

MMT Katkılı IPN Tipi Hidrojellerin Sentez ve KarakterizasyonuEvrım Sever , Mehlika Pulat 

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, 06500, Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Sentezlenen hidrojeller doğal polimerlerin bir araya getirilmesi ile elde edilmiştir.
- Söz konusu hidrojeller yüksek su absorpsiyon kapasitesine sahiptirler.
- Montmorillonit kilinin ağ yapısı içerisinde sağladığı fiziksel etkileşimler ile hidrojel özellikleri iyileştirilmiştir.

Makale BilgileriGeliş: 28/08/2023
Kabul: 23/10/2023**Anahtar Kelimeler**Hidrojel,
Jelatin,
Karboksümetil Selüloz,
Montmorillonit.**Öz**

Bu çalışmanın amacı iç içe geçmiş polimer ağ yapılar (Interpenetrating Polymer Network, IPN) sentezleyerek potansiyel bir salım sistemi geliştirmektir. IPN tipi hidrojeller, doğal polimerlerden karboksümetil selüloz ve jelatin kullanılarak, jelatinin çapraz bağlayıcısı olan glutaraldehit varlığında sentezlenmiştir. Sentez sırasında hidrojel karışımına tabakalı yapıdaki Montmorillonit kili eklenmiştir. Elde edilen hidrojeller Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizleriyle ve hidrojel oluşum verimi, şişme/bozunma testleri ile karakterize edilmiştir. Şişme testleri ağ yapısındaki MMT varlığının hidrojelin şişme özelliğini azalttığını göstermiştir. SEM görüntülerinden, yapıya eklenen MMT kilinin polimer ağ içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve gözenek içlerine yerleştiği gözlemlenmiştir. Sentezlenen hidrojeller bu özellikleri sayesinde tarım, gıda, boya giderme ve biomedikal uygulamalarda alternatif bir salım sistemi olabilir.

The Synthesis and Characterization of MMT Added IPN Type Hydrogels**Highlights**

- Synthesized hydrogels were obtained by combining natural polymers.
- These hydrogels have high water absorption capacity.
- The hydrogel properties have been improved by the physical interactions provided by the montmorillonite clay within the network structure.

Article InfoReceived: 25/08/2023
Accepted: 23/10/2023**Keywords**Hydrogel,
Gelatin,
Carboxymethyl cellulose,
Montmorillonite.**Abstract**

The purpose of this study is to develop a controlled releasing system by synthesizing of Interpenetrating polymer network (IPN) type of hydrogels. The IPN type hydrogels were synthesized by using natural polymers carboksimethyl cellulose and gelatin in the presence of Glutaraldehyde that crosslinker of gelatin. At the stage of synthesis, Montmorillonite clay that have layered structure was added to mixture of hydrogel. The obtained hydrogels were characterized via Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis and hydrogel formation, swelling/degradation measurements. Swelling tests presented that the presence of MMT in the structure of network reduces the swelling properties of hydrogel. From the SEM images, it was observed that the MMT clay added to the structure was homogeneously distributed in the polymer network and settled into the pores. Because of these properties, synthesized hydrogels can be an alternative releasing system in fields such as agriculture, food industry, paint removal and biomedical applications.



1. GİRİŞ

Hidrojeller hidrofilik polimerlerin çapraz bağlanmasıyla oluşmuş üç boyutlu ağ yapılarıdır. Yapısında bulunan hidrofilik polimerler sayesinde sıvı absorplama kapasiteleri oldukça yüksektir. Kuru ağırlıklarının en az on katı kadar su tutabilirler. Hidrojellerin şişme kapasiteleri hidrojelleri oluşturan bileşenler, birleşim oranı, sıcaklık, pH veya çözelti doğası gibi parametrelerden etkilenir. Hidrojeller iç içe geçmiş en az iki polimerin çapraz bağlanmasıyla oluşur. Bu polimerler doğal veya yapay kaynaklı olabilirler ve kimyasal, fiziksel ya da enzimatik olarak çapraz bağlanabilirler [1]. İç içe geçmiş polimer ağlar (Interpenetrating Polymer Network, IPN) eğer ağ yapıdaki polimerlerden en az birisi çapraz bağlandıysa yarı-IPN, ikisi ya da tamamı çapraz bağlandıysa tam-IPN olarak adlandırılırlar. IPN tipi hidrojeller yapılarında farklı özellikteki polimerlerin sağladığı avantajlar sayesinde gıda endüstrisi, tarım, su saflaştırma, boya giderme ve biyosensör, farmasötik, ilaç salım gibi biyomedikal uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulurlar [2].

IPN tipi hidrojeller kitosan, nişasta, heparin, hyalüronik asit, karboksimetil selüloz (CMC), jelatin gibi doğal polimerler ile birlikte polivinilalkol, akrilat bazlı monomerler vb. gibi yapay kaynaklı polimerlerin kullanımından da elde edilebilmektedir. CMC selüloz türevi bitkisel bir polimerdir ve selülozun aksine yapısındaki hidrofilik karboksil grupları sayesinde suda çözünebilen ve oldukça fazla miktarda su absorplayabilen bir yapısı vardır [3]. CMC hidrojelinin yapısındaki karboksil gruplarının anyon-anyon arasındaki itme kuvvetleri pH değişimiyle kontrol edilerek hidrojelini genişlemesi kontrol edilebilmektedir. Heparin, hyalüronik asit gibi anyonik doğal polimerlere göre daha uygun fiyatlı olan CMC'nin dezavantajı zayıf mekanik dayanımıdır. Bu özelliğini iyileştirmek ve su tutma kapasitesinden yararlanabilmek için genellikle mekanik dayanımı yüksek olan monomer/polimerler ile bir araya getirilir [4,5]. Jelatin kolajen hidroliziyle elde edilen hayvansal kaynaklı bir doğal proteindir. Protein yapısından kaynaklı amino, hidroksil ve karboksil grupları içeren jelatin CMC gibi biyobozunur, su tutma kapasitesi yüksek ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle biyomühendislik, gıda vb. birçok alanda tercih edilmektedir [6].

Killer ise son yıllarda birçok sektöre yayılan kullanım alanlarıyla kontrollü salım uygulamalarında da sıklıkla tercih edilmektedir. Geniş yüzey alanları, katyon değişim kapasiteleri, mikro/nano boşluklu yapısı ve güçlü fiziksel etkileşimleri killerin kullanım sebepleridir. Montmorilonit (MMT) smektit kil grubunun bir üyesidir. Smektit killer, 2:1 oranında iki tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tabakası ve bir oktahedral $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ tabakasından oluşan tabakalı alumino silikatlardır. Moleküller veya katyonlar MMT'nin tabakalar arası boşluklu yapısıyla etkileşerek bu tabakalar arasını açabilir. Bu durum hidrofilik özelliğinin kontrol edilerek MMT kilinin polimer ağlarda veya polimer adsorbanlarda kullanımına olanak sağlar [7, 8]. Ayrıca nano boyutta olması polimer matrikste iyi dağılma ve enerjiyi dağıtma olanağı sağlamaktadır [9].

Bu çalışmanın amacı, CMC ve jelatin doğal polimerlerini bir araya getirerek IPN tipi hidrojeller sentezlemek ve karakterize etmektir. Sentez aşamasında MMT kili polimer ağ yapısına dâhil edilmiş ve yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla yapıdaki varlığı doğrulanmış, şişme/bozunma özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasallar

Sentezler için CMC (toz, viskozite: 400-800 cP), glütaraldehit (%25, h/h sulu çözelti) ve MMT Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Jelatin (toz, Kod:04055) Fluka markadır. Şişme ve bozunma testlerinde kullanılan Britton-Robinson Tamponu (BRT) literatüre göre hazırlanmıştır [10]. Tampon çözeltiyi hazırlarken, H_3BO_3 (Merck), H_3PO_4 ve CH_3COOH (Sigma-Aldrich) çözeltilerinin karışımı hedeflenen pH değerlerini elde etmek üzere 0,2 M NaOH (Sigma-Aldrich) ile titre edilmiştir.

