

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLETKEN HİDROJEL KOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sedat ORUÇ

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Cihangir BOZTEPE

MART 2023

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLETKEN HİDROJEL KOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sedat ORUÇ
36203630068

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Cihangir BOZTEPE

Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Reyhan ZENGİN

MART 2023

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

İletken hidrojel kompozitlerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu

Tezi Hazırlayan: Sedat ORUÇ
Yüksek Lisans Tezi



TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının tüm aşamalarında bilgi, yardım, tecrübe ve desteklerini esirgemedi bana tüm konularda önerilerini sunan, ayrıca akademik hayatımın devamı için yol gösteren danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Cihangir BOZTEPE'ye,

Çalışmamın özellikle elektronik ile ilgili konularında fikir danıştığım, bana yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi her zaman yardımcı olan ikinci danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Reyhan ZENGİN'e,

Hidrojellerin mekanik dayanım testlerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Talha SARICI'ya,

Tezimin uygulama kısmında vermiş olduğu değerli fikirleri ile desteklerini sağlayan Arş. Gör. Fırat Orhan BULUCU'ya,

Yüksek lisans eğitimim sırasında karşılaştığım problemleri beraber çözdüğümüz ve bana desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Gökhan ve Uygur, aynı laboratuvarı paylaştığımız Rabia ve Ceren başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

Bugünlere kadar gelmemi sağlayıp bana maddi ve manevi olarak fedakarlıklar yapıp desteklerini ve şefkatlerini hiçbir zaman esirgemeyen annem ve babam başta olmak üzere sevgili aileme,

3042 ID'li "İletken Hidrojel Kompozitlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu" başlıklı proje kapsamında tezin uygulama aşamasında vermiş oldukları finansal destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine,

Teşekkür ederim

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “İletken Hidrojel Kompozitlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Sedat ORUÇ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLolar DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimer ve Polimerizasyon	3
2.1.1. Doğrusal polimerler	4
2.1.2. Dallanmış polimerler	4
2.1.3. Çapraz bağlı polimerler	4
2.2. Polimerlerin Sentezi	5
2.2.1. Katılma(Zincir) polimerizasyonu	5
2.2.1.1. Radikalik zincir polimerizasyonu	6
2.2.1.2. İyonik zincir polimerizasyonu	6
2.2.2. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu.....	6
2.3. Polimer Kompozitler	7
2.4. Elektriksel Kavramlar	8
2.4.1. Direnç(R)	8
2.4.2. Empedans(Z)	9
2.4.3. Kapasitans(C)	10
2.4.4. İletkenlik	10
2.4.5. Biyolojik dokuların elektriksel özellikleri	11
2.5. İletken Polimerler (CP).....	12
2.5.1. Polimerlerde iletkenlik mekanizması	15
2.5.1.1. Doping (Doplama)	15
2.5.1.2. Hopping (Sıçrama).....	16
2.5.2. Polipirrol (PPy).....	18
2.5.3. Polianilin (PANİ).....	18
2.6. Grafen, Grafen Oksit (GO) ve İndirgenmiş Grafen oksit (rGO).....	20
3. HİDROJELLER	23
3.1. Hidrojellerin Hazırlanma Yöntemleri.....	23
3.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması	24
3.2.1. Hazırlama yöntemine göre hidrojeller	25
3.2.2. Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojeller.....	25
3.2.3. İçerdikleri yan gruplara göre hidrojeller	26
3.2.4. Kaynağına göre hidrojeller.....	26
3.2.4.1. Aljinat esaslı hidrojeller	27
3.2.4.2. Selüloz esaslı hidrojeller	28
3.2.4.3. Poli(Akrilamid) (PAAm) esaslı hidrojeller	30
3.3. İletken Hidrojeller (CH) ve Özellikleri.....	30
3.3.1. Metalik malzemelerle ile iletkenlik	31
3.3.2. Karbon bazlı malzemeler ile iletkenlik	31
3.3.3. İletken polimerler ile iletkenlik	33
3.4. İletken Hidrojellerin Uygulamaları	35

3.4.1. Sensör uygulamaları	35
3.4.2. Biyoelektronik stimülasyon (elektrot) uygulamaları	35
3.4.3. Giyilebilir teknoloji uygulamaları	38
4. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	41
4.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri	41
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	42
4.3. Deneysel Çalışmalar	42
4.3.1. Grafen oksit(GO) ve İndirgenmiş grafen oksit(rGO) üretimi	42
4.3.2. PAAm/Alj/KNS/rGO sentezi	44
4.3.3. PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ sentezi	45
4.4. Yapısal Karakterizasyonlar	46
4.4.1. SEM analizi.....	46
4.4.2. XRD analizi.....	46
4.4.3. FT-IR analizi	46
4.4.4. Şişme Kapasitesi.....	47
4.4.5. Mekanik Testler.....	47
4.5. Elektriksel iletkenlik Ölçümleri	48
4.6. İletken Hidrojellerin gerinim sensör ve EKG Uygulamaları	49
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	51
5.1.1. PAAm/Alj/KNS/rGO ve PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ hidrojjellerinin sentezlenmesi	51
5.2. XRD Analizi.....	51
5.3. EDX Analizi.....	52
5.4. FT-IR Analizi	53
5.5. SEM Analizi.....	54
5.6. Mekanik Dayanım Testi.....	57
5.7. Hidrojellerin Şişme Davranışları.....	60
5.8. Farklı miktarda rGO içeren PAAm/Alj/KNS/rGO hidrojjellerin (S serisinin) elektriksel iletkenlikleri.....	61
5.9. Farklı miktarda rGO içeren PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ hidrojjellerin (SO serisinin) elektriksel iletkenlikleri	65
6. UYGULAMALAR	74
6.1. İletken Hidrojel ile Biyomedikal Mühendisliği Uygulamaları	74
6.1.1. Esnek (Flex) sensör görevli iletken hidrojel	75
6.1.2. Akıllı hidrojel parmak tasarımı ve uygulaması	77
6.1.3. Elektrokardiyogram (EKG) tasarımı ve hidrojel elektrot uygulaması	82
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	85
8. KAYNAKÇA.....	88
ÖZGEÇMİŞ	94

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 2.1 : Bazı iletken polimerlerin doping maddeleri, aldığı renkler ve iletkenlik değerleri	17
Tablo 3.1 : Hidrojellerin Sınıflandırılması	24
Tablo 3.2 : Doğada bulunan ve sentetik olarak elde edilen bazı polimerler	26
Tablo 3.3 : Literatürde bulunan bazı iletken hidrojellerin frekansa göre iletkenlik değerleri	34
Tablo 4.1 : Deneyde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	41
Tablo 5.1 : Farklı rgo oranlarında hidrojellerin farklı frekanslardaki iletkenlik değerleri ..	64
Tablo 5.2 : % 25 şişme kapasitesine sahip SO hidrojel serisinin farklı frekanslardaki iletkenlik değerleri	68
Tablo 5.3 : % 50 şişme kapasitesine sahip SO hidrojel serisinin farklı frekanslardaki iletkenlik değerleri	68
Tablo 5.4 : % 75 şişme kapasitesine sahip SO hidrojel serisinin farklı frekanslardaki iletkenlik değerleri	68
Tablo 5.5 : % 100 şişme kapasitesine sahip SO hidrojel serisinin farklı frekanslardaki iletkenlik değerleri	69
Tablo 6.1 : Sistemde bulunan kombinasyonlara karşılık ekranda yazan kelimeler	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 : Hidrojeller'in biyoelektronik uygulamalardaki işlevi [3].	2
Şekil 2.1 : Monomer moleküllerinden polimer elde edililişinin şematik gösterimi [68].	3
Şekil 2.2 : Zincir yapılarına göre polimerlerin şematik gösterimi [7].	4
Şekil 2.3 : Çapraz bağlı ve ağ yapıları polimerlerin şematik gösterimi [69].	5
Şekil 2.4 : Bir maddenin direnci [13].	8
Şekil 2.5 : Biyolojik dokuların empedans özellikleri [13].	12
Şekil 2.6 : Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapılarının gösterimi [18].	13
Şekil 2.7 : İletken polimerlerde yük taşınımının zincirler üzerinde, zincirler arasında ve parçacıklar arasındaki süreci [14].	17
Şekil 2.8 : Polipirol polimerinin kimyasal yapısı.	18
Şekil 2.9 : PANI polimerinin kimyasal yapısı [16].	19
Şekil 2.10 : Grafenin üçgen alt parçalarının şematik gösterimi (A noktası). Bir alt düzlemdeki her bir atom, alt düzlemdeki en az üç komşu atomu (B noktası) göstermektedir [28].	21
Şekil 2.11 : Grafen oksit(GO) elde edililişini gösteren bir şema [28].	22
Şekil 3.1 : Hidrofilik yapıdaki zincirlere sahip çapraz bağlı hidrojel yapısı [70].	23
Şekil 3.2 : Hazırlama yöntemine göre hidrojellerin şematik gösterimi.	25
Şekil 3.3 : Na-alj molekülünün yapısı.	27
Şekil 3.4 : Selüloz'un doğadan temsili olarak elde edililişi [71].	29
Şekil 3.5 : EKG testi için elektrot formunda düzenlenmiş rGO kaplamalı esnek naylon tekstil numunesinin bir örneği [50].	32
Şekil 3.6 : Polimer bazlı elektron CH'leri iletmek için tasarım stratejilerinin şematik gösterimleri [47].	33
Şekil 3.7 : Yoğun skar enkapsülasyonunun oluşumu, hedef nöral doku ile elektrot arasındaki mesafeyi (r) artırarak biyoelektronik performansa zarar verir. Şekle göre r mesafesinin artışı ile arayüzey empedansı artar [3].	36
Şekil 3.8 : A' da Transkutanöz elektriksel sinir stimülasyonu (TENS) için elektrot, B'de Elektrokardiyografi (EKG) kaydı için elektrot gösterilmektedir [3].	37
Şekil 3.9 : Geliştirilen jel elektrottan elde edilen EKG sinyali (a1); Ticari 3M elektrottan gelen EKG sinyali (a2); Bir insan derisine aynı anda yapıştırılan üretilen ve ticari iki elektrot (b1); Geliştirilen hidrojel (solda) ve ticari hidrojel (sağda) altı saat kullanımdan sonraki cilt reaksiyonu (b2) [61].	38
Şekil 3.10 : A'da yürüyüş analizi için tasarlanan bir diz bandının uygulanışı, B'de ise diz bandının görseli bulunmaktadır [62].	39
Şekil 4.1 : Grafen oksit (GO) sentezi.	43
Şekil 4.2 : İndirgenmiş grafen oksit (rGO) üretimi (A): rGO üretim aşaması (B): süzme ve yıkama işlemi, (C): elde edilen ıslak rGO, (D): süzme işlemi sonrası süzgeç kağıdı üzerinde kalan kurumuş rGO'nun açık devre, (E): kapalı devre.	44
Şekil 4.3 : Hidrojellerin hazırlanması.	45
Şekil 4.4 : İletken hidrojellerin mekanik testi	48
Şekil 4.5 : Elektriksel ölçümlerin yapıldığı iki probu LCR metre cihazı	48
Şekil 4.6 : İki elektrot yöntemi kullanılarak yapılan ölçümün şeması	48
Şekil 4.7 : Arduino uno örneği.	48
Şekil 5.1 : GO ve rGO' nun XRD spektrumları.	52
Şekil 5.2 : GO (A) ve rGO' nun (B) EDX spektrumları ve oksijen atomu haritalama görüntüleri.	53

Şekil 5.3 : PAAm/Alj/KNS/rGO (A) ve PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ (B)' ye ait FT-IR spektrumları	54
Şekil 5.4 : Farklı içeriklere sahip numunelerin SEM görüntüleri (a serisi: havada kurutulmuş, b serisi: dondurulup vakumda kurutulmuş).....	56
Şekil 5.5 : SO ₆ hidrojelinin sıkıştırma testinde farklı oranlarda sıkıştırılma görüntüleri	57
Şekil 5.6 : PAAm/Alj/KNS/rGO hidrojellerinin (S serisinin) % gerinim – gerilme eğrileri	59
Şekil 5.7 : PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ hidrojellerinin (SO serisinin) % gerinim – gerilme eğrileri.....	59
Şekil 5.8 : Kuru ve şişmiş haldeki hidrojellerin fotoğrafları	61
Şekil 5.9 : S ve SO hidrojel serilerinin dengede şişme değerleri	61
Şekil 5.10 : Farklı rGO oranlarındaki hidrojellerin, farklı frekanslarda, 3 boyutlu grafikte iletkenlik değerlerinin gösterimi	64
Şekil 5.11 : 1 Mhz'de farklı oranlarda rgo katkılı hidrojellerin iletkenliği	65
Şekil 5.12 : SO ₁ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri	69
Şekil 5.13 : SO ₂ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri	70
Şekil 5.14 : SO ₃ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri	70
Şekil 5.15 : SO ₄ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri	71
Şekil 5.16 : SO ₅ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri	71
Şekil 5.17 : SO ₆ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri	72
Şekil 5.18 : SO ₇ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri	72
Şekil 5.19 : SO ₈ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri	73
Şekil 6.1 : SO ₅ hidrojelinin led ışık yanmasında kullanılması (A: devre açık iken, B: devre kapalı iken fotoğrafları).....	74
Şekil 6.2 : Esnek ve iletken hidrojel.....	74
Şekil 6.3 : Şekil A'da bükülmüş bir esnek (flex) sensör bulunmaktadır [72]. Şekil B'de Voltaj bölücü devre prensibi ile mikrodenetleyici kullanılarak ADC dönüşümü şematize edilmiştir.....	75
Şekil 6.4 : Parmağa takılan iletken hidrojelin bükülünce direnç değişiminden kaynaklı voltaj değişimini gösteren (voltaj bölücü devre) sinyalin Arduino kullanılarak gösterilmesi.	76
Şekil 6.5 : “Akıllı hidrojel parmak” sisteminin devre şeması. Her bir iletken hidrojel, dirençlerle Arduino'ya bağlıdır. Arduino'nun çıkışı ise TFT LCD düz panel ekrana bağlanmıştır.	78
Şekil 6.6 : Tek parmağa bağlanan iletken hidrojelin esnek sensör görevi görmesi ile değişen çıktılar. Şekil A'da ‘Good days’, Şekil B'de ‘Welcome here’ çıktısı yazmaktadır.....	Error! Bookmark not defined.
Şekil 6.7 : İletken hidrojellerin esnek sensör görevi görmesi ile oluşturulan ‘akıllı hidrojel parmaklar’ sisteminden bazı görseller. 1 numaralı görselde ‘yes of course, 2 numaralı görselde ‘wearable devices’, 3 numaralı görselde ‘Hydrogel flexsensor’, 4 numaralı görselde ‘Turkey (Türkiye) is good’ yazmaktadır.	81
Şekil 6.8 : EKG devresinin şeması	82
Şekil 6.9 : Ticari elektrot ve sentezlenen iletken hidrojel ile alınan EKG sinyalleri	83
Şekil 6.10 : EKG elektrotlarının bağlantı yerleri	83
Şekil 6.11 : A1 ve A2 görsellerinde ticari elektrodun bağlantıları görülürken A3'de elektrodun cilde verdiği kızarıklık görülmektedir. B1 ve B2 görsellerinde ise iletken hidrojel elektrodun bağlantıları görülürken B3'de cilt yüzeyinde herhangi bir kızarıklık oluşmadığı görülmektedir.	Error! Bookmark not defined.

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

ADC	: Analog dijital dönüştürücü
Ag	: Gümüş
Alj	: Aljinat
Au	: Altın
APS	: Amonyum persülfat
C	: Kapasitans
CaCl	: Kalsiyum klorür
CH	: İletken hidrojel
Cu	: Bakır
ECH	: Elektriksel iletken hidrojel
EEG	: Elektroensefalografi
EKG	: Elektrokardiyogram
GO	: Grafen oksit
HCl	: Hidroklorik asit
KNS	: Kristalin nano selüloz
KPS	: Potasyum persülfat
MBA	: Metilenbisakrilamid
Na	: Sodyum
NaBH₄	: Sodyum borhidrür
PEG	: Polietilen glikol
PAAm	: Poliakrilamid
PANI	: Polianilin
PPy	: Polipirol
PVA	: Polivinil alkol
R	: Direnç
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
S	: Siemens
TENS	: Transkutanöz elektriksel sinir stimülasyonu
Z	: Empedans

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İLETKEN HİDROJEL KOMPOZİTLERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Sedat ORUÇ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

94+X sayfa
2023

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Cihangir BOZTEPE

Tez çalışması kapsamında, yapısında farklı miktarlarda indirgenmiş grafen oksit (rGO) içeren elektriksel iletkenliğe sahip poli(Akrilamid)/aljinat/Kristalin nano selüloz/rGO (PAAm/Alj/KNS/rGO) hidrojel kompozit sistemde kullanılan poliakrilamid, hidrojin ana destek malzemesini oluşturmaktadır. Sodyum aljinat (Alj) ve kristalin nano selüloz (KNS) hidrojele esneklik ve gerilebilirlik özellikler kazandırması amacıyla kullanılmıştır. Polianilin (PANİ) hidrojele elektriksel iletkenlik, rGO ise elektriksel iletkenlik, mekanik dayanım ve anilin için destek malzemesi olması amacıyla kullanılmıştır.

Hidrojel kompozit sistemlerin sentezlenmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Önce yapısında farklı oranlarda rGO bulunan sekiz adet PAAm/Alj/KNS/rGO hidrojel kompozitleri radikal polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Daha sonra bu hidrojel kompozitleri anilin monomeri çözeltisine daldırılıp anilin emdirilerek, anilinin polimerleşmesi ile PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ kompozitleri üretilmiştir. Sentezlenen rGO'nun yapısal karakterizasyonu XRD, EDX ve haritalama (Mapping) analiz teknikleri, PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ kompozit sistemin yapısal karakterizasyonu ise FT-IR ve SEM analiz teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen tüm hidrojel kompozit sistemlere şişme ve mekanik testler uygulanarak dengede şişme değerleri ve mekanik dayanımları saptanmıştır.

PAAm/Alj/KNS/rGO ve PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ hidrojel kompozitlerinin elektriksel iletkenliklerini ölçmek için farklı frekanslardaki elektriksel dirençleri ölçülmüştür. Hidrojel yapısına PANİ girmesiyle hidrojel kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinde önemli derecede artış olmasından dolayı PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ hidrojel kompozitlerinin %25, %50, %75 ve %100 şişme değerindeki elektriksel iletkenlikleri incelenmiştir. Yapılan elektriksel iletkenlik testleri sonucunda hidrojel bileşiminin ve hidrojel şişme değerinin elektriksel iletkenlik üzerine etkisinin yüksek olduğu saptanmıştır. Sentezlenen hidrojel kompozitlerin gerinim sensörü ve EKG elektrotu olarak uygulanabilme potansiyeline sahip olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İletken hidrojel, hidrojel sensörler, poliakrilamid, indirgenmiş grafen oksit, polianilin

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE HYDROJEL COMPOSITES

Sedat ORUÇ

İnönü University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Biomedical Engineering

94+X pages

2023

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Cihangir BOZTEPE

Within the scope of the thesis, electrically conductive PAAm/Alg/CNC/rGO/PANI hydrogels containing reduced graphene oxide (rGO) in different amounts in its structure were synthesized. The polyacrylamide used in this hydrogel composite system is the main support material of the hydrogel. Sodium alginate (Alg) and crystalline nanocellulose (CNC) have been used to impart flexibility and stretchability to the hydrogel. poly(aniline) (PANI) has been used to provide electrical conductivity to the hydrogel. rGO has been used for electrical conductivity, mechanical strength and as a support material for aniline.

The synthesis of hydrogel composite systems was carried out in two stages. First, eight PAAm/Alg/CNC/rGO hydrogels with different ratios of rGO in their structure were synthesized by solution radical polymerization method. Then, these hydrogels were immersed in aniline monomer solution and impregnated with aniline, and PAAm/Alg/CNC/rGO/PANI composites were produced by polymerization of aniline. Structural characterization of synthesized rGO was performed using XRD, EDX and mapping analysis techniques, and structural characterization of PAAm/Alg/CNC/rGO/PANI composite systems were performed using FT-IR and SEM analysis techniques. Swelling and mechanical tests were applied to all synthesized hydrogel composite systems to determine their equilibrium swelling values and mechanical strength.

In order to measure the electrical conductivity of PAAm/Alg/CNC/rGO and PAAm/Alg/CNC/rGO/PANI hydrogel composites, electrical resistances at different frequencies were measured. Electrical conductivities of PAAm/Alg/CNC/rGO/PANI hydrogel composites at 25%, 50%, 75% and 100% swelling values were investigated due to the significant increase in electrical conductivity of hydrogel composites with the incorporation of PANI into the hydrogel structure. As a result of the electrical conductivity tests, it was determined that the hydrogel composition and the hydrogel swelling value had a high effect on the electrical conductivity. It has been determined that the synthesized hydrogel composites have the potential to be applied as strain sensors and ECG electrodes.

Keywords: Conductive hydrogels, hydrogel sensors, polyacrylamide, reduced graphene oxide, polyaniline

1. GİRİŞ

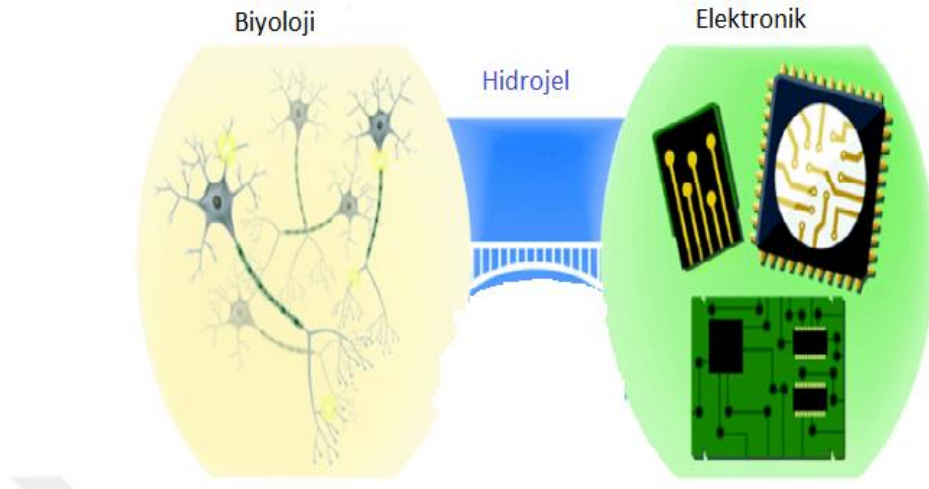
Hidrojeller, bir veya daha fazla monomerin basit reaksiyonu ile sentezlenebilen ve suda şişebilen çapraz bağlı polimerik ağlardır. Yapısındaki suyun önemli bir kısmını tutma yeteneği sergileyen hidrojeller suda çözünmezlik ile tanınan polimerik malzemelerdir [1].

