

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NANOFİBRİL SELÜLOZ İLE AKRİLİK ASİT TEMELLİ SÜPER**  
**ABSORBAN POLİMER MALZEMELERE ALTERNATİF**  
**ÇEVRECİ HİDROJELLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**ÇAĞLA BEKTAŞ**

**KOCAELİ 2021**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NANOFİBRİL SELÜLOZ İLE AKRİLİK ASİT TEMELLİ SÜPER  
ABSORBAN POLİMER MALZEMELERE ALTERNATİF  
ÇEVRECİ HİDROJELLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**ÇAĞLA BEKTAŞ**

**Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY**  
**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Doç. Dr. Meltem SEZEN**  
**Jüri Üyesi, Sabancı Üniversitesi**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 24.06.2021**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Nanofibril Selüloz İle Akrilik Asit Temelli Süper Absorban Polimer Malzemelere Alternatif Çevreci Hidrojellerin Geliştirilmesi” isimli bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Hijyen sektörü uygulamalarında kullanılan süper absorban polimerler, büyük miktarlarda su veya sulu çözeltileri bünyesinde tutabilen akıllı polimerlerdir. Sıvı tutma performansı oldukça başarılı olan bu sentetik polimerler, aynı zamanda potansiyel çevre etkilerine ve reaksiyon sonrası kalıntı monomer miktarına bağlı olarak ürün güvenliği konusunda risklere sahiptir.

Günümüzde yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, biyobozunur, insan ve çevre sağlığı yönünden güvenilir ürünlere talep artmış ve bu yönde araştırma çalışmalarına ağırlık verilmiştir. Doğal bir polimer olan selüloz, doğada çok miktarda bulunması, biyobozunur ve ucuz olması, insan ve çevre sağlığı açısından risk oluşturmaması nedeniyle hidrojel çalışmalarında son yıllarda ilgi odağı haline gelmiştir. Bu Yüksek Lisans Tezi kapsamında selülozun mekanik olarak parçalanmasıyla elde edilen nanofibril selüloz kullanılarak, hijyen sektöründeki bebek bezi, hasta bezi gibi ürünlerin uygulamalarına yönelik çözüm sunabilecek güvenli ve çevreci hidrojel malzeme sentezi üzerine çalışılmıştır. Mikrodalga destekli hızlı sentez yöntemi, temiz ve kolay bir üretim prosesi sağlayarak, sentetik hidrojel sentezi ile kıyaslandığında karbon ayak izinin azaltılması konusunda ciddi avantaj sağlamaktadır. Çalışma sonuçları hem sanayi hem de akademik araştırmacılara yol gösterici olacaktır.

Çalışmalarım sırasında tüm bilgi birikimi ve tecrübeleriyle her zaman yol gösterici olan, desteğini ve zamanını benden esirgemeyen, akademik vizyonumu geliştiren kıymetli danışman hocam Dr. Öğretim Üyesi Ramiz Gültekin AKAY’a üzerimdeki tüm emekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı birlikte takip ettiğimiz, değerli fikirleri ile beni aydınlatan, akademik ve sanayi çalışmalarını bir araya getirecek fikir geliştirme konusunda bakış açımı geliştiren, desteğini her zaman yanımda hissettiğim kıymetli hocam Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ’a üzerimdeki tüm emekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında danıştığım, fikir ve yönlendirmeleri ile çalışmalarına katkıda bulunan, zamanını benden esirgemeyen kıymetli hocam Doç. Dr. Mehmet KODAL’a teşekkürlerimi sunarım.

Özel sektörde yoğun ve yorucu çalışma döneminde Yüksek Lisans eğitimime başlamam için bana bu fırsatı sağlayan, bana olan inançları ve güvenlerini her zaman hissettiğim, bilgi birikimleri, başarıları, vizyon ve yeteneklerine hayran olduğum

kıymetli yöneticilerim Evyap Ar-Ge ve Kalite Direktörü Özlem ESEN'e ve Evyap Tedarik Zinciri Başkanı Levent TAVUKÇUOĞLU'na en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince yoğun iş temposunda anlayışı ve güleryüzü ile her zaman yanımda olup, çalışmalarını bana rol model olan kıymetli yöneticim Dr. Aslı Özge AVCI TUNA'ya en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İnovasyon ve akademik çalışmalara olan ilgimi görüp beni cesaretlendiren, vizyonumu geliştirmeme katkı sağlayan, yetenekleri ve başarılarına hayranlık duyduğum, çalışma hayatımın ilk yıllarında beraber çalıştığım kıymetli eski yöneticim Dr. Aslı ERTAN'a en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince laboratuvar çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirdiğim Evyap Sabun, Yağ, Gliserin San. ve Tic. A.Ş.'ye çalışmalarına sağlamış olduğu laboratuvar altyapısı için ve kullanmış olduğum nanofibril selüloz hammaddesinin üreticisi olan Akkim Kimya San. ve Tic. A.Ş.'ye numune temini için teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini eksik etmeyen Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer ve Kimyasal Reaksiyon Laboratuvarlarındaki arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

Geçirdiğim bu yoğun süreçte en büyük destekçim olan sevgili eşim Mehmet BEKTAŞ'a, bugünlere gelmemi sağlayan, desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman eksik etmeyen annem Tülay MENTEŞE, babam Gürsel MENTEŞE ve kardeşim Gözde MENTEŞ'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran-2021

Çağla BEKTAŞ

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
GİRİŞ .....	1
1. TEORİK BİLGİ .....	4
1.1. Hidrojeller.....	4
1.1.1. Hidrojellerin tanımı ve kullanım alanları .....	4
1.1.2. Hidrojel hazırlamada kullanılan teknikler .....	5
1.1.2.1. Yığın (Bulk) polimerizasyon.....	5
1.1.2.2. Çözelti polimerizasyonu / çapraz bağlanma.....	6
1.1.2.3. Süspansiyon polimerizasyonu veya ters süspansiyon .....	6
1.1.2.4. Aşı polimerizasyonu .....	6
1.1.2.5. Işınlama ile polimerizasyon.....	7
1.1.3. Hidrojellerin teknik özellikleri ve termodinamiği.....	7
1.2. Selüloz Esaslı Hidrojeller .....	8
1.2.1. Selüloz yapısı ve biyolojik olarak parçalanabilirlik.....	8
1.2.2. Selüloz esaslı hidrojellerde çapraz bağlanma stratejileri .....	10
1.3. Nanofibril Selüloz (NFC) .....	13
1.3.1. NFC üretim prosesi .....	13
1.3.1.1. NFC üretiminde kullanılan kaynaklar .....	13
1.3.1.2. NFC üretim yöntemi.....	14
1.4. Çapraz Bağlayıcılar .....	17
1.4.1. Sitrik asit (CA).....	17
1.4.2. Tartarik asit (TA).....	17
1.4.3. Polihedral oligomerik silseskuioktan (POSS).....	18
1.5. Kondenzasyon Polimerizasyonu ve Mikrodalga Destekli Hızlı Sentez .....	20
1.6. Kullanılan Deneysel Teknik ve Karakterizasyon Yöntemleri .....	20
1.6.1. Polimer filmlerin üretim teknikleri .....	20
1.6.2. Üretilen filmlerin karakterizasyon yöntemleri.....	20
1.6.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) .....	21
1.6.2.2. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	23
1.6.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) .....	25
1.6.2.4. Basınca karşı şişme (AAP) testi.....	25
1.6.2.5. Şişme oranı testi.....	27
1.6.2.6. Işık mikroskobu.....	28
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	29

3. MALZEME VE YÖNTEM.....	36
3.1. Malzemeler .....	36
3.2. Yöntem.....	36
3.2.1. NFC, NFC/CA, NFC/TA, NFC-OMPOSS filmlerin hazırlanması.....	36
3.2.2. NFC/CA, NFC/TA, NFC-OMPOSS filmlerin karakterizasyonu.....	40
3.2.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) .....	40
3.2.2.2. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	40
3.2.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	40
3.2.2.4. Basınca karşı şişme testi (AAP).....	40
3.2.2.5. Şişme oranı testi.....	41
3.2.2.6. Işık mikroskobu.....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	42
4.1. Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesi .....	42
4.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizi.....	42
4.2. Termal Bozunma ve Isıl Değişimi.....	61
4.2.1. Termal gravimetrik analiz (TGA) .....	61
4.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....	67
4.3.. Basınca Karşı Şişme (AAP) ve % Şişme Oranı Analizleri .....	70
4.4. Morfolojik Özelliklerin Belirlenmesi.....	73
4.4.1. Işık mikroskobu .....	73
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	79
KAYNAKLAR .....	82
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	90
ÖZGEÇMİŞ .....	91

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Selüloz türevlerinin yapısı .....	10
Şekil 1.2.	Nanofibrillenmiş selüloz (NFC) eldesi için akış şeması.....	14
Şekil 1.3.	NFC üretimi için yaygın olarak kullanılan homojenizatör sistemleri - Gaulin ve GEA sistemleri .....	15
Şekil 1.4.	NFC'yi üretmek için en çok kullanılan cihazlardan biri olan Microfluidics® mikro akışkanlaştırıcı sistemi.....	16
Şekil 1.5.	Bir NFC süspansiyonu elde etmek için lif bulamacının fibrilasyonu için Masuko® tarafından geliştirilen öğütücü sistem.....	17
Şekil 1.6.	POSS molekülünün yapısı .....	18
Şekil 1.7.	Farklı POSS molekülü yapıları .....	19
Şekil 1.8.	OM-POSS yapısı.....	19
Şekil 1.9.	Esneme ve eğilme titreşimleri.....	21
Şekil 1.10.	Simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri .....	22
Şekil 1.11.	Farklı türde eğilme titreşimleri .....	22
Şekil 1.12.	Düzlem dışı ve düzlem içi eğilme titreşimleri .....	22
Şekil 1.13.	Karbonil grubundaki dipol momentini.....	23
Şekil 1.14.	FTIR Spektroskopisinin çalışma şeması.....	24
Şekil 1.15.	TGA analiz cihazının şematik görünümü .....	24
Şekil 1.16.	Örnek bir TGA termogramı .....	25
Şekil 1.17.	DSC hücresinin kesit alanı.....	26
Şekil 1.18.	Bir polimer örneği için tipik bir DSC eğrisi .....	26
Şekil 1.19.	Basınca karşı şişme testi (AAP) düzeneği .....	27
Şekil 1.20.	Işık mikroskopunun şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.1.	Sitrik asidin selüloz ile olası çapraz bağlanma reaksiyonu.....	31
Şekil 2.2.	CA, CMCNa/CA, HEC/CA FTIR analizleri .....	32
Şekil 2.3.	CMCNa/CA (3:1) FTIR analizleri .....	32
Şekil 2.4.	Saf CA'nın DSC analizi.....	33
Şekil 2.5.	CMCNa, HEC ve CA ile çapraz bağlı CMCNa/HEC (1:3) polimerinin DSC analizi .....	33
Şekil 2.6.	Selüloz nanowhiskey ve nanokristalin selülozun DSC termogramı.....	35
Şekil 3.1.	Saf NFC (%1'lik sulu çözelti).....	37
Şekil 3.2.	NFC/OM-POSS10 ve NFC/OM-POSS20 hazırlamak için tartımı alınan çapraz bağlayıcılar b) Homojenizasyon öncesi NFC/OM-POSS10 ve NFC/OM-POSS20 polimer çözeltisi c) Silverson L5M ile homojenizasyon işlemi e) Homojenize edilmiş NFC/OM-POSS10 ve NFC/OM-POSS20 çözeltileri e) Homojenize edilmiş çözeltinin alttan görünümü .....	38
Şekil 3.3.	a) NFC/CA2 b) NFC/CA5 c) NFC/CA10 d) NFC/CA20.....	38
Şekil 3.4.	a) NFC/TA2 b) NFC/TA5 c) NFC/TA10 d) NFC/TA20.....	39
Şekil 3.5.	a) NFC/OM-POSS2 b) NFC/ OM-POSS5 c) NFC/ OM-POSS10 d) NFC/ OM-POSS20.....	39
Şekil 4.1.	NFC'nin FTIR spektrumu.....	45
Şekil 4.2.	CA'nın FTIR spektrumu .....	45

Şekil 4.3.	TA'nın FTIR spektrumu .....	46
Şekil 4.4.	OM-POSS'un FTIR spektrumu .....	47
Şekil 4.5.	Selüloz yapısında –OH gruplarının titreşimine neden olan yapılar .....	48
Şekil 4.6.	CA yapısında –OH gruplarının titreşimine neden olan yapılar .....	48
Şekil 4.7.	CA yapısında C=O bağı oluşturan yapılar .....	49
Şekil 4.8.	NFC/CA yapısında esterleşme reaksiyonuyla oluşan C=O bağları .....	49
Şekil 4.9.	Selülozun CA ile reaksiyonunda 1030-1170 cm <sup>-1</sup> dalga boyu aralığında gerilme titreşimi oluşturan yapıları.....	50
Şekil 4.10.	Asit hidrolizi etkisiyle NFC yapısında CA ile reaksiyona girmek üzere kırılan -C-O-C- bağları.....	51
Şekil 4.11.	NFC/TA örneklerinin reaksiyon mekanizması .....	52
Şekil 4.12.	TA yapısında bulunan karboksil grupları .....	52
Şekil 4.13.	Selülozun TA ile reaksiyonunda 1030-1160 cm <sup>-1</sup> dalga boyu aralığında gerilme titreşimi oluşturan yapıları.....	53
Şekil 4.14.	Çapraz bağlı NFC-CA polimerlerinin FTIR spektrumları karşılaştırması (a) Saf CA (b) Saf NFC (c) NFC/CA2 (d) NFC/CA5 (e) NFC/CA10 (f) NFC/CA20 .....	55
Şekil 4.15.	Çapraz bağlı NFC-CA polimerlerinin FTIR spektrumları.....	56
Şekil 4.16.	Çapraz bağlı NFC-TA polimerlerinin FTIR spektrumları karşılaştırması (a) Saf TA (b) Saf NFC (c) NFC/TA2 (d) NFC/TA5 (e) NFC/TA10 (f) NFC/TA20.....	57
Şekil 4.17.	Çapraz bağlı NFC-TA polimerlerinin FTIR spektrumları .....	58
Şekil 4.18.	Çapraz bağlı NFC/OM-POSS polimerlerinin FTIR spektrumları karşılaştırması (a) Saf OM-POSS (b) Saf NFC (c) NFC/OM-POSS2 (d) NFC/OM-POSS5 (e) NFC/OM-POSS10 (f) NFC/OM-POSS20.....	59
Şekil 4.19.	Çapraz bağlı NFC/OM-POSS polimerlerinin FTIR spektrumları .....	60
Şekil 4.20.	NFC, CA ve NFC/CA çapraz bağlı polimerlerin TGA eğrileri.....	61
Şekil 4.21.	NFC, CA ve NFC/CA çapraz bağlı polimerlerin TGA derivatif eğrileri.....	62
Şekil 4.22.	NFC, TA ve NFC/TA çapraz bağlı polimerlerin TGA eğrileri .....	64
Şekil 4.23.	NFC, TA ve NFC/TA çapraz bağlı polimerlerin TGA derivatif eğrileri.....	64
Şekil 4.24.	NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS çapraz bağlı polimerlerin TGA eğrileri.....	66
Şekil 4.25.	NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS çapraz bağlı polimerlerin TGA derivatif eğrileri .....	67
Şekil 4.26.	NFC, CA ve NFC/CA örneklerinin DSC analiz sonuçları .....	68
Şekil 4.27.	NFC, TA ve NFC/TA örneklerinin DSC analiz sonuçları.....	69
Şekil 4.28.	NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS örneklerinin DSC analiz sonuçları.....	70
Şekil 4.29.	AAP aparatında analiz için kesilen filmlerin görüntüsü.....	71
Şekil 4.30.	AAP testi.....	71
Şekil 4.31.	Şişme oranı testi.....	72
Şekil 4.32.	Saf polimerin şişme oranı testi a) Saf suda şişme b)%0,9'luk tuzlu suda şişme .....	72
Şekil 4.33.	Saf suda şişirilmiş hidrojel görseli.....	74
Şekil 4.34.	Saf NFC'nin 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	74



Şekil 4.35.	NFC/CA2'nin 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	75
Şekil 4.36.	NFC/CA5'in 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	75
Şekil 4.37.	NFC/CA10'un 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	75
Şekil 4.38.	NFC/CA20'nin 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	76
Şekil 4.39.	NFC/TA2'nin 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	76
Şekil 4.40.	NFC/TA5'in 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	76
Şekil 4.41.	NFC/TA10'un 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	77
Şekil 4.42.	NFC/TA20'nin 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	77
Şekil 4.43.	NFC/OM-POSS5'in 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	77
Şekil 4.44.	NFC/OM-POSS10'un 10x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	78
Şekil 4.45.	NFC/OM-POSS20'nin 10x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri.....	78

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1.	Çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri.....	36
Tablo 4.1.	NFC ve CA için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri.....	43
Tablo 4.2.	TA, OMPOSS ve POSS türleri için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri .....	44
Tablo 4.3.	NFC, CA ve NFC/CA örneklerinin TGA analiz sonuçları .....	63
Tablo 4.4.	NFC, CA ve NFC/CA örneklerinin TGA derivatifinin sonuçları.....	63
Tablo 4.5.	NFC, TA ve NFC/TA örneklerinin TGA analiz sonuçları .....	65
Tablo 4.6.	NFC, TA ve NFC/TA örneklerinin TGA derivatifinin sonuçları .....	65
Tablo 4.7.	NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS örneklerinin TGA analiz sonuçları.....	66
Tablo 4.8.	NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS örneklerinin TGA derivatifinin sonuçları .....	66
Tablo 4.9.	NFC, CA ve NFC/CA örneklerinin DSC analiz sonuçları .....	68
Tablo 4.10.	NFC, TA ve NFC/TA örneklerinin DSC analiz sonuçları.....	69
Tablo 4.11.	NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS örneklerinin DSC analiz sonuçları.....	70
Tablo 4.12.	Basınca karşı şişme (AAP) ve standart % şişme oranı analiz sonuçları.....	73

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$T_c$	: Kristallenme sıcaklığı, (°C)
$T_m$	: Erime sıcaklığı, (°C)
$T_d$	: Dekompozisyon sıcaklığı, (°C)
$T_{H_2O}$	: Suyun buharlaşma sıcaklığı, (°C)
$\Delta H$	: Entalpi değişimi, (J/g)
$\Delta H_m$	: Suyun buharlaşma entalpisi, (J/g)
$\Delta H_d$	: Dekompozisyon entalpisi, (J/g)
$\Delta H_c$	: Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
$\Delta H_{Su\ kaybi}$	: Suyun buharlaşma entalpisi, (J/g)
$T_{d5}$	: Malzeme %5 bozunduğundaki sıcaklık, (°C)
$T_{d10}$	: Malzeme %20 bozunduğundaki sıcaklık, (°C)
$T_{d,max1}$	: Birinci kademede maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (°C)
$T_{d,max2}$	: İkinci kademede maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (°C)
$T_{derivatif,1}$	: TGA derivatifinin birinci kademede maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (°C)
$T_{derivatif,2}$	: TGA derivatifinin ikinci kademede maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (°C)
$T_{derivatif,3}$	: TGA derivatifinin üçüncü kademede maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (°C)

## Kısaltmalar

AAP	: Basınca Karşı Şişme
CA	: Sitrik asit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MW	: Mikrodalga
NFC	: Nanofibril selüloz
NFC-g-PGMA	: NFC-Glisidil metakrilat aşırı kopolimeri
NFC-g-PHEMA	: NFC-2-hidroksietil metakrilat aşırı kopolimeri
NFC-g-PEA	: NFC-Etil akrilat aşırı kopolimeri
NFC-g-PBuA	: NFC-Bütil akrilat aşırı kopolimeri
OM-POSS	: Octa-Maleimic POSS
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuiookzan
TA	: Tartarik asit
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz

# NANOFİBRİL SELÜLOZ İLE AKRİLİK ASİT TEMELLİ SÜPER ABSORBAN POLİMER MALZEMELERE ALTERNATİF ÇEVRECİ HİDROJELLERİN GELİŞTİRİLMESİ

## ÖZET

Bu çalışmada, mikrodalga (MW) destekli hızlı sentez yoluyla nanofibril selülozdan (NFC) türetilen yeni çevre dostu hidrojel üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Hidrojeller tarımda, ilaç dağıtım sistemlerinde, yara iyileştirme uygulamalarında ve tek kullanımlık hijyenik pedler, çocuk bezleri, yetişkin hasta bezleri ve alt değiştirme pedleri gibi hijyen ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. NFC, yüksek hidrofiliklik, jel benzeri yapı ve nano ölçekli boyut gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren doğal, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak uyumlu bir polimerdir. Sitrik asit (CA) ve tartarik asit (CA) gıda ve ilaç dağıtım endüstrilerinde mükemmel birer çapraz bağlama maddesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğada yaygın bulunurlar ve diğer çapraz bağlama reaktiflerine göre toksik olmayan, uygun maliyetli çözüm sunarlar. Yeni nesil nano malzeme olan okta maleamik asit POSS (OM-POSS), insan ve çevreye herhangi bir olumsuz etkisi olmayan biyoyumlu poli(hedral oligomerik silseskuioksan) (POSS) türüdür. Çalışmada çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. MW destekli sentez yöntemi hızlı enerji aktarımı, yüksek verimlilik ve daha düşük çevresel etki gibi avantajlara sahiptir. Örneklerde FTIR, baskı altında şişme (AAP) ve klasik şişme oranı test sonuçları kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonunun başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Çapraz bağlı örneklerden en iyi AAP performansını gösteren NFC/OM-POSS polimerleridir. Tüm çapraz bağlı örneklerde, beklendiği üzere çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça AAP değeri azalmaktadır. TGA analizleri, tüm çapraz bağlı örneklerin saf polimere kıyasla dekompozisyonunun daha çabuk gerçekleştiğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojel, Nanofibril Selüloz, OM-POSS, Sitrik Asit, Tartarik Asit.

## **DEVELOPMENT OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY HYDROGELS BY USING NANOFIBRILLATED CELLULOSE FOR SUBSTITUTION OF ACRYLIC ACID BASED SUPERABSORBENT POLYMER MATERIALS**

### **ABSTRACT**

The present study describes the preparation of new environmentally friendly hydrogels derived from nanofibrillated cellulose (NFC) via microwave (MW)-assisted rapid synthesis. Hydrogels has been widely used in agriculture, drug delivery systems, wound healing applications and hygiene products such as disposable sanitary peds, diapers, adult incontinence peds and underpads. NFC is a natural, renewable, biodegradable and biocompatible polymer which shows unique physical and chemical properties such as high hydrophilicity, gel-like structure and nano-scaled size. Citric acid (CA) and tartaric acid (TA) have been widely used in food and drug delivery industries as an excellent crosslinking agent. They are extensively widespread in nature and provide non-toxic and cost effective solution with respect to other crosslinking reagents. A new generation nano material, Octa maleamic acid POSS (OM-POSS), is a biocompatible poly(hedral oligomeric silsesquioxane) (POSS) type that does not have any adverse effects on humans and the environment. It was used as a crosslinker in the study. MW has fast heat, high efficiency and clean solution benefits. FTIR, AAP and classical swelling ratio test results showed successful chemical crosslinking reaction in the samples. NFC/OMPOSS polymers showed the best AAP performance within the samples. In all crosslinked samples, the AAP value decreases as the crosslinker concentration increases, as expected. TGA analyzes showed that all cross-linked samples decomposed more quickly compared to pure polymer.

**Keywords:** Hydrogels, Nanofibrillated Cellulose, OM-POSS, Citric Acid, Tartaric Acid.

## GİRİŞ

Hidrojeller, biyomedikal endüstrisinde farklı uygulamalar için yaygın olarak kullanılan makromoleküler ağlardır ve su solüsyonlarını tersine çevrilebilir bir şekilde ve belirli çevresel uyarılara yanıt olarak absorbe edebilir, tutabilir ve salabilir. Bu özellik nedeniyle, bu malzeme sınıfı, kişisel bakım ürünlerinden (örneğin peçeteler, kağıt havlular ve çocuk bezleri) kontrollü ilaç salınım sistemlerine, kataliz ve biyoalgılama gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Su depolama ve kontrollü salım için uygun bir çözüm sunabilecekleri için tarımdaki uygulamaları da yaygındır.

Bebek bezi, hijyenik ped gibi tek kullanımlık hijyen ürünlerinde kullanılan hidrojel türleri, süper absorban polimerler (SAP) olarak bilinmektedir ve ticari olarak 1980'lerden beri sektörde kullanılmaktadır. Yüksek performanslı SAP'ler radikal zincir polimerizasyon tekniği kullanılarak, genellikle akrilik asidin çapraz bağlı sodyum tuzu olarak sentezlenir. Kullanılan çapraz bağlayıcıların ve SAP'a ilave fonksiyon kazandıran katkı maddelerinin tipi, bitmiş ürünün tanecik büyüklüğü, polimerleşme reaksiyon parametreleri üretilen SAP'ın kullanım amacına göre değişkenlik gösterebilir. Bu da SAP'ın kritik performans parametreleri olan maksimum emme ve tutma kapasitesini, tanecikler arasındaki geçirgenliği, baskı altında absorblayabildiği maksimum sıvı miktarı, varsa kontrollü koku salınımı gibi ilave özellikleri için belirleyicidir.

Geleneksel SAP hidrojeller için önemli bir dezavantaj potansiyel çevresel etkileridir. Doğada bozunma süreleri yüzlerce yıl sürmektedir. SAP'ın monomeri akrilik asit, insan ve çevre sağlığı için zararlı ve toksiktir. SAP üretiminde polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanmasının ardından, ürün bünyesinde reaksiyona girmeden kalan kalıntı monomerler de aynı şekilde insan ve çevre sağlığı açısından önemli risk teşkil etmektedir. Kalıntı monomer miktarı için izin verilen seviye son yirmi yılda 1000 ppm'den 300 ppm'in altına düşürülmüştür (Zohuriaan-Mehr & Kabiri, 2008). Akrilik asit aynı zamanda ısı, ışık, metale maruz kalma gibi durumlarda

kendiliğinden polimerleşme reaksiyonu göstermektedir. SAP üretiminin yapıldığı tesislerde akrilik asit için özel stoklama koşulları gerekmektedir.

Günümüzde çevre dostu ürünler ve işlemler büyük önem taşıdığından, birçok endüstriyel araştırma dikkati yeni selüloz bazlı hidrojellerin sentezine odaklanmıştır. Selüloz, biyolojik olarak parçalanabilir özelliklere sahip yenilenebilir bazlı polimerik malzeme olarak kullanılabilen doğal bir polimerdir. Selüloz bazlı hidrojellerin üretimi, doğada büyük miktarda selüloz bulunması ve kendi kendine bozunabilirliği nedeniyle araştırmaların odak noktası haline gelmiştir. Ayrıca, bazı selüloz türevlerinin sergilediği "akıllı" (uyarıcıya duyarlı) davranış da selülozdan elde edilen hidrojellerin önemini artırmaktadır.

Selüloz esaslı hidrojellerin etkili şişmesinin, farklı yollar izlenerek elde edilebilen kimyasal olarak çapraz bağlı bir ağ gerektirdiği de iyi bilinmektedir. Hidrofilik polimerler, makromoleküler zincirler arasında kimyasal veya fiziksel çapraz bağların bulunması koşuluyla, suyu çözünmeden hapsedebilir. Çapraz bağlardan kaynaklanan polimer ağı, termodinamik şişme kuvveti, çapraz bağların uyguladığı elastik, geri çekme kuvveti ile tamamen dengelenene kadar sulu çözücü içinde şişer. Denge ile sonuçlanan bu "katı benzeri çözelti" polimer ve su, hidrojel olarak bilinir. Hidrojel ağı tarafından tutulan su miktarı, polimer ağının yapısına ve polimer ile temas halindeki su çözeltisinin sıcaklığı, pH'ı ve iyonik gücü gibi çevre koşullarına bağlıdır.

NFC, yüksek hidrofiliklik, jel benzeri yapı ve nano ölçekli boyut gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren doğal, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak uyumlu bir polimerdir. Sitrik asit (citric acid, CA), tartarik asit (tartaric acid, TA) gıda ve ilaç dağıtım endüstrilerinde mükemmel birer çapraz bağlama maddesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Zayıf asitlerdir, doğada yaygın olarak bulunurlar ve diğer çapraz bağlama reaktiflerine göre toksik olmayan ve uygun maliyetli bir çözüm sunarlar. NFC'nin ağ yapısı ile çapraz bağ kurabilecek, yeni nesil nano malzeme olan, insan ve çevreye herhangi bir olumsuz etkisi olmayan biyoyumlu poli(hedral oligomerik silseskuiookzan) (POSS) bir diğer çapraz malzeme maddesi olarak tercih edilmektedir. POSS türü olarak okta maleamik asit POSS (OM-POSS) kullanılmıştır. Mikrodalga destekli sentez yöntemi

hızlı enerji aktarımı, yüksek verimlilik ve daha düşük çevresel etki gibi avantajlara sahiptir. Bu çalışmada, NFC jeline farklı konsantrasyonlarda CA, TA ve OM-POSS ilave edilmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA) ve şişme testi ölçümleri yapılmıştır. Hijyen uygulamaları için, saf su ile yapılan test dışında idrar çözeltisini simüle etmek için %0,9'luk NaCl çözeltisi ile testler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, hijyen uygulamalarında, hidrojinin etkinliğini anlamak için basınca karşı emme testi (absorption against pressure, APP) şişme testi kapsamında yapılmıştır. Son olarak üretilen hidrojinin ışık mikroskobu altında yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasının en önemli amacı, halihazırda toksik ve olumsuz çevresel etkileri olan sodyum poliakrilat bazlı süper absorban polimer malzemeler ile ikame edebilecek doğal ve biyoyumlu polimer olan NFC'nin ana polimer olarak tek başına kullanıldığı ve çapraz bağlı yapının çevre dostu CA, TA ve OM-POSS ile elde edilecek olmasıdır. Kürleme işleminin mikrodalga destekli sentez yoluyla gerçekleştirilmesi daha az maliyetli, zaman tasarrufunu öne çıkaran ve çevreye duyarlı yaklaşımla gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Literatürde böyle bir çalışmanın olmaması yüksek lisans tez çalışmasının en özgün tarafını oluşturmaktadır.



## 1. TEORİK BİLGİ

### 1.1. Hidrojeller

#### 1.1.1. Hidrojellerin tanımı ve kullanım alanları

Hidrojeller, su ile geniş ölçüde şişebilen ve bir veya daha fazla monomerin basit reaksiyonuyla üretilen çapraz bağlı polimerik ağı yapılarıdır. Suda çözünmezler. Hidrojeller, çok çeşitli uygulamalardaki istisnai vaatleri nedeniyle son 50 yılda önemli derecede ilgi görmüşlerdir (Ahmed, 2015; Buchholz ve ark., 1998; Brannon-Peppas ve ark., 1991; Li Yuhui ve ark., 2013).

Hidrojellerin suyu emme yeteneği, polimerik omurgaya bağlı hidrofilik fonksiyonel gruplardan kaynaklanırken, çözünmeye karşı dirençleri ağ zincirleri arasındaki çapraz bağlantılardan ortaya çıkar. Hem doğal olarak oluşan hem de sentetik olan birçok malzeme hidrojel tanımına uymaktadır.

Hidrojel ürünleri, aşağıda detaylandırıldığı üzere farklı temellerde sınıflandırılabilir:

- a. Kaynağa göre doğal ve sentetik olmak üzere 2 şekilde sınıflandırılmaktadır.
- b. Polimerik bileşime göre homopolimerik, kopolimerik, iç içe geçmiş polimerik hidrojeller (IPN) olmak üzere 3 şekilde sınıflandırılmaktadır.
- c. Konfigürasyona dayalı sınıflandırma amorf, yarı kristal ve kristal olmak üzere 3 şekilde yapılmaktadır.
- d. Çapraz bağ türüne göre kimyasal ve fiziksel olarak sınıflandırılmaktadır.
- e. Fiziksel görünümüne göre sınıflandırma matris hidrojel ve film hidrojel şeklinde sınıflandırılmaktadır.
- f. Ağ yapısının elektrik yüküne göre noniyonik (nötr), iyonik (anyonik ve katyonik dahil), amfoterik (hem asidik hem de bazik grupları içeren amfoterik elektrolit) ve zwitter iyonik (her yapısal tekrar eden birimde hem anyonik hem de katyonik gruplar içerir) olmak üzere 4 şekilde sınıflandırılmaktadır.
- g. Çevre koşullarına duyarlı hidrojeller: Fiziksel ve kimyasal çevre koşulları olarak 2'ye ayrılır. Fiziksel uyaranlar olarak sıcaklık, elektrik veya manyetik alan, ışık,

basınç ve ses örnek verilebilir. Kimyasal uyarılara ise pH, çözücü bileşimi, iyonik kuvvet ve moleküler türler örnek verilebilir (Ahmed, 2015).

### **1.1.2. Hidrojel hazırlamada kullanılan teknikler**

Genel olarak hidrojeller, sentetik polimerlerden veya doğal polimerlerden hazırlanabilir. Sentetik polimerler doğası gereği hidrofobiktir ve doğal polimerlere kıyasla kimyasal olarak daha güçlüdür. Mekanik mukavemetleri, yavaş bozulma hızına neden olur, ancak diğer yandan mekanik mukavemet, dayanıklılığı da sağlar. Bu iki zıt özellik, optimum tasarım yoluyla dengelenmelidir (Ahmed, 2015; Tabata, 2009). Ayrıca, bu polimerlerin uygun fonksiyonel gruplara sahip olması veya radikal olarak polimerize edilebilir gruplarla fonksiyonel hale getirilmesi şartıyla, doğal polimerlere dayalı hidrojellerin hazırlanmasına da uygulanabilir.

En kısa anlamıyla, bir hidrojel, elastik bir yapı üretmek için bir şekilde çapraz bağlanmış bir hidrofilik polimerik ağdır. Bu nedenle, çapraz bağlı bir polimer oluşturmak için kullanılabilen herhangi bir teknik, bir hidrojel üretmek için kullanılabilir (Ahmed, 2015; Shantha & Harding, 2002).

Hidrojeller, aşı polimerizasyonu, çapraz bağlanma polimerizasyonu, suda çözünür polimer ağları oluşumu ve radyasyon çapraz bağlama, vb. yollarla elde edilebilirler. Birçok hidrojel türü vardır; çoğunlukla, akrilat ve akrilik asidin hafif çapraz bağlanmış kopolimerleridir ve ters süspansiyon, emülsiyon polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan aşılı nişasta-akrilik asit polimerleridir. Polimerizasyon teknikleri aşağıda açıklanmıştır.

#### **1.1.2.1. Yığın (Bulk) polimerizasyon**

Yığın polimerizasyon, yalnızca monomer ve monomerde çözünür başlatıcıları içeren en basit tekniktir. Bir veya daha fazla tipte monomer ile oluşturulabilir. Genellikle, herhangi bir hidrojel formülasyonuna az miktarda çapraz bağlama maddesi eklenir. Polimerizasyon reaksiyonu normalde radyasyon, ultraviyole veya kimyasal katalizörlerle başlatılır. Uygun bir başlatıcının seçimi, kullanılan monomerlerin ve çözücülerin tipine bağlıdır. Yüksek monomer konsantrasyonu nedeniyle yüksek polimerizasyon hızı ve polimerizasyon derecesi meydana gelir. Bununla birlikte, reaksiyonun viskozitesi, polimerizasyon sırasında ısı üreten dönüşüm ile belirgin

şekilde artar. Bu problemler, reaksiyonu düşük dönüşümlerde kontrol ederek önlenabilir (Ahmed, 2015; Kiatkamjornwong, 2007).

#### **1.1.2.2. Çözelti polimerizasyonu / çapraz bağlanma**

Çözelti kopolimerizasyonu / çapraz bağlama reaksiyonlarında, iyonik veya nötr monomerler, çok fonksiyonlu çapraz bağlama maddesiyle karıştırılır. Polimerizasyon termal olarak UV ışınlanmasıyla veya bir redoks başlatıcı sistemle başlatılır. Bir ısı emici görevi gören çözücünün varlığı, çözelti polimerizasyonunun yığın polimerizasyonuna göre en büyük avantajıdır. Hazırlanan hidrojellerin, monomerleri, oligomerleri, çapraz bağlama maddesini, başlatıcıyı, çözünür ve özütlenbilir polimeri ve diğer safsızlıkları gidermek için damıtılmış su ile yıkanması gerekir. Faz ayrılması meydana gelir ve heterojen hidrojel, polimerizasyon sırasındaki su miktarı, denge şişmesine karşılık gelen su içeriğinden fazla olduğunda oluşur (Ahmed, 2015).

#### **1.1.2.3. Süspansiyon polimerizasyonu veya ters süspansiyon**

Dispersiyon polimerizasyonu avantajlı bir yöntemdir, çünkü ürünler toz veya mikro kürecikler (boncuklar) olarak elde edilir ve bu nedenle öğütme gerekmez. Daha yaygın olan suda yağ (O / W) yerine yağda su (W / O) işlemi seçildiğinde, polimerizasyona "ters süspansiyon" denir.

Bu teknikte, monomerler ve başlatıcı, hidrokarbon fazında homojen bir karışım olarak dağıtılır. Monomer çözeltisinin viskozitesi, çalkalama hızı, rotor tasarımı ve dağıtıcı tipi esas olarak reçine parçacık boyutunu ve şeklini belirler. Hetero-faz polimerizasyonları üzerine bazı ayrıntılı tartışmalar zaten yayınlanmıştır. Dispersiyon termodinamik olarak kararsızdır ve hem sürekli ajitasyon hem de düşük hidrofilik-lipofilik-denge (HLB) süspanse edici maddesinin eklenmesini gerektirir (Ahmed, 2015).

#### **1.1.2.4. Aşı polimerizasyonu**

Genel olarak, yığın polimerizasyon ile hazırlanan hidrojellerin yapısı zayıftır. Bir hidrojelin mekanik özelliklerini iyileştirmek için, daha güçlü bir destek üzerine kaplanmış yüzey üzerine aşılabilir. Serbest radikallerin daha güçlü bir destek yüzeyinde üretilmesini ve ardından monomerlerin doğrudan bunun üzerine

polimerleştirilmesini içeren bu teknik, bunun sonucunda bir monomer zinciri kovalent olarak desteğe bağlanır. Hidrojelin aşılama teknikleriyle sentezi için çeşitli polimerik destekler kullanılmıştır (Ahmed, 2015).

#### **1.1.2.5. Işınlama ile polimerizasyon**

Gama ışınları (Karadağ ve diğ., 2001) ve elektron ışınları (Ajji ve diğ., 2008) gibi iyonlaştırıcı yüksek enerjili radyasyon, doymamış bileşiklerin hidrojellerini hazırlamak için bir başlatıcı olarak kullanılmıştır. Sulu polimer çözeltisinin ışınlanması, polimer zincirleri üzerinde radikallerin oluşmasına neden olur. Ayrıca, su moleküllerinin radyolizi, aynı zamanda polimer zincirlerine saldıran ve makro radikallerin oluşumuna neden olan hidroksil radikallerinin oluşumuyla sonuçlanır.

