

**İYONLAŞTIRICI RADYASYONLA KSANTAN SAKIZI  
ESASLI SÜPER EMİCİ POLİMERLERİN HAZIRLANMASI**

**PREPARATION OF XANTHAN GUM BASED  
SUPER ABSORBENT POLYMERS BY IONIZING RADIATION**

**HANDE HAYRABOLULU**

**PROF. DR. MURAT ŞEN**

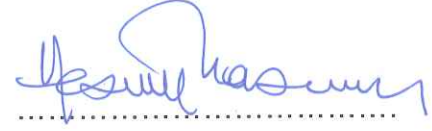
**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü  
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır

2017

**HANDE HAYRABOLULU'** nun hazırladığı “İyonlaştırıcı Radyasyonla Ksantan Sakızı Esaslı Süper Emici Polimerlerin Hazırlanması” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANA BİLİM DALI'** nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nesrin HASIRCI  
Başkan



Prof. Dr. Murat ŞEN  
Danışman



Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL  
Üye



Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN  
Üye



Doç. Dr. Murat BARSİYAY  
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ Tezimin/Raporumun 2020 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ Tezimin/Raporumun ..... tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

- ☐ Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

05 / 05 / 2017

  
(imza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Hande Hayrabodulu

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

17/04/2017

HANDE HAYRABOLULU

## ÖZET

# İYONLAŞTIRICI RADYASYONLA KSANTAN SAKIZI ESASLI SÜPER EMİCİ POLİMERLERİN HAZIRLANMASI

**HANDE HAYRABOLULU**

**Doktora, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN**

**Nisan 2017, 281 sayfa**

Bu çalışmanın temel amacı, ksantan sakızı (KS) doğal polimerini içeren çapraz bağlanmış ve süper emici özellik gösteren jellerin iyonlaştırıcı ışınlarla hazırlanması için en uygun ışınlama doz hızı, ışınlama dozu, optimum polimer derişimi ve çapraz bağlanmayı gerçekleştirecek yardımcı kimyasalların tipi ve derişiminin belirlenmesi ve elde edilen hidrojenlerin günümüzde ticari olarak kullanılan, sentetik esaslı süper emici polimerlerin (SEP) yerine kullanılabilirliğinin incelenmesidir.

Birçok polisakkarit doğal polimerin sentetik bir monomer ile hassaslaştırıcı bir kimyasal varlığında veya pasta kıvamı olarak isimlendirilen koşullarda ışınlendiğinde çapraz bağlanabildiği görülmüştür. Ancak bu çalışmada incelenen, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve glikoz ya da sakarozun fermantasyonundan elde edilen bir polisakkarit olan KS'nin iyonlaştırıcı ışınlarla etkileşimi, çapraz bağlanması ve SEP'lerinin hazırlanması konusunda yapılmış kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır. Bunların yanı sıra, bir polimerin molekül ağırlığının belirlenmesi için gerekli en önemli parametrelerden biri olan, çeşitli çözücü sistemlerindeki Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) sabitleri de ksantan sakızı için tek bir çözücü ve düşük sıcaklık ile sınırlıdır. Tüm bu nedenlerle, bu tez çalışmasında öncelikle iyonlaştırıcı ışınların KS polimeri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla farklı koşullarda (toz halinde ve farklı derişimlerdeki çözelti halinde), farklı doz hızı ve dozlarda ışınlanmış ksantan örneklerinin kimyasal yapısındaki ve zincir yapısındaki temel değişiklikler spektroskopik, kromatografik ve reolojik analizlerle araştırılmıştır. Spektroskopik analizler, iyonlaştırıcı radyasyonun ksantan zincirleri üzerinde oluşturduğu temel etkilerin ana zincir üzerinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Molekül ağırlığında meydana gelen değişimlerin incelenebilmesi amacıyla öncelikle TÜBİTAK'ın 2214-A Doktora Sırası Araştırma Bursu kapsamında, Glyndwr Üniversitesi, Glyn O. Phillips Hydrocolloids Araştırma Merkezi'nde bulunan Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi-Çok Açılı Lazer Işık Saçılması (BAK-ÇALIS) sistemi kullanılarak yapılan mutlak molekül ağırlığı tayini ve viskozite ölçümleri ile elde edilen sonuçlarla KS'nin çeşitli çözücü sistemlerindeki ve BAK analizleri için gerekli sıcaklıktaki KMHS sabitleri hesaplanmıştır. Buradan elde edilen sonuçlarla gerçekleştirilen BAK analizleri ise, iyonlaştırıcı radyasyonun ksantan üzerindeki temel etkisinin zincir kesilmesi olduğunu göstermiştir. BAK analizleriyle elde edilen ortalama molekül ağırlıkları kullanılarak hesaplanan zincir kesilme verimi ( $G_{(S)}$ ) değerleriyle ışınlama doz hızının ve dozunun etkisi yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, katı halde düşük doz hızında ışınlanan ksantan sakızının zincir kesilme veriminin oksidatif bozunmaların daha fazla meydana gelmesi nedeniyle daha yüksek olduğunu göstermiştir. Farklı derişimlerde çözeltiden yapılan ışınlamalarda ise zincir kesilmelerinin ışınlanan çözelti derişimine oldukça bağlı olduğu ve daha seyreltik çözeltilerde, ışınlama sonucu oluşan suyun radyoliz ürünleri derişiminin daha yüksek ve dolayısıyla radikal yoğunluğunun daha yüksek olması nedeniyle zincir kesilmelerinin daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Radyasyonun KS'nin akış özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla ışınlanmamış ve katı halde ışınlanmış KS çözeltileriyle yapılan reolojik analizler sonucu elde edilen akış eğrileri için hesaplanan Üstel Yasası Model Parametreleri, ksantanın molekül ağırlığı azaldıkça, akış davranışının kayma incelmelerinden Newtonsal akış davranışına yaklaştığını göstermiştir.

İyonlaştırıcı radyasyonun KS'ye etkisinin detaylı incelemesinin ardından, KS esaslı hidrojellerin hazırlanması için doğal polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlamasını sağlayan yöntemler denenerek en uygun yöntem belirlenmiştir. Bu amaçla, KS ile pasta kıvamı olarak isimlendirilen çok derişik çözeltiler halinde, hassaslaştırıcı  $CCl_4$  varlığında ve asetilen gazı varlığında farklı doz hızlarında ve dozlarda ışınlamalar yapılmıştır. Sol-jel analizleri ile hidrojel oluşumuna doz ve doz hızının etkisi belirlenmiştir. Bahsedilen bu 3 yöntemle istenilen oranda jelleşme ve şişme elde edilememesi sebebiyle, yüksek oranda jelleşme ve şişme gösteren jellerin hazırlanabilmesi amacıyla, doğal polimerlerden SEP'lerin hazırlanmasına imkan sağlayan bir başka yöntem olan doğal/sentetik polimer karışımı kullanılarak SEP'lerin hazırlanmasına karar verilmiştir. Bu amaçla önce karışımda kullanılacak KS/akrilik asit sodyum tuzu oranı, çapraz bağlayıcı madde miktarı, ışınlama dozu ve hızı için optimum koşulların belirlenmesine çalışılmıştır. Yapılan optimizasyon ve ışınlamalar sonunda elde edilen hidrojellerin sol-jel analizleri KS esaslı SEP'lerin sentezlenebildiğini göstermiştir. Serbest halde, saf sudaki ( $\sim\%37000$ ) ve suni idrar çözeltisindeki ( $\sim\%3200$ ) en yüksek denge şişme değeri  $\%83,30$  AAaNa- $\%15,87$  KS- $\%0,83$  çapraz bağlayıcı (ÇB) içeren örnekle elde edilmiştir. Bu değer karşılaştırma amacıyla kullandığımız ticari SEP örneğinin aynı koşullardaki maksimum denge şişme değerinden (saf suda  $\sim\%26000$ , suni idrarda  $\sim\%3100$ ) oldukça yüksektir. Daha sonra, Avrupa Standartları tarafından belirlenen test koşullarında hidrojellerin yük altındaki sıvı absorplama kapasiteleri ve süreleri incelenmiş ve denge şişme seviyesine 10-15 dk 'lık zaman aralığında ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu süreler, ticari SEP için de aynı seviyededir.

Daha sonra gerçekleştirilen mekanik ve reolojik analizler ile KS/AACNa hidrojellerinin çapraz bağ yoğunluğu ( $v_e$ ), çapraz bağlar arasındaki ortalama moleköl ağırlılığı ( $M_c$ ) ve bu parametrelere bağlı olarak değişen göz büyüklüğü (mesh size) ( $\xi$ ) gibi temel ağ yapısı parametreleri hesaplanarak ağ yapısı karakterizasyonu yapılmıştır.

Bu karşılaştırmalı çalışmaların sonunda ksantan polimerinden iyonlaştırıcı radyasyonla hijyen ürünlerinde kullanılabilecek SEP'lerin hazırlanması için optimum sentez koşulları belirlenmiş ve hazırlanan hidrojellerin ticari olarak kullanılan sentetik bazlı SEP'ler yerine yüksek emicilik özelliğine sahip ksantan sakızı esaslı SEP'lerin radyasyon teknolojisi kullanılarak hazırlanabileceği kanıtlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Ksantan sakızı, doğal polimer, hidrojel, çapraz bağlanma, gama ışınları, süper emici polimer

## **ABSTRACT**

### **PREPARATION OF XANTHAN GUM BASED SUPER ABSORBENT POLYMERS BY IONIZING RADIATION**

**HANDE HAYRABOLULU**

**Doctor of Philosophy, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN**

**April 2017, 281 pages**

The main purpose of this study is to determine the optimum irradiation dose rate, dose, polymer concentration, the type and concentration of the chemicals that will affect the crosslinking process and to investigate the usability of the obtained natural polymer (xanthan gum) based hydrogels as a potential substitute of commercially available synthetic polymer based SAPs.

It has been determined that many polysaccharides can be cross-linked with a synthetic monomer in the presence of a sensitizing chemical or when irradiated under conditions called paste like state. However, there is no comprehensive study of the interaction, cross-linking and preparation of superabsorbent polymers with ionizing radiation of xanthan gum, which studied in this work, a polysaccharide commonly used in the food industry, which obtained through fermentation of glucose or sucrose. In addition to these, the Kuhn-Mark-Houwink-Sakura (KMHS) constants in various solvent systems, one of the most important parameters for determining the molecular weight of a polymer, are limited to a single solvent and low temperature for xanthan gum in literature.

For these reasons, in this study, first, the effect of ionizing radiation on pure xanthan gum was investigated. The fundamental changes in chemical structure and chain structure of xanthan gum irradiated at different conditions (in the powder form and in solution form with various concentrations) were investigated by spectroscopic, chromatographic and rheological analyzes. Spectroscopic analyzes have shown that the main effects of ionizing radiation on xanthan gum occurred on main chain.

In order to investigate changes in molecular weight, first, the Gel Permeation Chromatography-Multi Angle Laser Light Scattering (GPC-MALLS) system, which is

located in Glyndwr University, Glyn O. Phillips Hydrocolloids Research Center has been used in the scope of 2214-A Doctoral Research Scholarship provided by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK). The KMHS constants of xanthan gum in various solvent systems and at the temperature required for GPC analysis were calculated with the results obtained by absolute molecular weight determination and viscosity measurements carried out within the scope of Doctoral Research Scholarship.

Analyzes carried out by chromatographic methods have shown that the basic effect of ionizing radiation on xanthan is chain scission. The effects of irradiation dose rate and dose were interpreted by the chain scission yield ( $G(S)$ ) values, calculated using the average molecular weights obtained by GPC analyzes. The results obtained show that, the  $G(S)$  values of xanthan gum irradiated at low dose rate in powder form is higher because of more oxidative degradation reactions. In the case of irradiations carried out in solution form at different concentrations, it was determined that the chain scissions were highly dependent on the irradiated solution concentration and that in the more dilute solutions, the chain scissions were higher as a result of higher concentration of radiolysis products of water, and therefore, higher radical concentration.

To investigate the effect of radiation on the flow properties of xanthan gum, Power Law Model parameters were calculated for the flow curves obtained from rheological analyzes carried out with non-irradiated and irradiated XG solutions. The results obtained show that xanthan approaches the Newtonian flow behavior from Shear Thinning flow behavior as the molecular weight decreases.

After a detailed investigation of the effect of ionizing radiation on xanthan gum, optimum processing conditions for the preparation of xanthan based hydrogel systems with ionizing radiation have been determined. For this purpose, first, Xanthan gum was irradiated at different dose rates and dose values in very concentrated solutions, called as paste like conditions. The irradiation experiments were also followed by two different techniques, which provide to obtain hydrogels from natural polymers using ionizing radiation (in the presence of  $CCl_4$  called as sensitizer and cross-linking agent acetylene) at different dose rates and doses. The effect of irradiation dose and dose rate was determined by sol-gel analyses. Since the desired gelation and swelling ratios could not be obtained by using these 3 methods (at paste like condition, in the presence  $CCl_4$  and acetylene gas), a different technique was followed to obtain hydrogels from natural polymers which is based on natural/synthetic polymer mixtures. For this purpose, first the ratio of xanthan gum/acrylic acid sodium salt, the amount of cross linker and the optimum dose rate and dose was determined. Sol-gel analysis of hydrogels obtained showed that xanthan gum-based SAPs could be synthesized with the desired high swelling ratios. In the free state (no applied load), the highest equilibrium swelling value in pure water ( $\sim 37000\%$ ) and artificial urine solution ( $\sim 3200\%$ ) was obtained with the sample containing 83.31% AAcNa-15.87% XG- 0.83% cross-linker. This value is significantly higher than the maximum equilibrium swelling value (26000% in pure water,  $\sim 3100\%$  in artificial urine) of the commercial SAP sample we used for comparison. Subsequently, the liquid absorption capacities and durations of the hydrogels under load were examined in the test conditions determined by the European Standards. It was determined that the equilibrium swelling level was reached within the time interval of 10-15 min. These durations are similar for the commonly used commercial SAP sample we used for comparison.

The mechanical and rheological analyzes of the XG/AAcNa hydrogels were then performed to characterize the network structure by calculating the basic network structure parameters such as cross-link density ( $v_e$ ), average molecular weight between cross-links ( $M_c$ ) and mesh size ( $\xi$ ).

At the end of these comparative studies, the optimum conditions for the preparation of Xanthan based SAPs by using radiation technology were determined and it was concluded that the hydrogels synthesized in this study could be used as environmentally friendly alternatives for synthetic based SAPs in the market.

**Keywords:** Xanthan gum, natural polymer, hydrogel, crosslink, gamma rays, superabsorbent polymer.



## TEŞEKKÜR

Öncelikle, hem yüksek lisans hem de doktora çalışmalarım boyunca bana sağladığı olağanüstü imkanlar sayesinde pek çok ülkeyi gezme, görme, pek çok değerli araştırmacıyla tanışma ve hatta çalışma fırsatı bulmamı sağlayan; bilgisini, tecrübesini ve vaktini benden esirgemeyen, kıymetli hocam, danışmanım Prof. Dr. Murat ŞEN'e,

Bir üyesi olmaktan her zaman gurur duyduğum, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarlarına beni kabul ederek onurlandıran; bilgisine, kültürüne, iş ahlakına büyük saygı duyduğum, kendisinden eğitim alma şerefine ulaşabildiğim değerli hocam Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e

Değerli yorumları ile tez çalışmama önemli katkılarda bulunan, tez çalışmam boyunca bana her zaman anlayış gösteren tez jürisindeki değerli hocalarım Prof. Dr. Nesrin HASIRCI, Prof. Dr. Hatice Kaplan CAN, Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL ve Doç. Dr. Murat BARSBAY'a

Tez çalışmalarımın önemli bir bölümünü gerçekleştirmem için bana araştırma merkezinin kapılarını açan ve Glyn O. Phillips Hidrokolloid Araştırma Merkezi'ndeki her türlü imkanlarını kullanmam için desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Saphwan Al-Assaf'a ve oradaki çalışmalarımı gerçekleştirmem için gerekli maddi desteği sağlayan TÜBİTAK'a,

Asla unutamayacağım güzel anılarımı biriktirdiğim Polimer Araştırma Laboratuvarlarındaki tüm grup arkadaşlarıma,

Ve en önemlisi de, sonsuz sabırları, fedakarlıkları, koşulsuz sevgi ve destekleri için canım aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

|                                                            |      |
|------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                  | i    |
| ABSTRACT.....                                              | iv   |
| TEŞEKKÜR.....                                              | vii  |
| İÇİNDEKİLER.....                                           | viii |
| TABLOLAR.....                                              | xiv  |
| ŞEKİLLER.....                                              | xvii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                               | xxxi |
| 1. GİRİŞ.....                                              | 1    |
| 2. HİDROJELLER.....                                        | 3    |
| 2.1. Hidrojellerin Gelişim Süreci.....                     | 3    |
| 2.2. Hidrojel Ağları.....                                  | 4    |
| 2.3. Hidrojellerin Önemli Özellikleri.....                 | 7    |
| 2.3.1. Şişme Özellikleri.....                              | 7    |
| 2.3.2. Mekanik Özellikleri.....                            | 9    |
| 2.3.3. Biyo-Uyumlu Olma Özellikleri.....                   | 13   |
| 2.3.4. Biyo-Bozunur Olma Özellikleri.....                  | 13   |
| 2.3.5. Uyarılara (pH, T, vb.) Cevap Verme Özellikleri..... | 15   |
| 3. YENİ NESİL HİDROJELLER.....                             | 17   |
| 3.1. Akıllı Hidrojeller.....                               | 17   |
| 3.1.1. Fiziksel Uyarılara Cevap Veren Hidrojeller.....     | 17   |
| 3.1.1.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller .....               | 17   |
| 3.1.1.2. Işığa Duyarlı Hidrojeller .....                   | 19   |
| 3.1.1.3. Elektrik Akımına Duyarlı Hidrojeller .....        | 20   |
| 3.1.2. Kimyasal Uyarılara Cevap Veren Hidrojeller.....     | 22   |

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.2.1. pH'a Duyarlı Akıllı Hidrojeller .....                                  | 22 |
| 3.1.2.2. Glikoza Duyarlı Hidrojeller.....                                       | 23 |
| 3.1.3. Diğer Uyarılara Cevap Veren Akıllı Hidrojeller .....                     | 25 |
| 3.1.3.1. Basınca Duyarlı Hidrojeller .....                                      | 26 |
| 3.1.3.2. Spesifik İyona Duyarlı Hidrojeller .....                               | 26 |
| 3.1.3.3. Spesifik Antijene Duyarlı Hidrojeller .....                            | 26 |
| 3.1.3.4. Enfeksiyona Duyarlı Hidrojeller .....                                  | 27 |
| 3.2. Süper Emici (Hidrojeller) (SEP).....                                       | 28 |
| 3.2.1. SEP'lerin Şişme Mekanizması ve Şişme Derecesini Etkileyen Faktörler..... | 31 |
| 3.2.1.1. Hidrasyon ve Hidrojen Bağı .....                                       | 32 |
| 3.2.1.2. Çapraz Bağlar.....                                                     | 33 |
| 3.2.1.3. Osmotik Basınç.....                                                    | 33 |
| 3.2.1.4. Çapraz Bağ Yoğunluğu.....                                              | 35 |
| 3.2.1.5. Nötralizasyon Derecesi .....                                           | 35 |
| 3.2.2. SEP'lerin Sentez Yöntemleri.....                                         | 37 |
| 3.2.2.1. Yığın Polimerizasyonu .....                                            | 37 |
| 3.2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu .....                                          | 37 |
| 3.2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu .....                                      | 38 |
| 3.2.2.4. Radyasyon Polimerizasyonu ve Çapraz Bağlama .....                      | 38 |
| 3.2.3. SEP'lerin Çapraz Bağlanma Yöntemleri.....                                | 39 |
| 3.2.3.1. Yığın Çapraz Bağlama.....                                              | 40 |
| 3.2.3.2. Yüzey Çapraz Bağlama .....                                             | 41 |
| 3.3. Süper Gözenekli Hidrojeller.....                                           | 42 |
| 3.3.1. Birinci Nesil SGH'ler: Geleneksel SGH'ler.....                           | 45 |
| 3.3.2. İkinci Nesil SGH'ler: SGH Kompozitler (SGHK).....                        | 46 |

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.3. Üçüncü Nesil SGH'ler: SGH Hibritler (SGHH).....                                        | 47 |
| 4. KSANTAN SAKIZI.....                                                                        | 51 |
| 4.1. Ksantan Sakızının Kimyasal Yapısı ve Kullanım Alanları.....                              | 51 |
| 4.2. Ksantan Sakızının Çözelti Özellikleri.....                                               | 54 |
| 4.2.1. Ksantan Sakızı Çözeltilerine Polimer Ve Tuz Derişiminin Etkisi.....                    | 55 |
| 4.2.2. Ksantan Sakızı Çözeltilerine pH'ın Etkisi.....                                         | 55 |
| 4.2.3. Ksantan Sakızı Çözeltilerine Galaktomannanların Etkisi.....                            | 56 |
| 5. DOĞAL POLİMERLERE RADYASYONUN ETKİSİ VE DOĞAL POLİMERLERİN RADYASYON İŞLEMESİ.....         | 59 |
| 5.1. Radyasyonla Çapraz Bağlanmış Doğal Polimerlerin Sağlık Alanındaki Uygulamaları.....      | 60 |
| 5.2. Radyasyonla İşlenmiş Doğal Polimerlerin Tarım Alanındaki Uygulamaları.....               | 62 |
| 5.3. Radyasyonla İşlenmiş Doğal Polimerlerin Diğer Kullanım Alanları.....                     | 64 |
| 5.3.1. Ambalaj Malzemesi ve Yenilebilir Gıda Kaplaması Olarak Kullanımı.....                  | 64 |
| 5.3.2. Çevre Alanındaki Uygulamaları.....                                                     | 65 |
| 6. İYONLAŞTIRICI RADYASYONLA DOĞAL POLİMERLERDEN HİDROJEL ELDE ETME YÖNTEMLERİ.....           | 67 |
| 6.1. Hamur/Macun Kıvamı (Paste-Like) Koşullarında Yapılan Işınlamalarla Hidrojel Sentezi..... | 67 |
| 6.2. Hassaslaştırıcı CCl <sub>4</sub> Varlığında Yapılan Işınlamalarla Hidrojel Sentezi.....  | 69 |
| 6.3. Asetilen Gazı Varlığında Yapılan Işınlamalarla Hidrojel Sentezi.....                     | 72 |
| 7. ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN AĞ YAPILARININ KARAKTERİZASYONU.....                             | 74 |
| 7.1. Şişme Analizleri ile Karakterizasyon.....                                                | 75 |
| 7.2. Mekanik Testler ile Karakterizasyon.....                                                 | 76 |
| 7.3. Reolojik Testler ile Karakterizasyon.....                                                | 81 |

|                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....                                                                                                                        | 88  |
| 8.1. Kimyasallar.....                                                                                                                              | 88  |
| 8.2. Işınlama Çalışmaları.....                                                                                                                     | 88  |
| 8.3. Ksantanın ve Ksantan Esaslı Hidrojellerin Karakterizasyonu.....                                                                               | 88  |
| 8.3.1. Işınlanmamış ve Işınlanmış Ksantanın Karakterizasyonu.....                                                                                  | 88  |
| 8.3.1.1. <sup>1</sup> H-NMR .....                                                                                                                  | 88  |
| 8.3.1.2. Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (FTIR) .....                                                                       | 89  |
| 8.3.1.3. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) .....                                                                                              | 89  |
| 8.3.1.4. Reolojik Analizler .....                                                                                                                  | 90  |
| 8.3.1.5. Mekanik Testler .....                                                                                                                     | 91  |
| 9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....                                                                                                                       | 93  |
| 9.1 Ksantan Oligosakkaritlerinin Hazırlanması.....                                                                                                 | 93  |
| 9.2. Işınlanmamış ve Işınlanmış Ksantan Sakızının <sup>1</sup> H-NMR ile Karakterizasyonu.....                                                     | 94  |
| 9.3. Işınlanmamış ve Işınlanmış Ksantan Sakızının FTIR ile Karakterizasyonu.....                                                                   | 96  |
| 9.4. İyonlaştırıcı Radyasyonun Ksantan Molekül Ağırlığına Etkisi ve Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) Analizleri.....                         | 101 |
| 9.4.1. GPC-MALLS / BAK-ÇALIS Sistemi.....                                                                                                          | 104 |
| 9.4.2. Limit Viskozite Sayısı (Intrinsic Viscosity) - Molekül Ağırlığı İlişkisi ve Mark-Houwink Parametrelerinin Belirlenmesi.....                 | 106 |
| 9.4.3. Işınlanmamış ve Işınlanmış Ksantan Örneklerinin BAK-ÇALIS Sistemiyle Analizi ve BAK-ÇALIS Sistemi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi..... | 115 |
| 9.4.3.1. Ksantan Sakızının 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisindeki Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi.....                          | 117 |
| 9.4.3.1.1. Farklı Derişimlerdeki Çözeltiler Halinde Işınlanan KS'na İyonlaştırıcı Radyasyonun Etkisi .....                                         | 117 |

|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.4.3.1.2. Katı Halde Yapılan Işınlamalar Sonucu KS'na İyonlaştırıcı Radyasyonun Etkisi .....                                         | 126 |
| 9.4.4. Ksantan Sakızının Farklı Çözücü Sistemlerindeki Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) Parametrelerinin Belirlenmesi.....           | 135 |
| 9.4.4.1. Ksantan Sakızının Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisindeki KMHS Sabitlerinin Belirlenmesi....                          | 135 |
| 9.4.4.2. Ksantan sakızının NaCl Çözeltisindeki KMHS Sabitlerinin Belirlenmesi.....                                                    | 137 |
| 9.4.4.3. Ksantan sakızının NaNO <sub>3</sub> 'deki KMHS Sabitlerinin Belirlenmesi .....                                               | 141 |
| 9.5. Ksantan Sakızına İyonlaştırıcı Radyasyonun Etkisi ve Degradasyon Mekanizması .....                                               | 147 |
| 9.5.1. Katı Halde Işınlama İle Elde Edilen Ksantan Sakızı Fraksiyonlarının BAK Analizleri ve Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi..... | 147 |
| 9.5.1.1. Katı Halde Işınlanan Örneklerin Zincir Kesilme Verimi ve Bozunma Hız Sabitleri .....                                         | 152 |
| 9.5.2. Çözelti Ortamında Yapılan Işınlamalarla Hazırlanan Ksantan Fraksiyonlarının BAK Analizleri.....                                | 155 |
| 9.5.2.1. Sulu Çözelti Halinde Işınlanan Örneklerin Zincir Kesilme Verimi Ve Bozunma Hız Sabitleri.....                                | 165 |
| 9.6. Reolojik Analizler.....                                                                                                          | 169 |
| 9.6.1. Işınlanmamış Ksantan Çözeltilerinin Reolojik Özellikleri.....                                                                  | 169 |
| 9.6.2. Işınlanmamış Ksantan Sakızı Çözeltilerinin Reolojik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişimi.....                                    | 172 |
| 9.6.3. İyonlaştırıcı Işınlamaların Ksantanın Reolojik Özelliklerine Etkisi.....                                                       | 174 |
| 10. KSANTAN ESASLI HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI.....                                                                                    | 188 |
| 10.1. Hamur Kıvamında Yapılan Işınlamalarla Ksantan Sakızı Esaslı Hidrojellerin Hazırlanması.....                                     | 188 |
| 10.2. CCl <sub>4</sub> Varlığında Yapılan Işınlamalarla Ksantan Esaslı Hidrojellerin Hazırlanması. ....                               | 191 |

|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 10.3. Asetilen Gazı Varlığında Yapılan Işınlamalarla Ksantan Esaslı Hidrojellerin Hazırlanması..... | 192 |
| 10.4. Ksantan Sakızı/Sodyum Akrilat Esaslı Hidrojellerin Hazırlanması.....                          | 195 |
| 10.4.1. Sol-Jel ve Şişme Kinetiğinin Belirlenmesi.....                                              | 197 |
| 10.4.2. AAcNa/ KS Hidrojellerinin Süper Emici Özelliklerinin İncelenmesi.....                       | 199 |
| 10.4.3. AAcNa/KS Hidrojellerinin Yük Altındaki Emiciliklerinin Belirlenmesi.....                    | 221 |
| 10.4.4. KS/AAcNa Hidrojellerinin Ağ Yapılarının Karakterizasyonu.....                               | 233 |
| 10.4.4.1. Tek Yönlü Sıkıştırma Testleri ile Temel Ağ Yapısı Parametrelerinin Belirlenmesi .....     | 233 |
| 10.4.4.2. Reolojik Analizlerle Temel Ağ Yapısı Parametrelerinin Belirlenmesi .....                  | 239 |
| 11. TOPLU SONUÇLAR.....                                                                             | 248 |
| KAYNAKLAR.....                                                                                      | 261 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                       | 280 |

## TABLÖLAR

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 3.1.</b> SEP'ler ve SGH'lerin birbirlerinden temel farkları [121].                                                                                                                  | 44  |
| <b>Tablo 4.1.</b> <i>Xanthomonas</i> familyasına ait bakteriler tarafından üretilen polisakkaritlerin ortalama bileşimleri [143].                                                            | 52  |
| <b>Tablo 4.2.</b> Ksantan sakızının yaygın olarak kullanıldığı gıda ve diğer alanlardaki uygulamaları.                                                                                       | 54  |
| <b>Tablo 6.1.</b> Farklı türdeki doğal polimerlerin derişik sulu çözeltilerinde ışınlanması sonucu elde edilen maksimum jelleşme oranları ve potansiyel kullanım alanları.                   | 69  |
| <b>Tablo 9.1.</b> Katı halde ışınlanmış Ksantan Sakızı örnekleri.                                                                                                                            | 93  |
| <b>Tablo 9.2.</b> Sulu çözelti halinde ışınlanmış Ksantan Sakızı örnekleri.                                                                                                                  | 93  |
| <b>Tablo 9.3.</b> Işınlama ve Işınlama dozu ile piruvat/asetat oranı değişiminin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ile incelenmesi.                                                               | 96  |
| <b>Tablo 9.4.</b> Çözelti ortamında ışınlanan ksantan örneklerinin derişimi ve ışınlama dozları.                                                                                             | 117 |
| <b>Tablo 9.5.</b> Çözelti halinde ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (%4, hareketli faz; 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C).                  | 120 |
| <b>Tablo 9.6.</b> Çözelti halinde ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (%2, hareketli faz; 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C).                  | 122 |
| <b>Tablo 9.7.</b> Çözelti halinde ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (%1, hareketli faz; 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C).                  | 124 |
| <b>Tablo 9.8.</b> Farklı doz hızları ve dozlarda katı halde yapılan ışınlama çalışmaları.                                                                                                    | 126 |
| <b>Tablo 9.9.</b> Katı halde 7,0 kGy/sa doz hızında ışınlanan KS'nın Bak-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri (Hareketli faz; 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C).     | 131 |
| <b>Tablo 9.10.</b> Katı halde 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (Hareketli faz; 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C). | 132 |
| <b>Tablo 9.11.</b> Katı halde 0,1 kGy/saat doz hızında ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen verileri. (Hareketli faz; 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C).                   | 133 |

|                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 9.12.</b> Işınlanmamış, katı halde 3,3 kGy/saat doz hızında ve sulu çözelti halinde farklı derişimlerde (%1, 2, ve 4) ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (Hareketli faz; 0,1M NaCl, 60°C)..... | 139 |
| <b>Tablo 9.13.</b> Katı halde 3,3 kGy/saat doz hızında ve sulu çözelti halinde farklı derişimlerde (%1, 2 ve 4) ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (Hareketli faz; 0,1M NaNO <sub>3</sub> , 60°C) ..... | 143 |
| <b>Tablo 9.14.</b> Ksantanın çeşitli çözücü sistemlerinde hesaplanan ve literatürde bulunan KMHS sabitleri. ....                                                                                                                            | 146 |
| <b>Tablo 9.15.</b> 0,1 kGy/saat doz hızında ışınlanmış Ksantanın 1.ve 2. piklerine ait molekül ağırlığı değerleri.....                                                                                                                      | 151 |
| <b>Tablo 9.16.</b> 7,0 kGy/saat doz hızında ışınlanmış Ksantanın 1.ve 2. piklerine ait molekül ağırlığı değerleri.....                                                                                                                      | 152 |
| <b>Tablo 9.17.</b> 0,1, 3,3, 7,0 kGy/saat doz hızında ışınlanmış ksantan örneklerine ait zincir kesilme verimi G(s) ve bozunma hız sabiti (k) değerleri. ....                                                                               | 154 |
| <b>Tablo 9.18.</b> Çözelti ortamında 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış KS'na ait molekül ağırlığı değerleri.....                                                                                                                          | 160 |
| <b>Tablo 9.19.</b> Sulu çözelti halinde değişen derişimlerde ışınlanmış ksantan sakızı polimerine ait zincir kesilme verimi (G <sub>S</sub> ) ve bozunma hız sabiti (k) değerleri. ....                                                     | 167 |
| <b>Tablo 9.20.</b> 0,1 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan çözeltileri için hesaplanan Üstel Yasası Model parametreleri.....                                                                                                             | 180 |
| <b>Tablo 9.21.</b> 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan çözeltileri için hesaplanan Üstel Yasası Model parametreleri.....                                                                                                             | 180 |
| <b>Tablo 9.22.</b> 7,0 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan çözeltileri için hesaplanan Üstel Yasası Model parametreleri.....                                                                                                             | 181 |
| <b>Tablo 10.1.</b> Ksantan sakızı ile pasta kıvamı koşulunda, 7 kGy/h doz hızında ışınlama dozları ve çözelti derişimleri.....                                                                                                              | 188 |
| <b>Tablo 10.2.</b> Hamur kıvamı koşulunda ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin % jelleşme değerleri.....                                                                                                                                  | 190 |
| <b>Tablo 10.3.</b> % 50 (w/v) derişimde ve 7 kGy/saat doz hızında yapılan ışınlama çalışmaları ve % jelleşme değerleri.....                                                                                                                 | 191 |

|                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 10.4.</b> CCl <sub>4</sub> ortamında pasta kıvamı koşulunda ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin % jelleşme ve şişme değerleri.....                                                                                         | 192 |
| <b>Tablo 10.5.</b> KS/AACNa örneklerinin ağırlıkça % bileşimi ve ışınlama sonrası elde edilen % jelleşme ve sudaki denge şişme değerleri. ....                                                                                         | 198 |
| <b>Tablo 10.6.</b> Elek analizine göre ticari SEP örneğinin ve KS/AACNa hidrojellerin tanecik büyüklüğü dağılımları.....                                                                                                               | 200 |
| <b>Tablo 10.7.</b> KS/AACNa örneklerinin ağırlıkça % bileşimi ve ışınlama sonrası elde edilen % jelleşme ve sudaki denge şişme değerleri. ....                                                                                         | 210 |
| <b>Tablo 10.8.</b> 0,022 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy dozlarda ışınlanarak hazırlanan ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin mekanik testler sonucu hesaplanan temel ağ yapısı parametreleri değerleri. ....    | 236 |
| <b>Tablo 10.9.</b> 0,022 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy dozlarda ışınlanarak hazırlanan ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojellerin reolojik analizler sonucu hesaplanan temel ağ yapısı parametreleri değerleri. .... | 245 |
| <b>Tablo 10.10.</b> Mekanik testler ve reolojik analizler sonucu hesaplanan temel ağ yapısı parametrelerinin karşılaştırılması.....                                                                                                    | 247 |

## ŞEKİLLER

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.1.</b> Prof. Wichterle (1913-1998) (solda), kendisinin geliştirmiş olduğu yumuşak kontakt lens üretiminde kullanılan santrifüjlü dökme aparatı (ortada), PHEMA esaslı kontakt lens (sağda). ....                                                                                                                                                                                                            | 4  |
| <b>Şekil 2.2.</b> Üç fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı ve bi-fonksiyonel polimerden oluşan (i) ve bi-fonksiyonel bir çapraz bağlayıcı ve monomerin oluşturduğu (ii) homopolimerik hidrojinin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                     | 5  |
| <b>Şekil 2.3.</b> Tam (i) ve yarı-iç içe geçmiş ağ yapılarının (ii) oluşumunun şematik gösterimi [27]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 7  |
| <b>Şekil 2.4.</b> Olağanüstü mekanik esneklik ve dayanım gösteren nanokompozit hidrojinin esnemesi ve hidrojele düğüm atılmasına ait görüntüler [34]. ....                                                                                                                                                                                                                                                             | 10 |
| <b>Şekil 2.5.</b> Polirotaksan ve topolojik jel (kayıcı halka/slide-ring gel) oluşumlarının şematik gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 12 |
| <b>Şekil 3.1.</b> PNIPAAm'ın doku mühendisliğindeki kullanımın şematik gösterimi (A) sulu çözeltideyken (B) substrat üzerindeyken sıcaklığa duyarlı karakter değişimi (C) Substrata aşılarmış PNIPAAm yüzeyine tutunan hücrelerin sıcaklığın 37°C'den 20°C'ye düşürülmesiyle yüzeyden ayrılması [60]. ....                                                                                                             | 18 |
| <b>Şekil 3.2.</b> Işığa duyarlı hidrojel sistemleri hazırlamak için kullanılan bazı foto aktif grupların kimyasal yapısı [65]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 19 |
| <b>Şekil 3.3.</b> Trans azobenzen ile modifiye edilmiş dekstrandan ve siklodekstrin ile modifiye edilmiş dekstrandan oluşan akıllı hidrojelden protein salımının şemaik gösterimi. UV ışınlarıyla muamele esansında azobenzen trans konfigürasyonundan cis konfigürasyonuna izomerleşir. Bu sayede çapraz bağ noktaları koparak jelden sole geçiş meydana gelir ve ağ içerisine hapsedilmiş protein salınır [68]. .... | 20 |
| <b>Şekil 3.4.</b> Polielektrolitlerin pH' a bağlı iyonizasyonlarını gösteren tersinir reaksiyonlar. (a) PAA, (b) PDEAEM. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 22 |
| <b>Şekil 3.5.</b> Homotetramer Konkanavalin A'nın kristalografik yapısı. Her bir monomer sırasıyla siyan, yeşil, kırmızı ve macenta renklerde gösterilmektedir. Her bir alt birim 235                                                                                                                                                                                                                                  |    |

|                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| amino asitten oluşur ve metal atomu (genellikle $\text{Ca}^{2+}$ (sarı) ve $\text{Mn}^{2+}$ (beyaz)) bağlar [87].                                                                                                                   | 25 |
| <b>Şekil 3.6.</b> Antijen-antibadi tersinir bağlarıyla oluşan çapraz bağların serbest antijen varlığında ve yokluğunda sırasıyla kırılması ve yeniden oluşması sonucu hidrojinin şişme-büzülme davranışının şematik gösterimi [99]. | 27 |
| <b>Şekil 3.7.</b> PVA hidrojel ve antimikrobiyal ilaç arasında bağlayıcı olarak kullanılan peptidin, bir biyolojik sinyal olması durumunda (trombin aktivitesi) kırılıp antibiyotiği salmasının şematik gösterimi [101].            | 28 |
| <b>Şekil 3.8.</b> Süper emici hidrojeller, yapısındaki çok miktarda hidrofilik gruplar sayesinde kendi kuru ağırlıklarının 100-1000 katı kadar su, tuz çözeltisi ya da fizyolojik sıvıları absorplayabilirler.                      | 29 |
| <b>Şekil 3.9.</b> SEP'ler, yapılarına çok miktarda sıvı hapsedebilmeleri sayesinde günümüzde en çok hijyen ürünlerinde kullanılmaktadır.                                                                                            | 31 |
| <b>Şekil 3.10.</b> 2014 verilerine göre süper emici polimerlerin kullanım alanlarının küresel marketteki % dağılımları [112].                                                                                                       | 31 |
| <b>Şekil 3.11.</b> SEP ağının şematik gösterimi.                                                                                                                                                                                    | 32 |
| <b>Şekil 3.12.</b> SEP ağındaki (a) $\text{COO}^-$ ve (b) $\text{Na}^+$ iyonlarının polar su moleküllerini çekmesi ve bunun sonucunda gerçekleşen hidrasyonun ve (c) hidrojen bağı oluşumunun şematik gösterimi.                    | 32 |
| <b>Şekil 3.13.</b> Ağ yapısını oluşturan polimer zincirlerinin şişmeden önce ve şiştikten sonraki durumunun şematik gösterimi.                                                                                                      | 33 |
| <b>Şekil 3.14.</b> Osmotik basınç ve osmoz sürecinin şematik gösterimi.                                                                                                                                                             | 34 |
| <b>Şekil 3.15.</b> Polielektrolit hidrojellerin farklı teorilere göre şişme kapasitesinin ND'ne bağlı olarak değişimi.                                                                                                              | 36 |
| <b>Şekil 3.16.</b> SEP'lerin sentezinde en sık kullanılan monomerlerden bazıları; (a) akrilik asit, (b) sodyum akrilat, (c) akrilamid.                                                                                              | 37 |
| <b>Şekil 3.17.</b> SEP'lerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan bazı çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısı (a) N,N'-metilen bisakrilamid, (b) Etilenglikol dimetakrilat, (c) 1,1,1-trimetilolpropan triakrilat.                    | 40 |
| <b>Şekil 3.18.</b> SEP'lerin yüzey çapraz bağlanmasında sıklıkla kullanılan bazı çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısı; (a) monopropilen, glikol (b) etilen glikol diglisidil eter. ...                                             | 42 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.19.</b> Süper gözenekli bir P(AAm-co-AA) hidrojinin gözenek yapısını gösteren taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı [120].                                                                                                                                 | 43 |
| <b>Şekil 3.20.</b> Birinci, ikinci ve üçüncü nesil süper gözenekli hidrojinlerin tipik şişme ve mekanik özellikleri [121].                                                                                                                                             | 48 |
| <b>Şekil 4.1.</b> Ksantan Sakızının kimyasal yapısı [142].                                                                                                                                                                                                             | 52 |
| <b>Şekil 4.2.</b> Doğal, deasetile ve depirüvatize ksantan çözeltilerinin viskozite davranışları. Polimer derişimi (Cp)=2 g/L, Çözünme sıcaklığı (TD = 25 °C), Ölçüm sıcaklığı (TM = 25 °C), 1 g/L NaCl [157].                                                         | 56 |
| <b>Şekil 4.3.</b> Saf KS, saf galaktomannanlar ve bunların karışımlarından elde edilen çözeltilerinin dinamik viskozite davranışı [149].                                                                                                                               | 57 |
| <b>Şekil 4.4.</b> KS ve galaktomannanlar arasındaki etkileşim.                                                                                                                                                                                                         | 58 |
| <b>Şekil 5.1.</b> İyonlaştırıcı radyasyonun sentetik polimerler üzerindeki temel etkileri.                                                                                                                                                                             | 59 |
| <b>Şekil 5.2.</b> Yara örtü malzemesi olarak kullanılan doğal polimer esaslı ticari hidrojin örneği [171].                                                                                                                                                             | 61 |
| <b>Şekil 5.3.</b> SEP'ler hem toprağın uzun süre nemli kalmasını, hem de önemli iyonların yavaş yavaş salımını yaparak, tarım ürünlerinin kalitesini artırabilmektedir.                                                                                                | 64 |
| <b>Şekil 5.4.</b> Kitin ve Kitosanın kimyasal yapısı.                                                                                                                                                                                                                  | 66 |
| <b>Şekil 6.1.</b> Önerilen çapraz bağlanma mekanizması [184].                                                                                                                                                                                                          | 71 |
| <b>Şekil 7.1.</b> Çapraz bağlı bir polimer ağının temel ağ yağısı parametreleri.                                                                                                                                                                                       | 74 |
| <b>Şekil 7.2.</b> Çözücü varlığında hazırlanmış bir ağ yapısının deformasyonunun şematik olarak gösterimi.                                                                                                                                                             | 77 |
| <b>Şekil 7.3.</b> Malzemelerin reolojik özelliklerini inceleyen reometre cihazının malzemelerin sert, yumuşak ve viskoz özelliklerine göre farklı geometrilere dizayn edilen plaka tipleri.                                                                            | 82 |
| <b>Şekil 7.4.</b> Dinamik reolojik analizlerle kayıp tanjantın belirlenmesi [205].                                                                                                                                                                                     | 84 |
| <b>Şekil 7.5.</b> (a) Analizi yapılacak örnek için reometre düzeneğinin şematik gösterimi, (b) salınımlı germe deformasyonu uygulanan elastik katı, viskoz akışkan ve visko-elastik malzemenin gerilim tepkisi sonucu oluşan faz kaymalarının şematik gösterimi [206]. | 84 |
| <b>Şekil 7.6.</b> DVB'nin belirlenmesi için uygulanan deformasyon taraması testi [205].                                                                                                                                                                                | 86 |
| <b>Şekil 7.7.</b> Frekans taraması testleri sonucu malzemelerin yapılarına göre davranış biçimleri [209].                                                                                                                                                              | 87 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 8.1.</b> Bruker 400 MHz ultrashield model dijital FT-NMR spektrometresi (sol), Pelkin Elmer 100 model ATR-FTIR spektrometresi.....                                                                                                                                                                                                                                            | 89  |
| <b>Şekil 8.2.</b> Waters-Breeze Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 90  |
| <b>Şekil 8.3.</b> Thermo-Haake (MARS) reometre (üstte), hidrojenlerin reolojik analizleri için kullanılan paralel plaka düzeneği (altta).....                                                                                                                                                                                                                                          | 91  |
| <b>Şekil 8.4.</b> Hidrojellere mekanik test cihazıyla uygulanan tek yönlü sıkıştırma testleri. .                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 92  |
| <b>Şekil 9.1.</b> % 0.5 (w/v) Ksantan sakızı için NMR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 94  |
| <b>Şekil 9.2.</b> Işınlanmamış ve değişik ışınlama dozlarında ışınlanmış katı ksantan için $^1\text{H}$ -NMR spektrumları.....                                                                                                                                                                                                                                                         | 95  |
| <b>Şekil 9.3.</b> Işınlanmamış ksantan sakızı polimeri için FTIR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 96  |
| <b>Şekil 9.4.</b> 0,1 kGy/saat doz hızında 0-50 kGy doz değerlerinde ışınlanmış ksantan sakızı polimeri için FTIR spektrumları (a) $4000-600\text{ cm}^{-1}$ ve (b) $2000-600\text{ cm}^{-1}$ .....                                                                                                                                                                                    | 98  |
| <b>Şekil 9.5.</b> 3,3 kGy/saat doz hızında 0-50 kGy doz değerlerinde ışınlanmış ksantan sakızı polimeri için FTIR spektrumları (a) $4000-600\text{ cm}^{-1}$ ve (b) $2000-600\text{ cm}^{-1}$ .....                                                                                                                                                                                    | 99  |
| <b>Şekil 9.6.</b> 7,0 kGy/saat doz hızında 0-50 kGy doz değerlerinde ışınlanmış ksantan sakızı polimeri için FTIR spektrumları (a) $4000-600\text{ cm}^{-1}$ ve (b) $2000-600\text{ cm}^{-1}$ .....                                                                                                                                                                                    | 100 |
| <b>Şekil 9.7.</b> Mutlak molekül ağırlığı çalışmalarda kullanılan GPC-MALLS sistemi. (a) gaz giderici, (b) pompa, (c) ısı ayarlı fırına bağlı enjeksiyon vanası, (e) kırılma indisi detektörü (RI), (f) çok açılı lazer ışık saçılma fotometresi (MALLS).....                                                                                                                          | 105 |
| <b>Şekil 9.8.</b> GPC-MALLS sistemi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 105 |
| <b>Şekil 9.9.</b> $[\eta]$ değerinin hesaplanması için çizilen Kreamer-Huggins grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 109 |
| <b>Şekil 9.10.</b> Farklı ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımının şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 111 |
| <b>Şekil 9.11.</b> Derişimi 0,5 ve 1 mg/mL olan ışınlanmamış ksantan örneğinin $45^\circ\text{C}$ 'de elde edilen ve kromatogramlar ve molar kütle dağılımı profili. Kırmızı: 1 mg/mL, $45^\circ\text{C}$ ; Yeşil: 0,5 mg/mL-1. enjeksiyon, $45^\circ\text{C}$ ; Mavi: 0,5 mg/mL-2. enjeksiyon, $45^\circ\text{C}$ . ....                                                              | 116 |
| <b>Şekil 9.12.</b> Işınlanmamış ksantan örneğinin farklı sıcaklıklarda elde edilen kromatogramları ve molar kütle dağılımları. Kırmızı: 1 mg/mL, $45^\circ\text{C}$ ; Pembe: 1 mg/mL, $50^\circ\text{C}$ -1. enjeksiyon; Turkuaz: 1 mg/mL, $50^\circ\text{C}$ -2. enjeksiyon; Mavi: 1 mg/mL, $60^\circ\text{C}$ -1. enjeksiyon; Yeşil: 1 mg/mL, $60^\circ\text{C}$ -2. enjeksiyon..... | 116 |

|                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 9.13.</b> %4.0'lük çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın RI dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).                                            | 118 |
| <b>Şekil 9.14.</b> %4.0'lük çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).                                            | 118 |
| <b>Şekil 9.15.</b> %4'lük çözelti halinde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın ağırlıkça ortalama molekül kütlelerinin absorplanan dozla değişimi. (%4, Hareketli faz: 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C).                                       | 120 |
| <b>Şekil 9.16.</b> %2'lik çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'da KS'nın IR dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).   | 121 |
| <b>Şekil 9.17.</b> %2'lik çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'daki KS'nın IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ). | 121 |
| <b>Şekil 9.18.</b> %2'lik çözelti halinde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın ağırlıkça ortalama molekül kütlelerinin absorplanan dozla değişimi. (%2, Hareketli faz: 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C)                                        | 122 |
| <b>Şekil 9.19.</b> %1'lik çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın RI dedektöründen elde edilen kromatogramlar (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).                                               | 123 |
| <b>Şekil 9.20.</b> %1'lik çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).                                              | 123 |
| <b>Şekil 9.21.</b> %1'lik çözelti halinde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın ağırlıkça ortalama molekül kütlelerinin absorplanan dozla değişimi. (%1, Hareketli faz: 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C)                                        | 124 |
| <b>Şekil 9.22.</b> Işınlanan çözelti derişiminin ve absorplanan dozun molekül kütlelerine etkisi.                                                                                                                                                        | 125 |
| <b>Şekil 9.23.</b> 0.1 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın RI dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).                                                         | 127 |

|                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 9.24.</b> 0,1 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                                  | 127 |
| <b>Şekil 9.25.</b> 3,3 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin RI dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                                  | 128 |
| <b>Şekil 9.26.</b> 3,3 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                                  | 128 |
| <b>Şekil 9.27.</b> 7,0 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin RI dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                                  | 129 |
| <b>Şekil 9.28.</b> 7,0 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....                                  | 129 |
| <b>Şekil 9.29.</b> 7,0 kGy/sa doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin absorblanan dozla değişimi. (Hareketli faz: 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C)                           | 131 |
| <b>Şekil 9.30.</b> 3,3 kGy/sa doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin absorblanan dozla değişimi. (Hareketli faz: 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C)                           | 132 |
| <b>Şekil 9.31.</b> 0,1 kGy/sa doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin absorblanan dozla değişimi. (Hareketli faz: 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°) ..                         | 133 |
| <b>Şekil 9.32.</b> 0,1-3,3-7,0 kGy/sa doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin doz hızı ve absorblanan dozla değişimi. (Hareketli faz: 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C) ..... | 134 |
| <b>Şekil 9.33.</b> 0,1-3,3-7,0 kGy/sa doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin sayıca ortalama molekül ağırlığının doz hızı ve absorblanan dozla değişimi. (Hareketli faz: 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C) .....   | 134 |
| <b>Şekil 9.34.</b> Viskozitelerin belirlenmesinde kullanılan kalibre edilmiş Ubbelohde viskometresi (Cannon Ubbelohde Semi-Micro Calib 75). .....                                                                                     | 136 |
| <b>Şekil 9.35.</b> Ksantan örneklerinin 60 °C'de, 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisindeki (log [η]-log q <sub>MHS</sub> ) değerlerinin log M <sub>w</sub> 'nın fonksiyonu olarak değişimi.....                           | 136 |
| <b>Şekil 9.36.</b> KS'nin 60 °C'de, 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisindeki log [η]-log M <sub>v</sub> grafiği. ....                                                                                                     | 137 |
| <b>Şekil 9.37.</b> Kontrol ve farklı koşullarda ışınlanmış ksantan örneklerinin 60°C'de RI dedektörü ile elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,1 M 0,1 M NaCl çözeltisi). 138                                                 |     |
| <b>Şekil 9.38.</b> Kontrol ve farklı koşullarda ışınlanmış ksantan örneklerinin 60°C'de IS dedektörü ile elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,1 M 0,1 M NaCl çözeltisi). 138                                                 |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 9.39.</b> Katı halde 3,3 kGy/saat doz hızında ve sulu çözelti halinde farklı derişimlerde (%4-2-1) ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değerlerinin değişimi (Hareketli faz; 0,1M NaCl, 60°C). .....                      | 139 |
| <b>Şekil 9.40.</b> Ksantan sakızının 60°C'de, 0,1M NaCl çözeltisindeki (log [η]-log q <sub>MHS</sub> ) değerlerinin log M <sub>w</sub> 'nin fonksiyonu olarak değişimi. ....                                                                                                  | 140 |
| <b>Şekil 9.41.</b> Ksantan sakızının 60°C'de, 0,1M NaCl çözeltisindeki log [η] değerlerinin log M <sub>v</sub> 'nin fonksiyonu olarak değişimi. ....                                                                                                                          | 141 |
| <b>Şekil 9.42.</b> Kontrol ve farklı koşullarda ışınlanmış ksantan örneklerinin 60°C'de RI dedektörü ile elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,1 M 0,1 M NaNO <sub>3</sub> çözeltisi). .....                                                                          | 142 |
| <b>Şekil 9.43.</b> Kontrol ve farklı koşullarda ışınlanmış ksantan örneklerinin 60°C'de IS dedektörü ile elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,1 M 0,1 M NaNO <sub>3</sub> çözeltisi). .....                                                                          | 142 |
| <b>Şekil 9.44.</b> Katı halde 3,3 kGy/saat doz hızında ve sulu çözelti halinde farklı derişimlerde (%1, 2 ve 4 w/v) ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değerlerinin değişimi (Hareketli faz; 0,1M NaNO <sub>3</sub> , 60°C). .... | 143 |
| <b>Şekil 9.45.</b> Ksantan sakızının 60°C'de, 0,1M NaNO <sub>3</sub> çözeltisindeki log[η]-logq <sub>MHS</sub> değerlerinin log M <sub>w</sub> 'nin fonksiyonu olarak değişimi. ....                                                                                          | 144 |
| <b>Şekil 9.46.</b> Ksantan sakızının 60°C'de, 0,1M NaNO <sub>3</sub> çözeltisindeki log[η] değerlerinin log M <sub>v</sub> 'nin fonksiyonu olarak değişimi. ....                                                                                                              | 145 |
| <b>Şekil 9.47.</b> Işınlanmamış ve 0,1-3,3-7,0 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanmış ksantan'ın normalize edilmiş Büyüklükçe Ayırma Kromatogramları. ....                                                                                                          | 148 |
| <b>Şekil 9.48.</b> Pullulan standartları kullanılarak çizilen evrensel kalibrasyon eğrisi. ....                                                                                                                                                                               | 149 |
| <b>Şekil 9.49.</b> 0,1, 3,3, 7,0 kGy/sa doz hızlarında ışınlanmış ksantanın doza karşı sayıca ortalama molekül ağırlığı grafiği. ....                                                                                                                                         | 150 |
| <b>Şekil 9.50.</b> 0,1, 3,3, 7,0 kGy/saat doz hızlarında ışınlanmış ksantanın doza karşı ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı grafiği. ....                                                                                                                                    | 151 |
| <b>Şekil 9.51.</b> 0,1, 3,3, 7,0 kGy/saat doz hızlarında ışınlanmış Ksantanın doza karşı ....                                                                                                                                                                                 | 153 |
| <b>Şekil 9.52.</b> 0,1 kGy/sa. doz hızında, % 0,5 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları. ....                                                                                                                      | 155 |

|                                                                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 9.53.</b> 0,1 kGy/sa. doz hızında ve % 1,0 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları. ....                                                                | 156 |
| <b>Şekil 9.54.</b> 0,1 kGy/sa. doz hızında ve % 2,0 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları. ....                                                                | 156 |
| <b>Şekil 9.55.</b> 0,1 kGy/sa. doz hızında ve % 4,0 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları. ....                                                                | 157 |
| <b>Şekil 9.56.</b> 7,0 kGy/sa. doz hızında ve % 0,5 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları. ....                                                                | 157 |
| <b>Şekil 9.57.</b> 7,0 kGy/sa. doz hızında ve % 1,0 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları. ....                                                                | 158 |
| <b>Şekil 9.58.</b> 7,0 kGy/sa. doz hızında ve % 2,0 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları. ....                                                                | 158 |
| <b>Şekil 9.59.</b> 7,0 kGy/sa. doz hızında ve % 4,0 çözelti derişiminde çözelti ortamında ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları. ....                                              | 159 |
| <b>Şekil 9.60.</b> %(0,5, 1,0, 2,0 ve 4,0)'lük sulu çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış ve ışınlanmamış ksantan sakızı örneklerine ait doza karşı $M_w$ grafiğı. ....                                     | 160 |
| <b>Şekil 9.61.</b> %(0,5, 1,0, 2,0 ve 4,0)'lük sulu çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış ve ışınlanmamış ksantan sakızı örneklerine ait doza karşı $M_n$ grafiğı.....                                      | 161 |
| <b>Şekil 9.62.</b> %0,5 (w/v) derişimindeki ksantan örneklerinin 3,3 kGy/saat doz hızında 2,5-5-10-20-30-50 kGy dozlarında ışınlaması sonucu elde edilen kromatogramlar ve kromatogramların $M_p$ (g/mol) değerleri. .... | 163 |
| <b>Şekil 9.63.</b> %4 (w/v) derişimindeki ksantan örneklerinin 3,3 kGy/saat doz hızında 2,5-5-10-20-30-50 kGy dozlarında ışınlaması sonucu elde edilen kromatogramlar ve kromatogramların $M_p$ (g/mol) değerleri. ....   | 164 |
| <b>Şekil 9.64.</b> % (0,5, 1,0, 2,0 ve 4,0)'lük sulu çözelti halinde ve 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış ksantana ait doza karşı $1/M_w - 1/M_{w_0}$ grafiğı.....                                                      | 166 |
| <b>Şekil 9.65.</b> %(0,5, 1,0, 2,0 ve 4,0)'lük sulu çözelti halinde ve 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış ksantana ait doza karşı $1/M_n - 1/M_{n_0}$ grafiğı.....                                                       | 167 |
| <b>Şekil 9.66.</b> Sulu çözelti halinde farklı derişimlerde ve doz hızlarında ışınlanmış KS polimerine ait zincir kesilme veriminin derişimle ve doz hızıyla değışimi. ....                                               | 168 |

|                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 9.67.</b> Sulu çözelti halinde farklı derişimlerde ve doz hızlarında ışınlanmış ksantan sakızı polimerine ait bozunma hız sabitinin derişimle ve doz hızıyla değişimi. ....        | 168 |
| <b>Şekil 9.68.</b> %1-4'lük (w/v) ksantan sakızı çözeltilerinin depo modülü ve kayıp modülünün 1,0 rad/sn'lik sabit dönme frekansında gerinim genliğine göre değişimi. ....                 | 170 |
| <b>Şekil 9.69.</b> %1'lik ksantan sakızı çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) akış eğrileri. ....                                                                 | 173 |
| <b>Şekil 9.70.</b> %1'lik KS çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki frekans taraması testleri. ....                                                                                            | 173 |
| <b>Şekil 9.71.</b> %0,1-4' lük ksantan sakızı çözeltilerinin kayma hızı ile viskozite ve kayma geriliminin değişimi. ....                                                                   | 175 |
| <b>Şekil 9.72.</b> KS çözeltileri için kritik derişim. ....                                                                                                                                 | 175 |
| <b>Şekil 9.73.</b> Newtonsal akışkanların akış eğrileri. (a) Kayma gerilimine karşı kayma hızı, (b) Viskoziteye karşı kayma hızı. ....                                                      | 176 |
| <b>Şekil 9.74.</b> Newtonsal olmayan bir akışkanın viskozitesi [248].....                                                                                                                   | 177 |
| <b>Şekil 9.75.</b> 0,1 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan sakızı için ışınlama dozunun viskoziteye etkisi. ....                                                                         | 178 |
| <b>Şekil 9.76.</b> 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan sakızı için ışınlama dozunun viskoziteye etkisi. ....                                                                         | 179 |
| <b>Şekil 9.77.</b> 7,0 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan sakızı için ışınlama dozunun viskoziteye etkisi. ....                                                                         | 179 |
| <b>Şekil 9.78.</b> 2,5 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi. ....                                                                                         | 182 |
| <b>Şekil 9.79.</b> 5 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi. .                                                                                              | 182 |
| <b>Şekil 9.80.</b> 10 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi.                                                                                               | 183 |
| <b>Şekil 9.81.</b> 20 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi.                                                                                               | 183 |
| <b>Şekil 9.82.</b> 30 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi.                                                                                               | 184 |
| <b>Şekil 9.83.</b> 50 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi.                                                                                               | 184 |
| <b>Şekil 9.84.</b> 0,1 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanmış ksantan sakızı örnekleri için 1 rad/sn'lik sabit frekansta depo modülünün doza ve deformasyona bağlı değişimi. .... | 186 |

|                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 9.85.</b> 0,1 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanmış ksantan sakızı örnekleri için %0,1'lik sabit deformasyon oranında $G'$ ve $G''$ 'nin doza ve frekansa bağlı değişimi.         | 186 |
| <b>Şekil 9.86.</b> 7,0 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanmış ksantan sakızı örnekleri için %0,1'lik sabit deformasyon oranında $G'$ ve $G''$ 'nin doza ve frekansa bağlı değişimi.         | 187 |
| <b>Şekil 10.1.</b> KS polimerinin hamur kıvamındaki çok derişik çözeltilerinin hazırlanması.                                                                                                          | 188 |
| <b>Şekil 10.2.</b> Hamur kıvamında hazırlanan ksantan sakızı polimerinin ışınlanmak üzere şırıngaya yerleştirilmesi.                                                                                  | 189 |
| <b>Şekil 10.3.</b> Işınlama sonrasında elde edilen jellerin enjektörden çıkarıldıktan sonraki görüntüleri.                                                                                            | 189 |
| <b>Şekil 10.4.</b> Hamur kıvamında hazırlanan ksantan sakızı polimerinin ışındıktan sonra kurutulmak üzere hazırlanması.                                                                              | 189 |
| <b>Şekil 10.5.</b> Asetilen varlığında ışınlanan KS polimerinin farklı kayma hızlarında viskozitesinin dozla değişimi.                                                                                | 193 |
| <b>Şekil 10.6.</b> Asetilen ortamında farklı dozlarda ışınlanan örneklerin Z-ortalama büyüklüklerinin absorplanan dozla değişimi.                                                                     | 194 |
| <b>Şekil 10.7.</b> 7,0 kGy/sa doz hızında ışınlanarak hazırlanan KS/AACNa hidrojjellerinin ışınlama sonrası ilk hallerinin (sol ve orta) ve silindir şeklinde dilimlenmiş hallerinin (sağ) görüntüsü. | 197 |
| <b>Şekil 10.8.</b> Hazırlanan ksantan sakızı/AACNa jellerinden en yüksek şişme kapasitesine sahip jelin kuru haldeki (sağ) ve denge şişme seviyesine ulaşmış haldeki (sol) görüntüsü.                 | 198 |
| <b>Şekil 10.9.</b> KS/AACNa hidrojjellerinin genel kümülatif ve diferansiyel boy dağılım eğrisi.                                                                                                      | 201 |
| <b>Şekil 10.10.</b> Ticari SEP örneğine ait kümülatif ve diferansiyel boy dağılım eğrisi.                                                                                                             | 201 |
| <b>Şekil 10.11.</b> %89,7 AACNa-%8,5 XG-%1,80 ÇB içeren, 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 25°C'de saf sudaki şişme kinetiği.                                                          | 202 |
| <b>Şekil 10.12.</b> %89,7 AACNa-%8,5 XG-%1,80 ÇB içeren, 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltilisindeki şişme kinetiği.                           | 202 |

|                                                                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 10.13.</b> %82,6 AAcNa-%15,7 XG-%1,65 ÇB içeren ve 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 25°C'de saf sudaki şişme kinetiği. ....                                                                           | 203 |
| <b>Şekil 10.14.</b> %82,6 AAcNa-%15,7 XG-%1,65 ÇB içeren, 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrardaki şişme kinetiği. ....                                                           | 203 |
| <b>Şekil 10.15.</b> %71,4 AAcNa-%27,2 XG-%1,40 ÇB ve 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 25°C'de saf sudaki % şişme kinetiği. ....                                                                                | 204 |
| <b>Şekil 10.16.</b> %71,4 AAcNa-%27,2 XG-%1,40 ÇB ve 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki % şişme kinetiği. ...                                                    | 204 |
| <b>Şekil 10.17.</b> Yukarıdan aşağıya doğru, saf P(AAcNa) ve ticari SEP'e ait FT-IR spektrumları. ....                                                                                                                         | 206 |
| <b>Şekil 10.18.</b> %71,4 AAcNa-%27,2 KS-%1,40 ÇB içeren hidrojjellerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....                                                               | 206 |
| <b>Şekil 10.19.</b> %82,6 AAcNa-%15,7 KS -%1,65 ÇB içeren hidrojjellerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....                                                              | 207 |
| <b>Şekil 10.20.</b> %89,7 AAcNa-%8,5 KS -%1,80 ÇB içeren hidrojjellerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....                                                               | 207 |
| <b>Şekil 10.21.</b> %71,4 AAcNa-%27,2 KS -%1,40 ÇB içeren hidrojjellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....                         | 208 |
| <b>Şekil 10.22.</b> %82,6 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojjellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....                         | 208 |
| <b>Şekil 10.23.</b> %89,7 AAcNa-%8,5 KS-%1,80 ÇB içeren hidrojjellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....                           | 209 |
| <b>Şekil 10.24.</b> Saf P(AAcNa), saf ksantan ve en düşük çapraz bağlayıcı oranına sahip, 1 ve 2 kGy'lik dozda ışınlama sonucu elde edilen hidrojjellerin (%83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB-1 ve 2 kGy) FTIR spektrumları. .... | 211 |
| <b>Şekil 10.25.</b> %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojjellerin 25°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri. ....                                                                                 | 214 |

|                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 10.26.</b> %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri.....                          | 214 |
| <b>Şekil 10.27.</b> %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojellerin 25°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri.....                          | 215 |
| <b>Şekil 10.28.</b> %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri.....                          | 215 |
| <b>Şekil 10.29.</b> %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojellerin 25°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri. ....                         | 216 |
| <b>Şekil 10.30.</b> %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme kinetikler. ....                       | 216 |
| <b>Şekil 10.31.</b> %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....     | 218 |
| <b>Şekil 10.32.</b> %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin suni idrar maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....     | 219 |
| <b>Şekil 10.33.</b> %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....     | 219 |
| <b>Şekil 10.34.</b> %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojellerin suni idrardaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. .... | 220 |
| <b>Şekil 10.35.</b> %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....     | 220 |
| <b>Şekil 10.36.</b> %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojellerin suni idrardaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. .... | 221 |
| <b>Şekil 10.37.</b> Yük altında emicilik (YAE) düzeneği.....                                                                                                          | 222 |
| <b>Şekil 10.38.</b> %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin 25 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lik yük altında elde edilen şişme eğrileri. ....     | 222 |
| <b>Şekil 10.39.</b> %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin 37 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lik yük altında elde edilen şişme eğrileri. ....     | 223 |
| <b>Şekil 10.40.</b> %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojellerin 25 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lik yük altında elde edilen şişme eğrileri. ....     | 223 |
| <b>Şekil 10.41.</b> %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojellerin 37 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lik yük altında elde edilen şişme eğrileri. ....     | 224 |

|                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 10.42.</b> %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojenlerin 25 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lık yük altında elde edilen şişme eğrileri. ....                                                                               | 224 |
| <b>Şekil 10.43.</b> %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojenlerin 37 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lık yük altında elde edilen şişme eğrileri. ....                                                                               | 225 |
| <b>Şekil 10.44.</b> 1 kGy'lik dozda ışınlanan ve %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojenlerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....     | 225 |
| <b>Şekil 10.45.</b> 2 kGy'lik dozda ışınlanan ve %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojenlerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....     | 226 |
| <b>Şekil 10.46.</b> 1 kGy'lik dozda ışınlanan ve %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojenlerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. .... | 226 |
| <b>Şekil 10.47.</b> 2 kGy'lik dozda ışınlanan ve %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojenlerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. .... | 227 |
| <b>Şekil 10.48.</b> 1 kGy'lik dozda ışınlanan ve %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojenlerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....     | 227 |
| <b>Şekil 10.49.</b> 2 kGy'lik dozda ışınlanan ve %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojenlerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....     | 228 |
| <b>Şekil 10.50.</b> 1 kGy'lik dozda ışınlanan ve %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojenlerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. .... | 228 |
| <b>Şekil 10.51.</b> 2 kGy'lik dozda ışınlanan ve %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojenlerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. .... | 229 |
| <b>Şekil 10.52.</b> 1 kGy'lik dozda ışınlanan ve %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojenlerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....     | 229 |

|                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 10.53.</b> 2 kGy'lik dozda ışınlanan ve %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojenlerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. ....     | 230 |
| <b>Şekil 10.54.</b> 1 kGy'lik dozda ışınlanan ve %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojenlerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. .... | 230 |
| <b>Şekil 10.55.</b> 2 kGy'lik dozda ışınlanan ve %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojenlerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması. .... | 231 |
| <b>Şekil 10.56.</b> 0,022 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy dozlarda ışınlanarak elde edilen hidrojenlerin sıkıştırma testleri sonu elde edilen kuvvet-deformasyon eğrileri. ....                                                                | 234 |
| <b>Şekil 10.57.</b> 0,022 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy dozlarda ışınlanarak elde edilen hidrojenlerin sıkıştırma testleri sonu elde edilen kuvvette karşı $-(\alpha - \alpha^2)$ eğrileri. ....                                             | 234 |
| <b>Şekil 10.58.</b> 0,022 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy'lik dozlarda ışınlanarak hazırlanan jellerin G' değerlerinin gerilim genliği ile değişimi. ....                                                                                      | 240 |
| <b>Şekil 10.59.</b> %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB bileşimine sahip ve 1 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojenin G', G'' ve $\ln^*I$ değerinin salınım frekansı ile değişimi. ....                                                        | 241 |
| <b>Şekil 10.60.</b> 1 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojenlerin G' ve G'' değerinin salınım frekansı ile değişimi. ....                                                                                                                   | 242 |
| <b>Şekil 10.61.</b> 2 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojenlerin G' ve G'' değerinin salınım frekansı ile değişimi. ....                                                                                                                   | 242 |
| <b>Şekil 10.62.</b> 0,022 kGy doz hızında, 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojenlerin G' değerlerinin salınım frekansı ile değişimi. ....                                                                                           | 244 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|              |                                                              |
|--------------|--------------------------------------------------------------|
| $\xi$        | Göz boyutu                                                   |
| $\ell$       | Karbon-karbon bağ uzunluğu                                   |
| $\eta_{sp}$  | Spesifik viskozite                                           |
| $\eta_{red}$ | İndirgenmiş viskozite                                        |
| $\gamma$     | Açısal salınım frekansı                                      |
| $\delta$     | Faz açısı                                                    |
| $\omega$     | Frekans                                                      |
| $v_{2m}$     | Jelin elastik ölçümlerinin yapıldığı andaki hacim fraksiyonu |
| $v_{2r}$     | Jelin hazırlandığı andaki hacim fraksiyonu                   |
| $v_e$        | Çapraz bağ yoğunluğu                                         |
| $\gamma_o$   | Germe şiddeti (gerinim genliği)                              |
| $[\eta]$     | Limit viskozite sayısı (intrinsic viscosity)                 |
| $\mu L$      | Mikro litre                                                  |
| $^{60}Co$    | Kobalt 60                                                    |
| $C_n$        | Karakteristik oran parametresi                               |
| $M_c$        | Çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı                |
| $M_n$        | Sayıca ortalama molekül ağırlığı                             |
| $M_v$        | Viskozite ortalama molekül ağırlığı                          |
| $M_w$        | Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı                          |
| $M_z$        | Difüzyon ortalama molekül ağırlığı                           |

|                      |                                                        |
|----------------------|--------------------------------------------------------|
| $G$                  | Elastik modülüs                                        |
| $G^*$                | Kompleks modülüs                                       |
| $G'$                 | Kayma elastik modülüs (depo modülüs)                   |
| $G''$                | Kayma viskoz modülüs (kayıp modülüs)                   |
| $G_M$                | Mekanik testler ile hesaplanan elastik modülüs değeri  |
| $G_R$                | Reolojik testler ile hesaplanan elastik modülüs değeri |
| $ \eta^* $           | Kompleks viskozite                                     |
| $k$                  | Bozunma hız sabiti                                     |
| $q_{MHS}$            | Polidispersite düzeltme faktörü                        |
| $R$                  | İdeal gaz sabiti                                       |
| $T$                  | Mutlak sıcaklık                                        |
| $\tan\delta(\omega)$ | Kayıp tanjant                                          |
| $T_m$                | Karakteristik erime sıcaklığı                          |
| $V$                  | Jelin elastik ölçümlerinin yapıldığı andaki hacmi      |
| $V_d$                | Jelin kuru hacmi                                       |
| $V_o$                | Jelin hazırlandığı andaki hacmi                        |
| $\gamma$             | Gama                                                   |
| $\Delta G_{elastik}$ | Elastik serbest enerjisi                               |
| $\Delta G_{mix}$     | Karışımın serbest enerjisi                             |
| $\Delta G_{sistem}$  | Sitemin serbest enerjisi                               |
| $\eta_r$             | Bağıl viskozite                                        |
| $dn/dc$              | Kırılma indisi artışı                                  |
| $\rho$               | Yoğunluk                                               |
| $\tau$               | Kayma gerilimi                                         |

## Kısaltmalar

|                  |                                             |
|------------------|---------------------------------------------|
| AAC              | Akrilik Asit                                |
| AAcNa            | Akrilik asit sodyum tuzu                    |
| AAcNa/KS         | Akrilik asit sodyum tuzu/Ksantan sakızı     |
| AKÇS             | Aşağı Kritik Çözünme Sıcaklığı              |
| ATR-FTIR         | Azaltılmış Toplam Yansıma-FTIR              |
| BAK              | Büyükölçek Ayırma Kromatografisi            |
| ÇALIS            | Çok Açılı Lazer Işık Saçılması              |
| CMC              | Karboksi Metil Selüloz                      |
| CMS              | Karboksimetil nişasta                       |
| COO <sup>-</sup> | Karboksilat Anyonu                          |
| ÇB               | Çapraz bağlayıcı                            |
| DSC              | Diferansiyel Taramalı Kalorimetri           |
| DVB              | Doğrusal visko-elastik bölge                |
| eV               | Elektron volt                               |
| FT-IR            | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| GG               | Guar Sakızı                                 |
| G <sub>(S)</sub> | Zincir kesilme verimi                       |
| HEMA             | Hidroksietil Metakrilat                     |
| Hz               | Hertz                                       |
| IAEA             | Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı           |
| IPN              | İç İç Geçmiş Ağ                             |
| IS               | Işık saçılması                              |
| JAERI            | Japonya Atom Enerjisi Araştırma Enstitüsü   |

|         |                                        |
|---------|----------------------------------------|
| kGy     | Kilogray                               |
| kN      | Kilo Newton                            |
| KS      | Ksantan Sakızı                         |
| LBG     | Keçiboynuzu Çekirdeği Sakızı           |
| LS      | Işık saçılması                         |
| MeV     | Megaelektron volt                      |
| MHS     | Mark-Houwink-Sakurada                  |
| ND      | Nötralizasyon Derecesi                 |
| NMBA    | N,N'-metilen bisakrilamid              |
| NMR     | Nükleer Manyetik Rezonans              |
| PAA     | Poli(Akrilik Asit)                     |
| PAACNa  | Sodyum poliakrilat                     |
| PAAm    | Poliakrilamid                          |
| PDEAEM  | Poli(N, N'-Dietilaminoetil Metakrilat) |
| PEG     | Poli (Etilen Glikol)                   |
| PEO     | Poli(etilen oksit)                     |
| PHEMA   | Poli(hidroksietil metakrilat)          |
| PMMA    | Polimetilmetakrilat                    |
| PNIPAAm | Poli(N-izopropilakrilamid)             |
| PPO     | Poli(Propilen Oksit)                   |
| Psi     | Pounds per square inch                 |
| PVA     | Poli(vinil alkol)                      |
| PVP     | Polivinilpirolidon                     |
| rad     | Radyan                                 |

|          |                                             |
|----------|---------------------------------------------|
| Rg       | Jirasyon yarıçapı                           |
| RI       | Kırılma indisi                              |
| SD       | Süstitüsyon (Yer Değırtirme) Derecesine     |
| Semi-IPN | Yarı-İç İçe Geçmiş Ağ                       |
| SEP      | Süper Emici Polimer                         |
| SGH      | Süper Gözenekli Hidrojeller                 |
| SGHH     | Süper Gözenekli Hidrojel Hibritler          |
| SGHK     | Süper Gözenekli Hidrojel Kompozitler        |
| TÜBİTAK  | Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu |
| UV       | Ultraviyole                                 |
| XRD      | X-ışını kırınımı                            |
| XG       | Xanthan gum                                 |
| YAE      | Yük altındaki emicilik                      |
| YKÇS     | Yukarı Kritik Çözünme Sıcaklığı             |

## 1. GİRİŞ

Bünyelerinde barındırdıkları çok miktarda hidroksil-karboksil grupları gibi hidrofilik yapılar ve düşük çapraz bağ yoğunlukları sayesinde kendi kuru ağırlıklarının 100-1000 katı kadar su, tuz çözeltisi ya da fizyolojik sıvıları absorplayabilen ağ benzeri çapraz bağlanmış özel polimerik yapılar olan Süper Emici Hidrojeller ya da Polimerler (SEP), günümüzde fiyat-performans oranının en iyi olduğu kabul görmüş, genellikle NaOH ile kısmen nötralize edilmiş akrilik asit, akrilik asit / akrilamid ve aşılanmış nişasta-akrilik asit / akril amit vb. kopolimerleri kullanılarak, yığın polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu/çapraz bağlanma, süspansiyon polimerizasyonu vb. yöntemlerle üretilmektedir. Gitgide artan çevre kirliliği sorunları ve bilim insanlarının bu konudaki hassasiyeti, araştırmacıları maliyeti yüksek, parçalanabilirliği zor, doğa ve çevre için tehdit unsuru olan bu petrol esaslı polimerler yerine, SEP'leri daha düşük maliyetli ve biyo-parçalanabilir malzemelerle tasarlama konusunda yoğun araştırma yapmaya yöneltmiştir. Son yıllarda, düşük maliyetli, doğada bol bulunan, yenilenebilir ve biyo-parçalanabilir olmaları nedeniyle polisakkaritler (kitosan, nişasta, keçiyoynuzu çekirdeği sakızı, vb. ) yeni nesil SEP'lerin tasarlanmasında önemli ölçüde dikkat çeken malzemeler olmaya başlamıştır. Bunun yanı sıra, SEP'lerin sentezlenmesi amacıyla kullanılan geleneksel yöntemler yerine araştırmacılar yine daha temiz yöntem arayışları ve eğilimleri nedeniyle, başlatıcı vb. toksik maddelerin kullanılmasına gerek duyulmayan ve ekstra saflaştırma adımları gerektirmeyen gama ışınları ve elektron demetleri gibi yüksek enerjili iyonlaştırıcı radyasyonlarla hidrojel ve SEP sentezlenmesi çalışmalarına yoğunlaşmışlardır. Tüm bu sebeplerden dolayı, bu tez çalışmamızdaki temel amaç SEP'leri, doğal polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlanmasına olanak sağlayan ve ayrıntılı bir şekilde açıklanacak olan çeşitli yöntemleri deneyerek, tamamen doğal polimer esaslı veya doğal polimer/sentetik polimer hibritleri şeklinde sentezlemektir. Tez çalışması kapsamında kullanılması planlanan doğal polimer, E 415 olarak da bilinen, en çok gıda endüstrisinde, sabitleyici ve kıvam arttırıcı katkı maddesi olarak kullanılır Ksantan sakızı (KS) olmuştur. Doğal polimer olarak KS'nin seçilmesindeki en önemli faktör, KS'nin bu güne kadar çalışılan diğer doğal polimerlere göre yaklaşık on kat daha yüksek molekül kütlesine sahip olmasıdır. Bu özelliği sayesinde daha yüksek jelleşme eğilimine ve doğal polimer esaslı hidrojellerin en büyük handikabı olan düşük mekanik dayanımının önüne geçileceği ve daha üstün mekanik özelliklere

sahip hidrojeller sentezlenebileceğinin düşünülmesidir. Bunun yanı sıra, 1945-2012 yılları arasında Science Citation Index gibi indeksli dergilerde yayınlanmış makaleler ve patentler incelendiğinde, gıda endüstrisi, kozmetik, vb. pek çok alanda yaygın olarak kullanılan Ksantan polimerinin farklı koşullarda iyonlaştırıcı radyasyonla etkileşiminin incelenmesi ve iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak hidrojel sistemlerinin hazırlanması konusunda detaylı olarak incelenmiş bir çalışmanın olmamasıdır. Dolayısıyla bu tez çalışmasıyla literatürdeki önemli bir boşluğun doldurulması amaçlanmıştır. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen bir diğer önemli katkı ise, yine literatürde olmayan, KS'nin çeşitli çözücü sistemlerindeki Mark-Houwink sabitlerinin belirlenmesi olmuştur.

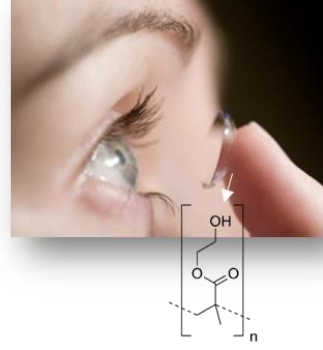
Tüm bu bilgiler ve hedefler doğrultusunda, tez çalışması kapsamında öncelikli olarak iyonlaştırıcı radyasyonun çeşitli derişimlerdeki sulu çözelti halindeki ve katı haldeki KS'na etkileri incelenmiştir. Radyasyonun KS üzerindeki etkisi Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) gibi spektroskopik; Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) gibi kromatografik yöntemlerle ve reolojik analizlerle karakterize edilmiştir. Bu şekilde farklı molekül ağırlıklı fraksiyonlarına ayrılan KS'nin çeşitli çözücü sistemlerindeki Mark-Houwink sabitleri hesaplanmıştır. KS esaslı hidrojellerin sentezlenmesi amacıyla doğal polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlanarak hidrojellerinin elde edilmesini sağlayan hamur kıvamı koşullarında, hassaslaştırıcı varlığında ( $CCl_4$ ), bir alkil gazı (asetilen) varlığında ve sentetik/doğal polimer hibritleri ile hidrojellerinin elde edilmesine çalışılmıştır. Sentezlenen hidrojellerin bir SEP olarak kullanılıp kullanılamayacağını anlamak amacıyla yük altındaki emicilikleri incelenmiş ve ağ yapısı özellikleri mekanik ve reolojik analizlerle hesaplanan temel ağ yapısı parametreleri (çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı, çapraz bağ yoğunluğu ve gözenek büyüklüğü) ile karakterize edilmiştir.

## 2. HİDROJELLER

### 2.1. Hidrojellerin Gelişim Süreci

Hidrojeller, su veya biyolojik sıvıları kendi kuru ağırlıklarının hatta yüzlerce katı kadarını absorplayabilen hidrofilik yapıdaki polimer ağlarıdır. Oluşum şekillerine göre fiziksel/tersinir veya kimyasal/kalıcı jeller olarak adlandırılırlar. Fiziksel jeller genellikle iyonik kuvvetler, hidrojen bağı veya hidrofobik kuvvetler gibi zayıf ikincil kuvvetler sonucu veya moleküllerin birbirlerine takılmaları sonucu oluşan zayıf yapılardır ve genellikle homojen değildirler. Moleküllerin birbirlerine yoğun olarak takıldığı ya da hidrofobik veya iyonik etkileşimlerin yoğun olduğu bölgeler homojen olmayan kısımların oluşmasına neden olur [1, 2]. Kimyasal jeller ise polimer ağını meydana getiren ağların kovalent bağlarla oluşması sonucu elde edilir. Bunlar hidrofilik polimerlerin çapraz bağlanması veya hidrofobik yapıdaki polimerlere hidrofilik özellik kazandırıldıktan sonra çapraz bağdanmalarıyla elde edilebilirler.

Modern anlamdaki hidrojel araştırmaları ilk kez 1960 yılında Otto Wichterle ve Drahoslav Lim tarafından gerçekleştirilen Poli(hidroksietil metakrilat) (PHEMA) senteziyle başlamıştır ve sentezlenen hidrojeller kontakt lens yapımında oksijen geçirmeyen polimetilmetakrilat (PMMA) yerine kullanılmaya başlanmıştır [3] (Şekil 2.1). 1980'de Lim ve Sun'ın başarılı bir şekilde kalsiyum aljinat mikro kapsüllerini sentezlemeleri [4] ve daha sonra Yannas ve grubunun kollajen, köpek balığı kıkırdağı gibi doğal polimerleri de hidrojel sentezinde başarılı bir şekilde kullanmalarıyla [5] o zamandan itibaren, hem sentetik hem de doğal polimer esaslı hidrojellerin sentez ve uygulamalarında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir [6-8]. Ve günümüzde hidrojeller yumuşak ve elastik olmaları, biyo-uyumlu ve biyo-bozunur yapıda olmaları, vücut sıvıları ve ilaç moleküllerine karşı geçirgen olmaları gibi pek çok avantajları sebebiyle kontrollü ilaç salım sistemlerinden yapay kas dokusuna kadar çok çeşitli alanlarda kullanılabilmektedir.



**Şekil 2.1.** Prof. Wichterle (1913-1998) (solda), kendisinin geliştirmiş olduğu yumuşak kontakt lens üretiminde kullanılan santrifüjlü dökme aparatı (ortada), PHEMA esaslı kontakt lens (sağda).

## 2.2. Hidrojel Ağları

Hidrojelleri sentezleme ya da hazırlama metotlarına göre ve farklı esaslara göre pek çok sınıfa ayırmak mümkündür. Aşağıda bunlar kısaca özetlenmiştir;

(1) *Hidrojin elde edildiği polimerin kaynağına göre [9];*

- (a) Sentetik esaslı hidrojeller
- (b) Doğal polimer esaslı hidrojeller
- (c) Hibrit (sentetik ve doğal polimer karışımlarından oluşan) hidrojeller

(2) *Ağ yapısının elektrik yüklerine göre [10];*

- (a) Nötral hidrojeller
- (b) İyonik hidrojeller (katyonik ve anyonik)
- (c) Amfoterik elektrolit (hem asidik hem de bazik gruplar içeren)
- (d) Zwitter iyonik (her yapısal tekrarlayan biriminde hem anyonik hem de katyonik gruplar içeren)

(3) *Konfigürasyonlarına göre;*

- (a) Amorf hidrojeller
- (b) Yarı-kristalin hidrojeller
- (c) Kristalin hidrojeller

(4) *Fiziksel özelliklerine göre;*

- (a) Matris hidrojeller
- (b) Film hidrojeller

- (c) Mikro küre hidrojel
- (d) Mikro ve makro gözenekli hidrojel
- (e) Homojen, yani optikçe transparan hidrojel

(5) *Çapraz bağlanma şekline göre [11];*

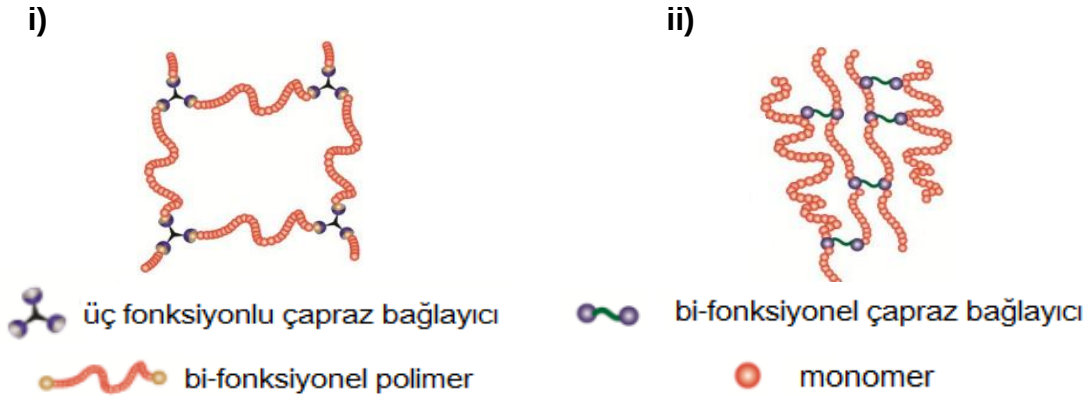
- (a) Kimyasal hidrojel (kalıcı/kovalent bağlanma noktalarına sahip ağlar)
- (b) Fiziksel hidrojel (polimer zincirlerinin birbirlerine takılması sonucu oluşan veya iyonik etkileşimler, hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimler sonucu oluşan zayıf bağlanma noktaları)

(6) *Mekanik ve yapısal özelliklerine göre [12];*

- (a) Affine ağ yapısı (Zincir bağlanma noktalarının ağ yapısı içinde gömülü olduğu ve hareketlerinin zincir takılmaları sebebiyle kısıtlı olduğu ağ yapısı modeli)
- (b) Phantom ağ yapısı (Zincir bağlanma noktalarının hareketli olduğu ve zincirlerin birbirlerine serbest hareket etme olanağı verdiği ağ yapısı modeli)

(7) *Polimer bileşimine göre;*

- (a) Tek bir monomerik veya polimerik birimden oluşan homopolimerik hidrojel [13], (Şekil 2.2)

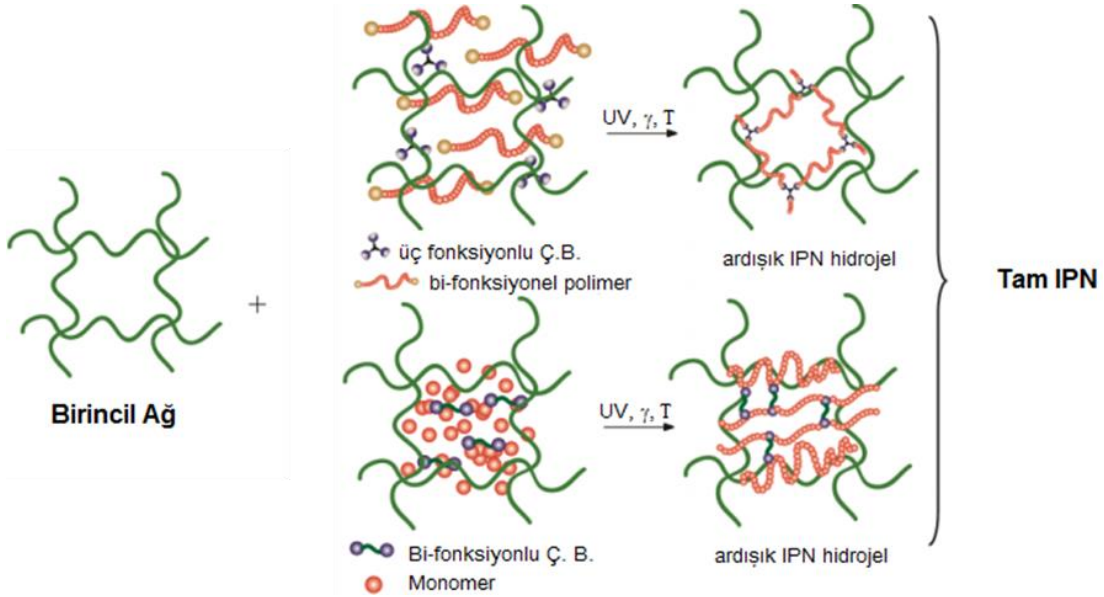


**Şekil 2.2.** Üç fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı ve bi-fonksiyonel polimerden oluşan (i) ve bi-fonksiyonel bir çapraz bağlayıcı ve monomerin oluşturduğu (ii) homopolimerik hidrojin şematik gösterimi.

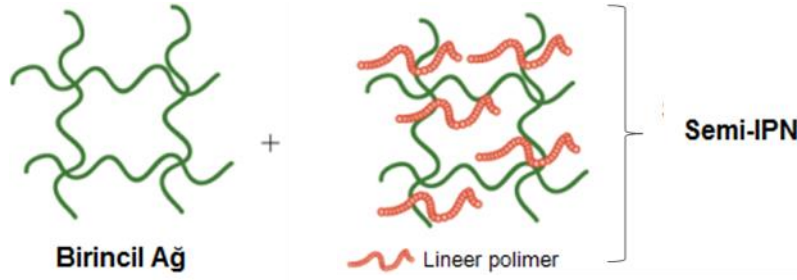
- (b) En az bir hidrofilik bileşenin olduğu iki veya daha fazla monomer türünün polimer ağı boyunca rastgele, blok veya ardışık olarak dizilmesiyle oluşan kopolimerik hidrojel [14]

(c) En önemli hidrojel sınıfı olarak tanımlayabileceğimiz iki bağımsız çapraz bağlı sentetik ve/veya doğal polimer bileşeninden oluşan iç içe geçmiş polimerik hidrojeller (IPN). IPN hidrojeller veya çift ağlar, birbirleri arasında kovalent bağ olmayan fiziksel olarak birbirleri içine girmiş ağlardan oluşur [15]. Bu yapılar aslında hidrojellerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla uygulanan bir hidrojel sentez yöntemidir [16-18]. IPN'leri de iki sınıfa ayırmak mümkündür; sentezlenme şekillerine göre simultane (eş zamanlı) IPN veya ardışık IPN (seq-IPN) veya yapısal özelliklerine göre tam IPN [19] ve yarı IPN (semi-IPN) [20]. Eş zamanlı IPN, ağ yapılarının tek bir sistem içerisinde birbirlerinden bağımsız olarak hazırlanmasıyla meydana gelir [21]. Ardışık IPN, ilk ağ yapısı oluştuktan sonra oluşan ilk ağ yapısı içerisine ya polimer ve başlatıcıların ya da monomer ve çapraz bağlayıcıların difüzyonlanması ve ilk ağın içerisinde ikinci ağ yapısını meydana gelmesiyle oluşur [22-24]. Ağ yapısını oluşturan polimerik gruplardan birinin çapraz bağlı, diğerinin bu çapraz bağlı yapıya takılması/dolanması ve ağ yapısının bir parçası olmasıyla oluşan yapı ise yarı iç içe geçmiş (semi-IPN) hidrojeller olarak adlandırılmaktadır [25, 26] (Şekil 2.3).

(i)



(ii)



**Şekil 2.3.** Tam (i) ve yarı-iç içe geçmiş ağ yapılarının (ii) oluşumunun şematik gösterimi [27].

### 2.3. Hidrojellerin Önemli Özellikleri

#### 2.3.1. Şişme Özellikleri

Daha önce de belirtildiği gibi hidrojeller yapılarına bir sıvı girdiğinde çözünmezler ve çapraz bağlar sayesinde şişerler. Bir hidrojin şişme derecesi çapraz bağ yoğunluğuna, sıvının yapısına (iyonik şiddet, pH, vb.), ağ yapısını oluşturan polimerin/polimerlerin hidrofilitesine ve bulundukları sıvı ile etkileşim parametresine vb. pek çok faktöre bağlıdır.

Suyun hidrofilik polimer ağı için bir plastikleştirici gibi olduğu düşünülebilir ve şişmiş hidrojel ağının lastiksi halde (rubbery state) olduğu kabul edilebilir. Bu durumda, polimer-sıvı etkileşimi karışımın serbest enerjisi ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ) ve çapraz bağlı ağ yapısı elastik serbest enerjisi ( $\Delta G_{\text{elastik}}$ ) olmak üzere sistemin serbest enerjisi ( $\Delta G_{\text{sistem}}$ ) Eşitlik 2.1'deki gibi tanımlanabilir;

$$\Delta G_{\text{sistem}} = \Delta G_{\text{mix}} + \Delta G_{\text{elastik}} \quad (2.1)$$

Şişmenin başlangıç safhasında  $\Delta G_{\text{mix}} \ll 0$ ,  $\Delta G_{\text{elastik}} > 0$ ,  $\Delta G_{\text{mix}} + \Delta G_{\text{elastik}} < 0$  olacağı için sistem dengeye ulaşmak için şişme eğilimindedir ve sıvı ağ yapısı içerisine difüzlenmeye başlar. Kuru hidrojel şişmeye başladığında, ağ yapısı içerisine giren ilk su molekülleri, yapıyı oluşturan en polar ve hidrofilik grupları hidrate eder ve bu ilk su molekülleri yapı içerisindeki “birincil bağlı su”yu oluşturur. Polar ve hidrofilik gruplar hidrate olurken ağ yapısı şişer ve hidrofobik kısımlar ortaya çıkar. Ancak bu hidrofobik gruplar da su molekülleriyle etkileşerek “ikincil bağlı su”yu oluşturur. İşte bu iki bağlı su yapısı ağ yapısı

içerisindeki “toplam bağlı su”yu oluşturmaktadır. Şişme süresince  $|\Delta G_{\text{mix}}| = |\Delta G_{\text{elastik}}|$  oluncaya kadar  $\Delta G_{\text{mix}}$  ve  $\Delta G_{\text{elastik}}$  artmaya devam eder. Ağ yapısını oluşturan zincirler ozmotik itici güç nedeniyle yapı içerisine daha fazla suyu soğurmaya çalışır ve bu durum sonsuz seyrelme gerçekleşinceye kadar devam edebilir. Ancak, fiziksel veya kovalent çapraz bağlar bunu bastırır. Bunun sonucunda şişmeyi sağlayan itici güç ortadan kalkar, böylelikle hidrojel denge şişme seviyesine ulaşmış olur ve şişme durur. Bu durumda  $\Delta G_{\text{sistem}} = \Delta G_{\text{mix}} + \Delta G_{\text{elastik}} = 0$  olduğu kabul edilmektedir. Yapı içerisine fazladan soğurulan su, “serbest su” veya “yığın su” olarak adlandırılır ve bu suyun ağ yapısını oluşturan zincirlerin arasındaki veya gözeneklerin ortasındaki boşlukları doldurduğu zannedilmektedir [28].

Su, hidrojel bileşenlerinin çok büyük bir oranını temsil ettiği için, sentezlenen bir hidrojeldeki suyun türünü belirlemek, jelin pek çok özelliğini belirlemek adına (biyo-uyumluluk, küçük moleküllerin taşınımı, vb.) oldukça önemlidir. Örneğin yumuşak kontakt lens olarak kullanılan hidrojellerin gözle temas halinde olduğu sürede dehidrate olma eğilimi vardır. Dolayısıyla bu amaçla kullanılacak bir hidrojin yapısındaki suyun bağlanma türü ve mobilitesinin belirlenmesi dehidrate olma potansiyeli ve bunun giderilmesi için daha uygun sentez koşullarının belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla, hidrojel yapısında bulunan suyun türünü belirlemek için üç temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri küçük moleküler prob yöntemidir. Bu yöntem işaretlenmiş prob çözeltilisinin hidrojel ile dengeye getirilmesi ve prob molekülünün hidrojel içerisinde dengede bulunduğu durumdaki derişiminin hesaplanması temeline dayanmaktadır. Yalnızca hidrojeldeki serbest suyun işaretli prob molekülünü çözeceği farz edilirse, serbest su miktarı, ilk prob molekülü derişiminden hidrojin dışındaki sıvı ortamındaki prob molekülü derişiminin çıkarılmasıyla hesaplanabilir. Buradan da bağlı su miktarı toplam su miktarından hesaplanan serbest su miktarının çıkarılmasıyla bulunabilir. Ancak tüm bu hesaplamalar için işaretli prob molekülünün jel içerisindeki serbest ve bağlı su dağılımını etkilemediği, hidrojel içerisindeki serbest sudaki prob derişiminin jel dışındaki sudaki prob derişimine eşit olduğu ve prob moleküllerinin hidrojel ağını meydana getiren zincirler etkileşime girmedeği gibi kabuller yapmak gerekir. Hidrojeldeki su türünü belirlemede kullanılan bir başka yöntem de diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemidir. Bu yöntemin temeli yalnızca hidrojel içerisindeki serbest suyun donabileceği

kabulüne dayanmaktadır. Böylece analizi yapılan donmuş jelin endoterminin yalnızca serbest suyun erimesine ait olduğu ve hesaplanan değerin de hidrojel içerisindeki serbest suyun miktarını vermesi temeline dayanmaktadır. Yine bağlı su miktarı toplam su miktarından serbest su miktarının çıkarılmasıyla hesaplanır [29]. Bağlı su türünün belirlenmesinde kullanılan bir başka önemli yöntem de nükleer manyetik rezonans (NMR) tekniğidir. Bu yöntemin temeli,  $^1\text{H}$  dönme-örgü (spin-lattice,  $T_1$ ), dönme-dönme (spin-spin,  $T_2$ ) relaksasyon sürelerinin ve suyun difüzyon katsayısının ( $D$ ) ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Ancak, denge şişme seviyesine ulaşmış bir hidrojeldeki serbest su, diğer bağlı sulara ait sinyalleri gizleyecektir. Bu yüzden bu yöntemde analizler, denge şişme seviyesindeki değil, dehidrate edilip bilinen miktar suyla rehidrate edilen jellerle gerçekleştirilmektedir. Ölçümler sıcaklık, hidrasyon derecesi, çapraz bağ yoğunluğu vb. faktörlerin fonksiyonuna göre yapılır [30-32].

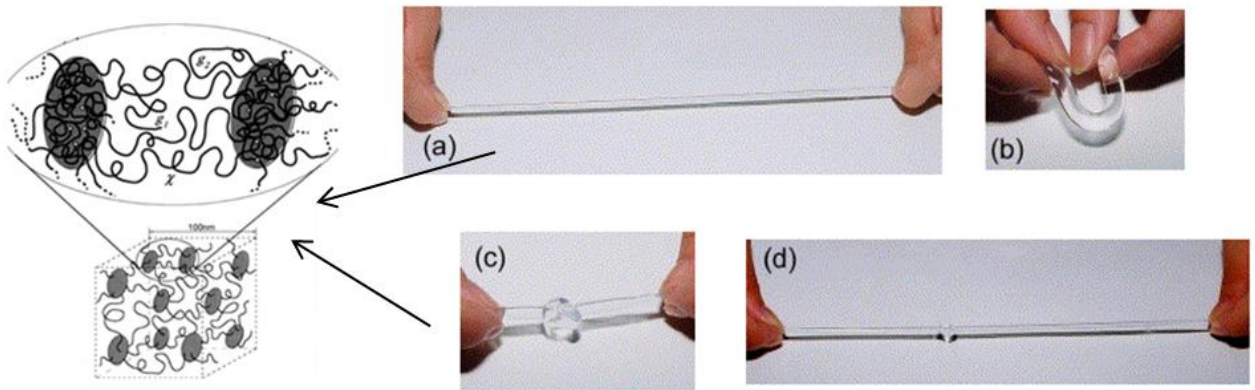
### **2.3.2. Mekanik Özellikleri**

Hidrojeller ne tamamen sıvı ne de tamamen katı gibi olan, yarı sıvı-yarı katı gibi özellik gösteren yapılardır. Hidrojellere has bu özellikler pek çok ilginç relaksasyon davranışını da beraberinde getirir. Bu özellikler, spesifik kullanım amacına uygunluğu belirleyen en önemli parametrelerdir ve çevresel faktörlere oldukça bağlı durumdadır. Hidrojellerin mekanik davranışları bu özelliklerin en önemlilerinden biridir. Dolayısıyla, özellikle in- vivo kullanım alanı oldukça yaygın bu yumuşak malzemelerin iyi bir mekanik dayanıma sahip olacak şekilde tasarlanması oldukça önem teşkil etmektedir. Önceki bölümlerde değinildiği gibi hidrojellerde bulunan çapraz bağlar fiziksel (kovalent olmayan çapraz bağlar; iyonik etkileşimler, hidrofobik etkileşimleri, hidrojen bağı, mikro kristal oluşumları, helis oluşumları, vb.) veya kimyasal (kovalent çapraz bağlar) olarak oluşabilir. Yaygın olarak kullanılan hidrojellerin hemen hepsi kimyasal olarak çapraz bağlanmış ağ yapılarından meydana gelmektedir. Ancak, fiziksel jellere göre çok daha kararlı olan kimyasal jeller, büyük oranda homojen olmayan bir yapıdadır. Bu heterojen yapı, uzun polimer zincirlerinin sabit kimyasal çapraz bağlarla birbirlerinden oldukça farklı uzunluklardaki ağ kümelerine bölünmüş olmasından kaynaklanır. Bu durumda uygulanan bir çekme gerilimi (tensile stress) daha çok kısa zincir kısımları üzerine yoğunlaşır ve bu da jelin mekanik dayanımını oldukça düşüren bir faktördür. Son yıllarda hidrojellerin mekanik dayanımlarını artıracak pek çok yöntem geliştirilmeye çalışılmaktadır. Çift-ağ

jeller, nanokompozit jeller, tetrapoli(etilen glikol) jeller ve topolojik jeller bunlardan bazılarıdır.

İlk kez Gong ve Osada [33] tarafından tasarlanan çift ağ hidrojel, biri yoğun çapraz bağlara sahip polielektrolit, diğeri çapraz bağ yoğunluğu az veya hiç çapraz bağlara sahip olmayan nötr iki yapının iç içe geçmesiyle oluşur. Bu sayede, normalde tek başına oldukça zayıf mekanik dayanıma sahip olabilecek bir ağ yapısı, çift ağ yapılı olarak sentezlendiğinde üstün mekanik özelliklere sahip bir hidrojel oluşturabilmektedir. Bu durumun, farklı özellikteki ve yoğunluktaki ağ yapılarının bölgesel olarak uygulanan bir gerilimin relaksasyonunu etkin bir şekilde sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

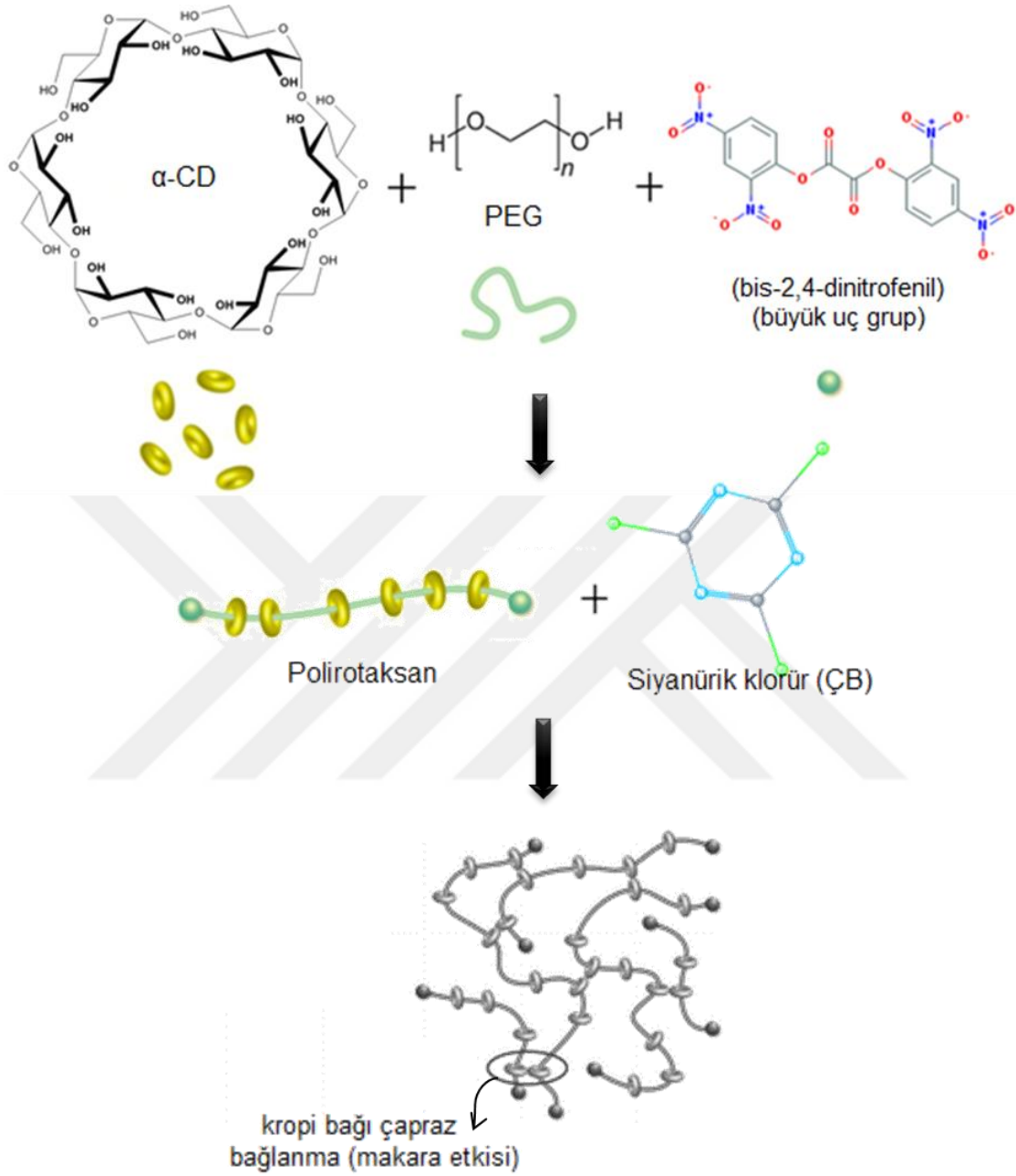
Nanokompozit jeller, mekanik özellikleri önemli ölçüde geliştirebilmiş bir başka hidrojel tipidir. Haraguchi ve ark. nanokompozit hidrojel, akrilamid bazlı bir monomerle (N-izopropilakrilamid) geleneksel çapraz bağlayıcılar yerine kullandıkları bir inorganik kil (laponit) kullanarak hazırlamışlardır ve elde edilen yapıların gerilebilirliklerinin aşırı miktarda arttığını belirlemişlerdir (Şekil 2.4) [34]. Kullanılan sentetik inorganik kil, su ile etkileşime girdiğinde kalınlığı 1 nm ve çapı 25 nm olan disk şeklinde partiküller oluşturur ve yüzeylerindeki negatif yük yoğunluğu su içerisinde kararlı olarak dağılmış ve askıda kalmış şekilde durmalarını sağlar. Geleneksel çapraz bağlayıcılar yerine kullanılan az miktardaki laponitin çapraz bağlı polimer ağları oluşturmada, araştırmacılara bunların çok fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı görevi gördüğünü düşündürmüştür [35].



**Şekil 2.4.** Olağanüstü mekanik esneklik ve dayanım gösteren nanokompozit hidrojin esnemesi ve hidrojele düğüm atılmasına ait görüntüler [34].

Bir diğ er üstün mekanik özelliklere sahip tetrapoli(etilen glikol) jeller ise aynı büyüklükteki iki simetrik tetra-kollu polimerin birleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Bu sayede aynı uzunluktaki zincirlerin oluşturduğu ağ k mlerinden meydana gelen bir ağ yapısı elde edilmiş ve elde edilen yapıların çok yüksek uzama gösterdikleri belirlenmiştir [36].

Mekanik  zelliklerin geliştirilmesi amacıyla hazırlanan bir başka hidrojel türü ise Okumura ve Ito tarafından önerilen topolojik jellerdir. Bu hidrojel türünde iri u  gruplu polimer zincirleri, ne kimyasal jellerdeki gibi kovalent, ne de fiziksel jellerdeki gibi zayıf etkileşimler sonucu oluşan çapraz bağlara sahiptir. Bunların yerine, kropi bağı gibi çapraz bağlarla topolojik olarak birbirine geçmiş haldedirler. Bu sayede çapraz bağlar ağ zincirleri üzerinde serbestçe hareket edip gerilimin homojen bir şekilde ağ yapısı boyunca karşılanmasını sağlarlar (makara etkisi). Topolojik jellerin tipik bir  rneği polirotaksanlardır. Polirotaksanlar, tek bir polimer zincirine (poli (etilen glikol), PEG) pek çok halkalı molekülün ( $\alpha$ -siklodekstrin,  $\alpha$ -CD) dizildiği ve bunların zincir üzerinde serbestçe hareket ettiği, ancak zincir uçlarındaki büyük gruplar sayesinde zincir üzerinde hapsedilmiş halde olduğu yapılardır. Topolojik jel de, pek çok polirotaksan üzerinde bulunan  $\alpha$ -CD'lerdeki hidroksil gruplarının çapraz bağlanmasıyla oluşur (şekil 2.5) [37].



**Şekil 2.5.** Polirrotaksan ve topolojik jel (kayıcı halka/slide-ring gel) oluşumlarının şematik gösterimi [37].

Hidrojellerin mekanik özellikleri en iyi lastik esnekliği (rubbery elasticity) ve viskoelastisite (viscoelasticity) teorileriyle açıklanabilmektedir. Bu teoriler zincir oryantasyonunun zamandan bağımsız ve zincir yapısının ise zamana bağlı olarak düzelmesi temeline dayanmaktadır. Hidrojellerin bu teoriler kullanılarak açıklanan mekanik davranışları sayesinde polimer yapısını analiz etmek, çapraz bağlar arası molekül ağırlığı, çapraz bağ

yoğunluğu vb. ağ yapısı parametrelerini hesaplamak mümkün olmaktadır. Hidrojellerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan testler esnasında denge şişme seviyesindeki hallerini korumaları gerektiği için, ilerleyen bölümlerde ayrıntılarıyla açıklanacak olan uygun testlerle analizlerin yapılması gerekir [38].

### **2.3.3. Biyo-Uyumlu Olma Özellikleri**

Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal, biyolojik uyumu ve vücudun mekanik davranışlarına optimum ölçüde adapte olabilme ölçüsü şeklinde tanımlanabilir [39]. Biyouyumlu bir malzemenin, etrafını çevreleyen dokular üzerinde iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb. olumsuz etki yapmamasının yanı sıra, canlı organizmadaki farklı pH aralıklarındaki akışkanlara ve organizmadaki hareket, baskı vb. sonucu oluşacak strese karşı dayanıklı olması da gerekir. Biyomalzemenin kullanıldığı organizmadan beklenen tepki, implant çevresinde normal iyileşme sürecinin devam etmesi, kan pıhtısının oluşmaması (hemokompatibilite) veya hücrelerin normal şekilde çoğalması ve gelişim göstermesi şeklindedir. PHEMA, poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAAm) ve PEG gibi hidrojel sistemlerinin biyouyumluluğu uzun zamandır incelenmekte ve bu sistemler günümüzde kontakt lens ve doku mühendisliği gibi alanlarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Poli(vinil alkol) (PVA), poli(etilen oksit) (PEO), PMMA gibi hidrojel sistemlerinin de sitotoksik etki göstermediği ve kan pıhtısı oluşumuna yol açmadığı belirlenmiştir. Tüm bu çalışmalar doğrultusunda, çoğu hidrojin biyouyumlu malzemeler olduğu yaygın olarak kabul görmektedir ve hidrojeller artık günümüzde ilaç taşıyıcı sistemler, doku mühendisliği, yara örtü malzemeleri, implant malzemeleri gibi pek çok biyomedikal uygulama alanına sahiptirler. Hidrojeller biyouyumluluklarını yumuşak ve esnek yapılarına, oldukça hidrofilik olmalarına, içerdikleri yüksek oranda suya ve bu su ve hücre için gerekli olan besin tuzlarını tutabilmelerine, hücreler arası ortamı (ECM) taklit edebilmelerine, gözenekli olmalarına vb. özelliklerine borçludurlar [40].

### **2.3.4. Biyo-Bozunur Olma Özellikleri**

Günümüzde eczacılık, tıp, tarım ve çevre alanlarında yaygın olarak kullanılan polimerik malzemelerin, hem kullanıldığı organizma açısından, hem de çevre açısından olumsuz etkilere sebep olmamaları için biyo-bozunur özellik göstermeleri araştırmacıların son derece önem verdiği bir husustur. Bir malzemenin biyo-bozunur yapıda olabilmesi için,

organizma tarafından yıkıma uğratıldıklarında (çözünme, hidroliz veya enzimoliz ile) açığa çıkan yapıların da vücut ve çevre için zararsız yapıda olması gerekmektedir. Bir önceki bölümde bahsedildiği gibi, yapılarında çok miktarda su bulundurmaları sebebiyle ( $\geq 70\%$ ) doğası gereği çoğunlukla biyo-uyumlu özellik gösteren hidrojel, bu şartlara en elverişli malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sebeple araştırmacılar hidrojel sistemlerinin biyo-bozunur özellikte sentezlenebilmeleri amacıyla yoğun çalışmalar yapmaktadırlar. Biyo-bozunur hidrojel sistemleri, hem sentetik hem de doğal polimerlerden sentezlenebilmektedir. Özellikle doğal polimerlerin bu amaçla kullanılabilmesi hem hidrojel sisteminin spesifik kullanımından sonra organizmadan ve/veya çevreden arındırılma basamağını ortadan kaldırması, hem de moleküllerinin kendiliğinden bir araya gelip bağ oluşturması (self assembly), diğer moleküllerin spesifik olarak tanınması ve tersinir bağlar oluşturmaları gibi avantajları beraberinde getirmektedir [41]. Bir hidrojel sisteminin biyo-bozunur yapıda olmasının yanı sıra, bu özelliğinin etkin bir şekilde kullanım amacına hizmet etmesinin önemli bir koşulu da bozunmadan önce ve bozunma sırasında mekanik ve bozunur özelliklerin bir denge içerisinde bulunması gerekliliğidir. Bozunma süresince mekanik özelliklerin kaybının en aza indirgenmesinin yanı sıra hidrojel için oldukça önemli bir parametre olan şişme ve şişmiş halin kullanım sırasında istenilen süre aralığı boyunca korunması bu sistemlerin olmazsa olmazlarındandır. Hidrojellerin istenilen mekanik, şişme ve bozunma özellikleri göstermelerini sağlamak amacıyla pek çok yaklaşım geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan biri, iki bileşenli hidrojel sistemlerinin hazırlanmasıdır. Bu sistemde bileşenlerden biri hidrofilik yapıdadır ve hidrojele şişme özelliği kazandırır, diğer bileşen ise hidrofobik yapıdır ve sistemin biyo-bozunurluğundan ve mekanik dayanımından sorumludur. Bu iki bileşenin oranları değiştirilerek ve farklı özellikler eklenerek sistem pek çok şekilde modifiye edilebilmektedir [42, 43].

