

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MISIR NIŞASTASI - AKRİLİK ASİT HİDROJELİNİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zekeriya KARABULUT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ZENGİN

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

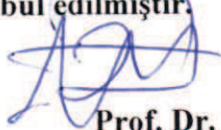
**MISIR NIŞASTASI - AKRİLİK ASİT HİDROJELİNİN
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

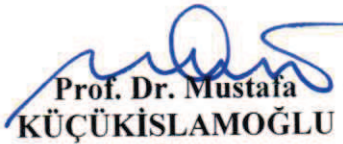
Zekeriya KARABULUT

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

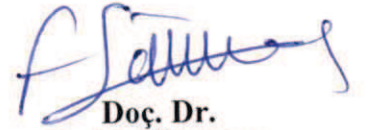
Bu tez 27.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Mustafa ZENGİN
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Mustafa
KÜÇÜKİSLAMOĞLU
Üye



Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.


Zekeriya KARABULUT
27.05.2019

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden her daim faydalandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ZENGİN'e, Sayın Prof. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'a, Sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a ve Sayın Doç. Dr. Hayriye GENÇ'e teşekkür ederim.

Laboratuvarımda benden yardımlarını esirgemeyen ve destek olan yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım Rıfat Emin BORA, Fatma DİLER, Ali KESTANE'ye ve mesai arkadaşım Bülent CENGİZ'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 2018-02-04-017 numaralı proje kapsamında destekleyen Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, BAPK'a;

Son olarak çalışmalarım sırasında beni teşvik eden ve ilgi, sabır ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim Gülşah KARABULUT ve biricik oğlum M. Kayra KARABULUT'a, anneme ve babama tüm samimiyetimle sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY.....	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Hidrojeller.....	3
2.2. Polisakkarit Hidrojellerin Uygulama Alanları.....	4
2.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması	6
2.4. Hidrojellerin Sentez Yöntemleri	6
2.4.1. Fiziksel çapraz bağlanma	7
2.4.2. Kimyasal çapraz bağlanma.....	8
2.5. Graft Kopolimerizasyonu.....	9
2.5.1. Nişasta graft kopolimerizasyonu	11
2.5.2. Nişasta graft kopolimerinin sentezi.....	12
2.5.2.1. Seryum iyonu ile başlatma.....	13
2.5.2.2. Persülfatlar ile başlatma.....	14
2.5.2.3. Diğer başlatıcı sistemler.....	15

2.6. Suyun Hidrojellerle Absorblanması	16
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar	18
3.2. Deneysel Çalışmalar	18
3.2.1. Nişasta-g-AA hidrojelinin hazırlanması.....	18
3.2.2. Nişasta-g-PAA hidrojellerinin su absorpsiyon kapasitesi	19
3.2.3. Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi	19
3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	19
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	20
4.1. Nişasta-g-AA Hidrojellerinin Su Absorpsiyonu.....	20
4.1.1. Hidrojellerin su absorpsiyon kapasitesi.....	20
4.1.2. FTIR spektroskopisi	23
4.1.3. SEM analizleri.....	24
BÖLÜM 5.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	27
KAYNAKLAR	28
EKLER	33
ÖZGEÇMİŞ	39

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AA	: Akrilik asit
AM	: Akrilamid
A/N	: Akrilik asit/ nişasta oranı
α	: Alfa
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
γ	: Gama
g	: Gram
$g_{\text{su}}/g_{\text{num}}$	: Bir gram hidrojin absorbladığı su miktarı
mL	: Mililitre
PAA	: Poliakrilik asit
PPS	: Potasyum persülfat
S	: Su absorpsiyon kapasitesi
UV	: Ultraviyole ışın

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Hidrojellerin uygulama alanları.....	4
Şekil 2.2. Hidrojellerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.3. Graft kopolimerinin genel yapısı	9
Şekil 2.4. Polimer omurgası üzerinden aşılama yöntemi genel gösterimi.....	10
Şekil 2.5. Polimer omurgası üzerine aşılama yöntemi genel gösterimi.....	10
Şekil 2.6. Seryum iyonları ile serbest radikal başlatma reaksiyonu mekanizması.....	12
Şekil 2.7. Serbest radikal başlatıcı olarak Ce^{4+} ile nişasta üzerinde akrilik asidin aşılama için mekanizma	13
Şekil 2.8. Serbest radikal başlatıcı olarak persülfat ile nişasta üzerine vinil monomerinin aşılama için mekanizma	14
Şekil 4.1. AA/Nişasta oranı ile su absorblama kapasitesi.....	19
Şekil 4.2. A/N oranı 1 olan hidrojelin su absorblama görüntüsü.....	21
Şekil 4.3. Serbest radikal başlatıcı olarak persülfat ile nişasta üzerine AA monomerinin aşılama için mekanizma	22
Şekil 4.4. Farklı oranlarda akrilik asit içeren hidrojellerin elektron mikroskop görüntüleri	24

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. AA/Nişasta oranına bağlı olarak hazırlanmış Nişasta-g-AA hidrojellerinin su absorpsiyon kapasteleri.....	19
--	----



ÖZET

Anahtar kelimeler: Hidrojel, nişasta graft polimerizasyon, akrilik asit, potasyum persülfat, nişasta, süper absorban polimerleri

Su kaynaklarının giderek azaldığı dünyada, suyu emen ve depolayan malzemelerin geliştirilmesi önem taşımaktadır. Bu ihtiyaç özellikle tarımda ve gıdada ortaya çıkmaktadır. Son zamanlarda sentetik hidrojellerin çevrede oluşturduğu atık nedeniyle, doğada biyobozunur, biyouyumlu hidrojellerin sentezi araştırılmaktadır.

Bu çalışmada, mısır nişastanın fizikokimyasal özelliği değiştirerek, mısır nişastasından SAP (Süper absorban polimer) hidrojellerinin elde edilmesi amaçlandı. Başlatıcı olarak potasyum persülfat ve çapraz bağlayıcı kullanılmadan mısır nişastası zincirine akrilik asidin graft kopolimerizasyonu ile biyolojik olarak parçalanabilir süperabsorban polimerler (SAP) sentezlendi. Hidrojeller akrilik asit/nişasta (A/N) oranları 0,25-0,50-0,75-1,00-1,50 olacak şekilde sentezlenmiştir.

Hidrojellerin artan akrilik asit oranlarına bağlı olarak su absorpsiyon kapasitesi gravimetrik olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda elde edilen hidrojellerin kimyasal yapısı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile ve morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi.

Hidrojellerin su absorpsiyon kapasitesi en düşük oranda 11,36 g su /g numune ve en yüksek oranda 354,42 g su /g numune olarak bulunmuştur. Hidrojel bileşimindeki akrilik asit oranı arttıkça su absorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. FTIR spektrumları ve SEM görüntülerine göre, mısır nişastası üzerine akrilik asitin başarıyla aşılandığı görüldü.

Sonuç olarak; mısır nişastası ve akrilik asit kullanılarak Nişasta-g-PAA süper absorban polimerleri sentezlenmiş ve tarım, gıda gibi uygulamaları açısından kullanılabileceği düşünülmektedir.

SYNTHESIS OF CORN STARCH – ACRYLIC ACID HYDROGEL AND INVESTIGATION OF PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: Hydrogel, starch graft polymerization, acrylic acid, potassium persulphate, starch, superabsorbent polymers

In the world, water resources are gradually decreasing, it is important to develop materials that absorb and store water. This need arises especially in agriculture and food. Recently, the synthesis of biodegradable, biocompatible hydrogels have been investigated in nature due to the waste generated by synthetic hydrogels in the environment.

In this study, it was aimed to obtain SAP (Super Absorbent Polymer) hydrogels from corn starch by changing the physicochemical properties of corn starch. Potassium persulfate as the initiator by graft copolymerization of acrylic acid and corn starch chains without crosslinking the biodegradable superabsorbent polymers (SAP) were synthesized. The hydrogels were synthesized with acrylic acid / starch (A / N) ratios of 0,25-0,50-0,75-1,00-1,50.

The water absorption capacity of the hydrogels due to the increased acrylic acid ratios was determined gravimetrically. At the same time, the chemical structure of the obtained hydrogels was characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) and their morphological features were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM).

The water absorption capacity of hydrogels was found to be 11.36 g water / g sample and the highest rate was 354.42 g water / g sample. As the ratio of acrylic acid in hydrogel composition increased, water absorption capacity increased. According to FTIR spectra and SEM images, acrylic acid was successfully inoculated on corn starch.

As a result, Starch-g-PAA superabsorbent polymers using corn starch and acrylic acid are synthesized and thought to be used in applications such as agriculture, food.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Nişasta, 200 yılı aşkın süredir polimer çalışmaları için cazip bir hammaddedir. Kirchoff'un 1811'de nişastanın asitle işlem görmesinin cazip bir madde verdiğini keşfetmesi, doğal kauçuk yerine düşük maliyetli bir alternatif arayışının beklenmedik bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Nişasta bazlı polimer materyallerin geliştirilmesinde, nişastanın çok çeşitli kaynaklardan üretilmesi, yıllık yenilenebilir bir kaynak olması ve doğal olarak biyobozunur olması üzerinde yapılacak araştırmaları artırmıştır. Polimerik madde olarak nişastaya artan ilgi, katı atık bertarafında plastikler konusunda yaşanan olumsuz etkinin bir sonucudur. Tüketici ürünlerinin paketlenmesinde cam, kağıt ve metal gibi geleneksel malzemelerin yerine plastiklerin kullanımının artmasından kaynaklanan ve bu plastik atıklarının bertarafında yaşanan sıkıntılardan dolayı, özellikle paketlenme ve tek kullanımlık geleneksel plastiklerin yerini almak üzere biyolojik olarak parçalanabilir plastikler geliştirildi (Willet, 2009).

Nişastanın doğal yapısı çoğu uygulamada kullanmaya uygun değildir. Bu nedenle, olumlu özelliklerini geliştirmek veya olumsuz özelliklerini en aza indirmek için kimyasal veya fiziksel olarak modifiye edilmelidir. Nişasta türevlerinin gıda ürünlerinde kıvam artırıcı, jelleştirici ve kapsülleyici ajanlar olarak, kağıt yapımında, kaplama bağlayıcıları ve yapıştırıcı olarak, tekstil, kozmetik, plastikte gibi alanlarda birçok uygulaması vardır (Chiu ve Solarek, 2009).

Süper absorban polimerler (SAP), büyük miktarlarda su veya sulu solüsyonları emebilen, su ile şişen ve suyu yapısında tutabilen gevşek çapraz bağlanmış hidrofilik polimerlerdir. Emilen su, hidrojinin türüne göre basınç, sıcaklık gibi dış etkilerin altında bile kolayca çıkartılamaz. SAP, bu mükemmel özellikleri nedeniyle tarım,

ilaç dağıtım sistemleri, hijyenik ürünler ve atık su arıtımı gibi birçok alanda yaygın bir şekilde uygulanmıştır. Bununla birlikte, hali hazırda mevcut olan SAP'ların çoğu, biyolojik olarak bozunurluğu az olan petrol esaslı sentetik vinil polimerleri olduğundan, bu SAP'lerin yaygın kullanımı ciddi çevre kirliliğine neden olabilir. Bu nedenle, polisakkarit esaslı doğal SAP'lar, özellikle nişasta esaslı SAP'lar, kontrollü biyobozunabilirlik ve mükemmel biyouyumluluk nedeniyle hem akademik hem de endüstriyel çalışmalarda oldukça ilgi görmüştür. Nişasta bazlı SAP'lar üzerine yapılan araştırmalar 1960'lı yıllarda başlamış, Gugliemelli ve ark. (1969), nişastanın akrilonitril ile graft (aşı) kopolimerleştirilmesiyle ilk nişasta esaslı SAP'yi hazırladılar. Daha sonra, Fanta ve ark. (1969) SAP'nin endüstriyel üretimine olanak tanıyan alkali hidrolize nişasta-graft (aşı) poliakrilonitril hazırladı. Bugüne kadar, nişasta bazlı SAP'lar, nişastayı akrilik asit (AA), akrilonitril, akrilamid (AM), sülfonik monomerler ve diğer monomerler gibi vinil monomerlerle aşlamak suretiyle geliştirildi (Zhang ve ark., 2015).

Bu çalışmada, akrilik asit ve mısır nişastasının farklı oranlarında, potasyum persülfat başlatıcısı ile reaksiyona sokulup, NaOH ile kısmi nötralleştirme yapılmasıyla nişasta-graft poli akrilik asit SAP polimerleri sentezlendi. Nişasta-g-PAA süper emici polimerlerinin su emme kapasitesi araştırıldı ve kimyasal yapısı FTIR spektroskopisi, morfolojik yapısı Taramalı elektrom mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Hidrojeller

Hidrojeller, suda çözünmeden bol miktarda çözücüyü emebilen, şişme yeteneği olan üç boyutlu ağ sistemleridir. Kendi ağırlığının 20 katından daha fazla çözücüyü emebilen hidrojeller süper absorban olarak kabul edilirler (Andrade, 1976). Hidrojeller bir veya daha fazla komonomerin reaksiyonuyla oluşan kovalent, van der Waals ya da hidrojen bağlarını ve iki yada daha fazla makromolekül zincir arasında fiziksel çapraz bağları içeren polimerik yapılardır (Sorber ve ark., 2008). Su emiliminden sorumlu olan etkileşimler, çapraz bağlı polimer zincirlerin genişlemeye direnç gösteren kuvvetler tarafından dengelenen kılcal, ozmotik ve hidrasyon kuvvetleri olarak sıralanabilir. Hidrojel polimerlerin kaynağına bağlı olarak, doğal, sentetik veya melez olarak sınıflandırılabilir (Roorda ve ark., 1986).