2.1.2. Hidrojellerin sentezi

IPN tipi hidrojellerin sentezi için hazırlanan kütlece %3'lük CMC ve %10'luk jelatin çözeltileri ayrıntıları Çizelge 1'de verilen miktarlarda 1:3, 1:1 ve 3:1 birleşim oranlarında homojen birer karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Ardından jelatinin çapraz bağlayıcısı olan glüteraldehit homojen polimer karışımlarına eklenerek karışımlar hızla silikon kalıplara dökülmüştür. Hidrojel karışımları fiziksel ve kimyasal olarak çapraz bağlanma ve jelleşmenin tamamlanması için 37°C'de 1 saat süreyle bekletilmiştir. Süre sonunda kalıplardan çıkarılan hidrojeller dilimlenerek şeritler elde edilmiştir. Bu şeritler tepkimeye girmeyen bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen hidrojellerde tek bir polimer zincirinin çapraz bağlanması gerçekleştirildiği için yapılar yarı-IPN olarak adlandırılmaktadır. Bu yarı-IPN hidrojel şeritler yıkama sonrası sabit bir ağırlığa gelene kadar 37°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

MMT eklenen hidrojeller ise sentez aşamasında ağırlıkça %1 oranında MMT kilinin homojen polimer karışımlarına eklenip çapraz bağlayıcı varlığında kalıplara hızla dökülmesiyle elde edilmiştir. Bu MMT eklenen yarı-IPN hidrojel şeritler yukarıdaki hidrojeller ile aynı şekilde (CJ)₁-MMT, (CJ)₂-MMT ve (CJ)₃-MMT olarak kodlanmıştır.

Karşılaştırma yapmak amacıyla, CMC ve CMC-MMT, jelatin ve jelatin-MMT hidrojeller sentezlenmiştir. Bunun için CMC (%3) çözeltisi CMC çapraz bağlayıcısı olan CaCl₂ (%10) çözeltisi içerisine şırınga ile sıkılarak 15 dakika süreyle çapraz bağlanmak üzere bırakılmıştır. Jelatin hidrojel ise jelatin çözeltisi (%10) içerisine glüteraldehit eklenip hızla kalıba dökülmesiyle hazırlanmıştır. Benzer işlemler sentez sırasında yapıya ağırlıkça %1 oranında MMT kili eklenerek tekrarlanmıştır. Elde edilen hidrojeller yıkama ve kurutma işlemleri sonrasında analizlerde kullanılmıştır.

2.2. Karakterizasyon

2.2.1. FT-IR analizi

Hidrojel şeritlerin ve MMT kilinin FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet İS5 spectrometre ile belirlenmiştir. Spektrumlar 128 tarama sonrası 4cm⁻¹ çözünürlükte elde edilmiştir.

2.2.2. XRD analizi

Hidrojel şeritlerin ve MMT kilinin XRD desenleri APD 2000 PROXRD marka difraktometre ile elde edilmiştir. Kırınım için CuK α (40kV, 30mA) radyasyon kullanılmıştır.

2.2.3. Hidrojel oluşum verimi

Yarı-IPN tipi hidrojellerin hidrojel oluşum verimleri gravimetrik olarak hesaplanmıştır. Sentez sonrası dilimlenmiş hidrojel şeritler sabit bir ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Sonrasında tepkimeye girmemiş bileşenlerin uzaklaştırılması için hidrojeller 48 saat süreyle su banyosuna bırakılmıştır. Hidrojel yapı içerisinden sulu çözelti ortamına difüzlenen tepkimeye girmemiş bu bileşenler bu süre sonunda hidrojellerin ortamdan alınıp kurutulmasıyla yapının ağırlığında fark yaratmaktadır. Yıkanmış hidrojel şeritler önce oda sıcaklığında kurutulmuş ardından da sabit bir ağırlığa gelene kadar 37°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Hidrojel oluşum verimi aşağıda verilen Eşitlik (1) ile belirlenmiştir:

$$\text{Hidrojel Oluşum (\%)} = \frac{m}{m_0} \times 100. \quad (1)$$

Burada m_0 ve m hidrojel şeritlerin yıkama öncesi ve sonrasındaki ağırlıklarıdır. Tüm ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır.

2.2.4. Şişme testleri

Hidrojellerin şişme testleri üç aşamada gravimetrik olarak yürütülmüştür. Birinci aşamada, sabit ağırlığa kadar kurutulmuş hidrojel şeritler BRT çözeltisine (pH=7,4) alınmış ve 37°C’de şişmeye bırakılmıştır. Şişmiş hidrojeller belirli aralıklarla BRT çözeltisinden alınıp tartılıp tekrar şişme ortamına bırakılmıştır. Zamana bağlı şişme oranları (%) aşağıda verilen Eşitlik (2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme oranı (\%)} = \frac{M_y - M_k}{M_k} \times 100. \quad (2)$$

Burada M_y ve M_k şişmiş (yaş) ve kuru hidrojel şeritlerin ağırlıklarıdır. Zamana bağlı şişme testleri, şişmiş hidrojeller sabit bir ağırlığa ulaşana kadar yani denge şişme değerine varana kadar devam etmiştir. Bu süre 24 saat olarak belirlenmiştir.

Şişme testlerinin ikinci aşamasında, şişme oranlarına sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Gravimetrik ölçümler 4°C ile 60°C arasında sıcaklıklarda pH=7,4’te 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Hidrojellerin şişme oranları Eşitlik (2) kullanılarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada ise şişme oranlarına pH etkisi incelenmiştir. pH=2-12 arasında 37°C’de 24 saat süreyle hidrojellerin şişme değerleri takip edilmiştir. Hidrojellere ait şişme oranları yine Eşitlik (2) ile hesaplanmıştır. Tüm ölçümler 3 kez tekrar edilerek kaydedilmiştir.

2.2.5. Bozunma testi

Sabit ağırlığa kadar kurutulmuş hidrojel şeritler 37°C’de BRT çözeltisine (pH=7,4) şişmeye bırakılmıştır. 24 saat sonunda denge şişme değerine ulaşan hidrojeller BRT ortamından alınıp tartılmıştır. Bu değer hidrojellerin en şişmiş hallerine ait ağırlıkları olarak kaydedilmiştir (M_m). Tartım sonrası tekrar BRT çözeltisine alınan hidrojeller 30 gün boyunca belirli zaman aralıklarıyla çıkarılıp tartılmıştır ve bu değerleri M_t olarak kaydedilmiştir. Bozunma oranları Eşitlik (3) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm ölçümler üç tekrar halinde yürütülmüştür.

