik ağlar olarak sıklıkla önerilmektedirler[3]. Genellikle insan vücudu için tasarlanan biyomalzemelerde kullanılmaktadırlar. Biyouyumlu oluşları ve çapraz bağ yapıları sayesinde çeşitli uygulamalarda hidrojeller kullanılabilmektedir[4].

Hidrojeller katı benzeri ve sıvı benzeri özellik gösterebilmektedirler. Hidrojellerin çoğu kuru halde sert-katı formdadırlar. Su ile temas eden bu sert yapının içine su molekülleri girer ve suyu seven gruplar ile etkileşmeye başlar, böylece de ağ yapı şişer[2]. Hidrojeldeki hidrofobik gruplar da su molekülleri ile bağlanır. Bu durum denge şişme seviyesi sağlanana kadar devam eder. Bu seviye hidrojel türüne göre değişkenlik gösterir. Ağ yapısı, hidrojelin difüzyonel davranışında, birleştirilmiş ilacın stabil kalmasında ve ağ boyutunda anahtar rol oynamaktadır[5]. Şişme özelliği çapraz bağlanma oranı ile ayarlanabilir. Örneğin daha çok çapraz bağlanan yapılar daha az şişerler çünkü daha sıkı bir ağ sistemine sahip olurlar. Diğer yandan uyarıcı hassasiyetli bir hidrojel ilgili uyaran ile karşılaştığında ise hacminin bin katı hatta daha fazla oranda hacim değişikliği gösterebilmektedir. Bu uyaranlar, pH, iyonik kuvvet, sıcaklık, ışık verme, dış elektrik alan sayısı vb. olabilmektedir[2].

1948'de Kuhn, hidrojellerin hacim değişimlerini ispatlamıştır ve jellerin kimyasal enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürebildiğini göstermiştir[3]. Böylece bu şekilde birçok uyaran da belirlenebilmiştir. Modern anlamda ilk hidrojel çalışmaları ise 1960'da Wichterle ve Lim tarafından PHEMA sentezi ile başlamıştır[2]. Biyomedikal uygulamalarında da en çok doğal dokulara benzer su içeriği olması, bozunma dirençliliği, vücut tarafından emilmeyişi, otoklavda steril edilebilişi, farklı formlarının kolayca hazırlanabilmesi nedeniyle PHEMA kullanılmaktadır.

Hidrojellerin literatürde çok çeşitli sınıflandırması yapılmaktadır; cevap verdikleri uyaran türlerine[2],[8],[9] hazırlanma yöntemine[6][5], iyonik yüklerine[10], fiziksel yapılarına[2] ve kaynağına[11] göre sınıflandırılırlar.

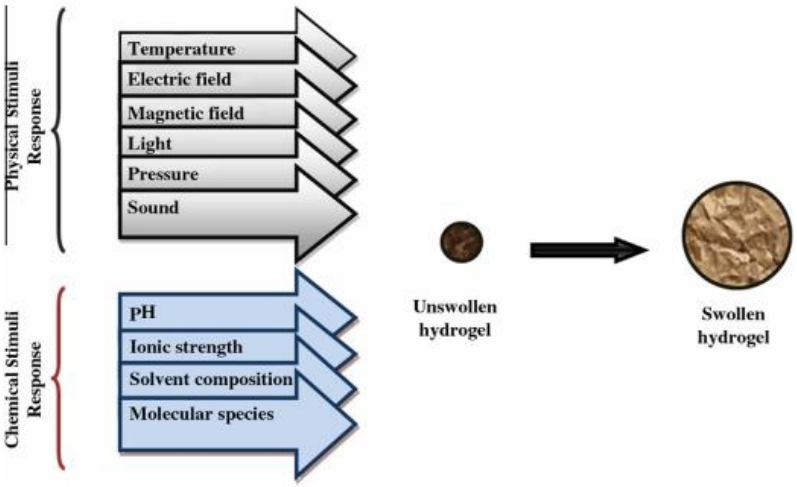
2.1 Uyaran Türlerine Göre Hidrojeller

- Sıcaklık hassas polimerler
- pH hassas polimerler
- İyonik güce hassas polimerler
- Kimyasal maddelere hassas polimerler
- Işığa hassas polimerler

•Elektrik alana hassas polimerler

•Manyetik alana hassas polimerler

•Glukoza hassas polimerler



Şekil 2. 1 Hidrojelllerin Şişerek Tepki Verdiği Dış Uyaranlar

2.1.1 Sıcaklık Hassas Polimerler

Bulundukları ortamın sıcaklığının değişmesi hidrojellerin hacim-faz değişmelerine neden olur. Bu sıcaklıkta görülen hacim değişimi, polimer zincirinin bileşenlerine ve hidrojelin iyonizasyon derecesine bağlı olarak geri dönüşümlüdür. Sıcaklığa duyarlı jeller genellikle akrilamit ve metakrilamit türevlerinden meydana gelir[12].

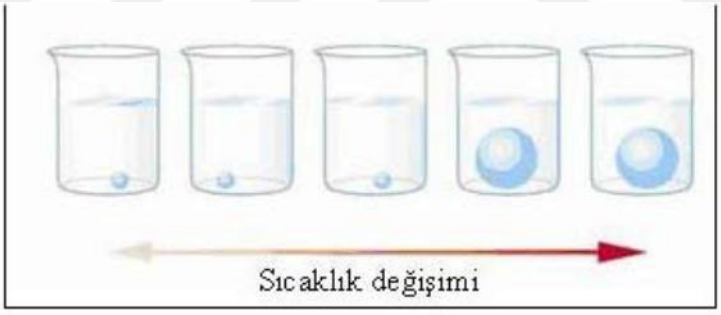
Örnek olarak sıcaklıkta artışa bağlı olarak şişen poli-izopropilakrilamid ve polivinilmetileter verilebilir. Sıcaklık belli bir dereceye kadar artarken faz ayrımı oluşur ve polimer şişer. Sıcaklığa bağlı şişme ve büzüşme davranışları geri dönüşümlüdür. Lipid kaplı naylon kapsüllerde ve polikarbonat-sıvı kristal kompozit membranlarda sıcaklık değişimine bağlı olarak geçirgenlik değişimi gözlenmiştir[2].

Son yıllarda şekil bellekli jeller geliştirilmektedir. Sıcaklık değiştirildikçe, jel bantlar kare, beşgen gibi farklı geometrilerde şekiller oluştururlar.

Sıcaklığa cevap verebilen akıllı polimerler kontrollü ilaç salınımında da kullanılmaktadır. Bu hidrojeller sadece sıcaklığa hassas değil aynı zamanda biyobozunurdurlar. Bu

nedenle de oral ilaç taşınımında tercih edilirler: Jelatin kopolimeri ve PVA, poly-NIPA'nın kopolimeri ve poly-PNIPA-Co-AA, NIPAAm-Co-AAm, kitosan [29]. Örneğin; hidrofilik ilaç molekülleri, PNIPAM kullanıldığında 25 °C'de jel yapı içerisine dağılırlar. Bu ilaç yüklü jel vücut sıcaklığında büzüşür ve ilaçla birlikte su jelden ayrılır. Hidrofobik ilaçlar ise LCST'nin üzerinde jel yapısında hapsedilir ve LCST'nin altındaki sıcaklıklarda da dış ortama salınırlar[12].

Üzerinde çalışılan en önemli polimerler; poli (N-izopropilakrilamit) (PNIPAM) ve poli(vinilmetileter) (PVME)'dir. Bu polimerlerin en önemli özellikleri diğer materyallerin aksine sıcaklık artışı ile büzüşmesidir. PNIPAM, 34°C civarında büzülmeye başlar ve sıcaklık belli bir değerin üstüne çıktığında faz ayrımı meydana gelir. Bu hacimsel faz geçişinin gerçekleştiği sınır sıcaklık değerine, en düşük kritik çözelti sıcaklığı (lower critical solution temperature, LCST) adı verilir. Bu sıcaklığın altında polimer zincirleri genleşerek polimer suda çözünürken, üstünde ise polimer çözünmez. Şekil 2'de görüldüğü gibi bu polimerlerin sıcaklık değişimlerine karşı gösterdikleri şişme ve büzüşme tepkileri geri dönüşümlüdür.



Şekil 2. 2 Hidrojelin Sıcaklık Değişimine Göre Farklılık Göstermesi

Yapılan çalışmalarda PNIPAM ve akrilik asitin değişik oranlarda karışımları ile molekül ağırlıkları 49000 ile 3 milyon arası olan pH-/sıcaklığa hassas termopolimerler oluşturulmuş ve bunlardan boncuklar hazırlanmıştır. Molekül ağırlığını değiştirerek boncukların fiziksel özelliklerinin, örneğin çözünme ve şişme davranışlarının değiştirilebileceği bildirilmiştir. Boncukların sıcaklık değişimine bağlı olarak iki antitrombik maddenin (heparin ve streptokinaz) salınımını kontrol edebilme yeteneklerine sahip oldukları görülmüştür.

Son yıllarda akıllı polimerler kullanılarak göz ilaçlarının kontrollü salınımının sağlanması konusunda da çalışmalar yapılmıştır. Normal göz damlaları gözyaşı tarafından seyrelerek akar. Ancak bu formülasyonlar göze sıkıldığında, vücut sıcaklığı ile birlikte viskoz bir hale gelir ve kaymaya hassaslığından dolayı göz her kırpılışında sıvı hale gelerek jelin bütün göze eşit bir şekilde dağılmasını sağlar. Böylelikle içerisine yüklenen ilacı uzun bir sürede, yavaş yavaş göze salar. "Jel el" olarak adlandırılan geliştirilen bir sistem sıcaklık değişimi ile nesneleri tutmak amacıyla kullanılan bir tür mikro cımbız olup, sıcaklığa duyarlı akıllı polimerlerin kullanım alanı olarak ilgi çeken bir örnektir.[12]

2.1.2 Elektrik Alana Hassas Polimerler

Akıllı polimerlerin şişme ve büzülme davranışları elektrik alan kontrolünde de gerçekleşebilir. Bu polimerler elektrik akımına kasılma ile cevap verirler ve hareket üreten yapay kas olarak da kullanılabilmektedirler[12],[2].

Elektriksel kontrol altında şişen ve büzüşen jeller ise kimyasal vanaların temelini oluşturmaktadır. Bu tür uygulamalar için jel, gözenekli zar şeklinde hazırlanır ve kenarlarından bir desteğe tutturulur. Jel büzüştüğünde, zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman ise, gözenekler büzüşür ve akış durur. Araştırmacılar akımı orta değerlerde tutarak gözenek boyutunu kontrol edebilmekte ve böylelikle hangi akım değerlerinde, hangi moleküllerin zardan geçebileceğinin tayini mümkün olmaktadır[2].

Araştırmacılar, ilaçları veya diğer biyomolekülleri elektriksel alandaki değişime bağlı olarak salacak jelleri de geliştirmektedirler. Örneğin zayıf çapraz-bağlı polielektrolit jelden oluşan sisteme elektrik akımı verildiğinde; jel, insülinin dışarı yayılmasına izin vermekte, fakat akım kesildiğinde akışı derhal durdurmaktadır. Bu jel şeker hastalığı tedavisinde kullanılmak üzere hazırlanan, vücuda implante edilebilen ve hareketli kısmı olmayan insülin pompasının temelini oluşturmaktadır. Bu pompa, insülin üreten hücrelerin (b-islet hücreleri) aljinat jel içerisine hapsedilmesi sonucu geliştirilmiştir.

Günümüzde akademik ve endüstriyel laboratuvarlarda hem büyüklük hem de şeklini değiştirebilen jellerin hazırlanmasıyla kimyasal enerjinin doğrudan mekanik işe çevrimi (kemomekanik sistem) mümkün olmaktadır. Bu tür sistemler, güç elde etmek için

kullanılan konvansiyonel cihazların kullanımının sınırlı veya zor olduğu yerlerde örneğin denizaltında, uzayda veya insan vücudunda kullanılabileceklerdir[2]. Günümüzde elektriksel uyarı ile renk değiştiren jellerin e-dergi ya da e-kitap yapımında kullanımı da araştırılmaktadır[12].

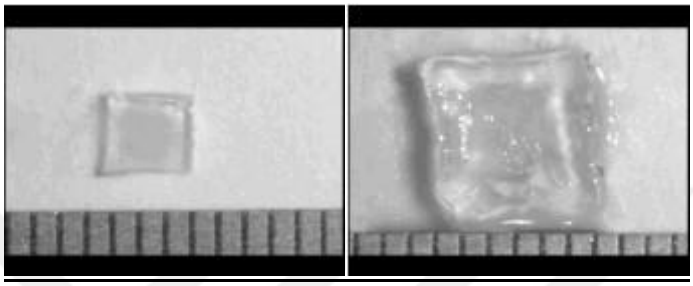
2.1.3 Manyetik Alana Hassas Polimerler

Manyetik alana hassas polimerler, oluşturulan manyetik alanın etkisiyle şişip büzülebilen jellerdir. Bu jeller, koloidal haldeki manyetik parçacıkların, çapraz bağlı PNIPAM ve poli(vinil alkol) (PVA) hidrojellerin içine yerleştirilmesiyle oluşur. Jel içine ferromanyetik bir madde yerleştirilerek hazırlanır. Jel manyetik alana girdiğinde ısınırken, manyetik alan kaldırıldığında soğuyarak başlangıç haline gelir[13]. Bu jeller, özellikle kontrollü ilaç salımı sağlamak için tasarlanmışlardır. İlaç salımı için, manyetik alan sağlayan bir bobin kullanılır. Hastanın vücudundaki jel cihazın üzerine geldiğinde, cihazın düğmesine basılarak manyetik alan harekete geçirilir. Böylece ısınmanın etkisiyle şişen jel içinden ilaç salıverilir[2]. 1983'te Langer tarafından, dışarıdan manyetik alan uygulayarak EVA kopolimerinden insülinin kontrollü salımı incelenmiştir[14].

2.1.4 pH Hassas Polimerler

Polimerler, zincirlerine takılı asit ve bazik özellikteki gruplarından dolayı iyonik yapı gösterirler. Ortam pH'ındaki değişikliğe cevap verebilecek, iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahip polimerler pH hassas polimerlerdir. İyonik ağ şeklindeki bu yapılar, zincirlerine takılı hem asidik, hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik güce sahip sulu ortamda bu gruplar iyonlaşarak jelde sabit elektriksel yük (pozitif veya negatif) oluştururlar ve bu elektrostatik kuvvetlerin birbirini itmesi sonucunda ağ yapıya çözücü (örneğin su) girişi artarak yapı şişer[6]. İyonlaşma, polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir, dolayısıyla polimer özellikleri değişir. Bu özellikler arasında, çözelti viskozitesi, çözünürlük, polimerik membranın şişme ve geçirgenlik özellikleri sayılabilir[15]. pH'a duyarlı akıllı polimerler sindirim sistemi uygulamaları için uygundur. Elektrostatik çekim sonucunda, polimer zincirinde yük yaratılarak polimerin hidrodinamik hacminde artış sağlanır[16],[2].

En fazla kullanılan pH'ya hassas hidrojeller: poli(akrilik asit) (PAA), poli(metakrilik asit) (PMAA), poli(dietilaminoetilmetakrilat) (PDEAMA), poli(dimetilaminoetil metakrilat) (PDMAEMA) ve bunların kopolimerleri sayılabilir[17]. İlaçları asidik haldeki mide ortamından korumak için akıllı jellerden yararlanılır. Bu jel düşük pH'da (pH:1-2) büzüşmekte yani mideden etkilenmeden geçmekte, bağırsaklarda ise (pH>7) şişerek iyonize hale gelmektedir (Şekil 2.3). Böylece içerisindeki ilacı uygun koşullarda salmaktadır[2].