Hidrojellerin biyo-bozunmasının gerçekleştiği en yaygın mekanizmalar çözünürleştirme, hidroliz, enzimatik bozunmadır. Çözünürleştirme mekanizması, poli(etilen oksit), polivinil alkol, dekstran, vb. hidrofilik, suda çözünebilir polimerlerden oluşan matrislerin sulu ortamda şişip hidrojel oluşturması ve daha fazla suyun yapıya girmesiyle polimerik ağı parçalanıp her bir polimer zincirinin suda çözünmesi temeline dayanır. Bunun yansısı, iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara (amin grupları, karboksil grupları) sahip polimerler,

bulundukları sulu ortamın pH'ına da bağılı olarak iyonlaşabilirler. Bu durumda, polimer zinciri üzerinde iyonlaşan grupların artması polimerlerin hidrofiliğini artırarak polimer zincirlerinin çözünürlüğüne artırıcı etki yapar. Şişme ve çözünme süresi polimerin hidrofiliği, polimer-polimer ve polimer-su etkileşimi, polimerin molekül ağırlığı, pH, iyonik şiddet, sıcaklık, vb. faktörlere bağılı olduğu için bu etkenler modifiye edilerek şişme ve çözünme süreleri istenilen şekilde ayarlanabilmektedir [44].

Kimyasal hidroliz bir diğer önemli degradasyona mekanizmasıdır. Poli(glikolik asit), poli( $\epsilon$ -kaprolakton), poli( $\beta$ -hidroksibütrik asit), poli(laktik asit), vb. biyo-bozunur poliester esaslı hidrojeller basit hidroliz mekanizmasıyla bozunabilirler. Bununla birlikte, karagenan, kitosan, aljinat, dekstran, nişasta vb. doğal polimer esaslı hidrojeller de hidroliz ile bozunmaya uğrayan yapılardır [45].

Enzimatik bozunma mekanizması da yukarıda bahsedilen diğer iki mekanizma kadar yaygın bozunma mekanizmasıdır. Enzimatik olarak bozulan hidrojellerin hazırlanmasında genellikle zaten vücut içerisinde spesifik olarak enzimleri bulunan polipeptitler ve polisakkaritler kullanılır. Enzimatik bozunmada hem hidrojel omurgası hem de çapraz bağlayıcı etkilenebilir. Albümin ve jelatin, enzimatik olarak bozunabilen hidrojellerin hazırlanmasında en çok kullanılan proteinlerde ikisidir. Polisakkarit hidrojellerin degradasyonu çoğunlukla hidroliz ve enzimatik bozunma mekanizması üzerinden gerçekleşebilmektedir. Protein esaslı hidrojellerden farklı olarak polisakkarit esaslı hidrojellerin enzimatik degradasyonunda spesifik enzimler gereklidir (örneğin  $\kappa$ -karagenanın enzimatik bozunması için  $\kappa$ -karagenaz enzimi gerekir). Proteinlere ve polisakkaritlere ek olarak polidioller ve polivinil alkol gibi sentetik polimer esaslı hidrojeller de bakteriyel enzimlerle enzimatik bozunmaya uğrayabilmektedir [46-48].

### **2.3.5. Uyarılara (pH, T, vb.) Cevap Verme Özellikleri**

Bir önceki bölümde değinildiği gibi, düşük ara yüzey gerilimi, yumuşak ve çok miktarda su içermeleri nedeniyle doku benzeri fiziksel özellik göstermeleri, küçük moleküllere karşı yüksek geçirgenlikleri ve içerilerine hapsedilmiş molekülleri kontrollü olarak salabilmeleri sebebiyle hidrojeller, pek çok biyomedikal alandaki kullanımlarının araştırılması ve geliştirilmesi konusunda uzun zamandır mercek altında olan yapılardır. Tüm bu özellikleri baz alınarak yapılan kapsamlı araştırmalar sonucunda, günümüzde yara örtü malzemeleri

[49, 51], süper emiciler [52], ilaç taşıyıcı sistemler [53, 54] ve doku mühendisliği [55] alanlarında başarılı şekilde kullanılmaktadırlar. Hidrojellerin biyomedikal uygulamalarda bu denli başarılı sonuçlar vermesi, yalnızca çok miktarda su ve fizyolojik sıvıyı bünyelerine hapsedebilmeleri veya içerilerine hapsedilmiş molekülleri kontrollü olarak salmalarından değil, aynı zamanda bunları çevresel uyarılara karşı kontrollü ve istenilen şekilde tepki verebilir biçimde tasarlanmalarına olanak vermelerinden de kaynaklanmaktadır. Bir sonraki bölümde daha ayrıntılı değinilecek olan bu tür “sensör” özelliği gösteren hidrojeller akıllı hidrojel olarak adlandırılmaktadır ve bu tür hidrojeller, dışarıdan gelen uyarılara karşı (T, ışık, pH, vb.) anında tersinir olarak cevap verme yeteneğine (hacim-faz geçişi, sol-jel faz geçişi, vb.) sahiptirler [56].

### **3. YENİ NESİL HİDROJELLER**

#### **3.1. Akıllı Hidrojeller**

Akıllı hidrojellerden beklenen en temel özellik, dış uyarıcılara karşı hızlı tepki verebilmeleridir. Uyarıcılara karşı hızlı tepki verebilmeleri, bir dış uyarana karşı mekanik veya fiziksel özelliklerini lokal olarak değiştirmeleri sayesinde gerçekleşir. Akıllı hidrojellerin bu özelliklerini geliştirmek amacıyla pek çok yaklaşım denenmektedir. Hidrojel boyutunu küçültmek, daha kısa sürede çok daha fazla hidrojel ağının dış uyarana “hissetmesini” sağlaması sebebiyle başarı elde edilen yaklaşımlardan biridir. Bir diğer yaklaşım, hidrojin heterojen olarak hazırlanmasıdır. Bu sayede mikro gözenekli yapılar elde edilir ve polimer ve çözücü arasındaki temas eden yüzey alanı artırılmış olur. Bu yaklaşımın özellikle sıcaklık değişimlerine karşı tepki veren polimerlerin tepki sürelerini oldukça kısalttığı belirlenmiştir [57].

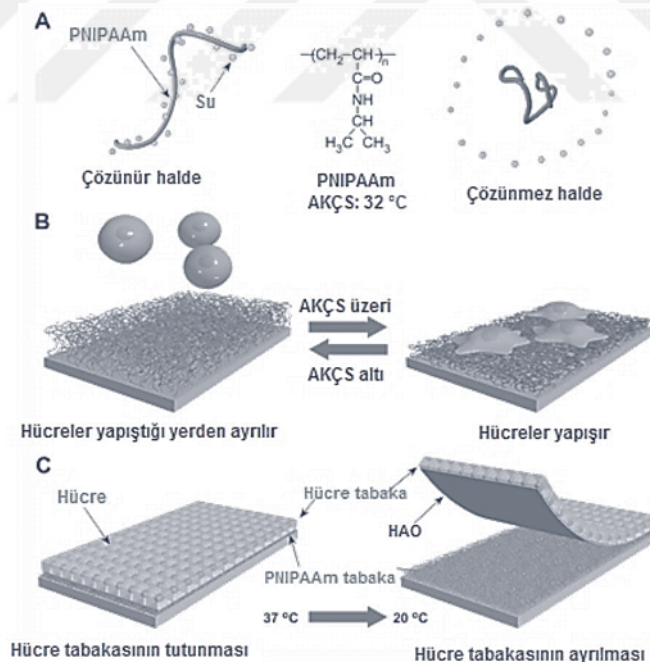
Akıllı hidrojelleri fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal uyarıcılara tepki veren hidrojeller şeklinde üç temel sınıfa ayırmak mümkündür:

##### **3.1.1. Fiziksel Uyarılara Cevap Veren Hidrojeller**

###### **3.1.1.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller**

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, fiziksel uyarıcılara tepki veren akıllı hidrojeller arasında en çok araştırmanın yapıldığı türdür. Yukarı kritik çözünme sıcaklığına (YKÇS) sahip polimerlerle hazırlanan hidrojeller, YKÇS’nin altındaki sıcaklıklarda büzülürler. Bunun tam tersi olarak, aşağı kritik çözünme sıcaklığına (AKÇS) sahip polimerlerden hazırlanan hidrojeller ise AKÇS’nin üzerindeki sıcaklıklarda büzülürler. Kritik çözünme sıcaklıklarındaki bu ani değişimler, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı, vb. bir dizi oluşum-kırılma olaylarıyla gerçekleşir. Hidrojel şişmiş haldeyken, su molekülleri polimer omurgasındaki hidrofilik gruplarla hidrojen bağı oluşturur ve hidrofobik grupların çevresinde sıralanırlar. Kritik çözünme sıcaklığında polimer ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağı iyice zayıflar ve polimer-polimer ve su-su etkileşimlerine kıyasla daha elverişsiz hale gelerek kırılır. Bu durum, hidrojin hızlıca su kaybetmesine neden olur ve entropide meydana gelen büyük artışla büzülme gerçekleşir. Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin en bilinen ve en çok çalışılan örneği, AKÇS (32 °C) vücut sıcaklığına çok yakın olması sebebiyle PNIPAAm esaslı hidrojellerdir. Vücut içerisindeyken ya da suda 32 °C’nin

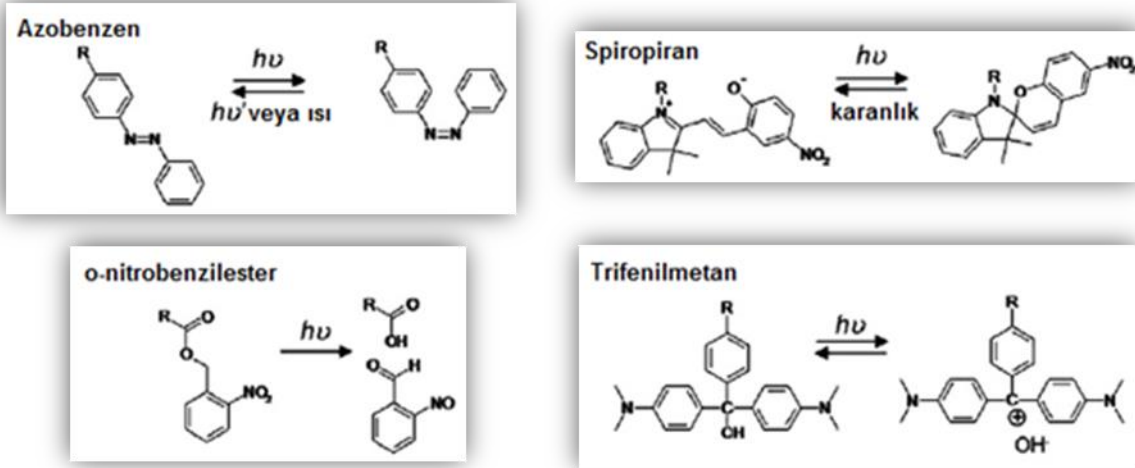
üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldığında tersinir bir AKÇS faz geçişine uğrayarak şişmiş hidrojel halinden hacminin %90 kadarını kaybederek büzülmüş hale geçer. PNIPAAm'ın bu sırada bünyesindeki sıvıyla birlikte sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan molekülleri de salmasından yararlanılarak, çoğunlukla doku mühendisliği [58-60] (Şekil 2.5) ve kontrollü ilaç salım sistemi [61, 62] gibi alanlarda kullanılması konusunda araştırmalar yapılmaktadır. Bununla birlikte, PNIPAAm esaslı hidrojellerin çok daha kısa sürede hacmini kaybetmesi isteniyorsa, akrilik asit gibi hidrofilik moleküllerin yapıya eklenmesi veya katkı maddeleriyle veya kopolimerlerinin oluşturulmasıyla AKÇS'nı düşürmek de uygulanan yöntemlerden bazılarıdır [63]. PNIPAAm'ın yanı sıra, poli(etilen oksit) ve poli(propilen oksit) blok kopolimerlerinin belli türleri de vücut sıcaklığına yakın AKÇS'na sahip olmaları sebebiyle ısıya duyarlı hidrojeller oluşturabilmekte ve vücut sıcaklığında sol-jel faz geçişi göstermelerinden yararlanılarak geliştirilen ilaç taşıyıcı sistemler ticari olarak kullanılmaktadır (Pluronic®, Poloxamers®, Tetronics®) [64].



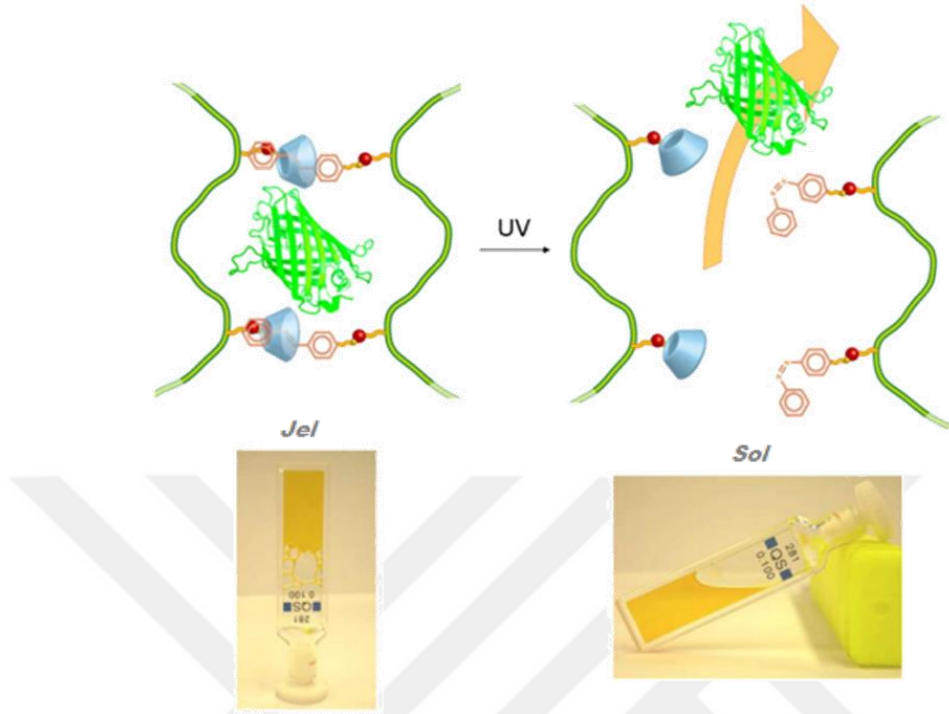
**Şekil 3.1.** PNIPAAm'ın doku mühendisliğindeki kullanımının şematik gösterimi (A) sulu çözeltideyken (B) substrat üzerindeyken sıcaklığa duyarlı karakter değişimi (C) Substrata aşılarmış PNIPAAm yüzeyine tutunan hücrelerin sıcaklığın 37°C'den 20°C'ye düşürülmesiyle yüzeyden ayrılması [60].

### 3.1.1.2. Işığa Duyarlı Hidrojeller

Fiziksel uyarıcılara tepki veren bir başka hidrojel çeşidi de ışığa duyarlı hidrojellerdir ve ultraviyole (UV) ve görünür ışığa duyarlı türlerini hazırlamak mümkündür. Ancak görünür ışık, UV'nin aksine daha kolay elde edilebilir, daha ucuz, güvenli, temiz ve daha kolay ayarlanabilir olması gibi sebeplerle daha çok tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra ışığa cevap veren akıllı hidrojellerin, ışığın anında uygulanabilmesi, istenilen oranda ve istenilen noktaya tam olarak gönderilebilmesi, vb. faktörler nedeniyle sıcaklık ve pH'a duyarlı akıllı hidrojellere göre daha avantajlı olduğu yönler vardır [65]. Işığa cevap veren hidrojeller tipik olarak bir polimerik ağ ve ışığa duyarlı kısım olarak bir fotokromik kromofor gruptan oluşur (Şekil 2.6). Optik işaret önce fotokromik moleküller tarafından yakalanır, daha sonra kromofor gruplar bunu izomerizasyon, dimerizasyon, vb. foto reaksiyon mekanizmalarıyla kimyasal sinyale dönüştürür. Kimyasal sinyal ise hidrojin fonksiyonel kısmına aktararak elastiklik, viskozite, şekil, şişme derecesi vb. fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerinin değişmesini sağlar [66, 67]. Bu değişimlerden yararlanılarak ışığa duyarlı akıllı hidrojeller de yine çoğunlukla gelişmiş ilaç taşıyıcı sistemler ve doku mühendisliği alanlarında kullanılmaktadır.



**Şekil 3.2.** Işığa duyarlı hidrojel sistemleri hazırlamak için kullanılan bazı foto aktif grupların kimyasal yapısı [65].



**Şekil 3.3.** Trans azobenzen ile modifiye edilmiş dekstrandan ve siklodekstrin ile modifiye edilmiş dekstrandan oluşan akıllı hidrojelden protein salımının şematik gösterimi. UV ışınlarıyla muamele esansında azobenzen trans konfigürasyonundan cis konfigürasyonuna izomerleşir. Bu sayede çapraz bağ noktaları koparak jelden sole geçiş meydana gelir ve ağ içerisine hapsedilmiş protein salınır [68].

### 3.1.1.3. Elektrik Akımına Duyarlı Hidrojeller

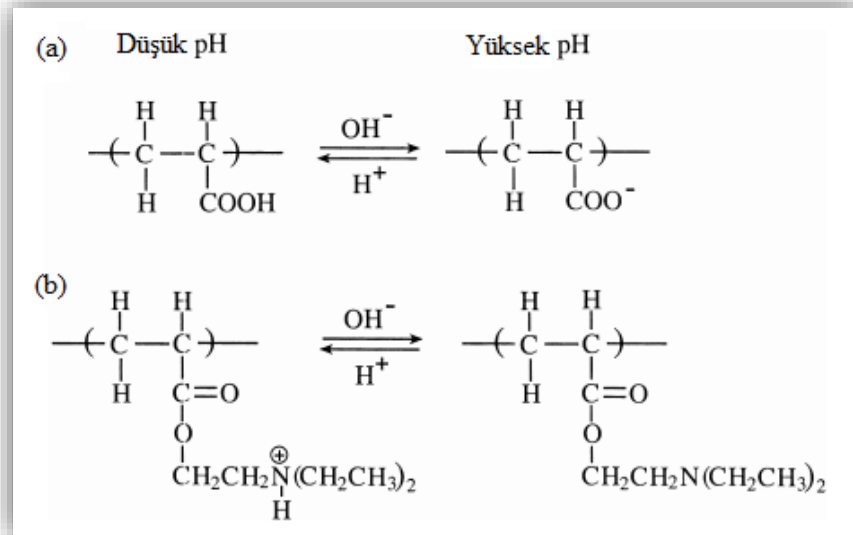
Bir diğer fiziksel uyarıcılara tepki veren akıllı hidrojel türü ise, temelde pH değişimlerine cevap veren, elektrik akımına duyarlı hidrojellerdir. Bu tür hidrojeller genellikle polielektrolit malzemelerden elde edilirler. Bir elektrik alan uygulandığında, hidrojel şişebilir, büzülebilir veya bazı durumlarda hidrojelin bir tarafı şişerken bir tarafı büzülür, bu durumda hidrojel bükülmüş olur [69]. Osada ve Hasebe, elektrik akımına duyarlı hidrojellerin bu özelliklerini esas alarak yaptıkları çalışmada, polielektrolit jellerden yapılmış, tersinir olarak kasılan, salınan ve bükülen ilk yapay kas sistemini geliştirdiklerini rapor etmişlerdir. Elektriğe duyarlı hidrojel sistemi olarak iyonlaşabilen gruplar içeren poli(metakrilik asit), kısmen hidrolize edilmiş poli(akrilamid), poli( stiren sülfonik asit), poli( 4-vinil pridinyum klorür), poli( vinilbenziltrimetil amonyum klorür) gibi sentetik polielektrolit yapılar kullandıklarında önemli ölçüde kasılma elde etmişlerdir. Bunların yanı sıra, jelatin, kollajen gibi

proteinlerden ve aljinik asit, aljinik asit tuzları, agar-agar, akasya sakızı (gum arabic) gibi polisakkaritlerden elde edilen doğal polimer esaslı hidrojellerin de elektriklerle uyarıldıklarında kasılma gösterdiklerini rapor etmişlerdir. PHEMA, poli(akrilamid), poli(vinil alkol), ve nişasta gibi iyonlaşabilen gruplar içermeyen polimerden oluşan hidrojeller ise herhangi bir kasılma davranışı göstermemişlerdir. Hidrojellerin elektriklerle uyarıldıklarında kasılma davranışı göstermelerinin, yüklü makro moleküller ile elektrot arasındaki elektrostatik etkileşimin, hidrojellerin dehidrate olmasına sebep olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. [Bir elektrik alan uygulandığında, yüklü polimer ağı zıt elektroda doğru göç edip elektrot yüzeyine adsorblandığında, makro yüklerin net elektrostatik potansiyeli nötrlendiğinden hidrasyon gücünü kaybederler] [70]. Elektriğe duyarlı akıllı hidrojellerin kullanıldığı bir başka alan ise doku mühendisliğidir. Doku mühendisliği araştırmalarında karşılaşılan en yaygın sorun, doku oluşumunun heterojen gerçekleşmesidir (doku oluşumunun, geliştiği iskelenin kenarlarında daha güçlü, ortasında ise daha zayıf olması). Molin ve ark. yaptıkları çalışmada elektriğe duyarlı akıllı hidrojellerin kullanılması halinde bu sorunun ortadan kalkabileceğini, hücre dağılımının daha düzenli hale gelebileceğini rapor etmişlerdir [71-73]. Poliakrilik asit içerisine biyobozunur fibrin karıştırarak tasarladıkları elektriğe duyarlı akıllı hidrojellerin, elektriklerle uyarıldığında daha iyi hücre penetrasyonu ve hücre dağılımı sağladığını belirlemişlerdir. Dışarıdan bir elektrik akımı verildiğinde, elektrik akımının ağı içerisindeki zıt iyonlar ve sabit yüklü gruplar üzerinde bir kuvvet oluşturduğunu, hareketli iyonların ise elektroda doğru çekildiğini, bunun sonucunda da hidrojinin bazı bölgelerinin şiştiğini ve bazı bölgelerinin ise büzüldüğünü belirlemişlerdir. Bu da, hidrojel ağı içerisinde ve kültür ortamı arasında iyon derişimi farkı (ve dolayısıyla ozmotik basınç farkı) oluşturduğundan hidrojinin bükülmesine sebep olmuştur. Bükülmenin yoğunluğu, uygulanan elektriksel uyarının gücüne, yönüne ve süresine bağlı olarak değişmiştir. Hücre dağılımına akıllı hidrojellerin elektrik akımına karşı verdiği tepkiyle nasıl iyileştiği konusunda net bir görüşe varılamamış olsa da bu durumun hidrojellerin bükülmesiyle oluşan mekanik stresin hücre dağılımını düzenlediğinden kaynaklandığı düşünülmektedir [74].

### 3.1.2. Kimyasal Uyarılara Cevap Veren Hidrojeller

#### 3.1.2.1. pH'a Duyarlı Akıllı Hidrojeller

Kimyasal uyarıcılara tepki veren akıllı hidrojellerin en önemli örneği pH'a duyarlı akıllı hidrojellerdir. Vücut içerisinde, sindirim yolu boyunca farklı pH bölgelerinin bulunması dolayısıyla pH' a duyarlı akıllı hidrojeller çoğunlukla ilaç taşıyıcı sistemler olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. pH'a duyarlı hidrojeller anyonik (poli(akrilik asit) (PAA), yüksek pH' da iyonlaşır) veya katyonik (poli(N, N'-dietilaminoetil metakrilat (PDEAEM), düşük pH' da iyonlaşır) polimerlerle hazırlanabilir (Şekil 3.4). Böylelikle mide pH' ı (pH<3) ve barsak pH'ı (pH=7-8) arasındaki büyük fark, pH' a duyarlı hidrojellerle hazırlanmış ilaç taşıyıcı sistemlerin farklı bölgelerde etkin olmasına olanak verir. Polielektrolit hidrojellerin şişmesi esas olarak polimer zinciri üzerindeki yüklü gruplar arasındaki elektrostatik itmelerle bağlı olduğu için, bunun azalmasına sebep olabilecek herhangi bir etki (pH, iyonik şiddet, zıt iyonlar vb.) hidrojelin şişmesini etkileyecektir [75]. Örneğin PAA esaslı akıllı hidrojellerle hazırlanmış bir ilaç taşıyıcı, midedeyken çok az şişebileceğinden bu bölgede ilaç salımı minimaldir. Dolayısıyla polianyonlarla hazırlanan ilaç taşıyıcı sistemler kolon-spesifik olarak tasarlanmıştır. Bu bölgedeyken artan pH'ın karboksilik gruplarının iyonlaşmasına yol açması sebebiyle hidrojelin şişmesi artar ve ilaç salımı gerçekleşmiş olur [76].



**Şekil 3.4.** Polielektrolitlerin pH' a bağlı iyonizasyonlarını gösteren tersinir reaksiyonlar.

(a) PAA, (b) PDEAEM [75].

Benzer şekilde, poli katyonik hidrojel de, (kitosan ve PEO' den oluşan bir semi-IPN hidrojel, vb.) mide gibi asidik ortamlarda daha fazla şişeceğiinden, bu tip hidrojel, örneğin midede bulunan *Helikobakter pilori* tedavisinde kullanılmak üzere geliştirilen çeşitli antibiyotiklerin bölgesel taşınmasında başarılı bir şekilde kullanılabilir [77]. Tümör mikro-ortamı içerisinde meydana gelen yüksek orandaki glikoliz reaksiyonları sonucu ortaya çıkan laktik asidin birikmesi nedeniyle, tümörlü dokuların hücreler arası ortamının pH'ı oldukça düşüktür, yani asidiktir [78]. Tümörlü dokuların bu özelliğinden yararlanılarak geliştirilen pH' a duyarlı hidrojellerle hazırlanan ilaç taşıyıcı sistemler kanser tedavisinde oldukça umut verici yaklaşımların geliştirilmesini sağlamaktadır [79]. pH'a duyarlı hidrojel ilaç taşıyıcı sistemlerden başka, içlerine yüklenen enzimlerin hidrojel içerisindeki mikro-ortamın pH'ını değiştirmesinden yararlanılarak biyo sensör olarak da kullanılabilir [80].

### 3.1.2.2. Glikoza Duyarlı Hidrojeller

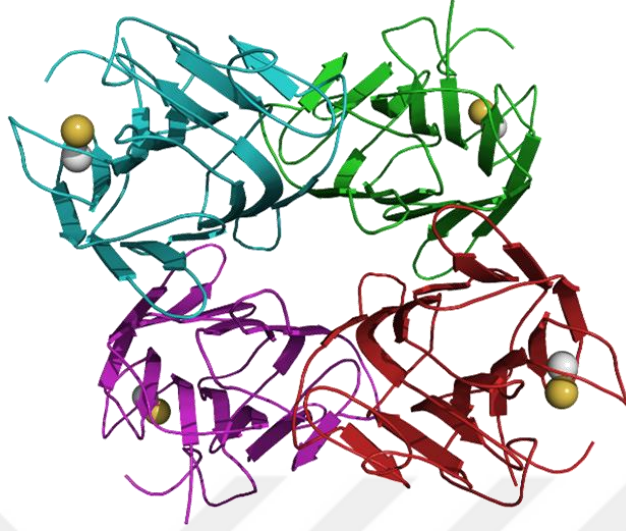
Glikoza duyarlı hidrojel, insülin taşıyıcı sistemler olarak tasarlanmış özel yapılardır. İnsülin, gerektiği an, gerektiği miktarda taşınması gereken bir madde olduğu için ilaç taşıyıcı sistemler içerisinde tasarlaması en zorlu olan yapılardan bir tanesidir. Bu tip yapıların kendi kendini düzenleyebilen, yani hem glikozu hissetme, hem de otomatik "kapatma" mekanizmasına sahip olması gerekir. Bu amaçla araştırmacılar tarafından çeşitli yaklaşımlar geliştirilerek farklı yapılarda insülin taşıyıcı sistemler geliştirilmiştir [69].

(a) *pH'a duyarlı membran sistemleri*: Bu tip sistemler, genellikle glikoz algılamada oldukça yaygın olarak kullanılan glikoz oksidazın glikozu oksitleyip glikonik aside çevirmesi sonucu meydana gelen pH değişiminin algılanması temeline dayalı olarak geliştirilmiştir. Bu sayede, pH'a duyarlı polikasyonik (örneğin; PDEAEM) [81, 82] ve polianyonik (örneğin; poli(metakrilik asit-ko-bütül metakrilat) [83-85] akıllı hidrojel membranlarla (bir önceki bölümde kısaca açıklanan mekanizmaların esasına dayalı) insülin taşıyıcı sistemlerin hazırlanması mümkün olmuştur.

(b) *Konkanavalin A (Con A) tutuklanmış sistemler*: Con A, *Canavalia ensiformis* adlı bir bitkiden elde edilen, glikoz bağlayıcı bir proteindir. Con A tutuklanmış sistemler, Con A'nın glikoz ve glikozile-insüline rekabetçi olarak bağlanma temeline dayanarak tasarlanmış yapılardır. Ortamda serbest glikoz moleküllerinin bulunması halinde, glikoz molekülleri

Con A'ya bağlanmak için glikoz-insülin konjugatlarıyla yarışır. Con A glikoz moleküllerine karşı daha yüksek afinite gösterdiğinden glikozile-insülin desorplanır ve böylece çevresindeki dokulara salınmış olur [86].

(c) *Sol-jel tersinir hidrojel sistemler:* Bu tür hidrojel sistemleri, Con A'nın glikoza yüksek afinitesi, kovalent olmayan bağlar ile yüksek etkileşim sonucu tersinir bağ oluşturması ve Con A'nın fizyolojik pH 'da tetramer yapıda (Şekil 3.5) [87] olması sebebiyle çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilmesi temeline dayanarak tasarlanmış insülin taşıyıcı sistemlerdir. Bu sayede glikoz içeren polimer zincirleri Con A'nın glikoz ile oluşturacağı tersinir bağlar ile çapraz bağlanarak ortamdaki glikoz derişimine göre glikoza duyarlı hidrojel sistemleri oluştururlar. Oluşan bu tersinir çapraz bağlı yapı, serbest glikoz moleküllerinin bulunduğu bir ortama geldiğinde, ağ yapısı dışındaki bu glikoz molekülleri hidrojel yapısı içersine difüzlendikçe, serbest glikoz molekülleri ve Con A'nın bağlı olduğu polimer zinciri üzerine bağlı glikoz molekülleri arasında bir rekabet başlar, serbest glikoz molekülleri Con A'ya bağlanmaya başlar. Böylelikle belirli bir serbest glikoz derişiminde ağ yapısını oluşturan çapraz bağlar tamamen kopmuş olur ve jel fazından sol fazına geçiş meydana gelir [88, 89]. Con A ve glikoz içeren polimer derişimi belirli bir serbest glikoz derişimine göre cevap verecek şekilde ayarlanarak glikoz seviyesinin belli bir noktada olması sağlanabilir. Yapılan çalışmalar sol fazı aracılığıyla gerçekleşen insülin difüzyonunun jel fazından daha hızlı olduğunu göstermiştir. Bu sayede insülin salımı, ortamdaki glikoz derişiminin bir fonksiyonu olarak kontrol altında tutulmuş olur [90, 91]



**Şekil 3.5.** Homotetramer Konkanavalin A'nın kristalografik yapısı. Her bir monomer sırasıyla siyan, yeşil, kırmızı ve macenta renklerde gösterilmektedir. Her bir alt birim 235 amino asitten oluşur ve metal atomu (genellikle  $\text{Ca}^{2+}$  (sarı) ve  $\text{Mn}^{2+}$  (beyaz)) bağlar [87].

Glikoza duyarlı tersinir faz geçişi gösteren hidrojel sistemleri bunun dışında, fenilboronik grupları olan polimerler (örneğin; poli[3-(akrilamido)fenilboronik asit] ve polioliol polimerleri (örneğin PVA) arasındaki kompleks oluşumuyla meydana gelen hidrojellerle de hazırlanabilmektedir. Bu sistemlerin temeli, glikozun borat gruplarıyla bağ oluşturmak için polioliol polimerlerle rekabete girmesi temeline dayanır. Mono-fonksiyonel yapıdaki glikozlar, polioller gibi çapraz bağlayıcı gibi davranamayacağından, polioller yerine borat gruplarına bağlanmaya başlayan glikozlar kompleks hidrojin çapraz bağ yoğunluğunu düşürmeye başlar. Bunun sonucunda hidrojel daha fazla şişer ve gitgide yıpranarak daha fazla insülin salar. Glikoz derişiminin çok yüksek olması durumunda jel fazından sol fazına geçiş meydana gelir. Ancak bu geçişler tersinir olduğu için, glikoz derişimi azaldığında yeniden oluşan borat ve polioliol çapraz bağlanmalarıyla jel fazına geçilebilir. Kataoka ve ark. bu yaklaşımla kendi kendini ayarlayabilen insülin taşıyıcı sistem geliştirdiklerini rapor etmişlerdir [92, 93].

### 3.1.3. Diğer Uyarılara Cevap Veren Akıllı Hidrojeller

Özellikle ilaç taşıyıcı sistemlerde yaygın olarak kullanılan, yukarıda kısaca bahsedilen uyarıcıların yanı sıra basınç, spesifik iyonlar, trombin ve antijenler de akıllı hidrojellerin

tepki verdiği uyarıcılar olarak kullanılabilir. Aşağıda bunlardan kısaca bahsedilmiştir.

#### **3.1.3.1. Basınca Duyarlı Hidrojeller**

Bu tür akıllı hidrojel sistemlerinin basınç değişimi karşısında hacim faz geçişi göstermeleri, düşük basınçta daha yumuk halde olan hidrojel ağlarının yüksek basınçta daha genişlemiş halde olması temeline dayanır. Bu tür bir davranış genellikle sıcaklığa duyarlı hidrojellerde, özellikle de AKÇS'ye sahip hidrojellerde görülmektedir. Araştırmacılar bu durumun, basıncın artışının hidrojellerin AKÇS'nin artmasına sebep olmasından kaynaklandığını belirtmektedir. PNIPAM [94], poli(N-n-propilakrilamid), poli(N,N-dietilakrilamid), vb. sıcaklığa duyarlı hidrojellerle yapılan çalışmalar, sıcaklık değerinin AKÇS'lerine yakın olduğu durumda hidrostatik basıncın artmasıyla, hidrojellerin şişme derecelerinin arttığını göstermiştir [95].

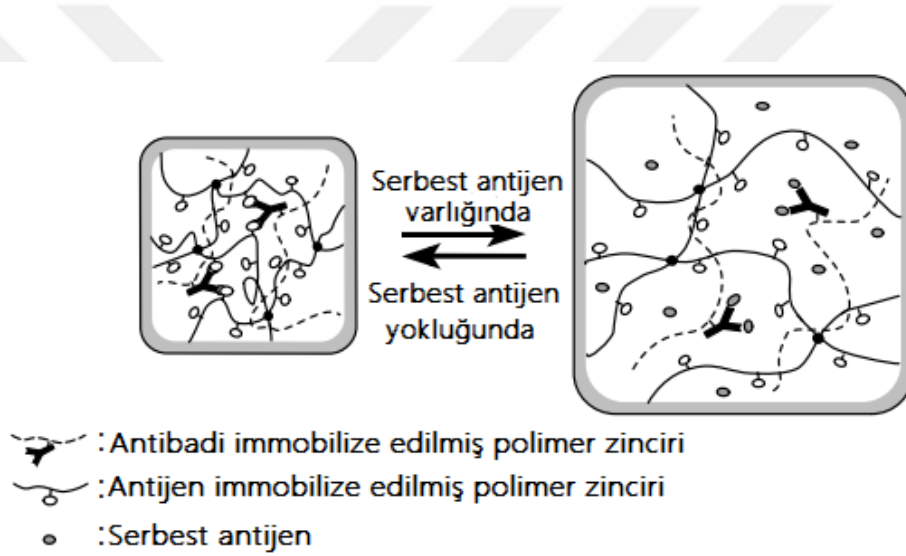
#### **3.1.3.2. Spesifik İyona Duyarlı Hidrojeller**

Bilindiği gibi, nötral polimer zincirlerinden oluşan hidrojel ağlarının şişme davranışına sıvı absorpladıkları ortamdaki tuz derişiminin hemen hemen hiçbir etkisi yoktur. Ancak yine, AKÇS'na sahip nötr PNIPAAm hidrojelleriyle yapılan çalışmalarda, sulu çözeltideki sodyum klorürün kritik bir derişime ulaşması halinde, PNIPAAm hidrojellerin keskin bir hacim faz geçişi gösterdiği belirlenmiştir. PNIPAAm hidrojeller, belirli bir NaCl derişiminde keskin bir şekilde çökmüş ve bu davranışın da sıcaklığa bağlı olduğu belirlenmiştir. Na<sup>+</sup> ortak olmak üzere, farklı tuzlar ile yapılan benzer testlerde PNIPAAm'ın böyle bir davranış göstermemesi, bu özel davranışa Cl<sup>-</sup> iyonlarının katkısı olduğunu gösterse de, bu davranışın kesin bir nedeni ve mekanizması henüz bilinmemektedir. Ancak araştırmacılar, Cl<sup>-</sup> iyonlarındaki artışın PNIPAAm'ın AKÇS'sini düşürücü etkiye sebep olduğu ihtimali üzerinde durmaktadır [96-98]. PNIPAAm esaslı hidrojellerin bu eşsiz davranışı sayesinde klorür iyonuna duyarlı biyosensörlerin tasarlanmasında kullanılabileceği düşünülmektedir.

#### **3.1.3.3. Spesifik Antijene Duyarlı Hidrojeller**

Spesifik proteinlere cevap verebilen hidrojeller pek çok biyomedikal uygulama için oldukça önemlidir. Miyata ve ark., tampon çözeltisi içerisinde spesifik bir antijenin varlığında tersinir olarak şişme davranışı gösteren bir hidrojel sistemi tasarladıklarını rapor etmişleridir. Hidrojel, bir antijen ve buna uyumlu bir antikörün bir polimer ağına

(poliakrilamid) aşılması ve antijen ve antibadi arasındaki bağlanmaların tersinir çapraz bağları oluşturmasıyla elde edilmiştir. Bu kovalent olmayan çapraz bağlar, ortamda serbest antijenlerin olması durumunda, serbest antijenlerin polimere bağlı antijenlerle rekabet edip bunlar yerine antibadilere bağlanması sonucu kırılır. Böylece azalan çapraz bağ yoğunluğu hidrojel hacminin değişmesine neden olur (hidrojel daha fazla şişer) (Şekil 3.6). Miyata ve ark. [99] ayrıca bu yapıların şekil hafızası davranışı gösterdiğini ve serbest antijen derişiminin aşamalı olarak değiştirilmesiyle ritmik bir şişme-büzülme davranışı elde edilerek spesifik proteinlerin ağ yapısı içerisine geçişinin sağlanabileceğini belirtmişlerdir.

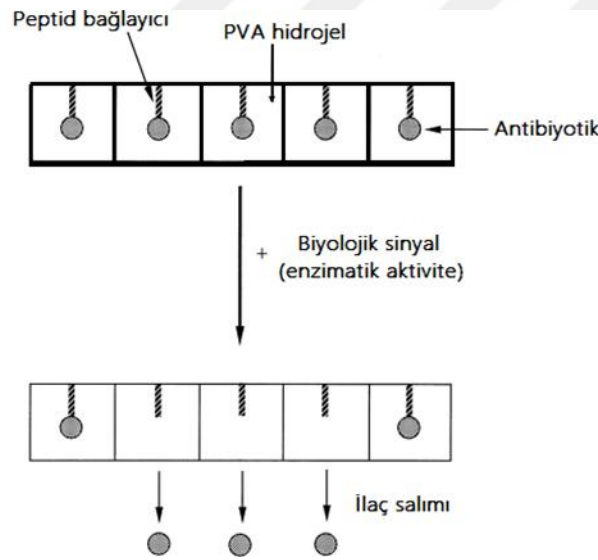


**Şekil 3.6.** Antijen-antibadi tersinir bağlarıyla oluşan çapraz bağların serbest antijen varlığında ve yokluğunda sırasıyla kırılması ve yeniden oluşması sonucu hidrojel hacminin şişme-büzülme davranışının şematik gösterimi [99].

#### 3.1.3.4. Enfeksiyona Duyarlı Hidrojeller

Bilindiği gibi antibiyotiklerin tedbir amaçlı ve/veya uzun süre kullanılması, hem böbrek ve karaciğer için oldukça ciddi sorunlara yol açmakta, hem de ilaca direnç gösteren bakterilerin oluşumuna neden olmaktadır. Dolayısıyla akıllı hidrojellerin, özellikle kontrollü ilaç salım sistemleri olarak başarılı bir şekilde kullanılabilmesi nedeniyle, bahsedilen önemli sorunların giderilebilmesi amacıyla, yalnızca mikrobiyal enfeksiyon oluşumu halinde antibiyotiklerin kontrollü bir şekilde salımını sağlayacak şekilde tasarlanabilmeleri çok önemlidir. Tanihara ve ark., [100-102] çeşitli bakteriler ile (*Staphylococcus aureus*,

*Pseudomonas aeruginosa*, vb.) enfekte olmuş yara sızıntılarında trombin benzeri enzimatik aktivitesinin yüksek miktarda artış gösterdiğini ve bu enzimatik aktivitedeki artışı bir biyolojik sinyal olarak kullanıp, buna bağlı olarak enfekte yaralarda antimikrobiyal ilaç salımı yapabilecek bir sistem tasarladıklarını rapor etmişleridir. Bilindiği gibi enzimler, spesifik substratlara etki ettiğinden, tasarladıkları yapının ana bileşeni olarak trombonin substratı olan fibrinojen esaslı peptidleri, PVA hidrojel ve antimikrobiyal ilaç arasında bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Bu peptid bağlayıcı, trombin varlığında koparak, antibiyotiğin yalnızca bir enfeksiyon durumunda kontrollü bir şekilde salımını sağlamıştır (Şekil 3.7).



**Şekil 3.7.** PVA hidrojel ve antimikrobiyal ilaç arasında bağlayıcı olarak kullanılan peptidin, bir biyolojik sinyal olması durumunda (trombin aktivitesi) kırılıp antibiyotiği salmasının şematik gösterimi [101].

### 3.2. Süper Emici (Hidrojeller) (SEP)

Süper emici hidrojeller ya da polimerler (SEP) olarak adlandırılan özel hidrojeller, bünyesinde çok miktarda hidroksil-karboksil grupları gibi hidrofilik yapıları barındıran ve bu sayede kendi kuru ağırlıklarının 100-1000 katı kadar su, tuz çözeltisi ya da fizyolojik sıvıları absorplayabilen ağ benzeri çapraz bağlanmış polimerik yapılardır [103]. Su ve diğer sıvıları nispeten kısa bir süre içerisinde absorplayıp, bunları, ağ yapısı içerisinde yük altında bile tutabilirler [104]. Bu eşsiz yapıları sayesinde SEP'ler günümüzde tarım, hijyen ürünleri, ilaç taşıyıcı sistemler vb. pek çok alanda kullanılmaktadır [105, 106].



**Şekil 3.8.** Süper emici hidrojeller, yapısındaki çok miktarda hidrofilik gruplar sayesinde kendi kuru ağırlıklarının 100-1000 katı kadar su, tuz çözeltisi ya da fizyolojik sıvıları absorplayabilirler [103].

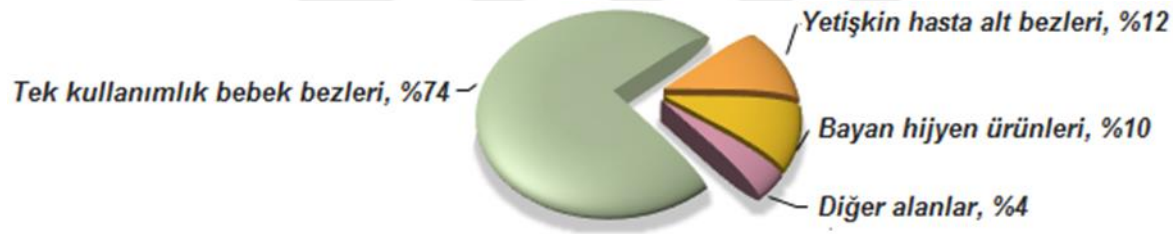
1920'lere kadar su absorplayıcı malzeme olarak pelür kağıdı, pamuk, sünger, vb. selülozik ve/veya elyaf esaslı malzemeler kullanılmaktaydı. Ancak bu tip malzemeler kendi kuru ağırlıklarının ancak 11 katı kadar sıvı absorplayabiliyor ve orta ölçüde bir basınç altında bile absorpladıkları sıvıyı tutamıyorlardı. Su-emici polimerin ilk sentezi 1938'de akrilik asit (AAc) ve divinilbenzenin sulu ortamda termal olarak polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir [107]. 1950'lerin sonunda ise, önceki bölümlerde ayrıntılı olarak bahsedilen, göz bilimi alanında devrim yaratan, temel olarak şişme kapasitesi %40-50 olan, Hidroksietil metakrilat (HEMA) ve türevi monomerlerden oluşan kontakt lenslerin geliştirilmesiyle hidrojellerin ilk nesilleri ortaya çıkmıştır. SEP'ler ise ilk kez, 1960'lı yılların başında ABD Tarım Bakanlığının (USDA) topraktaki suyun daha iyi korunmasına yönelik malzeme bulma çalışmaları sırasında geliştirilmiştir. Nişasta molekülleri üzerine akrilonitril polimeri aşılması (SPAN) sonucu elde ettikleri bu nişasta-akrilonitril kopolimerinin, hidrolize uğradığında (HSPAN) ağırlığının 400 katına kadar sıvı absorplayabildiği ve selüloz/elyaf bazlı absorbanlarda olduğu kadar basınç altında sıvıyı salmadıkları görülmüştür. Ancak "Super Slurper" şeklinde adlandırılan bu ilk SEP'ler yüksek maliyetli oluşu ve zayıf mekanik özellikleri nedeniyle ilk yıllarda ticari olarak yüksek başarı elde edememiştir [108]. Daha sonra Tarım Bakanlığı, başarısızlığa neden olan faktörlerin giderilebilmesi için pek çok ABD şirketine temel teknik bilgiyi vermiş ve bunun üzerine formülasyonun geliştirilebilmesi amacıyla akrilik asit, akrilamid ve polivinil alkol ile pek çok

aşılama kombinasyonları denenmiştir. Daha sonra Japon şirketleri nişasta, karboksi metil selüloz (CMC), akrilik asit, polivinil alkol ve izobütilen maleik anhidrit kullanarak bağımsız araştırma çalışmaları yapmaya başlamıştır. SEP kimyasının geliştirilmesinde yer alan ilk şirketler Dow Chemical, Hercules, General Mills Chemical, DuPont, National Starch & Chemical, Enka (Akzo), Sanyo Chemical, Sumitomo Chemical, Kao, Nihon Starch ve Japan Exlan olmuştur [109]. SEP'lerin suyun yanı sıra idrar vb. fizyolojik sıvıları da absorplayabilmesi, 1978'de Japonya'da ilk tamamen sentetik bazlı SEP'lerin hijyenik pedlerde ve yetişkin alt bezlerinde kullanılmak üzere ticari üretiminin başlamasını sağlamıştır. 1982'de Schickendanz ve Beghin-Say'ın SEP malzemeleri bebek bezlerine eklemesiyle SEP'ler ilk kez bebek bezi endüstrisinde de kullanılmaya başlanmıştır. Bundan kısa bir süre sonra Japonya'da UniCharm ve ABD'de Proctor & Gamble ile Kimberly-Clark SEP'leri bebek bezlerinde kullanmaya başlamışlardır. Böylelikle SEP'ler tek kullanımlık bebek bezlerinin yük altında fazla absorpsiyon yapamayan selüloz kısmıyla yer değiştirerek, hem daha fazla sıvı tutan hem de daha ince olan bezlerin üretilmesini sağlamıştır [110]. 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. Günümüzde başlıca SEP üreticileri BASF, Evonik, Nippon Shokubai, Yixing Danson, Sanyo Chemical, Sumitomo, gibi şirketlerdir [111]. 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. Global ve Çin SEP Endüstrisi raporuna göre 2014'de dünya çapında yıllık SEP tüketimi 2.13 milyon ton, üretim kapasitesi ise 3.12 milyon tona ulaşmıştır ve 2020'ye kadar yaklaşık 8 milyar dolarlık bir market olacağı öngörülmektedir [112].

Günümüzde SEP'ler fiyat-performans oranının en iyi olduğu kabul görmüş, kısmen nötralize edilmiş (genellikle NaOH ile), çapraz bağ yoğunluğu düşük PAA esaslı hidrojenlerden üretilmektedir. Elde edilen ürün daha sonra kurutulup öğütülür ve beyaz renkli granüller halinde, en çok tek kullanımlık bebek bezleri ve bunu takip eden yetişkin hasta alt bezleri ve bayan hijyen ürünlerinde kullanılırlar (Şekil 3.9, Şekil 3.10).



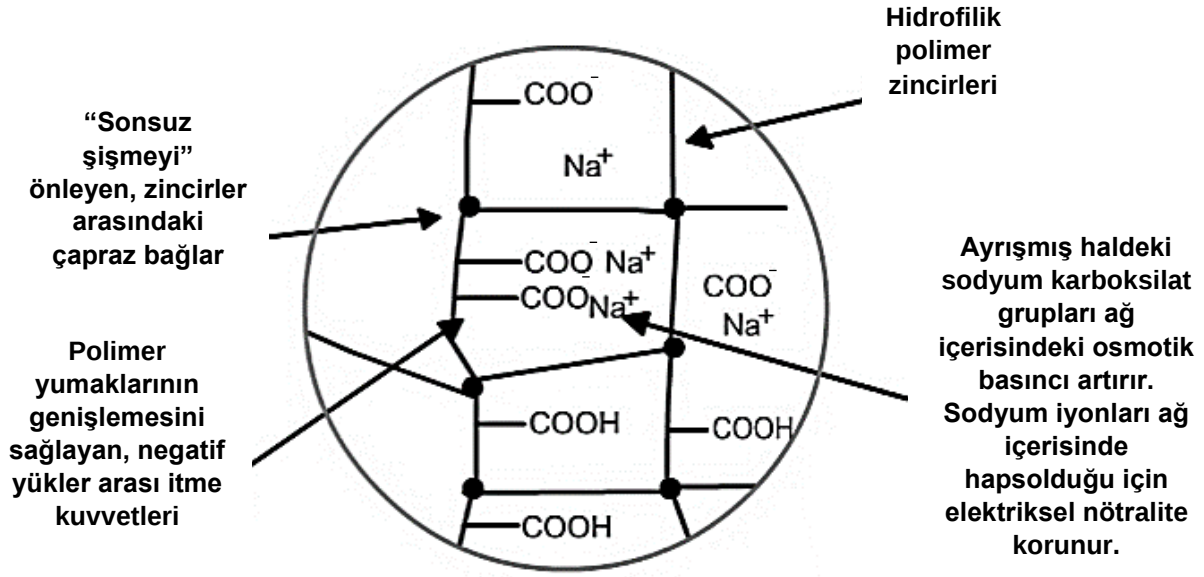
**Şekil 3.9.** SEP'ler, yapılarına çok miktarda sıvı hapsedebilmeleri sayesinde günümüzde en çok hijyen ürünlerinde kullanılmaktadır.



**Şekil 3.10.** 2014 verilerine göre süper emici polimerlerin kullanım alanlarının küresel pazardaki % dağılımları [112].

### 3.2.1. SEP'lerin Şişme Mekanizması ve Şişme Derecesini Etkileyen Faktörler

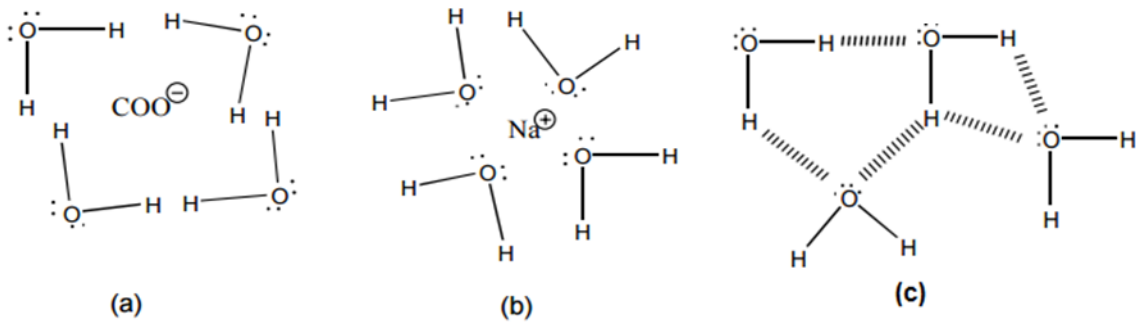
SEP'lerin şişme sürecinde pek çok mekanizma etkindir. Bunlar aynı zamanda SEP'in nihai şişme kapasitesini belirler. Bir SEP için şişme kapasitesi kısaca, SEP'in serbest şişme koşullarında, yüzeyindeki su santrifüjle uzaklaştırıldığında tutabildiği %0,9'luk salin çözeltisi miktarı olarak tanımlanabilir. SEP'lerin şişmesinde etken olan mekanizmalar aşağıda kısaca açıklanmıştır. Bunun için öncelikle SEP üretiminde yaygın olarak kullanılan malzemelerle hazırlanmış SEP'in ağ yapısını oluşturan temel bileşenler şematik olarak Şekil 3.11'de verilmiştir.



**Şekil 3.11.** SEP ağının şematik gösterimi.

### 3.2.1.1. Hidrasyon ve Hidrojen Bağı

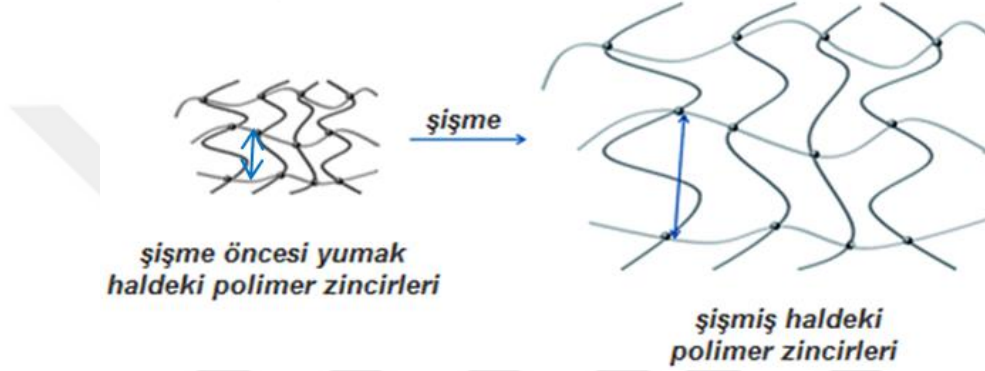
Hidrofilik gruplardan oluşan SEP ağına su eklendiğinde meydana gelen polimer/çözücü etkileşimlerinden biri hidrasyondur.  $\text{COO}^-$  ve  $\text{Na}^+$  iyonları polar su moleküllerini çeker ve su molekülleri hidrojen bağları ile sıkıca ağ içerisinde tutulur. (Şekil 3.12).



**Şekil 3.12.** SEP ağındaki (a)  $\text{COO}^-$  ve (b)  $\text{Na}^+$  iyonlarının polar su moleküllerini çekmesi ve bunun sonucunda gerçekleşen hidrasyonun ve (c) hidrojen bağı oluşumunun şematik gösterimi.

### 3.2.1.2. Çapraz Bağlar

Polimer zincirleri arasındaki kovalent çapraz bağlar üç boyutlu ağ yapısını oluşturarak hem hidrojin çözünmesini, hem de “sonsuz” şişmeyi engeller. Bu durum aslında ağın elastik büzülme kuvvetleri sonucu oluşur. Ağ yapısını oluşturan zincirle absorpladıkları sıvı yüzünden şiştikçe ilk baştaki yumak hallerinden daha gevşek bir yapıda olmaya başlar, bu da zincirlerin entropisinde azalmaya sebep olur.

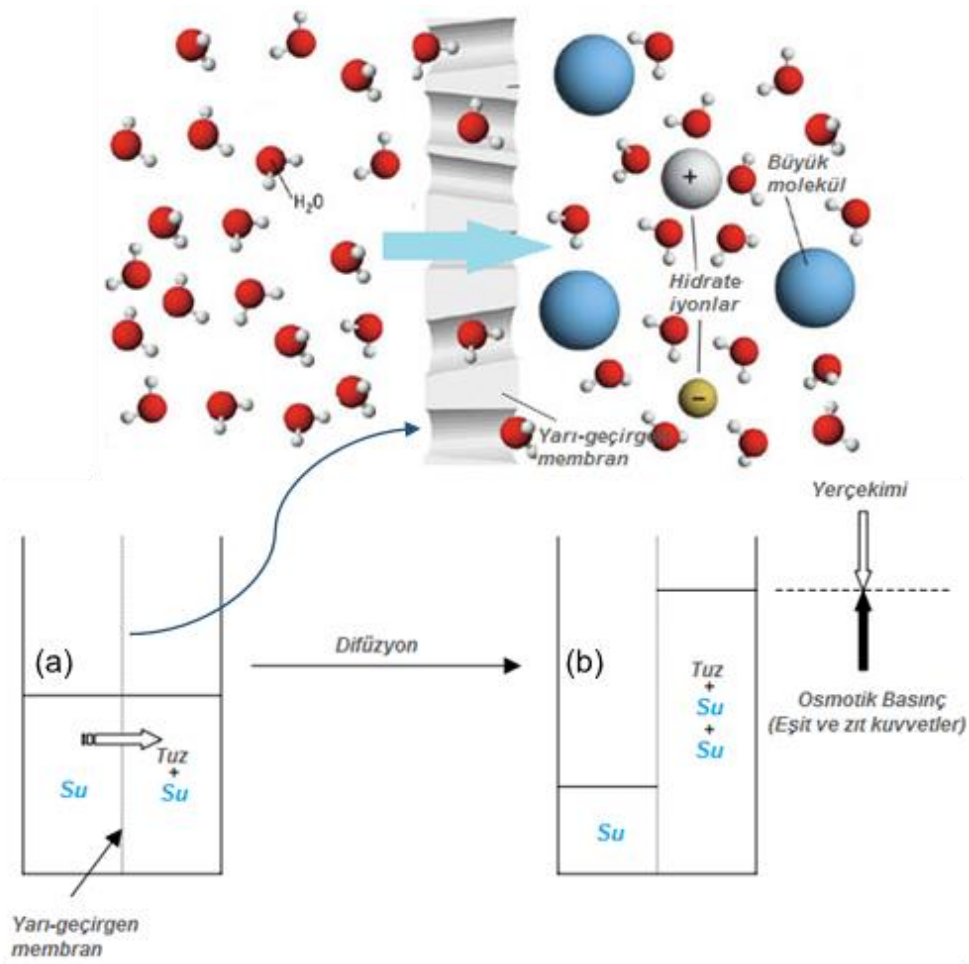


**Şekil 3.13.** Ağ yapısını oluşturan polimer zincirlerinin şişmeden önce ve şiştikten sonraki durumunun şematik gösterimi.

Ağ yapısı denge şişme seviyesine ulaştığında, artık büzülme kuvveti ile zincirlerin “sonsuz” şişme eğilimi (“sonsuz” seyrelmeye kadar) arasında bir denge durumu oluşur. Ağ yapısının denge şişme kapasitesi, bu denge durumuna ne zaman erişileceği ve ağın sağlamlığı zincirlerin çapraz bağlanma derecesine bağlıdır. Çapraz bağlanma derecesinin yüksek olması halinde hidrojin şişme kapasitesi düşüktür ancak sağlamlığı artar.

### 3.2.1.3. Osmotik Basınç

Bilindiği gibi osmotik basınç, derişim farkı nedeniyle oluşan bir çekim kuvvetidir ve çözünmüş madde derişimi ile doğru orantılıdır. Şekil 3.14’de görüldüğü gibi, su ve tuzlu su çözeltisi yarı geçirgen bir membranla ayrıldığında, membran büyük iyonların geçişine olanak vermediğinden, membranın her iki tarafındaki kimyasal potansiyel dengelenene kadar su difüzyonu gerçekleşir (osmoz). Bunu sağlayan itici güç osmotik basınç olarak adlandırılır ve Şekil 3.14’de b’de görüldüğü gibi, osmoz, bir denge durumu oluşana kadar devam eder.



**Şekil 3.14.** Osmotik basınç ve osmoz sürecinin şematik gösterimi.

Genellikle, kısmen nötralize edilmiş poli(akrilik asit)'den elde edilen SEP'lerde, jel şişme ortamına (de iyonize su/ salin çözeltisi) konulduğunda tüm şişme süreci, osmoz ve osmotik basınç farkı prensibine dayanır. Polimer ağı içerisindeki ya da dışarısındaki  $\text{Na}^+$  iyonları derişimi (Şekil 3.11) osmotik basıncı belirleyen faktördür. Ağ yapısının oluşumunu sağlayan çapraz bağlar da yarı-geçirgen membran gibi düşünülebilir. Dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğu da, “membranın” geçirgenliğini belirleyen önemli bir faktör olduğundan, ağ yapısına difüzelebilecek suyun miktarını belirleyen önemli bir parametredir. Ağ yapısı içerisindeki elektriksel nötrallite  $\text{COO}^-$  gruplarının  $\text{Na}^+$  iyonlarıyla dengelenmesinden kaynaklanır. Ancak jelin su ile etkileşmesi halinde yani su absorblamaya başlamasıyla, sodyum iyonları hidrate olur (Şekil 3.12-b) ve suyun dielektrik sabitinin yüksek olması sebebiyle karboksilat grupları tarafından daha az çekilmeye başlarlar. Bu durumda sodyum iyonları ağ içerisinde serbestçe hareket etmeye başlar, bu da jel içerisinde

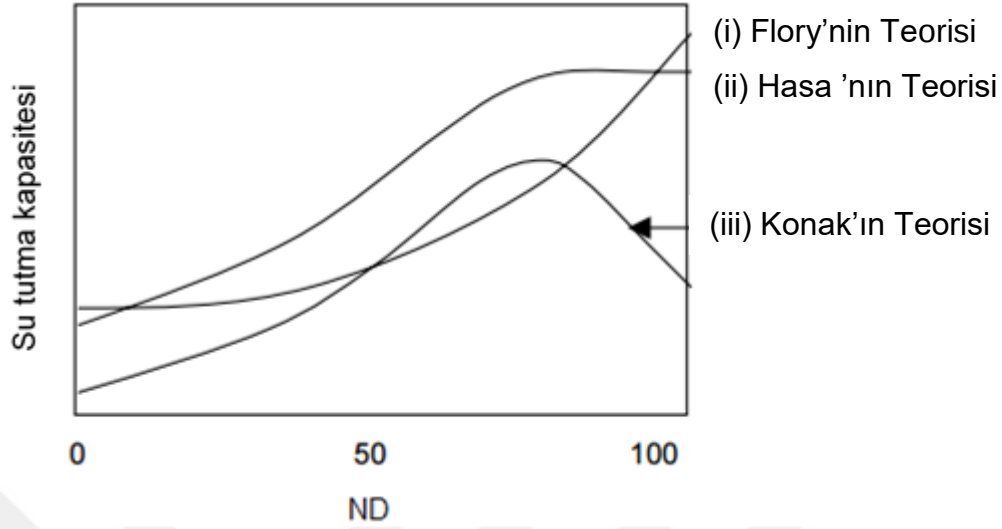
osmotik basıncın oluşmasına sebep olur. Ancak hala ağ yapısını oluşturan polimer zincirleri üzerindeki karboksilat gruplarının zayıf çekim gücü altında olduklarından hidrojel içerisinde ayrılamazlar, yani yarı geçirgen bir membranda takılmış gibi davranırlar. Böylelikle, polimer ağı içindeki ve dışındaki sodyum iyonu derişiminin dengelenebilmesi için jel içerisine su difüzlenererek şişme gerçekleşir, yani şişmeyi sağlayan itici güç ağ içindeki ve dışındaki osmotik basınç farkıdır. Jelin daha yüksek sodyum iyonu derişimine sahip bir ortama konulması (salin çözeltisi, vb.) durumunda ise, ağ içindeki ve dışındaki osmotik basınç farkı fazla olmayacağından, hidrojin şişme kapasitesi deiyonize sudakine göre çok daha az olacaktır. Hidrojin maksimum şişme kapasitesine deiyonize su içerisinde erişilebilir [113].

#### **3.2.1.4. Çapraz Bağ Yoğunluğu**

Daha önce değinildiği gibi SEP'ler genellikle çeşitli derecelerde kısmen nötrale edilmiş poli(akrilik asit) esaslı hidrojellerle hazırlanmaktadır. Nötralizasyon derecesi (ND) sabit tutulup çapraz bağlayıcı miktarı artırıldığında, daha yoğun çapraz bağlara sahip hidrojel elde edileceğinden, hidrojin şişme kapasitesinde azalma meydana gelecektir.

#### **3.2.1.5. Nötralizasyon Derecesi**

ND, SEP'lerin şişme kapasitesini etkileyen önemli bir parametredir. ND'nin etkisini açıklayabilmek amacıyla Flory [114], Hasa [115] ve Konak [116] tarafından, polielektrolit sistemlerin denge şişme kapasitesinin ağ yapısına anyonik özellik sağlayan karboksilat gruplarının ND'ye bağlı olarak ne şekilde değişebileceği konusunda çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Flory'nin en eski klasik teorisine göre ND'nin artmasıyla hidrojin şişme kapasitesi sürekli artış göstermektedir. Hasa ve ark. polimetakrilik asit ile yaptıkları çalışmayla denge şişme kapasitesinin belirli bir ND'ne kadar artacağını, bu ND'den sonra ise sabit kalacağını önermişlerdir. Konak ve ark. ise poli metil metakrilat ile yaptıkları çalışma sonucu, ND'nin artmasıyla şişme kapasitesinin % 75 gibi belirli bir ND'ne kadar artacağını, bundan sonra ise ağ yapısı içinde bulunan serbest Na<sup>+</sup> iyonlarının polimer zinciri içerisinde artış göstermesinden dolayı perdeleme etkisiyle şişmenin tekrar azalma göstereceğini öne sürmüşlerdir. Bu üç teoriye göre ND'nin artmasıyla denge şişme değerinin nasıl değiştiği Şekil 3.15'de özetlenmiştir.



**Şekil 3.15.** Polielektrolit hidrojellerin farklı teorilere göre şişme kapasitesinin ND'ne bağlı olarak değişimi.

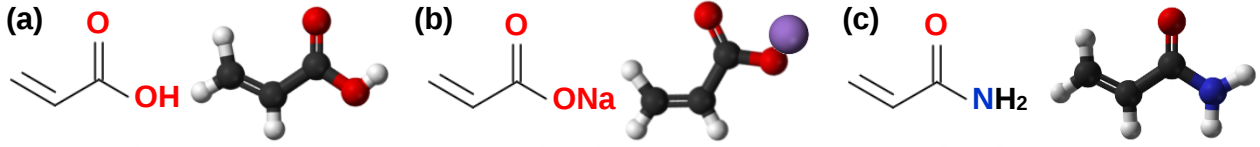
ND'nin SEP'in şişme kapasitesine bu denli etki etmesi sebebiyle, kısmi nötralizasyon işlemi SEP üretiminde mutlaka uygulanan bir basamaktır. SEP üreticileri bu amaçla genellikle iki farklı yol izlemektedir. Bunlardan biri polimerizasyon aşamasından önce, monomer çözeltisinde (pre-nötralizasyon) gerçekleştirilen, diğeri ise poli(akrilik asit) jeli üzerinde (post-nötralizasyon) gerçekleştirilen nötralizasyondur.

*Pre-nötralizasyon;* teknik açıdan en basit nötralizasyon yöntemidir. Çünkü nötralizasyon işlemi (genellikle NaOH ve/veya KOH ile) sıvı fazda gerçekleştirildiğinden tepkime sonucu açığa çıkan sıcaklığın kontrolünü mümkün kılar. Ancak kullanılan bazı çapraz bağlayıcıların çözünürlüğü monomer çözeltisinin pH'ından etkileneceği için, bu durumun mutlaka göz önünde bulundurulması gerekir.

*Post-nötralizasyon;* bu nötralizasyon yöntemi, elde edilen katı jeli, katı veya sıvı bir nötralizasyon maddesi ile karıştırmayı gerektiren bir yöntemdir. Katı maddeleri karıştırmak hem daha fazla enerji harcanmasına neden olur hem de zor karıştırma koşulları polimer zincirlerinin kırılmasına sebep olabileceği için hidrojin performansının ve mekanik dayanımının azalmasına neden olabilir. Bu dezavantajlar da, post-nötralizasyon yöntemi uygulanacağı zaman göz önünde bulundurulması gereken noktalardır. Ancak her iki yöntem de doğru koşullar altında kaliteli SEP elde edilmesini sağlayan yöntemlerdir.

### 3.2.2. SEP'lerin Sentez Yöntemleri

OGünümüzde SEP'in, çoğunlukla kısmen nötrleştirilmiş akrilik asit, akrilik asit / akrilamid ve aşılınmış nişasta-akrilik asit / akril amit vb. ko-polimerleri kullanılarak endüstriyel boyutlarda üretilmesini sağlayan çeşitli polimerizasyon yöntemleri bulunmaktadır (Şekil 3.16). Staples vd. tarafından tanımlan bu yöntemler, aşağıda kısaca açıklanmıştır [117].



**Şekil 3.16.** SEP'lerin sentezinde en sık kullanılan monomerlerden bazıları; (a) akrilik asit, (b) sodyum akrilat, (c) akrilamid.

#### 3.2.2.1. Yığın Polimerizasyonu

Yalnızca monomer ve monomerde çözünebilen başlatıcıların karıştırılarak polimerizasyonun gerçekleştirildiği, SEP sentezinden kullanılan en basit yöntemdir. Yöntemin basit olmasıyla birlikte monomer dönüşümü gerçekleştikçe karışımın viskozitesinin artması ve ekzotermik polimerizasyon sonucu yüksek ısı oluşması gibi dezavantajları ve kontrol altında tutulması gereken önemli aşamaları vardır. Genellikle reaksiyon düşük dönüşümlerde tutularak kontrol sağlanır. En önemli avantajı ise polimerizasyon ortamında yalnızca monomer ve çapraz bağlayıcı bulunmasından dolayı yüksek saflıkta ürünler elde edilir.

#### 3.2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yöntemi, ekonomik ve hızlı bir yöntem olması ve reaksiyon ortamında su bulunması gibi (sıcaklık kontrolü) sebeplerle SEP üreticileri tarafından en çok tercih edilen yöntemdir. Monomerlerin (akrilik asit / sodyum akrilat) ve en az iki fonksiyonlu çapraz bağlayıcıların suda çözünüp, ısısal başlatıcılarla (persülfatlar; 2,2'-azobis(2-amidinopropan), vb.), UV-ışınlarıyla veya redoks başlatıcılarla (persülfat/bisülfat, persülfat/tiyosülfat, vb.) polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi temeline dayanır. Monomer olarak kullanılan akrilik asitteki karboksilik asit gruplarının kısmi nötralizasyonu, bir önceki bölümde bahsedildiği gibi, polimerizasyon basamağından önce ya da sonra gerçekleştirilebilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyona girmeyen

Çapraz-bağlayıcı, başlatıcı, monomer, oligomer, çapraz bağlanmadan kalmış polimer zincirleri vb. safsızlıklar, hepsi suda çözünebilir yapıda olduğu için su ile basit yıkama işlemiyle kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir.

### **3.2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu**

Bu polimerizasyon yöntemi, monomer ya da monomer çözeltisi damlacıklarının bu çözelti veya monomerle karışmayan bir sürekli faz (genellikle bir hidrokarbon) içerisinden sürekli dönen bir rotor yardımıyla homojen bir şekilde dağıtılması temeline dayanmaktadır [118]. Sürekli faz içerisinde dağılmış haldeki monomer damlacıklarının her biri birbirinden bağımsız olarak polimerleşir ve genellikle 1µm büyüklüğünde, küresel, çapraz bağlı polimer partikülleri oluşur (partiküllerin büyüklüğü 1µm'den küçük ise, polimerizasyon, emülsiyon polimerizasyonudur). Oluşan partiküllerin büyüklüğü ve biçimi, monomer veya monomer çözeltisinin viskozitesi, sürekli fazın türü, rotorun hızı ve şekline göre değişim göstermektedir. Bu yüzden istenilen partikül büyüklüğü ve şekli bu parametreler değiştirilerek modifiye edilebilir. Elde edilen SEP partiküller kurutulduğunda doğrudan toz halindeki SEP'lerin elde edilmesi üretim aşamasında öğütme gibi ekstra basamak gereksinimini ortadan kaldırır. Bunun yanı sıra, reaksiyon sırasında açığa çıkan ısınn kontrolünün kolaylığı da bu yöntemi avantajlı kılmaktadır [119].

### **3.2.2.4. Radyasyon Polimerizasyonu ve apraz Bağlama**

Monomer ve polimerlerin gamma ışınları, X-ışınları, hızlandırılmış elektron demetleri gibi yüksek enerjili ışınlarla ışınlanması, uyarılmış haldeki, iyon veya serbest radikal halindeki oldukça reaktif ara ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır. Bu oluşan reaktif ara ürünler ise çok kısa bir süre içerisinde ( $\sim 10^{-9}$  saniye) zincir reaksiyonları, hidrojen atomunun ayrılması veya yeni bağların ve yapıların oluşumu gibi çeşitli reaksiyonlarla tüketilir. Bu reaksiyonların monomerik ve/veya polimerik malzemeler üzerindeki etkisi ise polimerleşme reaksiyonları, ana veya yan zincirlerin kesilmesi ve/veya çapraz bağlanması, sertleşme (curing) ve aşılama gibi son derece önemli reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlardan hangisinin baskın olarak gerekleēeēi ise, polimerin yapısı ve ışınlama öncesi, esnası ve sonrasındaki koşullara bağlı olarak değişmektedir.

Yüksek enerjili ışınların polimerler üzerinde meydana getirdiği zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma şeklinde gerçekleşen bu iki temel etki, radyasyon teknolojisinin etkin bir şekilde

kullanılmaya başlandığı 1960'ların başından beri, polimer ve plastik endüstrisinde artan bir eğilimle kullanılmaya devam etmektedir. Özellikle, polimerik malzemelerin biyo-medikal ve biyo-malzeme olarak başarılı bir şekilde *in-vivo* olarak kullanılabilmelerinin ardından radyasyonla polimerizasyon ve çapraz bağlama gittikçe tercih edilen bir yöntem olmaya başlamıştır. Bu yönelimin sebepleri olarak;

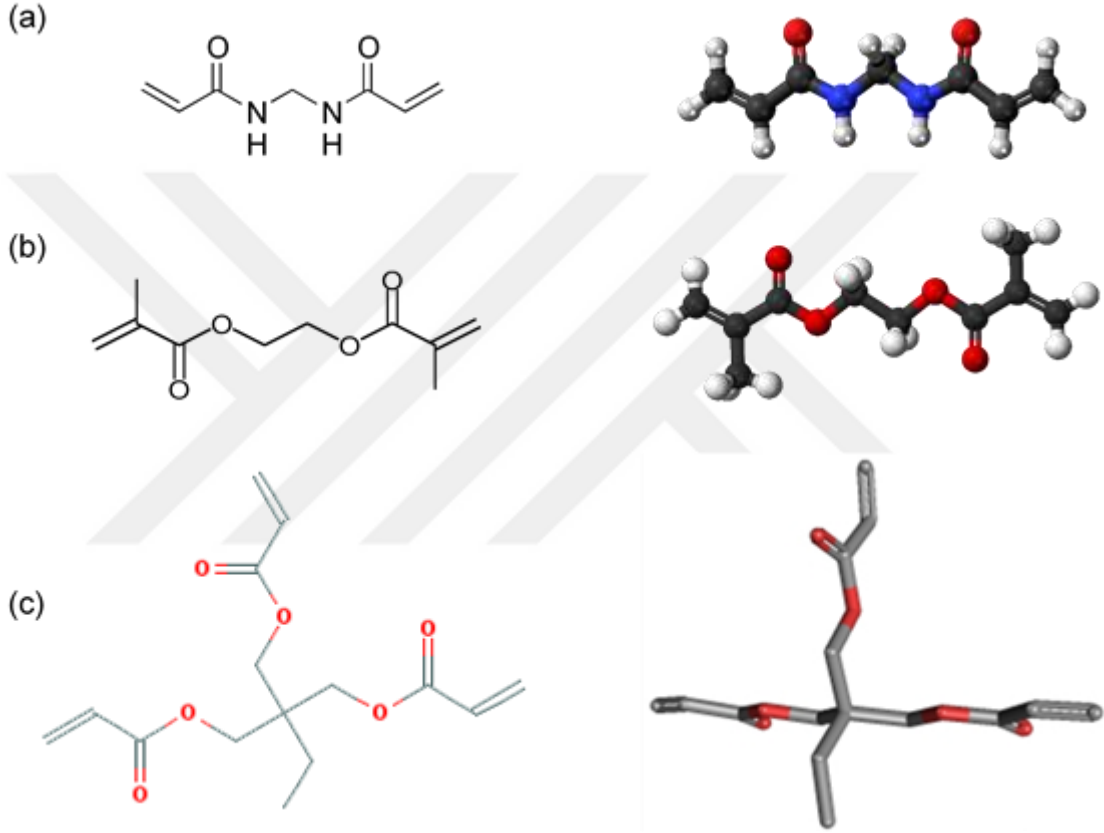
- Başlatıcı, çapraz bağlayıcı, katalizör vb. çoğunlukla toksik malzemelerin kullanımını gerektirmemesi, dolayısıyla “temiz” bir yöntem olması,
- Reaksiyonların başlaması için sıcaklığa ihtiyaç duyulmaması (çoğunlukla ortam sıcaklığında ışınlama gerçekleştirilir),
- Hemen hemen çoğu polimer ve monomerde etkili bir yöntem olması sebebiyle, diğer kimyasal reaksiyonlarla polimerleşemeyen maddelerin de bu yöntemle polimerleşebilmeleri,
- Çapraz bağlanma ve aşılama derecesinin kontrolüne imkan vermesi,
- Yüzey modifikasyonunun derinliğinin kontrolüne olanak vermesi sebebiyle, elde edilen ürünlerin yığın özelliklerini etkilemeden yalnızca yüzey özelliklerinin modifikasyonuna imkan vermesi,
- Sentez ve sterilizasyonun aynı anda yapılmasına olanak vermesi olarak sıralanabilir.

Tüm bu sebeplerden dolayı günümüzde iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak hidrojel ve SEP sentezi gittikçe tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir. Bu tez çalışması kapsamında da, yapısı ne olursa olsun, iyonlaştırıcı ışınlara maruz kaldığında zincir kesilmesine uğradığı çok iyi bilinen doğal polimerlerin, radyasyonla çapraz bağlanmasını sağlamak üzere geliştirilen yöntemler kullanılarak, ksantan sakızı esaslı hidrojel ve SEP'ler elde edilmesine çalışılmıştır. Doğal polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlanmasını sağlayan yöntemler bir sonraki bölümlerde ayrıntılarıyla açıklanmıştır.

### **3.2.3. SEP'lerin Çapraz Bağlanma Yöntemleri**

SEP üretiminde, hidrojin hiçbir çözücünde çözünmemesini sağlayan ve gevşek bir şekilde uzun polimer zincirlerini kovalent bağlarla birbirine bağlayıp üç boyutlu ağ yapısı kazanmasını sağlamak amacıyla, esasında bir ko-monomer olan, nispeten çok az

miktarlarda, en az iki adet polimerleşebilen çift bağa sahip çapraz bağlayıcı maddeler kullanılır (Şekil 3.17). Kullanılan çapraz bağlayıcı miktarı ve çapraz bağlama yöntemi değiştirilerek SEP'in istenilen özelliklerde hazırlanması sağlanır. Bu amaçla, SEP hazırlanırken genellikle yığın ve yüzey çapraz bağlama olmak üzere genellikle iki temel çapraz bağlama yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.



**Şekil 3.17.** SEP'lerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan bazı çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısı (a) N,N'-metilen bisakrilamid, (b) Etilenglikol dimetakrilat, (c) 1,1,1-trimetilolpropan triakrilat.

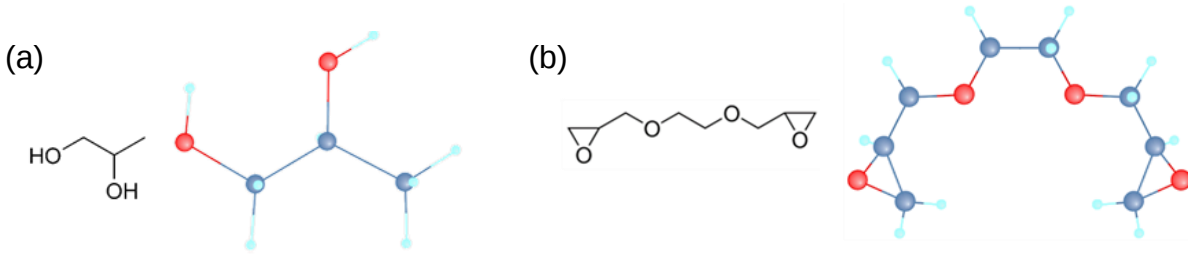
### 3.2.3.1. Yığın Çapraz Bağlama

Bu yöntemde çapraz bağlanma, çapraz bağlayıcının monomer, çözücü vs. ortamına eklenmesiyle, polimerizasyonunun gerçekleştiği evrede meydana gelir. Eklenen çapraz bağlayıcı miktarı, monomer ve çapraz bağlayıcı maddenin reaktivlik oranları elde edilecek ürünün kalitesi için belirleyici faktörlerdir. Reaktivlik oranı, her bir reaksiyona girecek bileşenin, birbirleriyle reaksiyona girme afinitesinin bir ölçüsüdür. Çapraz bağlayıcının

reaktiflik oranının yüksek olması durumunda (yani, kendi arasında reaksiyona girme eğiliminin daha baskın olması durumunda), çapraz bağlayıcı reaksiyonun ilk aşamalarında birbirleriyle reaksiyona girip tükenecek ve daha sonra oluşan polimer zincirleri çapraz bağlanamayacağı için ekstrakte edilebilir malzeme olarak reaksiyon ortamından yıkamayla uzaklaşacaktır. Diğer taraftan, monomerin reaktiflik oranının yüksek olması halinde ise, çapraz bağlanmalar yüksek monomer dönüşümlerinde gerçekleşir. Dolayısıyla çapraz bağlayıcı seçimi yakın reaktiflik oranına sahip monomer ve çapraz bağlayıcılardan yana yapılmalıdır. Bunun yanı sıra, eklenmesi gereken çapraz bağlayıcı miktarının optimizasyonu da hidrojin şişme kapasitesi ve mekanik dayanımını doğrudan etkileyen bir faktör olduğundan oldukça önemlidir. Çok az çapraz bağlayıcı kullanımı, yüksek şişme kapasitesine sahip ancak, mekanik dayanımı zayıf hidrojel elde edilmesini sağlarken fazla miktarda çapraz bağlayıcı kullanımı tam tersi etki edecektir. Çapraz bağlayıcı miktarı, yüksek su absorplama kapasitesine sahip, dayanıklı ve az miktarda ekstrakte edilebilir ürün oluşumu elde edilecek şekilde ayarlanmalıdır [117].

### **3.2.3.2. Yüzey Çapraz Bağlama**

Bilindiği gibi SEP'ler çok miktarda su absorplayabilmeleri için düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olması gereken yapılardır. Ancak yapılan çalışmalar, hazırlanan SEP'lerin ekstra bir yüzey çapraz bağlama işlemine tabi tutulmaması halinde, bir basınç altında (örneğin bebeğin bezin üzerine oturması durumunda), hem sıvı tutma kapasitesinin düştüğünü hem de emilen sıvının tekrar ağ yapısı içerisinde sızdığını göstermiştir. Bu durum, düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip hidrojin elastik dayanıklılığının az olması nedeniyle, şişen partiküllerinin yük altındayken kolaylıkla deforme olup kümelenmesi ve böylelikle sıvının geçmesini sağlayan boşlukları kapatıp daha orta kısımlarda kalan kuru jellere sıvının ulaşmasını engellemesinden kaynaklanmaktadır. Bu sorunun çözülebilmesi amacıyla, genellikle SEP üretiminin son aşamasında uygulanan yüzey çapraz bağlama yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, elde edilen düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip hidrojel daha sonra yüzey çapraz bağlama işlemine tabi tutulur. Yüzey çapraz bağlama reaksiyonları, yine en az iki fonksiyonel gruba sahip ve polimer omurgasında bulunan karboksilat gruplarıyla reaksiyona girebilecek çeşitli çapraz bağlayıcı maddelerle gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla en sık kullanılan çapraz bağlayıcılar monopropilen glikol, etilen glikol diglisidil eter vb.dir (Şekil 3.18).



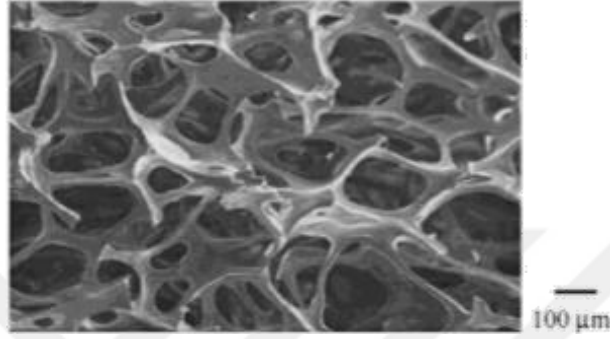
**Şekil 3.18.** SEP'lerin yüzey çapraz bağlanmasında sıklıkla kullanılan bazı çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısı; (a) monopropilen, glikol (b) etilen glikol diglisidil eter.

Yüzey çapraz bağlama işleminde, çapraz bağlayıcı madde su ve hidrojinin şişmesini engelleyen bir maddenin içerisinde çözülür ve SEP'in bu çözelti ile kaplanması sağlanır. Daha sonra kaplanan SEP belirli bir süre (30-60 dk.) ısıtılma tabi tutularak (150-200°C'de) çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanır. Böylelikle dış yüzeyi, çapraz bağ yoğunluğu ve mekanik dayanımı daha yüksek bir kabuk, içyapısı ise daha düşük çapraz bağ yoğunluğuna ve daha fazla sıvı tutma kapasitesine sahip olan hidrojel partikülleri elde edilir [117].

### 3.3. Süper Gözenekli Hidrojeller

Hidrojellerin çevrelerindeki değişimlere (sıcaklık, pH, basınç, antijen, elektrik alan, vb.) tepki verebilir nitelikte hazırlanabileceğinin keşfedilmesinin ardından, kullanım amacına uygun şekilde tasarlanabilmelerine yönelik üstün özelliklerin hidrojellere kazandırılması ve bu yöndeki çalışmalar hızla devam etmekte ve artık hidrojellere istenilen her özellik hemen hemen verilebilir duruma gelmektedir. Olağan üstü sıvı absorplama ve basınç altında absorpladığı sıvıyı tutabilme yeteneğine sahip SEP'lerin 30 yıl kadar önce, önce tarım, daha sonra tek kullanımlık bebek bezi endüstrisinde pazara sunulmasının ardından, 1999 yılında Chen ve ark. ilk kez, farklı bir su absorplayan hidrojel kategorisi olarak kabul edilen, hidrofilik yapıdaki süper gözenekli hidrojelleri (SGH) sentezlemişlerdir [120]. SGH'leri SEP'lerden farklı kılan en temel özellik, hidrojinin boyutu ne olursa olsun, saniyeler içerisinde absorplayabilmeleri ve maksimum şişme kapasitelerine ulaşmalarıdır. SGH'lerin sıvıyı saniyeler içerisinde absorplayabilmesi, büyüklükleri ortalama 200µm olan birbirlerine bağlı gözeneklerin, kapiler (kılcal) kanallar oluşturması ve sıvının birbirine bağlı bu kapiler kanallar boyunca çekilmesi sayesinde gerçekleşir (Şekil 3.19). Yani, SGH'lerde şişme SEP'lerde olduğu gibi difüzyonla değil, kapiler etkisiyle gerçekleşmektedir.

SEP'lerin daha hızlı sıvı absorplayabilmeleri için sentezlendikten sonra öğütölmeleri, yani boyutlarının küçöltölməsi gerekir. Ancak bazı uygulamalar, hızlı ve çok miktarda sıvının absorpsiyonunun daha büyük hidrojel kütleleriyle gerçekleştirilmesini gerektirir. SEP'ler ve SGH'ler arasındaki bazı temel farklılıklar Tablo 3.1'de özetlenmiştir.



**Şekil 3.19.** Süper gözenekli bir P(AAm-co-AA) hidrojin gözenek yapısını gösteren taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı [120].

**Tablo 3.1.** SEP'ler ve SGH'lerin birbirlerinden temel farkları [121].

|                                      | <b>SEP'ler</b>                                                                | <b>SGH'ler</b>                                                           |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| En sık kullanılan monomerler         | Akrilamid, akrilik asit, akrilik asit tuzları (sodyum ve potasyum akrilatlar) | Akrilamid, akrilik asit, akrilik asit tuzları, 2-hidroksietil metakrilat |
| Sentez yöntemi                       | Yığın, çözelti, ters-süspansiyon                                              | Çoğunlukla çözelti                                                       |
| Başlatıcı sistemi                    | Termal, redoks                                                                | Çoğunlukla redoks                                                        |
| Gözenekli yapı                       | Rastgele kapalı veya yarı açık hücreler                                       | Birbirlerine bağlı açık hücreler                                         |
| Su absorplama mekanizması            | Difüzyon (yüksek), kapiler etkisi (alçak)                                     | Difüzyon (alçak), kapiler etkisi (yüksek)                                |
| Absorplanan su türü                  | Çoğunlukla bağlı                                                              | Çoğunlukla serbest                                                       |
| Absorplanan sıvı türü                | Su, salin, kan, idrar                                                         | Simüle mide sıvısı, simüle barsak sıvısı                                 |
| Şişmenin büyüklüğe bağlılığı         | Büyüklüğe bağlı                                                               | Büyüklükten bağımsız                                                     |
| Serbest şişme kapasitesi             | Çok yüksek                                                                    | Çok yüksek                                                               |
| Basınç altında sıvı tutma kapasitesi | Yüksek                                                                        | Düşük                                                                    |
| Son ürün                             | Partiküller                                                                   | Partikül, yaprak, tel, film, vb.                                         |
| Kullanım alanları                    | Yüksek ve hızlı-orta hızlı şişmenin gerektiği yerler                          | Büyüklükten bağımsız, yüksek ve hızlı şişmenin gerektiği yerler          |

SGH'ler ilk kez, mide ortamında, midenin oldukça asidik yapısına dayanabilen, kontrollü ilaç salım sistemi olarak tasarlanmıştır. Bu tip sistemlerden beklenen, mide ortamındayken anında maksimum şişme seviyesine ulaşp, midenin asidik ortamında bütünlüğünü sağlarken, bünyesindeki ilacı da kontrollü bir şekilde salmasıdır.

SGH'lerin hazırlanmasında genellikle SEP'lerde olduğu gibi, başlatıcılar, çapraz bağlayıcılar, SEP'lerden farklı olarak ise, köpürtücü maddeler, köpürtme yardımcıları ve köpük stabilizörleri (poli(etilen oksit)–poli(propilen oksit)–poli(etilen oksit) (PEO–PPO–PEO) triblok kopolimerleri) suda seyreltilmiş monomerin içerisine eklenir. SGH'lerin köpürmesi genellikle, asit ve karbonatların etkileşimiyle gerçekleştirilir (örneğin; asetik ve akrilik asitler genellikle sodyum, potasyum ve amonyum karbonatlarla etkileşir). Asit-karbonat etkileşimi ancak sulu ortamda etkili olduğundan, SGH'lerin hazırlanmasında çoğunlukla çözelti polimerizasyonu yöntemi kullanılır. SGH'lerin, çok kısa bir sürede, çok miktarda sıvı absorpsiyonu yapabilmelerine rağmen mekanik dayanımlarının son derece düşük olması nedeniyle yapılan geliştirme çalışmaları sonucu süper gözenekli hidrojel kompozitler (SGHK) ve süper gözenekli hidrojel hibritler (SGHH) elde edilmiştir. Bu yeni nesil süper gözenekli hidrojeller sırasıyla ikinci nesil ve üçüncü nesil SGH'ler olarak adlandırılmıştır [122]. Aşağıda SGH'lerin gelişim sürecinden kısaca bahsedilmektedir.

### **3.3.1. Birinci Nesil SGH'ler: Geleneksel SGH'ler**

1999'da Chen ve ark. öncülüğünde geliştirilen bu birinci nesil SGH'lerin sentezinde önce, en yaygın olarak akrilamid, akrilik asit tuzları ve sülfopropil akrilat gibi oldukça hidrofilik yapılar kullanılmıştır [120]. Daha sonra yine Chen ve Park [123] tarafından sükroz esaslı SGH'ler, Huh ve ark. [124] tarafından da PEG üzerine akrilik asit ve akrilamid aşılanmış substratlarla hızlı şişme özelliğine sahip SGH'ler hazırlanmıştır. Nemin plastikleştirici etki göstermesi nedeniyle, yaşken yumuşak ve esnek olan bu yapılar, kuruduklarında oldukça kırılgan bir hal almaktaydı. Yüksek miktarda sıvı absorplayabilmelerinden dolayı ise, şişmiş halde hem polimerik hidrojel oranının az olması (polimer/sıvı oranı), hem de oldukça düşük mekanik dayanımları sebebiyle dokunulduğunda kolayca kırılabilen yapılardı. Bunun yanı sıra, kuruma esnasında suyun yüzey geriliminin SG polimer zincirlerini birbirlerine doğru çekmesi nedeniyle, tamamen kuruduklarında gözenekli yapıları çökmekteydi. Bu sorunun giderilebilmesi için SGH yapısı içerisindeki suyun yerine

yüzey gerilimi çok daha düşük olan etanol kullanılmaya başlandı. Ancak birinci nesil SGH'lerin çok düşük mekanik dayanımları, araştırmacıları SGH'lerin geliştirilmesi amacıyla araştırma çalışmaları yapmaya zorlamıştı. Bunun sonucunda, ikinci nesil SGH'ler olarak adlandırılan süper gözenekli hidrojel kompozitler geliştirilmiştir.

### **3.3.2. İkinci Nesil SGH'ler: SGH Kompozitler (SGHK)**

İkinci nesil SGH'ler ilk kez Park ve ark. [125] tarafından, birinci nesil SGH'lerin formülasyonuna çapraz bağlı, hidrofilik, şişebilen bir kompozit maddenin eklenmesi temeline dayanarak hazırlanmıştır. Bu yeni nesil SGH'lerin sentezi, kompozit maddenin reaksiyon ortamına eklendiğinde, monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcıdan oluşan çözeltiyi ve suda çözünebilen köpük yapıcı katkı maddelerini absorplayarak şişmesi ve bu şişmiş yapının polimerizasyon ve çapraz bağlanmaların aynı anda gerçekleştiği, ayrı, izole bir reaktör gibi davranması temeline dayanmaktadır. Polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları çözelti ortamında sürerken, şişmiş haldeki her bir kompozit madde partikülleri uzayan polimer zincirleri sayesinde birbirlerine bağlanır. Böylelikle kompozit madde de çapraz bağlı ağ yapısı içerisinde yerini alır ve bir IPN elde edilmiş olur. Ancak oluşan yapı mikroskobik olarak oldukça heterojen bir yapı olduğu için ikinci nesil SGH'leri oluşturan ağ yapısı, bütünleşmiş-IPN yapısında değildir. Bu da elde edilen SGH'lerin, birinci nesil SGH'lere göre daha yüksek mekanik dayanıma sahip olmasını sağlarken, şişmiş haldeki jel hala kolay kırılabilir yapıdadır.

Chen ve Park [126], ikinci nesil SGH'lerin hazırlanmasında çapraz bağlı sodyum karboksimetilselüloz, sodyum nişasta glikolat ve polivinilpirolidonu kullanmışlardır. Kim ve Park [127] daha sonra, poli(akrilik asit-ko-akrilamid) esaslı ikinci nesil SGH'ler için kompozit malzeme olarak polietilen imin kullanmışlardır. Yang ve ark. [128] ise sülfopropil akrilat-ko-akrilik asit esaslı SGH'lerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla poli(vinil alkol)'ü kullanmıştır. Her ne kadar ikinci nesil SGH'ler de istenilen derecede yüksek mekanik dayanıma sahip olamasa da, bahsedilen bu yapıların, uzun yıllar, gastrointestinal bölgede etkin olmak üzere geliştirilen ilaç taşıyıcı sistemler olarak kullanımı araştırılmıştır [129-131].

### 3.3.3. Üçüncü Nesil SGH'ler: SGH Hibritler (SGHH)

SGH'leri yüksek mekanik ve/veya elastik özelliklere sahip olarak tasarlama arayışları, üçüncü nesil SGH'lerin geliştirilmesini sağlamıştır. Üçüncü nesil SGH'ler esasen SGHH'lerin tasarım mantığı esas alınarak geliştirilmiştir. Ancak SGHH'lerin sentezinde, SGHK'lerde olduğu gibi önceden çapraz bağlı, şişebilen bir kompozit maddesi yerine SGH oluştuktan sonra çapraz bağlanabilen bir hibrit oluşturunca madde eklenmektedir. Eklenen bu hibrit oluşturunca madde, fiziksel veya kimyasal çapraz bağlarla ağ yapısı oluşturabilecek, suda çözünen ya da dağılan polimerik yapılardır. Hibrit oluşturunca madde olarak sodyum aljinat, sodyum karboksimetil selüloz, pektin, kitosan gibi polisakkarit esaslı doğal polimerlerin yanı sıra, PVA gibi hidrofilik yapıdaki sentetik polimerler de kullanılabilir. En iyi sonucun ise olağanüstü iyonik jelleşme özelliklerinden dolayı sodyum aljinat, sodyum karboksimetil selüloz ve kitosanla elde edildiği belirlenmiştir.

İlk ağ yapısı oluştuğunda önce yarı iç içe geçmiş bir ağ yapısı (semi-IPN) oluşur. Kullanılan hibrit madde hidrofilik yapıda olduğu için, polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleştiği çözelti içerisinde homojen bir şekilde difüzlenebildiği veya dağılabildiğinden, daha sonra hibrit madde işleme tabi tutulduğunda bütünleşmiş-IPN yapılar oluşur. Kullanılan her farklı hibrit oluşturunca maddeye göre farklı bir çapraz bağlama işlemi uygulanması gerekebilir. Bu da şişmiş haldeyken yüksek elastik modüle, yüksek esnekliğe veya lastiksi yapıya sahip çeşitli SGHH'lerin tasarlanmasını sağlamaktadır.

Omidian ve ark. [132] akrilamid esaslı SGHH'leri hazırlamak için sodyum aljinat, sodyum karboksimetil selüloz ve kitosanı tek tek veya kombinasyonları şeklinde kullanmışlardır. İyonik jelleşmelerini sağlamak için de sırasıyla, kalsiyum, demir ve fosfatlar kullanmışlardır. Hidrokolloidlerin kimyasal olarak (gluter aldehit varlığında) çapraz bağlanması da denenmiştir. Her üç suda çözünen hidrokolloidin de, olağanüstü iyonik jelleşme özelliklerinden dolayı SGH'lerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesine oldukça fazla katkı sağladıklarını rapor etmişlerdir. Elde edilen bu SGH'lerin en önemli özelliği şişmiş halde oldukça elastik yapıda olmalarıdır. Hatta elde edilen bu SGHH'lerin germe, sıkıştırma, bükme vb. pek çok stres çeşitlerine oldukça dayanıklı oldukları rapor edilmiştir. SGH'lerin mekanik özelliklerinin gelişim sürecinde geldikleri noktalar Şekil 3.19'da görülebilmektedir. Şekil 3.20'de görülen aljinat-poliakrilamid SGHH'ler 25N'luk sıkıştırma

kuvvetine kadar dayanabilirken, karboksimetilselüloz-poliakrilamid esaslı SGHK'ler 2N'dan kuvvet altında bile dayanıklılık gösteremediği rapor edilmiştir. Birinci nesil SGH'lerin ise uygulanan test koşullarında cihazlar tarafından hesaplanabilen bir mekanik dayanımları dahi söz konusu olmamıştır.

|                      | Yapı                                                                                                           | Şişme Özelliği                                                                      | Mekanik Özellik                                                                      |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Birinci nesil</b> | Primer Çapraz Bağlayıcı<br>   |   |   |
| <b>İkinci nesil</b>  | Kompozit oluşturucu madde<br> |   |   |
| <b>Üçüncü nesil</b>  | Hibrit oluşturucu madde<br>   |  |  |

**Şekil 3.20.** Birinci, ikinci ve üçüncü nesil süper gözenekli hidrojenlerin tipik şişme ve mekanik özellikleri [121].

Bu bölüme kadar hidrojenlerin gelişim süreci, kullanım alanları, uyarılara cevap verme yeteneğine sahip hidrojel çeşitleri, yüksek miktarda su tutabilen hidrojel türleri, bunların gelişim süreci ve önemli özellikleri hakkında kronolojik bir literatür bilgisi verilmeye çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasının konusu olan SEP'ler, önceki bölümlerde ayrıntılarıyla değinildiği gibi maliyeti yüksek, parçalanabilirliği zor ve doğa ve çevre için tehdit unsuru olan petrol esaslı polimerlerden (çapraz bağlı poliakrilamid (PAAm), kısmen nötrleştirilmiş poli(akrilik asit) (sodyum poliakrilat/ potasyum poliakrilat) (PAAcNa/K) veya bunların kopolimerleri) elde edilmektedir. Gitgide artan çevre kirliliği sorunları ve bilim insanlarının bu konudaki hassasiyeti, araştırmacıları SEP'leri daha düşük maliyetli ve biyo-parçalanabilir malzemelerle tasarlama konusunda yoğun araştırma yapmaya zorlamaktadır. Son yıllarda, düşük maliyetli, doğada bol bulunan, yenilenebilir ve biyo-parçalanabilir olmaları

nedeniyle polisakkaritler (kitosan, nişasta, keçiyoynuzu çekirdeği sakızı, vb. ) yeni nesil SEP'lerin tasarlanmasında önemli ölçüde dikkat çeken malzemeler olmaya başlamıştır [133, 134]. Bunun yanı sıra, geleneksel SEP'lerin sentezlenmesi amacıyla kullanılan yığın polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu/çapraz bağlanma, süspansiyon polimerizasyonu vb. yöntemler yine araştırmacıları, daha temiz yöntem arayışları ve eğilimleri nedeniyle, gama ışınları ve elektron demetleri gibi çarptığı maddede yüklü partiküller ve radikaller oluşturan yüksek enerjili iyonlaştırıcı radyasyonlarla hidrojel ve SEP hazırlanması çalışmalarına yoğunlaştırmıştır. Yöntemin, polimerin ya da monomerin türüne göre çapraz bağlayıcı, başlatıcı vb. katkı maddeleri gerektirmemesi, reaksiyonun ortam koşullarında gerçekleştirilebilmesi, ucuz ve temiz bir yöntem olması, araştırmacıları radyasyonla polimerizasyon ve çapraz bağlama yöntemine yönelten en önemli sebeplerdir. Tüm bu sebeplerden dolayı bu tez çalışmasında, iyonlaştırıcı radyasyonla doğal polimer esaslı hidrojel elde edilmesiyle ilgili yeni yaklaşımlar detaylı bir şekilde çalışılmıştır.

Doğal polimerlerin seyreltik sulu çözelti veya katı halde iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılması sonucu degradasyona uğradıkları çok iyi bilinmektedir [135]. Ancak son dönemlerde, doğal polimerlerin yüksek enerjili radyasyonla ışınlanarak hidrojellerinin elde edilmesi konusunda farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri Yoshii ve arkadaşlarının [136] önerdiği pasta kıvamı olarak isimlendirilen oldukça derişik doğal polimer çözeltilerinin ışınlandığı prosestir. Bu proseste hem polimer derişimi yeterince fazla olduğu için radyasyonun doğrudan etkisiyle, hem de suyun radyolizi sonucu oldukça yoğun bir serbest radikal oluşumu söz konusudur. Böylelikle ortamda bulunan çok sayıda radikal-radikal ve polimer-polimer radikal reaksiyonları sonucu çapraz bağlanmalar gerçekleşebilmektedir.

Doğal polimerlerin radyasyonla çapraz bağlanması için kullanılan bir başka yöntem Ramnani ve arkadaşlarının önerdiği karbon tetraklorür ( $CCl_4$ ) varlığında yapılan ışınlamadır. Bu yöntemle Ramnani vd. [137] kitosanı hassaslaştırıcı olarak kullanılan  $CCl_4$  varlığında elektron demetleri ve gama ışınlarıyla ışınlandıklarında çapraz bağlı yapılar elde edilebilmişlerdir.

Doğal polimerlerin katı halde yüksek enerjili radyasyonla ışınlanarak hidrojellerinin elde edilmesini sağlayan yöntem Al-Assaf ve arkadaşları [138, 139] tarafından önerilmiştir. Bu

yöntem, özellikle, katı halde yüksek enerjili ışınlarla ışınlandıklarında yapısı ne olursa olsun glikozidik bağların kırılması sonucu zincir kesilmesine uğrayan doğal polimerin çapraz bağlanmalarını sağlaması açısından oldukça ilginç bir yöntemdir. Bu yeni yöntem, polisakkarit ve diğer benzeri malzemelerin katı halde iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak bir alkin gazı (genellikle asetilen) varlığında kontrollü modifikasyonuna imkan vermektedir. Yöntem, farklı kökenli ve farklı yapıdaki bir dizi polisakkarite ve hayvansal bağ doku kaynaklı kollajen, jelatin gibi proteinlere uygulanmış ve çapraz bağlı yapıların oluşması sağlanabilmiştir.

Yukarıda kısaca açıklanan bu üç yöntemle pek çok polisakkaritin (pektin, guar sakızı, keçiyoynuzu çekirdeği sakızı, kitosan, karboksimetil nişasta, akasya sakızı, karboksimetil kitin ve kitosan) hidrojellerinin hazırlanması mümkün olsa da, yalnızca doğal polimer esaslı hidrojellerin, mekanik özelliklerinin ve sıvı absorplama hızlarının düşük olması gibi dezavantajları olabilmektedir. Doğal polimer esaslı hidrojellerin mekanik dayanımlarının ve absorpsiyon hızlarının geliştirilmesi için başvurulabilecek yöntemlerden biri, önceki bölümlerde detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi, IPN ya da semi-IPN ağ yapılarının sentezlenmesidir. Doğal polimerlerden hidrojel elde edilmesini sağlayan tüm bu yöntemler ilerleyen bölümlerde ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

Literatürde birçok polisakkarit doğal polimerin yukarıda kısaca bahsedilen yöntemler ile çapraz bağlı yapılarının elde edilmesiyle ilgili pek çok çalışma yer almaktadır. Ancak bu çalışmada incelenen ve gıda katkı maddesi olarak gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan, glikoz ya da sakarozun fermantasyonundan elde edilen bir polisakkarit olan KS iyonlaştırıcı ışınlarla çapraz bağlanması ve süper emici polimerlerinin hazırlanması konusunda yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında Ksantan sakızı doğal polimerinin iyonlaştırıcı ışınlarla yukarıda bahsedilen yöntemlerle çapraz bağlanmış ve süper emici özellik gösteren jellerinin hazırlanması için en uygun ışınlama doz hızı, ışınlama dozu, optimum polimer derişimi, ve çapraz bağlanmayı gerçekleştirecek yardımcı kimyasalların tipi ve derişiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra KS'nın radyasyon kimyası da aydınlatılmaya çalışılmıştır.

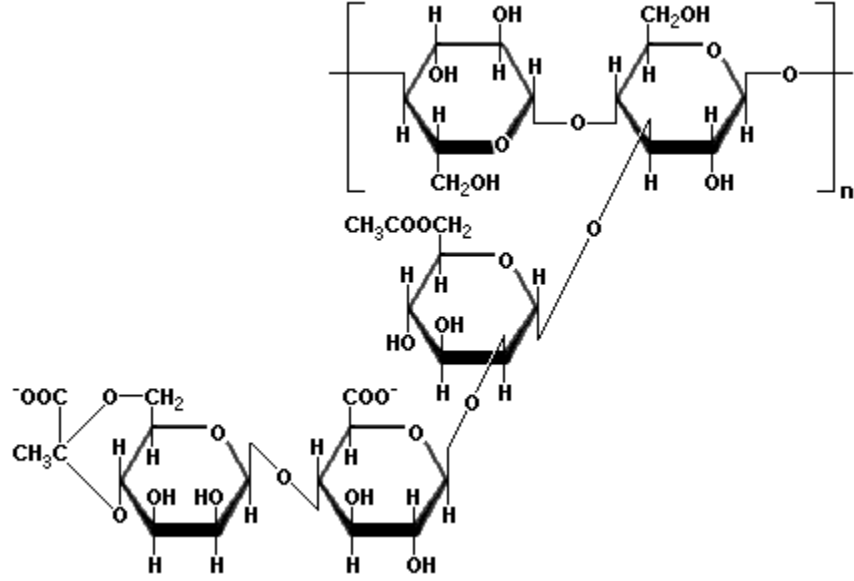
İyonlaştırıcı radyasyonla doğal polimer esaslı hidrojellerin sentezlenmesi için geliştirilen yöntemlerden bahsetmeden önce, bir sonraki bölümde Ksantan sakızı ile ilgili detaylı bilgiler verilmiştir.

#### 4. KSANTAN SAKIZI

Ksantan sakızı (Xanthan gum) (B-1459) önemli endüstriyel biopolimerlerden bir tanesidir. Ksantan sakızı, brokoli, lahana, turp gibi sebzelerin yapraklarında doğal olarak bulunan *Xanthomonas campestris* (NRRL B-1459) bakterisi tarafından normal yaşam döngüsü süresince hücre duvarı yüzeyinde karmaşık bir enzimatik süreç sonucu üretilir [140]. Bu polimer 1950' li yıllarda Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığına Bağlı Northern Regional Research Laboratuvarlarında (NRRL) keşfedilmiştir [141]. 1960'lı yıllarda Kelzan ve Kelco gibi endüstriyel laboratuvarlarda büyük ölçeklerde üretimi için yapılan çalışmalar sonuç vermiş, 1960 'lı yıllarda ticari üretimi başlamıştır. Günümüzde ABD'de Merck ve Pfizer, Fransa'da Rho ne Poulenc ve Sanofi-Elf, Avusturya'da Jungbunzlauer firmaları Ksantan sakızını endüstriyel boyutlar üreten en büyük firmalardır. Ksantan sakızı, suda     nen diğer doğal polimerlerle birlikte kullanıldığında daha yüksek jelleşme özelliği gösterdiği için son yıllarda bu polimerin gıda sektöründe kullanımı konusunda yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır.

##### 4.1. Ksantan Sakızının Kimyasal Yapısı ve Kullanım Alanları

Bir hetorepolisakkarit olan Ksantan sakızı mol oranları 2.8:2.0:2.0 olan iki glikoz, iki mannoz bir tane de glukoronik asit grubu olmak üzere be  polisakkarit biriminden oluşmaktadır. Ksantanın kimyasal yapısı  ekil 4.1'de verilmiştir. Ana zinciri 1 ve 4 pozisyonlarından ba lanmış  -D-glikoz birimleridir. Ana zinciri selüloz yapısı ile aynıdır. İki mannoz birimi arasında D-glukoronik asit içeren trisakkarit yan zinciri ise O-3 pozisyonundan ana zincirdeki glikoz birimlerine ardışık olarak ba lanmışır.    D-mannoz gruplarının yaklaşık yarısı da 4 ve 6 pozisyonunda keto grupları yardımıyla ba lanmış pirüvik asit grupları içermektedir. Ana zincire bağlı olan D-mannoz birimleri ise O-6 pozisyonundan ba lanmış asetil grupları içermektedir. Ksantan sakızının ana yapısında bulunan Asetik ve pirüvik asit grupları bu polimere anyonik polisakkarit özelliği sağlayan ve suda kolay     nmesine yardımcı olan fonksiyonel gruplardır [142]. Tablo 4.1'de *Xanthomonas* familyasına ait bakteriler tarafından üretilen polisakkaritlerin ortalama bileşimleri verilmiştir [143].



**Şekil 4.1.** Ksantan Sakızının kimyasal yapısı [142].

**Tablo 4.1.** *Xanthomonas* familyasına ait bakteriler tarafından üretilen polisakkaritlerin ortalama bileşimleri [143].

| Bakteri                      | D-<br>Glikoz | D-<br>Mannoz | D-Glukoronik asit | Piruvat | Asetat |
|------------------------------|--------------|--------------|-------------------|---------|--------|
| <i>X. campestris</i>         | 30,1         | 27,3         | 14,9              | 7,1     | 6,5    |
| <i>X. fragaria 1822</i>      | 24,6         | 26,1         | 14,0              | 4,9     | 5,5    |
| <i>X.gummisudans</i><br>2182 | 34,8         | 30,7         | 16,5              | 4,7     | 10,0   |
| <i>X. juglandis 411</i>      | 33,2         | 30,2         | 16,8              | 6,9     | 6,4    |
| <i>X. phaseoli 1128</i>      | 30,9         | 28,6         | 15,3              | 1,8     | 6,4    |
| <i>X. vasculorum</i><br>702  | 34,9         | 30,2         | 17,9              | 6,6     | 6,3    |

Trisakkarit dallar polimer ana zincirine oldukça yakın şekilde hizalanmış şekildedir. Sonuçta oluşan sıkı zincir yapısı diğer polimerlerle etkileşime girerek bir kompleks oluşturan tek, çift veya üçlü sarmal şeklinde bulunabilmektedir [144, 145]. Molekül ağırlığı dağılımı  $2 \times 10^6$  –  $20 \times 10^6$  Da aralığı arasındadır. Molekül ağırlığı dağılımı zincirler arasındaki birleşme, birçok zincirin ayrı ayrı kümeler oluşturmaları gibi faktörlere bağlıdır. Bunların yanı sıra, üretimde kullanılan fermantasyon koşullarındaki farklılıklar da ksantan sakızının molekül ağırlığını etkilemektedir.

Ksantanın orta sıcaklıklarda hazırlanan çözeltileri oldukça viskoz yapıdadır. Sıcaklık, ksantan moleküllerinin konformasyonunu kontrol eden ve düzenli yapıların oluşmasını sağlayan bir faktör olduğundan, elde edilen çözeltinin viskozitesine önemli ölçüde etki eder. Yapılan çalışmalar çözünme sıcaklığına bağlı olarak ksantan moleküllerinin çözelti içerisinde ya helis ya da düzensiz sarmal yapıda olduğunu göstermektedir [146-148].

Ksantan çözeltilerinin önemli bir özelliği keçiyoynuzu çekirdeği sakızı (LBG) ve guar sakızı (GG) gibi galaktomannanlarla etkileşime girebilmesidir. Bu galaktomannanlardan herhangi birinin ksantan çözeltisine eklenmesi, oda sıcaklığında dahi çözelti viskozitesinin artmasına neden olmuştur [149-154].

Ksantanın toksikolojik ve güvenlik özellikleriyle ilgili yapılan kapsamlı çalışmalar ksantanın toksik olmadığını ve duyarlılığı artırıcı etki etmemesinden dolayı ciltte veya gözde herhangi bir irritasyon ve hassasiyete sebep olmadığını göstermiştir. Ksantan sakızı bu özellikleriyle Amerikan Gıda ve İlaç Yönetimi (FDA) tarafından gıda katkı maddesi olarak kullanılabilir olduğuna dair onay almıştır. Bu sebeple ksantan sakızı emülsiyon kararlılığı, sıcaklık kararlılığı sağlaması ve psödoplastik reolojik özellikleri sebebiyle pek çok gıda ürününde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ksantan sakızı tüm bu özellikleri sebebiyle farmasötik formülasyonlar, kozmetik ürünlerinde ve tarım ürünlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ksantan sakızının yaygın olarak kullanıldığı gıda ve diğer alanlardaki uygulamaları Tablo 4.2’de özetlenmiştir.

**Tablo 4.2.** Ksantan sakızının yaygın olarak kullanıldığı gıda ve diğer alanlardaki uygulamaları.

| Uygulama                                                      | Derişim (w/w) | İşlev                                                                |
|---------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------|
| Salata sosları                                                | 0.1-0.5       | Emülsiyon stabilizatörü                                              |
| Kuru karışımlar                                               | 0.05-0.2      | Suda dağılmayı kolaylaştırıcı                                        |
| İçecekler (meyve suları ve süt tozu)                          | 0.05-0.2      | Stabilizör                                                           |
| Süt ürünleri                                                  | 0.05-0.2      | Stabilizör, karışımın viskozite kontrolü                             |
| Unlu mamuller                                                 | 0.1-0.4       | Stabilizör                                                           |
| Donmuş gıdalar                                                | 0.05-0.2      | Donma-çözülme stabilitesini artırıcı                                 |
| Farmasötikler (krem ve süspansiyonlar)                        | 0.1-1         | Emülsiyon stabilizatörü                                              |
| Kozmetik (şampuan, losyon)                                    | 0.2-1         | Kıvam artırıcı ve stabilizör                                         |
| Tarım (hayvan yemi katkı maddesi ve pestisit formülasyonları) | 0.03-0,4      | Süspansiyon stabilizatörü                                            |
| Tekstil boyaları                                              | 0.2-0.5       | Reolojik özelliklerin kontrolü, boya ve pigment kaymasının önlenmesi |
| Petrol ürünleri                                               | 0.1-0.4       | Sondaj deliğinde sürtünme azaltıcı                                   |

#### 4.2. Ksantan Sakızının Çözelti Özellikleri

Ksantan sakızı polielektrolit özelliği sayesinde hem soğuk hem de sıcak suda yüksek oranda çözünabilmekte ve çok düşük polimer derişimlerinde bile oldukça viskoz çözelti oluşturmaktadır. Bununla birlikte ksantan çözeltileri psödoplastik, bir başka değişle kayma incelmesi davranışı göstermektedir. Ksantan sakızı bu özellikleriyle Tablo 4.2’de

özetlenen, özellikle gıda ve kozmetik endüstrisi gibi pek çok alanda kıvam artırıcı, stabilizör vb. olarak kullanılmaktadır. Çözeltinin hazırlandığı sıcaklık, viskozite ölçümlerinin yapıldığı sıcaklık, biyopolimer derişimi, tuzlar ve pH gibi faktörler KS çözeltilerinin viskozitesine etki eden parametrelerdir.