Hidrojeller; epidermal cilt, beyin, omurilik ve kalp dokusu dahil olmak üzere bir dizi biyolojik malzeme ve yumuşak dokuya benzer mekanik özellikler sergilediğinden, yumuşak elektronik malzeme üretimi için umut verici konumdadır. Ayrıca hidrojeller doku benzeri biyouyumluluk, gerilebilirlik, kırılma tokluğu, iyonik iletkenlik sunabilen bir yapıda olması sebebiyle biyoelektronik uygulamalar için uygun malzemelerdir. Fakat hidrojellerin elektriksel iletkenlikleri, dijital devreler ve biyoelektronikteki uygulamalar için yetersizdir. Hidrojellerin çeşitli modifikasyon teknikleri kullanılarak hazırlanan kompozitleri, hidrojinin elektriksel iletkenliğini arttırmasının yanı sıra, biyouyumluluk ve mekanik kararlılık konusunda iyileşmelere destek verdiği bilinmektedir [2].

Son yıllardaki ciddi ilerlemelere rağmen, biyolojik dokular ile insan yapımı elektronikler arasındaki içsel farklılıklar sebebiyle, yeni nesil biyoelektronik malzeme tasarımı ve üretiminde büyük zorluklar ortaya çıkmaktadır. Örneğin, insan vücudu yumuşak ve yüksek oranda su içeren doku ve organlardan oluşur. Buna karşılık, hemen hemen tüm ticari olarak temin edilebilen ve laboratuvar düzeyindeki biyoelektronik cihazlar, silikon ve metaller gibi katı ve kuru elektronik bileşenlerden meydana gelmektedir. İki alan arasındaki bu keskin farklılıklar, biyoloji ve elektronik arasındaki kesintisiz arayüze yönelik önemli zorlukları beraberinde getirmektedir [3]. Esnek, yumuşak ve iletken formda sentezlenen hidrojeller; katı, rijit elektronik aletler ile canlı ve esnek olan dokular arasında bir membran görevi görerek biyoelektronik uygulamalarda yaşanan canlı dokudan veya elektronik cihazdan kaynaklanan olumsuzlukları azaltabilir [4].

Hidrojellerin yumuşak ve esnek yapısı biyolojik dokularla mekanik uyumsuzluğun en aza indirilmesine olanak tanır ve hidrojellerin yüksek su içeriği ıslak ve iyonca zengin fizyolojik ortam sağlar. Elektriksel, mekanik, biyolojik özellikleri ve tasarımındaki dikkate değer esnekliğiyle beraber hidrojeller biyolojik olarak benzersiz bir köprü malzemesi niteliği taşır. Bu avantajları ile birlikte güçlendirilen hidrojeller, biyoloji ve elektronik arasında

kesintisiz arayüz oluşturmaya yönelik son zamanlarda biyoelektronikte artan bir ilgi görmektedir [3].



Şekil 1.1 : Hidrojeller'in biyoelektronik uygulamalardaki işlevi [3].

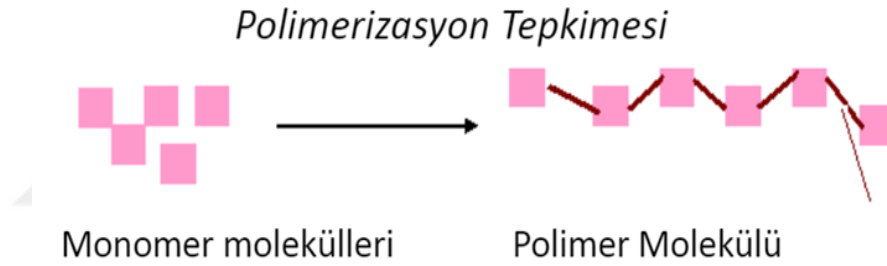
Hidrojellerin geniş bir alanda kullanılabilmesi için zayıf mekanik özellikleri ve tek tip olmayan elektriksel performansları, biyosinyal izleme için geliştirilmelidir [5]. Başta tıp, biyomedikal ve biyoteknoloji olmak üzere birçok alanda uygulama imkânı bulan ve daha birçok alanda da uygulanabilme potansiyeline sahip iletken hidrojellerin elektriksel iletkenlik davranışlarının karakterize edilmesinin yeri ve önemi çok büyüktür.

Bu tez çalışmasında PAAm/Alj/KNS hidrojeline mekanik ve elektriksel iletkenlik özelliklerini geliştirecek indirgenmiş grafen oksit (rGO), modifiye Hummers metoduyla sentezlenip eklenecek; polianilin(PANI) absorpsiyonu ve in situ indirgenmesi ile hidrojelin elektriksel iletkenliği arttırılacaktır. SEM, Mapping, FTIR, XRD ve mekanik dayanım ile hidrojeller morfolojik ve kimyasal olarak karakterize edilecektir. Hem mekanik hem de elektriksel iletkenlik bakımından üstün özelliklere sahip özgün hidrojeller sentezlenerek literatüre yenilik getirmesi amaçlanmaktadır. Sentezlenen hidrojellerin elektriksel iletkenliği incelenerek bu malzemelerin tıp ve biyomedikal alanında etkin olarak kullanımının potansiyeli araştırılacaktır. İstenilen formda ve özellikte elde edilen hidrojeller; giyilebilir teknolojilere örnek bir çalışmada gerinim (esnek) sensörü olarak ve EKG cihazında elektrot olarak kullanılıp, uygulanabilirlik açısından test edilecektir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer ve Polimerizasyon

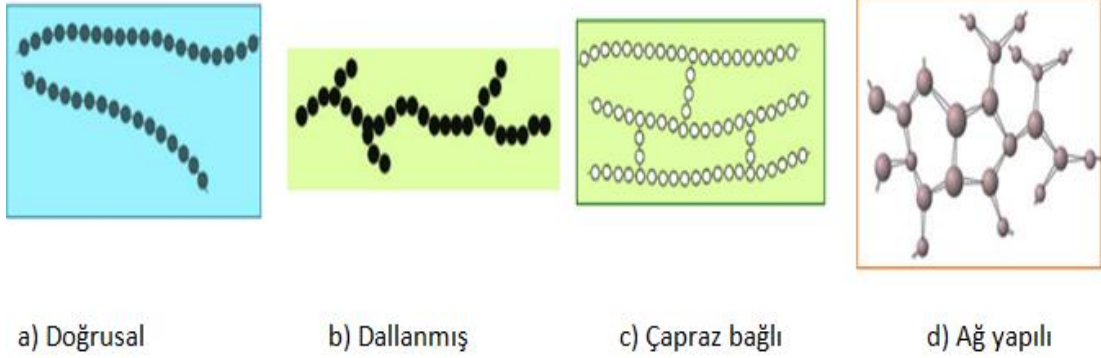
Polimer, çok sayıdaki küçük molekülün (monomerler) kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllerdir. Monomerler, uygun koşullar altında birbirleriyle kimyasal bağ yaparak polimerizasyon tepkimesi sonucu polimerlere dönüşürler. Polimerleşme işleminde bir tür monomer kullanılırsa polimer zincirinde bir yapı birimi bulunur. Böyle oluşan polimerlere homopolimer denir. Şayet iki ya da daha fazla sayıda monomer polimerleşme işleminde kullanılırsa oluşan polimerlere kopolimer denir [6].



Şekil 2.1 : Monomer moleküllerinden polimer elde edilşinin şematik gösterimi [68].

Polimerleri diğer kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik, moleküllerinin büyüklüğüdür. Bu sebeple polimer kelimesi bütün yüksek molekül ağırlıklı maddeleri kapsar. Polimerlerin üstün özelliklerine büyük moleküler yapılarının katkısı büyüktür. Örneğin gerekli mekaniksel özellikler belli bir zincir büyüklüğü üzerinde kazanılır [6].

Polimerler, homopolimer veya kopolimer yapıda farketmeksizin doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak kategorize edilirler. Çapraz bağ oranı arttığı takdirde ağ yapılı görünümü elde ederler [7].



Şekil 2.2 : Zincir yapılarına göre polimerlerin şematik gösterimi [7].

Doğrusal ya da dallanmış zincirli polimerler eritilebilir ve uygun çözücülerde çözünebilir. Ağ yapılı bir polimerin eritilmesi ya da çözünmesi mümkün değildir. Aşağıda doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin özellikleri ele alınmıştır [6].

2.1.1. Doğrusal polimerler

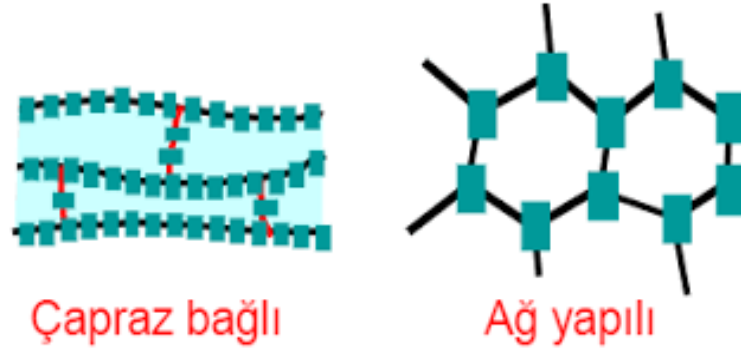
Tekrar eden monomerlerin uç uca eklenip ana zinciri oluşturduğu polimerlerdir. Bu polimerlerin zincirleri arasında çok sayıda van der Waals ve hidrojen bağı bulunur. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, Tekrar tekrar eritilip yeniden şekillendirilebilirler [6].

2.1.2. Dallanmış polimerler

Ana polimer zincirine yandan kovalent bağlarla bağlanmış dallanmalarla sentezlenen polimerlerdir. Yan dalların üzerinde de başka yan dallar bulunabilir. Doğrusal polimerler ile benzer özellikler sergilerler. Uygun çözücülerde çözünebilirler [6].

2.1.3. Çapraz bağlı polimerler

Polimer zincirlerinin farklı uzunluktaki polimer zincirleri ile birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanmasıyla oluşan polimer yapısıdır. Çapraz bağlanma, sentezlenme sırasında veya geri dönüşümsüz kimyasal reaksiyon ile elde edilir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler fakat uygun çözücülerde şişme davranışı sergilerler. Yoğun çapraz bağlı polimerler ağsı yapılı bir görünümündedir. Çapraz bağ oranı arttıkça şişme kapasitesi azalır [6].



Şekil 2.3 : Çapraz bağlı ve ağ yapılı polimerlerin şematik gösterimi [69].

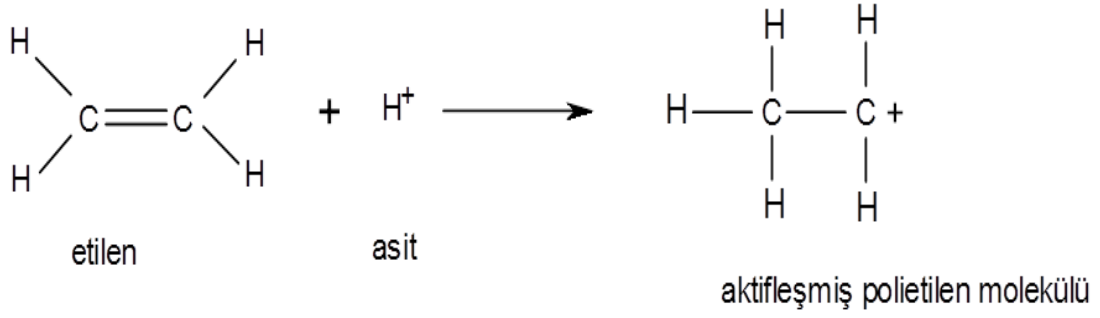
2.2. Polimerlerin Sentezi

Polimerler bazı kimyasal metotlar kullanılarak elde edilirler. Bu metotlar polimerlerin elde edilmesine göre temel olarak katılma (zincir) polimerizasyonu ve basamaklı(kondenzasyon) polimerizasyonu olarak iki gruba ayrılır [6].

2.2.1. Katılma(Zincir) polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu genel olarak doymamış bağlar içeren (vinil klorür, etilen gibi) monomerlerin birbirlerine katılması sonucu polimer zincirlerinin oluşmasıyla gerçekleşen polimerizasyon türüdür. Katılma polimerizasyonun en önemli özelliği, polimer zincirinin kısa süre dahilinde yüksek molekül ağırlığına ulaşabilmesidir. Reaksiyonun başlamasından kısa bir süre sonra ortamda çok az sayıda, ancak çok yüksek molekül ağırlıklı polimerler mevcuttur [8].

Tepkimede zaman ilerledikçe; **Monomer + Monomer → Polimer** oluşumu artış gösterir fakat oluşan polimerin molekül ağırlığı değişim göstermez. Katılma polimerizasyonunda kullanılan monomerler genelde çift bağ bulunduran alken türü hidrokarbonlardır. Bu reaksiyondaki zincirlerin üstünde asit ester gibi gruplar bulunabilir. Örneğin bu polimerizasyon ile gerçekleşen bir polimer olan polietilenin katılma polimerizasyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir [8].



Katılma polimerizasyonu ayrıca kendi içerisinde iki alt gruba ayrılır. Zincir büyümesini sağlayan aktif merkezler radikalik karakterde ise radikalik zincir polimerizasyonu, iyonik karakterde ise iyonik zincir polimerizasyonu adını alır.

2.2.1.1. Radikalik zincir polimerizasyonu

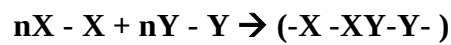
Serbest radikal üzerinden gerçekleşen polimerizasyon başlama, üreme, sonlanma aşamalarından oluşur. Başlama aşamasında, monomerler kimyasal ya da fiziksel yollarla (UV, X-ışını) aktifleştirilerek radikale dönüştürülür. Bu yolla kullanılan en yaygın yöntem tepkimeye dışardan başlatıcı ilave edilmesidir. Başlatıcılar ısıyla kolayca parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir [8].

2.2.1.2. İyonik zincir polimerizasyonu

İyonik zincir polimerizasyonu, aktif merkezin karakterine bağlı olarak katyonik zincir polimerizasyonu ve anyonik zincir polimerizasyonu şeklinde ikiye ayrılır. Katyonik polimerizasyonda zincir büyümesi katyonik merkezler üzerinden sağlanıp, anyonik polimerizasyonda anyonik merkezler üzerinden sağlanır [8].

2.2.2. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyon yönteminde genel olarak hidroksil (-OH), karboksil (-COOH), amin (-NH₂) gibi bifonksiyonel gruplar içeren monomerler kullanılır. Basamaklı polimerizasyonda iki farklı bifonksiyonel monomer bulunur, bunların X ve Y grupları içerdikleri kabul edilirse, polimerizasyon aşağıdaki denklemle gösterilebilir.



Basamaklı polimerizasyon, X ve Y grupları arasında dimer, trimer, tetramer şeklinde ilerleyen basamaklı reaksiyonlarla ilerler. Oluşan herbir büyük molekül, bir sonraki

reaksiyon için, küçük moleküllerle yarış edebilecek aktifliktedir. Polimerizasyon süresince iki farklı fonksiyonel grubu bulunan herhangi iki moleküler tanecik birbiriyle reaksiyona girebilir. Moleküllerin ortalama büyüklükleri, dönüşümle orantılı olarak yavaş yavaş artar ve reaksiyonun sonuna kadar yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilemez [8].

2.3. Polimer Kompozitler

Kompozit, farklı malzemelerin istenilen amaca yönelik belirli miktarlarda bir araya getirilmesi ile hazırlanan malzemelerdir. Kompozit malzemelerin amacı malzemede istenilen özellikleri daha iyi bir şekilde elde etmektir. En temel haliyle kompozit, takviye edici ve matris bileşenlerinden oluşur. Takviye edici bileşen kompozit yapının mekanik dayanıklılığından sorumludur ve dayanıklılığı artırıcı etkisine sahiptir. Matris ise, takviye maddesini bir arada tutmanın yanı sıra, takviye edici bileşeni dış etkilere korumaktan ve kompozitin şeklini belirlemekten sorumludur. Polimerik kompozitler, farklı özelliklere sahip polimerleri kullanarak korozyona dirençli, uzun süreli kullanımı olabilen, işlenebilir, hafif, yük taşıma özellikleri yüksek olan malzemeleri elde etmede kullanılmaktadır [9].

Polimer nanokompozitler (PNC), en az 100 nm civarında bir boyuta sahip dolgu maddeleri ile güçlendirilmiş polimer matrisler olarak tanımlanır. Nano doldurucuların arayüz alanı, geleneksel makro veya mikron boyutlu katkı maddelerinden çok daha yüksektir. Bu nedenle, nano doldurucuların polimer matristeki dağılım kalitesi kritik derecede önem arz etmektedir. Matriste nano doldurucuların varlığı ve bunların arayüzey etkileşimi, polimer zincirlerinin hareketliliğini etkileyebilir. Yüksek doldurucu içeriğinde, polimer zincirlerinin hareketliliğini daha da kısıtlayan bir ağ oluşturabilirler [10]. PNC'lerin elektriksel, termal ve mekanik özelliklere etki ettiği ve geliştirdiği bilinmektedir. Kompozitlerin elektriksel iletkenliği, dolgu maddelerinin yüklenmesi ile yakından ilişkilidir. Mao ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada işlevselleştirilmiş grafenle doldurulmuş polistiren (PS) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) karışımlarının AC iletkenliği 1 Hz'de test edilmiştir. İşlevselleştirilmiş grafen takviyesi ile elektriksel iletkenliğin artırıcı etkisi gözlemlenmiştir [11].

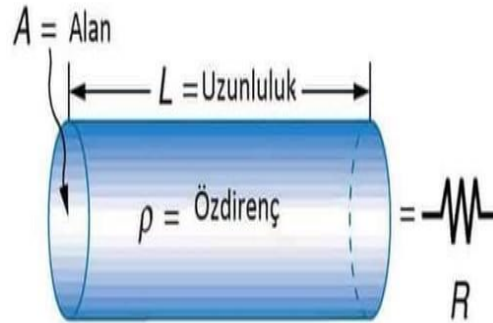
2.4. Elektriksel Kavramlar

Bu bölümde direnç, empedans, kapasitans, iletkenlik kavramları açıklanmıştır. Ardından biyolojik dokuların elektriksel özellikleri ele alınmıştır. Bu kısımdan itibaren elektriksel kavramlardan sık sık söz edilerek polimer ve hidrojel formundaki malzemelere kazandırılan elektriksel özellikler ele alınacaktır. İletkenlik değerlerinin iyi seviyelerde olması halinde, hidrojellerin biyolojik dokuları taklit etmede, biyoelektronik ve biyomedikal mühendisliği çalışmalarında uygulanabilirliği mümkündür.

2.4.1. Direnç(R)

Direnç, elektronik devrelerde devreden geçen elektrik akımının sınırlanmasında, düzenlenmesinde, sinyal seviyelerinin ayarlanmasında veya gerilim bölünmesi gibi birçok uygulama alanında kullanılan pasif elektronik devre elemanıdır. Birimi Ohm'dur ve “ Ω ” sembolü ile gösterilir. Elektronik devre şemalarında “R” ile ifade edilmektedir.

İletken bir telin direnci; telin cinsi, boyu, kesiti ve yapıldığı malzemenin öz direncine göre değişim gösterir. İletkenin direncinin yükselmesi ile iletken üzerine düşen gerilim de artar. Direnç frekanstan bağımsız ve sabittir [12].



Şekil 2.4 : Bir maddenin direnci [13].

Bir maddenin direnci, şekil 2.4'deki görselden anlaşılacağı üzere eşitlik 2.1'e göre hesaplanmaktadır.

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.1)$$

2.4.2. Empedans(Z)

Empedans, dışarıdan gerilim uygulandığında devrenin, elektrik akımına karşı gelmesi ve bu büyüklüğün miktarıdır. Devrenin cevabını uygulanan gerilim belirlemektedir; fakat uygulanan gerilim devreyi değiştirmede için devrenin kendisi bu durumdan etkilenmemektedir. Yani empedans devrenin iç yapısıyla ilgili bir kavramdır. Empedans, ohm cinsinden ölçülür ve “Z” harfi ile gösterilir.

Direnç ile empedans arasındaki farklar şöyle açıklanabilir;

- Direnç sabit ve değişmezdir. Empedans ise AC akımın frekansına bağlı olacak şekilde değişim gösterebilir.
- Bir diğer önemli fark direnç faz açısına sahip değilken; empedansın büyüklüğü ve faz açısı mevcuttur.

Matematiksel olarak empedans eşitlik 2.1’deki gibi ifade edilir :

$$Z = \frac{V}{I} \quad (2.2)$$

V: Voltaj, I: Akım

2.1’deki eşitlikten anlaşılacağı üzere malzemenin var olan empedansı için ya geçirilmek istenen akıma göre gerilim seçilir ya da verilen gerilime göre bir akım geçer. Şayet hem gerilimin hem de akımın belli bir değerde olması istenirse empedans değiştirilmelidir.

$$Z = R + jX_L - jX_C \quad (2.3)$$

Denklem 2.3’e bakıldığında empedansın reel (R) ve sanal kısımları (jX_L , jX_C) görülmektedir. Reel kısım direnci ifade ederken, sanal kısımlar sırasıyla endüktans ve kapasitansı ifade etmektedir. Yani empedans; direnç, endüktans ve kapasitansın oluşturmuş olduğu bir kavramdır. Aslında doğada bulunan her maddede bu üç bileşen bulunmaktadır. Fakat biri diğerlerinden daha belirgindir. Örneğin, direncin çok düşük miktarda bir endüktansı ve kapasitansı da vardır. Ancak ihmal edilebilir seviyelerde olduğu için yokmuş gibi kabul edilir. Başka bir örnekte ise kondansatör ile verilebilir. Kondansatörün kapasitans değeri baskın olsa da çok düşük seviyelerde direnci ve endüktansı da bulunmaktadır. Her ne kadar esas bileşen dışındaki bileşenleri ihmal edilse de, bir devre tasarımı yapılırken kullanılan bileşenlerin uygulamada çalışması beklenen frekans bölgesindeki frekans cevabı göz önünde bulundurulmalıdır [12].