Asidik pH Nötral pH

Şekil 2. 3 Hidrojelin farklı ortam pH'larında değişiklik göstermesi

Bu tip hidrojeller, protein salımı için çok uygun bulunmuştur. Özellikle şeker hastalığının tedavisinde kullanılan insülinle başarılı sonuçlar alınmıştır. Bunun için hazırlanan jel, insülin içeren bir rezervuar ve bunun etrafını çevreleyen PMAA – polietilen glikol (PEG) zardan oluşur. Bu kopolimer zarın içinde glukoz oksidaz enzimi hapsedilmiş durumdadır. Zar gözenekli bir yapıya sahiptir ve üzerinde açıklıklar (moleküler kapılar) vardır. Yüksek pH değerlerinde (Örneğin normal vücut pH'ı 7,4'tür.) jel genleşerek kapılar kapanır. Kandaki şeker (glukoz) seviyesi yükseldiğinde zarda hapsedilmiş glukoz oksidaz enzimi glukoz ile reaksiyona girerek pH'ın 4'e düşmesine neden olur. Bu düşük pH'da jel büzüşerek kapılar açılır ve insülin salımı gerçekleşir. Ayrıca, balon tedavisinde kalp damarları içine takılan stentlerin yüzeyine son yıllarda ilaç içeren jeller kaplanmakta ve jelin bu pH'da ilacı uzun bir sürede (6 ay) kalp damarına vermesi sağlanmaktadır[12].

Ayrıca protein enkapsülasyonunda pH hassas hidrojeller, bisakrilamid asetal çapraz bağlayıcıları ile çapraz bağlanmış akrilamid polimeri içinde kullanılabilmektedir. Ph 5'te asetal çapraz bağlı hidrojellerin por boyutu, proteinlerin salınımına izin verecek şekilde

genişler. Ancak nötral pH'da asetal gruplar çapraz bağlayıcı olarak inaktif olurlar ve proteinler kolayca difüze edilemez[28].

"Smart Gel" adıyla 1996 yılında piyasaya sürülen ticari jel, oda sıcaklığında yumuşak ve esnek olup, vücut ısısına maruz kaldığında ise katılaşan bir yapıdır. Bu jel, ayakkabıların içine yerleştirilerek, ayağa gerektiğinde destek ve konfor sağlamak amacıyla kullanılmaktadır[6].

2.1.5 Işık Şiddeti Ve Radyasyon Etkisi

Bu tür polimer yapılarında, yan veya ana zincire bağlanmış durumda veya polimerik yapıda çapraz bağ oluşturan fotokromik maddeler içerirler. Bu maddeler, ışığa karşı duyarlılık gösterebilen gruplardan oluşmuştur ve ışık ile etkileşimleri sonucu tersinir yapısal değişiklikler gösterirler. Bu tür maddelere örnek olarak, azobenzen, spiropiran ve trifenil metan verilebilir[2]. Işığın dalga boyuna göre "cis" ya da "trans" formlarını alırlar. Ana zincirde azobenzen kromofor grubu içeren polimerler de radyasyonun etkisiyle izomerlerine ayrışırlar. Böylece; çökme/çözünme, yüzey özelliklerinde değişmeler (örneğin suyla ıslatılabilirliğinde), boyut değiştirme (şişme veya büzülme) sonucunda ilacı salarlar.

Işığa duyarlı polimerler, doku mühendisliği uygulamalarında, optik ya da veri depolama, güvenlik kontrollü bant uygulamalarında kullanılmaktadır[18],[2].

2.1.6 İyonik Gücün Etkisi

İyonize olabilen grup (karboksilik asit veya amin) içeren polielektrolit yapısındaki hidrojeller iyonik güce duyarlıdırlar. Grupların iyonize olması sonucu ortaya çıkan elektrostatik itme, yapının genişlemesine ve suyun içeri difüzyonuna neden olur. Jelin iyon miktarındaki artış hidrofilik özelliğini etkileyerek jelin daha hızlı şişmesini ve en yüksek denge şişme değerine ulaşmasını sağlar.[19],[12].

Bu tür polimerlerin dış ortamdaki iyonlar uyarı aracı olarak kullanılmak üzere değiştirilebilir. Uyarı için yaygın olarak kullanılan katyonlar, Ca++, Mg++, Ba++, Na+, Cu++'dır [2].

2.1.7 Glukoz Hassas Polimerler

Bu hidrojeller şekere hassastır ve glukoz varlığına bağlı olarak farklı yanıtlar gösterirler. Farmasötik hidrojel sistemlerinden biri olan çapraz bağlı poli(metakrilamido fenilboranik asit)-ko-akrilamit hidrojel, sadece glukoz konsantrasyonu yükseldiğinde şişerek yanıt vermektedir. Genellikle glukoz hassas hidrojeller, glukoz konsantrasyonu 0-20 mM'dan üstünü algılayabilen implante edilebilir sensörlere bağımlıdır. İnsülin yüklü polietilen glikol ve metakrilit asitin çapraz bağlı kopolimerleri insülin konsantrasyonuna göre paylaştırılarak hazırlanır[30].

2.2 Hazırlanma Yöntemine Göre Hidrojeller

Hazırlanma yöntemine göre hidrojeller üç kategoride incelenebilmektedir[6],[7]. Bunlar;

•Homopolimer yapıda hidrojeller

•Kopolimer yapıda hidrojeller

•IPN (iç içe geçmiş ağ yapıda: interpenetrating) hidrojeller

Homopolimer hidrojel: Tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuş yapılar.

Kopolimer Hidrojel: İki monomerin çapraz bağlanmasıyla oluşur. Ancak monomerden biri hidrofilik yapıda olması gerekir. Çoklu Polimer Hidrojelleri: İki ya da daha fazla sayıda kopolimerin reaksiyonu ile oluşur.

IPN hidrojeller: Çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşur. Örneğin polioksietilen ve poli akrilik asitten hazırlanan IPN yapılar mevcuttur. Önce çapraz bağlı polioksietilen hazırlanır sonra bu örgü akrilik asit, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeren karışımda şişirilirken polimerizasyon olur[20].

2.3 İyonik Yüklerine Göre Hidrojeller

•Nötr (Yüksüz)

•İyonik (anyonik veya katyonik)

•Amfoterik (hem bazik hem asidik gruba sahip)

•Zwitteriyonik (her tekrar eden biriminde hem bazik hem asidik gruba sahip)[21],[22].

2.4 Fiziksel Yapılarına Göre Hidrojeller

•Amorf (şekilsiz) hidrojeller

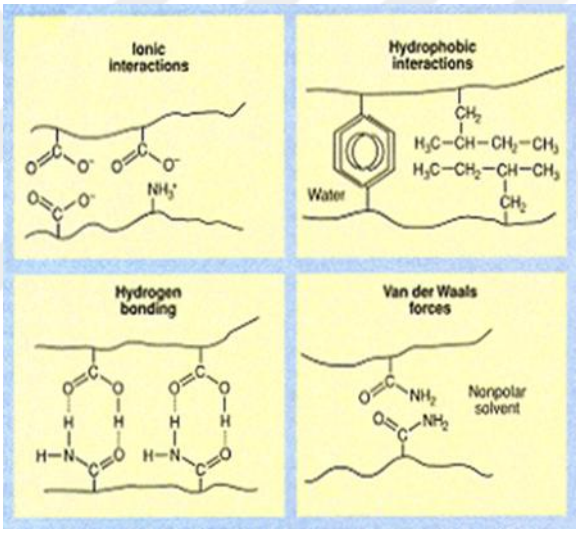
•Yarı-kristalin hidrojeller

•Hidrojen bağlı hidrojeller

1- Amorf hidrojeller: Makromolekül zincirleri gelişigüzel yerleşmiştir.

2- Yarı kristalin hidrojeller: Yapı içerisinde makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımlar (kristalit) mevcuttur.

3- Hidrojen bağlı yapılar: 3 boyutlu yapı hidrojen bağlarıyla oluşmuştur[20].

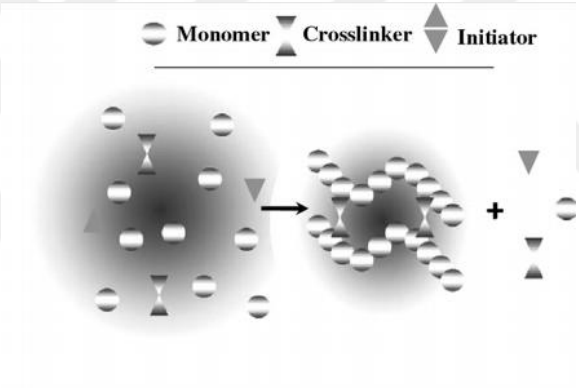


Şekil 2. 4 Jelde Meydana Gelen Etkileşim Türleri (İyonik, Hidrofobik, Hidrojen, Van Der Waals)

BÖLÜM 3

HİDROJEL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Hidrojel üretimi; başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve monomerlerin aynı ortamda karıştırılarak çapraz bağlı polimer zincirlerinin oluşturulması prensibine dayanmaktadır[20]. (Şekil5)



Şekil 3. 1 Hidrojel Hazırlamada Şematik Diyagram

Hidrojeller polimer kimyasında sıkça kullanılan 2 farlı metotdan biri ile sentezlenebilmektedir. Bunlar:

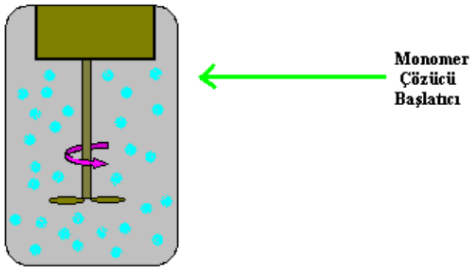
1.Çözelti polimerizasyonu

2.Süspansiyon polimerizasyonu

3.1 Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı bulunmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer reaksiyona katılmayan (inert) bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü polimerizasyon ortamını seyrelttiği için viskozite düşer, karıştırma kolaylaşır ve daha etkin bir ısı transferi yapılabilir.

Polimerizasyonda kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözerse polimerizasyon homojen bir ortamda başlar, ilerler ve sonlanır[22]. Buna homojen çözelti polimerizasyonu denir.



Şekil 3. 2 Çözelti Polimerizasyonu

Çözücü monomeri çözüp, polimeri çözmemesi sonucu ortamda çözünmeyen toz ve tanecik halinde polimer kalır. Ortamın homojenliğinden söz edilemez. Bu tür çözelti polimerizasyonlarına heterojen çözelti polimerizasyonu denir. Çözelti polimerizasyonlarında çözücü seçimine dikkat edilmelidir. Çözücünün erime ve kaynama noktası, polimerden uzaklaştırılabilir olması, pahalı ve sağlıksız olmaması önemlidir. Daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler kullanılır. Su da çözücüdür, ancak monomerlerin birçoğu organik olduklarından su içerisinde çözelti polimerizasyonu yapılamaz. Ancak poliakrilamit, poli(akrilik asit), poli(metil metakrilat) gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir. Vinil asetat, akrilonitril ve akrilik asit esterleri çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilir.

Çözelti polimerizasyonunun avantajları:

Viskozitenin düşük olması

Sıcaklık kontrolünün sağlanması

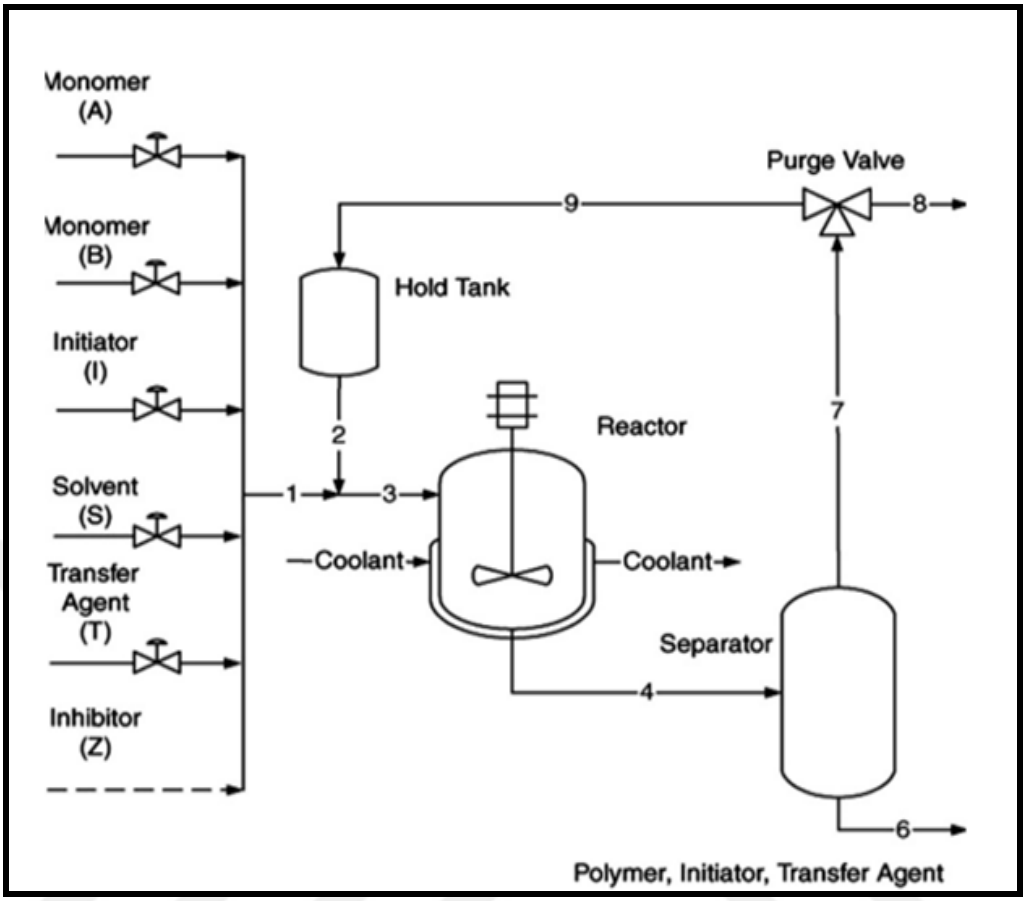
Ürünün hemen kullanılabilmesi(boya, yapıştırıcı)

Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları:

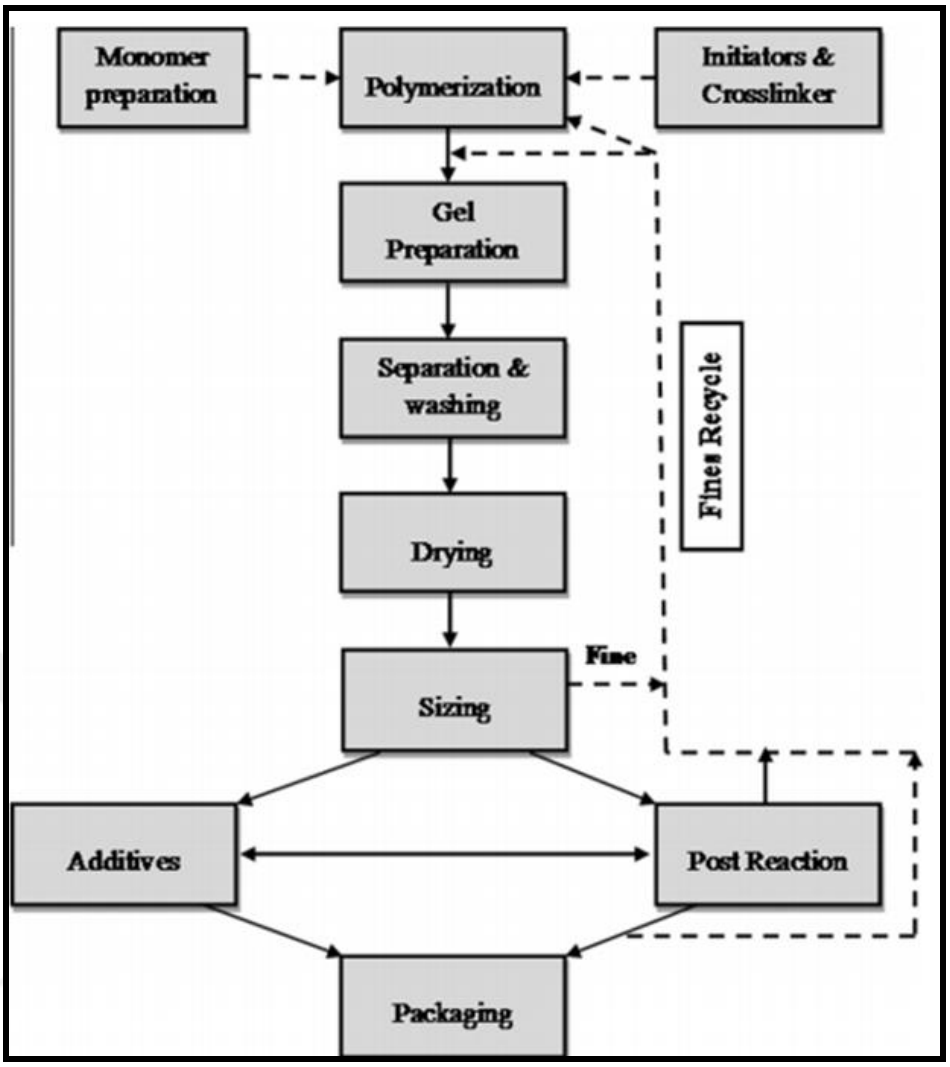
Karışımın mol kütlesini düşürür.