$$\text{Bozunma (\%)} = \frac{M_m - M_t}{M_m} \times 100. \quad (3)$$

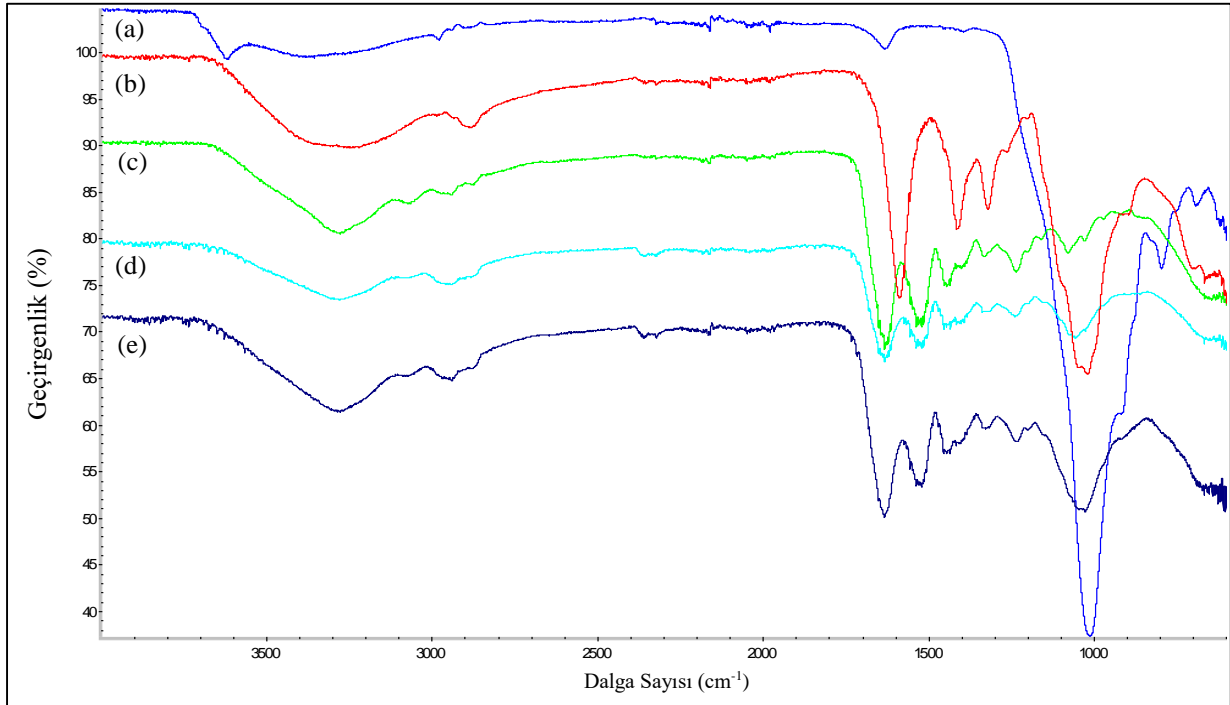
2.2.6. SEM analizi

SEM analizi için hidrojel şeritler öncelikle denge şişme değerine dek BRT çözeltisinde 37°C’de şişmeye bırakılmıştır. Şişen hidrojeller -20°C’de 24 saat dondurulmuştur. Ardından -85°C’de 24 saat süreyle dondurularak kurutulmuştur (Christ-Alfa 2-4 Model, Martin Christ GmbH). Kurutulmuş hidrojel numunelerden alınan kesitler 200 Å Au ile kaplanmıştır. Hidrojel şeritlerin morfolojileri JEOL JSM 6060 LV marka SEM ile incelenmiştir.

3. BULGULAR

3.1. FT-IR Analizi

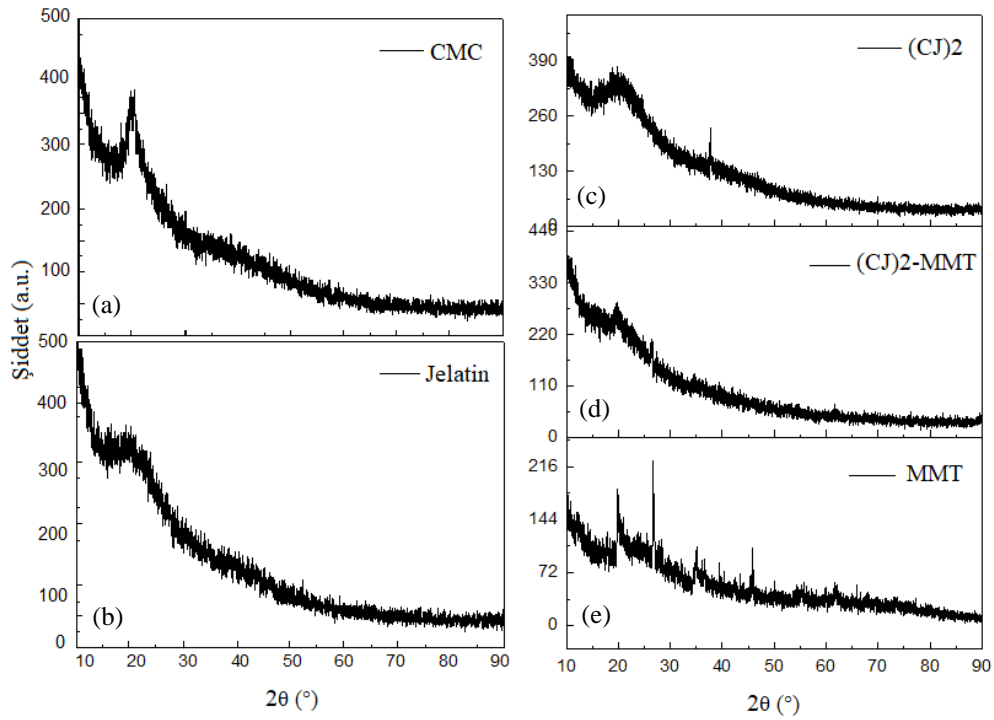
Şekil 1’de (a) MMT, (b) CMC hidrojel, (c) jelatin hidrojel, (d) (CJ)₂ ve (e) (CJ)₂-MMT şerit hidrojellerine ait FT-IR spektrumları yer almaktadır. (a) eğrisinde 3624 cm⁻¹’de MMT tabakalı kiline ait Al-OH gerilme titreşimi, 1636 cm⁻¹’de hidroksil gruplarının deformasyon titreşimi ve 1013 cm⁻¹’de oldukça şiddetli Si-O gerilme titreşimine ait pikler bulunmaktadır [11]. (b) eğrisinde CMC zincirlerindeki OH bant titreşimi 3500 cm⁻¹ ile 3200 cm⁻¹ arasında, C-H gerilme titreşimi 2900 cm⁻¹ ve 2800 cm⁻¹ arasında yer almaktadır. 1586 cm⁻¹, 1411 cm⁻¹ ve 1026 cm⁻¹’deki pikler ise sırasıyla asimetric ve simetric karboksilat grubu (-COO⁻) titreşimlerine ve CMC’nin -OH eğilme titreşimlerine atfedilmiştir [12, 13]. (c) eğrisinde ise 3291 cm⁻¹’deki geniş pik jelatinin N-H gerilme titreşimine, 3074 cm⁻¹ ve 2935 cm⁻¹’deki pikler alifatik C-H gerilme ve 1446 cm⁻¹’de alifatik C-H eğilme titreşimlerine aittir. Ayrıca 1632 cm⁻¹, 1533 cm⁻¹ ve 1234 cm⁻¹ sırasıyla jelatinin amit I, II ve III bantlarına atfedilir [14]. (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT hidrojellerine ait (d) ve (e) eğrilerinde genel olarak jelatine ait pikler gözlenmiştir. Ağ yapıda CMC’ye göre daha yoğun bulunan jelatin zincirleri hidrojelde jelatin karakterinin baskın olmasına neden olmuştur. (d) eğrisinde 1071 cm⁻¹ ve (e) eğrisinde 1028 cm⁻¹’de yer alan piklerin yapılarıdaki CMC varlığından ileri geldiği düşünülebilir. Ancak (CJ)₂-MMT hidrojeline ait pik şiddetinin (CJ)₂ hidrojelinkinden daha büyük olması ve 1071 cm⁻¹’de çıkan pikinin MMT katkısıyla 1028 cm⁻¹’e kaymış olması; 1013 cm⁻¹’de gözlenen MMT tabakalarındaki tetrahedral Si-O gerilme titreşimine atfedilebilir. Literatürde CMC ve MMT’ye ait bu piklerin örtüşmesi hidrojel ve biyokompozit çalışmalarında rapor edilmiştir [15,16]. Bu fark yapıda bulunan kil katkısını doğrulamaktadır.