Hidrojel çalışmaları, 1950'lerin sonlarından itibaren 2-hidroksietilmetakrilat ve Wichterle ve Lim tarafından etilen di metakrilat kopolimerlerine dayanan biyomalzemelerin sentezi ile başlamıştır (Wichterle ve Lim, 1960). Hidrojellerin farklı yöntem ve tekniklerle sentezi ise 1960'ların sonu ve 1970'lerin başına dayanır. Bu çalışmalar makromoleküler ağlarda pH, sıcaklık veya biyomolekül konsantrasyonu gibi çevresel koşullardaki değişimlere cevap verebilen hidrojellere dayalı çalışmaları kapsamaktadır (Krejci ve ark., 1970; Kopeček, 2009). İlk ticari süperabsorban polimerler (SAP) 1970 yılında nişasta-g-poliakrilonitril'in alkalın hidrolizi ile üretilmiştir. SAP Polimeri 500 g/g'a kadar su emebilse de, şişmiş halde mekanik olarak zayıf olması nedeniyle sentetik polimerlere alternatif olamamıştır (Kabiri ve ark., 2011). 1990'lardan sonra fiziksel etkileşimler, hidrojellerin mekaniksel, termal ve bozunma özelliklerini geliştirme ve bu özellikleri hassas bir

şekilde ayarlama imkanı sunan çapraz bağlama yöntemleri hakkında çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Buwalda ve ark., 2014).

Son zamanlarda; doğal polimerler kullanılarak hazırlanan hidrojellerin, biyouyumluluk, hidrofiliklik ve biyobozunurluk sayesinde önemi oldukça artmıştır. Doğal polimerlerden çeşitli hidrojeller; aljinat, jelatin, nişasta, kitosan gibi türevleri ve selüloz kullanılarak sentezlenmiştir (Chan ve ark., 2009; İsmail ve ark., 2013). Güncel çalışmalar hidrojelin çeşitli alanlardaki uygulanabilirliğine doğru yönelim göstermektedir (Bhatia ve ark., 2013).

2.2. Polisakkarit Hidrojellerin Uygulama Alanları

Polisakkarit hidrojelleri, dinamik yapısal özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalar için kullanılmıştır. Polisakkarit bazlı hidrojeller, kontakt lensler ve ilaç salınım sistemleri gibi sayısız biyomedikal uygulamalarda ve su depolama granülleri, kontrollü pestisit salınımı gibi tarımsal uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca bu hidrojeller, elektroforez, kromatografi vb. elektronik aletlerin korunması, gıda endüstrisi, kozmetik endüstrisi ve daha birçok önemli endüstriyel alanlarda da kullanılmaktadır (Şekil 2.1.) (Kaith ve Kumar, 2007; 2008).



Şekil 2.1. Hidrojellerin uygulama alanları.

Polisakkarit hidrojellerinin kullanımı, biyolojik uyumluluklarıyla, düşük toksisite, doğal maddelere yapısal benzerliği ve enzimlerle parçalanması gibi avantajlarından dolayı polisakkarit hidrojellerini farklı biyomedikal uygulamalar için uygun bir aday yapmaktadır. Çeşitli biyomedikal uygulamalar arasında özellikle hidrojel bazlı ilaç salınım sistemleri büyük ilgi çekerek endüstriyel düzeyde başarı kazanmıştır. Kitosan, pektin, dekstran, guar zımkı gibi gastrointestinal sindirim sistemine özgü ilaç taşıyıcı çok sayıda polisakkarit hidrojel çalışılmaktadır (Chen ve ark., 2005). Polisakkarit hidrojelleri doku mühendisliği uygulamalarında geniş çapta çalışılmaktadır. Longer ve Vacantie, doku hasarında dokuları onarmak için polimer jellerinin doku mühendisliğinde kullanım olanaklarını açıklamıştır. Hidrojeller, hücresel organizasyon için yapı iskeleti, doku desteği, biyo-yapışkan ve hücreleri kapsülleme için kullanılmaktadır (Slaughter ve ark., 2009). Kitosan bazlı hidrojeller, hücre nakli ve doku yenilenmesi için geniş çapta çalışılmıştır. Yara pansumanı polisakkarit hidrojelleri için önemli biyomedikal uygulamalardan biridir. Yapışkan yapıları, antifungal ve antibakteriyel özellikleri, oksijen geçirgenliği, yara ve yanıkların tedavisinde önemlidir (Jayakumar ve ark., 2011).

Sentetik hücre dışı matris, implante edilebilir cihazlar, biyosensörler, gözenekli membranlar arasındaki geçirgenliği kontrol eden valf ve akıllı mikroakışkanlar, biyomedikal alanındaki polisakkarit hidrojellerin diğer uygulamalarıdır (Bhatia ve ark., 2013).

Suyun tarım alanlarına depolanması zorlu bir iştir. Hidrojeller, tarım alanlarında su depolama granülleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Selüloz bazlı hidrojeller, suyu tutan potansiyel malzemelerdir. Kuru madde gramı başına 1 litre su emebilen selüloz bazlı hidrojeller geliştirmiştir. Hidrojel su emme kapasitesi, farklı iyonik kuvvetlerde test edilmiştir. Hidrojel içeren toprak, hidrojel içermiyene toprağa göre dört kat daha fazla süre nemli kalmıştır. Bu nedenle polisakkarit hidrojelleri, kontrollü su salma uygulamalarında çok büyük ilgi görmüştür (Kiran ve Kaith, 2010).

Hidrojellerin tarım uygulamalarında pestisit gibi tarım ilaçlarının kapsüllenmesinde kullanım alanları bulunmaktadır. Yapılan bir çalışmada; Glutaraldehit ile çapraz bağlanmış sodyum aljinat, doğal sıvı böcek ilacı tesbih ağacı tohumu yağının kapsüllenmesi ve salınımı için bir taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Çapraz bağlama derecesindeki artış pestisit salınımını azaltmıştır (Aouada ve ark., 2011). Bir başka çalışmada ditiyokarbamat fungusiti olan thiram salınımı için nişasta-aljinat-kil tanecikleri incelenmiştir. Thiram'ın maksimum salınımının 30 saat süre sonrasında yaklaşık 10 mg olduğu görülmüştür (Singh ve ark., 2009; Roy ve ark., 2009)

2.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller kaynağına, hazırlama yöntemine, fiziksel özelliklerine, çapraz bağlarına, parçalanma durumuna, kimyasal cevabına, biyokimyasal cevabına, fiziksel cevabına ve iyonik yüküne göre sınıflandırılabilir (Şekil 2.2.) (Qiu ve Park, 2001).

HİDROJELLER	UYARILMASINA GÖRE	• Kimyasal Uyarılma (pH, Glikoz, Oksidasyon) • Biyokimyasal Uyarılma (Antijenler, Enzimler, Ligantlar) • Fiziksel Uyarılma (Sıcaklık, Basınç, Manyetik Alan)
	ÇAPRAZ BAĞ	• Fiziksel Çapraz Bağlı • Kimyasal Çapraz Bağlı
	KAYNAK	• Doğal Hidrojeller • Sentetik Hidrojeller • Hibrit Hidrojeller
	HAZIRLANMA YÖNTEMİ	• Homopolimer Hidrojeller • Kopolimerik Hidrojeller • İç içe geçmiş polimerik ağ Hidrojelleri
	FİZİKSEL ÖZELLİK	• Akıllı Hidrojeller • Konvensiyonel Hidrojeller
	BOZUNMASINA GÖRE	• Biyobozunur Hidrojeller • Biyobozunur olmayan Hidrojeller
	İYON YÜKÜ	• Katyonik Hidrojeller • Anyonik Hidrojeller • Nötr Hidrojeller

Şekil 2.2. Hidrojellerin sınıflandırılması (Ullah ve ark., 2015).

2.4. Hidrojellerin Sentez Yöntemleri

Hidrojel sentezi, makromoleküler zincirlerin birbirine bağlanarak üç boyutlu ağların oluşumu ile sonuçlanır. Ağ yapının oluşumu, başlangıç aşamasında yavaşça artan ve

jel-ağ yapısına neden olan dallanmış polimer oluşumu ile bu işleme sol-gel geçişi veya jelasyon olarak tanımlanmıştır. Çapraz bağlama, fiziksel veya kimyasal çapraz bağlanmanın dahil edilmesine bağlı olarak farklı tekniklerle sağlanabildiği görülmüştür. Selüloz, kitin, aljinat ve nişasta gibi polisakarit bazlı hidrojellerin sentezi için çeşitli sentez yöntemleri bildirilmiştir (Bhatia ve ark., 2013).

2.4.1. Fiziksel çapraz bağlanma

Üç boyutlu ağların oluşumunu sağlayan iyonik etkileşimler, hidrofobik etkileşimler ve hidrojen bağları gibi ikincil kuvvetlerle bir arada tutulduğu hidrojellerin oluşumu ile sonuçlanmıştır. Fiziksel çapraz bağlama içeren hidrojellerin sentezi için herhangi bir çapraz bağlayıcı gerektirmez. Fiziksel çapraz bağlı polisakarit hidrojelleri, polimer çözeltisinin ısıtılması, soğutulması, iyonik etkileşimler, H-bağları ve dondurularak kurutma gibi farklı teknikler kullanılarak sentezlenebilir. Sıcak polisakkaritin soğutulması ile fiziksel etkileşimlerle birleşme bölgeleri oluşarak sarmal bir yapı oluştururlar. K^+ ve Na^+ gibi iyonlarını içeren tuzlar bu sarmal yapıyı daha kararlı yapar. Fiziksel çapraz bağlama ayrıca polimer çözeltisinin ısıtılmasıyla da gerçekleşebilir. Polimer çözeltinin ısıtılması blok kopolimerizasyonunu oluşturur. Karragenan hidrojellerin sentezi, sıcak çözeltinin soğutulması ile gerçekleştirilmiştir (Funami ve ark., 2007). İyonik etkileşim, negatif yüklü polimerin pozitif yüklü polimer ile karıştırılmasıyla oluşmuştur. Birlikte karıştırıldığında anyonik ve katyonik polimerlerle kaplanmış dekstran, zıt yüklü polimerler arasında iyonik kompleks oluşumu neden olacağından ağ yapısının oluşmasına neden olur. Kitosan-dekstran, kitosan-gliserol fosfat ve kitosan-poli(lisin) hidrojeller için iyonik hidrojellerin oluşumu açıklanmıştır (Bajpai ve ark., 2008).

Hidrojen bağlı hidrojeller düşük pH'da sentezlenebilir. Asit veya çok fonksiyonlu monomer varlığında polimerik çözeltinin çapraz bağlanmasını içerir. Asit veya çok fonksiyonlu monomer varlığında polimerik çözeltinin çapraz bağlanmasını sağlar. H-bağı, hidrojenin bağlanması için gereken fonksiyonel gruplara sahip iki polimerik çözeltinin karıştırılmasıyla sağlanabilir. Aljinat ve ksantan polisakkaritlerinin karıştırılması, aralarındaki moleküller arası hidrojen bağlanmasına bağlı olarak

hidrojel oluşmuştur (Pongjanyakul ve Puttipipatkachom, 2007). Dondurularak kurutma, fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojeller geliştirmek için basit ve etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde polimerik yapıdaki mikro kristallerin oluşturulmuştur. Mikro gözenekli hidrokisipropil selüloz hidrojeller, dondurarak kurutma ve daha sonra jellerin rehidrasyonu ile sentezlenmiştir (Giannouli ve Morris, 2003).

2.4.2. Kimyasal çapraz bağlanma

Kimyasal çapraz bağlama ile kalıcı hidrojeller elde edilmiştir. Kimyasal çapraz bağlama, omurga üzerinde bulunan fonksiyonel grupların polimerizasyonu ve polimer-polimer çapraz bağlama polimerizasyonu ile çapraz bağlama ajanının varlığında gerçekleşir. Kimyasal çapraz bağlanmayı içeren polisakarit bazlı hidrojeller, farklı tekniklerle sentezlenebilmiştir. Gliseralehitler, formaldehit, epiklorohidrin ve N,N'-metilenbisakrilamid gibi farklı çapraz bağlama ajanları vardır. Çapraz bağlama, polisakkarit omurgasında -OH grupları gibi aktif reaksiyon bölgelerinde olur (Eiselt ve ark., 1999).

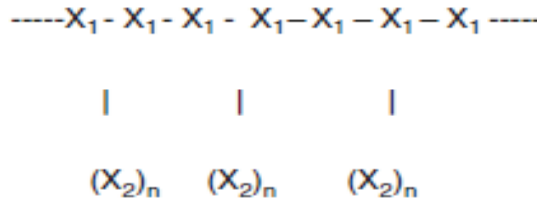
Işıma ile çapraz bağlama hidrojelleri sentezlemek için kullanılan başka bir tekniktir. Biyolojik olarak uyumlu hidrojellerin geliştirilmesinde kimyasal maddelerin kullanımını içermemesi önemini artırmıştır. Tek basamakta sentez ve maliyet düşüklüğü, ışıma ile çapraz bağlanmasının diğer avantajlarıdır. Hidrojellerin ışıma ile çapraz bağlanması, gama ışınları, elektron ışını veya X ışınları gibi yüksek enerjili ışınların varlığında ilerleyebilmektedir (Kumar ve ark., 2012). Çapraz bağlama, seyreltik çözelti, derişik çözelti veya katı halde oluşabilir. Işımaya bağlı çapraz bağlanma durumunda, sulu durumda, seyreltik çözeltinin ışınlaması, polisakkarit omurgasını aktive etmek için serbest radikaller üreten su molekülleri tarafından radyasyonun emilmesine neden olur. Polisakkaritlerin katı halde ışınlaması, doğrudan polimer zincirinde serbest radikallerin oluşmasına neden olur. Glikozit bağının parçalanması, katı hal ışınlamada yer alan birincil reaksiyondur. Reaktiflerin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olan polisakkaritin bozulmasına neden olabilir. Karboksimetil selüloz, arap zankı ve dekstran, hidrojellerin sentezlenmesi için

yüksek enerji radyasyonları ile katı halde modifiye edilmiştir (Al-Assaf ve ark., 2007).