Çözücünün polimerden uzaklaştırılması gerekir, bu da maliyeti yükseltir.

Çözücü dikkatli seçilmezse çevre kirliliği oluşturabilir.



Şekil 3. 3 Çözelti Polimerizasyonu Sistem Dönüşümü



Şekil 3. 4 Hidrojel Hazırlanması Blok Diagramı (Çözelti Polimerizasyonu/ Çapraz Bağlama Prosedürü)

3.2 Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomerle karışmayan bir sıvı içerisinde monomerin dağılıp asılı tutulması sırasında oluşur. Su en çok kullanılan sıvıdır. Polimer, sulu fazda 0,01–0,5 cm çapında damlalar halinde dağıtılır, yani monomerin suda süspansiyonu yapılır.

Süspansiyonunun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için içine stabilizatör denilen kimyasallar katılır. Süspansiyon oluşturan bu maddeler monomerin etrafını sararak saklamaktadır. Gerekli önlemler alınmazsa tanecikler kümeleşerek bloklaşır. Stabilizatör olarak genellikle jelâtin, kaolin, pudra,

bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Ayrıca mekanik karıştırma ile damlaların birbirine yapışması engellenir. Polimerizasyon başlatıcısı olarak monomerde (organik fazda) çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyon sonunda elde edilen toz polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur. Polimer granül halinde üretilir. Stiren, metil metakrilat, vinil klorür, vinil asetat bu yöntemlerle polimerleştirilebilir. Elde edilen en son ürüne bakılarak bu tür polimerizasyona inci veya tane polimerizasyonu da denir.



Şekil 3. 5 Süspansiyon Polimerizasyonu İle Elde Edilen Polimerler

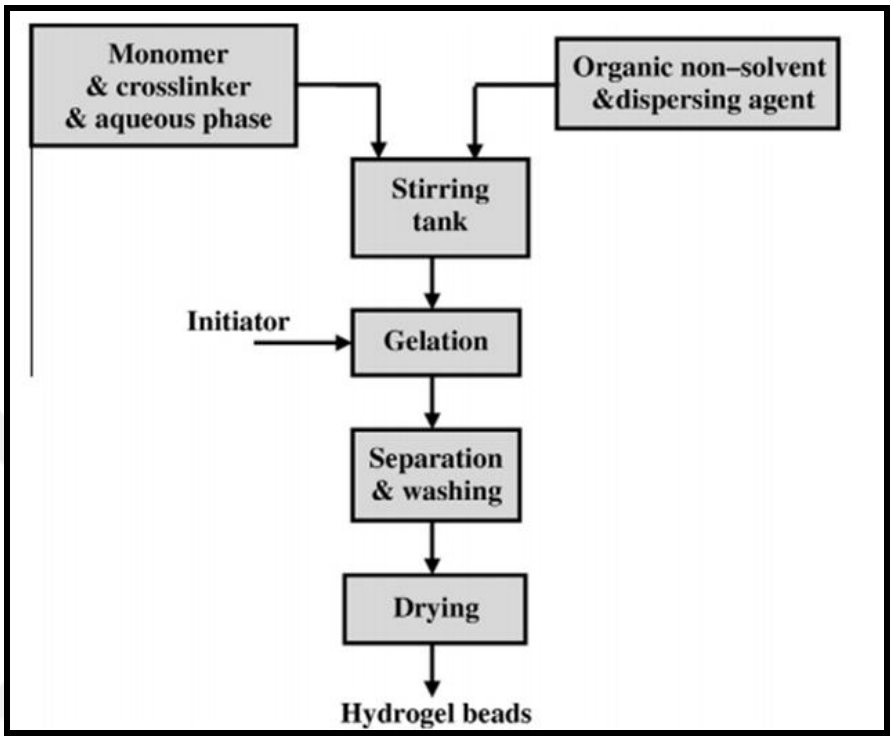
Süspansiyon polimerizasyonunun avantajları:

- Isı aktarımı kolaydır.
- Sıcaklık kontorülü kolaydır.
- Ürün yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilir.
- Organik çözücü kullanılmaması
- Yığın ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olması

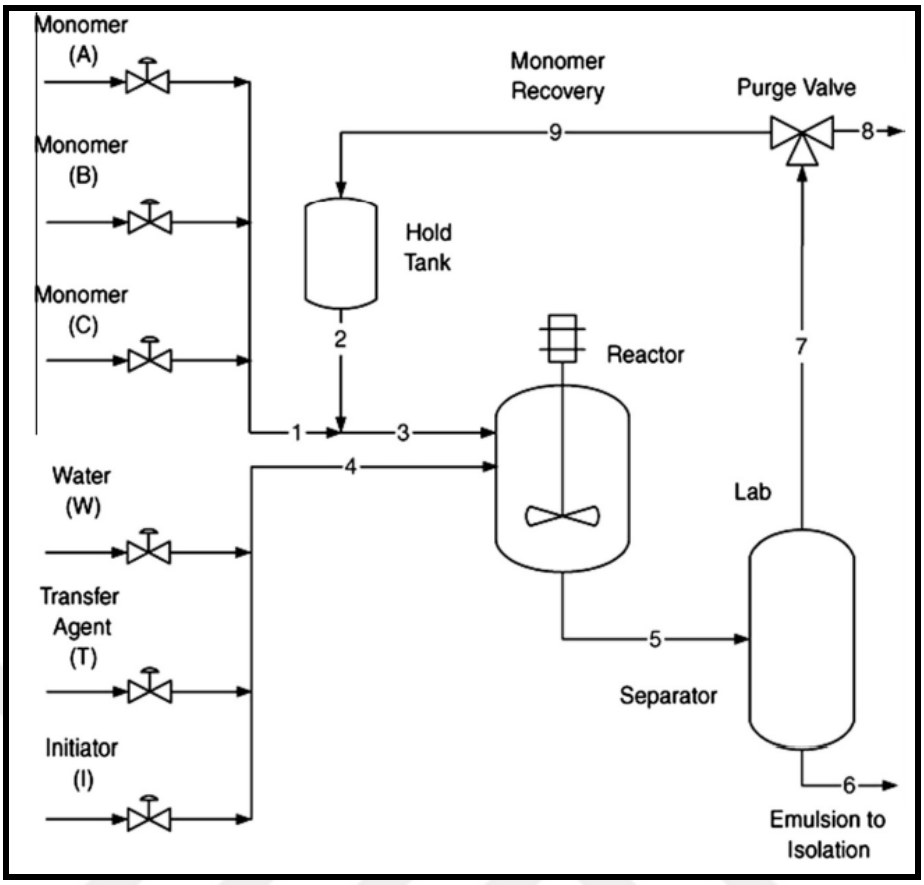
Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları:

- Daha çok kesikli üretime uygundur.
- Ortamdaki maddelerden kaynaklanan polimer kirlenmesi
- Suyun ve stabilizatörün polimerden uzaklaştırılması, kurutulması gibi yan işlemler gerektirmesi bunun ekonomik açıdan yük oluşturması.

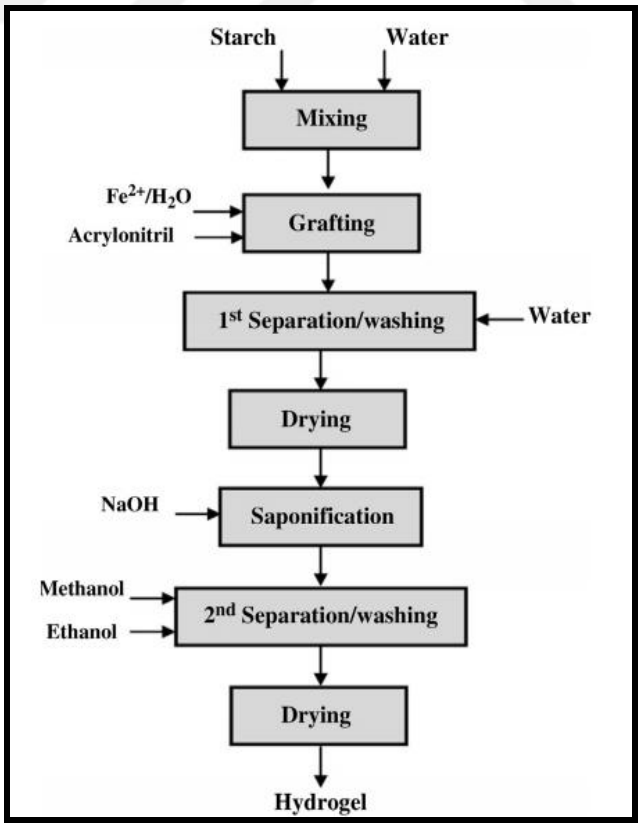
Akrilik asit, metakrilik asit, metil metakrilat, stiren, vinil asetat, vinil klorür, tetraflor etilen, klortrifloretilen monomerleri bu yöntemle polimerleştirilir. Süspansiyon polimerizasyonu endüstride çok sık kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir.



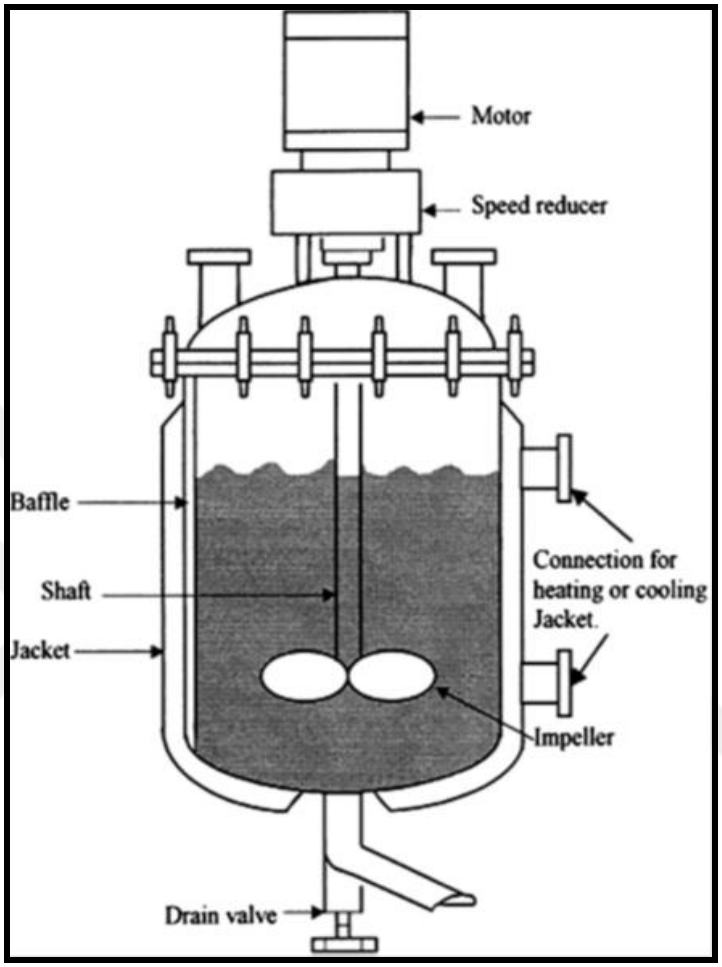
Şekil 3. 6 Süspansiyon Polimerizasyon Proses Blok Diagramı[11]



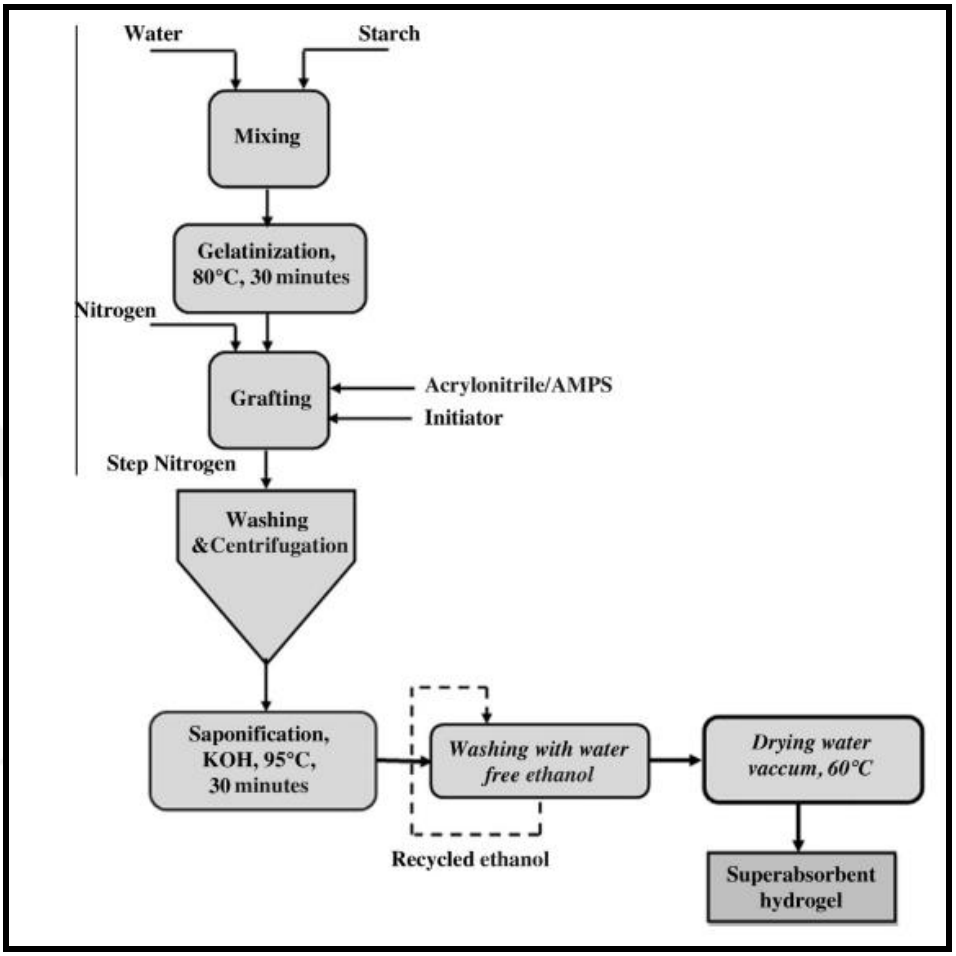
Şekil 3. 7 Süspansiyon Polimerizasyonu Proses Dönüşümü



Şekil 3. 8 Süper Absorbent Hidrojel Üretim Blok Diagramı



Şekil 3. 9 Yıkama Reaktörü



Şekil 3. 10 Süper Absorban Hidrojel Hazırlama Diagramı (seri)

BÖLÜM 4

HİDROJEL UYGULAMA ALANLARI

Hidrojeller, çeşitli uyaranlara yanıt verebilme özelliklerinden dolayı birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır[23]. Kullanım alanları arasında tıp, kimya, eczacılık, tarım, kozmetik başta gelmektedir.