2.4.3. Kapasitans(C)

Kapasitans; kapasitör veya kondansatör olarak da ifade edilen elektrik enerjisini, elektrik alan içinde depolayan bir devre elemanıdır. Kapasitanslar iki terminalli pasif bir elektronik bileşendir. Basit olarak ifade etmek gerekirse kapasitörler, dielektrik adı verilen yalıtkan bir malzeme ile ayrılan, iki iletken plakadan oluşur. Çalışma prensibi elektrik alanı ile ilgilidir. Elektrik alanın kaynağı yüklerin birbirinden ayrılması veya gerilimdir. Gerilim zamanla değişim gösterdikçe elektrik alan da değişim gösterir. Zaman içerisinde değişen elektrik alan da yer değiştirme akımını meydana getirir. Kapasitans yer değiştirme akımı ile gerilim arasındaki ilişkiyi vermektedir. Yer değiştirme akımı kapasitörün uçları arasındaki iletim akımına eşittir. Kapasitans Birimi Farad (F)'dır. Eşitlik 2.3'deki formülle hesaplanır [12].

$$\text{Farad} = \frac{\text{Coulomb}}{\text{Volt}} \quad (2.4)$$

2.4.4. İletkenlik

İletkenlik maddenin üzerinden geçen elektrik akımına karşılık, o maddenin elektrik akımına gösterdiği kolaylık şeklinde ifade edilebilir. Bu sebeple maddeden elektrik akımı ne kadar kolay bir şekilde geçerse madde o derece iyi bir iletkenlik sergiler. Yani iletkenlik direncin tersidir. Elektriksel olarak iletken maddelerin elektronları, atomlara zayıf bağ ile tutunmaktadır. Bundan dolayı bir elektrik akımı esnasında elektronlar atomlardan ayrılır. Atomdan ayrılan elektron, akımı diğer elektrona rahatlıkla iletebilir; bu oluşum maddeye iletkenlik özelliğini kazandırır. İletkenlik katılarda ve sıvılarda ayırt edici bir özellik iken gazlarda değildir. Elektrik iletkenliğinin birimi SI birim sisteminde Siemens (S)'tir. Elektriksel iletkenlik aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\rho = R \times \frac{L}{A} \quad (2.5)$$

$$S = \frac{1}{\rho} \quad (2.6)$$

L:Uzunluk, **A:**Kesit alanı, **R:**Direnç, **ρ :** Özdirenç, **S:**İletkenlik

Denklem 2.5 'e göre direnç azalış gösterdiğinde özdirenç de azalış gösterir. Özdirenç düştükçe de eşitlik 2.6'ya bakıldığında iletkenliğin artış göstereceği anlaşılmaktadır. Aynı zamanda uzunluk ve kesit alanının da malzemenin direncini belirlemede etkisi bulunmaktadır.

Düzensiz katı malzemelerin, elektiksel iletkenlik mekanizmasının anlaşılması ile malzemenin iç yapısına dair bilgi edinilebilir. Bir malzemenin toplam iletkenliği eşitlik 2.7’de verilmiştir.

$$\sigma_{top}(\omega, T) = \sigma(0, T) + \sigma_{AC}(\omega, T) \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7’deki sağ tarafın ilk kısmı frekansa bağlı olmayıp sıcaklık ile değişmeyi ifade etmektedir. Bu kısım DC iletkenlik olarak isimlendirilir ve bant iletkenliğini temsil eder. Eşitliğin sağındaki ikinci kısım ise hem sıcaklığa hem frekansa bağlı olan AC iletkenlik olarak isilendirilen uyarılmış iletkenliği ifade etmektedir [78]. AC iletkenlik eşitlik 2.8’de gösterilmektedir.

$$\sigma_{AC}(\omega, T) = A(T)\omega^{s(T)} \quad (2.8)$$

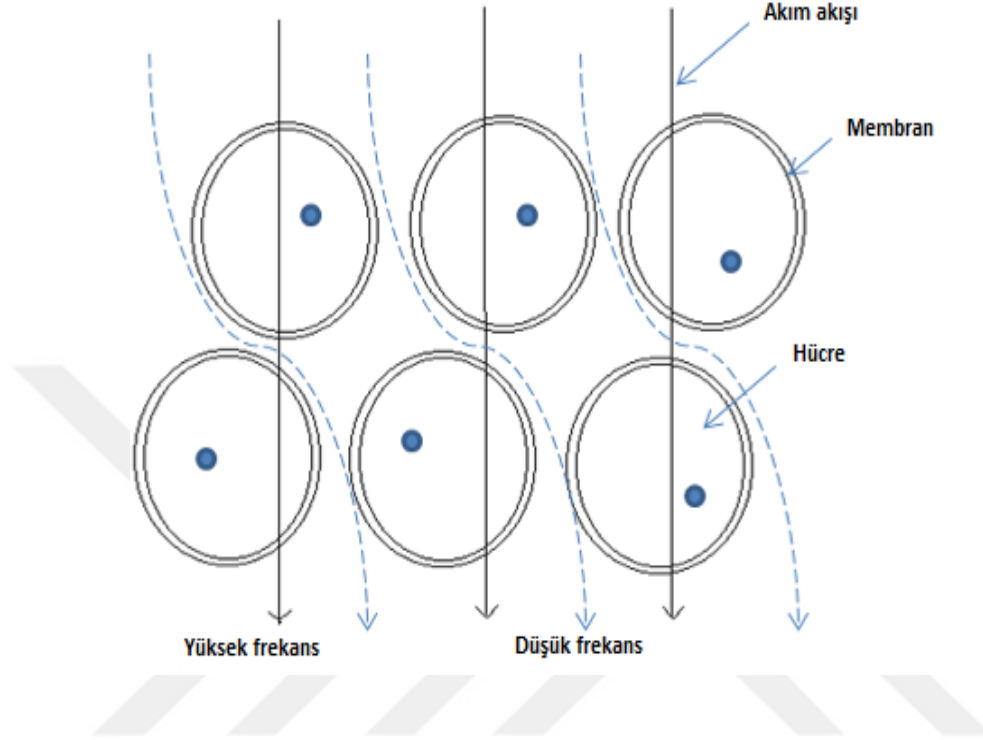
Eşitlik 2.8 tüm katılarda frekansa bağlı iletkenlik için kullanılan bir ifadedir. $s(T)$ ve $A(T)$, malzemeye özel değişim gösteren değerlerdir. “s” sadece 0 ile 1 arasında değerler alabilen ve yük taşıyıcıların birbirleri ile etkileşimlerine göre değişiklik gösteren bir değerdir. Wan de Vaals kuvvetlerinin bir türü olan Debye tipi bir etkileşimde s yaklaşık 1 değerini alırken saf iyonik bir kristalde “s” değeri yaklaşık 0’dır. Bu ifadeden de anlaşılacağı üzere yük taşıyıcıları arasındaki etkileşim arttığı müddetçe s değeri düşüş gösterir. $A(T)$ değeri de kutuplanabilirliği ifade etmektedir. Kutuplanabilirlik, bir molekülün bir dipol ile indüklenbilmesi olarak tanımlanabilir. Kutuplanabilme elektron sayısı ile artış gösterir. Kutuplanabilirliği yüksek olan moleküllerde elektron göçü daha kolay bir biçimde gerçekleşmektedir [78].

2.4.5. Biyolojik dokuların elektriksel özellikleri

Dokular, hem yüksek dirence sahip hem de küçük kapasitörler görevi görebilen hücre ve zarlardan oluşur. Biyolojik doku empedansı ölçümleri, 20 Hz ile 10 MHz arasındaki bir frekans aralığında yapılabilir. Biyolojik dokuların empedans özellikleri, büyük bir frekans spektrumu içinde değişir. Empedanstaki adım değişimlerine dispersiyon denir ve frekans arttıkça belirli polarizasyon işlemlerinin kaybindan kaynaklanır. Vücuttaki çeşitli doku türleri arasında büyük bir direnç kontrastı (yaklaşık 200:1’e kadar) vardır. Biyolojik dokunun öz direncini ölçmek için dokuda bir akım akmalı ve ortaya çıkan voltajlar ölçülmelidir [13].

Şekil 2.5’te görüldüğü gibi yüksek frekanslı ölçümler uygulanırken akım doğrudan zarlardan geçip sonuç hücre içindeki ve dışındaki doku ve sıvılara bağlıdır. Düşük

frekanslarda ise zarlar akım akışını engeller. Bu nedenlerden dolayı biyoempedans, dokuların hacimlerini, şekillerini veya elektriksel özelliklerini ölçmek için kullanılabilir. Hücre katmanları oldukça karmaşık biyolojik sistemler olmasına rağmen, büyük bir hücre topluluğu üzerinde bulunan elektriksel özellikleri vasıtasıyla modellenebilirler [14].



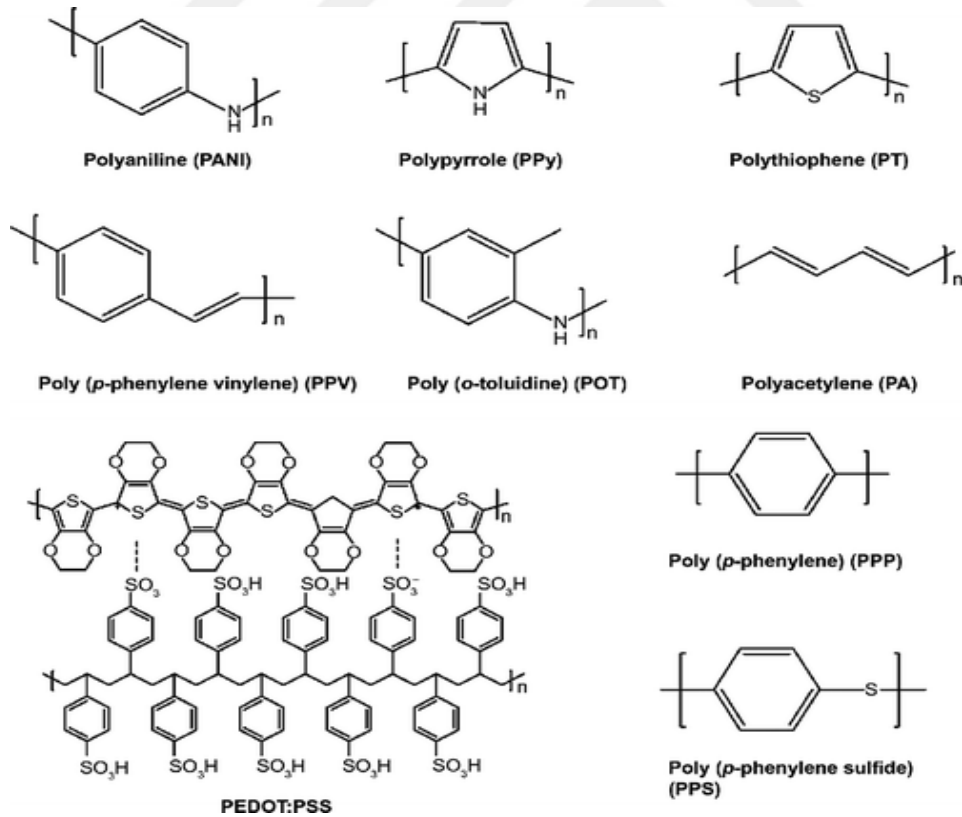
Şekil 2.5 : Biyolojik dokuların empedans özellikleri [13].

2.5. İletken Polimerler (CP)

Polimerler, keşfedildikten 1977 yılına kadar yalıtkan malzeme statüsünde değerlendirilen ve kullanım alanı bulan malzemelerdir. Kolay işlenebilirliği, hafifliği, uygun maliyeti, kararlı yapıları ve esnekliği polimerleri avantajlı bir malzeme konumuna getirmektedir. Metaller ise yüksek elektriksel iletkenliğe ve mekanik olarak çok iyi özelliklere sahip bir malzeme grubudur. Ancak metallerin üretim maliyetlerinin yüksek olması, işlenebilirliğinin zorluğu ve korozyona kolay uğramaları kullanım alanlarını sınırlamaktadır [14].

Hem metallerin sahip olduğu elektrik ve mekanik özelliklere hem de polimerlerin sahip olduğu avantajlara sahip bir malzeme üretebilmek, üstün özelliklere ve birçok kullanım alanına sahip bir malzeme üretmeye imkan tanır. Bu amaçlara ulaşmak için yapılan ilk çalışmalardan biri polimerlerin içerisinde uygun bir tuzun çözülmesi sağlanıp iyonik

iletkenlikten yararlanılarak , polimerlerin iletkenliğini arttırmak üzerinedir. Fakat bu metod polimerlere belli bir düzeyde iletkenlik kazandırabilmiştir. İstenilen seviyelere ulaşmayı sağlayamamıştır. İletkenlik değerleri metallere kıyasla çok düşük kalmıştır. Yapılan incelemelerle beraber polimerler elektriksel olarak yalıtkan olma özelliklerini korumuş; sadece iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi görmüşlerdir. Bir polimerin elektriği doğrudan elektronlar aracılığıyla iletebileceği ise, ilk defa poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. 1977 yılında Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid poliasetilen filmleri iyot, flor ve klor buharına maruz bırakarak yükseltgediklerinde, polimerin iletkenliğinin 10^9 kat arttırdığını gözlemlemişlerdir. Bu değer gümüş, bakır gibi iletken malzemelerin iletkenliğine yakındır. Çalışmalarından ötürü Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid, 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüşlerdir. Günümüzde ise keşfedilip yaygın olarak kullanılan bazı iletken polimerler; poliasetilen (PA), polipirrol (PPy), polianilin (PANI), politiyofen (PT), poli(p-fenilen vinilen)(PPV), poli(o-toluidine) (POT), poli(p-fenilen) (PPP), poly(p-fenilen sülfid) (PPS), poli(3,4-etilendioksitiyofen): poli(stiren sülfonat) (PEDOT:PSS) polimerleridir [6,15,16].



Şekil 2.6 : Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapılarının gösterimi [18].

İletken polimerler (CP), inorganik yarı iletkenlerin ve metallerinkine yakın, benzersiz elektriksel ve optik özelliklere sahip bir organik malzeme sınıfı olarak kabul edilmektedir. CP'ler basit, çok yönlü ve uygun maliyetli yaklaşımlar kullanılarak sentezlenebilir. Basit elektropolimerizasyon süreçleri kullanılarak çok işlevli yeteneklere sahip supramoleküler yapılara kolayca monte edilebilirler [16].

Biyomalzemeler ve biyosensörler dahil olmak üzere biyomedikal uygulamalara entegre etmek ve arayüz oluşturmak için CP'leri değiştirmek ve ayarlamak üzere çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Biyomühendislik, rejeneratif tıp ve biyosensörler gibi biyo tıbbın çeşitli alanlarında, potansiyel olarak gelecekteki atılımların temelini oluşturabilecekleri için, bu tür yeniliklere gıpta ile bakılmaktadır. CP'ler, biyomedikal alandaki benzersiz uygulamalarını genişleten çeşitli hücrel mekanizmaları indüklemek için umut verici yetenekler göstermiştir. Ayrıca kas, bağ dokusu, epitel ve sinir dokusu dahil olmak üzere farklı doku türlerinden gelen elektrik alanlarına akıllı tepkileri nedeniyle çeşitli biyomedikal uygulamalar için ilgi çekicidirler. CP'ler, çeşitli biyomedikal cihazların ve bunların biyolojik dokularla olan arayüzlerinin elektriksel duyarlılığını, hızını ve stabilitesini arttırmak için kullanılmıştır [16].

İletken polimerler son zamanlarda, sinirsel algılama ve stimülasyonda kullanılan geleneksel elektrotlar üzerindeki kaplamalar, elektrikle indüklenen ilaç salım ve dağıtım sistemleri, sinir, kalp, iskelet kası, kemik hücrelerinin aktivite modülatörleri ve doku mühendisliği gibi gelişen teknolojilerde birçok uygulamada kullanım alanı bulmuştur. Birçok çalışma, bu polimerlerin biyolojik dokularla etkileşimini in vitro kullanarak araştırmaya odaklanmıştır. Uygun mekanik özelliklere, elektriksel iletkenliğe, işlenebilirliğe ve kabul edilebilir biyoyumluluğa sahip olacak şekilde iletken polimerleri uyarlamak, klinik olarak yararlı biyomedikal implantlar ve cihazlar için bu polimer sınıfını uygulayabilmek halen büyük bir zorluktur. İletkenliği, mekanik performansı ve biyoyumluluğu geliştirmek için nanopartiküller, iletken olmayan polimerler ve iletken polimerlerin birarada olduğu kompozitlerinin geliştirilmesi, bu zorlukların bazılarının üstesinden gelme girişiminde bulunan son yaklaşımlardan bazılarıdır [16,18].

CP'lerin klinik uygulamaları çok geniştir; daha da önemlisi, şu anda karşılanmamış birçok klinik ihtiyacın ele alınmasına yardımcı olabilirler. Biyomedikal mühendisliği çerçevesinde değerlendirecek olursak giyilebilir tıbbi cihazlar, invaziv ve non-invaniz elektrotlar bunların sadece birkaç uygulamasına örnektir [16].

2.5.1. Polimerlerde iletkenlik mekanizması

İletken polimerler kendi içerisinde elektronlar ile elektriğin iletilmesini sağlayan polimerler için kullanılan bir kavramdır. İletken polimerler manyetik, elektronik, optik davranışlar sergileyen ve zincir ağının yüksek π -konjugasyonu sergilediği polimerlerdir [16].

Polimerlerin elektronlar yoluyla iletkenlik gösterebilmeleri için, polimer ağında, elektronların zincir boyunca taşınımını gerçekleştirebilen bazı yerler olmalıdır. Bu nedenle ana zincirde konjuge çift bağlar bulunan polimerler elektronların taşınımını sağlayan polimer türleridir. Fakat bu koşul yeterli değildir. Dolayısıyla konjuge polimerler normal hallerinde yalıtkanlık mertebesine yakın bir düzeyde iletkenlik gösterirler ancak yükseltgen ya da indirgen maddeler ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle kıyaslanabilecek seviyelerde iletkenlik kazanabilirler [16, 17,19]. Polimerlere iletkenlik özelliklerin kazandırılması ve elektriksel iletim mekanizmaları aşağıda açıklanmıştır.

2.5.1.1. Doping (Doplama)

Doping, konjuge yapıdaki (yapısında ardışık çift bağlar bulunan) polimerlerin gaz veya çözelti fazında bir yük transfer ajanına (dopant) doğrudan maruz bırakılıp kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle indirgenme veya yükseltgenme işleminin gerçekleştirildiği bir tepkimedir [19]. Doplama ile polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilerek (yükseltgenme) veya elektronlar alınarak (indirgenme) polimer örgüsünde eksi yüklü birtakım boşluklar oluşturulur. Bu işlemin sonunda polimer daha büyük bir iletkenliğe ulaşır. Bu iletkenlik, metaller ile kıyaslanabilecek seviyede iyi bir iletkenliktir [20].

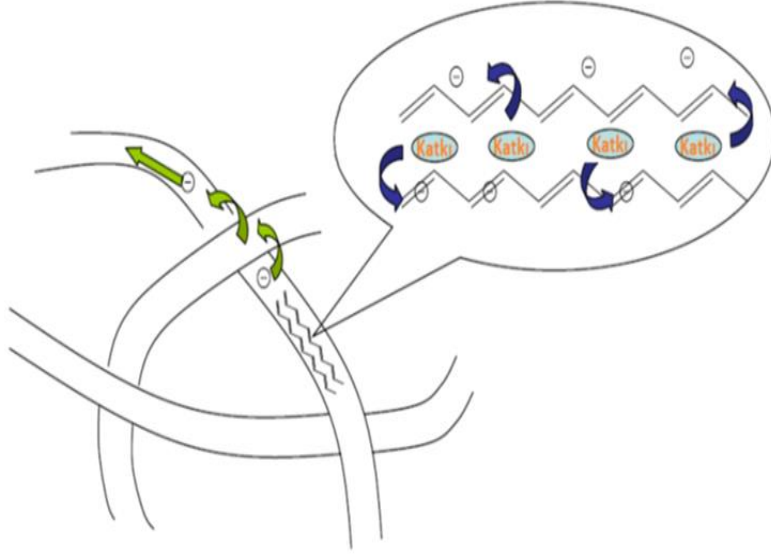
Polimerlerde elektrik yüklerinin nasıl iletildiği, şöyle ifade edilmektedir: Dopant, polimerden elektron koparıp artı bir yük ve radikal karbon atomu oluşturur. Daha sonra, radikalın yanındaki çift bağları radikale yaklaştırıp zincir boyunca hareket eder. Çift bağların ilerlemesiyle, zincir üzerinde iki adet artı yük kalır. Şayet dopant miktarı artarsa, elektrostatik çekimin artması gerçekleşeceğinden bir taraftan diğer bir tarafa kolayca iletim gerçekleşir. Böylece, elektrik yükleri zincir üzerinde taşınmış olur. Dopantın konsantrasyonu arttıkça da iletkenlik artar. Bu sebeple polimerin iletkenliğinin artırılmasında, dop etme miktarı bir hayli önemlidir. İletken polimerler doping esnasında bir miktar da şişme davranışı sergilerler. Farklı iyonların polimerlerin yapısına katılması ile yapısal değişiklikler oluşup hacim %30'lara kadar artabilir. Bu elektromekaniksel özellikler

polimer esaslı yapay kasların üretilmesine de imkan tanır. Yapılan bir çalışmada Polipirol iletken polimeri ile bir yapay kas üretimi gerçekleştirilmiştir [15, 17,20].