Kimyasal graft (aşılama), biyopolimerlerin yapısını ve özelliklerini değiştirmek için en popüler yöntemlerden biridir. Polisakkaritler üzerine vinil aşılama yapılarak, biyolojik bozulma, ısı stabilitesi ve metal iyonu tutma yeteneği arttığı görülmüş ve bu nedenle aşılınmış polisakkaritler, çok çeşitli endüstriyel uygulamalara sahip olmuştur (Athawale ve ark., 1998; Singh ve ark., 2005).

2.5. Graft Kopolimerizasyonu

Graft kopolimeri, ana zincire yan zincirler halinde bağlı bir veya daha fazla tür bloğu olan moleküllerden oluşan, ana zincirdekilerden farklı yapı veya yapılandırma özelliklerine sahip bir polimerdir (Ring ve ark., 1985). Şekil 2.3 graft kopolimerinin genel yapısı, ana zincirine (X_1), monomerin (X_2), dahil olması gösterilmiştir.

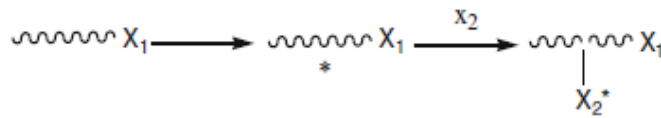


Şekil 2.3. Graft kopolimerinin genel yapısı (Kalia ve ark., 2013).

Kopolimer, iki farklı monomerin tekrarlanan birimlerinden oluşan polimerlerdir. Kopolimeri oluşturan monomerlerin dizilimi, monomerlerin nispi reaktivitesine bağlıdır. Kopolimerler rastgele (gelişigüzel), alternatif (ardışık), blok (düzenli) ve graft (aşı) kopolimerleri olabilir. İlk üç tip kopolimer, monomerlerin dizilimine göre farklılık gösterir. Rastgele kopolimer durumunda, monomer birimleri gelişigüzel bir şekilde düzenlenir. Alternatif kopolimer durumunda ise monomerler sıralı bir şekilde bulunur. Blok kopolimer, terminallerde birbirine bağlı farklı monomer parçalarını içerir. Graft kopolimeri, polimerik zincirlerin farklı yerlerde tutturulduğu bir omurga görevi gören önceden oluşturulmuş bir polimere sahiptir. Bu nedenle graft kopolimeri, zincirlere yan bağlı kovalent bağa sahip bir polimer omurgasından

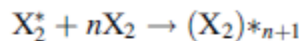
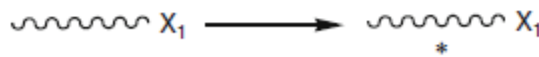
oluşurlar (Stannett, 1981). Yan zincirler, tek bir monomerden veya ikili monomer karışımından oluşabilir. Genellikle tek monomer içeren graft kopolimerizasyonu tek bir aşamada meydana gelirken, vinil monomerlerin varlığında graft kopolimerizasyonu, ikili karışımların, monomerlerin aynı anda veya sıralı olarak eklenmesiyle oluşabilir. İki monomer yan yana eklendiğinde, buna mozaik grafti adı verilir. İlk graft kopolimeri Alferd ve Bandel tarafından 1950'de stiren ve 1,1-diklor etilen varlığında vinil asetat polimerize edilerek sentezlendi (Kalia ve ark., 2013).

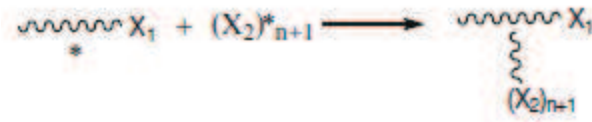
Omurga üzerinde fonksiyonel grupların varlığı graft kopolimerlerinin sentezi için temel gereksinimdir. Graft kopolimerizasyonu monomerin çözünürlüğüne ve reaksiyon için kullanılan çözücünün yapısına bağlı olarak hem homojen hem de heterojen ortamda gerçekleştirilebilir. Graft kopolimerizasyonu ya “üzerinden aşılama” ya da “üzerine aşılama” yöntemiyle ilerler. Üzerinden aşılama metodu, polimer omurgasında aktif bölgelerin oluşturulmasını içerir; bu da, monomer polimerizasyonunu omurgada başlatır ve böylece aşağıdaki Şekil 2.4.’te graft kopolimerinin oluşumunu sağlar.



Şekil 2.4. Polimer omurgası üzerinden aşılama yöntemi genel gösterimi (Kalia ve ark., 2013).

Büyüyen bir polimer zincirinin (X_2) başka bir X_1 polimerine saldırması durumunda, aşılamanın aşağıdaki Şekil 2.5’de olduğu gibi “üzerine aşılama” yöntemiyle gerçekleştiği söylenir.





Şekil 2.5. Polimer omurgası üzerine aşılama yöntemi genel gösterimi (Kalia ve ark., 2013)

Ana omurga üzerine, kimyasal direnç, fiziksel direnç gibi özel birtakım özellikler kazandırmak için faydalı bir tekniktir. Bu özelliklerden dolayı, aşı kopolimerizasyonu yoluyla çok çeşitli doğal ve sentetik polimerler modifiye edilmiştir. Bu tip aşı kopolimerlerine, farklı zincir uzunluklarındaki dallara sahip ve istenen özelliklerle sonuçlandığından bunlara özel polimerler denir (Kalia ve ark., 2013).

2.5.1. Nişasta graft kopolimerizasyonu

Nişasta, bitkilerde bol miktarda bulunan depolama polisakaritidir ve yeşil yaprakların kloroplastında ve tohumların, bakliyatların ve yumruların amiloplastında granüller halinde bulunur. Mısır, buğday, sorgum, patates, tapyoka, ararot gibi ürünler endüstriyel açıdan önemli nişasta kaynaklarıdır (Sajilata ve ark., 2006)

Nişasta granülleri kristal yada amorf olarak heterojen halde bulunurlar. Nişastalar glikoz birimlerinden oluşan bir polisakkrittir. Nişasta iki ana bileşen olan amiloz ve amilopektinden oluşmaktadır. Amiloz doğrusal veya az dallanmış, glikoz birimleri arasında α -1,4 glikozid bağlarıyla bağlanarak oluşmuş glikoz polimeridir. Amilopektin ise α -1,4 glikozid bağları üzerine α -1,6 glikozid bağlarıyla dallanarak oluşmuş glikoz polimeridir. Nişastanın yaklaşık %30'u amiloz; %70'i amilopektinden oluşur. Nişasta hidrofilik olup alkollere benzer reaktiviteye sahip hidrokolloittir (Ramesh ve ark., 1999; Tomasik ve Schilling, 2004; Sajilata ve ark., 2006).

Gıda, kağıt, yapışkan, tekstil endüstrisi ve tıbbi malzemeler alanında yaygın olarak kullanılan doğal nişastanın özellikleri, endüstriyel uygulamalar için gerekli şartları tam olarak karşılamamaktadır. Bu nedenle, doğal nişasta istenen özelliklerin elde

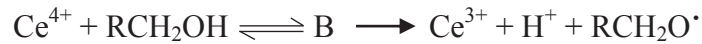
edilmesi için modifiye edilmektedir. Kimyasal modifikasyon yaygın kullanılan önemli bir yöntemdir. Nişasta üzerine graft polimerizasyonu, nişastanın fizikokimyasal özelliklerine (viskozite, jelleşme sıcaklığı, moleküler yapı vb.) farklılık kazandırma açısından önemli etkileri olduğu görülmektedir. Nişasta aşı kopolimerleri endüstri, tarım, tıp ve gıda alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle giderek daha da önem kazanmaktadır. Nişasta graft kopolimerleri genelde nişasta omurgasında serbest radikal üretmek suretiyle hazırlanabilir ve daha sonra oluşan nişasta radikalleri, aşı zincirleri üretmek üzere monomerlerle reaksiyona girerler (Saboktakin ve ark., 2009; Meshram ve ark., 2009; Sankar ve Rajendron, 2013).

2.5.2. Nişasta graft kopolimerinin sentezi

Nişasta-aşı-kopolimerlerinde, belirli bir monomer, nişastanın ana zincirine bağlanır. Akrilik-vinil monomerleri, genellikle akrilik asit, akrilamid, akrilonitril, metakrilik asit, metakrilamid, metakrilonitril, vinil asetat nişasta üzerine aşılama için kullanılır. Kopolimerler, serbest bir radikal başlatıcı varlığında nişastanın monomerlerle polimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenir. İki tip serbest radikal başlatma sistemi kullanılır. İlk başlatma tipi, peroksit veya azo bileşikler gibi kimyasal reaktiflerin kullanılmasıyla kimyasal başlatmadır. Bunlara örnek olarak hidrojen peroksit, sodyum, potasyum ve amonyum peroksidisülfat, di-tert-bütil peroksit verilebilir. Söz konusu serbest radikal başlatıcıların bir indirgeyici madde ile birlikte kullanıldığı redoks başlatıcı sistemler başlatıcılar olarak uygulanabilir. İndirgeyici ajanların örnekleri, sodyum sülfid, sodyum piro-sülfid, sodyum hidrojen sülfid ve askorbik asittir. Ek olarak, serbest radikal başlatıcılar, uygun bir redoks sistemi verecek şekilde seryum (IV), mangan veya demir tuzları gibi ağır metal tuzları ile kullanılmıştır. Ayrıca serbest radikal başlatıcı, indirgeyici madde ve ağır metal tuzu içeren üçlü başlatıcı sistemler de kullanılmıştır. İkinci başlatma tipi, elektron ışını, UV, γ ışınları veya mikrodalgalar ile ışınlama yoluyla serbest radikal başlatmadır (Jyothi ve Carvalho, 2013).

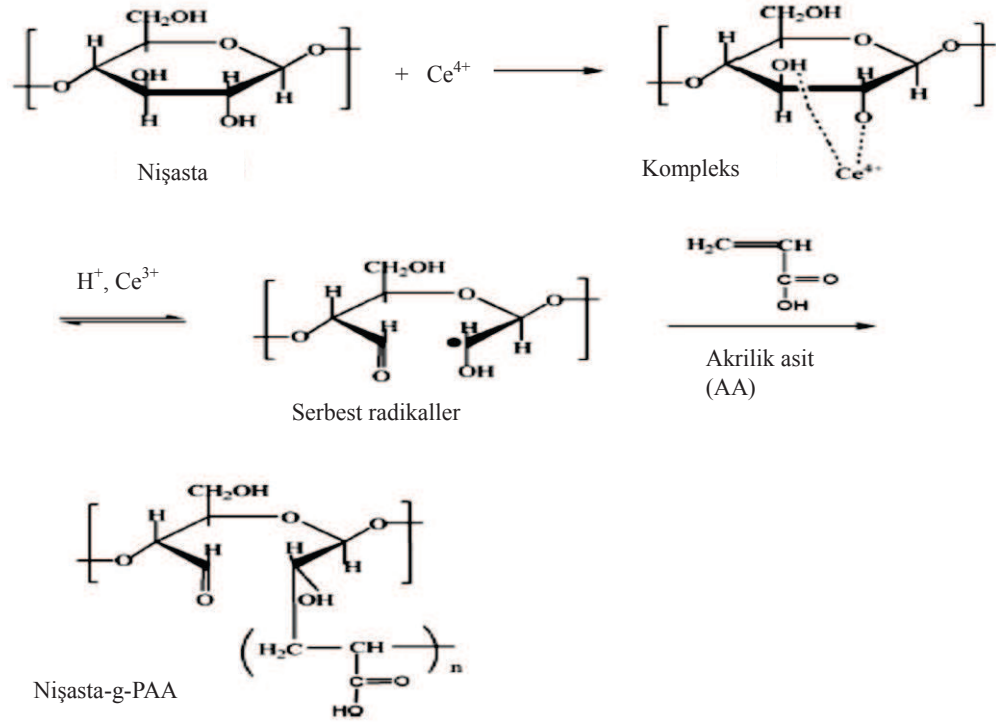
2.5.2.1. Seryum iyonu ile başlatma

Seryum nitrat ve seryum sülfat gibi seryum tuzları Ce^{4+} , nişastanın graft kopolimerizasyonunda serbest radikal başlatıcılar olarak yaygın şekilde kullanılır. Yükseltgenme-indirgenme, Ce^{3+} iyonlarını ve vinil polimerizasyonu başlatabilen geçici serbest radikal türlerini oluşturur. Başlatma reaksiyonunun mekanizması genel olarak aşağıdaki Şekil 2.6.'da ki gibi yazılabilir (Athawale ve Rathi, 1999).



Şekil 2.6. Seryum iyonları ile serbest radikal başlatma reaksiyonu mekanizması (B: Seryum iyon kompleksi) (Athawale ve Rathi, 1999).