Şekil 1. (a) MMT, (b) CMC hidrojel, (c) jelatin hidrojel, (d) (CJ)₂ ve (e) (CJ)₂-MMT şerit hidrojellerine ait FT-IR spektrumları

3.2. XRD Analizi

Şekil 2’de (a) CMC, (b) jelatin, (c) (CJ)₂ ve (d) (CJ)₂-MMT şerit hidrojellerine ve (e) MMT kiline ait XRD desenleri yer almaktadır. CMC’ye ait (a) kırınım deseninde $2\theta=20,63^\circ$ ’teki keskin pik CMC’nin kristalin yapısını gösterir. Literatürde CMC yapısındaki -OH ve -COOH fonksiyonel grupları arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinin CMC kristalinitesine katkı sağladığı rapor edilmiştir [17]. Jelatine ait (b) kırınım deseninde ise $2\theta=20,88^\circ$ civarındaki geniş pik jelatinin amorf yapısına atfedilir [18]. (e) kırınım deseninde MMT’ye ait $2\theta=19,88^\circ, 28,33^\circ, 35,15^\circ$ ve $61,76^\circ$ sırasıyla (100), (005), (110) ve (300) kristal düzlemlerini gösterir. (CJ)₂ şerit hidrojeline ait (c) deseninde $2\theta=20^\circ$ civarındaki pikin CMC’deki pike göre daha yayvanlaştığı ve jelatine ait pike benzediği görülmüştür. Bu durum hidrojel yapı içerisinde jelatin varlığının baskın olduğunu doğrulamaktadır. Pik şiddetinin düşmüş olması da literatürde CMC ile jelatin arasındaki Van der Waals etkileşimlerinin varlığına atfedilmiştir [19]. (CJ)₂-MMT şerit hidrojeline ait (d) kırınım deseninde ise $2\theta=19,88^\circ, 28,33^\circ$ ve $35,15^\circ$ ’lerdeki keskin piklerin belirginliği CMC ve jelatin amorf karakterinden dolayı azalmıştır. Bu durum tabakalı MMT kilinin eksfoliasyon ile dağılması olarak yorumlanabilir [20].



Şekil 2. (a) CMC, (b) jelatin, (c) (CJ)₂ ve (d) (CJ)₂-MMT şerit hidrojellerine ve (e) MMT kiline ait XRD desenleri

3.3. Hidrojel Oluşum Verimi

(CJ) ve MMT eklenen (CJ)-MMT hidrojel şeritleri serisine ait sentez koşulları ve hidrojellerin oluşum oranları Çizelge 1’de sunulmuştur. (CJ) serisi hidrojellerinin oluşum oranları incelendiğinde, (CJ)₁ hidrojelinin ağ yapısı içerisindeki jelatin oranının fazlalığı hidrojel oluşum değerini arttırırken, (CJ)₃ hidrojelindeki CMC oranının fazlalığı bu oranı düşürmüştür. Bu durum, semi-IPN hidrojel sentezinde yalnızca jelatinin çapraz bağlayıcısı gluteraldehit kullanıldığı için yıkama işlemi sırasında yapı içerisinde çapraz bağlanmayan CMC zincirleri yıkama ortamına dağılmış olabileceği şeklinde yorumlanabilir. Yapıya MMT dâhil edildiğinde, (CJ)-MMT serisi incelenirse, hidrojel oluşum oranlarının (CJ) serisinin değerleriyle paralellik göstererek bir miktar düştüğü görülmektedir. Yıkama sırasında ağ yapısı içerisinde difüzyonlanan su molekülleri yapıdaki MMT kilinin tabakaları arasına girerek bu tabakaların arasını açmıştır. Oluşan boşluklarda, çapraz bağlanmadığı için, serbest halde dolaşabilen CMC zincirleri CMC oranının

fazla olduğu (CJ)₃-MMT hidrojelinin ağ yapısı dışına yani yıkama ortamına daha kolay dağılmıştır. Bu durum hidrojel oluşum oranını düşürmüştür. Jelatin oranının fazla olduğu (CJ)₁-MMT hidrojelinde ise çapraz bağlanmış jelatin zincirlerinin fonksiyonel amin, hidroksil, karboksil grupları ile MMT etkileşimi MMT'nin su molekülleri ile etkileşimin önüne geçmiş olabilir. Yapıda CMC oranı az olduğu için de yapıdan ayrılan CMC zincirlerinin hidrojel oluşum oranını çok düşürmediği gözlenmektedir.

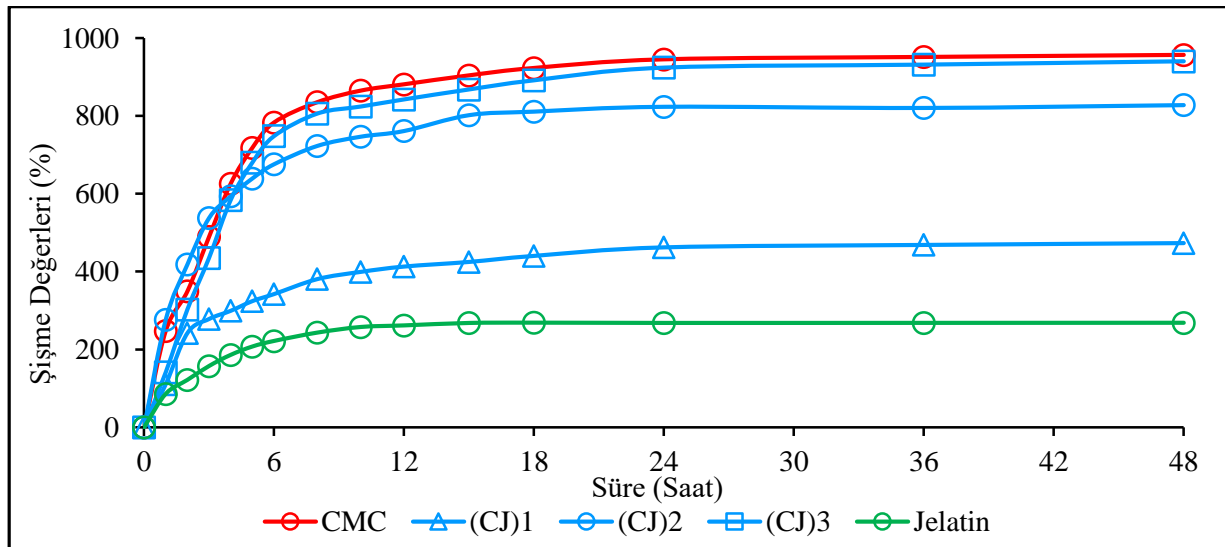
Çizelge 1. Hidrojel şeritlerin sentezinde kullanılan bileşen miktarları ve hidrojel oluşum verimi

Hidrojel	Karboksimetilselüloz (%3, a/h), mL	Jelatin (%10, a/h), mL	MMT (a/a) (%)	Hidrojel Oluşumu (%)
(CJ) ₁	20	60	-	97,20
(CJ) ₂	40	40	-	96,78
(CJ) ₃	60	20	-	90,83
(CJ) ₁ -MMT	20	60	1,0	95,56
(CJ) ₂ -MMT	40	40	1,0	92,30
(CJ) ₃ -MMT	60	20	1,0	77,15

*Tüm sentezlerde 1 mL glüteraldehit (%25, h/h) kullanılmıştır.