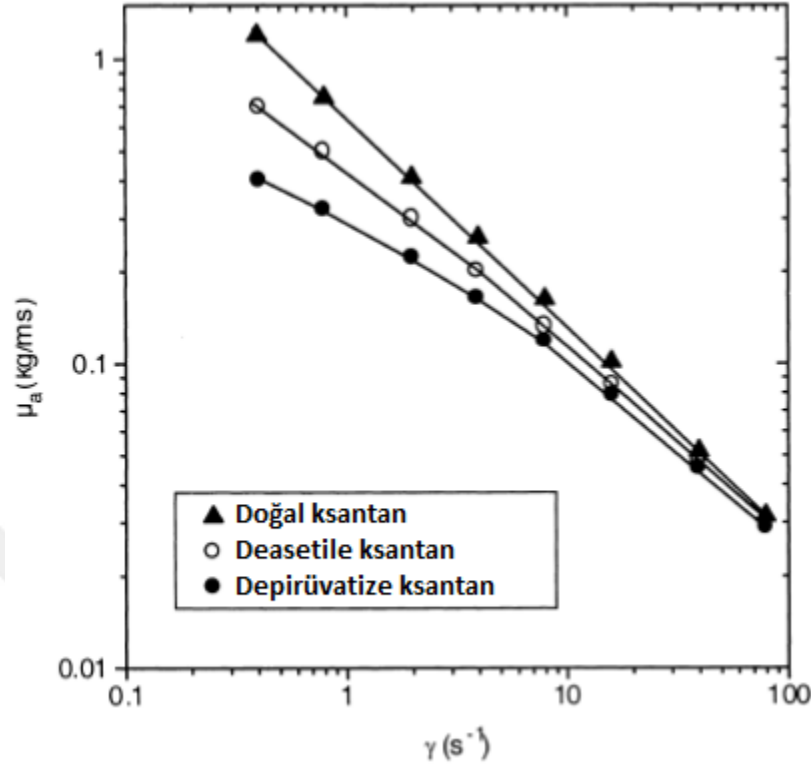
KS çözeltisinin psödoplastik davranışı ve sıcaklığın etkisi tez çalışması kapsamında detaylı olarak incelenmiş ve deneysel çalışmalar kısmında ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Aşağıda kısaca tuz, pH ve derişimin etkilerinden bahsedilecektir.

#### **4.2.1. Ksantan Sakızı Çözeltilerine Polimer Ve Tuz Derişiminin Etkisi**

Ksantan çözeltilerinin viskozitesi polimer derişimi ve bir tuzun varlığından oldukça etkilenmektedir. Çözeltideki polimer derişimin artması, moleküller arası etkileşimi ve/veya takılmaları artırarak etkin makro molekül boyutlarını ve molekül ağırlığının artmasına sebep olduğu için çözelti viskozitesinin artmasına sebep olmaktadır. Çözelti ortamında tuzların olması da KS çözeltilerinin viskozitesini etkileyen önemli bir parametredir. Bunun yanı sıra polimer derişimi de tuzun çözelti viskozitesini ne yönde etkileyeceğini belirleyen önemli bir faktördür. Polimer derişiminin düşük olduğu durumlarda az miktarda tuzun çözeltiliye eklenmesi polielektrolit özellik gösteren KS çözeltisinde moleküller arası elektrostatik etkileşimlerin azalmasına sebep olması nedeniyle viskozitede düşüşe neden olur. Ancak, daha yüksek KS derişimlerinde çok miktarda tuzun çözeltiliye eklenmesi viskoziteyi artırıcı yönde etki yapmaktadır. Bu durumun hem polimer derişiminin hem de tuz derişiminin artmasıyla polimer molekülleri arasındaki etkileşimlerin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [155, 156]. Tuz miktarının %0,1 (w/v)'i geçtiği durumlarda ise ksantan çözeltisinin viskozitesi tuz derişiminden bağımsızdır [152].

#### **4.2.2. Ksantan Sakızı Çözeltilerine pH'ın Etkisi**

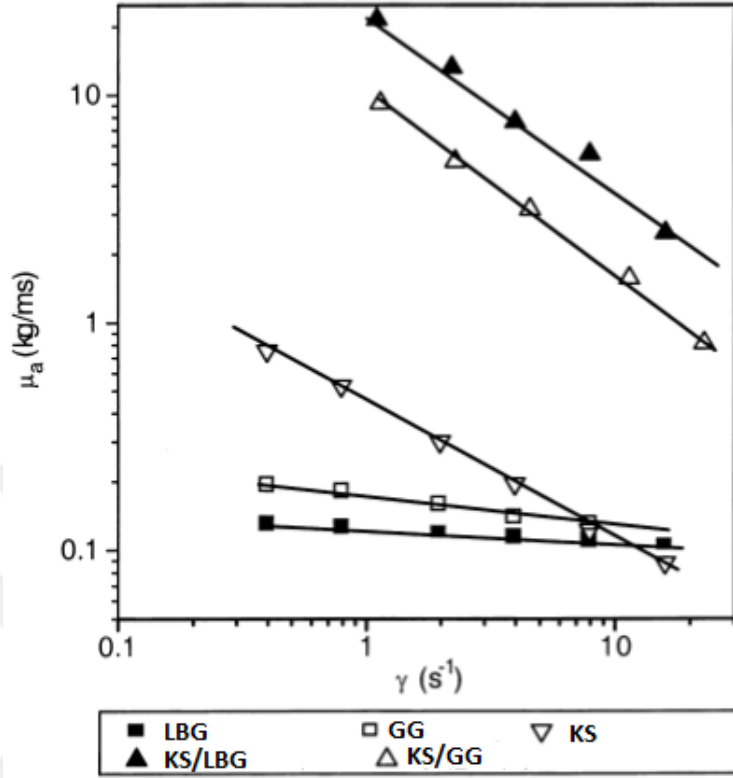
Ksantan çözeltilerinin viskozitesi pH 1-13 arasında pH değişimlerinden etkilenmez ancak pH 9 veya daha fazla olduğunda Ksantanın yavaş yavaş deasetile olduğu bilinmektedir. pH'ın 3'den az olduğu durumlarda ise ksantan pirüvik asit ve asetil gruplarını kaybeder. Ancak her iki durumun da ksantan çözeltilerinin viskozitesine herhangi bir etkisinin olmadığı ve saf ksantan çözeltileriyle benzer reolojik özellik gösterdikleri rapor edilmiştir (Şekil 4.2) [157].



**Şekil 4.2.** Doğal, deasetile ve depirüvatize ksantan çözeltilerinin viskozite davranışları. Polimer derişimi ( $C_p$ )=2 g/L, Çözünme sıcaklığı ( $T_D$  = 25 °C), Ölçüm sıcaklığı ( $T_M$  = 25 °C), 1 g/L NaCl [157].

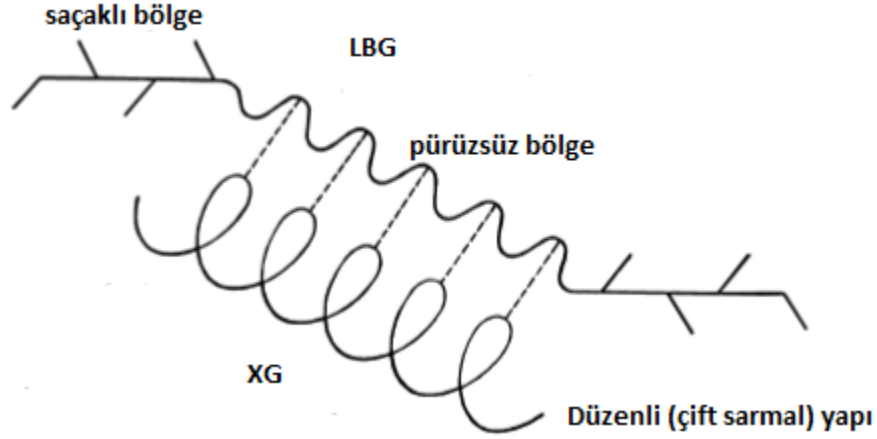
#### 4.2.3. Ksantan Sakızı Çözeltilerine Galaktomannanların Etkisi

Ksantan çözeltilerinin galaktomannanlarla (örneğin keçiboyunu çekirdeği sakızı (LBG), guar sakızı (GG)) etkileştiğinde bu polimerlerden oluşan karışımların viskozitelerinin sinerjik olarak arttığı rapor edilmiştir (Şekil 4.3) [149-154]. Ancak viskozitedeki artış ksantan ve galaktomannan doğal polimerlerinin çözeltideki yapısına oldukça bağlıdır [151]. Ksantan, çözünme sıcaklığına bağlı olarak çözelti içerisinde konformasyonunu değiştirebilmektedir.



**Şekil 4.3.** Saf KS, saf galaktomannanlar ve bunların karışımlarından elde edilen çözeltilerinin dinamik viskozite davranışı [149].

Çözünme sıcaklığı LBG ve GG polimerlerinin yapısına da oldukça etki etmektedir. Örneğin, ksantan 40°C'nin altındaki sıcaklıklarda çözündüğünde Şekil 4.4'de görülen düzenli (çift sarmal) yapıdadır. Öte yandan, LBG ve GG, mannoz birimlerinden oluşan bir ana zincir ve ana zincire bağlı mono moleküler galaktoz birimlerinden oluşurlar. Galaktoz birimlerinin mannoz birimlerine oranı galaktomannanlar arasındaki temel farktır. Galaktoz birimleri zincir üzerinde düzenli olarak dağılmış biçimde bulunmaz, zincirler üzerinde galaktoz birimlerinin olmadığı pürüzsüz kısımlar ve pek çok galaktoz birimlerinin bulunduğu saçaklı kısımlar bulunmaktadır. Düzenli yapıdaki (çift sarmal) ksantan ve galaktomannan etkileşimlerinin en fazla olduğu durum bu pürüzsüz bölgeler üzerinden meydana gelir (Şekil 4.4), ancak galaktomannanlar üzerindeki pürüzsüz kısımlar ancak 80°C civarında çözünebilmektedir [158]. Bu yüzden ksantan ve galaktomannan molekülleri arasındaki etkileşimin artması ve çözelti viskozitesinin de buna bağlı artış göstermesi için Ksantanın düşük (40°C) ve galaktomannanların da yüksek sıcaklıkta (80°C) çözünmüş olmaları gerekir.

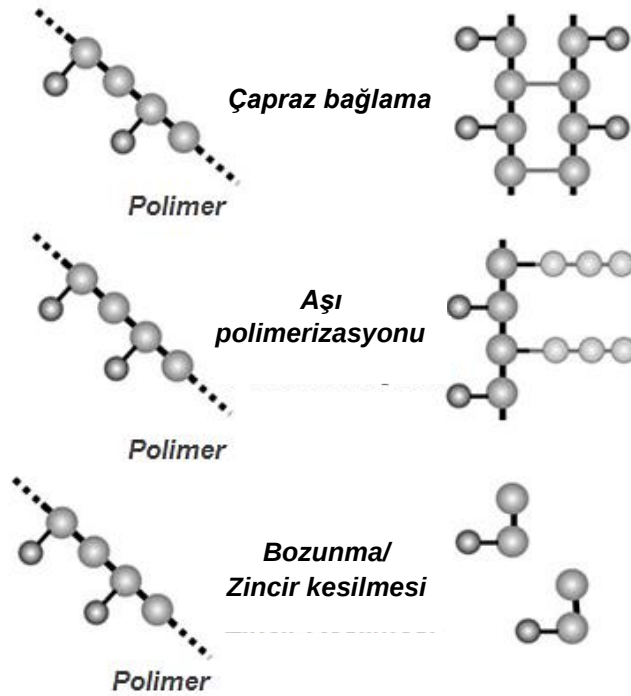


**Şekil 4.4.** KS ve galaktomannanlar arasındaki etkileşim.

Ksantan doğal polimeriyle literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde görüldüğü gibi büyük oranda gıda ve gıda teknolojisi konusunda yayın yapan dergilerde yayınlanmış çalışmalar bulunmaktadır [159-161]. Ksantan sakızının gıda amacıyla kullanım alanlarının genişletilmesi için yapılan çalışmaların yanı sıra son yıllarda, kimyasal çapraz bağlayıcılarla veya polimer yüzeyine aşılansak hidrojel sistemlerinin hazırlanması ve ilaç salım sistemlerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi konusunda da yapılmış çalışmalar bulunmaktadır [162, 163]. Ancak gıda endüstrisi, kozmetik vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmakta olan ve diğer pek çok doğal polimerde görülmeyen şekilde yüksek molekül ağırlığına sahip olan ksantan sakızına radyasyonun etkilerinin incelendiği ve süper emici polimerlerinin elde edilmesi konusunda kapsamlı çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla, bu tez kapsamında yapılacak çalışmalarla, öncelikle ksantan sakızına radyasyonun etkisi incelenmiş ve daha sonra, sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak bahsedilen, doğal polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlanmasını sağlayan yöntemlerle hidrojellerinin hazırlanmasına çalışılmıştır. Bu çalışmalarla, yukarıda ksantan sakızı ile ilgili özeti verilen literatürdeki boşluğun doldurulması amaçlanmıştır.

## 5. DOĞAL POLİMERLERE RADYASYONUN ETKİSİ VE DOĞAL POLİMERLERİN RADYASYON İŞLEMESİ

Daha önce bahsedildiği gibi, radyasyon teknolojisi temiz, hızlı ve kolay bir yöntem olması sebebiyle, son 60 yıldır araştırmacıların ve pek çok endüstrinin önemli ölçüde ilgisini çekmiş ve ciddi başarıların elde edildiği bir teknoloji haline gelmiştir. Özellikle sentetik polimerlerin, radyasyonun bunlar üzerinde Şekil 5.1’de görülen temel etkileri sayesinde, çok çeşitli şekillerde ve boyutlarda işlenebilmesinin kolaylığı ve çoğunun radyasyona maruz kalması sonucu çapraz bağlanması, radyasyon teknolojisiyle sentetik polimerlerin işlenmesi konusunda çığır açılmasını ve günümüzde multi milyar dolarlık bir endüstri haline gelmesini sağlamıştır.



**Şekil 5.1.** İyonlaştırıcı radyasyonun sentetik polimerler üzerindeki temel etkileri.

Ancak, doğal polimerleri işlemenin zorluğu, yapısı ne olursa olsun radyasyona maruz kaldıklarında glikozidik bağları üzerinden zincir kesilmesine uğramaları sebebiyle [164-166] son yıllara kadar, doğal polimerlerin radyasyon teknolojisi çoğunlukla aydınlatılmaya ihtiyaç duyulmadan ve endüstriyel uygulamaları konusunda atılımlar yapılamadan kalmıştır. Ancak yüksek maliyetli, bozunması zor ve uzun zaman alan sentetik yapı

malzemelerin, özellikle de petrol bazlı ürünlerin, artan ve önlenmesi güç hale gelen çevre kirliliğine sebep olması son yıllarda araştırmacıları doğal polimerleri yeniden incelemeye ve bunların sağlık, tarım ve çevre alanlarında kullanılabilirliğini keşfetmeye itmiştir. Düşük maliyetli, yenilenebilir, biyo-bozunur ve biyo-uyumlu olmaları gibi pek çok avantajı bulunan doğal polimerlerin bu elzem alanlardaki kullanılabilirliğinin araştırmaları meyvelerini vermiştir. Hem radyasyona maruz kalmaları sonucu degradasyona uğramalarıyla elde edilen yapıların çevre kirliliğini azaltma, tarım alanında kullanılabilme gibi avantajları olduğu, hem de uygun koşullarda doğal polimerlerin de çapraz bağlanabileceği ve bunların başta sağlık olmak üzere, tarım ve çevre alanlarında da başarılı bir şekilde kullanılabileceği keşfedilmiştir. Tüm bu gelişmeler, doğal polimerlerin radyasyonla işlenmesi konusunda çığır açmasını ve önemli ilerlemelerin elde edilmesini sağlamıştır. Günümüzde doğal polimerler bu sayede tarım, kozmetik, eczacılık vb. pek çok alanda kullanılabilmekte ve doğal polimerlerin daha fazla miktarda ve daha etkin bir şekilde kullanılması konusundaki çalışmalar artan hızla devam etmektedir. Aşağıda doğal polimerlerin radyasyonla işlenmeleri sonucu elde edilen gelişmelerden kısaca bahsedilmiştir.

### **5.1. Radyasyonla Çapraz Bağlanmış Doğal Polimerlerin Sağlık Alanındaki Uygulamaları**

Yapılan çalışmalar aljinat, karagenan gibi doğal polimerlerin ve kitosan, CMC, karboksimetil nişasta (CMS) vb. gibi doğal polimer türevlerinin yara iyileştirici özellikleri olduğunu ve bu doğal polimerlerin uygun koşullarda radyasyona maruz kaldıklarında ve/veya biyo-uyumlu olduğu bilinen sentetik polimerlerle (PVA) karıştırıldıklarında, toksik olmayan, tamamen biyo-bozunur, biyo-uyumlu ve katkısız hidrojeller elde edilebileceğini göstermiştir. Bu kapsamda, Japonya Atom Enerjisi Araştırma Enstitüsü (JAERI) tarafından yürütülen çalışmada CMC'un oldukça yüksek derişimli (%10-50) sulu çözeltileri ışınlendiğinde hidrojelleri elde edilmiş ve elde edilen yumuşak yapılı hidrojellerin ameliyat esnasında hasta yatağı altlığı olarak kullanılması durumunda vücut basıncını homojen bir şekilde dağıttığı ve bu sayede kan dolaşımını iyileştirerek bası yaralarının önlenmesini sağladığı kanıtlanmıştır. CMC hidrojeller günümüzde ticari olarak başarılı bir şekilde bası yaralarını önlemede kullanılmaktadır [167].

Yine yapılan araştırmalar sonucu aljinat, karagenan ve agar gibi doğal polimerlerin mükemmel şekilde yara iyileştirici özelliklerinin olduğu keşfedilmiş ve radyasyonla ışınlama sonucu elde edilen jellerin başarılı bir şekilde yara örtü malzemesi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Geleneksel olarak polivinilpirolidon (PVP), PEG veya PVA hidrojellerinden elde edilen bu malzemeler, normal sterilizasyon dozuna ışınılandıklarında (25 kGy) sert ve kırılğan yapılı çapraz bağlı polimerler oluşturduklarından, plastikleştiricilerin eklenmesine ihtiyaç duyulur. Hindistan'da yapılan çalışmalarda, agar ve karagenanın farklı oranlarda (%0,5-2) eklenmesiyle elde edilen hidrojellerin çekme direncinin 45 g/cm<sup>2</sup>'den 411 g/cm<sup>2</sup>'ye, uzamasının %30'dan %410'a ve su tutma kapasitesinin %25'ten %157'ye kadar çıktığı belirlenmiştir. Böylelikle herhangi bir sentetik plastikleştirici ve katkı maddesine gerek duyulmadan transparan, esnek, mekanik dayanımı yüksek, biyo-uyumlu ve daha ekonomik hidrojeller elde edilmiştir. Elde edilen bu hidrojellerin, yanık yara örtüsü olarak son derece başarılı sonuç vermesinin yanı sıra, diyabetik ülser, dekübitus ülseri (yatak yarası), ameliyat sonrası yaraları gibi iyileşmesi güç ve uzun zaman alan yaraların tedavisinde de başarılı sonuçlar vermiştir. Kitosanın ayrıca anti bakteriyel özellikte olması, enfeksiyon oluşum riskini önemli ölçüde minimize etmiştir. PVA ve polisakkarit kullanılarak elde edilen bu hidrojeller Hindistan'da ticari yara örtü malzemesi olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [168, 169]. Benzer şekilde, Filipinler'de PVP ve kappa karagenan kullanılarak radyasyon teknolojisiyle hazırlanan hidrojeller ise klinik olarak test edilmiş ve ticari yanık örtü malzemesi olarak kullanılan hidrokolloidlerden daha iyi sonuç verdikleri belirlenmiştir. Elde edilen hidrojellerin patenti alınmıştır [170] .



**şekil 5.2.** Yara örtü malzemesi olarak kullanılan doğal polimer esaslı ticari hidrojel örneği [171].

Lee ve grubunun [172] tasarladığı, CMC ve PEG'in gama ışınlarıyla çapraz bağlanmasıyla elde edilen hidrojellerin hayvan deneyi sonuçları, özellikle abdominal bölge gibi kas ve kat kat doku tabakasının fazla olduğu bölgelerde derin kesiklerle gerçekleştirilen ameliyatlardan sonrası oluşan istenmeyen doku kaynaşmalarının (post-surgical adhesion) engellemesi için iyi bir bariyer görevi gördükleri rapor edilmiştir. Bu hidrojellerin biyo-uyumlu olmasının yanı sıra biyo-bozunur özellikte oldukları da yapılan çalışmada belirlenmiştir.

## **5.2. Radyasyonla İşlenmiş Doğal Polimerlerin Tarım Alanındaki Uygulamaları**

Bilindiği üzere tarım, kaçınılmaz olarak küresel ekonominin en önemli sektörlerinden biridir. Ancak küresel ısınma, dünyanın artan nüfusu vb. olumsuz koşullar, insan yaşamının olmazsa olmazı olan bu sektörü tehdit eder duruma gelmiştir. Bu da araştırmacıları, bu sektörü tehdit eden unsurlara karşı teknoloji geliştirme çalışmalarına yönlendirmiştir. Bu amaçla elde edilen atıllardan biri de mahsul üretim verimini ve kalitesini artırma yönünde olmuştur. Bitki büyümesini düzenleyici ve artırıcılar, geliştirilen bu teknolojilerden en önemlilerindendir. Bitki büyümesini düzenleyiciler kısaca, bir bitkide meydana gelen bir veya daha fazla fizyolojik işleyişi modifiye veya kontrol edip bitkinin büyüme hızını veya olgunlaşma sürecini artıran doğal veya sentetik organik bileşikler olarak tanımlanabilir. Son yıllarda doğal polimerlerin radyasyona maruz kalmaları sonucu oluşan daha düşük molekül ağırlıklı yapıların (oligosakkaritler) bitki kalitesine ve bitkilerin büyüme hızına artırıcı etkisinin olduğunun anlaşılmasıyla, bu konu üzerine yapılan araştırmalar yoğunlaşmıştır. Özellikle polisakkaritlerin radyasyonla degradasyonu, asit ya da baz hidrolizi veya enzimatik degradasyon gibi geleneksel yöntemlere göre hem temiz, tek adımda ve kontrollü olarak gerçekleştirilebilmesi, hem de teknolojik veriminin daha fazla olması nedeniyle araştırmacıların oligosakkaritleri elde etmede çok daha fazla tercih ettikleri bir yöntem haline gelmiştir. Kitosan, karagenan, aljinat gibi doğal polimerlerin radyasyonla işinlanmaları sonucu elde edilen oligosakkaritlerinin çeşitli bitkiler için (nohut, pirinç, lahana, havuç, vb.) büyüme hızını artırıcı yönde etki ettikleri belirlenmiştir. Oligosakkarit molekül ağırlığı 10000'den az ve bitkilerin yetiştirildiği ortama eklenme derişimi 20-50 ppm aralığında olduğunda en iyi sonuçların alındığı rapor edilmiştir. Bitki büyüme hızını ve kalitesini artırmasının yanı sıra oligokitosanların aynı zamanda güçlü bir mantar önleyici özellik göstermeleri sebebiyle bitkilerde meydana gelebilecek hastalıkları önlemede de oldukça başarılı olduğu belirlenmiştir. Bunun yansısı, elde edilen bu

oligosakkaritler yaprak spreyi şeklinde uygulandığında ise, bitki büyüme ve çimlenme hızını artırıcı etkinin yanı sıra, kök büyümesi, çiçek oluşumu hızını artırma ve bitki hastalıklarını azaltma ve kontrol edilmesini sağlamak gibi pek çok biyolojik ve fizyolojik aktiviteyi iyileştirici yönde etki ettikleri belirlenmiştir [173-175].

Doğal polimerlerin radyasyonla degradasyonu sonucu elde edilen oligosakkaritlerin bitkiler üzerindeki bu olumlu etkisi çeşitli enstitülerin, çiftçilerin ve özel şirketlerin ilgisini çekmiş ve Vietnam (Olicide, Gold Rice (kitosan esaslı) ve T&D (aljinat esaslı), Japonya (Azubio, (oligo-glikozamin-L esaslı) gibi ülkelerde ticari üretimine başlanmıştır. Endonezya, Malezya ve Tayland gibi ülkeler de geliştirdikleri teknolojinin transferi konusunda adım atmış durumdadır. Doğal polimerlerin tarım alanındaki uygulama araştırmalarından bir diğeri de SEP'lerdir. SEP'lerin bilindiği gibi, yapılarındaki çok miktarda suyu yük altında da tutabilmeleriyle, özellikle kurak bölgelerde, toprağa eklendiğinde, toprağın uzun süre nemli kalmasını sağladığı ve bitkilerin büyüme hızını önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan SEP'ler polisakkaritlerin ve türevlerinin radyasyonla çapraz bağlanmasıyla sentezlenebilmektedir. Bunların en başarılı örnekleri, akrilik asidin selüloz üzerine aşılınıp çapraz bağlanmasıyla, akrilik asit/CMC ve akrilik asit/karagenan esaslı SEP'lerle veya CMC hamur ya da macun kıvamı denen oldukça yüksek derişimli çözeltilerinin iyonlaştırmacı radyasyonla ışınlanmasıyla elde edilen hidrojellerdir [169]. Toprağın bu denli nemli kalmasını sağlayacak bir yapının doğal polimer esaslı malzemeler kullanılarak hazırlanabilmesi ve radyasyonun kullanılabilmesi, hem bu malzemelerin toprakta uzun süre kaldıklarında ya da bozunduklarında, toprakta kirlilik oluşturmaması hem de kimyasal proseslerden yararlanılmadığı için safsızlık oluşturacak kimyasalların kullanımına gerek duyulmaması açısından son derece önemlidir. SEP'lerin tarımda kullanımının olumlu etkilerini araştırmak için yapılan saksı deneyleri, toprağın ağırlıkça yalnızca %0,1 oranında SEP ile karıştırılmasının toprağın iki kat daha uzun süreyle nemli kalmasını sağladığını göstermiştir. SEP'lerin tarım alanında etkin bir su tutucu olarak kullanılabilmesinin yanında, son yıllarda araştırmalar, yapısına N, P ve K iyonları içeren besin çözeltileri eklenmesiyle yavaş salınan gübre olarak kullanımının uygunluğuna da yönelmiştir. TG, GG, vb./AAc esaslı hidrojellerin yüksek iyon derişimlerinde de ticari P(AACNa) kadar absorpsiyon yapabilmesi, bunlarla hazırlanmış

hidrojellerin tuzlu su sulama sistemlerinde kullanım potansiyelinin yüksek olabileceğini göstermektedir.



**Şekil 5.3.** SEP'ler hem toprağın uzun süre nemli kalmasını, hem de önemli iyonların yavaş yavaş salımını yaparak, tarım ürünlerinin kalitesini artırabilmektedir.

Radyasyonla işlenmiş biyo-bozunur özellik gösteren bu doğal polimer esaslı hidrojellerin tarım alanında kullanımlarının kimyasal olarak çapraz bağlanmış SEP'lere göre daha temiz ürün vermesinin yanı sıra, karbon emisyonunu azaltması ve maliyetinin çok daha düşük olması gibi avantajlarının olacağı da öngörülmektedir. Ancak tüm bu olumlu katkıların yanı sıra, bunların ticari kullanımına geçilebilmesi için henüz cevaplanması gereken sorular da mevcuttur. Farklı tarım ve bahçecilik alanlarında kullanılması gereken SEP dozajı ve sulama periyotlarının belirlenmesi, kullanılan SEP'lerin biyo-degradasyon süreleri, ticari üretime geçilebilmesi için maliyet hesaplaması vb. konular teknoloji transferi için henüz belirleme aşamasında olan noktalardır [169].

### **5.3. Radyasyonla İşlenmiş Doğal Polimerlerin Diğer Kullanım Alanları**

#### **5.3.1. Ambalaj Malzemesi ve Yenilebilir Gıda Kaplaması Olarak Kullanımı**

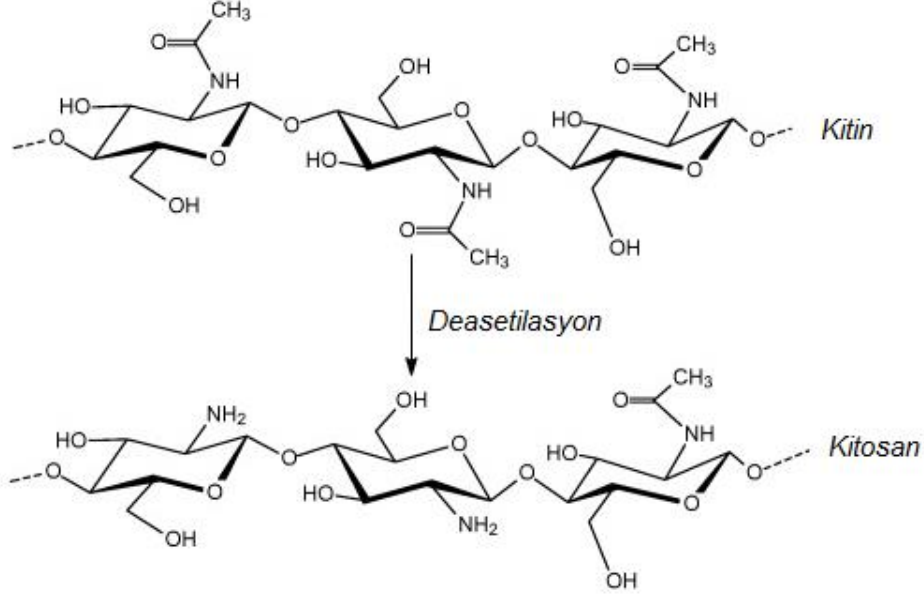
Radyasyonla işlenmiş doğal polimerler yalnızca tarım alanında bitki büyümesini ve bitki kalitesini artırıcı olarak değil, üretilen tarım ürünlerinin daha sonra kullanıcıya ulaşması aşamasındaki olumlu etkileriyle de karşımıza çıkmaktadır. Hasat edilmiş mamulün ne yazık ki çok büyük bir kısmı tüketiciye ulaşmadan kaybedilmektedir. Bu kaybın, elde edilen ürünün neredeyse %40'ına ulaşabildiği hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu kaybın en aza indirilebilmesi için, yine daha önce bahsedilen benzer kaygılarla (çevre için tehdit

unsuru olan petrokimyasal esaslı plastiklerin kullanımının azaltılması, vb.), doğal polimerden ve iyonlaştırıcı radyasyon teknolojisinden yararlanabilme konusuna pek çok araştırmacı tarafından kapsamlı AR&GE çalışmaları yürütülmektedir. Bu çalışmalar sonucunda yeni ambalaj malzemeleri ve yiyecek kaplayıcı malzemeler geliştirilmiştir. Bu tür ürünlerden beklenen en temel özellikler; nem hassasiyetinin az olması, gaz ve su geçirgenliğinin az olması, mekanik özelliklerinin iyi olması bunu depolama süresince koruyabilmesi, vb.dir. Bahsedilen mekanik dayanım ve düşük gaz geçirgenliği özelliği kazandırmak amacıyla, özellikle selüloz türevleri, aljinat ve kitosanın iyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlanarak elde edilen filmlerinin, biyo-bozunur ambalaj malzemesi ve yenilebilir anti mikrobiyal gıda kaplaması olarak kullanımının oldukça umut verici olduğu belirlenmiştir. Selüloz türevlerinin ve aljinat gibi doğal polimerlerin radyasyonla çapraz bağlanmasıyla elde edilen filmlerin de, ambalaj malzemesi olarak kullanıldığında sebze ve meyvelerin raf ömrünü uzattığı, patojen oluşumunu engellediği vb. olumlu katkılarının olduğu görülmüştür. Sebze ve meyvelerde yenilebilir kaplama malzemesi olarak kullanılmak üzere geliştirilen radyasyonla işlenmiş kitosanın, bu ürünlerin depolanmaları esnasında ağırlık kaybını azalttığı, askorbik asit ve asitlik değişimini minimuma indirdiği ve tat ve kalitelerini koruduğu belirlenmiştir. Bunların yanı sıra gama ışınları ve elektron demetleri gibi iyonlaştırıcı radyasyon, paketlenmiş ürünlerin ışınlanarak sterilizasyonunda da kullanılmaktadır [169].

### **5.3.2. Çevre Alanındaki Uygulamaları**

Kitinin deasetilasyonu ile elde edilen Kitosan, yapısında bulunan  $-NH_2$  grupları sayesinde hemen hemen tüm metal iyonlarıyla şelat oluşturabilmektedir (Şekil 5.4). Bu da onu etkili bir iyon değiştirici malzeme yapmaktadır. Ancak kitosan işlenmemiş haldeyken düşük mekanik özellik gösterme, düşük ısı direnci, asidik ortamda çözünme vb. özellikler göstermesi, kitosanın kolonlarda iyon değiştirici olarak kullanım potansiyelini sınırlamakta ve bazı metal iyonlarını tutma kapasitesinin yeterli olmamasına neden olmaktadır. Kitosanın iyi bir metal tutucu olarak kullanımını sınırlayan bu faktörler kitosanın iyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlanması ve aşılmasıyla ortadan kaldırılabilmiştir. Elde edilen bu çapraz bağlı aşılınmış yapıların, sulu çözeltideki oldukça toksik yapıdaki kurşun ve kadmiyum iyonlarını yüksek miktarda adsorblayabildikleri belirlenmiştir [169]. Yine kitinin türevleri olan karboksimetil kitin ve karboksimetil kitosanın, çok derişik sulu

çözeltilerinin (hamur kıvamı koşulları) iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanması sonucu elde edilen hidrojellerinin de bakır iyonlarının adsorbsiyonunda oldukça başarılı olduğu rapor edilmiştir [176].



**Şekil 5.4.** Kitin ve Kitosanın kimyasal yapısı.

Yine bir selüloz türevi olan hidroksipropil metilselüloz ftalatın da (HPMCP) hamur kıvamı koşullarında elektron demetleriyle yapılan ışınlanması sonucu elde edilen hidrojellerin de kloroform ve piridin gibi organik çözücülerini yüksek miktarda adsorbladıkları rapor edilmiştir. Bu da bu tip organik çözücüler için adsorban olarak kullanım potansiyelinin olduğunu göstermektedir [175].

## **6. İYONLAŞTIRICI RADYASYONLA DOĞAL POLİMERLERDEN HİDROJEL ELDE ETME YÖNTEMLERİ**

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, gerek artan çevre kirliliğinin önüne geçmek, gerekse hidrojellerin biyo-uyumlu ve biyo-bozunur yapıda olmalarından dolayı sağlık, tarım, çevre gibi pek çok alanda devrim niteliğindeki gelişmelerle kullanımlarının gitgide daha fazla yaygınlaşması sebebiyle, araştırmacılar bu kaygıların giderilmesine en iyi cevap veren doğal kaynaklı polimerleri ve radyasyon teknolojisini çalışmalarında daha fazla tercih eder duruma gelmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucu doğal polimerlerin de radyasyon teknolojisi kullanılarak hidrojellerinin elde edilmesini sağlayan çeşitli yöntemler gelişmiştir. Radyasyon teknolojisi kullanılarak doğal ve sentetik & doğal polimer esaslı hidrojellerin ve süper emici polimerlerin hazırlanması konusunda, başta grubumuz (Hacettepe Üniversitesi, Radyasyon ve Polimer Bilimi Araştırma Laboratuvarları) olmak üzere, yapılan pek çok araştırma Uluslararası Atom Enerjisi Ajansının Teknik Dokümanları (IAEA) şeklinde ve çalışmaları yapan araştırmacılar tarafından derlenerek yayınlanmaktadır [167-177]. Normalde iyonlaştırıcı ışınlara maruz kaldıklarında zincir kesilmesine uğrayan doğal polimerlerden iyonlaştırıcı radyasyonlarla hidrojel elde edilmesi için geliştirilmiş olan yöntemler aşağıda ayrıntılarıyla açıklanmıştır.

### **6.1. Hamur/Macun Kıvamı (Paste-Like) Koşullarında Yapılan İşinlamalarla Hidrojel Sentezi**

Fei ve ark. [178], Wach ve ark. [179], Kume ve ark. [180], Zhao ve ark. [136], karboksimetil kitin, karboksimetil kitosan, karboksimetil nişasta, vb. doğal polimerlerin hamur kıvamı olarak adlandırılan oldukça yüksek derişimli sulu çözeltilerinin ( $\geq 10$  w/v) gama kaynağı ve elektron demetleriyle, 20 kGy ve daha fazla dozda ışınladıklarında, çapraz bağlanma reaksiyonlarının zincir kesilmelerinin önüne geçtiğini ve hidrojellerinin elde edildiğini belirlemişlerdir. Hamur kıvamı olarak isimlendirilen oldukça derişik doğal polimer çözeltilerinin ışınladığı bu proseste, hem polimer derişimi yeterince fazla olduğu için radyasyonun doğrudan etkisiyle, hem de suyun radyolizi ( $H^{\bullet}$ ,  $OH^{\bullet}$ ,  $H^+$  ve  $OH^-$ ) sonucu dolaylı olarak oldukça yoğun bir serbest radikal oluşumu söz konusudur. Suyun en reaktif radyoliz ürünleri olan hidrojen atomları ve hidroksil radikalleri, polimer zincirinden H-atomu kopararak makroradikal yoğunluğunu artırmaktadır. Aynı zamanda, ortamda bulunan su,

polimer moleküllerinin hareketliliğini artırdığından makroradikallerin birleşmesini kolaylaştırır. Böylelikle, ortamda bulunan çok sayıda radikal-radikal ve polimer-polimerik radikal reaksiyonları sonucu çapraz bağlanmalar gerçekleşir. Bu proseste derişimin optimum koşullarda olması çok önemlidir. Derişimin çok yüksek olması durumunda homojenlik sağlanamadığı için çapraz bağlanma eğilimi azalır, polimer derişiminin radikal-radikal reaksiyonlarının gerçekleşmesine yetecek kadar olmaması halinde ise degradasyon gerçekleşir. Modifikasyonun gerçekleşebileceği derişim doğal polimerin yapısına, süstitüsyon (yer değıştirme) derecesine (SD), polimerin başlangıçtaki molekül ağırlığına vb. etkilere bağlıdır. Örneğın, Fei ve ark. [178] karboksimetil selülozun çapraz bağlanmasında yüksek SD etkili olduğunu, yani moleküller arası bağlanmaların eter fonksiyonu sonucu gerçekleştiğini rapor etmişleridir. Benzer koşullarda yapılan ışınlamalar sonucu karboksimetil nişastanın [181], akasya sakızının [182] ve karboksimetil kitin ve kitosanın [183] da hidrojjellerinin elde edildiğı rapor edilmiştir. Hem amin hem de karboksil gruplarını barındıran karboksimetil kitin ve karboksimetil kitosanla yapılan çalışmalar ayrıca bu hidrojjellerin pH'a duyarlı yapıda olduğunu göstermiştir. Örneğın karboksimetil kitosan pH'ın 3,5'den düşük ve 6'dan yüksek olduğu durumlarda şişmiş halde, bu pH değıerleri arasında ise absorpladıkları sıvıyı geri salmış durumda oldukları belirlenmiştir. pH'ın 3,5'den düşük olduğu durumda ağ yapısındaki amin grupları protonlanmış halde, 6'dan büyük olduğu durumda ise karboksil grupları protonlarını kaybetmiş durumda olduğundan, ağ içerisindeki artan iyonik yük sebebiyle bu iki durumda şişmenin arttığı belirtilmiştir. Bununla birlikte elde edilen hidrojjellerin hem laboratuvar ortamında enzimlerle hem de toprakta mikroorganizmalarla degradasyona uğradıkları rapor edilmiştir [178-183]. Fei, Yoshii ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu sentez yöntemiyle bugün patentli CMC hidrojjelleri radyasyon teknolojisi kullanılarak ticari olarak üretilmekte ve özellikle uzun süre yatak tedavisi gören hastalarda oluşan kırmızı beneklerin ve yaraların en aza indirilmesi veya oluşumunun engellenmesi amacıyla yatak altı destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Çeşitli doğal polimerlerin hamur kıvamı koşullarında ışınlanarak hidrojjellerinin elde edilmesi için gereken doz, derişim, vb. faktörler Tablo 6.1'de özetlenmiştir.

**Tablo 6.1.** Farklı türdeki doğal polimerlerin derişik sulu çözeltilerinde ışınlaması sonucu elde edilen maksimum jelleşme oranları ve potansiyel kullanım alanları.

| <i>Polimer</i>        | <i>Maksimum Jelleşme</i>                            | <i>Kullanım Alanı</i>                    | <i>Referans</i> |
|-----------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------|
| CMC                   | 30 kGy 'de %55<br>80 kGy 'de %60<br>100 kGy 'de %40 | Yara örtüsü, yatak altı destek malzemesi | [178-180]       |
| CMS                   | 2 kGy 'de %40<br>10 kGy 'de %70                     | Gıda ve kozmetik                         | [180, 181]      |
| Karboksimetil kitosan | 80 kGy 'de %70                                      | Biyomedikal                              | [136, 183]      |
| Akasya sakızı         | 50 kGy 'de %50-60                                   | Gıda, tarım, kozmetik ve hijyen ürünleri | [182]           |

## 6.2. Hassaslaştırıcı CCl<sub>4</sub> Varlığında Yapılan Işınlamalarla Hidrojel Sentezi

Ramnani ve arkadaşları [137] 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada, ışınladığında ortama serbest radikaller sağlayan CCl<sub>4</sub> 'ü çok düşük derişimlerde kullanarak doğal polimerlerin karboksillenmesine gerek kalmadan, yüksek dönüşümlerde jellerinin hazırlanabileceğini göstermişlerdir. Kitosan örneklerini ağırlıkça 5:35:65 oranında sırasıyla CCl<sub>4</sub>, su ve metanol karışımıyla ıslatıp gama ışınlarıyla ışınladıklarında elde edilen yapının normalde kitosanın çözünmesini sağlayan zayıf asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinde çözünmediklerini, aksine şişme gösterdiklerini belirlemişlerdir. Bu durumun, kitosanın ışınlama esnasında -NH<sub>2</sub> gruplarını kaybetmesi ya da çapraz bağlanmaların gerçekleşmesi sonucu olabileceği göz önünde bulundurularak yapılan analizlerde, hem FTIR sonuçları hem de iyonik kapasite analizleri, ışınlama sonrası kitosanın -NH<sub>2</sub> gruplarında önemli bir değişim olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, ışınlama sonucu oluşan yapının klor içerip içermediğini belirlemek için yapılan kalitatif analizler (hem ışınlanmış hem de ışınlanmamış kitosan örnekleri %1'lik NaOH ile muamele edildikten sonra süzölmüş ve elde edilen süzöntü nitrik asidin sulu çözeltisi ile asitlendirilmiş ve ışınlanmış kitosana ait süzöntü AgNO<sub>3</sub> ile beyaz renkli bir çökelti verirken ışınlanmamış

kitosan örneklerinde bu durum gözlenmemiştir), ışınlama sonucu yapıya klor katıldığını göstermiştir. Bunun yanı sıra ışınlanan örneklerin %1'lik NaOH ile hidrolizi sonucu oluşan kahverengi yapıların da hala çözünmediği ve şişme özelliği gösterdiği rapor edilmiştir. Tüm bu analizler kitosanın CCl<sub>4</sub> varlığında ışınlaması sonucu çapraz bağlandığını göstermiştir. Çapraz bağlanmaların, C-Cl bağının C-H bağından daha düşük ayrışma enerjisine sahip olması temeline dayandığı düşünülmektedir. Işınlama esnasında enerji hem kitosan zincirleri, hem de su-metanol-karbon tetraklorür çözücüsü tarafından soğurulur. Bunun sonucunda hem CCl<sub>4</sub>'ün ayrışması sonucu Reaksiyon 1'de görülen radikalik yapılar, hem de kitosan zinciri üzerinde, özellikle normalde glikozidik bağların kopmasına neden olacak 1, 4 karbon atomları üzerinde radikaller oluşur. Ancak C-Cl bağlarının daha düşük ayrışma enerjisine sahip olması nedeniyle, ışınlama esnasında CCl<sub>4</sub> kitosandan daha fazla radikalik birimler oluşturmaktadır.



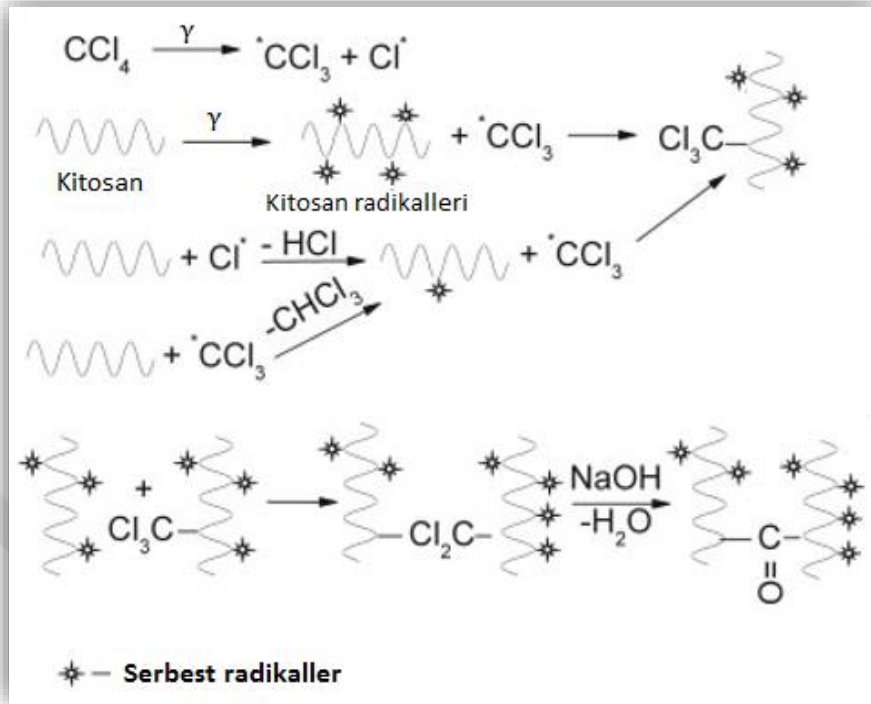
Bunun sonucunda kitosan zinciri üzerinde oluşan radikaller, glikozidik bağların kopmasına sebep olmak yerine  $\cdot\text{CCl}_3$  ile reaksiyona girer ve sonuçta  $\cdot\text{CCl}_3$  karbonu kitosan zinciri üzerindeki radikalik noktadan kitosan zincirine eklenmiş olur. Bununla birlikte, iyonlaştırıcı radyasyonun yanı sıra  $\cdot\text{CCl}_3$  ve  $\cdot\text{Cl}$  radikallerinin kitosanla etkileşimi de ana zincir üzerinde radikallerin oluşmasını sağlayabilir (Reaksiyon 2).



$\cdot\text{CCl}_3$  eklenmiş kitosan zincirinin üzerinde radikal bulunan bitişik zincirlerle reaksiyona girmesiyle de çapraz bağlı yapı oluşmuş olur (Reaksiyon 3).



Oluşan çapraz bağlı kitosan NaOH ile muamele edildiğinde ise -CCl<sub>2</sub>- köprüsündeki iki Cl atomu -OH grupları ile yer değiştirir ve aynı karbon atomu üzerinde 2 -OH bulunması kararsız olduğundan dehidrasyon gerçekleşir ve karbonil grubu oluşur. Kitosanın çapraz bağlanmasıyla ilgili önerilen mekanizma Şekil 6.1'de özetlenmiştir.



**Şekil 6.1.** Önerilen çapraz bağlanma mekanizması [184].

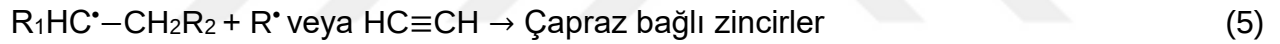
Ramaprasad ve ark. [184] kitosanın  $\text{CCl}_4$  varlığında çapraz bağlanmasına farklı iyonlaştırıcı radyasyon kaynaklarının ve ışınlama doz hızının etkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada elektron demetlerini (ışın enerjisi 8 MeV, ışınlama akımı 25–30 mA, atış tekrarı hızı 50 Hz, atış genişliği 2.5  $\mu\text{s}$ , doz hızı 1 kGy/dk.) ve  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  (doz hızı 5 kGy/saat) kaynağını kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlar, aynı ışınlama dozlarında elde edilen jelleşme oranlarının elektron demetleriyle ışınlanan örneklerde daha fazla olduğunu göstermiştir. Bu durumun doz hızlarındaki farktan kaynaklandığı düşünülmektedir.  $\text{CCl}_4$  varlığındaki ışınlamalar esnasında, kitosan aynı zamanda hem çapraz bağlanmaya hem de oluşan serbest radikaller nedeniyle oksidatif degradasyona uğramaktadır. Dolayısıyla aynı doza ulaşmak için gama kaynağıyla daha uzun sürede ışınlama yapmak gerekir. Bu da  $\gamma$  ışınlaması esnasında daha fazla meydana gelen oksidatif degradasyonlar sonucu çapraz bağlanma oranının elektron demetleriyle yapılan ışınlamalar göre daha düşük olmasına sebep olmuştur. Yine elektron demetleriyle yapılan ışınlamalar sonucu elde edilen yapıların çapraz bağ yoğunluğu daha fazla olduğundan, mekanik dayanımlarının

gama ışınlarıyla elde edilen örneklerin mekanik dayanımlarından daha fazla olduğu belirlenmiştir.

### **6.3. Asetilen Gazı Varlığında Yapılan Işınlamalarla Hidrojel Sentezi**

Al-Assaf ve ark. [138, 139], sübstitüye olmamış doğal polimerlerin (örneğin karboksimetil selüloz, akasya sakızı, dekstran, jelatin, vb. hidrokolloidler) katı halde yüksek enerjili radyasyonla ışınlanarak hidrojellerinin elde edilebildiği yeni bir yöntem önerilmiştir. Bu yeni yöntem, polisakkaritlerin ve protein yapılı doğal polimerlerin, katı halde iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak bir alkin gazı (genellikle asetilen) varlığında kontrollü modifikasyonuna imkan vermektedir. Yöntem, farklı kökenli ve farklı yapıdaki bir dizi polisakkarite ve hayvansal bağ doku kaynaklı kollajen, jelatin gibi proteinlere uygulandığında, molekül ağırlıklarında artış olduğu belirlenmiş ve oluşan çapraz bağlı yapılar ışınlanmaya devam edildiğinde hidrojellerinin elde edildiği rapor edilmiştir. Böylelikle, katı halde ışınlandıklarında yapısı ne olursa olsun zincir kesilmesine uğrayacak olan doğal polimerlerin bu yöntem sayesinde molekül kütleleri ve işlevsellikleri artırılmıştır. Yöntem, uygulamasının oldukça kolay olması açısından da oldukça avantajlıdır. Modifiye edilecek malzeme katı halde kapalı bir kap içerisinde bir alkin gazı (genellikle asetilen) ile doyurulur ve ışınlanır. Işınlama sonrası alken gazı kalıntılarından kurtulmak için örneğin bulunduğu kabın hava veya inert bir gazla doyurulması yeterlidir. İyonlaştırıcı radyasyon kaynağı olarak  $^{60}\text{Co}$  gibi radyoaktif izotop (gama ışınları), yüksek enerjili elektron demetleri (250–10 MeV), X-ışınları vb. yüksek enerjili ışınlar kullanılabilir. Burada doz hızı değil absorplanan doz önemlidir. İstenilen modifikasyonun elde edilebilmesi için (molekül kütlesi artışı veya hidrojel oluşumu) absorplanması gereken minimum doz, doğal polimerin yapısına (dallanmış veya düz zincir) bağlı olarak 1-50 kGy arasında değişmektedir. Yapılan çalışmalara göre bir genelleme yapılacak olursa, oldukça dallanmış yapıdaki polisakkaritlerin molekül kütlesinde yaklaşık 4 kat artış elde etmek için gereken minimum doz 10 kGy iken, hidrojellerinin elde edilmesi için 50 kGy'e kadar ışınlanmaları gerekir. Düz zincirli yapılarla benzer sonuçları elde etmek için 1-3 kGy gibi nispeten düşük dozların yeterli olduğu belirlenmiştir. Proteinler için ise 25 kGy'e kadar ışınlama yapmak gerekmektedir. Bu yöntem kullanılarak karagenanın modifikasyonu konusunda son zamanlarda yapılan çalışmada herhangi bir jelleştirici ajanın olmaması halinde bile  $\kappa$ -karagenanın ışınlanmasıyla da hidrojel oluşumunun ve viskoelastiklik

artışının elde edildiği kanıtlanmıştır [185]. Modifikasyonun elde edilmesi için gereken optimum doz aralığının 5-10 kGy olduğu, daha yüksek dozlarda ise zincir kesilmelerinin meydana geldiği belirlenmiştir. Karagenanın 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 (ör. pektin, guar sakızı, keçiyoynuzu çekirdeği sakızı) uygulanabilirliği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [186, 187]. Polisakkaritlerin ve proteinlerin bu yöntem kullanılarak molekül kütlelerinin artması ve hidrojellerinin elde edilmesinin iki polimer zinciri arasına C-C bağının eklenerek çapraz bağlanmaların gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre önerilen çapraz bağlanma mekanizması aşağıdaki gibi özetlenmiştir [139].

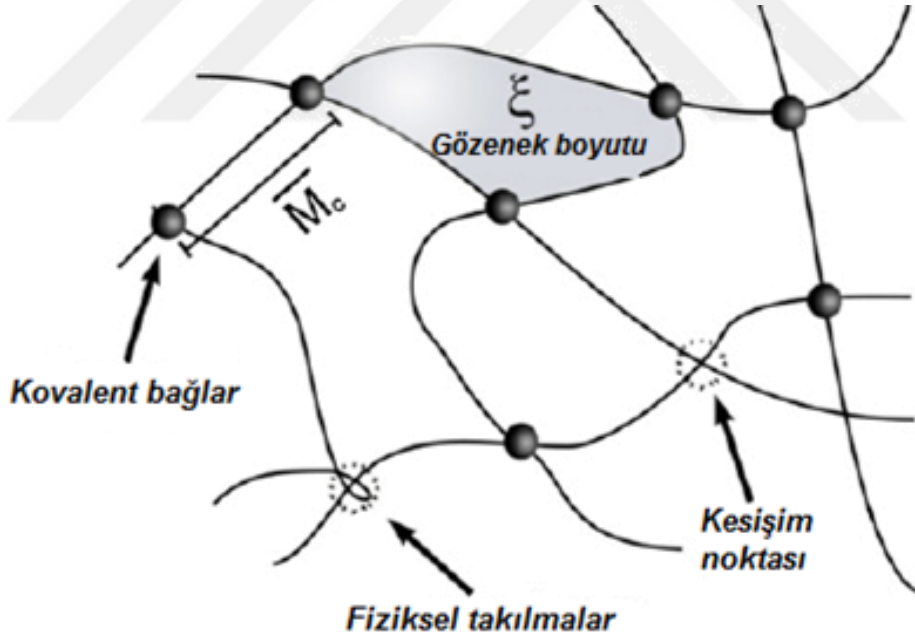


Buna göre, radyasyonun doğrudan etkisiyle doğal polimer zinciri üzerinde serbest radikal oluşur (1), bu da daha sonra asetilene eklenerek çift bağ içeren bir radikalik birimin oluşmasını sağlar (2). İkinci reaksiyon yavaş gerçekleşmektedir ve oluşan çift bağlı reaktif radikal, yakındaki bir polisakkarit zincirinden H atomu kopararak, biri asetilene ilk eklenen üzerinde, diğeri yakındaki polisakkarit zinciri üzerinde olan iki radikal oluşur (3), (4). Bunlar da yeniden birleşerek kararlı radikal içeren çapraz bağlı yapıyı oluşturur. Bu radikalik yapı yeterince hareketli olduğundan, ya radyasyon etkisiyle oluşan radikalik asetilenle ya da benzer bir radikalik yapıyla birleşir ve çapraz bağlı ağ yapısının oluşumu gerçekleşir (5).

## 7. ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN AĞ YAPILARININ KARAKTERİZASYONU

Çapraz bağlı polimerlerin ağ yapılarının karakterizasyonu ve bunun için kullanılan elastik deformasyon teorileriyle ilgili ilk yaklaşımlar 1934'de Guth ve Mark [188], 1936'da Kuhn [189] ve 1943'de de Flory ve Rehner [190] tarafından önerilmiştir. Şişmiş ağ yapılarının elastik davranışları ise 1988 yılında moleküler teoriler yardımıyla Erman ve Mark tarafından açıklanmıştır [191]. Halen kullanılmakta olan bu teoriler ile çapraz bağlı polimerlerin ağ yapılarını karakterize etmeye yarayan çapraz bağ yoğunluğu ( $v_e$ ), çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı ( $M_c$ ) ve göz boyutu (mesh size) ( $\xi$ ) gibi temel ağ yapısı parametrelerinin hesaplanması mümkündür (Şekil 7.1).

Hidrojellerin ağ yapılarının karakterizasyonu ve temel ağ yapısı parametrelerinin hesaplanması için uygulanan testler aşağıda açıklanmıştır.



**Şekil 7.1.** Çapraz bağlı bir polimer ağının temel ağ yapısı parametreleri.

## 7.1. Şişme Analizleri ile Karakterizasyon

Şişme analizleri, ağ yapısının karakterizasyonu ve temel ağ yapısı parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan en temel yaklaşımdır. Bu analizler ile ağ yapısı parametrelerinin hesaplanması için önerilen en eski teori Flory ve Rehner tarafından ortaya atılmıştır [192]. Ancak bu teori, çözücüsüz ortamda çapraz bağlanmış, nötr ve lastiki elastiklik gösteren ağ yapılarının karakterizasyonu için önerilmiştir. Poliakrilik asit gibi monoprotik polielektrolitlerin ağ yapılarının karakterizasyonu ise, daha sonra Brannon-Peppas ve Peppas'ın bu teorileri geliştirmesiyle önerdikleri yeni yaklaşımlarla yapılabilmektedir [193]. Bu yaklaşımla, Flory polimer-çözücü etkileşim parametresinin ( $\chi$ ) bilinmesi halinde, farklı pH'larda yapılan şişme testleriyle bulunan denge şişme değerleri kullanılarak  $M_c$  hesaplanabilmektedir. Şen ve Güven ise, Brannon Peppas ve Peppas tarafından öne sürülen teoriyi 1998 yılında yaptıkları bir çalışmayla geliştirerek, yine farklı pH'lardaki denge şişme değerlerinin bulunmasıyla, poliprotik asitlerin  $M_c$  değerlerinin hesaplanabileceğini göstermişlerdir [194]. Poliamfifilik jellerin de farklı pH'lardaki denge şişme değerlerinin belirlenmesiyle  $M_c$  değerlerinin hesaplanabileceği, Şen ve Güven tarafından 2000 yılında yaptıkları bir başka çalışmayla kanıtlanmıştır [195].

Bahsedilen tüm bu yaklaşımlarda, nötr, polielektrolit veya poliamfifilik hangi yapı olursa olsun, şişme analizleriyle ağ yapısının karakterizasyonu ve ağ yapısı parametrelerinin hesaplanabilmesi için Flory polimer-çözücü etkileşim parametresi değerinin bilinmesi gerekmektedir. Ancak hem farklı polimer-çözücü sistemleri için  $\chi$  değerinin hesaplanması, hem de farklı pH'lardaki denge şişme değerlerinin belirlenmesi zaman aldığı ve oldukça zahmetli olduğundan, araştırmacılar farklı yaklaşımları kullanmaya yönelmiştir. Bu yaklaşımlardan biri de lastik esnekliği teorisidir.  $\chi$  değerinin bilinmesini gerektirmeyen bu yaklaşım ile hidrojellerin de ağ yapısı karakterizasyonunun yapılabileceği ve temel ağ yapısı parametrelerinin hesaplanabileceği grubumuzda (Hacettepe Üniversitesi, Radyasyon ve Polimer Bilimi Araştırma Laboratuvarları) yapılan pek çok çalışma ile kanıtlanmıştır [196-200]. Lastik esnekliği teorisinden yararlanarak ağ yapılarının karakterizasyonunu mümkün kılan bu yaklaşım, farklı koşullarda hazırlanan hidrojellerin mekanik testler, reolojik analizler vb. yöntemlerle elastik deformasyonunu inceleyerek elastik modülüs değerlerinin belirlenmesi temeline dayanmaktadır. Bu tez çalışması

kapsamında da bu yaklaşımın temellerinden yararlanılmıştır. Bunlarla ilgili ayrıntılı bilgi sonraki bölümlerde verilmiştir.

## 7.2. Mekanik Testler ile Karakterizasyon

Flory tarafından önerilen, yapısında çözücü içermeyen bir ağ yapısının  $M_c$  değerinin, polimerin deformasyonu sonucu belirlenen elastik modülüs ( $G$ ) değeri ile hesaplanmasında kullanılan temel eşitlik:

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (7.1)$$

Benzer yaklaşımla, ancak ağ yapısının çözücü ile şişirilmesi durumunda  $M_c$  değerinin belirlenmesinde kullanılan temel eşitlik ise aşağıda tanımlandığı gibidir:

$$G = \frac{\rho}{M_c} RT (v_{2m})^{1/3} \quad (7.2)$$

Eşitlikte  $G$  elastik modülüsü,  $\rho$  kuru jelin yoğunluğunu,  $R$  ideal gaz sabitini,  $T$  mutlak sıcaklığı,  $M_c$  çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığını ve  $v_{2m}$  şişmiş jeldeki çapraz bağlı polimerin polimer hacim kesrini temsil etmektedir.

Tez kapsamında hazırlanan hidrojeller, monomer ve/veya polimerin (karışımlarının) sulu çözeltilerinin gama ışınları ile ışınlaması sonucunda hazırlanmıştır. Bu nedenle bir ağ yapısının hazırlandığı anda, yapısında çözücü içermesi durumunda hangi eşitliklerin kullanılarak karakterize edilmesi gerektiği aşağıda adım adım, ayrıntılarıyla açıklanmaya çalışılmıştır.

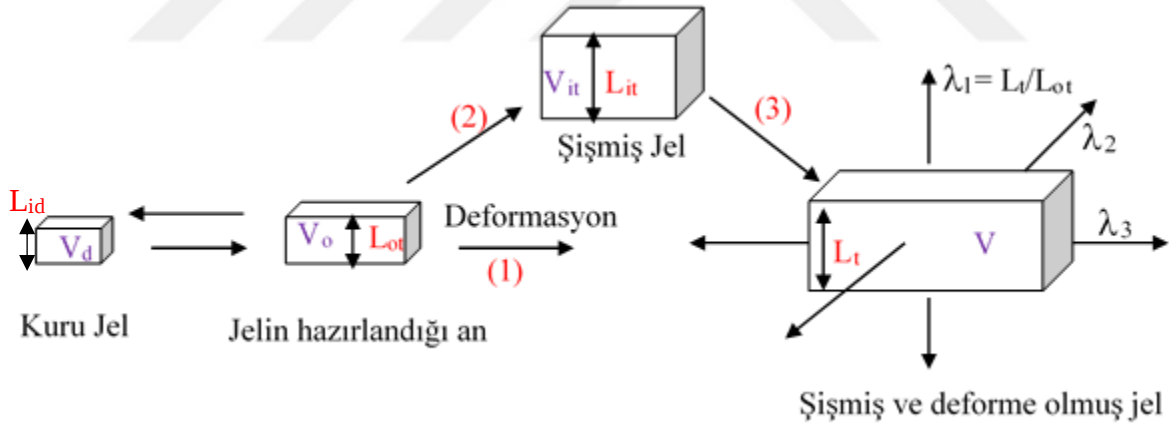
Bir ağ yapısının deformasyonu sırasında değişim gösteren termodinamik büyüklük entropidir. Bu değişim yardımıyla serbest enerjinin değişimi hesaplanmaktadır. Entropi değişimini hesaplayabilmek için referans noktasının doğru seçilmesi gerekir. Ağ yapısı için bu noktanın jelin hazırlandığı an olması gerekir. Jelin hazırlandığı andaki hacmi  $V_0$ , elastik ölçümlerinin yapıldığı andaki hacmi  $V$  ve kuru hacim  $V_d$  olarak gösterelim. Bir çözücü varlığında hazırlanan ağ yapılarının, ağ yapısının hazırlandığı andaki ve ölçümlerin yapıldığı andaki hacimlerinin ( $V$  ve  $V_0$ ) eşit olması gibi bir koşul söz konusu değildir. Çünkü iki durum arasındaki sıcaklık farkından veya çözücünün varlığından dolayı hacim farklılığı olabilir.  $V_0$  ile  $V_d$  hacminin de aynı olması beklenemez. Çünkü 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.

$$v_{2m} = \frac{V_d}{V} \quad (7.3)$$

$$v_{2r} = \frac{V_d}{V_o} \quad (7.4)$$

Bir ağ yapısının deformasyonu ( $\lambda$ ) üç temel deformasyon oranı ile ifade edilebilir. Bunlar  $\lambda_t = L_t/L_o$  dir. Burada  $L_o$ , ağ yapısının oluşturulduğu andaki boyu,  $L_t$  ise Şekil 7.2’de görülen t yönünde ( $t=1, 2, 3$ ) deforme olmuş ağ yapısının uzunluğudur.



**Şekil 7.2.** Çözücü varlığında hazırlanmış bir ağ yapısının deformasyonunun şematik olarak gösterimi.

Zincir deformasyonunu makroskopik deformasyonla ilişkilendirmek amacıyla moleküler modeller önerilmiştir. Bunlar içinde en yaygın olarak kullanılanlar, Kuhn, Wall ve Flory tarafından önerilen Affine model ve James ve Guth tarafından önerilen Phantom Modelleridir. Her iki model için de zincirlerin eşit uzunlukta olduğu kabul edilir ve dispersite ihmal edilir. Affine modele uyan bir ağ yapısında, zincirlerin bağlanma noktaları ağ yapısı içinde gömülü ve hareketsizdir. Zincir bağlanma noktalarının hareketi, yakınlarındaki

yumaklarla aynı bölgeyi paylaşmalarının neden olduğu molekül içi takılmalar nedeniyle kısıtlanmaktadır. Phantom modele uyan ağ yapısı ise, polimer zincirlerinin birbirlerinin serbestçe hareket etmelerine izin verdiği ve zincirlerin bağlanma noktalarının hareketli olduğu bir durum sergiler. Bu iki teoriye göre bir ağ yapısının deformasyonu (şişme, sıkıştırma veya germe vb.) sırasındaki elastik serbest enerjinin değişimi (7.5) eşitliği ile tanımlanabilir [201].

$$\Delta G_{el} = F\zeta kT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (7.5)$$

F bir faktörü, tetra-fonksiyonel yapı için Phantom ve Affine ağ yapılarına göre sırasıyla 1/2 ve 1 olarak tanımlanmıştır.  $\zeta$  halkalı oluşumların (cycle rank) sayısıdır. Halkalı oluşumlar, ağ yapısı içindeki hata noktaları olarak bilinir ve ağ yapısının genişlemesine engel olan oluşumlardır. k Boltzmann sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır. Flory'nin teorisine göre gerçek ağ yapıları Phantom ağ modeline yakın özellikler göstermektedir. 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 zincirlerden oluşan bir ağ yapısının olması durumunda, ağ davranışının Affine modeline yaklaştığı ve F=1 olduğu kanıtlanmıştır. Bu çalışmada hidrojel yapılarının elde edilebildiği ve oldukça düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip AAcNa/KS hidrojellerinin, ağ yapısı içerisinde yüksek molekül ağırlıklı KS olması, ağ yapısının yarı iç içe geçmiş ağ yapısı olması, zincir takılmalarının olması ve şişme analizleri sonunda çok yüksek oranda şişme göstermesi vb. sebebiyle, ağ yapısının Affine modeline göre değerlendirilmesinin daha doğru olacağı sonucuna varılmıştır.

Eşitlik 7.5, hazırlandıktan hemen sonraki serbest/gevşek haldeki (relaxed state) bir ağ yapısının ( $L_{ot}$ ), Şekil 7.2'de (1) yoluyla şematize edilen, şiştikten sonraki deformasyonu ( $L_t$ ) sırasındaki toplam elastik serbest enerji değişimini tanımlamaktadır. Ancak hidrojellerin ağ yapısı karakterize edilirken, ağ yapılarının kayma ve sıkıştırma testleri gibi deformasyon çalışmaları genellikle Şekil 7.2'de (3) yoluyla şematize edilen, şişmiş ağ yapısı kullanılarak incelenmelidir (gerçek kullanım koşulları). Denge şişme seviyesine ulaşmış ve deforme edilmemiş haldeki bu yapının ( $L_{it}$ ) deformasyonu sonucu deformasyon oranı ( $\alpha$ ) için aşağıdaki dönüşümler yazılabilir

$$\alpha = \frac{L_t}{L_{it}} = \frac{L_t}{L_{0t}} \frac{L_{0t}}{L_d} \frac{L_d}{L_{id}} = \lambda \left( \frac{v_{2m}}{v_{2r}} \right)^{1/3} \quad (7.6)$$

Şekil 7.2’de (2) yoluyla şematize edilen, bir hidrojin ağ yapısının  $L_{0t}$  den  $L_{it}$  boyutlarına izotropik şişmesi sırasında serbest enerji değişimi (7.7) eşitliği ile tanımlanabilir:

$$\Delta G_{el} = F \zeta k T \left[ 3 \left( \frac{v_{2r}}{v_{2m}} \right) - 3 \right] \quad (7.7)$$

Şişmiş ağ yapısının deformasyonu sırasında serbest enerjisinin değişimi ise eşitlik (7.5) ve (7.7)’nin farkına eşittir ve eşitlik (7.8) ile tanımlanmıştır:

$$\Delta G_{el} = F \zeta k T \left[ \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 \left( \frac{v_{2r}}{v_{2m}} \right)^{2/3} \right] \quad (7.8)$$

(7.6) eşitliği (7.8) eşitliği içerisinde yerine konulursa, Phantom ağ yapısına göre ( $F = 1/2$ ) tek yönlü bir deformasyon için ( $\alpha_1 = \alpha$  ve  $\alpha_2^2 = \alpha_3^2 = 1/\alpha$ ) eşitlik (7.9) elde edilir:

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} \zeta k T \left( \frac{v_{2r}}{v_{2m}} \right)^{2/3} \left( \alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \quad (7.9)$$

Deformasyon sırasında uygulanan kuvvet ( $f$ ) ve gerçek gerilim (true stress) ( $t$ ) değerleri eşitlik (7.10) ve (7.11) kullanılarak hesaplanabilir:

$$f = \partial \Delta A_{el} / \partial L \quad (7.10)$$

$$t = f / A \quad (7.11)$$

Eşitliklerde  $L$  deforme olmuş uzunluk,  $A$  ise deforme edilen kesit alanıdır. Bu eşitlikler çözümlendiğinde tek yönlü gerilim (sıkıştırma/germe/çekme) – elastik modülüs ilişkisi eşitlik (7.12) ve (7.13) ile tanımlanabilir:

$$t = G \left( \alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (7.12)$$

$$f = G \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (7.13)$$

Şişmiş bir jel için elastik modülüs değeri (G) ise eşitlik (7.14) ile tanımlanmıştır:

$$G = \left( \frac{\zeta kT}{V_d} \right) \nu_{2m}^{1/3} \nu_{2r}^{2/3} \quad (7.14)$$

Eşitlik (7.14)'deki  $\zeta$  değerinin  $M_c$  ile ilişkisi aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanmıştır:

$$\zeta = AN = A\rho N_A / M_c \quad (7.15)$$

Eşitlik (7.15) ile tanımlanan  $\zeta$  değeri eşitlik (7.14)'de yerine yazıldığında eşitlik (7.16) elde edilir:

$$G = A \frac{\rho}{M_c} RT \nu_{2m}^{1/3} \nu_{2r}^{2/3} \quad (7.16)$$

(7.16) eşitliğindeki A ön faktörü daha önce tanımlandığı gibi Affine ağ yapısı modeline göre 1'e, Phantom ağ yapısı modeline göre de  $(1 - 2/\Phi)$  değerine eşittir. Çözücü varlığında hazırlanmış ve Affine ağ yapısı modeline uyan bir jelin elastik modülüs değeri için nihai ifade eşitlik 7.17 ile tanımlanmıştır:

$$G = \frac{\rho}{M_c} RT \nu_{2m}^{1/3} \nu_{2r}^{2/3} \quad (7.17)$$

Tüm bu bilgiler ışığında, çözücü varlığında hazırlanmış bir ağ yapısının çapraz bağlar arası molekül ağırlığını tek yönlü sıkıştırma testleri ile hesaplayabilmek 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 eşitlik (7.13) (7.13) kullanılarak elastik modülüs değeri (G) hesaplanabilir. Hesaplanan bu modülüs değeri, kuru jelin yoğunluğu, hidrojin hacim fraksiyonları ( $\nu_{2m}$  ve  $\nu_{2r}$ ) değeri kullanılarak  $M_c$  hesaplanabilir.

Elastik deformasyon teorisine göre çapraz bağlı bir sistemin çapraz bağ yoğunluğu ( $\nu_e$ ) ile  $M_c$  arasındaki ilişki eşitlik (7.18) ile tanımlanmıştır:

$$\nu_e = \frac{\rho}{M_c} \quad (7.18)$$

Çapraz bağlı hidrojenlerin, yaygın olarak kullanıldığı özellikle tıp, farmakoloji ve absorpsiyon uygulamalarında difüzyon karakteristiğini belirlemek amacıyla incelenen ağ yapısı parametrelerden bir diğeri de göz boyutudur (mesh size). Göz boyutu, çapraz bağlı bir sistemde makromolekül zincirleri arasındaki mesafenin bir ölçüsüdür ve karşılıklı iki çapraz bağlanma noktası arasındaki korelasyon uzunluğu veya mesafesi olarak ifade edilir (Şekil 7.1). Çapraz bağlı sistemlerde göz boyutu, Korsmeyer & Peppas [202] ve Peppas & Mikos 'un [203] yaptıkları çalışmalar sonucu geliştirdikleri, aşağıda verilen 7.19 eşitliği ile hesaplanabilmektedir:

$$\xi = \nu_{2m}^{-1/3} \left[ C_n \left( \frac{2M_c}{M_r} \right) \right]^{1/2} \ell \quad (7.19)$$

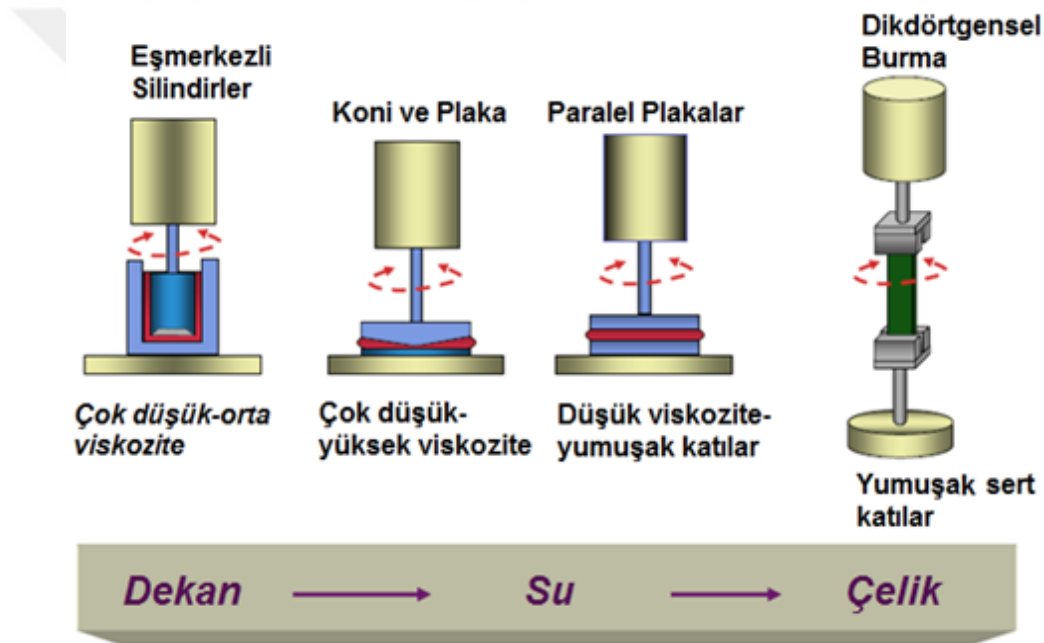
Burada  $C_n$ , değeri polimerin kimyasal yapısına bağlı olarak değişen Flory karakteristik oranıdır.  $\ell$  karbon-karbon bağ uzunluğu (1.54 Å),  $M_r$  ise tekrarlanan monomerik birimin molekül ağırlığıdır.

Bir ağ yapısının G değeri ve buna bağlı olarak hesaplanabilen  $M_c$ ,  $\nu_e$  ve  $\xi$  parametreleri yalnızca tek yönlü deformasyon testleriyle değil, bir sonraki bölümde anlatılacak olan reolojik çalışmalar ile ağ yapısına uygulanan salınımlı frekans testleri ile de belirlenebilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında her iki yöntem de kullanıldığı için, bu iki test yöntemi ile hesaplanan elastik modülüs değerini ayırt etmek amacıyla mekanik testler ile hesaplanan G için  $G_M$ , reolojik testler ile hesaplanan G için  $G_R$  ifadesi kullanılmıştır.

### 7.3. Reolojik Testler ile Karakterizasyon

Reolojik testler ile çapraz bağlı sistemlerin ağ yapısının nasıl karakterize edilebileceği anlatılmadan önce, reoloji biliminde en çok kullanılan bazı terimler kısaca açıklanmıştır. *Reoloji*, uygulanan kontrollü germe (strain) altında, maddenin deformasyon (katı) ve akış (sıvı) özelliklerinin zamanla değişimini inceleyen bilimdir. Katılar bu germe karşısında sertlik/yumuşaklıklarına bağlı olarak değişen oranlarda *elastik* davranış gösterirken,

sıvılar akışkanlıklarına bağlı olarak değişen oranlarda *viskoz*, yani akmaya karşı dirençli bir davranış gösterirler. Hidrojeller ise ne tamamen sıvı ne de tamamen katı olan, yarı sıvı-yarı katı gibi özellik gösteren yapılar ise bu germe karşısında *visko-elastik* davranış sergilerler. Hidrojellerin bu özelliğinden faydalanılarak, dinamik reolojik analizler ile elastik modülüs değerleri hesaplanabilmektedir. Elastik, akışkan ve visko-elastik özellik gösteren tüm bu malzemelerin reolojik analizleri *reometre* adı verilen ve malzemenin viskozitesine, sertlik ve yumuşaklık özelliklerine göre farklı geometrilerde dizayn edilen cihazlarla gerçekleştirilir (Şekil 7.3).



**Şekil 7.3.** Malzemelerin reolojik özelliklerini inceleyen reometre cihazının malzemelerin sert, yumuşak ve viskoz özelliklerine göre farklı geometrilerde dizayn edilen plaka tipleri.

Visko-elastik malzemelerin reolojik özelliklerinin ve ağ yapılarının karakterizasyonunda kullanılan dinamik reolojik analizlerin temeli, örnek üzerine sinüzoidal bir germe/deformasyon (strain) uygulanarak gerilimin (stress) ölçülmesine dayanır. Uygulanan germenin açısal salınım (oscillation) frekansına ( $\gamma$ ) bağlılığı 7.20 eşitliği ile tanımlanmıştır. Burada  $\gamma_0$  germe şiddetidir [204].

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (7.20)$$

Uygulanan bu germe sonunda maddede meydana gelen kayma gerilim ( $\lambda$ ) ve modülüs ilişkisi aşağıda verilen eşitlik ile tanımlanmıştır:

$$\lambda = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (7.21)$$

Bu eşitlikteki frekansın bir fonksiyonu olan  $G'$  kayma elastik modülüs (depo modülüs),  $G''$  ise kayma viskoz modülüs (kayıp modülüs) parametrelerini ifade etmektedir. Bu iki modülüs, bir malzemenin katı ( $G'$ ) ve sıvı ( $G''$ ) davranış özellikleri sonucu oluşmaktadır. Elastik modülüs değeri elastik tepkinin, bir başka deyişle, malzemeye uygulanan salınımlı deformasyon döngüsü sonunda malzemenin enerjiyi depolama gücünün bir ölçüsüdür. Viskoz modülüs ise viskoz tepkinin, ya da malzemeye uygulanan salınımlı deformasyon döngüsü sonunda malzemenin enerjiyi harcamasının (yaymasının) bir ölçüsüdür.

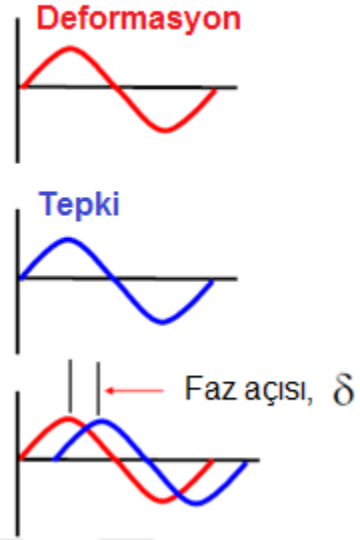
Visko-elastik özelliği karakterize eden bir diğer önemli büyüklük kayıp tanjant ( $\tan \delta(\omega)$ ) (loss tangent) değeridir. Dinamik reolojik özellikleri incelenen malzemeye uygulanan salınımlı deformasyon sonucunda madde bir tepki verir. Deformasyon ve tepki arasında bir faz açısı kayması oluşur ve reometre tarafından bu açı ölçülür ( $\delta(\omega)$ ) (Şekil 7.4). Bu açının tanjantı, yani kayıp tanjant değeri, eşitlik 7.22'de tanımlanan, kayıp enerji değerinin ( $G''(\omega)$ ) depolanan enerji değerine ( $G'(\omega)$ ) oranıdır ve boyutsuz bir büyüklüktür.

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (7.22)$$

Malzemenin tamamen elastik tepki gösterdiği durumda (ideal durumda tüm enerji malzemede depolanır) faz açısı  $\delta = 0^\circ$  ve  $\tan \delta = 0$ 'dır, malzeme viskoz tepki gösterdiğinde ise (ideal durumda tüm enerji ısı olarak yayılır)  $\delta = 90^\circ$  ve  $\tan \delta = \infty$  olur. Malzemenin visko-elastik özellik gösterdiği durumda ise faz açısı  $0^\circ < \delta < 90^\circ$  aralığında ölçülür (Şekil 7.5).

## Dinamik reolojik test

- Örneğe sinüzoidal bir deformasyon uygulanır
- Malzemenin tepkisi ölçülür
- Deformasyon ve tepki arasındaki faz açısı ( $\delta$ ) ya da faz kayması ölçülür



Şekil 7.4. Dinamik reolojik analizlerle kayıp tanjantın belirlenmesi [205].



Şekil 7.5. (a) Analizi yapılacak örnek için reometre düzeneğinin şematik gösterimi, (b) salınımlı germe deformasyonu uygulanan elastik katı, viskoz akışkan ve visko-elastik malzemenin gerilim tepkisi sonucu oluşan faz kaymalarının şematik gösterimi [206].

Viskoelastik malzemelerin reolojik özelliklerini açıklamada ve karakterize etmede kullanılan diğer bir parametre de kompleks modülüs ( $G^*$ ) değeridir.  $G^*$ , malzemenin geri kazanılabilen (elastik) ve geri kazanılamayan (viskoz) deformasyonlara karşı gösterdiği dirençlerin toplamıdır. Kompleks modülüs, malzeme akma sınırı (yield stress) altında strese maruz bırakıldığında, malzemenin esnekliği veya sertliği hakkında doğrudan bilgi veren bir parametre olması açısından önemlidir.  $G^*$  değerinin  $G'$  ve  $G''$  bağlı olarak değişimini tanımlayan eşitlik aşağıda verilmiştir ( $\sqrt{-1} = i$ ) :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (7.23)$$

Bir başka önemli parametre olan kompleks viskozite ( $\eta^*$ ) değeri ise kompleks modülüs değerinin osilasyon frekansına  $\omega$  (rad/s) oranı olarak tanımlanır (Eşitlik 7.24) ve genellikle iki özel durumda oldukça kullanışlı bilgiler verir. Bunlardan biri, reçinelerin vulkanizasyonunda, reçinenin yüksek sıcaklıklarda vulkanizasyonu başlamadan hemen önce ulaştığı minimum viskozitenin belirlendiği durumdur. Diğer ise, bazı malzemeler için  $\eta^*$ , kayma viskozitesinin kayma hızının fonksiyonu olarak grafiğe aktarılamadığı durumda, açısal frekansın bir fonksiyonu olarak grafiğe aktarılarak kayma viskozitesiyle ilişkilendirilebilir. Cox-Merz ilişkisi olarak bilinen bu durum, bir kayma (shear) deformasyonunun uygulanamadığı malzemelerin karakterizasyonu için önemli bilgiler verir [207].

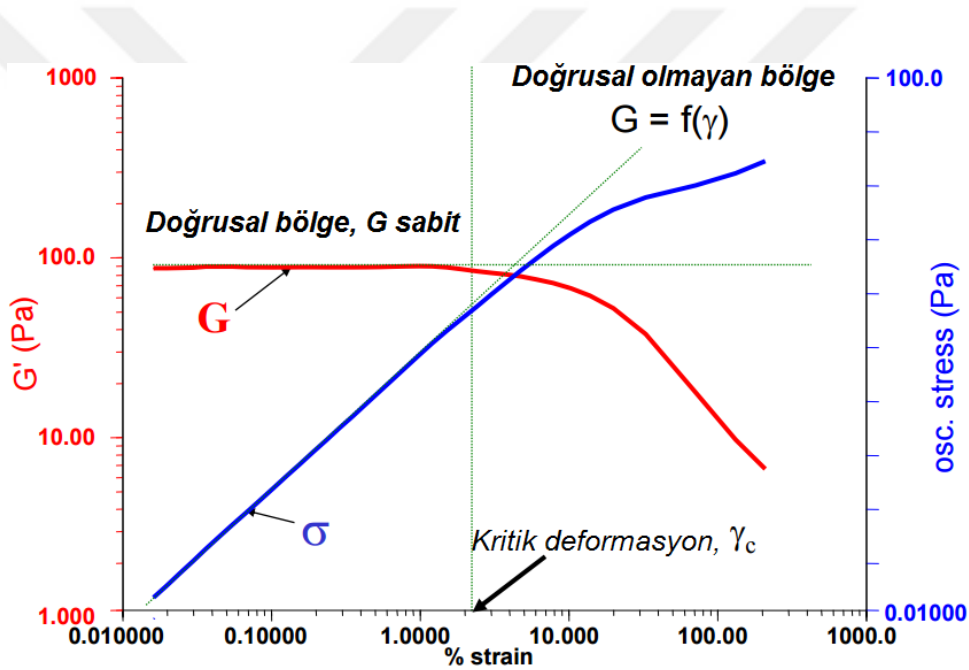
$$\eta^* = (G^* / \omega) \quad (7.24)$$

Jelleşmiş yapıların yanı sıra jelleşme özelliği gösteren çözeltilerin ve eriyebilen sistemlerin de reolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla genellikle üç tip dinamik reolojik analiz uygulanmaktadır. Bunlar;

- 1) Sabit sıcaklıkta frekansın fonksiyonu olarak  $G'$  ve  $G''$  değerinin değişiminin incelendiği *frekans taraması testi*
- 2) Sabit bir frekansta sıcaklık ile  $G'$  ve  $G''$  değerinin değişiminin incelendiği *sıcaklık taraması testi*
- 3) Sabit sıcaklıkta ve sabit salınım frekansında zamanla  $G'$  ve  $G''$  değerinin değişiminin incelendiği *zaman taraması testidir* [208].

Frekans taraması analizi genellikle jelleşmiş, visko-elastik özellik gösteren yapılar için uygulanırken, sıcaklık ve zaman taraması testleri jelleşebilen çözeltilerin sıcaklığa ve zamana bağlı olarak jelleşme kinetik analizlerinde kullanılmaktadır.

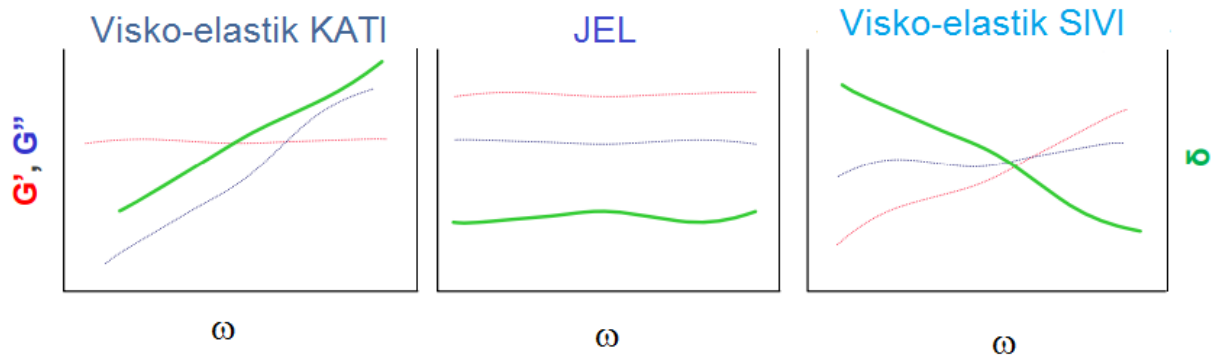
Hidrojellerin reolojik analizlerle karakterizasyonu için öncelikle doğrusal visko-elastik bölgenin (DVB) belirlenmesi gerekir. Bu amaçla deformasyon taraması yapılır ve  $G^*$  veya  $G'$  değerinin artan germe ya da deformasyon ile değişmediği bölge belirlenir. Bu bölge DVB'dir (Şekil 7.6). Bu analizler genellikle  $\gamma = \% 0.01 - \% 10^3$  deformasyon aralığında gerçekleştirilmektedir.



**Şekil 7.6.** DVB'nin belirlenmesi için uygulanan deformasyon taraması testi [205].

DVB sınırları içerisinde belirlenen  $\gamma$  değeri ile daha sonra frekans taraması testi uygulanır. Frekans taraması ( $\omega$ ) sonunda elde edilen  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin büyüklüğü, incelenen sistemin elastik mi yoksa viskoz özellik mi gösterdiği konusunda önemli bilgiler vermektedir. Analiz boyunca veya belli bir kritik frekans değerinden sonra  $G'$  değerinin  $G''$  değerinden daha büyük değerlere sahip olması, sistemin elastik davranışının viskoz özelliğinden baskın olduğunu (visko-elastik katı) gösterirken,  $G''$  değerinin  $G'$  değerinden büyük olması viskoz özelliğin elastik özellikten baskın durumda olduğunu (visko-elastik sıvı) veya baskın duruma geçtiğini 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 (Şekil 7.8).



**Şekil 7.7.** Frekans taraması testleri sonucu malzemelerin yapılarına göre davranış biçimleri [209].

Tüm bu bilgiler ışığında yapılan analizler sonucu elde edilen  $G'$  değerleri, bir önceki bölümde ayrıntılı olarak açıklanan ve bu çalışmada olduğu gibi, su varlığında jelleştirilmiş sistemler için kullanılması gereken, aşağıda yeniden verilen 7.16 eşitliğinde yerine yerleştirilerek  $M_c$  değeri hesaplanabilmektedir. 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.

$$G_R = A \frac{\rho}{M_c} RT v_{2m}^{1/3} v_{2r}^{2/3} \quad (7.25)$$

Reolojik çalışmalar sonunda belirlenen  $G_R$  değeri kullanılarak çapraz bağ yoğunluğu ve göz boyutu da daha önce tanımlanan 7.18 ve 7.19 eşitlikleri kullanılarak bulunabilir.

Bu çalışmada AAcNa/KS yarı-iç içe geçmiş ağ yapılarıyla hazırlanan hidrojellerin  $M_c$ ,  $v_e$  ve  $\xi$  gibi temel ağ yapısı parametreleri tek yönlü sıkıştırma deneyleri ve dinamik reolojik analizler sonunda elde edilen elastik modülüs değerleri kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmış ve her iki yöntemle elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

## **8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **8.1. Kimyasallar**

Tez çalışması kapsamında Jungbunzlauer Austria AG firması tarafından üretilen ve ülkemize Yılmaz Kimya İnş. San. Tic. A.Ş. firması tarafından ithal edilen farmasötik kalitedeki ksantan kullanılacaktır. Pullulan standartlar kiti Shodex'den temin edilmiştir. Hidrojel sentezinde kullanılan AAc, çapraz bağlayıcı (ÇB) N,N'-metilen bis akrilamid ve suni idrar çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan NaCl, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> Aldrich firmasından, Üre ise Merck firmasından temin edilmiştir. Elde edilen hidrojelleri karşılaştırma amacıyla kullanılan ticari SEP örneği, yerli bir üreticinin tek kullanımlık bebek bezlerinde kullandığı, menşei bilinmeyen, akrilik asidin sodyum tuzu olduğu belirlenen malzemedir.

### **8.2. Işınlama Çalışmaları**

Tez çalışması kapsamında yapılan 7,0 ve 3,3 kGy/saat doz hızlarındaki ışınlamalar Horia Hulubei National Institute of Physics and Nuclear Engineering'de (Romanya) bulunan çok amaçlı ışınlama tesisindeki (Multipurpose Irradiation Facility (IRASM)) Gama Chamber 5000 tip <sup>60</sup>Co gama ışını kaynağı kullanılarak yapılmıştır. 0,1 kGy/saat doz hızı için aynı enstitüde bulunan Endüstriyel tip gama ışını kaynağı, (SVST Co-60/B) kullanılmıştır. 0,022 kGy/saat ışınlama dozu için Orta Doğu Teknik Üniversitesinde bulunan Gamma Cell 200 <sup>60</sup>Co gama kaynağı kullanılmıştır.

### **8.3. Ksantanın ve Ksantan Esaslı Hidrojellerin Karakterizasyonu**

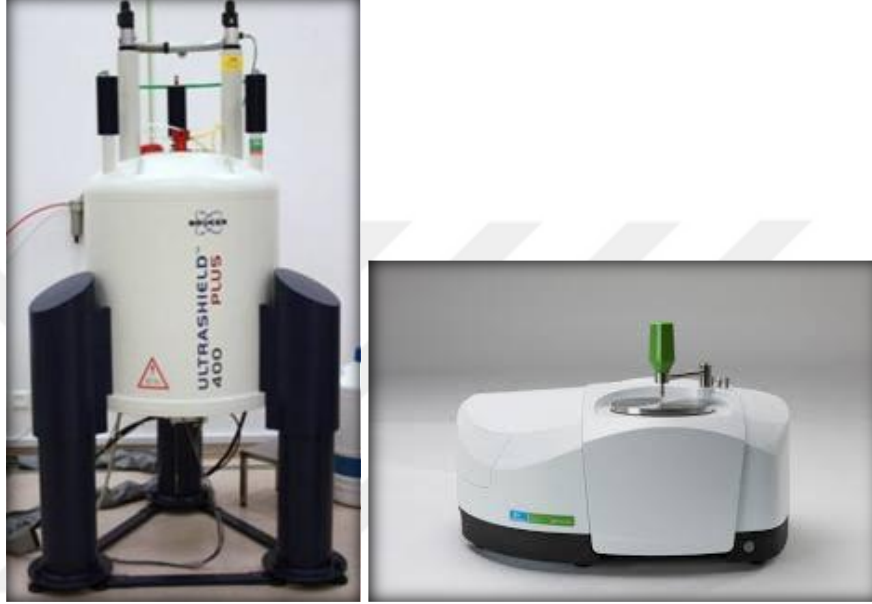
#### **8.3.1. Işınlanmamış ve Işınlanmış Ksantanın Karakterizasyonu**

##### **8.3.1.1. <sup>1</sup>H-NMR**

Ksantan polimerinin yapısal karakterizasyonu ve saflığının kontrol edilmesi amacıyla önce <sup>1</sup>H-NMR spektrumu alınmıştır. NMR spektrumları tetrametil silan iç standardı kullanılarak Bruker 400 MHz ultrashield model dijital FT-NMR spektrometresi ile alınmıştır. Bu spektrumda, 1,9–2,0 ppm kayma değerindeki piruvat –CH<sub>3</sub> grubundaki (H) oranının 2,5–2,6 ppm kayma değerindeki asetat -CH<sub>3</sub> grubundaki (H) grubuna oranı belirlenmiştir.

### 8.3.1.2. Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (FTIR)

Işınlama sonrası yapıda oluşabilecek fonksiyonel gruplar FT-IR yöntemi ile takip edilmiştir. FTIR spektrumları Pelkin Elmer 100 model FTIR spektrometresi ile ATR ünitesi kullanılarak alınmıştır.



**Şekil 8.1.** Bruker 400 MHz ultrashield model dijital FT-NMR spektrometresi (sol), Pelkin Elmer 100 model ATR-FTIR spektrometresi.

### 8.3.1.3. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK)

Molekül ağırlığındaki değişimler Waters-Breeze model Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) kullanılarak takip edilmiştir. BAK de çözücü olarak 0,1 M sodyum klorür çözeltisi ve kolon olarak Ultrahidrojel 2000–1000–500–250 kolonlar ve detektör olarak kırılma indisi (RI) detektörü kullanılmıştır. Akış hızı 0,8 mL/dakikadır. Elde edilen piklerin değerlendirilmesi ve molekül ağırlığının hesaplanabilmesi için Pullulan standartlar kullanılarak evrensel kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu amaçla Pullulan standart kiti ( $6,5 \times 10^3$  -  $7,08 \times 10^5$  g/mol) ve Shodex firması tarafından özel olarak hazırlanan  $1 \times 10^6$  ve  $2,5 \times 10^6$  molekül ağırlığında Pullulan standartları kullanılmıştır. Elde edilen pikler, pullulan standartlar kullanılarak çizilen evrensel kalibrasyon eğrisi ve standartlar için Mark-Houwink sabitleri;  $K = 2,31 \times 10^{-4}$  dL/g ve  $a = 0,65$  [210, 211], ksantan için hesaplanan  $K = 2,72 \times 10^{-6}$  dL/g ve  $a = 1,13$  kullanılarak sayıca ( $M_n$ ) ve ağırlıkça ( $M_w$ ) ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.



**Şekil 8.2.** Waters-Breeze Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi.

#### **8.3.1.4. Reolojik Analizler**

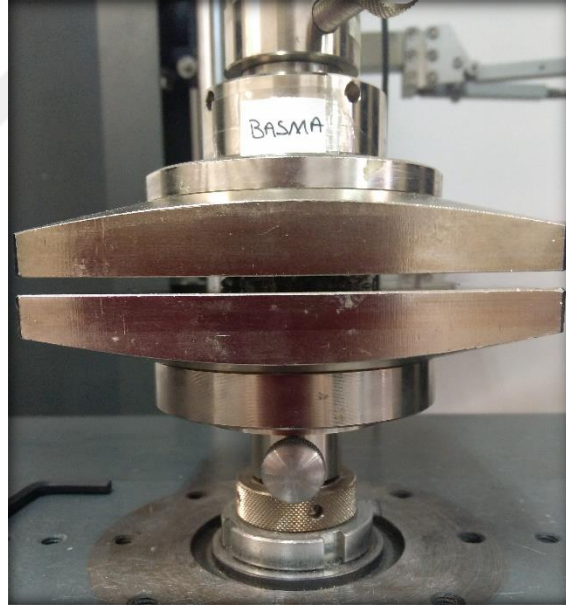
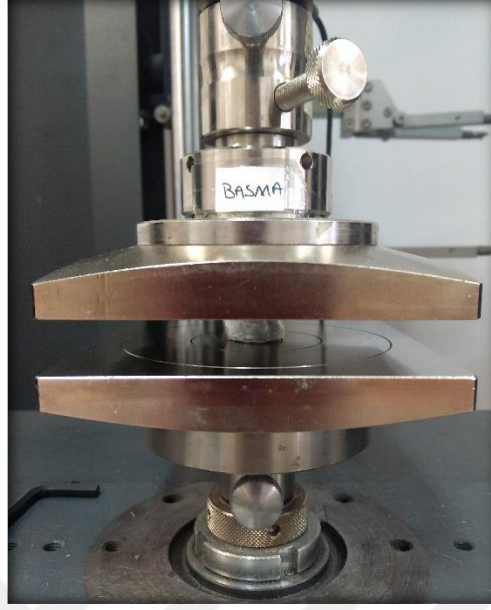
Reolojik çalışmalar, sıvı örnekler için koni-plaka (plaka yarıçapı 35 mm, koni açısı  $4^\circ$ , plakalar arası mesafe 0,139 mm) ve jelleşmiş örnekler için paralel plaka (plaka yarıçapları 20 mm) düzeneklerine sahip gerinim kontrollü reometre [Thermo-Haake (MARS) (Modular Advanced Rheometer System)] kullanılarak yapılmıştır. Sıvı örneklerin akış davranışı ve çeşitli koşullardaki viskozitelerinin belirlenmesi amacıyla 0-500 Hz'lik geniş bir kayma hızı aralığında akış eğrileri incelenmiştir. Jelleşmiş örneklerin viskoelastik davranışlarının incelenmesi ve doğrusal viskoelastik bölgenin tespit edilebilmesi (Şekil 8.1) için önce sabit salınım frekansında ( $\omega_0 = 1$  Hz),  $1,0 \times 10^{-4}$  - 0,1 deformasyon aralığında deformasyon (gerinim) taraması testleri gerçekleştirilmiştir. Doğrusal viskoelastik bölgenin gözlemlendiği deformasyon oranı ( $\gamma$ ) tespit edilerek daha sonra 0,1-10 Hz'lik frekans aralığında frekans taraması testleri uygulanarak jellerin elastik modülüs ( $G'$ ) ve viskoz modülüs ( $G''$ ) değerlerinin salınımlı frekans ile değişimi tespit edilmiştir. Reolojik çalışmalar sonunda elde edilen  $G'$  değerleri kullanılarak, hazırlanan SEP'lerin temel ağ yapısı parametreleri ( $M_c$ ,  $v_e$  ve  $\xi$ ) hesaplanmıştır.



**Şekil 8.3.** Thermo-Haake (MARS) reometre (üstte), hidrojenlerin reolojik analizleri için kullanılan paralel plaka düzeneği (altta).

#### 8.3.1.5. Mekanik Testler

Hazırlanan hidrojenlerin ağ yapısı karakterizasyonu ve temel ağ yapısı parametrelerinin hesaplanması amacıyla uygulanan mekanik testler, Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alt çenesi sabit, üst çenesi dikey yönde hareket eden paralel iki plakadan oluşan bu cihaz, hidrojel üzerine uygulanan kuvveti ve bunun sonucunda hidrojin boyutunda meydana gelen değişimi ölçmektedir. 1 kN'luk kuvvet yük hücreğine bağlı hareketli üst çene ile 5 mm/dk. sıkıştırma hızında tek eksenli sıkıştırma testleri yapılmıştır. Sıkıştırma testleri silindirik şeklinde, denge şişme seviyesine ulaşmış örneklerle gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.2).



**Şekil 8.4.** Hidrojellere mekanik test cihazıyla uygulanan tek yönlü sıkıştırma testleri.

## 9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 9.1 Ksantan Oligosakkaritlerinin Hazırlanması

Bu tez çalışmasının temel amacı, ksantan sakızı esaslı SEP'lerin iyonlaştırıcı radyasyon ile sentezlenmesidir. Önceki bölümlerde değinildiği gibi, literatürde, farklı koşullardaki ksantan sakızına iyonlaştırıcı radyasyonun temel etkilerinin incelendiği kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu sebeple, tez çalışmalarına öncelikli olarak ksantan sakızının iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılması sonucu göstereceği davranışlar farklı koşullarda incelenerek başlanmıştır. Bu amaçla, farklı doz hızları ve dozlarda, katı halde ve çeşitli derişimlerdeki sulu çözeltiler halinde hazırlanan ksantan örnekleri iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılmıştır. Tez çalışmaları kapsamında yapılan katı ve sulu çözelti halinde, farklı doz hızı ve dozlarda yapılan tüm ışınlamalar sırasıyla Tablo 9.1 ve 9.2' de özetlenmiştir.

**Tablo 9.1.** Katı halde ışınlanmış Ksantan Sakızı örnekleri.

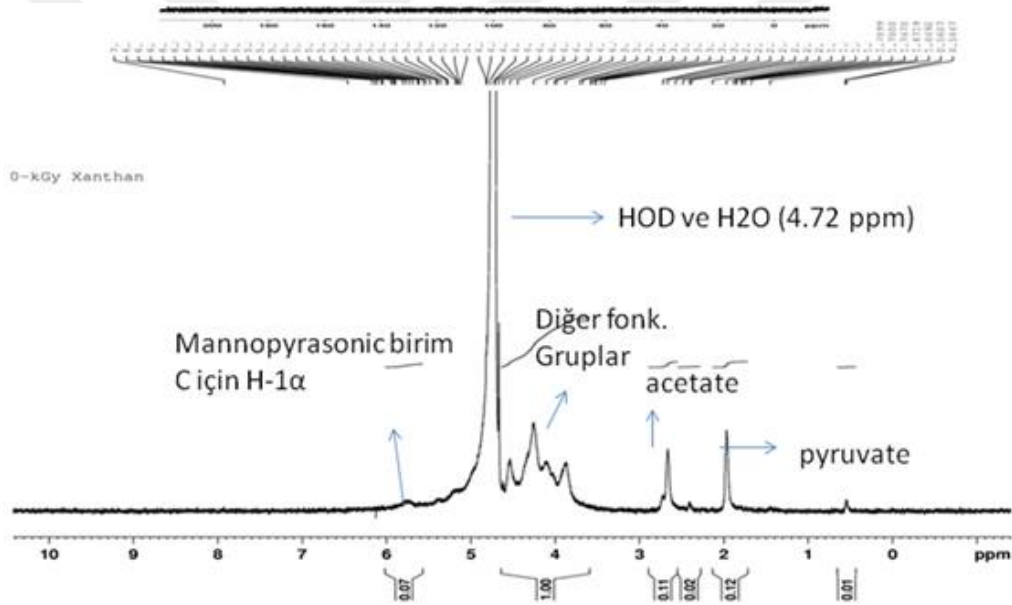
| <i><b>Doz Hızı</b></i> | <i><b>0.1 kGy/h</b></i> | <i><b>3.3 kGy/h</b></i> | <i><b>7.0 kGy/h</b></i> |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <i><b>Doz</b></i>      | 2.5 kGy                 | 2.5 kGy                 | 2.5 kGy                 |
|                        | 5 kGy                   | 5 kGy                   | 5 kGy                   |
|                        | 10 kGy                  | 10 kGy                  | 10 kGy                  |
|                        | 20 kGy                  | 20 kGy                  | 20 kGy                  |
|                        | 30 kGy                  | 30 kGy                  | 30 kGy                  |
|                        | 50 kGy                  | 50 kGy                  | 50 kGy                  |

**Tablo 9.2.** Sulu çözelti halinde ışınlanmış Ksantan Sakızı örnekleri.

| <i><b>Derişim (%)</b></i> | <i><b>0.1 kGy/h</b></i> | <i><b>3.3 kGy/h</b></i> | <i><b>7 kGy/h</b></i> |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 0,5, 1,0, 2,0, 4,0        | 2.5 kGy                 | 2.5 kGy                 | 2.5 kGy               |
|                           | 5 kGy                   | 5 kGy                   | 5 kGy                 |
|                           | 10 kGy                  | 10 kGy                  | 10 kGy                |
|                           | 20 kGy                  | 20 kGy                  | 20 kGy                |
|                           | 30 kGy                  | 30 kGy                  | 30 kGy                |
|                           | 50 kGy                  | 50 kGy                  | 50 kGy                |

## 9.2. Işınlanmamış ve Işınlanmış Ksantan Sakızının $^1\text{H}$ -NMR ile Karakterizasyonu

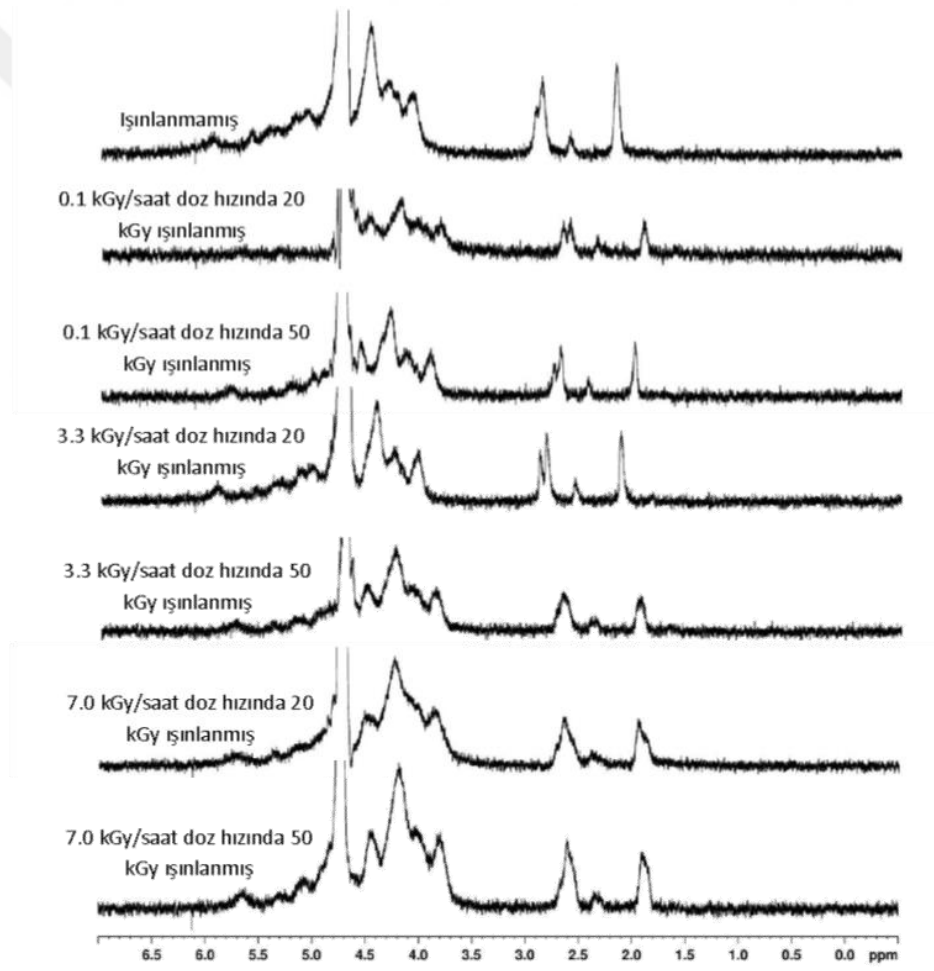
Ksantan polimerinin yapısal karakterizasyonu ve saflığının kontrol edilmesi amacıyla önce  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu alınmıştır. Literatürde ksantan sakızı polimeri ile yapılan çalışmaların sonunda [212] daha yüksek pik şiddeti oranlarına ve daha gerçek piruvat/asetat oranlarına ancak yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında ulaşılabildiği görülmüştür. Bu nedenle ışınlanamamış ve ışınlanmış tüm ksantanların NMR spektrumları  $90^\circ\text{C}$  de alınmıştır. Işınlanmamış % 0.5 'lik (w/v) ksantan çözeltisinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu Şekil 9.1'de verilmiştir. Ksantan sakızı polimerinde bulunan temel fonksiyonel grupların NMR spektrumunda gözlemlendiği ppm değerleri Şekil 9.1 üzerinde belirtilmiştir.



**Şekil 9.1.** % 0.5 (w/v) Ksantan sakızı için NMR spektrumu.

Farklı doz hızları ve dozlarda ışınlanmış ve ışınlanamamış % 0,5'lik (w/v) ksantan çözeltilerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları ise Şekil 9.2'de verilmiştir. Işınlanmış ksantan çözeltilerinde bulunan piruvat ve asetat yapısına ait  $-\text{CH}_3$  gruplarındaki protonlara ait pikler, ışınlanamamış ksantana göre daha yüksek alanlarda kimyasal kayma değeri göstermiştir. Bu yapıların daha yüksek kayma değerlerinde gözlenmesinin nedeni perdelenmenin artması ve piruvat ve asetat grubuna komşu olmayan glikozidik oksijen üzerinden zincir kesilmesi sonucunda ksantan yapısının bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tablo 9.3'de farklı ışınlama doz hızlarında ve dozlarda,  $-\text{CH}_3$  grubundaki

H atomlarının oranı (Piruvat/Asetat) verilmiştir. Tablodan görüleceği gibi, ışınlama doz hızı ve dozuna bağlı olarak Piruvat/Asetat oranının çok fazla değişmediği görülmüştür. Bu sonuç, ışınlama sonunda ana zincire bağlı yan dallarda bulunan piruvat ve asetat gruplarının belirgin bir yapısal bozunmaya uğramadığını, birçok doğal polimerde gözlemlendiği gibi radyasyonun yarattığı temel etkinin ana zincir üzerinde meydana geldiğini göstermektedir. Ana zincir üzerinde gözlenen değişikliğin zincir kesilmesi mi yoksa çapraz bağlanma şeklinde mi gerçekleştiği yapılan moleköl ağırlığı analizleri sonunda belirlenmiştir.



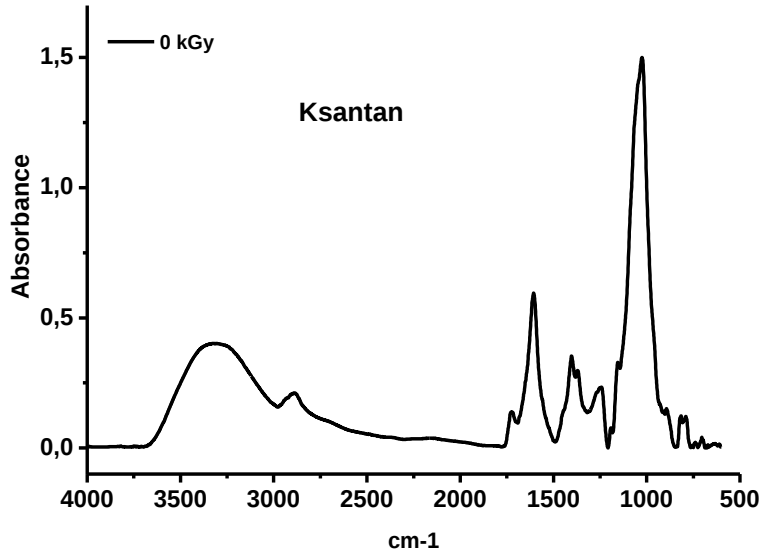
**Şekil 9.2.** Işınlanmamış ve değişik ışınlama dozlarında ışınlanmış katı ksantan için  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları.

**Tablo 9.3.** Işınlama ve Işınlama dozu ile piruvat/asetat oranı değişiminin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ile incelenmesi.

| <i>Işınlama<br/>Dozu<br/>(kGy)</i> | <i>-CH<sub>3</sub> grubundaki H atomlarının oranı<br/>(Piruvat/Asetat)</i> |                     |                     |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|
|                                    | <i>0,1 kGy/saat</i>                                                        | <i>3,3 kGy/saat</i> | <i>7,0 kGy/saat</i> |
| 0                                  | 0,77                                                                       | 0,77                | 0,77                |
| 20                                 | 0,60                                                                       | 0,62                | 0,80                |
| 50                                 | 0,65                                                                       | 0,62                | 0,69                |

### 9.3. Işınlanmamış ve Işınlanmış Ksantan Sakızının FTIR ile Karakterizasyonu

ATR-FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 Spektrofotometresi ile 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  ve 2000-600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 4  $\text{cm}^{-1}$  ayıricılık ile ölçülmüştür. Her bir spektrum örnek başına 10 tarama yapılarak elde edilmiştir.

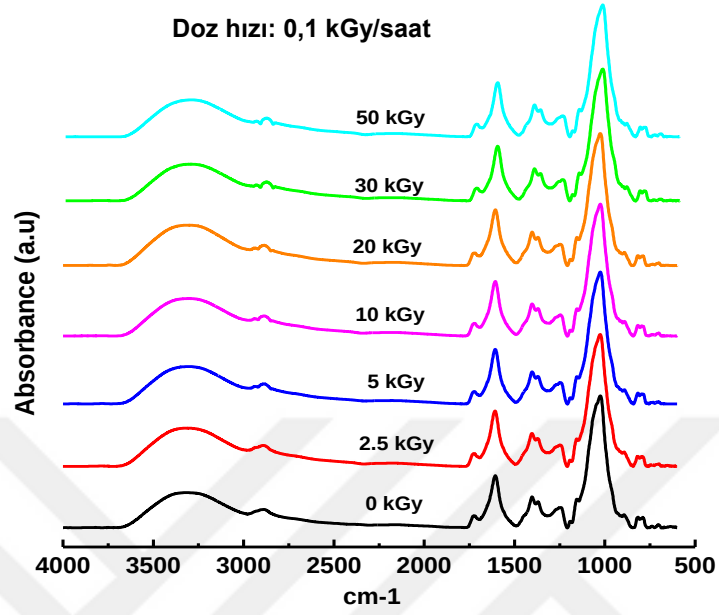


**Şekil 9.3.** Işınlanmamış ksantan sakızı polimeri için FTIR spektrumu.

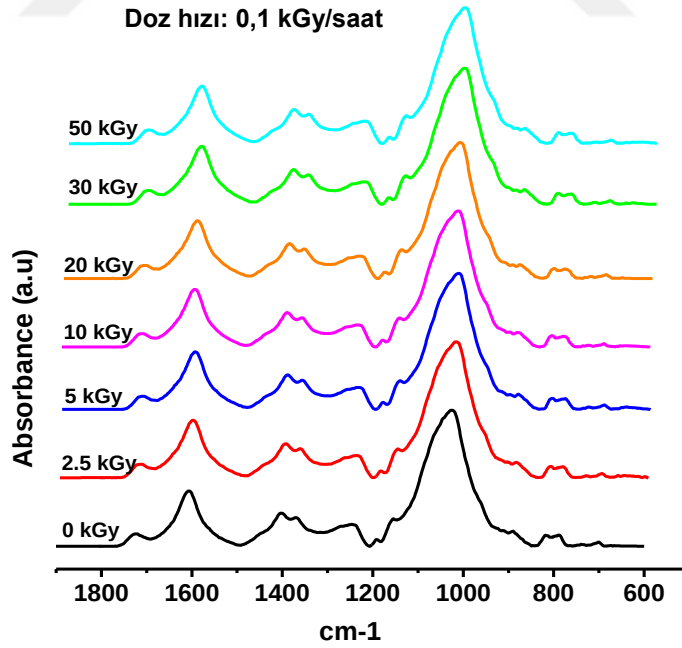
Şekil 9.3'de ışınlanmamış Ksantan için FTIR spektrumu verilmiştir. Burada  $3300\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen geniş absorpsiyon bandı yapıyı oluşturan birimlerden glikozda bulunan  $-\text{CH}_2\text{OH}$  grubundaki  $-\text{OH}$  ile halkalı yapıda bulunan  $-\text{OH}$  yapısından, mannoz ve glukonik asit grubunda halkalı yapıda bulunan  $-\text{OH}$  grubu ile yapıda bulunan  $-\text{COOH}$  gruplarına bağlı  $-\text{OH}$  yapılarından kaynaklanmaktadır.  $1600\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki absorpsiyon bantları  $-\text{COOH}$  grubu ile  $-\text{COO}-$  grubundaki  $-\text{C}=\text{O}$  yapısından kaynaklanmaktadır.  $1250$  ve  $1400\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki absorpsiyon bantları çeşitli gruplara bağlı  $-\text{CH}_2$  yapısından,  $1000\text{ cm}^{-1}$  civarındaki şiddetli absorpsiyon bandının ise glikoz grubundaki  $-\text{CH}_2\text{OH}$  yapısındaki  $\text{C}-\text{O}$  yapısından ve halkalı birimler arasındaki eterik oksijenden ( $-\text{O}-$ ) ya da halkalı yapıların içindeki eterik oksijenden kaynaklandığı düşünülmektedir.