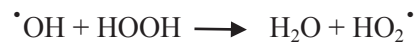
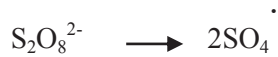
Bu yöntemin en önemli özelliği, indirgeyici madde üzerinde, serbest radikallerin oluşumu ile tek elektron transferi yoluyla ilerlemesidir. Dolayısıyla, indirgeyici madde, nişasta, selüloz veya polivinil alkol gibi polimerik bir substrat ise ve oksidasyon vinil monomer varlığında gerçekleştirilirse, substrat molekülü üzerinde üretilen serbest radikal, bir graft kopolimeri üretmek için polimerizasyonu başlatır. Bu aşılama yöntemi, serbest radikaller sadece omurga üzerinde üretildiği için esas olarak saf aş kopolimerleri verir. Bu yöntemin bir başka avantajı, ortam sıcaklığında bile oldukça kolay bir şekilde ilerlemesidir (Jyothi ve Carvalho, 2013). Örneğin, Mısır nişastası üzerine graft kopolimerizasyonu akrilik asidi yoluyla hidrojellerin hazırlandığını bildirmiştir (Athawale ve Lele, 1998). Akrilik asidin (AA) mısır nişastası üzerine aşılama, sulu ortamda bir Ce^{4+} iyon ile başlatılmıştır. Dragan ve Apopei (2011) tarafından akrilamidin nişasta üzerinde serbest radikal bir başlatıcı olarak Ce^{4+} ile aşılama mekanizması önerilmiştir. Aynı mekanizma, Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi, akrilik asidin Ce^{4+} ile nişasta üzerine aşılama için önerilmiştir (Dragan ve Apopei, 2011).



Şekil 2.7. Serbest radikal başlatıcı olarak Ce^{4+} ile nişasta üzerinde akrilik asidin aşılınması için mekanizma (Dragan ve Apopei, 2011).

2.5.2.2. Persülfatlar ile başlatma

Persülfat başlatıcısı, polisakarit zinciri üzerindeki başlangıç radikallerini oluşturmak için polisakarit OH gruplarından hidrojen radikallerini çıkarır. Termal bir başlatıcının kullanılmasından dolayı, bu reaksiyon sıcaklıktan etkilenir. Sulu ortamda persülfat çözeltisi ısıtıldığında, diğer radikal türlerle birlikte sülfat iyonu radikalini üretmek üzere ayrışır (Şekil 2.8.).



Monomer



Graft kopolimer



Şekil 2.8. Serbest radikal başlatıcı olarak persülfat ile nişasta üzerine vinil monomerinin aşılması için mekanizma ($R^{\cdot}$: $HO_2^{\cdot}$, $\cdot OH$, $SO_4^{\cdot -}$ gibi serbest radikaller) (Jyothi ve Carvalho, 2013).

Radikal başlatıcı olarak potasyum persülfat kullanılarak, akrilamid, akrilonitril, akrilik asit ve metakrilik asit gibi bir dizi vinil monomer nişastası-graftkopolimeri hazırlanmıştır (Hebeish ve ark., 1988; Taghizadeh ve Mafakhery, 2001).

2.5.2.3. Diğer başlatıcı sistemler

Diğer sistemlerde olduğu gibi, Fe^{2+} - H_2O_2 sisteminde de omurga polimeri üzerinde radikal alanların oluşumu söz konusudur (Brockway ve Moser, 1963).

Vinil monomerlerin nişasta üzerine graft polimerizasyonu için potasyum permanganat-asit sistemi (Mn^{4+}) ve mangan pirofosfat (Mn^{3+}) kullanılmıştır. Nişasta, üzerine MnO_2 oluşturmak için genellikle $KMnO_4$ çözeltisine batırılır. Asit varlığında primer radikal türlerin oluşumu, asidin biriktirilen MnO_2 üzerindeki etkisinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu nedenle, kullanılan asidin türüne ve doğasına bağlı olarak farklı birincil radikal türler oluşturulur (Khalil ve ark., 1990).

Bromat / sikloheksanon redoks sistemi, N-vinil formamid'in aşılansmış nişasta üzerine graft kopolimerizasyonu için yeni bir başlatıcı olarak araştırılmıştır. Sülfürik asit varlığında, sikloheksanon'un bromat iyonu ile oksidasyonu sırasında, $\cdot C_6H_4O$, $\cdot OH$ ve $Br^{\cdot}$ gibi serbest radikalleri oluşturduğu varsayılmaktadır. Bu kökler, nişasta moleküllerinden hidrojen atomunu uzaklaştırır ve nişasta üzerinde serbest radikal bölgeler oluşturur. Reaksiyon bölgelerinin yakınında bulunan monomer molekülleri, nişasta radikallerine birleşerek, zincirin başlatılmasıyla sonuçlanır ve bu şekilde, birleşmeye yol açan komşu moleküllere serbest radikal donör olurlar. Bu aşılansmış zincirler, aşı kopolimeri verecek şekilde birleştirme ile sonuçlanır (Mostafa ve ark., 2009).

Yüksek enerjili γ -ışını kullanmak polisakkaritler üzerine radikal graft polimerizasyonunu başlatmak için etkili bir yöntemdir. Işımaya dayalı aşılamanın bu

konuda kimyasal başlatma yöntemlerine göre daha temiz ve daha etkili olmasına rağmen, teknik şartlar altında ele almanın daha zor olduğu bildirilmiştir. Cassava nişastası-g-poli (akrilik asit) kopolimerleri, bir ^{60}Co kaynağından γ -ışını ışımasına dayalı eş zamanlı bir tekniği ile hazırlanmıştır (Maiti ve ark., 2010; Kiatkamjonwong ve ark., 2001). Mikrodalga, reaksiyonların aktivasyonunda Gibbs enerjisinin düşürülmesinin özel bir etkisi olduğu bildirilmiştir Bu etkinin yanı sıra, reaksiyon ortamının dielektrik ısıtması, peroksi disülfat'ın, sülfat iyonu radikallerine hızlı bir şekilde ayrışmasına neden olur. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ve $\text{OH}^{\cdot}$ birincil radikalleri, vinil polimerizasyonun polisakkarit nişasta omurgasından hidrojen uzaklaştırılmasından daha hızlı olduğu için vinil polimerizasyonu başlatır (Galema, 1997).

2.6. Suyun Hidrojellerle Absorblanması

Higroskopik malzemeler, kimyasal ve fiziksel absorpsiyonları içeren su emme mekanizmasına bağlı olarak iki ana grupta sınıflandırılır. Metal hidritler gibi kimyasal su emiciler, bütün kimyasal yapılarını değiştirerek su ile kimyasal reaksiyona girerler. Fiziksel su emiciler, suyu dört ana mekanizma yoluyla tutarlar. 1. Mekanizmada susuz inorganik tuzlar ve silis jeli gibi kristal yapılarında geri dönüşümlü değişiklikler olur. 2. Mekanizmada suyun yumuşak poliüretan sünger gibi makro gözenekli yapısında kılcal kuvvetlerle fiziksel olarak tutulmasıdır. 3. mekanizmada fonksiyonel grupların hidratlanması ile 2. mekanizmanın bir kombinasyonudur. 4. Mekanizma ise 2 ve 3 mekanizmalarının bir kombinasyonu ve hidrojel malzemeleri gibi çapraz bağlarla sınırlanan makromoleküler zincirlerin çözünmesi ve termodinamik olarak genişlemesidir (Zohuriaan-Mehr ve Kabiri, 2008).

Bir hidrojel içindeki su, bağlı su ve serbest su olarak sınıflandırılabilir. Kuru bir hidrojel su moleküllerini emmeye başladığında, yapıya giren ilk su molekülleri en hidrofilik grupları su bağlanabilir ve bu da "birincil bağlı su" ile sonuçlanır. Hidrofilik gruplar hidratlandığı için, su molekülleri ile etkileşime giren hidrofobik grupları polimerik ağı oluşturarak şişerler ve bu da, " ikincil bağlı su " olarak adlandırılır. Hidrofobik ve hidrofilik bölgeler, bağlı su molekülleri ile etkileşime

girdikten sonra, polimerik ağ zincirlerinin ozmotik itici güçleri nedeniyle sonsuz seyreltmeye doğru ilave su emer. Bu ilave şişme, elastik bir polimerik ağ reaksiyon kuvveti ile sonuçlanan fiziksel veya kovalent çapraz bağlarla direnç gösterir. Böylece, hidrojel bir denge şişme kapasitesine ulaşır. Polar, hidrofobik ve iyonik gruplardan sonra emilen ilave şişme suyuna bağlı suyla doyurulmaya serbest su denir. Polimerik ağ zincirleri ile büyük gözeneklerin ve boşlukların merkezi arasını doldurabilir (İsmail ve ark., 2013).



BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Cihazlar

Çalışmada, Mısır nişastası Cargill Vaniköy yenilebilir mısır nişastası, Cargill Tarım ve Gıda San. Tic. A.Ş. (Türkiye)’den temin edilmiştir. Akrilik asit (AA) ($\geq\%99$; Merck,Almanya) vakum destilasyonu ile saflaştırıldı. Potasyum persülfat (PPS) ($\geq\%99$; Merck, Almanya), hidroklorik asit (HCl) ($\geq\%37$; Merck, Almanya), sodyum hidroksit (NaOH) ($\geq\%99,99$; Merck, Almanya) temin edilerek kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda ısı kaynağı olarak Labor Alliance marka ısıtıcı kullanıldı. Tartımlar OHAUS Analytical marka hassas teraziyle yapıldı. IKA marka karıştırıcı kullanıldı. Jeol JSM 6060 LV (Japonya) marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. FTIR analizi için Perkin Elmer Spectrum two FTIR cihazı kullanıldı.

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Nişasta-g-PAA hidrojelinin hazırlanması

Nişastanın jelleşmesi için dört boyunlu yuvarlak tabanlı balona 20 gram mısır nişastası tartılıp üzerine 150 mL saf su eklenip 0,5 mL HCl ilave edildi. Balona geri soğutucu, mekanik karıştırıcı, termometre ve bir azot gazı hattı bağlandı. Karışım azot atmosferi altında 80°C’de 30 dak. karıştırıldı. AA miktarına göre buz banyosunda %70 kısmi nötralizasyon NaOH ile yapıldı. 0,36 gram PPS kısmi nötrale çözelti içinde çözülüp 60°C’ye soğutulan nişasta jelinin üzerine damla damla eklendi. 1 saat karıştırıldıktan sonra 75°C’ye sıcaklık yükseltilerek 1 saat karıştırılarak maksimum dönüşüm gerçekleştirildi. Oluşan hidrojeller üç defa saf su

ile yıkanıp, süzülüp 50°C’de etüvde (Elektro-Mag M 6040 BP) sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. AA miktarı 5, 10, 15, 20 ve 30 gram alınarak çeşitli hidrojeller hazırlanmıştır.

3.2.2. Nişasta-g-PAA hidrojellerinin su absorpsiyon kapasitesi

Kurutulmuş her bir hidrojelden bir gram tartılarak 500 mL’ lik beherin içerisine konulup 500 mL su eklendi. Oda sıcaklığında tamamen şişme gerçekleşince 100 mesh paslanmaz çelik elek ile süzülerek fazla su uzaklaştırıldı.

Hidrojellerin su absorpsiyon kapasitesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak (Denklem 3.1) hesaplanmıştır.

$$S_w = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (3.1)$$

S_w =Kurutulmuş numunenin gram başına absorblama değeri (g_{su}/g_{num}), m_0 =kuru hidrojel ağırlığı (g), m_1 =su absorblayan hidrojel ağırlığı (g)
Su absorpsiyon kapasitesi üç farklı ölçümün ortalaması olarak ifade edildi.

3.2.3. Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi

Kurutulan tüm hidrojeller FTIR analizi için, Perkin Elmer FTIR spectrum two FTIR cihazı kullanılarak tanımlandı. 4000 ile 400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, ATR modunda çalıştırılarak spektrumlar alındı (Bakınız EK 1-6).

3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Her bir A/N oranında hazırlanmış nişasta-g-PAA hidrojelinin kırık morfolojisi ve yüzey morfolojisi için Jeol JSM 6060 LV (Japonya) marka SEM cihazı kullanıldı. Önce numuneler alüminyum üzerine sabitlenmiş ve Poloron Range Sputter Cooter SC7620 cihazıyla her bir numune altın kaplandı. 15 kV voltajda 1000 kat büyütme yapılarak SEM mikrografları alındı (Bakınız Şekil 4.4).

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

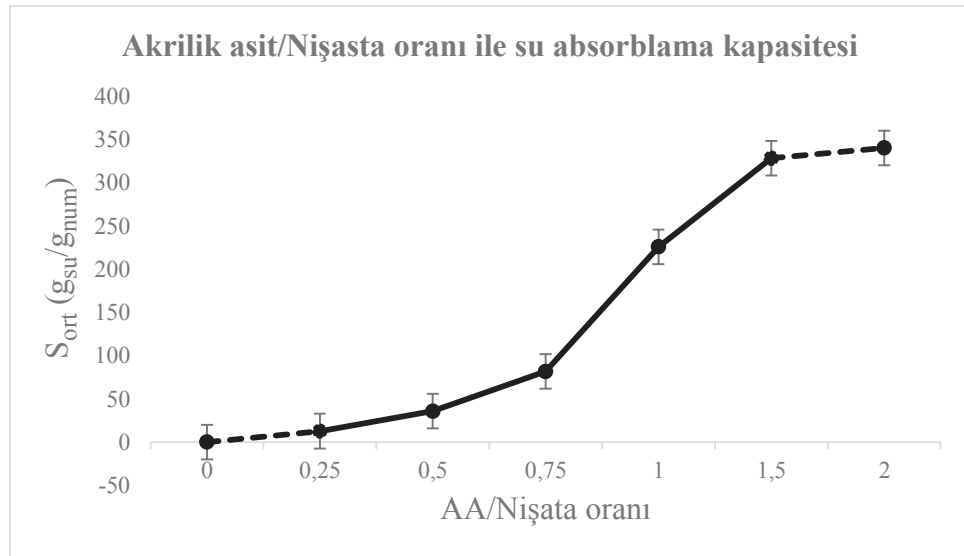
4.1. Nişasta-g-PAA Hidrojellerinin Su Absorbsiyonu

4.1.1. Hidrojellerin su absorpsiyon kapasitesi

Akrilik asit miktarına bağlı olarak hazırlanmış Nişasta-g-PAA hidrojelleri, su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir. AA oranına bağlı olarak su absorblama kapasitesi ortalaması grafiği verilmiştir (Şekil 4.1.).