3.4. Şişme Testleri

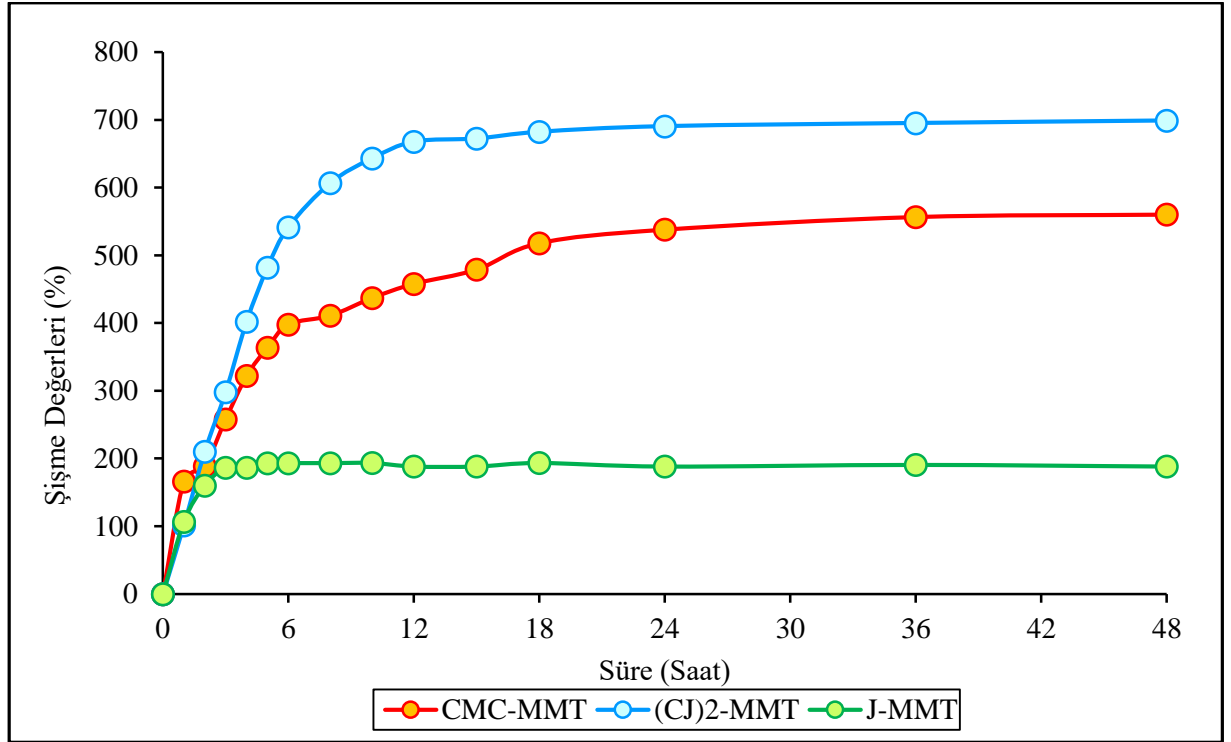
Hidrojel şeritlerin şişme testlerinin ilk aşaması zamana karşı pH=7,4 tamponunda 37°C'de gerçekleştirilmiştir. CMC ve jelatin hidrojeller ile bu polimerlerin farklı oranlarda bir araya getirilmesiyle elde edilen (CJ)₁, (CJ)₂ ve (CJ)₃ hidrojellerine ait zamana bağlı şişme değerleri Şekil 3'te yer almaktadır. Şişme değerleri ilk 6 saatte hızla artış gösterirken 24 saat sonrasında sabit kalmıştır. 48 saat sürdürülen testlerden hidrojellerin 24 saat sonunda denge şişme değerlerine ulaştığı sonucuna varılmış ve sonraki sıcaklık ve pH testleri 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Jelatin hidrojele ait şişme değeri %260 iken CMC hidrojele ait şişme değerinin %950 olduğu görülmektedir. CMC hidrojel ilk 12 saatte aşırı şişme gösterdiği için 48 sonrasında dağılmaya başlamıştır. (CJ)₁ hidrojelinin yapısında jelatin oranı yüksek olduğu için şişme değeri jelatin hidrojele daha yakın değerlerdedir. (CJ)₃ hidrojel ise yapısındaki yüksek CMC oranı hidrojelinin hidrofilik özelliğini arttırmış ve aşırı şişme göstermiştir. Hidrojelinin şişme değerinin CMC hidrojelinin şişme değerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. (CJ)₂ hidrojel ise daha dengeli şişme değerlerine sahiptir. Genel olarak ağ yapıdaki CMC oranı arttıkça şişme değerleri de buna paralel olarak artmıştır.



Şekil 3. Hidrojel şeritlere ait zamana bağlı şişme değerleri

Elde edilen hidrojel oluşum oranları ve zamana bağlı şişme değerleri sonuçlarından, sonraki çalışmalar için (CJ)₂ hidrojel şeritlerin uygun olduğuna karar verilmiştir. Kil eklenen hidrojel eldesinde de (CJ)₂ birleşim oranı kullanılmış ve (CJ)₂-MMT şerit hidrojel hazırlanmıştır.

Şekil 4’te kil eklenerek hazırlanan CMC-MMT, (CJ)₂-MMT ve J-MMT hidrojellerine ait şişme değerleri yer almaktadır. Kil katkısının tüm hidrojel için şişme değerlerini düşürdüğü görülmektedir. Bu durum MMT kilinin güçlü hidrojen bağı etkileşimleri nedeniyle ikincil bir çapraz bağlayıcı etkisi olarak yorumlanabilir. Literatürde MMT kilinin, mekanik özellikleri geliştiren fiziksel etkileşimleri sayesinde polimer matrisle çapraz bağlanabildiği rapor edilmiştir [21]. Ayrıca polimer-MMT arasındaki bu güçlü hidrojen bağı etkileşimi nedeniyle MMT kendini iyileştirme çalışmalarında da kullanılmaktadır [22].



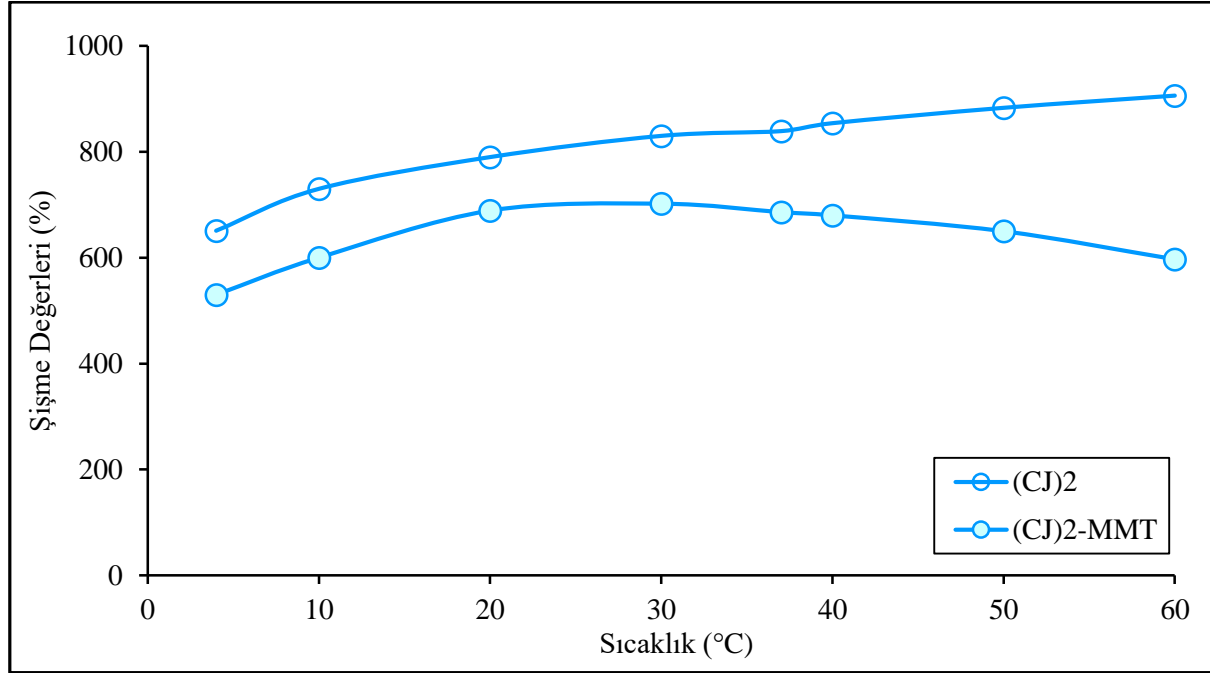
Şekil 4. MMT eklenen hidrojelere ait zamana bağlı şişme değerleri

Çizelge 2’de, Şekil 3 ve 4’te yer alan şişme testlerinden elde edilen tüm hidrojel şeritlere ait şişme değerleri yer almaktadır. Değerlerden görüldüğü üzere MMT katkısı şişme değerlerini düşürmüştür. Bu durum şişmeye bağlı salının yavaşlaması ve kontrollü salımı belirlemede etkilidir.