$0,1, 3,3$  ve  $7,0\text{ kGy/saat}$  doz hızlarında ( $0\text{-}50$ )  $\text{kGy}$  ışınlanan ksantan sakızı polimeri için FTIR spektrumları Şekil 9.4-9.6'da verilmiştir. Görüldüğü üzere, yeni bir absorpsiyon bandı oluşmamış ya da var olan bir absorpsiyon bandı kaybolmamıştır. Işınlama sonucu olması muhtemel karbonil gruplar için absorpsiyon bandı  $1600\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  arasında yeni bant oluşmamasının yanı sıra var olan bandında absorpsiyon değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuçlar bozunma sonunda kırılan glikozidik bağların ağırlıklı olarak hidroksil sonlanmış yapıda kaldığını işaret etmektedir.

(a)

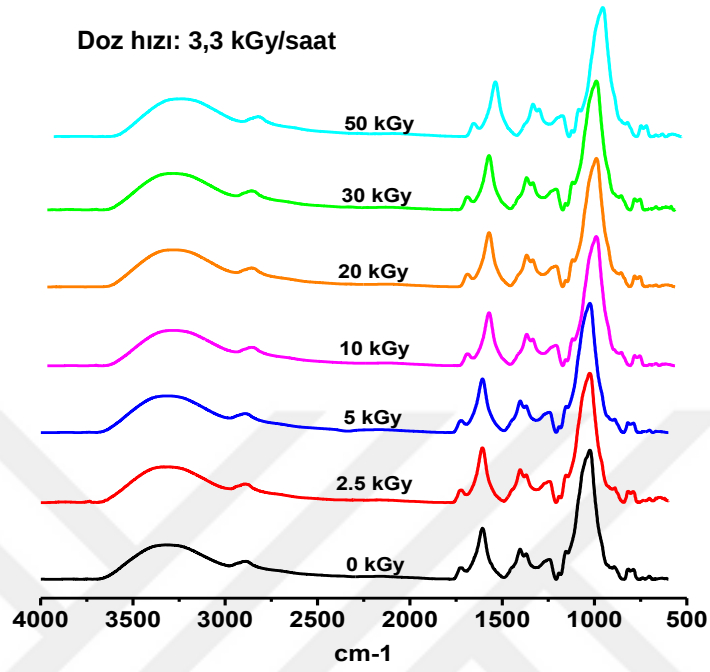


(b)

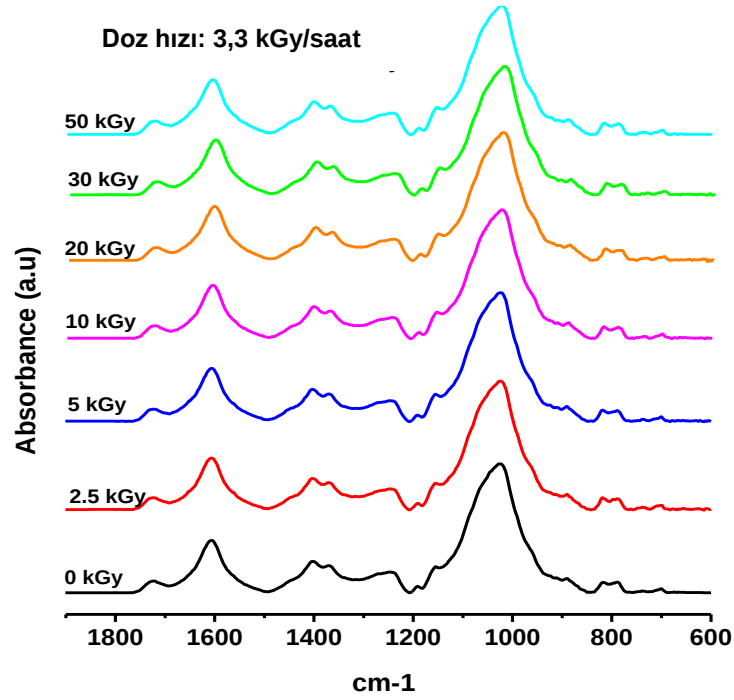


**Şekil 9.4.** 0,1 kGy/saat doz hızında 0-50 kGy doz değerlerinde ışınlanmış ksantan sakızı polimeri için FTIR spektrumları (a) 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  ve (b) 2000-600  $\text{cm}^{-1}$ .

(a)

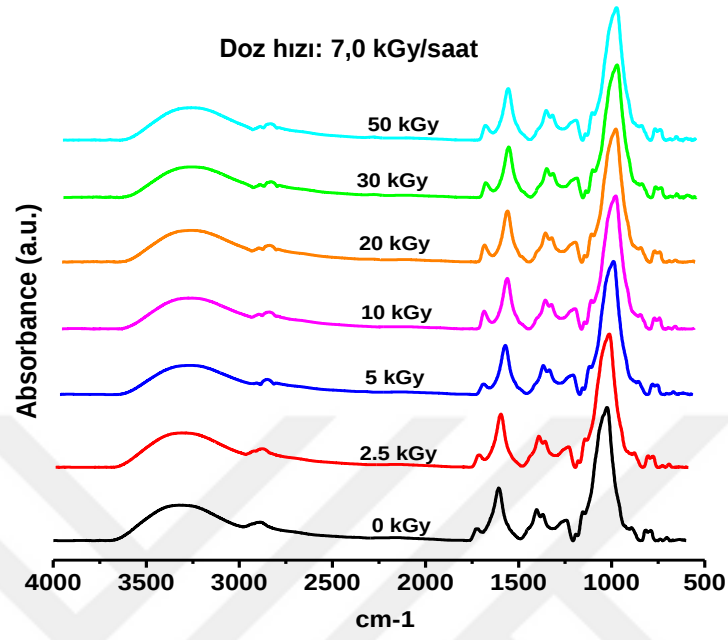


(b)

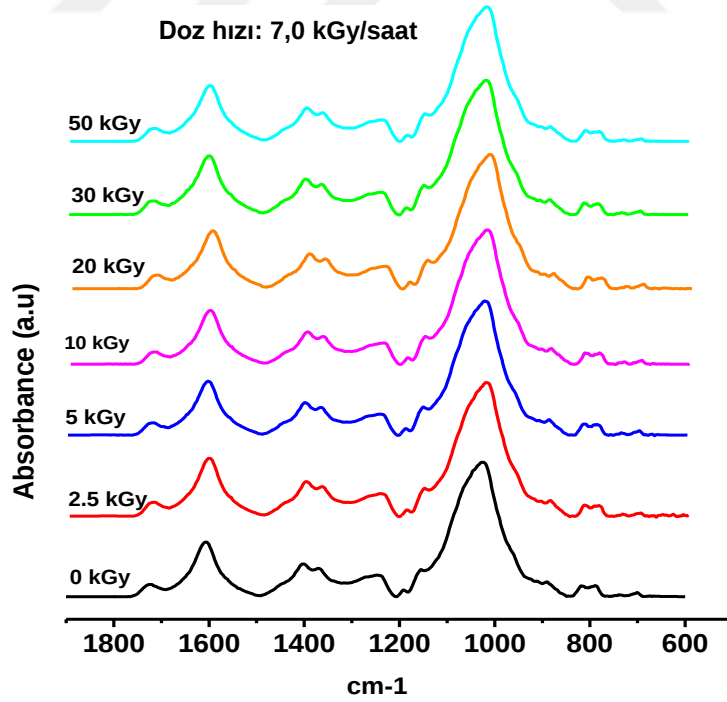


**Şekil 9.5.** 3,3 kGy/saat doz hızında 0-50 kGy doz değerlerinde ışınlanmış ksantan sakızı polimeri için FTIR spektrumları (a) 4000-600 cm<sup>-1</sup> ve (b) 2000-600 cm<sup>-1</sup>.

(a)



(b)



**Şekil 9.6.** 7,0 kGy/saat doz hızında 0-50 kGy doz değerlerinde ışınlanmış ksantan sakızı polimeri için FTIR spektrumları (a) 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  ve (b) 2000-600  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **9.4. İyonlaştırıcı Radyasyonun Ksantan Molekül Ağırlığına Etkisi ve Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) Analizleri**

Ksantan, daha önce değinildiği gibi, diğer polisakkaritlere göre oldukça farklı çözelti, viskozite ve reolojik özellikler gösteren anyonik bir polisakkarittir. Bu durum öncelikli olarak ksantanın diğer polisakkaritlerden çok daha yüksek molekül ağırlığına (~2-20 milyon Dalton) sahip olmasının bir sonucudur. Bir diğer faktör de, ksantanın oldukça farklı bir kimyasal yapıya sahip olmasıdır. Yapılan X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, Ksantanın katı halde DNA benzeri sarmal bir konformasyona sahip olduğunu göstermiştir [213]. Bu yapı ksantanın düzenli yapısıdır. Ancak sulu çözeltilerinde, sıcaklık, pH, iyonik şiddet, vb. faktörlere bağlı olarak düzenli (sarmal) yapıdan düzensiz (yumak) yapıya geçiş gösterdiği belirlenmiştir [214, 215]. Ksantanın sarmal yapıdan yumak yapısına (düzenli molekül yapısından düzensiz molekül yapısına geçiş/denatürasyon) geçmesi isteniyorsa karakteristik bir “erime” sıcaklığının ( $T_m$ ) üstüne çıkılması ya da çözeltinin tuzluluğunun (iyonik şiddetinin) azaltılması gerekir [216]. Bu karakteristik erime sıcaklığı polimer ve tuz derişimine oldukça bağlıdır. Örneğin, 0.01 M’lık NaCl ’deki ksantanın denatürasyonunun yaklaşık 50 °C civarında gerçekleştiği, %5’lik NaCl içeren çözeltide ise 100 °C’nin üzerinde olduğu rapor edilmiştir [214]. Bunun dışında çok seyreltik ksantan çözeltilerinin ve çok düşük iyonik şiddete sahip tuz çözeltisindeki ksantanın da yumak yapısında olduğu rapor edilmiştir [217]. Sıcaklı ve iyonik şiddete bağlı denatürasyon genellikle tersinirdir. Ksantanın düzenli molekül yapısında olduğu durumda iki tür konformasyonunun olduğu bilinmektedir; bunlar tamamen sarmal haldeki doğal (native) konformasyon ve sarmal kısımların kısmen “eridiği” ve sarmal konformasyondan daha esnek bir yapıya sahip olan renatüre konformasyonudur. Ksantanın fermente olduğu sıvıya hiçbir ısı işlem uygulanmaması halinde ksantanın doğal konformasyonunda elde edildiği rapor edilmiştir. Fermantasyon sıvısı içerisindeki ksantanın birkaç dakika boyunca 90 °C civarında ısıtılıp ardından hızla soğutulması halinde ise renatüre yapının elde edildiği belirlenmiştir [214].

Ksantanın düzenli (sarmal) yapısı, moleküller arası etkileşimler sonucu hidrojen bağları gibi zayıf bağlarla bağlanmış moleküllerin oluşturduğu kümelenmeler sonucu oluşmaktadır. Ancak örtüşen trisakkarit yan zincirler üzerindeki karboksilat anyonları arasındaki itme kuvvetleri bir yandan da bu yapıyı bozacak şekilde etki etmektedir. Dolayısıyla Ksantan çözeltilerine düşük derişimli bir elektrolit eklenmesi karboksilat

anyonları arasındaki itme kuvvetlerini perdeleyerek ksantanın düzenli (sarmal) yapısının daha baskın olmasını sağlar.  $T_m$ 'nin altında bulunduğu sürece ise sıcaklıktaki artış yine bu düzenli yapının lehine etki eder. Ksantan tüm bu özellikleri ve kararlı konformasyonu sayesinde diğer hemen hemen tüm polisakkaritlerden farklı olarak sıcaklık, pH, iyonik şiddet, enzim, vb. faktörlere karşı neredeyse inert bir tepki sergiler.

Yüksek enerjili radyasyonun (gama ışınları, elektron demetleri, vb.) katı halde ve seyreltik çözelti ortamında ışınlanan polisakkaritlerin degradasyonuna sebep olduğu çok iyi bilinmektedir ve pek çok çalışmayla rapor edilmiştir. Radyasyon sonucu polisakkarit zinciri üzerinde oluşan radikaller ve suyun radyolizi sonucu oluşan hidroksil radikalleri, hidrate elektronlar ve hidrojen atomu, vb. ürünler polisakkarit zinciri üzerine rastgele saldırarak polisakkarit zincirlerinin kesilmesine sebep olmaktadır [218-220]. Ancak diğer polisakkaritlerden oldukça farklı davranışlar sergileyen Ksantan sakızına radyasyonun etkisiyle ilgili literatürdeki araştırmalar incelendiğinde çok az sayıda yayının olduğu görülmektedir. Yan Jie Li ve ark. [221], yaptıkları çalışmada %2'lik (w/v) ksantan çözeltilerini 0,5 kGy/saat doz hızında, geniş bir doz aralığında (0-120 kGy) gama ışınlarıyla ışınlayarak ksantan üzerinde meydana gelen etkileri incelemişlerdir. Sonuçlar ksantanın molekül ağırlığının ışınlama dozu arttıkça azaldığını, polidispersite indeksinin ise 5 kGy'lik dozda ışınlama sonucu maksimuma ulaştığını, 5 kGy 'in üzerindeki ışınlamalarla ise yavaş yavaş düştüğünü göstermiştir. Bu durumun, ilk 5 kGy' lik doz absorplanana kadar, oluşan radikallerin, uzun ksantan zincirlerinin  $\beta$ -(1-4) glikozidik bağ üzerinden rastgele kesilmesine sebep olması ve bunun sonucunda farklı uzunlukta ve molekül ağırlığında pek çok zincirin oluşmasına sebep olmasından kaynaklandığını düşünmüşlerdir. Bu dozdan sonra ise, absorplanan doz arttıkça zincir kesilmeleri sonucu oluşan, ancak diğerlerine göre daha uzun olan zincirlerin uzunluklarının degradasyonlarla giderek birbirlerine yaklaştığı düşünülmektedir. Katı halde, 0-500 kGy doz aralığında ışınladıkları ksantan sakızıyla yaptıkları bir başka çalışmada ise, 10 kGy dozda ksantan molekül ağırlığının  $1.71 \times 10^6$ 'dan  $2.23 \times 10^6$ 'ya çıktığı, bu dozdan sonra gitgide azaldığı ve 500 kGy dozda  $1.59 \times 10^4$ 'e düştüğünü belirlemişlerdir [222]. Bu çalışmayla belirlenen, katı halde ışınlanmış ksantan sakızının önce molekül ağırlığında artış elde edilmesi oldukça ilginç bir sonuçtur ve detaylı olarak incelenmesi gerektiği düşünülmektedir. S.K.H. Gulrez ve ark. [223] yaptıkları çalışmada 4mg/ml'lik ksantan çözeltisini doz hızı 36 Gy/saat

olan <sup>137</sup>Cs-gama kaynağıyla 0.9-1.8-2.7 ve 3.6 kGy dozlarda ışınlanmışlardır (iyonlaştırıcı radyasyonun yanı sıra ısıtma, otoklavlama ve yüksek basınçlı homojenizasyon etkilerini de incelemişlerdir). Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi-Çok Açılı Lazer Işık Saçılması (BAK-ÇALIS/GPCMALLS) sistemi ve kapiler viskometre kullanılarak meydana gelen değişimler incelendiğinde, ışınlama dozunun artmasıyla molekül ağırlığı, limit viskozite sayısı ve jirasyon yarıçapı (Rg) değerlerinde düşüş olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlarla, seyreltik çözelti ortamında ışınlanan ksantan sakızının, suyun radyolizi sonucu oluşan hidroksil radikallerinin etkisiyle bozunmaya uğradığını rapor etmişlerdir.

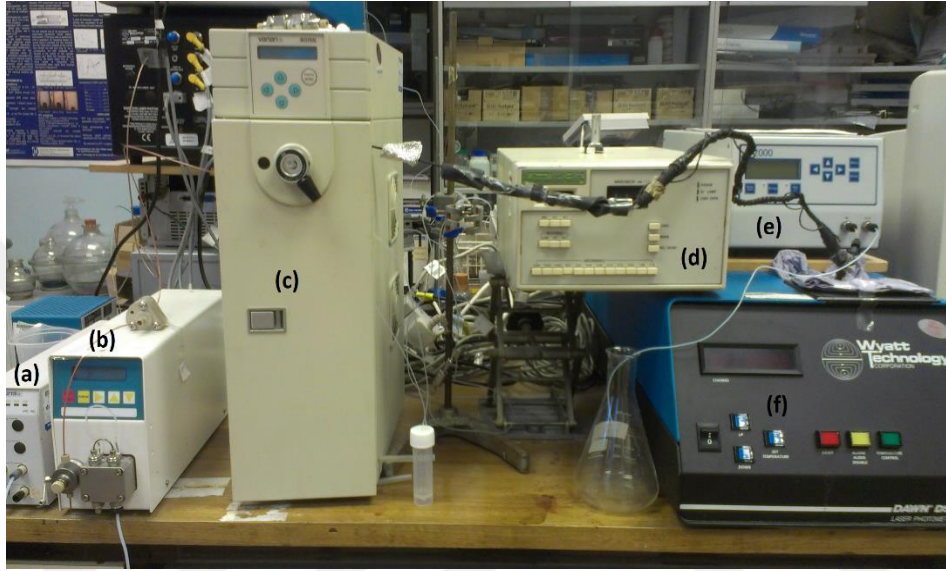
Yukarıda görüldüğü gibi Ksantan sakızına radyasyonun etkilerinin incelendiği çalışmaların sayısı hem oldukça az hem de geniş kapsamlı değildir. Örneğin katı halde yapılan ışınlamada molekül ağırlığında önce bir artış görülmesi polisakkaritler için beklenen bir durum değildir. Bunun yanı sıra doz hızının ve çözelti ortamında yapılan ışınlamalarda çözelti derişiminin etkileri de incelenmesi gereken parametrelerdir. Tüm bu sebeplerden dolayı, ksantana iyonlaştırıcı radyasyonun etkilerinin detaylı bir şekilde incelenebilmesi amacıyla farklı koşullarda ışınlama çalışmaları yapılmış ve molekül ağırlığındaki değişimlerin incelenmesi için büyüklükçe ayırma kromatografisi (BAK) analizlerinin gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Bilindiği gibi BAK, ışık saçılması dedektörü ile birlikte kullanılmadığı sürece, mutlak bir molekül ağırlığı tayin yöntemi değildir ve çalışılan polimere uygun standartlar kullanılarak evrensel kalibrasyon eğrisinin oluşturulması gerekir. Polisakkaritler için önerilen ve en sık kullanan standart, nötral olması sebebiyle pH ve iyonik şiddetle hidrodinamik hacminde önemli bir değişiklik meydana gelmeyen pullulan standartlardır. BAK analizleri için uygun standartların yanı sıra, standartların ve çalışılan polimerin aynı çözücü ve sıcaklıktaki Kuhn-Mark-Houwink Sakurada (KMHS) sabitlerinin de bilinmesi gerekir. Pullulan standartlar ve ksantan için KMHS sabitleriyle ilgili yapılan literatür taraması sonucu pullulan için; 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'da 30°C'deki [211], 0,1 M NaCl'de 25°C'deki [224] ve 0,15 M NaCl'de 35°C'deki [225] KMHS parametreleri değerlerine ulaşılmıştır. Ksantan sakızı için ise yalnızca 0,01 ve 0,1 M NaCl'de 25 °C'deki KMHS parametrelerine ulaşılmıştır [211]. Bilindiği gibi KMHS parametreleri sıcaklık, iyonik şiddet vb. etkilere bağlı olarak büyük değişiklikler gösteren parametrelerdir. Ksantan sakızı gibi kümelenmeye oldukça müsait bir polimerin BAK ile analizi için 25 °C oldukça düşük bir sıcaklıktır. Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma

Laboratuvarlarında bulunan Waters-Breeze model Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) ve Ultrahidrojel 2000–1000–500–250 kolonlar için en iyi ayırıcılığın elde edildiği sıcaklığın 45 °C olduğu önceki çalışmalarımız sonucu bilinmektedir. Bunun yanı sıra, gıda, kişisel bakım, ilaç endüstrisi gibi oldukça geniş alanlarda kullanımı bulunan ksantan sakızının yalnızca NaCl gibi tek bir çözücü sistemi için KMHS parametrelerinin bulunması literatür için büyük bir eksiklik. Polimer endüstrisinde, polisakkaritler ve proteinler, pompaların çok yüksek enerji harcamasına ve sıcaklıkların büyük oranda artırılmasına ihtiyaç duyulan proseslerden geçmektedir ve bu noktada molekül ağırlığının takibi, bunun için de Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada parametrelerinin bilinmesi oldukça önem kazanmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı, ksantan sakızının 25 °C'den daha yüksek bir sıcaklıktaki (45-60 °C) ve çeşitli çözücü sistemlerindeki KMHS parametrelerinin mutlak bir yöntemle belirlenmesi gerektiğine karar verilmiştir. Bu amaçla İngiltere'de bulunan Glyn O. Phillips Hidrokolloid Araştırma Merkezi'ndeki Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi-Çok Açılı Lazer Işık Saçılması (BAK-ÇALIS/GPC-MALLS) sistemi kullanılarak KMHS parametrelerinin belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, TÜBİTAK'ın 2214/A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında, Wrexham, İngiltere'de bulunan Glyndŵr Üniversitesi, Glyn O. Phillips Hidrokolloid Araştırma Merkezi'nde 6 aylık araştırma çalışmaları kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bir sonraki bölümde bu kapsamda yapılan çalışmalar ayrıntılarıyla verilmiştir.

#### **9.4.1. GPC-MALLS / BAK-ÇALIS Sistemi**

Işınlanmamış ve ışınlanmış Ksantan örneklerinin mutlak molekül ağırlıklarını belirlemede kullanılan BAK-ÇALIS sistemi Şekil 9.7 ve 9.8'de görülmektedir. Bu sistem (a) ERC-3215α (ERC, Japonya) gaz giderici (degasser), (b) konstametrik ® 3200 MS pompa (Thermo Separation Products, FL), (c) sıcaklık düzenleyici fırına (Gilson, Model 831, UK) yerleştirilmiş ve 100 µL'lik hazneye (loop) sahip bir enjeksiyon vanası (Reodyne 7725i), (d) derişimi simultane olarak tespit eden bir diferansiyel kırılma indisi detektörü (RI 2000, Schambek, Almanya) (hesaplamalar için  $dn/dc=0,144$  kullanılmıştır [214]) ve (f) He-Ne lazer ( $\lambda = 633$  nm) ile donatılmış DAWN-DSP çok açılı ışık saçılma fotometresinden (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA, ABD) oluşmaktadır. Hareketli faz 0.2 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membranla filtrelenmiştir. Örnekler enjekte edilmeden önce 0.45 µm gözenek büyüklüğüne sahip naylon fitrelerden geçirilmiştir. Kolonlar,

dışlama limitleri  $1.0 \times 10^5$  ve  $2.0 \times 10^7$  g/mol olan iki setlik SB-803HQ ve SB-806HQ (8 mm  $\times$  300 mm, Shodex OHpak, Japonya) kolonlardır. Akış hızı 0.40 mL/dk. olarak ayarlanmıştır. Veri işlemleri için ASTRA yazılımı (Versiyon 4.90.08) ve Berry Fitting yöntemi kullanılmıştır. Tüm BAK-ÇALIS sistemi (45-50)  $60 \pm 1$  °C'ye ayarlanmıştır.



**Şekil 9.7.** Mutlak molekül ağırlığı çalışmalarda kullanılan GPC-MALLS sistemi. (a) gaz giderici, (b) pompa, (c) ısı ayarlı fırına bağlı enjeksiyon vanası, (d) UV dedektörü (e) kırılma indisi detektörü (RI), (f) çok açılı lazer ışık saçılma fotometresi (MALLS).



**Şekil 9.8.** GPC-MALLS sistemi.

#### 9.4.2. Limit Viskozite Sayısı (Intrinsic Viscosity) - Molekül Ağırlığı İlişkisi ve Mark-Houwink Parametrelerinin Belirlenmesi

Limit viskozite sayısı (intrinsic viscosity,  $[\eta]$ ), bir polimer çözeltisinin sonsuz seyreltik koşullardaki viskozitesidir. Bir polimerin limit viskozite sayısının belirlenmesi, farklı derişimlerdeki bir polimer çözeltisinin bir cam kapiler boyunca akış süresinin ölçülmesi temeline dayanır. Bir kapiler içerisinden geçen bir polimer çözeltisi, kapiler boyunca Poiseuille'ün Laminer Akış Kanunu'na uymaktadır; buna göre basınç düşüşü ( $\Delta P$ ) sıvının viskozitesi ( $\eta$ ) ile doğru orantılıdır [226]:

$$\Delta P = k\eta \quad (9.1)$$

Eşitlikte  $k = \frac{8lQ}{\pi r^4}$  ifadesine eşittir. Bu durumda viskozite Eşitlik 9.2 ile ifade edilebilir;

$$\eta = \frac{\pi \Delta P r^4}{8lQ} \quad (9.2)$$

Eşitlik 9.2'de  $\eta$ , polimer çözeltisinin viskozitesi (poise);  $\Delta P$ , kapilerdeki akışkanın basınç değişimi ( $\text{dyn/cm}^2$ );  $r$ , kapilerin yarıçapı;  $l$ , kapilerin uzunluğu (cm);  $Q$  ise kapiler boyunca hacimsel akış hızını ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ) göstermektedir. Viskozimetredeki hazne hacmi sabittir; dolayısıyla akış hızı ( $Q$ ) viskozimetre üzerindeki işaretler arasındaki süre ile ters orantılıdır.  $\Delta P$  (genellikle hidrostatik basınç) sıvının yoğunluğu ( $\rho$ ) ile orantılı olduğundan aşağıdaki ifade elde edilebilir;

$$\eta \propto \rho \Rightarrow \eta = A t \rho \quad (9.3)$$

Burada  $A$ , bilinen viskoziteye sahip sıvılar kullanılarak hesaplanabilen, belirli bir viskometreye has sabittir;  $t$ , süre;  $\rho$  ise sıvı yoğunluğudur.

Çözelti viskozitesinin karakterize edilmesi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Ubbelohde viskozimetresi, limit viskozite tayini için kullanılan en yaygın viskozimetre çeşididir. Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak çözeltilerin viskozitelerinin belirlenmesi, Poiseuille Yasası temeline dayanır. Bu yasaya göre, bir polimer çözeltisinin ince bir kılcal içerisinden aktığı süre çözeltinin viskozitesi ile orantılıdır. Eşitlik 9.3'de ifade edildiği gibi, çözücünün veya polimer çözeltisinin akış süresi viskozite ile doğru, yoğunlukla ters orantılı olacaktır;

$$t_{\text{çözücü}} = \frac{\eta_{\text{çözücü}}}{\rho_{\text{çözücü}}} \quad (9.4)$$

$$t_{\text{çözeltili}} = \frac{\eta_{\text{çözeltili}}}{\rho_{\text{çözeltili}}} \quad (9.5)$$

Çözeltilerin viskozitesini tanımlamada ve nihayetinde limit viskozite sayısının ( $[\eta]$ ) hesaplanmasında kullanılan çeşitli viskozite terimleri geliştirilmiştir. Bu noktada bu terimler kısaca açıklanmıştır;

$\eta_r$ , bağıl viskozitedir (veya IUPAC'e göre viskozite oranıdır), ve Eşitlik 9.6 ile tanımlanır;

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{çözeltili}}}{\eta_{\text{çözücü}}} \quad (9.6)$$

$\eta_{sp}$ , spesifik viskozitedir ve 9.7 eşitliği ile tanımlanmaktadır;

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (9.7)$$

$\eta_{red}$ , indirgenmiş viskozite (veya IUPAC'e göre viskozite sayısı) olup, Eşitlik 1.8 ile ifade edilir;

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (9.8)$$

Burada c, polimer çözeltisinin derişimidir.

Kapiler viskozimetreler kullanılırken oldukça seyreltik çözelti derişimlerinde çalışılması gerekir. Bu durumda,  $\rho_{\text{çözeltili}} \approx \rho_{\text{çözücü}}$  olarak kabul edilebilir. Bu durumda bağıl viskozite ( $\eta_r$ ) Eşitlik 9.9 ile ifade dileyebilir;

$$\eta_r = \frac{t_{\text{çözeltili}}}{t_{\text{çözücü}}} \quad (9.9)$$

Benzer yaklaşımla spesifik viskozite de Eşitlik 9.10 ile ifade edilebilir;

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t_{\text{çözeltili}} - t_{\text{çözücü}}}{t_{\text{çözücü}}} \quad (9.10)$$

Hem  $\eta_r$  hem de  $\eta_{sp}$ , polimer derişimine bağıdır. Flory,  $\eta_{sp}/c$  oranının (indirgenmiş viskozite), polimerin bağıl viskozitesini artırmanın bir ölçüsü olduğunu önermiştir [114]. Bu durumda, indirgenmiş viskozite sıfır derişime ekstrapole edilerek, incelenen polimerin temele (inherent) özellikleri elde edilebilir. Bu temel esas alınarak, limit viskozite sayısı (intrinsic viskozite) Eşitlik 9.11 ile ifade edilebilir;

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (9.11)$$

Limit viskozite sayısı ( $[\eta]$ ), Eşitlik 9.11'de görüldüğü gibi, çözeltilinin spesifik viskozitesinin derişime oranının limit değeri, çözeltili derişimi sıfıra yaklaşıırken, çözeltideki polimerin çözeltilinin viskozitesini artırabilirliğini yansıtmaktadır. Kraemer limit viskozite sayısını Eşitlik 9.12 ile ifade etmiştir [227];

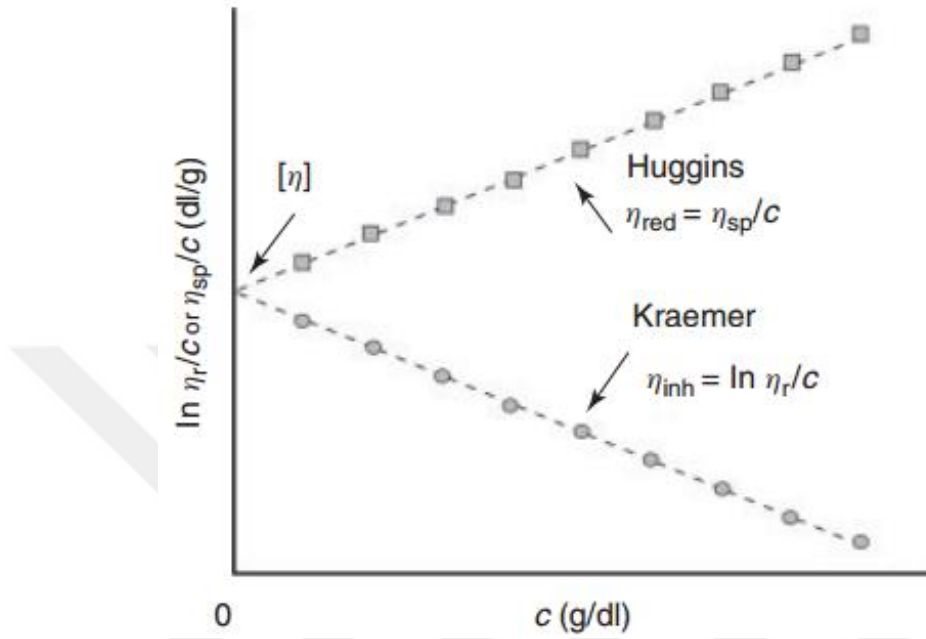
$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c \quad (9.12)$$

Burada  $k_1$ , *Kraemer sabiti* olarak bilinmektedir. Huggins ise indirgenmiş viskozite ve  $[\eta]$  ilişkisini Eşitlik 9.13 ile ifade etmiştir [228];

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_2 [\eta]^2 c \quad (9.13)$$

Burada  $k_2$ , *Huggins viskozite sabiti* olarak adlandırılır. Şekil 9.9'da görüldüğü gibi, Kraemer ve Huggins sabitleri, sırasıyla  $(\ln \eta_r/c)$ -c ve  $(\ln \eta_{sp}/c)$ -c grafiklerinin eğimlerinden

hesaplanabilir. Bu sabitler çözücünün kalitesinin bir ölçüsüdür. Örneğin, çözücü polimer için iyi bir çözücüye  $k_2 \approx 1/3$ , zayıf çözücü ise 0,5-1 aralığındadır.



**Şekil 9.9.**  $[\eta]$  değerinin hesaplanması için çizilen Kraemer-Huggins grafikleri.

Genellikle Huggins ve Kraemer eşitliklerine göre çizilen grafikler derişimin 0 olduğu noktada kesişir ve her iki eşitliğin kesiştiği bu nokta  $[\eta]$ 'ye eşittir. Bu noktaların ortalaması alınarak  $[\eta]$  hesaplanmış olur. Ancak, çözünen polimer çözelti içerisinde kümeleniyorsa bu iki eşitliğe göre çizilen grafikler derişimin 0 olduğu noktada kesişmez. Bu durumda, genellikle Huggins eşitliğine göre çizilen grafiğin derişimin 0 olduğu noktada eksenle kesiştiği değer esas alınarak  $[\eta]$  değeri elde edilir.

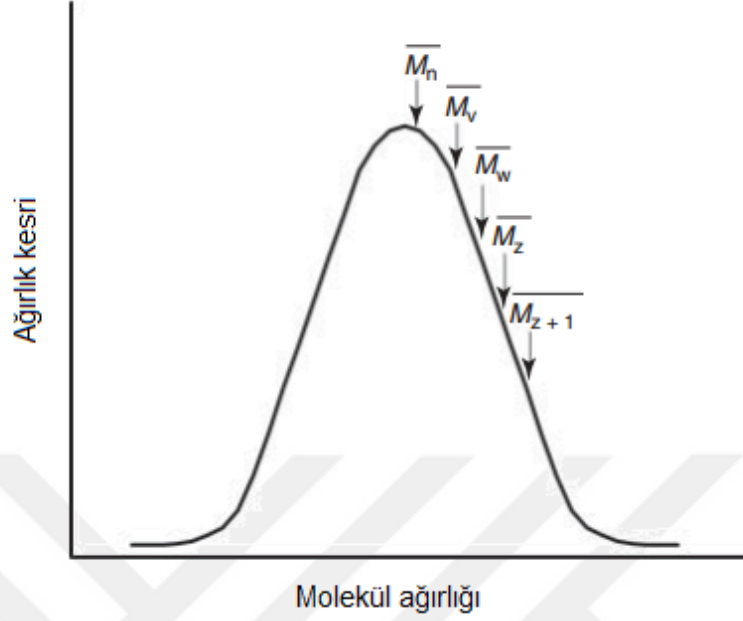
Limit viskozite sayısı, her bir polimer molekülünün çözücü ile olan etkileşimlerinin ortalamasının bir ölçüsüdür ve moleküllerin küresel olduğu varsayıldığı takdirde,  $[\eta]$  molekülün hacmiyle orantılıdır. Çoğu durumda, seyreltik çözeltideki polimer moleküllerinin konfigürasyonu, kabaca bir topa benzer ve boyutları jirasyon yarıçapı ( $R_g$ ) ile karakterize edilir. Rastgele yumak konfigürasyonuna sahip olan polimerler için jirasyon yarıçapının, polimerin molar kütesinin kareköküyle orantılı olduğu hesaplanmıştır. Böylece  $[\eta]$  ile molar kütle arasındaki ilişki 9.14 eşitliği ile tanımlanmıştır; [114]

$$[\eta]_0 = K_0 M^{1/2} \quad (9.14)$$

Bu eşitlik "teta" koşullarındaki polimer çözeltileri için geçerlidir. Teta koşullarında polimer zincirleri ideal zincir gibi davranır. Ancak polimerler karakterize edilirken teta koşullar uygun değildir ve çoğunlukla "teta çözücüler" değil "iyi çözücüler" kullanılır. Gerçek koşullar olarak da adlandırılan bu koşullar altında polimer molekül kütlesi ve  $[\eta]$  arasındaki ilişki aşağıda verilen Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliği (Eşitlik 9.15) ile tanımlanmıştır;

$$[\eta] = KM^a \quad (9.15)$$

Burada K ve a, çözücüye, polimere ve sıcaklığa bağlı olarak değişen iki parametredir ve Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada parametreleri (KMHS sabitleri) olarak adlandırılır. Bu eşitlikten yararlanılarak ve deneysel ölçümler sonucu hesaplanan  $[\eta]$  ve literatürde farklı polimerler için farklı çözücüler ve sıcaklıklarda belirlenmiş olan K ve a sabitlerinden yararlanılarak hesaplanan molekül kütlesi, viskozite ortalama molekül kütlesidir ( $M_v$ ). Polimer karakterizasyonunda kullanılan ve yaygın olarak kullanılan yöntemlerle (Işık Saçılması,  $M_w$ ; Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi,  $M_w$ ,  $M_n$  vb.) elde edilen molekül ağırlıkları çoğunlukla sayıca ( $M_n$ ) ve ağırlıkça ortalama ( $M_w$ ) molekül ağırlıklarıdır. Viskozimetrik yöntemlerle elde edilen viskozite ortalama molekül ağırlığı ise Şekil 9.10'da şematize edilen molekül ağırlığı dağılımında görüldüğü gibi  $M_n$  'den büyük ve  $M_w$  'den biraz daha küçüktür. Çoğu durumda  $M_v$ ,  $M_w$  'na oldukça yakın değer alır.



**Şekil 9.10.** Farklı ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımının şematik gösterimi.

Belirli bir polimer-çözücü sistemi için Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada sabitleri literatürde yer almıyorsa, bu sabitlerin hesaplanması için ya molekül ağırlıkları bilinen bir dizi monodispers polimer ( $M_w=M_n=M_v$ ) ya da viskozite-ortalama molekül ağırlıkları bilinen bir dizi polidispers polimer örnekleri gerekmektedir. Polimerin farklı molekül ağırlığına sahip fraksiyonları ultrasonifikasyon, iyonlaştırıcı radyasyonla ışınlama vb. yöntemlerden yararlanılarak elde edilebilir. Daha sonra her bir farklı molekül ağırlığına sahip polimer fraksiyonlarının ayrı ayrı hem  $[\eta]$ , hem de doğrudan veya dolaylı analiz yöntemleri ile molekül kütlelerinin hesaplanması gerekir.

Sistemin monodispers olması durumunda, Eşitlik 9.16'ya göre, limit viskozite sayısının logaritması molekül kütlesinin ( $M_w=M_n=M_v$ ) logaritmasının bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir ve doğrunun y eksenini kestiği nokta  $\log K$  değerini, eğimi ise  $a$  değerini verir.

$$\log [\eta] = \log K + a \cdot \log M \quad (9.16)$$

Sistemin polidispers olması durumunda ise  $K$  ve  $a$  sabitlerinin belirlenebilmesi için bahsedildiği gibi  $[\eta]$  değerleriyle birlikte viskozite ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ ) değerlerinin de bilinmesi gerekir. Genellikle,  $M_v$ , deneysel olarak erişilebilir bir değer

değildir. Bu çalışmada kullanılan, iyonlaştırıcı radyasyonla farklı molekül ağırlığı fraksiyonlarında elde edilen ksantan örnekleri de polidispers yapıdadır ve molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılan BAK-ÇALIS sistemi örneklerin  $M_n$ ,  $M_w$  ve  $M_z$  değerlerini vermektedir. K ve a sabitlerinin bu koşullarda MHS eşitliğinden yararlanılarak hesaplanabilmesi polidispersitenin de göz önünde bulundurulması gerekir.

Manaresi ve ark. [229] polidispers sistemlerin KMHS sabitlerinin hesaplanabilmesi için alternatif bir yöntem tanımlamışlar ve  $[\eta]$  ile  $M_w$ 'nı, molekül ağırlığı dağılımının bazı parametreleri aracılığıyla ilişkilendirdikleri bir eşitlik önermişlerdir. Bu yöntemde, KMHS eşitliğindeki  $M_v$  değeri, deneysel olarak mutlak şekilde hesaplanabilen ve genellikle  $M_v$  değerine yakın değerler alan  $M_w$  değeri ile yer değiştirir. Bu durumda bir polidispersite düzeltme faktörü,  $q_{MHS}$ , KMHS eşitliğine eklenerek Eşitlik 9.17'de tanımlanan modifiye edilmiş bir MHS eşitliği elde etmişlerdir:

$$[\eta] = K q_{MHS} M_w^a \quad (9.17)$$

$q_{MHS}$  değeri her örnek için farklı değer alabilir ve  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  ve a'nın bir fonksiyonudur.  $q_{MHS}$  değeri Eşitlik 9.18'e göre tanımlanmıştır [229]:

$$q_{MHS} = (M_w/M_n)^b (M_z/M_w)^c \quad (9.18)$$

Eşitlikte  $M_n$ ,  $M_w$  ve  $M_z$  sırasıyla; sayıca, ağırlıkça ve difüzyon ortalama molekül ağırlıklarıdır. b ve c ise deneysel üstellerdir ve Manaresi ve ark. tarafından pek çok farklı molekül ağırlığı dağılımı ve polidispersiteye sahip (200'e kadar  $M_w/M_n$  ve 9'a kadar  $M_z/M_w$ ) polimer fraksiyonları (2-50 arası polimer fraksiyonu karışımları) kullanılarak ampirik olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar aynı zamanda a sabitinin 0,5-1 arasında değiştiği durumlar için de gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle  $[\eta]$  değerleri farklı a sabitleri için hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar 9.18 no'lu eşitlik ile karşılaştırılarak en küçük kareler yöntemi ile üstel (b) ve üstel (c) değerlerinin hesaplanmasına olanak sağlamıştır. Yapılan bir dizi hesaplama sonucunda b'nin hem a sabiti hem de  $M_z/M_w$  değerlerine belirgin şekilde bağlı olduğu, ancak c'nin ise yalnızca a'ya bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Her bir farklı a değeri için yapılan hesaplamalar sonucu b üstelinin, çalışılan tüm farklı molekül ağırlığı dağılımına sahip polimer fraksiyonları ve polimer fraksiyonu karışımları için  $M_z/M_w$  oranı ile eşitlik 9.19'da verilen korelasyonu gösterdiği belirlenmiştir;

$$b = k_1 + k_2 \left[ \left( \frac{M_z}{M_w} \right) - 1 \right]^{k_3} \quad (9.19)$$

Eşitlikte  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $k_3$  yalnızca  $a$  sabitine bağlı olarak değiştiğini belirlemişlerdir. Her bir farklı  $a$  değeri, molekül ağırlığı dağılımına sahip polimer fraksiyonları ve bunların karışımlarıyla yapılan analizler sonucu elde edilen verilerle,  $c$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $k_3$  için sırasıyla Eşitlik 9.20, 9.21, 9.22 ve 9.23'de verilen en küçük kare polinomlarını (least square polynomials) hesapladıklarını rapor etmişlerdir [229]:

$$c = 0.113957 - 0.844597 a + 0.730956 a^2 \quad (9.20)$$

$$k_1 = 0.048663 - 0.265996 a + 0.364119 a^2 - 0.146682 a^3 \quad (9.21)$$

$$k_2 = -0.096601 + 0.181030 a - 0.084709 a^2 \quad (9.22)$$

$$k_3 = -0.252499 + 2.31988 a - 0.889977 a^2 \quad (9.23)$$

9.20-9.23 eşitliklerinde görüldüğü gibi  $q_{MHS}$  değerlerinin hesaplanması için  $a$  sabiti değerinin önceden bilinmesi gerekmektedir. Ancak amaç, bilinmeyen  $a$  ve  $K$  sabiti değerlerinin hesaplanması olduğu için bu zorluğun aşılması amacıyla tekrarlanan (iteratif) bir prosedür yaklaşımından yararlanılır. Bu amaçla, öncelikle her bir örnek için çeşitli mutlak yöntemlerle (ışık saçılması;  $M_w$ , osmotik basınç;  $M_n$ , ultrasantrifüj;  $M_w$ , ya da bu çalışmada olduğu gibi BAK-ÇALIS sistemi ile  $M_w$ ,  $M_n$  ve  $M_z$ )  $M_w$ ,  $M_n$  ve  $M_z$  değerleri hesaplanır. Bu değerlerden yararlanarak her bir örneğin  $q_{MHS}$  değerlerinin hesaplanabilmesi için öncelikle  $a$ 'nın birim değer aldığı varsayılır. Buna göre  $a$  için 1 değeri Eşitlik 9.19'da yerine koyularak  $c$  sabiti, Eşitlik 9.21-9.23'de yerine koyularak da  $b$  sabiti elde edilir. Bu yaklaşım sonucunda analizi yapılan her bir ksantan örneği için elde edilen  $M_n$ ,  $M_w$  ve  $M_z$  değerleri ile  $b$  ve  $c$  sabitleri Eşitlik 9.18'de kullanılarak örneklerin  $q_{MHS}$  değerleri için ön sonuçlar elde edilir. Elde edilen bu sonuçlarla ( $\log [\eta]$ - $\log q_{MHS}$ )'e karşı çizilen  $\log M_w$  grafiği, eğimi  $a$  sabitine eşit olan bir doğru verir. Bu sayede elde edilen yeni  $a$  değeri, ilgili eşitliklerde yerine konularak örneklerin  $q_{MHS}$  değerleri tekrar hesaplanır ve ( $\log [\eta]$ - $\log q_{MHS}$ ) -  $\log M_w$  grafiği yeniden çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden yeni bir  $a$  sabiti değeri elde edilir. Bu işlemler elde edilen iki ardışık  $a$  değeri arasındaki fark 0,001 oluncaya kadar tekrarlanır. Doğrusal ( $\log [\eta]$ - $\log q_{MHS}$ )-  $\log M_w$  grafiğinin eğim ve kesim

noktasının bu son değerleri sırasıyla  $a$  sabiti ve  $\log K$  değerlerini vermektedir. Polidispersite düzeltme faktörüyle elde edilen  $a$  ve  $K$  parametreleri ve KMHS eşitliği kullanılarak örneklerin  $M_v$  değerleri sayısal olarak hesaplanabilir [pullulan referansı]. Daha önce bahsedildiği gibi, polidispers sistemler için  $\log [\eta]$ - $\log M_v$  doğrusal grafiğinin eğimi ve kesim noktası KMHS sabitlerini ( $a$  ve  $\log K$ ) vermektedir. Örneklerin  $M_w$ ,  $M_v$  ve hesaplanan ortalama  $q_{MHS}$  değerlerine göre aşağıda, Eşitlik 9.24 ile tanımlanan polidispersite düzeltme faktörü eklenmiş modifiye KMHS eşitliği elde edilir [229]:

$$[\eta] = KM_v^a = Kq_{MHS}M_w^a \quad (9.24)$$

KMHS sabitlerini etkileyen tüm parametrelerin dikkate alındığı bu yaklaşımla pek çok polidispers polisakkarit örneklerinin  $K$  ve  $a$  değerlerinin başarılı bir şekilde hesaplandığı rapor edilmiştir [229-232]. Bunun yanı sıra, yine pek çok çalışmada polidispersite hesaba katılmadan  $M_v$  yerine diğer pek çok ortalama molekül ağırlığı değerlerinin ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$ ,  $M_p$ , vb.) kullanılarak hesaplama yapıldığı da bilinmektedir.

KMHS parametresi  $a$ , polimer zincirlerinin bulunduğu çözücü içerisinde kazandığı üç boyutlu konfigürasyonu ile ilgili bilgi verir. 0,5'e kadar olan  $a$  değerleri polimer için bu çözücünün ideal çözücü olduğunu ve polimerin rijit küre konfigürasyonuna sahip olduğunu; 0,5-0,8 aralığındaki  $a$  değerleri polimerin rastgele yumak yapısında olduğunu; 0,8-2,0 arasındaki  $a$  değerleri de polimerin bulunduğu çözücü içerisinde yarı esnek çubuk şeklindeki (rod-like/stiff chain) konfigürasyona sahip olduğunu göstermektedir.

Karışma ısının sıfır veya negatif değer olduğu iyi çözücüde polimer zincirleri gevşek bir şekilde yayılmış (uzamış) haldedir, bu durumda hidrodinamik hacim, dolayısıyla  $[\eta]$  yüksek olur ve Mark-Houwink " $a$ " sabiti bu "iyi" çözücüler için 0,75'e veya daha yakın bir değere sahiptir. Karışma ısının pozitif olduğu zayıf çözücüde ise polimer molekülünün parçaları birbirlerini çevrelerindeki çözücü moleküllerini çektiklerinden daha kuvvetli çekerler. Bu durumda polimer zincirleri daha sıkı bir konfigürasyona sahip olur ve hidrodinamik hacim, dolayısıyla da  $[\eta]$  düşüktür. Ancak  $a$  değerinin 0,75'den daha düşük değer alması her zaman çözücünün zayıf olduğu anlamına gelmez. Örneğin pullulanın  $a$  sabiti değerleri genellikle diğer polisakkaritlere göre daha düşük değerler almaktadır. Bu durum pullulanın hem nötral hem de esnek yapıda olmasının yanı sıra pek çok polisakkaritten farklı olarak (çoğu polisakkarit  $\alpha$ -D-1,4 glikozidik bağına sahiptir)

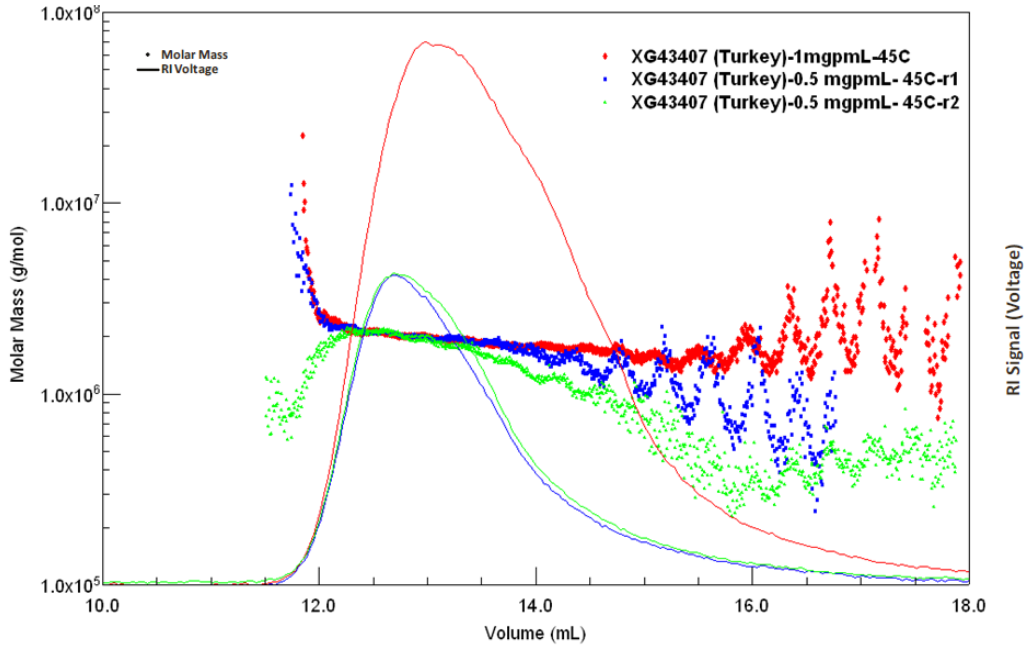
çözeltilerinde daha az genişlemiş yapıda olmasına sebep olan  $\alpha$ -D-1,6 glikozidik bağına sahip olmasından kaynaklanmaktadır [232].

Polidispers polimerlerin KMHS sabitlerinin hesaplanmasıyla ilgili bu bilgiler ışığında, ksantan sakızının farklı çözücülerdeki  $[\eta]$ ,  $[\eta]$ -M ilişkisinin belirlenmesi ve MHS parametrelerinin hesaplanması amacıyla yapılan çalışmalar ayrıntılı olarak bir sonraki bölümde anlatılmıştır.

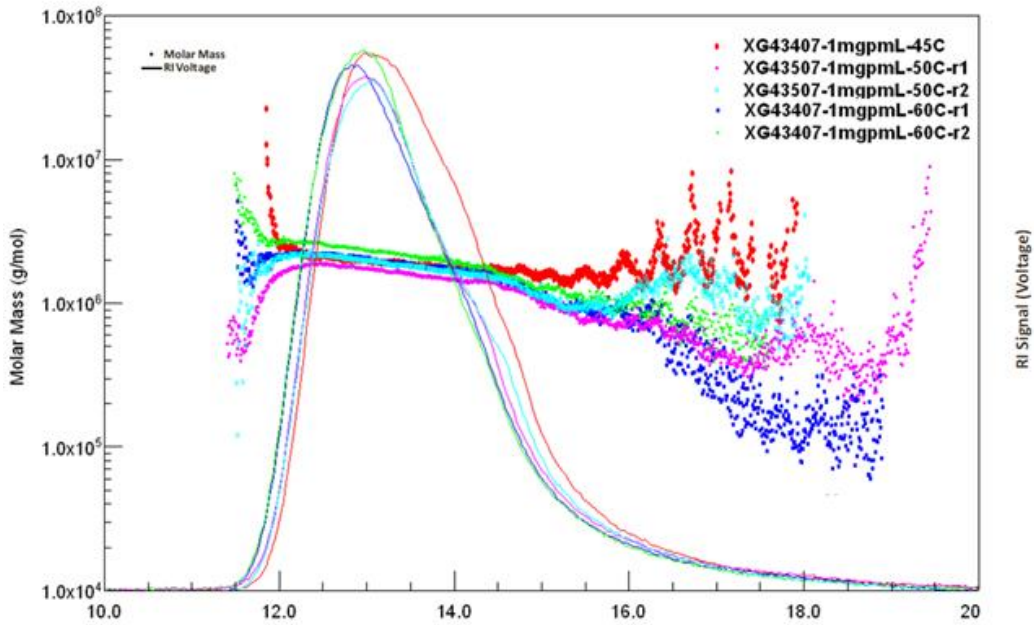
#### **9.4.3. Işınlanmamış ve Işınlanmış Ksantan Örneklerinin BAK-ÇALIS Sistemiyle Analizi ve BAK-ÇALIS Sistemi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi**

BAK-ÇALIS analizlerinde çalışılması gereken optimum sıcaklık ve polimer çözeltisi derişiminin belirlenmesi amacıyla ışınlanmamış ksantan sakızının ve en düşük molekül ağırlığına sahip olduğu öngörülen ksantan örneklerinin elüsyon profilleri, çözeltide kümelenmelerin olmaması için 45, 50 ve 60 °C' de incelenmiştir. Ksantan ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş olan önceki çalışmalarda, ksantan çözeltilerinin 95 °C'de 2,5 saat boyunca ısıtılmasının ardından bile ksantanın doğal yapılarından biri olarak kabul edilen çift sarmal yapıdaki kısmının %60 oranında korunduğu belirlenmiştir [233, 234]. Dolayısıyla incelenen sıcaklıklarda, GPC kolonlarındaki alıkonma süresi ~1 saati bulsa da ksantan yapısında herhangi bir denatürasyon oluşması beklenmemektedir.

Şekil 9.11'de, ışınlanmamış (kontrol) ksantanın 0,5 ve 1 mg/ml'lik çözeltilerine ait 45°C'de kırılma indisi detektörü ile elde edilen, molekül kütlelerinin (ağırlıklarının) alıkonma hacminin fonksiyonu dağılım profilleri görülmektedir. Şekil 9.12'de ise farklı sıcaklıklarda elde edilen elüsyon profillerinin karşılaştırılması görülmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi herhangi bir düzensizlik ya da denatürasyon veya bozunmaya dair bir durum (daha yüksek alıkonma hacmine doğru kayma) gözlenmemektedir. Bununla birlikte, nispeten daha net kromatogramların 1 mg/mL derişimde ve 60°C sıcaklıkta elde edildiği görülmektedir. Benzer sonuçlar ışınlanmış ksantan örnekleri için de elde dirmiştir. Bununla birlikte sonuçların tekrarlanabilir olduğu da net bir şekilde görülmektedir. Elde edilen bu veriler doğrultusunda GPC-MALLS analizleri için optimum koşulların 1 mg/mL çözelti derişimi ve 60°C sıcaklık olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 9.11.** Derişimi 0,5 ve 1 mg/mL olan ışınlanmamış ksantan örneğinin 45 °C’de elde edilen ve kromatogramlar ve molar kütle dağılımı profili. Kırmızı: 1 mg/mL, 45 °C; Yeşil: 0,5 mg/mL-1. enjeksiyon, 45 °C; Mavi: 0,5 mg/mL-2. enjeksiyon, 45 °C.



**Şekil 9.12.** Işınlanmamış ksantan örneğinin farklı sıcaklıklarda elde edilen kromatogramları ve molar kütle dağılımları. Kırmızı: 1 mg/mL, 45 °C; Pembe: 1 mg/mL, 50 °C-1. enjeksiyon; Turkuaz: 1 mg/mL, 50 °C-2. enjeksiyon; Mavi: 1 mg/mL, 60 °C-1. enjeksiyon; Yeşil: 1 mg/mL, 60 °C-2. enjeksiyon.

#### 9.4.3.1. Ksantan Sakızının 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisindeki Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi

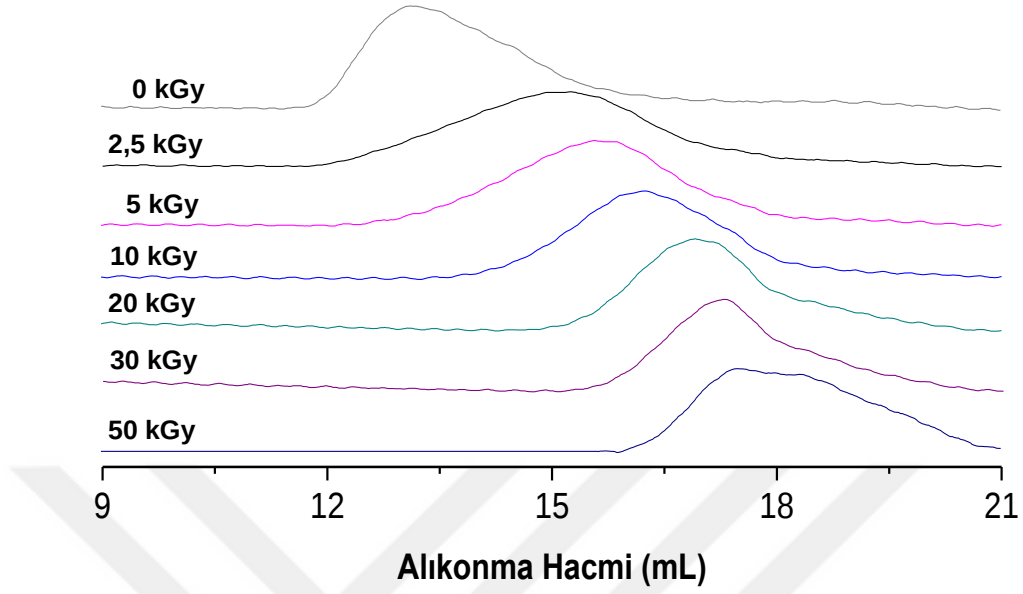
##### 9.4.3.1.1. Farklı Derişimlerdeki Çözeltiler Halinde Işınlanan KS'ye İyonlaştırıcı Radyasyonun Etkisi

Daha önce değinildiği gibi, hem iyonlaştırıcı radyasyonun ksantan üzerindeki etkilerinin belirlenmesi, hem de farklı molekül ağırlığına sahip fraksiyonların hazırlanması amacıyla ksantan sakızı farklı doz ve doz hızlarında, gama ışınlarıyla katı halde ve farklı derişimlerdeki çözeltiler halinde ışınlanmıştır. Daha sonra, öncelikle çözelti halinde ışınlanan ksantan sakızı örneklerinin BAK-ÇALIS sistemi ve Ubbelohde viskozimetresiyle analizleri gerçekleştirilmiştir. Çözelti ortamında yapılan tüm ışınlamalar, doz hızı ve dozlar Tablo 9.4'de görülmektedir.

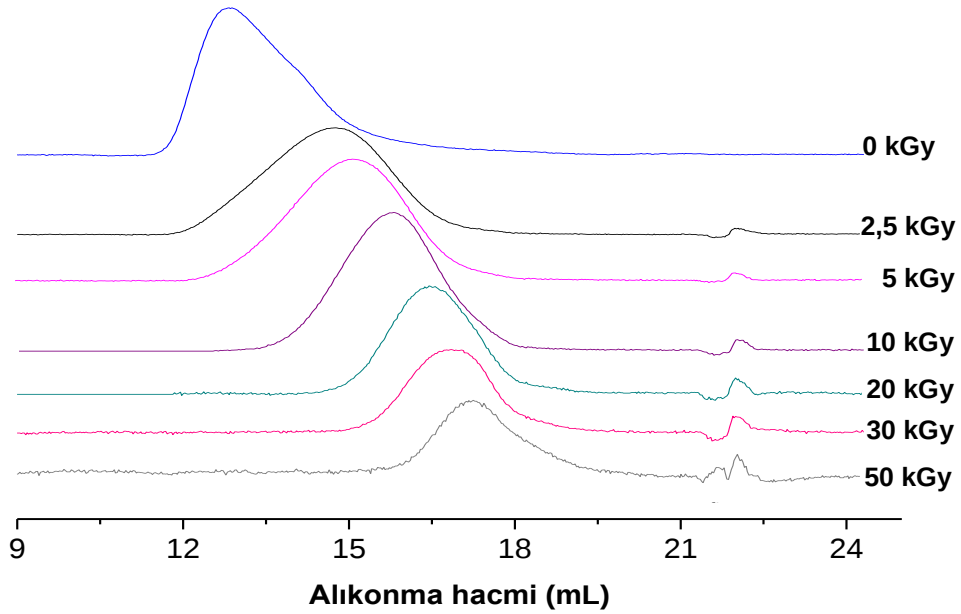
**Tablo 9.4.** Çözelti ortamında ışınlanan ksantan örneklerinin derişimi ve ışınlama dozları.

| Derişim (w/v) | Doz hızı (kGy/saat) | Doz (kGy) |     |    |    |    |    |
|---------------|---------------------|-----------|-----|----|----|----|----|
| %1,0          | 3,3                 | 2,5       | 5,0 | 10 | 20 | 30 | 50 |
| %2,0          | 3,3                 | 2,5       | 5,0 | 10 | 20 | 30 | 50 |
| %4,0          | 3,3                 | 2,5       | 5,0 | 10 | 20 | 30 | 50 |

Şekil 9.13 ve 9.14'de, % 4'lük çözelti halinde, çeşitli dozlarda ışınlanan ksantan sakızına ait kırılma indisi (RI) ve ışık saçılması (LS) detektörleriyle elde edilen kromatogramlar görülmektedir. BAK-ÇALIS sistemi tarafından hesaplanan  $M_w$ ,  $M_n$  ve polidispersite indeksleri Tablo 9.5'de verilmiştir. Şekil 9.15'de ise %4'lük çözelti halinde ışınlanan KS molekül ağırlığının absorplanan dozla değışimi bar grafikler halinde görülmektedir.



**Şekil 9.13.** %4.0'lük çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın RI dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

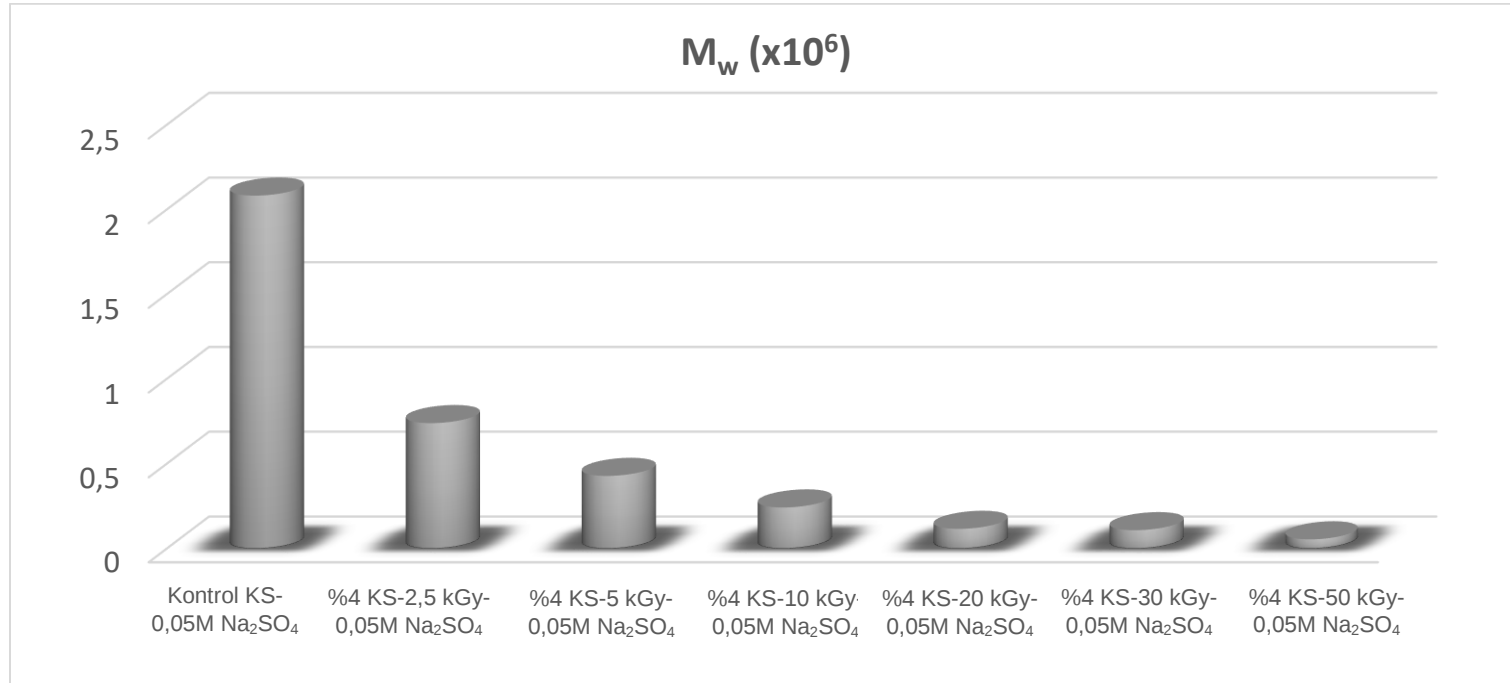


**Şekil 9.14.** %4.0'lük çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

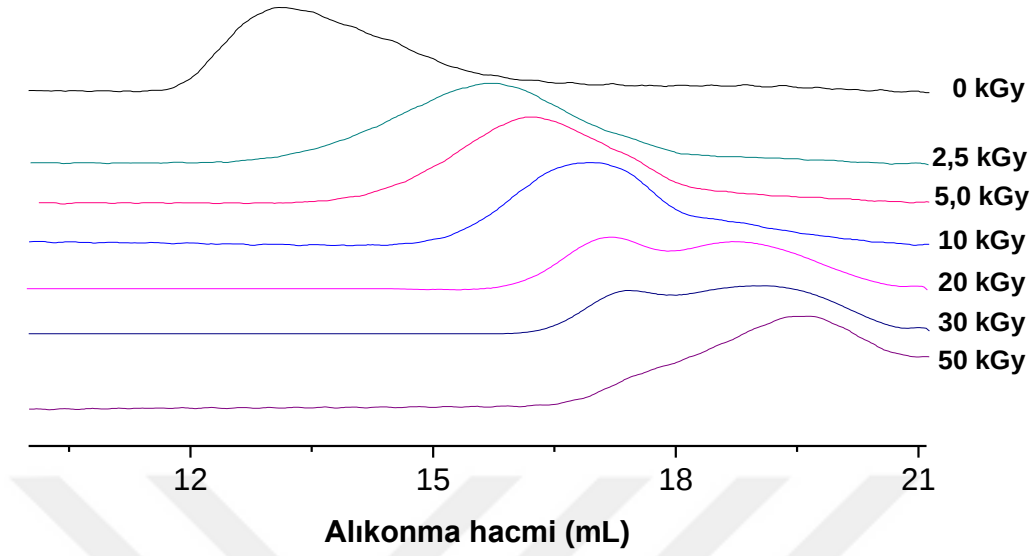
Şekil 9.13 ve 9.14’de görüldüğü gibi, %4’lük çözelti halinde ışınlanan KS örneklerine ait kromatogramların absorplanan doz arttıkça daha yüksek alıkonma hacimlerine, yani daha düşük molekül ağırlığı bölgesine doğru kaydığı görülmektedir. BAK-ÇALIS sistemi tarafından hesaplanan ve Tablo 9.5’de verilen sonuçlardan ve Şekil 9.15’de verilen bar grafiklerden de görüldüğü gibi absorplanan doz arttıkça molekül ağırlıklarında önemli bir düşüş olduğu görülmektedir. %4’ lük çözelti derişimi, KS gibi çok düşük derişimlerde dahi oldukça viskoz çözelti oluşturan bir polimer için nispeten yüksek bir derişim sayılabilir. Doğal polimerlerin radyasyonla çapraz bağlanma yöntemlerinde bahsedilen, hamur kıvamı olarak nitelendirilen oldukça yüksek doğal polimer derişimlerinde yapılan ışınlamalar sonucu çapraz bağlanmaların meydana geldiği daha önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Ancak çözelti halinde yaptığımız ışınlama çalışmalarında en yüksek derişim olarak belirlediğimiz %4’lük çözelti derişiminde dahi iyonlaştırıcı radyasyonun hem doğal polimer zinciri üzerinde oluşan radikaller, hem de suyun radyoliz ürünleri sonucu (özellikle OH radikalleri) artan serbest radikal yoğunluğu nedeniyle zincir kesilmesine uğradığı belirlenmiştir. Diğer derişimler için de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 9.15-9.19).

**Tablo 9.5.** Çözelti halinde ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (%4, hareketli faz; 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)

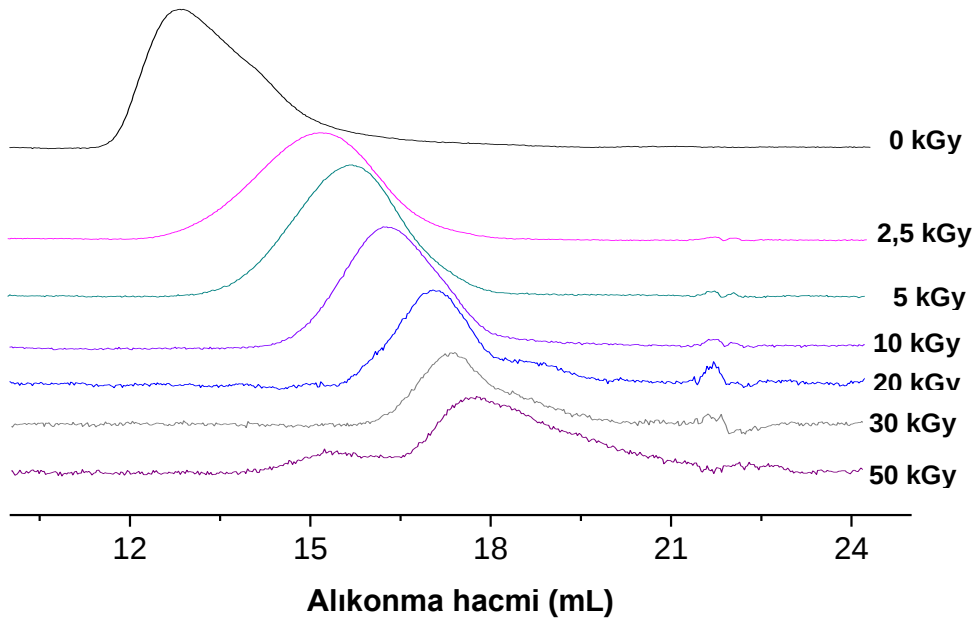
|                                                     | Kontrol | %4KS-2,5 kGy | %4KS-5 kGy | %4KS-10 kGy | %4KS-20 kGy | %4KS-30 kGy | %4KS-50 kGy |
|-----------------------------------------------------|---------|--------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>M<sub>w</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 2,08    | 0,738        | 0,427      | 0,241       | 0,115       | 0,107       | 0,053       |
| <b>M<sub>n</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 1,87    | 0,365        | 0,216      | 0,137       | 0,0743      | 0,0688      | 0,0392      |
| <b>Polidispersite (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)</b> | 1,11    | 2,02         | 1,98       | 1,76        | 1,55        | 1,56        | 1,35        |



**Şekil 9.15.** %4'lük çözelti halinde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin absorplanan dozla değişimi. (%4, Hareketli faz: 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C).



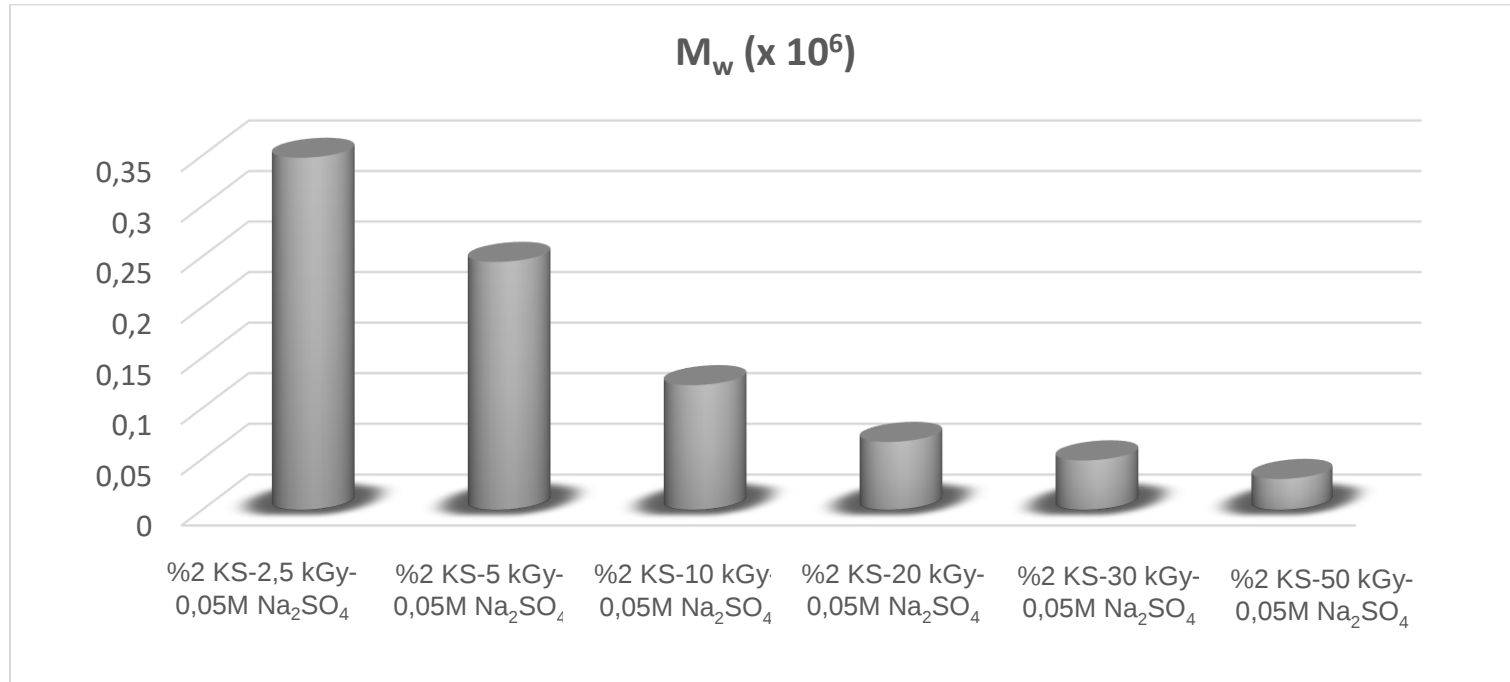
**Şekil 9.16.** %2'lik çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'da KS'nın IR dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



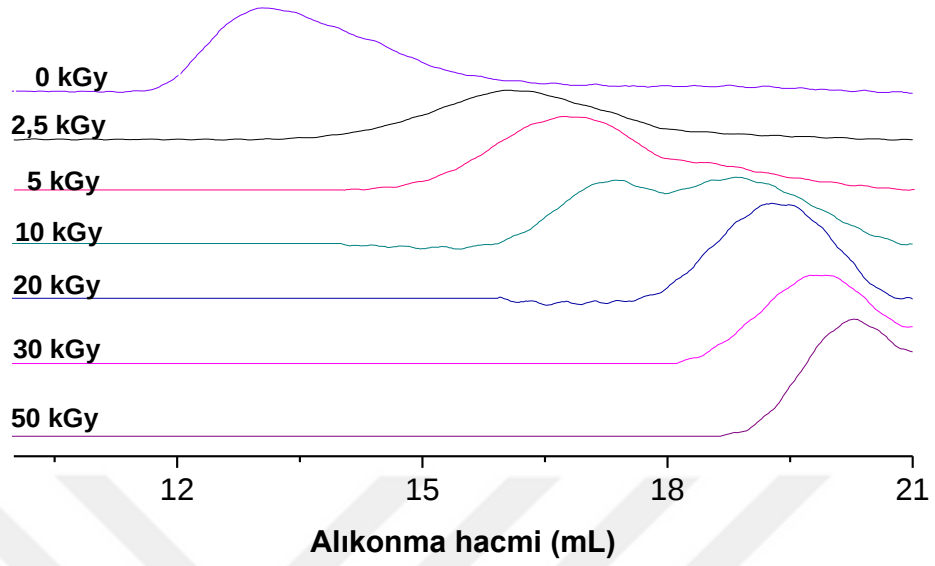
**Şekil 9.17.** %2'lik çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'daki KS'nın IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**Tablo 9.6.** Çözelti halinde ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (%2, hareketli faz; 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)

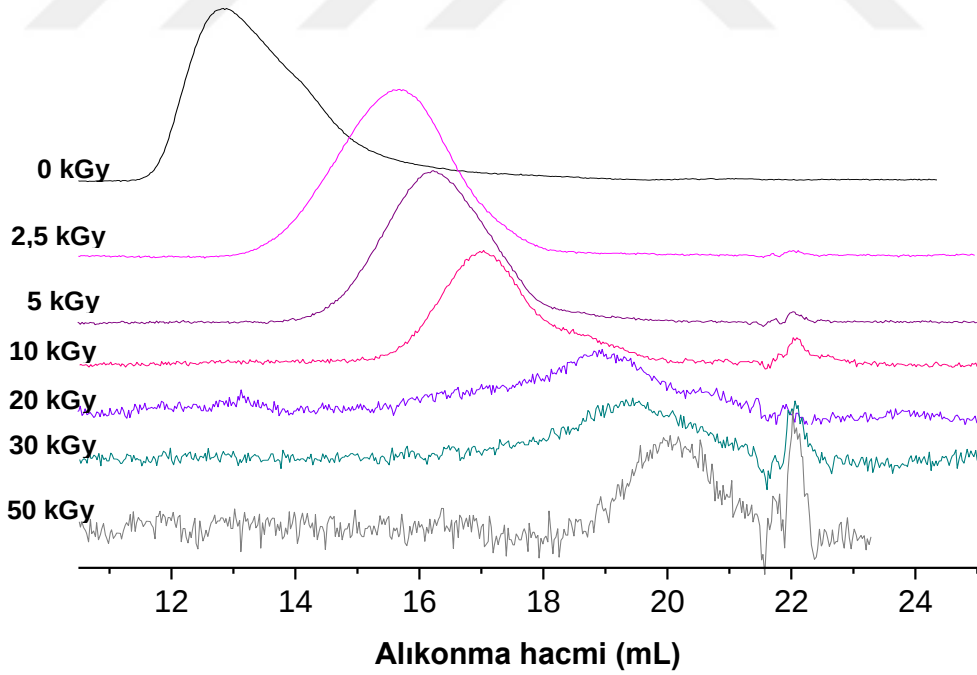
|                                                     | Kontrol | %2KS-2,5 kGy | %2KS-5 kGy | %2KS-10 kGy | %2KS-20 kGy | %2KS-30 kGy | %2KS-50 kGy |
|-----------------------------------------------------|---------|--------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>M<sub>w</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 2,08    | 0,348        | 0,245      | 0,123       | 0,0670      | 0,0488      | 0,0305      |
| <b>M<sub>n</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 1,87    | 0,174        | 0,135      | 0,0600      | 0,0230      | 0,0167      | 0,0160      |
| <b>Polidispersite (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)</b> | 1,11    | 2,01         | 1,81       | 2,05        | 2,91        | 2,92        | 1,91        |



**Şekil 9.18.** %2'lik çözelti halinde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin absorblanan dozla değişimi. (%2, Hareketli faz: 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)



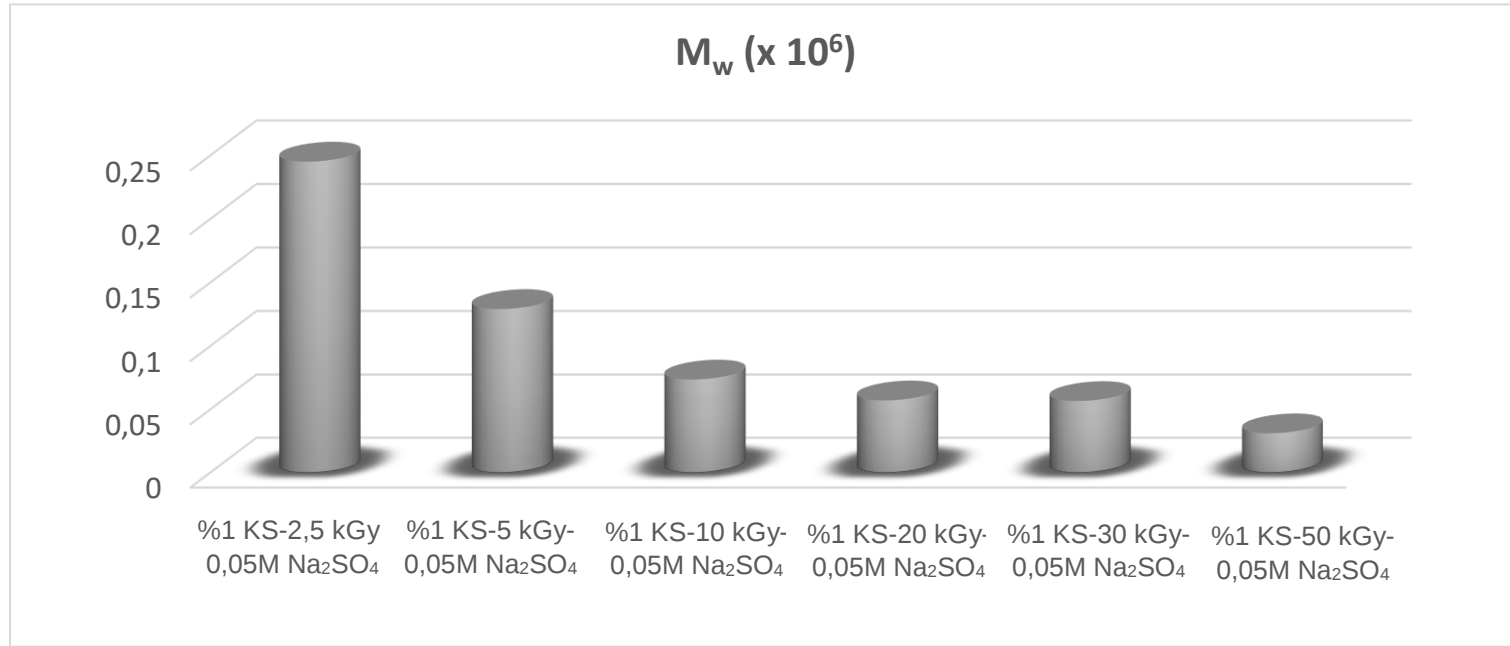
**Şekil 9.19.** %1'lik çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın RI detektöründen elde edilen kromatogramlar (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



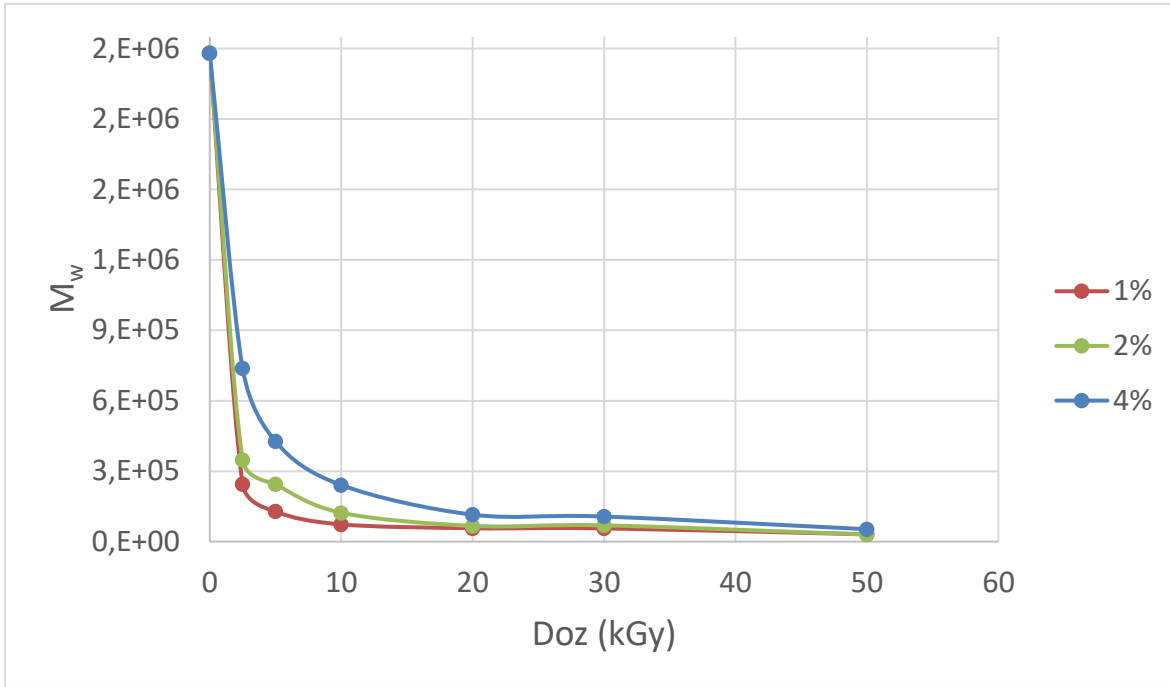
**Şekil 9.20.** %1'lik çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**Tablo 9.7.** Çözelti halinde ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (%1, hareketli faz; 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)

|                                                     | Kontrol | %1KS-2,5 kGy | %1KS-5 kGy | %1KS-10 kGy | %1KS-20 kGy | %1KS-30 kGy | %1KS-50 kGy |
|-----------------------------------------------------|---------|--------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>M<sub>w</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 2,08    | 0,245        | 0,129      | 0,0735      | 0,0570      | 0,0565      | 0,0310      |
| <b>M<sub>n</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 1,87    | 0,117        | 0,0675     | 0,0427      | 0,0350      | 0,0265      | 0,0226      |
| <b>Polidispersite (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)</b> | 1,11    | 2,09         | 1,91       | 1,72        | 1,63        | 2,13        | 1,37        |



**Şekil 9.21.** %1'lik çözelti halinde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nin ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin absorblanan dozla değişimi. (%1, Hareketli faz: 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)



**Şekil 9.22.** Işınlanan çözelti derişiminin ve absorblanan dozun molekül kütlesine etkisi.

Şekil 9.15-9.21 ve Tablo 9.5-9.7’de verilen, farklı derişimlerdeki çözeltiler halinde ışınlanan KS örneklerinin BAK-ÇALIS analiz sonuçları incelendiğinde, incelenen tüm derişimlerde, absorblanan doz arttıkça molekül ağırlıklarının ( $M_n$  ve  $M_w$ ) 10 kGy kadar hızla düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar, çözelti ortamında ışınlanan ksantan sakızı doğal polimerine iyonlaştırıcı radyasyonun nispeten yüksek derişimlerde dahi (%4, %2) temel etkisinin zincir kesilme reaksiyonları olduğunu göstermektedir. Şekil 9.22’de görüldüğü gibi, ışınlanan çözeltinin derişiminin azalmasıyla zincir kesilmelerinin daha etkili olduğu ve çok daha düşük molekül ağırlıklı ksantan fraksiyonlarının elde edildiği görülmektedir. Bilindiği gibi ışınlama ile polimerlerde meydana gelen bozunma reaksiyonları ağırlıklı olarak ışınlama süresince oluşan serbest radikallerin yoğunluğuna bağlıdır. Daha seyreltik çözeltilerde ışınlama sonucu oluşan suyun radyoliz ürünlerinin derişiminin daha fazla olmasının yanı sıra, suyun plastikleştirici etkisinden dolayı artan zincir hareketliliği, oluşan serbest radikallerin daha fazla zincir kesilme reaksiyonlarını tetiklemesine yol açarak molekül ağırlıklarının ciddi şekilde düşmesine neden olmuştur. Elde edilen sonuçlarda dikkat çeken bir diğer nokta, kullanılan BAK-ÇALIS sisteminin ayırıcılığının, nispeten yüksek derişimlerde yapılan ışınlamalar (%4, %2) sonucu elde

edilen örnekler için daha yüksek olduğudur. Bu sistemde kullanılan kolonların minimum dışlama limiti  $1,0 \times 10^5$  olduğundan, özellikle daha seyreltik çözelti ortamında (% 1, % 0,5) ışınlanan ksantan örnekleri için sistemin hassasiyetinin yeterli olmadığı belirlenmiştir. Dolayısıyla % 0.5 derişimde yapılan ışınlamalar sonucu elde edilen ksantanlarla yapılan analizlere sonuçların güvenilir olmaması nedeniyle yer verilmemiştir.

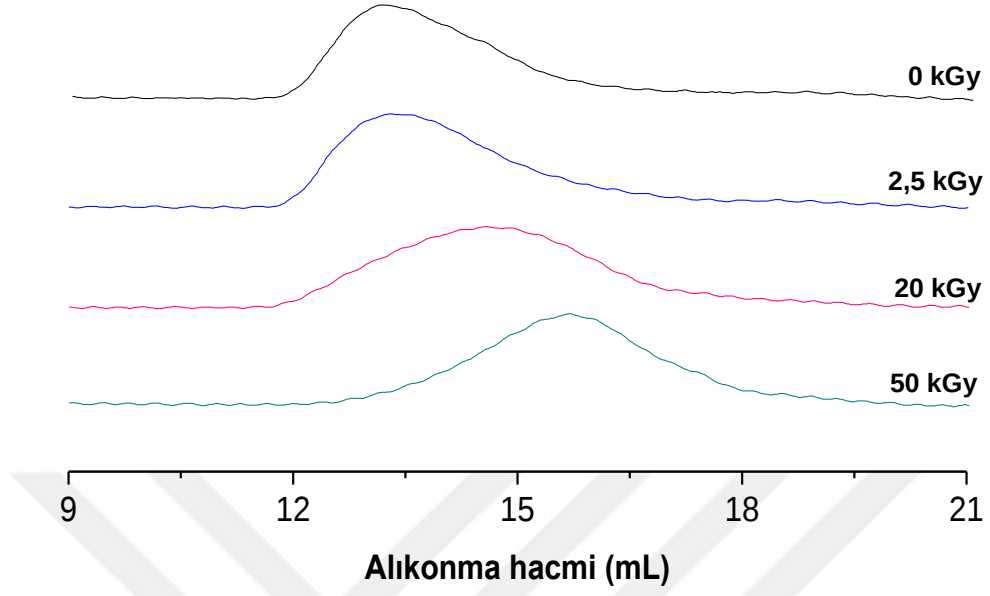
#### 9.4.3.1.2. Katı Halde Yapılan Işınlamalar Sonucu KS'na İyonlaştırıcı Radyasyonun Etkisi

İyonlaştırıcı radyasyonun ve ışınlama doz hızının katı halde ışınlanan KS'na etkisinin belirlenmesi amacıyla katı halde farklı doz hızları ve dozlarda ışınlanan KS örnekleri BAK-ÇALIS sistemi ile karakterize edilmiştir. Katı halde yapılan ışınlamalar Tablo 9.8'de görölmektedir.

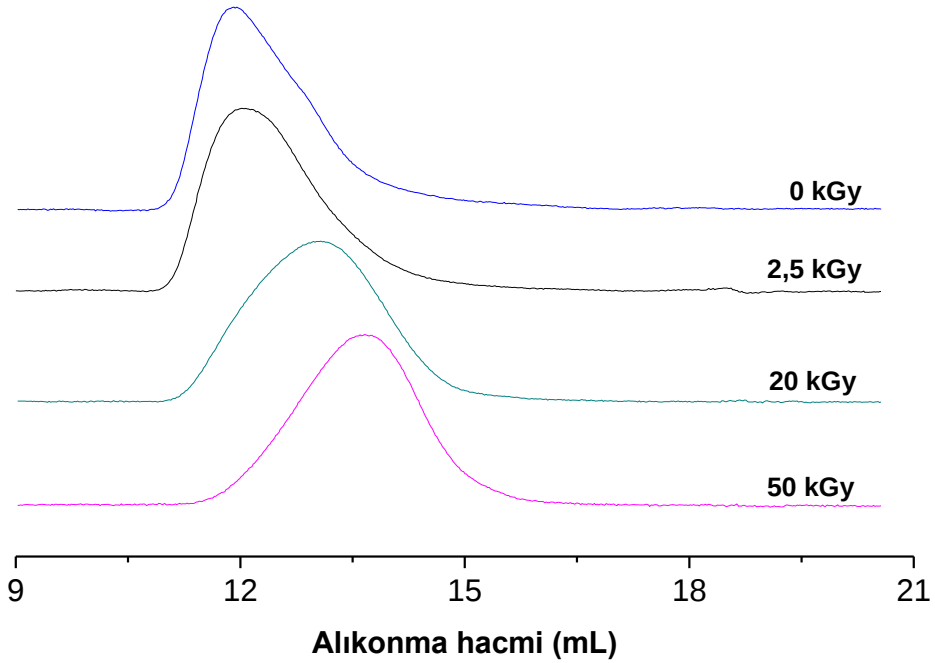
Doz hızı ve dozun katı halde ışınlanan ksantan sakızına etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen BAK-ÇALIS analizleri sonucu elde edilen RI ve IS dedektörlerinden elde edilen kromatogramlar Şekil 9.23-9.28'de verilmiştir.

**Tablo 9.8.** Farklı doz hızları ve dozlarda katı halde yapılan ışınlama çalışmaları.

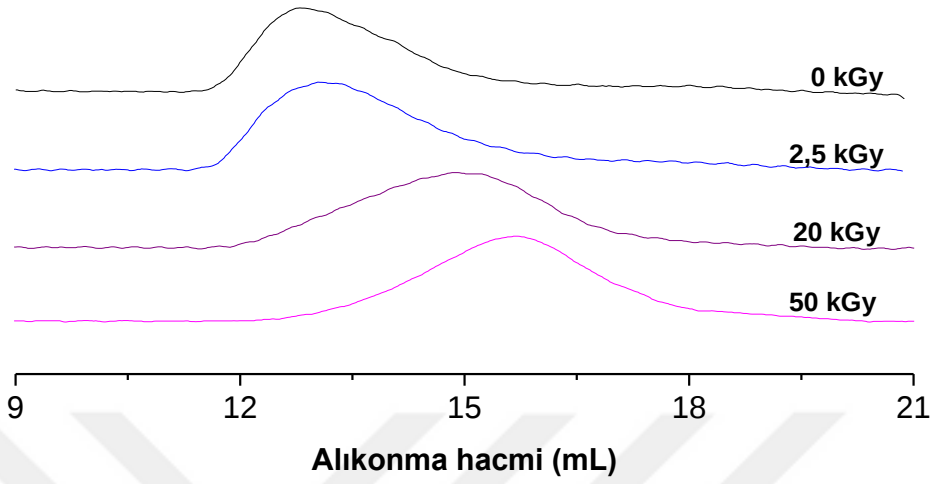
| Doz Hızı | 0,1 kGy/saat | 3,3 kGy/saat | 7,0 kGy/saat |
|----------|--------------|--------------|--------------|
| Doz      | 2,5 kGy      | 2,5 kGy      | 2,5 kGy      |
|          | 20 kGy       | 20 kGy       | 20 kGy       |
|          | 50 kGy       | 50 kGy       | 50 kGy       |



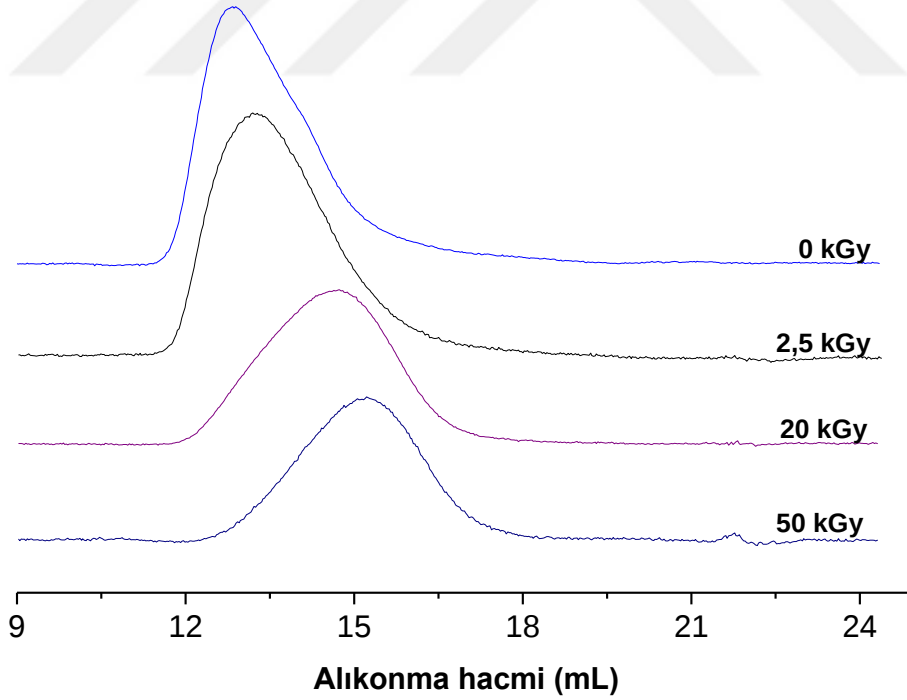
**Şekil 9.23.** 0.1 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın RI dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



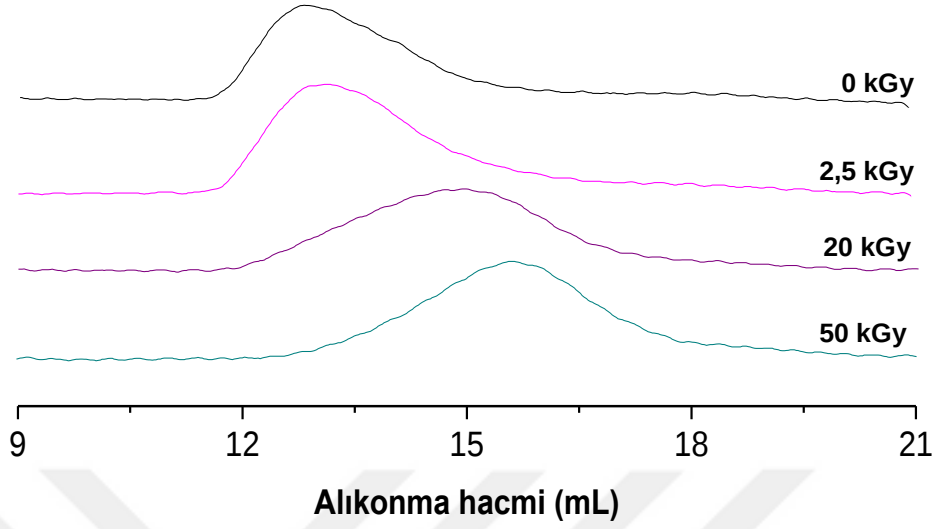
**Şekil 9.24.** 0.1 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



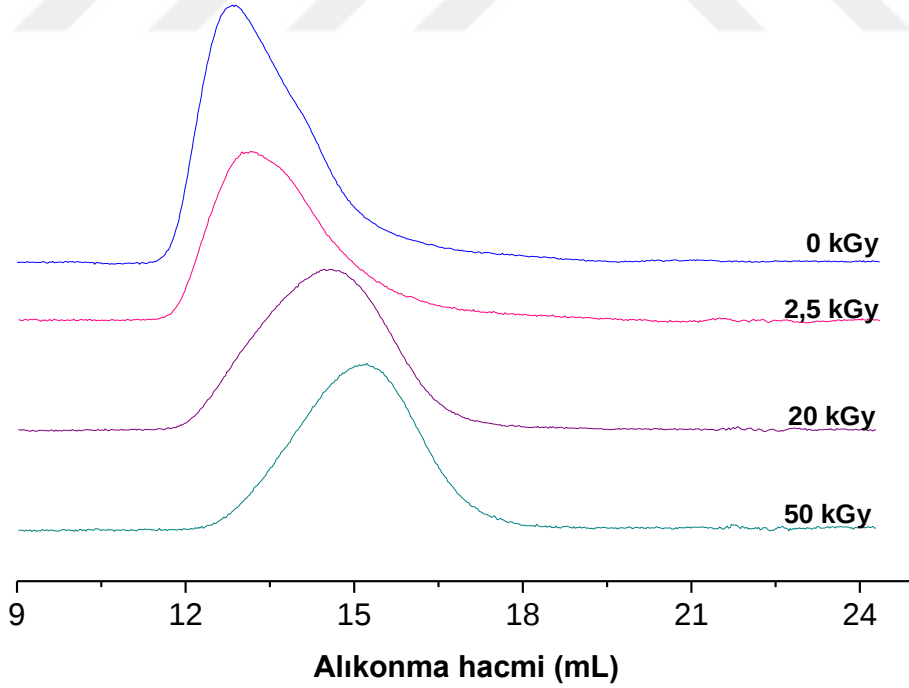
**Şekil 9.25.** 3,3 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın RI dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



**Şekil 9.26.** 3,3 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



**Şekil 9.27.** 7,0 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın RI dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



**Şekil 9.28.** 7,0 kGy/saat doz hızında, katı halde, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın IS dedektöründen elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

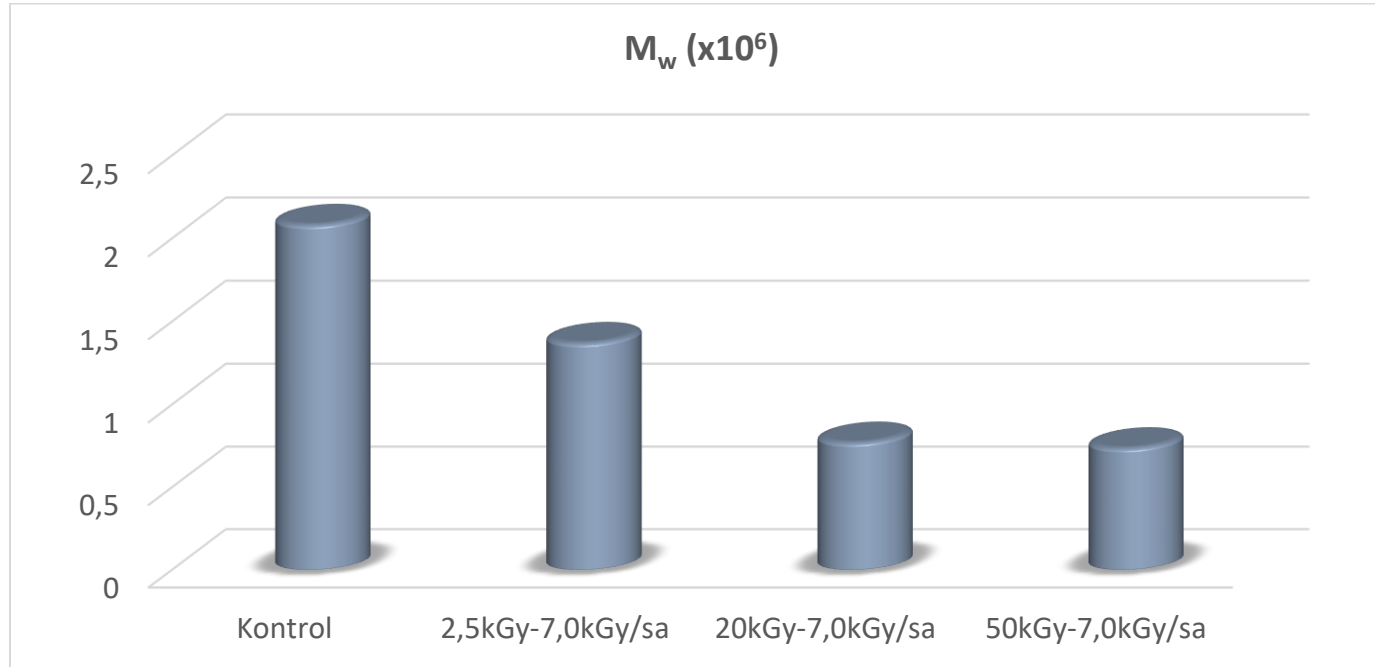
Şekil 9.23-9.28’de 0,1-3,3 ve 7,0 kGy/saat doz hızında farklı dozlarda ışınlanan ksantan sakızı örneklerine ait kromatogramların da absorblanan doz artıkça daha yüksek alıkonma hacimlerine, yani daha düşük molekül ağırlığı bölgesine kaydıkları görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, katı halde iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılan ksantan sakızına da iyonlaştırıcı ışınların temel etkisinin zincir kesilmesi olduğunu göstermiştir. Her bir doz hızı ve 2,5-20-50 kGy’lik dozlarda ışınlanmış ksantan örneklerinin BAK-ÇALIS sistemiyle hesaplanan sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları Tablo 9.9-9.11’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarla oluşturulan ve Şekil 9.29-9.31’de verilen bar grafikler, absorblanan dozun artmasıyla molekül ağırlığında meydana gelen düşüşleri açıkça göstermektedir. Katı halde ışınlanan ksantan sakızı örneklerinin ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarına doz hızının etkisi ise sırasıyla Şekil 9.32 ve 9.33’de gösterilmiştir.  $M_n$  ve  $M_w$ ’nın değişimleri incelendiğinde, her bir absorblanan dozda, ışınlama doz hızı azaldıkça molekül ağırlıklarında meydana gelen düşüşlerin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu fark özellikle 50 kGy’lik dozda daha belirgin haldedir. Bu durumun, istenilen doza ulaşmak için gereken ışınlama süresinin düşük doz hızlarında daha uzun olması ve dolayısıyla daha fazla oksidatif degradasyonların meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

BAK-ÇALIS sistemiyle hesaplanan mutlak molekül ağırlıkları, ksantanın da diğer polisakkaritler gibi iyonlaştırıcı ışınlara maruz kalması sonucu zincir kesilmesine uğrayan bir polisakkarit olduğunu göstermiştir. Ksantan sakızına iyonlaştırıcı ışınların farklı koşullardaki etkisi ilerleyen bölümlerde daha detaylı olarak incelenmiş ve anlatılmıştır.

Radyasyonun ksantan üzerindeki temel etkilerinin belirlenmesinin ardından, ksantan sakızının polisakkaritlerin BAK ile analizlerinde sıklıkla kullanılan farklı çözücü sistemlerindeki ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) KMHS parametrelerinin hesaplanması için çalışmalara başlanmıştır. Bir sonraki bölümde yapılan bu çalışmalar ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

**Tablo 9.9.** Katı halde 7,0 kGy/sa doz hızında ışınlanan KS'nın Bak-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri (Hareketli faz; 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)

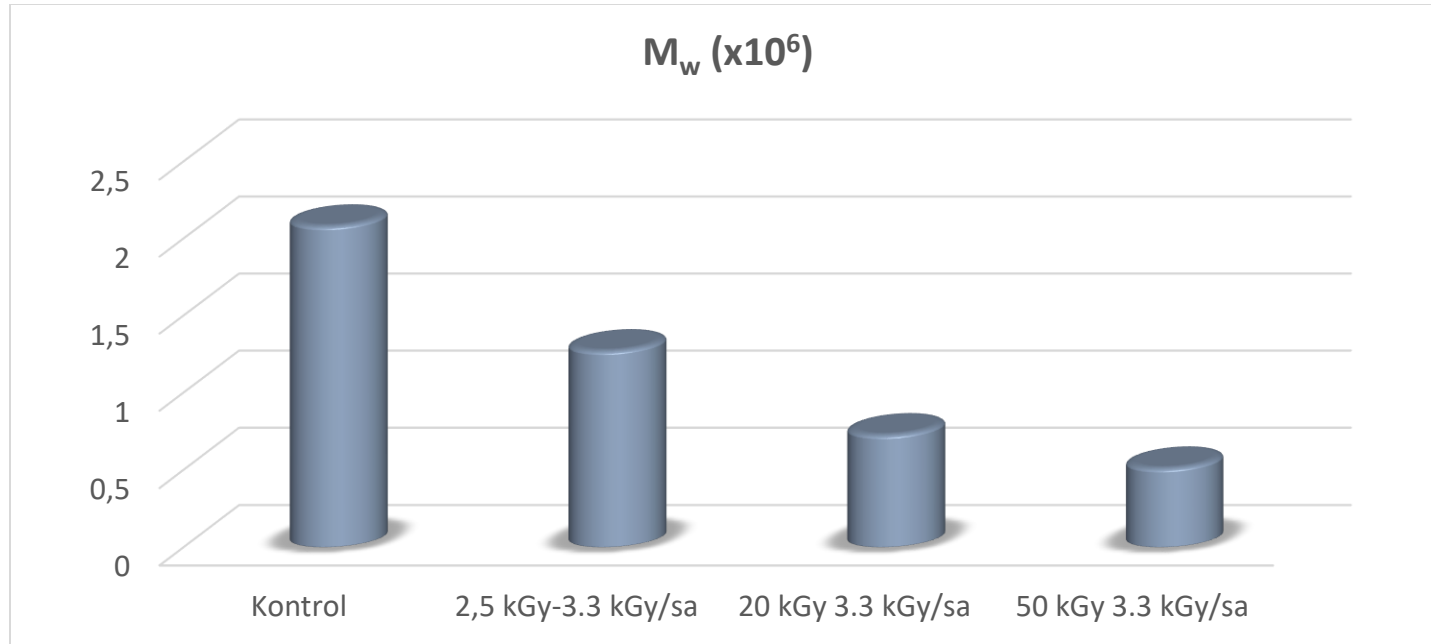
|                                                     | Kontrol | 7,0 kGy/sa. 2,5kGy | 7,0 kGy/sa. 20 kGy | 7,0 kGy/sa. 50 kGy |
|-----------------------------------------------------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <b>M<sub>w</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 2,08    | 1,37               | 0,77               | 0,736              |
| <b>M<sub>n</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 1,87    | 1,12               | 0,640              | 0,278              |
| <b>Polidispersite (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)</b> | 1,11    | 1,22               | 1,20               | 2,64               |



**Şekil 9.29.** 7,0 kGy/sa. doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin absorblanan dozla değişimi. (Hareketli faz: 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)

**Tablo 9.10.** Katı halde 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (Hareketli faz; 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)

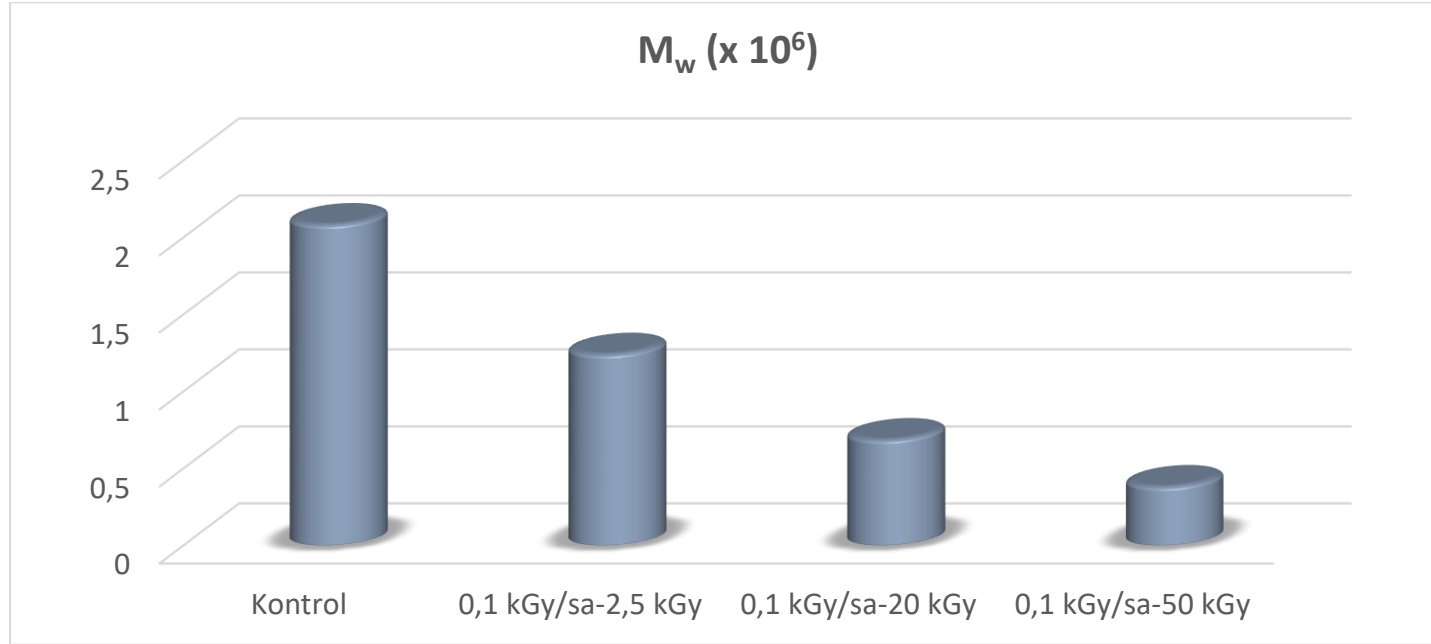
|                                                     | Kontrol | 3,3 kGy/sa. 2,5kGy | 3,3 kGy/sa. 20 kGy | 3,3 kGy/sa. 50 kGy |
|-----------------------------------------------------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <b>M<sub>w</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 2,08    | 1,27               | 0,725              | 0,510              |
| <b>M<sub>n</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 1,87    | 1,02               | 0,415              | 0,193              |
| <b>Polidispersite (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)</b> | 1,11    | 1,24               | 1,75               | 2,64               |



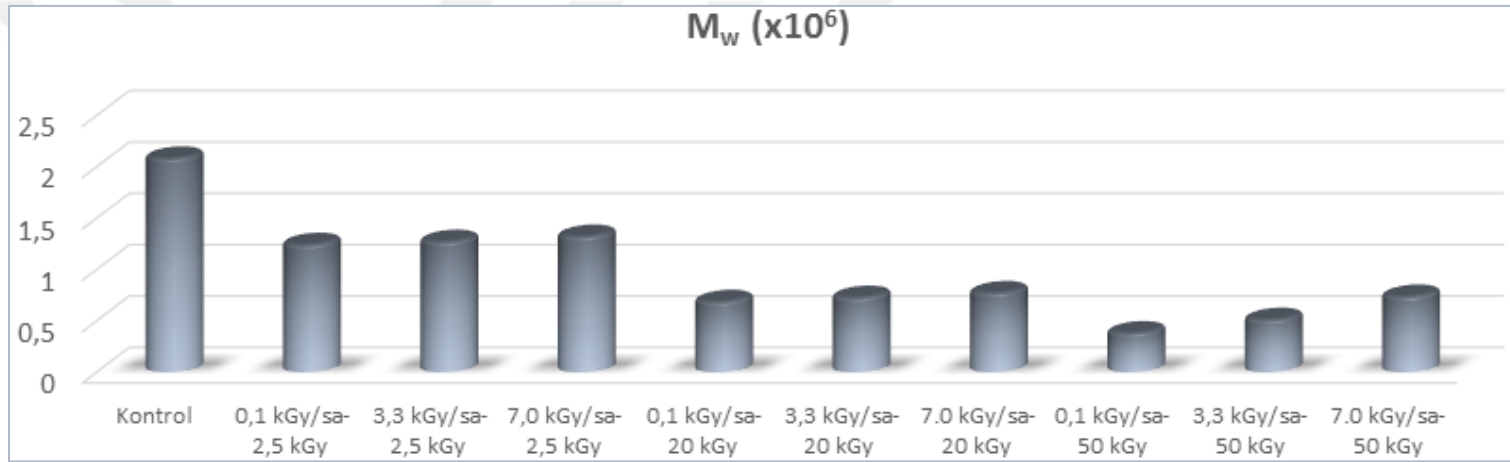
**Şekil 9.30.** 3,3 kGy/sa. doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin absorblanan dozla değişimi. (Hareketli faz: 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)

**Tablo 9.11.** Katı halde 0,1 kGy/saat doz hızında ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen verileri. (Hareketli faz; 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)

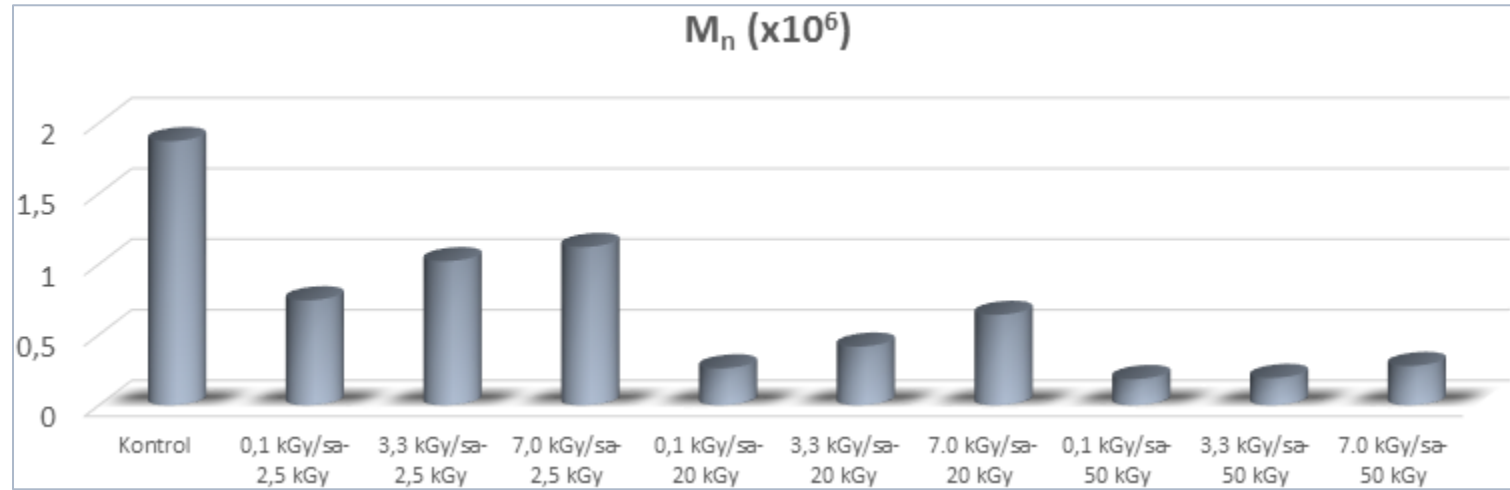
|                                                     | Kontrol | 0,1 kGy/sa. 2,5kGy | 0,1 kGy/sa. 20 kGy | 0,1 kGy/sa. 50 kGy |
|-----------------------------------------------------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <b>M<sub>w</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 2,08    | 1,24               | 0,685              | 0,380              |
| <b>M<sub>n</sub> (x10<sup>6</sup>)</b>              | 1,87    | 0,743              | 0,261              | 0,185              |
| <b>Polidispersite (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)</b> | 1,11    | 1.67               | 2.62               | 2.05               |



**Şekil 9.31.** 0,1 kGy/sa. doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin absorblanan dozla değişimi. (Hareketli faz: 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°)



**Şekil 9.32.** 0,1-3,3-7,0 kGy/sa. doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin doz hızı ve absorblanan dozla değişimi. (Hareketli faz: 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)



**Şekil 9.33.** 0,1-3,3-7,0 kGy/sa. doz hızında, farklı dozlarda ışınlanan KS'nın sayıca ortalama molekül ağırlığının doz hızı ve absorblanan dozla değişimi. (Hareketli faz: 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C)

#### 9.4.4. Ksantan Sakızının Farklı Çözücü Sistemlerindeki Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) Parametrelerinin Belirlenmesi

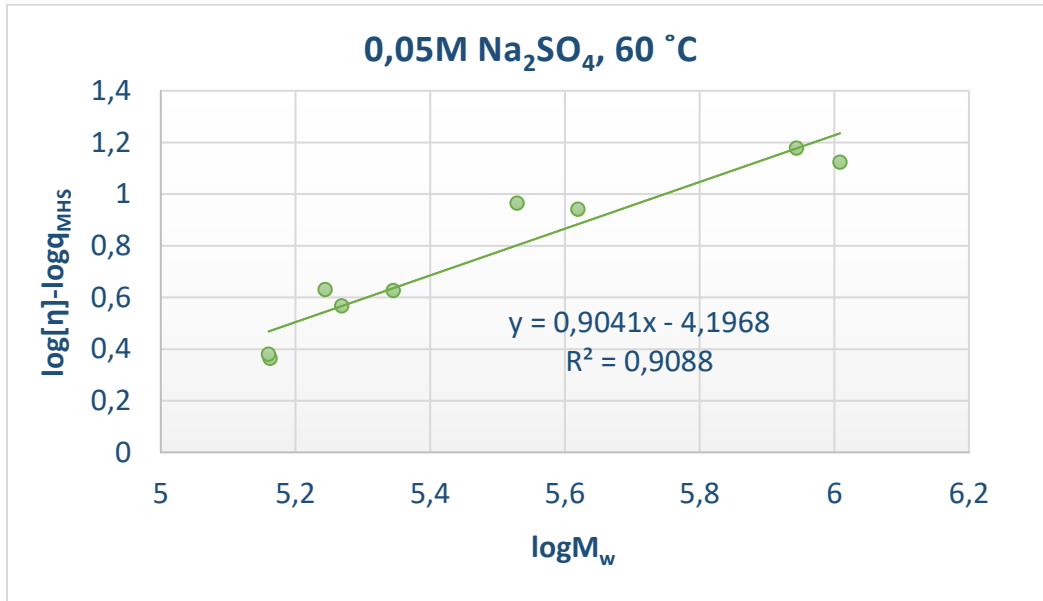
Çalışmanın bu bölümünde, gıda, ilaç, kozmetik gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılan, ancak, literatürde özellikle iyonik polisakkaritlerin BAK analizlerinde sıklıkla kullanılan çeşitli çözücü sistemlerindeki ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) KMHS sabitleri bulunmayan ksantan sakızının KMHS sabitleri, iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak elde edilen farklı molekül ağırlıklı fraksiyonlarından ve çok dağılımlı (polidispers) sistemler için önerilen yaklaşımlardan yararlanılarak hesaplanmıştır.