Tablo 4.1. A/N oranına bağlı olarak hazırlanmış Nişasta-g-PAA hidrojellerinin su absorpsiyon kapasteleri (g_{su}/g_{num})

AA/Nişasta oranı	$S_1(g_{su}/g_{num})$	$S_2(g_{su}/g_{num})$	$S_3(g_{su}/g_{num})$	Sort
0,25	14,42	12,23	11,36	12,67
0,50	33,17	35,48	38,42	35,69
0,75	82,24	80,82	78,13	81,53
1,00	228,16	218,35	230,73	225,75
1,50	354,42	347,64	332,56	344,87

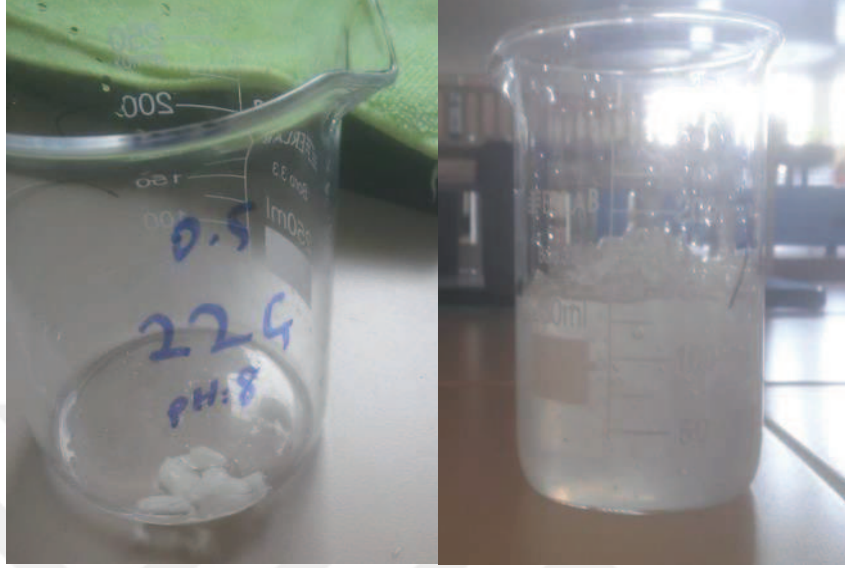


Şekil 4.1. AA/Nişasta oranı ile su absorblama kapasitesi

Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi AA/Nişasta oranına göre 0,25 ile 1,5 arası çalışıldı ve hidrojinin gramı başına su absorpsiyon kapasitesi ölçümleri ortalamaları, 12,67 g ile 344,87 g su arasında olduğu görülmüştür. Burada AA/Nişasta oranı arttıkça hidrojinin su absorpsiyon kapasitesinin arttığı görüldü. Bunun nedeni AA polimer zincirinin uzaması, aşılama oranı artması ve daha gevşek çapraz bağların oluşması gösterilebilir. Bunun yanında H-bağı sayısındaki artışta gösterilebilir. Nişasta ve akrilik asit, hidroksil ve karboksilik grupları yapılarında çok sayıda hidrofilik grup içerir ve bu grupların hidrofilikliği, hidrojeller için önemli bir özellik olabilir. Athawale ve Lele (2001) hidrojen bağı, içinde daha fazla su tutabilen sürekli ve güçlü bir ağın oluşumunu desteklediğini ve bu, polisakaritlere dayanan hidrojellerde akrilik asidin geniş kullanımının bir başka nedeni olabileceğini belirtmiştir.

Yapılan benzer çalışmalara baktığımızda, örneğin Zhang ve ark. (2015) akrilik asit/nişasta karışımından elde ettikleri hidrojellerin su absorblama yeteneğini ortaya koymuştur. Çalışmada 9 g amiloz ve amilopektin nişastalarının 18 g AA (A/N oranı 2), N,N'-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcı ve PPS başlatıcı ile amiloz-g-PAA ve amilopektin-g-PAA elde edilen hidrojellerin su absorpsiyon kapasitesi sırasıyla 154 g_{su}/g_{num} ve 86 g_{su}/g_{num} olarak raporlandı. Başka bir çalışmada El-Mohdy ve ark. (2006) AA ve jelatinleştirilmiş mısır nişastasının γ -ışınması kullanarak sulu ortamda kopolimerizasyonunu ve ardından alkali çözeltisi ile nötrleştirilmesini gerçekleştirmiştir. Işınlama dozu ve nişasta / AA bileşimleri incelendiğinde, 10/90 Nişasta/AA oranında maksimum su absorblaması 200 g_{su}/g_{num} olarak raporlanmıştır. Athawale ve Lele (2001)'de, 2 g nişasta üzerine 1 g AA, 4 g akrilamid ve 4 g AA, 1 g akrilamid aşılayarak nişasta-g-(akrilamid-co-akrilikasit) hidrojelini hazırlamıştır ve maksimum su absorblama sırasıyla 130 g_{su}/g_{num} ve 510 g_{su}/g_{num} olarak bulunmuştur. Başka bir çalışmada Athawale ve Lele (1998), 2 g nişasta üzerine AA/Nişasta oranları 0,5-1,0-1,5 ve 2,0 olarak 0,004 mol/L Seryum amonyum sülfat başlatıcı ile pH'ı 8 olacak şekilde ayarlayarak 60 ml çözücüde en uygun şartlarda Nişasta-g-PAA elde etmiş ve su absorpsiyon kapasitesi sırayla 100, 170, 250 ve 260 g_{su}/g_{num} olarak raporladı ve bu çalışmada elde edilen su emme değerlerine dayanarak, jelatinleştirilmiş mısır nişastası üzerine AA'nın nötrleştirilmiş graft kopolimerlerinin

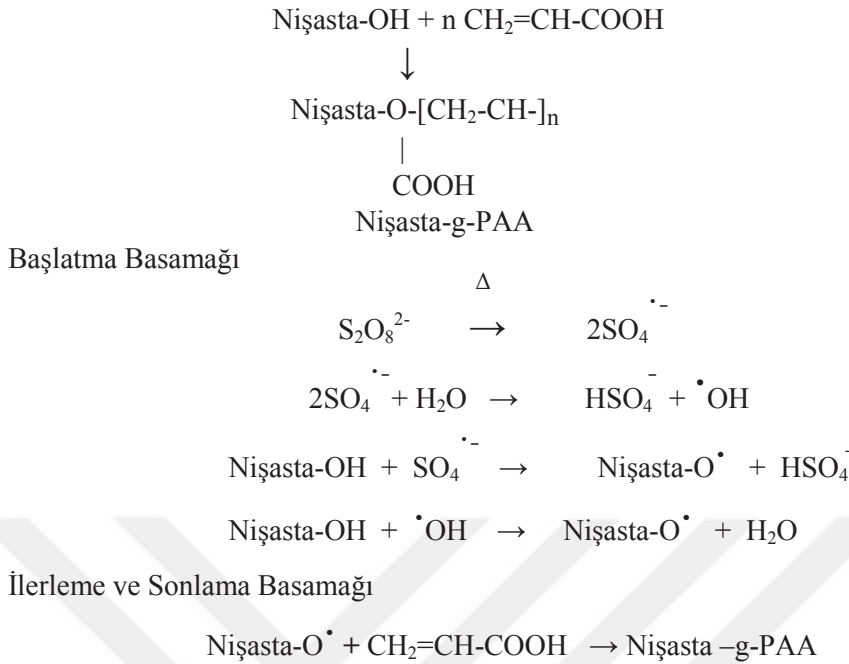
mükemmel hidrojeller sağlayabileceği tartışılabilir olduğu belirtilmiştir. Ayrıca AA/Nişasta oranı için en uygun şartlarda 1,5 olduğu raporlandı.



Şekil 4.2. A/N oranı 1 olan hidrojin su absorblama görüntüsü

Nişastanın glikoz birimlerinden oluşan polisakkarit omurgası üzerinde PPS başlatıcı ile başlangıç radikallerini oluşturmak için polisakaritin -OH gruplarından hidrojen radikallerini çıkarır. Bunu yaparken, bu reaksiyon sıcaklıktan etkilenir. Sulu ortamda persülfat çözeltisi ısıtıldığında, diğer radikal türlerle birlikte sülfat iyonu radikalini üretmek üzere ayrışır. Aynı zamanda kısmi nötralleştirilmiş AA monomerleri nişasta omurgası üzerinde serbest radikalik reaksiyonu gerçekleştirerek, Nişasta-g-PAA graft hidrojel polimerleri sentezlendi (Hebeish ve ark., 1988; Taghizadeh ve Mafakhery, 2001). Reaksiyon mekanizması Şekil 4.3’de gösterildi. Ayrıca Şekil 4.2’de 0,5 g hidrojin su absorblama görüntüsü verilmiştir.

Mekanizma



Şekil 4.3. Serbest radikal başlatıcı olarak persülfat ile nişasta üzerine AA monomerinin aşılınması için mekanizma.

4.1.2. FTIR spektroskopisi

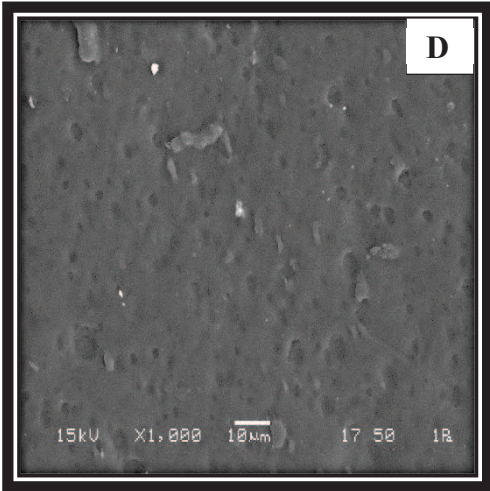
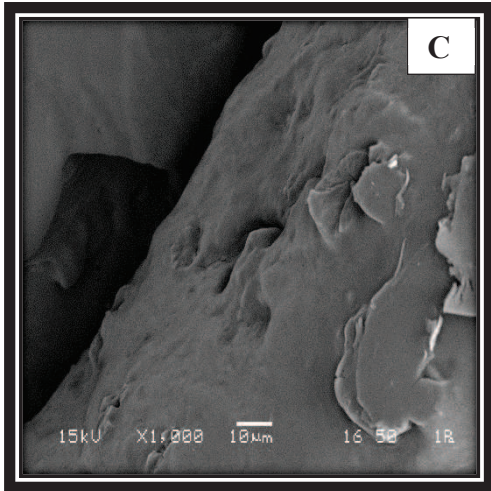
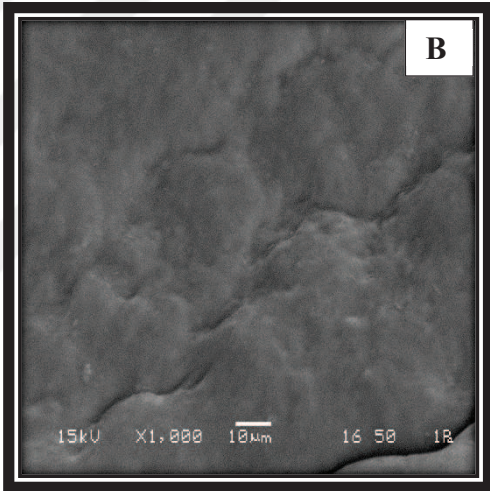
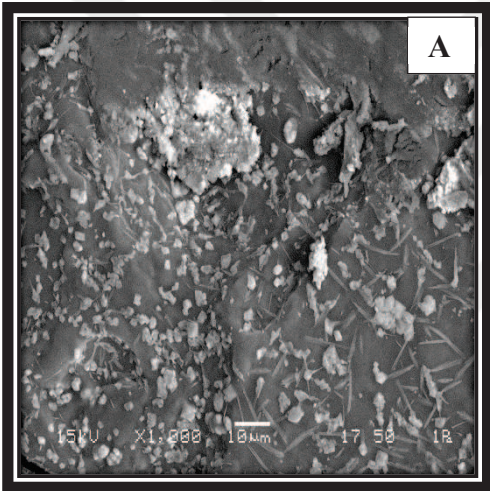
Nişasta ve her bir AA/Nişasta oranındaki hidrojellerde FTIR spektrumu alındı ve incelendi (Ek 1-6). Nişasta FTIR spektrumunda absorpsiyon bantları, 3293 cm^{-1} absorpsiyon bandında nişastanın glikoz ünitelerindeki hidroksil (OH) gruplarının gerilme titreşimini, 1336 cm^{-1} absorpsiyon bandında glikoz ünitelerinin hidroksil (OH) gruplarının düzlem içi bükülme titreşimini, 2920 ve 2880 cm^{-1} absorpsiyon bandı nişasta glikoz ünitelerindeki C-H gerilme titreşimi, 1650 cm^{-1} absorpsiyon bandında amorf nişasta bölgelerinde emilen su nedeniyle -OH bükülmesi, 1000 ve 1076 cm^{-1} absorpsiyon bantları glikoz ünitelerinin C-O gerilme titreşimi, 860 cm^{-1} absorpsiyon bandı C-H deformasyon titreşimi, 765 cm^{-1} absorpsiyon bandı C-C bağları gerilme titreşimini, 570 cm^{-1} absorpsiyon bandı piranoz halkasının iskelet titreşimidir (Zhang ve ark., 2015; Apopei ve ark., 2012).