2.5.1.2. Hopping (Sıçrama)

Konjuge polimerlerin iletkenlik mekanizmasını karakterize etmek kolay değildir. İletkenlik süreci hala tam olarak anlaşılmamış olsa da, iletkenliği etkileyen bazı faktörler anlaşılmıştır. Örneğin, katkı işlemi iletkenliği etkileyen en önemli parametredir. Zincir üzerinde yük taşınması konjugasyon yapısına, etkisine, derecesine bağlı iken, zincirler arası yük taşıma işlemi polimer zincirlerinin birbirine yakın olamasıyla ilgilidir. Dolayısıyla iletkenlik, sadece zincir boyunca yük taşınması ile değil, aynı zamanda zincirin konjuge yapıdaki kısımları arasında elektronların sıçraması (hopping) olarak adlandırılan bir durum ile meydana gelir. Sonuçta, iletken polimerlerde yük taşıyıcılarının hareketi ve buna bağlı iletkenlik, şekil 2.7’de temsili görselde ifade edildiği gibidir. İletkenlik, hem mikroskobik (zincir içi ve zincirler arası) hem de makroskopik (parçacıklar arası) değerlerle belirlenir [21].

Das ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Kalsiyum (Ca) katkılı Çinko oksit (ZnO)’in sıcaklık ve frekansa bağlı elektriksel özellikleri test edilmiştir. Elektriksel iletkenliğin, elektronların atlamalı iletimle (hopping) sürüklenme hareketliliği nedeniyle frekansın yanı sıra sıcaklıktaki artışla arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, dielektrik özelliklerin ve empedansın sıcaklık ve frekanstaki artışla azaldığı anlaşılmıştır [22].



Şekil 2.7 : İletken polimerlerde yük taşınımının zincirler üzerinde, zincirler arasında ve parçacıklar arasındaki süreci [14].

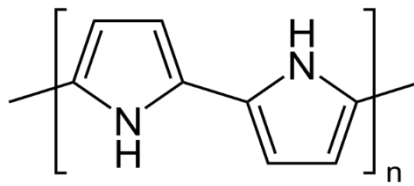
Tablo 2.1 : Bazı iletken polimerlerin doping maddeleri, aldığı renkler ve iletkenlik değerleri

Polimer	Doping Maddeleri	Aldığı Renk		İletkenlik(S/cm)
		Doyurulmamış	Doyurulmuş	
Polipirol(PPy)	BF_4^- ClO_4^- Cl^- Tosilat	Sarı-Yeşil	Siyah	500-7500
Polianilin(PANI)	HCl Asitler	Mavi	Yeşil-Siyah	200
Politiyofen(PTP)	BF_4^- ClO_4^- Cl^- FClO_4^- Tosilat	Kırmızı	Mavi	10^3

2.5.2. Polipirol (PPy)

Polipirol ilk olarak 1963'te Weiss ve arkadaşları tarafından tetraiyodopirolün pirolizinden yüksek iletken bir polimer malzeme olarak elde edilmiştir. Polipirolün gelişimi, sentezi ve polimerizasyonu, pirolün metanolde ferrik klorürün oksidasyonunun birçok tekrarından elde edilir [16].

Doplanmış PPy, yüksek elektriksel iletkenliği, hazırlama ve yüzey modifikasyonunun kolaylığı nedeniyle biyomedikal uygulamalar için en kapsamlı şekilde araştırılan iletken polimerdir. PPy, mükemmel çevresel kararlılık sergiler. Bazı hücrelere yapışma ve büyümesini destekleme özelliğine sahiptir. PPy, doku mühendisliği, biyosensör, ilaç salımı ve biyoaktüatörler dahil olmak üzere birtakım biyomedikal uygulama için araştırılmaktadır. PPy, oda sıcaklığında yaygın organik çözücülerde ve suda büyük miktarlarda kolaylıkla sentezlenebilir. PPy filmlerin iletkenliği, katkı maddesi tipine ve miktarına bağlı olarak yaklaşık 10^3 S.cm^{-1} 'e kadar elde edilebilir. Toksik etkisinin az miktarlarda olması ticari olarak kullanımı açısından önemli bir avantaj sağlar. Elektrokimyasal ya da kimyasal polimerizasyonla elde edilen PPy zor eriyen bir malzemedir. Bunun nedeni, güçlü molekül içi etkileşimi ve PPy zincirinde bulunan çapraz bağlardır. Kırılgan ve sert yapıda olması PPy'nin çeşitli uygulamalarda, bilhassa biyomedikal uygulamalarında kullanımı sınırlamaktadır. PPy'nin işlevi, kendi kendini stabilize edebilen fonksiyonel gruplar bulunan diğer monomerlerle kopolimerizasyon yöntemiyle ciddi oranlarda iyileştirilebilir ve biyomedikal alanında kullanımı arttırılabilir [16,17,24,25].



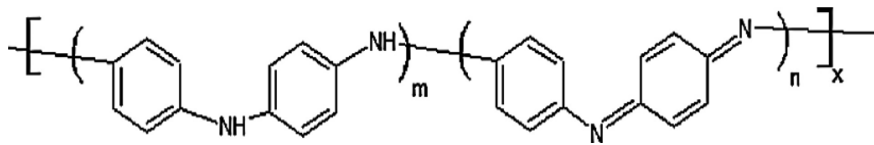
Şekil 2.8 : Polipirol polimerinin kimyasal yapısı.

2.5.3. Polianilin (PANI)

Polianilin (PANI); yapısal form çeşitliliği, yüksek çevresel stabilite, düşük maliyet ve doping işlemi ile yüksek elektriksel iletkenlik kazanma gibi birçok avantajı ile en çok araştırılan iletken polimerlerden biridir. Bu özellikler PANİ polimerini en umut verici polikonjuge polimerlerden biri yapsa da mevcut çözücülerin çoğunda zayıf çözünürlüğü

nedeniyle işlenmesi zordur [16,17]. Elektriksel olarak iletken tüm polimerler arasında PANİ, kolay ve tersine çevrilebilir doping/dedoping yeteneği, uyarlanabilir elektriksel iletkenlik ve iyi stabilite gibi benzersiz özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. PANİ, bir enzim ve bir polimer arasındaki yük transferini kolaylaştıran iki redoks çifti taşıdığından biyosensör uygulamalarında artan bir ilgiye sahiptir. Bu nedenle, PANİ bağımsız bir elektron transfer aracısı olarak çalıştığından elektron transferi için biyoalgılama sistemine ek difüzyon araçları eklemeye gerek yoktur. PANİ tabanlı nanokompozitler, ihmal edilebilir miktarda biyomolekülleri yüksek hassasiyet ve hızlı tepkilerle saptamak için kullanılabilirler [25].

Humpolicek ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, hem iletken olmayan PANİ, hem de iletken formdaki PANİ (hidroklorür); cilt tahrişi, hassaslaştırma ve sitotoksosite açısından biyoyumlulukları test edilmiştir. Cilt tahrişi ve hassaslaştırma testi in vivo yapılırken sitotoksosite testi, tümörijenik olmayan keratinosit ve insan hepatoselüler karsinom hücre hatları üzerinde in vitro olarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlarda, hem PANİ (hidroklorür) hem de iletken olmayan PANİ'nin cilt tahrişi ve hassasiyet açısından mükemmel biyoyumluluk özelliklerine sahip olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte, her iki polimerin de (PANİ bazına kıyasla, PANİ (Hidroklorür) daha yüksek olacak şekilde) sitotoksosite gösterdiği görülmüştür. Fakat, yeniden protonlama/proton giderme döngüsü yoluyla polimer saflaştırması işlemi, sitotoksitede önemli bir azalmayı sağlamıştır ve bu da gözlenen sitotoksiteden tek başına PANİ yerine düşük moleküler ağırlıklı reaksiyon kalıntılarının veya yan ürünlerinin de sorumlu olabileceğini göstermiştir [15]. Şekil 2.8'de polianilin polimerine ait bir kimyasal gösterim bulunmaktadır.



Şekil 2.9 : PANİ polimerinin kimyasal yapısı [16].

PANİ sahip olduğu farklı özelliklerinden ötürü biyosensörler, nöral problemler, kontrollü ilaç dağıtımı ve doku mühendisliği uygulamaları gibi biyomedikal uygulamalarda umut verici sonuçlarla kullanımı araştırılmaktadır [26]. Polianilin nanokompozitleri, PANİ matrisini iletken veya yalıtkan nano doldurucularla birleştirerek iyi elektriksel iletkenlik gösteren en umut verici nanokompozitlerinden biridir. Geliştirilmiş özelliklere sahip

nanokompozitler, doku rejenerasyonu ve antimikrobiyal tedavi gibi biyomedikal alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [25].

PANİ kimyasal olarak kararlıdır ve herhangi bir kimyasal reaksiyona veya bozunmaya uğramadan asidik ve alkali çözeltilerde yüksek kimyasal ve yapısal direnç gösterir. PANİ, ısıya duyarlı enjekte edilebilir hidrojelde de kullanılmıştır. Yerinde enjekte edilebilir hidrojel kolayca uygulanabilir ve hasarlı dokuya uyum sağlayabilir. İletken PANİ içeren ısıya duyarlı hidrojel, iletkenlikleri, antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteleri nedeniyle dikkat çekmiştir. Örneğin, kuaterner amonyum kitosan-PANİ, kitosan varlığı nedeniyle biyolojik olarak parçalanabilirlik ile birlikte antibakteriyel aktivite ve iletkenlik gösterir [25].

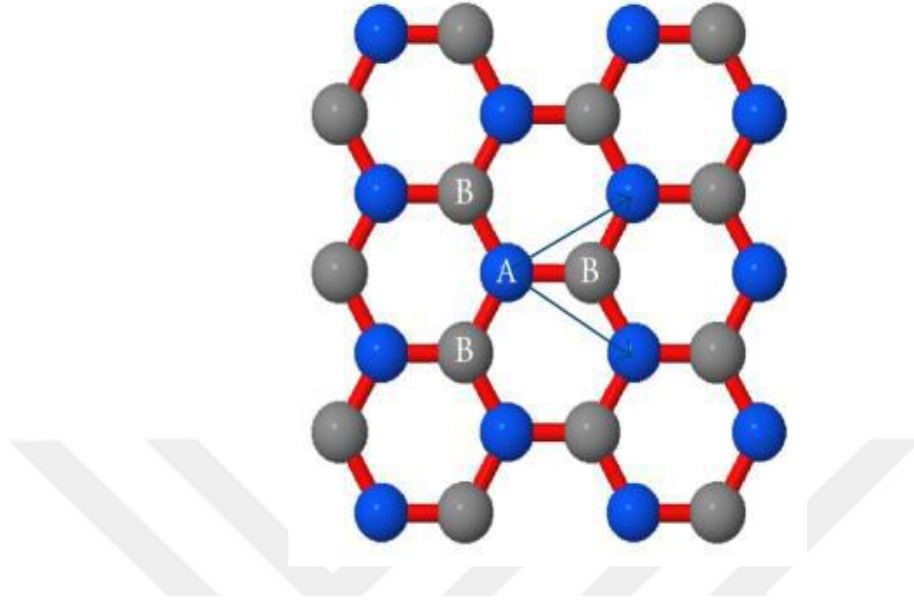
Doku mühendisliğinde kullanılan doku iskelelerinin biyolojik olarak parçalanamaması, biyotıpta hala bir sınırlama oluşturmaktadır. Bu nedenle, biyomedikal uygulamalarda elektriksel olarak iletken bir polimer olan parçalanabilir PANİ tercih edilir. Son yıllarda, karbonhidrat biyopolimerleri (kitosan, jelatin, heparin ve kollajen vs.) ve biyolojik olarak parçalanabilen alifatik polyesterler (yani, polilaktid, polikaprolakton, poliglikolid ve bunların kopolimerleri) biyobozunur doku iskeleleri hazırlamak için PANİ karışımlarının/kompozitlerinin imalatında kullanılmıştır [25].

2.6. Grafen, Grafen Oksit (GO) ve İndirgenmiş Grafen oksit (rGO)

Grafen, iki boyutlu (2B) olup tek katmanlı bir malzeme olarak tanımlanır. Müthiş fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu için günümüzde en heyecan verici karbon türevlerinden biri olarak görülmektedir. Kolay sentezlenebilmesi grafenin birçok uygulama sahasında kullanılabilirliğini arttıran bir etkidir. Bir atom kalınlığında olan grafenin young modülü 1 TPa ve içsel kuvveti 130 GPa'dır. Çok üstün mekanik özelliklerin yanında, 108 A/cm² gibi yüksek bir akım yoğunluğuna ve yüksek elektriksel iletkenliğe (107-108 S/m) sahip olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda, yaklaşık 2600 m²/g gibi yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu eşsiz özelliklerden ötürü son yıllarda, en çok araştırma yapılan konulardan biri olup süper kapasitörler, bataryalar, polimer nanokompozitler, elektrotlar, gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [27].

Çok iyi mekanik ve yüksek elektriksel iletkenlik özelliğe sahip olan grafen, polimer bazlı nanokompozitlerde kullanımı ile birlikte istenilen özellikte malzeme elde etmede etkindir. Dolayısıyla biyosensör, biyoelektronik ve benzer uygulamalarda kullanım alanı

bulabilen bir malzemedir. Aşağıdaki şekilde grafenin altıgen kafesi, iki araya eklenmiş üçgen kafes gibi bir görüntüye sahiptir [29,30].

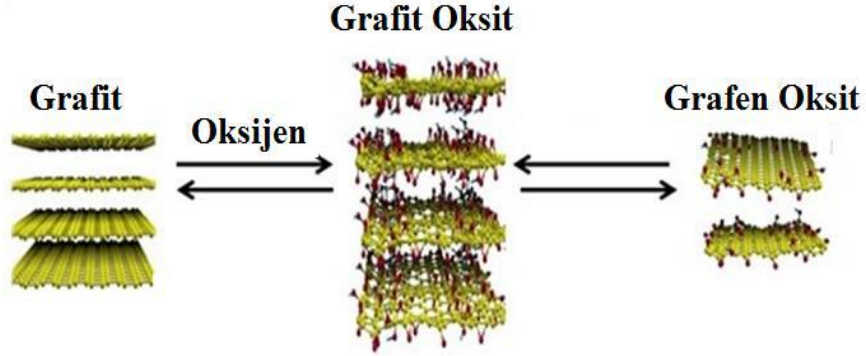


Şekil 2.10 : Grafenin üçgen alt parçalarının şematik gösterimi (A noktası). Bir alt düzlemdeki her bir atom, alt düzlemdeki en az üç komşu atomu (B noktası) göstermektedir [28].

Grafen birçok farklı metot ile üretilmektedir, en çok kullanılan yöntemlerden biri grafitten yola çıkarak grafen elde etme yöntemidir. Ayrıca grafen; mekanik, termal gibi farklı yöntemler ile elde edilebilmekte fakat bu metotlar büyük miktarda grafen üretimi için uygun olmamaktadır. Akademik çalışmalarda grafen eldesinde 2 adımlı yükseltgenme-indirgenme metodu sıklıkla kullanılır. İki adımlı metotta grafit, kuvvetli asit ve oksitleyiciler yardımıyla grafen oksite dönüştürülmektedir. Bu işleme Hummers metodu denilir. Daha sonra grafen oksit yüzeyindeki fonksiyonel gruplar indirgeme tepkimesi ile uzaklaştırılır. Bu yolla oksitlenme sırasında bozulan grafen tabakaları büyük oranda onarılabilmektedir [27].

Grafen oksit (GO), maliyeti düşük olup, grafen bazlı malzeme üretme imkanı sunan bir grafen türevi olarak keşfedilen bir malzemedir. Grafen oksit, bazal düzlemlerinde ve kenarlarında epoksiler, alkoller ve karboksilik asitler gibi çeşitli oksijen fonksiyonel grupları içerir. Karbon atomlarından oluşan iki boyutlu ve organik polimerlerle uyumlu olabilen bir tabakadan oluşmaktadır. Grafen oksite bağlı olan gruplar onu iyi bir hidrofilik (suyu seven) hale getirir ve su içinde dağılmasını sağlar. Ancak GO'nun toz formunda olması mekanik kararlılığının az olmasına sebebiyet vermektedir. GO kullanarak bir malzemenin özelliklerini geliştirilmek istendiğinde polimerik malzemeler kullanılarak desteklenmesi

gerekmektedir [31,30]. GO, alkoksi (COC), hidroksil (-OH), karboksilik asit (-COOH), karbonil (C=O) ve diğer oksijen bazlı fonksiyonel grupların varlığından dolayı çok yüksek dirence sahiptir [31].

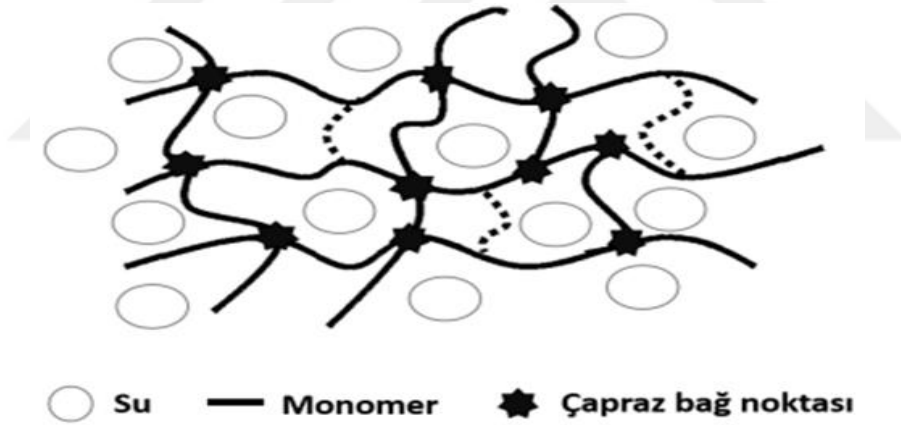


Şekil 2.11 : Grafen oksit(GO) elde edilmesini gösteren bir şema [28].

İndirgenmiş grafen oksit (rGO), grafitten daha fazla sarkan bağlara sahiptir, bu da daha iyi algılama özellikleri sağlar. GO, Hummer's veya Brodie yöntemleri kullanılarak hazırlanabilir. Bu yöntemlerdeki farklılıklar hem kullanılan asitte (nitrik veya sülfürik asit) hem de kullanılan tuzun (potasyum klorat veya potasyum permanganat) türündedir. Literatürde bulunan grafen sentezleme yöntemlerinin Hummer's yönteminde daha az zehirli gaz oluşup, daha ucuz ve daha fazla miktarda grafen elde edilebilmektedir. GO'nun indirgenmesiyle, rGO elde edilir. rGO, kimyasal indirgeme, termal indirgeme ve UV ışığı indirgeme yoluyla GO'dan kolayca hazırlanabilir. Ayrıca indirgenmiş grafen oksit (rGO), GO'ye göre daha az miktarda katman sayısına ve yüksek termal stabiliteye sahiptir [32,33].

3. HİDROJELLER

Hidrojeller, bünyesinde bol miktarda su barındıran, çapraz bağlı polimer ağlardan oluşan bir yumuşak malzeme sınıfıdır. Kendi ağırlıklarının bin katı kadar suyu bünyelerinde tutabilirler. Hidrojeller su ile etkileşime girdiğinde çözünmeyen ve çözücüyü içine alarak şişen üç boyutlu yapıdaki polimerlerdir. Suda çözünmemelerinin nedeni yapısında bulunan fiziksel veya kimyasal yapıdaki çapraz bağlardır. Metaller, seramikler, plastikler ve yarı iletkenler gibi sentetik malzemelerle karşılaştırıldığında, ilk olarak 1960'larda biyolojik kullanım için rapor edilen sentetik hidrojeller, kontakt lenslerde, süper emici çocuk bezlerinde, biyomedikal uygulamalar için ise nispeten yeni fakat hızla gelişen malzemelerdir. Hidrojellerin biyolojik dokulara benzeyen, su bakımından zengin yumuşak yapıları sayesinde çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanımı popülerdir. En önemli biyomedikal kullanım alanları yara örtüsü, biyosensör, yumuşak robotik, biyoelektronik, giyilebilir teknolojiler, kontrollü ilaç salım sistemleri, yapay kan damarları ve yapay kaslardır [34,35,36].



Şekil 3.1 : Hidrofilik yapıdaki zincirlere sahip çapraz bağlı hidrojel yapısı [70].

3.1. Hidrojellerin Hazırlanma Yöntemleri

Hidrojeller temel olarak monomer, başlatıcı ve çapraz bağ kullanılarak elde edilen malzemelerdir. Hidrojel elde ederken polimerleşme reaksiyonu esnasında reaksiyon ısını kontrol edebilmek amacıyla sulu çözeltiler kullanılabilir. Elde edilen hidrojeldeki istenmeyen bileşenleri uzaklaştırmak ve safsızlığı gidermek için yıkama işlemi

gerçekleştirilir. Ayrıca hidrojeller dört farklı polimerizasyon yöntemi ile elde edilirler. Bunlar kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonlarıdır.