##### 9.4.4.1. Ksantan Sakızının $\text{Na}_2\text{SO}_4$ Çözeltisindeki KMHS Sabitlerinin Belirlenmesi

Ksantan sakızının  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'daki  $[\eta]$ ,  $[\eta]$ -M ilişkisi ve bu çözücü sistemindeki KMHS parametrelerinin belirlenmesi amacıyla, önceki bölümlerde verilen bilgiler ışığında, kalibre edilmiş bir Ubbelohde viskozimetresi (Cannon Ubbelohde Semi- Micro Calib 75) (Şekil 9.34) kullanılarak çözücü ve farklı molekül ağırlığındaki ve derişimdeki ksantan çözeltilerinin akış süreleri ölçülmüştür. Farklı molekül ağırlığına sahip ksantan çözeltileri %0,005  $\text{NaN}_3$  içeren 0,05M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde hazırlanmıştır. Viskozimetre  $60 \pm 0,1$  °C'ye ayarlanmış su banyosuna daldırılmıştır. Viskozimetre içerisine aktarılan ksantan çözeltileri viskozimetre içinde (in-situ) seyreltilerek her bir derişimdeki akış süreleri belirlenmiştir. Test edilecek çözeltilerin derişimleri, çözelti/çözücü akış süresi oranının ( $\eta_r$ ) 2,2-1,2 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Her bir seyreltmeden sonra ölçülen akış süreleri en az üç kez tekrarlanarak ortalama değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ve Huggins eşitliği (Eşitlik 9.13) kullanılarak  $[\eta]$  değerleri hesaplanmıştır. BAK-ÇALIS sitesi kullanılarak elde edilen ortalama molekül ağırlığı değerleri ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$ ),  $[\eta]$  değerleri ve bir önceki bölümde ayrıntılarıyla bahsedilen yaklaşımlardan yararlanılarak, ksantan sakızının 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'da, 60°C'deki KMHS sabitleri hesaplanmıştır. Bu amaçla, öncelikle Eşitlik 9.18-9.23 kullanılarak çalışılan her farklı molekül ağırlıklı ksantan sakızı fraksiyonlarının  $q_{\text{MHS}}$  değerleri hesaplanmış ve daha sonra ( $\log [\eta]$ - $\log q_{\text{MHS}}$ ) -  $\log M_w$  grafikleri çizilerek iteratif prosedüre göre a ve K sabitleri hesaplanmıştır (Şekil 9.35).



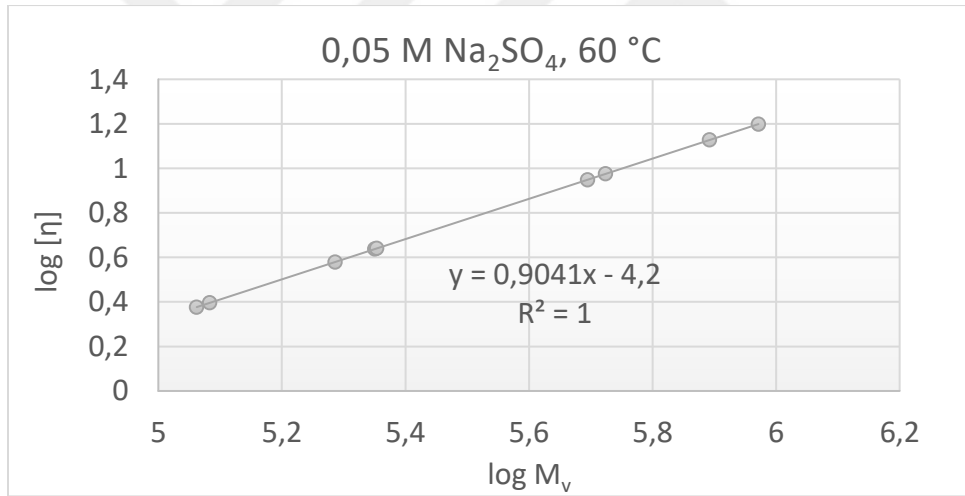
**Şekil 9.34.** Viskozitelerin belirlenmesinde kullanılan kalibre edilmiş Ubbelohde viskometresi (Cannon Ubbelohde Semi-Micro Calib 75).



**Şekil 9.35.** Ksantan örneklerinin 60 °C'de, 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki (log [η]-log q<sub>MHS</sub>) değerlerinin log M<sub>w</sub> 'nın fonksiyonu olarak değişimi.

Şekil 9.35’de görülen doğrunun eğimi ve kesim noktasına göre a ve K sabitlerinin değerleri sırasıyla 0,904 ve  $6,31 \times 10^{-5}$  dL/g olarak hesaplanmıştır. Analizi yapılan tüm örnekleri için hesaplanan polidispersite düzeltme faktörü  $q_{MHS}$ ’nin ortalama değeri 1,025’dir. Hesaplanan a ve K değerleri ve Mark-Houwink eşitliği kullanılarak  $M_v$  değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri ile Şekil 9.36’da görülen  $\log [\eta]$ - $\log M_v$  grafiği oluşturulmuştur. Yine, Mark-Houwink eşitliğine göre a ve K sabitleri viskozite ortalama molekül ağırlığına göre belirlenmiş ve iteratif yöntemle elde edilen sonuçlar birleştirilerek ksantanın 0,05 M  $Na_2SO_4$ ’da, 60°C’deki, polidispersite düzeltme faktörü ile modifiye edilmiş Mark-Houwink eşitliği aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

$$[\eta] = 6,31 \times 10^{-5} M_v^{0,904} = 6,31 \times 10^{-5} q_{MHS} M_w^{0,904} = 6,47 \times 10^{-5} M_w^{0,904}$$

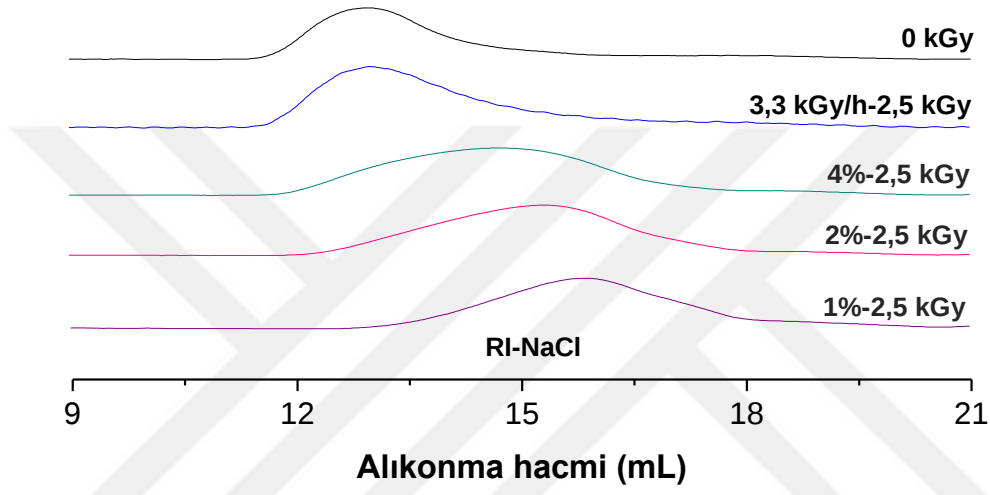


**Şekil 9.36.** KS’nın 60 °C’de, 0,05M  $Na_2SO_4$  çözeltisindeki  $\log [\eta]$ - $\log M_v$  grafiği.

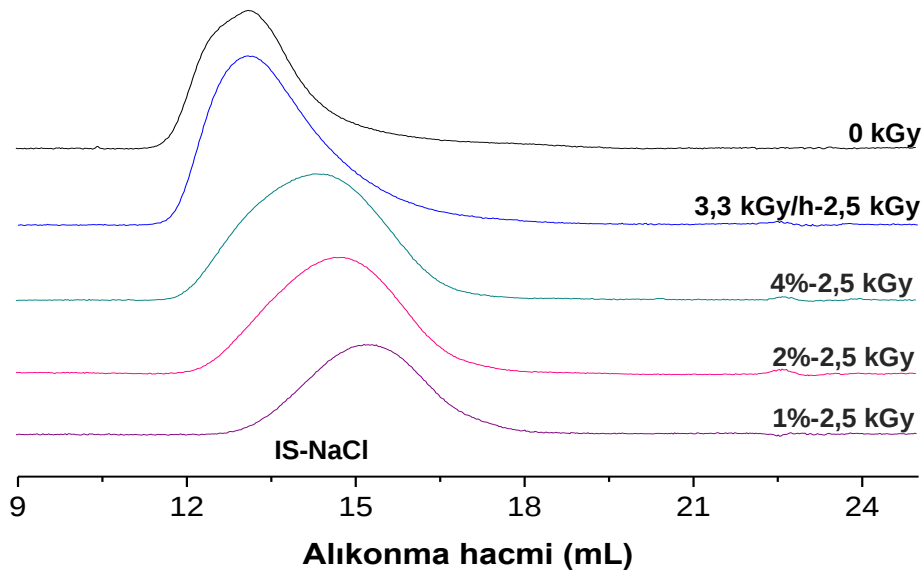
#### 9.4.4.2. Ksantan sakızının NaCl çözeltisindeki KMHS Sabitlerinin Belirlenmesi

Ksantan sakızının 0,1 M NaCl ‘deki  $[\eta]$ -M ilişkisinin belirlenmesi ve bu çözücü sistemindeki KMHS sabitlerinin hesaplanabilmesi için öncelikle BAK-ÇALIS sistemi ile ( $Na_2SO_4$  çözeltisinde belirlenmiş olan koşullarda) katı ve çözelti halinde yapılan ışınlamalar sonucu elde edilen farklı molekül ağırlığına sahip ksantan fraksiyonlarının molekül ağırlıkları analizleri yapılmıştır. Bu amaçla, katı halde ve çözelti ortamında yapılan ışınlamalardan bazıları seçilmiş ve BAK-ÇALIS sistemi ile mutlak molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Yine bir önceki bölümde belirlenen koşullarda, Ubbelohde Viskozimetresi kullanılarak, farklı

molekül ağırlığına sahip ksantan çözeltilerinin akış süreleri belirlenmiş ve limit viskozite sayıları ( $[\eta]$ ) Huggins eşitliği ile (Eşitlik 9.13) hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonucu elde edilen RI ve IS dedektörlerinden elde edilen kromatogramlar sırasıyla Şekil 9.37 ve 9.38'de verilmiştir. Elde edilen  $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$  ve  $[\eta]$  değerleri Tablo 9.12'de ve farklı molekül ağırlıklı fraksiyonlara ait  $M_w$  değerlerinin değişimi Şekil 9.39'da bar grafik halinde görülmektedir.



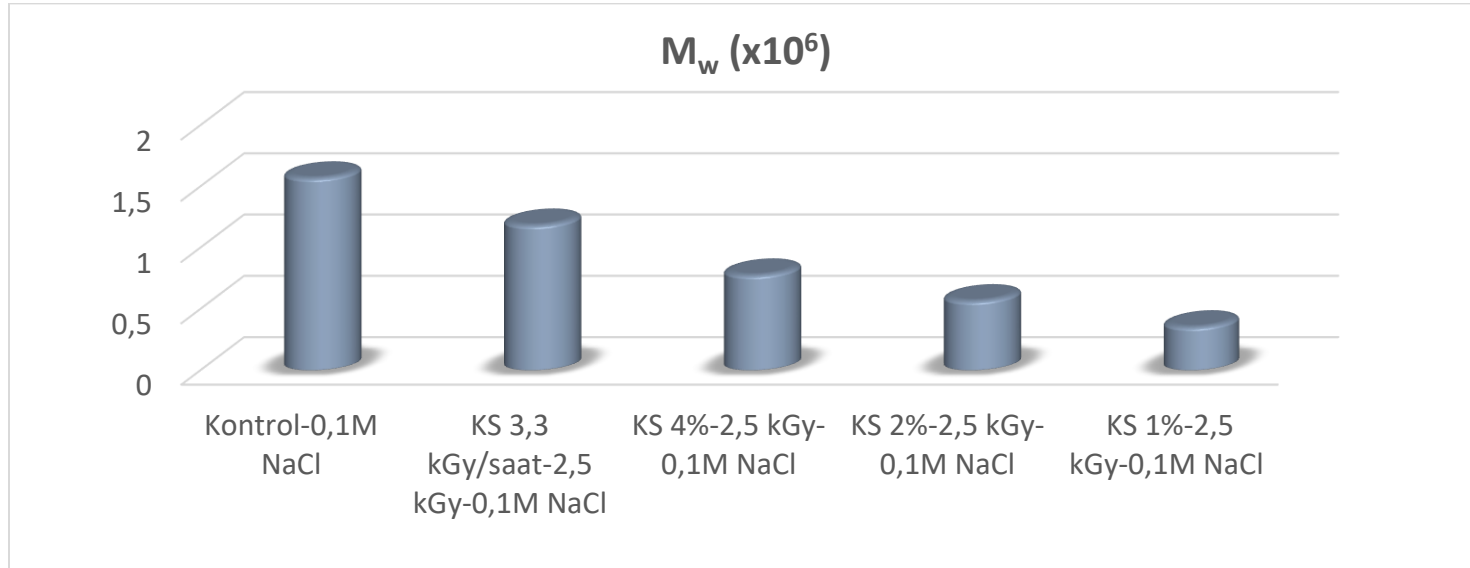
**Şekil 9.37.** Kontrol ve farklı koşullarda ışınlanmış ksantan örneklerinin 60°C'de RI dedektörü ile elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,1 M 0,1 M NaCl çözeltisi).



**Şekil 9.38.** Kontrol ve farklı koşullarda ışınlanmış ksantan örneklerinin 60°C'de IS dedektörü ile elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,1 M 0,1 M NaCl çözeltisi).

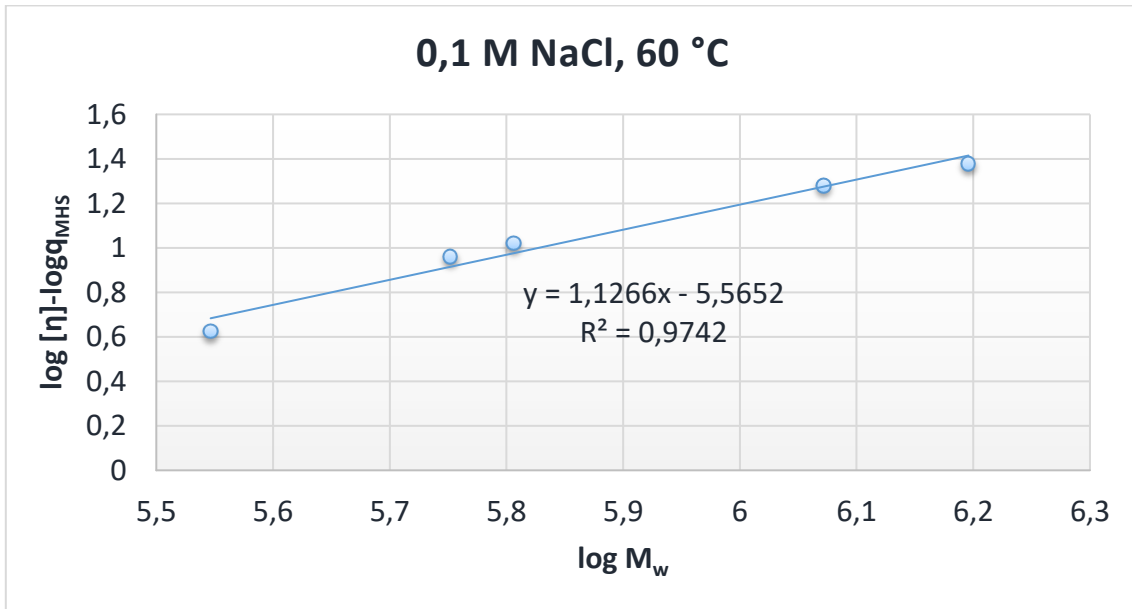
**Tablo 9.12.** Işınlamamış, katı halde 3,3 kGy/saat doz hızında ve sulu çözelti halinde farklı derişimlerde (%1, 2, ve 4) ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (Hareketli faz; 0,1M NaCl, 60°C)

|                                        | Kontrol | 3,3 kGy/h-2,5 kGy-<br>0,1M NaCl | 4%-2,5 kGy-<br>0,1M NaCl | 2%-2,5 kGy-<br>0,1M NaCl | 1%-2,5 kGy-<br>0,1M NaCl |
|----------------------------------------|---------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>M<sub>w</sub> (x10<sup>6</sup>)</b> | 1,57    | 1,18                            | 0,720                    | 0,565                    | 0,352                    |
| <b>M<sub>n</sub> (x10<sup>6</sup>)</b> | 1,39    | 0,983                           | 0,412                    | 0,310                    | 0,157                    |
| <b>M<sub>z</sub> (x10<sup>6</sup>)</b> | 1,97    | 1,32                            | 0,930                    | 0,786                    | 0,550                    |
| <b>[η]</b>                             | 20,3    | 18,9                            | 10,2                     | 8,9                      | 4,04                     |



**Şekil 9.39.** Katı halde 3,3 kGy/saat doz hızında ve sulu çözelti halinde farklı derişimlerde (%4-2-1) ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değerlerinin değışimi (Hareketli faz; 0,1M NaCl, 60°C).

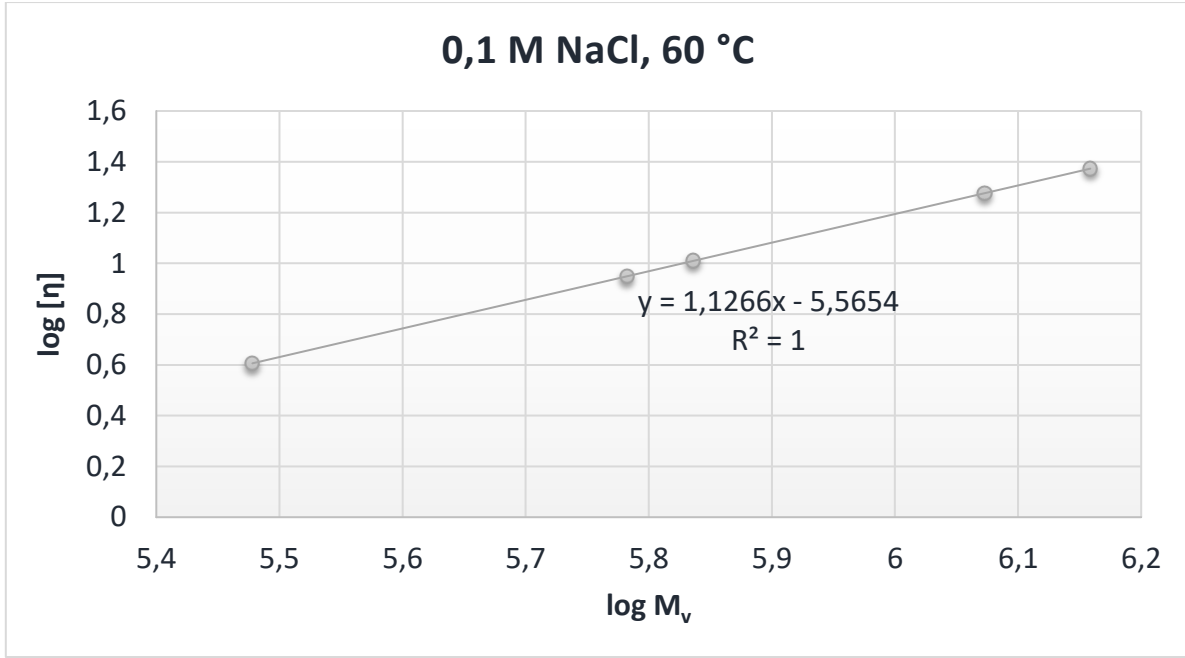
Ksantan sakızının 60°C'de, 0,1M NaCl çözeltisindeki KMHS sabitleri, BAK-ÇALIS sistemi kullanılarak elde edilen ortalama molekül ağırlığı değerleri ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$ ),  $[\eta]$  değerleri ve bir önceki bölümde ayrıntılarıyla bahsedilen yaklaşımlardan yararlanılarak hesaplanmıştır. Bu amaçla öncelikle 9.18-9.23 eşitlikleri kullanılarak çalışılan her farklı molekül ağırlıklı ksantan sakızı fraksiyonlarının  $q_{MHS}$  değerleri hesaplanmış ve Şekil 9.40'da görülen ( $\log [\eta]$ - $\log q_{MHS}$ ) -  $\log M_w$  grafikleri çizilerek iteratif prosedüre göre a ve K sabitleri hesaplanmıştır.



**Şekil 9.40.** Ksantan sakızının 60°C'de, 0,1M NaCl çözeltisindeki ( $\log [\eta]$ - $\log q_{MHS}$ ) değerlerinin  $\log M_w$  'nin fonksiyonu olarak değişimi.

Şekil 9.40'da görülen doğrunun eğimi ve kesim noktasına göre a ve K sabitlerinin değerleri sırasıyla 1,13 ve  $2,72 \times 10^{-6}$  dL/g olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerlere göre Mark-Houwink eşitliği kullanılarak  $M_v$  değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri ile Şekil 9.41'de görülen  $\log [\eta]$  -  $\log M_v$  grafiği oluşturularak Mark-Houwink eşitliğine göre a ve K sabitleri belirlenmiştir. İteratif prosedürle elde edilen ortalama  $q_{MHS}$  değerine (0,977) göre ksantanın 60°C'de, 0,1 M NaCl 'deki polidispersite düzeltme faktörü ile modifiye edilmiş Mark-Houwink eşitliği aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

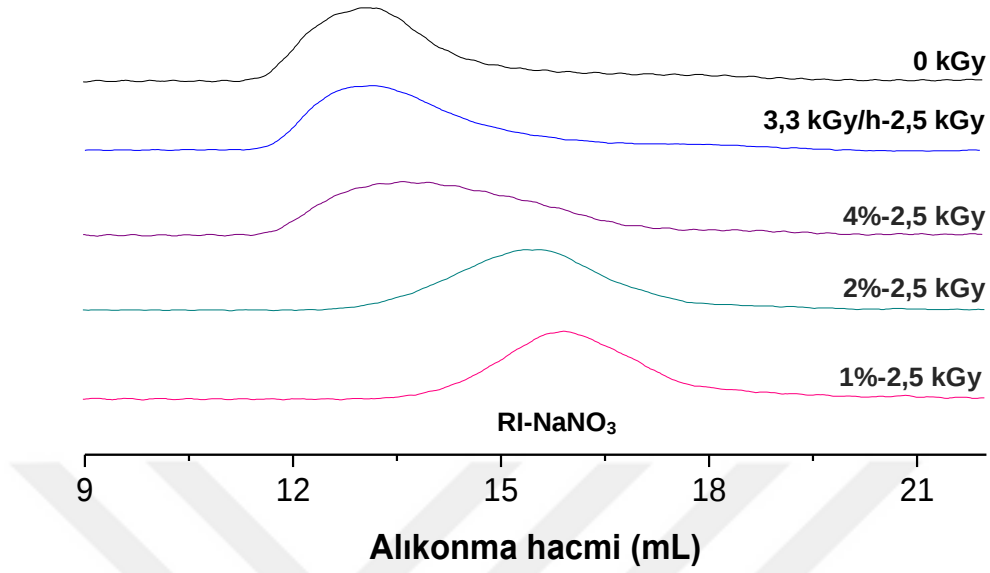
$$[\eta] = 2,72 \times 10^{-6} M_v^{1,13} = 2,72 \times 10^{-6} q_{MHS} M_w^{1,13} = 2,66 \times 10^{-6} M_w^{1,13}$$



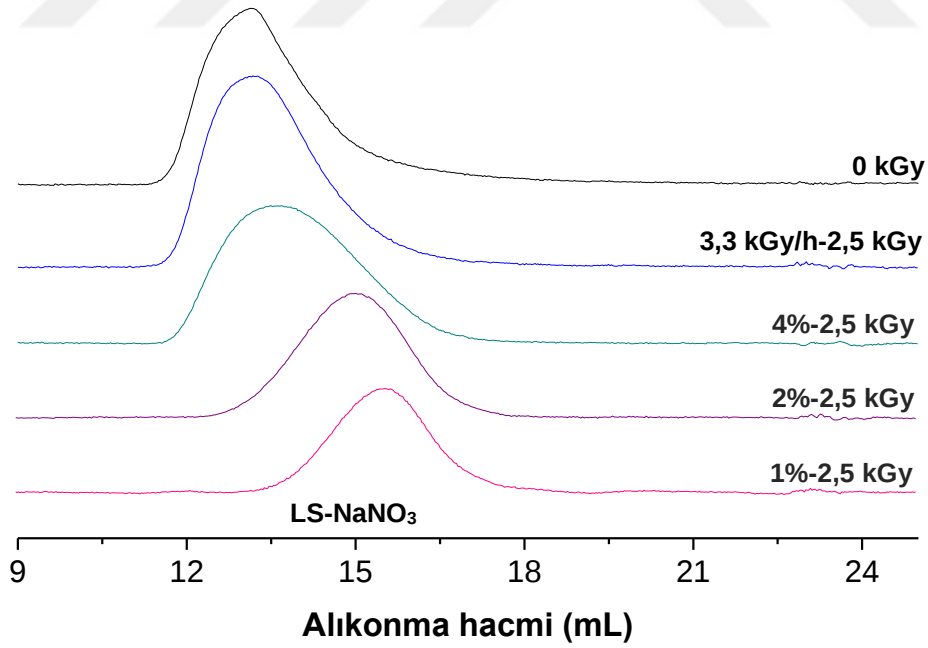
**Şekil 9.41.** Ksantan sakızının 60°C’de, 0,1M NaCl çözeltisindeki log [η] değerlerinin log M<sub>v</sub> ’nin fonksiyonu olarak değişimi.

#### 9.4.4.3. Ksantan sakızının NaNO<sub>3</sub> çözeltisindeki KMHS Sabitlerinin Belirlenmesi

Ksantan sakızının 0,1M NaNO<sub>3</sub>’daki [η]-M ilişkisinin belirlenmesi ve bu çözücü sistemindeki MHS sabitlerinin hesaplanabilmesi için yine öncelikle GPC-MALLS sistemi ile daha önce belirlenen koşullarda, katı ve çözelti halinde yapılan ışınlamalar sonucu elde edilen farklı molekül ağırlığına sahip ksantan fraksiyonlarının mutlak molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Bu amaçla, katı halde ve çözelti ortamında yapılan ışınlamalardan bazıları seçilerek BAK-ÇALIS analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen RI ve IS dedektörlerinin sinyalleri (kromatogramlar) sırasıyla Şekil 9.42 ve 9.43’de verilmiştir. Bir önceki bölümde belirlenen koşullarda, Ubbelohde Viskozimetresi kullanılarak, farklı molekül ağırlığına sahip ksantan çözeltilerinin akış süreleri belirlenmiş ve Huggins eşitliği kullanılarak (Eşitlik 9.13) limit viskozite sayıları ([η]) hesaplanmıştır. Yapılan bu analizler sonucu elde edilen M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub>, M<sub>z</sub> ve [η] değerleri Tablo 9.13’de ve farklı fraksiyonlara ait M<sub>w</sub> değerlerinin değişimi Şekil 9.44’de bar grafik halinde verilmiştir.



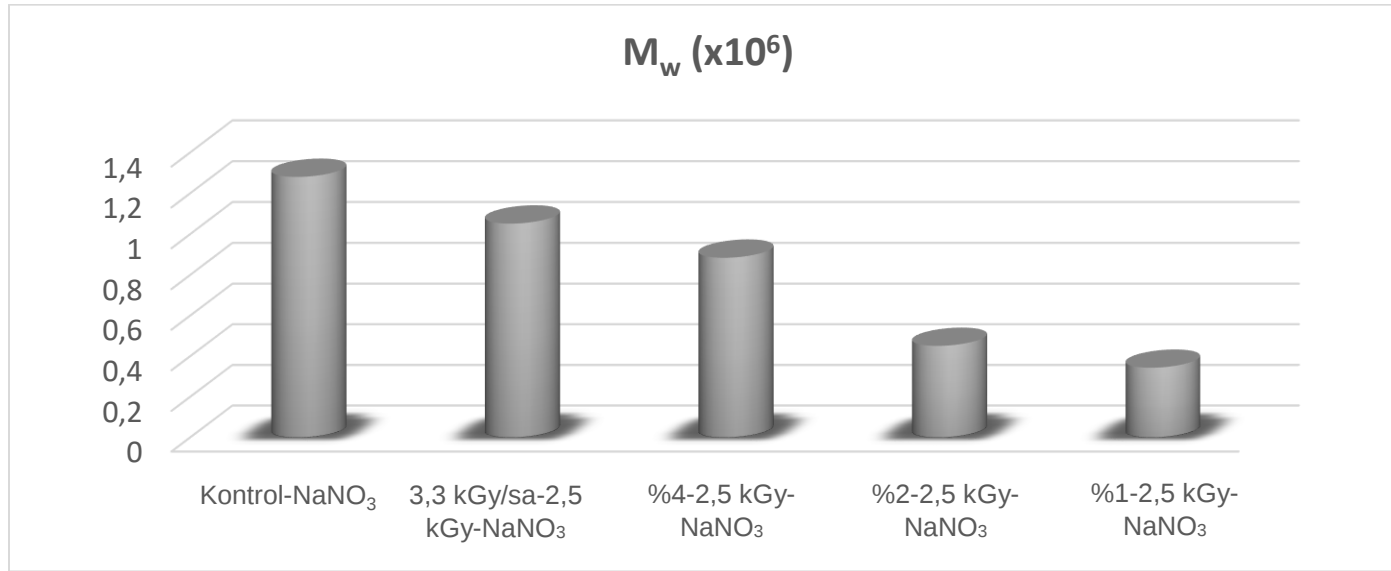
**Şekil 9.42.** Kontrol ve farklı koşullarda ışınlanmış ksantan örneklerinin 60°C'de RI dedektörü ile elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,1 M 0,1 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisi).



**Şekil 9.43.** Kontrol ve farklı koşullarda ışınlanmış ksantan örneklerinin 60°C'de IS dedektörü ile elde edilen kromatogramları (Hareketli faz: 0,1 M 0,1 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisi).

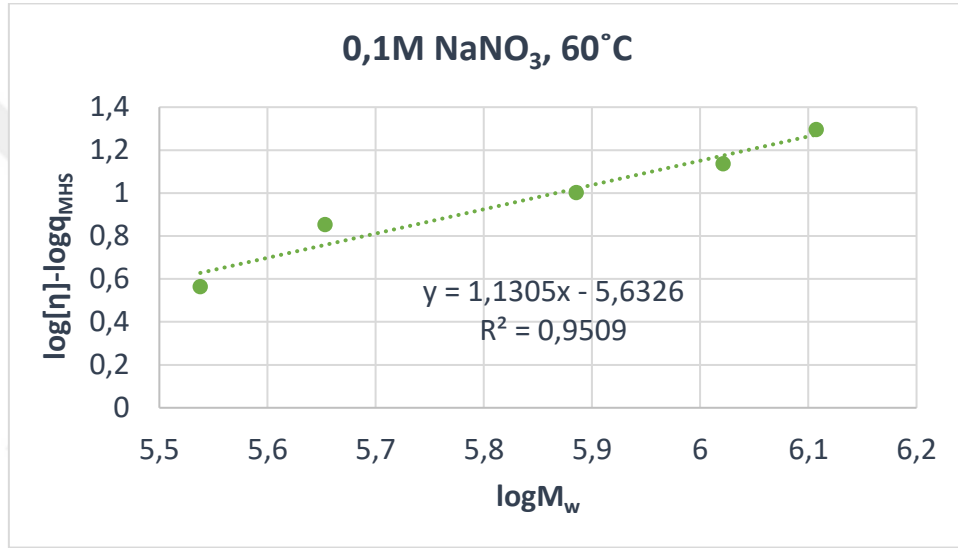
**Tablo 9.13.** Katı halde 3,3 kGy/saat doz hızında ve sulu çözelti halinde farklı derişimlerde (%1, 2 ve 4) ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen molekül ağırlığı değerleri. (Hareketli faz; 0,1M NaNO<sub>3</sub>, 60°C)

|                                        | Kontrol | 3,3 kGy/h-2,5 kGy-<br>0,1M NaNO <sub>3</sub> | 4%-2,5 kGy-<br>0,1M NaNO <sub>3</sub> | 2%-2,5 kGy-<br>0,1M NaNO <sub>3</sub> | 1%-2,5 kGy-<br>0,1M NaNO <sub>3</sub> |
|----------------------------------------|---------|----------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>M<sub>w</sub> (x10<sup>6</sup>)</b> | 1,28    | 1.13                                         | 0,768                                 | 0.452                                 | 0.344                                 |
| <b>M<sub>n</sub> (x10<sup>6</sup>)</b> | 1,12    | 0,934                                        | 0,483                                 | 0,246                                 | 0,151                                 |
| <b>M<sub>z</sub> (x10<sup>6</sup>)</b> | 1,47    | 1,44                                         | 1,01                                  | 0,750                                 | 0,680                                 |
| <b>[η]</b>                             | 19,5    | 13,3                                         | 9,82                                  | 6,81                                  | 3,45                                  |



**Şekil 9.44.** Katı halde 3,3 kGy/saat doz hızında ve sulu çözelti halinde farklı derişimlerde (%1, 2 ve 4 w/v) ışınlanan KS'nın BAK-ÇALIS ile elde edilen ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değerlerinin değışimi (Hareketli faz; 0,1M NaNO<sub>3</sub>, 60°C).

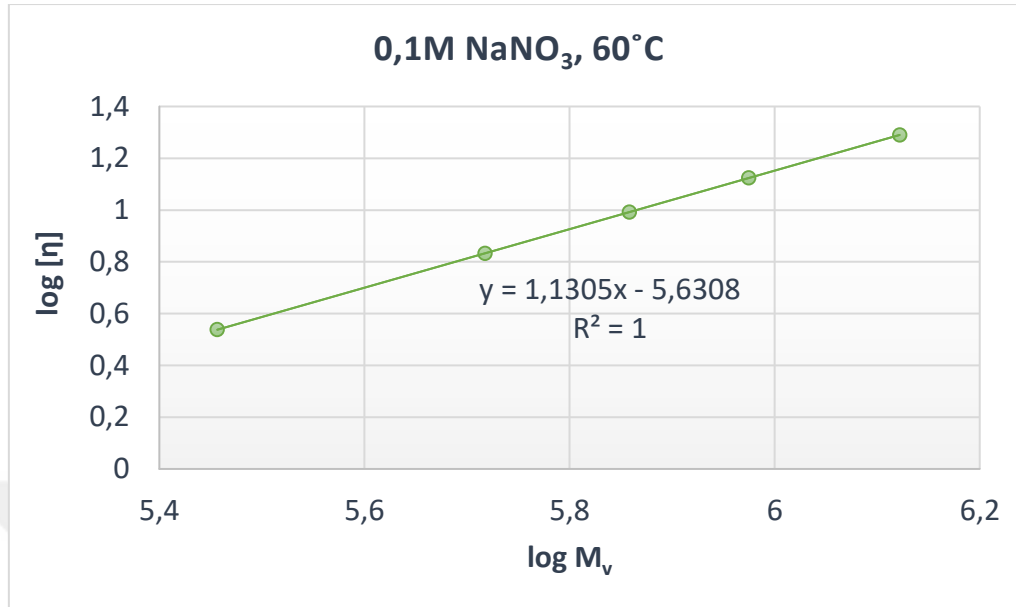
Ksantan sakızının 60°C'de, 0,1M NaNO<sub>3</sub> çözeltisindeki KMHS sabitleri, BAK-ÇALIS sistemi kullanılarak elde edilen ortalama molekül ağırlığı değerleri ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$ ),  $[\eta]$  değerleri ve bir önceki bölümde ayrıntılarıyla bahsedilen yaklaşımlardan yararlanılarak hesaplanmıştır. Bu amaçla öncelikle 9.18-9.23 eşitlikleri kullanılarak çalışılan her farklı molekül ağırlıklı ksantan sakızı fraksiyonlarının  $q_{MHS}$  değerleri hesaplanmış ve Şekil 9.45'de görülen ( $\log [\eta]$ - $\log q_{MHS}$ ) -  $\log M_w$  grafikleri çizilerek iteratif prosedüre göre a ve K sabitleri hesaplanmıştır.



**Şekil 9.45.** Ksantan sakızının 60°C'de, 0,1M NaNO<sub>3</sub> çözeltisindeki  $\log[\eta]$ - $\log q_{MHS}$  değerlerinin  $\log M_w$  'nın fonksiyonu olarak değişimi.

Şekil 9.45'de görülen doğrunun eğimi ve kesim noktasına göre a ve K sabitlerinin değerleri sırasıyla 1,13 ve  $2,34 \times 10^{-6}$  dL/g olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerlere göre MHS eşitliği kullanılarak  $M_v$  değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri ile Şekil 9.46'da verilen  $\log [\eta]$ - $\log M_v$  grafiği oluşturularak Mark-Houwink eşitliğine göre a ve K sabitleri viskozite ortalama molekül ağırlığının fonksiyonu olarak da hesaplanmıştır. İteratif yöntemle elde edilen ortalama  $q_{MHS}$  değerine (0,965) göre ksantanın 60°C'de, 0,1 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisindeki polidispersite düzeltme faktörü ile modifiye edilmiş Mark-Houwink eşitliği aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

$$[\eta] = 2,34 \times 10^{-6} M_v^{1,13} = 2,34 \times 10^{-6} q_{MHS} M_w^{1,13} = 2,26 \times 10^{-6} M_w^{1,13}$$



**Şekil 9.46.** Ksantan sakızının 60°C’de, 0,1M NaNO<sub>3</sub> çözeltisindeki log[η] değerlerinin log M<sub>v</sub> ’nin fonksiyonu olarak değişimi.

TÜBİTAK’ın 2214/A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında, Wrexham, İngiltere’de bulunan Glyndŵr Üniversitesi, Glyn O. Phillips Hidrokolloid Araştırma Merkezi’nde gerçekleştirilen ve yukarıda ayrıntılarıyla verilmiş olan bu 6 aylık araştırma çalışmaları sonucunda, iyonlaştırıcı radyasyonun ksantan üzerindeki temel etkileri BAK-ÇALIS sistemi ile elde edilen mutlak molekül ağırlığı analizleri ile belirlenmiş ve ksantan sakızının çeşitli çözücü sistemlerindeki KMHS parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, iyonlaştırıcı radyasyonun ksantan üzerindeki temel etkisinin zincir kesilmesi olduğunu göstermiştir. Radyasyonun bozucu etkisinin çeşitli derişimlerdeki çözelti ortamında yapılan ışınlamalarda suyun radyoliz ürünleri sonucu artan serbest radikal yoğunluğu nedeniyle daha fazla olduğu belirlenmiştir. Elde edilen mutlak molekül ağırlığı değerleri ve viskozite ölçümleri ile ksantan sakızının 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 M NaCl ve 0,1M NaNO<sub>3</sub> ’da 60°C’deki Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada parametreleri hesaplanmıştır. Bu çalışmayla hesaplanan ve ksantan için literatürde bulunan değerler toplu olarak Tablo 9.14’de verilmiştir.

**Tablo 9.14.** Ksantanın çeşitli çözücü sistemlerinde hesaplanan ve literatürde bulunan KMHS sabitleri.

| Çözücü Sistemi                         | Sıcaklık | Mark-Houwink Parametreleri              | Referans   |
|----------------------------------------|----------|-----------------------------------------|------------|
| 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 60°C     | a=0,904; K=6,31x10 <sup>-5</sup> (dL/g) | Bu çalışma |
| 0,1 M NaCl                             | 60°C     | a=1,13; K=2,72x10 <sup>-6</sup> (dL/g)  | Bu çalışma |
| 0,1M NaNO <sub>3</sub>                 | 60°C     | a=1,13; K=2,34x10 <sup>-6</sup> (dL/g)  | Bu çalışma |
| 0,1 M NaCl                             | 25°C     | a=1,14; K=1,70x10 <sup>-6</sup> (dL/g)  | [211]      |
| 0,01 M NaCl                            | 25°C     | a=1,27; K=2,79x10 <sup>-5</sup> (dL/g)  | [235]      |

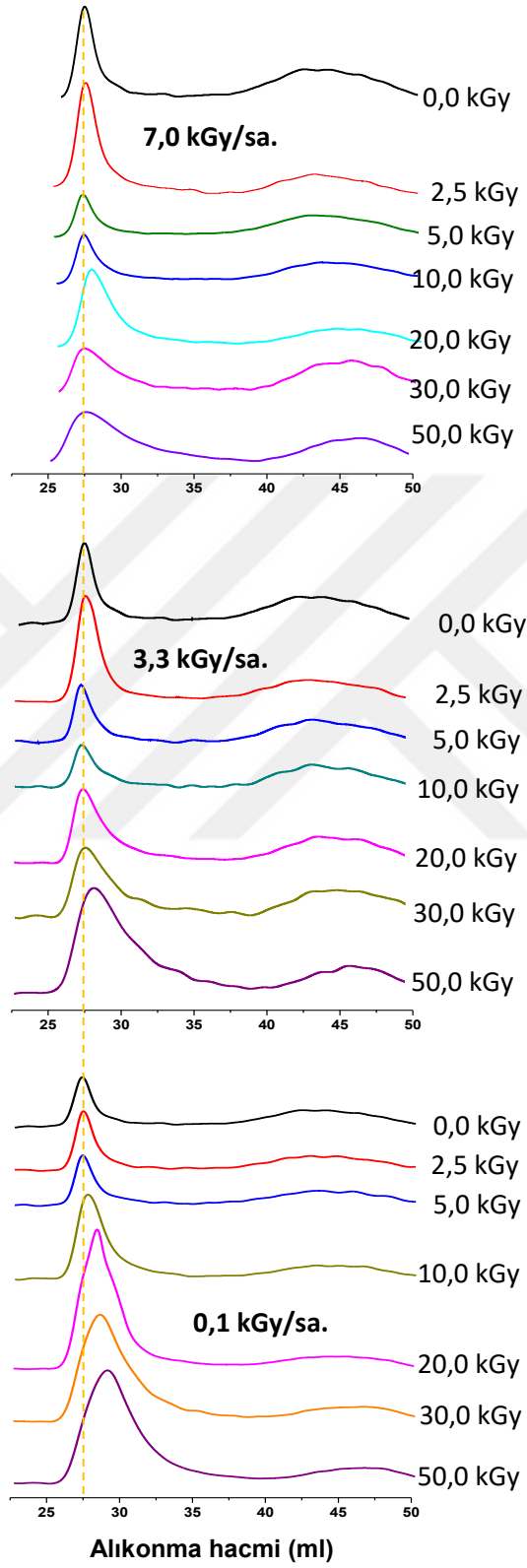
Daha önce ayrıntılı olarak bahsedildiği gibi, KMHS sabitleri polimer-çözücü sistemine ve sıcaklığa bağlıdır ve a parametresi polimer zincirlerinin çözücü içerisindeki 3 boyutlu yapısı ile ilgili bilgi vermektedir. Elde edilen sonuçlar ksantan zincirlerinin çalışılan her üç çözücü sistemi içerisinde de yarı-esnek çubuk şeklindeki konformasyona sahip olduğunu göstermiştir ( $a \geq 0,8$ ). Hesaplanan KMHS sabitleriyle ilgili dikkat çeken bir başka durum da, hem aynı iyonik şiddete sahip çözücü sistemleri için KMHS parametrelerinin yakın değerler alması, hem de aynı çözücü sistemi için çok farklı sıcaklıklarda dahi (0,1 M NaCl, 25 ve 60 °C) özellikle a parametresinde önemli bir değişim olmamasıdır. Bu durumun daha önce bahsedilen, ksantan sakızının pH, iyonik şiddet, sıcaklık, asit, baz, enzim, vb. faktörlere karşı oldukça kararlı olmasını sağlayan kimyasal yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Masuelli [236] yaptığı çalışmada ksantan, pektin, jelatin gibi yapıların 0,01 M NaCl çözeltisinde, 25-50 °C aralığında Mark-Houwink parametrelerinin değişimini incelemiş ve ksantanın KMHS parametrelerinin (özellikle a sabiti) diğer polimerlerden farklı olarak sıcaklık değişimine karşı neredeyse inert bir davranış sergilediğini rapor etmiştir. Elde edilen sonuçlar bu durumla tutarlılık içindedir.

## **9.5. Ksantan Sakızına İyonlaştırıcı Radyasyonun Etkisi ve Degradasyon Mekanizması**

Yukarıda ayrıntılarıyla açıklandığı gibi BAK-ÇALIS sistemiyle gerçekleştirilen molekül ağırlığı analizleri sonucunda iyonlaştırıcı radyasyonun ksantan üzerindeki temel etkilerinin zincir kesilmeleri olduğu belirlenmiştir. İyonlaştırıcı radyasyonun ksantan üzerindeki etkilerinin daha detaylı incelemek ve zincir kesilme veriminin hesaplamak amacıyla molekül ağırlığı analizlerine Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Polimer Kimyası Ana Bilim Dalı, Radyasyon ve Polimer Bilimi Laboratuvarlarında (LRPS) bulunan Waters-Breeze model Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) ve Ultrahidrojel 2000–1000–500–250 kolonlar kullanılarak devam edilmiştir. Özellikle katı halde ışınlanmış ksantan örneklerinin bu kolonlarla yapılan analizlerinde düşük ve yüksek molekül ağırlığı bölgesinde iki ayrı pik oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 9.47). Glyndŵr Üniversitesi, Glyn O. Phillips Hidrokolloid Araştırma Merkezi'nde bulunan sistemle bu ayrıntının gözlemlenememiş olması nedeniyle (Şekil 9.23-9.28) katı halde ve farklı derişimlerdeki çözelti halinde ışınlanmış ksantan örneklerinin molekül ağırlığı analizleri Ultrahidrojel 2000–1000–500–250 kolonlar ve hesaplanmış olan Mark-Houwink parametreleri kullanılarak yeniden yapılmış ve zincir kesilme mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bir sonraki bölümde bu kapsamda yapılan çalışmalar ayrıntılarıyla verilmiştir.

### **9.5.1. Katı Halde Işınlama İle Elde Edilen Ksantan Sakızı Fraksiyonlarının BAK Analizleri ve Molekül Ağırlıklarının Belirlenmesi**

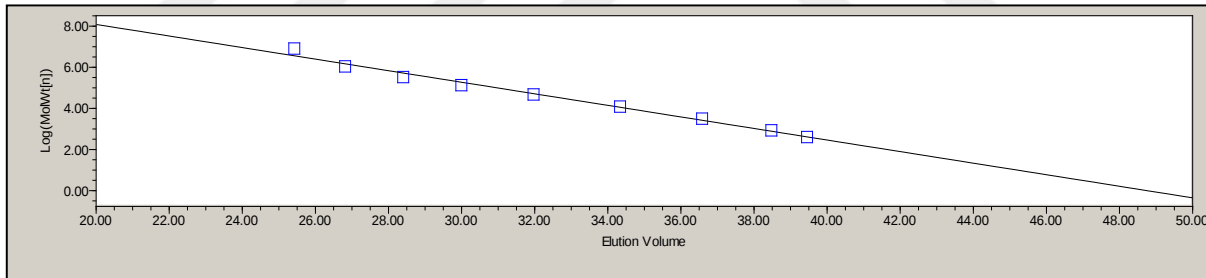
İyonlaştırıcı radyasyonun ksantan polimeri üzerindeki etkisini incelemek ve radyasyonla etkileşim sonucu zincir kesilme veya çapraz bağlanma reaksiyonlarından hangisinin baskın olarak gerçekleştiğini belirlemek amacıyla öncelikle katı halde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin BAK ile analizleri yapılmıştır. Işınlanmış örneklerin Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) kullanılarak molekül ağırlıkları tayin edilmiş ve tüm doz ve doz hızları için zincir kesilme/çapraz bağlanma verimleri hesaplanmıştır. Tablo 9.1'de verilen doz hızlarında ve dozlarda ışınlanan ksantan örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları Şekil 9.47'de verilmiştir.



**Şekil 9.47.** Işınlanmamış ve 0,1-3,3-7,0 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanmış ksantanın normalize edilmiş Büyüklükçe Ayırma Kromatogramları.

Şekil 9.47’de görüldüğü gibi, ksantan için düşük ve yüksek molekül ağırlığı bölgesinde iki ana pik elde edilmiştir. Absorblanan doz arttıkça düşük alıkonma bölgesinde gözlenen pikler daha yüksek alıkonma bölgesine kaymıştır. Bu da ışınlamayla birlikte molekül ağırlığında meydana gelen azalmayı göstermektedir. Yine Şekil 9.47’de görüldüğü gibi, yüksek alıkonma bölgesine doğru meydana gelen kayma doz hızı azaldıkça artmıştır. Düşük molekül ağırlığı bölgesine ait piklerin şiddetinde de hafif bir artış olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen piklerin değerlendirilmesi ve molekül ağırlığının hesaplanabilmesi için pullulan standartlar kullanılarak oluşturulan evrensel kalibrasyon eğrisi Şekil 9.8’de verilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi BAK analizlerinde hareketli faz olarak 0,1 M sodyum klorür çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen pikler, pullulan standartlar kullanılarak çizilen evrensel kalibrasyon eğrisi ve standartlar için;  $K = 2,31 \times 10^{-4}$  dL/g ve  $a = 0,65$  [210], ksantan için hesaplanan  $K = 2,72 \times 10^{-6}$  dL/g ve  $a = 1,13$  Mark-Houwink sabitleri kullanılarak sayıca ( $M_n$ ) ve ağırlıkça ( $M_w$ ) ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.

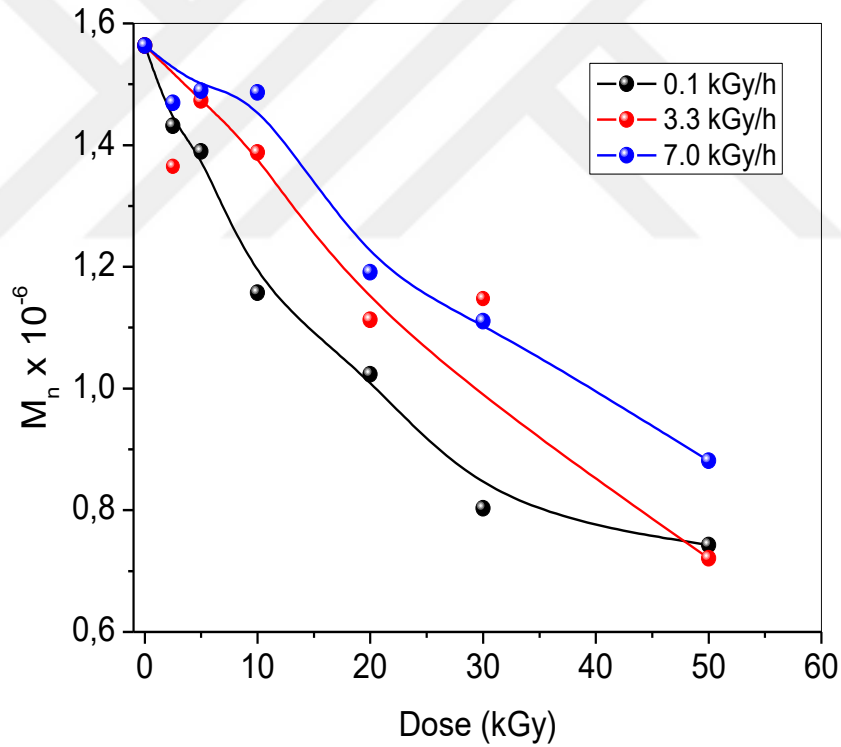


|           |                                                                           |       |           |                |           |     |           |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|----------------|-----------|-----|-----------|
| Technique | Universal                                                                 | V0    | 20.000000 | Vt             | 50.000000 | Fit | 1st Order |
| Equation  | $\text{Log}(\text{MoWt}[n]) = 1.37\text{e}+001 - 2.81\text{e}-001 V^{-1}$ |       |           |                |           |     |           |
| R^2       | 0.987387                                                                  | R     | 0.993673  | Standard Error |           |     |           |
| K         | 0,000231000                                                               | Alpha | 0,650000  |                |           |     |           |
| Codes     |                                                                           |       |           |                |           |     |           |

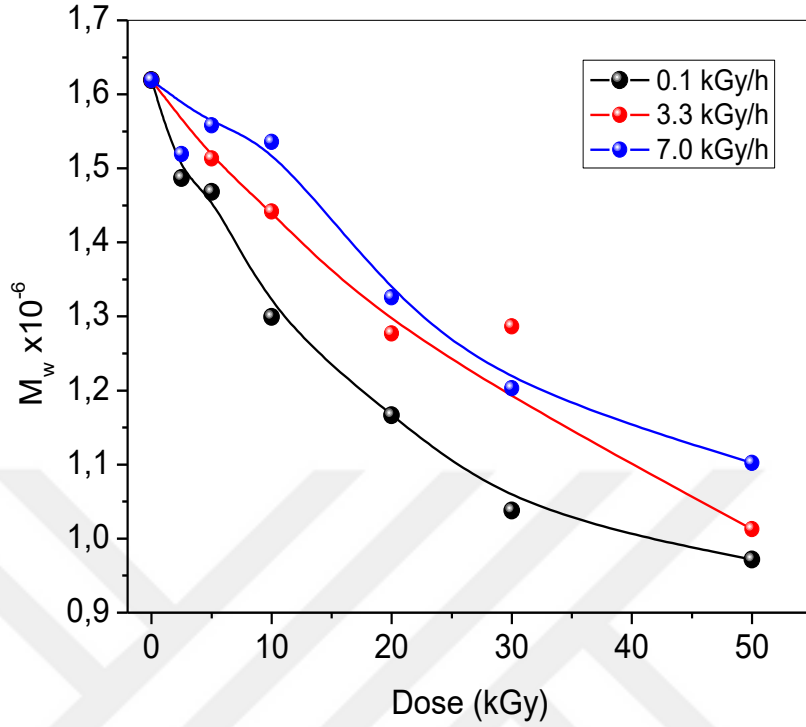
**Şekil 9.48.** Pullulan standartları kullanılarak çizilen evrensel kalibrasyon eğrisi.

Şekil 9.47’de verilen kromatogramlarda görüldüğü gibi, polimere ait düşük ve yüksek molekül ağırlığı bölgelerinde yer alan iki pik bulunmaktadır. Ksantanın molekül ağırlığını hesaplarken bu pikler ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Ksantanın düşük alıkonma bölgesinde elde edilen piklerine ait  $M_n$  ve  $M_w$  değerlerinin doz ile değişimleri sırasıyla

Şekil 9.49 ve 9.50’de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi ışınlama dozunun artmasıyla her iki ortalama molekül ağırlığında da 50 kGy’e kadar hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Molekül ağırlığındaki düşüşün, düşük doz hızında yapılan ışınlamalar için daha etkili olduğu görülmektedir. Düşük doz hızında molekül ağırlığındaki bu hızlı düşüşün sebebinin oksijenli ortamda daha uzun sürede ışınlanmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük doz hızında oksidatif bozunmaların daha fazla olması nedeniyle daha fazla zincir kesilmeleri meydana gelmiştir. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi kullanılarak yapılan molekül ağırlığı analizi sonuçları toplu olarak Tablo 9.15 ve 9.16’da verilmiştir.



**Şekil 9.49.** 0,1, 3,3, 7,0 kGy/sa. doz hızlarında ışınlanmış ksantanın doza karşı sayıca ortalama molekül ağırlığı grafiği.



**Şekil 9.50.** 0,1, 3,3, 7,0 kGy/saat doz hızlarında ışınlanmış ksantanın doza karşı ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı grafiği.

**Tablo 9.15.** 0,1 kGy/saat doz hızında ışınlanmış Ksantanın 1.ve 2. piklerine ait molekül ağırlığı değerleri.

| Doz Hızı<br>(kGy/saat) | Işınlama<br>Dozu<br>(kGy) | M <sub>w</sub><br>(g/mol)<br>(1.pik) | M <sub>n</sub><br>(g/mol)<br>(1. pik) | M <sub>w</sub><br>(g/mol)<br>(2. pik) | M <sub>n</sub><br>(g/mol)<br>(2. pik) |
|------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                        | Kontrol                   | 1661740                              | 1627715                               | 36290                                 | 27390                                 |
| 0,1                    | 2,5                       | 1486875                              | 1431655                               | 35755                                 | 25450                                 |
| 0,1                    | 5,0                       | 1468070                              | 1389255                               | 34340                                 | 24050                                 |
| 0,1                    | 10                        | 1299140                              | 1157195                               | 31420                                 | 21250                                 |
| 0,1                    | 20                        | 1166740                              | 1023215                               | 26390                                 | 19380                                 |
| 0,1                    | 30                        | 1037800                              | 803360                                | 21520                                 | 17080                                 |
| 0,1                    | 50                        | 971740                               | 742840                                | 20680                                 | 16290                                 |

**Tablo 9.16.** 7,0 kGy/saat doz hızında ışınlanmış Ksantanın 1.ve 2. piklerine ait moleköl ağırlığı değerleri.

| Doz Hızı   | Doz     | M <sub>w</sub><br>(g/mol)<br>(1.pik) | M <sub>n</sub><br>(g/mol)<br>(1. pik) | M <sub>w</sub><br>(g/mol)<br>(2. pik) | M <sub>n</sub><br>(g/mol)<br>(2.pik) |
|------------|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
|            | Kontrol | 1661740                              | 1627715                               | 36290                                 | 27390                                |
| 7 kGy/saat | 2,5 kGy | 1519290                              | 1469225                               | 35070                                 | 26950                                |
| 7 kGy/saat | 5,0 kGy | 1557990                              | 1489110                               | 38065                                 | 25370                                |
| 7 kGy/saat | 10 kGy  | 1535585                              | 1486720                               | 33275                                 | 24845                                |
| 7 kGy/saat | 20 kGy  | 1402955                              | 1310600                               | 27595                                 | 21230                                |
| 7 kGy/saat | 30 kGy  | 1325685                              | 1190950                               | 26370                                 | 21455                                |
| 7 kGy/saat | 50 kGy  | 1102295                              | 881455                                | 20030                                 | 16240                                |

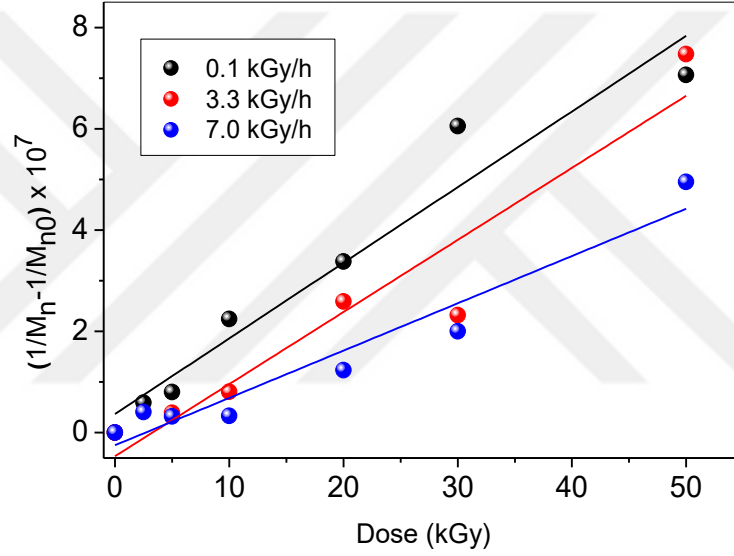
#### 9.5.1.1. Katı Halde Işınlanan Örneklerin Zincir Kesilme Verimi ve Bozunma Hız Sabitleri

Radyasyon sonucu meydana gelen olayların (zincir kesilmesi, çapraz bağlanmalar, vb.) verimi G-değeri olarak adlandırılan değerlerle ifade edilmektedir ve 100 eV'luk enerjinin absorplanması sonucu meydana gelen olayların sayısını ifade etmektedir. Ancak son yıllarda verim için genellikle absorblanan jul başına molar değişim kullanılmaktadır. Hesaplanan bu değer, radyasyonun kimyasal veriminin değerlendirilmesinde kullanılan başlıca parametrelerdendir.

İyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılma sonucu moleköl ağırlıklarında oluşan ani azalmalar, temel etkinin zincir kesilmesi olduğunu göstermekte ve bu durumda hesaplanan G-değeri zincir kesilme verimi (G(S)) (mol/J) olarak adlandırılmaktadır. Ksantan sakızının farklı doz hızlarındaki G(S) değerleri, aşağıda verilen ve katı halde yapılan ışınlamalar için önerilen 9.25 no'lu Alexander-Charlesby-Ross eşitliği [237] kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = G(S)D \quad (9.25)$$

Eşitlikte D, 'Gy' cinsinden absorblanan dozu,  $M_n$  ve  $M_{n0}$  sırasıyla ışınlama sonrasına ve öncesine ait sayıca ortalama molekül ağırlığını göstermektedir. Ksantana ait ana pikler değerlendirilerek ve elde edilen sayıca ortalama molekül ağırlıkları kullanılarak doza karşı  $1/M_n - 1/M_{n0}$  grafikleri çizilmiş (Şekil 9.51) ve doğruların eğimleri kullanılarak zincir kesilme verimleri hesaplanmıştır (Tablo 9.17).



**Şekil 9.51.** 0,1, 3,3, 7,0 kGy/saat doz hızlarında ışınlanmış Ksantanın doza karşı  $1/M_n - 1/M_{n0}$  grafiği.

İyonlaştırıcı radyasyonla meydana gelen zincir kesilme olaylarına doz hızının etkisinin daha detaylı incelenmesi amacıyla bozunma hız sabitleri de hesaplanmıştır. Bozunma hız sabitlerinin hesaplanması için Jellinek [238] tarafından önerilen ve Şen vd. tarafından geliştirilen [239] 9.28 no'lu eşitlik kullanılmıştır. Orijinal polimer molekülü başına oluşan ortalama bağ kırılmaları sayısı Eşitlik 9.26'da verilen N ile ifade edilmektedir;

$$N = \frac{M_{n0}}{M_{nD}} - 1 \quad (9.26)$$

Eşitlikte N, orijinal polimer molekülü başına oluşan ortalama bağ kırılmaları sayısını,  $Mn_0$  ve  $Mn_D$  ise, sırasıyla sıfır anındaki ve belli bir doza kadar (D) ışılandıktan sonraki  $Mn$  değerini belirtmektedir. N aynı zamanda kesilme derecesi olarak da adlandırılmaktadır. Zincir kesilmesinin zincir uzunluğundan ve zincirdeki bağlantı noktasının pozisyonundan bağımsız olduğu farz edilirse, N'nin ışınlama dozunun doğrusal bir fonksiyonu olması beklenir, yani zincir kesilmeleri 1. dereceden bir reaksiyondur. Bu durumda;

$$N = \frac{Mn_0}{Mn_D} - 1 = k \left[ \frac{Mn_0}{m_0} \right] D \quad (9.27)$$

Eşitlikte k hız sabitini ve  $m_0$  monomer biriminin molekül ağırlığını belirtmektedir. Eşitlik 9.3, nihai olarak aşağıda verilen Eşitlik 9.28 şeklinde yazılabilir;

$$\frac{1}{Mn_D} - \frac{1}{Mn_0} = \left( \frac{k}{m_0} \right) D \quad (9.28)$$

Katı halde ışınlanmış ksantan örneklerinin 9.1 eşitliği kullanılarak hesaplanan G(S) değerleri ve 9.4 eşitliği kullanılarak hesaplanan bozunma hız sabitleri (k) Tablo 9.17'de toplu halde verilmiştir.

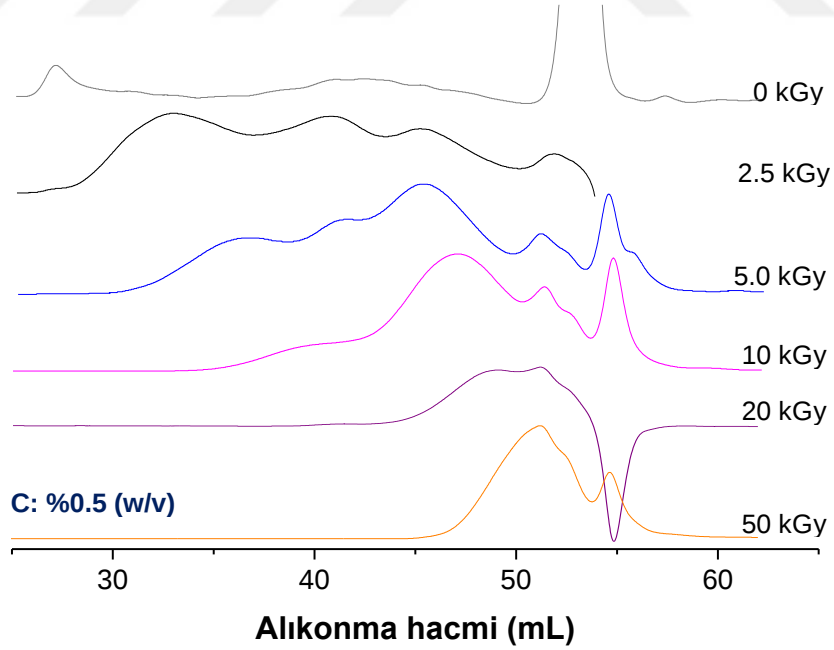
**Tablo 9.17.** 0,1, 3,3, 7,0 kGy/saat doz hızında ışınlanmış ksantan örneklerine ait zincir kesilme verimi (G(S)) ve bozunma hız sabiti (k) değerleri.

| Doz hızı<br>(kGy/h) | G(S)<br>( $\mu\text{mol/J}$ ) | k<br>( $\text{Gy}^{-1}$ )                   |
|---------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|
| 0,1                 | $0,0151 \pm 0,0015$           | $1,4 \times 10^{-8} \pm 1,4 \times 10^{-9}$ |
| 3,3                 | $0,0144 \pm 0,0020$           | $1,3 \times 10^{-8} \pm 2,0 \times 10^{-9}$ |
| 7,0                 | $0,0098 \pm 0,0010$           | $8,7 \times 10^{-9} \pm 1,0 \times 10^{-9}$ |

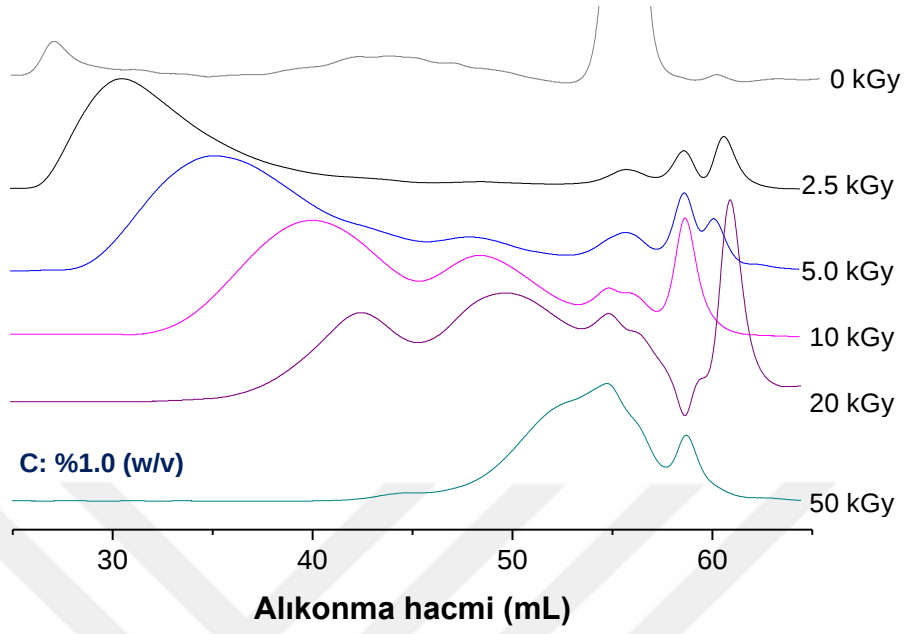
Tabloda 9.17’de görüldüğü gibi G(S) ve k değerlerinde doz hızı arttıkça hafif bir azalma olmuştur. Bu durumun düşük doz hızlarında, istenilen miktarda dozun absorplanabilmesi için geçen sürenin daha uzun olması nedeniyle oksidatif bozunmaların daha fazla gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 9.5.2. Çözelti Ortamında Yapılan Işınlamalarla Hazırlanan Ksantan Fraksiyonlarının BAK Analizleri

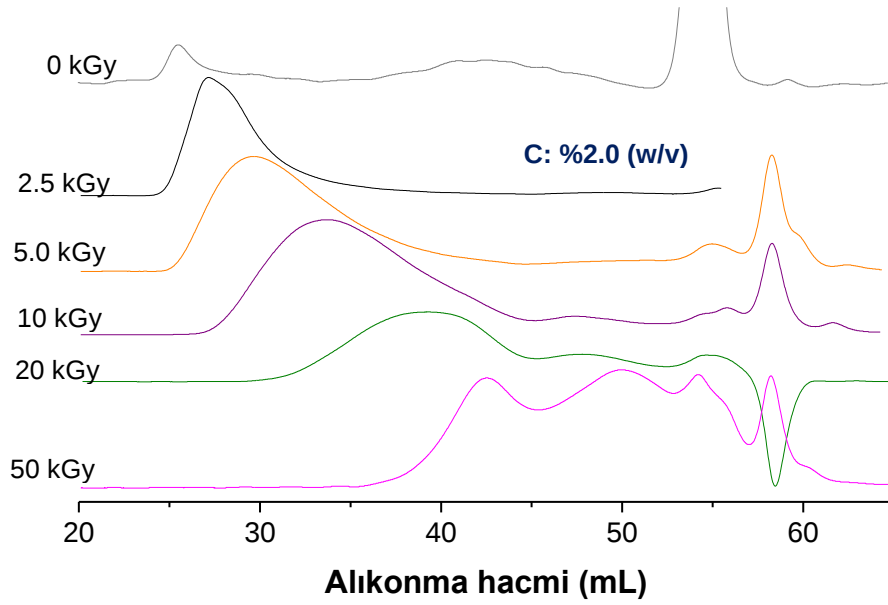
Ksantan sakızına radyasyonun etkilerinin daha detaylı incelenmesi amacıyla, ksantan sakızının Tablo 9.2’de verilen farklı derişimlerdeki sulu çözeltileri de farklı doz ve doz hızlarında ışınlanmıştır. Işınlamalar tamamlandıktan sonra ksantan sakızı örneklerinden çözücü olan su uzaklaştırılmış ve mobil faz olarak 0,1 M sodyum klorür çözeltisi kullanılarak BAK ile molekül ağırlığı tayinleri yapılmıştır. Farklı derişimlerde, doz ve doz hızlarında hazırlanan ksantan sakızı örneklerine ait kromatogramlar Şekil 9.52 - 9.59’da verilmiştir.



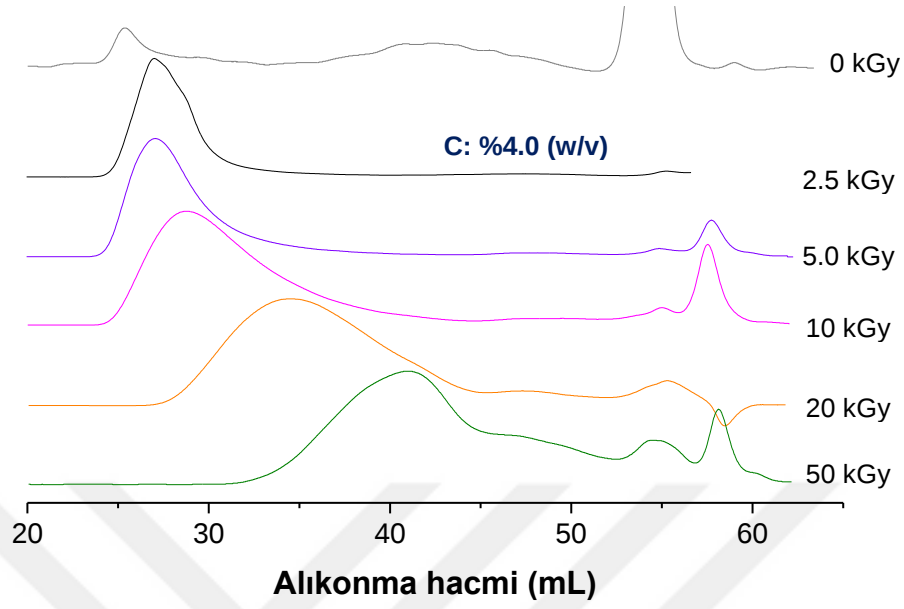
**Şekil 9.52.** 0,1 kGy/sa. doz hızında, % 0,5 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları.



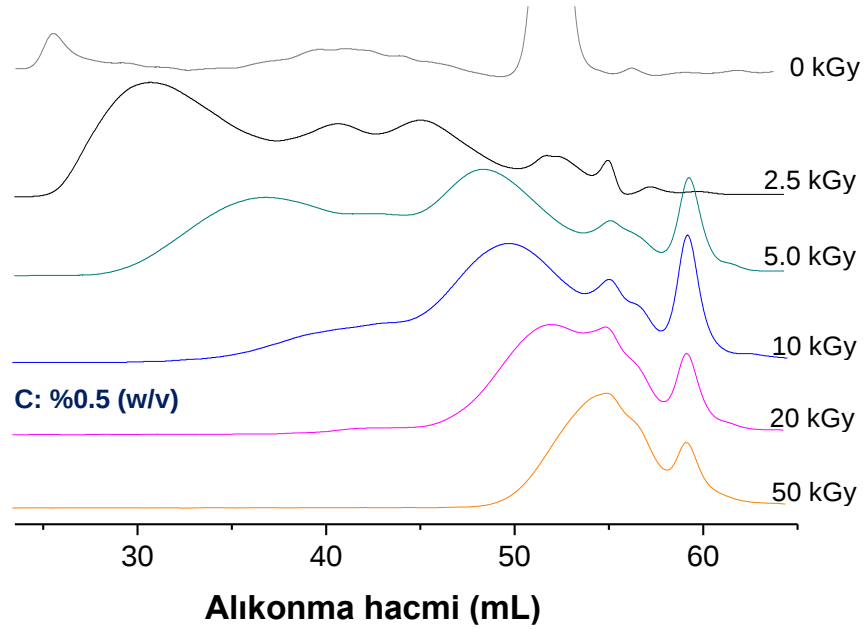
**Şekil 9.53.** 0,1 kGy/sa. doz hızında ve % 1,0 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları.



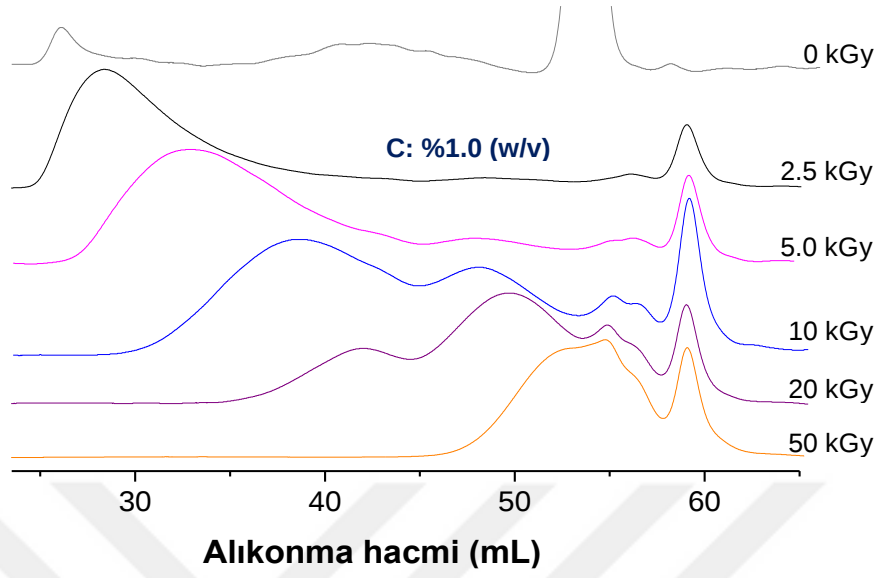
**Şekil 9.54.** 0,1 kGy/sa. doz hızında ve % 2,0 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları.



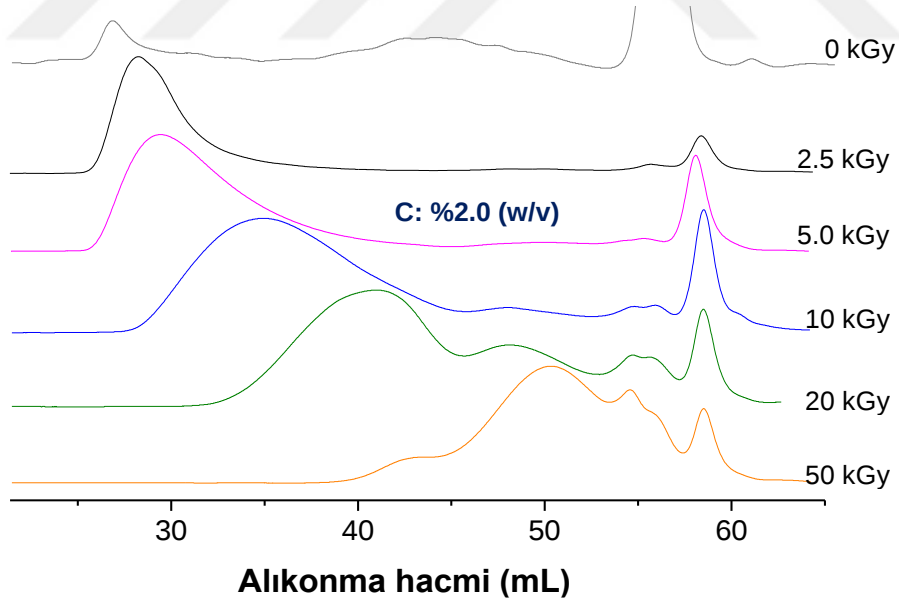
**Şekil 9.55.** 0,1 kGy/sa. doz hızında ve % 4,0 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları.



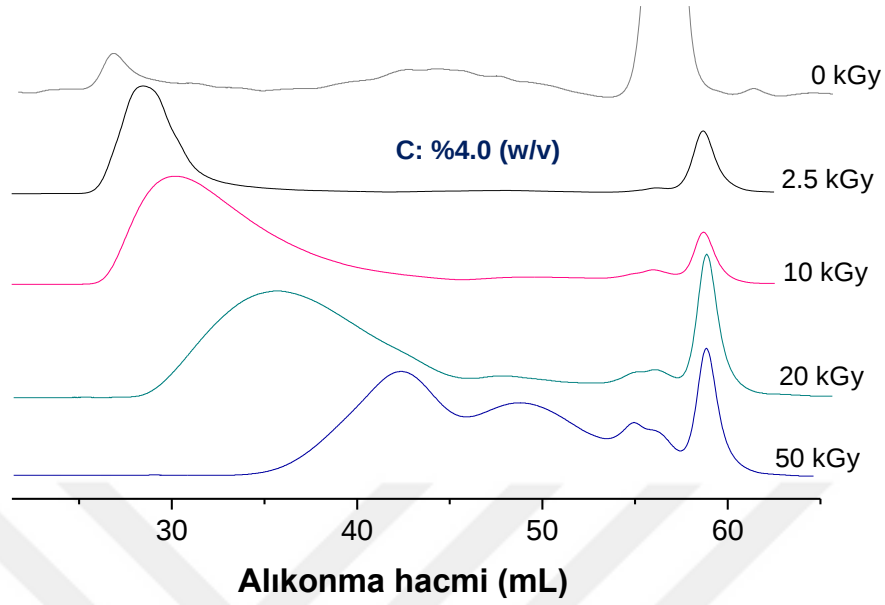
**Şekil 9.56.** 7,0 kGy/sa. doz hızında ve % 0,5 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları.



**Şekil 9.57.** 7,0 kGy/sa. doz hızında ve % 1,0 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları.



**Şekil 9.58.** 7,0 kGy/sa. doz hızında ve % 2,0 çözelti derişiminde ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları.

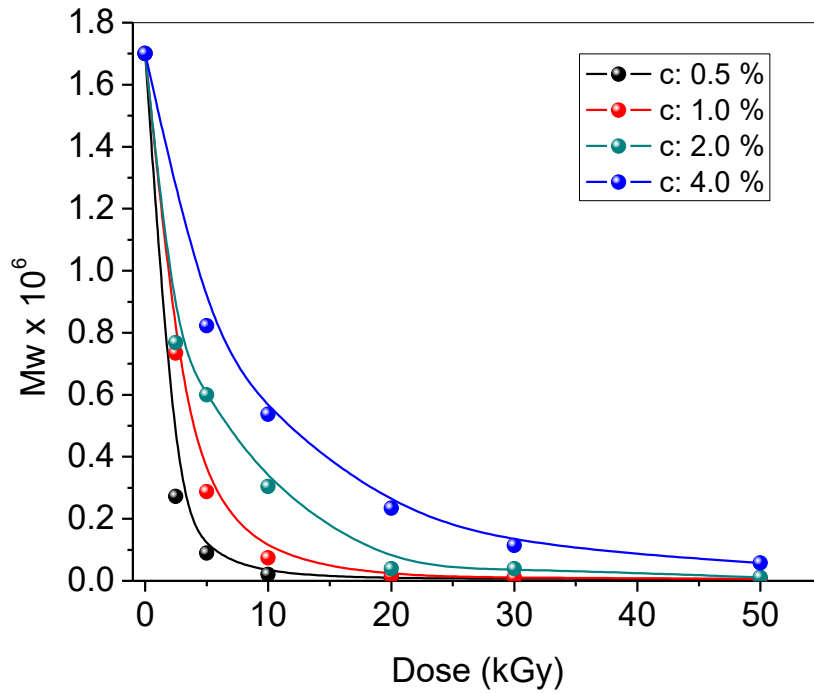


**Şekil 9.59.** 7,0 kGy/sa. doz hızında ve % 4,0 çözelti derişiminde çözelti ortamında ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin normalize edilmiş BAK kromatogramları.

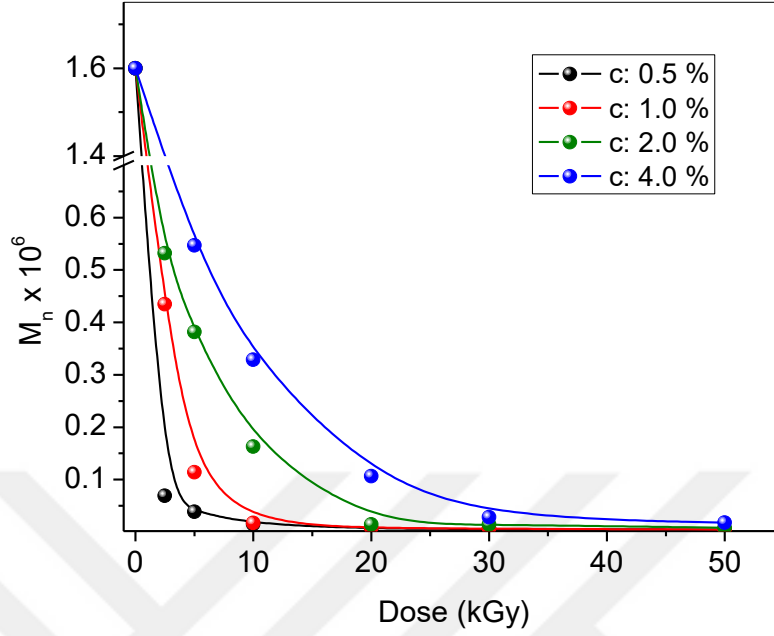
Elde edilen pikler, pullulan standartlar kullanılarak çizilen evrensel kalibrasyon eğrisi ve gerekli Mark-Houwink sabitleri (standartlar için;  $K=2,31 \times 10^{-4}$  dL/g ve  $a=0,65$ ), (ksantan için hesaplamalar sonucu elde edilen;  $K=2,72 \times 10^{-6}$  dL/g ve  $a=1,13$ ) kullanılarak ksantan örneklerinin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Çözelti ortamında, 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış KS'na ait Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi analizleriyle hesaplanan molekül ağırlığı sonuçları toplu olarak Tablo 9.18'de, doz ile  $M_w$  ve  $M_n$  değişimleri ise sırasıyla Şekil 9.60 ve Şekil 9.61'de verilmiştir. Tüm doz hızlarında benzer sonuçlar elde edilmiştir.

**Tablo 9.18.** Çözelti ortamında 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış KS'na ait molekül ağırlığı değerleri.

| KS        | % 0,5          | % 0,5          | % 1,0          | % 1,0          | % 2,0          | % 2,0          | % 4,0          | % 4,0          |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Doz (kGy) | M <sub>n</sub> | M <sub>w</sub> | M <sub>n</sub> | M <sub>w</sub> | M <sub>n</sub> | M <sub>w</sub> | M <sub>n</sub> | M <sub>w</sub> |
| 0         | 1627715        | 1661740        | 1627715        | 1661740        | 1627715        | 1661740        | 1627715        | 1661740        |
| 2,5       | 69260          | 271850         | 434610         | 734410         | 532140         | 768350         | 268560         | 571910         |
| 5,0       | 38650          | 89230          | 113770         | 288000         | 381935         | 600000         | 546790         | 822060         |
| 10,0      | 15110          | 20765          | 17220          | 73880          | 162810         | 303785         | 328675         | 537300         |
| 20,0      | 6555           | 8340           | 7770           | 15040          | 14450          | 38850          | 106725         | 233765         |
| 30,0      | 5815           | 6950           | 6450           | 10370          | 14370          | 38920          | 28430          | 113990         |
| 50,0      | 4830           | 5340           | 4850           | 6520           | 8040           | 11130          | 17770          | 57050          |



**Şekil 9.60.** %(0,5, 1,0, 2,0 ve 4,0)'lük sulu çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış ve ışınlanmamış ksantan sakızı örneklerine ait doza karşı M<sub>w</sub> grafiği.



**Şekil 9.61.** %0,5-4 derişimli sulu çözelti halinde 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış ve ışınlanmamış ksantan sakızı örneklerine ait doza karşı  $M_n$  grafiğı.

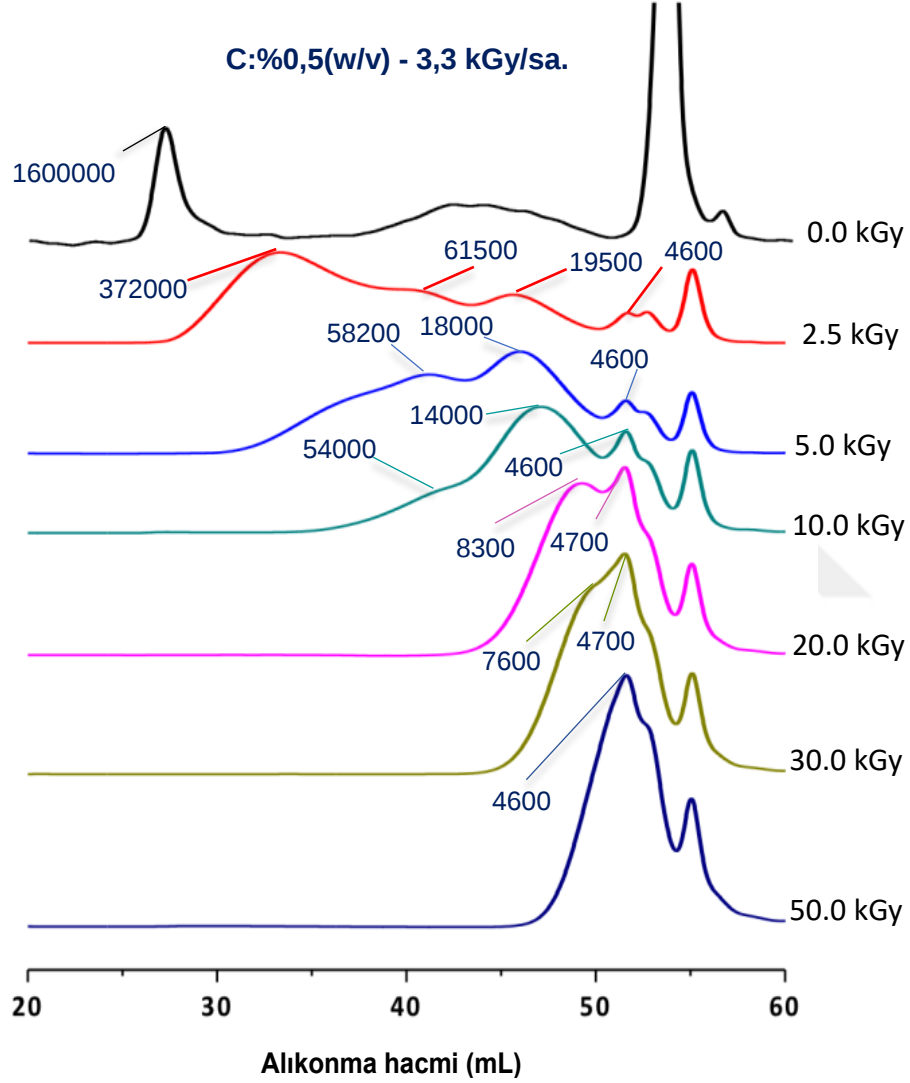
Her bir derişim için hesaplanan  $M_w$  ve  $M_n$  değerlerinin absorblanan dozla değışimi incelendiğinde, yüksek derişimlerde (%2-4) molekül ağırlıklarının 20-30 kGy'e kadar hızla azaldığı, daha sonra molekül ağırlığındaki düşüşlerin daha yavaş gerçekleştiğı görölmektedir. Daha düşük derişimlerde (%0,5-1) bu durum 5-10 kGy 'den itibaren gözlenmektedir. Tablo 9.18 ve Şekil 9.60-9.61'de göröldüğü gibi, ışınlanan çözeltinin derişiminin azalmasıyla zincir kesilmelerinin daha etkili olduğı ve çok daha düşük molekül ağırlıklı KS fraksiyonlarının elde edildiğı görölmektedir. Bilindiğı gibi, sulu çözelti ortamında ışınlanan polisakkaritlerde meydana gelen bozunma reaksiyonları, ağırlıklı olarak ışınlama süresince oluşan suyun radyoliz ürünlerine ve serbest radikallerin derişimine bağılıdır. Daha seyreltik çözeltilerde ışınlama sonucu oluşan suyun radyoliz ürünlerinin derişiminin daha fazla olmasının yanı sıra, suyun plastikleştirici etkisinden dolayı artan zincir hareketliliğı, oluşan serbest radikallerin daha fazla zincir kesilmelerine yol açmasıyla molekül ağırlıklarının ciddi şekilde düşmesine neden olmuştur. Tüm doz hızları için benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Elde edilen kromatogramlar incelendiğinde (Şekil 9.52-9.59) gözlemlenen bir başka dikkat çekici durum, ışınlanan ksantan çözeltisinin derişimine bağılı olarak, belirli dozlardan sonra kromatogramların genişlemesi ve iki-üç pikli, iç içe geçmiş

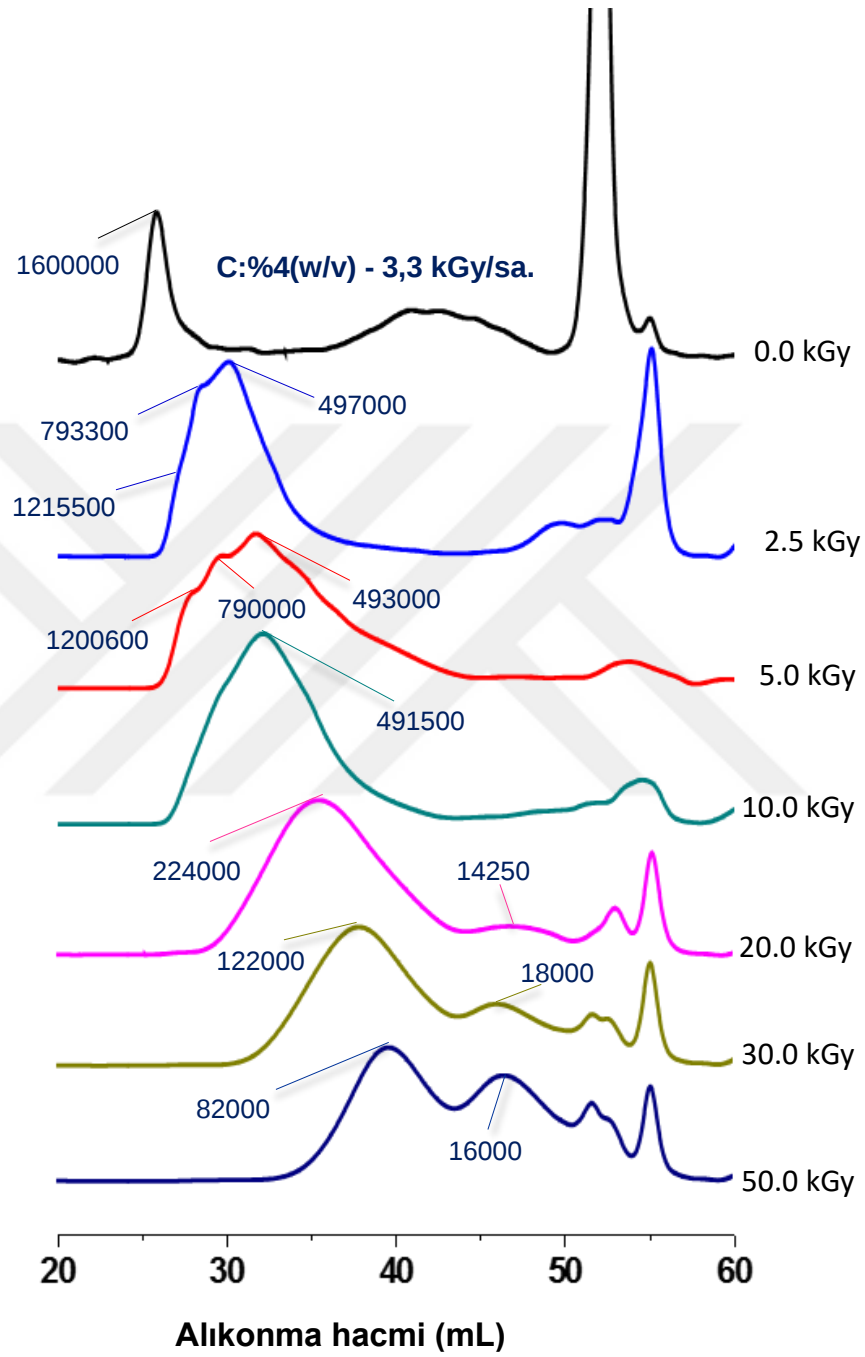
kromatogramların oluşumudur. Bu farklı alıkonma hacimlerinde oraya çıkan pikler, ışınlama boyunca (nispeten) yüksek, orta ve düşük molekül ağırlıklı zincirlerin oluştuğunu göstermekte ve bu durumun derişime oldukça bağılı olarak gerçekleştiğı görülmektedir. Örneğin; %0,5 (w/v) derişimindeki ksantan çözeltisiyle yapılan ışınlamalarda üç pikli kromatogram (yani çok düşük molekül ağırlıklı yapıların da oluşumu) 2,5 kGy'lik dozda yapılan ışınlamalardan itibaren elde edilirken (Şekil 9.52 ve 9.56) %1'lik örneklerde bu durum 5 kGy dozda (Şekil 9.53 ve 9.57), %2'lik örneklerde 10 (Şekil 9.54 ve 9.58) ve %4'lük örneklerde 20 kGy 'den itibaren gözlenmiştir (Şekil 9.55 ve 9.59). Daha sonra, oluşan bu üç pikli kromatogramların, ışınlama dozu arttıkça birbirine yaklaştığı ve özellikle çok düşük derişimlerde yapılan ışınlamalarda (%0,5) 50 kGy'lik doza ulaşıldığında tek bir pik haline geldiğı gözlenmiştir. Bu yeni ortaya çıkan durumun daha ayrıntılı değerlendirilebilmesi amacıyla, oluşan bu ikili-üçlü piklerin gelişigüzel olup olmadığı incelenmiştir. Bunun için, örnek olarak ortalama bir doz hızı olan 3,3 kGy/saat doz hızında, %0,5 ve %4 derişimlerde ışınlanan (en düşük ve en yüksek derişim) örneklerin kromatogramları ve tepe noktalarına karşılık gelen molekül ağırlıkları ( $M_p$ ) aşağıda verilmiştir (Şekil 9.62-9.63).

Şekil 9.62 ve 9.63'de görüldüğü gibi, çok düşük derişimde (%0,5) yapılan ışınlamalarda, 2,5-5 kGy gibi düşük dozlarda dahi molekül ağırlıkları ilk molekül ağırlığının  $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{6}$ 'ine inerken, yüksek derişimlerde (%4) molekül ağırlığındaki azalışların çok daha yavaş gerçekleştiğı ve her absorblanan dozda, yani dozun iki katına çıkmasıyla, her seferinde molekül ağırlığının yaklaşık olarak yarı yarıya azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar, düşük derişimlerde hem suyun radyoliz ürünleri, hem polisakkarit zincirleri üzerinde oluşan yoğun radikalik türlerin ortamda bulunan nispeten az sayıdaki polimer zincirlerinin absorblanan ilk dozlarda dahi (2,5-5-10) önemli ölçüde bozunmaya uğramasına sebep olduğunu göstermiştir. Bunun sonucunda, düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri çok düşük derişimde yapılan ışınlamalarda 2,5 kGy'lik dozda bile elde edilirken yüksek derişimde yapılan ışınlamalarda bu yapıların 30 kGy'lik ışınlama sonucu oluşmaya başladığı görülmüştür. Elde edilen en düşük molekül ağırlığına sahip türler ( $M_p \approx 4700$  g/mol) %4 derişimde yapılan ışınlamalar sonucu 30 kGy civarı elde edilirken %0,5 derişimde 2,5 kGy 'de dahi oluşmuşlardır. Kromatogramlardan elde edilen bir diğere önemli gözlem ise ışınlama

dozunun artmasıyla molekül ağırlığının yarı yarıya veya katları şeklinde azalmasıdır Bu sonuç ksantan sakızı için zincir kesilmelerinin gelişigüzel olmadığını zincir kesilmesinin zincirin ortasından gerçekleştiğini göstermektedir.



**Şekil 9.62.** %0,5 (w/v) derişimindeki ksantan örneklerinin 3,3 kGy/saat doz hızında 2,5-5-10-20-30-50 kGy dozlarda ışınlanması sonucu elde edilen kromatogramlar ve kromatogramların  $M_p$  (g/mol) değerleri.



**Şekil 9.63.** %4 (w/v) derişimindeki ksantan örneklerinin 3,3 kGy/saat doz hızında 2,5-5-10-20-30-50 kGy dozlarda ışınlınması sonucu elde edilen kromatogramlar ve kromatogramların  $M_p$  (g/mol) değeri.

### 9.5.2.1. Sulu Çözelti Halinde Işınlanan Örneklerin Zincir Kesilme Verimi Ve Bozunma Hız Sabitleri

Farklı derişimlerdeki sulu çözeltiler halinde ışınlanan ksantan sakızı örneklerine radyasyonun etkisini daha detaylı olarak incelemek ve çözelti derişiminin ve doz hızının etkilerini kantitatif olarak değerlendirebilmek amacıyla örneklerin zincir kesilme verimi ve bozunma hız sabitleri hesaplanmıştır.

Bilindiğı gibi, çözelti ortamında ışınlanan polimerlere radyasyonun etkisi, molekül ağırlığı artışına sebep olan çapraz bağlanmalar ve/veya molekül ağırlığı azalışına sebep olan zincir kesilmeler şeklinde gerçekleşmektedir. Bu iki durum için radyasyonun kimyasal veriminin hesaplanması amacıyla aşağıda verilen 9.29 ve 9.30 eşitlikleri tanımlanmıştır [240]:

$$G(S) - G(X) = \frac{c}{Dd} \left( \frac{1}{M_{nD}} - \frac{1}{M_{n0}} \right) \quad (9.29)$$

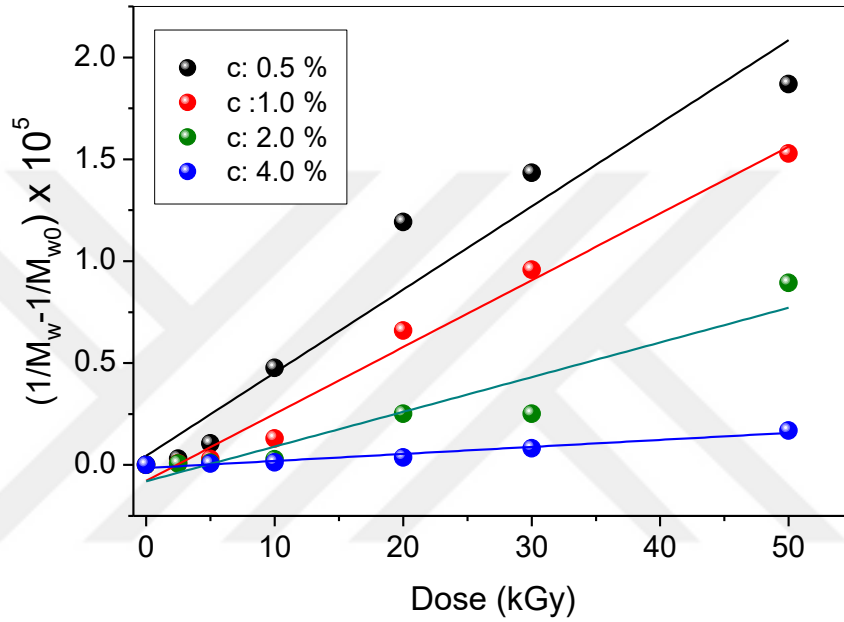
$$G(S) - 4G(X) = \frac{2c}{Dd} \left( \frac{1}{M_{wD}} - \frac{1}{M_{w0}} \right) \quad (9.30)$$

Eşitliklerde c, polimerin çözeltideki derişimini ( $\text{g/dm}^3$ ); D absorblanan dozu (Gy); d çözelti yoğunluğunu ( $\text{kg/dm}^3$ );  $M_{n0}$  ve  $M_{nD}$  sırasıyla ışınlanmadan önceki ve sonraki sayıca ortalama molekül ağırlığını,  $M_{w0}$  ve  $M_{wD}$  ise ışınlanmadan önceki ve sonraki ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını belirtmektedir. Sulu çözelti ortamında gerçekleştirilen ışınlamalar sonucu oluşan temel etkinin zincir kesilmesi olması durumunda eşitlik 9.29 veya 9.30'dan herhangi biri tek başına kullanılabilir [241]. Bu durumda eşitlikler, aşağıda verilen Eşitlik 9.31 ve 9.32 olarak düzenlenebilir ve bunlar kullanılarak zincir kesilme verimi ( $G(S)$ , mol/J) hesaplanabilir:

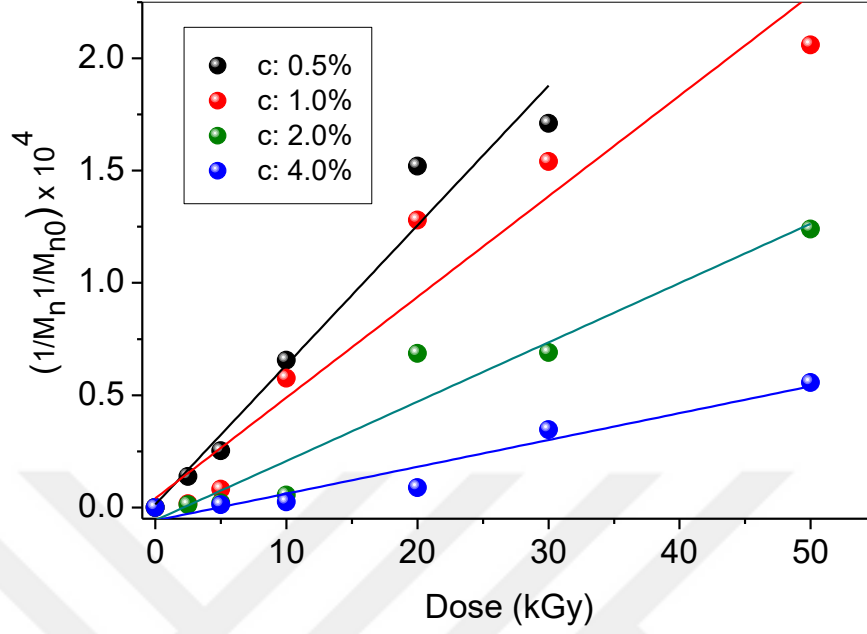
$$G(S) = \frac{c}{Dd} \left( \frac{1}{M_{nD}} - \frac{1}{M_{n0}} \right) \quad (9.31)$$

$$G(S) = \frac{2c}{Dd} \left( \frac{1}{M_{wD}} - \frac{1}{M_{w0}} \right) \quad (9.32)$$

Eşitlik 9.31 ve 9.32'den yararlanılarak, doza karşı çizilen  $1/M_w - 1/M_{w0}$  ve  $1/M_n - 1/M_{n0}$  grafiklerinin eğimlerinden zincir kesilme verimleri hesaplanmıştır. 3.3 kGy/saat doz hızı için elde edilen grafikler Şekil 9.64 ve 9.65'de verilmiştir. Tüm doz hızları için benzer sonuçlar gözlenmiştir.



**Şekil 9.64.** % (0,5, 1,0, 2,0 ve 4,0)'lük sulu çözelti halinde ve 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış ksantana ait doza karşı  $1/M_w - 1/M_{w0}$  grafiği.

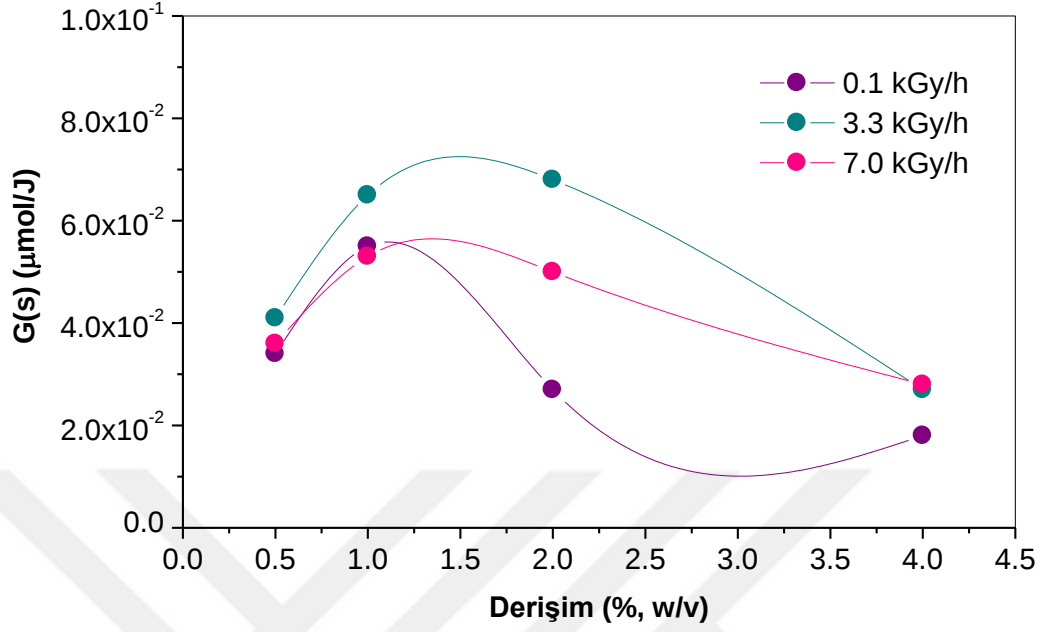


**Şekil 9.65.** %(0,5, 1,0, 2,0 ve 4,0)'lük sulu çözelti halinde ve 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanmış ksantana ait doza karşı  $1/M_n - 1/M_{n0}$  grafiği.

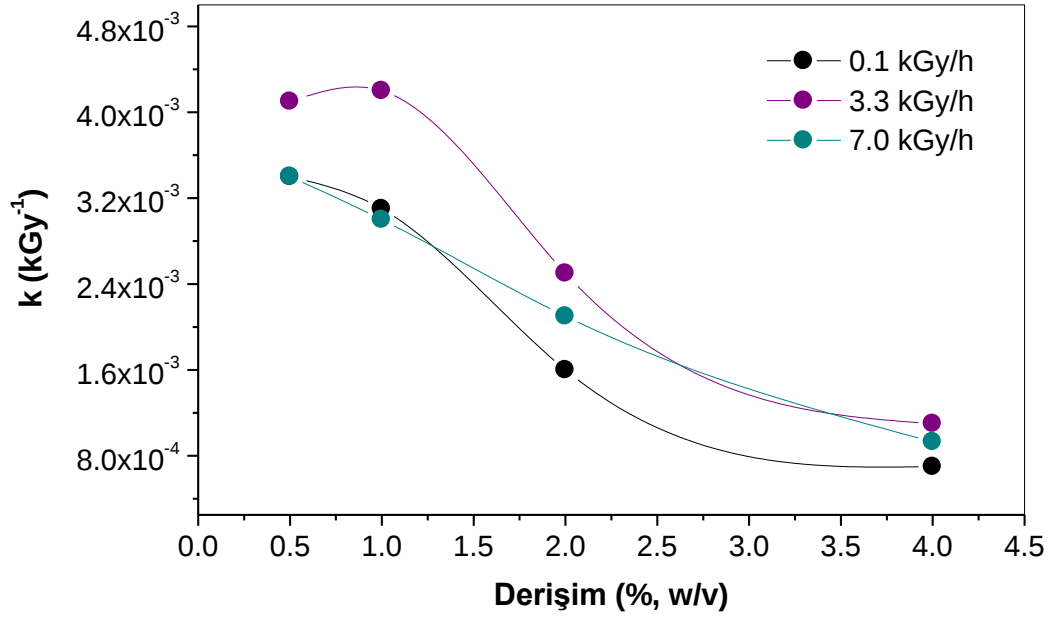
Bozunma hız sabitlerinin hesaplanması için de daha önce detaylı olarak açıklanan 9.28 eşitliği kullanılmıştır. Hesaplanan zincir kesilme verimi  $G(S)$  ve bozunma hız sabiti ( $k$ ) değerleri toplu olarak Tablo 9.19'da,  $G(S)$  ve  $k$  değerlerinin ışınlanan çözeltinin derişimiyle değişimi Şekil 9.66 ve 9.67'de gösterilmiştir.

**Tablo 9.19.** Sulu çözelti halinde değişen derişimlerde ışınlanmış ksantan sakızı polimerine ait zincir kesilme verimi ( $G(S)$ ) ve bozunma hız sabiti ( $k$ ) değerleri.

| Derişim (%) | $G(S)$ , ( $\mu\text{mol/J}$ )                | $k$ ( $\text{kGy}^{-1}$ )                     |
|-------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0,5         | $4,07 \times 10^{-2} \pm 4,70 \times 10^{-3}$ | $4,13 \times 10^{-3} \pm 6,14 \times 10^{-4}$ |
| 1,0         | $6,53 \times 10^{-2} \pm 3,68 \times 10^{-3}$ | $4,18 \times 10^{-3} \pm 4,73 \times 10^{-4}$ |
| 2,0         | $6,75 \times 10^{-2} \pm 9,84 \times 10^{-3}$ | $2,46 \times 10^{-3} \pm 2,60 \times 10^{-4}$ |
| 4,0         | $2,72 \times 10^{-2} \pm 2,66 \times 10^{-3}$ | $1,12 \times 10^{-3} \pm 1,42 \times 10^{-4}$ |



**Şekil 9.66.** Sulu çözelti halinde farklı derişimlerde ve doz hızlarında ışınlanmış KS polimerine ait zincir kesilme veriminin derişimle ve doz hızıyla değişimi.



**Şekil 9.67.** Sulu çözelti halinde farklı derişimlerde ve doz hızlarında ışınlanmış ksantan sakızı polimerine ait bozunma hız sabitinin derişimle ve doz hızıyla değişimi.

Tablo 9.19 ve Şekil 9.66-9.67' de görüldüğü gibi, derişim arttıkça zincir kesilme verimi ve bozunma hız sabiti değerlerinde sürekli bir azalış beklentisi olsa da derişim % 0,5' den 1' e çıktığında zincir kesilme verimi ve bozunma hız sabitinde bir artış olduğu görülmektedir. Bundan sonra derişim arttıkça her iki parametrenin düşüş gösterdiği görülebilir. Bu durumun, derişimin çok düşük olduğu çözeltide yapılan ışınlamada ortamda zincir kesilmesine uğrayacak zincir sayısının çok daha az olmasının yanı sıra, çok düşük molekül ağırlıklı fraksiyonların absorblanan ilk dozlardan itibaren oluşması ve bundan sonra absorblanan dozlarda molekül ağırlıklarındaki azalmaların daha yavaş gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha sonra, derişim arttıkça, zincir kesilmeleriyle birlikte meydana gelen makroradikal birleşme oranının da artmasıyla her iki parametrenin de azalışa geçtiği düşünülmektedir.

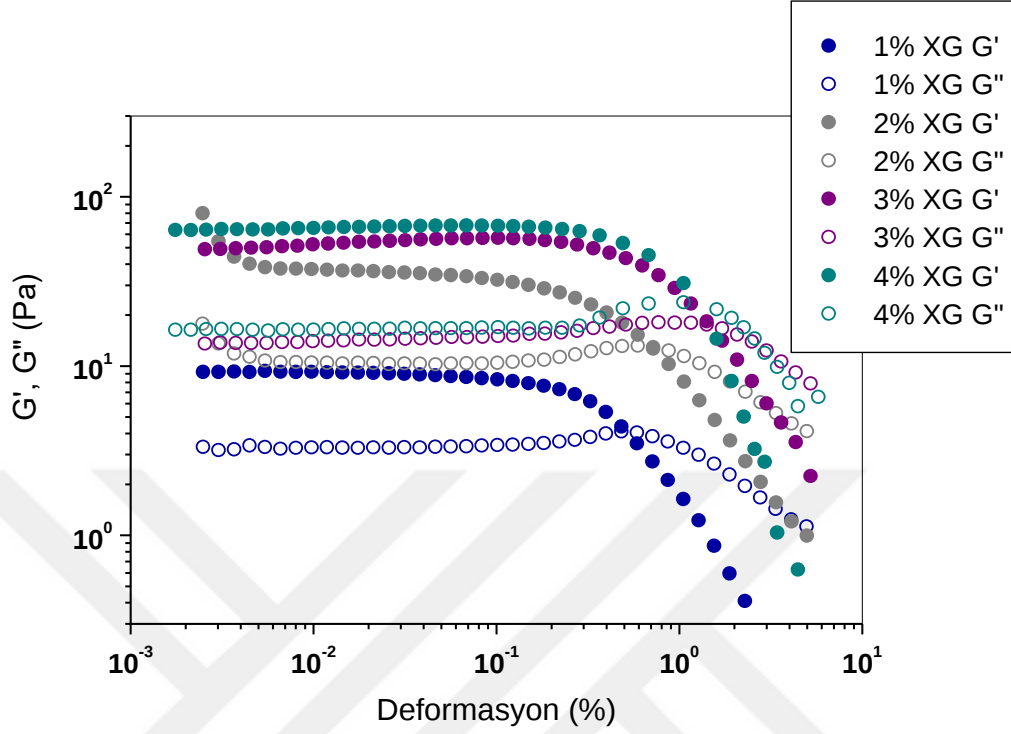
## **9.6. Reolojik Analizler**

### **9.6.1. Işınlanmamış Ksantan Çözeltilerinin Reolojik Özellikleri**

Ksantan sakızının reolojik özelliklerini incelemek ve ışınlamanın ksantan sakızı polimerinin reolojik özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla önce ışınlanmamış ksantan polimeri ile çalışılmış ve reolojik analizlerde kullanılacak çözelti derişimi ve deformasyon (gerinim) aralığı değerlerinin belirlenmesine çalışılmıştır.

Doğal polimerlerin reolojik özelliklerinin belirlenmesinde genellikle % 1 - 4 çözelti derişimi ile çalışılmaktadır. Ksantan polimeri için de bu derişim aralığı kullanılmıştır. % 1, 2, 3 ve 4' lük (w/v) ksantan sakızı çözeltileri hava sızdırmaz cam bir kap içerisinde, gerekli miktardaki polimerin saf suya yavaşça eklenip 50 °C' de 24 saat manyetik karıştırıcıyla sabit karıştırma hızında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır.