4.1 Tıpta Hidrojel Kullanımı

Hidrojellerin çevredeki dokulara sürtünmesi azdır ve yumuşaktırlar. Hidrojeller mukoza zarı ve dokularla düşük yapışma gösterirler. Kuru hidrojeller bazı yollarla belli miktarda su absorplayabilirler. Bu aşırı miktardaki vücut sıvılarının atılmasında kullanılmaktadır. Şişmiş hidrojeldeki suyun bir kısmı polimer yapıda belli büyüklükteki moleküller(ilaçlar gibi) için difüzyon yolları sağlar. Polimerik yapı büyük moleküller hücreler ve bakteriler için bariyer gibi davranmaktadır.

Tıpta Kullanılan hidrojel ürünler:

Kontakt lens, biyosensörler için membran yapay kalp ve yapay deri materyalleri olarak,

Moleküler ayırma sistemleri, jel bazlı hareketlendiricilerde, vanalar, ilaç ve diğer maddelerin kontrollü salım sistemleri olarak [24],

Robotik aletler için yapay kas, geri döngülü adsorbant, kaplama olarak,

Elektrokimyasal uyarıları mekanik işe çeviren hidrojeller, insan kas dokusu işlevi görerek yapay kas olarak,

Biyoaktif proteinlerin ayrılmasında hidrojeller kullanılmaktadır[20].

Midede alıkonan cihazların geliştirilmesinde: Bu uygulamada amaç, ağızdan alınan ilaç yüklü hidrojelin hızlı bir biçimde şişerek yeterli büyüklüğe ulaşması ve midenin onikiparmak bağırsağına açılan kısmından geçemediği için ilaç salımının uzun sürede gerçekleşmesidir. Hızlı şişmenin başlangıçtaki amacı, dakika içerisinde maksimum şişmeye ulaşmaktır. Çünkü suyun mide içerisinde 30 dakika boyunca kalabildiği bilinmektedir. Polivinilpirolidon (PVP) süpergözenekli hidrojeller kullanılarak yapılan hayvan deneylerinde, hidrojelin mide içerisinde 24 saatten fazla kalabildiği ve etkin ilaç salımının sağlandığı görülmüştür.

Oral peptid salım sistemlerinin geliştirilmesinde: Süpergözenekli hidrojeller, çeşitli peptid ve protein ilaçların ağız yoluyla alındığı salım sistemlerinin geliştirilmesinde de kullanılabilir. Yakın zamana kadar, peptid ilaçları en çok sindirim kanalı dışında, damar, kas, deri altı enjeksiyonu gibi herhangi bir yolla vücuda veriliyordu ve süpergözenekli hidrojel uygulamalarına dek, ağız yolu yaklaşımı yoktu. Süpergözenekli hidrojellerin kullanımıyla salım sistemlerinin hacimleri 200 kat kadar arttırılabilmektedir. Böyle bir hacim artışı, jelin bağırsak duvarına yapışmasına izin verir ve ilacın doğrudan bağırsak çeperine salınmasını sağlar. Peptid ilaçları salınıp, bağırsak çeperi tarafından emildikten sonra, süpergözenekli hidrojeller, fazladan su alarak bağırsağın peristaltik güçleri ile parçalanır ve vücuttan kolayca uzaklaştırılırlar.

Diyet amaçlı kullanımda: Kilo kontrolü sağlamada, süpergözenekli hidrojeller kullanılarak, karın boşluğunda anlamlı bir alan kaplanarak yiyecekler için yer azaltılmış olur. Bu şekilde iştah bastırılmış olur.

Anevrizma tedavisindeki uygulamada: Damarın belli bir bölgesinin genişlemesinden oluşan şişlik olarak tanımlanan anevrizma (damar çatlaması) tedavisinde, yeni biyomedikal cihazlar geliştirilirken süpergözenekli hidrojeller kullanılmıştır. Özel bir görüntüleme metodu ile anevrizmanın şekli ve büyüklüğü saptandıktan sonra, daha ufak boyutlarda, fakat aynı şekilde süpergözenekli hidrojeller yapılabilir. Anevrizmanın olduğu bölgeye süpergözenekli hidrojel yerleştirildiği zaman, hızlı bir şişme meydana gelerek o bölgeyi doldurur ve kanın pıhtılaşmasını sağlar. Seyrek de olsa, süpergözenekli hidrojel parçacıkları, kanın tümörlere doğru akışını engellemek için dolaşımı bloke edici ajan olarak da kullanılabilir.

Biyomedikal uygulamalarda: Isı hassas polimerler, sulu ortamlarda bir düşük ya da yüksek kritik çözelti sıcaklığı göstermektedirler. Polimerlerin düşük kritik sıcaklık (LCST) gösterdiği durumlarda bu polimerler LCST'nin altındaki sıcaklık değerlerinde suda çözünür özellik taşımaktadırlar. Ancak LCST'nin üstündeki sıcaklıklarda ise daha az suda çözünebilme ya da suda çözünememe özelliğini gösterirler. LCST çözeltinin opak olmaya başladığı sıcaklıktır. Jia-You Fang ve arkadaşlarının ısı hassas hidrojellerle yapmış oldukları ilaç salınımı çalışmalarında poli(N-isopropiakrilamit) (PNIPAAm) polimerine ekledikleri kitosan ve HA ile sentetik ve doğal polimer karışımı elde ederek PNIPAMMm'in ısı hassas özelliğinin sağlanmasına yardım ederek aynı zamanda kısmi olarak biyouyumluluğunu arttırarak biyomedikal uygulamalarını geliştirmişlerdir.

Farmasötik uygulamalarda: nanoteknoloji ve akıllı polimerler bir araya getirilerek, nano boyutta ilaç taşıyıcı sistemler tasarlanmıştır. Başlangıçta bu tür ilaçların vücuda zararlı yan etkileri olabileceği düşüncesi ile kullanımı kısıtlanmıştır[25]. Zamanla yapılan çalışmaların geliştirilmesi ile kullanılan polimerlerin çevreye duyarlı olması sayesinde ilacın nano-taşıyıcıdan çıkış hızının arttırılabileceği, kontrollü ilaç salımı sağlanabileceği ve ilacın istenen doku veya organa hedeflendirilebileceği bulunmuştur. Sağlamlık, biyouyumluluk, esneklik gibi faktörler düşünüldüğünde, taşıyıcı materyal olarak üç boyutlu hidrofilik matrikslerin kullanımı bu teknolojiye önderlik etmiştir.[26]

4.2 Tarımda Hidrojel Kullanımı

Yaşam için gıda vazgeçilmezdir. Günümüzde artan küresel ısınmanın bir sonucu olarak karşımıza çıkan kuraklık sorunu insanlık adına aşılması zorunlu bir problemdir. Suyun etkin kullanımının bu denli önem kazandığı ve ileride daha da kazanacağı göz önüne alındığında; etkili sulama sistemine sahip, su kaybını önleyen ve içinde uygun tarımsal yöntemleri barındıran suyu kontrollü salan ve tutan bir tarım aracına ihtiyaç vardır. Bu amaçla süper absorban polimerlerin tarımsal uygulamalarda kullanımı büyük önem taşımaktadır.

Poliakrilik asit esaslı hidrojeller yüksek absorbans özellikleri ve hidrojen bağları aracılığıyla genişleyebilen ağ yapılarına sahiptirler[26]. Tarımsal uygulamalarda kullanılan süper absorban polimerlerin çoğu poliakrilat esaslı hidrojellerdir. Bu yapıların en büyük dezavantajı tuz dirençlerinin düşük olmasıdır. Deiyonize suyu yüksek

oranlarda içlerine hapsederlerken tuzlu çözeltiyi absorplama oranlarında ciddi düşüşler meydana gelmektedir.

Hidrojellerin tuzlu çözeltideki absorbansı çok daha düşük seviyede olmaktadır. Bu sorunu aşmaya yönelik yapılan çalışmalarda ise farklı monomerler, selüloz gibi çeşitli doğal polimerler, kil gibi malzemeler yapıya eklenerek tuz direnci arttırılmaya çalışılmaktadır. SAP yapısına eklenen bu malzemeler oluşturulan jele, tuzlu çözeltide absorbans düzeyini arttırmanın yanı sıra ısıl dayanım, mekanik dayanım, yavaş su salımı gibi ilave özellikleri de kazandırmaktadır.

4.3 Diğer Uygulamalar

Oyuncak: Süper gözenekli hidrojellerin değişik şekillerde hazırlanabilmesi ve hızlı şişme özelliğinden dolayı çocuklar için ilgi çekici bir oyuncak olabileceği düşünülmüştür.

Çocuk bezi, kadın bağı, sulama ve akıllı pencereler[7]: Bir süper gözenekli hidrojel, kuru ağırlığının birkaç katı kadar suyu emme özelliğine sahiptir. Bu özelliği kullanarak, çevrede istenmeyen sıvıların herhangi bir yere rastlantısal olarak dökülmesine engel olunabilmektedir.

Süper gözenekli hidrojeller neme hassasiyeti olan malzemelerin içerisine su girişine engel olmak için de kullanılmaktadır. Bu tür malzemeler süper gözenekli hidrojellerle kaplanır ve malzeme neme maruz kaldığında su, hidrojel tabakası tarafından tutularak malzemenin zarar görmesi engellenir[6].

Gıda: Son kullanma tarihi geldiğinde renk değiştiren gıda ambalajları hidrojellerin ilgi çeken kullanım alanlarındandır.

BÖLÜM 5

HİDROJEL KARAKTERİZASYONU

Üretilen hidrojelin hedef kullanıma uygunluğu, aşağıdaki kriterler dahilinde uygun yöntem seçilerek test edilecek ve optimum şartları sağlayan hidrojel konsantrasyonu seçilerek proje kapsamında oluşturulması öngörülen ürün değerlendirilecektir. Aşağıda, uygulanması öngörülen 8 adet karakterizasyon testi ve çeşitli metodları kısaca açıklanmaktadır[21]:

5.1 Free Absorbans Kapasitesi Testi

Üretilmesi öngörülen hidrojel, tarımda sulama ikamesi olarak geliştirildiği için, absorbans kapasitesi en önemli ölçütlerden biridir. Uygulanan numune miktarına ve numune absorbans seviyesine göre aşağıdaki metotlar denenerek absorpsiyon kapasite değeri tayin edilecektir.

a. Çay poşeti metodu: Bu metot numune miktarı kısıtlı olduğu durumlar için hızlı bir sonuç vermektedir (W0=0.1-0.3 g). Test edilecek numune uygun gözenekli akrilik asit-polyester yapıda çay poşeti benzeri torbanın içine konularak tuzlu su çözeltisinde 1 saat şişme dengesine gelene kadar bekletilir. Daha sonra şişen torba hiç sıvı akmayıncaya kadar asılı bekletilir. Çay poşeti ağırlığı (W1) şişme kapasitesi aşağıdaki denklik yardımıyla hesaplanır.

$$S_c=(W_1-W_0)/W_0 \quad (5.1)$$

Bu metotda hesaplanan standart sapma - +%3.5 olarak değerlendirilir.

b.Santrifüj Metodu: Sapması daha az olan bu metotda numune 0.2 g(W1) alınarak 60*60 mm boyutlarında non-woven dokuda pakete konularak 100 ml tuzlu çözeltide yarım saat oda sıcaklığında bekletilir. Daha sonra 250 g için 3 dk olacak şekilde santrifüj seperatörüne konulur ve bu şekilde paket ağırlığı (W2) ölçülür. Aynı işlem boş paket için de tekrarlanır ve W0 ölçülür. Şişme kapasitesi aşağıdaki denklik yardımı ile hesaplanır:

$$S_e=(W_2-W_0-W_1)/W_1 \quad (5.2)$$

c.Elekten geçirme metodu: Bu metot diğerlerine kıyasla daha büyük miktarda numuneye ihtiyaç duymaktadır(1-2 g).Numune (W1) , su veya başka bir çözelti içerisine konur ve magnetik karıştırıcı ile şişme dengesine gelene kadar karıştırılır (0.5-3 saat/numune gözenek boyutuna göre değişebilir). Şişen numune istenen süre boyunca 100-gözenekli (150 mikrometre) elekten filtre edilir. Böylece hızlıca suyu salınır ve yumuşak açık gözenekli poliüretan köpük kullanılarak, elek dikey tutulduğunda jel akana kadar tutulur. Aşağıdaki denklik yardımı ile şişme kapasitesi hesaplanır. Bu yöntemin standart sapması +- %2.1'dir.

$$S_t=[(A_t+B)-(B+W_1)]/W_1 \quad (5.3)$$

St=zamanla oluşan şişme

At=zamanla su absorplayan polimerin ağırlığı

B=elek ağırlığı

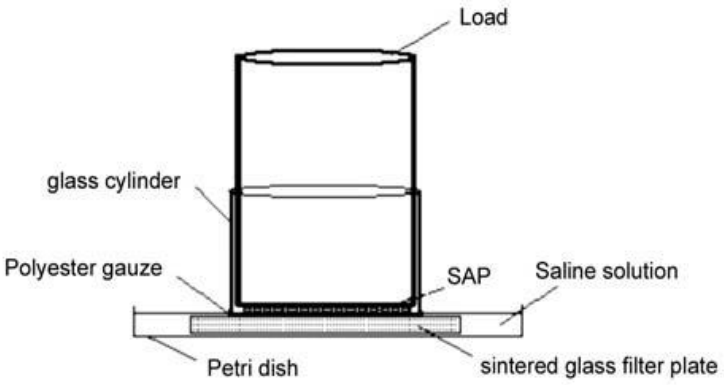
5.2 Yük/Basınç Altında Absorbans Testi (AUL)

Bu test süper absorban hidrojelleri üreten firmaların patent datalarında yer almaktadır. Şişmiş jel dayanımı/kuvveti hakkında bilgi vermektedir. Şişme kriteri değerlendirilmeden AUL testi kullanıldığında, numuneye 0.3,0.6,0.9 psi basınç uygulandığı durumlarda jel %0.9 NaCl çözeltisi almaktadır. Bu yöntem petri kabına yerleştirilmiş (d=118mm, h=12mm), makro gözenekli sinterlenmiş cam filtre tabaka (porozite # 0, d=80mm, h=7 mm) kullanımını gerektirmektedir. Kuru ağırlığı 0.90+-0.01 g olan numune, sinterlenmiş cam üstüne yerleştirilmiş polyester gazlı bez yüzeyinin üzerine konulur. Silindirik katı yük (teflon, d=60 mm, çeşitli ağırlıklarda) kuru numune

parçaları üzerine uygulanır. Bu arada numune cam silindirden akabilir (d=60mm,h=50 mm). AUL Testi aşağıdaki şekilde resmedilmiştir.