3.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması

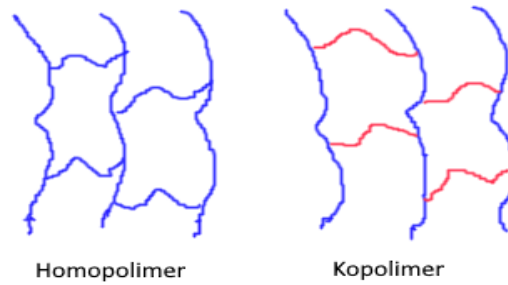
Tablo 3.1 : Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hazırlama yöntemine göre hidrojeller	Homopolimer hidrojeller	Kopolimer hidrojeller	Çoklu polimer hidrojeller	IPN (interpenetrating networks) hidrojeller
Fiziksel yapılarına göre hidrojeller	Amorf hidrojeller	Yarı kristal hidrojeller	Hidrojen bağlı hidrojeller	
Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojeller	Fiziksel hidrojeller		Kimyasal hidrojeller	
İçerdikleri yan gruplara göre hidrojeller	Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller	İyonik hidrojeller	Anyonik hidrojeller	Katyonik hidrojeller
Kaynaklarına göre hidrojeller	Doğal hidrojeller		Sentetik hidrojeller	
Su içeriklerine göre hidrojeller	Düşük şişme dereceli (% 20-50) hidrojeller	Orta şişme dereceli (% 50-90) hidrojeller	Yüksek şişme dereceli (% 90-99) hidrojeller	Süper absorban (% > 99) hidrojeller
Kimyasal kararlılıklarına göre hidrojeller	Biyobozunur hidrojeller		Biyobozunur olmayan hidrojeller	

Tablo 3.1’de verilen bazı hidrojel sınıflarından hazırlama yöntemine göre hidrojeller, çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojeller, içerdikleri yan gruplara göre hidrojeller ve kaynağına göre hidrojeller aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.2.1. Hazırlama yöntemine göre hidrojel

Hazırlama yöntemine göre hidrojel homopolimer, kopolimer, çoklu polimer, iç içe geçmiş ağ yapılı (IPN) hidrojellerden oluşmaktadır. Homopolimer hidrojel, herhangi bir polimer ağından oluşup tek bir monomer türünden elde edilen polimer ağı olarak ifade edilmektedir. Kopolimer hidrojel, polimer ağı zinciri boyunca rastgele, blok ya da alternatif bir dizilimde olan hidrojellerdir. En az bir hidrofilik bileşen içerip iki veya daha fazla sayıda birbirinden farklı monomerden oluşan polimer örgüsü olarak ifade edilmektedir. Çoklu polimer hidrojel, iki veya daha fazla sayıdaki monomerin tepkimesi sonucunda oluşum gösteren hidrojellerdir. IPN hidrojel, çapraz bağlı iki polimer ağının fiziksel olarak birleşimi ile oluşan hidrojellerdir. IPN yapılar, polimerik malzemelerin birbiriyle uyumunu geliştirmede kullanılan iyi bir yöntemdir. Genel olarak IPN formundaki hidrojellerin diğer polimerik yapılardan daha iyi mekanik özellikte olduğu fark edilmiştir. IPN yapılı hidrojellerde ağısı bir oluşum gerçekleştiğinden iyi ve güçlü bağlanmalar gerçekleşmektedir. Yarı IPN hidrojel ise, çapraz bağ içeren bir polimer örgüsü ile çapraz bağ içermeyen bir polimer örgüsünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşan yapılardır. Çapraz bağlı olmayan polimer zinciri, çapraz bağlı olan ana polimer zincirine kovalent bağ yaparak veya kovalent bağ yapmadan tutunmaktadır [36,37].



Şekil 3.2 : Hazırlama yöntemine göre hidrojel şematik gösterimi.

3.2.2. Çapraz bağlanma durumlarına göre hidrojel

Fiziksel olarak hidrojel; van der Waals kuvveti, hidrofobik etkileşim, iyonik etkileşim ve suda çözünmeyen polimerlerde bulunan hidrojen bağları gibi zayıf ikincil kuvvetler aracılığıyla oluşurlar. Fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojel (tersinirjel), kolay üretimi ve üretimi sırasında çapraz bağlama maddelerinin kullanılmaması dolayısıyla avantajlı olarak görülen hidrojellerdir. Kimyasal olarak çapraz bağlı jellerde, polimer zincirleri arasında kovalent bağlar bulunur. Bu hidrojel istenildiği takdirde homojen çözelti haline tekrar getirilemedikleri için tersinmez hidrojel olarak isimlendirilirler [35].

3.2.3. İçerdikleri yan gruplara göre hidroojeller

Nötral, anyonik, katyonik ve iyonik hidroojeller şeklinde sınıflandırılırlar. Nötral hidroojeller yapılarında yüklü grup içermeyen homopolimerik veya kopolimerik hidroojellerdir. Genellikle nötral hidroojellerin şişme ve büzülme davranışı ortamdaki sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Anyonik hidroojeller yapılarında karboksilik asit veya sülfonik asit gibi gruplar bulundurulur. pH'ye göre şişme büzülme davranışı sergilerler. Yapılarında karboksilik asit gibi zayıf asidik gruplar içeren hidroojeller asidik pH'da iyonize olamaz ve büzülürler. Bazik pH'de iyonize olan asidik gruplar aralarında oluşan elektrostatik itme sonucunda şişme davranışı sergilerler. Pozitif yük içeren bazik katyonik hidroojeller ise düşük pH'de iyonlaşmanın artışı nedeniyle elektrostatik itme ile beraber şişme davranışı sergilerler. Amin grubu bu hidroojellere bir örnek olarak gösterilebilir. İyonik hidroojeller iyonik yükler barındıran monomerler ile oluşturulur. Bu hidroojeller monomer yüklerinin pozitif ya da negatiliğine göre katyonik veya anyonik hidroojeller şeklinde kategorilere ayrılır. Aynı zamanda pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin bir arada bulunduğu hidroojellere poliamfolitik hidroojeller denilmektedir. İyonik hidroojellerin ana zincirinde bulunan yüklü gruplar, hidroojellerin uyarılara duyarlılıklarını artırır [36,38].

3.2.4. Kaynağına göre hidroojeller

Doğal polimerlerden sentezlenen hidroojeller, sentetik hidroojellere kıyasla biyouyumluluk ve biyobozunurluk bakımından ciddi avantajlara sahiptir. Sentetik hidroojeller ise malzemeye biyolojik olarak fonksiyonel özellikler kazandırılabilmesi için uygun yapılara sahiptirler [35].

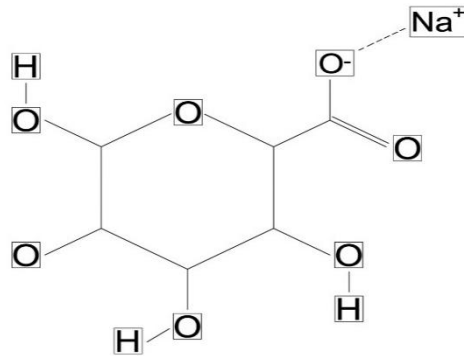
Tablo 3.2 : Doğada bulunan ve sentetik olarak elde edilen bazı polimerler

<i>Bazı doğal polimerler</i>	<i>Bazı sentetik polimerler</i>
Kitosan	Poli(vinil asetat) (VAc)
Kollajen	Poli(akrilik asit) (AA)
Aljinat	Poli(metaklik asit) (MAA)
Fibrin	Poli(vinil pirolidon) (NVP)
Selüloz	Polihidroksi etil metakrilat (HEMA)
Dekstran	Poli(Akrilamid) (AAM)

Tablo 3.2’de sıralanan doğal ve sentetik polimerler ile yapsında farklı özellikleri barındıracak hidrojel kompozitler elde edilebilmektedir. Aşağıda bazı sentetik ve doğal polimerlerden elde edilen hidrojeller ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

3.2.4.1. Aljinat esaslı hidrojeller

Aljinat, kahverengi deniz yosunlarından elde edilen bir doğal polimerdir. Kaynak ve işlemeye bağlı olarak, molekül ağırlığı 10-1000 kDa arasında değişmektedir. Aljinat; biyouyumlu, mukoadesif ve immünojenik olmayan bir polimerdir. Aljinat çözeltisi üzerine çok değerlikli katyonların eklenmesi ile hızlı bir şekilde iyonotropik jel oluşturulur. Sodyum aljinat (Na-alj) ise aljinik asitten oluşan bir sodyum tuzudur. Yapısal olarak bünyesinde yüksek oranda su tutabilme özelliğine sahiptir. Suda iyi bir biçimde çözünebilir aljinatın viskozitesi ortam sıcaklığına, iyon konsantrasyonuna ve molekül ağırlığına bağlıdır. Sodyum aljinat çözeltilerinin CaCl_2 çözeltileri ile etkileşime girmesi sonucu Ca-aljinat jel yapıları oluşmaktadır. Bu jel yapılar optimum koşullarda ve yüksek kalitede elde edilmişse, ağız ve diş sağlığından, açık yaraların tedavisi gibi pek çok tıbbi alanda uygulama alanı bulabilmektedir. Açık yaraların ve yanıkların kapatılmasında kullanılan Ca-aljinat, vücut sıvısı tarafından iyice absorbe edilir. Böylece, vücut sıvısındaki Na^+ iyonlarının Ca^{2+} iyonları ile yer değiştirmesi sonucu vücutta çözünebilir Na-aljinat yapısına geri dönüşür. Malzemenin yaralara yapışma özelliği olmadığından vücuttan uzaklaştırılması sorun yaratmaz [2,39].



Şekil 3.3 : Na-alj molekülünün yapısı.

Ohm ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yüksek elektriksel iletkenliğe, yağ dokusu gibi yumuşak biyomalzemelerle eşleşen düşük young modülüne ve yüksek gerilebilirliğe sahip bir hidrojel kompozit geliştirilmiştir. Çalışmada düşük konsantrasyonda gümüş parçacıkları gömülü bir PAAm-aljinat hidrojel elde edilmiştir. Elektriksel olarak iletken yollar oluşturmak için ise suyun orta derecede uzaklaştırıldığı kısmi bir dehidrasyon

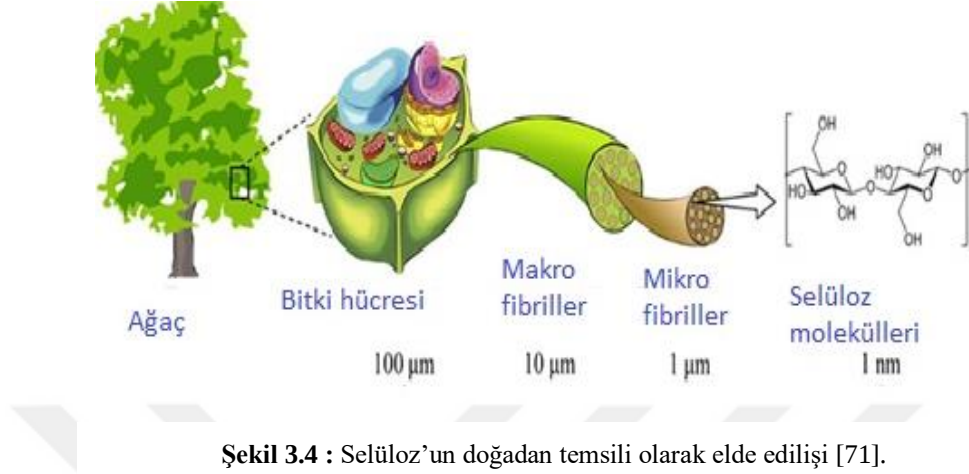
işlemi uygulanmıştır. Elde edilen bu yumuşak iletken hidrojel, yüksek mekanik uyumu gösteren ışık yayan diyot devresinde, şekil-hafıza alaşımlı kasın iletken hidrojel kompozit yoluyla iletilen güçle harekete geçirildiği vatoz esintili yumuşak bir yüzücüde ve ticari bir uyarıcı tarafından üretilen yüksek frekanslı elektrik sinyallerini verebilen nöromusküler elektriksel stimülasyon elektrodunda (TENS cihazı) kullanılarak potansiyel uygulamaları test edilmiştir [2].

Li ve arkadaşları dopamin (DA) katkılı polipirrol (PPy) ile sodyum aljinatı boraks çapraz bağlayıcısı kulanıp iletken hidrojel sentezlemeyi başarmıştır. Sentezlenen iletken hidrojel 1.33 S/m seviyelerinde iletkenlik sergilemiştir. Ayrıca iyi gerilebilirlik ve kendi kendini iyileştirebilme özelliği sergileyebilmektedir. Bu özellikleri barındıran hidrojel, fiziksel hasarı olup deforme olan hatta kırılan bir cihaz üzerinde kullanıldığında, hızlı kendi kendini iyileştirme özelliklerine dayanarak, elektrokimyasal geri kazanım beklenebilir [39].

3.2.4.2. Selüloz esaslı hidrojeller

Selüloz; yeryüzünde en bol bulunan, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmayan bir doğal biyopolimerdir. Selüloz liflerinin asit hidrolizinden elde edilen nanokristal selüloz (KNS) ise yeni bir nanomalzeme sınıfı olarak elde edilmiştir. Selüloz lifleriyle karşılaştırıldığında, KNS nano ölçekli boyut, yüksek özgül mukavemet ve modül, yüksek yüzey alanı, benzersiz optik özellikler gibi birçok avantaja sahiptir. Özellikle hidrojel formundaki KNS; biyoyumluluğu, biyolojik olarak bozunabilirliği ve düşük sitotoksitesi nedeniyle umut verici biyomedikal malzeme olarak son yıllarda hızlı bir gelişme göstermiştir. Nanoselüloz lifleri tıbbi implantlarda, doku mühendisliğinde, ilaç dağıtımında, yara iyileştirmede, kardiyovasküler uygulamalarda ve diğer tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [40]. Ayrıca nanokristal selüloz, kişisel bakım, gıdalar, ilaçlar vb. gibi birçok farklı uygulamada umut vaat eden, gelişmekte olan bir nanomalzemedir. Bu şaşırtıcı fizikokimyasal özellikler ve geniş uygulama beklentileri, hem araştırmacı bilim adamlarının hem de sanayicilerin ilgisini çekmiştir. KNS'nin uygun modifikasyonu ile, üstün özelliklere sahip çeşitli fonksiyonel nanomalzemeler veya önemli ölçüde iyileştirilmiş kimyasal ve biyolojik özellikler geliştirilebilir [41].

Selüloz metreden nanometre ölçeğine kadar hiyerarşik bir yapıda elde edilmektedir. Şekil 3.4’de bir ağacın yaprağında bulunan makro ve mikfo fibrillerden elde edilen selüloz moleküllerinin şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.4 : Selüloz’un doğadan temsili olarak elde edilişi [71].

Zhou ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, N,N’- Metilenbisakrilamid (MBA) varlığında yerinde serbest polimerizasyon ile farklı selüloz nanokristalleri (KNS) bileşimleri içeren bir dizi poli(Akrilamid) hidrojelleri sentezlemiştir. Çalışmadaki amaç, poli(Akrilamid) hidrojellerinde doğal selüloz nanokristallerinin güçlendirme potansiyelini ve mekanizmasını araştırmak, böylece doğal biyokütle nanokristallerinin yeni bir uygulamasından yararlanmaktır. Elde edilen jellerin kimyasal yapısı, morfolojisi, şişme özelliği ve sıkıştırma mukavemeti incelenmiştir. Sonuçlarda, KNS'lerin hidrojel oluşumunu hızlandırdığını ve hidrojellerin çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı anlaşılmıştır. Bu nedenle, KNS'ler yalnızca hidrojel için bir takviye maddesi değil, aynı zamanda jelleşme için çok işlevli bir çapraz bağlayıcı görevi de görmüştür [42].

Chen ve arkadaşları esnek gerinim sensör görevi gören Çinko klorür ($ZnCl_2$) katkılı selüloz tabanlı hidrojel sentezlemiştir. Çinko klorür varlığında selüloz zincirlerine akrilonitril ve akrilamid kopolimerlerinin aşılınmasıyla sert, iletken (1,54 S/m) bir selüloz hidrojel elde edilmiştir. Ortaya çıkan hidrojel ultra gerilebilirlik (% 1730), mükemmel gerilme mukavemeti (160 kPa), yüksek elastikiyet (%90), iyi tokluk (1074,7 kJ/m³) özellikleri sergilemiş ve mükemmel antifriz performansı (-33 °C) göstermiştir. Bu özellikleri barındıran hidrojinin giyilebilir teknolojilerde kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır [43].

3.2.4.3. Poli(Akrilamid) (PAAm) esaslı hidrojel

Poli(Akrilamid); akrilamid monomerlerinden oluşan bir polimerdir. Yüksek hidrofilikliği nedeniyle çapraz bağlı PAAm, hidratlandığında yumuşak hidrojel oluşturmak için kullanılabilir. Maliyeti düşük, sentezlenmesi kolay, oksijen geçirgenliği iyi, vücut dokuları ile biyouyumluluğu iyi seviyelerde ve yüksek oranda su tutabilme kapasitesi olan bir polimer olduğu için hidrojel sentezlerinde bolca kullanılan bir malzemedir. PAAm bazlı hidrojel biyolojik olarak inerttir ve tıbbi cihazlarda yaygın olarak uygulanmaktadır. Optik şeffaflıkları ve mekanik esneklikleriyle birlikte PAAm hidrojel, biyofotonik sensörler olarak da kullanılabilir [44,45].

PAAm hidrojel vücuttaki sinyalleri algılamak için kullanılabilir. Shan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, yara iyileşmesinin sürekli izlenmesini sağlamak için hem pH algılama hem de inflamatuvar C-reaktif protein (CRP) algılaması için taşınabilir sensörler tasarlanmıştır. pH algılama için, PAAm hidrojel çevredeki pH değişikliklerine tepki olarak şişip büzülebilmektedir. PAAm hidrojelinin kimyasal bileşimleri değiştirilerek pH ölçüm aralığı ayarlanabilmektedir. CRP tespiti için ise hidrojel, hedeflenen proteini spesifik olarak tanıyan fonksiyonel fosforilkolin reseptörleri ile tasarlanmıştır. pH ve CRP konsantrasyonlarının değişimi, kırılma indeksi gibi optik özelliklerin ayarlanması hidrojel sensörlerinin algılama prensipleri olarak çalışan PAAm hidrojelindeki değişikliklere yol açacaktır. Elde edilen taşınabilir algılama cihazı, giyilebilir biyosensörler için uygundur ve yara iyileşmesinin veya diğer ayakta tedavilerin uzaktan, gerçek zamanlı yerinde algılanmasını sağlar [45].

Literatürdeki çalışmalardan anlaşılabileceği üzere doğada bulunan veya sentetik olarak elde edilen polimerlerin farklı özelliklerinden yararlanılarak mükemmel özelliklere sahip hidrojel kompozitler üretilir.

3.3. İletken Hidrojel (CH) ve Özellikleri

Hidrojel mekanik olarak iyi ve çeşitli uyarılara duyarlı özelliklerine iletkenlik de eklenince giyilebilir tıbbi cihazlar, elektronik kaplamalar, yumuşak robotik ve enerji dönüşümü gibi gelişmekte olan birçok alanda uygulama alanı bulabileceği anlaşılmıştır. Doğada, iletkenlik elektron ya da iyon taşınımından kaynaklanır. Örneğin, metaller gibi inorganik malzemeler akımı genellikle elektronlar aracılığıyla iletirken, insanlar ve hayvanlar gibi canlı organizmalar genellikle iyonlar aracılığıyla elektriksel iletim sağlar. Bu

nedenle, iletken hidrojellerin (CH) tasarımı, elektronların ve iyonların hidrojel matrislerine eklenmesi ve iletkenliğin bu şekilde gerçekleşmesi prensibine dayanmaktadır. Elektriksel olarak iletken malzemeler genellikle üç kategoriye ayrılır: metalik malzemeler (örneğin, Au, Ag, Cu, vb.); karbon bazlı malzemeler (örneğin, karbon nanoparçacıkları/karbon nanotelleri (CNT), grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş GO nano tabakaları (rGO)) ve iletken polimerler (örneğin, polianilin, polipirrol, politiyofen, poli(3,4-etilendioksitiyofen): poli(stiren sülfonat) (PEDOT:PSS) şeklindedir. İletken hidrojelleri hazırlamak için en yaygın olarak kullanılan yöntem, elektron ileten bileşenlerin hidrojel matrislerine doğrudan eklenmesi veya karıştırılmasıdır [46,47,48].

3.3.1. Metalik malzemelerle ile iletkenlik

Metalik nanomalzemeler, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek özgül yüzey enerjisinin yanı sıra optik, manyetik ve katalitik özellikler gibi benzersiz özellikleri nedeniyle CH'leri imal etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Gümüş (Ag)'ün saf metaller arasında en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir ve Ag nano malzemelerinin mükemmel elektron taşıma kabiliyeti gösterdiği kanıtlanmıştır. Bu nedenle iletken hidrojel sentezlemesinde başarıyla kullanılmıştır. Ancak metalik malzemelerin ve özellikle nano metallerin maliyeti ciddi oranda yüksek ve biyouyumluluğu polimerlere kıyasla daha düşüktür [48].

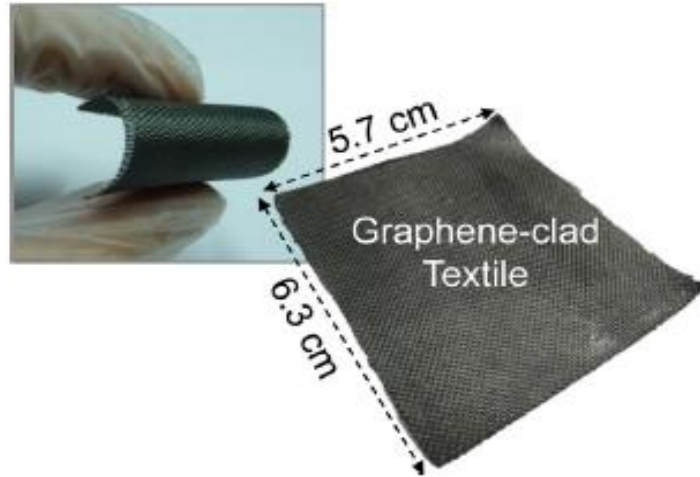
3.3.2. Karbon bazlı malzemeler ile iletkenlik

CNT (Karbon nanotüp), grafen, rGO gibi karbon malzemeler, polimer matrisleri içinde 3 boyutlu iletken ağlar oluşturmak için yeni fırsatlar sunar; bu malzemeler, yalnızca π -konjuge yapı yoluyla elektron taşınması için yollar oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda yüksek özgül yüzey alanları nedeniyle malzemelerin mekanik özelliklerini de geliştirir [28,47].

Wu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, sodyum karboksimetilselüloz (CMCNa) kullanılarak düzgün ve kararlı bir yapıda, indirgenmiş grafen oksit (rGO) dağılımını başarılı şekilde gösteren iletken hidrojel sentezlenmiştir. Çalışmada rGO katkısı ile birlikte hidrojin iletkenliği yaklaşık % 2500 artmış ve 0,56 S/m'ye ulaşmıştır. Gerinim sensörü görevini üstenen bu hidrojeller ile, insan faaliyetlerinin gerçek zamanlı ve doğru tespiti için başka herhangi bir yapıştırıcı olmadan cilde iyi bir şekilde yapıştırılması

sağlanılabilir, bu da elektronik cilt ve insan sağlığında büyük bir uygulama potansiyeline işaret eder [49].