Ksantan sakızının dinamik reolojik analizler ile karakterizasyonu için önce daha önceki bölümlerde ayrıntılarıyla bahsedilen deformasyon taraması testleri yapılarak visko-elastik davranışın gözlemlendiği deformasyon veya gerinim aralığı tayin edilmiştir. Şekil 9.68, %1 - 4' lük (w/v) ksantan sakızı çözeltilerinin depo modülü ve kayıp modülünün 1,0 rad/sn'lik sabit dönme frekansında gerinim genliğine göre değişimini göstermektedir.



**Şekil 9.68.** %1-4'lük (w/v) ksantan sakızı çözeltilerinin depo modülü ve kayıp modülünün 1,0 rad/sn'lik sabit dönme frekansında gerinim genliğine göre değişimi.

Şekil 9.68'de görüldüğü gibi depo modülü ( $G'$ ), polimer konsantrasyonu arttıkça çalışılan gerinim genliği aralığı boyunca artmıştır. Tüm ksantan sakızı çözeltileri için nispeten daha küçük gerinim genliği aralığında ( $\gamma_0 < 1\%$ ) depo modülünün gerinim genliğinden bağımsız olduğu doğrusal bir bölge gözlenmiştir. Bununla birlikte, % 0,1' den daha büyük gerinim genliği aralığında depo modülü (elastik modülü) belli bir gerinim genliğine kadar ( $\gamma_0 \approx \%1$ ) yavaşça azalırken daha büyük gerinim genliklerinde keskin bir azalma gözlenmiştir. Bu durum, ilerleyen kısımlarda daha detaylı bahsedilecek olan, ksantan sakızının gerinim incelmesi özelliğinden kaynaklanmaktadır.

Değişik ksantan sakızı çözeltileri için büyük gerinim genliklerinde gerinim-incelmesi davranışının gözlenmesi, içyapılarının dışarıdan maruz kaldıkları uyarıcılar sebebiyle yıkımı ve yeniden oluşması şeklinde yorumlanmaktadır [242-243]. Nispeten daha düşük gerinim genliklerinde, yapısal yıkım ve yeniden oluşma hızları arasında dengeli hal korunduğu için zincir katılmaları (dolaşıklık) (entanglement) yoğunluğu değişime

uğramamaktadır. Bunun sonucunda, dışarıdan uygulanan deformasyona karşı oluşan tepki doğrusal davranış şeklindedir. Bir başka deyişle depo modülünün büyüklüğü sabittir. Gerinim genliği arttıkça, yapısal tahribat hızı dereceli olarak artarken yeniden düzenlenme hızının azalması sebebiyle zincir takılmalarının yoğunluğu azalır. Bunun sonucunda dışarıdan uygulanan deformasyona karşı oluşan elastik tepki doğrusal olmayan davranış gösterir. Bu da depo modülünde azalmaya sebep olur.

Depo modülüne benzer şekilde kayıp modülü de ( $G''$ ) polimer derişimi arttıkça çalışılan gerinim genliği aralığı boyunca artmıştır. %0,8' den daha küçük gerinim genliği aralığında tüm ksantan sakızı çözeltileri için kayıp modülünün sabit olduğu doğrusal bir bölge gözlenmektedir. Bununla birlikte, % 0,8' den daha büyük gerinim genliği aralığında gerinim genliği arttıkça kayıp modülünün önce belli bir gerinim genliğine kadar arttığı, bundan sonra ise azaldığı ve gerinim-aşılması (strain overshoot) durumunu gösteren istisnai doğrusal olmayan bir davranış gözlenmektedir. Bu durum farklı derişimlerdeki tüm ksantan sakızı çözeltileri için gözlenmiştir. Büyük gerinim genliklerinde derişik ksantan sakızı çözeltileri için kayıp modülünün ilginç bir gerinim-aşılması davranışı göstermesi ksantan sakızı polimer zincirlerinin eşsiz yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ksantan sakızının yapısı 1, 4- $\beta$ -D-glikoz ana zincirine bağlı yüklü trisakkarit yan zincirlerden oluşmaktadır [244]. Bu uzun yan zincirler oda sıcaklığında sulu ortamda nispeten daha zayıf yapısal kompleksler oluşturmaktadırlar. Sulu ortamda, oda sıcaklığında ksantan sakızı ana zinciri, yan zincirler üzerindeki yüklü gruplar arasındaki elektrostatik itmeler sebebiyle oldukça genişlemiş halde olduklarından, düzensiz halde bulunur. Bu oldukça genişlemiş yapı yüzünden ksantan sakızı molekülleri aynı hizada bir araya gelerek (kısmen Hidrojen bağı sebebiyle) zayıf yapıli bir malzeme oluşturlar [245]. Bu kompleks yapı büyük gerinim genliklerine maruz bırakıldığında belirli bir gerinim genliğine kadar uygulanan deformasyona karşı direnç gösterir. Bunun sonucunda kayıp modülünde bir artma meydana gelir. Eğer bundan sonra kritik bir gerinim genliğinin üzerinde artan deformasyon uygulanmaya devam edilirse kompleks yapı çöker ve dolayısıyla kayıp modülünde azalma meydana gelir.

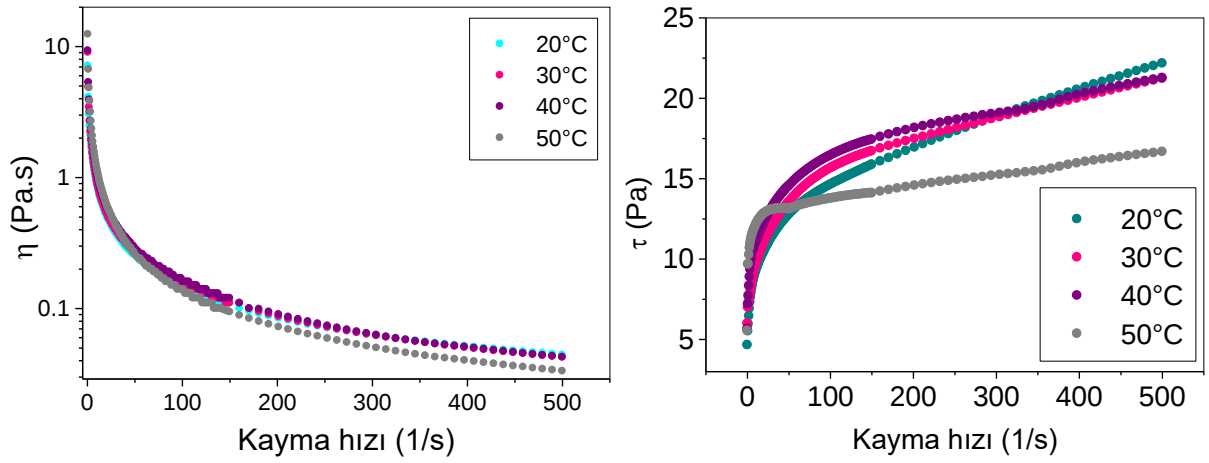
Şekil 9.68' de hem depo modülü hem de kayıp modülünün 1,0 rad/sn'lik sabit dönme frekansında gerinim genliğine göre değişimi incelendiğinde ise, depo modülünün

doğrusal viskoelastik bölge içerisinde her zaman kayıp modülünden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, bu bölge içerisinde elastik özelliğin viskoz özellikten baskın olduğu bir reolojik davranışın hakim olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, depo modülü kayıp modülünden daha küçük bir gerinim genliği aralığında doğrusal olmayan davranış göstermeye başlamaktadır. Yeterince büyük gerinim genliği aralığında, artan gerinim genliğiyle depo modülü kayıp modülünden daha keskin bir şekilde azaldığı için viskoz davranış elastik davranıştan baskın olur.

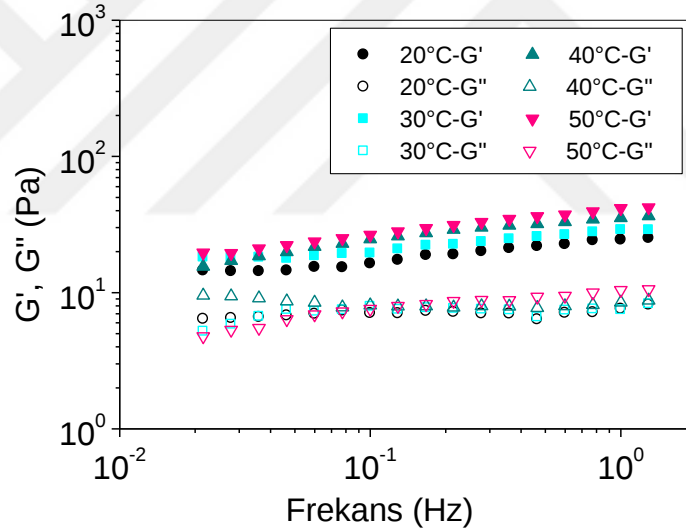
Hyun ve diğerleri [246, 247] farklı türlerdeki kompleks malzemelerin gerinim genliğinin artmasıyla en az dört çeşit büyük genlikli salınım kayma akımı davranışı gösterdiklerini rapor etmişlerdir. (a) Tip I (gerinim-incelmesi) hem depo hem de kayıp modülü azalır. (b) Tip II (gerinim-sertleşmesi) hem depo hem de kayıp modülü artar. (c) Tip III (zayıf gerinim-ani yükselmesi) depo modülü azalırken kayıp modülü önce artar sonra azalır. (d) Tip IV (kuvvetli gerinim-ani yükselmesi) hem depo modülü hem de kayıp modülü önce artar sonra azalır. Bu durumda bu tip bir sınıflandırmaya göre derişik ksantan sakızı çözeltilerinin büyük gerinim genliklerindeki doğrusal olmayan viskoelastik davranışları Tip III (zayıf gerinim-ani yükselmesi) sınıfına aittir.

#### **9.6.2. Işınlanmamış Ksantan Sakızı Çözeltilerinin Reolojik Özelliklerinin Sıcaklıkla Değişimi**

%1'lik ksantan sakızı çözeltilerinin akış eğrisi özellikleri farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50°C) ve 0,00 - 500 s<sup>-1</sup> arası geniş bir kayma hızı aralığında incelenmiştir. Düşük kayma hızlarında kayma gerilimi ve viskozitenin sıcaklıkla arttığı, ancak gerinim genliklerinde 40°C'ye kadar ve ~300 rpm kayma hızı sonrası azalmaların olduğu, 50°C'de ise ~50rpm'den sonra özellikle kayma geriliminin hızla azaldığı gözlenmiştir (Şekil 9.69).



**Şekil 9.69.** %1'lik ksantan sakızı çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) akış eğrileri.



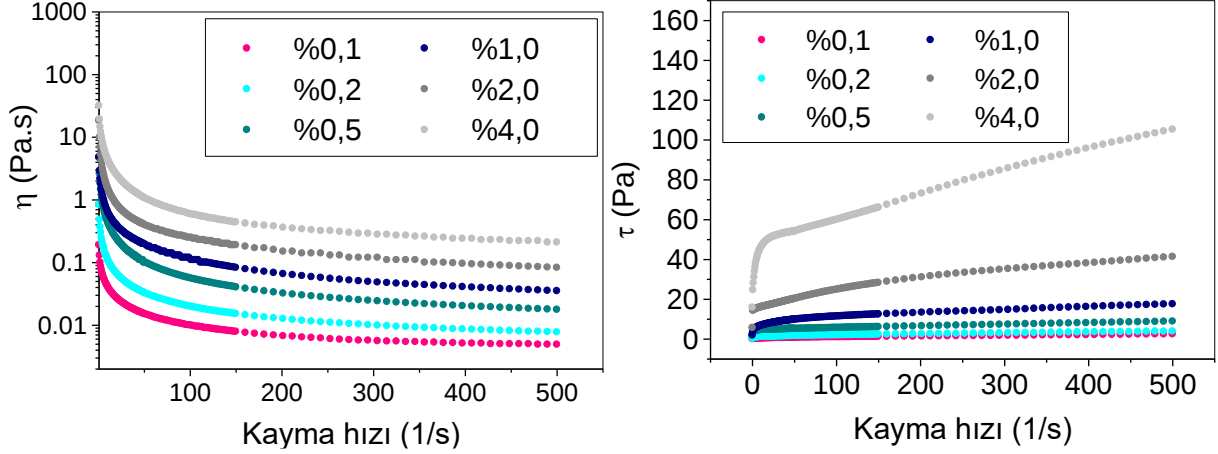
**Şekil 9.70.** %1'lik KS çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki frekans taraması testleri.

Şekil 9.69' da görülen, ksantan sakızının viskozitesinin sıcaklıkla artması ksantan sakızı zincirlerinin konformasyonel değişime uğramasından kaynaklanmaktadır. Benzer etki Şekil 9.70' de %1' lik ksantan sakızı çözeltisinin farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) ve % 0,1' lik sabit gerinim genliğinde yapılan frekans taraması testlerinde de görülmektedir. Çalışılan frekans aralığında depo modülünün her zaman kayıp modülünden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç % 1'lik derişimde bile ksantan çözeltilerinin fiziksel jelleşme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Hem depo modülünün hem de kayıp modülünün sıcaklığın artmasıyla arttığı belirlenmiştir.

Bilindiği gibi sıcaklık ana zincir konformasyonunu etkiler. Düşük sıcaklıklarda, ksantan sakızı saf sudaki çözeltilerinde düzensiz ya da kısmen düzenli yapıdadır. Yan zincirlerdeki yüklü grupların elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle zincirler iyice açılmış haldedir. Bu durumda hidrojen bağı da etkilidir ve moleküller zayıf yapılı bir malzeme olacak şekilde dizilirler. Sıcaklığın artmasıyla hidrojen bağlarında meydana gelen kırılmalarla da zincirler yumak yapısına yani daha kompakt yapıya geçerler. Bu da mekanik dayanımlarının artmasını dolayısıyla modülüs değerlerinin artmasını sağlamaktadır. Ancak ksantan viskozitesinin ve kayma geriliminin çalışılan sıcaklık aralığında belli bir kayma hızından sonra daha düşük sıcaklıklardaki değerlerin altına ani düşüş göstermesi, ksantan sakızı çözeltilerinin kayma incelmesi davranışına sıcaklığın artırıcı yönde etki etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kayma incelmesi ya da psödoplastik davranış bilindiği gibi yüksek molekül ağırlığına sahip uzun polimer zincirlerinde meydana gelen takılmalardan ve karmaşık kümelenmeler sonucu oluşan bir durumdur. Artan şekilde uygulanan kayma hızı ise bu kompakt, kümelenmiş ve viskozitenin daha yüksek olmasını sağlayan yapıyı bozar ve her bir polimer zincirinin kayma kuvvetinin uygulandığı yönde hizalanmasına sebep olarak viskozitenin azalmasına neden olur. Artan kayma hızının sıcaklık artışıyla birlikte daha düşük kayma hızlarında kümelenmiş yapıyı bozmaya başladığı düşünülmektedir [245].

### **9.6.3. İyonlaştırıcı Işıkların Ksantanın Reolojik Özelliklerine Etkisi**

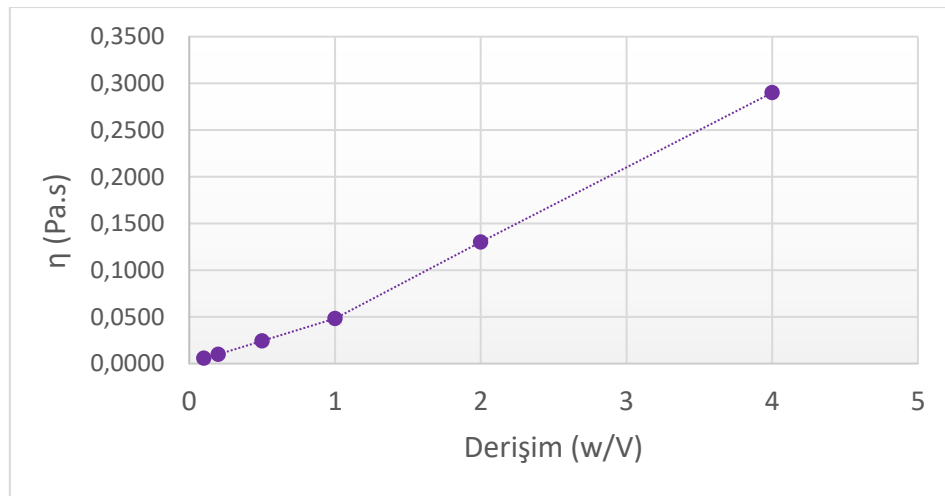
Işınlama doz hızının ve ışınlama dozunun ksantan sakızının reolojik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla öncelikle ışınlanmamış ksantan sakızı çözeltilerinin kayma hızı ile viskozite ve kayma gerilimlerinin değişimi belirlenmiştir. Bu amaçla %0,1-4' lük KS çözeltilerinin akış eğrileri geniş bir kayma hızı aralığında ( $0-500 \text{ s}^{-1}$ ) incelenmiştir (Şekil 9.71).



**Şekil 9.71.** %0,1-4' lük ksantan sakızı çözeltilerinin kayma hızı ile viskozite ve kayma geriliminin değişimi.

Şekil 9.71' de görüldüğü gibi tüm derişimler için ksantan sakızı polimerinin kayma gerilimi, kayma hızı ile üstel olarak artış gösterirken viskozitesi üstel olarak azalma göstermiştir. Bu sonuçlar ksantan sakızı polimerinin birçok doğal polimerde olduğu gibi, bir sonraki bölümde daha ayrıntılı ele alınacak olan, Newtonsal olmayan ve psödoplastik akış karakterine sahip olduğunu göstermektedir. Derişimin artmasıyla beklendiği gibi viskozite değerleri artmıştır.

Işınlanmış KS örnekleriyle çalışılması gereken derişimin belirlenebilmesi için 300 rpm kayma hızındaki viskozitelere karşı derişim grafiği çizilerek kritik derişim belirlenmiştir (Şekil 9.72).

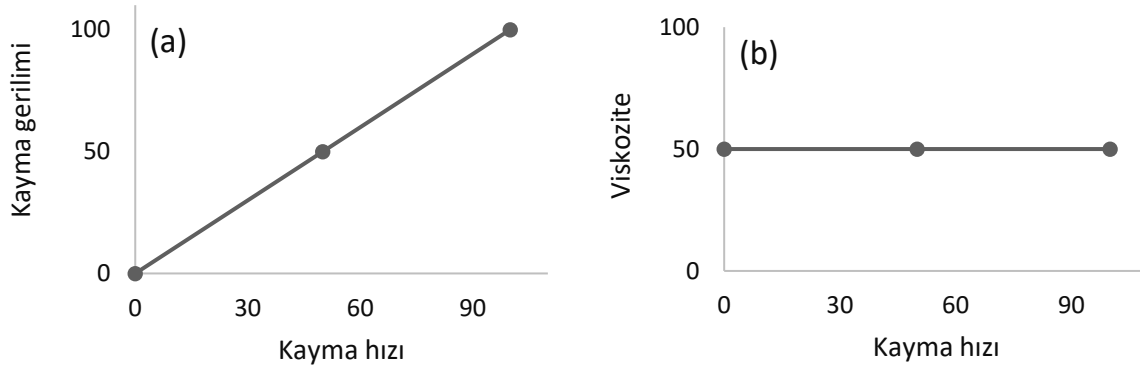


**Şekil 9.72.** KS çözeltileri için kritik derişim.

Şekil 9.72' de görüldüğü gibi ışınlanmamış KS çözeltilerinin derişimi %1'den sonra hızla artmakta, yani bu derişimden sonra çözelti jelleşme eğilimi göstermektedir. Bu yüzden ışınlamalar ile meydana gelecek zincir kesilmeleri sonucu molekül kütleindeki azalmalar ve viskozite düşüşleri göz önünde bulundurularak, ışınlamalar sonucu elde edilen örneklerde sınır derişim olan % 1 w/v derişimde çalışılmıştır. Işınlanmış örnekler ile yapılan reolojik analizler sonucunda elde edilen eğriler değerlendirilerek akış modellemeleri ve reolojik özelliklerin aydınlatılması amaçlanmıştır.

Işınlanmış ksantan sakızı örneklerinin reolojik karakterizasyonuna geçmeden önce bazı reolojik kavramlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

**Newtonsal Akış (Newtonian Flow):** Kayma gerilimi (shear stress ( $\tau$ )) akışkanın birim alanının hareket ettirilebilmesi için gereken kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Newtonsal akış eğilimi gösteren akışkanlar için kayma gerilimine karşı kayma hızı grafiğe geçirildiğinde sabit eğimi olan ve kayma hızına bağlı olmayan bir doğru elde edilir (Şekil 9.73). Bu eğim akışkanın viskozitesidir. Bütün gazlar ve su, etanol ve benzen gibi sıvılar Newtonsal akış gösterirler.

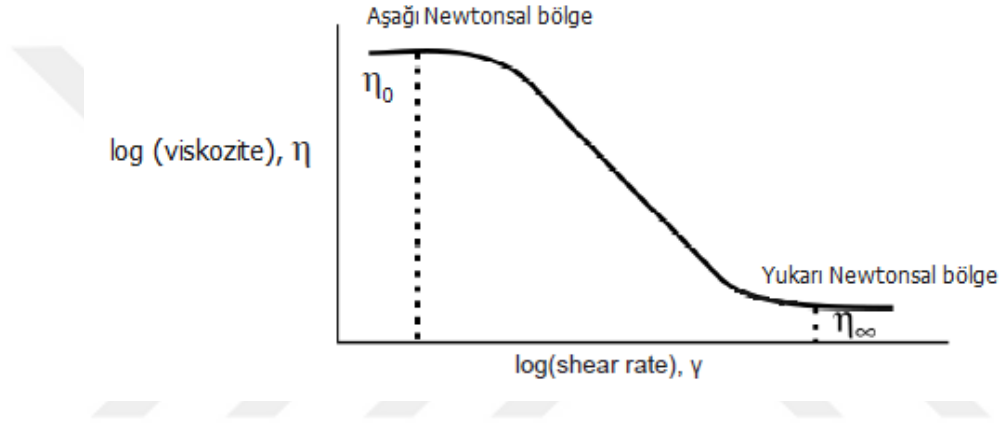


**Şekil 9.73.** Newtonsal akışkanların akış eğrileri. (a) Kayma gerilimine karşı kayma hızı, (b) Viskoziteye karşı kayma hızı.

**Newtonsal Olmayan Akış (Non-Newtonian Flow):** Kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki Newtonsal ilişkiye uymayan tüm sıvılar Newtonsal olmayan akışkanlardır. Reolojinin konusu genellikle bu tip sıvılara yöneliktir. Yüksek molekül ağırlıklı

polimerlerin sulu çözeltileri, polimer eriyikleri ve süspansiyonları vb. genellikle Newtonsal olmayan akış davranışı gösterir.

Şekil 9.74, Newtonsal olmayan bir akışkan için viskoziteye karşı kayma hızı eğrisini göstermektedir. Bu eğride genellikle çok yüksek ve çok düşük kayma hızlarında viskozitenin kayma hızından tamamen ya da hemen hemen bağımsız olduğu bir bölge ve bunların arasında da kayma hızına bağlı olarak oldukça değişen bir bölge bulunmaktadır [248].



**Şekil 9.74.** Newtonsal olmayan bir akışkanın viskozitesi [248].

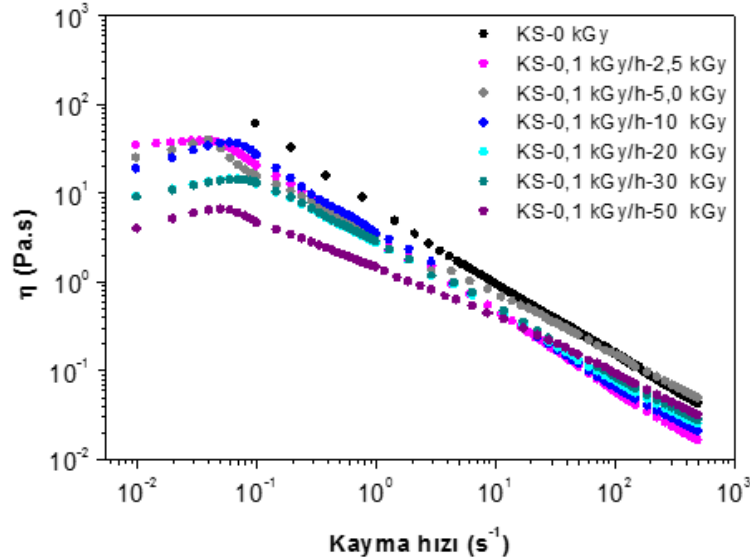
Akışkanın viskozitesi kayma hızı arttıkça azalıyorsa, akışkan kayma incelmesi (shear thinning) davranışı göstermektedir. Tersisi durumda ise, yani kayma hızı arttıkça viskozite artıyorsa, akışkan kayma kalınlaşması (shear thickening) özelliğine sahiptir. Kayma incelmesi davranışı kayma kalınlaşması davranışından daha sık karşılaşılan bir durumdur. Genellikle temel Newtonsal akışkan eşitliği ( $\tau = \eta \dot{\gamma}$ ) düşük molekül ağırlıklı polimer çözeltilerinin ve hatta çok düşük deformasyon hızlarında yüksek molekül ağırlıklı polimer çözeltilerinin reolojik özelliklerini tam olarak tanımlayabilmektedir. Ancak, viskozite polimerik sıvılar, emülsiyonlar ve derişik süspansiyonlarda kayma hızına oldukça bağlıdır ve temel eşitlik bu tip akışkanların reolojik özelliklerini tanımlamada yetersiz kalabilmektedir. Bu sebeple Newtonsal olmayan akışkanların kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki ilişkiyi tanımlamak amacıyla pek çok matematiksel modeller geliştirilmiştir. Bu reolojik modeller arasında Üstel Yasası Modeli (Power Law Model/ Ostwald–de Waele ilişkisi) akışkanların gerinim incelmesi (shear-

thinning) ya da gerinim kalınlaşması (shear thickening fluids) davranışlarını aşağıda verilen eşitlikle oldukça iyi bir şekilde tanımlamaktadır (Eşitlik 9.33).

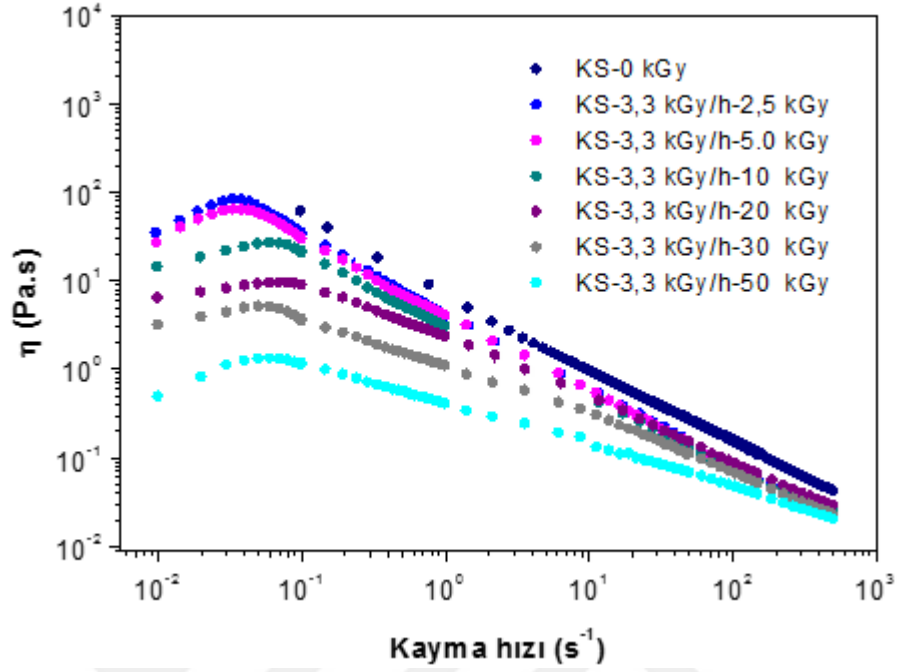
$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (9.33)$$

Eşitlikte  $K$ , kıvam indeksi (Pa.s) ( $1,0 \text{ s}^{-1}$  kayma hızındaki kayma gerilimi), birimsiz üstel  $n$ , akış davranışı indeksini (Newtonsal akışa yakınlığı yansıtır) belirtmektedir. Eğer akışkan, Newtonsal akış davranışı gösteriyorsa  $n=1$ 'dir ve kıvam indeksi de ( $K$ ) akışkanın viskozitesine ( $\eta$ ) eşittir.  $n<1$  olması durumunda akışkan kayma incelmesi,  $n>1$  olması durumunda ise kayma kalınlaşması davranışı göstermektedir [249].

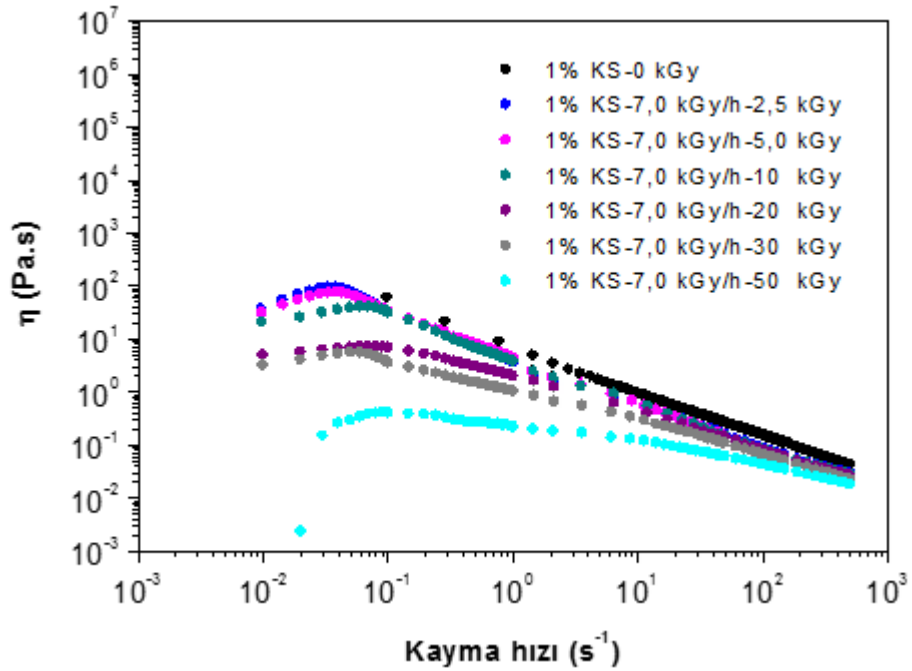
Ksantan sakızının kayma incelmesi ve/veya kayma kalınlaşması davranışını incelemek ve ksantan sakızı çözeltilerine doz hızı ve dozun etkilerini incelemek amacıyla, %1' lik (w/v) ksantan sakızı çözeltilerinin  $30^\circ\text{C}$  akış eğrileri  $0,01$ - $500 \text{ s}^{-1}$  arası geniş bir kayma hızı aralığında incelenmiştir (Şekil 9.75-9.77). Elde edilen eğrilerin doğrusal regresyon analizi yapılarak Üstel Yasası Modeli parametreleri hesaplanmıştır. Farklı doz hızlarında ışınlanan ksantan sakızı örneklerinin model parametreleri hesaplanmış ve Tablo. 9.20-9.22'de verilmiştir.



**Şekil 9.75.** 0,1 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan sakızı için ışınlama dozunun viskoziteye etkisi.



**Şekil 9.76.** 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan sakızı için ışınlama dozunun viskoziteye etkisi.



**Şekil 9.77.** 7,0 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan sakızı için ışınlama dozunun viskoziteye etkisi.

Şekil 9.75-9.77’de görüldüğü gibi, ışınlama sonucu meydana gelen zincir kesilmelerinden dolayı molekül ağırlıklarındaki azalma sonucu ışınlama dozu arttıkça viskoziteler azalmaktadır. Bunun yanı sıra ışınlanmamış ve farklı doz ve doz hızlarında ışınlanmış ksantan çözeltilerinin viskozitesi kayma hızıyla üstel olarak azalma göstermektedir. Bu durum, hem ışınlanmamış hem de ışınlanmış ksantan çözeltilerinin Newtonsal olmayan ve kayma incelmesi yapısında bir akış davranışı gösterdiğini belirtmektedir. Işınlamalar ksantan sakızının Newtonsal olmayan kayma incelmesi davranışını değiştirmemiştir. Bu davranış Üstel Yasası Modeline ait parametrelerin hesaplanmasıyla da doğrulanmıştır. Hesaplanan model parametreleri Tablo 9.20-9.22’de verilmiştir.

**Tablo 9.20.** 0,1 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan çözeltileri için hesaplanan Üstel Yasası Model parametreleri.

|                                                 | Örnek                    | K (Pa.s) | n      | R <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------------|--------------------------|----------|--------|----------------|
| <b>Üstel Yasası<br/>Model<br/>Parametreleri</b> | %1 XG 0,0 kGy            | 6,268    | 0,1948 | 0,9973         |
|                                                 | %1 XG - 0,1 kGy/h-2,5kGy | 3,307    | 0,1657 | 0,9802         |
|                                                 | %1 XG - 0,1 kGy/h-20 kGy | 2,644    | 0,2603 | 0,9972         |
|                                                 | %1 XG - 0,1 kGy/h-50 kGy | 1,779    | 0,3541 | 0,9980         |

**Tablo 9.21.** 3,3 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan çözeltileri için hesaplanan Üstel Yasası Model parametreleri.

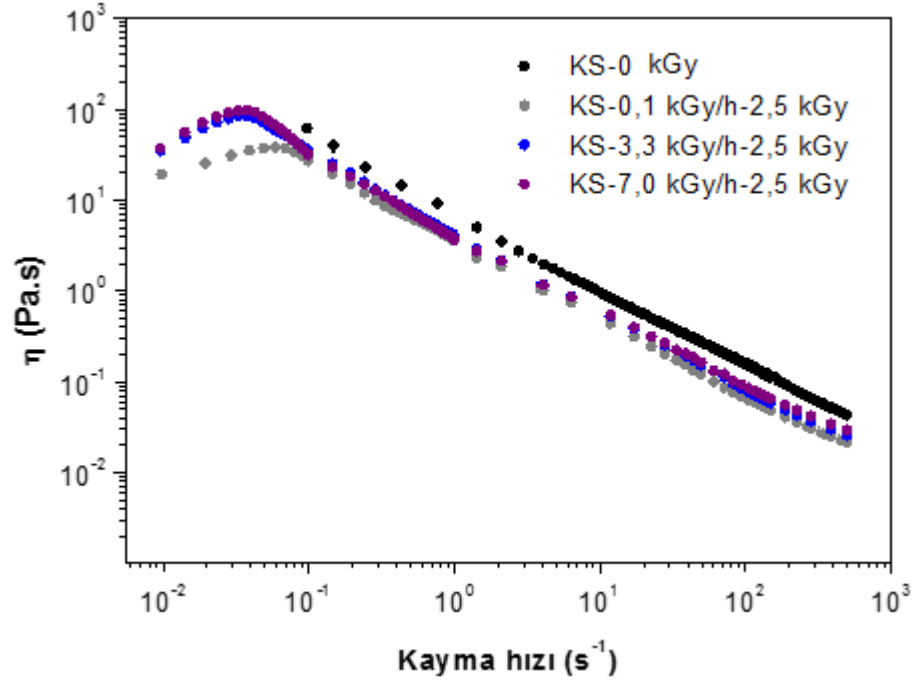
|                                                 | Örnek                  | K (Pa.s) | n      | R <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------------|------------------------|----------|--------|----------------|
| <b>Üstel Yasası<br/>Model<br/>Parametreleri</b> | 1% XG 0,0 kGy          | 6,268    | 0,1948 | 0,9973         |
|                                                 | %1 XG 3,3 kGy/h-2,5kGy | 4,269    | 0,1549 | 0,9793         |
|                                                 | %1 XG 3,3 kGy/h-20 kGy | 2,298    | 0,2947 | 0,9979         |
|                                                 | %1 XG 3,3 kGy/h-50 kGy | 0,4974   | 0,4868 | 0,9996         |

**Tablo 9.22.** 7,0 kGy/saat doz hızında ışınlanan ksantan çözeltileri için hesaplanan Üstel Yasası Model parametreleri.

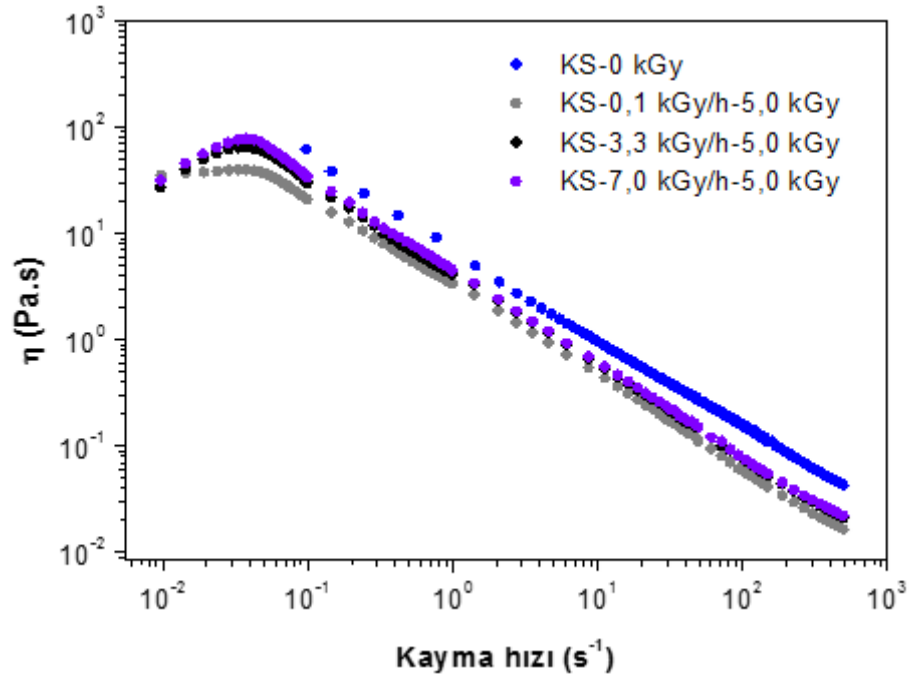
| <b>Üstel Yasası<br/>Model<br/>Parametreleri</b> | <b>Örnek</b>           | <b>K (Pa.s)</b> | <b>n</b> | <b>R<sup>2</sup></b> |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------|----------|----------------------|
|                                                 | 1% XG 0,0 kGy          | 6,268           | 0,1948   | 0,9973               |
|                                                 | %1 XG 7,0 kGy/h-2,5kGy | 4,2551          | 0,1762   | 0,9761               |
|                                                 | %1 XG 7,0 kGy/h-20 kGy | 2,009           | 0,3016   | 0,9977               |
|                                                 | %1 XG 7,0 kGy/h-50 kGy | 0,4173          | 0,5004   | 0,9990               |

Tablo 9.20-9.22’ de görüldüğü gibi Üstel Yasası Modeli ksantan çözeltilerinin kaymaya karşı gösterdiği tepkiyi matematiksel olarak ifade etmektedir. Hem ışınlanmamış hem de farklı doz hızlarında ve dozlarda ışınlanmış ksantan çözeltilerinin n değerlerinin 1’ den küçük olması, çözeltilerin Newtonsal olmayan kayma/gerinim incelmesi özellik gösterdiğini ifade etmektedir. Ksantan çözeltilerinin kıvam indeksleri (K) ışınlamalar sonucu meydana gelen zincir kesilmeleri, yani, molekül ağırlığı azalmalarından dolayı doz arttıkça azalmaktadır. Bununla birlikte, akış davranışı indeksi (n) değerlerinin dozla birlikte artması, ksantanın molekül ağırlığı azaldıkça Newtonsal akış davranışına yaklaştığını göstermektedir.

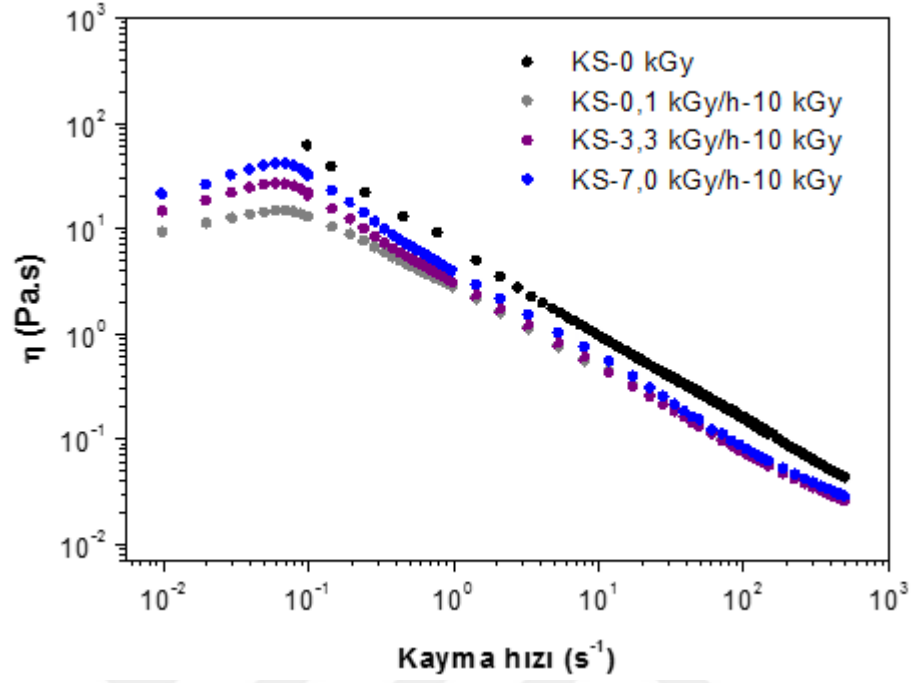
Işınlama doz hızının KS’ nin reolojik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla farklı doz hızlarında ışınlanmış KS ile hazırlanan % 1’ lik çözeltilerin akış davranışı incelenmiştir. Şekil 9.78-9.83’ de görüldüğü gibi farklı doz hızlarında ışınlanan ksantan sakızı örneklerinde doz hızının artmasıyla viskozitelerde önemli bir değişiklik olmamıştır. Ancak farklı doz hızlarında 50 kGy’lik dozda ışınlanan örneklerde doz hızı arttıkça zincir kesilmelerine bağlı molekül ağırlığı azalmalarından dolayı viskozitenin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir (Şekil 9.83). Doz hızının yüksek dozda yapılan ışınlamalarda (50 kGy) zincir kesilmesinde daha etkili olduğu, daha düşük dozlarda yapılan ışınlamalarda ise önemli ölçüde etkisinin olmadığı BAK analizleriyle de desteklenmektedir. Işınlanmamış ksantan sakızının ve farklı doz hızlarında ve dozlarda ışınlanmış tüm ksantan sakızı örneklerinin viskozitesi ( $\eta$ ) kayma hızıyla üstel olarak azalma göstermektedir. Bu sonuçlar ışınlamanın ksantan sakızı polimerinin Newtonsal olmayan ve kayma incelmesi akış karakterini değiştirmedığını göstermektedir.



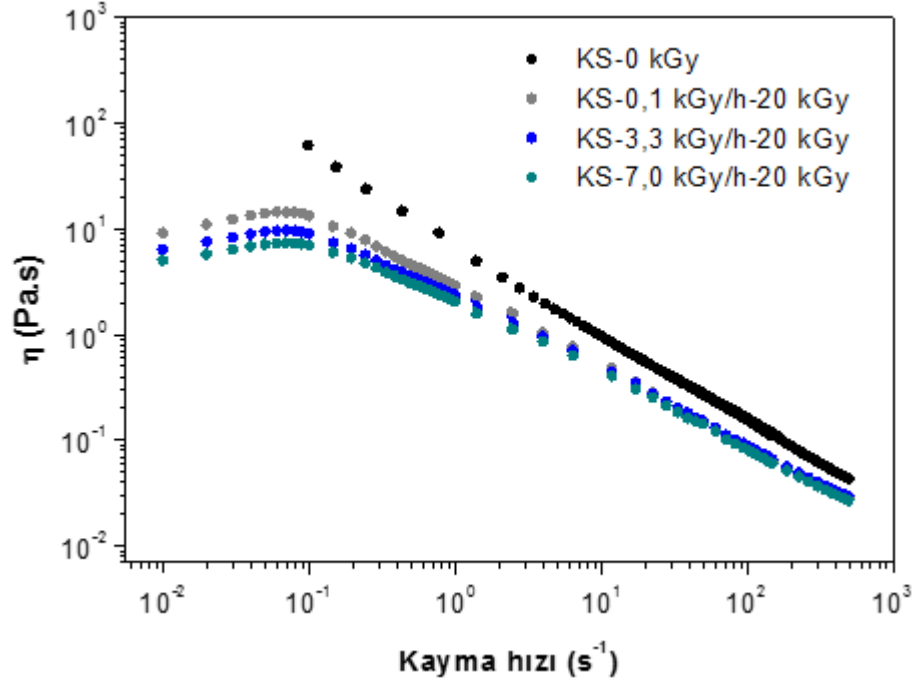
**Şekil 9.78.** 2,5 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi.



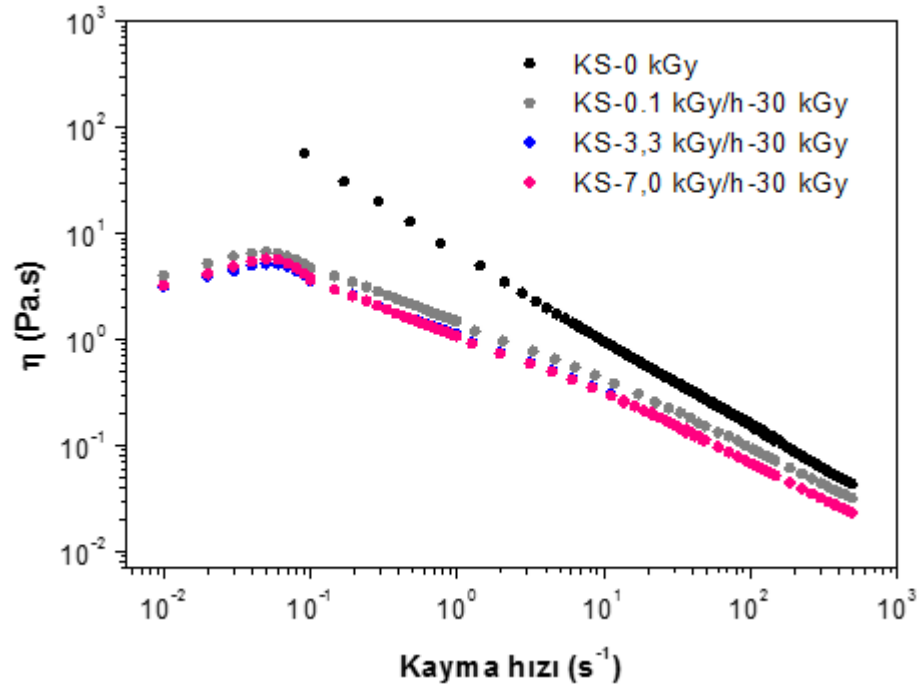
**Şekil 9.79.** 5 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi.



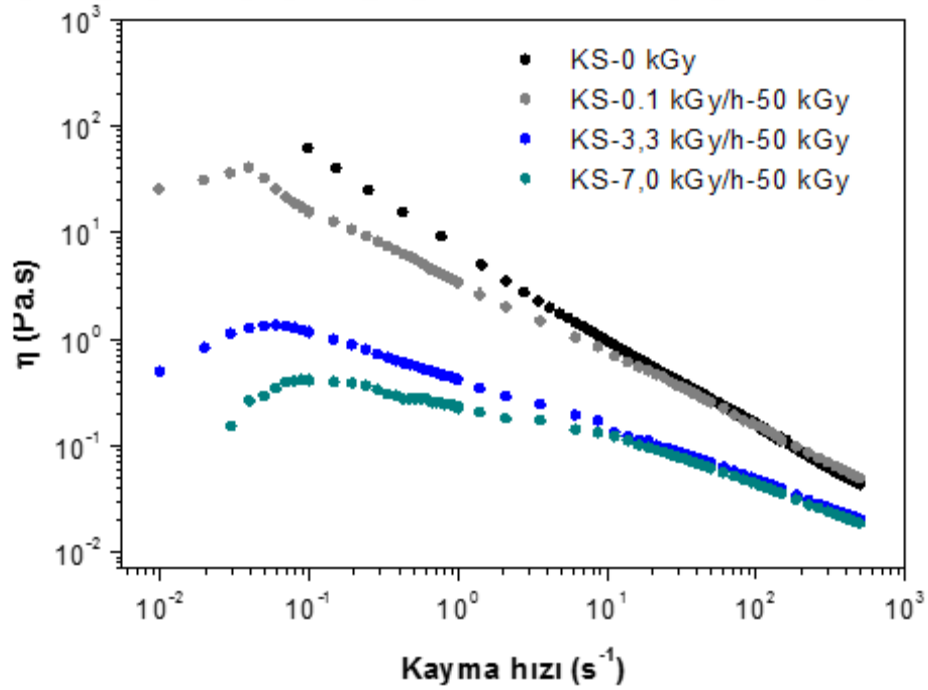
**Şekil 9.80.** 10 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi.



**Şekil 9.81.** 20 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi.



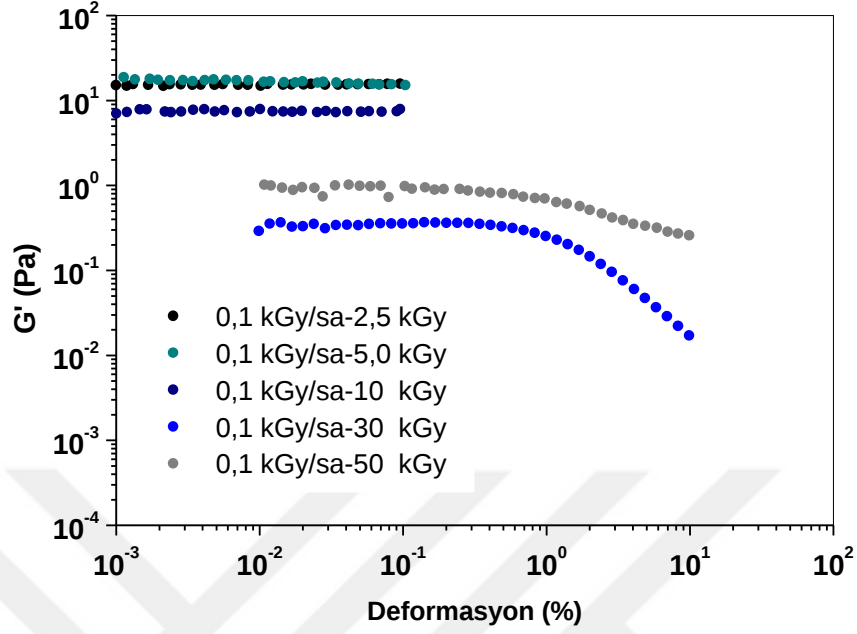
**Şekil 9.82.** 30 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi.



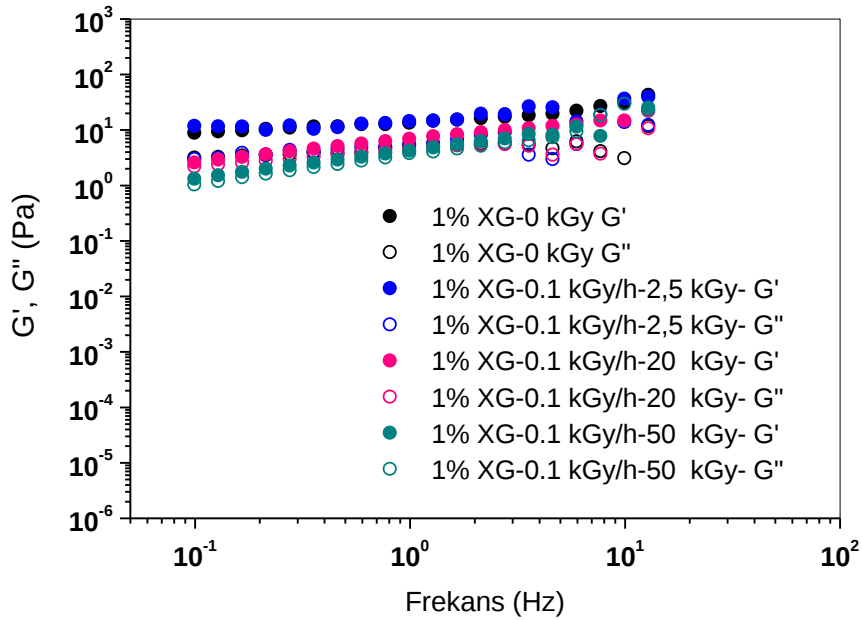
**Şekil 9.83.** 50 kGy dozda ışınlanan ksantan sakızı için doz hızının viskoziteye etkisi.

Işınlanmış ksantan sakızı örneklerinin viskoelastik özelliklerinin karakterizasyonu için önce deformasyon taraması yapılarak lineer viskoelastik davranışın gözlemlendiği deformasyon aralığı tayin edilmiştir. Bu amaçla farklı doz hızlarında ve dozlarda ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin %1' lik (v/w) çözeltilerinin 30 °C' de, %  $1 \times 10^{-4}$  - % 10 deformasyon aralığında ve 1 rad/sn.' lik sabit frekansta  $G'$  değerlerinin değişimi incelenmiştir. Şekil 9.84' de 0,1 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanmış ksantan sakızı örnekleri için elde edilen deformasyon taraması eğrileri görülmektedir. Şekil 9.84'de görüldüğü gibi düşük ışınlama dozlarında (2,5 – 5,0, 10 kGy ) daha düşük deformasyon oranlarından itibaren ( $\gamma > 10^{-3}$  %) lineer viskoelastik bölgeye ulaşılırken yüksek ışınlama dozlarında (20,30,50 kGy) nispeten daha yüksek deformasyon oranlarında ( $\gamma > 10^{-2}$  %) doğrusallık yakalanmıştır. Tüm ışınlama dozlarında ve doz hızlarında benzer davranışlar elde edilmiştir. Frekans taramasının düşük ve yüksek ışınlama dozları için ortak olan % 0,1 deformasyon değerinde yapılmasına karar verilmiştir.

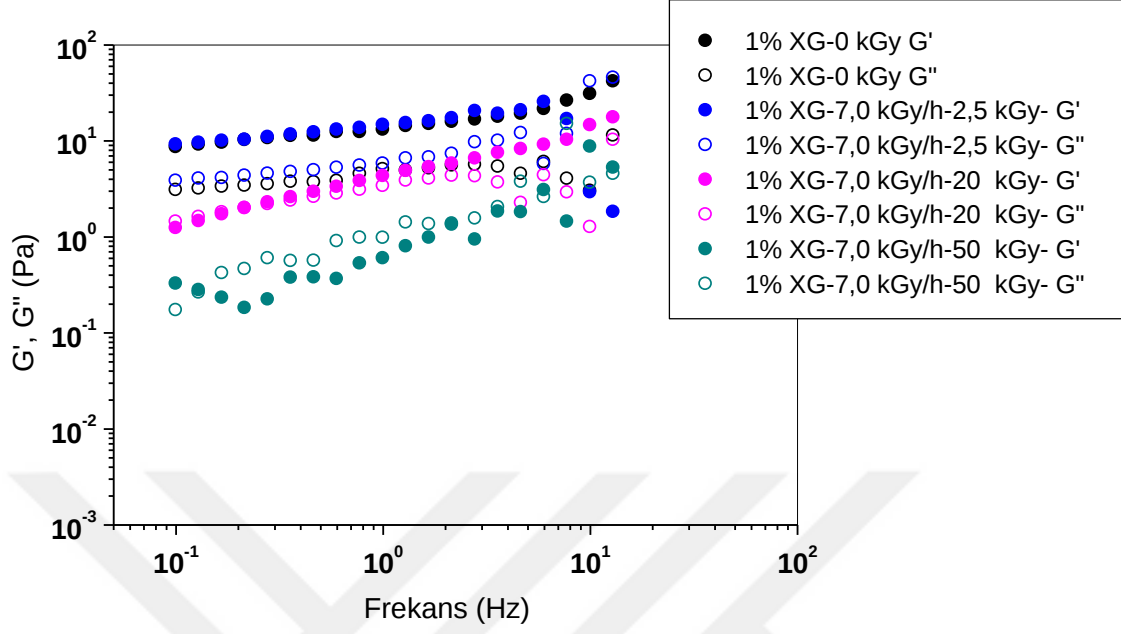
Şekil 9.85 ve Şekil 9.86, 0,1 ve 7 kGy/saatlik düşük ve yüksek doz hızlarında farklı dozlarda ışınlanan ksantan sakızı örnekleri için % 0,1 deformasyon oranında ve 0,01-100 Hz'lik frekans aralığında yapılan frekans taramasına ait eğrileri göstermektedir. Hem düşük hem de yüksek doz hızlarında depo modüllerinin ( $G'$ ) 10 kGy doza kadar frekans artışından daha az etkilendiği, daha yüksek dozlarda ise frekans artışıyla doğrusallıktan sapmalar olduğu görülmektedir. Her iki doz hızında da absorblanan doz miktarı arttıkça zincir kesilmeleri sonucu molekül ağırlığının azalmasından dolayı depo modülü azalmıştır. Bununla birlikte, düşük doz hızında (0,1 kGy/sa.) absorblanan doz arttıkça depo modülünün doğrusal viskoelastik bölge içerisinde her zaman kayıp modülünden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, bu bölge içerisinde elastik özelliğin viskoz özellikten baskın olduğu bir reolojik davranışın hâkim olduğunu göstermektedir. Daha yüksek ışınlama dozlarında ise (Şekil 9.86) 20 kGy' e kadar (veya yaklaşık olarak  $1.0 \times 10^6$  g/mol molekül ağırlığına kadar) elastik özellik viskoz özellikten baskın ancak  $G'$  ve  $G''$  değerleri birbirine oldukça yakın, 20 kGy ' den itibaren ise özellikle yüksek frekanslarda, dozla birlikte molekül ağırlığında meydana gelen önemli ölçüdeki azalmalardan dolayı viskoz özelliğin elastik özellikten daha baskın duruma geçtiği gözlenmiştir.



**Şekil 9.84.** 0,1 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanmış ksantan sakızı örnekleri için 1 rad/sn'lik sabit frekansta depo modülünün doza ve deformasyona bağlı değişimi.



**Şekil 9.85.** 0,1 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanmış ksantan sakızı örnekleri için %0,1'lik sabit deformasyon oranında G' ve G'''nün doza ve frekansa bağlı değişimi.



**Şekil 9.86.** 7,0 kGy/saat doz hızında, farklı dozlarda ışınlanmış ksantan sakızı örnekleri için %0,1'lik sabit deformasyon oranında  $G'$  ve  $G''$ 'nin doza ve frekansa bağlı değişimi.

## 10. KSANTAN ESASLI HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI

### 10.1. Hamur Kıvamında Yapılan Işınlamalarla Ksantan Sakızı Esaslı Hidrojellerin Hazırlanması

Pasta veya hamur kıvamı olarak adlandırılan %30 -%50 w/w derişimlerde yapılan ışınlamalarla KS esaslı hidrojellerin elde edilebilmesi amacıyla, optimum derişim ve dozun saptanabilmesi amacıyla öncelikle Tablo 10.1’de verilmiş olan derişimler ve dozlarda, Gama Chamber 5000 tip  $^{60}\text{Co}$  gama kaynağı kullanılarak ışınlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 10.1-10.4 pasta kıvamında ışınlanan örneklerin hazırlanma aşamalarını ve ışınlama öncesi ve sonrası durumlarını göstermektedir. Elde edilen jellerin % jelleşme ve şişme değerleri Tablo 10.2’de verilmiştir.

**Tablo 10.1.** Ksantan sakızı ile pasta kıvamı koşulunda, 7 kGy/h doz hızında ışınlama dozları ve çözelti derişimleri.

| <i>Derişim (%)</i> | <i>Doz (kGy)</i> |    |    |    |
|--------------------|------------------|----|----|----|
| 30                 | 10               | 20 | 30 | 50 |
| 40                 | 10               | 20 | 30 | 50 |
| 50                 | 10               | 20 | 30 | 50 |



**Şekil 10.1.** KS polimerinin hamur kıvamındaki çok derişik çözeltilerinin hazırlanması.



**Şekil 10.2.** Hamur kıvamında hazırlanan ksantan sakızı polimerinin ışınlanmak üzere şırıngaya yerleştirilmesi.



**Şekil 10.3.** Işınlama sonrasında elde edilen jellerin enjektörden çıkarıldıktan sonraki görüntüleri.



**Şekil 10.4.** Hamur kıvamında hazırlanan ksantan sakızı polimerinin ışınıldıktan sonra kurutulmak üzere hazırlanması.

**Tablo 10.2.** Hamur kıvamı koşulunda ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin % jelleşme değerleri.

| Doz hızı, doz      | %30'luk çözelti | %40'lık çözelti | %50'lik çözelti |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                    | % Jelleşme      | % Jelleşme      | % Jelleşme      |
| 7 kGy/saat, 10 kGy | 1,80            | 1,7             | 0,40            |
| 7 kGy/saat, 20 kGy | 0,90            | 1,08            | 3,25            |
| 7 kGy/saat, 30 kGy | 0,75            | 0,78            | 3,40            |
| 7 kGy/saat, 50 kGy | 0,50            | 0,75            | 1,80            |

Tablo 10.2' de görüldüğü gibi ksantan sakızı polimerinin pasta kıvamı koşullarında yapılan ışınlamaları sonucu oldukça düşük jelleşme değerleri elde edilmiştir. % jelleşme değerinde % 3,4' ün üzerine çıkılamamıştır. Nispeten daha yüksek jelleşmeler en yüksek derişim olan % 50' lik (w/v) çözeltiler için 20 ve 30 kGy'lik dozlarda elde edilebilmiştir. Jelleşmelerin bu denli düşük olmasının çapraz bağlanmayı sağlayacak radikallerin oluşması için yeterli derişimin, doz hızının ve/veya dozun sağlanamamasından veya ksantanın zincir yapısının çapraz bağlanma reaksiyonları için uygun olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle farklı dozlarda, doz hızlarında ve derişimlerde ışınlamalar yapılarak yeterli jelleşmelerin elde edilip edilemeyeceği araştırılmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi bu proseste polimerin suyla homojen bir şekilde karışması önemlidir. Derişimin çok yüksek olması durumunda homojenlik sağlanamadığı için çapraz bağlanma eğilimi azalacağından ve ksantan sakızı polimeri çok düşük derişimlerde dahi (% 2,0 w/v) oldukça viskoz çözelti oluşturduğundan homojenliğin sağlanamayacağı düşünülerek % 50 (w/v) derişimin üzerine çıkılmamış, ancak daha yüksek dozlarda ışınlamalar yapılmıştır. Bu düşünceler ışığında % 50 derişimde, 60 ve 80 kGy dozda yapılan ışınlamalar ve elde edilen % jelleşme değerleri Tablo 10.3' de verilmiştir.

**Tablo 10.3.** % 50 (w/v) derişimde ve 7 kGy/saat doz hızında yapılan ışınlama çalışmaları ve % jelleşme değerleri.

| <b>Derişim (%)</b> | <b>Doz Hızı (kGy/saat)</b> | <b>Doz (kGy)</b> | <b>Jelleşme (%)</b> |
|--------------------|----------------------------|------------------|---------------------|
| 50                 | 7                          | 60               | 0,45                |
| 50                 | 7                          | 80               | 1,06                |

Tablo 10.3’ de görüldüğü gibi % 50’ lik (w/v) çözeltilerde 60 ve 80 kGy ışınlama dozlarında yapılan ışınlamalar sonucu da yeterli jelleşme oranları elde edilememiştir. Jelleşme değerleri 20-30 kGy dozda elde edilebilen nispeten daha yüksek jelleşme değerlerinden daha düşüktür. % 30, 40 ve 50’ lik çözeltilerle 10, 20, 30, 50, 60 ve 80 kGy ışınlama dozlarında yapılan ışınlamalar sonunda yüksek jelleşme elde edilememesinin sebebi, yüksek derişimin suyun homojen dağılmasını engelleyecek kadar fazla olmasının yanı sıra doz hızının ksantan doğal polimeri için yüksek olmasından kaynaklanabileceği düşünülerek ışınlama çalışmaları daha düşük derişimler (% 10, % 20 ve % 30) ve doz hızında (0,022 kGy/saat) denenmiştir. Ancak tüm bu sistemler için de herhangi bir jelleşme görülememiştir. Bu sonuçlar, ksantan sakızının hamur kıvamı koşullarında yapılan ışınlamalarının radikal-radikal, radikal-polimerik radikal reaksiyonları şeklinde gerçekleşmediğini, her koşulda zincir kesilme reaksiyonlarının etkin reaksiyon olduğunu göstermiştir.

## **10.2. CCl<sub>4</sub> Varlığında Yapılan Işınlamalarla Ksantan Esaslı Hidrojellerin Hazırlanması**

Ksantan esaslı hidrojellerin elde edilebilmesi için doğal polimerlerin radyasyonla çapraz bağlanması için kullanılan bir başka yöntem olan CCl<sub>4</sub> varlığında ışınlama çalışmaları farklı dozlarda denenmiş ve jelleşme oranının arttırılıp arttırılamayacağı incelenmiştir. Ortama daha fazla radikal veren CCl<sub>4</sub> varlığında, pasta kıvamında % 32’ lik (w/v) çözeltiler hazırlanmış (çözücüsü ağırlıkça 5:30:65 olan, sırasıyla CCl<sub>4</sub>-metanol-su karışımı), 7 kGy/saat doz hızında ve 10, 20, 30, 50, 60 ve 80 kGy dozlarda ışınlamalar yapılmıştır. Elde edilen yapıların % jelleşme ve şişme oranları Tablo 10.4’ de verilmiştir.

**Tablo 10.4.** CCl<sub>4</sub> ortamında pasta kıvamı koşulunda ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin % jelleşme ve şişme değerleri.

| Doz hızı, doz      | %32,0'lik çözelti |         |
|--------------------|-------------------|---------|
|                    | % Jelleşme        | % Şişme |
| 7 kGy/saat, 10 kGy | 22,2              | 5700    |
| 7 kGy/saat, 20 kGy | 27,2              | 5950    |
| 7 kGy/saat, 30 kGy | 29,4              | 6200    |
| 7 kGy/saat, 50 kGy | 11,3              | 6930    |
| 7 kGy/saat, 60 kGy | 2,30              | -       |
| 7 kGy/saat, 80 kGy | 2,00              | -       |

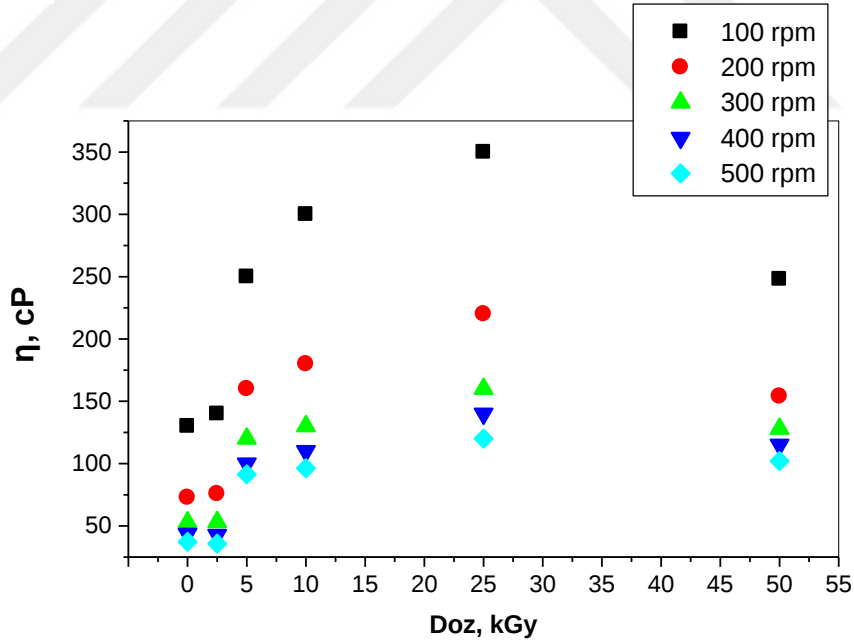
Elde edilen jelleşme oranları pasta kıvamı koşullarında elde edilen en yüksek jelleşme oranları olmasına rağmen jelleşme oranını daha da arttırabilmek amacıyla 80 kGy'e kadar yapılan ışınlama çalışmaları, daha yüksek dozlara çıkılmasının çapraz bağlanmalar değil zincir kesilmeleri lehine olduğunu göstermiştir. Ortamda daha fazla radikal oluşmasını sağlayan CCl<sub>4</sub>'ün bulunması 30 kGy ışınlama dozuna kadar daha yüksek oranda jelleşmelerin elde edilmesini sağlamıştır. Nispeten yüksek şişme değerleri, pasta kıvamı koşullarında yine bu yöntemle elde edilmiştir. Ancak bu jelleşme ve şişme değerleri bir süper emici polimerlerden beklenen oranda yüksek değildir. % jelleşme ve şişme oranını arttırmak amacıyla doğal polimerlerin çapraz bağlanmasını sağlayan bir başka yöntem olan asetilen varlığında ışınlama çalışmaları yapılmıştır.

### 10.3. Asetilen Gazı Varlığında Yapılan Işınlamalarla Ksantan Esaslı Hidrojellerin Hazırlanması

Yukarıda açıklandığı gibi, ksantan sakızının gama ışınları ile pasta kıvamında ışınlanmasında çapraz bağlanabildiği kanıtlanmıştır. Ancak, % şişme değerleri bir süper

emici polimerden beklenen % 20000-50000 şişme oranından oldukça düşüktür. Jellerin % jelleşme ve şişme değerinin hedeflenen oranlara yükseltip yükseltilemeyeceğini belirlemek amacıyla doğal polimerlerin katı halde iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanarak çapraz bağlanmasını sağlayan alkin (asetilen) gazı varlığında ışınlanma çalışmaları yapılmıştır.

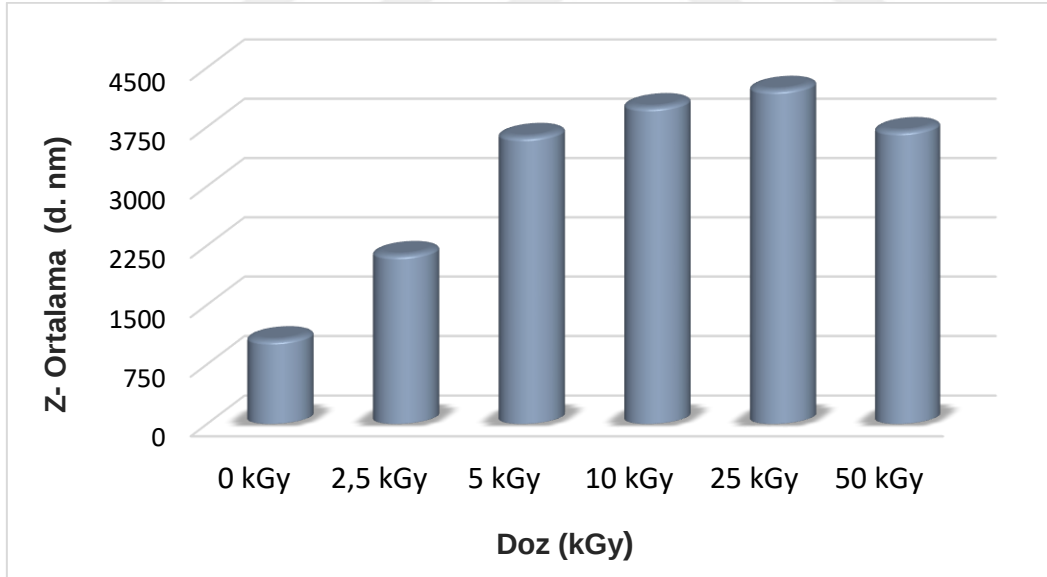
Ksantan sakızının asetilen varlığında ışınlama çalışmaları doz hızı 0,022 kGy/saat olan  $^{60}\text{Co}$  gama kaynağı ile ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Cam tüpler içerisindeki katı ksantan sakızı örneklerinden, önce inert bir atmosfer sağlamak için azot gazı, daha sonra asetilen gazı geçirilmiştir. Ksantan sakızı örneklerinin hangi dozda molekül ağırlığı artışı ve jelleşme göstereceğini belirlemek amacıyla 2,5-5-10-25 ve 50 kGy' lik dozlarda ışınlamalar yapılmıştır. Işınlama sonucu elde edilen örneklerin %1' lik sulu çözeltileri hazırlanarak viskozitelerindeki değişim incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 10.5' de gösterilmiştir.



**Şekil 10.5.** Asetilen varlığında ışınlanan KS polimerinin farklı kayma hızlarında viskozitesinin dozla değişimi.

Şekil 10.5' de görüldüğü gibi absorblanan doz arttıkça her kayma hızında viskozite değerleri önemli ölçüde artmıştır. Bu artış 25 kGy' e kadar devam ederken, bu dozdan sonra viskozite azalma eğilimi göstermiştir. Özellikle 25 kGy dozda ışınlanan örneğin

viskozitesinin ışınlanmamış örneğin viskozitesinin yaklaşık üç katı kadar arttığı gözlenmiştir. Viskozitedeki bu artış asetilen gazı varlığında yapılan ışınlamalar sonucu çapraz bağlanmaların gerçekleştiğini ve bu sayede molekül ağırlıklarının arttığını göstermektedir. Ancak 25 kGy' den sonra viskozitede meydana gelen azalma, daha yüksek dozların ksantan sakızı için asetilen varlığında çapraz bağlanmalar için uygun olmadığını göstermiştir. Işınlamalar sonunda elde edilen polimerin suda çözünmemesi ve viskozitelerinin artması, ışınlama sonunda çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleştiğini ancak çapraz bağlanmaların henüz üç boyutlu ağ yapısını oluşturacak kadar yüksek yoğunlukta olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlar oluşan jellerin mikro veya nano boyutlarda kaldığını işaret etmektedir. Bunu belirlemek amacıyla elde edilen örneklerin seyreltik sulu çözeltileri hazırlanarak Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazı ile boyutları analiz edilmiştir. Örneklerin Z-ortalama büyüklüklerinin absorblanan dozla değişimi Şekil 10.6'da bar grafik şeklinde görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi ağırlıklı olarak mikro jel yapılarının oluştuğu belirlenmiştir.



**Şekil 10.6.** Asetilen ortamında farklı dozlarda ışınlanan örneklerin Z-ortalama büyüklüklerinin absorblanan dozla değişimi.

Asetilen gazı varlığında ışınlanan ksantan sakızı örneklerinin molekül kütlelerindeki artışın BAK ile karakterizasyonu, ışınlama sonrası elde edilen yapıların suda çözünmemesi nedeniyle mümkün olmamıştır.

Asetilen gazı varlığında ışınlamalar sonucu elde edilen ürünleri parçacık büyüklüklerindeki bu artış, çapraz bağlanmaların gerçekleştiğinin ve zincir uzunluklarının ve molekül ağırlıklarının arttığının bir göstergesidir. Ancak 25 kGy 'den daha yüksek dozlarda parçacık büyüklüğünde meydana gelen azalma, daha yüksek dozların ksantan sakızı için asetilen varlığında çapraz bağlanmalar için uygun olmadığını göstermiştir. Partikül büyüklüklerinin 2000-4000 nm (2-4 µm) mertebesinde olması, oluşan yapıların mikro jeller olduğunu göstermektedir. Ancak bu yöntem ile de bir hidrojel veya süper emici polimerde gözlenen çapraz bağ yoğunluğu ve % şişme oranları elde edilememiştir.

Yukarıda bahsedilen 3 yöntemle (hamur kıvamında, CCl<sub>4</sub> varlığında ve asetilen varlığında) istenilen oranda jelleşme ve şişme elde edilememesi sebebiyle, yüksek oranda jelleşme ve şişme gösteren jellerin hazırlanabilmesi amacıyla, doğal polimerlerden süper emici polimerlerin hazırlanmasına imkan sağlayan bir yöntem olan [250] doğal/sentetik polimer karışımı kullanılarak süper emici polimerlerin hazırlanmasına karar verilmiştir. Bu amaçla önce karışımda kullanılacak doğal/sentetik polimer oranı, çapraz bağlayıcı madde miktarı, ışınlama dozu ve hızı için optimum koşulların belirlenmesine çalışılmıştır.

#### **10.4. Ksantan Sakızı/Sodyum Akrilat Esaslı Hidrojellerin Hazırlanması**

Günümüzde ticari SEP'ler bilindiği gibi genellikle sentetik bir polimer olan poliakrilamid veya poliakrilik asidin sodyum tuzu veya kopolimerleri ile üretilmektedir. Daha önce değinildiği gibi, bu sentetik polimerlerin zaman içinde özellikle çevre açısından olumsuz yan etkilerinin ortaya çıkmasının kaçınılmaz olması araştırmacıları son yıllarda sentetik polimerler yerine doğal polimerlerden yeni malzemelerin hazırlanması konusuna yöneltmiştir. Polisakkaritler bu tür sistemlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan doğal polimerlerdir. Ancak polisakkarit esaslı doğal polimerlerden elde edilen hidrojellerin mekanik özelliklerinin oldukça düşük olması çalışmalarını daha çok doğal/sentetik polimer karışımlarından yeni ve üstün özelliklere sahip süper emici polimerlerin hazırlanmasına yoğunlaştırmıştır.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan ticari SEP'lerin çoğunlukla kısmen nötrleştirilmiş poli(akrilik asit) kullanılarak üretilmesi ve daha önceki çalışmalarımızda farklı

nötralizasyon derecesine sahip akrilik asit ve galaktomannanlar (keçiboynuzu çekirdeği sakızı (LBG), vb.) kullanılarak SEP'lerin sentezi konusundaki bilgilerimiz ışığında [250] ksantan sakızı esaslı SEP'lerin hazırlanması amacıyla karıştırılacak sentetik polimerin akrilik asit olmasına karar verilmiştir. Daha önce çalışmalarımızda, NaOH ile farklı oranlarda nötralize edilmiş akrilik asit (akrilik asit sodyum tuzu, AAcNa) (nötralizasyon derecesi (ND); % 60, % 80, %90 ve % 100) ve çapraz bağlayıcı (N,N'-metilen-bis akrilamid) kullanılarak hazırlanan AAcNa/LBG jellerinin şişme değerleri incelendiğinde, nötralizasyon derecesi % 60'tan % 90'a çıktığında ağ yapısı içerisindeki sabit negatif yük yoğunluğunun ( $\text{COO}^-$ ) artmasıyla zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin artması sonucu % şişme değerlerinde artış olduğu, ancak, ND % 100'e ulaştığında zıt yüklü iyonların ( $\text{Na}^+$ ) ağ yapısı içerisindeki yoğunluğunun artmasıyla itme güçlerine perdeleme etkisinin daha baskın olması sebebiyle denge % şişme değerinde bir miktar azalma olduğu belirlenmiştir. En yüksek şişme değeri ND 90 olan AAcNa ile elde edildiğinden, Ksantan sakızı/ akrilik asit sodyum tuzu jellerinin ND 90 olan AAcNa ile hazırlanmasına karar verilmiştir. Optimum koşulların elde edilmesi için jeller, çapraz bağlayıcı oranı (N,N'-metilen-bis akrilamid), AAcNa oranı, ksantan sakızı oranı ve ışınlama dozu ve doz hızı değiştirilerek hazırlanmıştır. Bu amaçla öncelikle Romanya Horia Hulubei National Institute of Physics and Nuclear Engineering bünyesinde bulunan çok amaçlı ışınlama tesisindeki Gama Chamber 5000 tip  $^{60}\text{Co}$  gama kaynağı kullanılarak 7,0 kGy/saat doz hızında ışınlamalar yapılmıştır. Akrilik asit sodyum tuzu/ksantan sakızı yarı iç içe geçmiş ağ yapılarının hazırlanması için, 4 ml % 2'lik ve %4' lük KS sulu çözeltileri akrilik asidin sodyum hidroksit ile nötralizasyonu sonucu elde edilen 0.4 ml sodyum akrilat (AAcNa veya SA) (nötralizasyon derecesi % 90) ile karıştırılmış ve bu karışıma akrilik asit ağırlığının %2'si ve % 4'ü oranında N,N'-metilen-bis-akrilamid (NMBA) eklenmiştir. Karışım, oda sıcaklığında ve hava atmosferinde  $^{60}\text{Co}$  gama kaynağı ile 5 ml' lik plastik pipetlerde 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak silindirik formdaki çapraz bağlı hidrojel elde edilmiştir. Ancak %4'lük KS çözeltileriyle jelleşme oranı oldukça düşük ve şekilsel kararlılığı olmayan jeller elde edilmiştir (Şekil 10.7, kırmızı ile işaretlenmiştir).



**Şekil 10.7.** 7,0 kGy/sa. doz hızında ışınlanarak hazırlanan KS/AACNa hidrojellerinin ışınlama sonrası ilk hallerinin (sol ve orta) ve silindir şeklinde dilimlenmiş hallerinin (sağ) görüntüsü.

#### 10.4.1. Sol-Jel ve Şişme Kinetiğinin Belirlenmesi

Hazırlanan hidrojellerin monomer/polimer-jel dönüşüm oranının hesaplanması için jeller önce tamamen kurutulmuş ve kuru ağırlıkları ölçülmüştür. Kurutulan polimerler daha sonra 2-3 gün süreyle sık sık değiştirilmek koşuluyla oda sıcaklığındaki saf su içerisinde bekletilmiş ve polimerleşmeden kalan monomer ve çözünen kısımların yapıdan uzaklaşması sağlanmıştır. Yıkama işlemi tamamlanan jeller tekrar kurutulmuş ve aşağıdaki 10.1 eşitliği kullanılarak hidrojellerin % jelleşme değerleri hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Jelleşme} = (W_2/W_1) \times 100 \quad (10.1)$$

Eşitlikte  $W_2$  yıkanıp kurutulan jelin ağırlığını,  $W_1$  ise jelin yıkanmadan önceki ilk kuru ağırlığını göstermektedir.

Yıkanan ve kurutulan hidrojeller daha sonra saf su içerisinde maksimum denge şişme seviyelerine erişinceye kadar şişmeye bırakılmıştır. Maksimum şişme kapasitesine ulaşan jellerin % şişme oranları ise aşağıdaki 10.2 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Şişme} = ((W_2 - W_1)/W_1) \times 100 \quad (10.2)$$

Hazırlanan örneklerin ağırlıkça % bileşimi ve ışınlama sonrası elde edilen hidrojellerin hesaplanan % jelleşme ve saf suda 25 °C' deki denge şişme değerleri Tablo 10.5' de verilmiştir. Elde edilen jellerin kuru haldeki ve denge şişme seviyesine geldikten sonraki görüntüleri Şekil 10.8' de görülmektedir.

**Tablo 10.5.** KS/AACNa örneklerinin ağırlıkça % bileşimi ve ışınlama sonrası elde edilen % jelleşme ve sudaki denge şişme değerleri.

| Ağırlıkça % bileşim                  | ND (%) | Doz hızı (kGy/saat) | Doz (kGy) | Jelleşme (%) | Şişme (%) |
|--------------------------------------|--------|---------------------|-----------|--------------|-----------|
| %71,4 AACNa-%27,2 KS-<br>%1,40 ÇB    | 90     | 7,0                 | 1,0       | 60,0         | 8450      |
| %71,4 AACNa-%27,2 KS -<br>%1,40 ÇB   | 90     | 7,0                 | 2,0       | 70,0         | 8300      |
| %82,6 AACNa-%15,75 KS -<br>%1,65 ÇB  | 90     | 7,0                 | 1,0       | 65,0         | 19400     |
| %82,6 AACNa- %15,75 KS -<br>%1,65 ÇB | 90     | 7,0                 | 2,0       | 72,0         | 9200      |
| %89,7 AACNa-%8,5 KS -<br>%1,80 ÇB    | 90     | 7,0                 | 1,0       | 84,6         | 14000     |
| %89,7 AACNa-%8,5 KS -<br>%1,80 ÇB    | 90     | 7,0                 | 2,0       | 90,0         | 13900     |



**Şekil 10.8.** Hazırlanan ksantan sakızı/AACNa jellerinden en yüksek şişme kapasitesine sahip jelin kuru haldeki (sağ) ve denge şişme seviyesine ulaşmış haldeki (sol) görüntüsü.

Tablo 10.5' de görüldüğü gibi düşük ışınlama dozlarında dahi oldukça yüksek jelleşme ve şişme değerleri elde edilmiştir. En yüksek şişme oranı ağırlıkça % 82,6 AACNa, % 15,75 ksantan sakızı ve % 1,65 oranında çapraz bağlayıcı içeren örnekte elde edilmiştir. Işınlama dozu ve çapraz bağlayıcı oranı artırıldığında jelleşmelerin

beklendiği gibi arttığı ve artan çapraz bağ yoğunluğu sebebiyle % şişme değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Elde edilen şişme ve jelleşme değerleri, özellikle en yüksek şişmenin elde edildiği % 82,6 AAcNa, % 15,75 ksantan sakızı ve % 1,65 oranında çapraz bağlayıcı içeren örnek için oldukça yüksektir. Hazırlanan hidrojellerin şişme değerlerini ticari SEP'lerin emicilik değerleri ile karşılaştırmak amacıyla ülkemizde üretilen tek kullanımlık bir bebek bezinde bulunan SEP model olarak seçilmiş ve saf suda, 25 °C' deki şişme değerinin % 23000 olduğu belirlenmiştir. Hazırladığımız jellerle elde edilen değer bu değere oldukça yakındır.

#### **10.4.2. AAcNa/ KS Hidrojellerinin Süper Emici Özelliklerinin İncelenmesi**

Daha önce de belirtildiği gibi tek kullanımlık bebek bezleri, yetişkin alt bezleri vb. hijyenik uygulamalarda veya tarımda bitki büyütülmesinde ve kurak alanlarda suyun korunmasında kullanılan SEP'lerin temel işlevi, öncelikli olarak, su ve sulu çözeltiyi absorplamasıdır. 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 [103]. Hazırlanan KS/AAcNa hidrojellerinin potansiyel kullanım amacına yönelik test edilebilmesi için 25 ve 37°C'de, saf sudaki emiciliklerine ek olarak suni idrar çözeltisi gibi simüle edilmiş bir biyolojik çözeltideki şişme davranışları da incelenmiştir. Bu amaçla baharat öğütücüsünde öğütülüp küçük granüller haline getirilen hidrojellerin 25 ve 37°C'de saf sudaki ve 37°C'de suni idrar çözeltisindeki (suni idrar çözeltisi bileşimi: 8g NaCl + 1g MgSO<sub>4</sub> + 20g üre + 0.6g CaCl<sub>2</sub> / 1000 mL su) şişme kinetikleri belirlenmiştir.

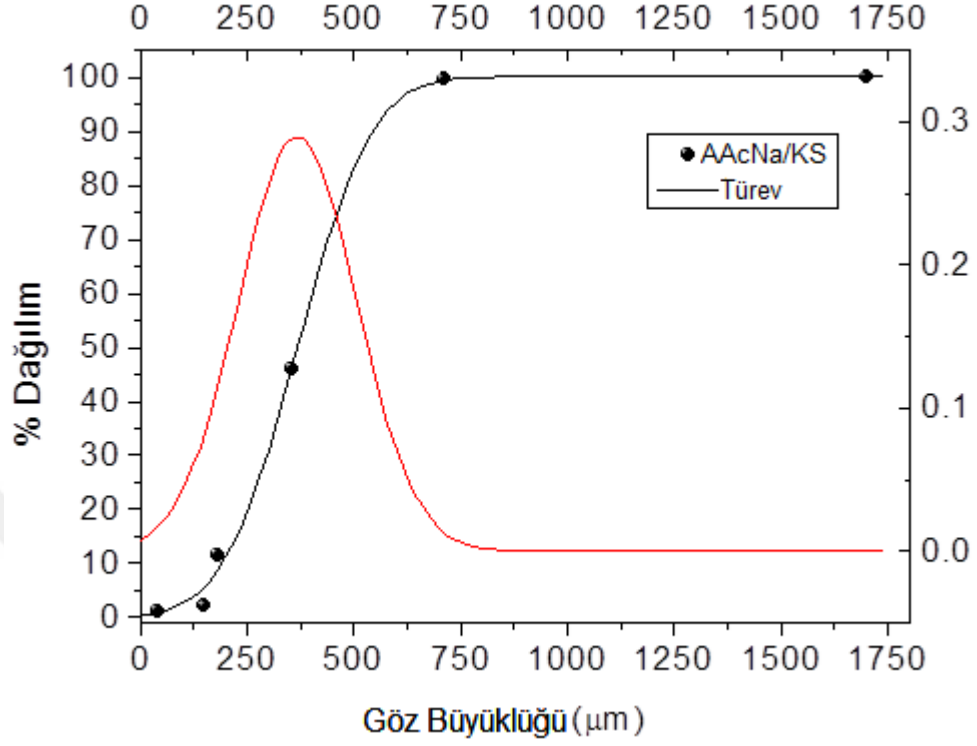
Bilindiği gibi ticari SEP'ler genellikle çok küçük granüller halinde öğütülmüş olarak kullanılmaktadır. Bu granüllerin tanecik büyüklükleri sıvı absorplama hızını doğrudan etkileyen önemli bir faktördür. Dolayısıyla, hem karşılaştırma amacıyla kullanılan ticari SEP örneğinin, hem de deneysel çalışmalar sonucu elde ettiğimiz KS/AAcNa hidrojellerinin öğütüldükten sonraki tanecik büyüklükleri, 710, 355, 180, 150, 40 ve 20 µm gözenek büyüklüğüne sahip elekler kullanılarak fraksiyonlarına ayrılmıştır. Ticari SEP örneğinin ve hazırlanan hidrojellerin her bir gözenek büyüklüğüne sahip elek üzerinde kalan miktarlarına göre % dağılımları hesaplanmıştır. Hesaplanan %

dağılımlar Tablo 6’da verilmiştir. Sentezlenen hidrojeller ve ticari SEP’e ait % dağılım oranları kullanılarak hesaplanan kümülatif boy dağılım eğrileri ise Şekil 10.9’da görülmektedir. Tablo 6 ve Şekil 10.9’da görüldüğü gibi, tez çalışması kapsamında sentezlenen hidrojeller ticari SEP örneğinden biraz daha geniş tanecik büyüklüğü dağılımına sahiptir. Sentezlenip öğütülen KS/AACNa hidrojellerinin genel boy dağılımının ağırlıklı olarak 710-180 µm aralığında, ticari SEP’lerin ise 355-180 µm aralığında olduğu görülmektedir. Bu, kuşkusuz tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan hidrojellerin sıvı absorplama hızını bir miktar düşürecek yönde etki edecektir.

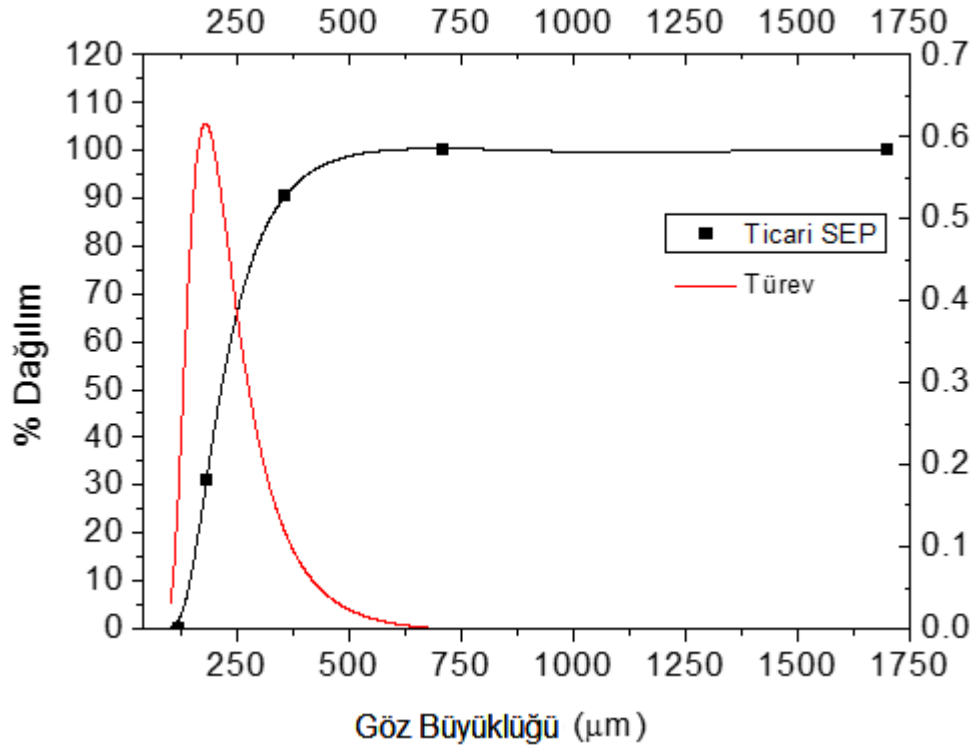
Şişme kinetiği analizleriyle elde edilen sonuçlar grafikler halinde Şekil 10.11-10.16’da verilmiştir.

**Tablo 10.6.** Elek analizine göre ticari SEP örneğinin ve KS/AACNa hidrojellerin tanecik büyüklüğü dağılımları.

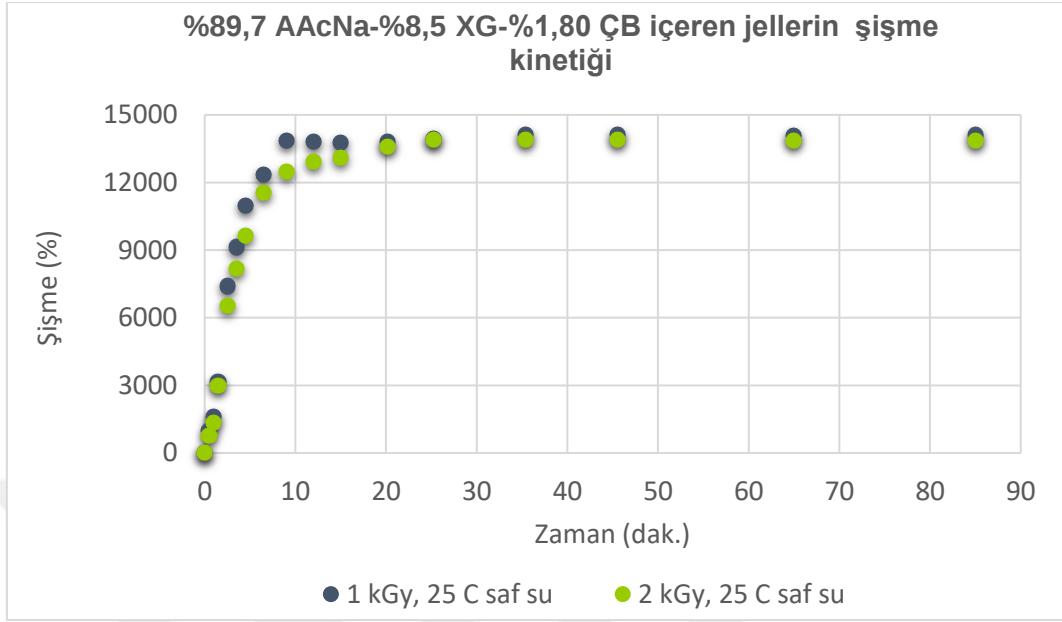
| Elek boyutları<br>(µm) | Elek üzerinde toplanan jel (%) |            |
|------------------------|--------------------------------|------------|
|                        | KS/AACNa hidrojelleri          | Ticari SEP |
| 1710                   | 0,4                            | -          |
| 710                    | 53,6                           | 9,5        |
| 355                    | 34,5                           | 59,7       |
| 180                    | 9,5                            | 30,8       |
| 150                    | 0,9                            | -          |
| 40                     | 1,2                            |            |



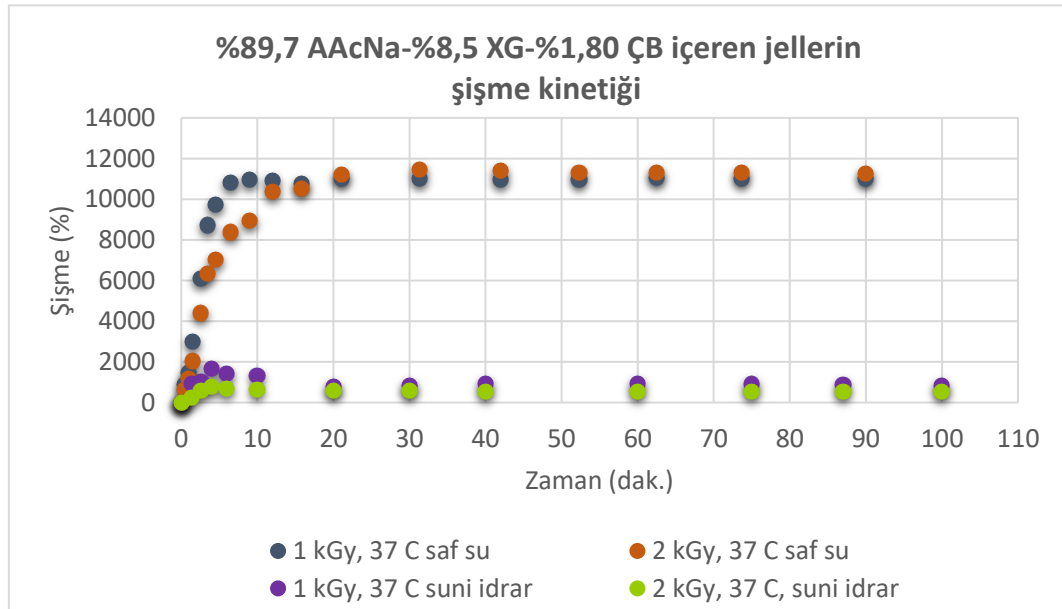
**Şekil 10.9.** KS/AACNa hidrojellerinin genel kümülatif ve diferansiyel boy dağılım eğrisi.



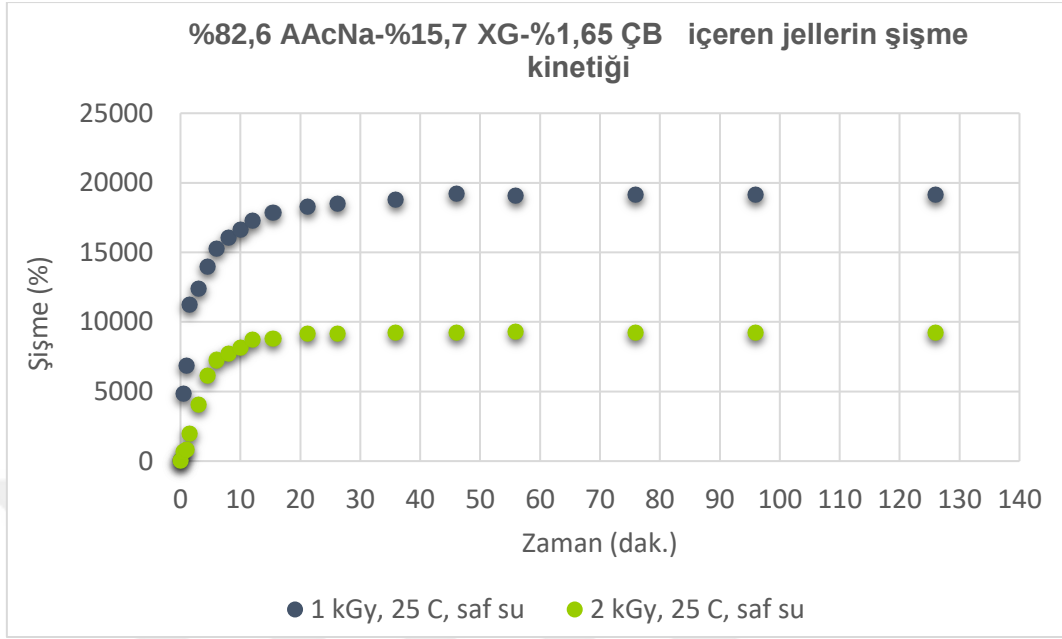
**Şekil 10.10.** Ticari SEP örneğine ait kümülatif ve diferansiyel boy dağılım eğrisi.



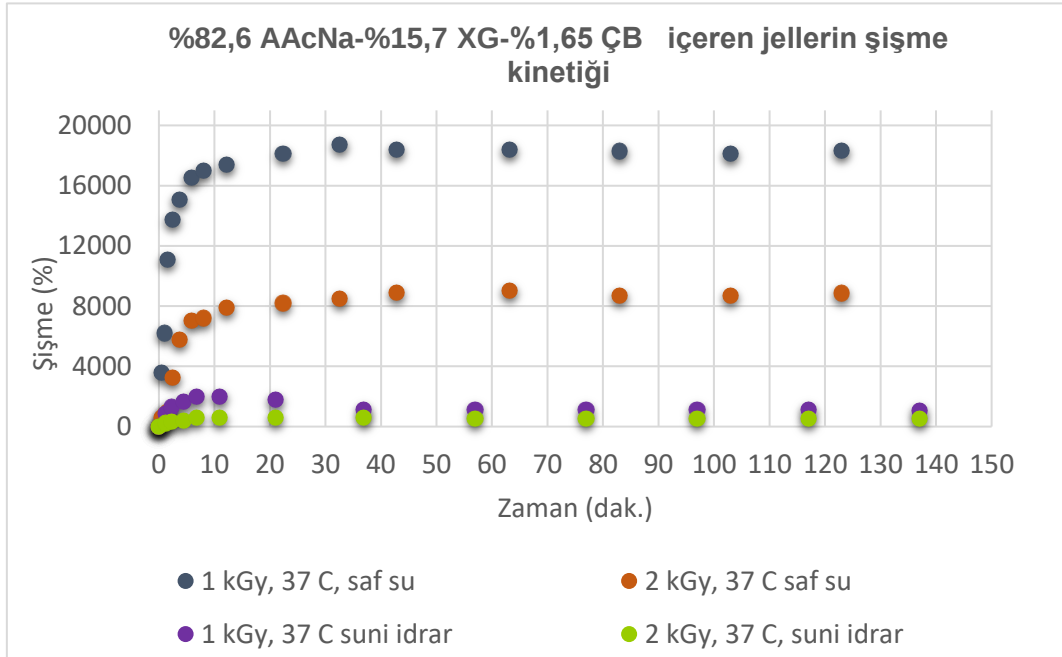
**Şekil 10.11.** %89,7 AAcNa-%8,5 XG-%1,80 ÇB içeren, 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 25°C'de saf sudaki şişme kinetiği.



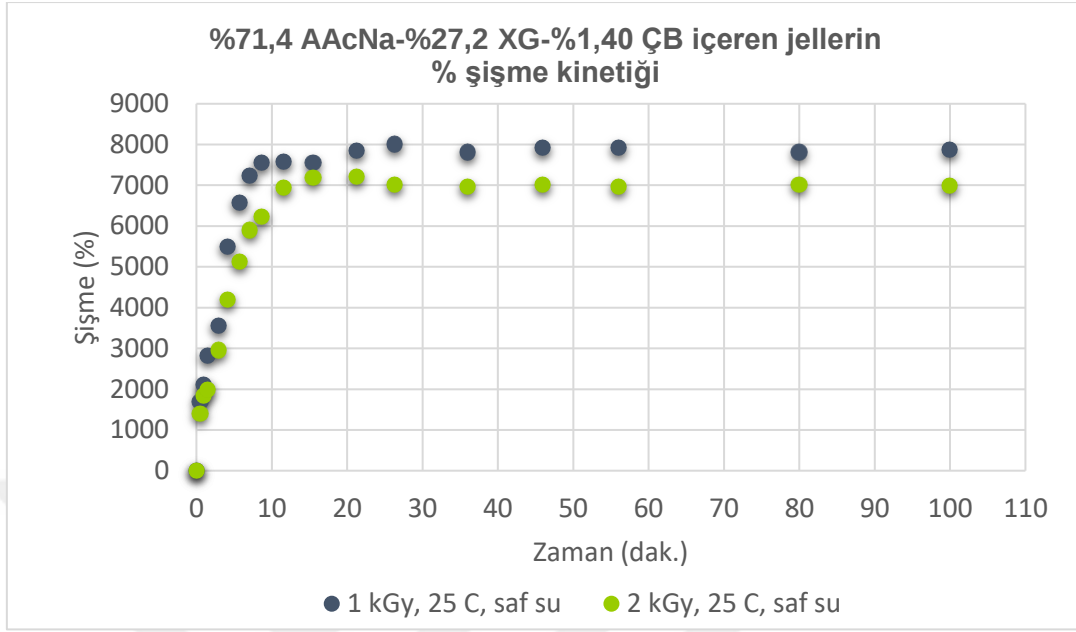
**Şekil 10.12.** %89,7 AAcNa-%8,5 XG-%1,80 ÇB içeren, 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme kinetiği.



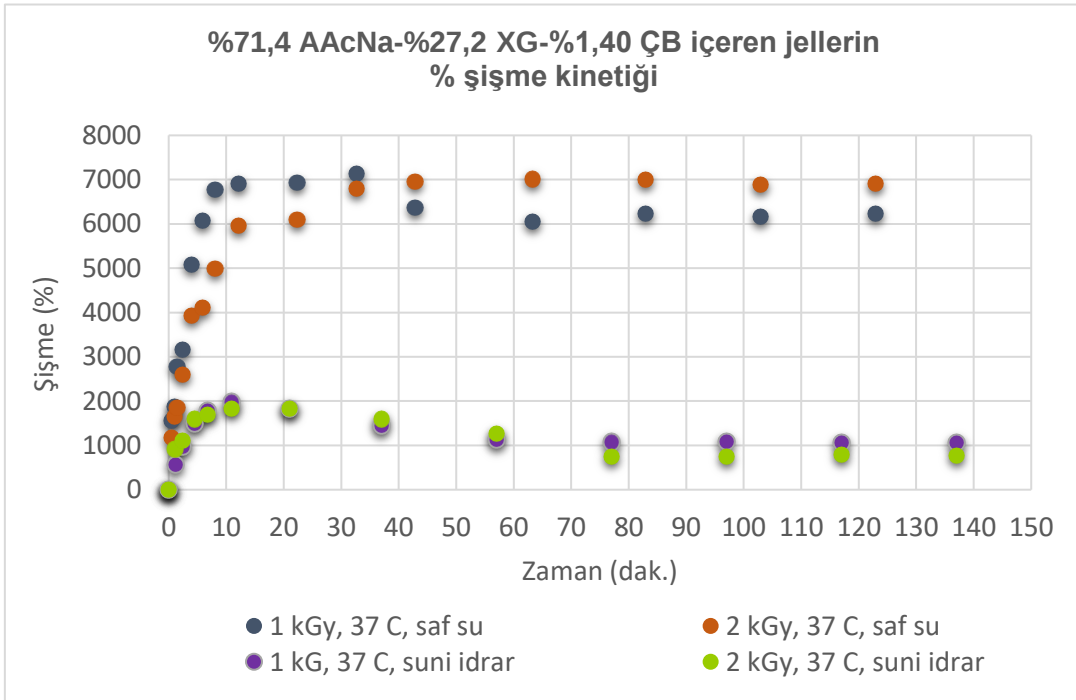
**Şekil 10.13.** %82,6 AAcNa-%15,7 XG-%1,65 ÇB içeren ve 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 25°C'de saf sudaki şişme kinetiği.



**Şekil 10.14.** %82,6 AAcNa-%15,7 XG-%1,65 ÇB içeren, 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrardaki şişme kinetiği.



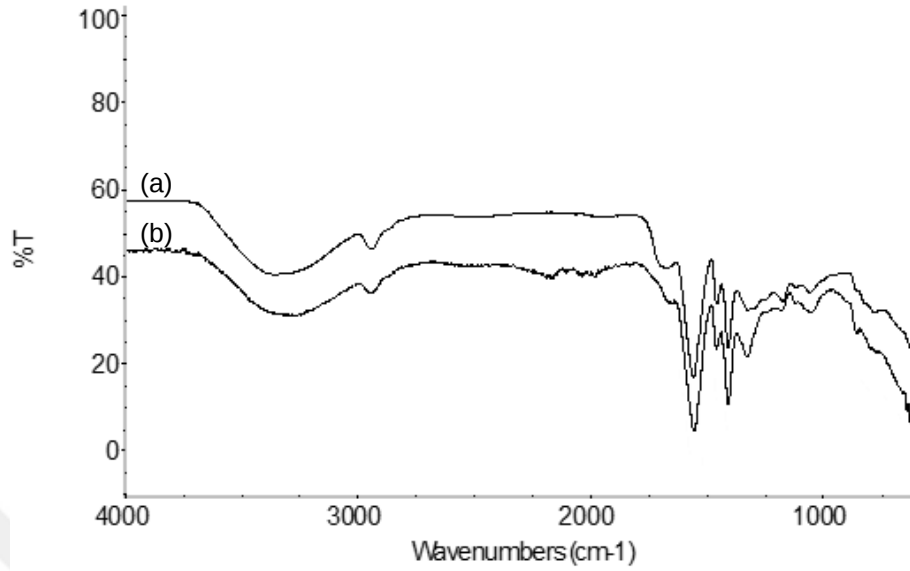
**Şekil 10.15.** %71,4 AAcNa-%27,2 XG-%1,40 ÇB ve 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 25°C'de saf sudaki % şişme kinetiği.



**Şekil 10.16.** %71,4 AAcNa-%27,2 XG-%1,40 ÇB ve 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hazırlanan jellerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki % şişme kinetiği.

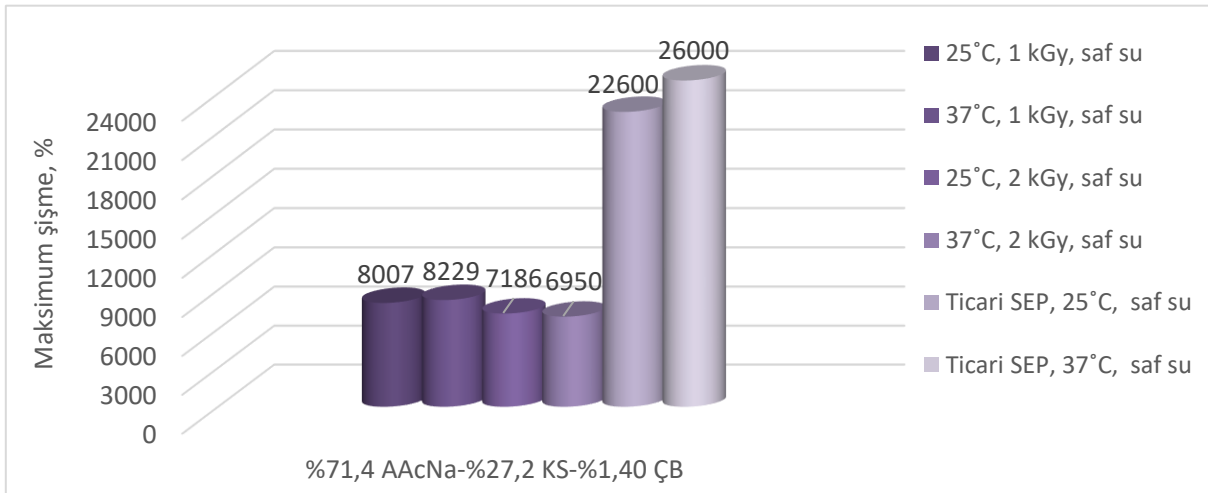
Şekil 10.11-10.16'da görüldüğü gibi, farklı oranlarda KS/AACNa ve çapraz bağlayıcı kullanılarak hazırlanan tüm jellerin yaklaşık onuncu dakikadan itibaren denge şişme seviyesine ulaştıkları belirlenmiştir. Sıcaklığın jellerin saf sudaki şişme kapasitesini artırmak ya da azaltmak yönünde düzenli bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir. Bununla birlikte, ışınlama dozunun artması çapraz bağ yoğunluğunu artırdığından şişmeyi özellikle %82,6 AACNa-%15,7 XG-%1,65 ÇB içeren hidrojel için önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir. Suni idrar çözeltisindeki şişmeler ise saf sudaki şişmelerden oldukça düşüktür. Suni idrar çözeltisinde % şişme değerinin aşırı oranda düşmesinin en önemli nedeni ağ yapısı ve çözelti arasındaki osmotik basınç farkının azalmasıdır [251]. Şekillerden de görüldüğü gibi jeller suni idrar çözeltisinde 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 su difüzyonunun iyon difüzyonundan daha hızlı olması ve sürenin artmasıyla jel içindeki iyon dengesinin kurulması ve osmotik basınç etkisinin azalmasının bir sonucu olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 10.18-10.20'de hazırlanan jellerin saf suda, 25 ve 37°C'deki maksimum şişme değerleri, Şekil 10.21-10.23'de ise 37°C'de, saf su ve suni idrar çözeltisindeki maksimum denge şişme değerleri yaygın olarak kullanılan bir ticari SEP'in maksimum denge şişme değerleriyle bar grafikler halinde karşılaştırılmıştır. Şekil 10.17'de karşılaştırma amacıyla kullanılan ticari SEP örneğine ait (altta) ve saf PAAcNa hidrojeline ait (üstte) FT-IR spektrumları görülmektedir. Spektrumda  $1550\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bant,  $\text{COO}^-$  grubundaki  $\text{C=O}$ 'nun asimetrik titreşim bandıdır.  $1700\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bant ise asit formundaki  $\text{C=O}$  bandının titreşimine ait banttır.  $2930\text{ cm}^{-1}$  deki bant, metilen gruplarındaki C-H gerilmesine,  $1319\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant ise C-O gerilmesine ait titreşim bantlarıdır.  $850\text{ cm}^{-1}$ 'deki çok zayıf bant  $-\text{CH}_2-$  gruplarının kırılma titreşimine ait banttır.  $1452\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant,  $\text{CH}_2$  gerilme ve  $3279\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant ise  $-\text{OH}$  gruplarının titreşim bandıdır [252]. Şekil 10.15'de görüldüğü gibi ticari SEP örneğinin FT-IR spektrumu saf P(AACNa) spektrumu ile bire bir örtüşmektedir. Bunun yanı sıra Hummell FT-IR Kütüphanesi kullanılarak yapılan tarama sonucu da, karşılaştırma amacıyla kullanılan ticari SEP örneğinin de PAAcNa (sodyum poliakrilat) esaslı olduğu tespit edilmiştir.

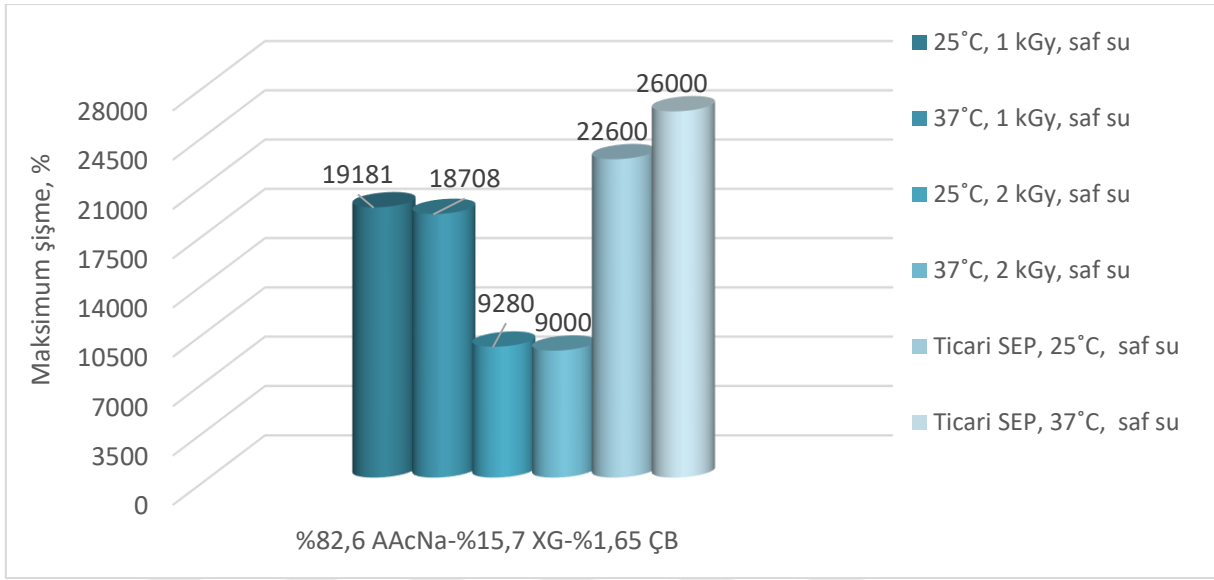


**Şekil 10.17.** (a) P(AAcNa) ve (b) ticari SEP'e ait FT-IR spektrumları.

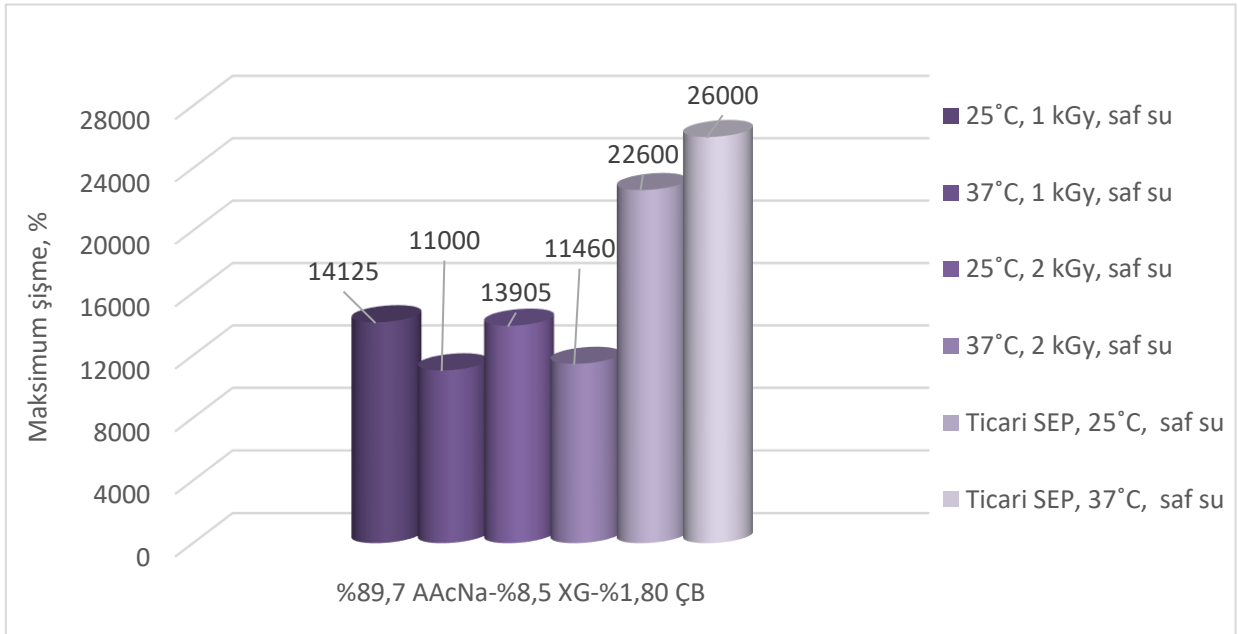
Aşağıda, bar grafiklerde görüldüğü gibi %19200'lük oldukça yüksek şişme değeri, %82,6 AAcNa-%15,75 XG-%1,65 ÇB içeren hidrojel için saf suda elde edilmiştir (Şekil 10.19). Suni idrar çözeltisindeki nispeten en yüksek şişme değeri de (~%1400) yine aynı bileşimdeki hidrojel için elde edilmiştir (Şekil 10.22.) Ancak elde edilen bu şişme değerleri ticari olarak kullanılan tek kullanımlık bir bebek bezi markasından örnek olarak alınan SEP'in seviyesinden (~%3100) oldukça düşük durumdadır.