Makro radikallerin farklı zincirlerde rekombinasyonu, kovalent bağların oluşmasına neden olur, böylece sonunda çapraz bağlı bir yapı oluşur. Radyasyon yöntemiyle çapraz bağlanan polimer örnekleri, poli (vinil alkol), poli (etilen glikol) ve poli (akrilik asit) 'dir. Kimyasal başlatmaya göre radyasyon başlatmanın en büyük avantajı, nispeten saf ve başlatıcı içermeyen hidrojellerin üretimidir (Ahmed, 2015).

#### **1.1.3. Hidrojellerin teknik özellikleri ve termodinamiği**

Hidrojellerin teknik özellikleri ve termodinamiği, ideal bir hidrojel malzemenin işlevsel özellikleri göz önünde bulundurularak şu şekilde sıralanabilir (Ahmed, 2015; MJ. Zohuriaan-Mehr, 2008):

- Tuzlu suda en yüksek absorpsiyon kapasitesi (maksimum denge şişmesi).
- Uygulama ihtiyacına bağlı olarak istenen absorpsiyon hızı (tercih edilen partikül boyutu ve gözeneklilik).
- Yük altında en yüksek emicilik (AUL).
- En düşük çözünür içerik ve artık monomer.
- En düşük fiyat.
- Şişme ortamında ve depolama sırasında en yüksek dayanıklılık ve kararlılık.
- Bozulmayı takiben toksik türler oluşmadan en yüksek biyolojik bozunabilirlik.
- Suda şiştikten sonra pH nötrlüğü.
- Renksizlik, kokusuzluk ve toksik olmama.

- Foto kararlılık.
- Uygulama ihtiyacına bağlı olarak (örneğin, tarımsal veya hijyenik uygulamalarda) gerekli ise yeniden ıslatma kabiliyeti ile emilen çözeltiyi geri verebilmesi veya muhafaza edebilmesi.

Bir hidrojel numunesinin aynı anda yukarıda bahsedilen gerekli özelliklerin tümünü yerine getirmesi imkansızdır. Aslında, bu özelliklerden bazılarının maksimum seviyeye ulaşması için sentetik bileşenler geri kalanının verimsizliğine yol açacaktır. Bu nedenle, pratikte, üretim reaksiyonu değişkenleri, özellikler arasında uygun bir denge sağlanacak şekilde optimize edilmelidir. Örneğin, hidrojellerin hijyenik ürünleri en yüksek absorpsiyon oranına, en düşük yeniden ıslatmaya ve en düşük artık monomere sahip olmalıdır ve ilaç dağıtımında kullanılan hidrojeller gözenekli olmalı ve pH veya sıcaklığa yanıt vermelidir.

## **1.2. Selüloz Esaslı Hidrojeller**

### **1.2.1. Selüloz yapısı ve biyolojik olarak parçalanabilirlik**

Selüloz, doğada kendiliğinden oluşan en bol glikoz polimeridir ve bitkilerin ve pamuk ve keten gibi doğal liflerin ana bileşeni olarak bulunabilir. Bazı bakteriler de (örneğin, *acetobacter xylinum*) selülozu sentezleyebilir. Mikrobiyal veya bakteriyel selüloz (BC), farklı makromoleküler yapı ve fiziksel özelliklere sahip olmasına rağmen, bitki selülozu (PC) ile kimyasal olarak aynıdır. Hem BC'de hem de PC'de, glikoz birimleri 1,4- $\beta$ -glukozidik bağlarla bir arada tutulur, bu da selülozun yüksek kristallikliğini (genellikle PC için %40-60 ve BC için %60'ın üzerinde) ve suda ve diğer yaygın çözücülerde çözünmezliğini açıklar.

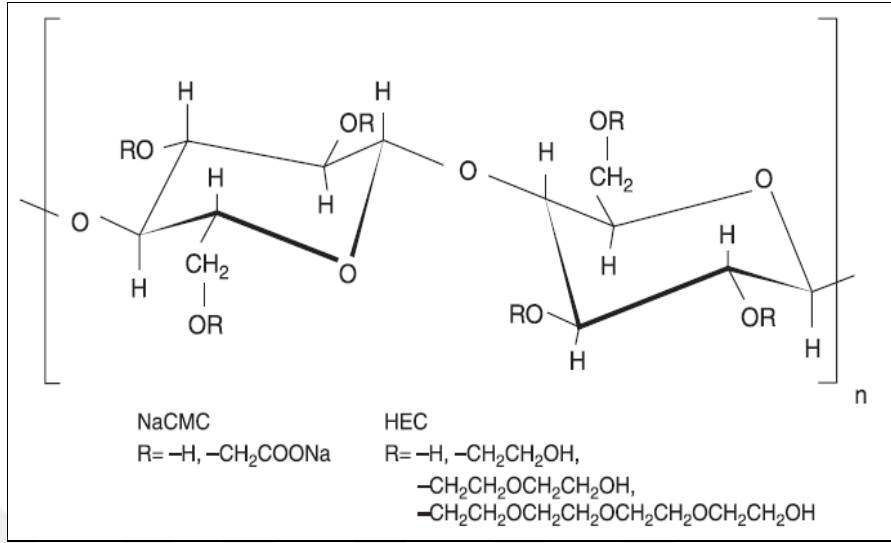
Bununla birlikte, BC biyosentezi, PC fiberlerinden yaklaşık iki kat daha küçük olan nano boyutlu fiberler verir. Dolayısıyla BC, PC'ye kıyasla yüksek su tutma kapasitesine ve üstün çekme mukavemetine sahip, ultra ince bir fiber ağ gösterir. Dahası, BC, genellikle lignin ve pektin gibi diğer biyojenik bileşiklerle ilişkilendirilen PC'den farklı olarak tamamen saftır. Bu nedenle, BC bakteriler tarafından sentezlenmiş olarak kullanılırken, PC daha fazla saflaştırma ve modifikasyon gerektirir. Genellikle hidroksil gruplarının esterleştirilmesini veya eterleştirilmesini içeren selülozun kimyasal modifikasyonu, daha kolay işlenebilen ve

endüstride geniş uygulama alanı bulan selüloz türevlerini üretmek için gerçekleştirilir. Selüloz ve türevleri, havada, suda ve toprakta bulunan selüloza özgü enzimleri (yani selülazları) sentezleyebilen çeşitli bakteri ve mantarlar tarafından bozdukları için çevre dostudur (Tomsic ve diğerleri, 2007).

Selülozun, selüloziklerin ve selülaz aracılı bozunmanın mükemmel biyoyumluluğu (Entcheva ve diğ., 2004; Martson ve diğ., 1999), biyomedikal uygulamalarda selüloz esaslı cihazların geniş kullanımına yol açmıştır. In vivo uygulamalarla ilgili olarak, selülozun biyolojik olarak dayanıklı bir malzeme olduğunu hatırlatmakta fayda var. Gerçekte, hücreler selülazları sentezleyemedikleri için, hayvan ve insan dokularında selülozun emilmesi gerçekleşmez. Böyle bir değerlendirme, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve biyolojik olarak yeniden emilebilirlik arasındaki temel ayrıma işaret eder: İlki, materyalin mikroorganizmalar tarafından parçalanma yeteneğine atıfta bulunurken, ikincisi, materyalin in vivo implante edildiğinde sindirilme veya metabolize olma yeteneğini gösterir. Martson ve arkadaşları tarafından yapılan öncü uzun vadeli bir çalışmada, bir selüloz sünger implantı, fare deri altı dokusunda yavaş bir bozunmaya uğruyor gibi görünüyor. Bununla birlikte, çalışmanın zaman uzunluğu (yani 60 hafta), zayıf gözlenen bozunma ve olası in vivo rezorpsiyon mekanizması hakkında herhangi bir bilgi eksikliği ile birlikte, selüloz-bazlı implantların biyo-dayanıklı olarak kabul edilmesi gerektiğini göstermektedir. Bununla birlikte, suda çözünür selüloziklerin biyoemilebilir kısımlarla kimyasal modifikasyonu ve / veya çapraz bağlanması, yeniden emilebilir selüloz bazlı cihazlar sağlayabilir (Sannino ve diğ., 2004; Sannino ve diğ., 2005; Ito ve diğ., 2007).

Suda çözünür selüloz türevlerinin çoğu, selülozun hidroksil gruplarının metil ve etil birimleri gibi organik türlerle reaksiyonunu içeren, selülozun esterifikasyonu yoluyla elde edilir. Bir glikoz birimindeki ortalama eterlenmiş hidroksil gruplarının sayısı olarak tanımlanan ikame derecesi, su çözeltilerinde belirli çözünürlük ve viskoziteye sahip selüloz türevlerini elde etmek için belirli bir dereceye kadar kontrol edilebilir. Geri dönüşümlü veya kararlı selüloz bazlı hidrojeller, metilselüloz (MC), hidroksipropil metilselüloz (HPMC), etil selüloz (EC), hidroksietil selüloz (HEC) ve sodyum karboksimetilselüloz (NaCMC), en yaygın kullanılan selüloz türevleri arasındadır. Bu tür türevlerin yapısı Şekil 1.1'de gösterilmektedir. Tüm bu polimerlerin, toksik olmamaları ve düşük maliyetleri nedeniyle gıda, ilaç ve

kozmetik endüstrilerinde kıvamlaştırıcı ve / veya emülsifiye edici maddeler olarak geniş uygulama alanı bulduğunun altını çizmek gerekir.



Şekil 1.1. Selüloz türevlerinin yapısı (Ambrosio ve diğ., 2011)

Yukarıda bahsedilen selüloz eterler arasında yalnızca NaCMC bir polielektrolittir ve dolayısıyla pH ve iyonik güç varyasyonlarına duyarlılık gösteren "akıllı" bir selüloz türüdür. Gerçekte, selüloz bazlı bir hidrojelde NaCMC'nin varlığı, hidrojin kendisine, şişirme kapasitesi üzerinde çift etkiye sahip, ağa sabitlenmiş elektrostatik yükler sağlar. Bir tarafta, aynı işaretin yükleri arasında oluşturulan elektrostatik itme, polimer zincirlerini nötr bir ağda bulunandan daha uzun bir duruma zorlar ve böylece şişmeyi artırır. Öte yandan, makroskopik elektriksel nötrlüğü sağlamak için jelde bulunan karşı iyonlar, Donnan tipi bir etki nedeniyle ağa daha fazla su girmesine neden olur (Flory, 1953). Donnan'ın ozmotik basınca katkısı, jel ve harici çözelti arasındaki farklı mobil karşı iyon konsantrasyonlarına bağlıdır, bu nedenle jeli pH veya iyonik güç değişimlerine duyarlı hale getirir. NaCMC'nin polielektrolit yapısı, onu akıllı davranışa sahip süper emici hidrojellerin geliştirilmesi için ideal hale getirir.

### 1.2.2. Selüloz esaslı hidrojellerde çapraz bağlanma stratejileri

Çapraz bağlanma fiziksel veya kimyasal bağlanma şeklinde gerçekleştirilebilir.

Fiziksel, ısıyla tersine çevrilebilir jeller genellikle metilselüloz ve / veya hidroksipropil metilselülozun su solüsyonlarından (ağırlıkça %1-10

konsantrasyonda) hazırlanır (Sarkar, 1979). Jelleşme mekanizması, metoksi grubuna sahip makromoleküller arasındaki hidrofobik ilişkileri içerir. Düşük sıcaklıklarda, çözelti içindeki polimer zincirleri hidratlanır ve basitçe birbiriyle dolaşır. Sıcaklık arttıkça, makromoleküller, polimer-polimer hidrofobik birleşmeleri meydana gelene kadar hidrasyon suyunu yavaş yavaş kaybederek hidrojel ağını oluşturur.

Benzer bir etki, polimer çözeltisine tuzlar eklenerek elde edilir, çünkü tuzlar, etraflarındaki su moleküllerinin varlığını hatırlatarak makromoleküllerin hidrasyon seviyesini düşürür. Hem ikame derecesi hem de tuz konsantrasyonu, 37°C'de jelleşen spesifik formülasyonlar elde etmek için uygun şekilde ayarlanabilir. Bu nedenle biyomedikal uygulamalar için potansiyel olarak faydalıdır (Tate ve diğ., 2001; Chen ve diğ., 2006; Stabenfeldt ve diğ., 2006). Terapatik maddelerle karıştırılmış olsun ya da olmasın sıvı formülasyonların in vivo enjekte edilmesi ve bunların çapraz bağlanma reaksiyonunun fizyolojik ortam tarafından tetiklenmesi düşünülmektedir. Bununla birlikte, fiziksel olarak çapraz bağlı hidrojeller tersine çevrilebilir (Te Nijenhuis, 2007) ve belirli koşullar altında akabilir (örneğin, mekanik yükleme) veya kontrol edilemeyen bir şekilde bozunabilirler. Bu tür dezavantajlar nedeniyle, MC ve HPMC'ye fiziksel hidrojellerin in vivo olarak kullanılması tavsiye edilmez (Vinatier ve diğ., 2005).

Akış özellikleri gösteren, reaksiyon mekanizması tersine çevrilebilir fiziksel hidrojellerin aksine, selüloz zincirleri arasında kovalent, geri çevrilemez çapraz bağların oluşumunu indükleyerek kararlı ve sert selüloz ağları hazırlanabilir. Kararlı selüloz bazlı ağlar oluşturmak için kimyasal maddeler veya fiziksel işlemler (yani yüksek enerjili radyasyon) kullanılabilir. Polimer ağının birim hacmi başına çapraz bağlanma yeri ve sayısı olarak tanımlanan çapraz bağlanma derecesi, hidrojelin yayılma, mekanik ve bozunma özelliklerini etkiler ve sentez sırasında belirli bir dereceye kadar kontrol edilebilir. Selüloz omurgasının spesifik kimyasal modifikasyonları, belirli özelliklere sahip stabil hidrojeller elde etmek için çapraz bağlamadan önce gerçekleştirilebilir. Örneğin, tiramin ile modifiye edilmiş sodyum karboksimetil selüloz (NaCMC), hücre dağıtımı için enzimatik olarak jelleşebilen formülasyonlar elde etmek için sentezlenmiştir (Wang ve Chen, 2005). Selüloz türevlerinin su çözeltilerinin foto çapraz bağlanması, selülozun uygun şekilde işlevselleştirilmesinin ardından başarılabilir.



Kullanılan selüloz türevlerine bağlı olarak, hidrojel oluşturmak için bir dizi çapraz bağlama ajanı ve katalizör kullanılabilir. Epiklorhidrin, aldehidler ve aldehit bazı reaktifler, üre türevleri, karbodiimidler ve çok fonksiyonlu karboksilik asitler selüloz için en yaygın kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Bununla birlikte, aldehitler gibi bazı reaktifler reaksiyona girmemiş durumlarında oldukça toksiktir. Reaksiyona girmemiş kimyasallar genellikle damıtılmış suda yoğun yıkama yoluyla çapraz bağlandıktan sonra ortadan kaldırılabilir, kural olarak toksik çapraz bağlayıcılardan kaçınılmalıdır, nihai hidrojinin biyolojik uyumluluğunu korumak ve çevresel olarak sürdürülebilir bir üretim süreci sağlamak için kaçınılmalıdır. Kimyasal maddelerle aktive edilen selüloz zincirleri arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonları su çözeltisi, organik çözücüler veya kuru halde bile gerçekleşebilir (örneğin polikarboksilik asitler, yüksek sıcaklıkta ve su yokluğunda tercih edilen yoğunlaşma (kondenzasyon) reaksiyonları yoluyla selüloz makromoleküllerini çapraz bağlayabilir. (Coma ve diğ., 2003; Xie ve diğ., 2006; Demitri ve diğ., 2008). Yakın zamanda sitrik asit ile çapraz bağlanmış yeni süper emici selüloz esaslı hidrojel bildirilmiştir, bu da iyi şişme özelliklerini biyobozunurluk ve üretim sürecinin mutlak güvenliği ile birleştirmektedir (Charlesby, 1955).

Çevre ve sağlık güvenliği endişeleri ışığında, polimerlerin gama radyasyonu veya elektron ışınlarına dayalı radyasyon çapraz bağlanması, ek kimyasal reaktifler içermediği, kolayca kontrol edilebildiği ve biyomedikal uygulamalarda ürünün eş zamanlı sterilizasyonunu sağladığından, son yıllarda giderek artan bir ilgi görmektedir. Yüksek enerjili radyasyon genellikle polimerin zincir kesilmesine yol açar ve bu aynı zamanda selüloz için de gösterilmiştir (Wach ve diğ., 2003). Bununla birlikte, hem sulu çözeltilerde hem de katı formda nispeten hafif radyasyon altında birkaç selülozik çapraz bağlanabilir (yani, çapraz bağlama bozunmaya üstün gelir) (Pekel ve diğ., 2004, Liu ve diğ., 2005). Çapraz bağlanma reaksiyonu, ışınlama dozunun yanı sıra solüsyondaki selüloz konsantrasyonundan etkilenir.

Bir hidrojinin biyobozunurluğunun gerekli olduğu veya önerildiği durumlarda selüloz türevleri son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir. Özellikle düşük maliyetli olmaları ve doğada bol miktarda bulunmaları, biyoyumlu yapıları ve bazı selüloziklerin dış uyaranların varyasyonlarına karşı duyarlılığı nedeniyle hidrojel çalışmalarında oldukça ilgi çekmektedir.

### **1.3. Nanofibril Selüloz (NFC)**

Nanofibril Selüloz (NFC), 100 nm'den az çapa ve birkaç mikrometre tipik uzunluğa sahip selüloz mikrofibril birimlerinin aglomeralarını elde etmek için fibrilatlanmış selüloz liflerine karşılık gelir. Kısaca selüloz elyafından mekanik parçalanma ile elde edilmektedir. Uzun ve esnek yapıya sahiptir. NFC üretimi için birden fazla metot kullanılmaktadır. Yumuşak ağaç hamurundan seyreltik selüloz lifi süspansiyonu hazırlanarak yüksek kesme kuvvetine maruz bırakılır, böylece mikrofibril yapıda NFC elde edilir. Homojenleştiriciden birkaç defa geçen süspansiyonun viskozitesinde artış olur. Doğal selülozik liflerle karşılaştırıldığında, nano boyutta artan yüzey alanına sahip olduğundan fonksiyonelliği daha fazladır. Aynı hacim için yüzey hidroksil gruplarından kaynaklanan daha yüksek sayıda hidrojen bağına sahip olması, spesifik yüzey alanındaki güçlü artışa bağlı olarak çok düşük konsantrasyonda (ağırlıkça %2) sulu bir jel oluşturma eğilimindedir. NFC yüksek hidrofilik özelliğe sahiptir. Aynı zamanda yapısında bulunan çok sayıda hidroksil gruplarının etkisiyle iki nanofibril arasında güçlü hidrojen etkileşimleri ve bir kez üretildikten sonra jel benzeri yapı oluşur (Missoum ve diğ., 2013).

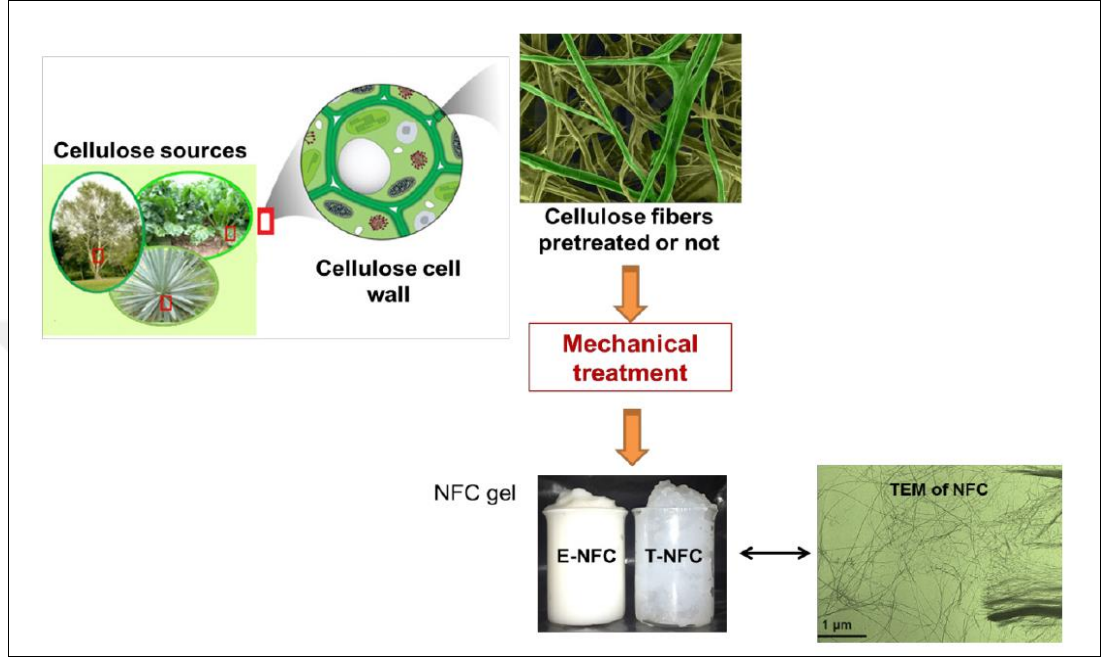
#### **1.3.1. NFC üretim prosesi**

##### **1.3.1.1. NFC üretiminde kullanılan kaynaklar**

Nanofibrillenmiş selüloz şu anda bir dizi farklı selülozik kaynaktan üretilmektedir. Ahşap önemli endüstriyel selülozik elyaf kaynağıdır ve bu nedenle NFC üretmek için kullanılan ana hammaddedir. Ağartılmış Kraft hamuru çoğunlukla NFC üretimi (Iwamoto ve diğ., 2005; Saito ve diğ., 2006; Saito ve diğ. 2007; Spence ve diğ., 2010; Taipale ve diğ., 2010) için başlangıç malzemesi olarak kullanılır, ardından ağartılmış sülfite hamuru (Ahola ve diğ., 2008; Pääkkö ve diğ., 2007; Stenstad ve diğ., 2008) gelir. Kullanılan kaynak ne olursa olsun, Şekil 1.2, kullanılan genel süreci ve NFC'leri üretmek için gereken prensibi göstermektedir (Missoum ve diğ., 2013).

Farklı selüloz kaynakları (odun veya yıllık bitki), ardından farklı mekanik işlemler kullanılarak hücre duvarından selüloz liflerinin ekstraksiyonu ve böylece bir NFC jel süspansiyonu elde edilir. Literatürde, NFC üretmek için çeşitli odun dışı kaynaklar zaten kullanılmıştır. Örneğin, şeker pancarı posası (Dinand ve diğ., 1996; Habibi ve

diğ., 2008), buğday samanı ve soya kabuğundan (Alemdar ve diğ., 2008), sisal (Siqueira ve diğ., 2008), küspe (Bhattacharya ve diğ., 2008), palmiye ağaçları (Bendahou ve diğ., 2010), rami, havuç (Siqueira ve diğ., 2010), luffa cylindrica 'dan (Siqueira ve diğ., 2010) vb. elde edilebilir.



Şekil 1.2. Nanofibrillenmiş selüloz (NFC) eldesi için akış şeması (Missoum ve diğ., 2013)

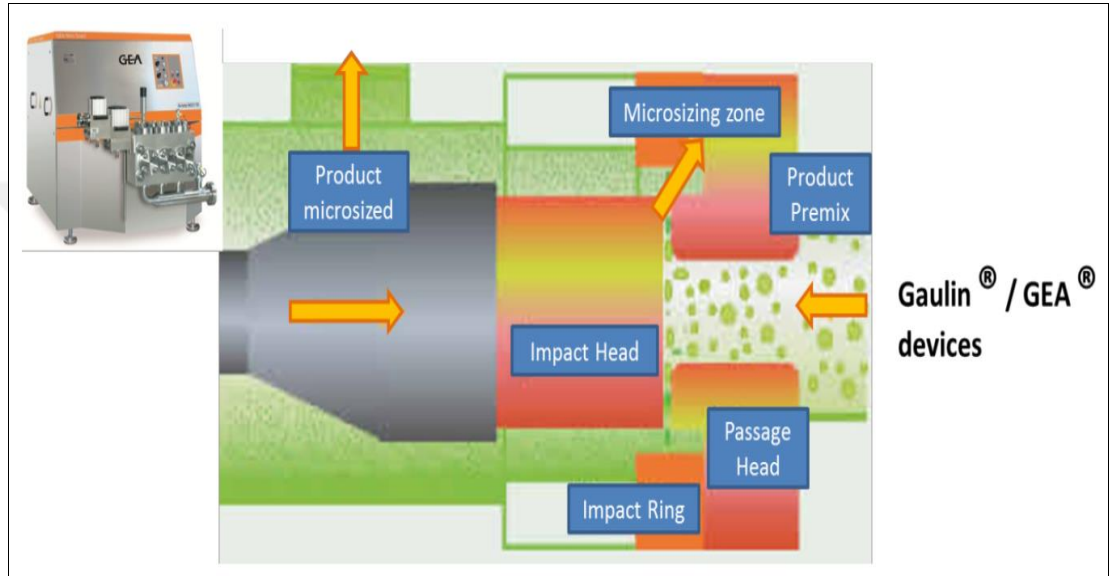
Bugüne kadar, Nanokristalin Selülozun (NCC) aksine, hammaddelerin, işleme enerjisi tüketiminde önemli bir rol oynamalarına rağmen, nihai NFC özellikleri üzerinde sadece küçük bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Çok yakın zamanda Rodionova ve ark., özel olarak ön işlemden geçirilmiş (2,2,6,6-Tetrametil-piperidin-1-oksil yaygın olarak TEMPO ön işlem olarak kısaltılır) NFC için iki farklı ağartılmış hamurunu (Norveç Ladin ve Okalıptüs hamurları) daha ayrıntılı olarak analiz etti. Yazarlar, oksitlenmiş Norveç ladininden yapılan kendi kendine ayakta duran filmlerin Okalıptüs hamuruna kıyasla daha iyi şeffaflık, görsel görünüm ve gerilme direnci gösterdiğini iddia etti.

### 1.3.1.2. NFC üretim yöntemi

NFC, esas olarak hamur süspansiyonundan mekanik bir işlem kullanılarak üretilir. Nanofibrillenmiş selülozun 80'li yıllarda ilk üretiminden bu yana, üretim verimini ve NFC kalitesini artırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Şimdiye kadar, Şekil

1.3 – 1.5'te gösterildiği gibi, NFC üretimi için üç ana cihaz ailesi kullanılmıştır. Bu üç makinenin tamamı yüksek basınçlı homojenleştirme sistemine dayanmaktadır.

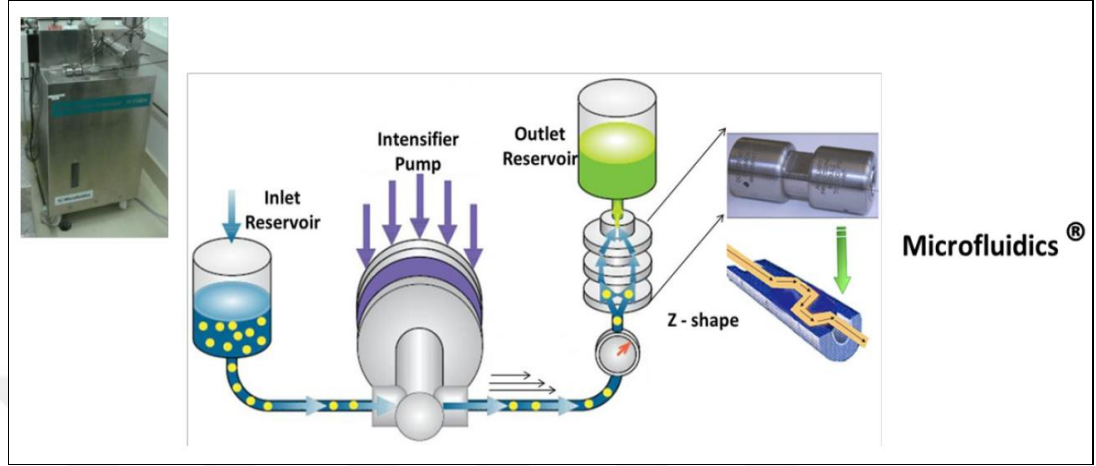
Bir selüloz elyaf süspansiyonundan, Gaulin® ve GEA® için bulamaç valflere pompalanır ve pistonlara enjekte edilir ya da Gaulin®, GEA® ve Microfluidizer® makineleri için sırasıyla 8000 psi (55 MPa), 17000-22000 psi (120-150 MPa), 10000-30000 psi (70-210 MPa) yüksek basınçlı çember fibrilasyonuna enjekte edilir.



Şekil 1.3. NFC üretimi için yaygın olarak kullanılan homojenizatör sistemleri - Gaulin ve GEA sistemleri (Missoum ve diğ., 2013)

Şekil 1.3'te gösterilen NFC üretimi için yaygın olarak kullanılan homojenizatör sistemi Gaulin ve GEA, güçlü mekanik kesme ve yüksek basınçla etkisiyle liflerin fibrilasyonunu başlatır. Homojenize olmayan ürün, yüksek basınç ve düşük hızda valf alanına girer. Pnömatik valf mili tarafından basınç uygulandığında basınç artar ve darbe kafası (impact head) ile geçiş kafası (passage head) arasındaki ayarlanabilir boşluk kapatılır. Homojenizasyon etkisi, vana girişine basınçla giren üründen kaynaklanır. Çok küçük boşluklardan geçerken, hız artar ve basınç atmosferik basınca düşer. Homojenleştirilmiş ürün, darbe halkasına çarpar ve bir sonraki işleme aşamasına geçmek için yeterli bir basınçta çıkar. Fibrile edilmiş lifler oda sıcaklığında soğutulur. Lavoine ve arkadaşları tarafından önerilen çok yeni bir inceleme, 2012'den önce bu tür üretim yöntemini kullanan tüm çalışmalarını özetlemektedir (Lavoine ve diğ., 2012). Bu dönemden önce, Mikro akışkanlaştırıcı esas olarak laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarda kullanıldı.

Gaulin® homojenleştirici makine sistemi SPX Inc. Firması tarafından APV markası altında satılmaktadır. GEA® ticari adıyla satılan homojenleştirici homojenleştirici Gea Group tarafından satılmaktadır.



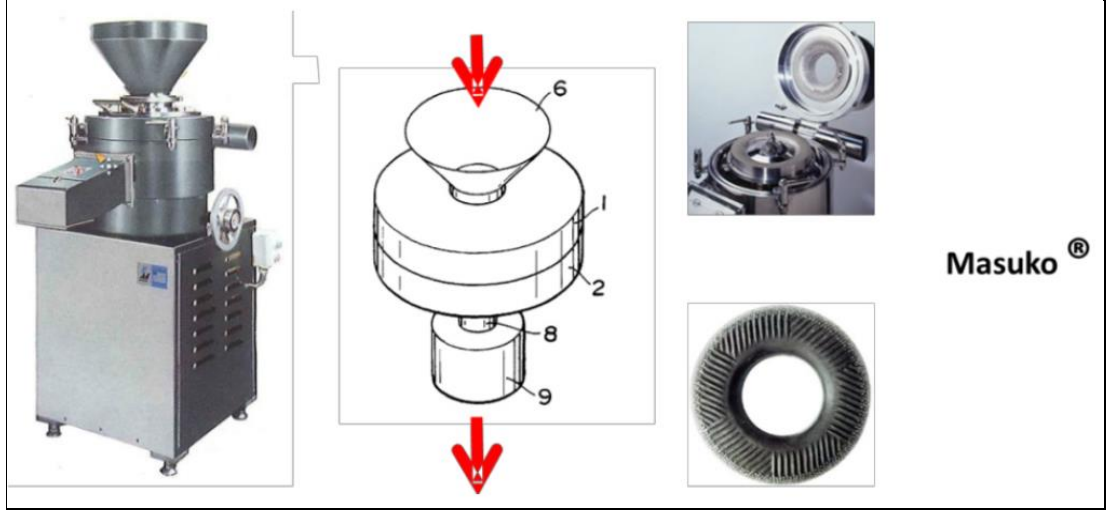
Şekil 1.4. NFC'yi üretmek için en çok kullanılan cihazlardan biri olan Microfluidics® mikro akışkanlaştırıcı sistemi (Missoum ve diğ., 2013)

Şekil 1.4'te gösterilen mikro-akışkanlaştırıcı, selülozik hamurların defibrilasyonuna da izin yüksek basınç üreten bir yoğunlaştırıcı pompa sayesinde, bulamaç hızlandırılır ve etkileşim odasına götürülür.

Basınçlı ürün etkileşim odasına girip geometrik olarak sabitlenmiş mikro kanallardan geçtiğinde çok yüksek hızlara ulaşılır. Fibrilasyon işlemi için farklı boyutlarda (400–200–100 µm) ince Z şekilli bölmeler kullanılmalıdır. Hazne boyutu ne kadar küçükse, fibrilasyon derecesi o kadar yüksek olur. İşlemin sonunda bir ısı eşanjörü, ürün akışını ortam sıcaklığına soğutur. Lavoine ve diğ., ilk iyi fibrilasyonlu NFC'lerin çalışıldığı Fransa ve İskandinavya'da büyük ölçüde gerçekleştirilen böyle bir cihazla yapılan bilimsel çalışmalara yer vermiştir.

Microfluidizer® ticari adıyla satılan mikro akışkanlaştırıcı sistem Microfluidics Inc., Newton, MA, ABD tarafından geliştirilmiştir.

Şekil 1.5'te gösterilen ve ilk olarak Masuko© (Tokyo, Japonya) tarafından önerilen ve geliştirilen öğütücü cihaz, karşı dönüşlü iki öğütme taşının oluşturduğu kesme kuvvetleri sayesinde hücre duvarı yapısının parçalanmasını içerir. Hamur, statik bir öğütme taşı ile yaklaşık 1500 rpm'de dönen bir öğütme taşı arasından geçirilir (Missoum ve diğ., 2013).



Şekil 1.5. Bir NFC süspansiyonu elde etmek için lif bulamacının fibrilasyonu için Masuko® tarafından geliştirilen öğütücü sistem (Missoum ve diğ., 2013)

## 1.4. Çapraz Bağlayıcılar

### 1.4.1. Sitrik asit (CA)

Sitrik asit zayıf bir karboksilli asit olup, kristal yapılu organik bir bileşiktir. Kapalı formülü  $C_6H_8O_7$  şeklindedir. Hemen hemen tüm bitkilerde ve birçok hayvanın vücut sıvısında bulunan doğal bir bileşik olup, doğada çok miktarda bulunmaktadır. Ticari olarak glikozun mantar fermantasyonu ile hazırlanır. Metal iyonları için iyi bir afiniteye sahip olan CA ve tuzları, çok çeşitli uygulamalarda kullanılır, örneğin alkolsüz içeceklerde, antioksidan olarak gıdalarda, kenetleme maddesi olarak metal iyonlarında, renk sabitleyici olarak boyalarda ve temizlik ve parlatma ajanı olarak temizlik ürünlerinde kullanılır. pH değeri 3,5 tir. Doğal bir bileşen olması nedeniyle kullanım dozu yeterli miktarı aşmadığı sürece çevre ve insana zararı bulunmamakla beraber, çok fazla kullanımının alerjik reaksiyonlara sebebiyet verebileceği belirtilmiştir (Ambrosio ve diğ., 2011). Bu tez çalışması kapsamında anhidroz sitrik asit çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

### 1.4.2. Tartarik asit (TA)

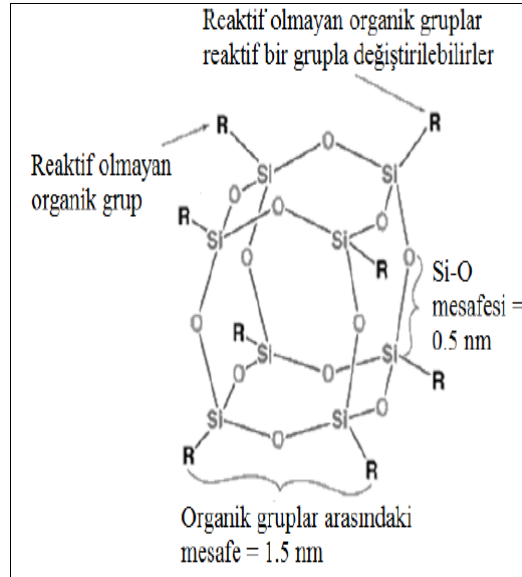
Tartarik asit zayıf karboksilli asit olup, kristal yapılu organik bir bileşiktir. Kapalı formülü  $C_4H_6O_6$  şeklindedir. Bitkilerde yaygın olarak bulunan, kristal yapılu organik bileşik olup, doğada çok miktarda bulunmaktadır. Tartarik asitler suda çözünebilen dikarboksilik asitlerdir. Sitrik asit gibi gıda sanayisinde kullanımı yaygındır. Üzümde

ve başka meyvelerde bulunan D (deksro) tartarik asit, rasemik karışımdan elde edilen L (levo) tartarik asit, yapay olarak elde edilen rasemik karışım DL tartarik asit ve mezo tartarik asit olmak üzere 4 stereoisomeri bulunmaktadır. Bu moleküller biraz farklı yapılara sahiptir ve rasemik tartarik asit, iki enantiyomer D-tartarik asit ve L-tartarik asit bileşiklerinin eşit bir karışımıdır (Peter vd., 2018). Bu tez çalışması kapsamında anhidroz DL tartarik asit çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

### 1.4.3. Polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS)

Polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) maddeler yapısında organik ve inorganik grupları bir arada barındıran kafes yapıli hibrit moleküllerdir. Kapalı formülleri  $(RSiO_{1,5})_n$  şeklindedir ve n değeri 4-8 arasında değişmektedir. POSS'un organik yapısı bünyesinde bulunan organik fonksiyonel gruplardan, inorganik yapısı ise molekül yapısında bulunan Si atomlarından kaynaklanır. Yapıda bulunan organik R moleküllerinin alkil, alkol, ester, amin, asit, olefin, anhidrit, imid, eposiler gibi çok farklı fonksiyonel gruplardan oluşması nedeniyle sınırsız sayıda POSS çeşidi bulunmaktadır (Kodal, 2014; Sirin ve diğ., 2016; Uzuner, 2020).