Nişasta-g-PAA hidrojellerinin absorpsiyon bantları, 1719 cm^{-1} -COOH gerilme titreşimini, 1550-1560 cm^{-1} bandı -COO- grubunun C=O asimetric gerilme

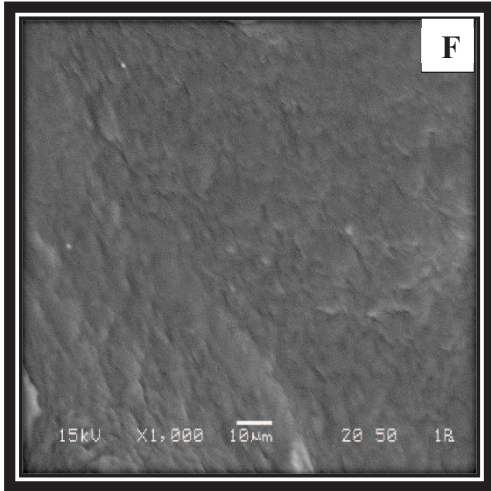
titreşimini, $1400-1450\text{ cm}^{-1}$ bandı ise $-\text{COO}-$ grubunun simetrik gerilme titreşimine bağlanabilir. Bu absorpsiyon bantlarının varlığı AA monomerlerinin nişasta iskeleti üzerine aşılandığı ve Nişasta-g-PAA sentezlendiğinin bir kanıtıdır.

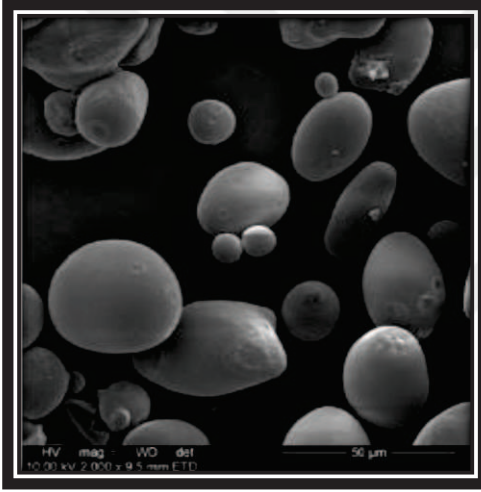
4.1.3. SEM analizleri

Nişasta-g-PAA'nın her bir oranı için SEM mikrografları analizleri yapıldı ve hidrojellerin yüzeyleri hakkında bilgi elde edildi. SEM mikrografları aşağıda Şekil 4.4.'de verilmiştir. Burada Nişasta-g-PAA hidrojellerinin düzensiz gevşek ve kaba bir yüzey oluştuğu, bunun yanında birbirine bağlı gözenekli yapılar oluşturduğu görülmektedir. Nişastanın AA ile aşılandığını göstermektedir. Bunun yanında gözenekli ve düzensiz gevşek yüzey suyun polimerik ağa nüfuz etmesini kolaylaştırabilir. Gözenekler sayesinde hidrojellerin yüzey alanı artar ve suyun polimerlerin içine taşınarak hidrojellerin şişmesine ve suyun emilimi için üç boyutlu ağların oluşumunu sağladığını göstermektedir (Zhang ve ark., 2015).



E





Şekil 4.4. Farklı oranlarda akrilik asit içeren hidrojenlerin taramalı elektron mikroskop görüntüleri. A.0,25 (a/a) akrilik asit/nişasta; B. 0,50 (a/a) akrilik asit/nişasta; C. 0,75 (a/a) akrilik asit/nişasta; D. 1,00 (a/a) akrilik asit/nişasta; E. 1,50 (a/a) akrilik asit/nişasta; F. Nişasta

BÖLÜM 5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doğal mısır nişastasının polisakkarit omurgası üzerine farklı oranlarda akrilik asit monomerleri ile serbest radikalik graft kopolimerizasyonu reaksiyonu gerçekleştirerek suda çözünmeyen, biyolojik olarak bozunabilir ve yüksek miktarda su absorblayabilen Nişasta-g-PAA hidrojelleri sentezlendi.

Nişasta-g-PAA hidrojellerinin, farklı oranlarda akrilik asit kullanılması ile her bir orandaki su absorpsiyonu kapasitesi üzerine araştırma yapıldı. AA/Nişasta oranına göre 0,25 ile 1,5 arası çalışıldı ve hidrojinin gramı başına su absorpsiyon kapasitesi ortalaması en az 12,67 g ile 344,87 g su arasında olduğu belirlendi. Akrilik asit oranı arttıkça su absorpsiyon kapasitesinin arttığı görüldü. Andrade (1976)'nın tanımına göre A/N oranı 0,5'den itibaren süper absorban hidrojel olarak adlandırılabilir.

Bu çalışmada çapraz bağlayıcı kullanılmadan su absorpsiyon miktarı yüksek graft kopolimerleri elde edildi.

Sentezlenen hidrojellerin her bir akrilik asit oranında FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri incelendi. Mısır nişastası üzerine akrilik asitin başarıyla aşılandığı görüldü.

Bu çalışmada elde edilen hidrojeller gıda sektöründe su emici özeliği, yüzey temizleme özeliği, tarımda su tutma kapasitesi, tarım ilaçlarının kontrollü salımı, tohum çimlenmesi, kuraklığa karşı önlemler gibi birçok uygulama alanlarında kullanılabileceği ve bu konularda araştırma yapılabilineceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Williams, P. A., Plessis, T. A. 2007. Application of ionizing radiations to produce new polysaccharides and proteins with enhanced functionality. *Nucl Inst Meth Phys Res B* 265:37-43.
- Andrade, J. D. 1976. *Hydrogels for Medical and Related Applications*, ACS Symp. Series 31, American Chemical Society, Washington D. C., 1976, p. 1.
- Aouada, F. A., de Moura, M. R., Mattoso, L. H. C. 2011. Biodegradable hydrogel as delivery vehicle for the controlled release of pesticide. In *Pesticides-formulations, effects, fate*. IntechOpen.
- Apopei, D. F., Dinu, M. V., Dragan, E. S. 2012. Graft copolymerization of acrylonitrile onto potatoes starch by ceric ion. *Digest journal of nanomaterials and biostructures*, 7(2):707-716.
- Athawale, V. D., Rathi S. C. 1999. Graft polymerization: starch as a model substrate. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys* 39(3):445-480.
- Athawale, V. D., Lele, V. 1998. Graft copolymerization onto starch. II. Grafting of acrylic acid and preparation of it's hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 35(1-2):21-27.
- Athawale, V.D. Rathi, S.C. Lele, V. 1998. *Europ. Polym. J.* 34:159.
- Athawale, V. D., Lele, V. 2001. Recent Trends in Hydrogels Based on Starchgraft-Acrylic Acid: A Review *Starch-Stärke*, 53(1):7-13.
- Bajpai, A.K., Shukla, S.K., Bhanu, S., Kankane, S. 2008. Responsive polymers in controlled drug delivery. *Prog Polym Sci.* 33:1088-1118.
- Bhatia, J. K., Kaith, B. S., Kalia, S. 2013. Polysaccharide hydrogels: synthesis, characterization, and applications. In *Polysaccharide Based Graft Copolymers* (pp. 271-290). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Brockway, C.E., Moser, K.B. 1963. Grafting of poly(methyl methacrylate) to granular corn starch. *J Polym Sci A.* 1:1025.
- Buwalda, S. J., Boere, K. W., Dijkstra, P. J., Feijen, J., Vermonden, T., & Hennink, W. E. (2014). Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials. *Journal of controlled release*, 190, 254-273.

- Chan, A. W., Whitney, R. A., & Neufeld, R. J. (2009). Semisynthesis of a controlled stimuli-responsive alginate hydrogel. *Biomacromolecules*, 10(3), 609-616.
- Chen, L.G., Liu, Z.L., Zhuo, R. X. 2005. Synthesis and properties of degradable hydrogels of konjac glucomannan grafted acrylic acid for colon-specific drug delivery. *Polymer* 46:6274-6281.
- Chiu, Chung-wai, Daniel Solarek. 2009. Modification of starches. *Starch*. Academic Press,. 629-655.
- Dragan, E. S., Apopei, D. F. 2011. Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network composite hydrogels based on native and modified potatoes starch as potential sorbent for cationic dyes. *Chemical Engineering Journal*. 178:252-263.
- Eiselt, P., Lee, K.Y., Mooney D.J. 1999. Rigidity of two-component hydrogels prepared from alginate and poly(ethylene glycol)-diamines. *Macromolecules* 32:5561-5566.
- El-Mohdy, H. A., Hegazy, E. S. A., Abd El-Rehim, H. A. 2006. Characterization of starch/acrylic acid super-absorbent hydrogels prepared by ionizing radiation. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 43(7), 1051-1063.
- Fanta, G. F., Babcock, G. E., Burr, R. C. 1969. Copolymers of starch and polyacrylonitrile: The soluble fraction. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 7: 980-982.
- Funami, T., Hiroe M., Noda S., Asai I., Ikeda S., Nishimari K. 2007. Influence of molecular structure imaged with atomic force microscopy on the rheological behavior of carrageenan aqueous systems in the presence or absence of cations *Food Hydrocolloids*. 21:617-629.
- Galema, S. A. 1997. Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews*. 26(3):233-238.
- Giannouli, P., Morris, E. R. 2003. Cryogelation of xanthan. *Food Hydrocolloids*. 17:495-501.
- Gugliemelli, L. A., Weaver, M. O., Russell, C. R., Rist, C. E. 1969. Base-hydrolyzed starch-polyacrylonitrile (S-PAN) graft copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(9):2007-2017.
- Hebeish, A., El Alfy, E., Bayazeed, A. 1988 Synthesis of vinyl polymer-starch composites to serve as size base materials. *Starch-Staerke* 40:191-196.
- Ismail, H., Irani, M., Ahmad, Z. 2013. Starch-based hydrogels: present status and applications. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 62(7), 411-420.
- Jayakumar, R., Prabakaran M., Kumar P. T. S., Nair S.V., Tamura H. 2011. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications. *Biotech Adv* 29:322-3376.