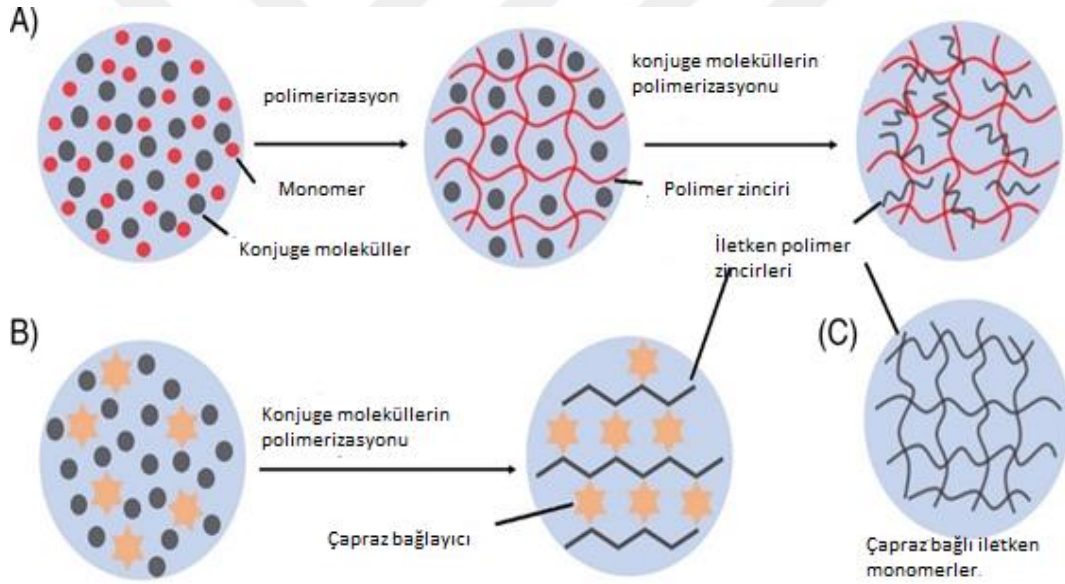
Grafen, işlevselleştirilmiş tekstiller ve giyilebilir teknolojilerde kullanım için geliştirilmekte olan bir malzemedir. Yapıcı ve arkadaşları sıradan bir tekstil malzemesini, Hummer's yöntemi kullanılarak elde edilen indirgenmiş grafen oksit (rGO) çözeltisine daldırıp iletken tekstil elektrot elde etmeyi başarmıştır. Bu sayede standart EKG elektrotlarının üç ana parçası olan gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) algılama bölgesi, iyi bir bağlantı sağlamak için iletken jel ve cilde etkili bir şekilde bağlanmak için yapışkan bir altlık yerine tek bir bileşenden oluşan indirgenmiş grafen oksit kaplı iletken tekstil elektrotların kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Ayrıca malzemenin yıkandıktan sonra bile iletkenliğini koruyabildiği ve giyilebilir sağlık izleme uygulamaları için gereken dayanıklılık, konfor ve esnekliği sağladığı saptanmıştır. Elektrot uygulaması, elektrokardiyogramın (EKG) başarılı ölçümleriyle de kanıtlanmıştır. Tekstil bazlı elektrotların performansı, cilt elektrot empedansı, frekans tepkisi, EKG sinyal kalitesi ve gürültü seviyeleri açısından geleneksel gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrotlarıyla karşılaştırılmıştır. Grafen kaplı tekstil elektrotların EKG sinyallerini yakalayabildiği ve P, Q, R, S, T kompleksinin net bir şekilde alındığını göstermiştir [50].



Şekil 3.5 : EKG testi için elektrot formunda düzenlenmiş rGO kaplamalı esnek naylon tekstil numunesinin bir örneği [50].

3.3.3. İletken polimerler ile iletkenlik

İletken polimerler, son yıllarda iletken hidrojellerin üretimi için ciddi bir ilgi görmektedir. Diğer iletken malzemelerle karşılaştırıldığında, ayarlanabilir elektronik iletkenlik, biyouyumluluk, esneklik ve indirgenmiş formda çok yönlü çözünürlük gibi birçok avantaja sahiptirler. İletken polimerler elektron taşınması için benzersiz π -konjuge yapıya sahiptir ve bunlar arasında polianilin, polipirol ve PEDOT:PSS en sık araştırılan polimerlerdir. Ayrıca elektron iletken bileşenler ile iyon iletken bileşenler, elektron CH'lerin ve iyon CH'lerin avantajlarını tek bir sistemde birleştirerek aynı anda bir hidrojelde kullanılabilirler. Yani iletken polimerler kullanılarak (örneğin polianilin, polipirol) daha iyi iletken malzemeler tek hidrojelde elde edilebilir. Maliyet açısından da değerlendirildiğinde iletken polimerlerin, özellikle polianilin ve polipirolün uygun maliyetli polimerler olduğu bilinmektedir [27,47].



Şekil 3.6 : Polimer bazlı elektron CH'leri iletme için tasarım stratejilerinin şematik gösterimleri [47].

Şekil 3.6'daki A görselinde polimer monomerleri ve konjuge moleküller aynı anda suda çözülür ve sırasıyla polimerize edilir. B'de iletken polimer zincirlerinin fitik asit ile çapraz bağlanmasıyla hazırlanan iletken polimer hidrojelleri (örneğin polianilin) temsil eder. C ise kendinden çapraz bağlı iletken polimer ağlarına dayalı iletken polimer hidrojelleri temsil etmektedir [47].

Hidrofobik bir polimer olan polianilinden (PANI) hidrojel imal etmek çok zordur. Shi ve arkadaşları ilk kez elektromekanik özellikleri iyi bir PANİ-selüloz hidrojeli,

epiklorohidrin ile çapraz bağlanarak düşük sıcaklıkta bir NaOH-üre sulu sisteminde çözünmüş bir PANİ-selüloz şeffaf çözeltisinden hazırlamayı başarmıştır. Elde edilen kompozit hidrojeller, PANİ zincirlerinin, kovalent olmayan etkileşimlerle bir arada tutulan selüloz çapraz bağlı ağlarla birleşmesinin bir sonucu olarak iletkenlik, homojen bir makro gözenekli yapı ve mükemmel mekanik dayanıklılık sergilemiştir. Ayrıca hidrojeller, düşük uygulanan bir elektrik alanı altında sürekli ve doğrusal bir emekleme hareketi sergilemiştir [51]. Tablo 3.3’de çeşitli polimerler ve destek malzemeleri kullanıldığında elde edilen iletken hidrojellerin elektriksel iletkenliklerinin bazı frekanslardaki değerleri verilmiştir. Frekans arttıkça hidrojellerin elektriksel iletkenliklerinin artması beklenir.

Tablo 3.3 : Literatürde bulunan bazı iletken hidrojellerin frekansa göre iletkenlik değerleri

<i>İletkenlik arttıran malzeme</i>	<i>Hidrojel destek malzemesi</i>	<i>İletkenlik ($S.m^{-1}$)</i>	<i>Ölçüm frekansı</i>	<i>Referans</i>
Polianilin (PANİ)	Selüloz	7	100 kHz	[51]
NaCl	Polivinil alkol(PVA)/Hidroksipropil selüloz(HPC)	3.4	1 MHz	[5]
Polipirol(PPy)	Polidopamin(PDA)/Poliakrilamid (PAAm)	12	-	[52]
PPy	Hyaluronik asit (HA)	0.75	-	[53]
PANİ	Grafen	18.2	-	[54]
PEDOT	Poliakrilamid (PAAm)	0.26	-	[55]
PPy	Poliakrilik asit (PAA)	0.5	100 Hz	[56]
Çinko klorür ($ZnCl_2$)	Selüloz	1.54	-	[43]

3.4. İletken Hidrojellerin Uygulamaları

İyi seviyelerde iletkenlik kazandırılmış hidrojellerin özellikle biyomedikal mühendisliği alanında birçok farklı uygulamada kullanılabileceği bilinmektedir. Sensör, biyoelektronik stimülasyon (elektrot), giyilebilir teknoloji gibi uygulamalarda kullanım alanı bulabileceği literatürdeki çalışmalarda mevcuttur.

3.4.1. Sensör uygulamaları

Gerilebilir sensörler, insan vücudunun yumuşak dokusu ve elektronik cihazlar arasında köprü kuran, sinyallerin toplanmasında ve ilaçların iletilmesinde önemli roller oynayan arayüzler olarak hizmet eder. İnsan epidermal derileri sürekli olarak basınç, darbe ve gerilme gibi çeşitli dış uyaranlara maruz kalır. İyon iletken hidrojellerin mükemmel şeffaflığı, uygun mekanik özellikleri, ayarlanabilir tepkisi ve biyouyumluluğu, hem elektronik kaplama olarak çevresel uyaranları algılamak için hem de metabolizmayı izlemek veya düzenlemek için implante edilmiş elektrokimyasal sensörler olarak, umut vaat eden bir araştırma konusudur. Şimdiye kadar en iyi geliştirilmiş iletken hidrojel sensörleri, basınç sensörleri ve gerinim sensörleridir [47,57].

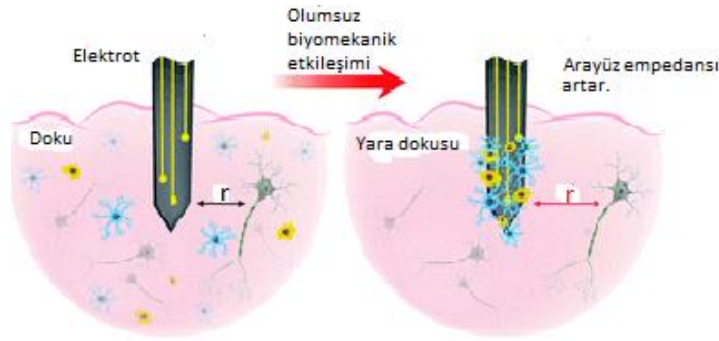
Hidrojel formunda sentezlenen, sensör ve giyilebilir cihazlarda kullanımı mümkün olan malzemelerin genellikle yapışma özelliği yoktur. Bu hidrojeller cilde tam oturmadıkları için vücuttan alınan sinyallerde kesintiler ve hatalar oluşum gösterebilmektedir. Wang ve arkadaşları sodyum kazeinat (SC) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO)'yu, PAAm hidrojeline dahil etmeyi başarmıştır. SC, hidrojele mükemmel yapışma ve mekanik özellikler kazandırmak için kovalent olmayan moleküller arası bağlar yoluyla bir misel yapısı oluşturmuştur. Ek olarak, SC iyonik iletkenliğe sahip büyük miktarda sodyum iyonu içerdiği için rGO'nun katkısıyla bir elektronik iletim yolu da sağlamıştır. İyonik ve elektronik iletim; kapsamlı gerinim izleme aralıkları, yüksek hassasiyet ve hızlı tepki özellikleri ile hidrojel sensörü için önemli parametrelerdir. Sonuç olarak, yapılan bu çalışma ile hidrojel bazlı iletken sensörün, insan uzuvlarının hareketini doğru bir şekilde izlemek ve tespit etmek için uygun bir yapıda olduğu anlaşılmıştır [58].

3.4.2. Biyoelektronik stimülasyon (elektrot) uygulamaları

Biyoelektronik stimülasyon, çeşitli nörobilimsel çalışmalar ve klinik tedaviler için çok yönlü bir araç olarak kritik öneme sahiptir. Biyolojik sistemlerin elektriksel uyarımı, doku-elektrot etkileşimlerinin invazivliğine göre iki ana kategoriye ayrılır: İnvaziv ve

invaziv olmayan (non-invaziv) uyaranlar. İmplant edilmiş stimülasyon elektrotları, dokularla invaziv yani doğrudan arayüz sağlar. Hedef nöronların yakınına yerleştirilen elektrotlar, nöromüsküler uyarılarda (örneğin, rehabilitasyon için uzuvların kontrolü) veya nörodejeneratif bozuklukların tedavilerinde (örneğin parkinson hastalığı için derin beyin uyarıları) kullanılır. Epidermal stimülasyon elektrotları ise, dokularla non-invaziv arayüz sağlar. Epidermal biyoelektronik stimülasyonun klasik bir örneği, kas ağrısının giderilmesi için klinik ortamlarda yaygın olarak kullanılan transkutanöz elektriksel sinir stimülasyonudur (TENS) cihazıdır. Formlar ve uygulamalardaki genişliğe rağmen, tüm elektrot bazlı biyoelektronik stimülasyonlar ortak fiziksel prensipleri paylaşır [3,4].

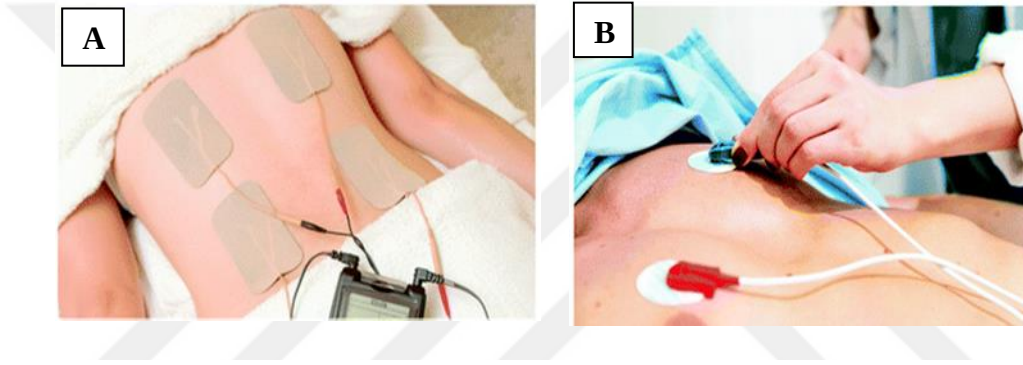
Michigan tipi problemler, derin beyin stimülasyon problemleri gibi ticari olarak temin edilebilen mikroeletrotlar, hala sinirbilimi çalışmaları ve klinik tedaviler için son teknoloji araçlar olarak kabul edilmektedir. Şu anda başarıyla kullanılmalarına rağmen, ticari olarak temin edilebilen bu biyoelektronik arayüzlerin, optimal olmayan performansları nedeniyle daha fazla ilerlemeye ihtiyaç duyulmuş (örneğin yetersiz şarj enjeksiyon kapasitesi ve yüksek arayüz empedansı) ve nöral dokularla önemli biyomekanik uyumsuzluktan kaynaklanan sayısız zararlı sonuçlar (örneğin, skar dokusu ile cihazın kapsüllenmesi ve performansın düşmesi) doğurmuştur [3,59].



Şekil 3.7 : Yoğun skar enkapsülasyonunun oluşumu, hedef nöral doku ile elektrot arasındaki mesafeyi (r) artırarak biyoelektronik performansa zarar verir. Şekle göre r mesafesinin artışı ile arayüz empedansı artar [3].

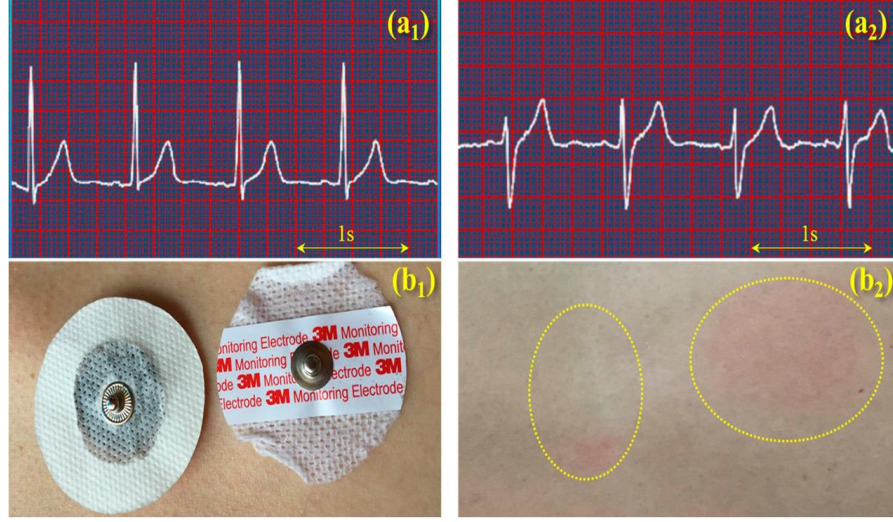
Son yıllarda, elektronik ve biyoloji arasındaki biyomekanik farklılıkları en aza indirmek için bir dizi yeni malzeme ve laboratuvar düzeyinde cihazlar geliştirilmiştir. Örneğin epoksi, PDMS ve poliüretan gibi polimerik malzemeler kullanım alanı bulmuştur. Fakat, bu malzemelerin young modülleri (genellikle 1 MPa ile 1 GPa arasında) hala nöral dokularinkinden ($E \sim 10$ kPa) çok daha yüksektir ve mekanik olarak eşleşen arayüzler

sağlamak için yeterli değildir [60]. Biyolojik dokulara yakın benzerliği ile hidrojeller, biyoelektronik alanında artan ilgiyi çekmiştir. Hidrojellerin benzersiz doku benzeri mekanik özelliği ve biyouyumlu doğası, doku-elektrot arayüzlerinde biyomekanik uyumsuzluğu en aza indirmek için umut verici bir malzemedir. Diğer kuru elektrot malzemelerinden farklı olarak, su ve iyon bakımından zengin hidrojeller, hem elektronik hem de iyonik aktivitelerin bütünleştirici kullanımı yoluyla geleneksel olmayan ancak gelişmiş stimülasyon performansı sunma potansiyeline sahiptir. Hidrojeller çok çeşitli malzeme ve kimyasallardan oluşurken, biyoelektronikteki hidrojeller dört ana uygulama şekli bulur. Bunlar hidrojel kaplamalar ve kapsüllemeler, iyonik olarak iletken hidrojeller, iletken nanokompozit hidrojeller ve iletken polimer hidrojeller [2,3].



Şekil 3.8 : A’ da Transkutanöz elektriksel sinir stimülasyonu (TENS) için elektrot, B’de Elektrokardiyografi (EKG) kaydı için elektrot gösterilmektedir [3].

Ag/Ag-Cl elektrot ile birleştirilmiş iletken hidrojel, biyosinyallerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Mevcut ticari elektrotlardaki hidrojin yüksek yapışkanlığı, uzun süre kullanıldığında insan derisinde kolayca alerjilere ve kaşıntıya neden olduğu bilindiği için Xiao ve arkadaşları, polivinil alkol (PVA), polietilen glikol (PEG) ve grafen oksit (GO) nanoparçacıkları kullanarak iyi mekanik ve iletken performansa sahip yeni bir iletken hidrojel üretmiştir. Elde edilen hidrojel elektrot ile yapılan EKG uygulaması başarı ile gerçekleştirilmiştir [61].



Şekil 3.9 : Geliştirilen jel elektrottan elde edilen EKG sinyali (a₁); Ticari 3M elektrottan gelen EKG sinyali (a₂); Bir insan derisine aynı anda yapıştırılan üretilen ve ticari iki elektrot (b₁); Geliştirilen hidrojel (solda) ve ticari hidrojel (sağda) altı saat kullanımdan sonraki cilt reaksiyonu (b₂) [61].

Şekil 3.9'daki görselde de anlaşıldığı üzere üretilen ticari elektrot ile sağlıklı ve düzgün bir EKG sinyali alınabilmiş, ticari elektrota kıyasla cildi daha az tahriş edici hidrojel elektrotlar üretilebilmiştir. Bu tür hidrojellerin tümü biyouyumlu, biyobozunur ve iyi hidrofilikliğe sahiptir, bu da onları biyo-sinyal alımı için iyi adaylar yapar, iyi mekanik özellikler ve iletkenlik sağlar. Ayrıca döngüsel bir donma-çözülme işleminden sonra SEM görüntülerinden, yüksek gözenekliliğe sahip hazırlanmış PEG/PVA/GO hidrojel olduğu anlaşılmıştır. FTIR ve NMR karakterizasyonları ise PEG, PVA ve GO nanoparçacıklarının makromoleküllerinin polar grupları arasında üretilen ve yüksek mekanik performans için çapraz bağlanma noktaları sağlayan hidrojen bağınyı gösterilmiştir. Germe testinde, kopma geriliminin orijinal uzunluğun birçok katına ulaşabildiği ve kopma geriliminin 180 KPa'ya kadar artabildiği hesaplanmıştır. Hidrojeldeki GO içeriğinin artmasıyla kırılma gerilmesinin arttığı da bulunmuştur [61].

3.4.3. Giyilebilir teknoloji uygulamaları

Giyilebilir teknolojiler, insanlar tarafından giyilebilen ve fizyolojik sinyallerinin izlenilebilmesini sağlayan (örneğin günümüzde kullanılan akıllı saatler) yeni nesil cihazlardır. Gelecekte sağlık alanı başta olmak bu ve benzeri tipteki giyilebilir teknolojiye uygun cihazların çok daha yaygın olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Çeşitli elektriksel özellikleri barındıran esnek ve kullanışlı elektronik malzemelerin üretilmesiyle giyilebilir teknolojide sıçrama olması muhtemeldir. Şekil 3.10'da yürüyüş analizi için,

sporcuların hareket hızını ve verimliliğini izlemesi, analiz etmesi ve iyileştirmesi için tasarlanan bir giyilebilir cihaz prototipi bulunmaktadır [62].

Giyilebilir elektronik cihazlara güç sağlamak için ardışık bükme, germe ve burkulma koşullarında çalışmak üzere çeşitli esnek enerji depolama sistemleri tasarlanmıştır. Süper kapasitörler ve piller, giyilebilir elektronikler için en umut verici enerji/güç kaynakları olarak kabul edilmiştir; fakat giyilebilir teknolojik cihazların elektrokimyasal olarak sürdürülebilir ve mekanik olarak sağlam olmaları gerekir. İletken malzemelerin elektriksel özelliklerini hidrojenlerin benzersiz özellikleriyle birleştiren elektriksel olarak iletken hidrojenler (ECH), esnek süper kapasitörler ve piller tasarlamak için ideal malzemelerdir. ECH'ler de büyük mekanik deformasyonu sürdürmek için özünde esnektir. Bugüne kadar, nanoyapılı üç boyutlu ECH' ler, süper kapasitörler ve lityum iyon piller için aktif elektrot malzemeleri olarak uygulandığında yüksek performans sergilemiştir. Gelecekte; kontrol edilebilir boyut, kompozisyon, morfoloji ve arayüz ile birlikte giyilebilir teknolojiye bir devrimin oluşabileceği düşünülmektedir [62,63].