Şekil 5. 1 Yük/Basınç Altında Absorbans Testi (AUL)



Şekil 5. 2 Yük/Basınç Altında Absorbans Testi (AUL)

Tuzlu çözelti (%0.9 NaCl), sıvı seviyesi sinterlenmiş cam filtre seviyesine gelene kadar eklenir. Tüm takım bu şekilde kaplanarak tuz konsantrasyonu içindeki değişim ve yzüeyde olabilecek buharlaşmanın önüne geçilmiş olunur. 60 dk sonra şişmiş parçacıklar yeniden ağırlaşır ve AUL aşağıdaki denklik yardımı ile hesaplanır. AUL numunenin şişmiş jel dayanımı olarak ele alınmaktadır.

$$AUL(g/g)=(W_2-W_1)/W_1 \quad (5.4)$$

5.3 Emme Kapasitesi Ve Emme Oranı Testi

Emme oranı en önemli parametrelerin başında gelmektedir. Numune (W1=0.050+-0.0005 g), 9 cm Whatman 54 kağıdından hazırlanmış 2 kat filtreli kağıt huniye eklenir. Huni kademeli olarak uca eklenir ve huninin ucu 25 ml su içeren 9 cm'lik petri kabında 60 sn tutulur. Su, bir dakika içinde tüm kağıt boyunca emilir. Absorbe bölgenin üstündeki su, kuru filtre kağıdının halkası ile 60 sn boyunca uca dokunarak kağıttan boşaltılır. Islak kağıt ve şişmiş polimerin ağırlığı (A) ve numunenin absorbansı, kuru kağıt ağırlığı ve tanımlanan koşullardaki su absorpsiyon miktarı hesaba katılarak hesaplanır. Her bir test 3-5 defa tekrarlanmalıdır.

$$WC=(A-B-W_1)/W_1 \quad (5.5)$$

B=Polimersiz ıslak kağıt

5.4 Şişme Oranı Testi

2 farklı metot ile uygulanabilmektedir.

a.Vortex Metodu: En hızlı ve basit yöntemdir. Su veya tuzlu çözelti (50.0 g), 100 ml ısıtıcı içine dökülür ve sıcaklık 300C'ye ayarlanır. 600rpm'de magnetik karıştırıcıda karıştırılır (karıştırıcı bar uzunluğu:400 mm). Süperabsorbent numune (ağ:50-60, W0=0.50-2.0 g) stopwatch başladığında eklenir. Akışkan içine numune eklenirken geçen zamandan vortexin kaybı ölçülür(tvd,sec). Bu şişme oranı (SR,g/g.s) aşağıdaki denklikten hesaplanabilir.

$$SR= (50/W_0)/t_{vd} \quad (5.6)$$

b.Şişme zamanı profili: Peş peşe zaman aralıkları ile absorplanan numunenin ayrılmış şişme ölçümleri aracılığıyla şişme profil zamanı ayarlanır. Tipik olarak 2L distile su içeren erlenmeyer balon etiketlenir ve numune her balona karıştırılarak ayrılır. Peş peşe zaman aralıklarında (15, 30, 45, 60, 90, 1800, 300, 600, 1800 s), numune absorpsiyonu elek metodu ile ölçülür.

$$S_t=S_e(1-e^{-t/r}) \quad (5.7)$$

St: şişme derecesi (zamana bağımlı)

Se:şişme denkliği (belli bir andaki)

t: şişme zamanı (sn)

r: parametre oranı (zaman, şişme denkliğinin 0.63e ulaşmasını gerektirir.)

5.5 Şişkin Jel Dayanımı Testi

Mekanik dayanım ya da şişmiş numunenin modülü oldukça önemlidir. Şeker benzeri numunenin şişmiş jel dayanımını ölçmek için uzmanlar tarafından rasyonel reometrisinin değerlendirilmesi önerilir. Bu yüzden reolojik ölçümler paralel tabaka geometrisi 25C'de kullanılarak yapılır (tabaka çapı: 25 mm, gap:3mm). Gerilim, lineer viskoelastik oranından (LVE) seçilir. Gerilinim yayılım testinden sonra test koşulları için yayılım sıklığı seçilir. LVE 'ye karar vermek için yaklaşık olarak 100-150 mg ortalama partikül boyutu 180 mikrometre olan kuru numune, 200 ml distile su içinde 30 dk maksimum şişmeye erişmesi için yayılır. Şişmiş jel partikülleri reometerin paralel tabakasına alınır ve reolojik özellikleri değerlendirilir.

5.6 Çözelti Fraksiyonu (sol) Testi

Çözelti fraksiyonu, tüm sulu çözelti türlerini içeren çapraz bağlı olmayan oligomerleri, HPA ve reakte olmayan başlangıç malzemelerinin (kalıntı monomeri) toplamını ifade eder. Sol içeriği, numunenin distile su içinde ekstraksiyonu ile kolayca ölçülebilmektedir. Bu nedenle numunenin tamamı, denge şişmeye gelene kadar manyetik karıştırıcıda tutulmak üzere bir miktar suyun içine dökülür (0.10 g). Şişmiş numune filtre edilir ve fırında kurutulur. Numune ağırlık kaybı çözelti fraksiyonu içinde kolayca sonuçlanır. Numunenin sentezi için, jel içeriği aşağıdaki denklikten sağlanarak ayarlanmalıdır. Jel içeriği çapraz bağlama polimerizasyonunun gerçek verimi olarak alınabilir:

$$\text{Sol}(\%)+\text{Jel}(\%) =100 \qquad (5.8)$$

Numune sol içeriğinin değerlendirilmesinde UV Spektrometresi de sonuç vermektedir.

5.7 Kalıntı Monomer Testi

Numune malzemeleri içinde özellikle hijyenik numunelerde kalıntı monomer içeriği büyük önem taşımaktadır. Kalıntı akrilik asitin izin verilen güven seviyesi son 20 yıldır

300 ppm'den daha azdır. HPLC, kalıntı monomer miktarını hesaplamada sık sık kullanılmaktadır. Bu metotda ortofosforik asit çözeltisi ekstraktant olarak kullanılmaktadır. Ekstraksiyon süresince toplam kalıntı monomer miktarı hem asit hem tuz şeklinde hidrojel ağından diğer adımdaki ölçümü yapmak için taşınmaktadır. Akrilik tuz asidik pH'da hem ekstraksiyon hem de ayrıştırma ile akrilik asite dönüştürülür (mobil faz:pH 3'ten küçük). İzokratik modunda 1.Ayırma genellikle izokratik mod 8ml/dk akış oranında ve analitik sütun (250*4.6 mm,5 mikrometre) üzerindeki ortam sıcaklığı ile uygulanır. Mobil faz, sulu 0.01% ortofosforik asittir. UV-vis absorbansı 190-400 nm üzerinde ayarlanır ve dalgaboyu 200 nm'de ölçülür. HPLC, numunedeki kalıntı akrilamidi ölçmek için de kullanılabilir.

5.8 İyonik Hassasiyet Testi

Numunenin sulu çözeltilerdeki hassasiyet ölçümünde boyutsuz şişme faktörü "f" kullanılmaktadır.

f=1-(verilen sıvının absorpsiyonu/distile sudaki absorpsiyon) (5.9)

Daha büyük f değeri; yüksek absorpsiyon- tuzlu çözelti içinde numune şişme kaybı demektir. Bu nedenle düşük f tercih edilmektedir. Negatif değerlerde absorbans düşüklüğü ortaya çıkar, fakat tuz çözeltisi içinde de yükselir. Süper absorban polimerler betain yapılar ile sürpriz davranışları değerlendirilir.

5.9 Sıcaklık Dayanımı Testi

Jellerin destile su içinde farklı sıcaklıklardaki (10-80°C) karakterizasyonları (Tg-camsı geçiş sıcaklığı, bozunma sıcaklıkları ve % kütle kaybı) DSC ve TGA teknikleriyle belirlenebilmektedir.

5.9.1 Tg Belirlenmesi

Sentezlenen hidrojellerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), 50°C ile 350°C sıcaklık aralığında azot atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızında DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ile belirlenebilmektedir.

5.9.2 Hidrojelin Faz Geçiş Sıcaklığının (LCST) Belirlenmesi

Hidrojellerin LCST değerleri DSC cihazı ile belirlenebilmektedir. Hidrojellerin LCST değeri belirlemede kullanılan yöntemlerden bir diğeri de şişme-büzülme yöntemidir. Bu metoda göre ölçüm yapılan sıcaklığa karşı hidrojelin şişme-büzülme değerleri grafiğe geçirilir. Genelde bu grafikteki hidrojelin absorbladığı suyun yarısını bıraktığı sıcaklığa denk gelen değer, hidrojelin LCST değeridir. Şişme denge değerlerine bakılarak ortamdaki tuz miktarı arttıkça hidrojelin LCST sıcaklığının azalmaktadır. Buna göre hidrojelin uygulanacağı toprağın tuzluluk oranı hidrojel verimini etkileyebilmektedir. Termal analizler 0-90°C sıcaklıkları arasında 2°C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmektedir. DSC ölçümlerinde referans olarak su kullanılabilir.

5.9.3 Bozunma Sıcaklıkları Ve Kütle Kayıplarının (%) Belirlenmesi

Hidrojellerin bozunma sıcaklıkları ve bu sıcaklıklarda % kütle kaybını tespit etmek için jeller TGA cihazında 50-650°C arasında 20ml/dk N2 gazı geçecek şekilde 10°C/dk ısıtma hızı ile tespit edilebilmektedir.

5.10 Yapı Tayini

Yapı tayini için aşağıdaki cihazların kullanımı mümkündür. Yapı tayini, üretilen numunede belirlenen moleküllerin istenen şekilde ve oranda bağlanıp bağlanmadığının, çapraz bağlanma düzeyinin tespiti için gereklidir. Bu amaçla FTIR kullanılan pek çok bilimsel çalışma mevcuttur.

- FTIR
- NMR



Şekil 5. 3 FTIR ve NMR



Şekil 5. 4 SEM



Şekil 5. 5 TEM

BÖLÜM 6

DENEYSEL

6.1 Materyal ve Metod

En çok su absorplayan hidrojeli oluşturabilmek adına 15 farklı jel için hesaplamalar yapıldı. Ana bileşenler; AA (Akrilik asit), AAm (Akrilamid), BAAm (Bisakrilamid=çapraz bağlayıcı), GO(Grafit oksit), CMC (karboksimetilselüloz), APS (Amonyumpersulfat=başlatıcı), TEMED (tetramedilendiamin) VE CO2'dir. İlk olarak geliştirilen metotda oranlar çizelge 6.1'deki gibi tasarlandı:

Çizelge 6. 1 Tasarlanan Hidrojellerin İçerik Oranları (mg)

Jel no:	AA(mg)	AAm(mg)	BAAm (mg)	GO(mg)	CMC(mg)	Rxn Şartı(^{0}C)	APS(mg)
1	40	40	20	-	-	70	3.80
2	40	40	20	5	-	70	3.80
3	40	40	20	10	-	70	3.80
4	40	40	20	20	-	70	3.80
5	40	40	20	-	5	70	3.80

Çizelge 6.1 Tasarlanan Hidrojellerin İçerik Oranları (mg) (devamı)

6	40	40	20	-	10	70	3.80
7	40	40	20	-	20	70	3.80
8	40	40	20	5	5	70	3.80
9	40	40	20	10	10	70	3.80
10	40	40	20	20	20	70	3.80
11	40	40	20	5*		70	3.80
12	40	40	20	10*		70	3.80
13	40	40	20	20*		70	3.80
14	40	40	20	5	5	25	3.80+TEMED
15	40	40	20	5	5	25	3.80+TEMED+CO2

*Farklı GO

Çizelge 6.1'deki oranlar su ile 2.25 ml'ye tamamlanıp çizelge 6.2 oluşturuldu. Bu çizelgeden de stok çözeltiler hazırlandı.

Çizelge 6. 2 Tasarlanan Jellerin İçerik Oranları (mL)

Jel no:	AA	AAm	BAAm	GO	CMC	APS
D1	**250(mL)**	**250(mL)**	**500(mL)**	**-**	**-**	**50(mL)**
D2	250(mL)	250(mL)	500(mL)	62,50(mL)	-	50(mL)
D3	250(mL)	250(mL)	500(mL)	125(mL)	-	50(mL)

Çizelge 6.2 Tasarlanan Jellerin İçerik Oranları (µL) (devamı)

D4	250(µL)	250(µL)	500(µL)	**250(µL)**	-	50(µL)
D5	250(µL)	250(µL)	500(µL)	-	62,50(µL)	50(µL)
D6	250(µL)	250(µL)	500(µL)	-	125(µL)	50(µL)
D7	250(µL)	250(µL)	500(µL)	-	**250(µL)**	50(µL)
D8	250(µL)	250(µL)	500(µL)	62,50(µL)	62,50(µL)	50(µL)
D9	250(µL)	250(µL)	500(µL)	125(µL)	125(µL)	50(µL)
D10	250(µL)	250(µL)	500(µL)	250(µL)	250(µL)	50(µL)
D11	250(µL)	250(µL)	500(µL)	62,50(µL)*	-	50(µL)
D12	250(µL)	250(µL)	500(µL)	125(µL)*	-	50(µL)
D13	250(µL)	250(µL)	500(µL)	250(µL)*	-	50(µL)

D1-13 nolu jel serisi için 6 adet stok çözelti hazırlandı. Stok çözeltilerin bileşim miktarları çizelge 6.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 6. 3 Stok Çözeltilerin Bileşim Miktarları

Stok çözelti	Konsantrasyon	Miktar
AA	40mg/100µl	0.957mlAA/2.5ml su
AAm	40mg/100µl	1g AAm/2.5ml su
BAAm	20mg/500µl	500 mg BAAm/25.0ml su
GO	20mg/250µl	50mg GO/12.5ml su
CMC	20mg/250µl	500mg CMC/12.5ml su
APS	3.80mg/50µl	7.6mg APS/1ml su

D11-12-13'de kullanılan GO* 5-10-20 mg tartılarak eklendi.

AA nötralleştirme için: 0.42 g KOH/1.66 ml su eklendi. Nötralleştirme ile jelin suda daha fazla su çekmesi sağlandı.

Son olarak çizelge 6.4'te jel çözeltilerine koyulması belirlenen miktarlar belirlendi. Toplam hacim 2.250µl olacak şekilde çözeltiler hazırlandı.

Çizelge 6. 4 Çözeltilere Koyulması Belirlenen Miktarlar

D serisi	**AA**	**AAm**	**BAAm**	**GO**	**CMC**	**APS**	**Su**
D1	100µl	100µl	1000µl	-	-	50µl	1000 µl
D2	100µl	100µl	1000µl	125 µl	-	50µl	875 µl
D3	100µl	100µl	1000µl	250 µl	-	50µl	750 µl
D4	100µl	100µl	1000µl	500 µl	-	50µl	500 µl
D5	100µl	100µl	1000µl	-	125 µl	50µl	875 µl
D6	100µl	100µl	1000µl	-	250 µl	50µl	750 µl
D7	100µl	100µl	1000µl	-	500 µl	50µl	500 µl
D8	100µl	100µl	1000µl	125 µl	125 µl	50µl	1000 µl
D9	100µl	100µl	1000µl	250 µl	250 µl	50µl	500 µl
D10	100µl	100µl	1000µl	500 µl	500 µl	50µl	-
D11	100µl	100µl	1000µl	5mg*	-	50µl	1000 µl
D12	100µl	100µl	1000µl	10mg*	-	50µl	1000 µl
D13	100µl	100µl	1000µl	20mg*	-	50µl	1000µl

6.2 Çözeltilerin Hazırlanması



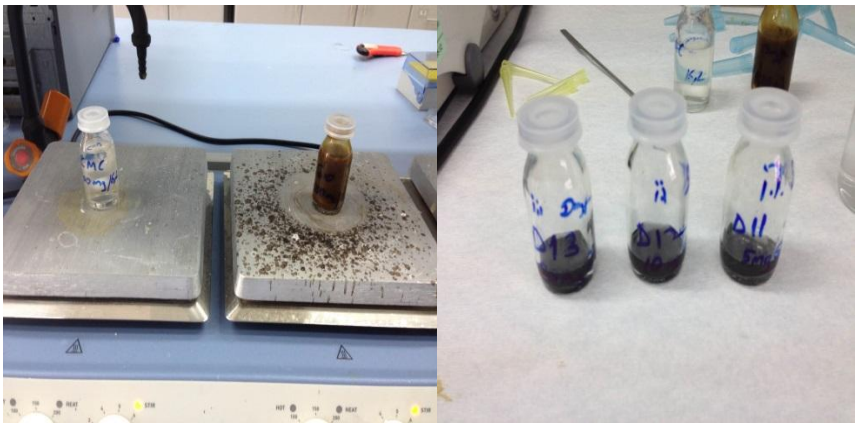
Şekil 6. 1 Sarf Malzemeler ve Deney Düzeneği

Tüm bileşenlerin suda çözünecek şekilde stok çözeltileri hazırlandı ve çizelge 6.4'te hesaplanan miktarlarda çeker ocak altında 13 farklı karışım olarak, penisilin şişelerinde hazırlandı. Bir süre manyetik karıştırıcıda homojen kıvama gelene kadar bekletildi (Şekil 6.3-şekil 6.5).