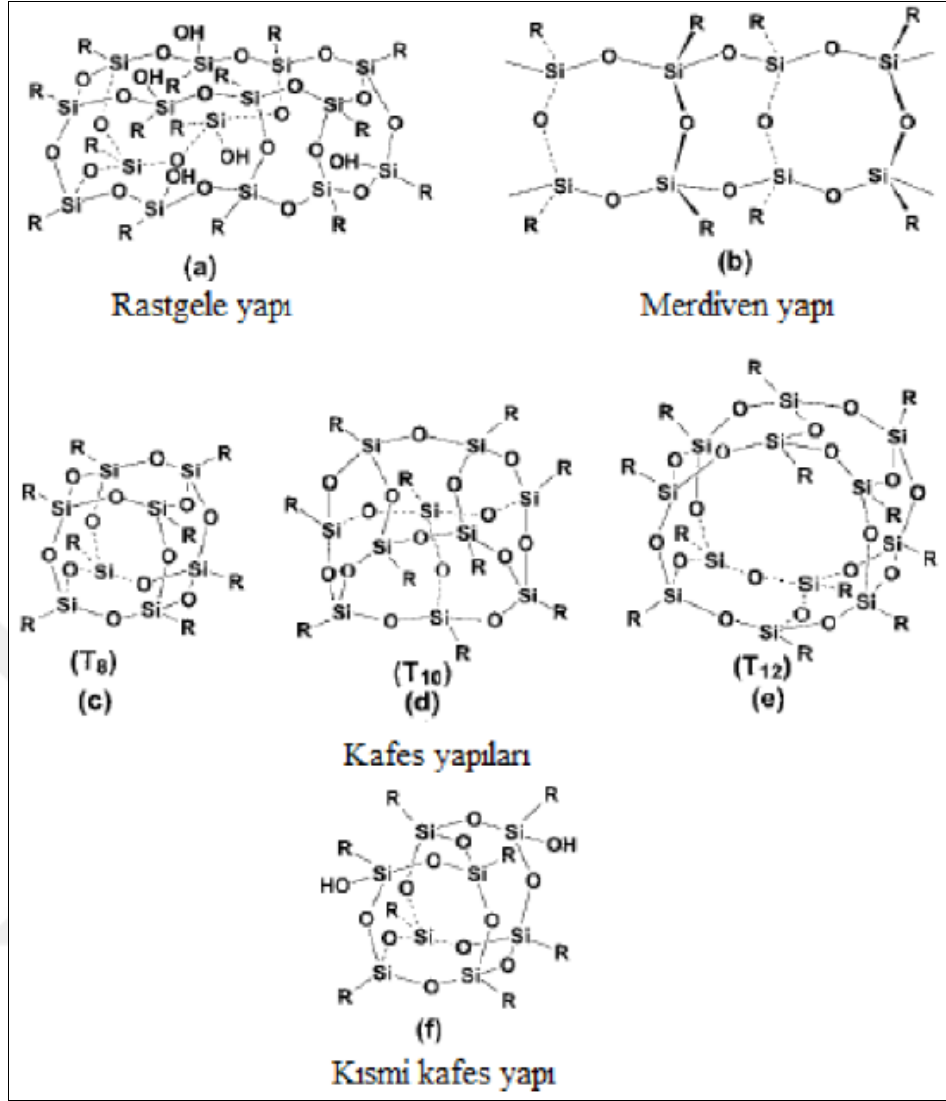
Tipik bir POSS molekülünün yapısı Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. POSS molekülünün yapısı (Kodal, 2014)

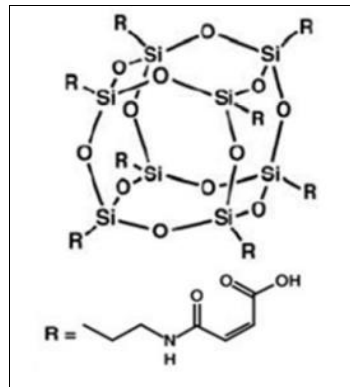
POSS'lar kafes, kısmi kafes, rastgele ve merdiven şeklinde farklı yapılarda bulunabilir. Bu yapılar Şekil 1.7'de gösterilmiştir.





Şekil 1.7. Farklı POSS molekülü yapıları (Uzuner, 2020)

Bu tez çalışmasında okta maleamik asit POSS (OM-POSS) çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış olup molekül yapısı Şekil 1.8’de gösterilmiştir (Sirin ve diğ., 2016).



Şekil 1.8. OM-POSS yapısı (Sirin ve diğ., 2016)



## **1.5. Kondenzasyon Polimerizasyonu ve Mikrodalga Destekli Hızlı Sentez**

Kondenzasyon polimerizasyonu, monomer fonksiyonel grupları ile polifonksiyonel çapraz bağlama maddelerinin kademeli olarak eklenmesini içerir (Fakirov, 2017). Kondenzasyon polimerizasyonu gerçekleştirmek için, her bir monomer molekülünün işlem sırasında reaksiyona girebilen en az iki fonksiyonel grup içermesi gerekir. Suda çözünür monomerler, tetrametiletildiamin (TEMED) gibi çapraz bağlama maddeleri kullanılarak hidrojelere dönüştürülebilir. Polimer zincirleri, bir hidrojel oluşturmak için su varlığında çapraz bağlanabilir. Su ağıdaki boşlukları kaplar ve hidrojele karakteristik yüzey özelliklerini verir. Poliüretanlar, polyesterler veya naylon polimerler en yaygın olarak hidrojel uygulamaları için sentezlenir (Tillet ve diğ., 2011).

Polimerin doğasına bağlı olarak, çapraz bağlanmaya neden olmak için farklı teknikler kullanılabilir. Her durumda, polimerin kimyasal yapısı çapraz bağlama işlemiyle değiştirilir. MW destekli hızlı sentez yöntemi son yıllarda hızlı enerji aktarımı, yüksek verimlilik, daha düşük çevresel etki gibi avantajlara sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir (Feng ve diğ., 2010; Pandey ve diğ., 2013; Sun ve diğ., 2015).

Bu yüksek lisans tezi kapsamında NFC'nin CA, TA ve OM-POSS ile kondenzasyon polimerizasyonu MW destekli hızlı sentez yolu gerçekleştirilmektedir.

## **1.6. Kullanılan Deneysel Teknik ve Karakterizasyon Yöntemleri**

### **1.6.1. Polimer filmlerin üretim teknikleri**

Bu yüksek lisans tez çalışmasında kullanılacak NFC filmler, çözeltiden film dökme tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Kullanılan çapraz bağlayıcıların, öncelikle sulu NFC çözeltisi içerisinde homojen dağıtımı sağlanmıştır. Homojenizatör kullanılarak NFC çözeltisi ve çapraz bağlayıcının karıştırılmasının ardından bir kaba aktararak suyun buharlaştırılması esasına dayanmaktadır. Çözeltinin 45°C şartlandırılmış ortamda suyunun buharlaştırılması işlemi hızlandırmakta ve çapraz bağlanma için gerekli kürlenmenin mikrodalga destekli hızlı sentez yöntemiyle gerçekleştirilmesi proses kolaylığı sağlamaktadır. Bu üretim tekniğinin en büyük avantajı, özel donanıma ihtiyaç duymadan proses kolaylığı sağlamasıdır.

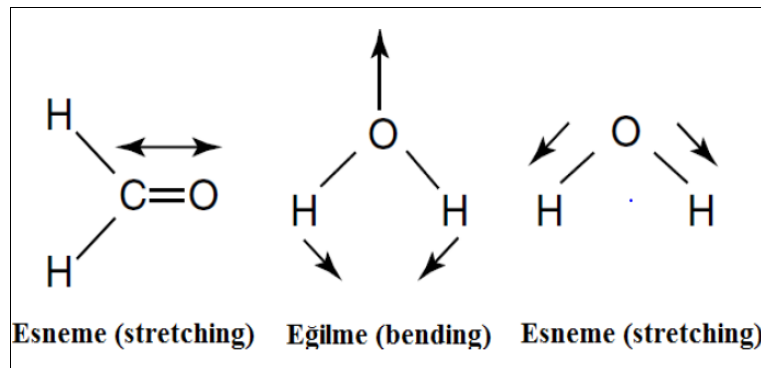
## 1.6.2. Üretilen filmlerin karakterizasyon yöntemleri

### 1.6.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), günümüzde sanayide de çok yaygın kullanılan, hızlı sonuç veren spektroskopik ölçüm yöntemi olup, atomların titreşimlerine dayanarak malzemelerin iç yapısında bulunan fonksiyonel grupları tanımlamaya yarar. Analiz esnasında malzemenin yapısına zarar vermez. Her maddenin infrared spektrumu kendine özgüdür (Stuart, 2004).

Analiz esnasında moleküldeki atomların titreşiminden dolayı atomlar arasındaki mesafe sürekli artıp azaldığı için iki atom arasında titreşim halinde bir elektrisel alan meydana gelir. İnfrared ışınlarının elektrisel alan titreşimi ile atomlar arasındaki titreşim birbiri ile uyumlu olunca ışın madde tarafından absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektrisel yük dağılımı daha fazla asimetrik bir hal alır ve dipol moment artar (Gündüz, 1999).

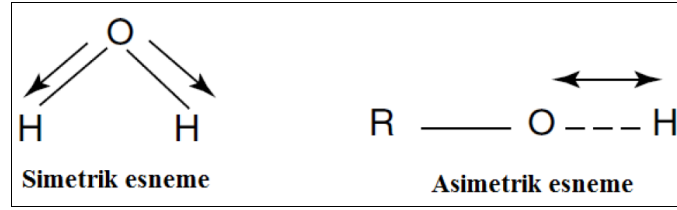
Titreşim, bağ uzunluğundaki (esneme-stretching) veya bağ açısındaki (eğilme-bending) değişimleri içerir (Şekil 1.9). Bazı bağlar düzlem içi (simetrik esneme) düzlem dışı (asimetrik esneme) esneyebilirler (Şekil 1.10). Esneme titreşimlerinde bağ açısı değişmezken eğilme titreşimlerinde bağ açısı değişmektedir (Stuart, 2004; Gündüz,1999).



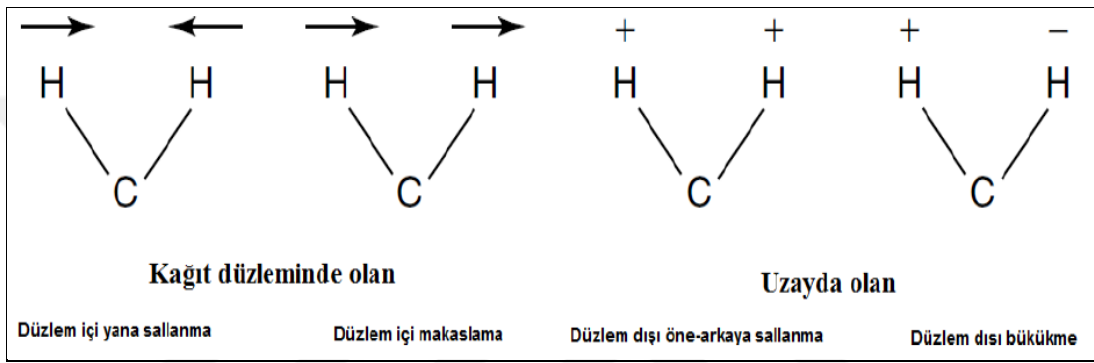
Şekil 1.9. Esneme ve eğilme titreşimleri (Stuart, 2004; Gündüz, 1999)

Eğilme titreşimleri infrared spektrada dört farklı şekilde görülebilir. Bu titreşimler Şekil 1.11’de görüldüğü gibi düzlem içi yana sallanma (deformation), düzlem içi makaslama (rocking), düzlem dışı öne-arkaya sallanma (wagging) ve düzlem dışı

bükülme (twisting) olarak bilinen kâğıt düzleminde olan ve uzayda olan titreşimlerdir (Stuart, 2004).

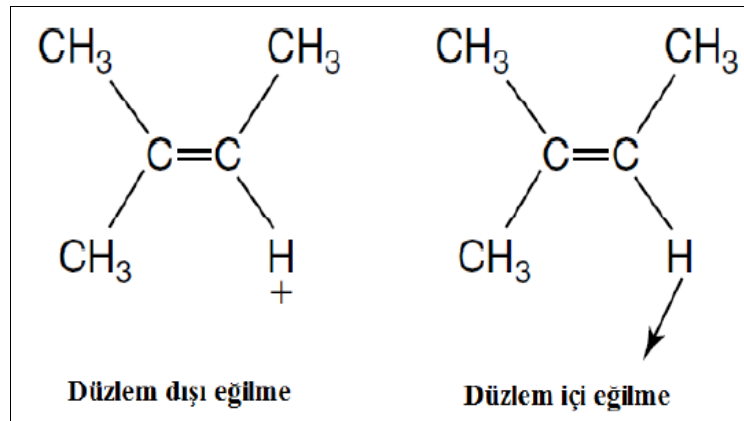


Şekil 1.10. Simetrik ve asimmetrik esneme titreşimleri (Stuart, 2004; Gündüz, 1999)



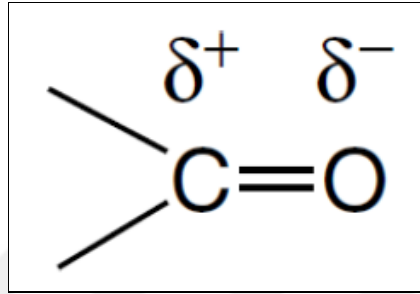
Şekil 1.11. Farklı türde eğilme titreşimleri (Stuart, 2004)

Bir molekülün hidrojen atomları ve karbon atomları boyunca bir düzlem tarafından kesildiği düşünülürse, hidrojen atomları bu düzlemde aynı ya da farklı yönlerde hareket edebilir. Daha kompleks moleküllerde analiz daha kolay bir hal alır. Çünkü hidrojen atomu izole edilmiş gibi düşünülebilir ve molekülün rijit kısmını oluşturur. Bu durum Şekil 1.12'de hidrojen atomlarının aynı ya da farklı yönlerde hareketi, düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine neden olur (Stuart, 2004).



Şekil 1.12. Düzlem dışı ve düzlem içi eğilme titreşimleri (Stuart, 2004)

Infrared absorpsiyonuna sebep olan bir titreşim, molekülün dipol momentinde değişiklik oluşturur. Bu değişim ne kadar büyük olursa absorpsiyon bandının şiddeti o kadar büyük olur. Karbon ve oksijenin elektronegatiflikleri farklı olduğu için, Şekil 1.13'te gösterildiği gibi karbonil grubu polarize bir karakter kazanır. Bu bağın esnemesi dipol momentini artırır ve dolayısıyla C=O esnemesinin şiddeti artar (Stuart, 2004). Homonükleer moleküller (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi) haricinde bütün maddeler infrared veya titreşim spektrumu verirler (Gündüz, 1999).



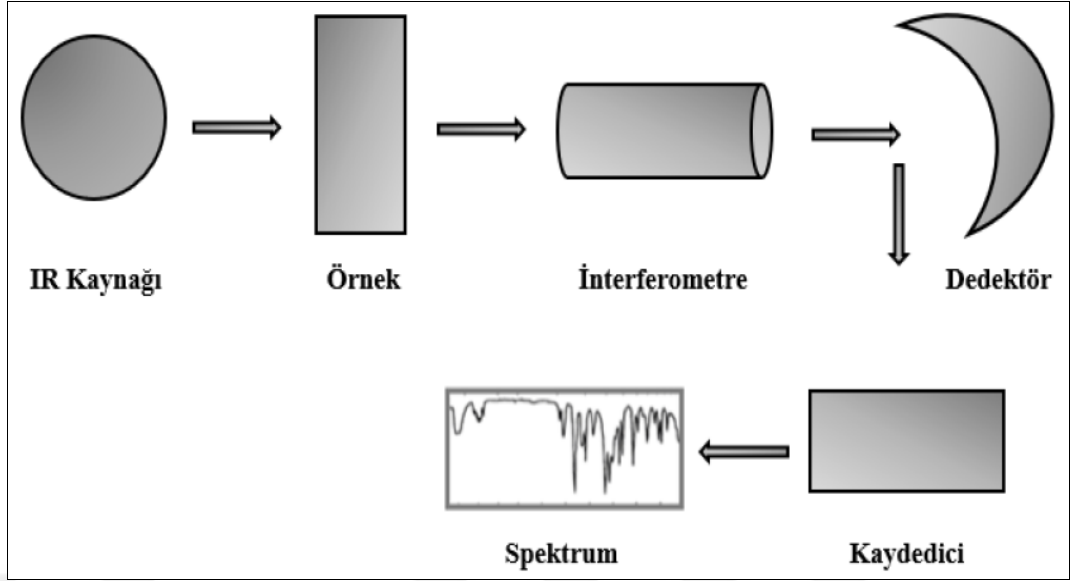
Şekil 1.13. Karbonil grubundaki dipol momentini (Stuart, 2004)

Numunenin içerisinde kızılötesi radyasyon geçirilir ve belirli bir aralıktaki frekansta absorbe edilen fraksiyonlar belirlenir ve böylece malzemenin kızılötesi spektrumu oluşturulur. Radyasyon frekansı moleküler titreşim frekansı ile aynıysa molekül radyasyonu absorbe eder. Buna bağlı olarak absorpsiyon spektrumunda görülen her pike karşılık gelen frekans numunede ki moleküllerin titreşim frekanslarından birine eşittir. FTIR cihazında tüm dalga boyları örnek üzerinden dedektöre geçer. Dedektör toplam iletilen yoğunluğu ölçer. Daha sonra Fourier dönüşümü ile çeşitli dalga boylarının ayrımı gerçekleştirilir (Kodal, 2014).

FTIR cihazında yoğunluklar dedektör tarafından işlendikten sonra çıkan veri transmittans veya absorbans olarak kaydedilir (Şekil 1.14) (Gündüz, 1999).

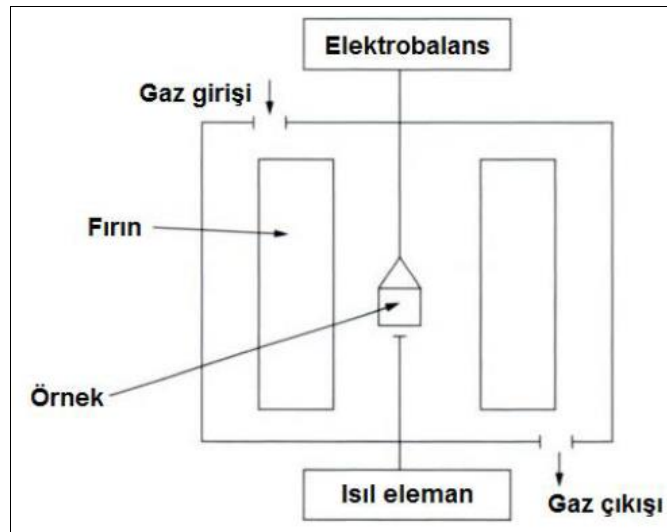
#### 1.6.2.2. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz (TGA) malzemeye ilişkin ısı kararlılığının, tahmini son kullanım süresinin, nem ve uçucu madde bileşiminin, dekompozisyon sıcaklığının belirlenmesinde kullanılan bir termal analiz yöntemidir. Kontrollü atmosferde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak malzemenin miktarındaki ve ağırlığındaki değişim hızını ölçer (Boudenne ve ark., 2011).

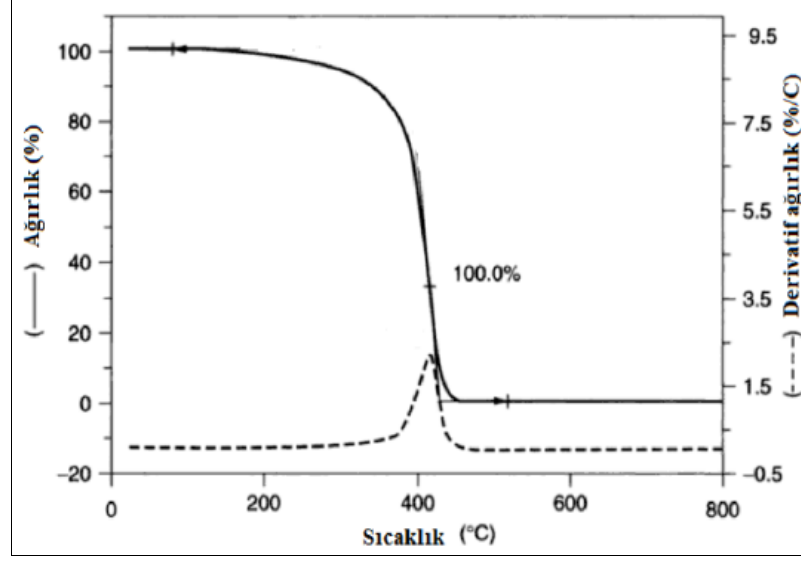


Şekil 1.14. FTIR Spektroskopisinin çalışma şeması (Cheremisinoff, 1996)

TGA bünyesinde kendi özel hassas terazisi bulunmaktadır. Analiz edilecek numune, cihazın fırını içerisinde yer alan hassas teraziye yerleştirildikten sonra istenilen sıcaklığa kadar kontrollü bir şekilde ısıtılır. Sıcaklık artışıyla beraber örneğin kütlelerinde meydana gelişimler bilgisayar tarafından kaydedilir. Elde edilen TGA termogramında ısıl bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık, bozunma hızı, ısıl kararlılığa paralel gerçekleşen bozunma reaksiyonlarının neden olduğu ağırlık kayıpları, kaç kademeli bozunma profili gösterdiği gibi bilgilere ulaşılmaktadır. Örnek bir TGA cihazının düzeni Şekil 1.15'te ve analiz sonucu elde edilen örnek bir termogram Şekil 1.16'da gösterilmiştir (Stuart, 2003).



Şekil 1.15. TGA analiz cihazının şematik görünümü (Stuart, 2003)



Şekil 1.16. Örnek bir TGA termogramı (Stuart, 2003)

### 1.6.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

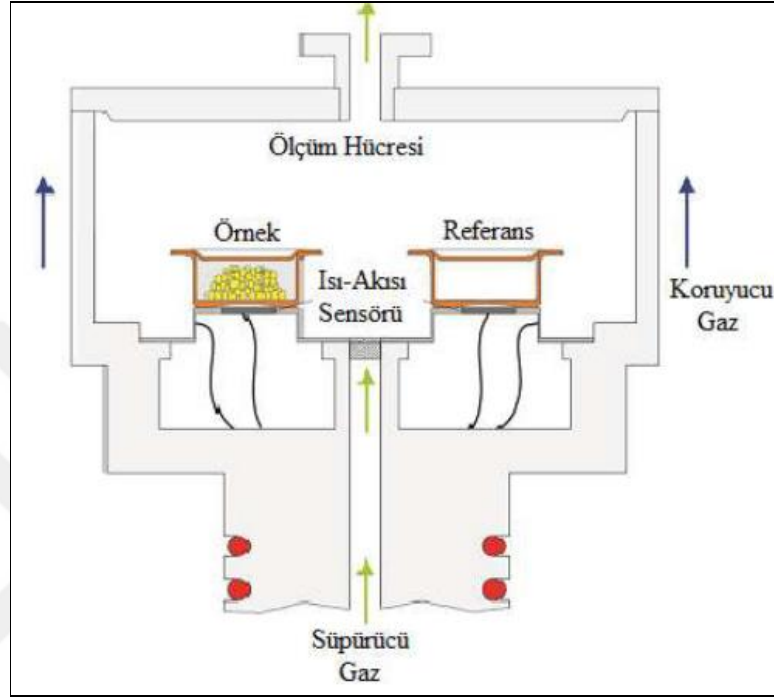
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), bir termal analiz cihazı olup malzemenin ısı kapasitesinin ( $c_p$ ) sıcaklıkla değişimini incelemektedir. Bu teknik, kontrollü bir atmosfer ortamında zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ısının numuneye aktığı endotermik geçişler veya ısının dışarı aktığı ekzotermik geçişlerle ilgili sıcaklık ve ısı akışlarını ölçmektedir. Malzemenin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı, entalpi değişimleri, pişme sıcaklığı ve ısıl bozunma sıcaklıkları DSC ile belirlenebilmektedir (Höhne, 2003). Tipik bir DSC hücresinin kesit alanı Şekil 1.17’de verilmiştir (Nairn, 2003). DSC analizleri için cihaza özel alüminyum kap (DSC pan) kullanılmaktadır. Analiz edilecek numuneye beraber boş DSC pan referans olarak kullanılmaktadır. Analiz esnasında her iki kap da belirlenen sıcaklık aralığında ısıtılır ve/veya soğutulur, bu esnada örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı belirlenir.

Analiz tamamlandıktan sonra DSC termogramı elde edilir, örnek bir DSC termogramı Şekil 1.18’de verilmiştir (Stuart, 2003).

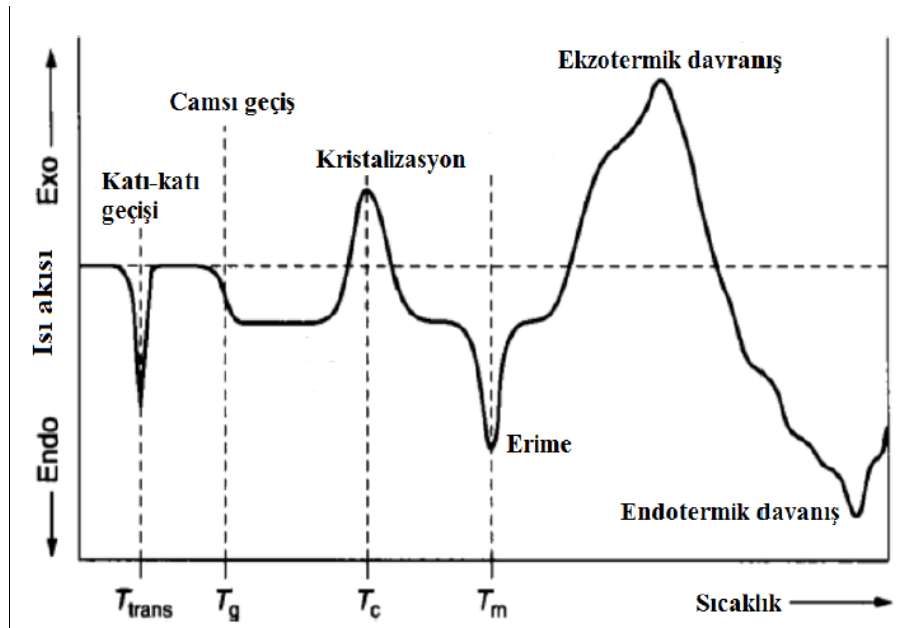
### 1.6.2.4. Basınca karşı şişme (AAP) testi

Basınca karşı şişme testi (AAP) hijyen sektörü uygulamalarında süper absorban polimerlerin performansını belirleyici özelliğe sahip en kritik parametredir. Hijyen sektöründe bu parametre EDANA (European Nonwovens and Disposables

Association)'nın belirlemiş olduğu WSP 240.0.R2 (15) kodlu test metoduna göre analiz edilmektedir. Sanayide süper absorban polimer üreticileri ve hijyen sektöründeki kullanıcılarının, hammaddenin performansı üzerine ortak dilden konuşmasını sağlamak amacıyla bu test metodu global olarak kabul görmüştür.

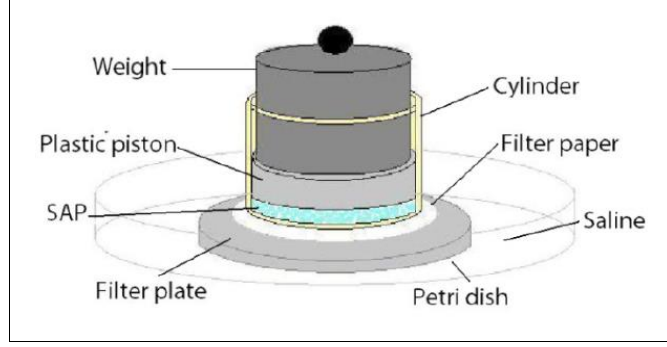


Şekil 1.17. DSC hücresinin kesit alanı (Nairn, 2003)



Şekil 1.18. Bir polimer örneği için tipik bir DSC eğrisi (Stuart, 2003)

AAP testi için kullanılan düzenek Şekil 1.19'da verilmiştir.



Şekil 1.19. Basınca karşı şişme testi (AAP) düzeneği

AAP testi metodu aşağıdaki gibidir:

- $0,9 \pm 0,05$  gr SAP tartılır. Tartım miktarı W olarak kaydedilir.
- Plexiglass silindir, plastik piston ve SAP numunesinden oluşan sistemin tartımı alınarak W1 olarak kaydedilir.
- Seramik filtrenin yüzeyi ile aynı seviyeye ulaşana kadar %0,9luk NaCl çözeltisi eklenir.
- Filtre kağıdının üzerine plexiglass silindir, plastik piston ve SAP numunesini içeren sistem konulur. Son olarak bu sistem üzerine 0,7 Psi basınç uygulayan ağırlık yerleştirilir.
- SAP numunesinin NaCl çözeltisini absorplaması için 60 dk beklenir.
- Bu sürenin sonunda ağırlık uzaklaştırılarak plexiglass silindir, plastik piston ve SAP numunesinden oluşan sistem tekrar tartılır ve tartım sonucu W2 olarak kaydedilir.

Numunenin AAP sonucu (1.1) nolu denklik yardımıyla bulunur.

$$AAP = ( W2 - W1 ) / W \text{ (g/g)} \quad (1.1)$$

Test metodunda kullanılan aparatların her birinin özellikleri, EDANA WSP 240.0.R2 (15) test metodunda belirtilmiş olup standardizasyonu sağlanmıştır.

#### 1.6.2.5. Şişme oranı testi

Hidrojellerin belirli bir zaman diliminde şişme oranı testleri gerçekleştirilerek çapraz bağ yoğunlukları değerlendirilebilmektedir. Bu yüksek lisans tezi kapsamında şişme oranı testi için hem saf su hem de hijyen sektörü uygulamalarında idrar çözeltisini simüle etmek amacıyla %0,9'luk tuzlu su çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan örnekler



1 saat saf su ve tuzlu su çözeltilerinde bekletilerek, % şişme oranı analizleri (1.2) nolu denklik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme Oranı (\%)} = (W2 - W1) / W1 \times 100 \quad (1.2)$$

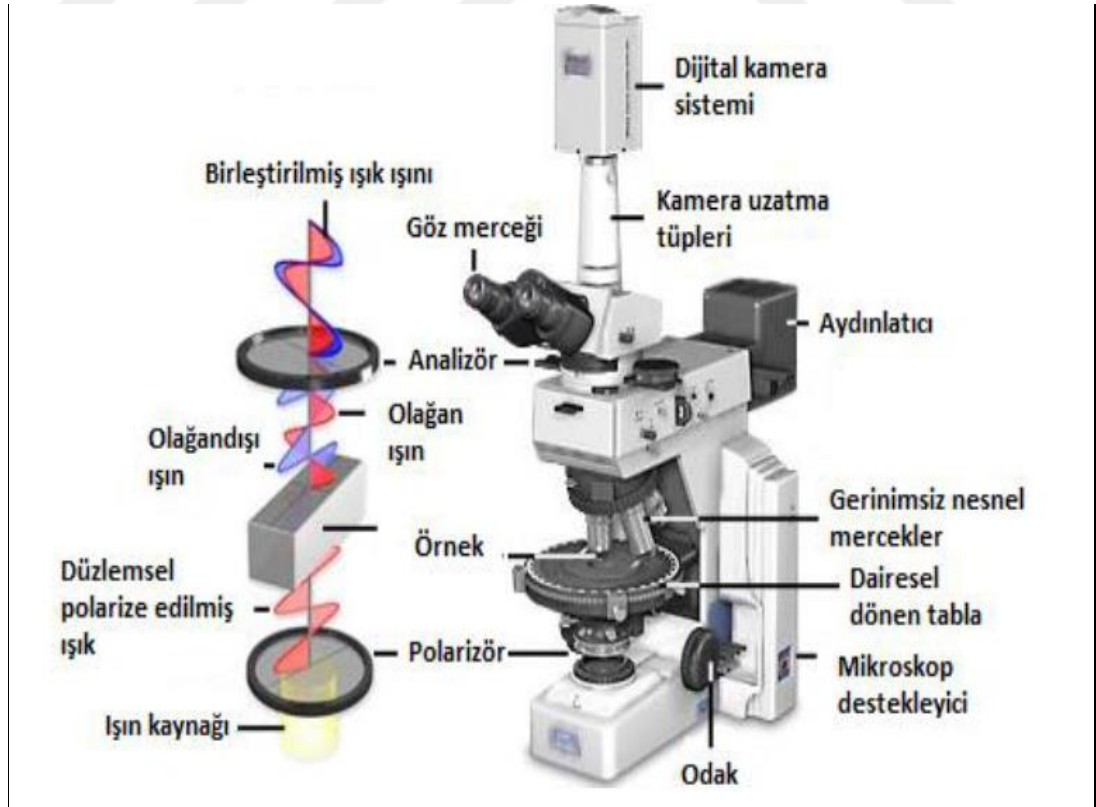
(2) numaralı denklemde W1, tartımı alınan hidrojelin ağırlığını başlangıç kuru ağırlığını, W2 ise 1 saat sonraki şişmiş ağırlığını temsil etmektedir.

#### 1.6.2.6. Işık mikroskobu

Işık mikroskobu, yüksek hassasiyete sahip bir mikroskop olup anizotropik örneklerin nitel analizlerinde kullanılmaktadır. Işığın çift kırılma malzemesinden geçirilmesinin ardından yüksek kontrastlı görüntünün oluşturulması sağlanır.

Tez çalışması kapsamında polarize optik mikroskopta, polarize özelliği kullanılmadan, sadece ışık mikroskobu özelliği kullanılarak görüntü alınmıştır.

Kullanılan ışık mikroskobunun şematik gösterimi Şekil 1.21'de gösterilmektedir (Kodal, 2014).



Şekil 1.20. Işık mikroskobunun şematik gösterimi

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde yüksek lisans tez çalışmasının amacı kapsamında araştırılan bilimsel çalışmalar anlatılmıştır. Selüloz hidrojeller, NFC, CA, TA ve OM-POSS kullanılarak yapılmış akademik çalışmalar özet olarak verilmiştir.

Sitrik asit (CA) gıda ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve çapraz bağlama maddesi olarak mükemmel bir adaydır, doğada yaygın bulunur (limon suyu yaklaşık %5 CA içerir) ve ticari olarak glikozun mantar fermantasyonu ile hazırlanır. Metal iyonları için iyi bir afiniteye sahip olan CA ve tuzları, çok çeşitli uygulamalarda kullanılır, örneğin alkolsüz içeceklerde, antioksidan olarak gıdalarda, kenetleme maddesi olarak metal iyonlarında, renk sabitleyici olarak boyalarda ve temizlik ve parlatma ajanı olarak temizlik ürünlerinde kullanılır. Ayrıca, CA ve tuzlarının temel biyolojik işlevleri vardır. Örneğin CA, tüm canlı hücrelerde kullanılabilir enerji üretimi için 'sitrik asit döngüsü' olarak da bilinen 'Krebs döngüsünde' ara madde olarak yer alır (Glusker, 1980). Literatürde çeşitli selüloz türevi sistemlerde CA (Glusker, 1980; Wang & Chen, 2005; Yang & Wang, 1998) çapraz bağlama maddesi olarak kullanılmış ve selüloz polimerlerin CA ile çapraz bağlanma reaksiyonunu açıklamak için farklı mekanizmalar önerilmiştir.

Bir çalışmada, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve çevreci süper absorban hidrojel sentezi için hem sodyum karboksimetil selüloz (CMCNa) ve hidroksietil selüloz (HEC) ayrı ayrı kullanılmış hem de 3:1 oranında karıştırılarak, her bir çalışma için sitrik asit (CA) ile kütlece %10 ve %20 g/g oranlarında çapraz bağlama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. CA doğal kaynaklardan elde edilmesi, düşük maliyetli oluşu ve toksik olmaması sebebiyle tercih edilmiştir. CA ısıtıldığında, selüloz molekülü ile reaksiyona girmek üzere halkalı anhidrit yapısı elde etmek üzere dehidre olmuştur. Bu halkalı yapıda reaksiyona girmemiş iki karboksil grubu kademeli olarak iki selüloz molekülünün bağlanmasına izin vermiştir. Karboksilik asit gruplarının selülozdaki hidroksil grupları ile iki kademeli esterleşme reaksiyon mekanizması bir ara anhidrit oluşumuna dayandırılmıştır. Olası reaksiyon

mekanizması Şekil 2.1’de verilmiştir. FTIR ve DSC analizi sonuçları paylaşılmıştır. FTIR analizinde karbonil bölgesinde  $1738\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen karakteristik pik anhidrit oluşumunu doğrulamıştır. CA FTIR spektrumunda  $1715\text{ cm}^{-1}$ ’de karboksilik asitin C=O titreşiminden kaynaklanan güçlü pik görülmüştür. CMCNa  $1590\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda selülozun karakteristik pikini vermiştir. CMCNa/CA karışımında ısıtma öncesi selülozun  $1590\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki piki, CA’nın  $1715\text{ cm}^{-1}$ ’deki karakteristik pikini içerisine almıştır. Ancak ısıtma sonrasında CMCNa/CA karışımında selülozun  $1590\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki karakteristik piki ile beraber  $1738\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen karakteristik pik anhidrit oluşumuna atfedilmiştir. HEC/CA karışımının ve CMCNa/HEC (3:1) karışımının CA ile reaksiyonunda da benzer FTIR sonucu elde edilmiştir. Bu çalışmaya ilişkin FTIR analizi Şekil 2.2 – 2.3’de verilmiştir.

Şekil 2.2.’de a) CA’nın FTIR analizi; b) CMCNa/CA ısıtma öncesi FTIR analizi; c) 5 saat ısıtma sonrası CMCNa/CA FTIR analizi; d) HEC/CA ısıtma öncesi FTIR analizi e) 6,5 saat ısıtma sonrası HEC/CA FTIR analizidir.

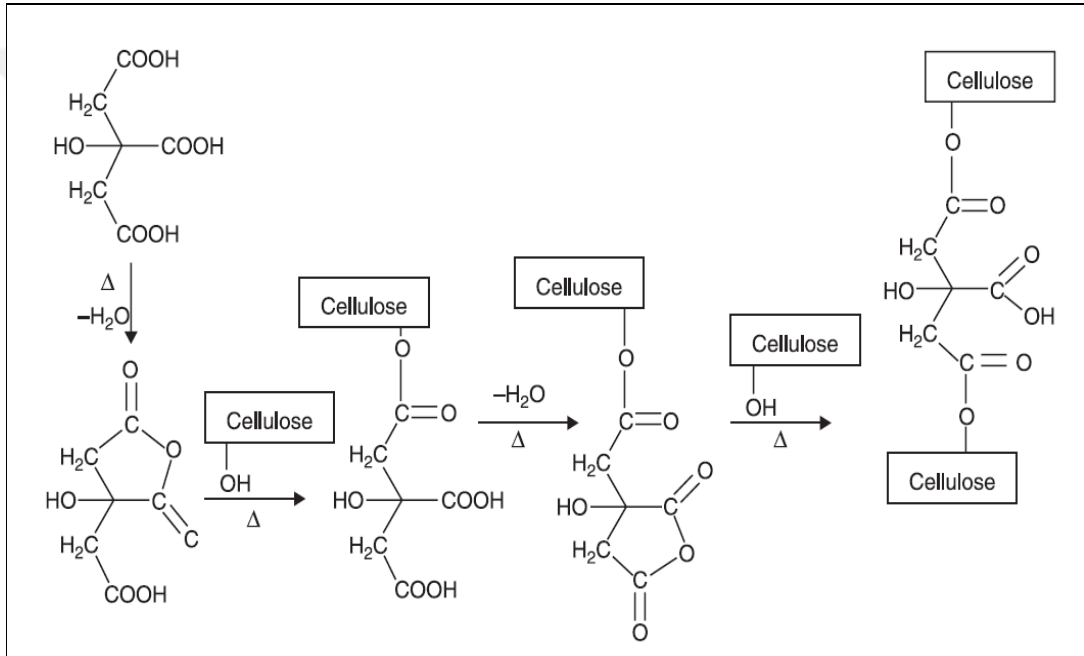
Şekil 2.3.’de a) %10 g/g CA içeren CMCNa/CA (3:1) ısıtma öncesi FTIR analizi; b) 8 saat ısıtma sonrası %10 g/g CA içeren CMCNa/CA (3:1) FTIR analizi; c) 13 saat ısıtma sonrası %10 g/g CA içeren CMCNa/CA (3:1) FTIR analizi; e) %20 g/g CA içeren CMCNa/CA (3:1) ısıtma öncesi FTIR analizi; f) 13 saat ısıtma sonrası %20 g/g CA içeren CMCNa/CA (3:1) ısıtma öncesi FTIR analizidir.

