

**AKRİLİK ASİT ESASLI SÜPER ABSORBAN KOPOLİMERLERİN SENTEZİ
VE BAHÇE BİTKİLERİNE UYGULANMASI**

Osman İSMAİL, Abdülkadir KUYULU

*Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
Davutpaşa-İSTANBUL*

Geliş Tarihi: 19.07.2002

**SYNTHESIS OF SUPERABSORBENT COPOLYMERS BASED ON ACRYLIC ACID AND THEIR
HORTICULTURAL APPLICATIONS**

ABSTRACT

In this study, acrylic acid based super absorbent copolymers were synthesized by inverse suspension polymerization technique. NaOH for the neutralization of acrylic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as a monomers, polyethylene glycol (PEG-4000) as a pore making agent keeping out of the reaction, N,N'-methylene diacrylamide as a crosslinker agent, ethylene glycol dimethacrylate as an extra secondary monomer and a crosslinker agent, potassium persulfate as the initiator, cyclohexane as the organic phase, sorbitane monostearate (SPAN 60) as the surfactant agent were used. The experimental results show that the SAPs have good absorbency in water. The copolymers were characterized by IR spectroscopy and SEM micrographs. Water retention in soil is enhanced by use of these superabsorbents. The effect of SAPs on the growth of horticultural plants was investigated. It was observed that the copolymer based EGDM-sodium acrylate best result. Its seemed that SAPs can be use for agricultural and horticultural purposes in drought prone areas.

ÖZET

Bu çalışmada, invers süspansiyon polimerizasyonu tekniğı kullanılarak, akrilik asit esaslı süper absorban kopolimerler sentezlendi. Akrilik asidin nötralizasyonu için NaOH, monomerler olarak; 2-hidroksi etil metakrilat, reaksiyona girmeyip gözenek oluşturucu olarak polietilen glikol (PEG 4000), çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilendiakrilamid, ayrıca ikinci bir monomer ve çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat, başlatıcı olarak potasyum persülfat, organik faz olarak sikloheksan, sürfaktan olarak da sorbitan monostearat kullanıldı. Deneysel sonuçlardan sonra SAP'lerin çok iyi su absorpladığı görüldü. Kopolimerlerin IR spektrumları ve SEM'leri çekilerek karakterize edildi. Toprak içindeki SAP'lerin kullanımı ile su alıkonulması olayının arttığı görüldü. SAP'lerin bahçe bitkisi üzerindeki büyüme etkisi incelendi. EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimerin en iyi sonucu verdiği görüldü. SAP'lerin (süper absorban polimer), kuraklık çeken bölgelerde, tarım ve bahçe bitkilerinin geliştirilmesinde kullanılabileceğı görüldü.

1. GİRİŐ

Günümüzde polimerlerin kullanım alanları giderek genişlemekte ve bunun doğal sonucu olarak da önemleri artmaktadır. Özellikle endüstriyel olarak pek çok kullanım alanı bulunan polimerlerin değişik özelliklerinin ortaya çıkarılması ve geliştirilmesi yönünde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. SAP'lerin uygulamalarında su emiciliğı ve su tutması çok önemlidir. Birçok araştırmacılar tarafından, reaksiyon parametreleri değiştirilerek SAP'lerin su absorplama kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmaktadır (4,5). Aynı zamanda, Omidian ve arkadaşları süper absorban kopolimerlerin su emiciliğinin partikül boyutu üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Partikül boyutunun küçülmesi ile absorpsiyon hızının ve kapasitesinin arttığını ispatlamışlardır.

Testlerdeki SAP'lerin tarımdaki uygulamaları ümit verici olup, sulamada su tüketimin azaldığı gözlenmiş, bitkilerin ölüm oranları azalmış, topraktaki gübrenin tutulması geliştirilmiş ve bitkilerin büyüme hızı yükseltilmiştir (1,3). Dünyadaki bazı araştırmacılar akrilamid, sodyum akrilat ve kalsiyum akrilat esaslı kopolimerlerle fasulye, yerfıstığı, kroton vs. gibi bitkiler üzerinde denemeler yapmış olup sonuçları literatürde yayınlamışlardır (6).