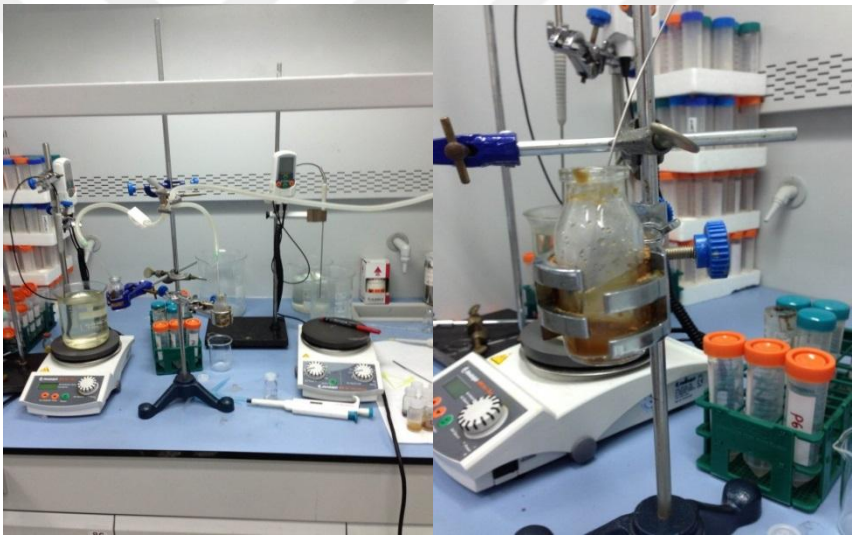
Şekil 6. 2 Çözeltilerin Hazırlanma Aşamaları

CMC ve GO daha viskoz çözeltiler olduğundan daha uzun süre manyetik karıştırıcıda bekletildi (Şekil 6.3). Farklı GO'lardan da çözeltiler hazırlanarak hidrojel absorbans etkinliğine GO etkisi test edilmesi amaçlandı (Şekil 6.3) .



Şekil 6. 3 Farklı Grafen Oksitlerin Hazırlanması

Hazırlanan her bir çözelti azot gazından 5dk boyunca geçirilerek oksijenin inhibe edici etkisi engellenmeye çalışıldı. Son olarak APS (başlatıcı) eklendi ve tekrar azot gazından geçirildi (Şekil 6.4).



Şekil 6. 4 Çözeltilerin Azot Gazından Geçirilmesi

Son olarak her bir çözelti enjektöre alınarak 70^0C etüvde bir gün boyunca jelleşmeye bırakıldı. (Şekil 6.5)



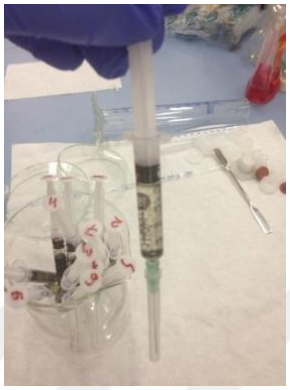
Şekil 6. 5 Çözeltilerin Enjektöre Alınması

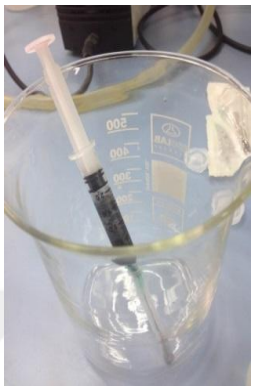
6.3 Jelleşme Sonuçları

D1-10 çözeltilerinin tamamında jelleşme gözlendi. D11-12'te ise farklı GO kullanıldığından jelleşme olmuş ancak GO jel içinde homojen bir dağılım göstermeyip enjektör dibine çöktüğü için değerlendirmeye alınamadı. D13'te ise jelleşme gözlemlenmedi. Azot gazından yeterli süre geçirilememesinden dolayı olabilir.


D1


D4


D11


D13

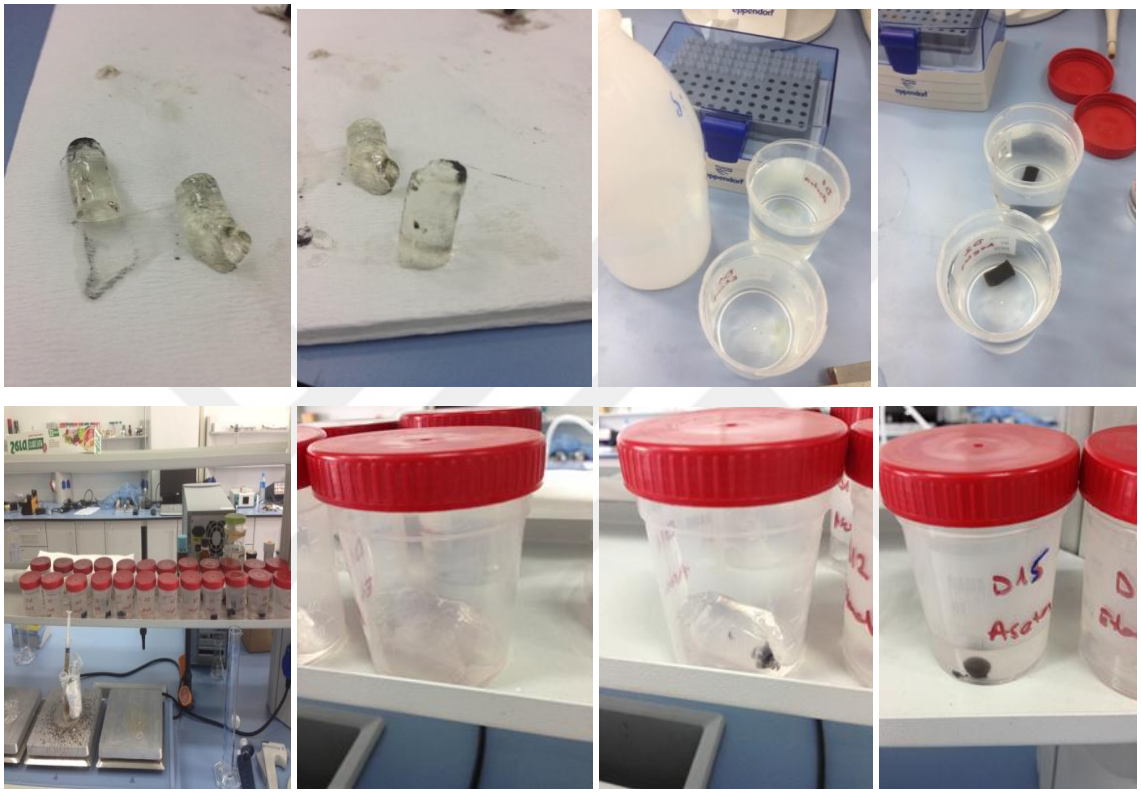

D12 çökme oluşmuştur.



Şekil 6. 6 Enjektörden Jellerin Çıkarılması

Başarılı bir şekilde jelleşme sağlanan örnekler bir kesici yardımı ile enjektörden çıkarıldı (Şekil 6.6).

Enjektörden çıkartılan jellerin her biri ikiye ayrılarak bir kısmı asetonda bir kısmı etanolde bir gece bekletilmek üzere ayrıldı. Öncellikle tüm örnekler saf suda bir gece bekletilip ardından etanol ve asetonda da bir gece bekletilerek büzüşmeleri sağlandı (Şekil 6.7).



Şekil 6. 7 Suda şişme - Çöken GO'lu suda şişmiş jel - Asetonda büzüşen jel

D14-15 örneklerinde D1-13 serisinden farklı olarak D14-15'e TEMED eklendi (Çizelge 6.5). TEMED eklenerek oda sıcaklığında radikal oluşturma amaçlandı. Böylece jel oluşumu oda sıcaklığında gerçekleştirildi. D15 ise kabarcıklı jel oluşturmak üzere hazırlandı. Gözenekli jel elde etmek için sodyum bikarbonata, asetik asit eklenerek CO2 çıkarılması sağlandı. CO2 ile porlu bir yapı oluşması sağlanarak jelin daha fazla su çekeceği öngörüldü.

Çizelge 6. 5 D14 ve D15'in Bileşenleri

Örnek no	AA (mg)	AAm (mg)	BAAm (mg)	GO (mg)	CMC (mg)	Rxn Şartı	APS (mg)	TEMED (µl)	Co2
D14	40	40	20	5	5	oda sıc.	3.8	0.37µl	-
D15	40	40	20	5	5	oda sıc.	3.8	0.37µl	NaHCO3:377mg CH3COOH: 300µl

D14- D15'in hazırlanması:

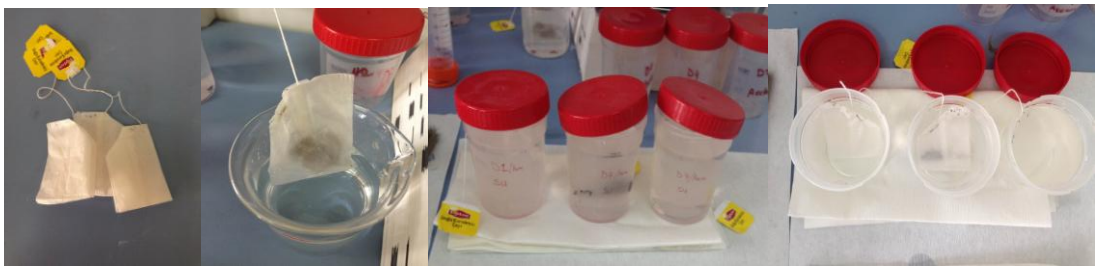
D14 ve D15'te D1-13 serisinden farklı olarak jelleşme oda sıcaklığında yapıldı ve APS'ye ek olarak TEMED ve CO2 eklendi. TEMED oda sıcaklığında radikal oluşturması için eklendi. CO2 ise jelin daha porlu olmasını sağlamak için eklendi. Böylece daha fazla su absorplayacağı öngörüldü.

Öncelikle CO2 gazının çıkarılması için Amonyum bikarbonata asetik asit eklenerek ne oranda ve ne kadar süre CO2 oluştuğu gözlemlendi. Buna göre oranları belirlendi ve D1-13'te de hazırladığımız çözeltiye bu karışım eklendi ve 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda bekletildi.

6.4 Jel Şişme Kinetiği Ölçümü

6.4.1 Deneme 1:Teabag ile ölçüm

Bu ölçüm yöntemi hazırlanan malzemenin kurutulmuş haldeyken çay poşetlerine konulmasını ve ardından poşetlerin suya konularak meydana gelen jelin su absorbansını ölçmeye dayanmaktadır. Poşet kuru ve yaş haldeyken tartılarak farklı alınır ve su absorbans kinetiği hesaplanır. Şekil 6.8'te bu işlem basamakları yer almaktadır.



Şekil 6. 8 Tea Bag İle Absorbans Kinetiği Ölçümü

Teabagler fazla su tuttuğu için yapılan ölçümler oldukça sapmalı çıktı. Her seferinde kurutma kağıdında farklı miktarda su kurulanabildiği için ölçümlerde yüksek oranda sapma oluştu. Bu nedenle daha net bir absorbans ölçümü için farklı bir yöntemle şişme kinetiği ölçülümü yapılması gerektiğine karar verildi ve süzgeç ile ölçümler alındı.

6.4.2 Deneme 2: Süzgeç ile Ölçüm/ Elekten Geçirme Metodu

Bu yöntemde jeller kurutulmuş halde iken hassas terazi ile tartıldı. Ardından süzgeç ile ölçülmek istenen madde birlikte tartıldı ve süzgeçler su dolu kaba konularak belirli bir süre bekletildi, jellerin şişmesi sağlandı. Şişen jeller süzgeç ile tekrar hassas terazide tartılmadan önce kurulama kağıdı ile süzgecin gözeneklerinde kalan fazla su alındı ve tartım yapıldıktan sonra kuru ağırlığından farkı alınarak absorbans oranları hesaplandı. Her numune için eşit süre tutularak ölçümler tekrarlandı. 5,10,15,20,25,30,45,60,75, 105, 150. dakikalarda her karışım için ölçümler alındı.

Sonuç olarak excel yardımı ile absorbans kinetiği grafiği oluşturularak en yüksek oranda absorban özelliği olan karışım belirlendi. Ardından elde edilen veriler tablo ve grafik halinde sunuldu ve optimum jel karışımına karar verildi. Şekil 6.9'da, süzgeç ölçümü ile absorbans kinetiği fotoğraflanmıştır.



Şekil 6. 9 Süzgeç İle Absorbans Kinetiği Ölçümü

6.5 Su – Tuz Absorbans Kinetiği Ölçümleri

Çizelge 6. 6 D1-D4-D7 İçin Suda Zamana Bağlı Absorbans Ölçümleri

D1	Süzgeç: 9,9645 g D1: 3,1 mg
D4	Süzgeç: 10,1342 g D4: 3,5 mg
D7	Süzgeç: 9,890 g D7: 3,5 mg

t	**D1 (g)**	**D4 (g)**	**D7 (g)**
5	10,72	10,48	10,42
10	10,79	10,46	10,40
15	10,88	10,50	10,44
20	10,89	10,48	10,41
25	10,90	10,51	10,42
30	10,90	10,53	10,47
45	10,913	10,512	10,435
60	10,972	10,529	10,432
75	10,969	10,551	10,440
105	10,952	10,558	10,432
150	10,937	10,595	10,488

Çizelge 6. 7 D1-D4-D7 İçin 0.2 M NaCl Çözeltisinde Zamana Göre Absorbans Ölçümleri

D1	Süzgeç: 10,829 g D1: 3,0 mg
D4	Süzgeç: 10,879 g D4: 3,5 mg
D7	Süzgeç: 9,964 g D7: 3,6 mg

t (dk)	**D1 (g)**	**D4 (g)**	**D7 (g)**
5	10,939	10,963	11,077
10	10,966	10,991	11,096
15	10,955	10,988	11,086
20	10,963	11,032	11,105
25	10,967	11,025	11,103
30	10,951	11,010	11,102
45	10,972	10,994	11,103
60	10,955	10,988	11,098
75	11,013	11,016	11,105
105	10,993	10,994	11,141
150	10,973	10,989	11,101

Çizelge 6. 8 D2-D5-D8 İçin Suda Zamana Bağlı Absorbans Ölçümleri

D2	Süzgeç: 10,1305 g D1: 4,2 mg
D5	Süzgeç: 9,9640 g D4: 4,7 mg
D8	Süzgeç: 9,8900 g D7: 4,8 mg

t (dk)	**D2 (g)**	**D5 (g)**	**D8 (g)**
5	10,555	10,360	10,337
10	10,628	10,438	10,449
15	10,662	10,508	10,550
20	10,657	10,526	10,549
25	10,670	10,506	10,584
30	10,643	10,549	10,595
45	10,649	10,554	10,603
60	10,654	10,528	10,632
75	10,661	10,551	10,642
105	10,672	10,569	10,685
150	10,681	10,532	10,658

Çizelge 6. 9 D2-D5-D8 İçin 0.2 M NaCl Çözeltisinde Zamana Göre Absorbans Ölçümleri