CA ile kütlece %10 ve %20 g/g oranlarında çapraz bağlama işleminin FTIR sonuçlarında anlamlı bir farkı görülmemiştir (Demitri ve diğ., 2008).

DSC analiz sonuçlarına göre saf CA’da  $60^{\circ}\text{C}$  de anhidrit oluşumuyla ilişkilendirilmiş su kaybına bağlı endotermik pik gözlenmiştir. İkinci taramada ise  $160^{\circ}\text{C}$ ’den sonra tam bozunmanın başladığı gözlenmiştir. Saf CA’nın DSC analizi Şekil 2.4’te gösterilmiştir. Saf CMCNa ve HEC’in DSC analizi Şekil 2.5’te rapor edilmiştir.

Şekil 2.5.’te a) CMCNa’nın DSC analizi, b) HEC’in DSC analizi, c) CA ile çapraz bağlı CMCNa/HEC (1:3) polimerinin DSC analizidir. İlk taramadaki tepe noktası, CA ile çapraz bağlı CMCNa/HEC (3:1) polimerlerinde hala bir miktar suyun emildiğini gösterir.  $100^{\circ}\text{C}$ ’nin üzerinde, CMCNa’nın olası bir bozunma pikine atıf

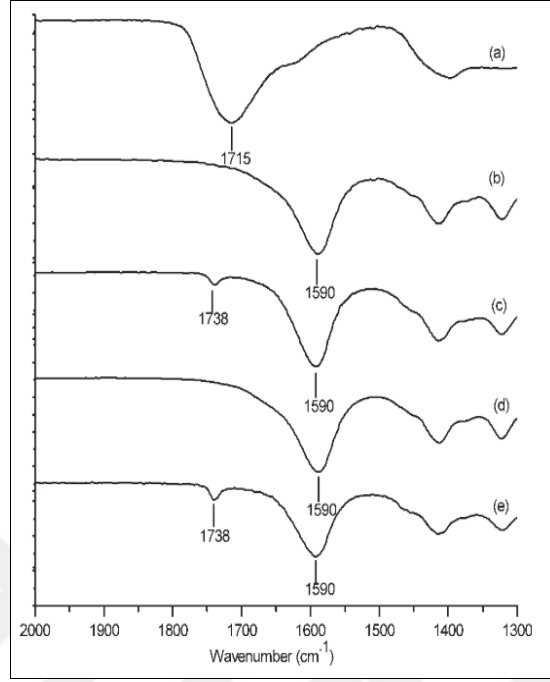
yapılmıştır. Hem CMCNa hem de HEC, 100°C'nin altında termal stabilite gösterdiği belirtilmiştir. Daha sonra, 3:1 oranında CMCNa/HEC ve ağırlıkça %3.75 CA polimeri kullanılarak elde edilen bir hidrojel film numunesi, 308°C'de 24 saat kurutulduktan sonra DSC (Şekil 2.5) ile analiz edilmiş ve ardından toz haline getirilmiştir. Susuzlaştırma işlemi tarafından üretilen suyun buharlaşmasıyla ilişkili büyük bir endotermik tepe Şekil 2.5'in c termogramında görülmüştür. Esterleşmeye atfedilen küçük bir ekzotermik pik birincinin üzerine bindirilmiş, ikinci ısıtma döngüsünde çapraz bağlı selüloz karışımının camısı geçişi (Tg) 38°C olarak tespit edilmiştir (Demitri ve diğ., 2008).



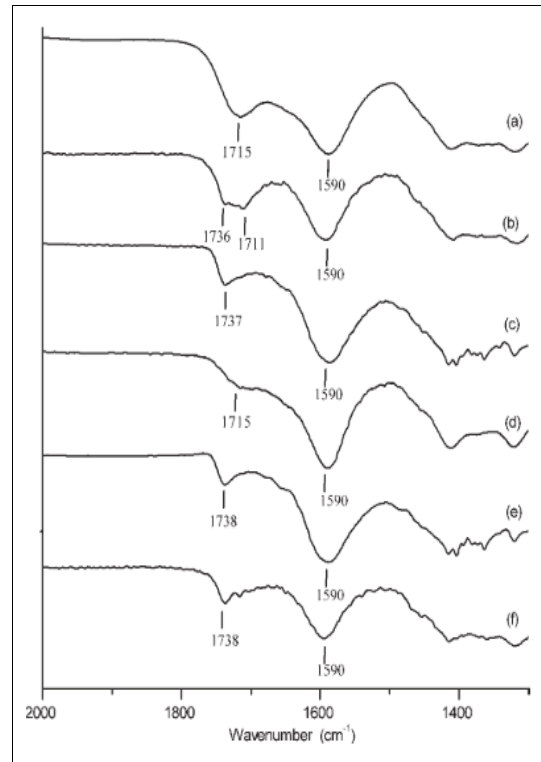
Şekil 2.1. Sitrik asidin selüloz ile olası çapraz bağlanma reaksiyonu (Demitri ve diğ., 2008; Xie ve diğ., 2006)

Xie ve diğ. (2006), dayanıklı nişasta üretmek için mısır nişastası ve CA reaksiyonu için optimum koşulları ve sitrat (sitrik asidin tuzu) nişasta ürünlerinin termal stabilitesini incelemiştir. Yazarlar, tıpkı Demitri ve diğ. gibi CA ısıtıldığında, nişasta ile reaksiyona giren halkalı anhidriti vermek üzere dehidre olacağını bildirmiştir. Reaksiyonda iki kademeli esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiği açıklanmış ve bir ara anhidrit oluşumu içerdiği belirtilmiştir. Reaksiyonun ilk kademesinde CA ısıtıldığında ara anhidrit oluşumu gerçekleşir ve sonrasında bir selüloz molekülünün bağlanmasına izin verir. Birbirini izleyen diğer iki reaksiyona girmemiş karboksilik grup aracılığıyla CA yapısında başka bir halkalı anhidrit işlevi elde edilebilmiş, bu da

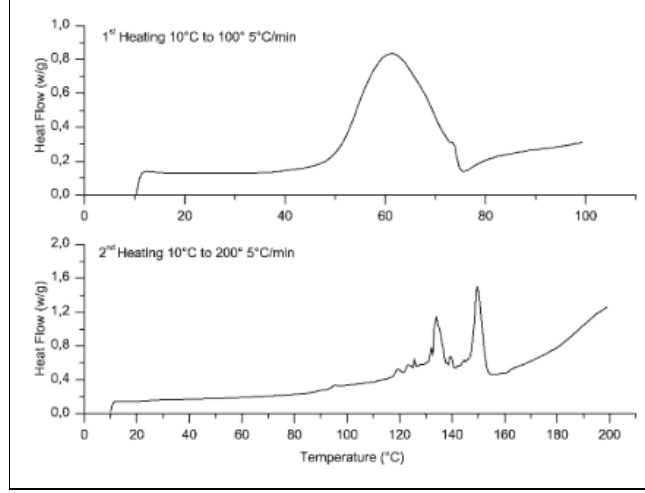
daha sonra başka bir hidroksilik nişasta grubunun bağlanmasına izin vermiştir (Şekil 2.1.).



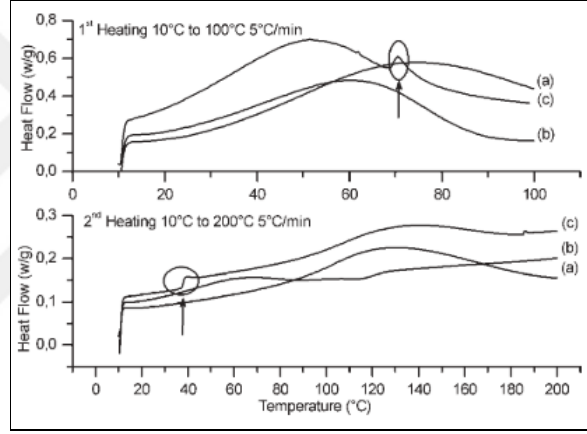
Şekil 2.2. CA, CMCNa/CA, HEC/CA FTIR analizleri (Demetri ve diğ., 2008)



Şekil 2.3. CMCNa/CA (3:1) FTIR analizleri (Demetri ve diğ., 2008)



Şekil 2.4. Saf CA'nın DSC analizi (Demitri ve diğ., 2008)



Şekil 2.5. CMCNa, HEC ve CA ile çapraz bağlı CMCNa/HEC (1:3) polimerinin DSC analizi (Demitri ve diğ., 2008)

Coma ve diğ. (2003), hidroksipropilmetil selülozun CA ile çapraz bağlanmasını, basitçe reaktifleri ısıtarak ve çapraz bağlanma oranını belirleyerek gerçekleştirmiştir. Zhou ve ark. (1995), çok işlevli karboksilik asitlerin selüloz ile çapraz bağlanma reaksiyonunu iki ana aşamada tanımlamıştır. Bu aşamalar, çok işlevli karboksilik asitlerin, bir selülozik hidroksil grubu ile esterleştirilmesi ve bir başka selülozik hidroksil grubu ile selüloz zincirleri arasında bir çapraz bağ oluşturan diğer reaksiyonun gerçekleşmesi şeklinde tanımlanmıştır. Bu mekanizma bir anhidrit ara basamağı oluşumuna dayanmaktadır. Karboksilik asitin selülozun hidroksil grubuna birinci halkalı anhidritin esterleştirme reaksiyonu yoluyla bağlanması, sitrik asit içinde yeni bir karboksilik asit birimini açığa çıkaracaktır; bu da bitişik karboksilik asit birimi ile yeni bir molekül içi anhidrit parçası oluşturmak için uygun kimyasal

bağlantıya sahiptir. Bu bağlantı başka bir selüloz zincirinin hidroksil grubu ile tekrar reaksiyonuna sebep olarak çapraz bağlanmayı sağlamaktadır.

Bir çalışmada, nanofibrillenmiş selüloz için farklı kurutma yöntemlerinin farklı morfolojilere ve boyutlara sahip materyal eldesine neden olarak, termal özelliklerde farklı onset değerleri gösterdiğinden bahsedilmiştir (Peng ve diğ., 2012, 2013). Kurutma yöntemi değiştirildiğinde, aynı malzeme için başka bir termal davranış gözlemlenecektir, çünkü farklı tipte agregalar oluşturulabilir. Bir başka çalışmada, püskürtmeyle kurutma ve dondurarak kurutma ile elde edilen nanoselüloz tozlarının benzer kristallik gösterdiği ancak farklı morfolojiye sahip oldukları bildirilmiştir (Wang ve diğ., 2017).

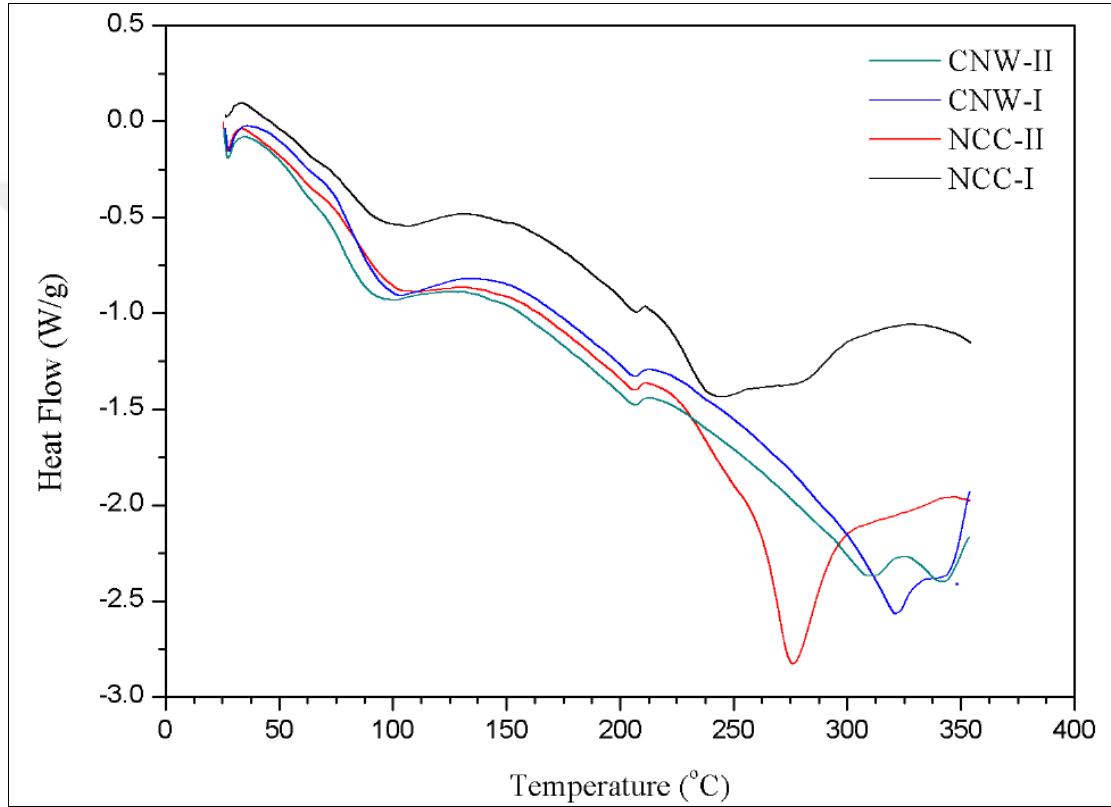
Selüloz genellikle 370°C'de 1,6-anhidro-b-Dglikopiranoz veya levoglukozan oluşturan glikosidik birimlerin parçalanmasını teşvik eden depolimerizasyon reaksiyonları ile hızlı bir şekilde ayrışır. Selülozun termal ayrışma mekanizmaları için dört farklı reaksiyonun meydana geldiği öne sürülmüştür. İlk reaksiyon, serbest su kaybına bağlı olarak selüloz dehidrasyonu ile ilgilidir. İkinci reaksiyon, daha az belirgin kütle kayıpları ile eşzamanlı olarak meydana gelen endotermik reaksiyonlarla karakterize edilir, bunlar da su buharlaşması ile ilgilidir ve 220°C'ye yakın bir yerde meydana gelir. Bu sırada glikosidik bağların bölünmesi de meydana gelebilir. Üçüncü durumda, selüloz moleküllerinin depolimerizasyon reaksiyonlarına bağlı olarak 280°C civarında meydana gelen yoğun bir kütle kaybı gözlenir. Bu aşamada kaynama noktası yüksek ürünler oluşur. Dördüncü ve son reaksiyon ekzotermiktir ve uçucu bileşikler oluşturan şiddetli kütle kaybı ile karakterize edilen 320°C'ye yakın bir yerde meydana gelir (Wang ve diğ., 2017).

Bir çalışmada selüloz nanowhisker ve nanokristalin selülozun DSC termogramında (Şekil 2.6.) 90°C civarında görülen endotermik pikler, nanoselülozlardan buharlaşan suyu temsil etmektedir. 200°C lerde görülen ikinci endotermik pik ise dekompozisyonun başladığını göstermiştir (Kian & Jawaid, 2019).

Literatürde yapılmış analizlerde CA ve TA için camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) sırasıyla -55,1 °C ve -57,1 °C olarak verilmiştir (Aithal ve diğ., 2017). CA 148°C de dekompozisyona başlar ancak 153°C dekompozisyon hızında ani bir artış olur ve erime piki verir. (Mahmood M. Barbooti, 1986)

Bir çalışmada, TA beklendiği gibi, susuz 1:1 LD tartarik asidin erimesinde hiçbir görünür ağırlık kaybı gözlenmemiş, 149°C'de keskin bir erime piki göstermiştir. Daha fazla ısıtmanın dekompozisyona yol açtı görülmüştür (Wu & Jones, 2012).

Bir çalışmada NFC'nin -50 den 200°C'ye kadar 20°C/dk hızla yapılan DSC ölçümünde beklendiği gibi herhangi bir termal geçiş göstermediği belirtilmiştir (Braga ve diğ., 2019).



Şekil 2.6. Selüloz nanowhisiker ve nanokristalin selülozun DSC termogramı (Kian & Jawaid, 2019)

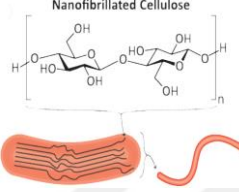
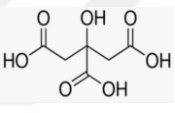
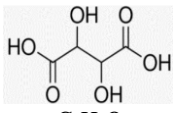
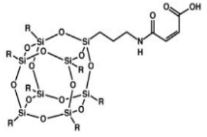


### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Malzemeler

Bu yüksek lisans tez çalışmasında hazırlanan NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM-POSS karışımları için kullanılan malzemeler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Kimyasal Özellikler	Fiziksel Özellikleri ve Açıklamalar
Nanofibril Selüloz (NFC)	Ak-kim Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.	 CAS: 9004-34-6	Safılık/Görünüş: %1'lik sulu çözelti Erime noktası: NA Parlama noktası: 240°C Dekompozisyon sıcaklığı: >349°C Suda çözünürlük: Çözünmez
Sitrik Asit Anhidröz (CA)	RZBC CO., LTD.	 CAS: 77-92-9	MA: 192,12 Safılık: %100 Erime noktası: 153°C Görünüş: Beyaz Toz Suda çözünürlük (20°C): 1390 g/l
DL Tartarik Asit Anhidröz (TA)	Ninghai Organic Chemical Factory	 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> CAS: 133-37-9	MA: 150,09 Safılık: %99,5 Erime noktası: 170°C Görünüş: Beyaz Toz Suda çözünürlük (20°C): 1390 g/l
Okta Maleamic Asit - POSS (OM-POSS)	Hybrid Plastics, Inc. USA	 C <sub>35</sub> H <sub>73</sub> NO <sub>15</sub> Si <sub>8</sub> CAS: NA	MA: 1657,9 Görünüş: Beyaza dönük toz Çözündüğü solventler: THF, Kloroform, Hekzan

#### 3.2. Yöntem

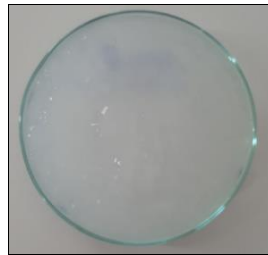
##### 3.2.1. NFC, NFC/CA, NFC/TA, NFC-OMPOSS filmlerin hazırlanması

Bu yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan NFC filmleri için çözeltilerden film dökme tekniği kullanılmıştır. Şekil 3.1’deki %1’lik sulu çözelti halinde alınan NFC kullanılmadan önce kendi numune kabıdayken kuvvetlice çalkalanır. Ardından bir

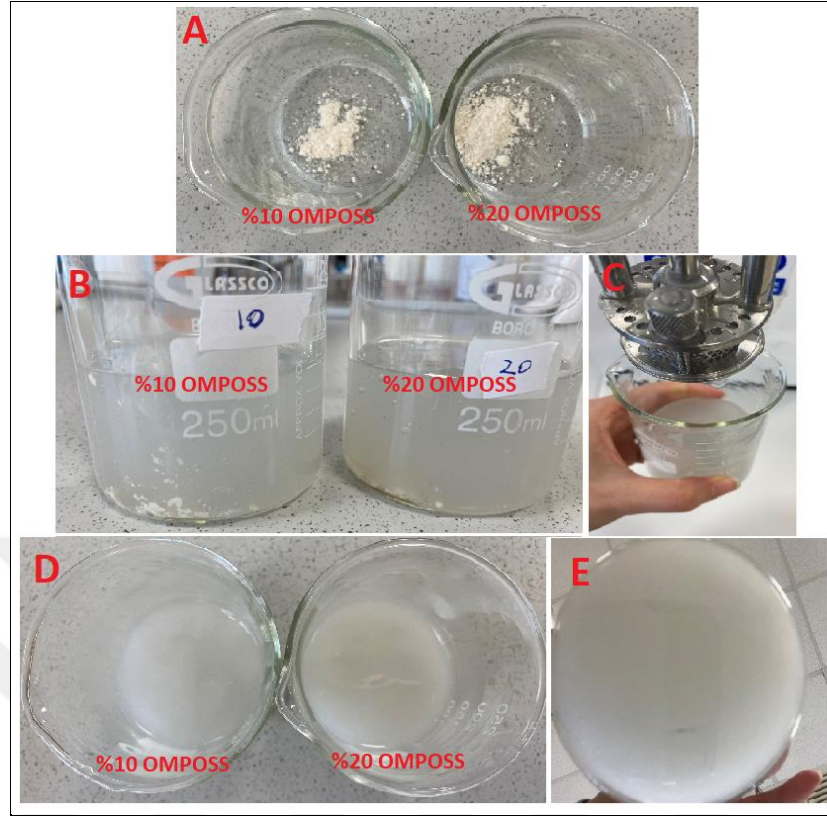
miktar NFC çözeltisi behere alınarak Silverson L5M marka homojenizatör cihazı kullanılarak 8000 rpm'de 45 saniye boyunca homojenize edilir. Homojen hale gelen NFC çözeltisinden 100 g petri kabına dökülerek 45°C de yaklaşık 85 saat bekletilir. Bu süre sonunda çözeltideki suyun buharlaşması sağlanır ve 1 g lık 0,1 mm kalınlıkta NFC filmler elde edilir.

Ağırlıkça %2-5-10-20 CA, TA ve OM-POSS içeren NFC filmleri hazırlamak için, homojenizatör kullanmadan önce ilgili çapraz bağlayıcılar NFC çözeltisine ilave edilir. 100'er gr şeklinde hazırlanan örnekler homojenizatör yardımıyla 8000 rpm'de 45 sn homojenize olduktan sonra film dökme işlemi gerçekleştirilir. Hazırlanan örnekler 45°C şartlandırılmış ortamda yaklaşık 85 saat bekletilir ve bu sürenin sonunda kütlice %2-5-10-20'lik 1 gr NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM-POSS filmler elde edilir. Mikrodalga destekli hızlı sentez yoluyla, NFC filmlerin çapraz bağlanma reaksiyonu tamamlanır. Mikrodalgada çapraz bağlama işlemi 2 dk aralıklarla 7 defa 10 sn süreyle uygulanmıştır. Arçelik MD 674 model cihaz kullanılmış, 460 W güç uygulanmıştır.

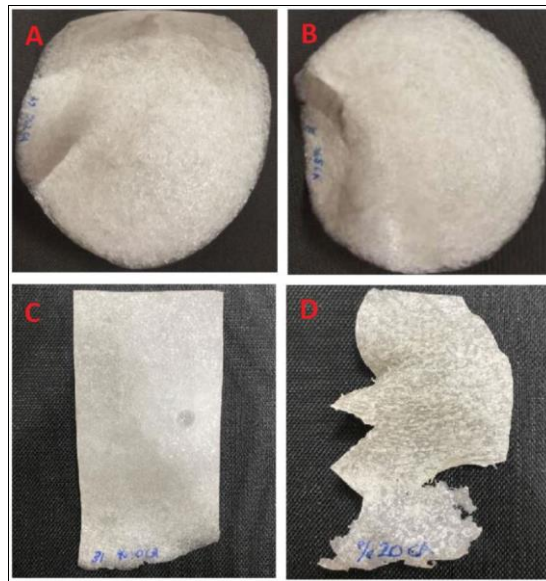
Şekil 3.2'de ağırlıkça %10 ve %20 OM-POSS içeren NFC filmlerin hazırlanışı örnek olarak gösterilmektedir. Şekil 3.2a'da çapraz bağlayıcı olarak kullanılan OM-POSS'ların tartımı alınmıştır. 3.2b'de %1'lik NFC çözeltisi eklenmiştir. 3.2c'de her iki çözelti Silverson L5M marka homojenizatör cihazı kullanılarak 8000 rpm'de 45 saniye boyunca homojenize edilmiştir. 3.2d ve 3.2e'de çapraz bağlayıcı ile homojenize edilmiş çözeltiler gösterilmektedir. Sonraki adımda çözeltiler petri kaplarına dökülüp 45°C de yaklaşık 85 saat bekletilmiştir. Çözeltiden suyun buharlaşması ile 1 g lık 0,1 mm kalınlıkta NFC filmler elde edilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında analizlerde kullanılmak üzere hazırlanan NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OMPOSS filmler Şekil 3.3 - 3.5'te gösterilmiştir.



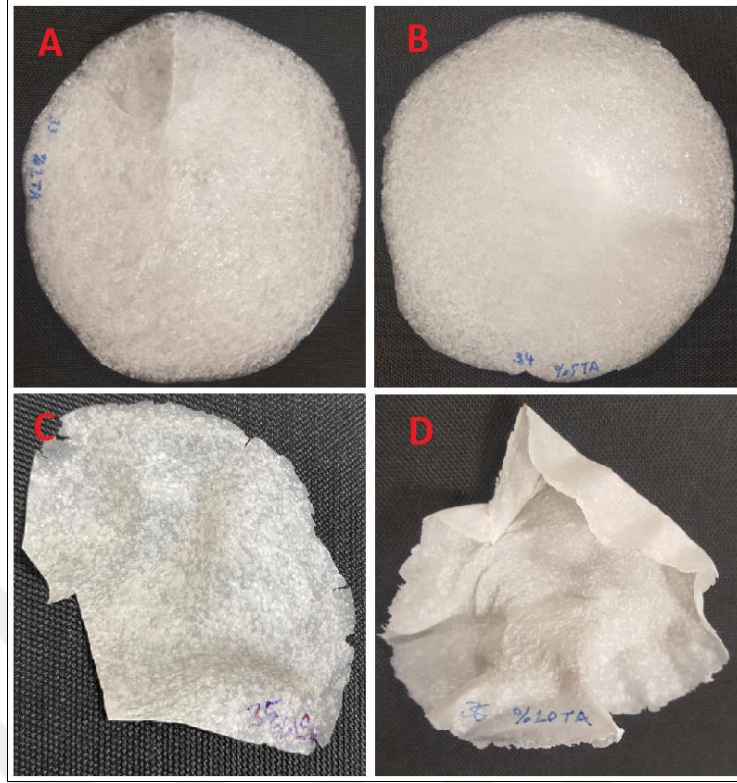
Şekil 3.1. Saf NFC (%1'lik sulu çözelti)



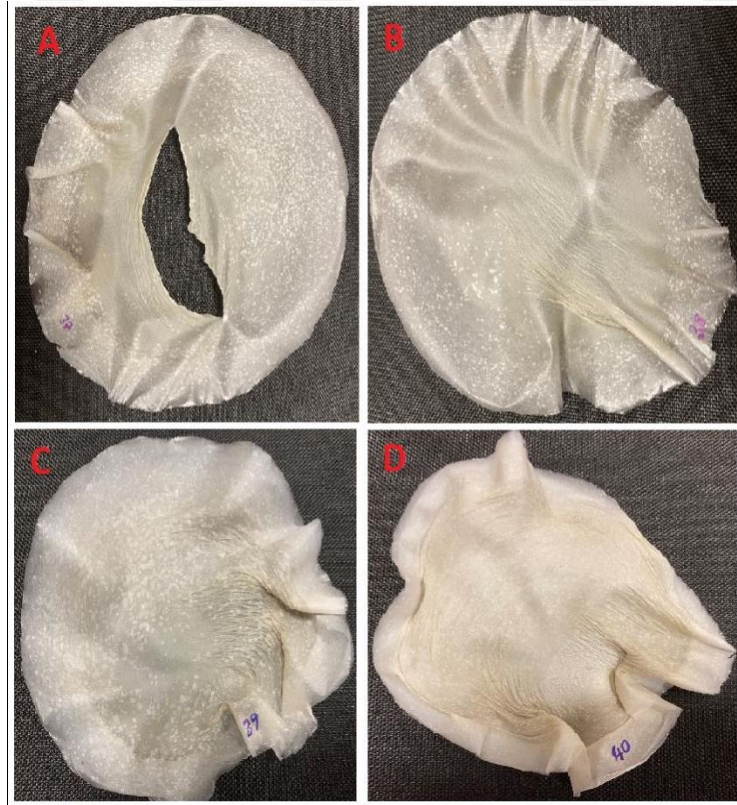
Şekil 3.2. NFC/OM-POSS10 ve NFC/OM-POSS20 hazırlamak için tartımı alınan çapraz bağlayıcılar b) Homojenizasyon öncesi NFC/OM-POSS10 ve NFC/OM-POSS20 polimer çözeltisi c) Silverson L5M ile homojenizasyon işlemi e) Homojenize edilmiş NFC/OM-POSS10 ve Nfc/OM-POSS20 çözeltileri e) Homojenize edilmiş çözeltinin alttan görünümü



Şekil 3.3. a) NFC/CA2 b) NFC/CA5 c) NFC/ CA10 d) NFC/CA20



Şekil 3.4. a) NFC/TA2 b) NFC/TA5 c) NFC/TA10 d) NFC/TA20



Şekil 3.5. a) NFC/OM-POSS2 b) NFC/ OM-POSS5 c) NFC/ OM-POSS10 d) NFC/ OM-POSS20



### **3.2.2. NFC/CA, NFC/TA, NFC/OM-POSS filmlerin karakterizasyonu**

#### **3.2.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)**

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi analizleri (FTIR), Perkin Elmer Spectrum 100 model bir infrared spektroskopisiyle yapılmıştır. Örneklerin 650-4000 cm<sup>-1</sup> arasında taranmasıyla elde edilen spektrumlardan ana polimer NFC ile çapraz bağlayıcı olarak kullanılan CA, TA ve OM-POSS arasındaki kimyasal etkileşimler belirlenmiştir.

#### **3.2.2.2. Termal gravimetrik analiz (TGA)**

Saf halde ana polimer malzeme olan NFC, çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan saf CA, TA, OMPOSS ve ağırlıkça %2-5-10-20 oranında çapraz bağlama ajanı içeren NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM POSS karışımlarının termal kararlılıklarını belirlemek için TA Q50 model termal gravimetri analiz (TGA) cihazı ile termal gravimetri analizi yapılmıştır. Örnekler N<sub>2</sub> gazı altında 10°C/dak ısıtma hızıyla 25°C'den 600°C'ye kadar ısıtılarak test edilmiştir. TGA analizi sonrası test edilen örneklerin sırasıyla %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

#### **3.2.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)**

Saf halde ana polimer malzeme olan NFC, çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan saf CA, TA, OMPOSS ve ağırlıkça %2-5-10-20 oranında çapraz bağlama ajanı içeren NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM-POSS karışımlarının ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, Mettler Toledo DSC-1 Star Model) kullanılarak yapılmıştır. DSC analizleri, N<sub>2</sub> gazı altında 5°C/dak hızla, örneklerin 25°C'den 250°C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.2.4. Basınca karşı şişme testi (AAP)**

Basınca karşı şişme testi (AAP), bebek bezi sektöründe yaygın olarak kullanılan özel bir düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Saf haldeki NFC ve çapraz bağlı NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM-POSS karışımlarının 0,7 psi basınç altında idrar çözeltisini simüle eden %0,9'luk NaCl çözeltisine 60 dk süre ile maruz bırakılmış ve bölüm

1.6.2.4'te verilen (1) nolu denklikle bünyesinde hapsediği çözeltili miktarı belirlenmiştir.

### **3.2.2.5. Şişme oranı testi**

Saf haldeki NFC ve çapraz bağlı NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM POSS filmlerin % şişme oranı testleri saf su ile ve idrarı simüle etmek için %0,9'luk NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Şişme oranları bölüm 1.6.2.5'te verilen (2) nolu denklige göre hesaplanmıştır.

### **3.2.2.6. Işık mikroskobu**

Saf haldeki NFC ve çapraz bağlı NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM POSS filmler saf suda 30 dk bekletilip şişmiş haldeki hidrojellerin eldesinden sonra yüzey incelemeleri için POM kullanılmıştır. Analiz için Nikon LV 100 POL marka ışık mikroskobu kullanılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında CA, TA ve OM POSS'un kütlece %2-5-10-20 oranlarında kullanılarak NFC'nin çapraz bağlandığı örneklerin deneysel sonuçları 4 farklı başlık altında toplanmıştır. İlk kısımda NFC ile kütlece farklı oranlarda çapraz bağlanan NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM POSS filmlerin kimyasal etkileşimleri, ikinci kısımda termal bozunma ve ısıl değişimi, üçüncü kısımda basınç altında ve serbest halde olmak üzere % şişme oranı performansları ile fiziksel değerlendirmesi ve dördüncü kısımda ışık mikroskobu ile nitel değerlendirilmesi yapılmıştır.

### 4.1. Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesi

#### 4.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizi

NFC'nin CA, TA ve OM-POSS ile kütlece farklı konsantrasyonlarda hazırlanan numuneleri arasındaki kimyasal etkileşimleri görmek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1 – 4.4 arasında saf haldeki NFC, CA, TA ve OM-POSS için FTIR spektrumları verilmiştir.

Tablo 4.1 – 4.2'de saf haldeki NFC, CA, TA ve OM-POSS için FTIR'daki karakteristik pikleri açıklanmıştır.

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere, saf NFC polimeri yapısında çok sayıda hidrofilik OH grubu içermesi sebebiyle  $3333\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda güçlü ve geniş OH germe titreşim bandı göstermektedir.  $2909\text{ cm}^{-1}$  bandı asimetrik ve simetrik metil ve metilen selüloz gruplarına aittir (Missoum ve diğ., 2012).