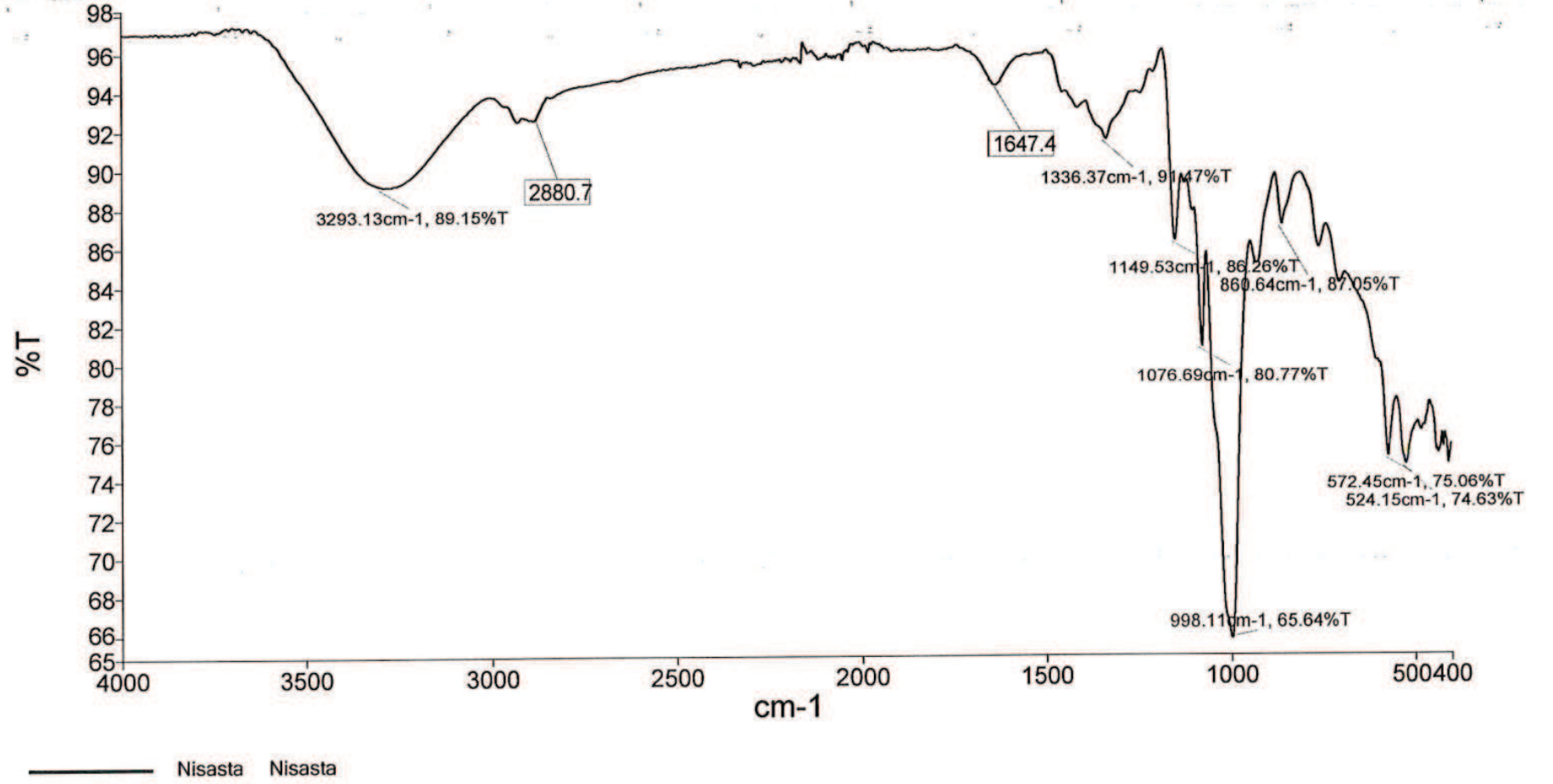
- Jyothi, A. N., Carvalho, A. J. 2013. Starch-g-copolymers: synthesis, properties and applications. In Polysaccharide based graft copolymers (pp. 59-109). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M. J., Doroudiani, S. 2011. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review. *Polymer Composites*, 32(2), 277-289.
- Kaith, B. S., Kumar, K. 2007. In vacuum preparation of psy-cl-poly (AAm) superabsorbent and its applications in oil-industry.e-*Polymers*, 7(1).
- Kaith, B. S., Kumar, K. 2008. In vacuum synthesis of psyllium and acrylic acid based hydrogels for selective water absorbtion from different oil–water emulsions.*Desalination*, 229(1-3):331-341.
- Kalia, S., Sabaa, M. W., Kango, S. 2013. Polymer grafting: A versatile means to modify the polysaccharides. In Polysaccharide based graft copolymers (pp. 1-14). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Khalil, M. I., Mostafa, K. M., Hebeish, A. 1990. Synthesis of Poly (Methacrylic Acid) Starch Graft Copolymers Using Mn-IV-Acid System. *Starch-Stärke*, 42(3):107-111.
- Kiatkamjornwong, S., Thakeow, P., Sonsuk, M. 2001. Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets. *Polym Degrad Stab* 73:363-375.
- Kiran, K., Kaith, B. S. 2010. Psyllium and acrylic acid based polymeric net-works synthesized under the influence of γ -radiations for sustained release of fungicide. *Fibres Polym* 11:147-152.
- Krejci, L., Harrison, R., Wichterle, O. 1970. Hydroxyethyl methacrylate capillary strip: Animal trials with a new glaucoma drainage device. *Archives of Ophthalmology*. 84(1):76-82.
- Kopeček, J. 2009. Hydrogels: from soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 47:5929-5946.
- Kumar, K., Kaith, B. S., Jindal, R., Mittal, H. 2012. Gamma-radiation initiated synthesis of psyllium and acrylic acid based polymeric networks for selective absorbtion of water from different oilwater emulsions. *J. Appl. Polym. Sci* 124:4969-4977.
- Maiti, S., Ranjit, S., Sa, B. 2010 Polysaccharide-based graft copolymers in controlled drug delivery. *Int J Pharm Tech Res* 2(2):1350-1358.
- Meshram, M. W. Patil, V. V. Mhaske, S. T. Thorat, B. N. 2009. Graft copolymers of starch and its application in textiles, *Carbohyd. Polym.* 75:71-78.

- Mostafa, K. M., Samarkandy, A. R., El-Sanabary, A. A. 2010. Synthesis and characterization of (poly (N-vinyl formamide)-pregelled starch-graft copolymer. *Journal of Polymer research*, 17(6):789-800.
- Pongjanyakul T., Puttipipatkachorn S. 2007. Xanthan–alginate composite gel beads: molecular interaction and in vitro characterization. *Int J Pharm* 331:61-71.
- Qiu, Y., Park, K. 2001. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, 53(3):321-339.
- Ramesh, M., Mitchell, J. R., Jumel, K., Harding, S. E. 1999. Amylose content of rice starch. *Starch-Stärke*, 51(8-9):311-313.
- Ring, W., Mita, I., Jenkins, A. D., Bikales, N. M. 1985. Source-based nomenclature for copolymers (Recommendations 1985). *Pure Appl Chem* 57:1427-14406.
- Roorda, W. E. Bodde, H. E., De Boer, A. G. Junginger, H. E. 1986. Synthetic hydrogels as drug delivery systems, *Pharm. Weekbl. Sci. Ed.* 8:165-189.
- Roy, A., Bajpai, J., Bajpai, A. K. 2009. Dynamics of controlled release of chlorpyrifos from swelling and eroding biopolymeric microspheres of calcium alginate and starch. *CarbohydrPolym.* 76:222-231.
- Sajilata, M., Singhal, R. S., Kulkarni, P. R. 2006. *Compr. Rev. Food. Sci. F.*, 5, 1.
- Saboktakin, M.R., Maharramov, A., Ramazanov, M.A. 2009. pH-sensitive starch hydrogels via free radical graft copolymerization, synthesis and properties, *Carbohydr. Polym.* 77:634-638.
- Sankar, K., Rajendran V., 2013. Polymerization of ethyl methacrylate under the influence of ultrasound assisted a new multi-site phase-transfer catalyst system – a kinetic study, *Ultrason. Sonochem.* 20:329-337.
- Singh, B., Sharma, D.K., Kumar, R., Gupta, A. 2009. Controlled release of the fungicide thiram from starch–alginate–clay based formulation. *Appl Clay Sci* 45:76-8220.
- Singh, V. Tiwari, A. Sanghi, R. 2005. *J. Appl. Polym. Sci.* 98:1652.
- Slaughter, B. V., Khurshid, S.S., Fisher, O. Z., Khademhosseini A., Peppas N. A. 2009. Hydrogels in regenerative medicine. *Adv Mater* 21:3307-3329.
- Sorber, J., Steiner, G., Schulz, V., Guenther, M.; Gerlach, G., Salzer, R., Arndt, K. 2008. *F. Anal. Chem.* 80, 2957.
- Stannett V. 1981. Grafting. *Radiat Phys Chem* 18:215-222.
- Taghizadeh M. T., Mafakhery S. 2001 Kinetics and mechanism of graft polymerization of acrylonitrile onto starch initiated with potassium persulfate. *J Sci I R Iran* 12(4):333-338.

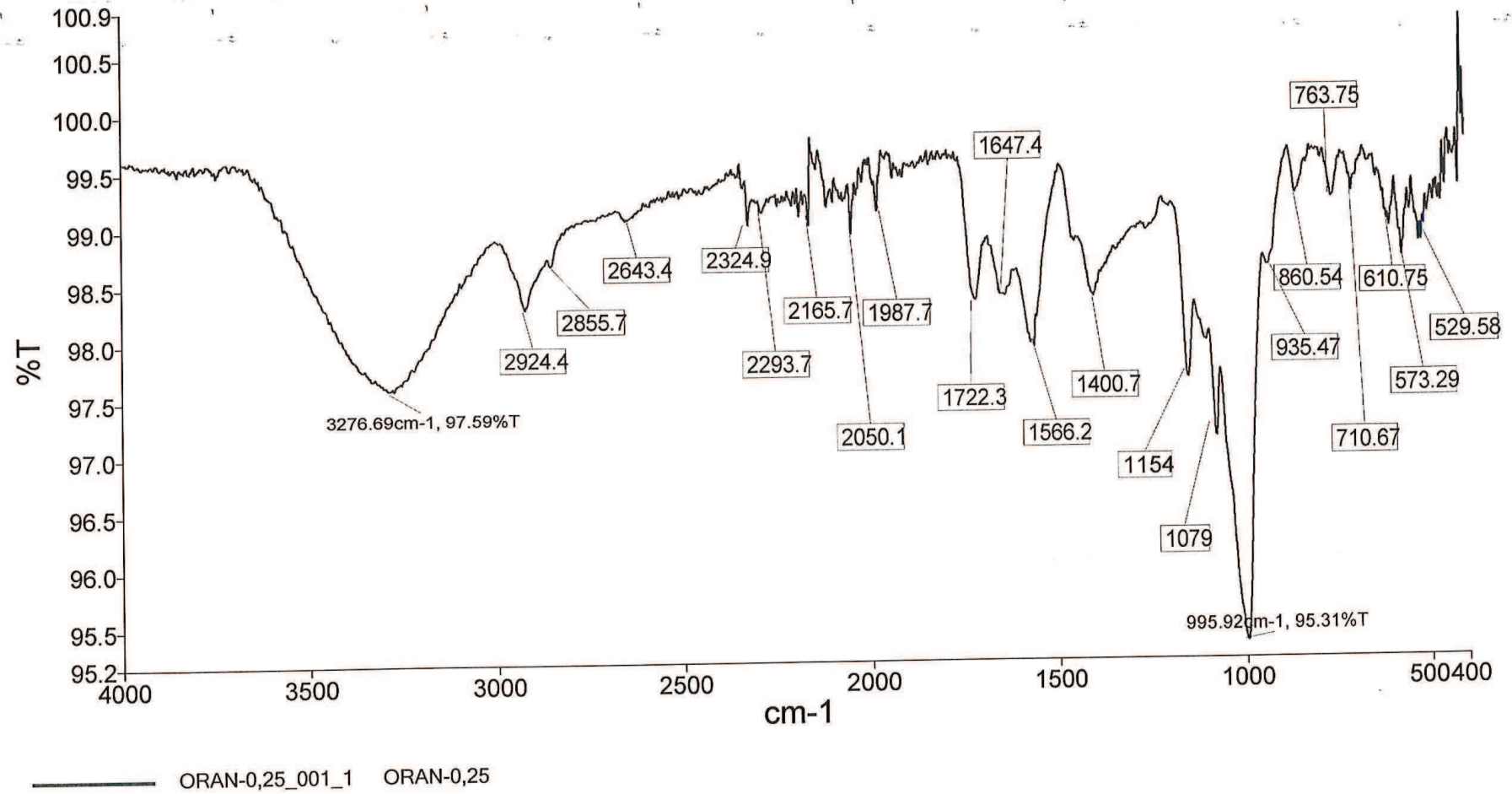
- Tomasik, P., Schilling, C. H. 2004. Adv. carbohydr. chem. biochem. Academic Press, 59:175-403.
- Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z., Akil, H. M. 2015. Classification, processing and application of hydrogels: A review. Materials Science and Engineering: C, 57:414-433.
- Wichterle O., Lim D. 1960 Hydrophilic gels for biological use. Nature 185:117-118.
- Willett, J. L. 2009. Starch in polymer compositions. Starch. Academic Press. 715-743.
- Zhang, Y. N., Cui, J. Y., Xu, S. A. 2015. Effects of chain structures of corn starches on starch-based superabsorbent polymers. Starch-Stärke, 67(11-12):949-957.
- Zohuriaan-Mehr, M. J., Kabiri, K. 2008. Superabsorbent polymer materials: a review. Iranian polymer journal, 17(6):451.