D2	Süzgeç: 10,7750 g D1: 4,1 mg
D5	Süzgeç: 10,883 g D4: 4,1 mg
D8	Süzgeç: 10,963 g D7: 4,0 mg

t (dk)	**D2 (g)**	**D5 (g)**	**D8 (g)**
5	10,846	10,954	11,051
10	10,865	10,986	11,081
15	10,890	11,002	11,076
20	10,897	11,012	11,094
25	10,921	11,022	11,123
30	10,913	11,036	11,154
45	10,933	11,052	11,151
60	10,922	11,034	11,156
75	10,922	11,040	11,123
105	10,942	11,022	11,116
150	10,920	11,025	11,147

Çizelge 6. 10 D3-D6-D9 İçin Suda Zamana Bağlı Absorbans Ölçümleri

D3	Süzgeç: 10,1285 g D1: 4,1 mg
D6	Süzgeç: 9,9630 g D4: 5,5 mg
D9	Süzgeç: 9,884 g D7: 4,4 mg

t (dk)	**D3 (g)**	**D6 (g)**	**D9 (g)**
5	10,350	10,361	10,084
10	10,362	10,553	10,141
15	10,388	10,644	10,181
20	10,408	10,725	10,219
25	10,405	10,709	10,217
30	10,413	10,739	10,238
45	10,399	10,794	10,265
60	10,397	10,814	10,261
75	10,398	10,859	10,285
105	10,404	10,841	10,271
150	10,416	10,865	10,267

Çizelge 6. 11 D3-D6-D9 İçin 0.2 M NaCl Çözeltisinde Zamana Göre Absorbans Ölçümleri

D3	Süzgeç: 10,7721 g D1: 4,6 mg
D6	Süzgeç: 10,8783 g D4: 3,9 mg
D9	Süzgeç: 10,963 g D7: 4,3 mg

t (dk)	**D3 (g)**	**D6 (g)**	**D9 (g)**
5	10,875	10,953	11,056
10	10,924	10,972	11,052
15	10,925	10,975	11,059
20	10,919	10,993	11,062
25	10,921	11,029	11,071
30	10,927	10,992	11,059
45	10,929	11,016	11,059
60	10,938	10,986	11,066
75	10,925	11,002	11,067
105	10,945	11,003	11,096
150	10,993	11,032	11,087

Çizelge 6. 12 D10-D15 İçin Suda Zamana Bağlı Absorbans Ölçümleri

D10	Süzgeç: 9,978 g D10: 3,7 mg
D15	Süzgeç: 10,1316 g D15: 3,9 mg

t (dk)	**D10 (g)**	**D15 (g)**
5	10,300	10,363
10	10,370	10,409
15	10,426	10,448
20	10,440	10,468
25	10,459	10,482
30	10,480	10,494
45	10,500	10,546
60	10,496	10,509
75	10,512	10,520
105	10,505	10,523
150	10,518	10,544

Çizelge 6. 13 D10-D15 İçin 0.2 M NaCl Çözeltisinde Zamana Göre Absorbans Ölçümleri

D10	Süzgeç: 9,978 g D10: 3,7 mg
D15	Süzgeç: 10,1316 g D15: 3,9 mg

t (dk)	**D10 (g)**	**D15 (g)**
5	10,883	10,913
10	10,895	10,914
15	10,900	10,932
20	10,908	10,932
25	10,908	10,930
30	10,913	10,928
45	10,909	10,936
60	10,909	10,940
75	10,919	10,952
105	10,916	10,945
150	10,916	10,938

6.6 Absorbans Sonuçları Çizelgeleri

Çizelge 6. 14 Suda Absorbans Değerlendirme Sonuçları

t(dk)	D1 (g)	D4 (g)	D7 (g)	D2 (g)	D5 (g)	D8 (g)	D3 (g)	D6 (g)	D9 (g)	D10 (g)	D15 (g)
5	10,72	10,48	10,42	10,555	10,36	10,337	10,35	10,361	10,084	10,3	10,363
10	10,79	10,46	10,4	10,628	10,438	10,449	10,362	10,553	10,141	10,37	10,409
15	10,88	10,5	10,44	10,662	10,508	10,55	10,388	10,644	10,181	10,426	10,448
20	10,89	10,48	10,41	10,657	10,526	10,549	10,408	10,725	10,219	10,44	10,468
25	10,9	10,51	10,42	10,67	10,506	10,584	10,405	10,709	10,217	10,459	10,482
30	10,9	10,53	10,47	10,643	10,549	10,595	10,413	10,739	10,238	10,48	10,494
45	10,913	10,512	10,435	10,649	10,554	10,603	10,399	10,794	10,265	10,5	10,546
60	10,972	10,529	10,432	10,654	10,528	10,632	10,397	10,814	10,261	10,496	10,509
75	10,969	10,551	10,44	10,661	10,551	10,642	10,398	10,859	10,285	10,512	10,52
105	10,952	10,558	10,432	10,672	10,569	10,685	10,404	10,841	10,271	10,505	10,523
150	10,937	10,595	10,488	10,681	10,532	10,658	10,416	10,865	10,267	10,518	10,544

Çizelge 6. 15 O,2 M NaCl Çözeltisinde Absorbans Değerlendirme Sonuçları

t (dk)	D1 (g)	D4 (g)	D7 (g)	D2 (g)	D5 (g)	D8 (g)	D3 (g)	D6 (g)	D9 (g)	D10 (g)	D15 (g)
5	10,939	10,963	11,077	10,846	10,954	11,051	10,875	10,953	11,056	10,883	10,913
10	10,966	10,991	11,096	10,865	10,986	11,081	10,924	10,972	11,052	10,895	10,914
15	10,955	10,988	11,086	10,89	11,002	11,076	10,925	10,975	11,059	10,9	10,932
20	10,963	11,032	11,105	10,897	11,012	11,094	10,919	10,993	11,062	10,908	10,932
25	10,967	11,025	11,103	10,921	11,022	11,123	10,921	11,029	11,071	10,908	10,93
30	10,951	11,01	11,102	10,913	11,036	11,154	10,927	10,992	11,059	10,913	10,928
45	10,972	10,994	11,103	10,933	11,052	11,151	10,929	11,016	11,059	10,909	10,936
60	10,955	10,988	11,098	10,922	11,034	11,156	10,938	10,986	11,066	10,909	10,94
75	11,013	11,016	11,105	10,922	11,04	11,123	10,925	11,002	11,067	10,919	10,952
105	10,993	10,994	11,141	10,942	11,022	11,116	10,945	11,003	11,096	10,916	10,945
150	10,973	10,989	11,101	10,92	11,025	11,147	10,993	11,032	11,087	10,916	10,938

Çizelge 6. 16 Suda Absorpsiyon Artış Tablosu (Katları Şeklinde)

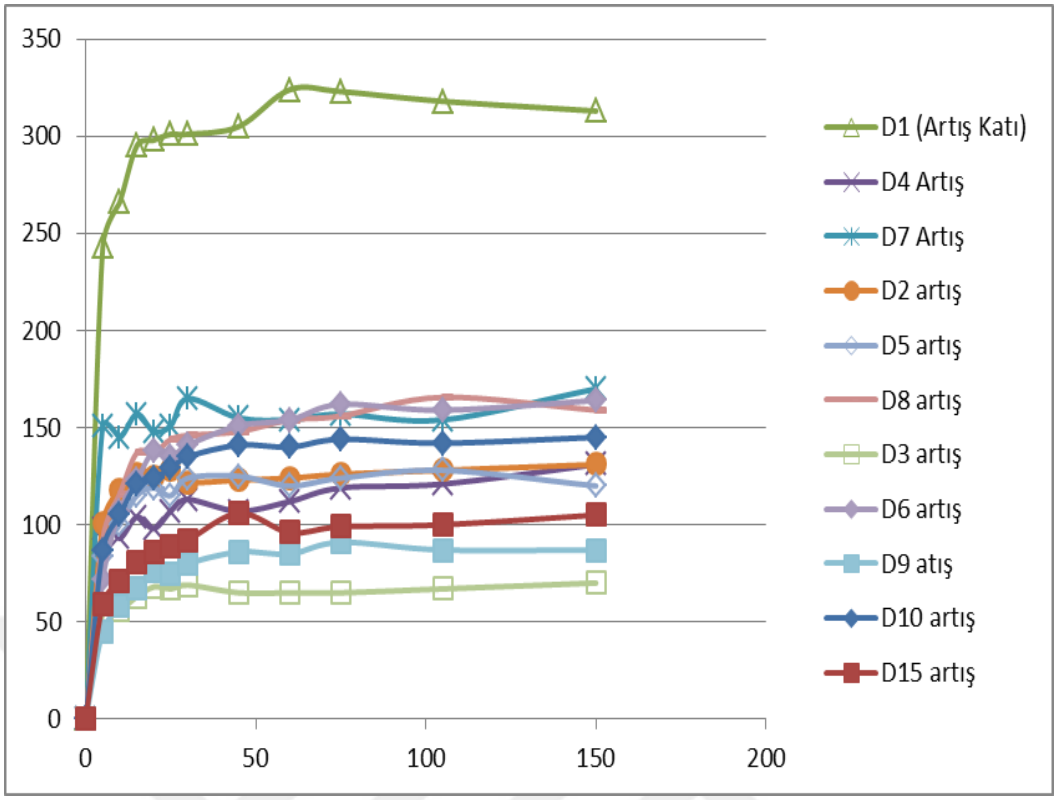
t (dk)	SU D1 Artış Katı	SU D2 Artış Katı	SU D3 Artış katı	SU D4 Artış Katı	SU D5 Artış Katı	SU D6 Artış Katı	SU D7 Artış Katı	SU D8 Artış Katı	SU D9 Artış Katı	SU D10 Artış Katı	SU D15 Artış Katı
0	**0**	0	0	0	0	0	0	**0**	0	0	0
5	**243**	101	54	98	84	72	151	**93**	45	87	59
10	**266**	118	56	93	100	107	145	**116**	58	105	71
15	**295**	126	63	104	115	123	157	**137**	67	121	81
20	**298**	125	68	98	119	138	148	**137**	76	124	86
25	**301**	128	67	107	115	135	151	**144**	75	129	89
30	**301**	122	69	113	124	141	165	**146**	80	135	92
45	**305**	123	65	107	125	151	155	**148**	86	141	106
60	**324**	124	65	112	120	154	154	**154**	85	140	96
75	**323**	126	65	119	124	162	157	**156**	91	144	99
105	**318**	128	67	121	128	159	154	**165**	87	142	100
150	**313**	131	70	131	120	164	170	**159**	87	145	105

Artış katı = [(ıslak ölçüm)-süzgeç ağırlığı(kuru)]/kuru jel ağırlığı

Çizelge 6. 17 Tuzlu Suda Absorpsiyon Artış Tablosu (Katları şeklinde)

t (dk)	TUZ D1 Artış Katı	TUZ D2 Artış Katı	TUZ D3 Artış Katı	TUZ D4 Artış Katı	TUZ D5 Artış Katı	TUZ D6 Artış Katı	TUZ D7 Artış Katı	TUZ D8 Artış Katı	TUZ D9 Artış Katı	TUZ D10 Artış Katı	D15 Artış Katı
0	**0**	0	0	0	0	0	0	**0**	0	**0**	0
5	**36**	17	22	23	17	19	31	**22**	21	**21**	17
10	**45**	21	33	32	25	24	36	**29**	20	**24**	17
15	**41**	28	33	31	29	24	33	**28**	22	**25**	21
20	**44**	29	31	43	31	29	39	**32**	23	**27**	21
25	**45**	35	32	41	33	38	38	**40**	25	**27**	20
30	**40**	33	33	37	37	29	38	**47**	22	**28**	20
45	**47**	38	34	32	41	35	38	**47**	22	**27**	22
60	**41**	35	36	31	36	27	37	**48**	23	**27**	23
75	**61**	35	33	39	38	31	39	**40**	24	**29**	25
105	**54**	40	37	32	33	31	49	**38**	30	**29**	24
150	**48**	35	48	31	34	39	38	**46**	28	**29**	22

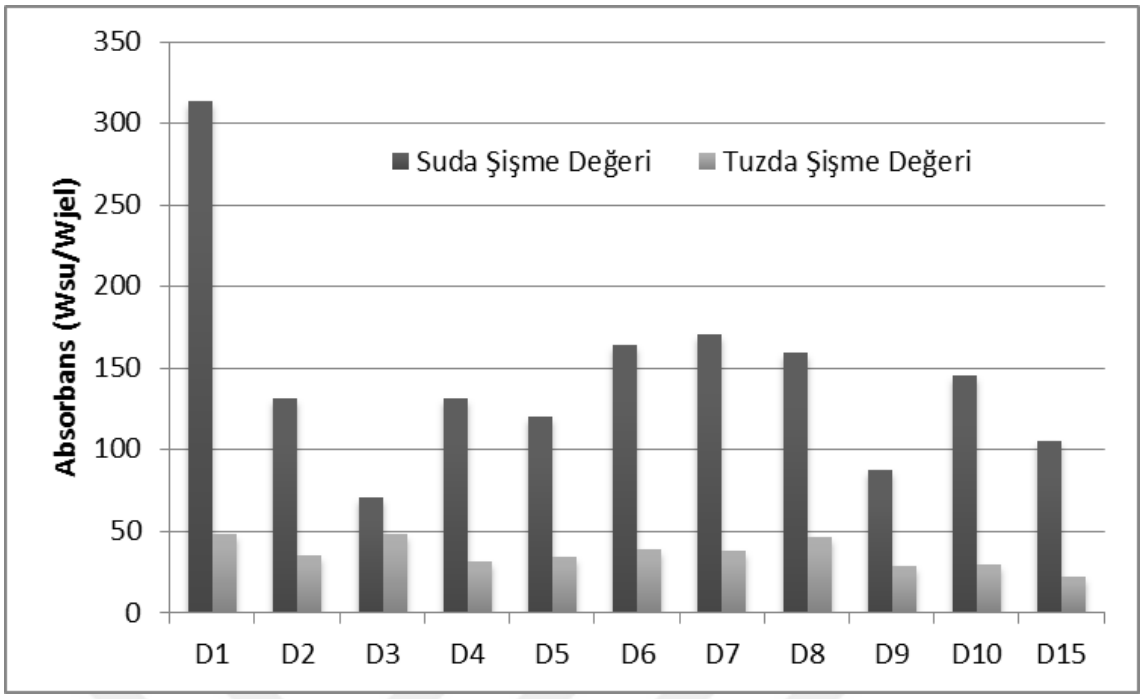
Artış katı = [(ıslak ölçüm)-süzgeç ağırlığı(kuru)]/kuru jel ağırlığı



Şekil 6. 10 Absorpsiyon Artış Grafiği (Katları şeklinde)

Çizelge 6. 18 Maksimum Şişme Değerleri Tablosu

Örnek no	Suda Şişme Değeri (max)	Tuzda Şişme Değeri (max)
D1	313	48
D2	131	35
D3	70	48
D4	131	31
D5	120	34
D6	164	39
D7	170	38
D8	159	46
D9	87	28
D10	145	29
D15	105	22



Şekil 6. 11 Hazırlanan Jellerin Tuzlu Suda ve Saf Suda Şişme Değerleri

D1-15 serisinin absorbans kinetiği değerlendirildiğinde en uygun olan jelin D8 olduğu sonucuna varıldı. Çünkü D8 hem suda hem de tuzlu suda yüksek oranda su tutmuştur. Elde edilmek istenen jelin tarımda sulama amaçlı kullanılması öngörüldüğünden hem suda hem de tuzlu suda şişme değerinin yüksek olması istenmektedir. Bu nedenle optimum değeri veren D8 nolu jel için farklı sentez metotları da denenerek absorbans değerinin yükseltilip yükseltilemeyeceği değerlendirildi.