$1597\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen pik, NFC'nin yapısında absorbe olan suya aittir.  $1429, 1367, 1321$  ve  $1156\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında sırasıyla  $\text{CH}_2$  simetrik bükülme, CH bükülme,  $\text{CH}_2$  sallanma, C-O-C gerilme titreşimleri görülmektedir.  $1028\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen güçlü pik C-O, C-C veya C-OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Missoum ve diğ., 2012)

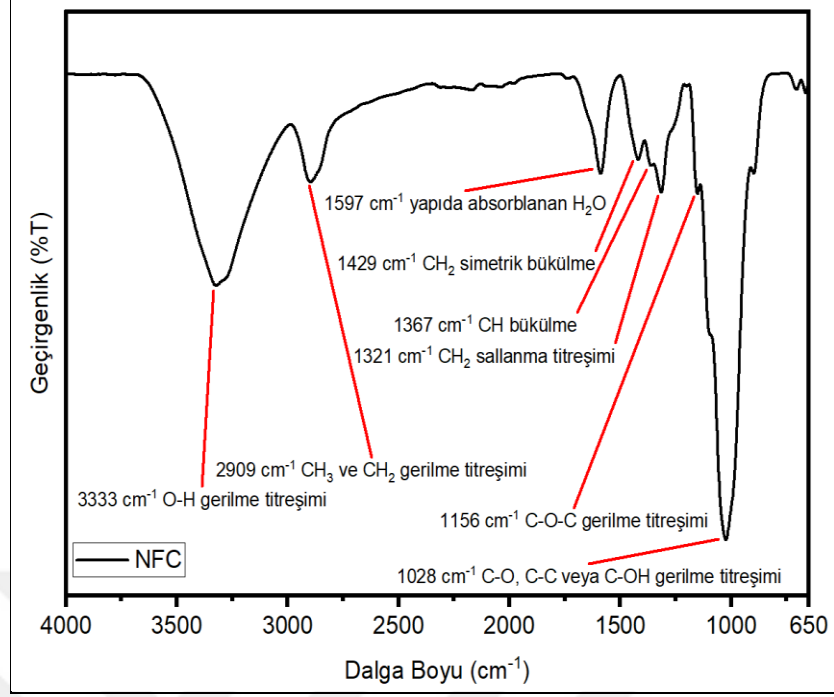
Tablo 4.1. NFC ve CA için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Madde	Literatür Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü	Kaynaklar
NFC	3200-3500	O-H gerilme titreşimi	(Littunen, 2011; Paschoal, 2015; Hassanzadeh, 2017; Trilokesh & Uppuluri, 2019)
	2850-2970	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> gerilme titreşimi	(Littunen, 2011; Paschoal, 2015; Hassanzadeh, 2017; Trilokesh & Uppuluri, 2019)
	1600-1700	Yapıda bulunan H <sub>2</sub> O	(Paschoal, 2015; Abraham, 2011; Trilokesh & Uppuluri, 2019)
	1430	CH <sub>2</sub> simetrik bükülme titreşimi	(Trilokesh & Uppuluri, 2019)
	1367	CH bükülme titreşimi	(Trilokesh & Uppuluri, 2019)
	1321	CH <sub>2</sub> sallanma titreşimi	(Trilokesh & Uppuluri, 2019)
	1156	C-O-C gerilme titreşimi	(Trilokesh & Uppuluri, 2019)
	1025-1110	C-O, C-C gerilme ya da C-OH bükülme titreşimi	(Hassanzadeh, 2017)
CA	3300-3500	O-H gerilme titreşimi	(Hsu, 2012)
	1715-1745	C=O esneme titreşimi	(Demitri, 2008; Goodarzi, 2003)

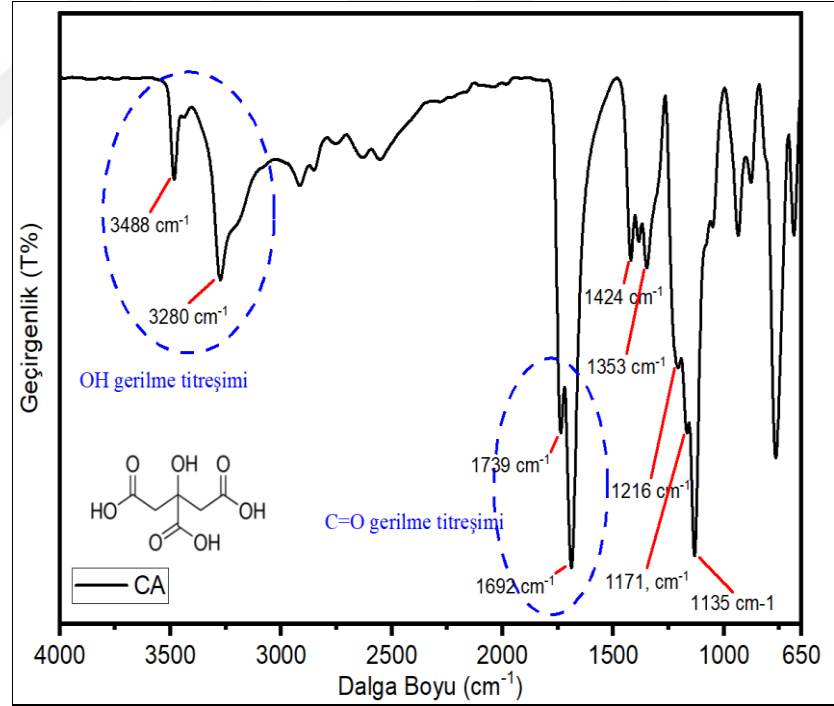


Tablo 4.2. TA, OMPOSS ve POSS türleri için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Madde	Literatür Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü	Kaynaklar
TA	3200-3645	O-H gerilme titreşimi	(Peter, 2018; Wu & Jones, 2012)
	1690-1760	C=O gerilme titreşimi (COOH)	(Peter, 2018; Aithal, 2017; Wu & Jones, 2012)
	1360-1450	C=O simetrik gerilme titreşimi (COO-)	(Wu & Jones, 2012)
	1080-1195	C-OH titreşimi	(Timakova & Afonina, 2020)
OM-POSS	1710	C=O esneme titreşimi	(Lee ve diğ., 2015; Wysocki vd., 2012)
	1625	C=C esneme titreşimi	(Wysocki vd., 2012)
	1640	N-H titreşimi	(Wysocki vd., 2012)
	1545	N-H titreşimi	(Wysocki vd., 2012)
Tüm POSS türleri	2840 - 2960	C-H simetrik gerilme titreşimi	(Kodal, 2014; Uzuner, 2020)
	1440 - 1465	C-H asimetrik deformasyon titreşimi	(Kodal, 2014; Uzuner, 2020)
	1325 - 1440	C-H sallanma titreşimi	(Kodal, 2014; Uzuner, 2020)
	1165 - 1225	C-H iskelet titreşimi	(Kodal, 2014; Uzuner, 2020)
	1030 - 1110	Si-O-Si gerilme titreşimi	(Kodal, 2014; Uzuner, 2020)
	830 - 960	C-H sallanma titreşimi	(Kodal, 2014; Uzuner, 2020)
	790 - 840	C-C iskelet titreşimi	(Kodal, 2014; Uzuner, 2020)
	735 - 745	C-C iskelet titreşimi (sallanma)	(Kodal, 2014; Uzuner, 2020)
610 - 690	C-H dalgalanma titreşimi	(Kodal, 2014; Uzuner, 2020)	



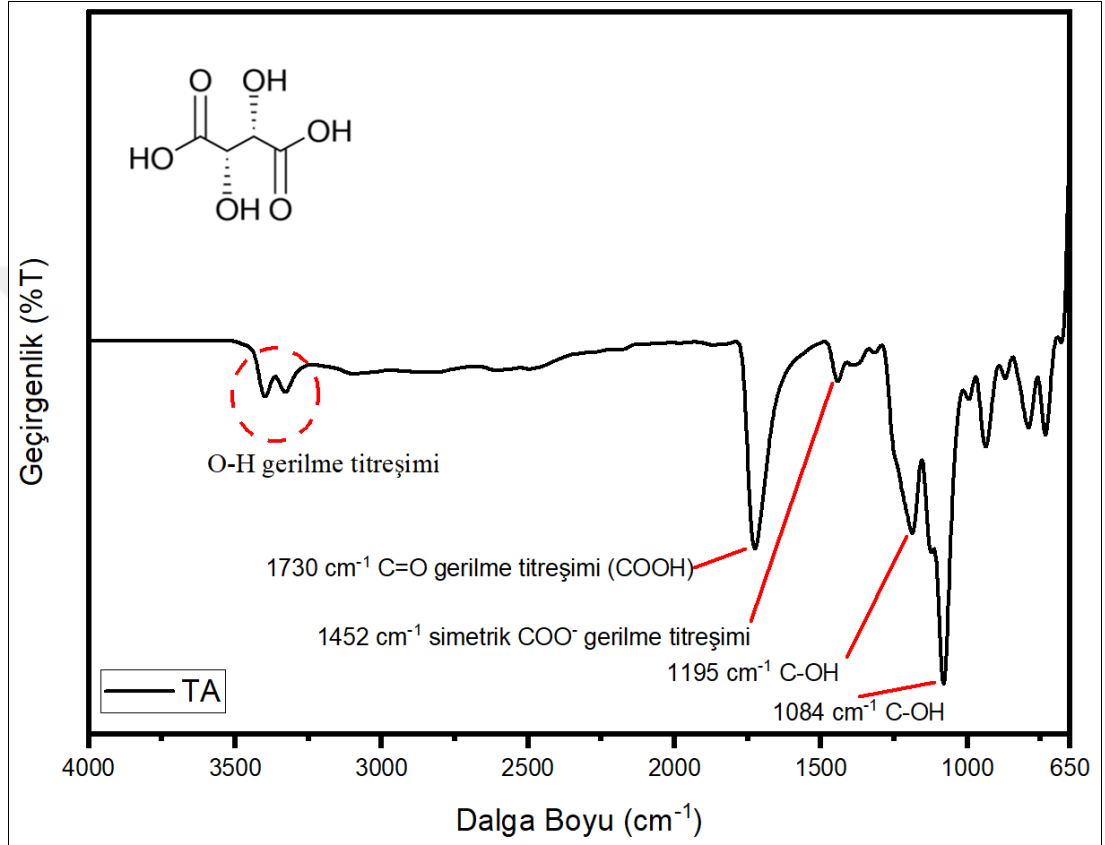
Şekil 4.1. NFC'nin FTIR spektrumu



Şekil 4.2. CA'nın FTIR spektrumu

Şekil 4.2'de FTIR spektrumu verilen CA'nın karakteristik pikleri 3488 ve 3280  $\text{cm}^{-1}$  de pik veren OH gerilme titreşimi ve 1739 ve 1692  $\text{cm}^{-1}$  de pik veren, yapıda bulunan karbonil gruplarından kaynaklanan C=O gerilme titreşimleri gösterilmektedir.

Şekil 4.3’de FTIR spektrumu verilen TA’nın karakteristik pikleri 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasında OH gerilme titreşimleri, 1730  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda yapıda bulunan karbonil grubundan gelen C=O gerilme titreşimi, 1452  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda karbonil grubundan gelen  $\text{COO}^-$  iyon titreşimi, 1195 ve 1084  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında C-OH gerilme titreşimleri gösterilmektedir.

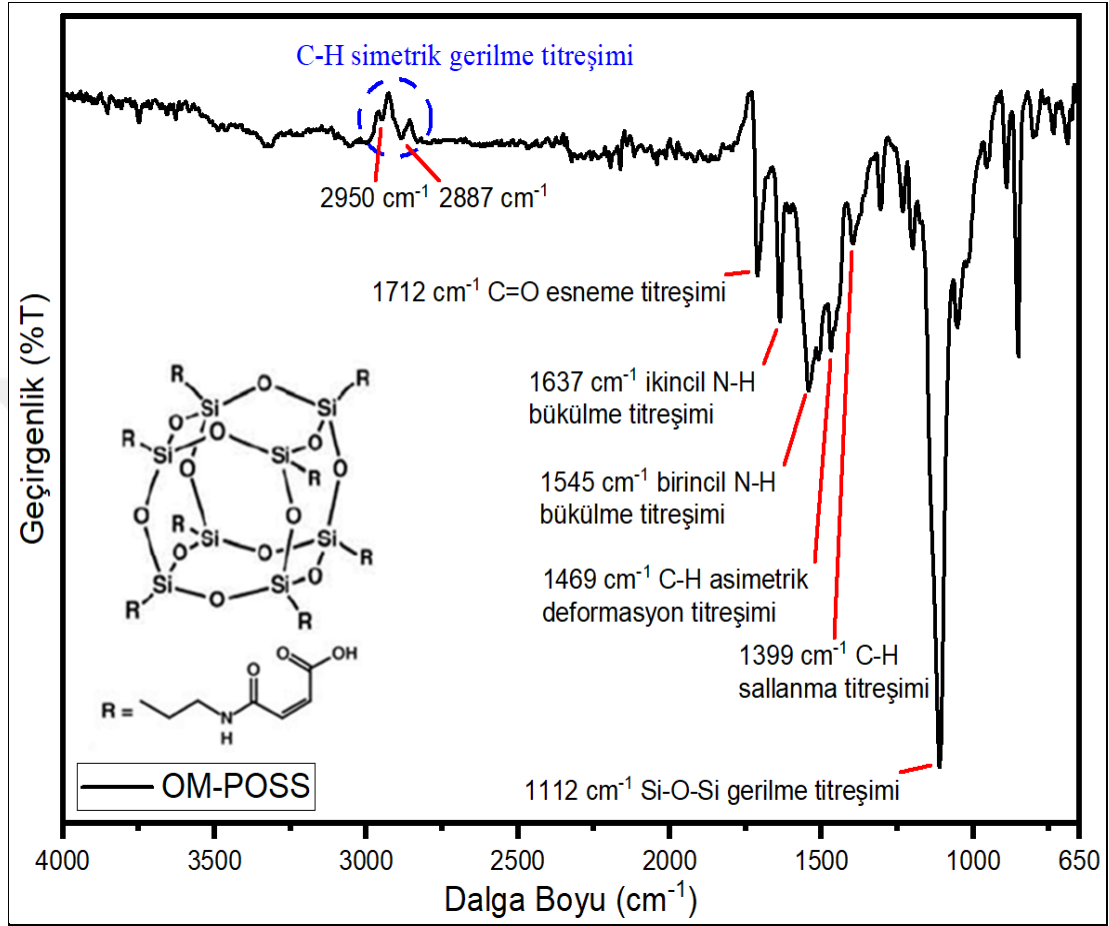


Şekil 4.3. TA’nın FTIR spektrumu

Şekil 4.4’te FTIR spektrumu verilen OM-POSS’un karakteristik pikleri ikincil amin ve karboksilik asit gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. 1712  $\text{cm}^{-1}$  de karboksilik asit grubundan gelen C=O esneme titreşimi görülmektedir. 1637 ve 1515  $\text{cm}^{-1}$  de ikincil amin bükülme titreşimleri görülmektedir. 1112  $\text{cm}^{-1}$  de Si-O-Si gerilme titreşimi, 1469  $\text{cm}^{-1}$  de C-H asimetric deformasyon titreşimi, 1399  $\text{cm}^{-1}$  de C-H sallanma titreşimi görülmektedir. Tüm POSS türleri için diğer titreşim türleri ve bunlara karşılık gelen dalga boyları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Literatürde selülozun kimyasal özellikleri hemen hemen sadece fonksiyonel gruplarca belirlenmektedir. Bu gruplar genellikle selülozun tüm kimyasal reaksiyonlarına katılmaktadır. Selüloz molekülü bünyesinde fonksiyonel gruplar her

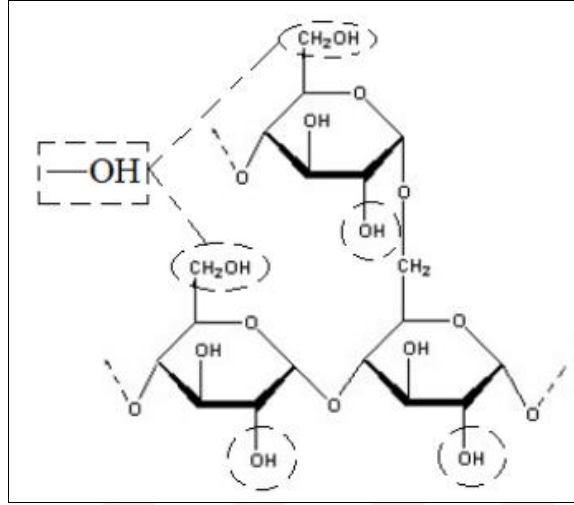
glukoanhidrit ünitesindeki 3 alkolik hidroksil grubuyla, üniteler arasındaki oksijen köprüleridir. Hidroksil gruplarının biri primer (C6-OH), ikisi sekonder (C2-OH ve C3-OH) karakterlidir (Ekman, 1986; Büyüklimanlı, 2015).



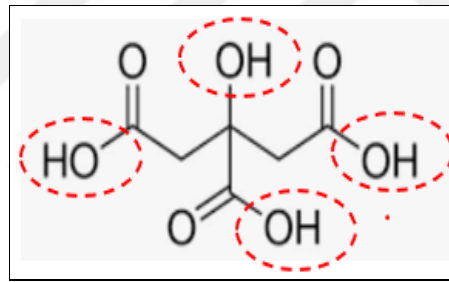
Şekil 4.4. OM-POSS'un FTIR spektrumu

Şekil 4.15 – 4.16'dan görüldüğü üzere, Saf NFC'de 3351 cm<sup>-1</sup> dalga boyu değerinde gözlenen pik –OH bağının gerilme titreşimine aittir (Littunen, 2011; Paschoal, 2015; Hassanzadeh, 2017; Trilokesh & Uppuluri, 2019). –OH gruplarının hem NFC'de hem de 3284 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda CA molekülünde bulunmasına rağmen (Hsu, 2012), NFC/CA çapraz bağlı polimerlerde artan CA miktarı ile bu pikin şiddeti azalmaktadır, diğer bir deyişle yapıdaki –OH gruplarının miktarı azalmaktadır. Bu durum, çapraz bağlı polimerde CA miktarının artması ile NFC yapısındaki –OH gruplarının hidrojen bağlarının kırılıp Şekil 2.1'de verilen reaksiyon mekanizmasına göre CA yapısında bulunan karboksil grupları ile 2 kademeli ara anhidrit oluşumuna dayanan esterleşme tepkimesine girerek harcadığının göstergesidir (Karagöz, 2012; Littunen, 2011; Paschoal, 2015; Hassanzadeh, 2017; Trilokesh & Uppuluri, 2019;

Hsu, 2012). Selüloz yapısında ve CA yapısında –OH titreşimine neden olan yapılar Şekil 4.5-4.6’da verilmiştir.



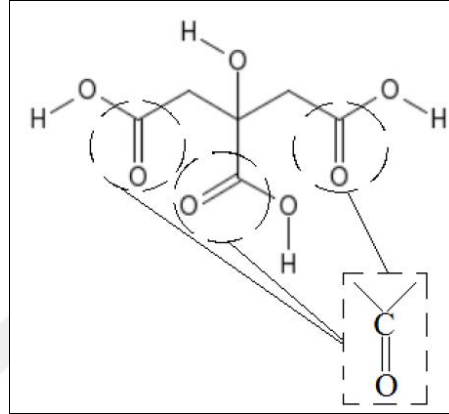
Şekil 4.5. Selüloz yapısında –OH gruplarının titreşimine neden olan yapılar



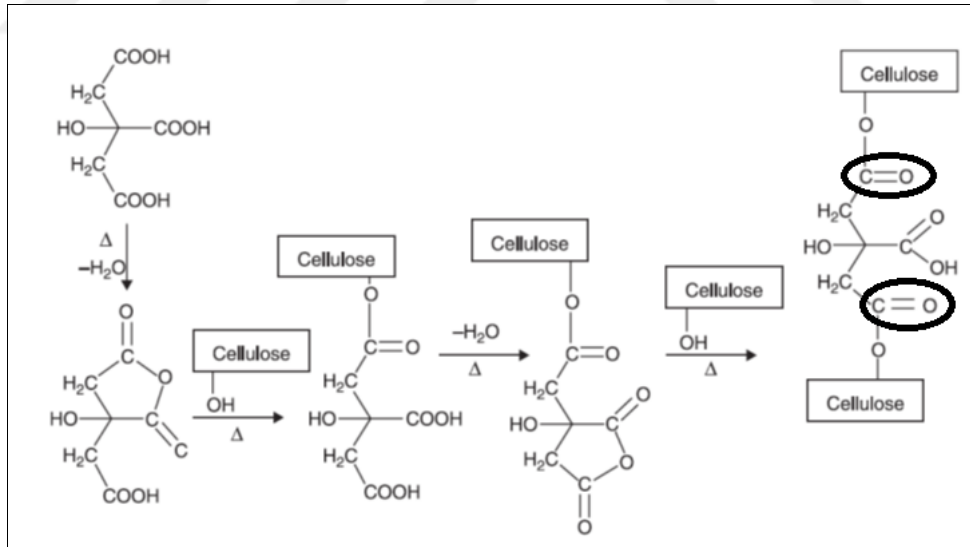
Şekil 4.6. CA yapısında –OH gruplarının titreşimine neden olan yapılar

Şekil 4.15 – 4.16’da farklı oranlarda CA ile çapraz bağlanmış polimerlere bakıldığında, saf CA’da  $1694\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu değerindeki pik, karboksilik asit gruplarında bulunan C=O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. CA molekülünde bulunan ve bu pikin oluşmasına sebep olan gruplar Şekil 4.7’de gösterilmiştir.  $1742\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu değerinde gözlenen pik ise, karboksilik asit gruplarının birbirlerine çok yakın konumlanması sonucu oluşturdukları ikili asit yapıları (diacid) veya çoklu asit yapılarından (polyatomic) kaynaklanmaktadır (Karagöz, 2012; Shi, 2007; Demitri, 2008; Goodarzi, 2003). CA içermeyen saf NFC’de herhangi bir pik gözlenmezken, çapraz bağlı NFC/CA örneklerinde  $1603$ ,  $1604$ ,  $1733$  ve  $1737\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda yeni bir pik gözlenmiştir. Artan CA miktarı ile daha da belirgin hale gelen bu pik, CA ile NFC arasında esterleşme reaksiyonu

sonucu oluşan ester gruplarındaki C=O bağının titreşim gerilmesine aittir (Karagöz, 2012; Shi, 2007). Bu titreşim gerilmesine ait yapı Şekil 4.8’de işaretlenmiştir. C=O gerilme titreşim bandının %2-5-10-20 CA içeren polimerlerde 1603, 1604, 1733, 1737  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında görülmesi, C=O gerilmesinin komşu C-C veya C-H titreşimlerinin etkileşiminden kaynaklanır. Artan CA konsantrasyonu ile titreşimlerin daha yüksek absorpsiyon değerlerine kaydığı gözlemlenmiştir.



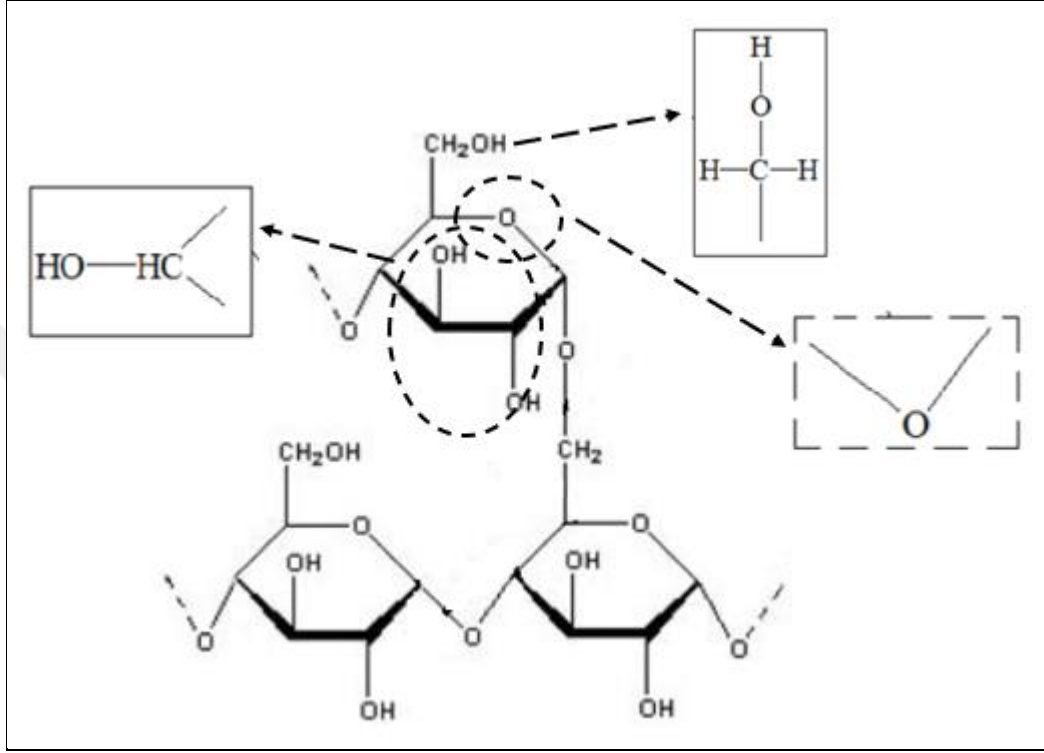
Şekil 4.7. CA yapısında C=O bağı oluşturan yapılar



Şekil 4.8. NFC/CA yapısında esterleşme reaksiyonuyla oluşan C=O bağları

Şekil 4.15 – 4.16’da saf NFC’de  $1158 \text{ cm}^{-1}$ ’de ve çapraz bağlı NFC/CA örneklerinde  $1165$  ve  $1166 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler selülozun glukopiranoz halka yapısındaki C-O-C iskelet titreşiminden kaynaklanır. Saf NFC’de  $1106 \text{ cm}^{-1}$  ve çapraz bağlı NFC/CA örneklerinde  $1113$  ve  $1112 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikler, selülozun C2 ve C3’ünde yer alan -OH gerilme titreşimlerine aittir. Selüloz molekülünün C6’sındaki -OH ve C-O

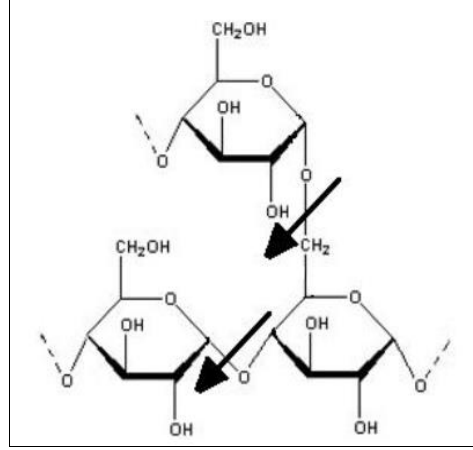
gerilme titreşimlerinin birbirleriyle etkileşimleri saf NFC’de  $1034\text{ cm}^{-1}$ ’de, çapraz bağlı NFC/CA örneklerinde  $1034, 1061, 1058, 1060\text{ cm}^{-1}$ ’de pik vermiştir.  $1030-1170\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında bu pikleri veren yapılar Şekil 4.9’da verilmiştir (Tan, 2021; Li vd., 2019).



Şekil 4.9. Selülozun CA ile reaksiyonunda  $1030-1170\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında gerilme titreşimi oluşturan yapıları

Şekil 4.15 – 4.16’da, NFC/CA örneklerinde CA miktarındaki artış ile saf polimerde  $1034\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin şiddeti azalmaktadır. Bu da, yapıdaki  $-C-O-C-$  bağ miktarının azaldığını göstermektedir. Bu durum, artan CA miktarı ile NFC’de glikosidik bağlarının kırılması ve  $-C-O-C-$  yapılarında meydana gelen asit hidrolizi ile açıklanmaktadır (Karagöz, 2012; Shi, 2007). Asit hidrolizinin meydana geldiği yapılar Şekil 4.10’da gösterilmiştir.

Şekil 4.15 – 4.16’da saf NFC’de  $2909\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pik, yapıdaki  $CH_2$ ’lerden kaynaklanan C-H titreşimine aittir.  $1429\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik  $CH_2$  simetrik bükülme titreşimi,  $1367\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik selülozun aromatik halkasındaki C-H/C-O gruplarının bükülme titreşimi ve  $1321\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik  $CH_2$  sallanma titreşimine aittir. Çapraz bağlı polimerlerde CA miktarının artmasına bağlı olarak glikosidik bağların parçalanması etkisi ile bu piklerde daha yüksek dalga boyu değerine kayma gerçekleşmiştir.



Şekil 4.10. Asit hidrolizi etkisiyle NFC yapısında CA ile reaksiyona girmek üzere kırılan -C-O-C- bağları

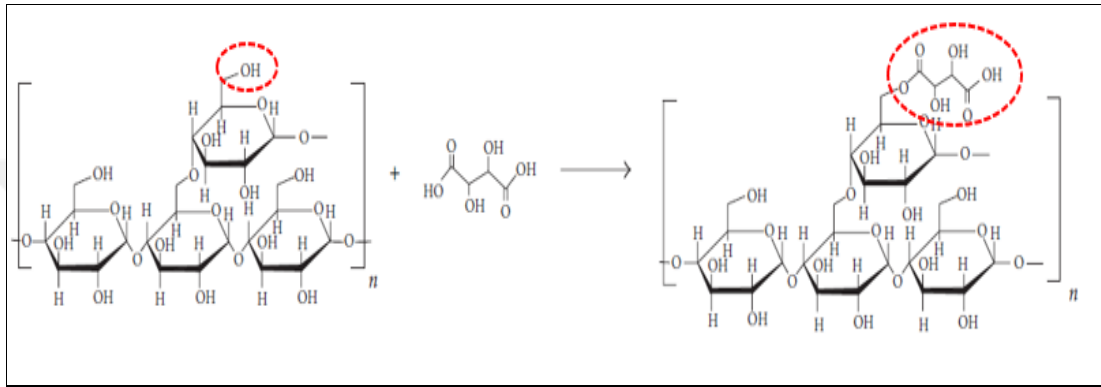
Şekil 4.15 – 4.16’da saf NFC’de  $1597\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda polimer yapısında absorblanmış olan su moleküllerinden kaynaklanan titreşimin, NFC/CA çapraz bağlı polimerlerde kaybolduğu görülmektedir. Bu durum, çapraz bağlanma ile polimer zincirleri birbirlerine daha çok yakınlaştığı için daha az şişme davranışı göstermesi ve dolayısıyla yapıda daha az su molekülü tutma kabiliyetine sahip olmasına atfedilmektedir.

Şekil 4.17 – 4.18’de NFC/TA örneklerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Reaksiyon sisteminde TA dozajı düşük olduğunda, TA’nın selüloz zincirlerine aşılama olasılığı yüksektir. TA miktarının artmasıyla birlikte, zengin hidroksil ve karboksil grupları içeren kimyasal yapısı nedeniyle sadece aşılama değil aynı zamanda çapraz bağlayıcı olarak da rol oynar (Tan, 2021). Saf NFC’de  $3332\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu değerinde gözlenen pik –OH bağının gerilme titreşimine aittir (Littunen, 2011; Paschoal, 2015; Hassanzadeh, 2017; Trilokesh & Uppuluri, 2019). –OH gruplarının hem NFC’de, hem de TA molekülünde ( $3402\text{ cm}^{-1}$  &  $3333\text{ cm}^{-1}$ ) bulunmasına rağmen (Peter, 2018; Wu & Jones, 2012), çapraz bağlı polimerlerde artan TA miktarı ile bu pikin şiddeti azalmaktadır, diğer bir deyişle yapıdaki –OH gruplarının miktarı azalmaktadır. Bu durum, çapraz bağlı polimerde TA miktarının artması ile NFC yapısındaki hidrojen bağlarının kırılıp –OH gruplarının TA ile tepkimeye girerek harcandığının göstergesidir. Bu reaksiyon mekanizması Şekil 4.11’de gösterilmiştir.

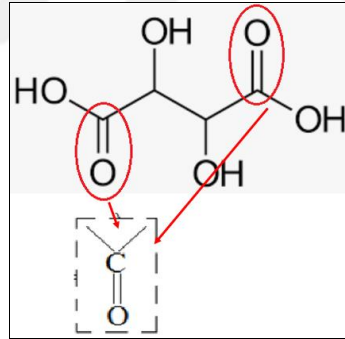
Şekil 4.17 – 4.18’de saf TA’da  $1733\text{ cm}^{-1}$  deki dalga boyu değerindeki pik, yapısındaki karboksil gruplarında bulunan C=O bağının gerilme titreşiminden



kaynaklanmaktadır (Peter, 2018; Aithal, 2017; Wu & Jones, 2012). TA yapısında bulunan karboksil grupları Şekil 4.12’de verilmiştir. TA içermeyen saf NFC’de ve %2 TA içeren çapraz bağlı polimerde herhangi bir pik gözlenmezken, %5-10-20 çapraz bağlı polimerlerde 1731, 1737, 1735  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında yeni bir pik gözlenmiştir. Artan TA miktarı ile daha da belirgin hale gelen bu pik, TA ile NFC moleküllerinin esterleşmesi sonucu oluşan ester gruplarındaki C=O bağının titreşim gerilmesine aittir (Tan, 2021).



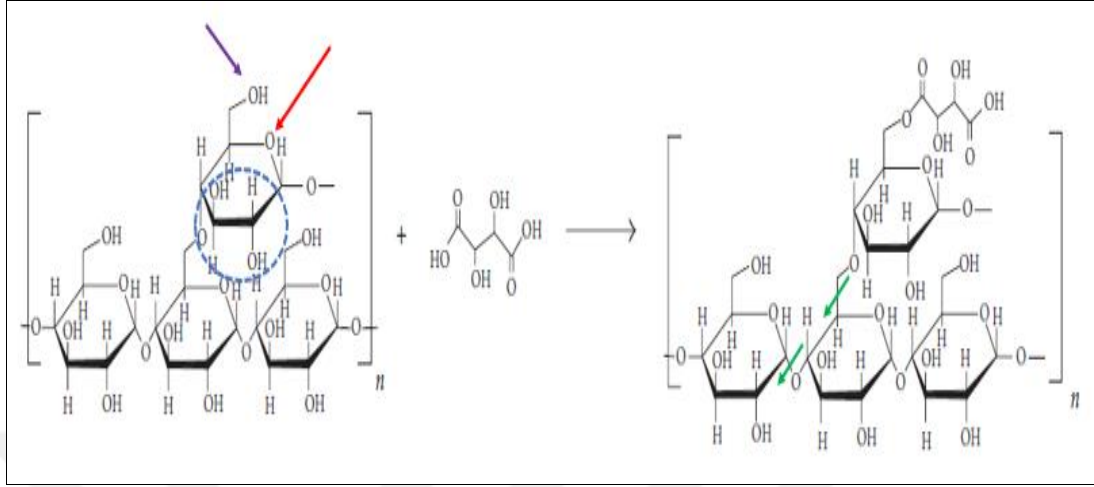
Şekil 4.11. NFC/TA örneklerinin reaksiyon mekanizması



Şekil 4.12. TA yapısında bulunan karboksil grupları

Şekil 4.17 – 4.18’de saf NFC’de 1159  $\text{cm}^{-1}$ deki pik, selülozun glukopiranoz halka yapısındaki C-O-C iskelet titreşiminden kaynaklanır (Li vd., 2019; Trilokesh & Uppuluri, 2019). Bu titreşim Şekil 4.13’te kırmızı renk ok ile gösterilmiştir. Saf selülozda 1105  $\text{cm}^{-1}$  ve çapraz bağlı polimerlerde 1110, 1111 ve 1109  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pikler, selülozun C2 ve C3’ünde yer alan C-OH gerilme titreşimlerine aittir (Tan, 2021; Li, 2019; Hassanzadeh, 2017). Bu titreşim Şekil 4.13’te mavi renk halka ile gösterilmiştir. Selüloz molekülünün C6’sındaki -OH ve C-O gerilme titreşimleri arasındaki etkileşimler 1034, 1032, 1036, 1033  $\text{cm}^{-1}$  de pik vermiştir (Tan 2021; Li,

2019; Hassanzadeh, 2017). Bu titreşime neden olan yapı Şekil 4.13'te mor renk ok ile gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Selülozun TA ile reaksiyonunda 1030-1160  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında gerilme titreşimi oluşturan yapıları

Şekil 4.17 – 4.18'de çapraz bağlı NFC/TA örneklerinde TA miktarındaki artış ile saf polimerde 1034  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin şiddeti azalmaktadır. Bu da yapıdaki  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  bağ miktarının azaldığını göstermektedir. Bu durum, artan TA miktarı ile NFC de  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  yapılarında meydana gelen asit hidrolizi ile açıklanmaktadır (Karagöz, 2012; Shi, 2007). Asit hidrolizinin gerçekleştiği kısımlar Şekil 4.13'te yeşil oklar ile gösterilmiştir.

Şekil 4.17 – 4.18'de saf selülozda 2905  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik, yapıdaki  $\text{CH}_2$ 'lerden kaynaklanan C-H titreşimine aittir (Salleh, 2019; Tan, 2021; Littunen, 2011; Paschoal, 2015; Hassanzadeh, 2017; Trilokesh & Uppuluri, 2019). 1428  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{CH}_2$  simetrik bükülme titreşimi, 1323  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik selülozun aromatik halkasındaki C-H/C-O gruplarının bükülme titreşimine aittir (Tan, 2021; Seta, 2020). Çapraz bağlı polimerlerde TA miktarının artmasına bağlı olarak glikosidik bağların parçalanması etkisi ile bu piklerde kaymalar gerçekleşmiştir.

Şekil 4.17 – 4.18'de saf NFC'de 1597  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda polimer yapısında absoblanmış olan su moleküllerinden kaynaklanan titreşimin, NFC/TA çapraz bağlı örneklerde kaybolduğu görülmektedir (Salleh, 2019; Paschoal, 2015; Abraham, 2011; Trilokesh & Uppuluri, 2019). Bu durum, çapraz bağlanma ile polimer zincirleri birbirlerine daha çok yakınlaştığı için daha az şişme davranışı göstermesi

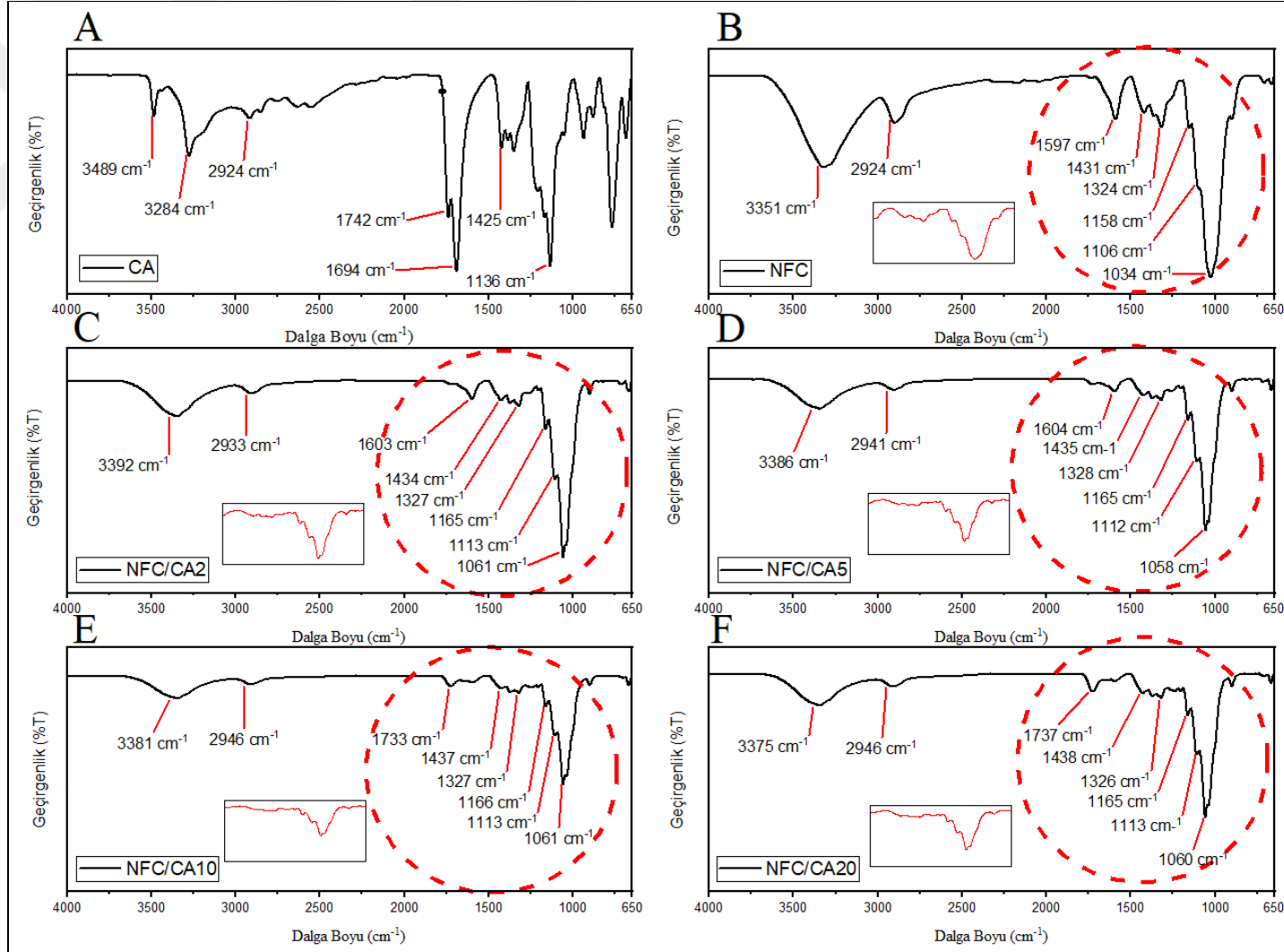
ve dolayısıyla yapıda daha az su molekülü tutma kabiliyetine sahip olmasına atfedilmektedir.

Şekil 4.19 – 4.20 NFC/OM-POSS örneklerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Saf NFC’de  $3332\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen güçlü OH gerilme titreşimlerinin (Karagöz, 2012; Littunen, 2011; Paschoal, 2015; Hassanzadeh, 2017; Trilokesh & Uppuluri, 2019; Hsu, 2012) şiddetinin artan OM-POSS konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir. Bu durum OM-POSS bünyesinde bulunan karbonil yapısı ile NFC yapısındaki OH grupları arasında esterleşme reaksiyonunun gerçekleşerek burada tüketildiğine atfedilmektedir.