Bu çalışmada da, diğer çalışmalardan farklı olarak değişik kimyasallar kullanılarak, akrilik asit esaslı dört değişik yapıda kopolimerler (SAP'ler) sentezlendi. Etilen glikol dimetakrilat, 2-hidroksi etil metakrilat ve polietilen glikol'ün absorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırıldı. Elde edilen akrilik asit esaslı kopolimerlerin, IR spektrumları ve SEM'leri çekilerek karakterize edildi. Bunların laboratuvar ortamındaki şişme davranışları ve desorpsiyonu araştırıldı. SAP'lerin topraktaki suyu alıkoyması ve bahçe bitkisinin (yaprak güzeli) büyümesi üzerindeki etkisi araştırıldı.

2. DENEYSEL

2.1. Materyaller

Akrilik asit (Merck) vakum destilasyonu ile saflaştırıldı. Etilen glikol dimetakrilat (Merck) içindeki stabilizörler %5'lik NaOH ile ekstraksiyonla uzaklaştırıldıktan sonra pH'sı 6.5-7 aralığına gelene kadar saf su ile yıkanarak temizlendi. Yıkamadan sonra monomerde kalan su susuz MgCl₂ kullanılarak kurutuldu. Vakum destilasyonunda saflaştırıldıktan sonra hem monomer hem de çapraz bağlayıcı olarak kullanıldı. 2-hidroksi etil metakrilat (HEMA), polietilen glikol (PEG 4000), N,N'-metilendiakrilamid, potasyum persülfat, sorbitan monostearat (SPAN 60) satın alındıkları şekilde (kimyasal olarak saf, Merck) kullanıldı. Solvent olarak sikloheksan (Merck) destillenerek kullanıldı.

2.1.1. Çözelti Fazının Hazırlanışı

Kısmi nötralizasyon derecesi (80%) literatür verilerinden yararlanılarak önceden belirlenmiş olan 33.4 ml akrilik asite, kostik çözeltisi (15.77gr NaOH, 60 ml H₂O) soğuk ortamda (buzlu ortamda) damlalar halinde eklenerek akrilik asitin nötralizasyonu sağlandı. Çapraz bağlayıcı olarak 0.36 gr N,N'-metilendiakrilamid, başlatıcı olarak 0.11gr K₂S₂O₈ ve diğer monomerler (akrilik asite göre) %10 oranında her deneme için ayrı bir monomer (EGDM, PEG 4000, HEMA), nötrale edilmiş akrilik asit çözeltisine eklendi. Homojen bir karışım elde edilinceye kadar azot gazı ortamında karıştırılarak çözelti fazı hazırlandı.

2.1.2. Organik Faz

Organik fazda, dağıtıcı ortam olarak sikloheksan (ağırlıkça monomerin 5 katı), sürfaktan olarak da 1.2 gr sorbitan monostearat kullanıldı.

2.2. SAP'lerin Sentezi

Bu seride SAP'lerin hazırlanışında izlenen prosedür şu şekildedir. Her reaksiyonda, beş boyunlu bir reaktör, mekanik karıştırıcı, kondenser, termometre, damlatma hunisi ve azot akımı kullanıldı. Reaktöre ilk önce organik faz ilave edildi ve 52°C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı. Daha sonra önceden hazırlanmış olan çözelti fazı reaktöre damla damla (10 g/dak) ilave edildi. Polimerizasyonun 2 dak. sonra başladığı görüldü. 52°C sıcaklıkta, 3 saat tutulan karışımın sıcaklığı, maksimum dönüşüme ulaşmak için 72°C'ye yükseltildi ve polimerizasyona bu sıcaklıkta 1 saat devam edildi. Polimerizasyondan sonra karışım yüksek karıştırma hızında, metanolün aşırısı içinde yavaş yavaş soğutuldu. Süper absorban taneciklerin çökmesi

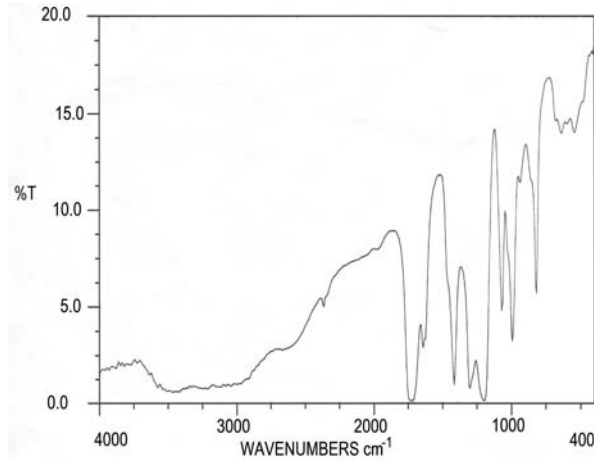
Akrilik Asit Esaslı Süper Absorban Kopolimerlerin Sentezi...

sağlandıktan sonra süzme yapıldı. Süzmeden sonra, SAP'ler 80°C sıcaklıkta vakum altında sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldu. Bütün jellerin saydam olduğu görüldü.