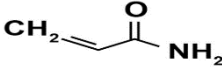
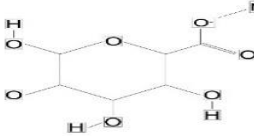
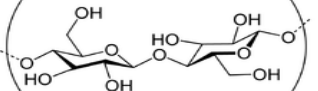
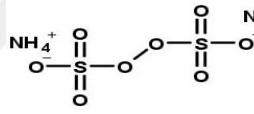
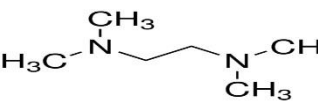
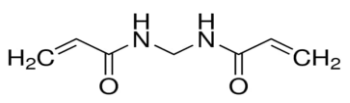
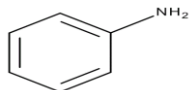
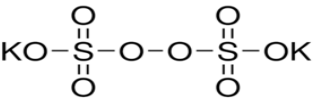
Şekil 3.10 : A’da yürüyüş analizi için tasarlanan bir diz bandının uygulanaşı, B’de ise diz bandının görseli bulunmaktadır [62].

ECH'lerin elektriksel iletkenliği, metalik malzemeler ile karşılaştırıldığında nispeten düşük olmasına rağmen, bu sulu yumuşak malzemeler, esnek enerji depolama cihazlarının inşaası için elverişli olan benzersiz özellikler gösterip, hidrojellerin ve elektron iletkenlerinin avantajlarını sinerji haline getirir [65]. Prensip olarak, elektroaktif malzemeler hidrojel ağı ile doğal olarak bağlanır ve elektron taşınması için sürekli iletken yollar sağlar. Ayrıca, hidrojel matrisinin gözenekli mikro yapıları, elektrot malzemeleri ve elektrolit zltisi arasında ideal bir arayüz oluşturabilen, hızlı ve etkili bir elektrokimyasal reaksiyonu teşvik eden büyük miktarda iyonik sıvıyı barındıracak şekilde şişebilir. Ek olarak, ECH'lerin elektrokimyasal performansı ve mekanik özellikleri, iletken dolgu maddeleri, katkı maddeleri veya hidrasyon durumları değiştirilerek geniş bir aralıkta ayarlanabilir. Tüm bu bilgiler ışığında, hidrojellere istenilen özellikler kazandırıldığı takdirde giyilebilir teknolojilerde ve elektrotlarda kullanımının mümkün olabileceği öngörülmektedir [45, 61].

4. MATERYAL VE YÖNTEMLER

4.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Tablo 4.1 : Deneyde kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal Bileşen	Kimyasal Yapı	Molekül Ağırlık g/mol	Kimyasal Formül
Akrilamid (AAm)		71,08	C ₃ H ₅ NO
Sodyum-Aljinat (Na-Alj)		216,12	C ₆ H ₇ O ₆ Na
Nano Kristal Selüloz (KNS)		162,14	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
Amonyum Persülfat (APS)		228,2	(NH ₄ S ₂ O ₈)
N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED)		116,2	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂
N,N'-Metilenbisakrilamid (MBA)		154,2	(H ₂ C=CHCONH) ₂ CH ₂
Anilin (ANİ)		129,59	C ₆ H ₅ NH ₂
Potasyum Persülfat (KPS)		270,32	K ₂ S ₂ O ₈

4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

- Hassas Terazı Citizen Scale Cx 220, Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı “DAIHAN-band” SMHS-3
- Nüve Etüv FN 500
- Nüve Saf su cihazı
- Nüve Soğutmalı Su Banyosu BS 402
- pH Metre HANNA instruments HI 2211
- Ultrasonik banyo
- HIOKI LCR metre
- El tipi LCR metre CHY 41R
- Arduino
- Çeşitli elektriksel devre elemanları(direnç, TFT LCD, AD8232 entegre, breadboard, jumper vs.)

4.3. Deneysel Çalışmalar

4.3.1. Grafen oksit(GO) ve İndirgenmiş grafen oksit(rGO) üretimi

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) modiye Hummer's metodu kullanılarak iki aşamada sentezlendi [32]. İlk olarak toz formundaki grafitten GO elde edildi. İkinci aşamada ise elde edilen GO'ye indirgenme işlemi uygulanarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edildi.

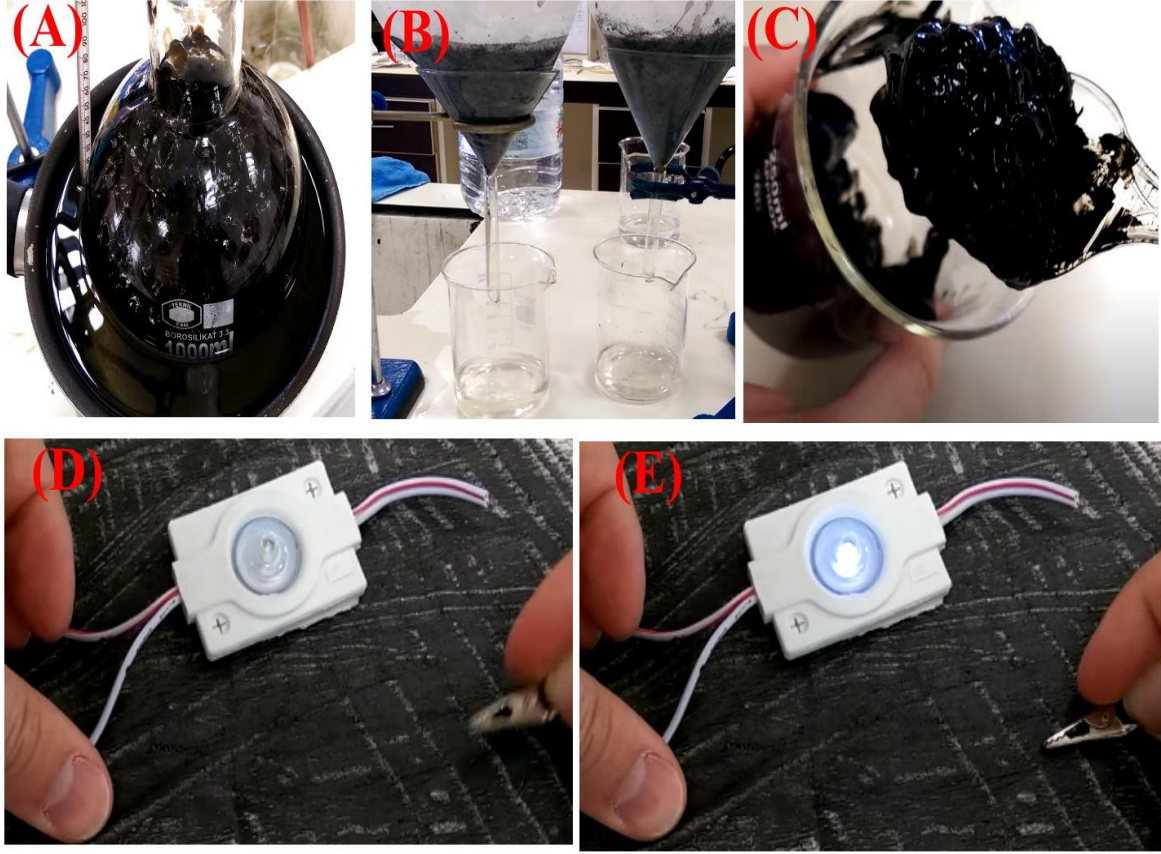
Bu yöntemin ilk aşamasında 5.00 gr grafit tozu, 2.50 gr NaNO_3 ve 115 ml saf H_2SO_4 1000 ml'lik yuvarlak boyuna sahip bir cam balon reaktöre eklenmiştir. Daha sonra 1200 rpm'de buz banyosunda 1 saat karıştırılmıştır. Karışan çözeltiye 15.00 gram potasyum permanganat (KMnO_4) 5 °C altında yavaşça eklenip, 35 °C' de 2 saat karıştırılmıştır. İşlemin devamında, reaktöre 500 ml saf su eklenip 95 °C' de 1 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyonu sonlandırmak için %36'luk 8.4 ml hidrojen peroksit (H_2O_2) eklenip, 35 °C'de 2 saat karıştırılmıştır. Metal, sülfat ve hidronyum iyonlarını uzaklaştırmak için çözelti süzülüp, ilk olarak 500 mL %10' luk HCl ile, devamında da pH 7 olana kadar saf su ile yıkanıp filtre

edilmiştir. Son olarak diyaliz membran kullanılarak yıkama ve filtreleme işlemi ile saf grafen oksit elde edilmiştir. Şekil 4.1’de GO sentezlenme aşamasına ait bir görsel bulunmaktadır.



Şekil 4.1 : Grafen oksit (GO) sentezi.

İkinci adımda indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde etmek için, 1 litre hacimli cam balonda 2 gr GO, 600 ml saf su eklenerek manyetik karıştırıcı ile 35 °C’de 8 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 2 saat ultrasonik banyoda işlem yapılmıştır. Bu çözeltiye 60 ml hidrazin hidrat eklenerek yoğunlaştırılmalı soğutucu ve yağ banyosunda 95 °C’de 8 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu aşamada çözelti kahverengiden siyah renge dönüşmüştür. İyice soğuyup oda sıcaklığına geldiğinde ultrasonik su banyosunda 3 saat dispers edilmiştir. Devamında karışım aseton ve saf su ile iyice yıkanarak filtre edilip saflaştırılmıştır. İşlemin sonunda 40 °C’de 24 saat vakumlu etüvde kurutma işlemi yapılarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmiştir. Şekil 4.2’de indirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezinden bazı görseller verilmiştir.

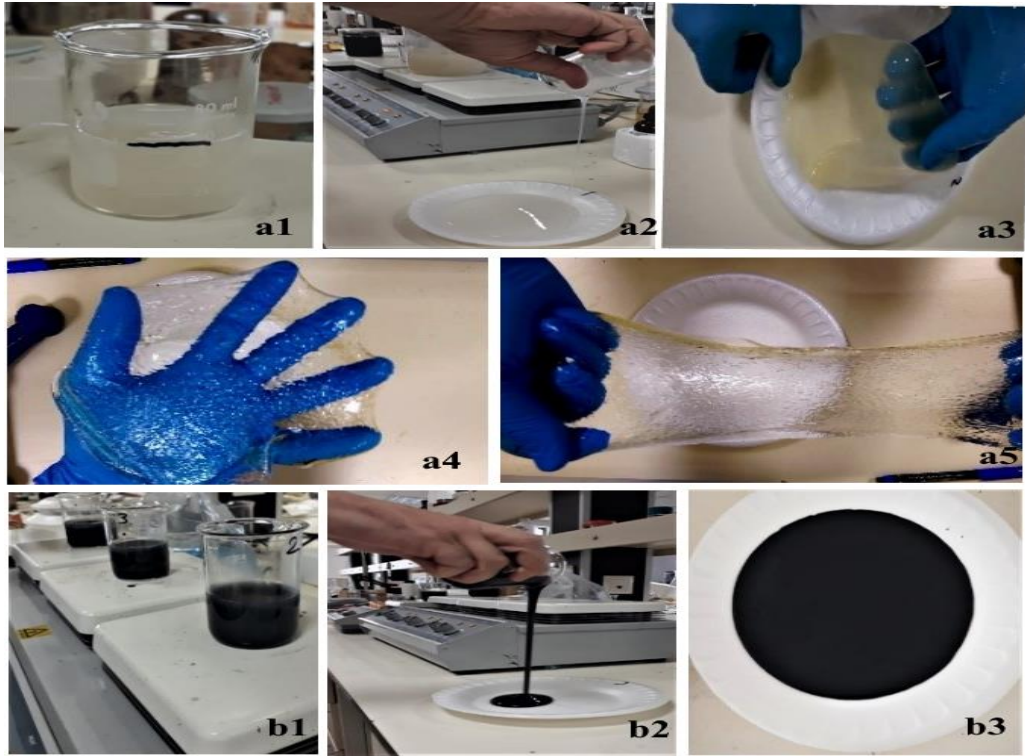


Şekil 4.2 : İndirgenmiş grafen oksit (rGO) üretimi (A): rGO üretim aşaması (B): süzme ve yıkama işlemi, (C): elde edilen ıslak rGO, (D): süzme işlemi sonrası süzgeç kağıdı üzerinde kalan kurumuş rGO'nun açık devre, (E): kapalı devre.

4.3.2. PAAm/Alj/KNS/rGO sentezi

Yapılarında farklı miktarlarda rGO içeren hidrojelere çözeltide radikalik polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Bu doğrultuda 150 ml hacimli bir cam beher içerisinde 100 ml saf suda 1,6 gr Sodyum-Aljinat (Na-alj), 1,0 gr Kristalin nano selüloz (KNS), 14,0 gr Akrilamid (AAm) monomeri, 0.04 gr MBA çapraz bağlayıcısı ve farklı miktarlarda rGO içerecek şekilde 8 adet polimerizasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇, S₈ kodlu olup sırasıyla akrilamid monomerinin ağırlıkça %0, %1, %3, %5, %7, %9, %12 ve %15'i kadar rGO içermektedir. Bu çözeltiler 40 °C sıcaklıkta 3 saat karıştırılıp, homojen bir dağılıma ulaştıktan sonra polimerizasyon reaksiyonunun başlatılması için (0.1 gram APS /2 ml su) APS eklenmiştir. Daha sonra 0.1 ml TEMED eklenerek reaksiyonun hızlandırılması sağlanmıştır. Bu aşamada reaksiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği için aynı hacimde (yaklaşık 102 ml) hazırlanan çözeltiler TEMED eklendikten sonra hızlı bir şekilde polistiren (PS) kaplara (köpük tabaklara)

dökülmüş ve 24 saat polimerizasyon reaksiyonunun tamamlanması için beklenmiştir. Kalıplardan çıkarılan hidrojeller saf su ile birkaç kez yıkanarak reaksiyona girmemiş tüm maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Hidrojellerin şişme ve mekanik testlerini yapmak için aynı içeriğe sahip S hidrojel serisi, ayrıca iç çapı 12 mm olan cam tüpler içerisinde sentezlenmiştir. Burada polimerizasyon çözeltileri aynı içerikte hazırlanmış olup sadece döküm aşamasında PS tabaklar yerine cam tüplere boşaltılarak tüpler içerisinde polimerizasyon gerçekleştirilmiş ve bunun sonucu uzun silindirik yapılı hidrojeller elde edilmiştir.



Şekil 4.3 : hidrojellerin hazırlanması (a1: rGO içermeyen polimerizasyon çözeltisi, a2: çözeltinin PS tabağa dökülmesi, a3: polimerizasyon sonunda oluşan hidrojin kalıptan çıkarılması, a4 ve a5: elde edilen renksiz ve esnek hidrojel, b1: yapısında rGO içeren polimerizasyon çözeltileri, b2 ve b3: rGO içeren hidrojin hazırlanması)

4.3.3. PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ sentezi

Kalıplardan çıkarılan S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ ve S₈ hidrojellerinden bir neşter yardımı ile 10cm x 15cm ebatlarında parçalar kesilerek, 250 ml saf suda 3 gram anilin monomerinin çözünmesiyle hazırlanan çözeltilere ayrı ayrı eklenmiştir. Burada hidrojellerin çözeltideki anilin monomerini adsorplaması için 300 rpm karıştırma hızında manyetik

karıştırıcı ile 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra anilin monomeri ile yüklü hidrojeller kısa süreli olarak yüzeydeki anilin monomerinin uzaklaşması için saf su ile yıkanıp 250 ml hacimli 0,4 M HCl çözeltisine eklenmiştir. Bu asit çözeltisi iletkenliği artırmak amacıyla doplama işlemi için kullanılmıştır. Hidrojellerin, içerisinde 1 saat ve 300 rpm karıştırma hızında karıştırıldığı asit çözeltilerine 1 gram APS/ 10 ml saf su çözeltisinden 5 ml eklenerek anilinin polimerizasyonu sağlanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu 24 saat sürdürülmüştür. Böylece hidrojel yapısı içerisinde bulunan anilin monomeri polimerleştirilerek hidrojel destek malzemesi ile yarı IPN kompozit oluşturulması sağlanmıştır. Hidrojeller birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ ve S₈ hidrojellerinin kullanılmasıyla yapısında polianilin içeren hidrojeller sırasıyla SO₁, SO₂, SO₃, SO₄, SO₅, SO₆, SO₇, SO₈ olarak adlandırılmıştır. Yapısında polianilin içeren hidrojellerin mekanik ve şişme testlerini incelemek için, cam tüplerde sentezlenen uzun silindirik yapıli hidrojellerin aynı yöntemle polianilin ile kompozitleri hazırlanmıştır.

4.4. Yapısal Karakterizasyonlar

4.4.1. SEM analizi

Hidrojeller'in yüzey morfolojileri ve elementel analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edildi. SEM mikrografları RÖNTEC enerji ayırıştırıcı X-ışını spektroskopa sahip LEO EVO-40XVP isimli taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) analizi ise SEM ile birleştirilmiş bir X-ışını spektrometresi (EDX) analizörü ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

4.4.2. XRD analizi

XRD analizleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda "Masa üstü Rigaku RadBDMAX-II" bilgisayar kontrollü x-ışını difraktometresi ile elde edilmiş, grafen oksit (GO) ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) katmanları arasında oluşan değişiklik ve malzemenin kristalite özellikleri incelenmiştir.

4.4.3. FT-IR analizi

Hidrojellerin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spektrofotometre cihazı ile İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda karakterize edilmiştir.

4.4.4. Şişme Kapasitesi

Hazırlanan hidrojellerin şişme ve yüzde şişme değerlerini hesaplamak için sırasıyla eşitlik 4.1 ve 4.2 kullanılmıştır.

$$S_d = \frac{m_d - m_0}{m_0} \quad (4.1)$$

$$\%S = \frac{S_t}{S_d} \times 100 \quad (4.2)$$

Burada, S_d : hidrojin denge anındaki su içeriği (dengede şişme değeri), m_d : saf su içerisinde şişmede dengeye ulaşan hidrojel kütlesi ve m_0 : hidrojin kuru kütlesi, S_t : herhangi bir t anında şişme değeri ve $\%S$: yüzde şişme değerini ifade etmektedir. Cam tüpler içerisinde sentezlenen ve yapısında polianilin içermeyen ve polianilin içeren silindirik hidrojeller yaklaşık 2 cm uzunluğunda kesilerek saf su içerisinde dengeye ulaşana kadar şişmesi sağlanmıştır. Ağırlıkları hassas terazi ile tartılan hidrojeller 60 °C sıcaklıkta etüv içerisinde sabit tartıma ulaşınca kadar kurutulmuştur. Böylece hidrojellerin kuru kütle başına absorplayabildikleri su kütlesi (S_d , g su / g kuru polimer) hesaplanmıştır.

4.4.5. Mekanik Testler

Yapısında polianilin içeren ve içermeyen tüm hidrojellerin mekanik dayanım testleri, UTEST Material Testing Equipment cihazı (Şekil 4.5) ile yapılmıştır. Tek eksenli olarak yapılan sıkıştırma deneyleri 4 mm/dk sıkıştırma hızında ve 5 N'luk sabit kuvvet altında yapılmıştır. Bu amaçla cam tüplerde sentezlenen S serisi ve SO serisi hidrojeller saf su içerisinde denge şişme değerine ulaştıktan sonra yaklaşık 7 cm uzunluğunda kesilerek iki plaka arasına yerleştirilmiştir. Sıkıştırma testinden önce, jel ile üst plaka arası boşluk alınarak hidrojin başlangıç konumu, başlangıç noktası olarak tanımlanmıştır (mesafe 0 mm). Hidrojin parçalanma anına kadar gerilme ve % gerinim değerleri kaydedilmiştir. Mekanik test sonucunda hidrojellerin % gerinim değerlerine karşılık gerilme diyagramları elde edilmiştir. Tekrarlanabilirliği görmek için, her numune türünden üç test yapılmış ve ortalaması alınmıştır.