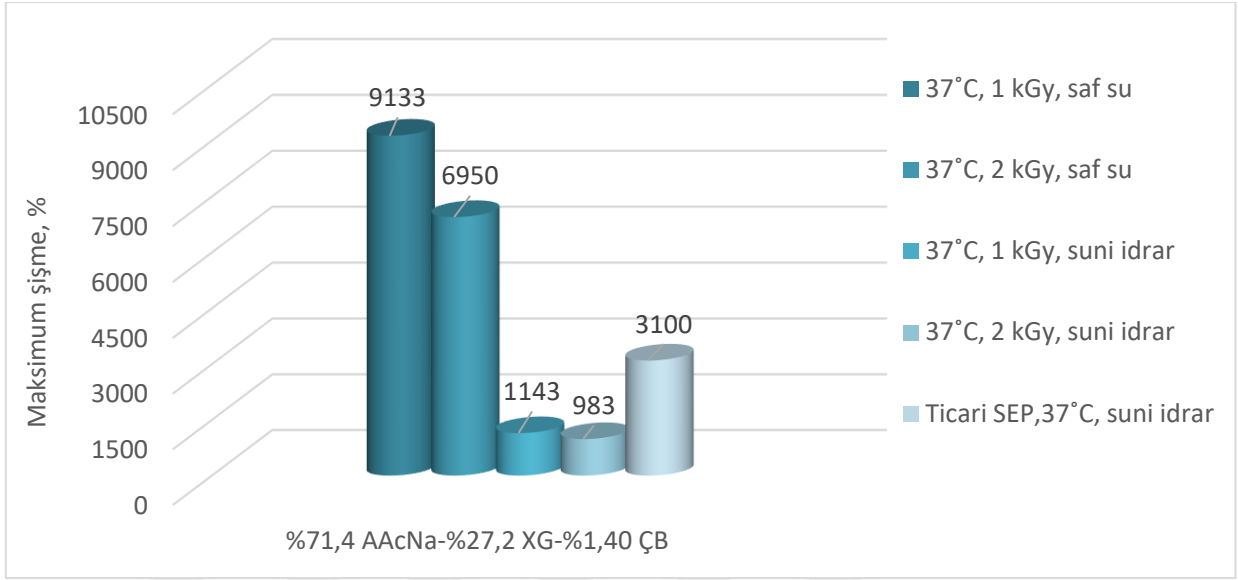
**Şekil 10.18.** %71,4 AAcNa-%27,2 KS-%1,40 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



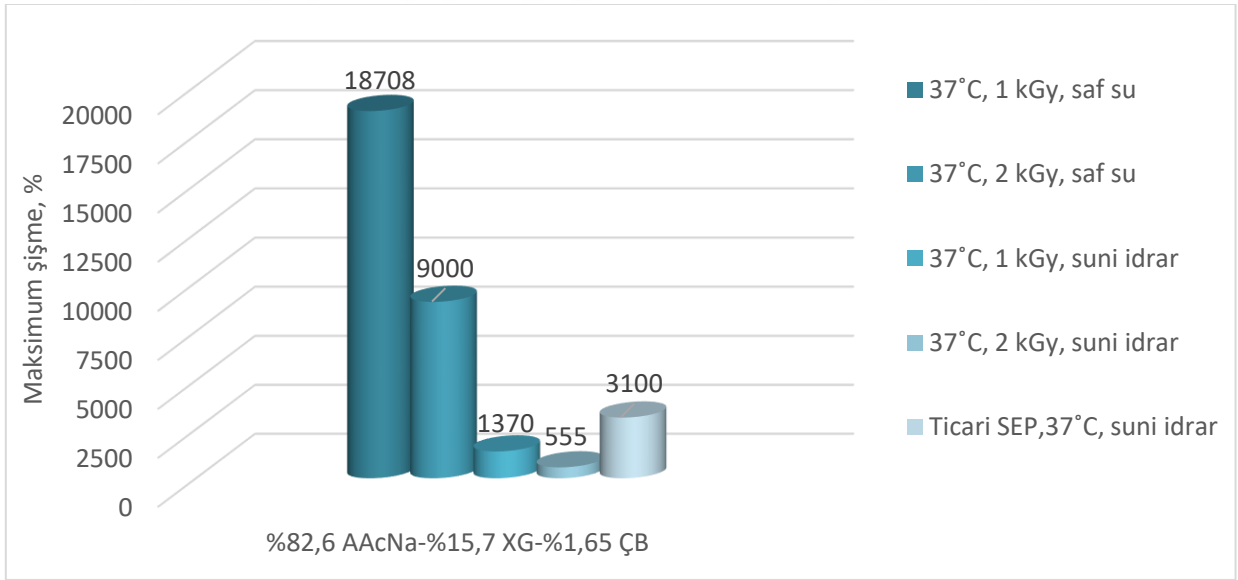
**Şekil 10.19.** %82,6 AAcNa-%15,7 KS -%1,65 ÇB içeren hidrojenlerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



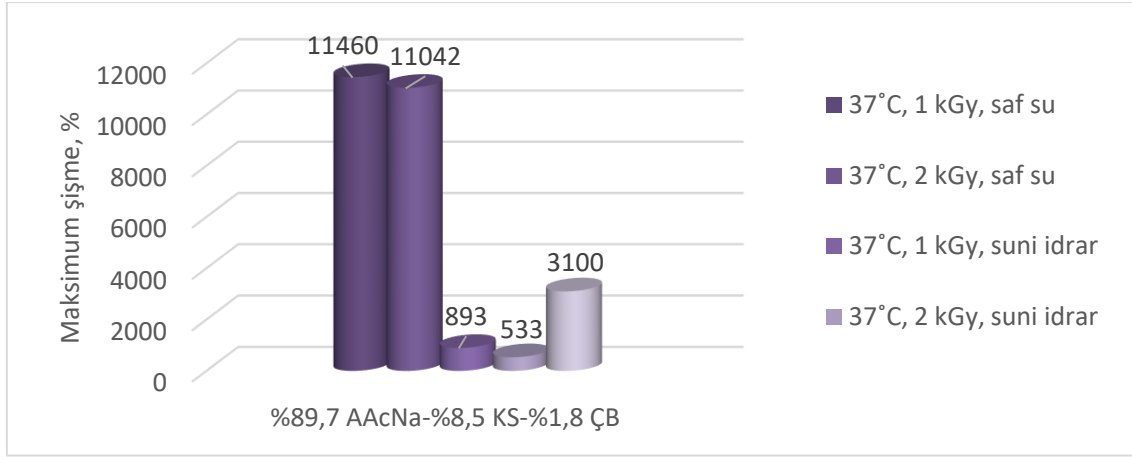
**Şekil 10.20.** %89,7 AAcNa-%8,5 KS -%1,80 ÇB içeren hidrojenlerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



**Şekil 10.21.** %71,4 AAcNa-%27,2 KS -%1,40 ÇB içeren hidrojenlerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



**Şekil 10.22.** %82,6 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojenlerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



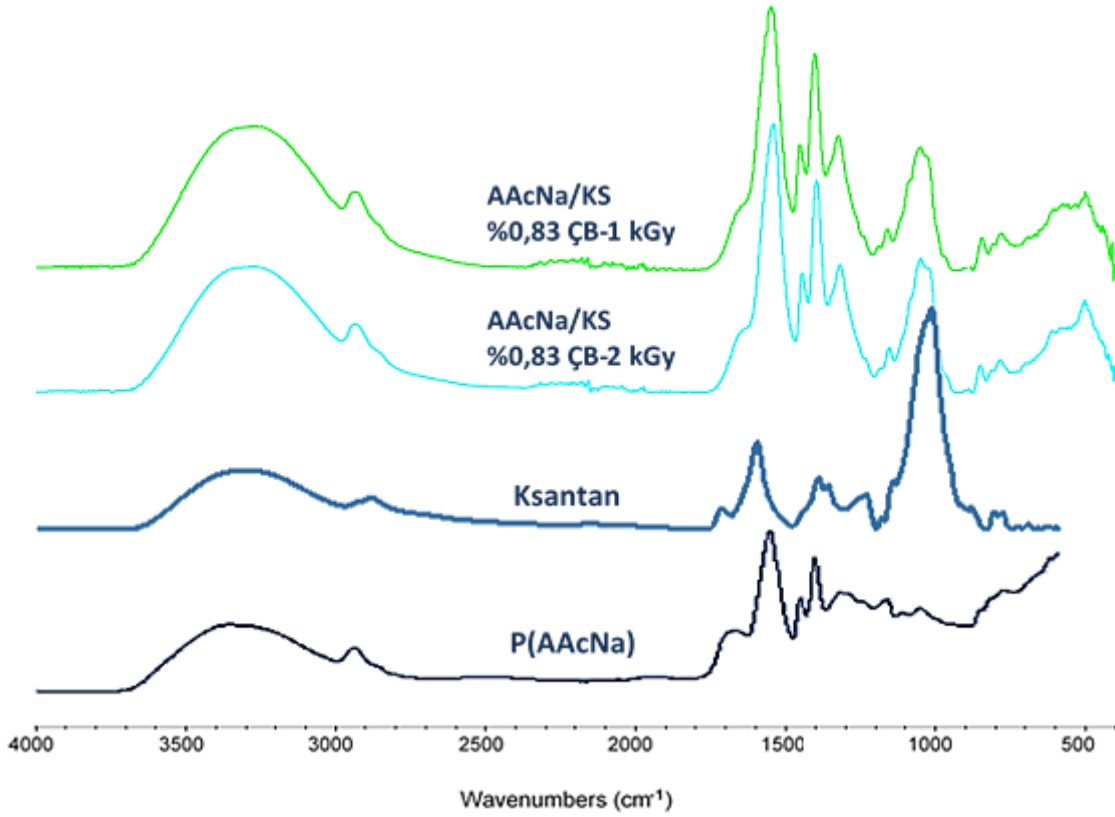
**Şekil 10.23.** %89,7 AAcNa-%8,5 KS-%1,80 ÇB içeren hidrojenlerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.

Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı ve doğal polimer içeren KS/AAcNa hidrojenleri 7 kGy/saat doz hızında başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve özellikle saf suda, her ne kadar ticari SEP örneğinin su tutma kapasitesinden düşük olsa da, oldukça yüksek maksimum denge şişme değerleri elde edilmiştir. Ancak suni idrar çözeltisinde elde edilen maksimum şişme değerleri, yaygın olarak kullanılmakta olan ticari SEP örneğinkinden düşüktür. Bu sonuçlar doğrultusunda, KS/AAcNa hidrojenlerinin sıvı tutma kapasitesinin artırılıp artırılamayacağını belirlemek amacıyla, doz hızı ve çapraz bağlayıcı miktarı değiştirilerek Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde bulunan düşük doz hızındaki (0,022 kGy/sa.)  $^{60}\text{Co}$  gama kaynağı kullanılarak yeni hidrojenler sentezlenmiştir. Bu amaçla, en yüksek maksimum şişme değerlerinin elde edildiği ağırlıkça %82,6 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB oranında bileşime sahip hidrojel bileşimi baz alınmış ve ÇB miktarı yarı yarıya azaltılarak ve iki katına çıkarılarak da 1 ve 2 kGy'lik dozlarda ışınlamalar yapılmıştır. AAcNa (ND:90) yapısına eklenen KS'nın çalışılan koşullarda jelleşme ve şişmeye nasıl etki ettiğinin belirlenmesi amacıyla KS içermeyen ve ÇB oranı yarı yarıya azaltılmış (AAcNa-1/2), aynı oranda tutulmuş (AAcNa-1) ve iki katına çıkarılmış (AAcNa-2) saf sodyum poliakrilat hidrojenler de sentezlenmiştir. Hazırlanan örneklerin ağırlıkça % bileşimi ve ışınlama sonrası elde edilen jellerin % jelleşme ve saf suda, 25°C'deki denge şişme değerleri Tablo 10.7'de verilmiştir.

**Tablo 10.7.** KS/AACNa örneklerinin ağırlıkça % bileşimi ve ışınlama sonrası elde edilen % jelleşme ve sudaki denge şişme değerleri.

| <b>Ağırlıkça % bileşim</b>                   | <b>ND (%)</b> | <b>Doz hızı (kGy/saat)</b> | <b>Doz (kGy)</b> | <b>Jelleşme (%)</b> | <b>Şişme (%)</b> |
|----------------------------------------------|---------------|----------------------------|------------------|---------------------|------------------|
| <b>P(AAcNa)-%1 ÇB-%0 KS</b>                  | 90            | 0,022                      | 1,0              | 70                  | 57130            |
| <b>P(AAcNa)-%1 ÇB-%0 KS</b>                  | 90            | 0,022                      | 2,0              | 73                  | 54460            |
| <b>P(AAcNa)-%2 ÇB-%0 KS</b>                  | 90            | 0,022                      | 1,0              | 81                  | 21265            |
| <b>P(AAcNa)-%2 ÇB-%0 KS</b>                  | 90            | 0,022                      | 2,0              | 86                  | 17200            |
| <b>P(AAcNa)-%4 ÇB-%0 KS</b>                  | 90            | 0,022                      | 1,0              | 92,0                | 18900            |
| <b>P(AAcNa)-%4 ÇB-%0 KS</b>                  | 90            | 0,022                      | 2,0              | 95,0                | 15800            |
| <b>%83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB-1 kGy</b> | 90            | 0,022                      | 1,0              | 65,0                | 36600            |
| <b>%83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB-2 kGy</b> | 90            | 0,022                      | 2,0              | 66,0                | 24000            |
| <b>%82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB-1 kGy</b> | 90            | 0,022                      | 1,0              | 70,0                | 18845            |
| <b>%82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB-2 kGy</b> | 90            | 0,022                      | 2,0              | 72,0                | 15400            |
| <b>%81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB-1 kGy</b> | 90            | 0,022                      | 1,0              | 76,0                | 11350            |
| <b>%81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB-2 kGy</b> | 90            | 0,022                      | 2,0              | 78,0                | 11400            |

Elde edilen hidrojellerin jelleşme oranlarının %65-%80 aralığında olması, yarı iç içe geçmiş ağ yapısına sahip jellerin başarılı bir elde edildiğini göstermektedir. Ancak iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılmaları halinde, diğer polisakkaritlerde olduğu gibi zincir kesilmesine uğradığı daha önceki bölümlerde açıklanmış olan ksantan sakızının, ışınlamalar sonucu degradasyona uğramasıyla sentezlenen hidrojellerin yıkama işlemleri sırasında ağ yapısından kurtularak çözelti ortamına geçip geçmediği ve ağ yapısı içerisinde yer alıp almadığını kontrol etmek amacıyla jellerin FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 10.24’de saf P(AAcNa), saf ksantan ve en düşük çapraz bağlayıcı oranına sahip, 1 ve 2 kGy’lik dozda ışınlama sonucu elde edilen hidrojellerin (%83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB-1 ve 2 kGy) FTIR spektrumları görülmektedir.

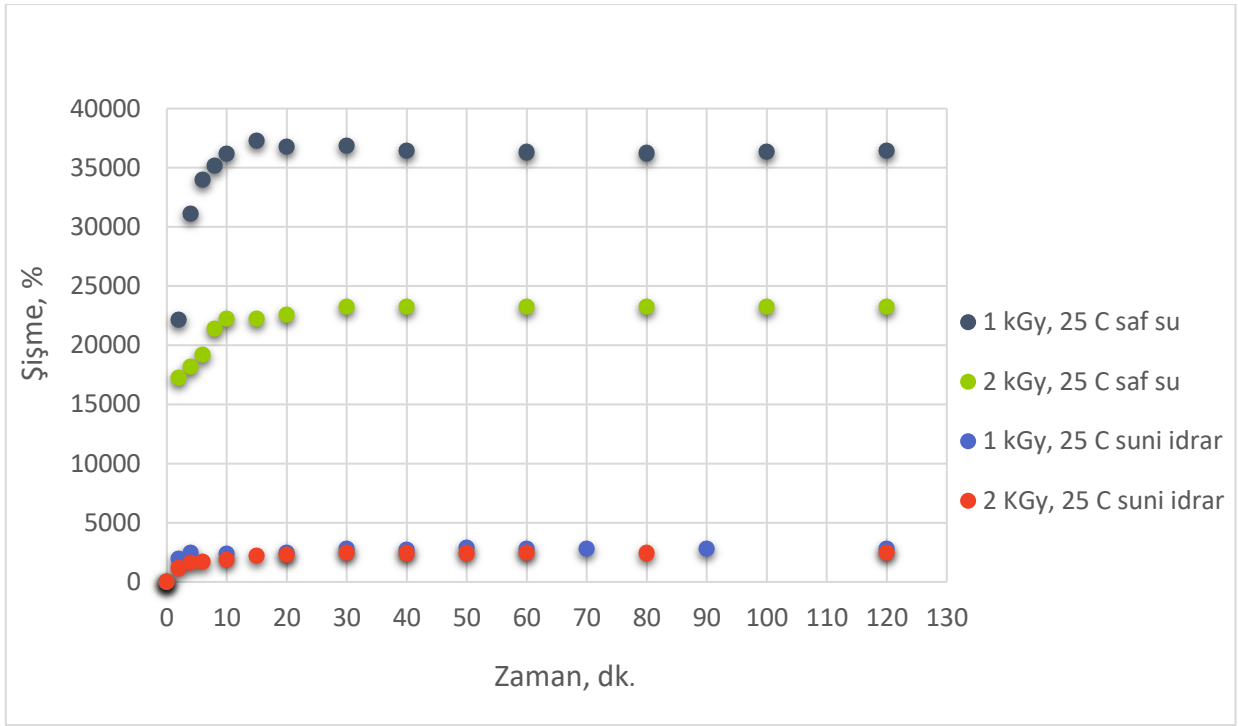


**Şekil 10.24.** Saf P(AAcNa), saf ksantan ve en düşük çapraz bağlayıcı oranına sahip, 1 ve 2 kGy’lik dozda ışınlama sonucu elde edilen hidrojellerin (%83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB-1 ve 2 kGy) FTIR spektrumları.

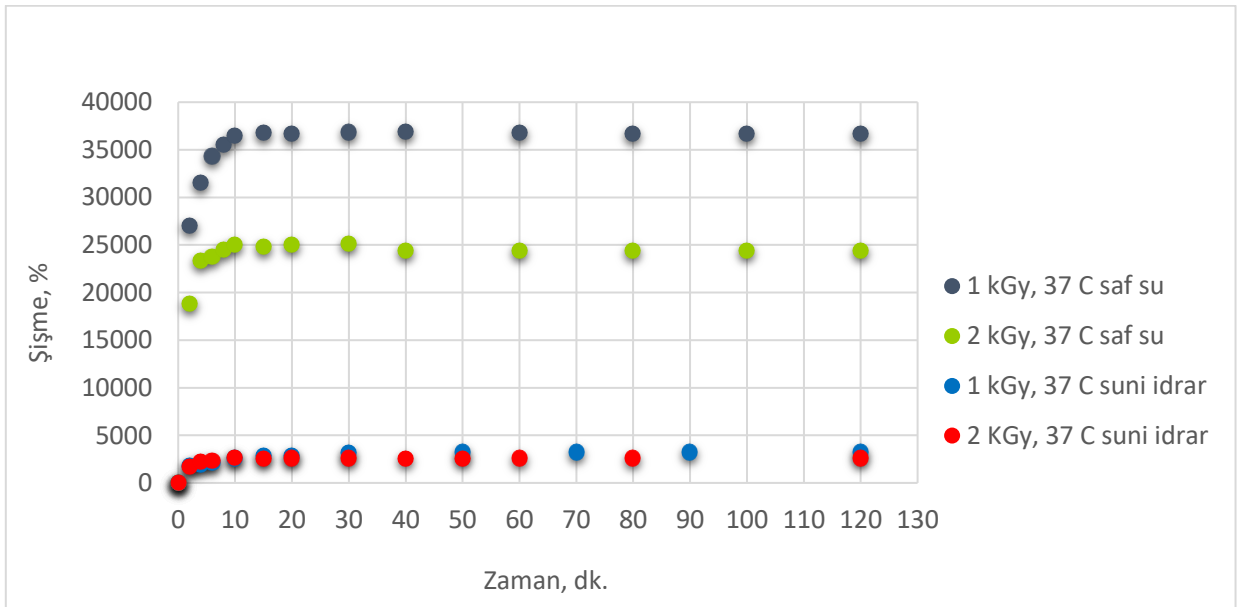
Şekil 10.24'de görülen spektrumda saf P(AAcNa)'a ait  $1550\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bant,  $\text{COO}^-$  grubundaki  $\text{C=O}$ 'nun asimetrik titreşim bandıdır.  $1700\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen bant ise asit formundaki  $\text{C=O}$  bandının titreşimine ait banttır.  $2930\text{ cm}^{-1}$  deki bant, metilen gruplarındaki  $\text{C-H}$  gerilmesine,  $1319\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant ise  $\text{C-O}$  gerilmesine ait titreşim bantlarıdır.  $1452\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant,  $\text{CH}_2$  gerilme ve  $3279\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant ise  $-\text{OH}$  gruplarının titreşim bandıdır. Saf ksantan için elde edilen  $3300\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen geniş absorpsiyon bandı, yapıyı oluşturan birimlerden glikozda bulunan  $-\text{CH}_2\text{OH}$  grubundaki  $-\text{OH}$  ile halkalı yapılarda bulunan  $-\text{OH}$  gruplarından, mannoz ve glukonik asit grubundaki halkalı yapıda bulunan  $-\text{OH}$  grubu ile yapıda bulunan  $-\text{COOH}$  gruplarına bağlı  $-\text{OH}$ 'dan kaynaklanmaktadır.  $1600\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki absorpsiyon bantları  $-\text{COOH}$  grubu ile  $-\text{COO}^-$  grubundaki  $\text{C=O}$  yapısından kaynaklanmaktadır.  $1250$  ve  $1400\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki absorpsiyon bantları çeşitli gruplara bağlı  $-\text{CH}_2$  yapısından,  $1000\text{ cm}^{-1}$  civarındaki şiddetli absorpsiyon bandının ise glikoz grubundaki  $-\text{CH}_2\text{OH}$  yapısındaki  $\text{C-O}$  yapısından ve halkalı birimler arasındaki eterik oksijenden ( $-\text{O}-$ ) ya da halkalı yapıların içindeki eterik oksijenden kaynaklandığı düşünülmektedir. Saf ksantan için  $1000\text{ cm}^{-1}$  civarındaki şiddetli absorpsiyon bandının ve P(AAcNa)'ya ait karakteristik absorpsiyon bantlarının en düşük çapraz bağlayıcı oranına sahip, 1 ve 2 kGy'lik dozda ışınlama sonucu elde edilen hidrojenlerin FTIR spektrumlarında (yeşil ve turkuaz) dahi gözlenmesi, ksantanın ağ yapısı içinde yer aldığını ve yarı iç içe geçmiş ağ yapılarının oluştuğunu kanıtlamaktadır.

Tablo 10.7'de görüldüğü gibi KS içeren örneklerde çapraz bağlayıcı miktarı ve doz hızının değişmesiyle çok daha yüksek şişme değerleri elde edilmiştir. Romanya'daki ışınlama çalışmalarında kullanılan kaynağın doz hızı, ODTÜ' dekinin neredeyse 300 katı kadar fazladır. Bu da aynı dozdaki ışınlamaya ulaşmak için çok daha uzun süre ışınlama yapmayı gerektirmiştir. Dolayısıyla, ÇB miktarının yarı yarıya azaltılmasıyla çapraz bağ yoğunluğu daha düşük hidrojenlerin elde edilmesinin yanı sıra, uzun ışınlama süresi boyunca çapraz bağlanmalarla birlikte eşzamanlı olarak gerçekleşen oksidatif bozunmalar da daha düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip hidrojenlerin sentezlenmesini sağlamıştır. Bu durum, 7,0 kGy/sa. doz hızında yapılan ışınlamalarda, ışınlama dozunun 1 kGy 'den 2 kGy'e çıkmasıyla % jelleşme miktarları önemli ölçüde artarken 0,022 kGy/sa. doz hızındaki ışınlamalarda fazla fark oluşmamasıyla da

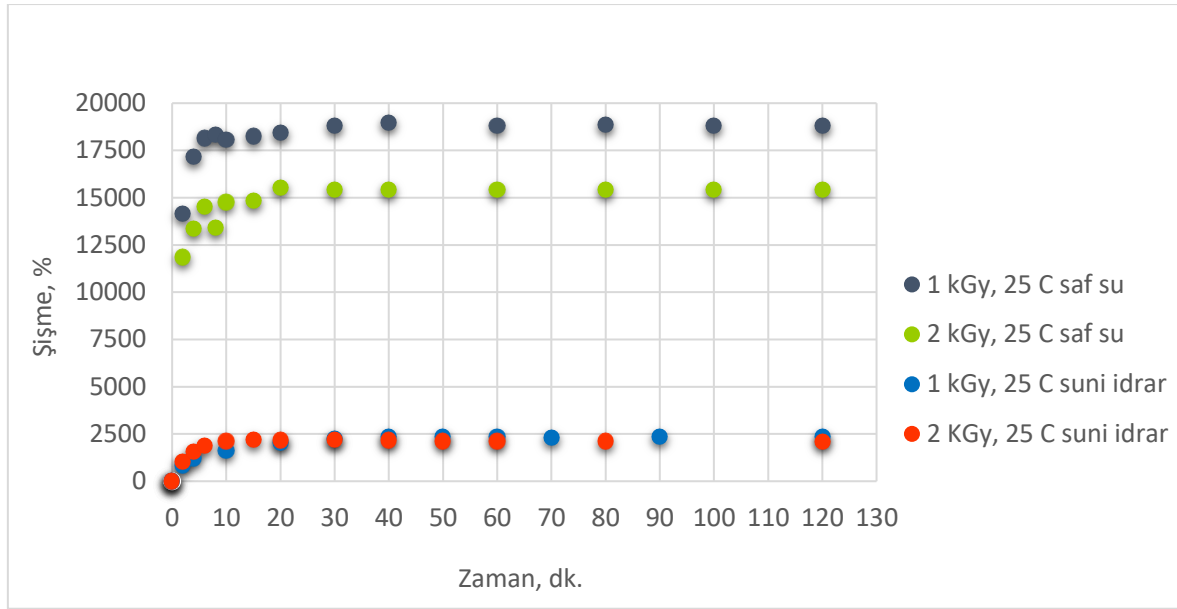
kendisini göstermektedir. Eklenen doğal polimerin jelleşme, şişme ve bir sonraki bölümde ayrıntılarıyla açıklanmış olan mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi amacıyla hazırlanan ve doğal polimer içermeyen sodyum poliakrilat örneklerinin şişme ve jelleşme oranlarının daha yüksek olduğu Tablo 10.7’ de görülmektedir. Jelleşmelerin düşük olması iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalması sonucu zincir kesilmesine uğrayan doğal polimer içeren örnekler için beklenen bir durumdur. KS doğal polimerinin de yarı iç içe geçmiş ağ yapısında yer alıp çapraz bağlı zincir gibi davranması, ağ yapısı içerisindeki çapraz bağ yoğunluğunu artırarak KS içeren örneklerde doğal polimer içermeyen örneğe göre daha düşük % şişme değerlerinin elde edilmesine neden olmuştur. Ancak elde edilen % şişme değerleri bir SEP’ den beklenen % 20000 ve üzeri şişme oranını fazlasıyla karşılar durumdadır. Özellikle, ÇB miktarının yarı yarıya azaltılmasıyla elde edilen hidrojinin saf suda, 37°C’deki maksimum denge şişme oranı (~%37000), karşılaştırma amacıyla kullandığımız, yaygın olarak kullanılan ticari SEP’ in aynı koşullardaki maksimum denge şişme oranından (~%26000) oldukça yüksektir (Şekil 10.25). Bu, hem SEP sentezinde sentetik polimer miktarını azaltma amacımızı gerçekleştirmemizi sağlamış, hem de hidrojinin daha fazla sıvı tutma kapasitesine sahip olmaları sebebiyle daha avantajlı ürünler elde edilebileceğini göstermiştir. Çalışmanın bundan sonraki aşamasında ise, elde edilen hidrojinin, sentetik SEP’lere çevre duyarlı bir alternatif olarak kullanılıp kullanılamayacağını belirlemek amacıyla, saf su ve suni idrar çözeltisindeki şişme hızları incelenmiş ve SEP’ lerin karakterizasyonunda kullanılan en temel test olan yük altındaki emicilikleri (YAE/UAL) belirlenmiştir. 0,022 kGy/sa. doz hızında yapılan ışınlama çalışmaları sonucu elde edilen hidrojinin 25 ve 37°C’de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri Şekil 10.25-10.30’da verilmiştir.



**Şekil 10.25.** %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojelilerin 25°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri.



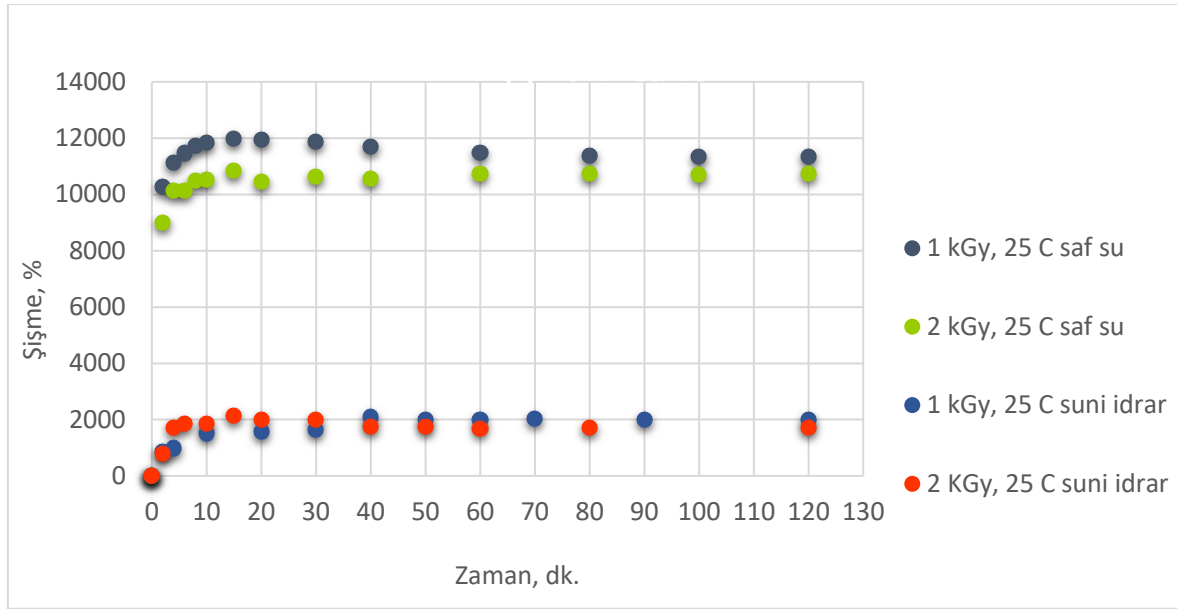
**Şekil 10.26.** %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojelilerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri.



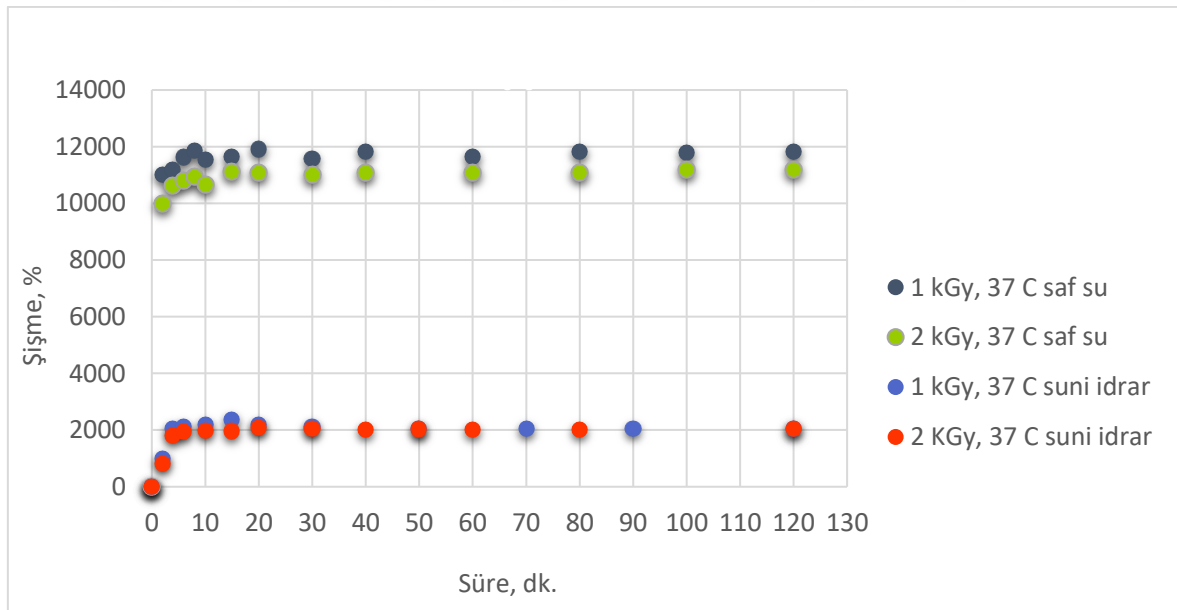
**Şekil 10.27.** %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojel­lerin 25°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri.



**Şekil 10.28.** %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojel­lerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri.



**Şekil 10.29.** %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojenlerin 25°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme eğrileri.

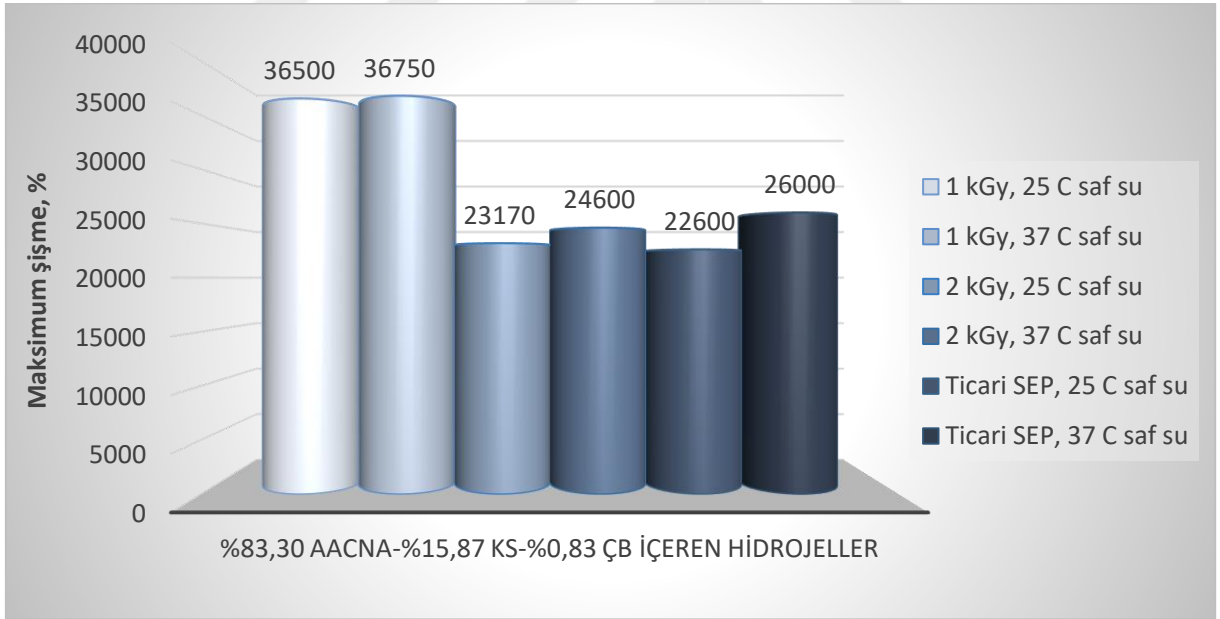


**Şekil 10.30.** %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojenlerin 37°C'de saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme kinetikleri.

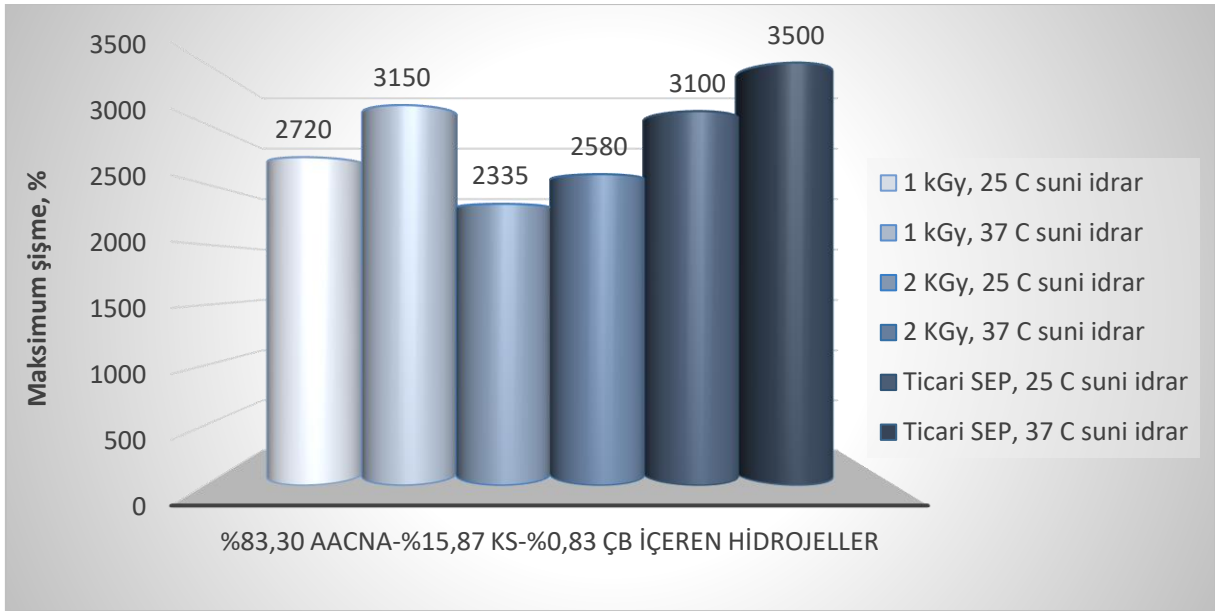
Şekil 10.25-10.30' da, düşük doz hızında ve farklı oranlarda ÇB içeren AAcNa/KS jellerinin de yine yaklaşık onuncu dakikadan itibaren denge şişme seviyesine ulaştıkları görülmektedir. Şekil 10.31-10.36' da, bar grafiklerde de görüldüğü gibi, sıcaklığın, jellerin saf suda ve suni idrar çözeltisindeki şişme kapasitesini bir miktar daha artırdığı gözlenmektedir. Poliakrilik asit esaslı ticari bir SEP'in şişme kapasitesine sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada, 10-40°C'de aralığında, pH'ı 6.3 olan saf suda incelenen maksimum şişme kapasitesinin sıcaklık arttıkça artış gösterdiği belirlenmiştir. Sıcaklıkla maksimum denge şişme kapasitesinde meydana gelen bu artışın, iç enerji ve entropinin artması ve bunun sonucunda zincir hareketliliğinde meydana gelen artış sayesinde daha fazla sıvının ağ yapısı içerisine difüzlenebilmesinden kaynaklandığını düşünmüşlerdir [253]. 0,022 kGy/saat doz hızında yapılan ışınlamalarda, ışınlama dozunun 1 kGy 'den 2 kGy'e çıkarılması jelleşme oranlarında, dolayısıyla çapraz bağ yoğunluklarında 7 kGy/saat doz hızında yapılan ışınlamalar kadar fark yaratmadı için maksimum denge şişme seviyelerinde önemli ölçüde fark olmadığı görülmektedir. 0,022 kGy/saat doz hızında ışınlanarak hazırlanan hidrojjellerin de yine hem saf suda hem de suni idrar çözeltisinde yaklaşık 10. dakikada maksimum şişme değerine, 25-30. dakikadan itibaren de denge şişme değerine ulaştığı görülmektedir. Suni idrar çözeltisindeki şişmeler ise yine ağ yapısı ve çözelti arasındaki osmotik basınç farkının azalmasından dolayı saf sudaki şişmelere göre oldukça düşüktür. Ancak, Şekil 10.31-10.36'da, hidrojjellerin 25 ve 37°C'de saf su ve suni idrar çözeltisindeki maksimum ortalama denge şişme değerlerinin ticari bir SEP ile karşılaştırıldığı bar grafiklerde, özellikle %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren ve 1 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojjellerin ticari SEP örneğine göre saf sudaki maksimum denge şişme kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı örneğin suni idrar çözeltisindeki şişme kapasitesinin ise karşılaştırma amacıyla kullanılan ticari SEP örneğine oldukça yakın olduğu görülmektedir (Şekil 10.31-10.32). %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren ve 1 kGy' e kadar ışınlanan hidrojjellerin de suni idrar çözeltisindeki maksimum denge şişme değerinin ticari SEP örneğine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir (Şekil 10.34). Aynı ağırlıkça % bileşim 7 kGy/sa. doz hızında da incelenmiş, ancak çok daha düşük şişme kapasiteleri elde edilmiştir (Şekil 10.19). Bu sonuçlar, hidrojjellerin hazırlanmasında doz hızının daha düşük

olmasının çapraz bağ yoğunluğunu azaltıcı şekilde etki etmesi sebebiyle daha elverişli olduğunu göstermiştir. Yapıya eklenen az miktardaki doğal polimer, daha yüksek şişme değerlerinin elde edilmesinde etkili olmuştur. Bu durumun eklenen doğal polimerin akrilik asit monomeri için bir seyreltici görevi görmesiyle ışınlama sırasındaki radikal-radikal birleşme olasılığını azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şen ve ark. [199] daha önce yaptıkları bir çalışmada 20000 molekül ağırlığındaki polietilen oksidin dimetilaminoetil metakrilatın polimerizasyon ortamına eklenmesiyle çapraz bağlanma reaksiyonlarını azalttığı ve seyreltici etkisi nedeniyle gözenek oluşumunu önemli ölçüde artırdığını gözlemişlerdir.

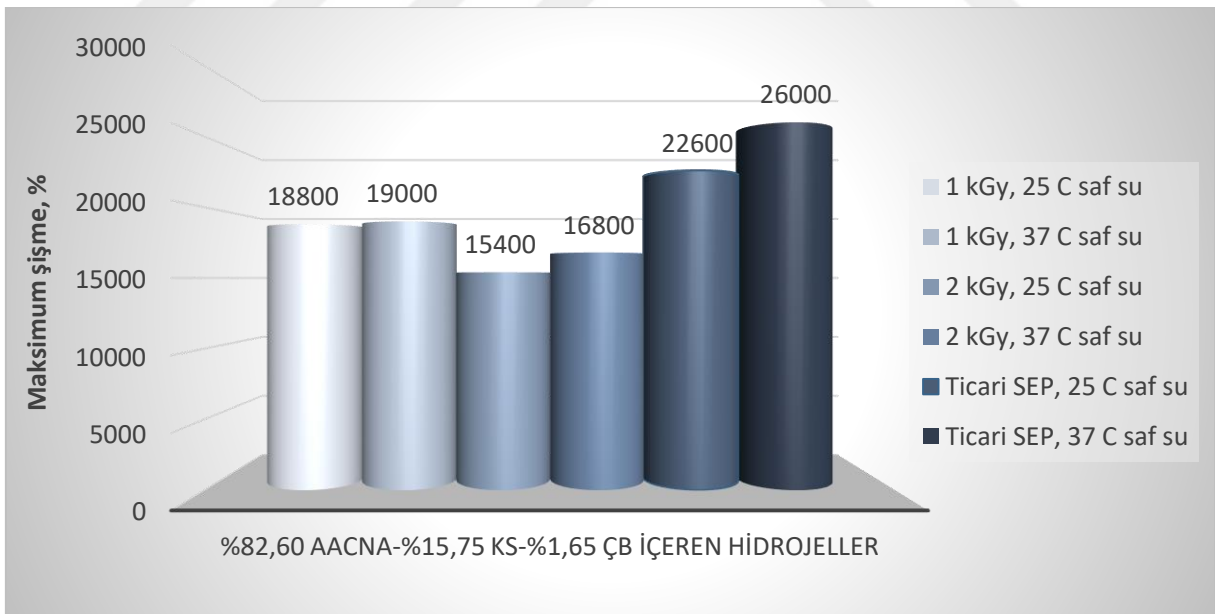
Çalışmanın bundan sonraki aşamasında elde edilen bu yeni nesil hidrojellerin, sentetik polimer esaslı SEP'lere alternatif olarak kullanılabilirliklerinin belirlenmesi amacıyla yük altındaki emicilikleri (YAE) incelenmiştir.



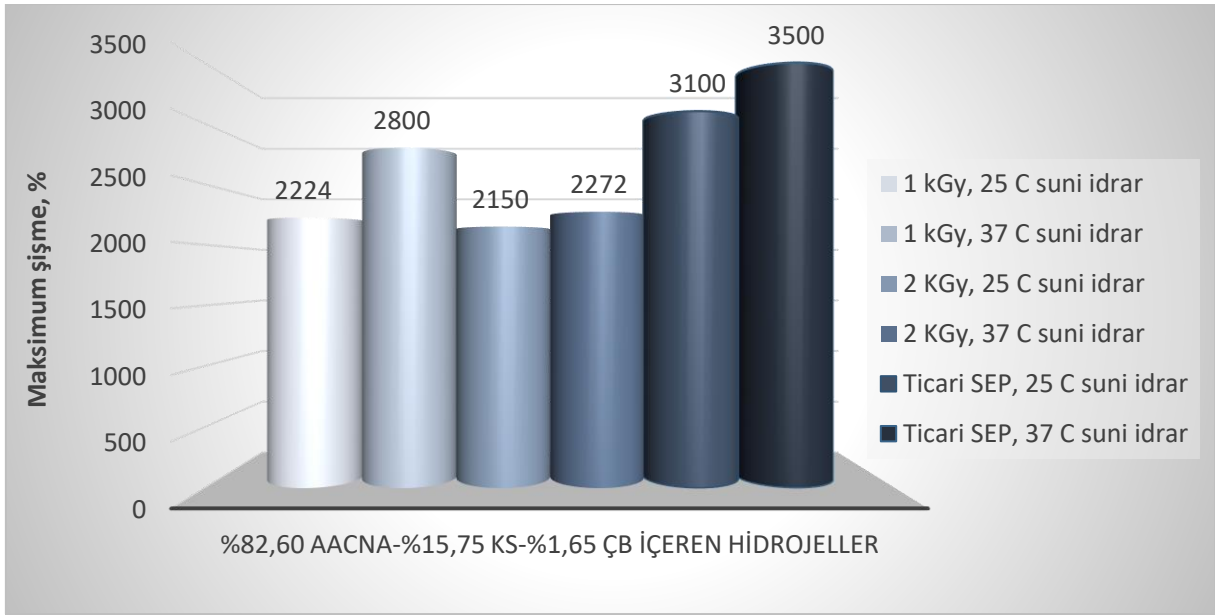
**Şekil 10.31.** %83,30 AACNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



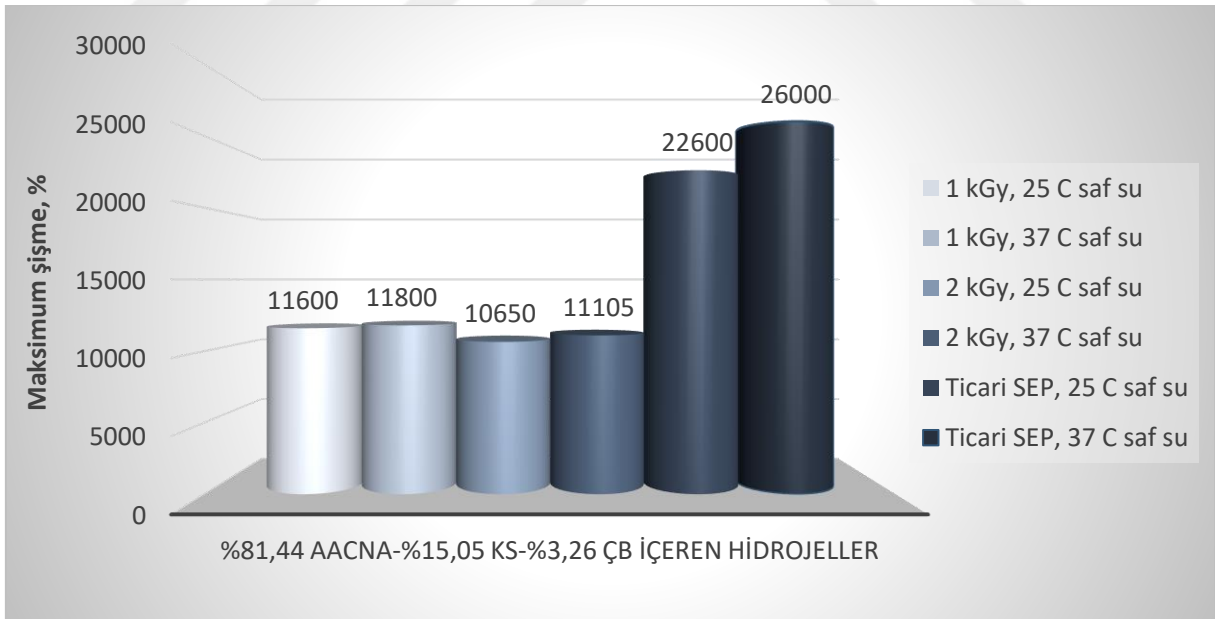
**Şekil 10.32.** %83,30 AACNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojenlerin suni idrar maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



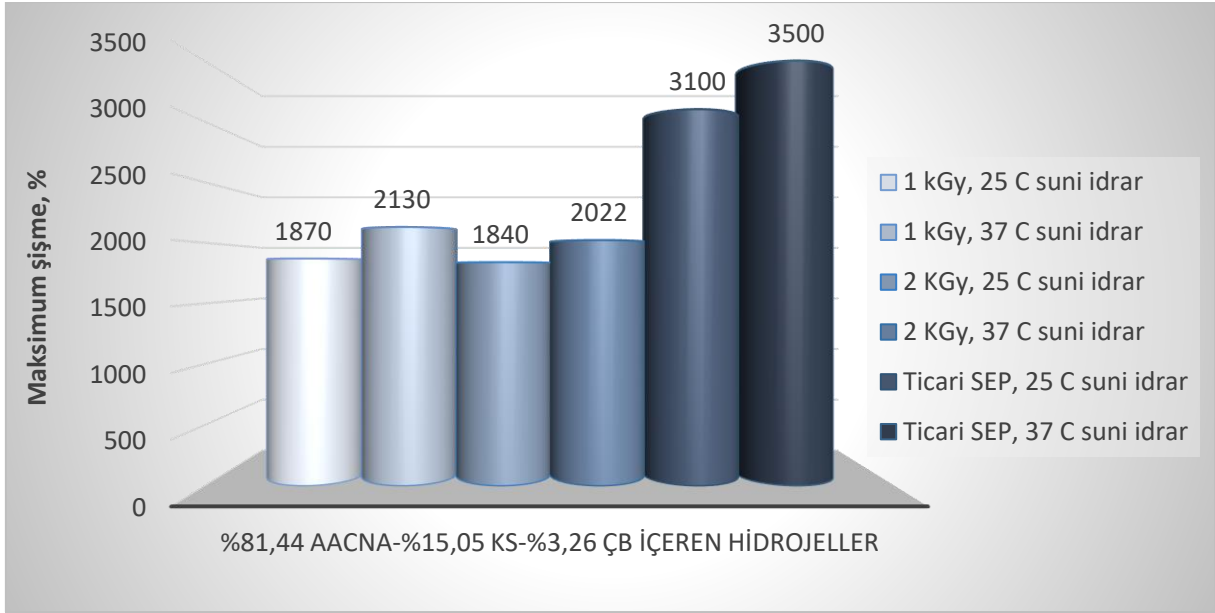
**Şekil 10.33.** %82,60 AACNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojenlerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



**Şekil 10.34.** %82,60 AACNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojenlerin suni idrardaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



**Şekil 10.35.** %81,44 AACNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojenlerin saf sudaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



**Şekil 10.36.** %81,44 AACNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojellerin suni idrardaki maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.

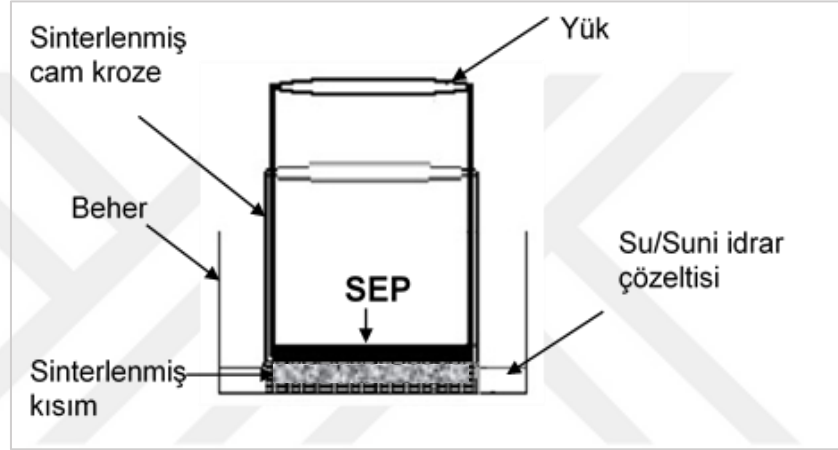
#### 10.4.3. AACNa/KS Hidrojellerinin Yük Altındaki Emiciliklerinin Belirlenmesi

Yük altındaki emicilik (YAE/AUL) testleri, SEP'lerin farklı sıvıları (su, salin, idrar, vb.) çeşitli yükler altında absorplama yeteneklerini belirlemek amacıyla uygulanan standart bir test metodudur. Uygulanan yükler Avrupa Standartları (European Standard, EDANA ERT 442) tarafından belirlenir ve genellikle 0,3 psi-0,7 psi arasında değişir (0,3 psi  $\approx$  21 g/cm<sup>2</sup>).

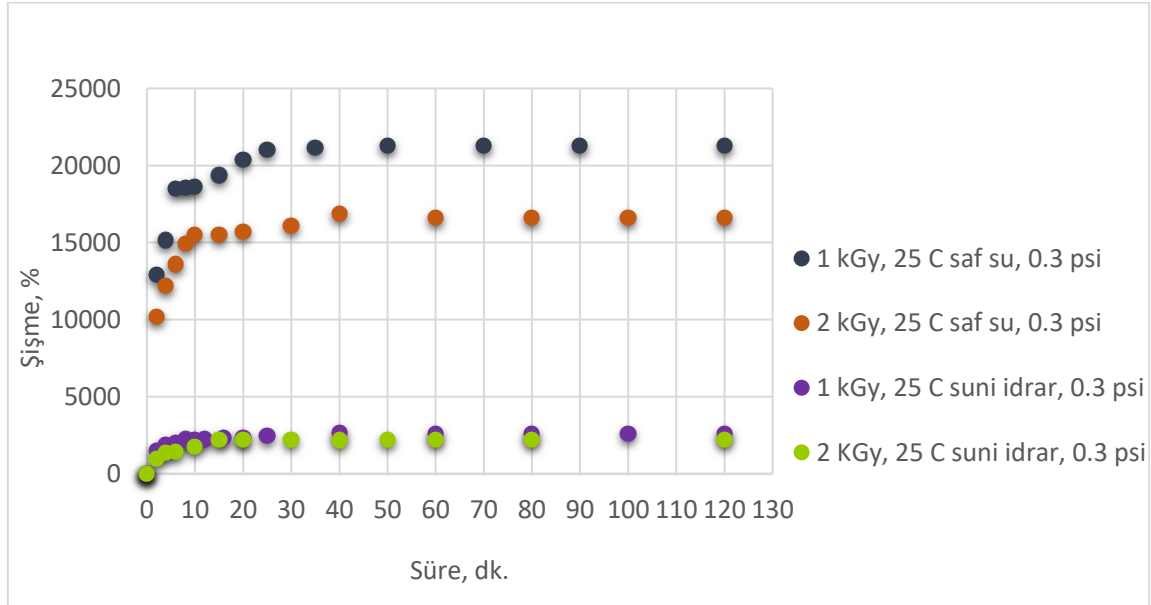
Bir SEP' in yük altındaki absorpsiyon kapasitesi doğrudan hidrojin dayanıklılığına bağlıdır. Ancak hidrojel dayanıklılığının yüksek olması çapraz bağ yoğunluğunun yüksek olmasını gerektirir, bu da şişme kapasitesini azaltan bir faktördür. Dolayısıyla dengenin sağlanabilmesi amacıyla daha önceki bölümlerde ayrıntılı olarak bahsedilmiş olan yüzey çapraz bağlama gibi metotlar kullanılarak hem hidrojel dayanımı artırılabilen hem de şişme kapasitesi istenen seviyelerde tutulabilmektedir.

Hazırlanan hidrojellerin yük altındaki emiciliklerinin belirlenmesi için granüller halinde öğütülmüş jeller kuru halde, gözenekli, sinterlenmiş bir cam kroze (Gooch krozesi G4) üzerine homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Avrupa Standartları tarafından belirlenen, 25,4 mm iç çapına sahip bir cam kroze için kullanılan kuru jel miktarı  $0,16 \pm 0,01$  g' dır. SEP örneklerine istenilen yükün (0,21 g/cm<sup>2</sup> (0,3 psi)) uygulanması için sinterlenmiş

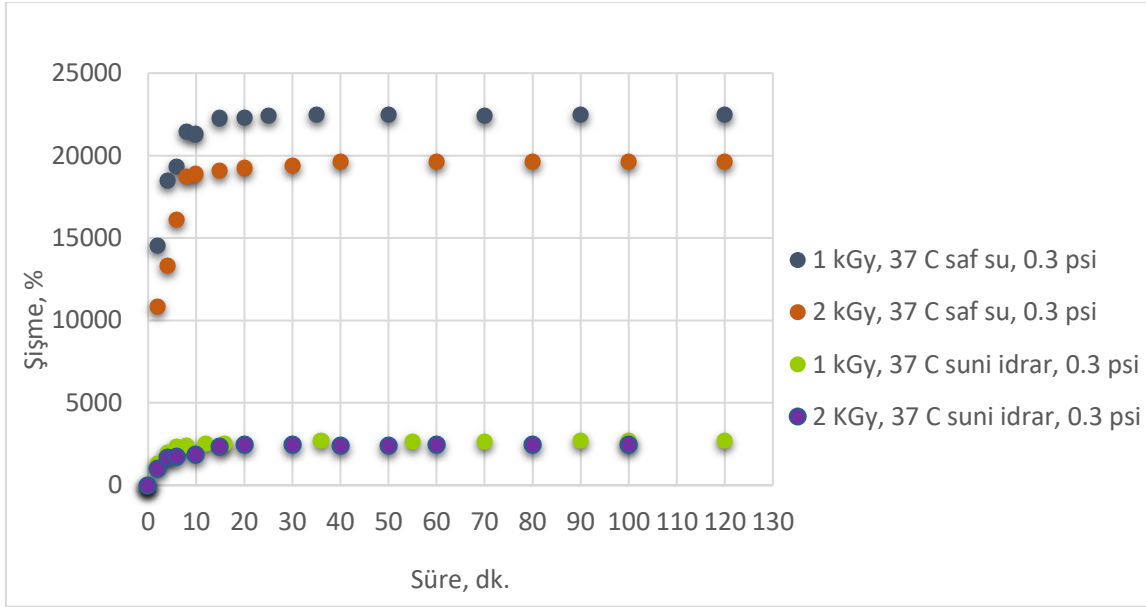
cam kroze içerisinde rahatlıkla hareket edebilen katı, silindirik ağırlıklar hidrojellerin üzerine yerleştirilmiştir [254]. Şekil 10.37’ de şematik olarak gösterilen bu düzenek daha sonra istenilen sıvı ortamına (su ve suni idrar çözeltisi) daldırılarak belirli aralıklarla hidrojellerin absorpladığı sıvı miktarı tartılarak şişme kinetikleri belirlenmiştir. Hazırlanan KS/AACNa hidrojellerinin 25 ve 37 °C’ de su ve suni idrar çözeltisindeki YAE testleri sonucu elde edilen şişme kinetikleri grafikler halinde Şekil 10.38-10.43’ de verilmiştir.



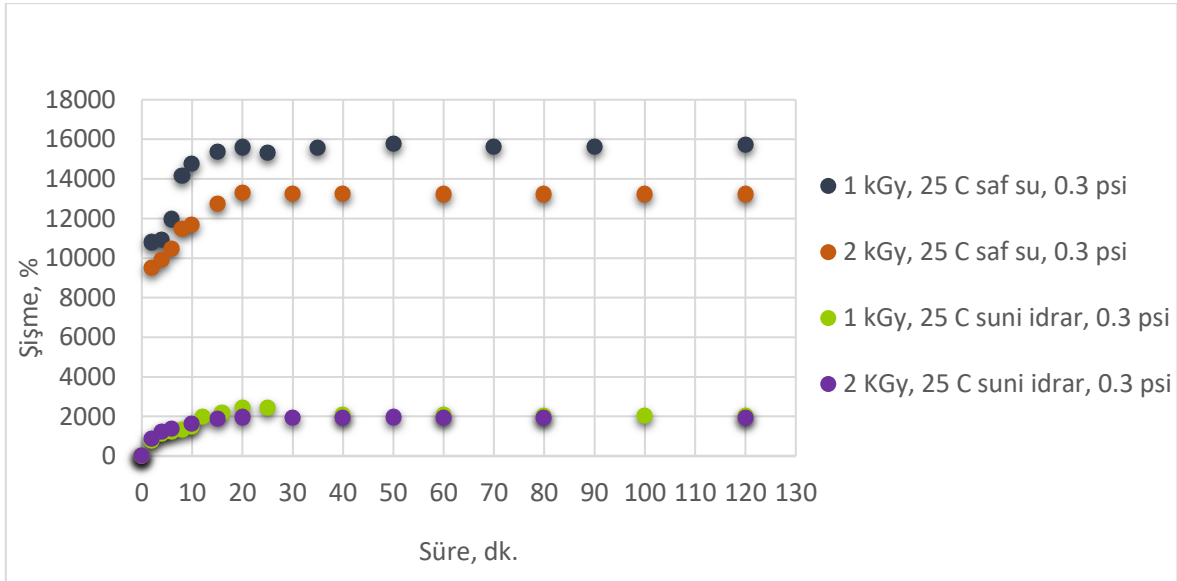
**Şekil 10.37.** Yük altında emicilik (YAE) düzeneği.



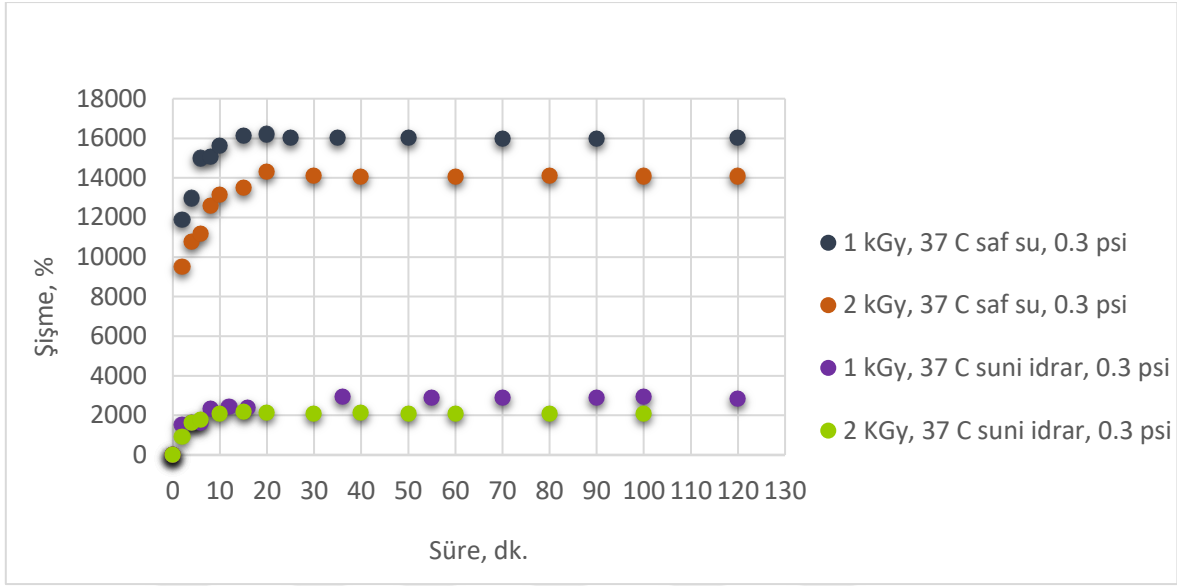
**Şekil 10.38.** %83,30 AACNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin 25 °C’de saf su ve suni idrarda 0,3 psi’lık yük altında elde edilen şişme eğrileri.



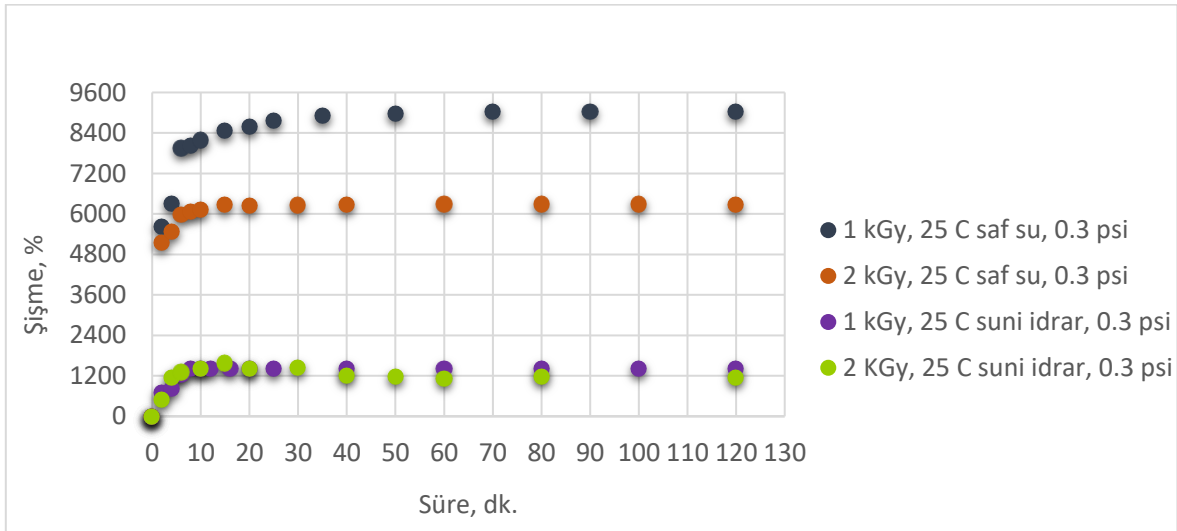
**Şekil 10.39.** %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojelilerin 37 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lık yük altında elde edilen şişme eğrileri.



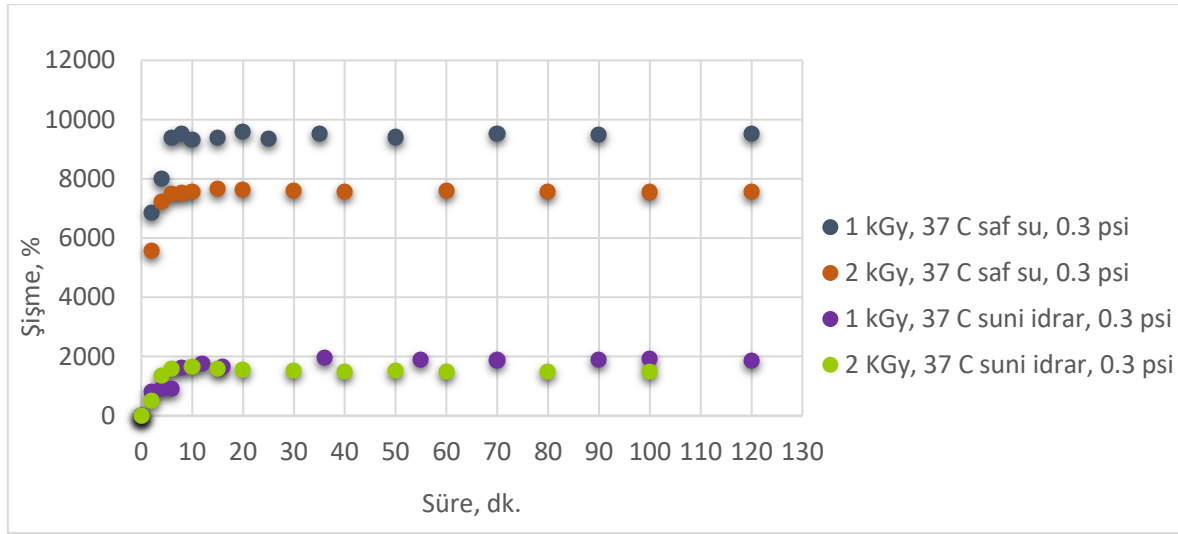
**Şekil 10.40.** %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojelilerin 25 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lık yük altında elde edilen şişme eğrileri.



**Şekil 10.41.** %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojel­lerin 37 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lık yük altında elde edilen şişme eğrileri.

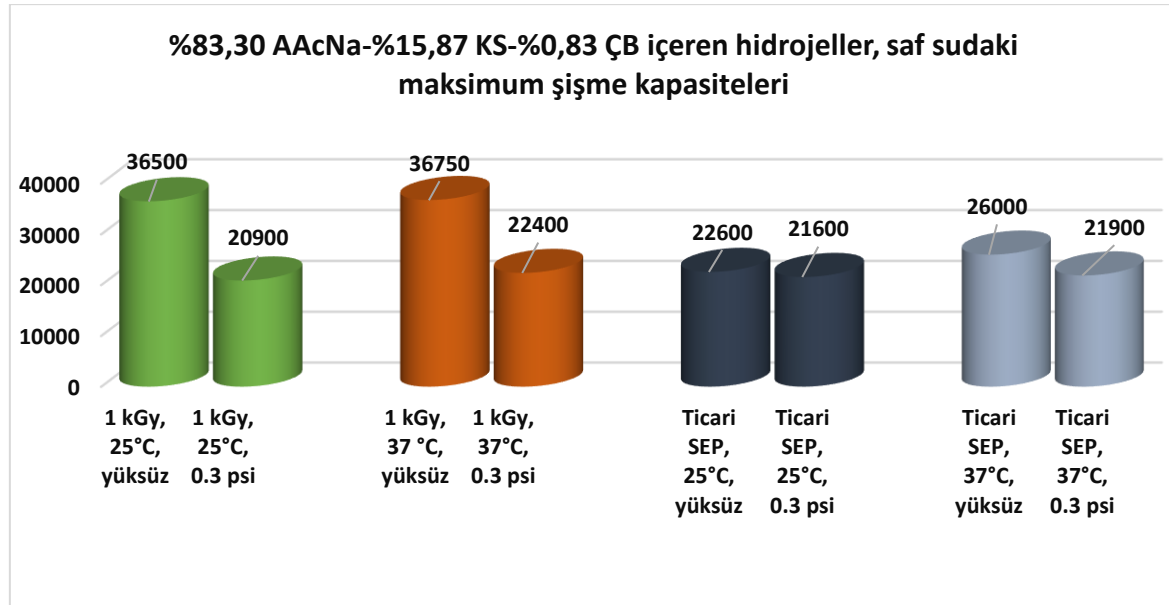


**Şekil 10.42.** %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojel­lerin 25 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lık yük altında elde edilen şişme eğrileri.

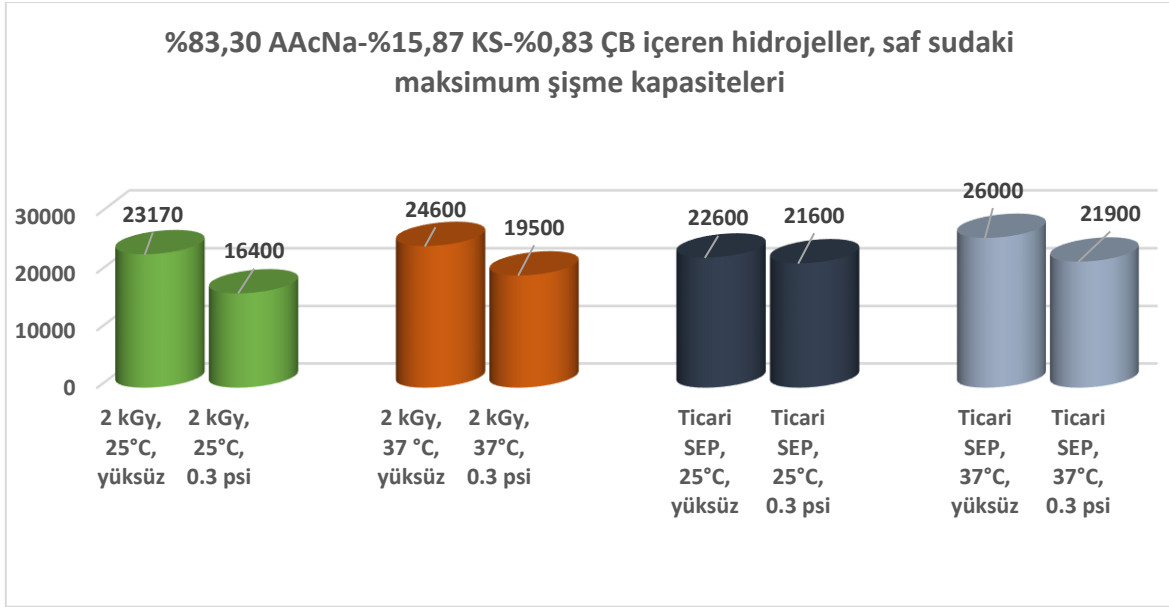


**Şekil 10.43.** %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojellerin 37 °C'de saf su ve suni idrarda 0,3 psi'lık yük altında elde edilen şişme eğrileri.

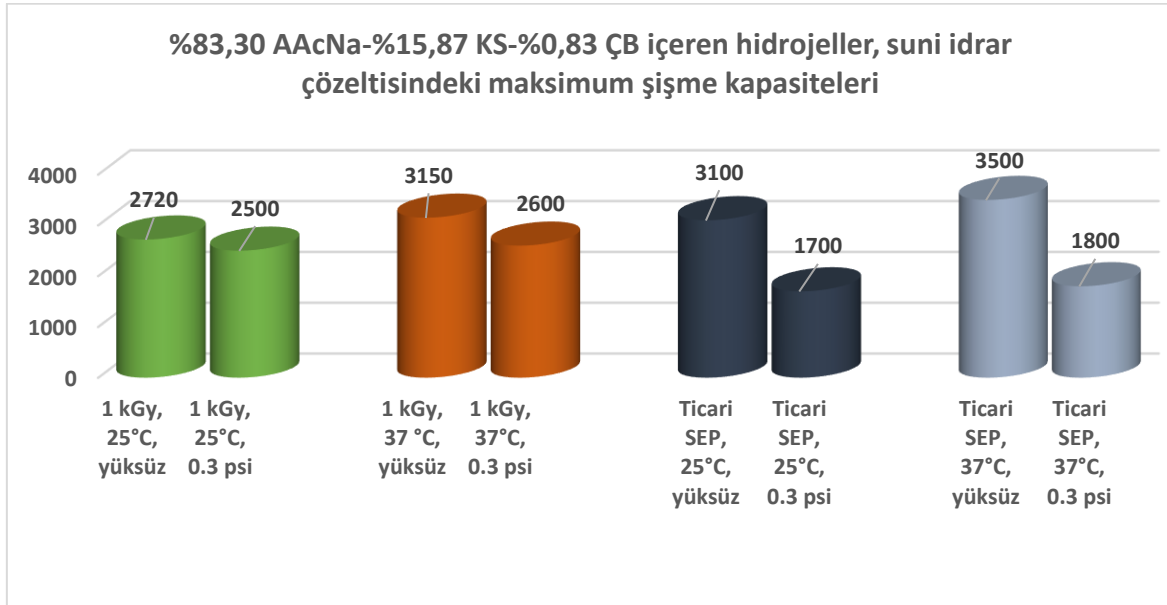
YAE analizleri sonucu elde edilen maksimum şişme kapasitelerinin, hem serbest şişme koşullarında (yüksüz) ulaşılan, hem de yaygın olarak kullanılan ticari bir SEP örneğinin maksimum kapasitesiyle daha rahat karşılaştırılabilmesi amacıyla aşağıda bar grafikler halinde elde edilen maksimum şişme kapasiteleri verilmiştir (Şekil 10.44-10.55).



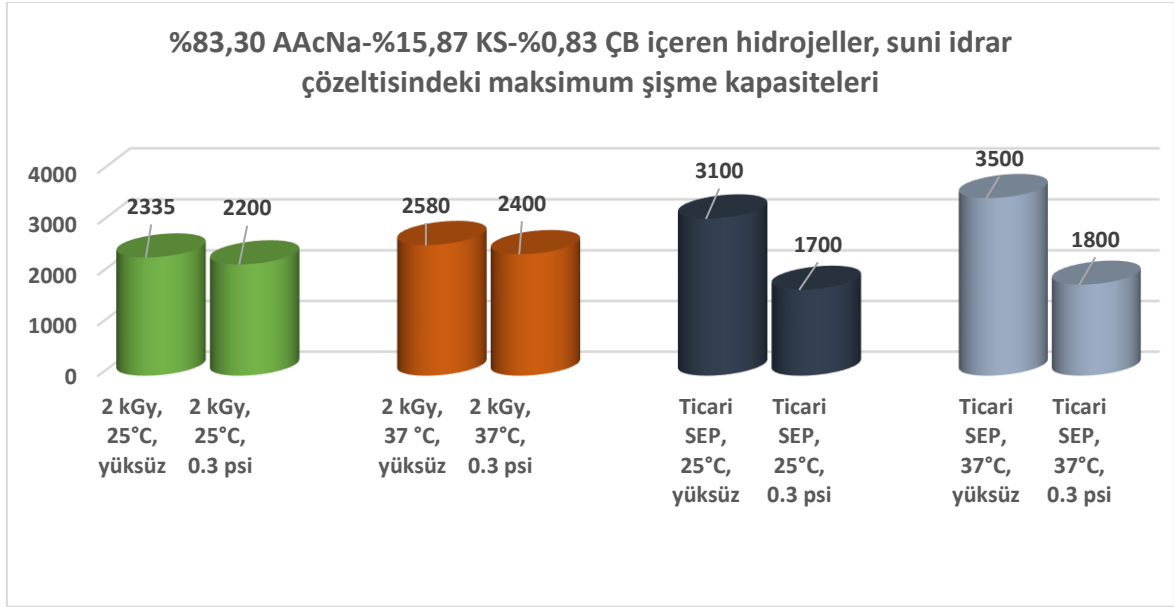
**Şekil 10.44.** 1 kGy'lik dozda ısıtılan ve %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



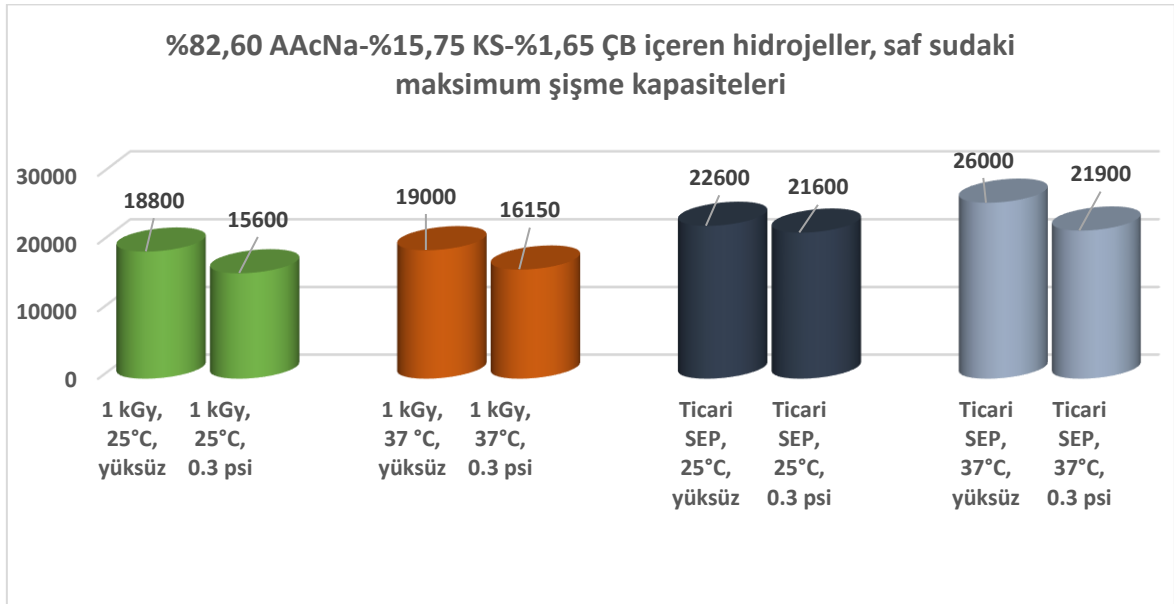
**Şekil 10.45.** 2 kGy'lik dozda ışınlanan ve %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



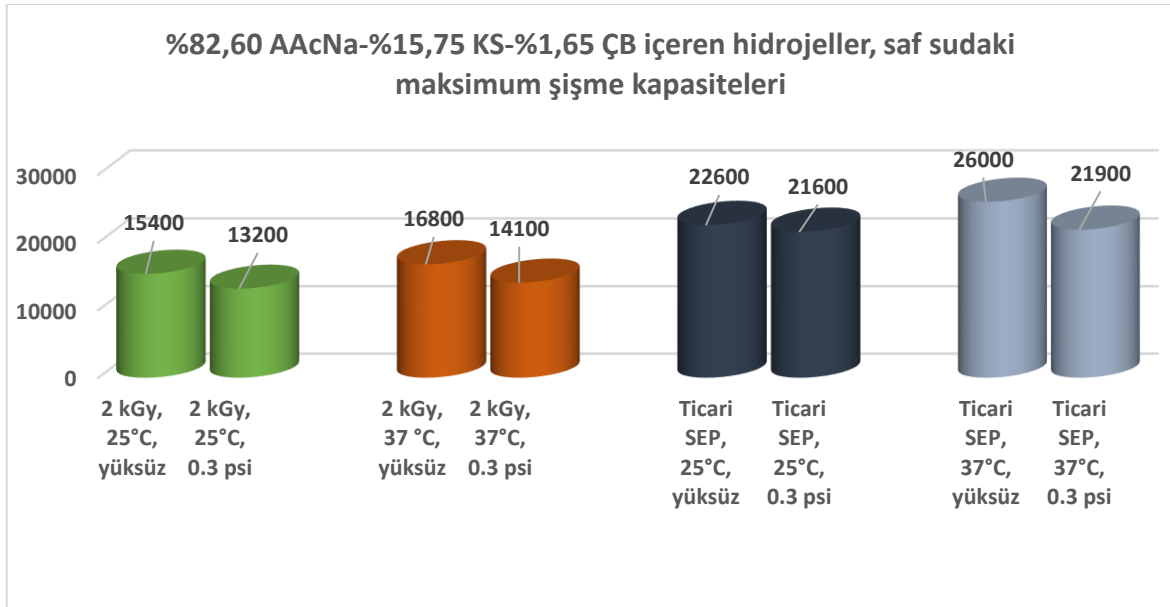
**Şekil 10.46.** 1 kGy'lik dozda ışınlanan ve %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



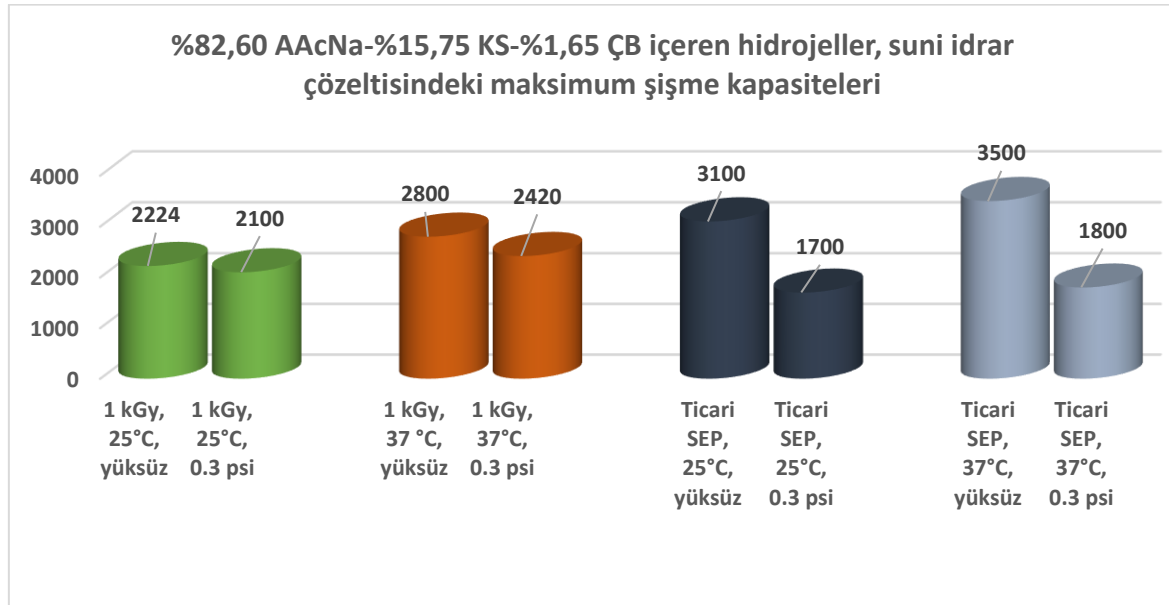
**Şekil 10.47.** 2 kGy’lik dozda ışınlanan ve %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojellerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi’lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



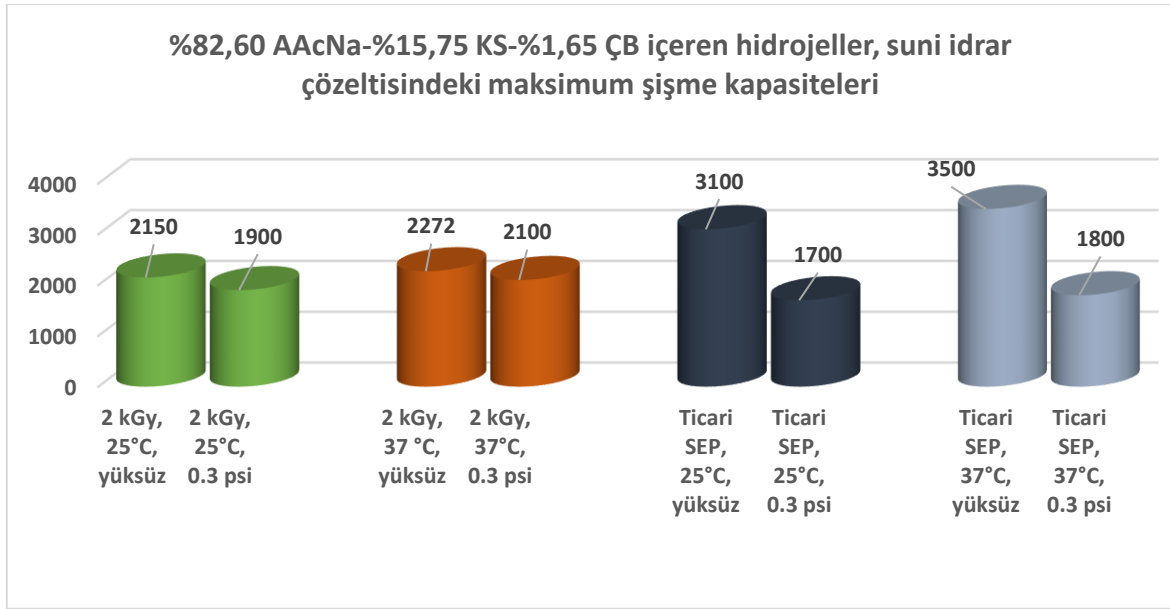
**Şekil 10.48.** 1 kGy’lik dozda ışınlanan ve %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi’lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



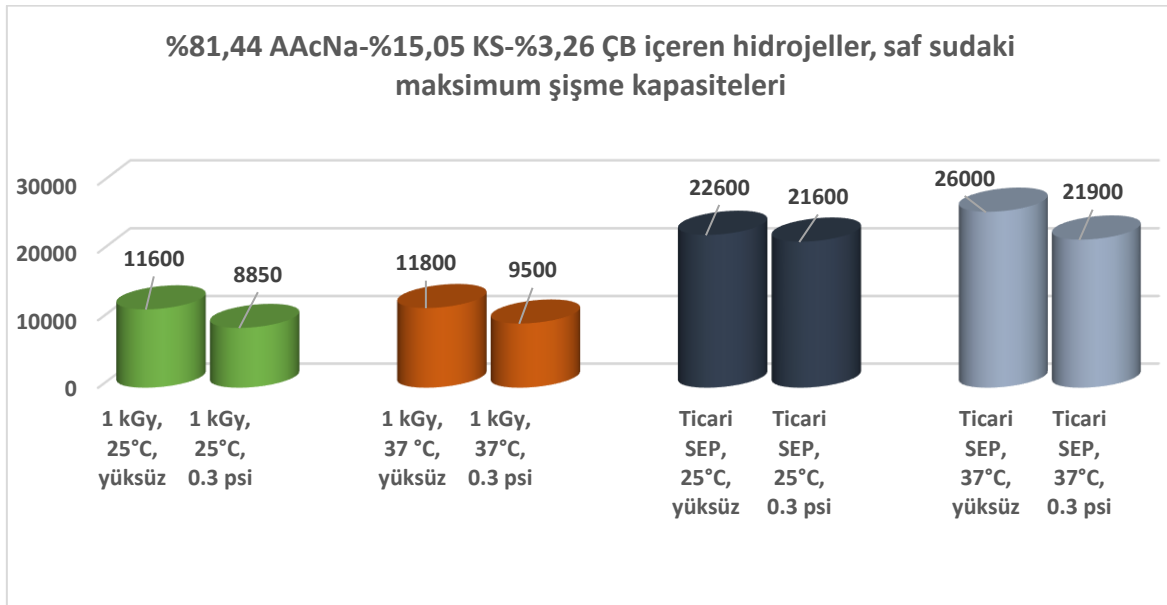
**Şekil 10.49.** 2 kGy’lik dozda ışınlanan ve %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi’lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



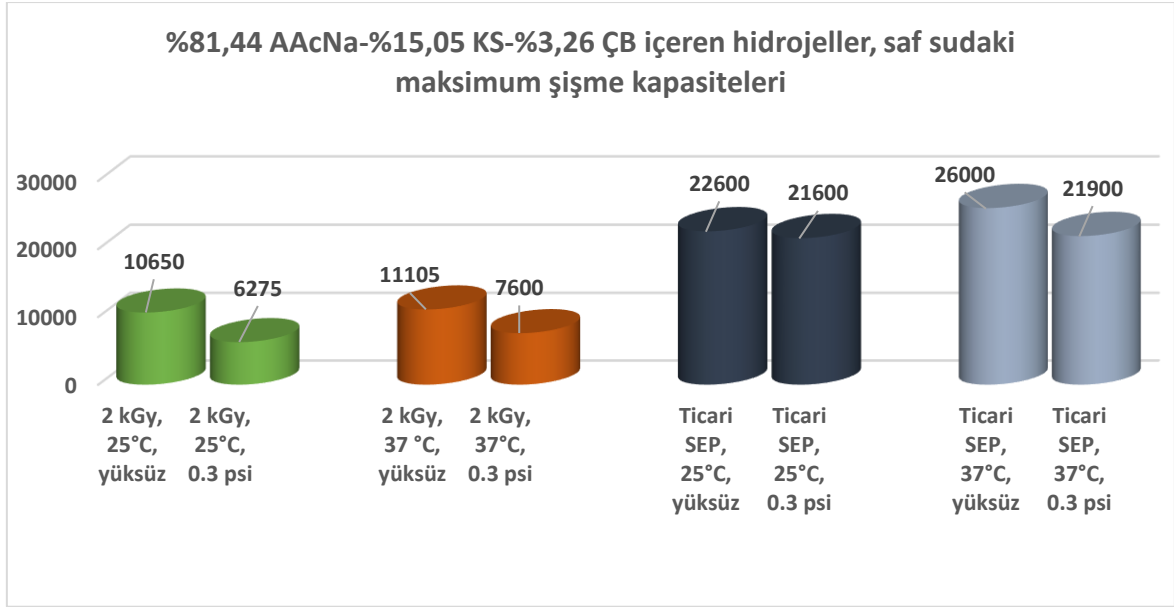
**Şekil 10.50.** 1 kGy’lik dozda ışınlanan ve %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojellerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi’lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



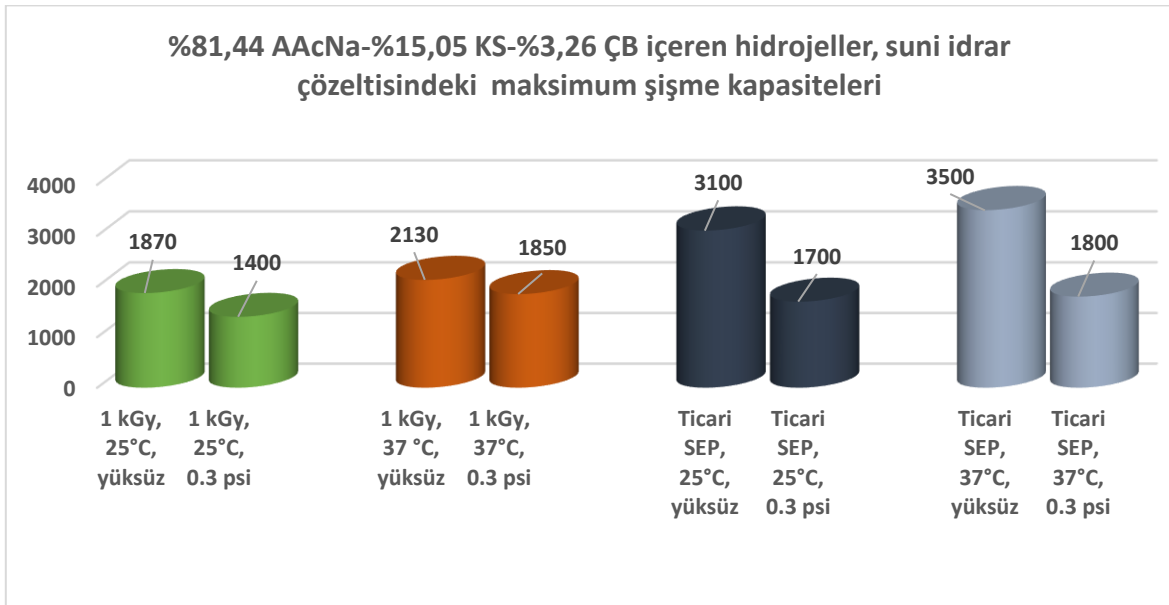
**Şekil 10.51.** 2 kGy'lik dozda ışınlanan ve %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren hidrojellerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



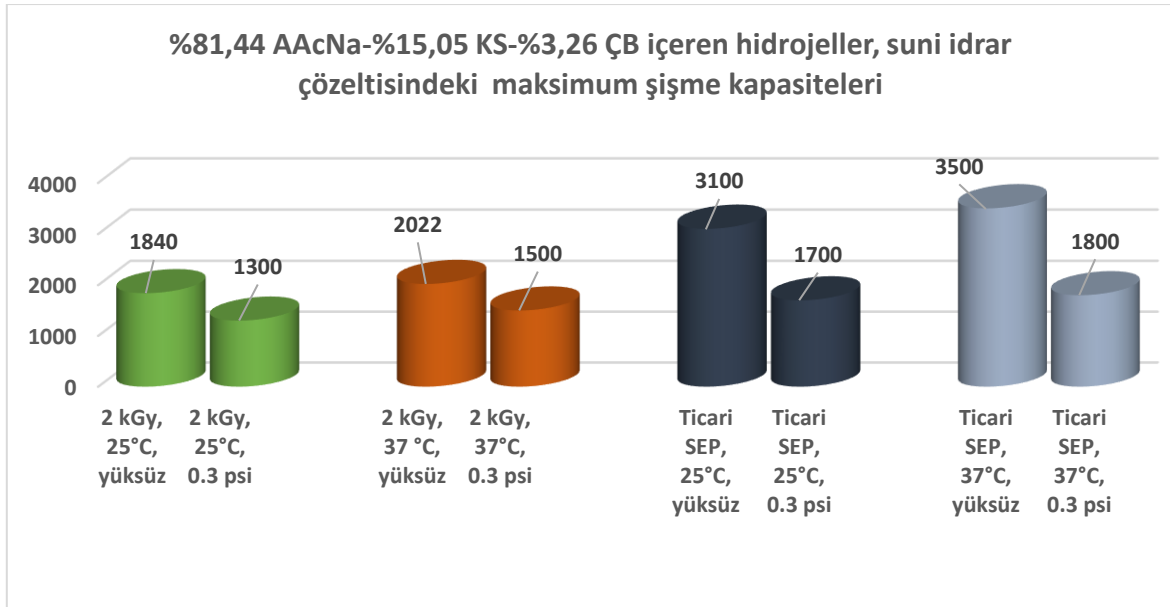
**Şekil 10.52.** 1 kGy'lik dozda ışınlanan ve %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



**Şekil 10.53.** 2 kGy'lik dozda ışınlanan ve %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojellerin saf sudaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



**Şekil 10.54.** 1 kGy'lik dozda ışınlanan ve %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojellerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.



**Şekil 10.55.** 2 kGy'lik dozda ışınlanan ve %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB içeren hidrojellerin suni idrardaki yüksüz ve 0,3 psi'lık yük altındaki ortalama maksimum denge şişme değerlerinin ticari SEP örneği ile karşılaştırması.

Bar grafiklerde görüldüğü gibi, 0,3 psi'lık bir yük uygulanması, hidrojellerin şişme kapasitelerinde düşüslere neden olmuştur. En ciddi düşüş ise en fazla şişme kapasitesine sahip, ancak jelleşme yüzdesi ve bir sonraki bölümde ayrıntılarıyla açıklanan çapraz bağ yoğunluğu (% jelleşme) ve mekanik dayanımı en düşük olan, %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB bileşimine sahip ve 1 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojelde gözlenmiştir. Mekanik dayanımı ve çapraz bağ yoğunluğu oldukça düşük olan bu jelde, ağ yapısını meydana getiren zincirlerin yükün etkisiyle kümelenip sıvı geçişini engellemesi sebebiyle serbest şişme koşuluna kıyasla daha düşük sıvı absorplama potansiyeline sahip hale geldiği düşünülmektedir. Ancak yine de, serbest halde, saf suda, ticari SEP örneğinden oldukça yüksek şişme kapasitesine sahip olan bu hidrojinin yük altındaki şişme kapasitesinin de ticari SEP örneğine oldukça yakın olduğu görülmektedir (Şekil 10.44). Bu sonuç, tamamen sentetik polimer yerine az miktarda da olsa doğal polimerin bileşime eklenmesinin olumsuz hiçbir yanı olmadığı gibi, daha yüksek sıvı absorplama kapasitesine sahip hidrojellerin elde edilebileceğini göstermiştir. Işınlama dozunun ve ÇB oranının artırılmasıyla elde edilen hidrojellerin serbest ve YAE'leri arasında nispeten daha az fark olması, daha yüksek

jelleşme oranına sahip hidrojenlerin mekanik dayanımının daha yüksek olduğunu ve kümelenmelere fırsat vermediğini göstermektedir (Şekil 10.48-10.55). Ancak artan çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle şişme kapasitelerinde düşüş gözlenmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun az ya da çok olmasının etkisinin önemli derecede gözlemlendiği bir diğer nokta, hidrojenlerin yük altındaki maksimum şişme kapasitesine ulaşma süreleridir. Şekil 10.38-10.43 incelenecek olursa, en düşük çapraz bağ yoğunluğuna ve mekanik dayanıma sahip, %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB bileşimindeki ve 1 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojenin üzerine yük uygulanması durumunda maksimum şişme kapasitesine ulaşma süresi, serbest haldeki haline ve daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip hidrojenlere göre önemli ölçüde artmıştır. Bu hidrojen için serbest halde, saf su ve suni idrar çözeltisinde maksimum şişme kapasitesine ulaşma süresi 10-15 dk. aralığındayken (Şekil 10.25-10.26), yük uygulanması halinde bu süre 25-30 dk. aralığına çıkmıştır (Şekil 10.38). Tüm hidrojenler için yük uygulanması maksimum şişme kapasitesine ulaşma süresini artırıcı etki ederken, en fazla etki mekanik dayanımı en düşük olan bu hidrojenle gözlenmiştir (Ticari SEP örneğinin serbest halde ve yük uygulandığı durumda maksimum denge şişme seviyesine ulaşma süresi sırasıyla 10 ve 20 dk. 'dır) [250]. Benzer etki, çapraz bağ yoğunluğunun en düşük olduğu hidrojenle olduğu kadar olmasa da, çapraz bağ yoğunluğu en yüksek olan %81,44 AAcNa-%15,05 KS-%3,26 ÇB bileşimine sahip hidrojenle de gözlenmiştir (Şekil 10.42). Bu hidrojenle artan çapraz bağ yoğunluğu sıvının hidrojenin içlerine doğru difüzyon hızını azaltıcı şekilde etki ederken mekanik dayanımını artırıcı yönde etki ettiğinden, yükün etkisinin en düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip hidrojenden daha az hissedilmesini sağladığı düşünülmektedir.

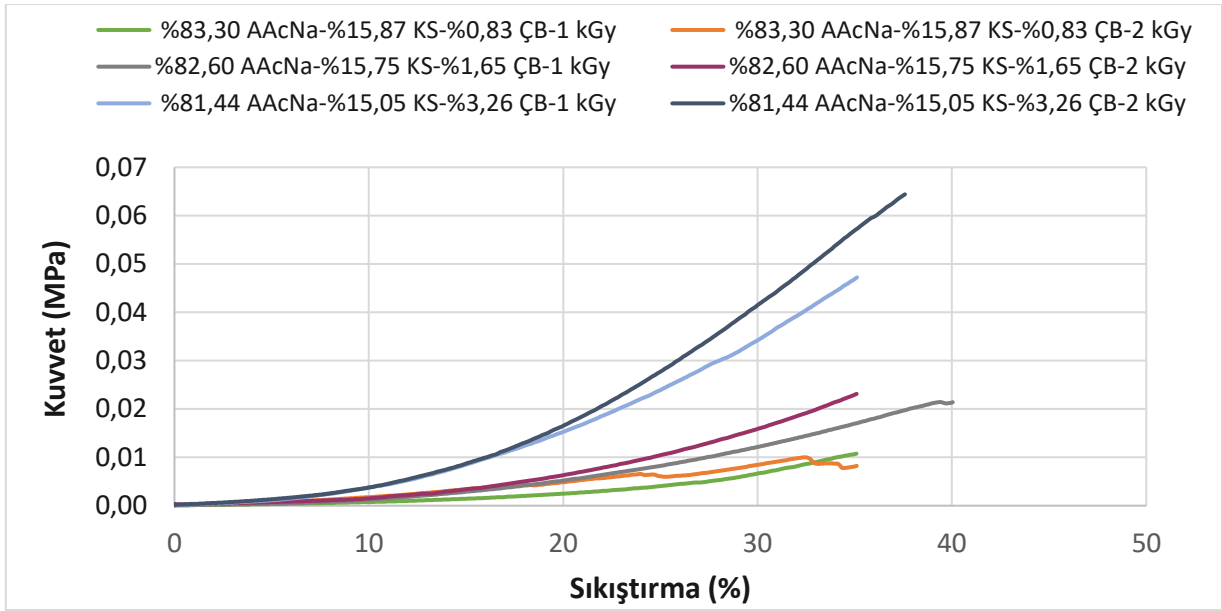
Yukarıda verilen karşılaştırmalı grafikler sonunda özellikle yük altında yapılan çalışmalar sonunda %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB ve %82,60 AAcNa-%15,75 KS-%1,65 ÇB içeren ve 1 ve 2 kGy dozlarda ışınlanarak elde edilen hidrojenlerin yaygın olarak kullanılan ticari SEP örneğine oldukça yakın şişme kapasitesine sahip olmaları, KS/AAcNa hidrojenlerinin özellikle idrar tutucu olarak kullanılan ticari SEP' lere alternatif olabilecek hidrojenler olduğunu göstermiştir. Çalışmanın bundan sonraki aşamasında elde edilen bu şişme davranışlarının daha iyi anlaşılması için hidrojenlerin ağ yapıları karakterize edilmiştir.

#### 10.4.4. KS/AACNa Hidrojellerinin Ağ Yapılarının Karakterizasyonu

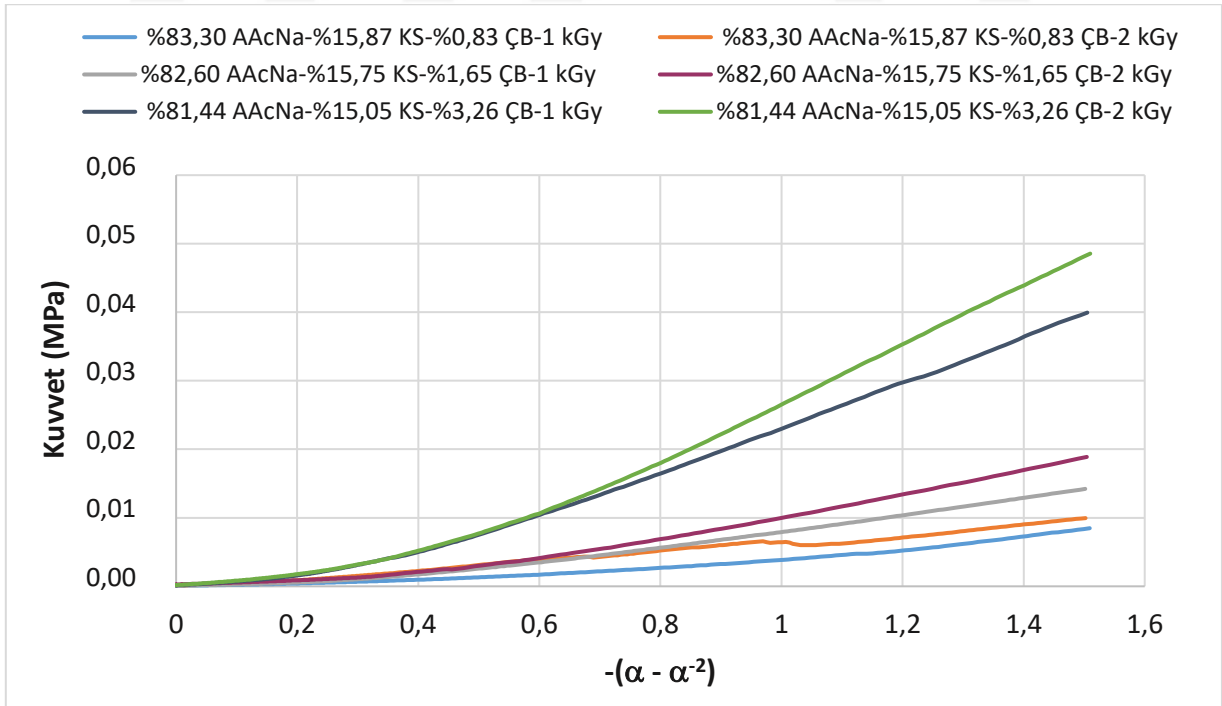
Hidrojeller gibi çapraz bağlı ağ yapılarının mekanik direnç, sıvı absorplama kapasitesi ve hızı, vb. özellikleri hakkında önemli bilgiler veren ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesini sağlayan en önemli parametreler, elastik modülüs, çapraz bağ yoğunluğu, çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı ve göz boyutu gibi temel ağ yapısı parametreleridir. Bu parametrelerin hangi testlerle belirlendiği ve nasıl hesaplandığı önceki bölümlerde teorileriyle birlikte açıklanmıştır. Bu bilgiler ışığında, su ve suni idrar çözeltisinde en yüksek sıvı absorplama kapasitesine sahip olduğu belirlenen, 0,022 kGy/saat doz hızında yapılan ışınlamalarla elde edilen KS/AACNa hidrojellerinin temel ağ yapısı parametreleri, önce mekanik test cihazı ile gerçekleştirilen tek yönlü sıkıştırma testleri ve daha sonra yüksek lisans tez çalışmamız ile kullanılabilirliğini kanıtladığımız reolojik analizlerle belirlenen elastik modülüs değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

##### 10.4.4.1. Tek Yönlü Sıkıştırma Testleri ile Temel Ağ Yapısı Parametrelerinin Belirlenmesi

Hazırlanan hidrojellerin ağ yapısı karakterizasyonu ve temel ağ yapısı parametrelerinin hesaplanması amacıyla Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı ile mekanik testler gerçekleştirilmiştir. 1 kN' luk kuvvet hücresine bağlı hareketli üst çene ile 5 mm/dk. sıkıştırma hızında tek eksenli sıkıştırma testleri yapılmıştır. Sıkıştırma testleri silindir şeklinde, denge şişme seviyesine ulaşmış örneklerle gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü yüksek olan örnekler için 0,1 N' luk bir ön yük tanımlanarak deneyin yüzeyin düzelmesinden sonra başlaması sağlanmıştır. Sıkıştırma testleri ile hidrojellere uygulanan kuvvet bunun sonucunda meydana gelen deformasyon sonucu oluşan boyut değişimi test cihazının yazılımı tarafından otomatik olarak kaydedilmiştir ve grafiğe aktarılmıştır (Şekil 10.56). Jellerin elastik deformasyon teorisine göre elastik modülüs değerlerinin bulunabilmesi için, deformasyon oranlarının ( $\alpha$ ) elastik modülüs ile ilişkisini tanımlayan 7.13 eşitliğine göre kuvvete karşı  $-(\alpha - \alpha^2)$  değerleri grafiğe geçirilmiştir. Buna göre kuvvete karşı  $-(\alpha - \alpha^2)$  grafiğinin başlangıç kısmı doğrusaldır ve bu doğrunun eğimi elastik modülüs değerini vermektedir (Şekil 10.57).



**Şekil 10.56.** 0,022 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy dozlarında ışınlanarak elde edilen hidrojellerin sıkıştırma testleri sonucu elde edilen kuvvet-deformasyon eğrileri.



**Şekil 10.57.** 0,022 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy dozlarında ışınlanarak elde edilen hidrojellerin sıkıştırma testleri sonucu elde edilen kuvvette karşı  $-(\alpha - \alpha^2)$  eğrileri.

Yapılan analizler sonunda hidrojenlerin kuvvete karşı çizilen  $-(\alpha - \alpha^2)$  eğrilerinin başlangıç bölgesi değerlendirilerek, çizilen teğetlerin eğimlerinden elastik modülüs değerleri hesaplanmıştır. Elastik modülüs değerleri bir sonraki bölümde sonuçları verilen reolojik analizlerle de hesaplandığı için, mekanik testler ile hesaplanan temel ağ yapısı parametreleri “M” alt simgesi ile sembolize edilmiştir.  $(M_c)_M$  değerlerinin hesaplanması için daha önce tanımlanmış olan 7.17 eşitliği,  $v_e$  değerlerinin hesaplanması için elastik deformasyon teorisine göre çapraz bağlı bir sistemin çapraz bağ yoğunluğu ile  $M_c$  arasındaki ilişkiyi ifade 7.18 eşitliği ve çapraz bağlı sistemlerde göz büyüklüğünün hesaplanması için tanımlanan 7.19 eşitliği kullanılmıştır:

$$G = \frac{\rho}{M_c} RT v_{2m}^{1/3} v_{2r}^{2/3} \quad (7.17)$$

$$v_e = \frac{\rho}{M_c} \quad (7.18)$$

$$\xi = v_{2m}^{-1/3} \left[ C_n \left( \frac{2M_c}{M_r} \right) \right]^{1/2} \ell \quad (7.19)$$

Hazırlanan hidrojenlerin ağırlıklı olarak AAC’ den oluşması nedeniyle 7.17 ve 7.18 eşitliklerinde  $\rho$  değeri için poliakrilik asidin  $\rho$  değeri olan 1,2 g/cm<sup>3</sup> kullanılmıştır. Hazırlanan hidrojenlerin göz büyüklüğü hesaplamalarında yine ağırlıklı olarak AAC ’den oluşan yapılar olması nedeniyle, eşitlikte bulunan  $C_n$  karakteristik oran parametresi için AAC için tanımlanan 6.7 değeri, tekrarlanan birimin molekül ağırlığı için de 72 g/mol değeri kullanılmıştır [255]. Eşitlikte  $\ell$ , karbon-karbon bağ uzunluğunu sembolize etmektedir ve değeri 1.54 Å’dür. Tüm bu bilgiler ışığında hesaplanan elastik modülüs değerleri ( $G_M$ ) ve bu değerlere bağlı olarak hesaplanan diğer ağ yapısı parametrelerinin ( $M_c$ ,  $v_e$  ve  $\xi$ ) değerleri Tablo 10.8’de verilmiştir.

**Tablo 10.8.** 0,022 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy dozlarda ışınlanarak hazırlanan ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojelilerin mekanik testler sonucu hesaplanan temel ağ yapısı parametreleri değerleri.

| Jel Adı                                   | $(V_{2m})^{1/3}$ | $(V_{2r})^{2/3}$ | $G_M$ ,<br>(Pa) | $(M_c)_M$<br>(g/mol) | $(V_e)_M$<br>(mol/cm <sup>3</sup> ) | $(\xi)_M$<br>(nm) |
|-------------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------|
| %83,30 AAcNa-%15,87 KS-<br>%0,83 ÇB-1 kGy | 0,1534           | 0,2450           | 2810            | 39770                | 3,0x10 <sup>-5</sup>                | 86                |
| %83,30 AAcNa-%15,87 KS-<br>%0,83 ÇB-2 kGy | 0,1605           | 0,2211           | 3360            | 31400                | 3,8x10 <sup>-5</sup>                | 73                |
| %82,60 AAcNa-%15,75 KS-<br>%1,65 ÇB-1 kGy | 0,1640           | 0,2357           | 4200            | 27365                | 4,4x10 <sup>-5</sup>                | 67                |
| %82,60 AAcNa-%15,75 KS-<br>%1,65 ÇB-2 kGy | 0,1705           | 0,2305           | 4485            | 26055                | 4,6x10 <sup>-5</sup>                | 63                |
| %81,44 AAcNa-%15,05 KS-<br>%3,26 ÇB-1 kGy | 0,1886           | 0,2553           | 6130            | 23355                | 5,1x10 <sup>-5</sup>                | 54                |
| %81,44 AAcNa-%15,05 KS-<br>%3,26 ÇB-2 kGy | 0,2246           | 0,2458           | 7300            | 22485                | 5,4x10 <sup>-5</sup>                | 44                |
| P(AAcNa)-%1 ÇB-%0 KS-<br>1 kGy            | 0,1138           | 0,1844           | 883             | 70684                | 1,7x10 <sup>-5</sup>                | 155               |
| P(AAcNa)-%1 ÇB-%0 KS-<br>2 kGy            | 0,1144           | 0,1872           | 911             | 69880                | 1,7x10 <sup>-5</sup>                | 153               |
| P(AAcNa)-%2 ÇB-%0 KS-<br>1 kGy            | 0,1482           | 0,2197           | 2140            | 45237                | 2,6x10 <sup>-5</sup>                | 95                |
| P(AAcNa)-%2 ÇB-%0 KS-<br>2 kGy            | 0,1535           | 0,2202           | 2250            | 44666                | 2,7x10 <sup>-5</sup>                | 91                |
| P(AAcNa)-%4 ÇB-%0 KS-<br>1 kGy            | 0,1636           | 0,2315           | 3610            | 31193                | 3,9x10 <sup>-5</sup>                | 72                |
| P(AAcNa)-%4 ÇB-%0 KS-<br>2 kGy            | 0,1748           | 0,2555           | 4937            | 26897                | 4,5x10 <sup>-5</sup>                | 62                |

Hazırlanan AAcNa/KS hidrojellerinin mekanik analizler sonucu hesaplanan ve Tablo 10.8'de verilen temel ağ yapısı parametrelerine ait değerler incelendiğinde, elde edilen sonuçların jellerin sıvı absorplama kapasitesi, hızı ve bunlara AAcNa yapısına eklenen KS'nın etkisi ile ilgili önemli bilgiler verdiği görülmektedir. 0,022 kGy/saat doz hızında yapılan ışınlamalarda, AAc 'nin ND'si 90 olduğunda en yüksek şişme elde edildiği bilindiği için ND sabittir. KS oranının bileşimin %16' sını aşması durumunda yeterli jelleşme elde edilememesi sebebiyle de, istenilen şişme ve jelleşme kapasitesinin ayarlanması için değiştirilen parametreler, daha önce de belirtildiği gibi, ışınlama dozu ve çapraz bağlayıcı miktarıdır. Dolayısıyla, yeterli jelleşmenin elde edildiği, ÇB miktarı en az ve ışınlama dozu 1 kGy olan, su ve suni idrar çözeltisinde en yüksek şişme kapasitesinin elde edildiği %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojinin  $(M_c)_M$  ve  $\xi$  değerlerinin en yüksek,  $v_e$  değerinin ise en düşük olduğu görülmektedir. Bu sayede su ve suni idrar çözeltisini serbest şişme koşullarında en yüksek oranda absorplayabilen hidrojel olmuştur. Ancak bu hidrojel, elastik modülüs değeri, bir başka deyişle, mekanik dayanımı en düşük olan hidrojeldir. Bu da, sıvı absorplama kapasitesi yüksek olsa da, 0,3 psi'lik yük uygulandığında maksimum şişme kapasitesine ulaşma süresini uzatan bir faktör olmuştur (Şekil 10.38-10.39). Mekanik dayanımı en düşük jel olması nedeniyle, her ne kadar en yüksek şişme kapasitesi bu jel ile elde edilmiş olsa da, yük altındaki emiciliği en fazla oranda düşüş gösteren jel yine bu jel olmuştur (Şekil 10.44). Jel bileşimi aynı olmak koşuluyla, ışınlama dozunun iki katına çıkarılması elastik modülüs değerini, yani hidrojinin mekanik dayanımını az da olsa artırmış, ancak bu durum, çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığını ve dolayısıyla gözenek büyüklüğünü azaltıcı, çapraz bağ yoğunluğunu ise artırıcı yönde de etki ettiği için şişme kapasitesinde düşüşe neden olmuştur. Ancak bu jel bileşiminde, 1 kGy'lik dozda ışınlama sonucu elde edilen hidrojellerin sudaki maksimum şişme kapasitesinin karşılaştırma amacıyla kullanılan ticari SEP örneğinden oldukça fazla, suni idrardaki şişme kapasitesinin oldukça yakın olması, 2 kGy'lik dozda ışınlama sonucu elde edilen hidrojellerin ise hem sudaki hem de suni idrar çözeltisindeki maksimum şişme kapasitelerinin ticari SEP'in değerlerine oldukça yakın olması, elde edilen jellerin başarılı birer alternatif olduğunu göstermektedir. Daha önce AAcNa ve keçiyoynuzu

çekirdeği sakızı (LBG) ile yaptığımız benzer bir çalışmada, benzer koşullarda hazırlanan ve en yüksek şişmelerin elde edildiği jellerin gözenek boyutunun 80-172 nm aralığında olduğu hesaplanmıştır [250]. KS ile yaptığımız bu çalışmada ise, en yüksek şişme kapasitelerinin elde edildiği hidrojenlerin gözenek boyutunun 65-85 nm aralığında olduğu hesaplanmıştır (Tablo 10.8). Aslında bu çalışmaya başlandığında, anyonik yapılı bir doğal polimer olan ksantan sakızının, bir hidrojenin şişme kapasitesini belirleyen en önemli faktörlerden biri olan elektrostatik itme kuvvetlerini artırıcı, dolayısıyla da şişme kapasitelerini önemli derecede artırıcı etki göstereceğini öngörülmüştür. Ancak elde edilen sonuçlar, ksantan sakızının diğer doğal polimerlerden önemli bir farkı olan oldukça yüksek molekül ağırlığının bunu baskıladığını göstermektedir. Bu durumun, oldukça yüksek molekül ağırlığına sahip uzun ksantan zincirlerinin çapraz bağlı sodyum poliakrilat ağı içerisine dolunarak yarı iç içe geçmiş ağ yapılarını oluşturduklarında, bu uzun zincirlerin dolaşıklıklar ve takılmalar sebebiyle çapraz bağ yoğunluğunu artırıcı ve gözenek büyüklüklerini azaltıcı yönde etki etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. LBG ile yapılan çalışmalarda, çok daha düşük molekül ağırlığına sahip LBG polimerinin yarı iç içe geçmiş ağ yapısı için daha etkin bir seyreltici görevi gördüğü ve bu sayede çapraz bağ yoğunluğunu düşürerek gözenek büyüklüklerinin artmasını sağladığı ve bu iki önemli faktör sayesinde daha yüksek şişme kapasitelerinin elde edildiği düşünülmektedir. Nitekim en yüksek şişme kapasitesine sahip AAcNa/LBG hidrojenlerinin çapraz bağ yoğunluğu  $1,5 \times 10^{-5}$ - $3,0 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup> aralığında iken AAcNa/KS hidrojenleri için bu değerlerin  $3,0 \times 10^{-5}$ - $5,0 \times 10^{-5}$  aralığında olması düşüncemizi doğrulamaktadır. AAcNa/KS hidrojenlerinin sentezlenmesi için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla daha yüksek ışınlama dozu ve ÇB oranlarıyla hazırlanan hidrojenler için bu iki parametrenin artırılması, Tablo 10.7 ve 10.8’de görüldüğü gibi jelleşme, çapraz bağ yoğunluğu ve mekanik dayanımı artırıcı şekilde etki ederken, beklendiği şekilde çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı ve şişme kapasitelerini azaltıcı yönde etki etmiştir. Ancak mekanik dayanımlarının artması sebebiyle, mekanik dayanımı en düşük olan, ancak her iki sıvı ortamında da en yüksek şişme kapasitelerinin elde edildiği %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojenin maksimum şişme kapasitesine ulaşması 30-35 dakikayı bulurken, ÇB miktarının iki ve dört katına çıkarıldığı bu hidrojenlerde süre 20-

25 dakika civarına inmiştir (Şekil 10.38-10.43). Ancak, maksimum şişme kapasitelerinin ticari SEP örneğinin hemen hemen yarısı kadar olması AAcNa/KS hidrojelleri kullanılarak ticari SEP'lerin yerine kullanılabilecek bir hidrojel sisteminin hazırlanması için optimum bileşimin %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB oranının olduğunu göstermiştir. Mekanik dayanımı daha yüksek jeller isteniyorsa ışınlama dozunun 2 kGy olarak seçilmesi gerekmektedir.