EKLER

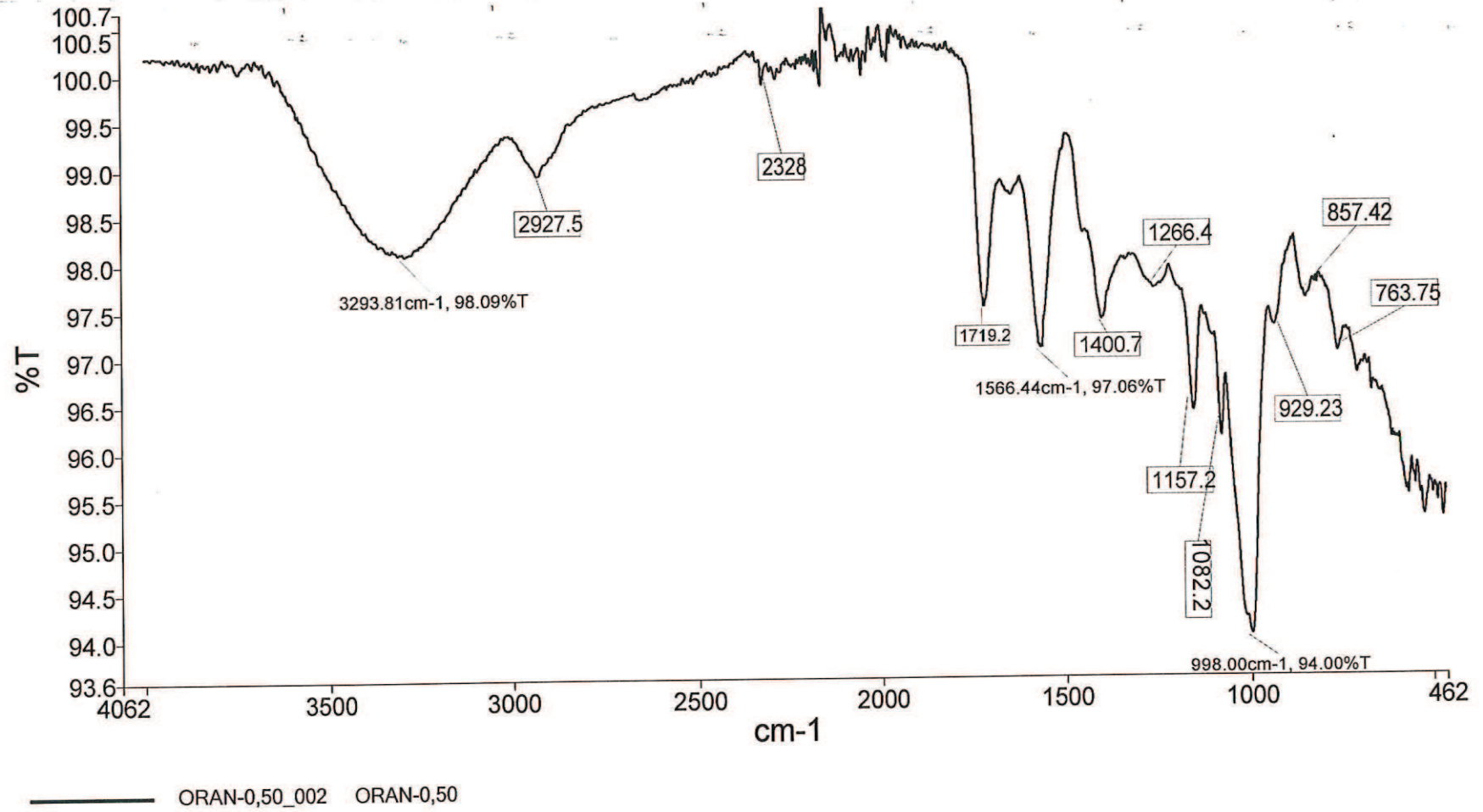
EK 1: Mısır nişastasının FTIR spektrumu



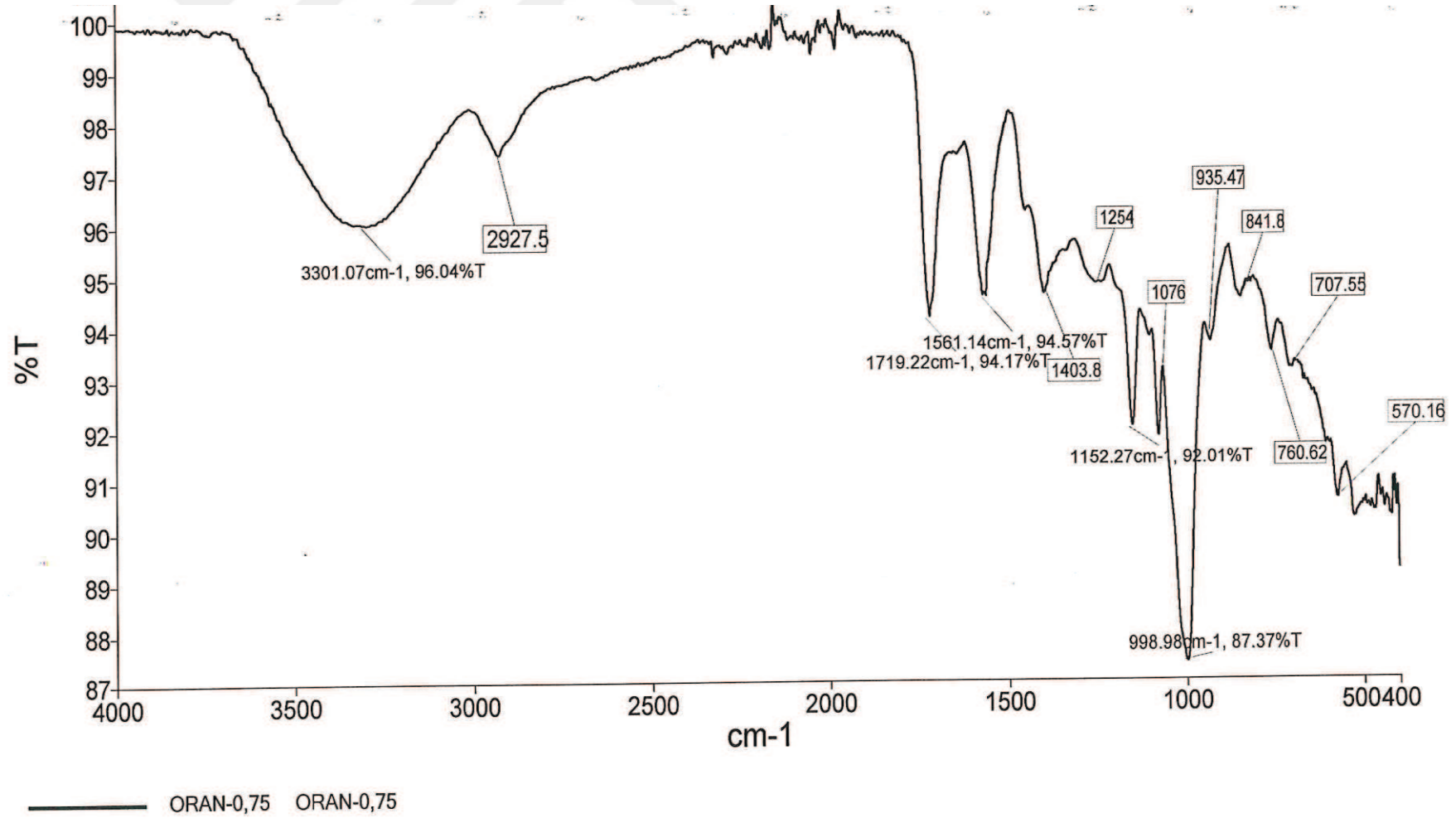
EK 2: 0,25 A/N oranı Nişasta-g-PAA FTIR spektrumu



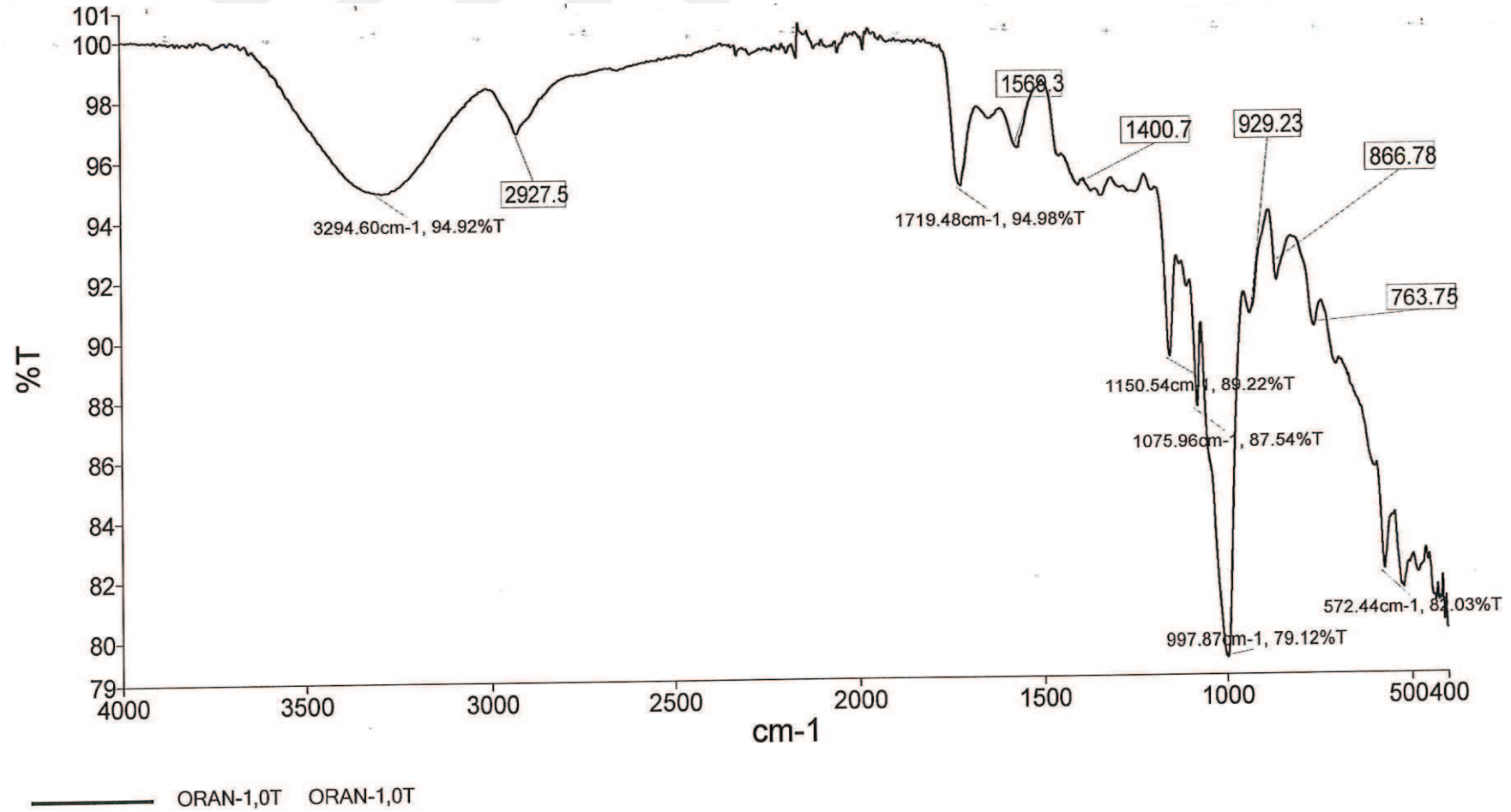
EK 3: 0,50 A/N oranı Nişasta-g-PAA FTIR spektrumu



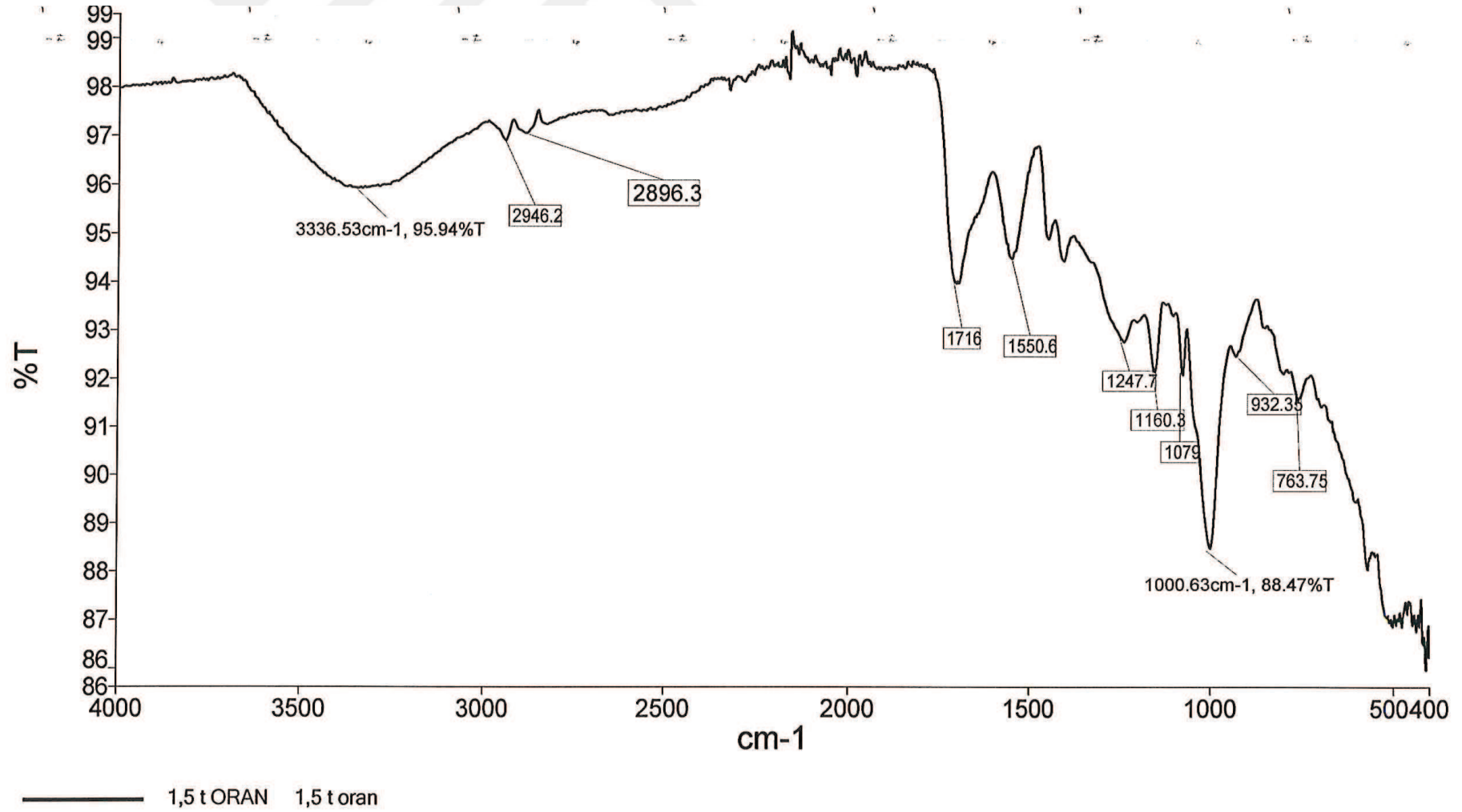
EK 4: 0,75 A/N oranı Nişasta-g-PAA FTIR spektrumu



EK 5: 1,00 A/N oranı Nişasta-g-PAA FTIR spektrumu



EK 6: 1,50 A/N oranı Nişasta-g-PAA FTIR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Zekeriya KARABULUT, 21.05.1979'da Erzurum'da doğdu. 1996 yılında İzmit Derince Lisesi'nden mezun oldu. 1997 yılında başladığı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2001 yılında bitirdi. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Kimya Öğretmenliği tezsiz yüksek lisans bölümünü bitirdi. 2007 yılında Ankara Gıda Kontrol Laboratuvarında çalışmaya başladı. 2015 yılından itibaren de Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğüne bağlı Sakarya Mısır Araştırma Enstitüsünde çalışmaktadır. Kendisi evli ve bir çocuk babasıdır.