2.3. IR Spektrumları ve SEM'ler

Kopolimerler KBr ile pellet haline getirilip MATTSON 1000 FTIR kullanılarak IR spektrumları çekildi. Bu spektrumlar neticesinde, monomer ünitelere bağlı olan gruplar belirlendi. Şekil 1'de görüldüğü gibi akrilik asidin 1750 cm⁻¹ dalga boyundaki kuvvetli karbonil pikinin, Şekil 2'de EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimerinde küçülmesinden karbonil gruplarının azaldığı ve 2920 cm⁻¹ dalga boyundaki alkil pikinden, akrilik asitte olmayan alkil gruplarının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca akrilik asidin 1000 cm⁻¹ dalga boyundaki -C=C- grubu EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimerde kaybolduğundan polimerleşme sırasında çifte bağların açıldığı görülmektedir.

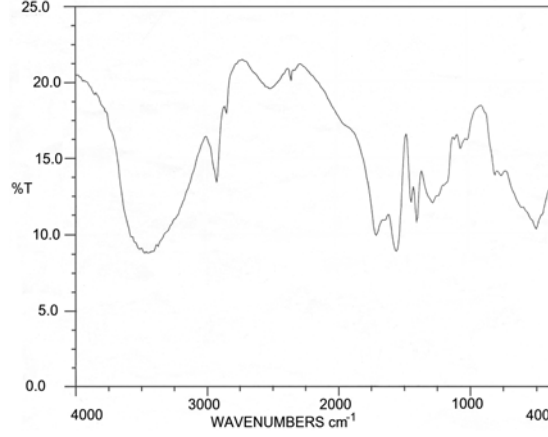
EGDM-sodyum akrilat, sodyum akrilat ve HEMA-sodyum akrilat esaslı kopolimerlerin SEM mikroskopik resimleri birbirlerine benzer olduğundan sadece EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimer ile PEG-4000 sodyum akrilat esaslı kopolimerin SEM mikrosafığı verildi. PEG-4000 ve EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimerlerin SEM mikrosafıkları Şekil 3 ve 4'de görülmektedir. Şekil 4, Şekil 3'e göre poroz görünümündedir. Şekil 4'de de görüldüğü gibi PEG-4000 sodyum akrilat esaslı kopolimerin yüzeyinin pürüzlü olması, polimerizasyon ortamında kullanılan PEG'in reaksiyona girmeyip gözeneklerde hapsolması yani seyreltici gibi davranarak, jelin mikropor hacmini artırarak elastite kazandırdığına işaretir (2).



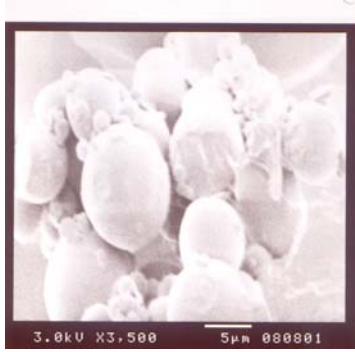
Şekil 1. Akrilik asidin IR spektrumu

2.4. Su Emiciliği Ölçümleri

1gr kopolimer örneği su içine daldırılarak oda sıcaklığında dengeye gelene kadar beklendi. Adı süzgeç kağıdı üzerine akmaya bırakıldı. Sonra şişmiş jel ağırlığından emebilme kabiliyetine (absorpsiyon kapasitesine) literatür verilerinden yararlanılarak karar verildi (1-3).



Şekil 2. EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimerin IR spektrumu



Şekil 3. EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimerin SEM mikrografı



Şekil 4. PEG 4000-sodyum akrilat esaslı kopolimerin SEM mikrografı

Su emiciliği Q (g H_2O /g kopolimer) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$Q \text{ (g } H_2O/\text{g kopolimer)} = \frac{m - m_o}{m_o}$$