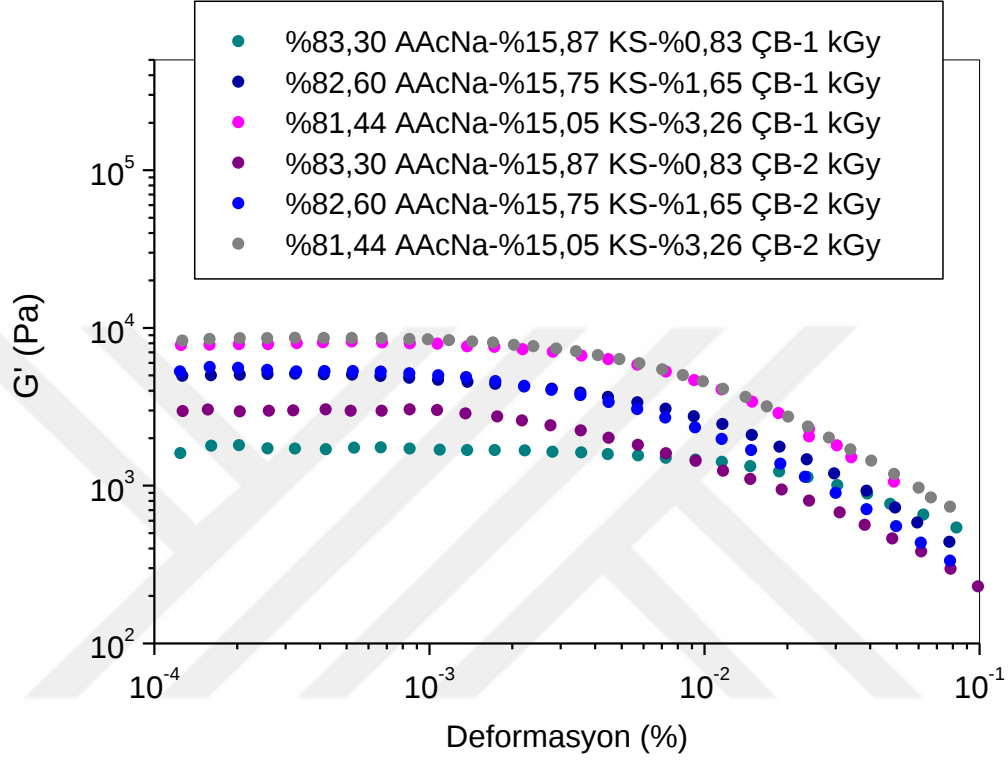
Bunların yanı sıra, yine Tablo 10.8'de görüldüğü gibi sodyum poliakrilat yapısına KS eklenmesinin her bileşim için mekanik dayanımı artırıcı etki ettiği de görülmektedir. Mekanik dayanımdaki, bir başka değişle, elastik modülüs değerlerindeki bu artışın uzun ksantan sakızı zincirlerinin çapraz bağlı sodyum poliakrilat ağına dolanarak ekstra çapraz bağ yoğunluğu oluşturmamasından kaynaklandığı söylenebilir. Hesaplanan gözenek büyüklüğü ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri bu düşüncüyü doğrulamaktadır. Çalışılan her bileşimde, doğal polimer (KS) içermeyen örneklerin çapraz bağ yoğunluklarının KS içeren örneklerden daha düşük, gözenek büyüklüklerinin ise daha büyük olduğu görülmektedir.

#### **10.4.4.2. Reolojik Analizlerle Temel Ağ Yapısı Parametrelerinin Belirlenmesi**

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği ve teorileriyle açıklandığı gibi, jelleşmiş yapıların ağ yapılarının karakterizasyonu ve elastik modülüs değerinin hesaplanmasında kullanılan diğer bir yöntem de reolojik analizlerdir. Hem elde edilen jelleşmiş yapıların viskoelastik özelliklerini incelemek hem de mekanik analizlerle elde edilen sonuçları karşılaştırmak amacıyla, hazırlanan tüm jellerin reolojik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, öncelikle sentezlenen hidrojellerin saf suda, ortam koşullarında maksimum denge şişme seviyelerine ulaşmaları sağlanmıştır. Reolojik analizler için öğütülmüş haldeki hidrojeller kullanılmıştır (Şekil 8.1). Şekil 8.1'de görüldüğü gibi, hidrojeller paralel plakaların arasına konmuş ve plakalar arası mesafe  $2 \pm 1$  mm olacak şekilde jeller iki plaka arasında sıkıştırılmıştır. Bu sıkıştırma sırasında jel üzerine uygulanan kuvvet  $0.3 \pm 0.2$  N civarındadır.

Elastik modülüsün ( $G'$ ) ( $G_R$ ) gerinim genliğinden bağımsız olduğu DVB'nin (elastik deformasyon bölgesinin) belirlenmesi amacıyla hidrojellere önce sabit salınım frekansında ( $\omega_0 = 1$  Hz)  $1,0 \times 10^{-4}$ -0,1 deformasyon aralığında deformasyon (gerinim)

taraması testleri uygulanmıştır. Bu testler sonucu elde edilen eğriler Şekil 10.58’de görülmektedir.

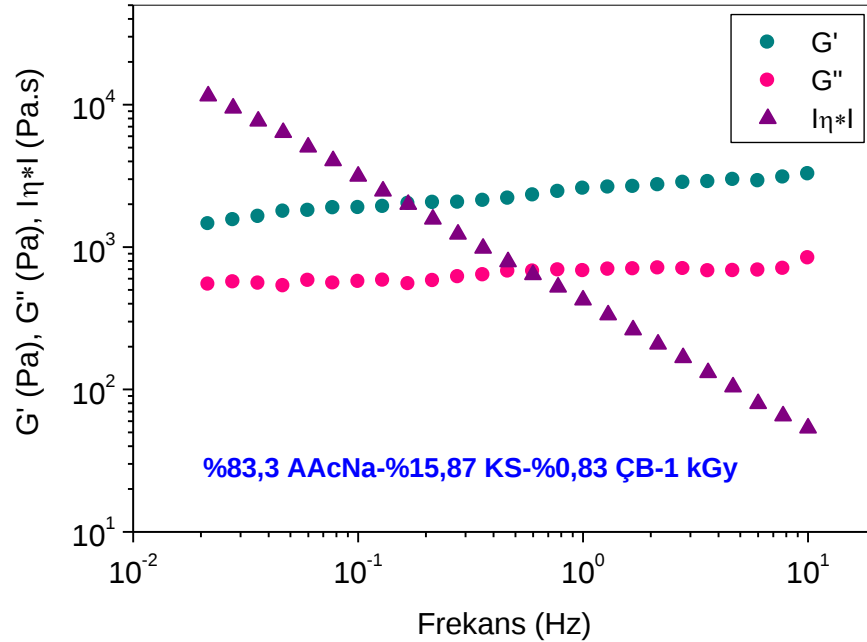


**Şekil 10.58.** 0,022 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy’lik dozlarda ışınlanarak hazırlanan jellerin G’ değerlerinin gerilim genliği ile değişimi.

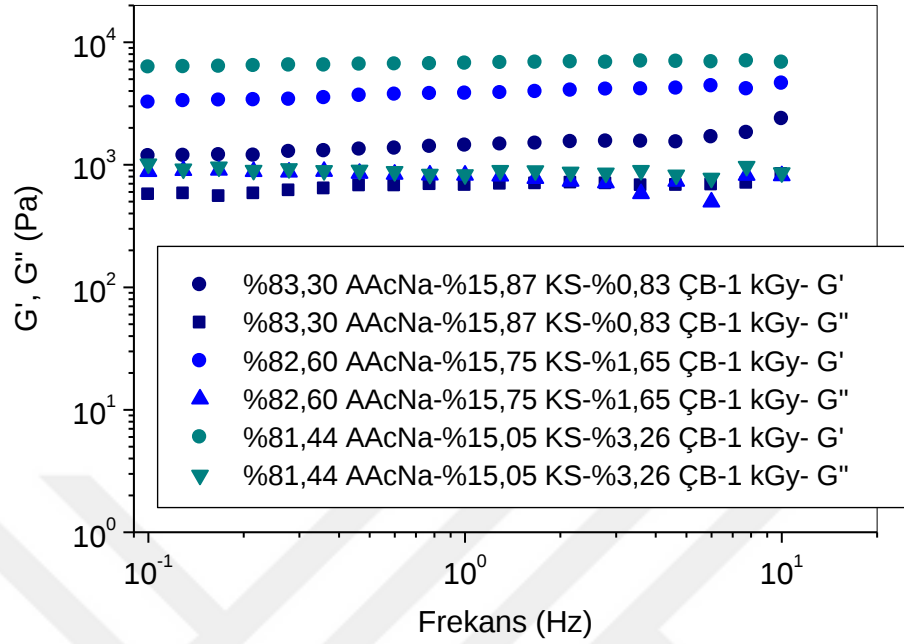
Şekil 10.58’de görüldüğü gibi ÇB oranının ve ışınlama dozunun artmasıyla, mekanik analizlerle bir önceki bölümde belirlendiği gibi, daha yüksek jelleşme ve çapraz bağ yoğunluklarının elde edilmesi sebebiyle G’ değerlerinin bununla orantılı olarak arttığı görülmektedir. Tüm hidrojel sistemleri için hemen hemen % 1,0x10<sup>-3</sup> deformasyon oranından sonra DVB’den uzaklaşıldığı ve deformasyonların oluşması nedeniyle G’ değerlerinin önemli ölçüde düşüş gösterdiği gözlenmektedir. Hazırlanan jellerin G’ değerlerinin gerilim genliği ile değişimini veren eğrilerde dikkat çeken bir başka ayrıntı ise, 1 kGy’lik dozda ışınlanarak elde edilen ve çapraz bağ yoğunluğu daha düşük olan jellerin çapraz bağ yoğunluğu daha yüksek olan jellere göre daha geniş bir aralıkta viskoelastik özellik göstermeleridir. Bu durum özellikle mekanik dayanımı en zayıf ve çapraz bağ yoğunluğu en düşük olan, %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB bileşimine sahip ve 1 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojel örneğinde en çarpıcı biçimde

görülmektedir. Bu durumun, örneklerin çapraz bağ yoğunluğu düştükçe artan gözenek büyüklükleri nedeniyle, reolojik analizlerle yatay yönde uygulanan deformasyona karşı elastik tepki verebilmeleri ve zincir düzenlenmeleri için ağ yapısını oluşturan zincirlerin ağ içerisinde daha fazla alana sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Deformasyon taraması testleri sonucunda, tüm hidrojel sistemleri için DVB'nin gözlendiği ortak deformasyon olan %  $1,0 \times 10^{-3}$  deformasyon oranında frekans taraması testlerinin yapılması gerektiği belirlenmiştir.

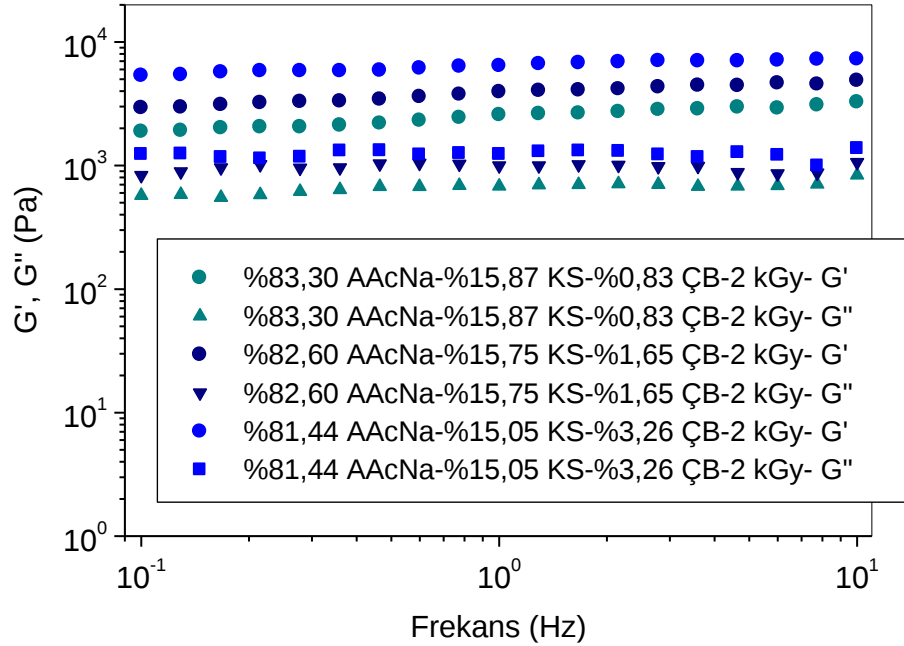
Deformasyon taraması testleri ile elde edilen sonuçlar doğrultusunda, hidrojellerin reolojik analizlerle ağ yapılarının karakterizasyonu için bundan sonraki aşamada frekans taraması testleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla DVB'nin gözlendiği ortak deformasyon oranı olan %  $1,0 \times 10^{-3}$  deformasyon oranında ve 0,1-10 Hz'lik frekans aralığında frekans taraması testleri uygulanarak, jellerin elastik modülüs ( $G'$ ) ile viskoz modülüs ( $G''$ ) değerleri ve bu değerlere bağlı olarak değişen kompleks viskozite ( $|\eta^*|$ ) değerinin salınım frekansı ile değişimi incelenmiştir. Frekans taraması analizleri ile elde edilen sonuçlar Şekil 10.59-10.61'de verilmiştir.



**Şekil 10.59.** %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB bileşimine sahip ve 1 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojin  $G'$ ,  $G''$  ve  $|\eta^*|$  değerinin salınım frekansı ile değişimi.



**Şekil 10.60.** 1 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojellerin  $G'$  ve  $G''$  değerinin salınım frekansı ile değişimi.

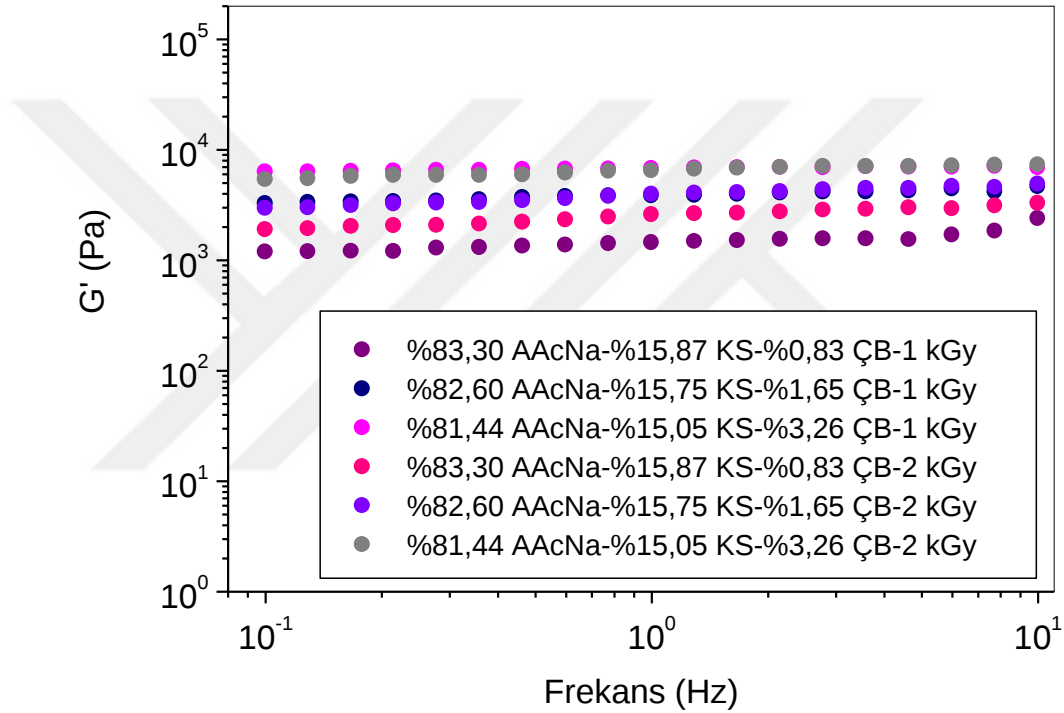


**Şekil 10.61.** 2 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojellerin  $G'$  ve  $G''$  değerinin salınım frekansı ile değişimi.

Şekil 10.59'da mekanik dayanımı en düşük hidrojel örneği ile örneklendirilen ve sentezlenen tüm hidrojeller için benzer davranışın elde edildiği,  $\ln^*I$  değerinin salınım frekansının artmasıyla azalması, çapraz bağlı yapılarda gözlenen tipik bir davranıştır. Şekil 10.60-10.61'de görüldüğü gibi, frekans taramasının yapıldığı tüm frekans aralıklarında  $G'$  değerlerinin her zaman  $G''$  değerlerinden büyük olduğu ve tarama yapılan salınımlı frekans aralığında, frekansın artmasıyla değişim göstermediği, yani frekanstan bağımsız olduğu görülmektedir. Özellikle  $G'$  değerinin her frekans değeri için  $G''$  değerinden büyük olması, ağ yapısındaki çapraz bağlanmaların tarama frekansı ile deforme olup bozulmadığı ve fiziksel olarak çapraz bağlanan doğal polimerlerde gözlenebilen frekansın artmasıyla fiziksel çapraz bağlarda meydana gelen bozulmalar nedeniyle viskoz özelliğin elastik özelliğin önüne geçtiği elastik-viskoz geçişlerinin olmadığını göstermektedir [256]. Literatürde çeşitli polisakkaritlerle yapılan reolojik analiz çalışmalarında, polisakkaritin çözelti içerisindeki derişimine, fiziksel çapraz bağlanma koşullarına vb. faktörlere bağlı olarak elastik-viskoz geçişlerin gözlenebildiği bilinmektedir [257-259]. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen ışınlanmamış ksantan sakızı örneklerinin reolojik analizleri de, çok düşük derişimlerde dahi oldukça viskoz çözeltiler veren ve fiziksel jelleşme gösteren ksantan sakızının da belli bir gerinim genliğinin aşılması halinde viskoz davranışının elastik davranışından baskın hale geçebildiğini göstermiştir (Şekil 9.27). Ancak AAcNa/KS hidrojelleriyle elde edilen sonuçlar, ksantan sakızı zincirlerinin sodyum poliakrilat ağı içerisinde dolanmalar ve takılmalar sonucu kendine üç boyutlu ağ içerisinde yer edinmesi ve yarı iç içe geçmiş ağ yapılarını oluşturmasıyla bu tür geçişleri göstermesinin engellenmiş olabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, özellikle çapraz bağ yoğunluklarının daha düşük olduğu, 1 kGy'lik dozda ışınlamalar sonucu elde edilen örneklerde, çapraz bağ yoğunluğu azaldıkça  $G'$  ve  $G''$  arasındaki farkın azaldığı, bir başka değişle, düşük çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle sahip oldukları düşük mekanik kuvvet ve yapısına alabildikleri çok miktarda su nedeniyle elastik özelliğin viskoz özelliğe yaklaştığı görülmektedir (Şekil 10. 60).

Reolojik çalışmalar sonunda elde edilecek  $G'$  değerleri kullanılarak, hazırlanan hidrojellerin temel ağ yapısı parametrelerini ( $M_c$ ,  $v_e$  ve  $\xi$ ) hesaplamak amacıyla gerçekleştirilen frekans taramaları sonucu elde edilen grafik Şekil 10.62'de verilmiştir.

Hazırlanan hidrojenlerin  $G'$  değerleri, reolojik analizlerle elde edilen grafiklerdeki  $G'$  değerlerinin ortalaması alınarak belirlenmiştir. Belirlenen  $G'$  değerleri ve 7.16, 7.18 ve 7.19 eşitlikleri kullanılarak hesaplanan  $M_c$ ,  $\nu_e$  ve  $\xi$  değerleri toplu olarak Tablo 10.9'da verilmiştir. Reolojik analizler sonucu hesaplanan elastik modülüs değerleri mekanik analizlerle hesaplanan değerlerle karıştırılmaması için  $G_R$  ile sembolize edilmiştir.



**Şekil 10.62.** 0,022 kGy doz hızında, 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojenlerin  $G'$  değerlerinin salınım frekansı ile değişimi.

Hazırlanan AAcNa/KS hidrojenlerinin reolojik analizler sonucu hesaplanan ve Tablo 10.9' da verilen temel ağ yapısı parametrelerine ait değerler incelendiğinde, mekanik testlerle elde edilen ve detaylı olarak açıklanan sonuçlarla benzer eğilimleri gösterdiği ve sonuçların, bir hidrojel sistemi hariç, birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Sıkıştırma testleri ve reolojik analizlerle elde edilen sonuçların daha rahat karşılaştırılabilmesi için, her iki yöntemle hesaplanan temel ağ yapısı parametrelerine ait değerler Tablo 10.10' da toplu olarak verilmiştir.

**Tablo 10.9.** 0,022 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy dozlarda ışınlanarak hazırlanan ve farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren hidrojenlerin reolojik analizler sonucu hesaplanan temel ağ yapısı parametreleri değerleri.

| Jel Adı                                   | $(V_{2m})^{1/3}$ | $(V_{2r})^{2/3}$ | $G_R$<br>(Pa) | $(M_c)_R$<br>(g/mol) | $(V_e)_R$<br>(mol/cm <sup>3</sup> ) | $(\xi)_R$<br>(nm) |
|-------------------------------------------|------------------|------------------|---------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------|
| %83,30 AAcNa-%15,87 KS-<br>%0,83 ÇB-1 kGy | 0,1534           | 0,2450           | 1722          | 64890                | 1,8x10 <sup>-5</sup>                | 110               |
| %83,30 AAcNa-%15,87 KS-<br>%0,83 ÇB-2 kGy | 0,1605           | 0,2211           | 2950          | 35770                | 3,4x10 <sup>-5</sup>                | 78                |
| %82,60 AAcNa-%15,75 KS-<br>%1,65 ÇB-1 kGy | 0,1640           | 0,2357           | 4240          | 27106                | 4,4x10 <sup>-5</sup>                | 70                |
| %82,60 AAcNa-%15,75 KS-<br>%1,65 ÇB-2 kGy | 0,1705           | 0,2305           | 4545          | 25710                | 4,7x10 <sup>-5</sup>                | 62                |
| %81,44 AAcNa-%15,05 KS-<br>%3,26 ÇB-1 kGy | 0,1886           | 0,2553           | 6160          | 23240                | 5,2x10 <sup>-5</sup>                | 54                |
| %81,44 AAcNa-%15,05 KS-<br>%3,26 ÇB-2 kGy | 0,2246           | 0,2458           | 7200          | 22800                | 5,3x10 <sup>-5</sup>                | 45                |
| P(AAcNa)-%1 ÇB-%0 KS-<br>1 kGy            | 0,1138           | 0,1844           | 849           | 73490                | 1,6x10 <sup>-5</sup>                | 158               |
| P(AAcNa)-%1 ÇB-%0 KS-<br>2 kGy            | 0,1144           | 0,1872           | 938           | 67884                | 1,8x10 <sup>-5</sup>                | 151               |
| P(AAcNa)-%2 ÇB-%0 KS-<br>1 kGy            | 0,1482           | 0,2197           | 1977          | 48967                | 2,5x10 <sup>-5</sup>                | 99                |
| P(AAcNa)-%2 ÇB-%0 KS-<br>2 kGy            | 0,1535           | 0,2202           | 2266          | 44350                | 2,7x10 <sup>-5</sup>                | 91                |
| P(AAcNa)-%4 ÇB-%0 KS-<br>1 kGy            | 0,1636           | 0,2315           | 3848          | 29264                | 4,1x10 <sup>-5</sup>                | 70                |
| P(AAcNa)-%4 ÇB-%0 KS-<br>2 kGy            | 0,1748           | 0,2555           | 4820          | 27550                | 4,4x10 <sup>-5</sup>                | 63                |

Tablo 10.10'da görüldüğü gibi, mekanik dayanımı en düşük jel olan, %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB bileşimine sahip ve 1 kGy dozda ışınlanarak elde edilen jel hariç, her iki yöntemle elde edilen değerler birbirine oldukça yakındır. Çapraz bağ yoğunluğu ve mekanik dayanımı en düşük olan bu hidrojel için mekanik ve reolojik analizlerin birbirinden farklı sonuçlar vermesinin, mekanik test cihazının hassasiyetinin bu hidrojel için nispeten düşük kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi, mekanik test cihazıyla tek eksenli sıkıştırmaların gerçekleştirildiği üst çene 1 kN' luk bir yük hücresine bağlıdır ve yük hücrelerinin hassasiyeti (minimum kuvvet algılama sınırı) maksimum yükün % 0.2' si oranındadır. Dolayısıyla bu hücre için minimum hassasiyet sınırı 2 N' a karşılık gelmektedir. Cihaz her ne kadar 2 N' un altındaki kuvvetleri algılayıp veri toplayabilse de, bunun altındaki değerlerde hassasiyetinin yeterli olmaması nedeniyle hata oranı artmaktadır. Reolojik analizlerde kullanılan reometre ise 1  $\mu$ N' na kadar veri toplama hassasiyetine sahip bir cihazdır. Özellikle AAcNa/KS hidrojellerinin yalnızca %  $1,0 \times 10^{-3}$  deformasyon oranından sonra DVB'den uzaklaştığı ve deformasyonların başlaması nedeniyle G' değerlerinin önemli ölçüde düşüş gösterdiği göz önünde bulundurulacak olursa (Şekil 10.58), her ne kadar malzemelerin temel mekanik özelliklerini karakterize etmede oldukça güvenilir bir yöntem olduğu çok iyi bilinse de, mekanik test cihazının çapraz bağ yoğunluğu önemli derecede düşük hidrojeller için reometre kadar hassas bir cihaz olmadığı düşünülmektedir. Hem yüksek lisans, hem de doktora tez çalışmalarımız ile elde edilen bu sonuçlar, özellikle çapraz bağ yoğunluğu oldukça düşük, gözenek büyüklükleri oldukça yüksek yeni nesil hidrojeller olan süper gözenekli hidrojeller vb. gibi mekanik dayanımları oldukça zayıf yapılar için, genellikle gıda endüstrisinde, polisakkarit esaslı doğal polimerlerin viskoelastik davranışlarının ve birbirleriyle karıştırılmaları sonucu meydana gelen sinerjik etkilerin incelenmesinde kullanılan reometrenin, çapraz bağlı yapıların temel ağ yapılarının karakterizasyonunda literatürde daha sık kullanılan bir teknik haline gelmesi gerektiği düşünülmektedir.

**Tablo 10.10.** Mekanik testler ve reolojik analizler sonucu hesaplanan temel ağ yapısı parametrelerinin karşılaştırılması.

| Jel Bileşimi                              | Mekanik testler ile hesaplanan ağ yapısı parametreleri |                      |                                     |                   | Reolojik analizler ile hesaplanan ağ yapısı parametreleri |                      |                                     |                   |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------|
|                                           | $G_M$ , (Pa)                                           | $(M_c)_M$<br>(g/mol) | $(V_e)_M$<br>(mol/cm <sup>3</sup> ) | $(\xi)_M$<br>(nm) | $G_R$ , (Pa)                                              | $(M_c)_R$<br>(g/mol) | $(V_e)_R$<br>(mol/cm <sup>3</sup> ) | $(\xi)_R$<br>(nm) |
| %83,30 AAcNa-%15,87 KS-<br>%0,83 ÇB-1 kGy | 2810                                                   | 39770                | $3,0 \times 10^{-5}$                | 86                | 1722                                                      | 64890                | $1,8 \times 10^{-5}$                | 110               |
| %83,30 AAcNa-%15,87 KS-<br>%0,83 ÇB-2 kGy | 3360                                                   | 31400                | $3,8 \times 10^{-5}$                | 73                | 2950                                                      | 35770                | $3,4 \times 10^{-5}$                | 78                |
| %82,60 AAcNa-%15,75 KS-<br>%1,65 ÇB-1 kGy | 4200                                                   | 27365                | $4,4 \times 10^{-5}$                | 67                | 4240                                                      | 27106                | $4,4 \times 10^{-5}$                | 70                |
| %82,60 AAcNa-%15,75 KS-<br>%1,65 ÇB-2 kGy | 4485                                                   | 26055                | $4,6 \times 10^{-5}$                | 63                | 4545                                                      | 25710                | $4,7 \times 10^{-5}$                | 62                |
| %81,44 AAcNa-%15,05 KS-<br>%3,26 ÇB-1 kGy | 6130                                                   | 23355                | $5,1 \times 10^{-5}$                | 54                | 6160                                                      | 23240                | $5,2 \times 10^{-5}$                | 54                |
| %81,44 AAcNa-%15,05 KS-<br>%3,26 ÇB-2 kGy | 7300                                                   | 22485                | $5,4 \times 10^{-5}$                | 44                | 7200                                                      | 22800                | $5,3 \times 10^{-5}$                | 45                |
| P(AAcNa)-%1 ÇB-%0 KS-1 kGy                | 883                                                    | 70684                | $1,7 \times 10^{-5}$                | 155               | 849                                                       | 73490                | $1,6 \times 10^{-5}$                | 158               |
| P(AAcNa)-%1 ÇB-%0 KS-2 kGy                | 911                                                    | 69880                | $1,7 \times 10^{-5}$                | 153               | 938                                                       | 67884                | $1,8 \times 10^{-5}$                | 151               |
| P(AAcNa)-%2 ÇB-%0 KS-1 kGy                | 2140                                                   | 45237                | $2,6 \times 10^{-5}$                | 95                | 1977                                                      | 48967                | $2,5 \times 10^{-5}$                | 99                |
| P(AAcNa)-%2 ÇB-%0 KS-2 kGy                | 2250                                                   | 44666                | $2,7 \times 10^{-5}$                | 91                | 2266                                                      | 44350                | $2,7 \times 10^{-5}$                | 91                |
| P(AAcNa)-%4 ÇB-%0 KS-1 kGy                | 3610                                                   | 31193                | $3,9 \times 10^{-5}$                | 72                | 3848                                                      | 29264                | $4,1 \times 10^{-5}$                | 70                |
| P(AAcNa)-%4 ÇB-%0 KS-2 kGy                | 4937                                                   | 26897                | $4,5 \times 10^{-5}$                | 62                | 4820                                                      | 27550                | $4,4 \times 10^{-5}$                | 63                |

## 11. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez çalışması ile farklı derişimlerdeki sulu çözeltileri halinde ve katı haldeki ksantan ile yapılan ışınlamalar sonucu ksantan sakızı doğal polimerine radyasyonun etkisi incelenmiş ve ksantan sakızı esaslı SEP'lerin sentezlenebilmesi için gereken yöntem ve optimum koşullar belirlenmiştir. Buna göre;

- Ksantan sakızı polimerinin kimyasal yapısının karakterizasyonu ve ışınlamanın ksantan zincirleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları, ışınlanmış ksantan çözeltilerinde bulunan piruvat ve asetat gruplarındaki protonlara ait piklerin ( $-\text{CH}_3$  protonları), ışınlanmamış ksantana göre daha yüksek alana doğru kaydığını göstermiştir. Bu sonuçlar, ışınlama sonucu ksantanın kimyasal yapısında meydana gelen değişimlerin yan zincirler üzerinden değil ana zincir üzerinden gerçekleştiğini ve böylelikle perdelenmenin artmasına sebep olduğunu göstermiştir.
- Farklı doz hızlarında ve dozlarda ışınlanan ksantan sakızının proton NMR'larından yararlanılarak hesaplanan piruvat/asetat gruplarında bulunan proton oranları incelendiğinde, ışınlama doz hızına ve absorplanan doza bağlı olarak bu oranların çok fazla değişmediği belirlenmiştir. Bu sonuç radyasyonun oluşturduğu temel etkinin birçok doğal polimerde olduğu gibi ana zincir üzerinde gerçekleştiğini doğrulamıştır.
- Ksantan sakızının farklı koşullarda, farklı doz hızı ve dozlarda iyonlaştırıcı radyasyonla etkileşimi sonucu ksantan zincirleri üzerinde meydana gelen değişimlerin daha detaylı incelenmesi amacıyla ışınlanmamış ve ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin FTIR spektrumları alınmıştır. Işınlanmamış ve ışınlanmış ksantan örneklerinin spektrumları karşılaştırıldığında, yan zincirler üzerinden meydana gelecek zincir kesilmeleri sonucu oluşması muhtemel karbonil veya karboksilik asit gruplarının  $1600\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  arasındaki olası absorpsiyon bantları detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar yeni bant oluşmamasının yanı sıra var olan bantların absorpsiyon değerlerinde önemli bir değişim olmadığını göstermiştir. Bu sonuçlar zincir kesilmelerinin ana zincir

üzerinden gerçekleştiğini doğrulamıştır ve bozunma sonunda kırılan glikozidik bağların ağırlıklı olarak hidroksil sonlanmış yapıda kaldığını işaret etmektedir.

- Ksantan sakızına iyonlaştırıcı radyasyonun temel etkilerinin ve çeşitli çözücü sistemlerindeki Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) parametrelerinin mutlak bir yöntemle belirlenmesi amacıyla, TÜBİTAK'ın 2214/A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında, Wrexham, İngiltere'de bulunan Glyndŵr Üniversitesi, Glyn O. Phillips Hidrokolloid Araştırma Merkezi'nde 6 aylık araştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu araştırma merkezindeki Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi-Çok Açılı Lazer Işık Saçılması (BAK-ÇALIS/GPC-MALLS) sistemi kullanılarak KS'nin molekül ağırlıkları mutlak olarak hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda, hem toz halinde hem de sulu çözeltiler halinde ışınlanan KS'ye iyonlaştırıcı ışınların temel etkisinin zincir kesilmesi olduğu belirlenmiştir.
- BAK-ÇALIS sistemi ile belirlenen mutlak molekül ağırlıkları ile çeşitli çözücü sistemlerinde (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>), 60 °C 'deki KMHS parametrelerinin belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda ksantan sakızının 60 °C 'deki 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1M NaCl ve 0,1M NaNO<sub>3</sub> çözeltilesindeki a ve K sabitleri sırasıyla; a=0,904 ve K=6.31x10<sup>-5</sup> dL/g (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), a=1,13 ve 2,72x10<sup>-6</sup> dL/g (NaCl), a=1,13 ve 2,34x10<sup>-6</sup> dL/g (NaNO<sub>3</sub>) olarak belirlenmiştir.
- İyonlaştırıcı radyasyonun Ksantan sakızının molekül ağırlığı üzerindeki etkilerinin detaylı olarak incelenmesi amacıyla hesaplanan KMHS sabitlerinden yararlanılarak, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarlarında bulunan Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) ile molekül ağırlığı analizleri yapılmıştır. Bu amaçla, farklı derişimlerdeki (%0,5-1,0-2,0-4,0) sulu çözeltiler halinde ve katı halde, farklı doz hızlarında (0,1-3,3-7,0 kGy/saat) ve dozlarda (2,5-5-10-20-30 ve 50 kGy) ışınlanmış ksantan sakızı örneklerinin molekül ağırlığı tayini yapılmıştır.
- Katı halde ışınlanmış Ksantan sakızı polimerinin BAK kromatogramları incelendiğinde, düşük ve yüksek molekül ağırlığı bölgesinde (yüksek ve düşük alıkonma hacminde) iki ana pikin olduğu belirlenmiştir. Absorplanan doz

arttıkça düşük alıkonma bölgesinde (yüksek molekül ağırlığı bölgesi) gözlenen pikler daha yüksek alıkonma bölgesine (düşük molekül ağırlığı bölgesi) kaymıştır. Bu da ışınlamayla birlikte molekül ağırlığında meydana gelen azalmayı göstermektedir. Bunun yanı sıra, yüksek alıkonma bölgesine doğru meydana gelen kaymanın doz hızı azaldıkça arttığı belirlenmiştir.

- Katı halde ışınlanmış Ksantan sakızı polimerinin hesaplanan molekül ağırlıkları incelendiğinde, her bir doz hızı için ışınlama dozu arttıkça molekül ağırlığının sürekli azaldığı görülmüştür.
- Doz hızının zincir kesilmelerine olan etkisini belirlemek amacıyla hesaplanan zincir kesilme verimi ve bozunma hız sabitleri, düşük doz hızında ışınlanan ksantan sakızının zincir kesilme veriminin daha fazla olduğunu göstermiştir. Bu durumun, düşük doz hızında örneklerin istenilen dozda ışınlaması için daha uzun sürede ışınlanmaya ihtiyaç duyulması ve bu sürede oksidatif bozunmaların daha fazla meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Ksantan sakızının % 0,5-1,0- 2,0 ve 4,0 'lük sulu çözeltiler halinde farklı doz hızları ve dozlarda ışınlanan örneklerinin BAK kromatogramları incelendiğinde katı halde ışınlanmış örneklerde görülen düşük ve yüksek molekül ağırlığına sahip iki pikin birleştiği ve daha düşük molekül ağırlığı bölgesine doğru kaydığı, absorplanan doz arttıkça piklerin düşük molekül ağırlığı bölgesine doğru kaymalarının arttığı belirlenmiştir.
- Sulu çözelti halinde farklı derişimlerde ışınlanmış Ksantan sakızı polimerine ait molekül ağırlığı değerleri incelendiğinde, her bir derişim için ışınlama dozu arttıkça molekül ağırlıklarının ( $M_n$ ,  $M_w$ ) 30 kGy'e kadar hızla azaldığı, bu dozdan sonra azalmanın daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür. Işınlanan çözeltinin derişimi arttıkça molekül ağırlığındaki azalmaların, yani zincir kesilmelerinin daha az gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durum, daha seyreltik çözeltilerde, ışınlama sonucu oluşan suyun radyoliz ürünlerinin derişiminin daha fazla olması, dolayısıyla artan radikal yoğunluğunun daha fazla zincir kesilmelerine sebep olmasından kaynaklanmaktadır.
- Doz hızı ve ışınlanan çözelti derişiminin etkisini incelemek amacıyla hesaplanan zincir kesilme verimi ( $G(S)$ ) ve bozunma hız sabiti ( $k$ ) değerleri incelendiğinde,

molekül ağırlığı sonuçlarına göre her iki değerde de sürekli bir azalış beklentisi olsa da derişim %0,5'ten 1'e çıktığında zincir kesilme verimi ve bozunma hız sabitinde bir artış olduğu belirlenmiştir. Bundan sonra derişim arttıkça, her iki parametrenin de beklendiği gibi düşüş gösterdiği görülmüştür. Bu düzensiz davranışın nedeninin derişimin düşük olduğu durumda ortamda zincir kesilmesine uğrayacak polimer miktarının az olması, dolayısıyla zincir kesilme reaksiyonları sayısının az olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Derişimin bir miktar artmasıyla her ne kadar radikallerin yeniden birleşme olasılığı artacak olsa da suyun dolaylı etkisi yüzünden zincir kesilme reaksiyonlarının baskın olduğu düşünülmektedir. Derişim %2'nin üstüne çıktığında ise radikallerin yeniden birleşme reaksiyonlarının suyun dolaylı etkisinden daha baskın duruma geldiği söylenebilir. Dolayısıyla zincir kesilme verimi ve bozunma hız sabiti düşüş göstermiştir.

- Ksantan sakızı çözeltilerinin reolojik özelliklerini incelemek amacıyla yapılan deformasyon taraması testleri, % 1-% 4'lük ışınlanmamış ksantan çözeltilerinin gerinim incelmesi özelliğine sahip olduğunu göstermiştir.
- % 1-4'lük ksantan sakızı çözeltilerinin kayma hızı ile viskozite ve kayma gerilimlerinin değişimini belirlemek amacıyla akış eğrileri incelenmiş, tüm derişimler için ksantan sakızı polimerinin kayma geriliminin, kayma hızı ile üstel olarak artış gösterirken viskozitesinin üstel olarak azalma gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar ksantan sakızı polimerinin birçok doğal polimerde olduğu gibi Newtonsal olmayan ve psödoplastik akış karakterine sahip olduğunu göstermiştir.
- Ksantan sakızı çözeltilerinin reolojik özelliklerinin sıcaklıkla (20-50°C) değişimi incelendiğinde, düşük kayma hızlarında kayma gerilimi ve viskozitenin sıcaklıkla arttığı, ancak kayma gerilimlerinde 40°C'ye kadar ~300 rpm kayma hızı sonrası azalmaların olduğu, 50°C'de ise ~50 rpm'den sonra özellikle kayma geriliminin hızla azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun, artan kayma hızının sıcaklık artışıyla birlikte ksantan sakızı çözeltilerinin kayma incelmesi davranışını artırıcı yönde etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

- % 1'lik ksantan sakızı çözeltisinin farklı sıcaklıklarda (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) ve % 0,1'lik sabit gerinim genliğinde yapılan frekans taraması testleri sonucu, çalışılan her sıcaklık ve frekans aralığında depo modülünün her zaman kayıp modülünden daha büyük olduğu ve hem depo modülünün hem de kayıp modülünün sıcaklığın artmasıyla arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar ksantan çözeltilerinin %1'lik derişimde dahi jelleşme eğiliminde olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla ksantan zincirlerinin yumak yapısına, yani daha kompakt yapıya geçerek mekanik dayanımlarının arttığını göstermiştir. Bu da mekanik modülüs değerlerinin artmasını sağlamaktadır
- Ksantan sakızının ışınlanmamış ve katı halde ışınlanmış örneklerinin çözeltilerine ait akış eğrilerinin doğrusal regresyon analizi yapılarak hesaplanan Üstel Yasası Model parametreleri, ksantanın molekül ağırlığı azaldıkça akış davranışının Newtonsal akış davranışına yaklaştığını göstermiştir.
- Işınlama doz hızının ksantan sakızının viskozitesine 50 kGy'e kadar önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Farklı doz hızlarında ışınlanan ksantan sakızı örneklerinde doz hızının artmasıyla viskozitelerde önemli bir değişiklik olmamıştır. Ancak farklı doz hızlarında 50 kGy'lik dozda ışınlanan örneklerde doz hızı arttıkça molekül ağırlıklarında meydana gelen sert düşüşlerden dolayı viskozitenin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir.
- Doz hızının özellikle yüksek dozda yapılan ışınlamalarda (50 kGy) zincir kesilmesinde daha etkili olduğu, daha düşük dozlarda yapılan ışınlamalarda ise önemli ölçüde etkisinin olmadığı BAK analizleriyle de desteklenmektedir.
- Sabit doz hızında absorplanan doz arttıkça viskozitenin beklendiği gibi zincir kesilmeleri sonucu meydana gelen molekül ağırlığı azalmalarından dolayı düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuç çalışılan tüm doz hızlarında geçerlidir.
- Düşük doz hızında (0,1 kGy/saat), absorplanan doz arttıkça depo modülünün doğrusal viskoelastik bölge içerisinde her zaman kayıp modülünden daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, bu bölge içerisinde elastik özelliğin viskoz özellikten baskın olduğu bir reolojik davranışın hakim olduğunu göstermektedir. Düşük dozlarda  $G'$  ve  $G''$  arasındaki fark daha fazlayken absorplanan doz miktarı arttıkça elastik özelliğin viskoz özelliğe yaklaştığı ve  $G'$  ve  $G''$  arasındaki

farkın azaldığı görülmektedir. Doz hızı arttıkça zincir kesilmelerinin daha yoğun olmasından dolayı 20 kGy'e kadar elastik özellik viskoz özellikten baskın ancak G' ve G'' değerleri birbirine oldukça yakın, 20 kGy 'den itibaren ise özellikle yüksek frekanslarda viskoz özellik elastik özellikten daha baskın duruma geçmiştir.

- Ksantan sakızı esaslı hidrojellerin hazırlanması amacıyla pasta kıvamı olarak adlandırılan, oldukça yüksek derişimlerde (%20-50 w/v) yapılacak ışınlamalar için optimum derişim ve dozun saptanabilmesi amacıyla, Romanya Lazer, Plazma ve Radyasyon Fiziği Ulusal Enstitüsü'nde bulunan Gama Chamber 5000 tip Kobalt-60 gama kaynağı ile ışınlamalar yapılmış ancak sulu çözelti ortamında, pasta kıvamı koşullarında yapılan ıslınlama çalışmaları sonucu % 3,4 jelleşmenin üzerine çıkılamamıştır.
- Doğal polimerlerin radyasyonla çapraz bağlanması için kullanılan bir başka yöntem olan CCl<sub>4</sub> varlığında ıslınlama çalışmaları farklı dozlarda denenmiş ve jelleşme oranının artırılıp artırılamayacağı incelenmiştir. Sulu çözelti ortamında, hamur kıvamı koşullarında yapılan ışınlamalara oranla daha yüksek jelleşme değerleri (% 29,4) bu yöntemle elde edilmiştir.
- Doğal polimer çözeltilerinden hidrojel elde edilmesini sağlayan yöntemlerle istenilen jelleşme ve şişme oranlarının elde edilememesinin ardından, doğal polimerlerin katı halde yüksek enerjili radyasyonla ıslınlanarak hidrojellerinin elde edilmesi konusunda önerilen yeni bir yöntem olan asetilen gazı varlığında da ıslınlama çalışmaları yapılmıştır.
- Asetilen gazı varlığında 2,5, 5, 10, 25 ve 50 kGy dozlarda yapılan ışınlamalar sonucu elde edilen örneklerin sulu çözeltilerinin viskoziteleri incelendiğinde, 25 kGy'e kadar viskozitede artış görülmüş ancak bu dozdan sonra viskozite azalmıştır.
- Asetilen gazı varlığında yapılan ışınlamalar sonunda elde edilen polimerin suda çözünmesine rağmen viskozitelerinin artması ışınlamalar sonucu jelleşme reaksiyonlarının gerçekleştiğini ancak çapraz bağlanmaların henüz üç boyutlu ağ yapısını oluşturacak kadar yüksek yoğunlukta olmadığını göstermiştir. Yapılan boyut analizi testleri oluşan jellerin mikro yapıda kaldığını göstermiştir.

- Hamur kıvamında,  $\text{CCl}_4$  varlığında ve asetilen varlığında yapılan ışınlamalar sonucu yüksek oranlarda jelleşme ve şişme elde edilememesi sebebiyle, ksantan sakızıyla sodyum akrilatın karıştırılmasıyla doğal/sentetik polimer esaslı süper emici polimerlerin hazırlanmasına karar verilmiştir. Bu amaçla ağırlıkça % bileşimi %71,4 akrilik asit sodyum tuzu (AAcNa) %27,2 Ksantan ve % 1,40 çapraz bağlayıcı (ÇB); % 82,6 AAcNa, % 15,75 Ksantan ve %1,65 ÇB ve % 89,7 AAcNa, %8,5 Ksantan ve %1,80 ÇB başlangıç karışımından 7,0 kGy/saat doz hızında, 1 ve 2 kGy'lik dozlarda yapılan ışınlamalarla jeller hazırlanmıştır.
- En yüksek şişme oranı ağırlıkça % 82,6 AAcNa, %15,75 ksantan sakızı ve %1,65 oranında çapraz bağlayıcı içeren örnekte elde edilmiştir (%19400). Işınlama dozu ve çapraz bağlayıcı oranı artırıldığında jelleşmelerin beklendiği gibi arttığı ancak artan çapraz bağ yoğunluğu sebebiyle % şişme değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir.
- Hazırlanan akrilik asit sodyum tuzu/ ksantan sakızı (AAcNa/KS) hidrojellerinin potansiyel kullanım amacına yönelik test edilebilmesi için 25 ve 37°C'de, saf sudaki ve suni idrar çözeltisindeki şişme davranışları incelenmiştir.
- Farklı oranlarda hazırlanan tüm jellerin yaklaşık on dakikadan sonra denge şişme seviyesine ulaştıkları belirlenmiştir. Sıcaklığın jellerin saf sudaki şişme kapasitesini artırmak ya da azaltmak yönünde düzenli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, ışınlama dozunun artması daha fazla çapraz bağlanmaya sebep olduğundan şişmeyi özellikle % 82,6 AAcNa, %15,7 XG ve %1,65 ÇB içeren hidrojel için önemli ölçüde azalttığı gözlenmiştir.
- Ağ yapısı ve çözelti arasındaki osmotik basınç farkının azalmasından dolayı suni idrar çözeltisindeki şişme değerleri saf sudakine göre oldukça düşük göstermiştir. Bu sonuçlar 7 kGy/saat doz hızında yapılan ışınlamalar sonucu elde edilen hidrojellerin sıvı absorplama kapasitelerinin karşılaştırma yaptığımız, yaygın olarak kullanılan ticari SEP örneğinin kapasitesinden oldukça düşük olduğunu göstermiştir.
- Sıvı absorplama kapasitesinin artırılıp artırılamayacağını belirlemek amacıyla, daha düşük doz hızında (0,022 kGy/saat) ışınlama çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla en yüksek şişme değerlerinin elde edildiği % 82,6 AAcNa, %15,7 XG ve

%1,65 ÇB oranı seçilmiş ve ÇB miktarı yarı yarıya, aynı, iki katı oranında kullanılarak 1 ve 2 kGy dozda ışınlanarak hidrojel sentezlenmiştir.

- Serbest halde, saf su ve suni idrar çözeltisinde, 25 ve 37°C’de incelenen sıvı absorplama değerlerinin, doz hızının ve ÇB oranının azaltılması sonucu arttığı belirlenmiştir. Saf sudaki en yüksek denge şişme değeri (~%37000) %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren örnekle elde edilmiştir. Bu değer karşılaştırma amacıyla kullandığımız ticari SEP örneğinin aynı koşullardaki maksimum denge şişme değerinden (~%26000) oldukça yüksektir. Elde edilen hidrojel örneklerinin şişme kinetiği testleri, hidrojellerin 10-15. dk’dan itibaren maksimum şişme kapasitesine ulaştığını göstermiştir. Ticari SEP örneği için de bu süre hemen hemen aynıdır. Sıcaklığın artmasıyla sıvı absorplama kapasitelerinde bir miktar artış olduğu gözlenmiştir. Sıcaklıkla maksimum denge şişme kapasitesinde meydana gelen bu artışın, iç enerji ve entropinin artması ve bunun sonucunda zincir hareketliliğinde meydana gelen artış sayesinde daha fazla sıvının ağ yapısı içerisine difüzelebilmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- 0,022 kGy/saat doz hızında ışınlanarak elde edilen SEP örneklerinin suni idrar çözeltisindeki maksimum şişme kapasiteleri de (~% 3150) 7,0 kGy/saat hızında ışınlanarak elde edilen en yüksek denge şişme değerinden (~%1400) daha yüksek seviyeye ulaşmıştır. Suni idrarda elde edilen şişme kapasiteleri ticari SEP örneğinin kapasitesine (% 3500) oldukça yakındır. Şişme kinetiği testleri maksimum şişme kapasitesine ulaşmak için gereken sürenin yaklaşık 15-20 dk aralığında olduğunu göstermiştir. Sürenin bir miktar uzamasının, hidrojel ağ yapısına önce su moleküllerinin girmesi ve daha sonra elektrostatik itme kuvvetleri osmotik basınç dengesinin ayarlanması sırasında hızla ağ yapısına giren su moleküllerinin bir miktar salınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- 0,022 kGy/saat doz hızında ışınlanarak elde edilen hidrojellerin süper emici özelliklerinin incelenmesi amacıyla, Avrupa Standartları tarafından belirlenen test koşullarında hidrojellerin yük altındaki sıvı absorplama kapasiteleri ve süreleri incelenmiştir.

- Saf suda, 0,3 psi' lik yük altında elde edilen en yüksek şişme kapasitesi yine %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren örnekle elde edilmiştir (~%21000). Bu değer ticari SEP örneğinin aynı koşullardaki şişme kapasitesine (~%22000) oldukça yakındır. 0,3 psi' lik yük uygulanması, en yüksek şişme kapasitesine ulaşmak için gereken sürenin bir miktar uzamasına sebep olmuştur (20-25 dk).
- En yüksek oranda sıvı absorblama kapasitesi düşüşü %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB bileşimine sahip ve 1 kGy dozda ışınlanarak elde edilen hidrojelde gözlenmiştir. Sıvı absorblama kapasitesinde en yüksek oranda düşüşün yaşandığı mekanik dayanımı ve çapraz bağ yoğunluğu oldukça düşük olan bu jelde, ağ yapısını meydana getiren zincirlerin yükün etkisiyle kümelenip sıvının ağ yapısı içerisine geçişini engellemesi sebebiyle serbest şişme koşuluna kıyasla daha düşük sıvı absorblama potansiyeline sahip hale geldiği düşünülmektedir.
- Işınlama dozunun ve ÇB oranının artırılmasıyla elde edilen hidrojellerin serbest ve YAE'leri arasında nispeten daha az fark olması, daha yüksek jelleşme oranına sahip hidrojellerin mekanik dayanımının daha yüksek olduğunu ve kümelenmelere fırsat vermediğini göstermektedir.
- Çapraz bağ yoğunluğunun az ya da çok olmasının etkisinin önemli derecede gözlemlendiği bir diğer nokta, hidrojellerin yük altındaki maksimum şişme kapasitesine ulaşma süreleri olmuştur. Tüm hidrojeller için yük uygulanması maksimum şişme kapasitesine ulaşma süresini artırıcı etki ederken, en fazla etki çapraz bağ yoğunluğu en düşük ve en yüksek olan hidrojelde gözlenmiştir.
- Su ve suni idrar çözeltisinde en yüksek sıvı absorblama kapasitesine sahip olduğu belirlenen, 0,022 kGy/saat doz hızında yapılan ışınlamalarla elde edilen KS/AAcNa hidrojellerinin temel ağ yapısı parametreleri, mekanik ve reolojik analizlerle belirlenen elastik modülüs değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.
- ÇB miktarı en az ve ışınlama dozu 1 kGy olan, su ve suni idrar çözeltisinde en yüksek şişme kapasitesinin elde edildiği %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren hidrojin  $M_c$  ve  $\xi$  değerlerinin en yüksek,  $v_e$  değerinin ise en düşük olduğu belirlenmiştir. Bu sayede su ve suni idrar çözeltisini serbest şişme koşullarında en yüksek oranda absorplayabilen jel olmuştur. Ancak bu hidrojin,

elastik modülüsü, yani mekanik dayanımı en düşük olan hidrojel olması nedeniyle, sıvı absorplama kapasitesi yüksek olsa da, 0,3 psi' lik yük uygulandığında maksimum denge şişme seviyesi en fazla oranda düşüş gösteren hidrojel olmuştur. Bu durum aynı zamanda maksimum şişme kapasitesine ulaşma süresini de uzatan bir faktör olmuştur. Ancak tüm bunlara rağmen, yük altında saf su ve suni idrar çözeltisindeki sıvı absorplama kapasitesi ticari SEP örneğine oldukça yakındır.

- Jel bileşimi aynı olmak koşuluyla, ışınlama dozunun iki katına çıkarılması elastik modülüs değerini (mekanik dayanımı) az da olsa artırmış, ancak bu durum, çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığını ve dolayısıyla gözenek büyüklüğünü azaltıcı, çapraz bağ yoğunluğunu ise artırıcı yönde de etki ettiği için şişme kapasitesinde düşüşe neden olmuştur.
- %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB içeren ve 1 kGy' lik dozda ışınlama sonucu elde edilen hidrojin sudaki maksimum şişme kapasitesinin karşılaştırma amacıyla kullanılan ticari SEP örneğinden oldukça fazla, suni idrardaki şişme kapasitesinin oldukça yakın olması, 2 kGy' lik dozda ışınlama sonucu elde edilen hidrojellerin ise hem sudaki hem de suni idrar çözeltisindeki maksimum şişme kapasitelerinin ticari SEP' in değerlerine oldukça yakın olması, elde edilen jellerin başarılı birer alternatif olduğunu göstermektedir.
- AAcNa/KS hidrojellerinin sentezlenmesi için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla daha yüksek ışınlama dozu ve ÇB oranlarıyla hazırlanan hidrojeller için bu iki parametrenin artırılması, jelleşme, çapraz bağ yoğunluğu ve mekanik dayanımı artırıcı şekilde etki ederken, çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı ve şişme kapasitelerini azaltıcı yönde etki etmiştir.
- Mekanik testler ile yapılan ağ yapısı karakterizasyonu sonuçları AAcNa/KS hidrojellerinin hazırlanması için optimum bileşimin %83,30 AAcNa-%15,87 KS-%0,83 ÇB oranı olduğunu göstermiştir. Ancak, mekanik dayanımı daha yüksek jeller isteniyorsa ışınlama dozunun 2 kGy olarak seçilmesi gerekmektedir.
- Sentezlenen SEP'lerin reolojik analizlerle de ağ yapılarının karakterizasyonu yapılmış ve temel ağ yapısı parametreleri hesaplanmıştır. Bu amaçla, elastik modülüsün ( $G'$ ) ( $G_R$ ) gerinim genliğinden bağımsız olduğu DVB' nin (elastik

deformasyon bölgesinin) belirlenmesi amacıyla hidrojelere önce sabit salınım frekansında ( $\omega_0 = 1$  Hz)  $\%1,0 \times 10^{-4}$ -0,1 deformasyon aralığında deformasyon (gerinim) taraması testleri uygulanmıştır. Bu testler sonucunda elde edilen veriler, ÇB oranının ve ışınlama dozunun artmasıyla daha yüksek jelleşme ve çapraz bağ yoğunluklarının elde edilmesi sebebiyle  $G'$  değerlerinin bununla orantılı olarak arttığını göstermiştir.

- Gerinim taraması testleri, çapraz bağ yoğunluğu daha düşük olan jellerin çapraz bağ yoğunluğu daha yüksek olan jellere göre daha geniş bir aralıkta doğrusal viskoelastik davranışa sahip olduğunu göstermiştir. Bu durumun, örneklerin çapraz bağ yoğunluğu düştükçe artan gözenek büyüklükleri nedeniyle, uygulanan deformasyona karşı elastik tepki verebilmeleri ve zincir düzenlenmeleri için, ağ yapısını oluşturan zincirlerin ağ içerisinde daha fazla alana sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Gerinim taraması testleri ile elde edilen sonuçlar doğrultusunda, hidrojellerin reolojik analizlerle ağ yapılarının karakterizasyonu için 0,1-10 Hz' lik frekans aralığında uygulanan frekans taraması testleri,  $G'$  değerlerinin her zaman  $G''$  değerlerinden büyük olduğunu ve frekansın artmasıyla bu iki modülüs değerinde değişim olmadığını göstermiştir. Özellikle  $G'$  değerinin her frekans değeri için  $G''$  değerinden büyük olması, ağ yapısındaki çapraz bağlanmaların tarama frekansı ile deforme olup bozulmadığını, frekansın artmasıyla fiziksel çapraz bağlanmalarda meydana gelebilen, viskoz özelliğin elastik özelliğin önüne geçtiği elastik-viskoz geçişlerinin olmadığını göstermiştir. AAaNa/KS hidrojelleriyle elde edilen bu sonuçlar, ksantan sakızı zincirlerinin sodyum poliakrilat ağı içerisinde dolanmalar ve takılmalar sonucu kendisine üç boyutlu ağ içerisinde yer edinmesi ve yarı iç içe geçmiş ağ yapılarını oluşturmalarıyla bu tür geçişleri göstermesinin engellenmiş olabileceğini göstermektedir.
- Özellikle çapraz bağ yoğunluklarının daha düşük olduğu, 1 kGy' lik dozda ışınlamalar sonucu elde edilen örneklerde, çapraz bağ yoğunluğu azaldıkça  $G'$  ve  $G''$  arasındaki farkın azaldığı, yani, düşük çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle sahip oldukları düşük mekanik kuvvet ve yapılarında bulunan çok miktarda su nedeniyle elastik özelliğin viskoz özelliğe yaklaştığı gözlenmiştir.

- AAcNa/KS hidrojenlerinin reolojik analizler sonucu hesaplanan temel ağ yapısı parametrelerine ait değerler incelendiğinde, sonuçların, çapraz bağ yoğunluğu en düşük olan hidrojel hariç, birbirine oldukça yakın olduğu ve mekanik testlerle elde edilen sonuçlarla benzer eğilimler gösterdiği belirlenmiştir.
- Çapraz bağ yoğunluğu ve mekanik dayanımı en düşük olan bu hidrojel için mekanik ve reolojik analizlerin birbirinden farklı sonuçlar vermesinin, mekanik test cihazının hassasiyetinin bu hidrojel için nispeten düşük kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Mekanik test cihazının hassasiyet sınırı ~2N iken reometrenin hassasiyeti ~1  $\mu$ N' dur).
- Tüm bu çalışmaların sonucunda, KS esaslı SEP'lerin sentezlenebilmesi için en uygun yöntemin, doğal polimer/sentetik polimer karışımından oluşan yarı iç içe geçmiş ağ yapılarının olduğu belirlenmiştir.
- Doz hızı, kullanılan çapraz bağlayıcı ve sentetik polimer/monomerin oranı değiştirilerek, 1-2 kGy gibi çok düşük dozlarda yapılan ışınlamalarla farklı ağ yapısı karakteristiğine sahip KS esaslı hidrojenlerinin sentezlenebileceği belirlenmiştir.
- Radyasyon teknolojisi kullanılarak hazırlanan bu hidrojenlerinin, günümüzde ticari olarak üretilen SEP'ler gibi yüksek emicilik özelliğine sahip olabildiği, hatta bazı koşullarda daha yüksek sıvı absorplama kapasitesine sahip olabilecekleri kanıtlanmıştır.
- Bu tez çalışması kapsamında kullanılan KS'nın ve literatürde eczacılık, tıp, tarım vb. pek çok alanda başarılı bir şekilde kullanılabilirliği kanıtlanan pek çok doğal polimerin sentetik polimerler yerine geçmesi veya sentetik polimer miktarının azaltılmasını sağlayarak çevre üzerindeki olumsuz etkilerin önüne geçilebileceği kanıtlanmıştır.
- Tez çalışmamız boyunca elde ettiğimiz tüm bu sonuçları değerlendirerek başlıkları aşağıda verilmiş olan makalelerden biri yayımlanmış ve diğerlerinin de yazımına başlanmıştır;
  - 1) Radiation induced degradation of xanthan gum in the solid state (doi:10.1016/j.radphyschem.2015.10.005).
  - 2) Radiation induced degradation of xanthan gum in the solution state.

- 3) Preparation of xanthan gum based superabsorbent polymers via gamma irradiation.
- 4) Effect of gamma irradiation on rheological properties of xanthan



## KAYNAKLAR

- [1] Campoccia, D., Doherty, P., Radice, M., Brun, P., Abatangelo, G., Williams, D., Semisynthetic resorbable materials from hyaluronan esterification, *Biomaterials*, 19, 2101-2127, **1998**.
- [2] Prestwich, G.D., Marecak, D.M., Marecak, J.F., Vercruysse, K.P., Ziebell, M.R. Controlled chemical modification of hyaluronic acid, *J. Controlled Release*, 53, 93-103, **1998**.
- [3] Wichterle, O., Lim, D., Hydrophilic gels in biologic use, *Nature*, 185, 117, **1960**
- [4] Lim, F., Sun, A.M., Microencapsulated islets as bioartificial pancreas, *Science*, 210, 908–910, **1980**.
- [5] Yannas, I.V., Lee, E., Orgill D.P., Synthesis and characterization of a model extracellular matrix that induces partial regeneration of adult mammalian skin *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 86, 933–937, **1989**.
- [6] Matthew, H.W., Salley, S.O., Peterson, W.D., Klein, M.D., Complex coacervate microcapsules for mammalian cell culture and artificial organ development *Biotechnol. Prog.*, 9, 510–519, **1993**.
- [7] Hsu, Y., Tsai, S.W., Wang, F.F., Wang, Y.J., The collagen-containing alginate/poly(L-lysine)/alginate microcapsules *Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology.*, 28, 147–154, **2000**.
- [8] Sefton, V., May, M.H., Lahooti, S., Babensee, J.E., Making microencapsulation work: conformational coating immobilization gels and in vivo performance *J. Of Controlled Release*, 65, 173–186, **2000**.
- [9] Zhao, W., Jin, X., Cong, Y., Liu, Y., Fu, J., Degradable natural polymer hydrogels for articular cartilage tissue Engineering, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88(3), 327–339, **2013**.
- [10] Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Andrade, J.D., Hydrogels for Medical and Related Applications, *ACS Symposium Series, Vol. 31, ACS, Washington, D.C.*, **1976**.
- [11] Hacker, M.C., Mikos, A.G., *Synthetic polymers, principles of regenerative medicine*. 2nd ed., 587–622, **2011**.
- [12] Peppas, N.A., Barr-Howell, B.D., *Hydrogels in Medicine and Pharmacy: Fundamentals*, (eds: Peppas, N.A.), CRC Press, Boca Raton, Florida, 27, **1987**
- [13] Takashi, L., Hatsumi, T., Makoto, M., Takashi, I., Takehiko, G., Shuji, S., Synthesis of Porous Poly(N-Isopropylacrylamide) Gel Beads By Sedimentation Polymerization and Their Morphology, *Journal of Applied Polymer Science*, 104(2), 842, **2007**.
- [14] Yang, L., Chu, J.S., Fix, J.A., Colon-specific drug delivery: new approaches and in vitro/in vivo evaluation. *International Journal of Pharmaceutics*, 235, 1–15, **2002**.

- [15] Sperling, L. H., Interpenetrating Polymer Networks - an Overview, *Advances in Chemistry Series*, 239, 3-38, **1994**.
- [16] Myung, D., Koh, W. U., Ko, J. M., Hu, Y., Carrasco, M., Noolandi, J., Ta, C. N., Frank, C. W., Biomimetic strain hardening in interpenetrating polymer network hydrogels, *Polymer*, 48, 5376-5387, **2007**.
- [17] Sun, J., Xiao, W. Q., Tang, Y. J., Li, K. F., Fan, H. S., Biomimetic interpenetrating polymer network hydrogels based on methacrylated alginate and collagen for 3D pre-osteoblast spreading and osteogenic differentiation, *Soft Matter*, 8, 2398-2404, **2012**.
- [18] Lee, S. J., Kim, S.S., Lee, Y. M., Interpenetrating polymer network hydrogels based on poly(ethylene glycol) macromer and chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 41, 197-205, **2000**.
- [19] Liu, W. G., Deng, C., McLaughlin, R., Fagerholm, P., Lagali, N. S., Heyne, B., Scaiano, J. C., Watsky, M. A., Kato, Y., Munger, R., Shinozaki, N., Li, F. F., Griffith, M., Collagen-phosphorylcholine interpenetrating network hydrogels as corneal substitutes. *Biomaterials*, 30, 1551-1559, **2009**.
- [20] Reddy, T., Takahara, A., Simultaneous and sequential micro-porous semiinterpenetrating polymer network hydrogel films for drug delivery and wound dressing applications, *Polymer*, 50, 3537-3546, **2009**.
- [21] Xu, L. Q., Yao, F., Fu, D., Kang, E. T., Interpenetrating Network Hydrogels via Simultaneous "Click Chemistry" and Atom Transfer Radical Polymerization. *Biomacromolecules*, 11, 1810-1817, **2010**.
- [22] Liu, Y. X., Chan-Park, B., Hydrogel based on interpenetrating polymer networks of dextran and gelatin for vascular tissue Engineering, *Biomaterials*, 30, 196-207, **2009**.
- [23] Bae, Y. H., Kim, S. W., Hydrogel Delivery Systems Based on Polymer Blends, Block-Copolymers or Interpenetrating Networks, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11, 109-135, **1993**.
- [24] Gong, M., Zhang, L., Zuo, Y., Zou, Q., Wang, Y., Wang, L., Li, Y. B., Investigation on the interpenetrating polymer networks of polyvinyl alcohol and poly(N-vinyl pyrrolidone) hydrogel and its in vitro bioassessment, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 2799-2806, **2012**.
- [25] Lira, L. M., de Torresi, S. I. C., Conducting polymer-hydrogel composites for electrochemical release devices: Synthesis and characterization of semiinterpenetrating polyaniline-polyacrylamide networks, *Electrochemistry Communications*, 7, 717-723, **2005**.
- [26] Iwasaki, Y., Shimakata, K., Morimoto, N., Kurita, K., Hydrogel-like elastic membrane consisting of semi-interpenetrating polymer networks based on a phosphorylcholine polymer and a segmented polyurethane, *Journal of Polymer Science*, 41, 68-75, **2003**.

- [27] Sperling, L. H., Interpenetrating Polymer Networks: An Overview, *Advances in Chemistry Series*, 239, 3-38, **1994**.
- [28] Higuchi, A., Komiyama, J., Iijima, T., The states of water in gel cellophane membranes, *Polymer Bulletin*, 11, 203-208, **1984**.
- [29] Hoffman, A.S, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18–23, **2012**.
- [30] Barbieri, R., Quaglia, M., Delfini, M., Brosio, E., Investigation of water dynamic behaviour in poly(HEMA) and poly(HEMA-co-DHPMA) hydrogels by proton relaxation time and self-diffusion coefficient NMR measurements, *Polymer*, 39, 1059-1066, **1998**.
- [31] Larsen, D. W., Huff, J. W., Holden, B. A., Proton NMR relaxation in hydrogel contact lenses: correlation with in vivo lens dehydration data. *Current Eye Research*, 9, 697-706, **1990**.
- [32] Peschier, L. J. C., Bouwstra, J. A., Debleyser, J., Junginger, H. E., Leyte, J. C., Water mobility and structure in poly[2-hydroxyethylmethacrylate] hydro gels by means of the pulsed field gradient NMR technique, *Biomaterials*, 14, 945-952, **1993**.
- [33] Gong, J. P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T., Osada, Y., Double Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength, *Advanced Materials*, 15, 1155, **2003**.
- [34] Haraguchi, K., Takehisa, T., Nanocomposite hydrogels: a unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical and swelling/deswelling properties. *Advanced Materials*, 14, 1120–1124, **2002**.
- [35] Okay, O., Oppermann, W., Polyacrylamide – clay nanocomposite hydrogels: rheological and light scattering characterization, *Macromolecules*, 40, 3378–3387, **2007**.
- [36] Sakai, T., Matsunaga, T., Yamamoto, Y., Ito, C., Yoshida, R., Suzuki, S., Sasaki, N., Shibayama, M., Chung, U.I., Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers *Macromolecules*, 41, 5379, **2008**.
- [37] Yasushi, O., Ito, K., The polyrotaxane gel: a topological gel by figure-of-eight cross-links, *Advanced Materials*, 13, 485-487, **2001**.
- [38] Anseth, K.S., Bowman, C.N., Brannon-Peppas, L., Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination, *Biomaterials*, 17, 647-1657, **1996**.
- [39] Williams, D.H., Definitions in biomaterials, *Proceedings of A Consensus Conference of The European Society For Biomaterials*, Chester, England, **1986**.
- [40] Hoffman, A.S., Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 43, 3-12, **2002**.
- [41] Petrak, K., Polymers for use in drug delivery, *British Polymer Journal*, 22, 213-219, **1990**.

- [42] Jeyanthi, R., Rao, K.P., In vivo biocompatibility of collagen-poly(hydroxyethyl methacrylate) hydrogels, *Biomaterials*, 11,238-243, **1990**.
- [43] Pitt, C.G., Cha, Y., Shah, S.S., Zhu, K.J., Blends of PVA and PGLA: control of permeability and degradability of hydrogels by blending, *Journal of Controlled Release*, 19, 189-200, **1992**.
- [44] Gilding, D.K., Biodegradable polymers, *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, Vol. II, (eds: Williams, D.F.), CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 209-232, **1981**.
- [45] Holland, S.J., Tighe, B.J., Biodegradable polymers, *Advances in Pharmaceutical Sciences*, Vol. 6, (eds: Ganderton, D., Jones, T.), Academic Press, New York/London, 101-164, **1992**.
- [46] Heller, J., Pangburn, S.H., Roskos, K.V., Development of enzymatically degradable protective coatings for use in triggered drug delivery systems, *Biomaterials* 11, 345-350, **1990**.
- [47] Gross, A. R., Karla, B., Biodegradable polymers for the environment, *Science*, 207, 803–807, **2002**.
- [48] Kawai, F., Biodegradation of polyethers and polyacrylate, *Studies in Polymer Science*, 12, 24–38, **1994**.
- [49] Azad, A.K., Sermsintham, N., Chandkrachang, S., Stevens, W.F., Chitosan membrane as a wound-healing dressing: characterization and clinical application, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 69, 216–222, **2004**.
- [50] Kickhöfen, B., Wokalek, H., Scheel, D., Chemical and Physical Properties of a Hydrogel Wound Dressing, *Biomaterials*, 7, 67–72, **1986**.
- [51] Yoo, H.J., Kim, H.D., Synthesis and properties of waterborne polyurethane hydrogels for wound healing dressings, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 85B, 326–333, **2008**.
- [52] Chen, J., Park, H., Park, K., Synthesis of superporous hydrogels: hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties, *Journal of Biomedical Materials Research*, 44, 53–62, 1999.
- [53] Jafari, B., Rafie, F., Davaran, S., Preparation and characterization of a novel smart polymeric hydrogel for drug delivery of insulin. *BiolImpacts*, 2, 135-143, **2011**.
- [54] Matsumoto, A., Ishii, T., Nishida, J., Matsumoto, H., Kataoka, K., Miyahara, Y., A synthetic approach toward a self-regulated insulin delivery System, *Angewandte Chemie International Edition*, 51, 2124 –2128, **2012**.
- [55] Drury, J.L., Mooney, D.J., Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications, *Biomaterials* 24, 4337–4351, **2003**.
- [56] Sood, N., Bhardwaj, A., Mehta, S., Mehta, A., Stimuli-responsive hydrogels in drug delivery and tissue Engineering, *Drug Delivery*,; 23, 748–770, **2016**.

- [57] Wu, X.S., Hoffman, A.S., Yager, P., Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 9, 2121-2129, **1992**.
- [58] von Recum, H.A., Kikuchi, A., Okuhara, M., Sakurai, Y., Okano, T., Kim, S.W., Retinal pigmented epithelium cultures on thermally responsive polymer porous substrates, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 9, 1241–1253, **1998**.
- [59] Lee, E.L., von Recum, H.A., Cell culture platform with mechanical conditioning and nondamaging cellular detachment, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 93(2), 411–8, **2010**.
- [60] Tang, Z., Okano, T., Recent development of temperature-responsive surfaces and their application for cell sheet Engineering, *Regenerative Biomaterials*, 91–102, **2014**.
- [61] Chung, J. E., Yokoyama, M., Yamato, M., Aoyagi, T., Sakurai, Y., Okano, T., Thermo-responsive drug delivery from polymeric micelles constructed using block copolymers of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(butylmethacrylate), *Journal of Controlled Release*, 62, 115–127, **1999**.
- [62] Yan, H., Tsujii, K., Potential application of poly(N-isopropylacrylamide) gel containing polymeric micelles to drug delivery systems, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 46, 142–146, **2005**.
- [63] Okano, A.T., Bae, Y.H., Jacobs, H., Kim, S.W., Thermally on-off switching polymers for drug permeation and release, *Journal of Controlled Release* 11 (1-3): 255–265, **1990**.
- [64] Bromberg, L.E., Ron, E.S., Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews* 31 197–221, **1998**.
- [65] Tomatsu, I., Peng, K., Kros, A., Photoresponsive hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews* 63, 1257–1266, **2011**.
- [66] Feringa, B.L., van Delden, R.A., Koumura, N., Geertsema, E.M., Chiroptical molecular switches, *Chemical Reviews*, 100, 1789–1816, **2000**.
- [67] Alfimov, M.V., Fedorova, O.A., Gromov, S.P., Photoswitchable molecular receptors, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158, 183–198, **2003**.
- [68] Peng, K., Tomatsu, I., Kros, A., Light controlled protein release from a supramolecular hydrogel, *Chemical Communications*, 46, 4094–4096, **2010**.
- [69] Qiu, Y., Park, K., Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321–339, **2001**.
- [70] Osada, Y., Hasebe, M., Electrically Activated Mechanochemical Devices Using Polyelectrolyte Gels, *Chemistry Letters*, 1285-1288, **1985**.

- [71] Rahimi, N., Molin, G., Cleij, T.J., van Zandvoort, M.A., Post, J., Electrosensitive Polyacrylic Acid/Fibrin Hydrogel Facilitates Cell Seeding and Alignment, *Biomacromolecules*, 13, 1448–1457, **2012**.
- [72] Aubin, H., Nichol, J. W., Hutson, C. B., Bae, H., Sieminski, A. L., Cropek, D. M., Akhyari, P., Khademhosseini, A., Directed 3D cell alignment and elongation in microengineered hydrogels, *Biomaterials*, 31 (27), 6941–6951, **2010**.
- [73] Sarkar, S., Dadhania, M., Rourke, P., Desai, T. A., Wong, J. Y., Vascular tissue engineering: microtextured scaffold templates to control organization of vascular smooth muscle cells and extracellular matrix, *Acta Biomaterialia*, 1, 93–100, **2005**.
- [74] Tanaka, T., Nishio, I., Sun, S.T., Ueno-Nishio, S., Collapse of Gels in an Electric Field, *Science*, 218 (4571), 467–469, **1982**.
- [75] Firestone, B.A., Siegel, R.A., Kinetics and mechanisms of water sorption in hydrophobic, ionizable copolymer gels, *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 901–914, **1991**.
- [76] Khare, A.R., Peppas, N.A., Release behavior of bioactive agents from pH-sensitive hydrogels, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 4(3), 275–289, **1993**.
- [77] Patel, V.R., Amiji, M.M., Preparation and characterization of freeze-dried chitosan–poly(ethylene oxide) hydrogels for site-specific antibiotic delivery in the stomach, *Pharmaceutical Research*, 13, 588–593, **1996**.
- [78] Gatenby, A., Gillies, R.J., Why do cancers have high aerobic glycolysis?, *Nature Reviews Cancer*, 4, 891–899, **2004**.
- [79] Lee, E.S., Gao, Z., Bae, Y.H., Recent progress in tumor pH targeting nanotechnology, *Journal of Controlled Release*, 132, 164–170, **2008**.
- [80] Hoffman, A.S., Intelligent Polymers, *Controlled Drug Delivery: Challenge and Strategies*, (eds: Park, K.), American Chemical Society, Washington, DC, 485–497, **1997**.
- [81] Albin, G., Horbett, A., Ratner, B.D., Glucose sensitive membranes for controlled delivery of insulin: Insulin transport studies, *Journal of Controlled Release*, 2, 153–164, **1985**.
- [82] Ishihara, K., Kobayashi, M., Shinohara, I., Glucose induced permeation control of insulin through a complex membrane consisting of immobilized glucose oxidase and a poly(amine), *Polymer Journal*, 16, 625–631, **1984**.
- [83] Ito, Y., Casolaro, M., Kono, K., Yukio, I., An insulin system that is responsive to glucose, *Journal of Controlled Release*, 10, 195–203, **1989**.
- [84] Hassan, C.M., Doyle, F.J.I., Peppas, N.A., Dynamic behavior of glucose-responsive poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol) hydrogels, *Macromolecules*, 30, 6166–6173, **1997**.
- [85] Heller, J., Chang, A.C., Rodd, G., Grodsky, G.M., Release of insulin from pH-sensitive poly(ortho esters), *Journal of Controlled Release*, 13, 295–302, **1990**.

- [86] Brownlee, M., Cerami, A., A Glucose-Controlled Insulin-Delivery System: Semisynthetic Insulin Bound To Lectin, *Science*, 206, 1190–1191, **1979**.
- [87] Hardman, K.D., Ainsworth, C.F., Structure of concanavalin A at 2.4-Å resolution, *Biochemistry*, 11 (26): 4910–4919, **1972**.
- [88] Lee, S.J., Park, K., Synthesis and characterization of sol–gel phase-reversible hydrogels sensitive to glucose, *Journal of Molecular Recognition*, 9, 549–557, **1996**.
- [89] Obaidat, A.A., Park, K., Characterization of glucose dependent gel–sol phase transition of the polymeric glucose-concanavalin A hydrogel system, *Pharmaceutical Research*, 13, 989–995, **1996**.
- [90] Taylor, M.J., Tanna, S., Taylor, M., Adams, G., Delivery of insulin from aqueous and nonaqueous reservoirs governed by a glucose sensitive gel membrane, *Journal of Drug Targeting*, 3, 209–216, **1995**.
- [91] Nakamae, K., Miyata, T., Jikihara, A., Hoffman, A., Formation of poly(glycosyloxyethyl methacrylate)–concanavalin A complex and its glucose sensitivity, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 6, 79–90, **1994**.
- [92] Kitano, S., Koyama, Y., Kataoka, K., Okano, T., Sakurai, Y., A Novel Drug Delivery System Utilizing A Glucose Responsive Polymer Complex Between Poly(vinyl alcohol) and Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) With a Phenyl Boronic Acid Moiety, *Journal of Controlled Release*, 19, 162–170, **1992**.
- [93] Hisamitsu, I., Kataoka, K., Okano, T., Sakurai, Y., Glucose- responsive gel from phenylborate polymer and polyvinyl alcohol: prompt response at physiological pH through interaction of borate with amino group in the gel, *Pharmaceutical Research*, 14, 289–293, **1997**.
- [94] Lee, K.K., Cussler, E.L., Marchetti, M., McHugh, M.A., Pressure-dependent phase transitions in hydrogels, *Chemical Engineering Science*, 45, 766–767, **1990**.
- [95] Zhong, X., Wang, Y.X., Wang, S.C., Pressure dependence of the volume phase-transition of temperature-sensitive gels. *Chemical Engineering Science*, 51, 3235–3239, **1996**.
- [96] Park, T.G., Hoffman, A.S., Sodium chloride-induced phase transition in nonionic poly(N-isopropylacrylamide) gel, *Macromolecules*, 26, 5045–5048, **1993**.
- [97] Jhon, Y. K., Bhat, R. R., Jeong, C., Rojas, O. J., Szleifer, I., Genzer. J., Salt-Induced Depression of Lower Critical Solution Temperature in a Surface-Grafted Neutral Thermoresponsive Polymer, *Macromolecules*, 27, 697–701, **2006**.
- [98] Zhang, Y., Furry, S., Bergbreiter, D.E., Cremer, P.S., Specific Ion Effects on the Water Solubility of Macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister Series, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 14505–14510, **2005**.
- [99] Miyata, T., Asami, N., Uragami, T., A reversibly antigen-responsive hydrogel. *Nature* 399, 766–769, **1999**.

- [100] Suzuki, Y., Tanihara, M., Nishimura, Y., Suzuki, K., Kakimaru, Y., Shimizu, Y., A new drug delivery system with controlled release of antibiotic only in the presence of infection, *Journal of Biomedical Materials Research*, 42, 112–116, **1998**.
- [101] Tanihara, M., Suzuki, Y., Nishimura, Y., Suzuki, K., Kakimaru, Y., Thrombin-Sensitive Peptide Linkers for Biological Signal-Responsive Drug Release Systems, *Peptides*, 19, 421–425, **1998**.
- [102] Tanihara, M., Suzuki, Y., Nishimura, Y., Suzuki, K., Kakimaru, Y., Fukunishi, Y., A Novel Microbial Infection-Responsive Drug Release System, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 88, 510-514, **1999**.
- [103] Chang, C., Duan, B., Cai, J., Zhang, L., Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery, *European Polymer Journal*, 46(1), 92-100, **2010**.
- [104] Ramazani-Harandi, M. J., Zohuriaan-Mehr, M. J., Yousefi, A. A., Ershad Langroudi, A., Kabiri, K., Rheological determination of the swollen gel strength of superabsorbent hydrogels, *Polymer Testing*, 25, 470-474, **2006**.
- [105] Puoci, F., Lemma, F., Spizzirri, U. G., Polymer in agriculture: A review, *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 3, 299-314, **2008**.
- [106] Kosemund, K., Schlatter, H., Ochsenhirt, J. L., Krause, E. L., Marsman, D. S., Erasala, G. N., Safety evaluation of SA baby diapers. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 53, 81-89, **2009**.
- [107] Buchholz, F.L., Graham, A.T., *Modern superabsorbent polymer technology, Chapters 1–7*, Wiley, New York, **1998**.
- [108] Buchholz, F.L., Peppas, N.A., *Superabsorbent Polymers Science and Technology*, ACS Symposium Series, 573, American Chemical society, Washington, DC, Ch 2, 7, 8, 9, **1994**.
- [109] History of Super Absorbent Polymer Chemistry, M<sup>2</sup> Polymer Technologies, Inc. <http://www.m2polymer.com/html/historyofsuperabsorbents.html> (Ocak, **2017**)
- [110] Brannon-Peppas, L., Harland, R.S., *Absorbent polymer technology, Chapters 1–4*, Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [111] Zohuriaan-Mehr, M. J., Kabiri, K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iranian Polymer Journal*, 17, 451-477, **2008**.
- [112] Global SAP (Superabsorbent Polymers) Market Driven by Top 6 Companies at 80% SAP Manufacturing Capacity, <http://www.prnewswire.com/news-releases/global-sap-superabsorbent-polymers-market> (Ocak, **2017**)
- [113] Buchholz, F. L., Superabsorbent Polymers-An Idea Whose Time Has Come, *Journal of Chemical Education*, 73 (6), 512-515, **1996**.
- [114] Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, NY: Cornell University Press, **1953**.

- [115] Hasa, J., Ilavsky, M., Dusek, K. Deformation, Swelling and Potentiometric Behavior of Ionized Poly(methacrylic acid), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 13, 253-262, **1975**.
- [116] Konak, C.; Bansil, R., Swelling Equilibria of Ionized Poly (methacrylic acid) Gels in the Absence of Salt, *Polymer*, 30, 677-690, **1989**.
- [117] Staples, T.L, Henton, D.E., Buchholz, F.L., Chemistry of Superabsorbent Polyacrylates, *Modern Superabsorbent Polymer Technology* (eds: Buchholz, F.L., Graham, A.T.), Wiley-VCH, New York, Chapter 2, **1998**.
- [118] Arshady, R., Microspheres for biomedical applications: preparation of reactive and labelled microspheres, *Colloid and Polymer Science*, 270, 717-732, **1992**.
- [119] Trijasson, P., Pith, T., Lambla, M., Hydrophilic polyelectrolyte gels by inverse suspension, *Macromolecular Symposia*, 35/36, 141-169, **1990**.
- [120] Chen, J., Park, H., Park, K., Synthesis of superporous hydrogels: hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties, *Journal of Biomedical Materials Research*, 44, 53–62, **1999**.
- [121] Omidiana, H., Rocca, J.G., Park, K., Advances in superporous hydrogels, *Journal of Controlled Release*, 102, 3 – 12, **2005**.
- [122] Omidiana, H., Rocca, J.G., Park, K., Recent developments in superporous hydrogels, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 59, 317–327, **2007**.
- [123] Chen, J., Park, K., Synthesis of fast-swelling, superporous sucrose hydrogels, *Carbohydrate Polymers* 41, 259–268, **2000**.
- [124] Huh, K. M., Baek, N., Park, K., Enhanced swelling rate of poly (ethylene glycol)-grafted superporous hydrogels, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 20, 231–243, **2005**.
- [125] Park, K., Chen, J., Park, H., Hydrogel Composites and Superporous Hydrogel Composites Having Fast Swelling, High Mechanical Strength and Superabsorbent Properties, *US Patent No 6271278*, **2001**.
- [126] Chen, J., Park, K., Synthesis and characterization of superporous hydrogel composites, *Journal of Controlled Release*, 65, 73–82, **2000**.
- [127] Kim, D., Park, K., Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly (AAm-co-AAc) polyethyleneimine interpenetrating polymer networks, *Polymer* 45, 189–196, **2004**.
- [128] Yang, S., Park, K., Rocca, J. G., Semi-interpenetrating polymer network superporous hydrogels based on poly (3-sulfopropyl acrylate, potassium salt) and poly (vinyl alcohol): synthesis and characterization, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 19, 81–100, **2004**.

- [129] Polnok, A., Verhoef, C., Borchard, G., Sarisuta, N., Junginger, E., In vitro evaluation of intestinal absorption of desmopressin using drug-delivery systems based on superporous hydrogels, *International Journal of Pharmaceutics*, 269, 303 – 310, **2004**.
- [130] Dorkoosh, F.A., Verhoef, J.C., Borchard, G., Rafiee-Tehrani, M., Verheijden, J.H.M., Junginger, H.E., Intestinal absorption of human insulin in pigs using delivery systems based on superporous hydrogel polymers, *International Journal of Pharmaceutics*, 247 (1–2), 47 – 55, **2002**.
- [131] Dorkoosh, F.A., Verhoef, J.C., Verheijden, J.H.M., Rafiee-Tehrani, M., Borchard, G., Junginger, H.E., Peroral absorption of octreotide in pigs formulated in delivery systems on the basis of superporous hydrogel polymers, *Pharmaceutical Research*, 19 (10), 1532 – 1536, **2002**.
- [132] Omidian, H., Qiu, Y., Yang, S., Kim, D., Park, H., Park, K., Hydrogels having enhanced elasticity and mechanical strength properties, *US Patent 6960617*, **2005**.
- [133] Rinaudo, M., Chitin and Chitosan: Properties and Applications, *Progress in Polymer Science*, 31 (7), 603-632, **2006**.
- [134] Saber-Samandari, S., Gazi, M., *Journal of the Taiwan Inst. Of Chemical Engineers* 51, 143-151, **2015**.
- [135] Wach, R. A., Mitomo, H., Nagasawa, N. & Yoshii, F., Radiation crosslinking of carboxymethylcellulose of various degree of substitution at high concentration in aqueous solutions of natural pH, *Radiation Physics and Chemistry*, 68, 771-779, **2003a**.
- [136] Yoshii, F., Zhao, L., Wach, R. A., Nagasawa, N., Mitomo, H., Kume T., Hydrogels of polysaccharide derivatives crosslinked with irradiation at paste-like condition, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208, 320–324, **2003**.
- [137] Ramnani, S. P., Chaudhari, C. V., Patil, N. D., Sabharwal, S., Synthesis and Characterization of Crosslinked Chitosan Formed by  $\gamma$  Irradiation in the Presence of Carbontetrachloride as a Sensitizer, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42, 3897–3909, **2004**.
- [138] Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Williams, P. A., Controlling the molecular structure of food hydrocolloids, *Food Hydrocolloids*, 20, 369-377, **2006**.
- [139] Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Williams, P. A., Plessis, T. A., Application of Ionizing Radiations To Produce New Polysaccharides And Proteins With Enhanced Functionality, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 265, 37-43, **2007**.

- [140] Harding, N. E., Ielpi, L. And Cleary, J. M., Genetics and biochemistry of xanthan gum production by *Xanthomonas campestris*, *Food Biotechnology Microorganisms*, (eds: Hui, Y. H., Khachatourians, G. C.), VCH Publishers, New York, 495-514, **1995**.
- [141] Margaritis, A., Zajic, J.E., Biotechnology review: mixing mass transfer and scale-up of polysaccharide fermentations, *Biotechnology and Bioengineering*, 20, 939-1001, **1978**.
- [142] Sandford, P.A., Baird, J., The polysaccharides, *Aspinall GO, editor*, Academia Press, Prague, 470-473, **1983**.
- [143] Kennedy, J.F., Bradshaw, .J., Production, properties and applications of xanthan. *Progress in Industrial Microbiology*, 19, 319-371, **1984**.
- [144] Morris, E.R., Molecular origin of xanthan solution properties, *Extracellular microbial polysaccharides*, ACS Symposium Series, Washington, DC, 81-89, **1997**.
- [145] Milas, M., Rinaudo, M., Conformational investigation on the bacterial polysaccharide Xanthan, *Carbohydrate Research*, 76, 189-196, **1979**.
- [146] Dea, I.C.M., Morris, E.D., Rees, D.A., Welsh, E.J., Associations of like and unlike polysaccharides: mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides and related systems, *Carbohydrate Research*, 57, 249-272, **1977**.
- [147] Horton, D., Hols, O., Walaszak, Z., Wernau, W.C., Structural and biosynthetic studies on xanthan by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, *Carbohydrate Research*, 141, 340-346, **1985**.
- [148] Garcia-Ochoa, F., Casas, J.A., Apparent yield stress in xanthan gum solution at low concentration, *Chemical Engineering Journal*, 53, B41-B46, **1994**.
- [149] Kovacs, P., Useful incompatibility of xanthan gum with galactomannans, *Food Technology*, 27, 26-30, **1973**.
- [150] Tako, M., Asato, A., Nakamura, S., Rheological aspects of the intermolecular interaction properties of galactomannans, *Carbohydrate Research*, 147, 275-294, **1984**.
- [151] Dea, I.C.M., Clark, H., McCleary, B.V., Effect of galactose substitution patterns on the between xanthan and locust bean gum in aqueous media, *Agricultural and Biological Chemistry*, 12, 2995-3000, **1986**.
- [152] Kang, K.S., Pettit, D.J., Xanthan, gellan, wellan, and rhamsan, *Industrial gums*, (eds: Whistler, R.L., BeMiller, J.N.), Academic Press, New York, 341-398, **1993**.

- [153] Maier, M., Anderson, M., Karl, C., Magnuson, K., Guar, locust bean, tara, and fenugreek gums, *Industrial gums*, (eds: Whistler, R.L., BeMiller, J.N.), Academic Press, New York, 205-213, **1993**.
- [154] Casas, J.A., Garcia-Ochoa, F., Viscosity of solutions of xanthan/locust bean gum mixtures, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 25-31, **1999**.
- [155] Smith, J.H., Pace, G.W., Recovery of microbial polysaccharides, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 32, 119-129, **1982**.
- [156] Milas, M., Rinaudo, M., Tinland, B., The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions, *Polymer Bulletin*, 14, 157-164, **1985**.
- [157] Bradshaw, I.J., Nisbet, B.A., Kerr, M.H., Sutherland, I.W., Modified Xanthan-its preparation and viscosity, *Carbohydrate Polymers*, 3, 23-38, **1983**.
- [158] Hui, P.A., Neukon, H., Some properties of galactomannans, *Tappi Journal*, 47, 39-42, **1964**.
- [159] Annable, P., Williams, P.A., Nishinari, K., Interaction in Xanthan Glucomannan mixtures and the influence of electrolyte, *Macromolecules*, 27, 4204-4211, **1994**.
- [160] Turabi, E., Sumnu, G., Sahin, S., Rheological properties and quality of rice cakes formulated with different gums and an emulsifier blend, *Food Hydrocolloids*, 22, 305-312, **2008**.
- [161] Mandala, I.G., Bayas, E., Xanthan effect on swelling, solubility and viscosity of wheat starch dispersions, *Food Hydrocolloids*, 18, 191-201, **2004**.
- [162] Paradossi, G., Finelli, I., Cerroni, B., Chiessi, E., Adding Chemical Cross-Links to a Physical Hydrogel, *Molecules*, 14, 3662-3675, **2009**.
- [163] Kulkarni, R.V., Sa, B., Enteric Delivery of Ketoprofen through Functionally Modified Poly(acrylamide-grafted-xanthan)-based pH-sensitive Hydrogel Beads: Preparation, in Vitro and in Vivo Evaluation, *Journal of Drug Targeting*, 16, 167-177, **2008**.
- [164] Kume, T., Takehisa, M., Effect of gamma-irradiation on chitosan, *Proc. Second International Conference on Chitin and Chitosan*, Sapporo, Japan, 66-70, **1982**.
- [165] Charlesby, A., *Atomic Radiation and polymers*, Pergamon Press, **1960**.
- [166] Qin, C., Du, Y., Zong, L., Zeng, F., Liu, Y. Zhou, B., Effect of hemicellulase on the molecular weight and structure of chitosan, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 435-441, **2003**.
- [167] Yoshii, F., Radiation Processing of Polysaccharide Derivatives, *Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI, JAERI-Conf* **2004-007**.

- [168] Varshney, L., Role of natural polysaccharides in radiation formation of PVA–hydrogel wound dressing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 255, 343–349, **2007**.
- [169] IAEA-TECDOC-1745, *Radiation Processed Materials In Products From Polymers For Agricultural Applications*, Vienna, **2014**.
- [170] Estelita G. Cabalfin, E.G., Radiation Processing of Thin Films in The Philippines, *Philippine Nuclear Research Institute*, JAERI-Conf, **2004-007**.
- [171] Neoheal®. Sterile hydrogel dressings for moist wound management <http://www.kikgel.com.pl/neoheal/>, (Ocak, **2017**)
- [172] Lee, J., Nho, Y.C., Lim, Y.M., Son, T., Prevention of Surgical Adhesions with Barriers of Carboxymethylcellulose and Poly(ethylene glycol) Hydrogels Synthesized by Irradiation, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1138–1145, **2005**.
- [173] Harwiger, L.A., Klosterman, S.J., Choi, J.J., The mode of action of chitosan and its oligomers in inducing plant promoters and developing disease resistance in plants, *Advances in Chitin Science*, V, 452-478, **2002**.
- [174] Hein, N.Q., Nagasawa, N., Tham, L.X., Yoshii, F., Dang V.H., Mitomo, H., Makuuchi, K., Kume, T., Growth-promotion of plants with depolymerized alginates by irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 59, 97-101, **2000**.
- [175] Naeem, M., Idrees, M., Aftab, T., Khan, M.M.A., Varshney, L., Irradiated sodium alginate improves plant growth, physiological activities and active constituents in *Mentha arvensis* L, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2 (5), 28–35, **2012**.
- [176] IAEA-TECDOC-1422, *Radiation processing of polysaccharides*, Vienna, **2004**.
- [177] IAEA-TEC-DOC-1324, *Radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications*, Vienna, **2002**.
- [178] Fei, B., Wach, R.A., Mitomo, H., Yoshii, F., Kume, T., Hydrogel of Biodegradable Cellulose Derivatives. I. Radiation-Induced Crosslinking of CMC, *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 278 –283, **2000**.
- [179] Wach, R., Mitomo, H., Yoshii, F., Kume, T., Hydrogel of Biodegradable Cellulose Derivatives. II. Effect of Some Factorson Radiation-Induced Crosslinking of CMC, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 3030–3037, **2001**.
- [180] Kume, T., Nagasawa, N., Yoshii, F., Utilization of Carbohydrates by Radiation Processing, *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 625–627, **2002**.

- [181] Yoshii, F., Kume, T., Process for producing crosslinked starch derivatives and crosslinked starch derivatives produced by the same, (ed. U. S. Patent), *Japan Atomic Energy Research Institute*, US 09/861,666, **2003**.
- [182] Katayama, T., Nakauma, M., Todoriki, S., Phillips, G. O. & Tada, M., Radiation-induced polymerization of gum arabic (*Acacia sengl*) in aqueous solution. *Food Hydrocolloids*, 20, 983-989, **2006**.
- [183] Zhao, L., Mitomoa, H., Nagasawa, N., Yoshii F., Kume, T., Radiation synthesis and characteristic of the hydrogels based on carboxymethylated chitin derivatives, *Carbohydrate Polymers*, 51, 169-175, **2003**.
- [184] Ramaprasad, A. T., Rao, V., Praveena, M., Sanjeev, G., Ramnani, S. P., Sabharwal, S., Preparation of crosslinked chitosan by electron beam irradiation in the presence of CCl<sub>4</sub>, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1063–1068, **2009**.
- [185] Gulrez, S., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Characterization and Radiation Modification of Carrageenan In Solid State, *Radiation Processing Technology Applications*, (eds: Khandal, R. K.), SRI, New Delhi, 2, 519-531, **2010**.
- [186] Phillips, G. O., Plessis, T. A. D., Saphwan Al-Assaf, Williams, P. A., Biopolymers obtained by solid state irradiation in an unsaturated gaseous atmosphere, *Phillips Hydrocolloid Research Limited*, (ed. U. S. Patent), UK, 6, 610-810, **2003**.
- [187] Phillips, G. O., Plessis, T. A. D., Saphwan Al-Assaf, Williams, P. A., Biopolymers obtained by solid state irradiation in an unsaturated gaseous atmosphere, *Phillips Hydrocolloid Research Limited*, (ed. U. S. Patent), UK, 6,841, **2005**.
- [188] Guth, E., Mark, H.F., *Monatsh. Chem.*, 33, 624, **1934**.
- [189] Kuhn, W., *Kolloid-Z.*, 76, 258, **1936**.
- [190] Flory, P.J., Rehner, J., Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity, *Journal of Chemistry and Physics*, 11, 512, **1943**.
- [191] Mark, J. E., Erman, B., *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer*, New York: Wiley & Sons, **1988**.
- [192] Flory, P.J. and Rehner, J., Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling, *Journal of Chemistry and Physics*, 11, 521, **1943**.
- [193] Brannon-Peppas, L., Peppas, N.A., *Chemical Engineering Science*, 46, 715, **1991**.
- [194] Güven O. ve Şen, M., Prediction of Swelling Behaviours of Diprotic Acid Containing Hydrogels, *Polymer*, 39, 1165-1172, **1998**.

- [195] Şen, M. Güven, O., Prediction of the Swelling Behaviour of Amphophilic Hydrogels and the Determination of Average Molecular Weight Between Crosslinks, *Computational and Theoretical Polymer Science*, 11, 475-482, **2001**.
- [196] Şen, M., Uzun, C., Safrany, A., Kantoğlu, Ö., Güven, O., Changing of Network Characteristics of Acrylamide/Maleic Acid (AAM/Ma) Hydrogels by Alteration of Irradiation Dose Rate, *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 371-374, **2003**.
- [197] Uzun, C., Hassnisaber, M., Şen, M., Güven, O., 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 Section B*, 208, 242-246, **2003**.
- [198] Şen M., Sarı, M., Radiation synthesis and characterization of poly (N,N-dimethyl aminoethyl methacrylate-co-N-vinyl 2-pyrrolidone) hydrogels, *European Polymer Journal*, 41, 1304-1314, **2005**.
- [199] Şen, M., Ağuş, O., Safrany, A., Controlling of Pore Size and Distribution of PDMAEMA Hydrogels Prepared by Gamma Rays, *Radiation Physics and Chemistry*, 76,1342-1346, **2007**.
- [200] Mahmudi, N., Şen, M., Güven, O., 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 Section B*, 265, 375-378, **2007**.
- [201] Treloar, L.R.G., *The Physics of Rubber Elasticity*, 3<sup>rd</sup>. edition, Clarendon, Oxford, England, **1975**.
- [202] Korsmeyer, R.W., Peppas, N.A., Effect of the Morphology of Hydrophilic Polymeric Matrices on the Diffusion and Release of Water Soluble Drugs, *Journal of Membrane Science*, 9, 211-222, **1981**.
- [203] Peppas, N.A., Mikos, A.G., Preparation Methods and Structure of Hydrogels, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, (eds: Peppas, N. A.), 27-54, **1986**.
- [204] Macosko, C. W., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, **1994**.
- [205] Polymer Processing, <http://pioneer.netserv.chula.ac.th/~sanongn1/course.html> (Kasım, **2016**)
- [206] Weitz, D., Wyss, H., Larsen, R., Oscillatory Rheology Measuring the Viscoelastic Behaviour of Soft Materials, *GIT Laboratory Journal*, 68-70, **2007**.
- [207] The A-Z of Rheology & Viscosity - from Angles to Zero Shear Viscosity, <http://www.rheologyschool.com/advice/rheology-glossary>, (Kasım, **2016**)

- [208] Lopes da Silva, J.A., Rao, A.M., Rheological behavior of food gel systems, *Rheology of fluid and semisolid foods principles and applications*, (eds: Rao, A.M.), Aspen Publishers Inc., 319-368, **1999**.
- [209] Rheology Basics: Introducing the Malvern Kinexus a Practical Measurement Perspective,  
<http://www.atascientific.com.au/eventsandtraining/eventsandtraining/wp-content/uploads/2013/01/Rheology-Basics-Introduction-to-Rheology-and-Kinexus.pdf>, (Kasim, **2016**)
- [210] Mendichi, R., Scieroni, A. G., Evaluation of a single-capillary viscometer detector on line to a SEC system used with a new pulse-free pump, *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 1651-1659, **1998**.
- [211] American Polymer Standards Corporation, <http://www.ampolymer.com/Mark-HouwinkParameters.html>, (Ocak, **2017**)
- [212] Kulicke, W., Oertel, R., Otto, M., Kleinitz, W., Littmann W., Characterization of xanthan solutions for application in EOR, *Hydrocarbon Technology*, 43(12), 471-476 **1990**.
- [213] Moorhouse, R., Walkinshaw, M. D., Arnott, S. Xanthan gum molecular conformation and interactions. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 172(SEP3), 20 **1976**.
- [214] Capron, I., Brigand, G., Muller, G. About the native and renatured conformation of xanthan exopolysaccharide. *Polymer*, 38(21), 5289–5295, **1997**.
- [215] Milas, M., Reed, W. F., Printz, S. Conformation and flexibility of native and renatured xanthan in aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 18, 211–221, **1996**.
- [216] Callet, F., Milas, M., Rinaudo, M. On the role of thermal treatments on the properties of xanthan solutions. *Carbohydrate Polymers*, 11(2), 127–137, **1989**.
- [217] Norton, I. T., Goodall, D. M., Frangou, S. A., Morris, R., Rees, D. A. Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide. *Journal of Molecular Biology*, 175(3), 371-394, **1984**.
- [218] Fei, B., Wach, R. A., Mitomo, H., Yoshii, F., Kome, T. Hydrogel of biodegradable cellulose derivatives. I. Radiation-induced crosslinking of CMC. *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 278–283, **2000**.
- [219] Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Deeble, D. J., Parsons, B., Starnes, H., von Sonntag, C. The enhanced stability of the cross-linked hylan structure to hydroxyl (OH) radicals compared with the uncrosslinked hyaluronan. *Radiation Physics and Chemistry*, 46(2), 207–217, **1995**.

- [220] Gulrez, S. K. H., Al-Assaf, S., Phillips, G. O. Hydrogels: Methods of preparation, characterisation and applications. In A. Carpi (Ed.), *Progress in molecular and environmental bioengineering*. From analysis and modeling to technology applications. In Tech, **2011**.
- [221] Yan J. L., Yi M. H., Feng W., Yong F. L. Effect of irradiation on the molecular weight, structure and apparent viscosity of xanthan gum in aqueous solution. *Advanced Materials Research*. 2632-2637, **2011**.
- [222] Yan J. L., Yi M. H., Feng W., Yong F. L. Effect of irradiation on molecular weight and antioxidant activity of xanthan gum. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*; 24(6), 1208-1213, **2010**.
- [223] Gulrez, S. K. H., Al-Assafa, S., Fanga, Y., Phillips, G. O., Gunninga, A. P. Revisiting the conformation of xanthan and the effect of industrially relevant treatments. *Carbohydrate Polymers*, 90, 1235– 1243, **2012**.
- [224] Kato, T., Tokuya, T., Takahashi, A. J. Comparison of poly (ethylene oxide), pullulan and dextran as polymer standards in aqueous gel chromatography. *Journal of Chromatography*, 256, 61-69, **1983**.
- [225] Mendichi, R., Scieroni, A. G. *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 1651 **1998**.
- [226] Striegel, A.M., Yau, W.W., Kirkland, J.J., Bly, D.D. *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography*. 1st ed. New York: John Wiley & Sons, 163, **1979**.
- [227] Kraemer, E.O. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 30(10), 1200, **1938**.
- [228] Huggins, M.L. *Journal of the American Chemical Society*. 64, 2716, **1942**.
- [229] Manaresi, P., Munari, A, Pilati, F., Marianucci, E. *European Polymer Journal*. 24(6), 575-578, **1988**.
- [230] Guaita, M., Chiantore, O., Munari, A., Manaresi, P., Pilati, F., Toselli, M. *European Polymer Journal*. 27, 385–388, **1991**.
- [231] Manaresi, P., Pilati, F., Toselli, M., Munari, A., Guaita, M., Chiantore, O. *European Polymer Journal*, 27, 381–384, **1991**.
- [232] Kasaai, M. R. Intrinsic Viscosity–Molecular Weight Relationship and Hydrodynamic Volume for Pullulan, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4325-4332, **2006**.
- [233] Kawakami, K., Norisuye, T. 2<sup>nd</sup> virial-coefficient for charged rods – Sodium xanthan in aqueous sodium-chloride, *Macromolecules*, 24(17), 4898–4903, **1991**.
- [234] Mehvar, G. F., Liu, Z., Han, J. H. Dynamics of antimicrobial hydrogels in physiological saline, *Carbohydrate Polymers*, 74, 92–98, **2008**.

- [235] Tinland, B., Rinaudo, M. Dependence of the Stiffness of the Xanthan Chain on the External Salt Concentration, *Macromolecules*, 22, 1863-1865, **1989**.
- [236] Masuelli, M. A. Mark-Houwink Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperatures. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2(2), 37-43, **2014**.
- [237] Charlesby, A., *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, New York, **1960**.
- [238] Jellinek, H.H.G., *Degradation of Vinyl Polymers*, Wiley and Sons, New York, **1955**.
- [239] Şen, M., Rendeviski, S., Akkaş Kavaklı, P., Sepehrianazar, A., Effect of G/M ratio on the radiation induced degradation of sodium alginate, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 279-282, **2010**.
- [240] Janik, I., Kasprzak, E., Al-Zier, A., Rosiak., J.M. Radiation crosslinking and scission parameters for poly (vinyl methyl ether) in aqueous solution, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 208, 374–379, **2003**.
- [241] Wasikiewicz, J.M., Yoshii, F., Nagasawa, N., Wach, R.A. Mitomo, H., Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods, *Radiation Physics and Chemistry*, 73, 287-295, **2005**.
- [242] Isono, Y., Ferry, J.D., Stress relaxation and differential dynamic modulus of polyisobutylene in large shearing deformations, *Journal of Rheology*, 29, 273-280, **1985**.
- [243] Song, K.W., Chang, G.S., Kim, C.B., Lee, J.O., Paik, J.S., Rheological characterization of aqueous poly(ethylene oxide) solutions (I): Limits of linear viscoelastic response and nonlinear behavior with large amplitude oscillatory shear deformation, *Journal of the Korean Fiber Society*, 33, 1083-1093, **1996**.
- [244] Lapasin, R., Prici, S., *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*, Aspen Publishers, Gaithersburg, MD, USA, **1999**.
- [245] Rochefort, W.E., Middleman, S., Rheology of xanthan gum: Salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments, *Journal of Rheology*, 31, 337-369, **1987**.
- [246] Hyun, K., Kim, S.H., Ahn, K.H., Lee, S.J., Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids, *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 107, 51-65, **2002**.
- [247] Hyun, K., Nam, J.G., Wilhelm, M., Ahn, K.H. Lee, S.J., Nonlinear response of complex fluids under LAOS (large amplitude oscillatory shear) flow, *Korea-Australia Rheology Journal*, 15, 97-105, **2003**.

- [248] Steffe, J.F., *Rheological Methods in Food Process Engineering*, 2nd Edition, Freeman Press, East Lansing, USA, **1996**.
- [249] Rao, M. A., *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods, Food Engineering Series*, Springer Science Business Media, New York, **2014**.
- [250] Hayrabolulu, H., *Akrilik Asit Sodyum Tuzu / Keçiboynuzu Çekirdeği Sakizi Yarı İç İçe Geçmiş Ağ Yapılarının Radyasyonla Sentezi ve Süper Emici Davranışlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2011**.
- [251] Zhao, Y., Kang, J., Tan, T., Salt, pH and temperature-responsive semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on poly(aspartic acid) and poly(acrylic acid), *Polymer*, 4 (7), 7702–7710, **2006**.
- [252] Socrales., G., *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley, New York, NY, **1994**.
- [253] Saeed., M.A., Temperature Effect On Swelling Properties of Commercial Polyacrylic Acid Hydrogel Beads, *International journal of Advanced Biological and Biomedical Research*, 1(12), 1614-1627, **2013**.
- [254] Qin J., Process for the preparation of modified polysaccharides having improved absorbent properties, *US Patent 5470964*, USA, **1995**.
- [255] Peppas, N. A., Wright, S. L., Solute Diffusion in Poly(vinyl alcohol) / Poly(acrylic acid) Interpenetrating Networks, *Macromolecules*, 29, 8798-8804, **1996**.
- [256] Tavares, C., Lopes da Silva, J.A., Rheology of galactomannan–whey protein mixed systems, *International Dairy Journal*, 13, 699–706, **2003**.
- [257] Richardson, P. H., Norton, I. T., Gelation Behavior of Concentrated Locust Bean Gum Solutions, *Macromolecules*, 31, 1575-1583, **1998**.
- [258] Tanaka, R., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H., Formation of Locust Bean Gum Hydrogel by Freezing.Thawing, *Polymer International*, 45, 118-126, **1998**.
- [259] Lazaridou, A., Biliaderis, C. G., Izydorczyk, M. S., , 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, 68-75, **2000**.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Hande Hayrabolulu

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Bekar

E-Posta : [hande03@hacettepe.edu.tr](mailto:hande03@hacettepe.edu.tr)

Adresi : Hacettepe Üniversitesi Beytepe Kampüsü  
Özel Öğrenci Evleri L-Blok 418

### Eğitim

Lise : Antalya H. M. M. Bileydi Anadolu Lisesi (1999-2002)

Lisans : Hacettepe Üniversitesi / Kimya Bölümü (2003-2008)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi / Kimya Bölümü (2008-2011)

Doktora : Hacettepe Üniversitesi / Kimya Bölümü (2011-2017)

### Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce - İleri Düzeyde

### İş Deneyimi

Staj / Türkiye Doping Kontrol Merkezi, Ankara (30 iş günü)

### Deneyim Alanları

Hidrojel, Süper Emici Polimerler, Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

1. İyonlaştırıcı Radyasyonla Ksantan Sakızı Esaslı Süper Emici Polimerlerin Hazırlanması İçin Optimum İşleme Koşullarının Belirlenmesi, TÜBİTAK, Türkiye-Romanya İkili İşbirliği Projesi 112T628, 2013-2015, Bursiyer, 210.350,0 TL

### Tezden Üretilmiş Yayınlar

1. Hande Hayrabolulu, Murat Şen, Pınar Taşkın, Murat Torun, Maria Demeter, Mihalis Cutrubinis, Olgun Güven. "Radiation Induced Degradation of Xanthan Gum In The Solid State", *Radiation Physics and*

*Chemistry*, 124, 225-229, 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.10.005>

**Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar**

1. Murat Şen, Hande Hayrabolulu, Pınar Taşkın, Murat Torun, Maria Demeter, Mihalis Cutrubinis, Olgun Güven, Radiation Induced Degradation of Xanthan Gum In The Solid State, 13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Balatonalmadi, Macaristan, 29 Ağustos- 3 Eylül 2015.





**HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU**

**HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA**

Tarih: 27/04/2017

**Tez Başlığı / Konusu: İYONLAŞTIRICI RADYASYONLA KSANTAN SAKIZI ESASLI SÜPER EMİCİ POLİMERLERİN HAZIRLANMASI**

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 281 sayfalık kısmına ilişkin, 27/04/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- ✓ 1- Kaynakça hariç
- ✓ 2- Alıntılar hariç/~~dahil~~
- ✓ 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

**Adı Soyadı:** Hande HAYRABOLULU  
**Öğrenci No:** N11145508  
**Anabilim Dalı:** Kimya  
**Programı:** Doktora  
**Statüsü:** ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

Tarih ve İmza  
27/04/2017

**DANIŞMAN ONAYI**

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Murat ŞEN  
(Unvan, Ad Soyad, İmza)