6.7 D8 Nolu Jelin Farklı Yöntemlerle Denenmesi

D1-15 serisinden şişme kapasitesi daha yüksek olan bir hidrojel elde edilip edilemeyeceğini test etmek amacıyla porlu elde edilmeye çalışıldı. Bunun için hazırlanan jel karışımına asetik asit ve sodyum bikarbonat eklendi.

6.7.1 Deneme 1: Farklı Reaksiyon Şartlarında Porlu Yapıda Jel Denemesi

Çizelge 6. 19 Deneme 1 İçin Bileşenler

Örnek no	AA (µl)	AAm (µl)	BAAm (µl)	GO (µl)	CMC (µl)	Fe2SO4 (µl)	H2O2 (µl)	Rxn şartı(µl)	Su (µl)
Y1	100	100	1000	125	125	50	50	45C	950
Y2	100	100	1000	125	125	50	50	Oda sıc	950
Y3	100	100	1000	125	125	50	50	Dondurarak	950
Y4*	100	100	1000	125	125	50	50	SDS / deterjan ile	950
Y5*	100	100	1000	125	125	50	50	Sıvı azot - 185C	950

Toplam Hacim: 2,250 ml

FeSO4 stok	928mg/10ml su
H2O2 stok	190ml/4,810 µl su

Y4-5*Asetik asit ve sodyumbikarbonat ekleyerek porlu yapıda jel elde edilmesi amaçlandı. H2O2, FeSO4 ile reaksiyona girdiğinden en son eklendi. İ5 ve Y5 sıvı azotta dondurularak kabarcıkların jelde kalıcı olması amaçlandı. Ancak İstenilen oranda porlu yapı elde edilemedi.

6.7.2 Deneme 2: Farklı GO Kullanılarak Porlu Yapıda Jel Denemesi

Çizelge 6. 20 Deneme 2 İçin Bileşenler

Örnek no	AA (µl)	AAm (µl)	BAAm (µl)	GO* (µl)	CMC (µl)	Fe2SO4 (µl)	H2O2 (µl)	Rxn şartı(µl)	Su (µl)
İ1	100	100	1000	250	125	50	50	45C	950
İ2	100	100	1000	250	125	50	50	Oda sıc	950
İ3	100	100	1000	250	125	50	50	Dondurarak	950
İ4*	100	100	1000	250	125	50	50	SDS / deterjan ile	950
İ5*	100	100	1000	250	125	50	50	Sıvı azot - 185C	950

Toplam Hacim: 2,3750 ml

İ1-5: Y1-5 serisinden farklı GO kullanılarak yapıldı. İ4-5* Asetik asit ve sodyum bikarbonat eklenerek porlu yapıda jel elde edilmesi amaçlandı. H2O2, FeSO4 ile reaksiyona girdiğinden en son eklendi. İ5 ve Y5 sıvı azotta dondurularak kabarcıkların jelde kalıcı olması amaçlandı. İstenilen oranda jelleşme elde edilemedi.



Şekil 6. 1 Kabarcık oluşumu ve Sıvı Azot Tankından Geçirme

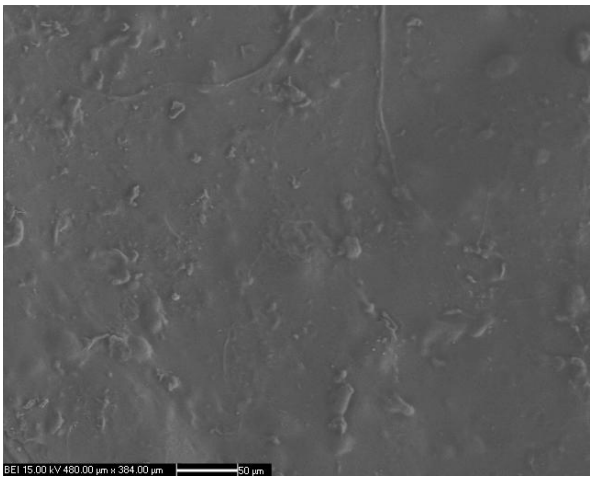
Y ve İ serisinde istenilen oranda jelleşme ve porlu yapı elde edilememesinin nedeni başlatıcının bozuk olması olabilir. Bu nedenle seri, H2O2 VE FeSO4 yerine demirIIglukonat ile tekrar denendi. Ancak yine jelleşme gözlemlenemedi. Demirin jelleşmeyi bozucu etkisi olabileceği düşünüldü.

BÖLÜM 7

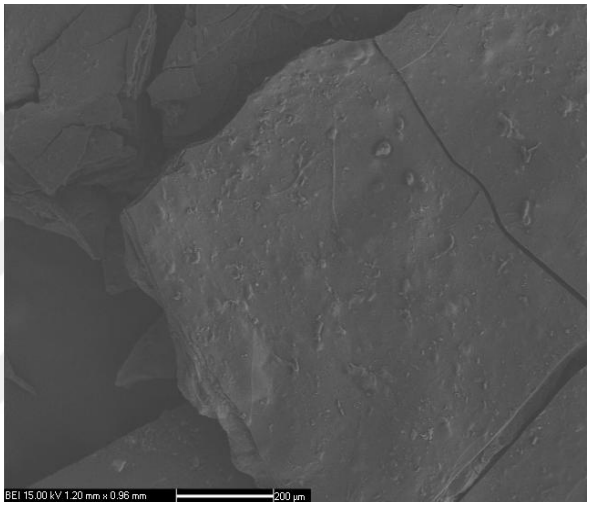
SONUÇ VE ÖNERİLER

Tarımsal uygulamalarda kullanılan süper absorban polimerlerin çoğu poliakrilat esaslı hidrojellerdir. Bu yapıların en büyük dezavantajı tuz dirençlerinin düşük olmasıdır. Deiyonize suyu yüksek oranlarda içlerine hapsederlerken tuzlu çözeltiyi absorplama oranlarında ciddi düşüşler meydana gelmektedir. Laboratuvarda yaptığımız denemelerde de tasarladığımız jellerin suda absorbans ve tuzlu çözeltideki absorbans düzeyleri ölçüldü. Tuzlu çözeltide absorbansın çok daha düşük seviyede olduğu gözlemlendi.

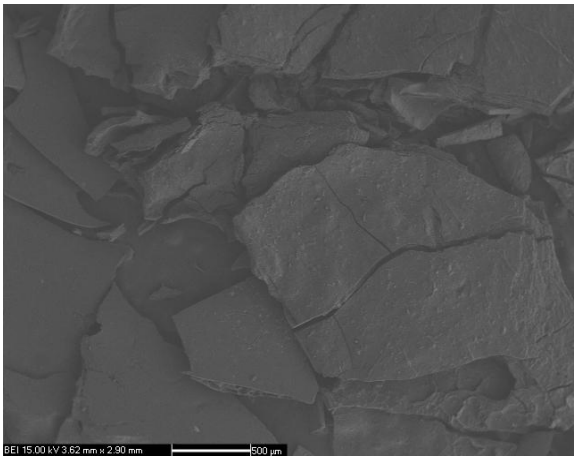
Yapılan denemeler sonucunda en uygun jel üretim metodunun D serisi olduğuna karar verildi. Elde ettiğimiz absorbans kinetiği sonuçlarına göre suda ve tuzlu çözeltide optimum absorbans özelliği gösteren karışımın “D8”olduğuna karar verildi (Bkz.Şekil 6.11) ve D8’in SEM görüntüleri incelendi. Çalışmanın devamında da D8’in daha büyük miktarda üretilmesi ve bitkilerde denenmesi amaçlanmaktadır. Böylece tarımda süper absorban polimerlerin kullanım etkinliği değerlendirilmiş olacaktır.



a)50 µm



b)200µm



c)500µm

Şekil 7. 1 D8 Nolu Jelin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Görüntüleri

7.1. Tartışma

Son 10 yıldaki gelişmeler sayesinde nanoteknoloji ve polimer teknolojisi hem malzeme hem de sağlık açısından 21. yüzyılın teknolojisi olarak kabul edilmektedir. Gelişen polimer teknolojisi ile özellikle amaca uygun polimerler sentezlenmesi, polimer sınıflandırılmasının da farklılaşmasına neden olacaktır. Pek çok uygulama alanı olan ve akıllı polimerler olarak da bahsedilen hidrojellerin/süper absorban polimerlerin gelecek yıllarda özellikle sağlık ve tarım alanında çok daha başarılı sonuçlar verebileceğine inanılmaktadır.

İleri teknoloji kullanılarak geliştirilmeye çalışılan bu akıllı materyaller halen gelişme aşamasında olup, gelecek yıllarda daha fazla ticari uygulama ile karşımıza çıkmaları beklenmektedir. 2005 yılında Avustralya'da Wollongong Üniversitesi bünyesinde kurulan Intelligent Polymer Research Institute (IPRI) bu konuda pek çok araştırmaya ev sahipliği yapmaktadır.

Türkiye açısından da süper absorban polimerler/hidrojeller/akıllı polimerler büyük önem arz etmektedir. Tarımsal anlamda oldukça zengin bir coğrafyaya sahip ülkemizde özellikle tarımda sulama problemi hem doğal su kaynaklarımızı hem de tarımın sürdürülebilirliğini etkilemektedir. Ayrıca küresel ısınmanın getirdiği kuraklık problemi de tarımın etkinliği konusunda gelecek yıllar için büyük endişelerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenlerle tarımsal uygulama amaçlı süper absorban polimerlerin büyük oranda su tasarrufu sağlaması ve tarımsal üretimde düzenli su salınımı yapabilmesi sayesinde tarımsal ürün kalitesini de arttıracağı düşünüldüğünde, tüm ülkeler için geleceğin vazgeçilmezi olacağı öngörülmektedir. Diğer yandan gelişmiş ülkelerde tarımsal uygulamalarda büyük oranda kullanılmaya başlanan bu jellerin ülkemizde de kullanılmaya başlanması ve uluslararası pazarda da rekabet edebilir düzeyde ikamelerinin üretilmesi hem tarım sürdürülebilirliği anlamında hem de ticari anlamda daha gelişmiş bir ülke olmamıza katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Chung K.T.,Stevens S. Ve Cerniglia C.E., (1992). "The Reduction Of Azo Dyes By The İntestinal Microflora", Critical Rewiev Microbiology, 18:175-190.

[2] Sözmen.N., (2008). Biyomedikal Uygulamalarında Akıllı Polimer Kullanılması Ve Karakterizasyon Yönteminin Kuartz Kristal Mikro Dengeleyici Sistemler İle Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[3] Schacht E., Gevaert A. Ve Kenawy E.,R., (1996). "Polymers For Colon Spesific Drug Delivery", Journal Of Control Release, 58: 327-338.27-4 Van den Mooter G., Samyn C., ve Kinget R., (1992), "Azo Polymers For Colon Spesific Drug Delivery",International Jourhnal Of Pharmaceutical, 87: 37-46.

[4] Van den Mooter G., Samyn C., ve Kinget R., (1992). "Azo Polymers For Colon Spesific Drug Delivery",International Jourhnal Of Pharmaceutical, 87: 37-46.

[5] Ghandehari H., Kopeckova P. Ve Kopecek J., (1997). In Vitro Degradation Of pH Sensitive Hydrogels Containing Aromatic Azo Bonds, Biomaterials; 18: 861-872.

[6] Gümüşderelioğlu, M., (2010). "Yumuşak ve Akıllı Polimerler", Bilim ve Teknik, Tübitak Yayınları, 43: 507.

[7] Birgersson, E., Li, H. ve Wu, S., (2007). Transient Analysis Of Temperature-Sensitive Hydrogels, Journal Of The Mechanics And Physics Of Solids, 49,(1):1-22.

[8] Hoffman, A.S., (1995). "Intelligent Polymers", Polymeric Materials Encyclopedia, CRC, 3282-3292.

[9] Ramkissoon-Ganorkar C., Gutowska A., Liu F., Baudys M. ve Kim S.W., (1999). "Polymer Molecular Weight Alter Properties Of Ph/Temperature Sensitive Polymeric Beads", Pharmaceutical Research, 16: 819-827.

[10] Salamone, J.C. , (1998). Concise Polymeric Material Encyclopedia, CRC.

[11] Ahmed E.M, (2013). Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications, J Adv Res.

[12] Özcan, İ. ve Özer, Ö., (2009). "Geleceğin Polimerleri: Çevresel Faktörlere Duyarlı Akıllı Polimerler", Tfd-Kfçg Elektronik Bülteni ,Ege Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Teknoloji Abd, Ekim.

[13] Jie C., Guo-Xian Z. Ve Guo-Hua Z., (2008). Preparation And Characterization of Fe3O4 Nanoparticles Used İn İntelligent Polymer Gels And İntelligent Polymer Gels Drived By Magnetic Fields, 10:35-40.

[14] Ding, S., (1998). "Recent Developments İn Ophthalmic Drug Delivery", Pharmaceutical Science & Technology Today, 1: 328-335.

[15] Atillasay, P., (2006). Yük Boşalımı Tekniğiyle Hazırlanan Akıllı Jel Materyallerinin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[16] Jeong, B. ve Gutawska A., (2002). Lessons From Nature: Stimuli Responsive Polymers And Their Biomedical Applications, Trends in Biotechnology, 20(7):305-311.

[17] Kuhn, W., Katchalsky, A. ve Eisenberg, H., (1950). Nature, 165: 514.

[18] Jeong, B. ve Gutawska A., (2002). Lessons From Nature: Stimuli Responsive Polymers And Their Biomedical Applications, Trends in Biotechnology, 20(7): 305-311.

[19] Dinçer S., Türk M. Ve Pişkin E., (2005). "Intelligent Polymers As Nonviral Vectors", Gene Therapy, 12: 139–145.

[20] Yoldaş S., Section of Physical Chemistry, Dokuz Eylül Üniversity, Faculty of Arts & Sciences, Chemistry Department.

[21] Mehr,M. ve Kabiri,K., (2008). "Suberabsorbent Polymer Materials": Review, Iranian Polymer Journal, 17(6):451-477.

[22] Kimya Teknolojisi, (2008). Polimer Eldesi (Meslekî Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), Ankara. [23]Furda I., (1993), Aminopolysacaccharides-Their Potential As Dietary Fiber, American Chemical Society, 105-122, Washington, DC.

[24] Saboktakin, M.R., (2010). Hydrogels as Potantial Nano-scale Drug Delivery Systems, Ph.D of Nano Chemistry, Iran, October. [25]Chaurasia M.K. ve Jain S., (2003), Pharmaceutical Approaches To Colon Targeted Drug Delivery Systems, Journal of Pharmaceutical sciences, 6:33-36.

[26] Davaran S., Hanaee J. Ve Khosravi A., (1999). "Release of 5-Aminosalicylic Acid From Acrylic Type Polymeric Prodrugs Desgned for Colon-Spesific Drug Delivery", Journal of Control Release, 58; 279-287.

[27] Hoffman, A.S., (1995). "Intelligent Polymers", Polymeric Materials Encyclopedia, CRC, 3282-3292.

[28] Kakoulides E. P., Smart J.D. ve Tsibouklis J., (2000). “Azo Crosslinked Poly(Acrylic Acid) For Colonic Delivery And Adhesion Specificity Syntesis And Characterization”, Journal of Control Release, 52:291-300.

[29] Yamato A., Tozaki H., Okada N. Ve Fujita T., (2000). “Colon Spesific Delivery Of Peptide Drugs And Anti-İnflamatory Drugs Using Chitosan Capsules”, STP Pharma Science, 10:23-43.

[30] Agnihotri S.A., Mallikarjuna N.N ve Aminabhavi T.M., (2004). “Recent Advences On Chitosan Based Micro And Nanoparticles İn Drug Delivery”, Journal of Control Release, 100:5-28.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Duygu ÜNER BAHAR

Doğum Tarihi ve Yeri : 04.06.1989 Istanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : duygu.uner1@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lisans	İktisat	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011