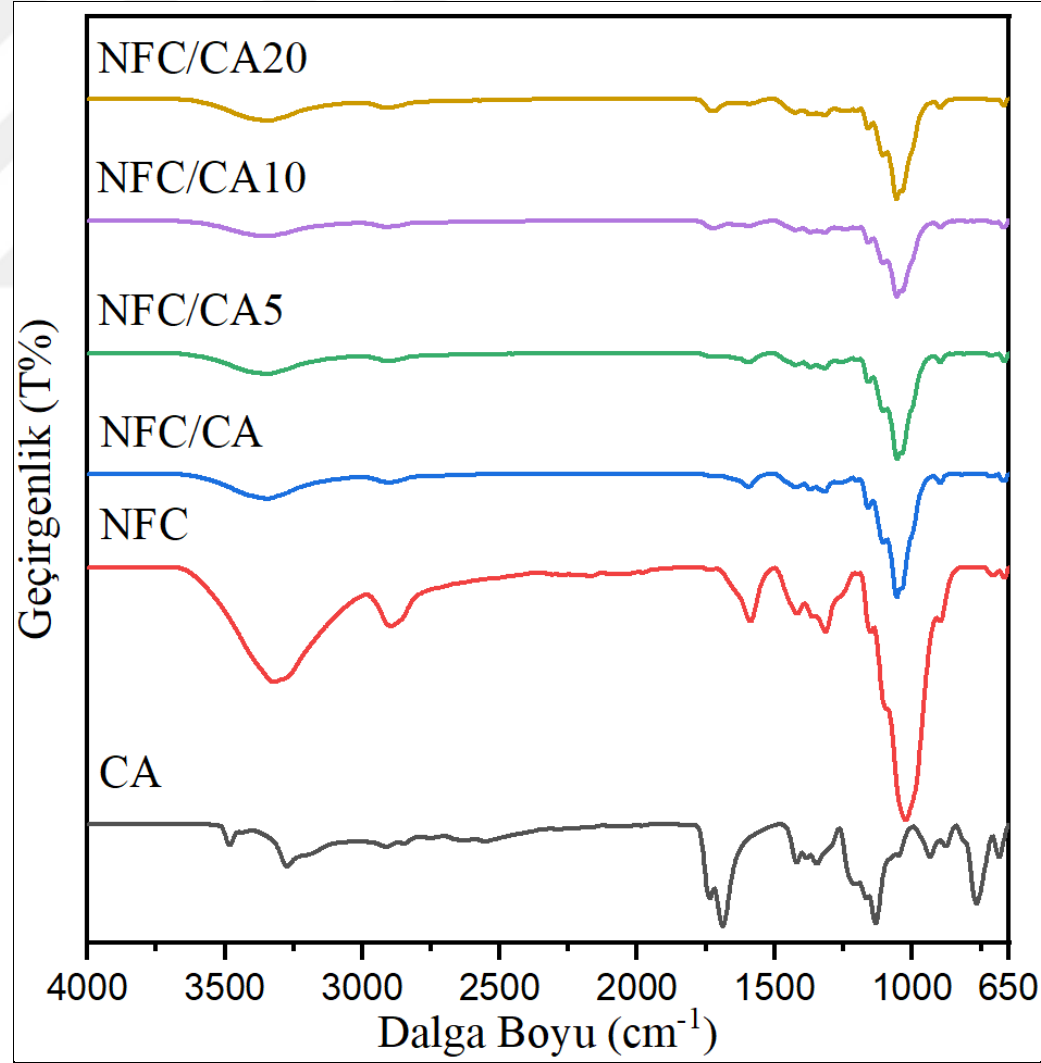
Şekil 4.19 – 4.20’da saf NFC’de  $1367\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda CH bükülme ve  $1325^{-1}$  dalga boyunda  $\text{CH}_2$  sallanma (Trilokesh & Uppuluri, 2019) titreşimlerinin, çapraz bağlı NFC/OM-POSS polimerlerinde artan OM-POSS konsantrasyonu ile beraber spektrum şiddeti azalmakta ve saf NFC’de  $1430\text{ cm}^{-1}$ ’deki  $\text{CH}_2$  simetrik bükülme titreşimine (Trilokesh & Uppuluri, 2019) doğru kayma eğilimi göstermektedir. Artan OM-POSS konsantrasyonu ile beraber sırasıyla %2-5-10-20 NFC/OM-POSS örneklerinde  $1433$ ,  $1437$  ve  $1445\text{ cm}^{-1}$ ’de  $\text{CH}_2$  sallanma titreşimlerine ait piklerin genişliğinin arttığı ve %20 NFC/OM-POSS örneğinde  $1716\text{ cm}^{-1}$ ’de C=O (Lee ve diğ., 2015; Wysocki vd., 2012) ve  $1639\text{ cm}^{-1}$ ’de N-H titreşim bandı (Wysocki vd., 2012) ile birleşme gösterdiği görülmektedir.

Saf NFC’de  $1595\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda, yapıda absoblanmış su moleküllerinden kaynaklanan titreşimin (Paschoal, 2015; Abraham, 2011; Trilokesh & Uppuluri, 2019) %10-20 OM-POSS içeren örneklerde kaybolduğu görülmektedir. %2-5 OM-POSS içeren örneklerin yapısında hala bir miktar su tuttuğu düşünülmektedir. Bu durum, çapraz bağ miktarı arttıkça polimer zincirlerinin birbirlerine daha çok yaklaşarak daha az şişme davranışı göstermesi ve dolayısıyla yapıda daha az su molekülü tutma kabiliyetine sahip olmasına atfedilmektedir.

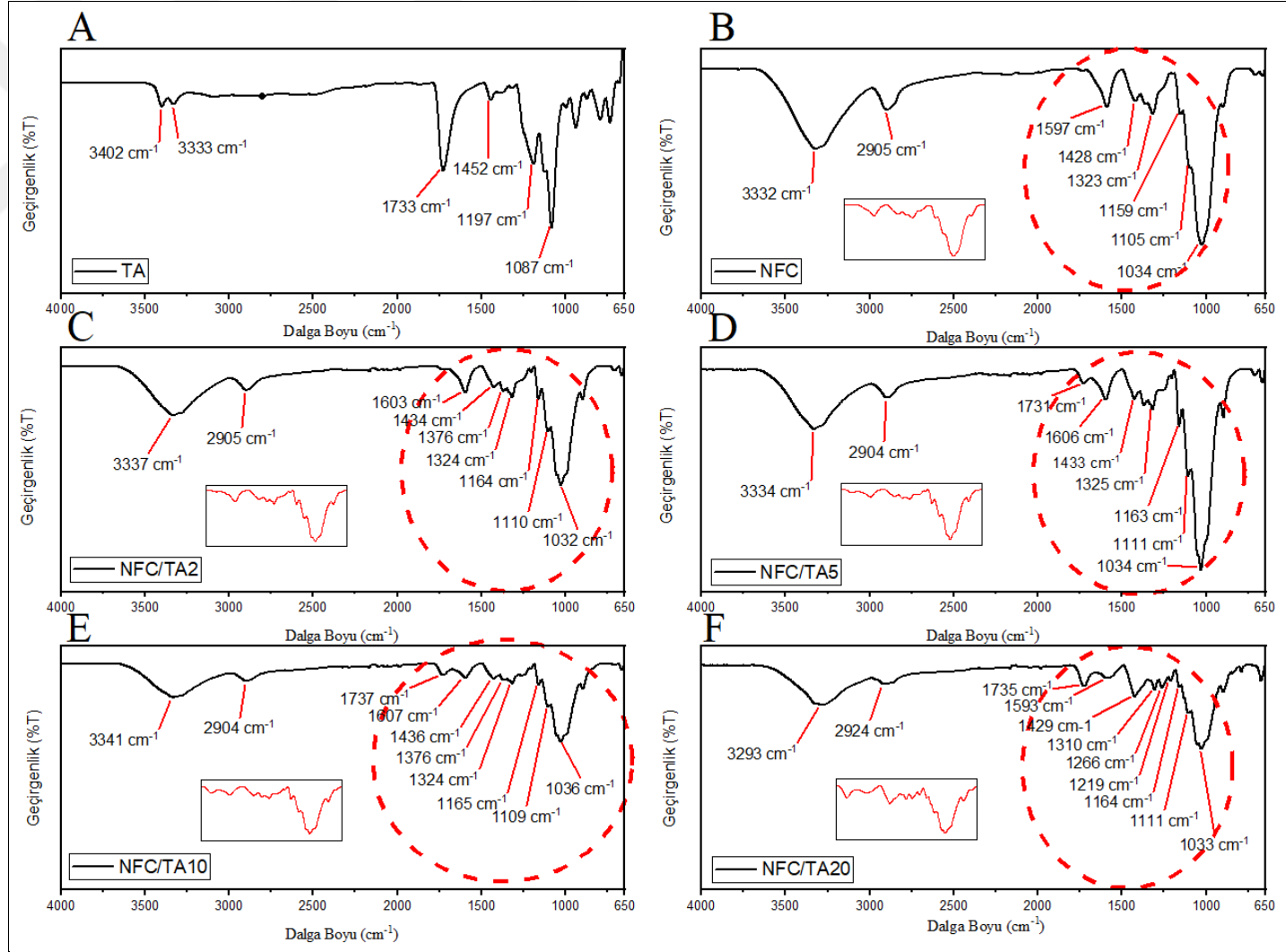
Çapraz bağlı polimerde OM-POSS miktarındaki artışla beraber, saf polimerde  $1034\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda pikin şiddeti azalmaktadır. Bu da, yapıdaki  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  bağ miktarının azaldığını göstermektedir. Bu durum, artan OM-POSS miktarı ile NFC de  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  yapılarının bulunduğu glikosidik bağların parçalanması ile açıklanmaktadır (Karagöz, 2012; Shi, 2007).



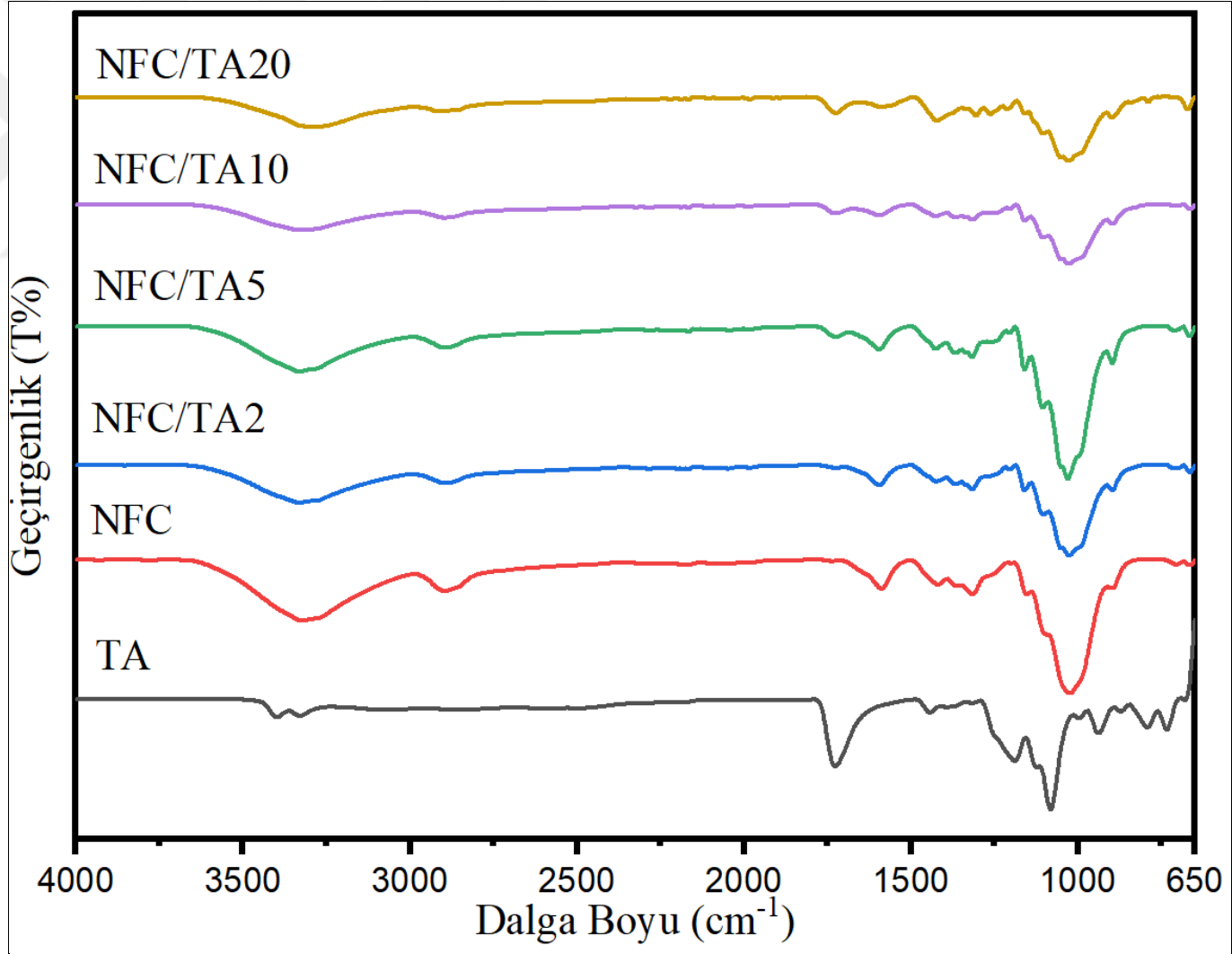
Şekil 4.14. Çapraz bağlı NFC-CA polimerlerinin FTIR spektrumları karşılaştırması (a) Saf CA (b) Saf NFC (c) NFC/CA2 (d) NFC/CA5 (e) NFC/CA10 (f) NFC/CA20



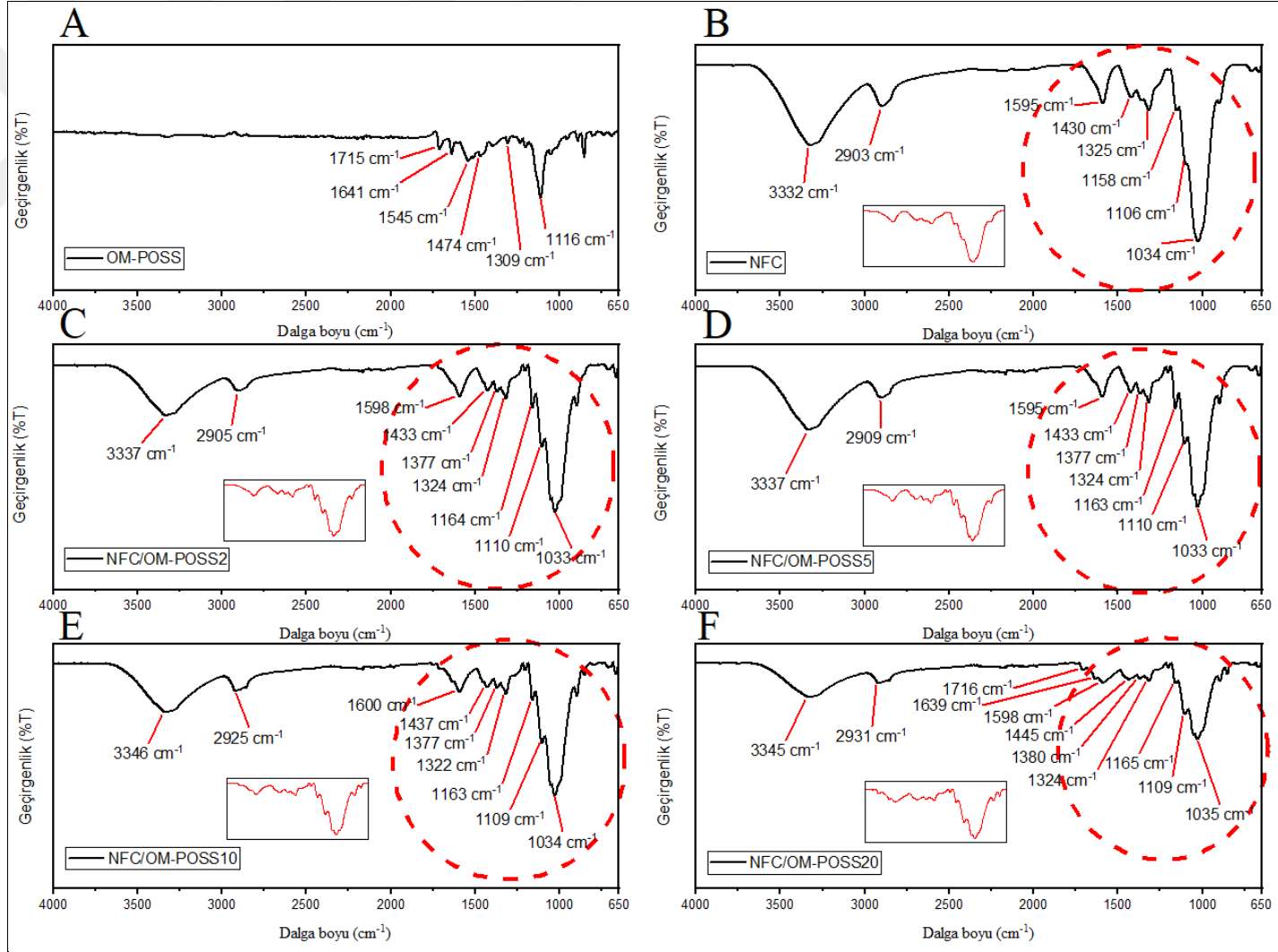
Şekil 4.15. Çapraz bağlı NFC-CA polimerlerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.16. Çapraz bağlı NFC-TA polimerlerinin FTIR spektrumları karşılaştırması (a) Saf TA (b) Saf NFC (c) NFC/TA2 (d) NFC/TA5 (e) NFC/TA10 (f) NFC/TA20

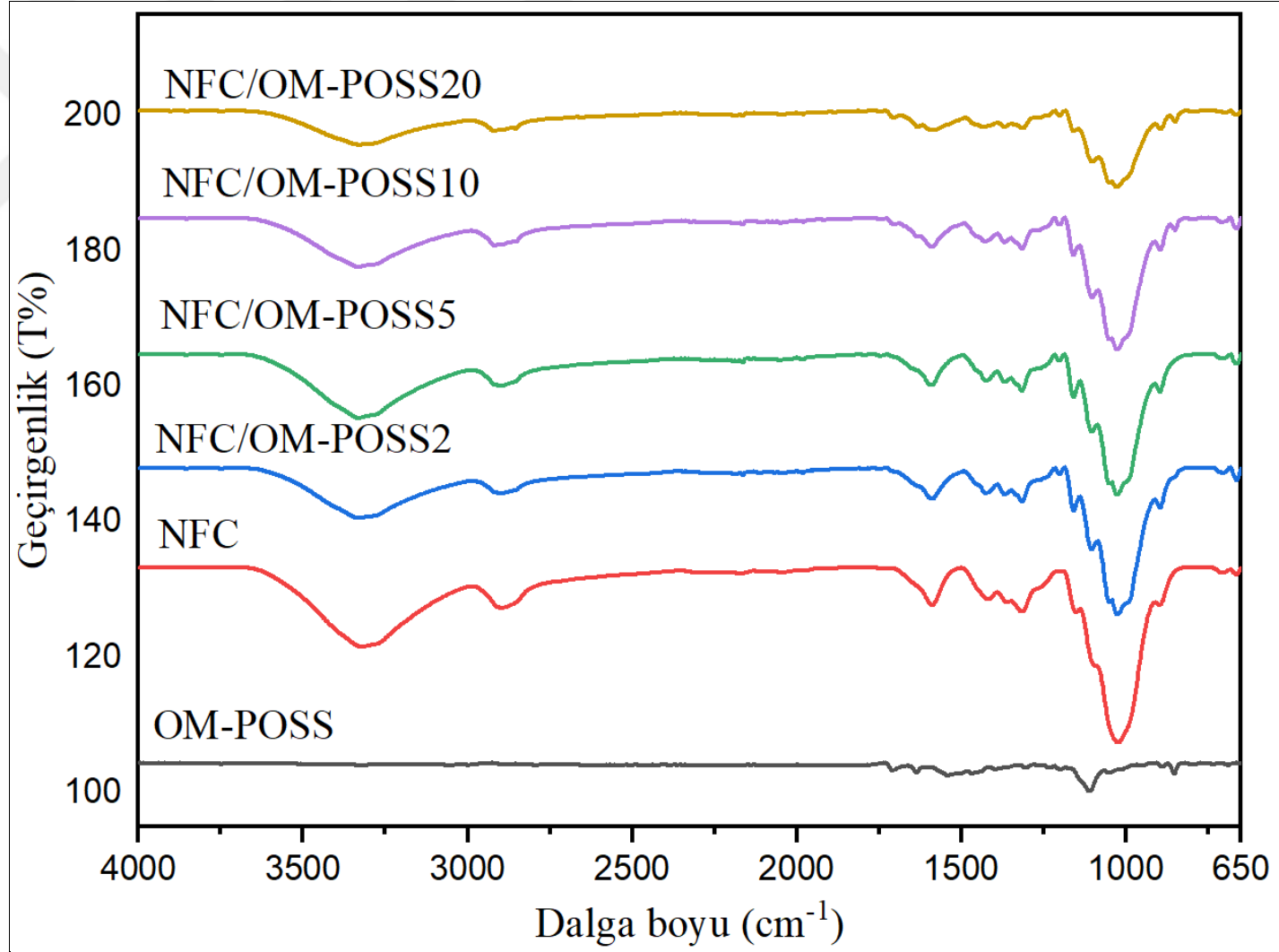


Şekil 4.17. Çapraz bağlı NFC-TA polimerlerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.18. Çapraz bağlı NFC/OM-POSS polimerlerinin FTIR spektrumları karşılaştırması (a) Saf OM-POSS (b) Saf NFC (c) NFC/OM-POSS2 (d) NFC/OM-POSS5 (e) NFC/OM-POSS10 (f) NFC/OM-POSS20





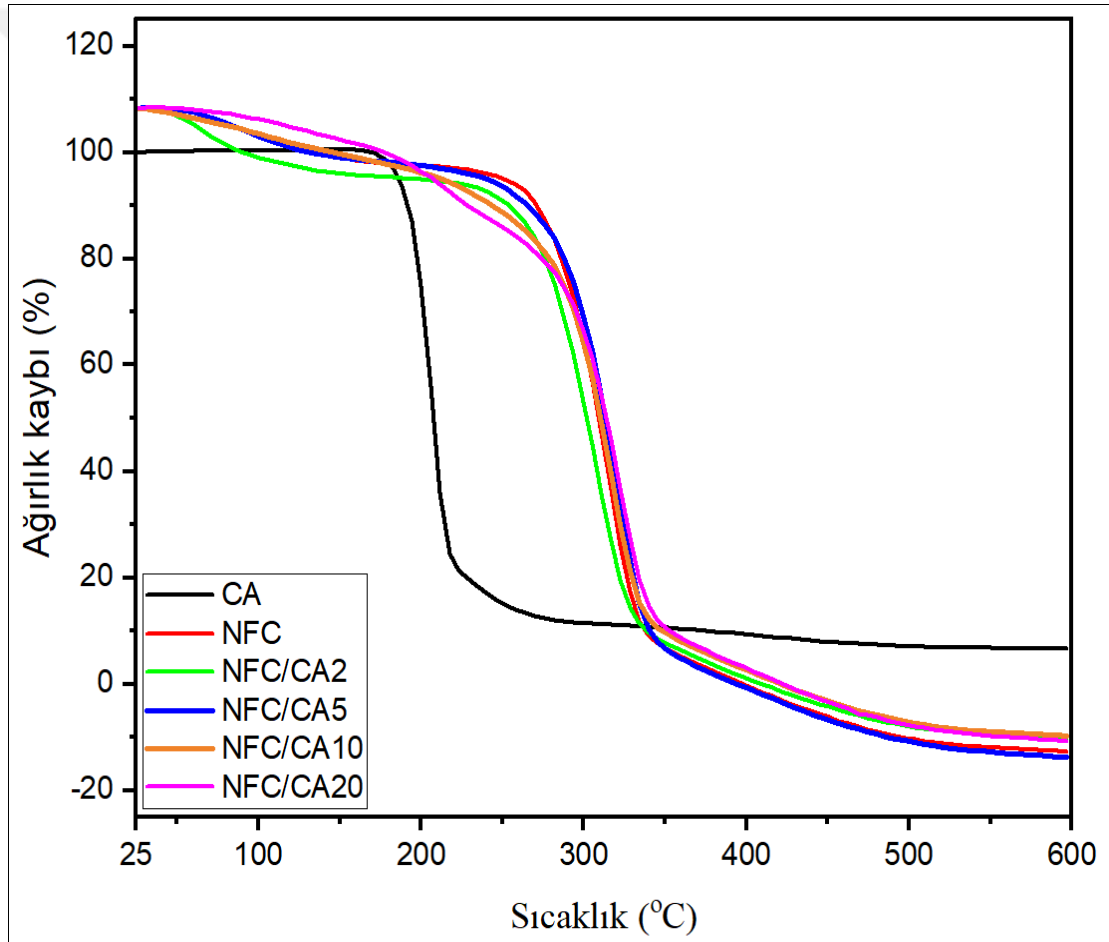
Şekil 4.19. Çapraz bağlı NFC/OM-POSS polimerlerinin FTIR spektrumları

## 4.2. Termal Bozunma ve Isıl Değişimi

Çapraz bağlanmış örneklerin termal bozunma ve ısıl özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile analiz edilmiştir.

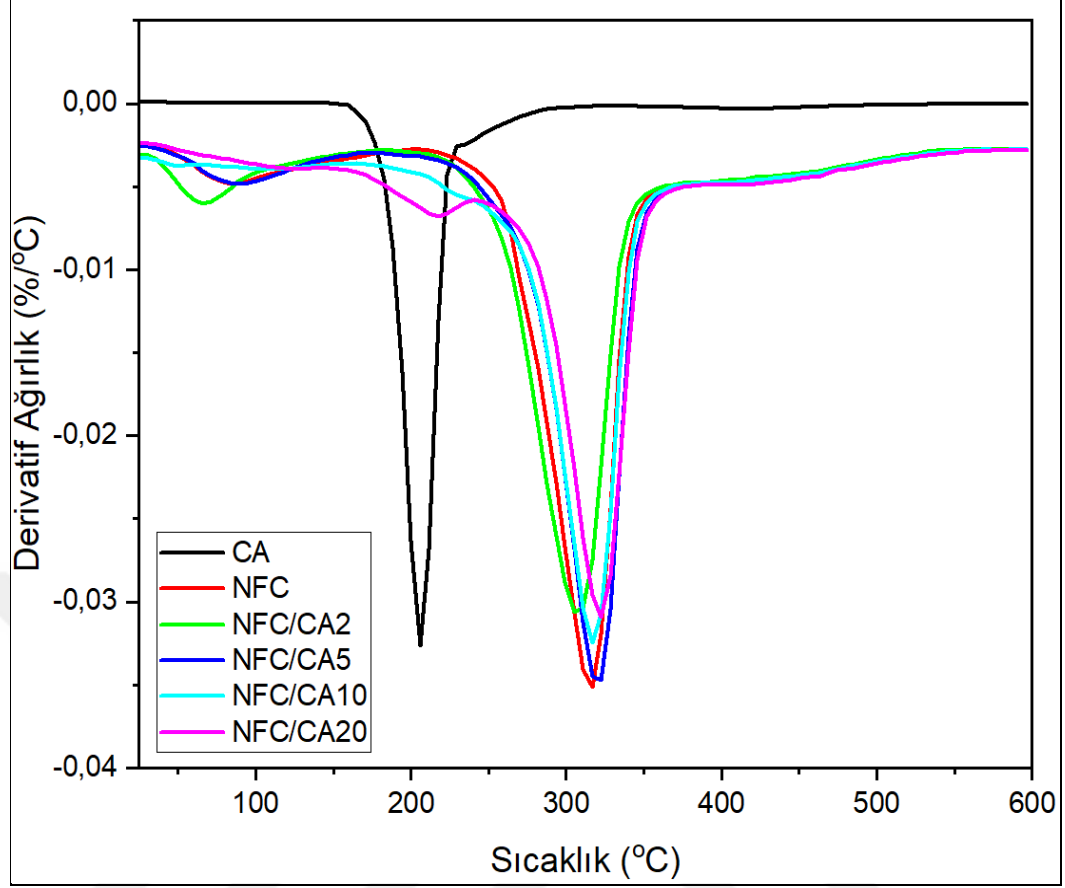
### 4.2.1. Termal gravimetrik analiz (TGA)

NFC'nin CA, TA ve OM-POSS ile kütlece farklı konsantrasyonlarda hazırlanan numunelerinin ısıl kararlılıklarını incelemek amacıyla TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %2-5-10-20 CA içeren NFC/CA örneklerinin ısıl kararlılığa olan etkisi Şekil 4.20'de, derivatifi Şekil 4.21'de gösterilmektedir.



Şekil 4.20. NFC, CA ve NFC/CA çapraz bağlı polimerlerin TGA eğrileri

Şekil 4.21'den açıkça görüldüğü gibi, saf NFC'nin %5 kütle kaybında ( $T_{d5}$ ) bozunma sıcaklığı, kütlece %2-5 CA içeren NFC/CA örneklerinde saf NFC'ye kıyasla daha düşük olup, kütlece %10-20 CA içeren NFC/CA örneklerinde saf NFC'ye kıyasla daha yüksektir.



Şekil 4.21. NFC, CA ve NFC/CA çapraz bağlı polimerlerin TGA derivatif eğrileri

%10 kütle kaybının ( $T_{d10}$ ) bozunma sıcaklığı ise tüm NFC/CA örneklerinde, saf NFC'ye kıyasla daha düşüktür. Saf polimer daha iyi ısıl kararlılığa sahiptir. Tüm örneklerde 100°C ısıtmaya kadar olan bölgede, NFC yapısında bulunan su moleküllerinin kütle kaybı görülmektedir, bu kayıp ihmal edildiğinde dekompozisyonun NFC/CA20 örneği hariç tek kademeli olduğu söylenebilir. NFC/CA20 örneğinde 217 ve 321°C lerde olmak üzere iki kademeli bir dekompozisyon görülmektedir. Artan CA konsantrasyonunun ısıl kararlılığı negatif etkilediği söylenebilir. NFC/CA örneklerinin %5-10 bozunma sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklığı ve % kül miktarı Tablo 4.3'te, derivatifinin bozunma sıcaklıkları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Ağırlıkça %2-5-10-20 TA içeren NFC/TA örneklerinin ısıl kararlılığa olan etkisi Şekil 4.22'de ve derivatifi Şekil 4.23'te gösterilmektedir.

Şekil 4.22'den açıkça görüldüğü gibi, saf NFC'nin %5 kütle kaybında ( $T_{d5}$ ) bozunma sıcaklığı, kütlece %2-5 TA içeren NFC/TA örneklerinde saf NFC'ye kıyasla daha

düşük olup, kütlece %10-20 TA içeren NFC/TA örneklerinde saf NFC'ye kıyasla daha yüksektir.

Tablo 4.3. NFC, CA ve NFC/CA örneklerinin TGA analiz sonuçları

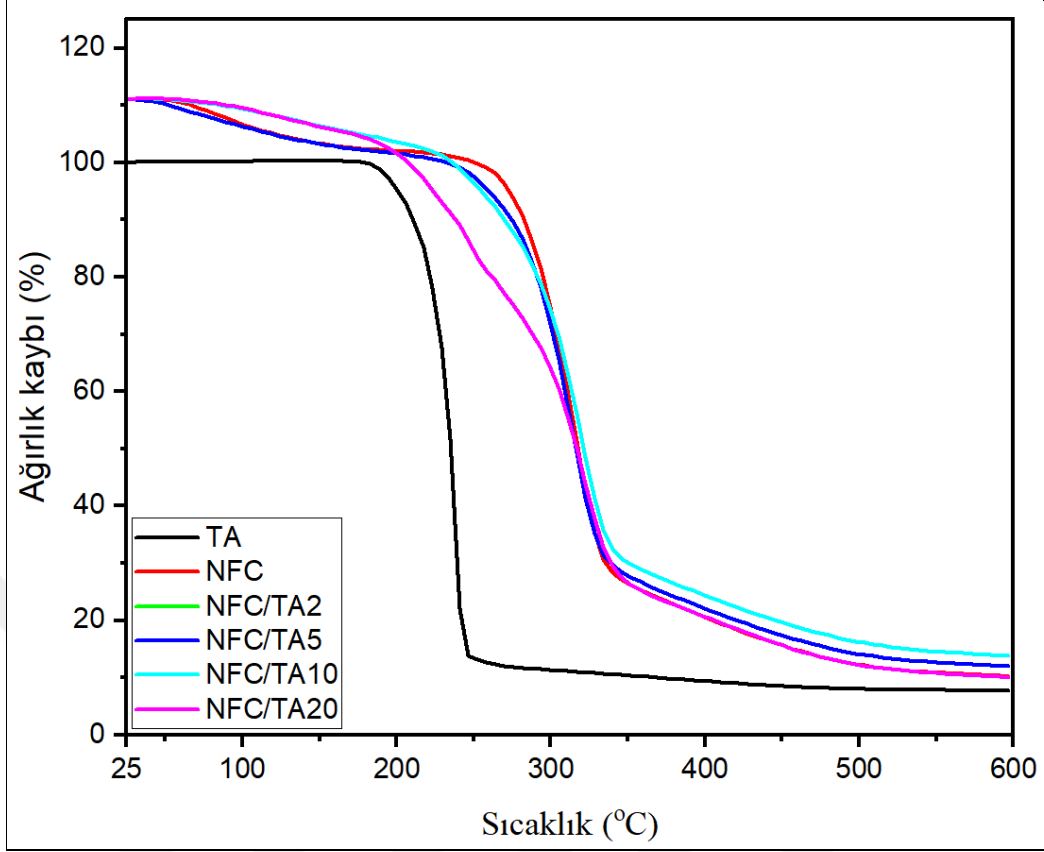
Malzemeler	T <sub>d5</sub> (°C)	T <sub>d10</sub> (°C)	T <sub>d,max1</sub> (°C)	T <sub>d,max2</sub> (°C)	Kül miktarı (%)
NFC	134,2	267,2	315,2	-	27,3
CA	186,3	191,9	206,6	-	6,5
NFC/CA2	90,0	246,0	306,3	-	28,9
NFC/CA5	131,9	259,2	320,2	-	26,7
NFC/CA10	145,3	234,7	319,8	-	29,1
NFC/CA20	176,5	221,2	217,0	321,5	28,5

Tablo 4.4. NFC, CA ve NFC/CA örneklerinin TGA derivatifinin sonuçları

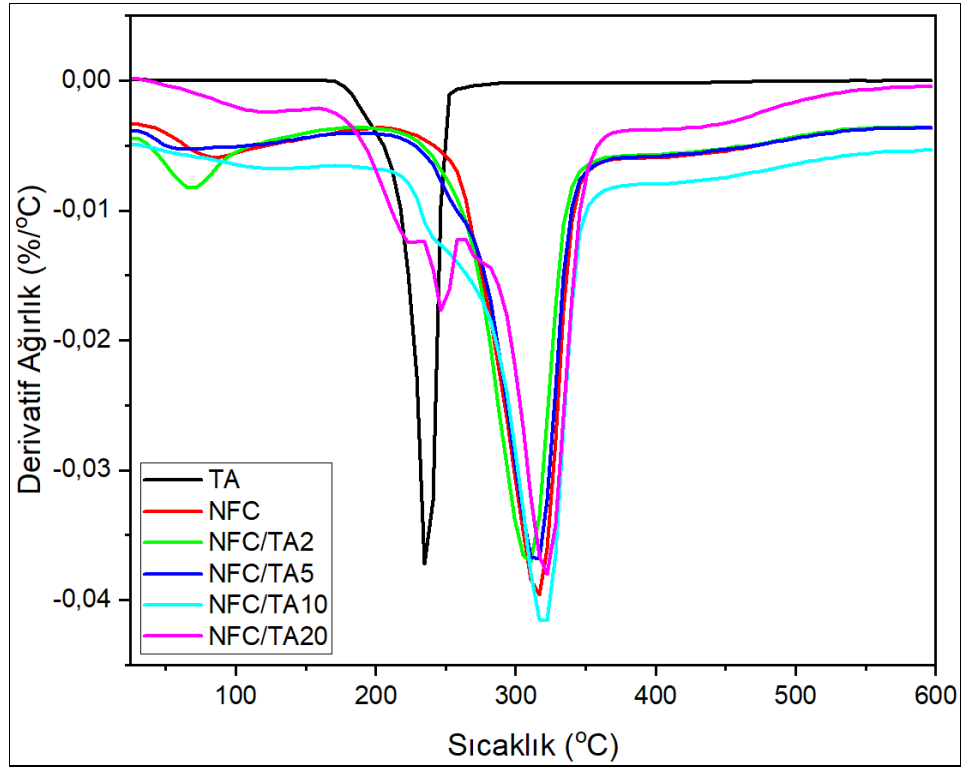
Malzemeler	T <sub>derivatif,d1</sub> (°C)	T <sub>derivatif,d2</sub> (°C)	T <sub>derivatif,d3</sub> (°C)
NFC	82,4	314,3	-
CA	206,6	-	-
NFC/CA2	64,0	306,4	-
NFC/CA5	90,0	320,2	-
NFC/CA10	314,8	-	-
NFC/CA20	124,8	217,1	321,5

%10 kütle kaybının (T<sub>d10</sub>) bozunma sıcaklığı ise tüm NFC/TA örneklerinde, saf NFC'ye kıyasla daha düşüktür. Saf polimer daha iyi ısıl kararlılığa sahiptir. Tüm örneklerde 100°C ısıtmaya kadar olan bölgede, NFC yapısında bulunan su moleküllerinin kütle kaybı görülmektedir, bu kayıp ihmal edildiğinde dekompozisyonun NFC/TA20 örneği hariç tek kademeli olduğu söylenebilir. NFC/TA20 örneğinde 248 ve 321°C lerde olmak üzere iki kademeli bir dekompozisyon görülmektedir. Artan TA konsantrasyonunun ısıl kararlılığı negatif etkilediği söylenebilir. NFC/TA örneklerinin %5-10 bozunma sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklığı ve % kül miktarı Tablo 4.5'te, derivatifinin bozunma sıcaklıkları Tablo 4.6'da verilmiştir.

Ağırlıkça %2-5-10-20 OM-POSS içeren NFC/OM-POSS örneklerinin ısıl kararlılığa olan etkisi Şekil 4.24'te ve derivatifi Şekil 4.25'te gösterilmektedir.