m : Su ile şişmiş jelin ağırlığı

m_o : Absorbentin ağırlığı

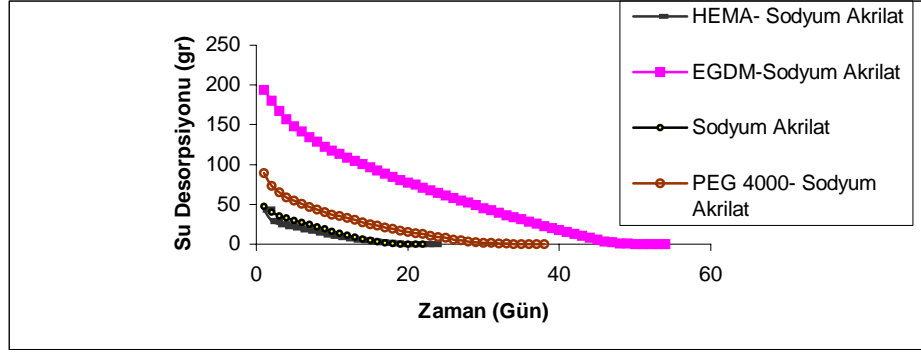
Birinci denemelerden sonra, kopolimerlerin su emiciliğinin tekrarlanabilirliğini görmek için denemeler ikinci defa tekrarlandı. Ayrıca su absorpsiyonunun dengeye gelme zamanı da tespit edildi. Deney sonuçları Çizelge 1'de görülmektedir.

Ayrıca kopolimerlerin absorpladıkları suyu laboratuvar şartlarında nasıl verdiklerini tespit etmek amacıyla desorpsiyon deneyleri de yapıldı. Desorpsiyon deneyleri Şekil 5'te görülmektedir.

Akrilik Asit Esaslı Süper Absorban Kopolimerlerin Sentezi...

Çizelge 1. Kopolimerlerin su absorplama kapasiteleri ve su absorpsiyon hızının dengeye ulaşma zamanı

| Kopolimerler | Su Absorplama Kapasitesi (g) (I) | Su Absorplama Kapasitesi (g) (II) | Su Absorpsiyon Hızının Dengeye Ulaşma Zamanı (sn) | |
|--|----------------------------------|-----------------------------------|---|------|
| | | | (I) | (II) |
| HEMA-sodyum akrilat esaslı kopolimer | 43.1744 | 42.7119 | 85 | 84 |
| EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimer | 193.4883 | 183.4768 | 1020 | 1018 |
| Sodyum akrilat esaslı kopolimer | 47.7968 | 46.9423 | 407 | 409 |
| PEG 4000-sodyum akrilat esaslı kopolimer | 88.995 | 77.2736 | 105 | 102 |



Şekil 5. Kopolimerlerin günlere göre su desorpsiyonu

2.5. Bitki Denemeleri

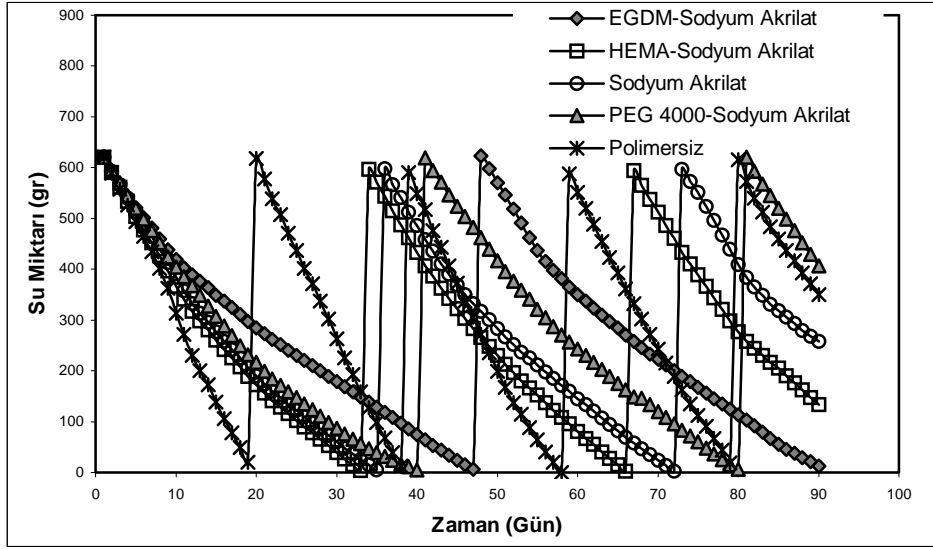
SAP'lerin tarım ve bahçe bitkileri uygulamalarında, bilhassa kurak bölgelerde verimli hale dönüştürmek için son derece önemlidir(6). SAP'lerin su alışverişini görmek için yani bir ön fikir edinmek için bir ön çalışma testi yapıldı. Küçük saksılar içerisinde SAP'ler kullanılarak bahçe bitkisinin büyümesi gözlemlendi. Her saksı içersine eşit miktarda 700g toprak konuldu. Saksılara konulan toprağın ve saksı ebatının aynı özellikte olmasına dikkat edildi. Kopolimerler toprağa, toprak ağırlığının %2 oranında harmanlanarak konuldu. Her saksıya birer adet sağlam bahçe bitkisi ekildi. Denemeler 90 gün olarak baz alındı.