Çizelge 2. Hidrojel şeritlere ait şişme değerleri ($t=48$ saat, $T=37^{\circ}\text{C}$)

Hidrojel	CMC	(CJ) ₁	(CJ) ₂	(CJ) ₃	Jelatin
Şişme (%) Değerleri	956,67	473	827,9	940,37	268,1
	CMC-MMT		(CJ) ₂ -MMT		Jelatin-MMT
Şişme (%) Değerleri	560,2		698,94		188,21

Şişme testlerinin ikinci aşamasında pH=7,4 tamponunda 24 saat süreyle 4-60°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda şişme testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'te (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT hidrojellerine ait sıcaklığa bağlı şişme değerleri yer almaktadır. Ortam sıcaklığının artması moleküler hareketliliği arttırdığı için su difüzyonunu kolaylaştırarak şişmeyi artırır [23]. Bu durum (CJ)₂ hidrojelinde gözlenmektedir. (CJ)₂-MMT hidrojelinde ise MMT killeri sıcaklık arttıkça moleküler hareketlilik ile birlikte Hidrojen bağı etkileşimlerinin yetersiz kalmasıyla gözenekli yapıdan uzaklaşmış olabilir. Bununla birlikte matris içerisinde serbest halde bulunan CMC zincirleri de mevcut boşluklara daha fazla dağılabilmektedir. Bu durum su molekülleriyle daha çok etkileşime girebilen zincirlerin sıcaklık artmasıyla birlikte yapıdan uzaklaşarak şişme değerlerini düşürmüş olabileceği şeklinde yorumlanabilir.

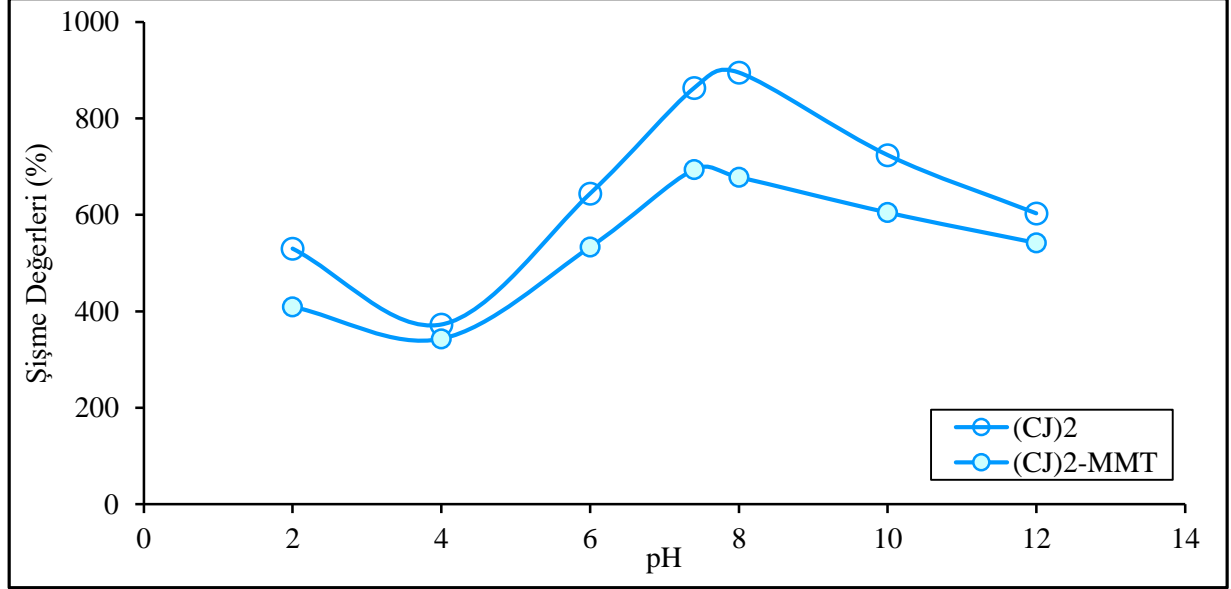


Şekil 5. (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT hidrojellerine ait sıcaklığa bağlı şişme değerleri

Şişme testlerinin son aşamasında, (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT şerit hidrojellerinin pH=2-12 arasındaki tamponlarda 37°C'de 24 saat süreyle şişme davranışları incelenmiştir. Elde edilen grafik Şekil 6'da yer almaktadır. Şişme profilleri birbirine oldukça benzemektedir. Diğer şişme testlerinde olduğu gibi MMT kili yapıya dâhil edildiğinde şişme değerlerini düşürmüştür.

(CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT hidrojelleri serbest anyonik CMC zincirleri ve çapraz bağlanmış amfoterik jelatin zincirleri içermektedir. Ağ yapıda yer alan CMC zincirlerinin anyonik karboksilat (-COO⁻) uçları ve jelatin zincirlerindeki amin (-NH₂) grupları asidik pH'larda nötral karboksilik asit uçlara ve amonyum uçlara dönüşür. Nötr varlığından dolayı şişmeyi engelleyen karboksilik asit grupları (-COOH) hem CMC hem de jelatin zincirlerinde yer aldığı için jelatin zincirlerindeki amonyum uçlarının (-NH₃⁺) şişmeyi artırma etkisi yetersiz kalır. Dolayısıyla asidik pH değerlerinde şişme azdır. Nötr pH değerlerinde ağ yapı içerisindeki serbest CMC zincirleri çapraz bağlanmadığı için bu zincirlere ait karboksilat uçlar şişmede oldukça etkilidir. Bu yüzden nötr pH'larda şişme değerleri yüksektir. Benzer durum jelatin ve poli(akrilik asit) bazlı IPN hidrojellerde [24], CMC bazlı süper absorban polimerlerde [25] de rapor edilmiştir. Bazik pH'larda ise karboksilik asit grupları karboksilat gruplarına dönüşür ve yine şişmeyi olumlu etkiler. Şişme değerleri bazik ortamlarda yüksektir. Jelatin gibi aminoasit yapıların karboksilik asit ve amin gruplarının iyonlaşmalarının eşit olduğu pH izoelektrik nokta (pI) olarak adlandırılmaktadır. Jelatinin pI değeri 4,68-5,26 arasındadır [26].