Şekil 4.22. NFC, TA ve NFC/TA çapraz bağlı polimerlerin TGA eğrileri



Şekil 4.23. NFC, TA ve NFC/TA çapraz bağlı polimerlerin TGA derivatif eğrileri

Tablo 4.5. NFC, TA ve NFC/TA örneklerinin TGA analiz sonuçları

Malzemeler	T <sub>d5</sub> (°C)	T <sub>d10</sub> (°C)	T <sub>d,max1</sub> (°C)	T <sub>d,max2</sub> (°C)	Kül miktarı (%)
NFC	134,2	267,2	315,2	-	27,3
TA	201,0	210,8	237,2	-	7,7
NFC/TA2	77,7	224,1	308,9	-	27,5
NFC/TA5	132,0	251,6	313,9	-	28,6
NFC/TA10	191,5	247,4	319,0	-	29,9
NFC/TA20	181,5	217,2	248,1	321,5	27,2

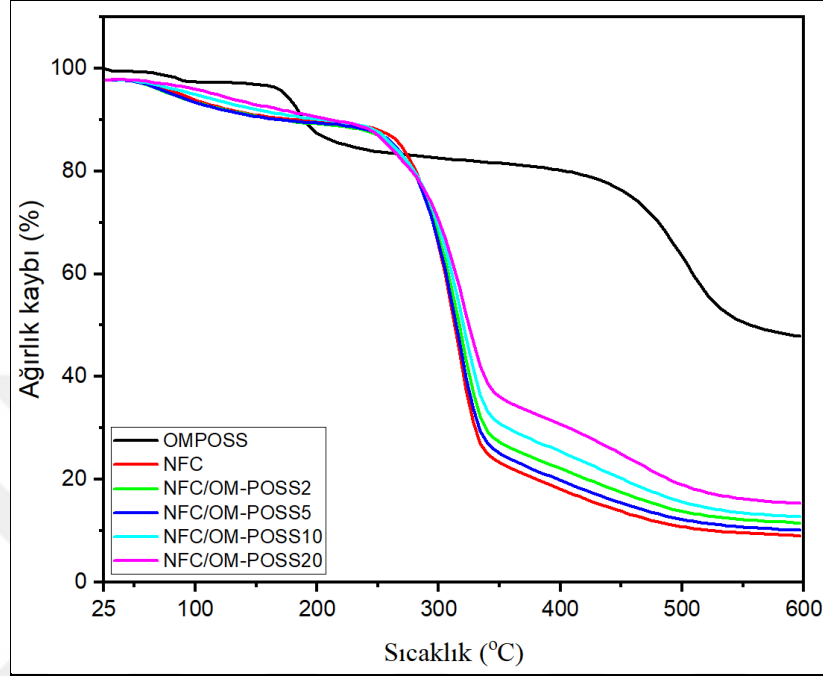
Tablo 4.6. NFC, TA ve NFC/TA örneklerinin TGA derivatifinin sonuçları

Malzemeler	T <sub>derivatif,d1</sub> (°C)	T <sub>derivatif,d2</sub> (°C)	T <sub>derivatif,d3</sub> (°C)
NFC	82,4	314,3	-
TA	237,2	-	-
NFC/TA2	66,9	309,7	-
NFC/TA5	61,9	313,9	-
NFC/TA10	121,0	319,0	-
NFC/TA20	121,0	248,1	321,5

Şekil 4.24'ten açıkça görüldüğü gibi, saf NFC'nin %5 kütle kaybında (T<sub>d5</sub>) bozunma sıcaklığı, kütlece %2-5 OM-POSS içeren NFC/OM-POSS örneklerinde saf NFC'ye kıyasla daha düşük olup, kütlece %10-20 OM-POSS içeren NFC/OM-POSS örneklerinde saf NFC'ye kıyasla daha yüksektir.

%10 kütle kaybının (T<sub>d10</sub>) bozunma sıcaklığı ise tüm NFC/OM-POSS örneklerinde, saf NFC'ye kıyasla daha düşüktür. Saf polimer daha iyi ısıl kararlılığa sahiptir. Tüm örneklerde 100°C ısıtmaya kadar olan bölgede, NFC yapısında bulunan su moleküllerinin kütle kaybı görülmektedir, bu kayıp ihmal edildiğinde dekompozisyonun NFC/OM-POSS örnekleri için tek kademeli olduğu söylenebilir. Saf OM-POSS 184 ve 502°C lerde olmak üzere iki kademeli bir dekompozisyon göstermektedir. Dekompozisyon sıcaklıklarına bakılarak, artan OM-POSS konsantrasyonunun ısıl kararlılığı negatif etkilediği söylenebilir. Kalan % kül miktarı artan OM-POSS konsantrasyonu ile beraber artmaktadır. Saf OM-POSS'un kalan % kül miktarının %47 gibi yüksek bir oranda olması, malzemenin bireysel ısıl dayanımının yüksek olmasına atfedilmektedir. NFC/OM-POSS örneklerinde artan OM-POSS konsantrasyonu ile kalan % kül miktarında artış olması da bununla ilişkilendirilebilir.

NFC/OM-POSS örneklerinin %5-10 bozunma sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıkları ve % kül miktarları Tablo 4.7’de, derivatifinin sonuçları Tablo 4.8’de verilmiştir.



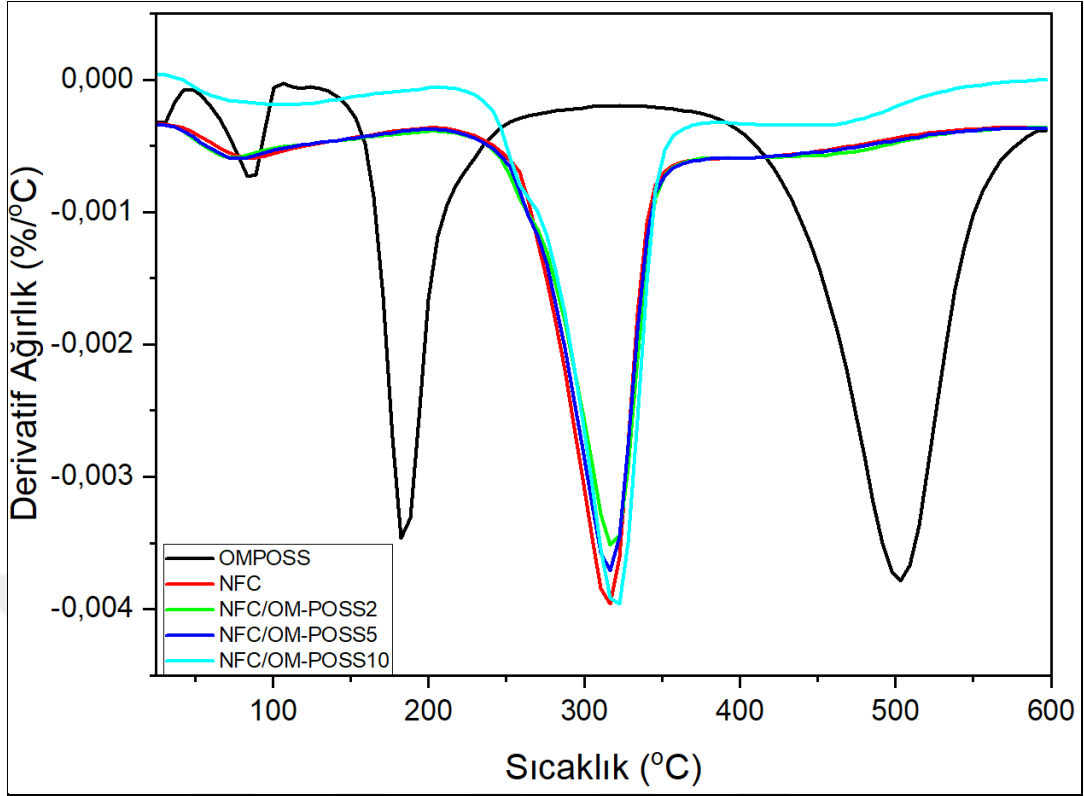
Şekil 4.24. NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS çapraz bağlı polimerlerin TGA eğrileri

Tablo 4.7. NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS örneklerinin TGA analiz sonuçları

Malzemeler	T <sub>d5</sub> (°C)	T <sub>d10</sub> (°C)	T <sub>d,max1</sub> (°C)	T <sub>d,max2</sub> (°C)	Kül miktarı
NFC	134,2	267,2	315,2	-	27,3
OM-POSS	174,3	189,2	184,7	502,7	47,8
NFC/OM-POSS2	129,8	259,0	318,1	-	29,4
NFC/OM-POSS5	128,3	261,5	316,0	-	28,2
NFC/OM-POSS10	158,3	260,6	320,2	-	30,3
NFC/OM-POSS20	176,8	256,5	321,5	-	32,5

Tablo 4.8. NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS örneklerinin TGA derivatifinin sonuçları

Malzemeler	T <sub>derivatif,d1</sub> (°C)	T <sub>derivatif,d2</sub> (°C)	T <sub>derivatif,d3</sub> (°C)
NFC	82,4	314,3	-
OM-POSS	82,4	183,9	503,1
NFC/OM-POSS2	73,6	318,1	-
NFC/OM-POSS5	75,7	316,0	-
NFC/OM-POSS10	157,9	320,2	-
NFC/OM-POSS20	123,5	321,5	-



Şekil 4.25. NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS çapraz bağlı polimerlerin TGA derivatif eğrileri

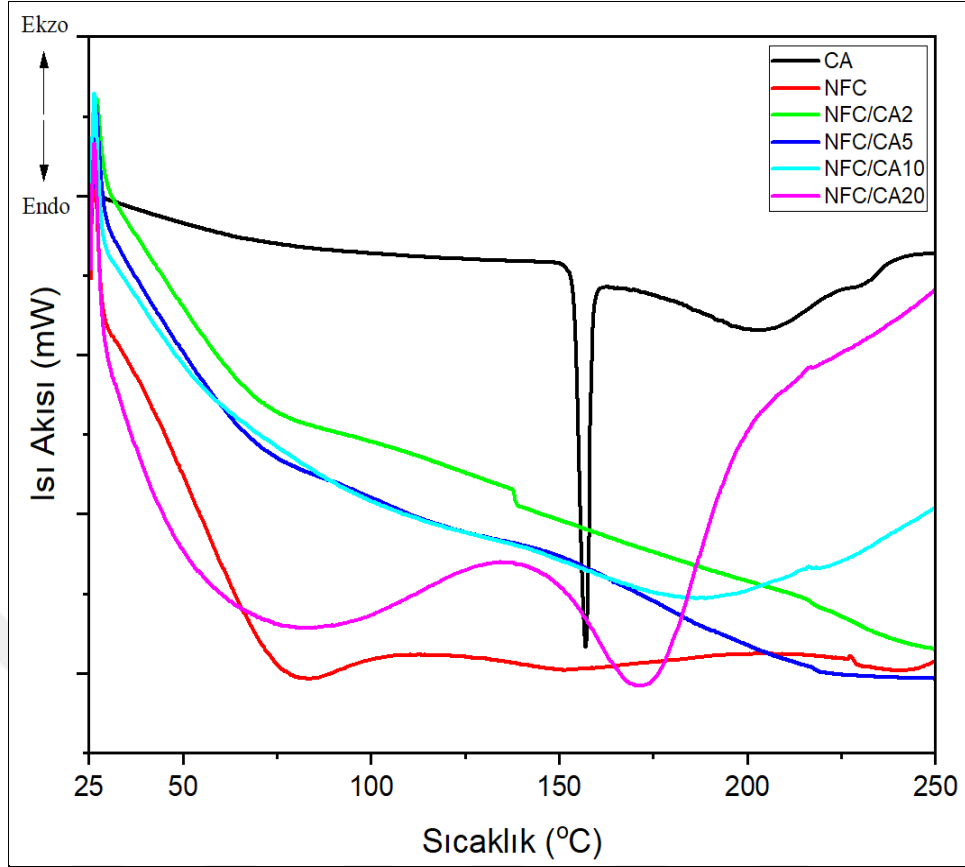
#### 4.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

NFC 250°C civarında dekompozisyona başlamakta ve 400°C’de neredeyse tamamen dekompoze olmaktadır (Littunen ve diğ., 2011). DSC analizleri gerçekleştirilirken dekompozisyon sıcaklığı da göz önünde bulundurularak maksimum 250°C’ye kadar ısıtma gerçekleştirilmiştir.

Çapraz bağlı NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM-POSS örneklerinin ısıl incelenmesi amacıyla DSC analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 4.26 – 4.28’de verilmiştir. Analiz sonuçlarına ilişkin sayısal veriler Tablo 4.9 – 4.11’de verilmiştir.

Şekil 4.26’da saf polimerde 82°C de görülen endotermik eğri, polimer bünyesinde bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. CA 154°C’de erime piki vermektedir, bu sıcaklığın üzerinde ise bozunma gerçekleşmektedir. %2-5-10 CA içeren çapraz bağlı örnekler ise herhangi bir termal geçiş göstermemişlerdir. %20 CA içeren çapraz bağlı örnekte ise 174°C’de erime piki görülmektedir.



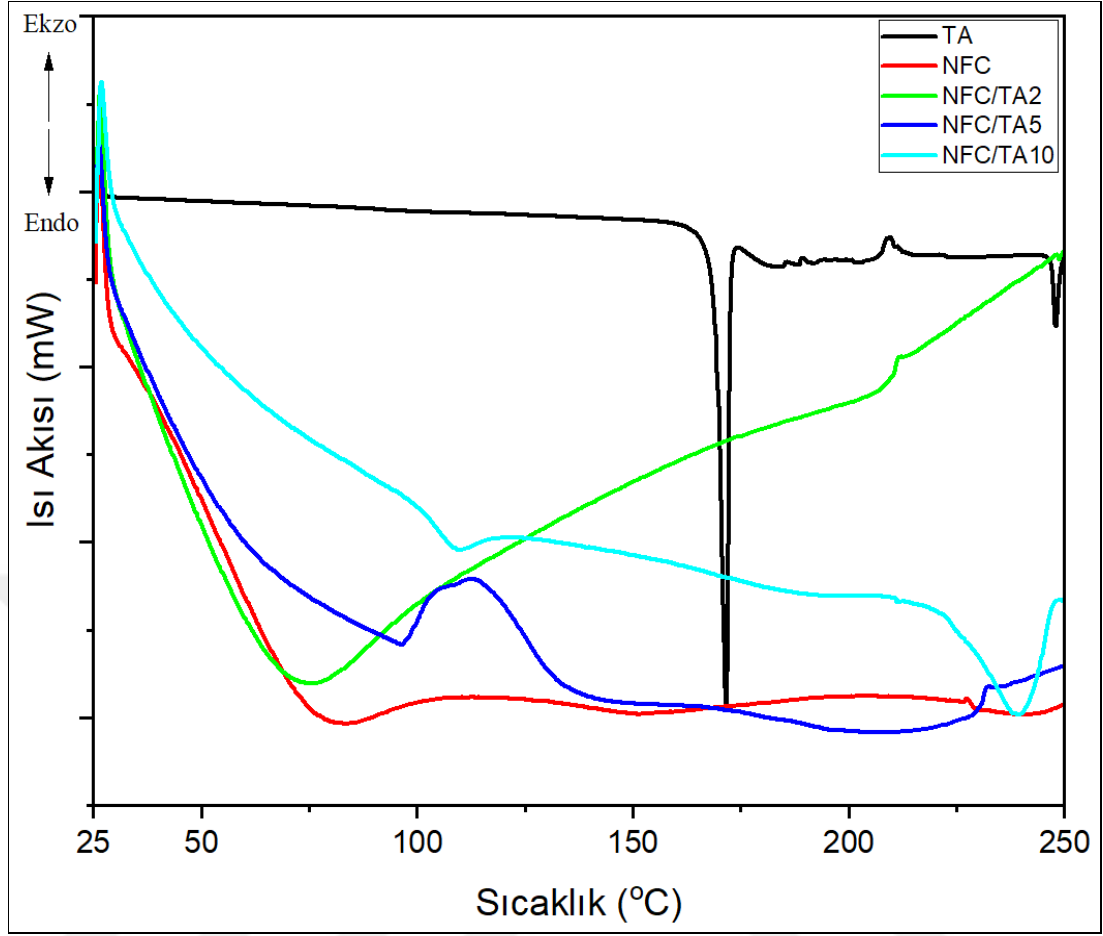


Şekil 4.26. NFC, CA ve NFC/CA örneklerinin DSC analiz sonuçları

Tablo 4.9. NFC, CA ve NFC/CA örneklerinin DSC analiz sonuçları

	$T_{H_2O}$ (°C)	$\Delta H_{Su}$ kaybı (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_d$ (°C)	$\Delta H_d$ (J/g)
CA	-	-	154,4	218,7	203,6	110,7
NFC	82,7	7,0	-	-	-	-
NFC/CA2	-	-	-	-	-	-
NFC/CA5	-	-	-	-	-	-
NFC/CA10	-	-	-	-	-	-
NFC/CA20	-	-	174,0	111,1	-	-

Şekil 4.27’de saf polimerde 82°C de görülen endotermik eğri, polimer bünyesinde bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. TA 169°C’de erime piki vermektedir, 246°C’de dekompozisyon gerçekleşmektedir. %2 TA içeren çapraz bağlı örnekte 76°C de görülen endotermik eğri, örneğin bünyesinde bulunan suyun buharlaşmasını gösteriyor olup, saf polimere kıyasla buharlaşma daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir. %10 TA içeren örnekte, diğer örneklerden farklı olarak 113°C’de ekzotermik pik gözlenmiş olup, kristalizasyon oluşumuna atfedilmektedir. %20 TA içeren örnekte ise sadece 240°C’de dekompozisyon görülmektedir.

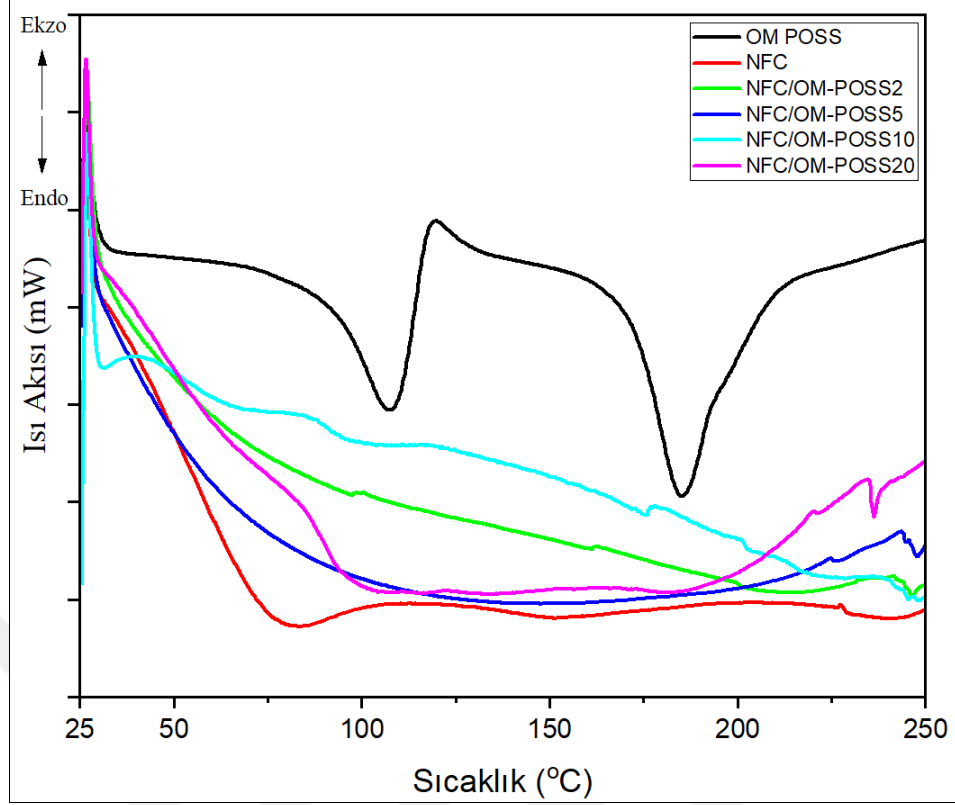


Şekil 4.27. NFC, TA ve NFC/TA örneklerinin DSC analiz sonuçları

Tablo 4.10. NFC, TA ve NFC/TA örneklerinin DSC analiz sonuçları

	$T_{H_2O}$ (°C)	$\Delta H_{Su\ kaybi}$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_d$ (°C)	$\Delta H_d$ (J/g)
TA	-	-	169,5	172,4	-	-	246,1	10,3
NFC	82,7	7,0	-	-	-	-	-	-
NFC/TA2	76,3	21,9	-	-	-	-	-	-
NFC/TA5	-	-	-	-	113,5	38,3	-	-
NFC/TA10	-	-	109,3	7,9	-	-	238,7	38,6
NFC/TA20	-	-	-	-	-	-	240,0	45,4

Şekil 4.28'de saf polimerde 82°C de görülen endotermik eğri, polimer bünyesinde bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Aynı grafikte OM-POSS 107°C erime ve 184°C'de dekompozisyon olmak üzere 2 farklı endotermik pik göstermektedir. Grafikteki tüm eğriler değerlendirildiğinde %2-5-10-20 konsantrasyonlarda OM-POSS ile çapraz bağlı tüm örneklerde herhangi bir termal geçiş görülmemiştir.



Şekil 4.28. NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS örneklerinin DSC analiz sonuçları

Tablo 4.11. NFC, OM-POSS ve NFC/OM-POSS örneklerinin DSC analiz sonuçları

	$T_{H_2O}$ (°C)	$\Delta H_{Su\ kayibi}$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_d$ (°C)	$\Delta H_d$ (J/g)
OM-POSS	-	-	107,2	77,6	184,4	109,1
NFC	82,7	7,0	-	-	-	-
NFC/OM-POSS2	-	-	-	-	-	-
NFC/OM-POSS5	-	-	-	-	-	-
NFC/OM-POSS10	-	-	-	-	-	-
NFC/OM-POSS20	-	-	-	-	-	-

### 4.3.. Basınca Karşı Şişme (AAP) ve % Şişme Oranı Analizleri

Çapraz bağlı NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM-POSS örneklerinin yük altında absorblayabildiği maksimum sıvı miktarının belirlenebilmesi için basınca karşı şişme testi analizi yapılmıştır. Basınç uygulanmadan standart % şişme oranı analizi ise hem saf suda hem de idrar çözeltisini simüle etmek amacıyla hijyen sektöründe referans alınan %0,9'luk tuzlu su çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına ilişkin sayısal veriler Tablo 4.12'de verilmiş olup, analizler 3 ölçüm değerinin ortalamasını göstermektedir.

AAP analizi için polimer filmler, süper absorban polimer tanecikleri gibi test aparatının alt kısmına homojen yayılabilmesi amacıyla Şekil 4.29'daki gibi küçük eşit parçalara bölünmüştür. Şekil 4.30'da AAP test düzeneği gösterilmektedir.



Şekil 4.29. AAP aparatında analiz için kesilen filmlerin görüntüsü

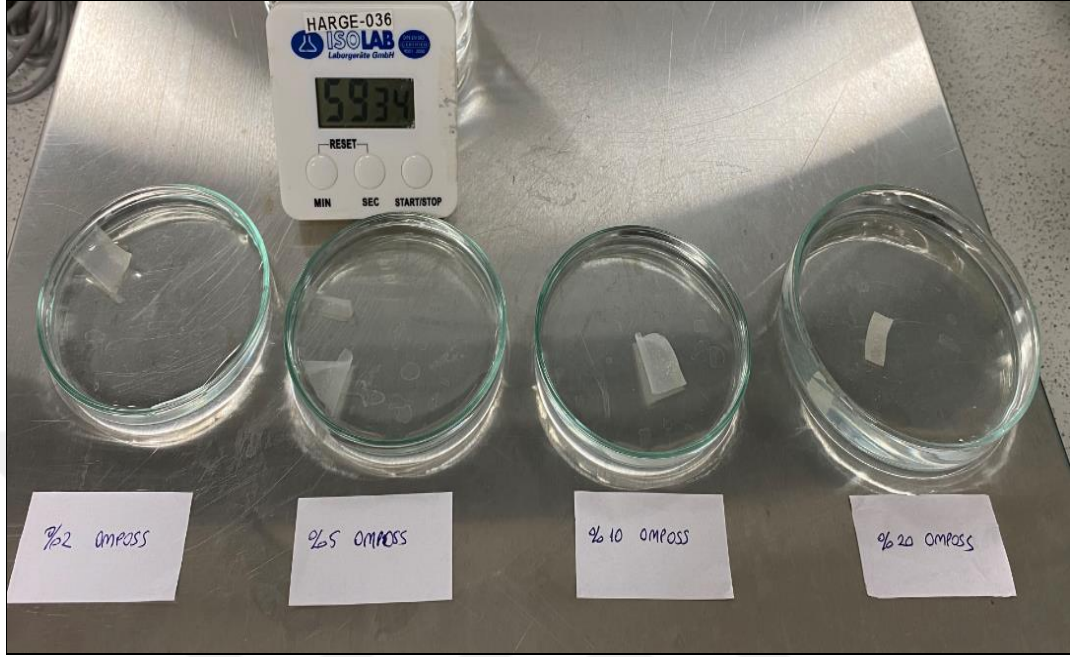
Saf su ve %0,9'luk tuzlu suda yapılan şişme oranı testleri için kullanılan düzenek Şekil 4.31'de gösterilmiştir. Aynı gramajda alınan polimer filmlerin saf su ve tuzlu suda gösterdiği şişme davranışları Şekil 4.32'de gösterilmiş olup, tuzlu suya kıyasla saf sudaki örneğin beklendiği gibi belirgin şekilde daha fazla şiştiği görülmüştür.



Şekil 4.30. AAP testi

Çapraz bağlı örneklerden en iyi AAP performansını gösteren NFC/CA polimerleridir. Bunu sırasıyla NFC/OM-POSS ve NFC/TA örnekleri izlemektedir. Tüm çapraz bağlı örneklerde, beklendiği üzere çapraz bağlayıcı konsantrasyonu

arttıkça AAP değeri azalmaktadır. Saf polimerin AAP'si 8,92 g/g olarak ölçülmüş olup, beklendiği gibi çapraz bağlı örneklerin tamamından yüksektir.



Şekil 4.31. Şişme oranı testi



Şekil 4.32. Saf polimerin şişme oranı testi a) Saf suda şişme b) %0,9'luk tuzlu suda şişme

Hijyen sektörü uygulamaları için belirleyici performans kriteri olan AAP, baskı altında polimerin absorblayacağı maksimum sıvı miktarını vermektedir. Yeterli jel dayanımına sahip olmayan hidrojellerde, absorblanan sıvının baskı altında tekrar verilmesi potansiyel problemdir. Bu tez çalışması kapsamında en iyi AAP performansını OM-POSS ile çapraz bağlanan polimerler gösterdi. NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM-POSS polimerlerinin hepsinde beklendiği gibi çapraz bağ yoğunluğu

arttığında şişme performansı azalmaktadır. Tüm şişme testlerinin analiz sonuçları Tablo 4.12’de verildi.

Tablo 4.12. Basınca karşı şişme (AAP) ve standart % şişme oranı analiz sonuçları

	<b>Basınca Karşı Şişme (g/g)</b>	<b>Saf Su - % Şişme Oranı</b>	<b>%0,9'luk NaCl Çözeltisi - % Şişme Oranı</b>
NFC	8,9	4061	855
NFC/CA2	5,0	1490	832
NFC/CA5	4,7	891	628
NFC/CA10	4,5	246	262
NFC/CA20	4,2	106	109
NFC/TA2	5,7	1147	827
NFC/TA5	5,3	354	238
NFC/TA10	4,5	140	165
NFC/TA20	2,4	104	87
NFC/OM-POSS2	7,9	3378	489
NFC/OM-POSS5	7,9	3578	360
NFC/OM-POSS10	7,4	2779	304
NFC/OM-POSS20	6,3	1316	238

#### 4.4. Morfolojik Özelliklerin Belirlenmesi

##### 4.4.1. Işık mikroskobu

Hazırlanan NFC, NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM-POSS örneklerinin yüzey morfolojisi hakkında genel bir izlenim elde etmek amacıyla ışık mikroskobunda görüntü analizi yapılmıştır.

Şekil 4.33’te örnek gösterilen saf suda 30 dk bekletilip şişirilmiş polimer filmlerinin ışık mikroskobu altında görüntüleri alınmış olup, tüm görseller Şekil 4.34 – 4.45 arasında verilmiştir.



Çapraz bağlanma arttıkça polimer zincirlerinin arasındaki boşluğun azaldığı literatürden bilinmektedir. NFC/CA, NFC/TA ve NFC/OM-POSS örneklerinde, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu düşük olan görsellerde polimer fibrillerin birbirinden kısmen daha bağımsız ve boşluklu bir yapıya sahip olduğu, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun arttığı numune görsellerinde ise fibril yapıların daha iç içe olduğu ve boşluk hacminin azaldığı sonucuna varılmıştır. Ancak bu sonuçların SEM gibi detaylı bir yüzey karakterizasyon yöntemi ile kontrol edilerek teyit edilmesi önerilmektedir.



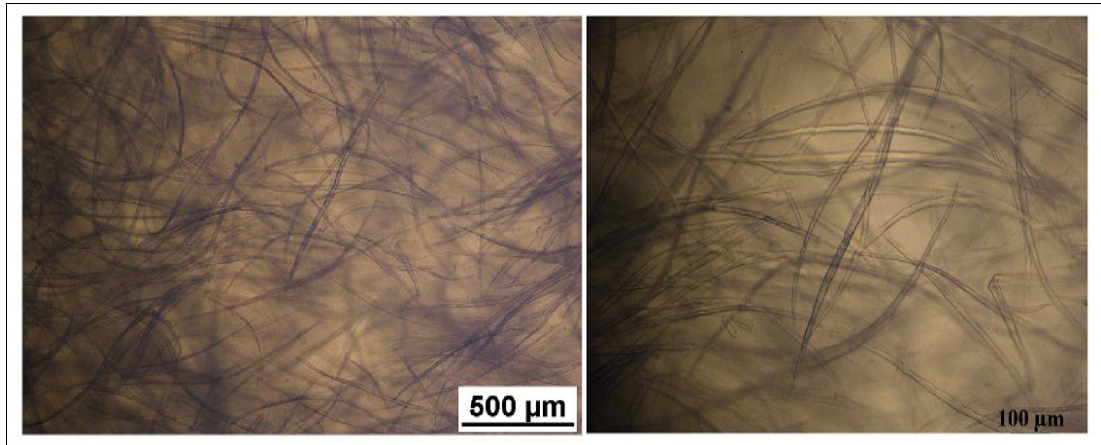
Şekil 4.33. Saf suda şişirilmiş hidrojel görseli

Saf NFC'nin ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 4.34'te verilmiştir.

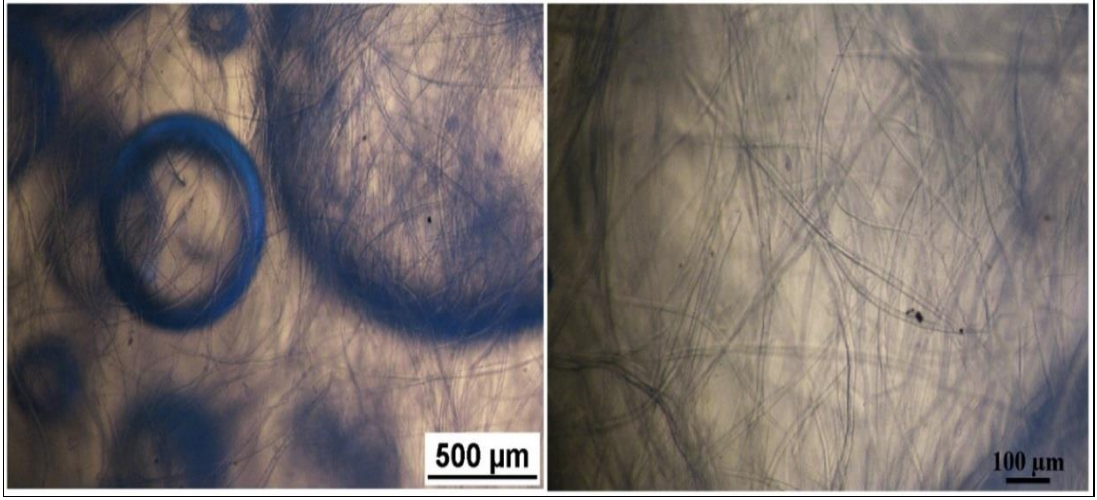
NFC/CA örneklerinin ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 4.35 – 4.38'de verilmiştir.

NFC/TA örneklerinin ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 4.39 – 4.42'de verilmiştir.

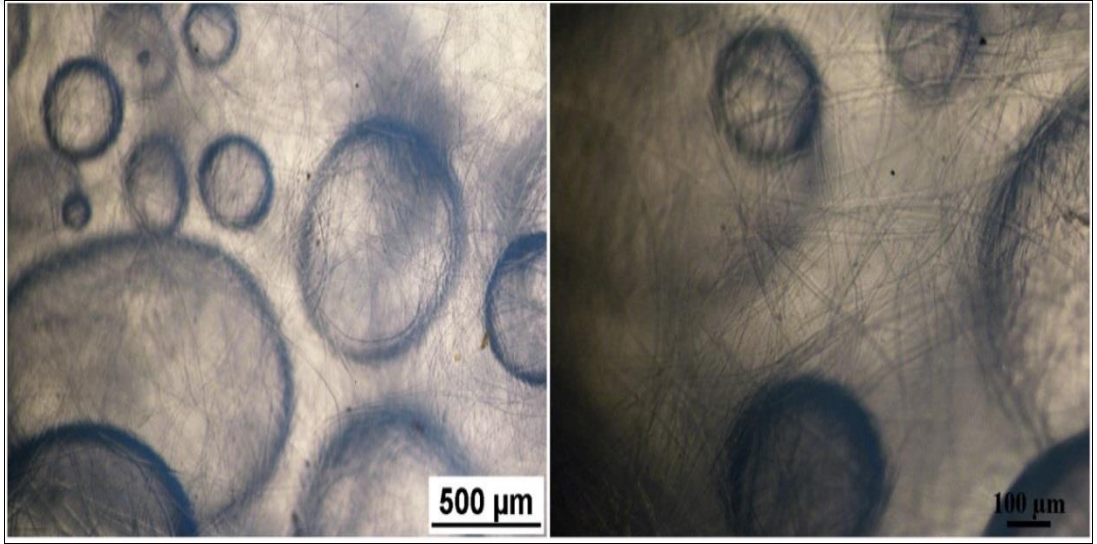
NFC/OM-POSS örneklerinin ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 4.43 – 4.45'te verilmiştir.