Denemelerin başlangıcında toprağa su verme işleminde kopolimersiz toprak saksı, temel alındı. Kopolimersiz toprağın absorplamış olduğu maksimum miktardaki su belirlendikten sonra, diğer saksılara da aynı miktarda su (620 g) verildi. Su verme işleminden sonra saksılar her gün belirli zamanda tartılarak ağırlık azalmaları kaydedildi. Başlangıç ağırlığına ulaşan saksılara tekrar su verilerek, denemelere 90 gün devam edildi. Büyüyen bitki örneklerinde herhangi bir hastalığın olmadığı gibi SAP içeren saksılardaki bahçe bitkilerinin, kopolimer içermeyen saksıdaki bitkiye göre daha canlı oldukları gözlemlendi. Deneme sırasında ortam nemi ve sıcaklığı kaydedildi. Deney sonuçları, Çizelge 2, Şekil 5 ve Şekil 6'da görülmektedir.

Çizelge 2. Kopolimerlerin bitki üzerindeki deneme sonuçları

| Kopolimerler | Doksan günde toprağın toplam su kaybı (g) | Doksan günde toprağın sulanma sayısı (defa) |
|---|---|---|
| EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimer | 1227.00 | 2 (1240 gr) |
| PEG4000-sodyum akrilat esaslı kopolimer | 1454.39 | 3 (1860 gr) |
| HEMA-sodyum akrilat esaslı kopolimer | 1726.16 | 3 (1860 gr) |
| Sodyum akrilat esaslı kopolimer | 1602.56 | 3 (1860 gr) |
| Polimersiz | 2749,88 | 5 (3100 gr) |

Çizelge 2'deki EGDM-sodyum akrilat katkılı saksıda dikili bitkiyi ele alacak olursak, bu bitkiye 90 günde iki kez 620 gr su verilmiş olup (ilk gün ve 46'ncı günde) bu suyun 1227 gramı bitki tarafından kullanıldığı gibi buharlaşma ile de kaybolmuş olup geriye 13 gr suyun kaldığını göstermektedir.

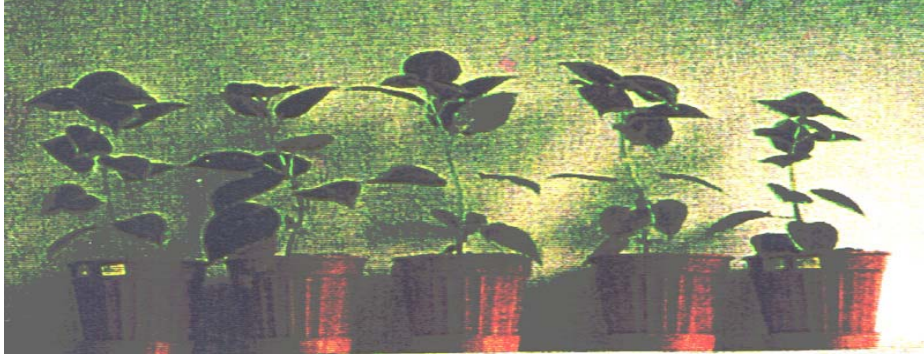


Şekil 6. Bitkinin günlere göre su kaybı

Şekil 6'da da görüldüğü gibi kopolimer ilaveli ve kopolimersiz saksılarda dikili bitkilere 90 gün boyunca hangi günlerde tekrar su verildiği ve 90'ncı günden sonra her bir saksıdaki toprakta ne miktarda su kaldığı görülmektedir.

Şekil 7'de de görüldüğü gibi bu fotoğraf, bitkilerin dikiminden 45 gün sonra çekilmiş olup aradaki farklılığı göstermektedir. Kopolimersiz topraktaki saksıda dikili olan bitki diğerlerine göre daha cılız bir görünümündedir. EGDM- sodyum akrilat ve PEG- sodyum akrilat katkılı toprakta dikili saksılardaki bitkilerin yaprak arası mesafe görüntüleri diğerlerine göre daha iyi durumdadır. Bu da bize bitkinin daha sağlıklı olduğunu gösteren bir durumdur.