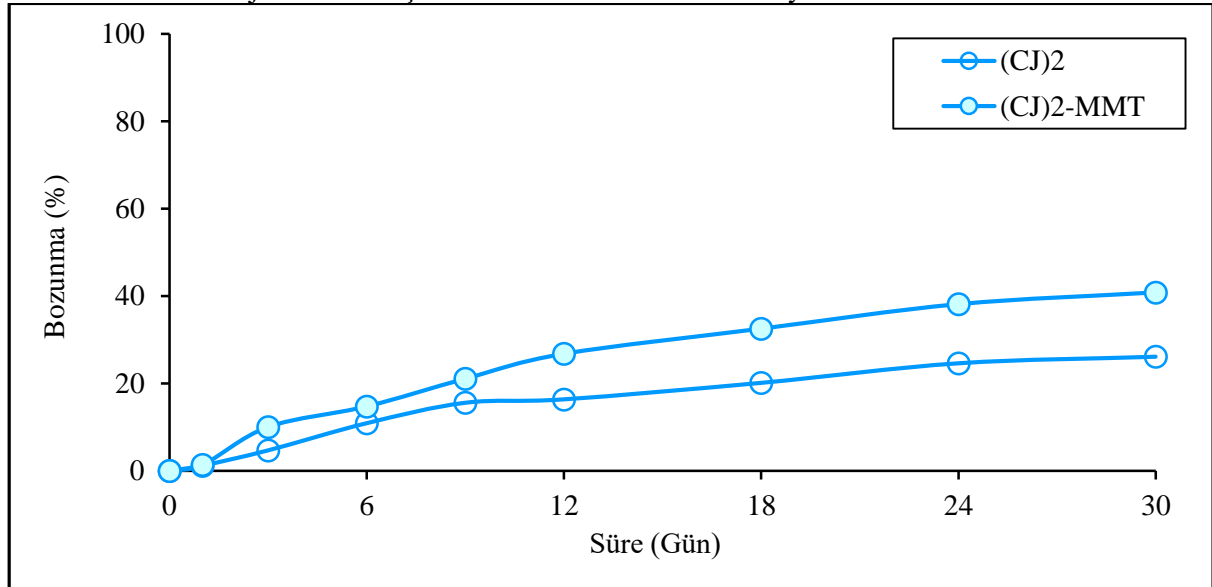
Bu noktada şişme minimumdur. Şekil 6'dan da görüldüğü üzere hidrojellerin pH=4 civarında en düşük şişme değerlerine sahip olması bir pI gibi düşünülebilir. (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT hidrojelindeki jelatin yoğunluğu (%10, a/h) hidrojel yapıda jelatin karakterinin CMC (%3, a/h) özelliklerine baskın geldiğini göstermektedir.



Şekil 6. (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT hidrojellerine ait pH'a bağlı şişme değerleri

3.5. Bozunma Testi

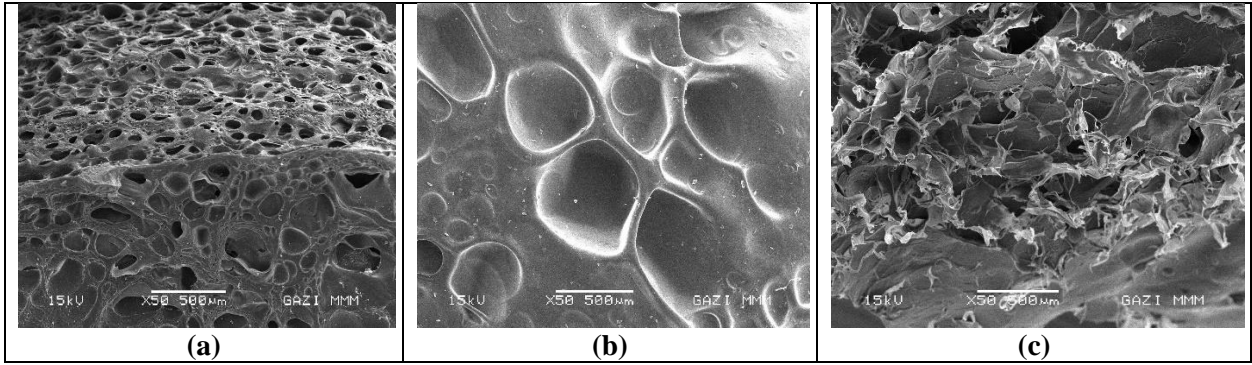
Şekil 7'de (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT hidrojellerine ait bozunma testi sonuçları yer almaktadır. Bozunma testinde 30 gün süreyle BRT çözeltisi içerisinde (pH=7,4) yer alan hidrojellerin belirli aralıklarla gravimetrik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT hidrojellerine ait bozunma oranları sırasıyla %26,1 ve %40,8'dir. (CJ)₂-MMT hidrojelinin ağ yapısındaki MMT tabakaları, hidrojel içerisine difüzyon yapan su moleküllerinin tabakalar arasına girmesi nedeniyle genişler. Bu durum hidrojel içerisinde serbest halde bulunan CMC zincirleri için fazladan boşluk sağlar. Bulunan boşluklara dağılan CMC zincirleri bir süre sonra su molekülleriyle etkileşimleri sonucu hidrojel dışına dağılır, yapıdan ayrılır. Bu durum yapıda MMT bulunan hidrojelilerin daha çok bozunmasının sebebi olarak yorumlanabilir.



Şekil 7. (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT hidrojellerine ait bozunma değerleri

3.6. SEM Analizi

Şekil 8’de jelatin, (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT hidrojel şeritlerine ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 8 (a)’da jelatin hidrojelinde oldukça sık, küçük ve çok gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 8 (b)’de (CJ)₂ hidrojelinde ise yapıya CMC’nin dâhil olması gözenekleri büyütür. Gözenekli yapı su absorpsiyonunu mümkün kılar ve matris içerisine absorplanan su molekülleri hidrofilik gruplarla etkileşir. Bu durum şişme davranışını etkiler. Dolayısıyla elde edilen yapıların gözenek özellikleri yapıyı karakterize eden önemli parametrelerden biridir [27]. Şişme değerlerinin sırasıyla %268,1 ve %827,9 olması da bu durumu kanıtlar niteliktedir. Şekil 8 (c)’de ise (CJ)₂-MMT hidrojelinde kilin gözenek içlerine homojen bir şekilde dağıldığı ve gözeneklerin küçülmesine neden olduğu görülmektedir. MMT katkısıyla birlikte hidrojelinde şişme değerinin %698,94’e düşmesi de bu durumu doğrulamaktadır.



Şekil 8. Jelatin (a), (CJ)₂ (b) ve (CJ)₂-MMT (c) hidrojellerine ait SEM görüntüleri

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada potansiyel bir salım sistemi olarak kullanılmak üzere CMC ve jelatin doğal polimerlerinin kil katkılı ve katkısız şerit hidrojelleri sentezlenmiştir. Polimer çözeltilerinin farklı oranlarda (1:3, 1:1, 3:1) birleştirilmesiyle elde edilen üç çeşit hidrojelinde şişme testlerinin ilk aşama çalışmaları yapıldıktan sonra sonraki aşamalar için (CJ)₂ hidrojelinde uygun olduğuna karar verilmiştir. Seçilen oran ile MMT katkılı (CJ)₂-MMT şerit hidrojel hazırlanmıştır. Hidrojellerin FT-IR, XRD analizleri, oluşum verimleri, şişme/bozunma testleri ve SEM gözlemleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Şişme testleri MMT kilinin hidrojel yapı içerisindeki varlığının şişme değerlerini düşürdüğünü göstermiştir. Bu durum MMT tabakaları ile ağ yapıdaki polimer zincirleri arasındaki fonksiyonel grup etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. SEM görüntülerinden hidrojelinde gözenekleri içine homojen dağıldığı gözlenen MMT’nin güçlü hidrojen bağı etkileşimleri, yarı-IPN yapıdaki hidrojelde ikinci bir çapraz bağlayıcı görevi görmüştür. MMT kilinin tabakalı yapısının su ile etkileşimi tabakalar arasındaki açılmasına neden olur. Tabakalar arasında oluşan boşluklar yapıda çapraz bağlanmamış CMC zincirlerinin serbestçe dağılmasına imkân sağlar. Hidrofilik CMC zincirleri su molekülleri ile daha fazla etkileşimi sonucunda da ağ yapıdan ayrılır. Bu durumu hidrojel oluşum oranları ve bozunma testi de doğrulamaktadır. Hidrojellerin şişme ve bozunma davranışları salım profili hakkında bilgi verir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarından (CJ)₂ ve (CJ)₂-MMT şerit hidrojellerinin salım sistemleri için potansiyel birer aday olabileceği görülmüştür. Kil katkılı hidrojelinde MMT özellikleri sayesinde kontrollü salım çalışmalarında hedeflenen süreyi ve salım miktarını düzenlemede daha etkili olabileceği sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Sunulan bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FDK-6920 kodlu proje kapsamında desteklenmiştir. Aynı zamanda Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında, “Tendon ve Kıkırdak Doku Tedavisi İçin Biyouyumlu Hidrojel Üretimi ve Karakterizasyonu” isimli doktora tezinden türetilmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