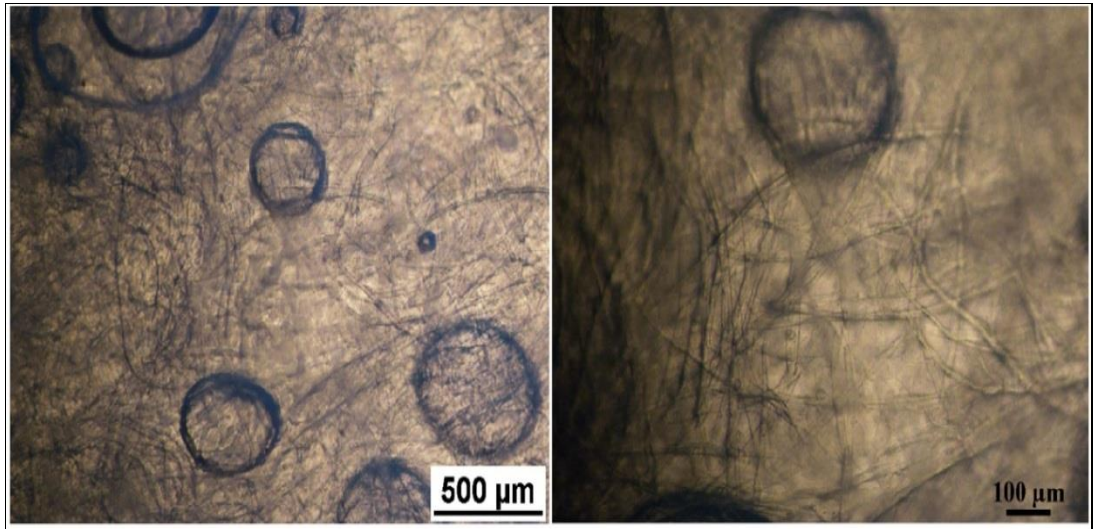
Şekil 4.34. Saf NFC'nin 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri



Şekil 4.35. NFC/CA2'nin 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri

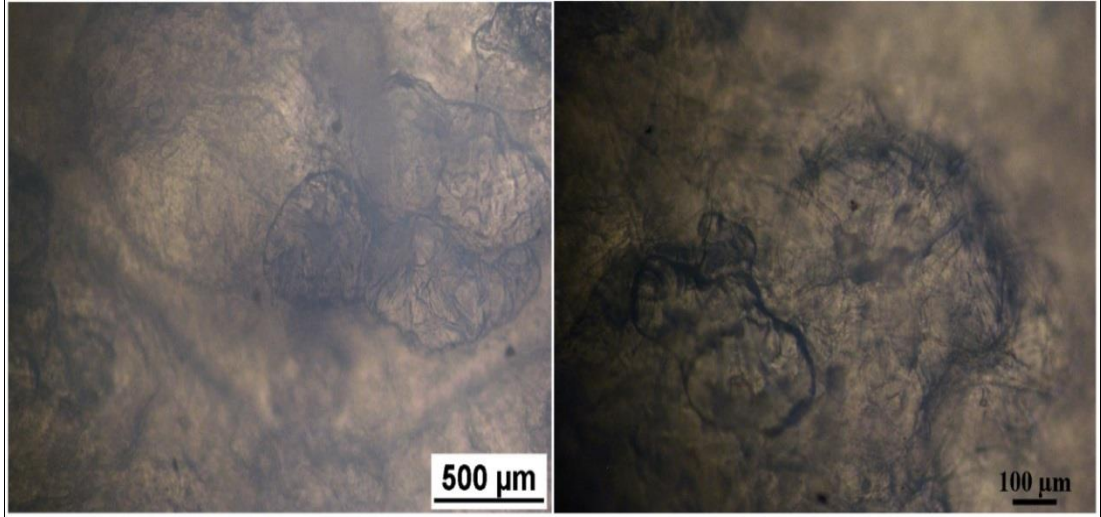


Şekil 4.36. NFC/CA5'in 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri

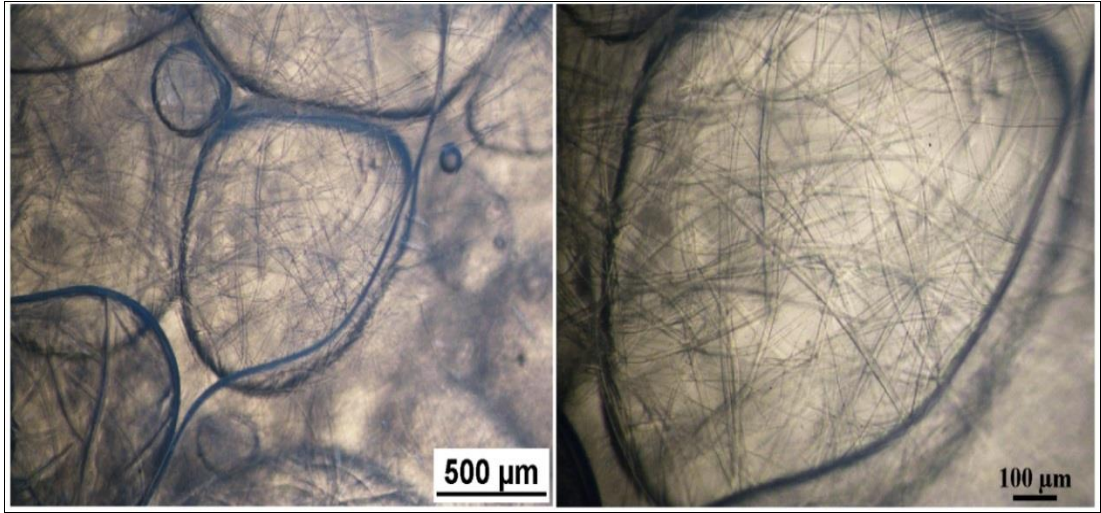


Şekil 4.37. NFC/CA10'un 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri

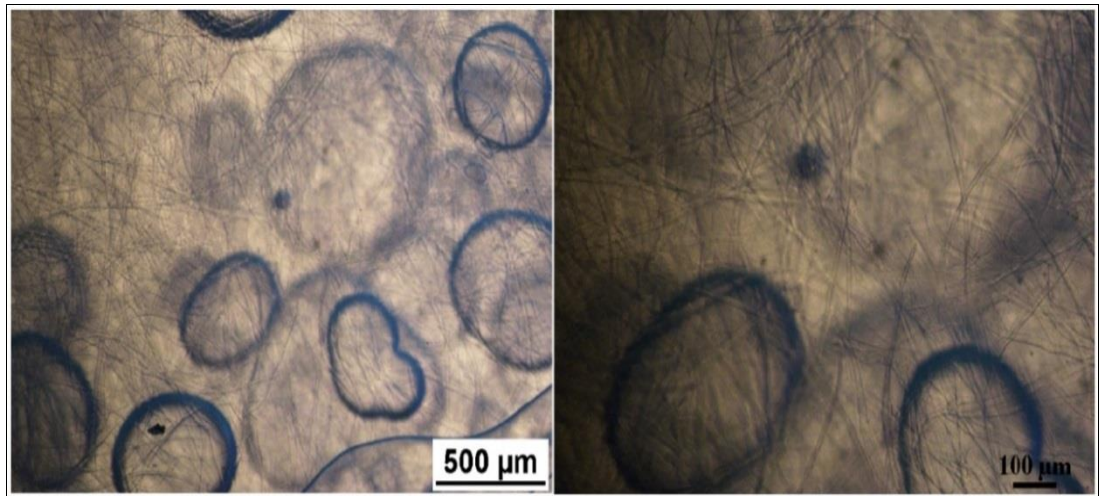




Şekil 4.38. NFC/CA20'nin 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri

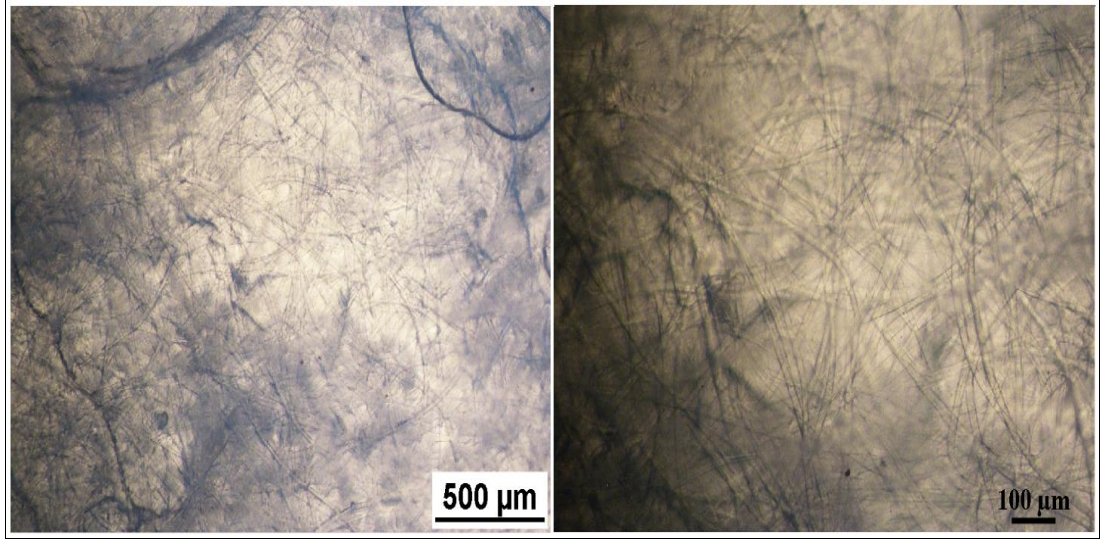


Şekil 4.39. NFC/TA2'nin 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri

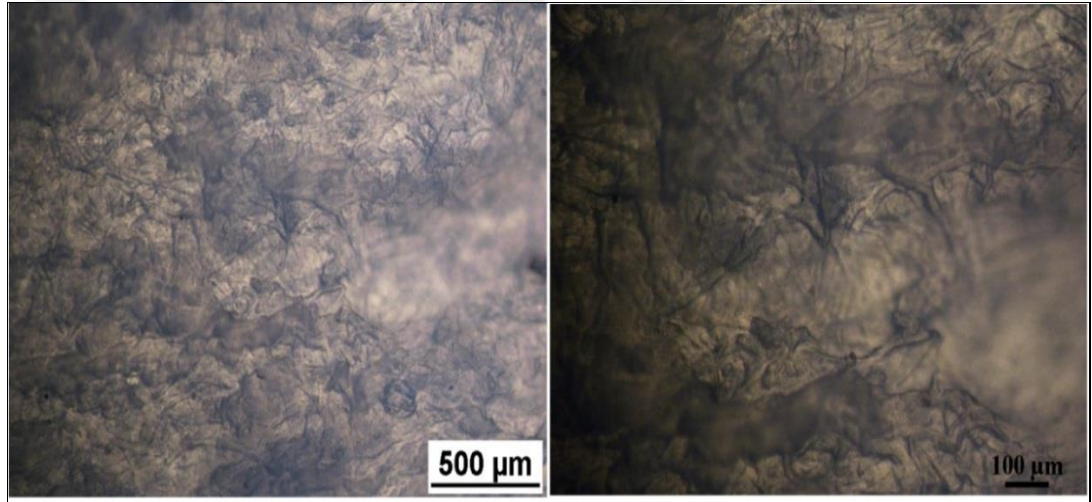


Şekil 4.40. NFC/TA5'in 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri

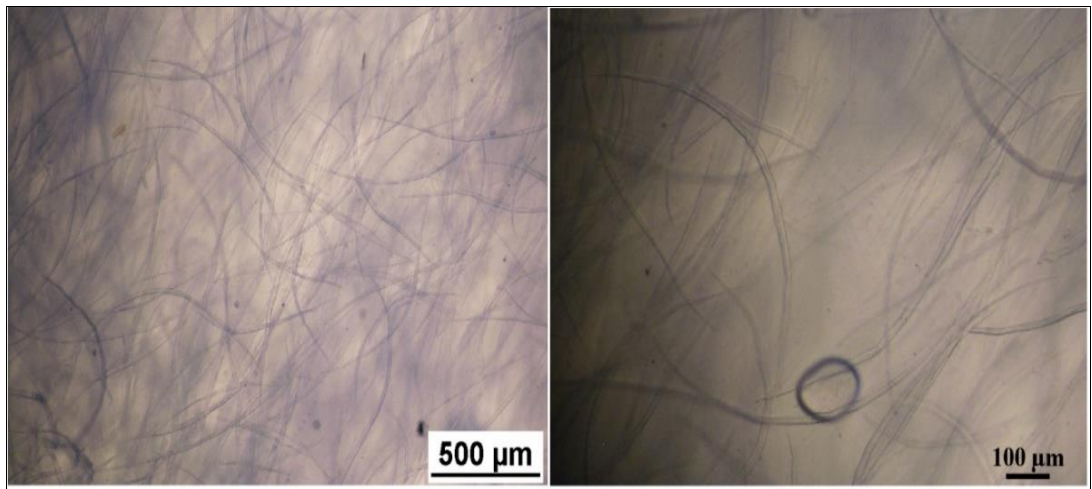




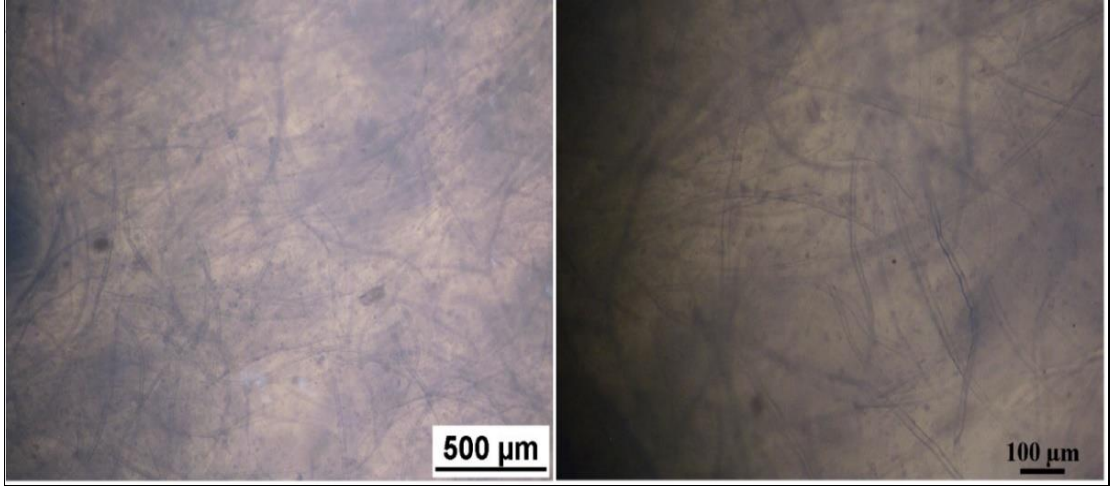
Şekil 4.41 NFC/TA10'un 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri



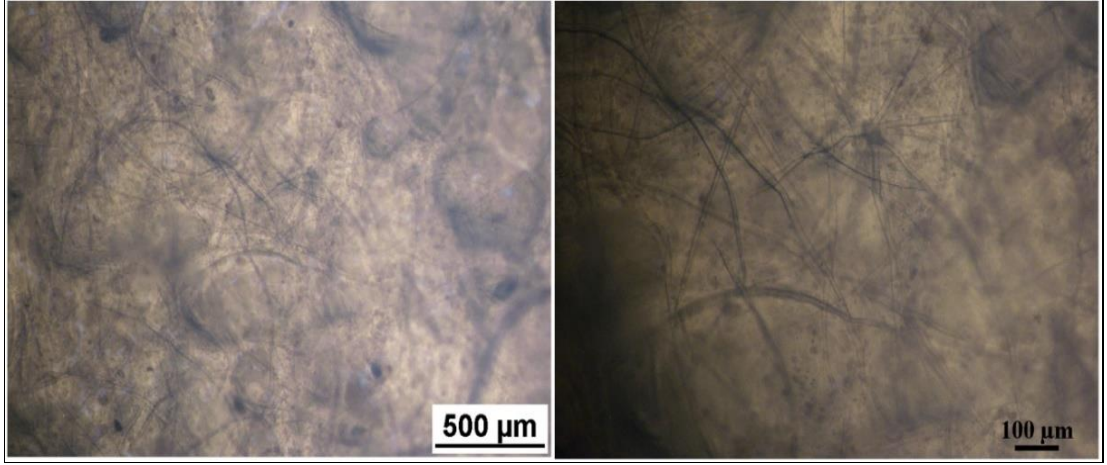
Şekil 4.42. NFC/TA20'nin 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri



Şekil 4.43. NFC/OM-POSS5'in 5x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri



Şekil 4.44. NFC/OM-POSS10'un 10x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri



Şekil 4.45. NFC/OM-POSS20'nin 10x (500 µm) ve 10x (100 µm) ışık mikroskobu görüntüleri

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu Yüksek Lisans tez çalışması kapsamında hijyen ürünleri alanında kullanılan sentetik süper absorban polimer malzemelerle ikame olabilecek, insan ve çevre sağlığına zararsız, doğal ve yenilenebilir kaynaklardan üretilen, doğada kolaylıkla geri dönüşümü sağlanabilecek, temiz üretim tekniği sayesinde karbon ayak izi azaltılmış, bitmiş üründe fiyat avantajı sağlayan nanofibril selüloz kullanılarak sentezlenmiş hidrojel malzemelerin üretimi ele alınmıştır. Normal selüloza kıyasla nano boyutta olan NFC'nin, artan yüzey alanının ve fonksiyonelliğinin avantajlarından faydalanılmıştır. Üretilen hidrojeller FTIR, DSC, TGA, AAP analizleri, şişme oranı testi ve ışık mikroskobu incelemesi yapılmıştır.

Hijyen uygulamalarında kullanılan akrilat bazlı süper absorban polimerlerin üretiminin günümüz şartlarında yurt içinde üretimi bulunmamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen hidrojellerin sanayi uygulamalarına geçilmesi noktasında ulusal ve ekonomik kazanımlarının yüksek olacağı bilinmelidir. Doğal bir polimer olan selülozun kolay bulunabilirliği sebebiyle, sanayi uygulamalarına geçilmesi sayesinde insan ve çevre sağlığına katkıların yanı sıra önemli bir maliyet avantajı da sağlayacağı aşikardır.

Bu bölümde, deneysel çalışmaların sonuçları özetlenmiş ve çalışmanın devamında ele alınabilecek noktalara dikkat çekilerek araştırmacılara ve endüstriyel üretimcilere yol göstermek için önerilerde bulunulmuştur.

Literatürde yer alan selüloz hidrojel çalışmalarından farklı olarak, nanofibril selülozdan elde edilen NFC/CA, NFC/TA, NFC/OM-POSS hidrojelleri literatürde ilk defa üretilmiştir. Reaksiyon tekniği olarak doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu kullanılmıştır. Polimerizasyon için gerekli kütleme işlemi MW destekli hızlı sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, üretilen bu ürünler için literatürde bir ilktir.

Deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- i. Üretilen NFC/CA, NFC/TA, NFC/OM-POSS hidrojellerinin çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleştiğini görebilmek amacıyla FTIR spektrumları değerlendirilmiştir. FTIR sonuçları hem çapraz bağın varlığını hem de kullanılan çapraz bağlayıcı miktarına bağlı olarak spektrumların değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. CA, TA ve OM-POSS kullanılan bütün hidrojellerde çapraz bağlanmanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür.
- ii. Çapraz bağlanmanın varlığı AAP ve şişme oranı testi ile doğrulanmıştır. Hijyen sektöründe süper absorban polimerlerin en kritik performans parametrelerinden biri olan AAP analiz sonucuna bakılarak, CA, TA, OM-POSS arasında en başarılı AAP performansını gösteren çapraz bağlayıcıyı tespit etmeye olanak sağlamıştır. OM-POSS ile gerçekleştirilen çalışma sonuçları, diğerlerine kıyasla daha iyi AAP performansı göstermiştir.
- iii. TGA analiz sonuçlarına bakıldığında, saf NFC polimerin termal kararlılığının çapraz bağlı örneklerden daha iyi olduğu görülmüştür.
- iv. Saf NFC için 25-250°C arasında yapılan DSC ölçümünde herhangi bir termal geçiş gözlenmemiştir. Ancak çapraz bağlı NFC/CA20 için 174°C'de ve NFC/TA20 için 240°C'de dekompozisyon piki vermiştir. NFC/OM-POSS örneklerinde ise herhangi bir termal geçiş gözlenmemiştir. OM-POSS'un TGA analizinde kalan kül miktarı %47 gibi yüksek bir oranda olduğu için, malzemenin bireysel ısı dayanımının yüksek olduğu sonucu çıkarılabilir. DSC analizinde de CA ve TA ile karşılaştırıldığında dekompozisyona atfedilecek bir termal geçiş gözlenmemesinin sebebinin bu olduğu söylenebilir. DSC sonuçları TGA analizlerinin sonuçlarına paralellik göstermektedir.

Yapılan çalışmaların sonuçları değerlendirildiğinde, hijyen sektöründeki uygulama alanları için sonraki çalışmalara yön vermesi açısından aşağıdaki önermeler yapılabilir:

- i. Saf NFC'nin AAP performansı, ortalama performans gösteren bir süper absorban polimerin yarısı kadardır. Çapraz bağlı örnekler arasında en iyi AAP performansı NFC/OM-POSS örneklerinde elde edilmiştir. Burada çapraz bağlayıcıları üretilen örneklerin yapısına katmak için sulu jel formdaki NFC'ye direkt ekleyip homojen

karışım haline getirdiğimiz için, elde edilen çapraz bağlı yapının numunenin her yerinde eşit olduğu bilinmektedir. Süper absorban polimerlerde kullanıcının ağırlığının sebep olduğu baskıya dayanabilecek yeterli jel dayanımının sağlanması amacıyla polimer yüzeyinde polimerin iç kısımlarına kıyasla daha yoğun bir çapraz bağ olduğu bilinmektedir. Bu yapı, polimerin bünyesine sıvıyı yeterince hapsedebilmesine olanak sağlayıp, dışarıya tekrar verilmesini kısıtlamakta ve böylelikle daha iyi AAP sonucu sağlamaktadır. Gelecek çalışmalar bu bilgiler ışığında yapılarak mevcut performansı iyileştirme üzerine çalışmalar yapılması önerilmektedir.

- i. Hijyen sektörü uygulamalarında, klasik süper emici polimer malzemelere ilave olarak vücut atıklarından kaynaklanan kötü kokuyu bünyesine hapsedebilen ve bünyesindeki parfümü de eş zamanlı olarak dışarıya verebilen kontrollü koku salınım mekanizmasına sahip süper absorban polimerler bulunmaktadır. Bu malzemelerin performansı klasik süper absorban polimerlere kıyasla daha zayıf olmasına rağmen, sağladığı fayda sebebiyle niş ürünlerde kullanımı tercih edilen pahalı hammaddelerdir. NFC'nin doğada en bol bulunan polimerlerden olan selülozdan elde edildiğini göz önünde bulunduracak olursak, kontrollü koku salınım mekanizmasına sahip NFC hidrojellerinin daha ekonomik oluşu ve insana, çevreye duyarlı olma üstünlüklerine sahip olacağı düşünülerek, bu alanda çalışmalar yapılması önerilmektedir.
- ii. NFC hidrojeller, sodyum poliakrilat bazlı süper absorban polimerler gibi toksik kalıntı monomer içeriğine sahip olmaması nedeniyle yara iyileştirme uygulamaları için güvenilir çözümler vadedmektedir. Bu tez çalışması kapsamında çalışılan örnekler nispeten kırılğan yapıya sahip olduklarından, bu hidrojellerin yara iyileştirme uygulamalarında da kullanımını değerlendirmek amacıyla bir plastikleştirici yardımıyla daha elastik yapı kazandırma çalışmalarının yapılması önerilmektedir.



## KAYNAKLAR

Abraham E., Deepa B., Pothan L. A., Jacob M., Thomas S., Cvelbar U., Anandjiwala R., Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach, *Carbohydrate Polymers*, 2011, **86**(4), 1468–1475.

Ahmed E.M., Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *Journal of Advanced Research*, 2015, **6**(2), 105–121.

Ahola S., Österberg M., Laine J. Cellulose nanofibrils—Adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive, *Cellulose*, 2008, **15**, 303–314.

Aithal K., Pai A., Pai G., Sathyanarayana M. B., Preparation, solid state characterization of etraverine co-crystals with improved solubility, *Latin American Journal of Pharmacy*, 2017, **36**(5), 972–979.

Ajji Z., Mirjalili G., Alkhatib A., Dada H., Use of electron beam for the production of hydrogel dressings, *Radiation Physics and Chemistry*, 2008, **77**(2), 200–202. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.05.016>.

Alemdar A., Sain M., Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls, *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 1664–1671.

Ambrosio L., Demitri C., Sannino A., Superabsorbent cellulose-based hydrogels for biomedical applications. In *Biomedical Hydrogels*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857091383.1.25>, 2011.

Bendahou A., Kaddami H., Dufresne A., Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, 2010, **46**, 609–620.

Bhattacharya D., Germinario L.T., Winter W.T., Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse, *Carbohydr. Polym.*, 2008, **73**, 371–377.

Binning G., Quate C.F., Gerber C., Atomic force microscope, *Physical review letters*, 1986, **56**(9), 930.

Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Thomas S., *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2011.

Braga C., Sampaio A.R., Peixoto J., Dos Santos Marinho da Silva C. J., Zille A., Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties of maleic anhydride crosslinked poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibers, *SN Applied Sciences*, 2019, **1**(12), 1640. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1706-7>.

Brannon-Peppas L., Harland R.S., Absorbent polymer technology, *J Controlled Release*, 1991, **17**(3), 297–298.

Buchholz F. L., Graham AT. *Modern superabsorbent polymer technology*. [chapters 1–7], New York: Wiley- VCH; 1998.

Büyüklimanlı A. Sonbahar atığı yapraktan poliüretan üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.

Charlesby A., The degradation of cellulose by ionizing radiation, *J Polym Sci*, 1955, **15**(79), 263–270.

Chen C., Tsai C., Chen W., Mi F., Liang H., Chen S., Sung H., Novel living cell sheet harvest system composed of thermoreversible methylcellulose hydrogels, *Biomacromolecules*, 2006, **7**(3), 736–743.

Chen D., Sun B., New tissue engineering material copolymers of derivatives of cellulose and lactide: their synthesis and characterization, *Mater Sci Eng C*, 2000, **11**(1), 57–60.

Cheremisinoff N.P., *Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis*, Noyes Publications, New Jersey, 1996.

Coma V., Sebti I., Pardon P., Pichavant F.H. & Deschamps A., ‘Film properties from crosslinking of cellulosic derivatives with a polyfunctional carboxylic acid’, *Carbohydr Polym*, 2003, **51**(3), 265–271.

Demitri C., Del Sole R., Scalera F., Sannino A., Vasapollo G., Maffezzoli A., Ambrosio L., Nicolais L., Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **110**(4), 2453–2460. <https://doi.org/10.1002/app.28660>.

Dinand E., Maureaux A., Chanzy H., Vincent I., Vignon M.R., 1996, E.P.O. Patent No. 0726356, European Patent Office.

Ekman K., Eklund U., Fora J., Huttunen J.I., Selin J.F., Turunen O.T., *Cellulose Carmate*, In *Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis*. John Wiley and Sons Inc., New York, 1986.

Entcheva E., Bien H., Yin L., Chung C. Y., Farrell M., Kostov Y., Functional cardiac cell constructs on cellulose-based scaffolding, *Biomaterials*, 2004, **25**(26), 5753–5762.

Fakirov S., Polycondensation (Condensation Polymerization), In *Fundamentals of Polymer Science for Engineers* (First Edit, pp. 221–240), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 221, 2017.

Feng H., Li, J., Wang L., Preparation of biodegradable flax shive cellulose-based superabsorbent polymer under microwave irradiation, *BioResources*, 2010, **5**(3), 1484–1495. <https://doi.org/10.15376/biores.5.3.1484-1495>.



Flory P.J., *Principles of polymer chemistry*, New York, Cornell University Press: Ithaca, 1953.

Glusker J. P., Citrate conformation and chelation: enzymic implications. *Accounts of Chemical Research*, 1980, **13**(10), 345–352. <https://doi.org/10.1021/ar50154a002>.

Goodarzi A., Sahoo Y., Swihart M. T., Prasad P. N., Aqueous Ferrofluid of Citric Acid Coated Magnetite Particles. *MRS Proceedings*, 789, N6.6. <https://doi.org/10.1557/PROC-789-N6>, 2003.

Gündüz T., *İnstrümental Analiz*, 5. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1999.

Habibi Y., Vignon M., Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp, *Cellulose*, 2008, **15**, 177–185.

Hassanzadeh M., Sabo R., Rudie A., Reiner R., Gleisner R., Oporto G. S., Nanofibrillated Cellulose from Appalachian Hardwoods Logging Residues as Template for Antimicrobial Copper, *Journal of Nanomaterials*, 2017, 1–14. <https://doi.org/10.1155/2017/2102987>.

Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J., *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2003.

Hsu P.-C., Lin H.-L., Wang S.-L., Lin S.-Y., Solid-state thermal behavior and stability studies of theophylline–citric acid cocrystals prepared by neat cogrinding or thermal treatment, *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **192**, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.010>.

Ito T., Yeo Y., Highley C. B., Bellas E., Benitez C. A., Kohane D. S., The prevention of peritoneal adhesions by in situ cross-linking hydrogels of hyaluronic acid and cellulose derivatives, *Biomaterials*, 2007, **28**(6), 975–983.

Iwamoto S., Nakagaito A.N., Yano H., Nogi M., Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers, *Appl. Phys. A Mater.*, 2005, **81**, 1109–1112.

Jandt K.D., Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces, *Surface Science*, 2001, **491**(3), 303–332.

Karadağ E., Saraydın D., G.O., Radiation Induced Superabsorbent Hydrogels, Acrylamide/Itaconic Acid Copolymers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2001, **286**, 34–42.

Karagöz K., *Poli(laktik asit)/Modifiye Termoplastik Nişasta Karışımları*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.

Kian L.K., Jawaid M., Thermal Properties of Nanocrystalline Cellulose and Cellulose Nanowhisker, *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 2019, **9**(1), 5430–5434.

Kiatkamjornwong S., Superabsorbent Polymers and Superabsorbent Polymer Composites, *ScienceAsia*, 2007, **33**(1), 39–43.

Kodal M., *Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit) Temelli Nanokompozitlerinin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.

Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **90**, 735–764.

Lee E.-S., Lei D., Devarayan K., Kim B.-S., High strength poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) cross-linked nanofibrous hybrid composites incorporating nanohybrid POSS, *Composites Science and Technology*, 2015, **110**, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.02.001>.

Li H.X., Wang Q., Zhang L., Tian X., Cao Q., Jin L., Influence of the degrees of polymerization of cellulose on the water absorption performance of hydrogel and adsorption kinetics, *Polym. Degrad. Stab.*, 2019, **168**, 108958. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108958>.

Littunen K., Hippinen U., Johansson L.-S., Österberg M., Tammelin T., Laine J., Seppälä J., Free radical graft copolymerization of nanofibrillated cellulose with acrylic monomers, *Carbohydrate Polymers*, 2011a, **84**(3), 1039–1047.

Liu P., Peng J., Li J., Wu J., Radiation crosslinking of CMC-Na at low dose and its application as substitute for hydrogels, *Rad Phys Chem*, 2004, **72**(5), 635–638.

Mahmood M. Barbooti, D.A.A.-S., Thermal Decomposition Of Citric Acid, *Science*, 1986, **98**, 119–126.

Martson M., Viljanto J., Hurme T., Laippala P., Saukko P., Is cellulose sponge degradable or stable as implantation material? An in vivo subcutaneous study in the rat. *Biomaterials*, 1999, **20**(21), 1989-1995.

Missoum K., Belgacem M.N., Barnes J.-P., Brochier-Salon M.-C., Bras J., Nanofibrillated cellulose surface grafting in ionic liquid, *The Royal Society of Chemistry*, 2012, **8**(32), 8338. <https://doi.org/10.1039/c2sm25691f>.

Missoum K., Belgacem M., Bras J., Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. *Materials*, 2013, **6**(5), 1745–1766.

Nairn J.A., *Polymer Characterization*, University of Utah Press, Utah, 2003.

Pääkkö M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykänen A., Ahola S., Österberg M., Ruokolainen J., Laine J., Larsson P. T., Ikkala O., ve diğ. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 1934–1941.

Pandey M., Amin M.C.I.M., Mohamad N., Ahmad N., Muda, S., Structure and Characteristics of Bacterial Cellulose-Based Hydrogels Prepared by Cryotropic Gelation and Irradiation Methods, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013, **52**(14), 1510–1518. <https://doi.org/10.1080/03602559.2013.820755>.

Paschoal G. B., Muller C. M. O., Carvalho G. M., Tischer C. A., Mali S., Isolation And Characterization Of Nanofibrillated Cellulose From Oat Hulls, *Química Nova*, 2015, **38**(4), 478–482. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150029>.

Pekel N., Yoshii F., Kume T., Guven O., Radiation crosslinking of biodegradable hydroxypropylmethylcellulose, *Carbohydr Polym*, 2004, **55**(2), 139–147.

Peng Y., Gardner D.J., Han Y., Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method, *Cellulose*, 2012, **19**(1), 91–102. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9630-z>.

Peng Y., Gardner D. J., Han Y., Kiziltas A., Cai Z., Tshabalala M.A., Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: Thermostability and crystallinity, *Cellulose*, 2013, **20**(5), 2379–2392.

Peter M.E., Hussan M.A., Mohammed M.H., Gurumurthi T., Growth of Racemic Tartaric Acid Single Crystal and Characterization, *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 2018, **7**(9), 531–535. <https://doi.org/10.21275/ART20191264>.

Rodionova G., Saito T., Lenes M., Eriksen Ø., Gregersen Ø., Fukuzumi, H.; Isogai, A. Mechanical and oxygen barrier properties of films prepared from fibrillated dispersions of TEMPO-oxidized Norway spruce and Eucalyptus pulps, *Cellulose*, 2012, **19**, 705–711.

Saito T., Kimura S., Nishiyama Y., Isogai A., Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 2485–2491.

Saito T., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Vignon M., Isogai A. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-Catalyzed oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 1687–1691.

Salleh K.M., Zakaria S., Sajab M.S., Gan S., Kaco H., Superabsorbent hydrogel from oil palm empty fruit bunch cellulose and sodium carboxymethylcellulose, *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, **131**, 50-59. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.028>

Sannino A., Madaghiele M., Conversano F., Mele G., Maffezzoli A., Netti P. A., Ambrosio L., Nicolais L., Cellulose derivative-hyaluronic acid-based microporous hydrogels cross-linked through divinyl sulfone (DVS) to modulate equilibrium sorption capacity and network stability, *Biomacromolecules*, 2004, **5**(1), 92–96.

Sannino A., Pappadà S., Madaghiele M., Maffezzoli A., Ambrosio L., Nicolais L. Crosslinking of cellulose derivatives and hyaluronic acid with water-soluble carbodiimide. *Polymer*, 2005, **46**(25), 11206–11212.

Sarkar N., Thermal gelation properties of methyl and hydroxypropyl methylcellulose, *J Appl Polym Sci*, 1979, **24**(4), 1073–87.

Seta F.T., An X., Liu L., Zhang H., Yang J., Zhang W., Nie S., Yao S., Cao H., Xu Q., Bu Y., Liu H., Preparation and characterization of high yield cellulose nanocrystal (CNC) derived from ball mill pretreatment and maleic acid hydrolysis, *Carbohydr. Polymers*, 2020, **234**, 115942. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115942>.

Shantha K. L., Harding D.R.K., Synthesis and evaluation of sucrose-containing polymeric hydrogels for oral drug delivery, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **84**(14), 2597–2604. <https://doi.org/10.1002/app.10378>.

Shi R., Zhang Z., Liu Q., Han Y., Zhang L., Chen D. and Tian W., Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending, *Carbohydrate Polymers*, 2007, **69**, 748-755.

Siqueira G., Bras J. Dufresne A., Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals, *BioResources*, 2010, **5**, 727–740.

Siqueira G., Bras J., Dufresne A., Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites, *Biomacromolecules*, 2008, **10**, 425–432.

Siqueira G., Tadokoro S. Mathew A.P. Oksman K., Carrot Nanofibers vs. Wood Pulp Nanofibers: Morphological and Mechanical Properties, *Proceedings of the 2010 TAPPI International Conference on Nanotechnology for the Forest Product Industry*, Espoo, Finland, 27–29 September 2010.

Sirin H., Kodal M., Karaagac B., Ozkoc G., Effects of octamaleamic acid-POSS used as the adhesion enhancer on the properties of silicone rubber/silica nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 2016, **98**, 370–381.

Spence K.L., Venditti R.A., Habibi Y., Rojas O.J., Pawlak J.J., The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 5961–5968.

Stabenfeldt S.E., Garcia A.J., La Placa M.C., Thermoreversible laminin functionalized hydrogel for neural tissue engineering, *J Biomed Mater Res A*, 2006, **77**(4), 718–725.

Stenstad P., Andresen M., Tanem B., Stenius P., Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose, *Cellulose*, 2008, **15**, 35–45.

Stuart B. H., *Polymer Analysis*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2003.

Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2004.

Sun B., Duan L., Peng G., Li X., Xu A., Efficient production of glucose by microwave-assisted acid hydrolysis of cellulose hydrogel, *Bioresource Technology*, 2015, **192**, 253–256. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.045>.

Şirin H., Silikon Elastomer/Sürekli Elyaf Kompozitlerinde Arayüzey Yapışmasının ve Matris Özelliklerinin Fonksiyonel Nanoparçacıklar ile Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 2016, 438577.

Tabak C., Keskin S., Akbasak T., Ozkoc G., Polypropylene/Spray Dried and Silane-Treated Nanofibrillated Cellulose Composites, *Polymer Engineering and Science*, 2020, **60**(2), 352–361. <https://doi.org/10.1002/pen.25290>.

Tabata Y., Biomaterial technology for tissue engineering applications, *Journal of The Royal Society Interface*, 2009, **6**, 321–324.

Taipale T., Österberg M., Nykänen A., Ruokolainen J., Laine J. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength, *Cellulose*, 2010, **17**, 1005–1020.

Tan T., Zhou J., Gao X., Tang X., Zhang H., ‘Synthesis, characterization and water-absorption behaviour of tartaric acid-modified cellulose gel from corn stalk pith, *Industrial Crops & Products*, 2021, **169**, 113641.

Tate M.C., Shear D.A., Hoffman S.W., Stein D.G., LaPlaca M. C., ‘Biocompatibility of methylcellulose-based constructs designed for intracerebral gelation following experimental traumatic brain injury, *Biomaterials*, 2001, **22**(10), 1113–1123.

Te Nijenhuis K., On the nature of crosslinks in thermoreversible gels, *Polym Bull*, 2007, **58**(1), 27–42.

Tillet G., Boutevin B., Ameduri B., Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**(2), 191–217.

Timakova E.V., Afonina L.I., IR spectroscopic study of Bismuth(III) salts with tartaric acid, *Materials Today: Proceedings*, 2020, **31**, 538–541.

Tomsic B., Simoncic B., Orel B., Vilcnik A., Spreizer H., Biodegradability of cellulose fabric modified by imidazolidinone, *Carbohydr Polym*, 2007, **69**(3), 478–488.

Trilokesh C., Uppuluri K. B., Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. *Scientific Reports*, 2019, **9**(1), 16709.

Uzuner A., Yeni Nesil Hibrit Nanoparçacıklar İle Uyumlaştırılmış PTPE/PA6 Karışımlarının Mekanik, Isıl, Reolojik ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 2020.

Vinatier C., Magne D., Weiss P., Trojani C., Rochet N., Carle G.F., Vignes-Colombeix C., Chadjichristos C., Galera P., Daculsi G., Guicheux J.A., Silanized hydroxypropyl methylcellulose hydrogel for the three-dimensional culture of chondrocytes, *Biomaterials*, 2005, **26**(33), 6643–6651.

Wach R.A., Mitomo H., Nagasawa N., Yoshii F., Radiation crosslinking of methylcellulose and hydroxyethylcellulose in concentrated aqueous solutions, *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2003, **211**(4), 533–544.

Wang C.-C., Chen C.-C., Physical properties of the crosslinked cellulose catalyzed with nanotitanium dioxide under UV irradiation and electronic field, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **293**(1–2), 171–179.

Wang Y., Wei X., Li J., Wang F., Wang Q., Zhang Y., Kong, L., Homogeneous isolation of nanocellulose from eucalyptus pulp by high pressure homogenization. *Industrial Crops and Products*, 2017, **104**(February), 237–241. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.032>.

Wu H., Jones A.G., Crystallization, Dehydration, and Phase Transformations of Diastereomeric Salts: L-Ephedrine and D-Tartaric Acid, *Chemical Engineering & Technology*, 2012, **35**(6), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100683>.

Wysocki A.B., Tran A., Janorkar A.V., Cell Migration And Proliferation In Bionanohybrids Composed Of Type II Collagen And POSS Amphiphiles, *Nano LIFE*, 2012, **02**(03), 1241001. <https://doi.org/10.1142/S1793984412410012>.

Xie X., Liu Q., Cui S.W., Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates, *Food Res Int*, 2006, **39**(3), 332–41.

Yang C. Q., Wang X., Formation of five-membered cyclic anhydride intermediates by polycarboxylic acids: Thermal analysis and Fourier transform infrared spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **70**(13), 2711–2718. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19981226\)70:13<2711::AID-APP16>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981226)70:13<2711::AID-APP16>3.0.CO;2-Z).

Yuhui L, Guoyou H., Xiaohui Z., Baoqiang L., Yongmei C., Tingli L., Jian L.T., Feng X., Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications, *Adv Funct Mater*, 2013, **23**(6), 660-672.

Zhou Y.J., Luner P., Caluwe P., Mechanism of crosslinking of papers with polyfunctional carboxylic acids. *J Appl Polym Sci*, 1995, **58**, 1523-1534.

Zohuriaan-Mehr K.K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polymer Journal*, 2008, **17**(6), 451–477.

Zohuriaan-Mehr M. J., Kabiri K., MontageKPM3, *Iranian Polyemr Journal*, 1998, **17**(6), 451–477.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

**Bektaş Ç.**, Akay R.G., Özkoç G., Sitrik Asit ile Çapraz Bağlanmış Yeni Nanofibril Selüloz Esaslı Hidrojeller, *2<sup>nd</sup> International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology*, Gaziantep, Türkiye, 07-09 Ekim 2020.

**Bektaş Ç.**, Doğal Sabunun Tarihsel Gelişimi, *Chemlife*, 2020, **38**, 17-18.

**Bektaş Ç.**, Esen Ö., 2019, W.I.P.O. Patent No. WO2019182526, World Intellectual Property Organization.

**Bektaş Ç.**, Esen Ö., 2020, W.I.P.O. Patent No. WO2020130959, World Intellectual Property Organization.

**Bektaş Ç.**, Esen Ö., 2020, W.I.P.O. Patent No. WO2020142009, World Intellectual Property Organization.

**Bektaş Ç.**, Esen Ö., Yaman D., 2020, W.I.P.O. Patent No. WO2020130982, World Intellectual Property Organization.

**Bektaş Ç.**, Kafadar B., Sensory Mapping For Common Special Esters In Cream Products, *The Online Journal of Science and Technology*, 2020, **10**(4), 152-157.

**Bektaş Ç.**, Katı Sabunda Dolgu Maddesi Kullanımının Pelte ve Köpük Performansı Üzerindeki Etkisi, *İnovatif Kimya Dergisi*, 2020, **89**, 7-9.

**Bektaş Ç.**, Type Of Lotion To Be Used In Baby Diapers And Improving Product Performance Based On Application Area, *Nonwoven Technical Textiles*, 2018.

Ertan A., **Bektaş Ç.**, 2019, W.I.P.O. Patent No. WO2019032063, World Intellectual Property Organization.

## ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2008 yılında Pendik Lisesi'nden mezun oldu. 2012 yılında Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Lisans eğitimini tamamladı. 2017 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2012 yılından bu yana özel sektörde çeşitli Ar-Ge pozisyonlarında görev almış olup, kariyerine Evyap Sabun, Yağ, Gliserin Sanayi ve Ticaret A.Ş.'de Ar-Ge Yöneticisi olarak devam etmektedir.