Akrilik Asit Esaslı Süper Absorban Kopolimerlerin Sentezi...



Şekil 7. Bitki resimleri

- a) EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimer
- b) PEG- sodyum akrilat esaslı kopolimer
- c) HEMA- sodyum akrilat esaslı kopolimer
- d) Sodyum akrilat esaslı kopolimer
- e) Polimersiz bitki

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada bahçe bitkisi üzerinde deneme yapmak amacıyla, invers süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle süper absorban kopolimerler sentezlendi. Kopolimerlerin sentezlenmesinde; her denemede monomer olarak nötralize edilmiş akrilik asit kullanıldı. Diğer monomerler, 2-hidroksi etil metakrilat ve PEG-4000, ayrıca hem monomer hem de çapraz bağlayıcı ajanı olarak etilen glikol dimetakrilat, çapraz bağlayıcı olarak N-N'metilendiakrilamid, başlatıcı olarak potasyum persülfat, dağıtıcı ortam olarak sikloheksan, sürfaktan olarak sorbitan monostearat kullanıldı.

Kopolimerlerin IR spektrumları ve SEM mikroskopikleri çekilerek karakterize edildi. SAP'lerin su emiciliği ölçümleri yapıldı. Su emicilikte en iyi absorbanlığa EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimerin sahip olduğu bulundu. Su absorplama miktarına bağlı olarak su desorpsiyonunda da yine en iyi sonucu EGDM-sodyum akrilat esaslı kopolimerin verdiği görüldü. Yine bu çalışmada toprağa SAP'ler eklenerek bahçe bitkilerinin büyümeleri ve SAP'lerin topraktaki su alışverişi gözlemlendi. En iyi sonuç (bitkinin sulanması açısından) EGDM-sodyum akrilat içerikli kopolimerli toprakta alındı. Buradan çıkan sonuç, bitkinin başlangıç sulama ile yaşamını 45 gün boyunca sürdürdüğü gözlemlendi. Şekil 7'de de görüldüğü gibi 45'nci günde çekilen bitki fotoğraflarında, kopolimer katkılı toprakta dikili olan bitkilerin görünüşleri polimersiz topraktaki bitkiye oranla daha gülbüz ve yeşil oldukları gözlemlendi.

PEG'lün absorpsiyon kapasitesinin arttırımında etkili olabileceği kanısına varıldığı gibi kopolimerler katkılı topraklarda dikili bitkilerde su tüketiminin azaldığı gözlemlendi. Ayrıca topraktaki gübrenin tutulması geliştirildiği gibi bitkilerin büyüme hızının da yükseltildiği gözlemlendi. Sonuç olarak yapılan denemeler neticesinde su absorplama kapasitesi yüksek olan kopolimerler, seracılıkta ve kuraklık çeken bölgelerde tarımın geliştirilmesinde (ki bu ülkemiz için önemli olup) önemli katkılar sağlayabileceği gibi, daha fazla su absorplama kapasitesine ve hızına sahip kopolimerlerin elde edilmesi yönündeki çalışmaların devam etmesi yönünde bir fikir vermiş olup, bu konuda daha fazla araştırmalar yapmamız gerektiğinin önemini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Askari, F., Nafisi, S., Omidian, H., and Hashemi, S., A., 1993, "Synthesis and Characterization of Acrylic-Based Superabsorbents", *Journal Applied Polymer Science*, 50, 1851-1855.
- [2] Çiçek, H., Bayhan, M., Tuncel, A., (1996), "N-İzopropil Akrilamid-Hidroksietilmetakrilat Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", UKMK-2 Bildiri Kitabı, İstanbul.
- [3] Omidian, H., and Hashemi, S., a., Sammes, P., Q., Meldrum, I., 1999, "Modified Acrylic-Based Superabsorbent Polymers", *Polymer*, 40, 1753-1756.
- [4] Riccardo, P.Q., (1994), *Water -Absorbent Polymers : A Patent Survey*", *Macromol. Chem. Phys.*, C34(4), 607-662.
- [5] Trijasson, P. Q., Pith, T., Lambla, M., (1990), "Hydrophilic Polyelectrolyte Gels by Inverse Suspension", *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 35/36, 141-169.
- [6] K Mohana Raju and M Padmanabha Raju (2001), "Synthesis of Novel Superabsorbing Copolymers for Agricultural and Horticultural Applications", *Polymer International*, 50: 946-951.