YAZAR KATKI ORANLARI

Evrin Sever: Araştırma, Makalenin yazımı-Orijinal taslak. **Mehlika Pulat:** İnceleme ve Düzenleme, Danışman/Kontrolörlük

KAYNAKLAR

- [1] Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6, 105–121.
- [2] Varaprasad, K., Raghavendra, G. M., Jayaramudu, T., Yallapu, M. M. and Sadiku, R. (2017). A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Material Science and Engineering C*, 79, 958–971.
- [3] Chang, C., Duan, B., Cai, J. and Zhang, L. (2010). Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. *European Polymer Journal*, 46(1), 92–100.
- [4] Lin, F., Lu, X., Wang, Z., Lu, Q., Lin, G. and Huang, B. (2019). In situ polymerization approach to cellulose–polyacrylamide interpenetrating network hydrogel with high strength and pH-responsive properties. *Cellulose*, 26(3), 1825–1839.
- [5] Chang, C. and Zhang, L. (2011). Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. *Carbohydrate Polymers*, 84 (1), 40–53.
- [6] Ye, J., Yang, G., Zhang, J., Xiao, Z., He, L., Zhang, H. and Liu, Q. (2021). Preparation and characterization of gelatin-polysaccharide composite hydrogels for tissue engineering. *Peer J.*, 11022.
- [7] Lawchoochaisakul, S., Monvisade, P. and Siriphannon, P. (2021). Cationic starch intercalated montmorillonite nanocomposites as natural based adsorbent for dye removal. *Carbohydrate Polymers*, 253, 117230.
- [8] Kevadiya, B. D., Patel, H. A., Joshi, G. V., Abdi, S. H. R. and Bajaj, H. C. (2010). Montmorillonite-Alginate Composites as a Drug Delivery System: Intercalation and In vitro Release of Diclofenac sodium, *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 72(6), 732-737.
- [9] Qi, X., Guan, Y., Chen, G., Zhang, B., Ren, J., Peng, F. and Sun, R. (2015). A non-covalent strategy for montmorillonite/xylose self-healing hydrogels. *RSC Advances*, 5, 41006-41012.
- [10] Pulat, M. and Asil, D. (2009). Fluconazole release through semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on chitosan, acrylic acid, and citraconic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 2613–2619.
- [11] Xu, S. W., Zheng, J. P., Tong, L. and Yao, K. D. (2006). Interaction of Functional Groups of Gelatin and Montmorillonite in Nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1556–1561.
- [12] Jeong, D., Kim, C., Kim, Y. and Jung, S. (2020). Dual crosslinked carboxymethyl cellulose/polyacrylamide interpenetrating hydrogels with highly enhanced mechanical strength and superabsorbent properties. *European Polymer Journal*, 127, 109586.
- [13] Bauli, C. R., Lima, G. F., Souza, A. G., Ferreira, R. R. and Rosa, D. S. (2021). Eco-friendly carboxymethyl cellulose hydrogels filled with nanocellulose or nanoclays for agriculture applications as soil conditioning and nutrient carrier and their impact on cucumber growing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 623, 126771.
- [14] Kim, S., Kang, Y., Krueger, C. A., Sen, M., Holcomb, J. B., Chen, D., Wenke J. C. and Yang, Y. (2012). Sequential delivery of BMP-2 and IGF-1 using a chitosan gel with gelatin microspheres enhances early osteoblastic differentiation. *Acta Biomaterialia*, 8, 1768-1777.
- [15] Fortunati, E., Peltzer, M., Armentano, I., Jim'enez, A., and Kenny, J. M. (2013). Combined effects of cellulose nanocrystals and silver nanoparticles on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. *Journal of Food Engineering*, 90, 948–956.
- [16] Irani, M., Ismail, H., Ahmad, Z. and Fan, M. (2015). Synthesis of linear low-density polyethyleneg- poly (acrylic acid)-co-starch/organo-montmorillonite hydrogel composite as an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Sciences*, 27, 9–20.
- [17] Bidyadhar, M. and Ray, S. K. (2016). Removal of safranin T and brilliant cresyl blue dyes from water by carboxymethyl cellulose incorporated acrylic hydrogels: isotherms, kinetics and thermodynamic study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 313–327.
- [18] Wen-Bo, W., Da-Jian, H., Yu-Ru, K. and Ai-Qin, W. (2013). One-step in situ fabrication of a granular semi-IPN hydrogel based on chitosan and gelatin for fast and efficient adsorption of Cu²⁺ ion. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 106, 51–59.

- [19] Sethi, S., Kaith, B.S., Saruchi and Kumar, V. (2019). Fabrication and characterization of microwave assisted carboxymethyl cellulose-gelatin silver nanoparticles imbibed hydrogel: Its evaluation as dye degradation. *Reactive and Functional Polymers*, 142, 134–146.
- [20] Ma, Q., Wang, W., Ge, W., Xia, L., Li, H. and Song, S. (2021). Preparation of Carboxymethyl Cellulose-Based Hydrogel Supported by Two-Dimensional Montmorillonite Nanosheets for Methylene Blue Removal. *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 3918–3931.
- [21] Niu, J., Wang, J., Daia, X., Shao, Z. and Huang, X. (2018). Dual physically crosslinked healable polyacrylamide/cellulose nanofibers nanocomposite hydrogels with excellent mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 193, 73-81.
- [22] Weerawan, N., Chalitangkoon, J. and Monvisade, P. (2022). Self-Healing Hydrogels Based on Sodium Carboxymethyl Cellulose/Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Montmorillonite. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12(4), 4770-4779.
- [23] Rathna, G. V. N., Rao, D. V. M. and Chatterji, P. R. (1996). Hydrogels of Gelatin-Sodium Carboxymethyl Cellulose: Synthesis and Swelling Kinetics, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 33(9), 1199-1207.
- [24] Burugapalli, K., Bhatia, D., Koul, V., Choudhary, V. (2001). Interpenetrating Polymer Networks Based on Poly(acrylic acid) and Gelatin. I: Swelling and Thermal Behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 217–227.
- [25] Hameed, A., Khurshid, S., Adnan, A. (2020). Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose based hydrogel and its applications on water treatment, Desalination and Water Treatment, 196, 214–227.
- [26] Johlin, J.M. (1930). The Isoelectric Point of Gelatin and Its Relation to the Minimum Physical Properties of Gelatin. *Journal of Biological Chemistry*, 86(1), 231-243.
- [27] Kenawy E.R., Azaam M. M., El-nshar EM. (2019). Sodium alginate-g-poly (acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate)/ montmorillonite superabsorbent composite: Preparation, swelling investigation and its application as a slow-release fertilizer, *Arabian Journal of Chemistry*, 12(6) 847-856.