Şekil 4.4 : İletken hidrojenlerin mekanik testi

4.5. Elektriksel iletkenlik Ölçümleri

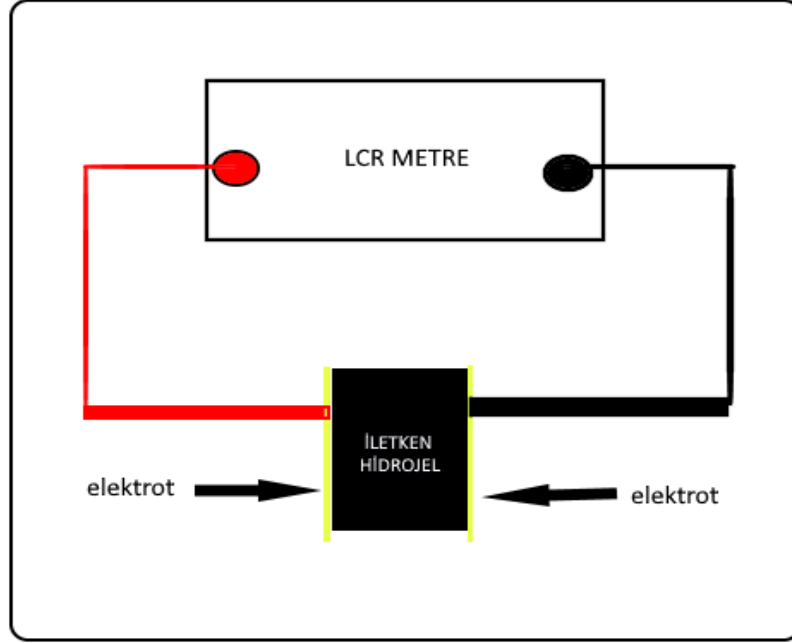
LCR metre, Endüktans (L), Kapasitans (C) ve Direnç (R)'e, bağlı olup frekans değişimini de dikkate alarak elektriksel ölçümler yapan bir cihazdır. Bu tez kapsamında elde edilen hidrojenlerin farklı frekanslarda elektriksel iletkenlikleri Siemens/metre cinsinden; direnç değerleri ise ohm cinsinden HIOKI marka LCR metre cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 4.5 : Elektriksel ölçümlerin yapıldığı iki probu LCR metre cihazı

Ölçümler iki elektrot yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen iletken hidrojenler, diktörjen şeklindeki bir ölçüm kabına alınıp, her iki yüzeyine yerleştirilen elektrot bağlantıları ile ölçülmüştür. Tüm ölçümler 35 mm uzunluk, 30 mm genişlik ve 5 mm kalınlık ölçülerine sahip eşit boyutlardaki hidrojenler ile sabit 1 volt güç verilerek gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yapısında polianilin içermeyen ve yaklaşık %25 şişme kapasitesine sahip S hidrojel serisinin ve yapısında polianilin içeren dengede şişme değerine ulaşmış (%100) ve %75, %50, %25 şişme değerlerine ulaşmış SO hidrojel serisinin elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Bunun için öncelikle dengede şişme değerine ulaşan S hidrojel serisinin, dengede şişme kütlelerinin 1/4' üne ulaşmaya kadar oda sıcaklığında kurumaları sağlanmıştır. Daha sonra 35 mm uzunluk, 30 mm genişlik ve 5 mm kalınlık ebatlarında kalıp ile kesilerek iletkenlik testleri yapılmıştır. Yapısında polianilin

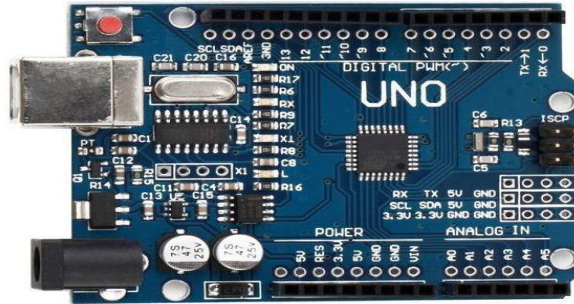
içeren hidrojenlerin iletkenlik ölçümleri de benzer olarak, dengede şişme değerine ulaşmış, denge kütlelerinin 3/4'ü, 2/4'ü ve 1/4' üne ulaşan hidrojenlerin iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Yapısında polianilin içeren SO hidrojel serisine şişme değerinin elektriksel iletkenlik üzerine etkileri incelenmiştir.



Şekil 4.6 : İki elektrot yöntemi kullanılarak yapılan ölçümün şeması.

4.6. İletken Hidrojellerin gerinim sensör ve EKG Uygulamaları

Arduino, Microchip ATmega328P mikrodenetleyicisi ile oluşturulmuş açık kaynaklı bir mikrodenetleyici kartı şekil 4.7' de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 : Arduino uno örneği

Bu aşamada en yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahip SO₅ hidrojin giyilebilir teknolojilerde kullanımının mümkün olabileceğini göstermek amacı ile Arduino uno ile “akıllı hidrojel parmaklar” isimli sistem geliştirilmiştir. Sistemin parmaklara bağlanan kısmı iletken hidrojel olup gerilme-bükülme hareketleri ile direnç değişiminin gözlemlendiği sensör özelliğine sahiptir.

Bir başka uygulamada ise Arduino Mega ile EKG devresi tasarlanmıştır. Tasarlanan EKG devresi vasıtasıyla, önce ticari elektrotlar ile daha sonra da iletken SO₅ hidrojel elektrotlar ile sinyaller alınmıştır.



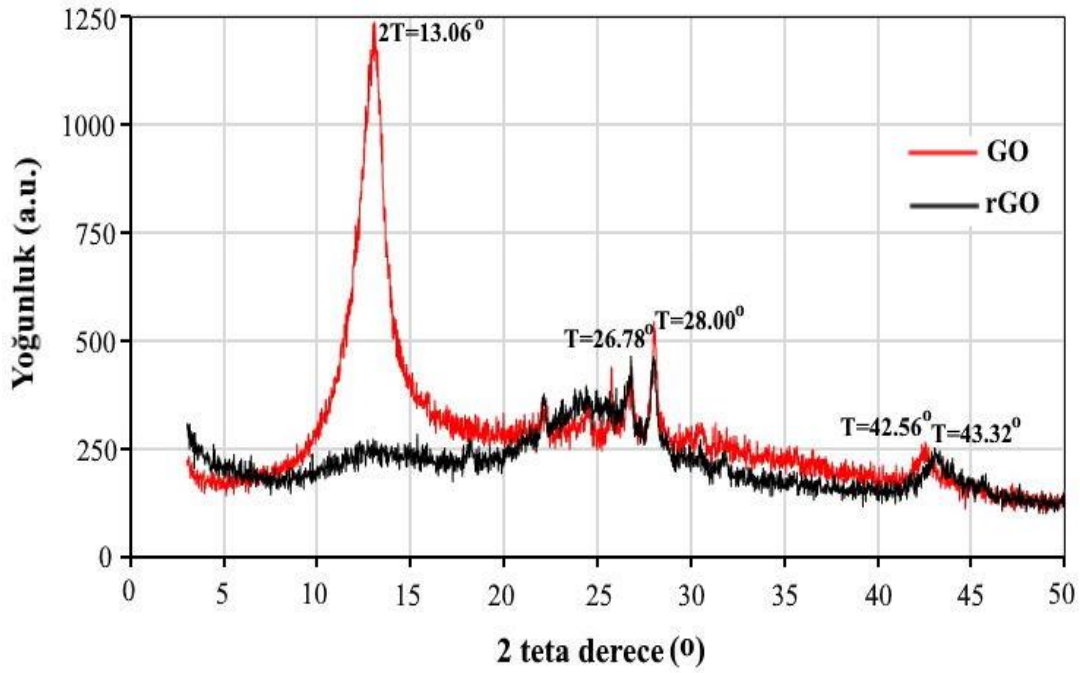
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1.1. PAAm/Alj/KNS/rGO ve PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ hidrojellerinin sentezlenmesi

Bu tez çalışması kapsamında destek malzemesi olarak yapısında rGO içermeyen ve farklı miktarlarda rGO içeren PAAm/Alj/KNS/rGO hidrojeller (S hidrojel serisi) radikalik polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Hidrojellerin elektriksel iletkenlik özelliklerini artırmak için polianilin ile kompozitleri hazırlanmıştır. Bu amaçla sentezlenen S hidrojel serisine anilin monomeri çözelti ortamında emdirilip daha sonra asidik ortamda anilinin APS başlatıcısı ile polimerizasyonu sonucu PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ hidrojel serisi (SO hidrojel serisi) elde edilmiştir. Tüm hidrojeller, elektriksel iletkenliklerin incelenmesi için PS kalıplarda, mekanik ve şişme testlerin yapılabilmesi için cam tüplerde sentezlenmiştir.

5.2. XRD Analizi

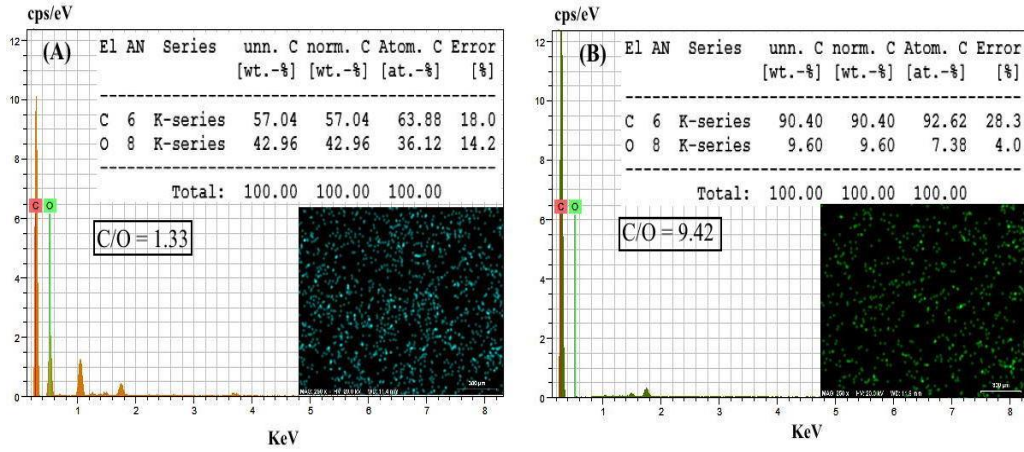
İletken hidrojellerin yapısında farklı oranlarda bulunan indirgenmiş grafen oksit (rGO) modifiye Hummer's metodu ile sentezlenmiştir. Bunun için önce grafitten potasyum permanganat (KMnO_4) eşliğinde grafen oksit (GO) sentezlenmiştir. Daha sonra GO'nun hidrazin hidrat ile indirgenmesiyle rGO sentezlenmiştir. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin yapısal karakterizasyonu XRD analizi ile yapılmıştır. Bu analiz yöntemi ile GO ve rGO katmanları arasındaki değişimi ve kristal özelliklerini incelenmiştir. GO ve rGO'nun XRD spektrumları Şekil 5.1'de verilmiştir. GO'nun XRD spektrumu incelendiğinde $2\theta=13^\circ$ civarında çok yoğun bir pik gözlenmektedir. Bu, grafen katmanları arasında oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumu sonucu d mesafesinin ($d=6.77 \text{ \AA}$) artmasından kaynaklanmaktadır. GO'nun indirgenmesiyle elde edilen rGO spektrumu incelendiğinde 2θ 'ye karşılık gelen açı yaklaşık 27° 'dir. rGO katmanlarındaki mesafenin $3.32 \text{ \AA}$ 'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Pik değerinin 13° 'den 27° 'ye kayması ve katmanlar arasındaki mesafenin azalması, indirgeme reaksiyonun başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.1 : GO ve rGO' nun XRD spektrumları

5.3. EDX Analizi

X-ışını spektrometresi (EDX) ile kimyasal bileşim analizi, bir EDX analizörü ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal bileşim analiz spektrumları, Oksijen haritalama görüntüleri (majenta ve yeşil) ve atom ağırlık yüzdesi değerleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Bu şekilden GO ve rGO için C/O değerleri sırasıyla 1.33 ve 9.42 olarak belirlenmiştir. Bu değerler ve haritalama görüntüleri, grafitin oksidasyon reaksiyonunun ve grafen oksidin indirgeme reaksiyonunun yüksek verimle gerçekleştirildiğini göstermektedir. XRD ve EDX-Haritalama analizleri, GO ve rGO'nun Hummer's yöntemiyle sentezinin başarıyla gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca rGO'nun elektriksel iletkenliğe sahip olması başarıyla sentezlendiğinin diğer bir kanıtıdır.

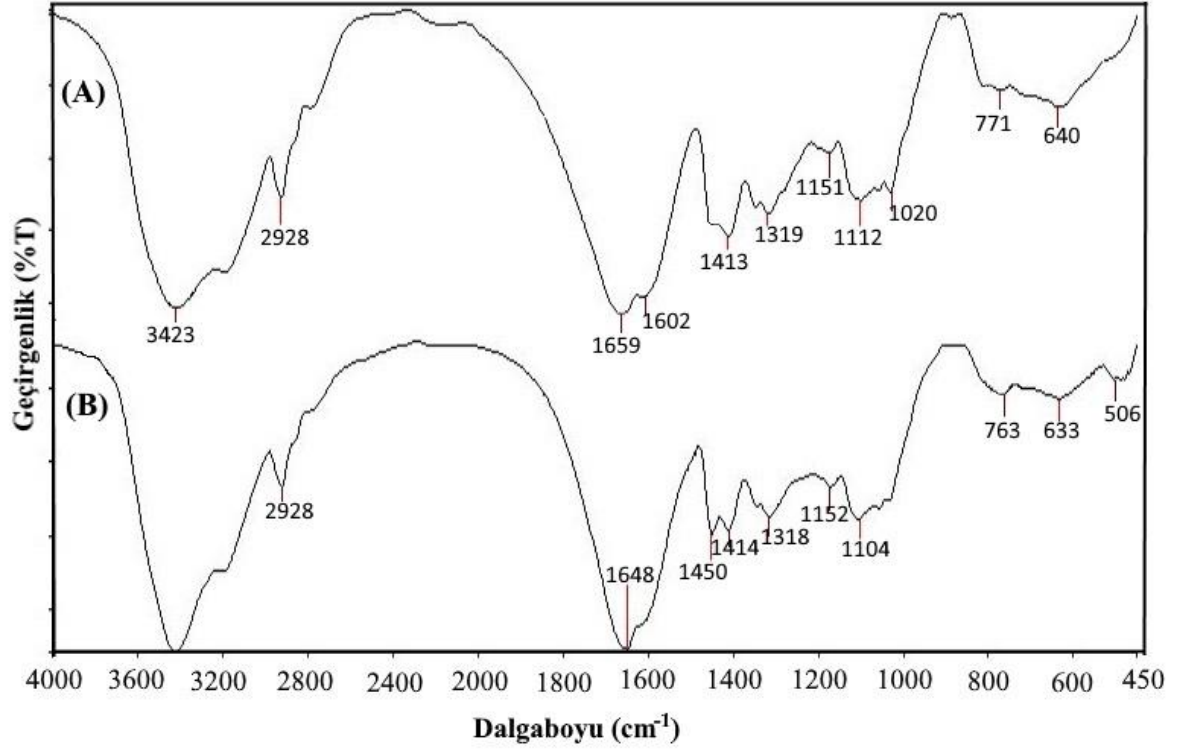


Şekil 5.2 :0 GO (A) ve rGO' nun (B) EDX spektrumları ve oksijen atomu haritalama görüntüleri

5.4. FT-IR Analizi

Sentezlenen PAAm/Alj/KNS/rGO ve PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ'ye ait FT-IR spektrumları şekli 5.3'te verilmiştir. PAAm/Alj/KNS/rGO'ya ait A spektrumu incelendiğinde, 2900 ile 3600 cm^{-1} arasında görülen geniş bant AAm'ye ait N-H gerilme titreşimlerini ve aljinat yapısındaki -OH gerilmelerine aittir. 1659 ve 1602 cm^{-1} 'de akrilamide ait amid I ve amid II gerilme titreşimleri görülmektedir. 1413 cm^{-1} 'de alifatik metil gerilme titreşimi görülmektedir. 1319 cm^{-1} civarında gözlenen pik alifatik C-N titreşimleridir. Yapıdaki sodyum aljinata ve selüloza ait karakteristik pikler; 1319 cm^{-1} 'de -OH bükülme titreşimleri, 1112 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} 'de C-O' ya ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. rGO'ya ait karakteristik C=C piki yaklaşık 1630 cm^{-1} 'de oluşmaktadır fakat AAm'ye göre miktar olarak oldukça düşük olduğu için bu pikler amid tarafından gölgelenmiştir. 771 cm^{-1} 'de C-H düzlem dışı bükülme olarak CH_2 geniş bandın gözlenmesi rGO ile AAm arasında bağ olduğunu göstermektedir. PAAm'nin -N atomundaki yalnız elektron çifti, Na-Alj'nin -H atomu ile etkileşime girmesiyle 3500-3200 cm^{-1} aralığında güçlü bir geniş bant oluşması, moleküller arası H-bağları ($\text{H-N}\cdots\text{H-O}$) oluşmasındandır. Bu durum akrilamidin sodyum aljinat üzerinde başarılı bir şekilde kopolimerizasyonunu desteklemektedir[73,74]. PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ'ye ait B spektrumu incelendiğinde A spektrumundan farklı olarak, 1450 cm^{-1} 'de polianiline ait benzoid halkası C=C gerilme titreşimi görülmektedir. 506 cm^{-1} 'de aromatik halka deformasyonu sonucu C-H düzlem dışı gerilimi görülmektedir. A spektrumunda 771 cm^{-1} 'de C-H düzlem dışı bükülme olarak görülen CH_2 bandının B spektrumunda daha yüksek şiddette ve 763 cm^{-1} 'e kayması rGO ile polianilinin bağ yaptığını göstermektedir. Ayrıca A spektrumunda 1602 cm^{-1} 'de akrilamide

ait amid II gerilme titreşiminin yapıya polianilin girmesiyle oldukça zayıfladığı görülmektedir. Bu durum polianilinin akrilamide azot atomu üzerinden bağ yaptığını göstermektedir [75].



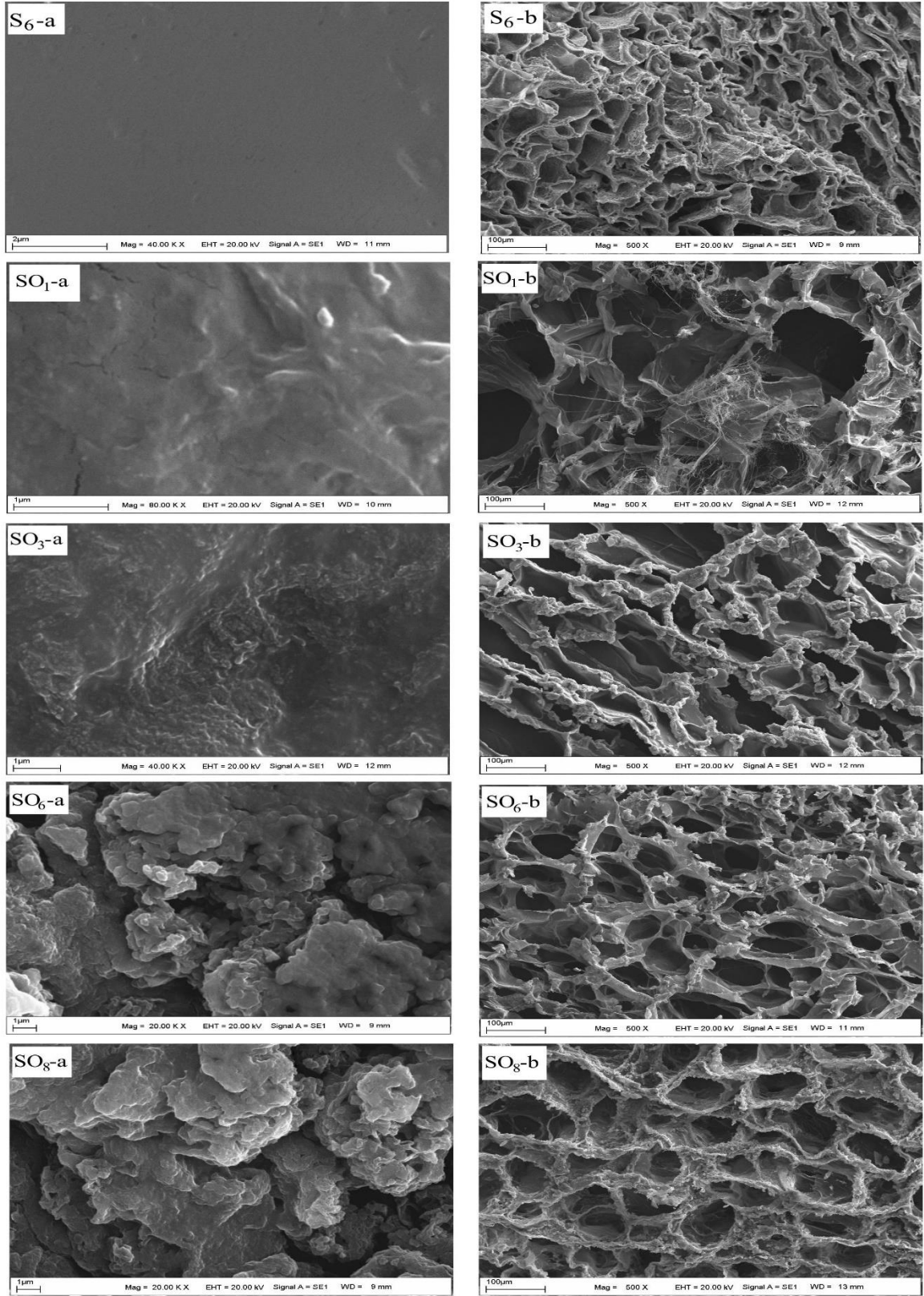
Şekil 5.3 : PAAm/Alj/KNS/rGO (A) ve PAAm/Alj/KNS/rGO/PANi'ye (B)' ye ait FT-IR spektrumları

5.5. SEM Analizi

Şekil 5.4'de, S₆ hidrojelinin ve SO hidrojel serisinden dört adet hidrojel havada kurutulmuş (a serisi) ve dondurulup vakumda kurutulmuş (b serisi) görüntüleri verilmiştir. Yapısında %9 oranında rGO içeren PAAm/Alj/KNS/rGO hidrojel havada kurutulmuş görüntüsünden (S₆-a), oldukça pürüzsüz, düz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu durum oldukça homojel yapıya sahip hidrojel kurutulması sırasında nizami olarak büzülmesi ile açıklanabilir. Aynı hidrojel vakumda kurutulmuş görüntüsü incelendiğinde, şişmiş haldeki hidrojel gözeneklerindeki su, hidrojel büzülmeden uzaklaştırılabildiği için oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. S hidrojel serisine ait hidrojellerin aynı morfolojik özelliklere sahip olduğu ve yapıda farklı miktarlarda bulunan rGO'nun morfolojiye önemli derecede etki etmediği görülmüştür. SO hidrojel serisinin SEM görüntüleri incelendiğinde, vakumda kurutulan bu hidrojeller pürüzlü hale gelmiştir.

Yapıdaki rGO miktarı arttıkça bu pürüzlülüğün arttığı net bir şekilde görülmektedir. Bu durum yapıdaki rGO'nun polianilin için iyi bir destek görevi görmesi ve polianilin ile kaplanması olarak açıklanabilir. Çünkü yapıya giren yarı IPN ajanı polianilin gibi makro molekülü yapıların polimerlerin gözenekliliğini arttırdığı bilinmektedir. SO hidrojel serisinin dondurulup vakumda kurutulmuş görüntüleri incelendiğinde; yapısında rGO içermeyen SO₁ hidrojelinde gözenekli tabaka üzerine iplik ağı biçiminde polianilin segmentleri görülmektedir. Burada polianilinin hidrojel tabakasına gevşek ve yüzeysel bir şekilde tutunduğu anlaşılmaktadır. Bu durum yapıda polianilin için destek görevi gören rGO yokluğu ile açıklanabilir. Yapıdaki rGO miktarı arttıkça polianilinin hidrojele iyice gömüldüğü ve birim hacimde polianilin miktarının artmasından dolayı hidrojin yoğunluğunun arttığı söylenebilir.

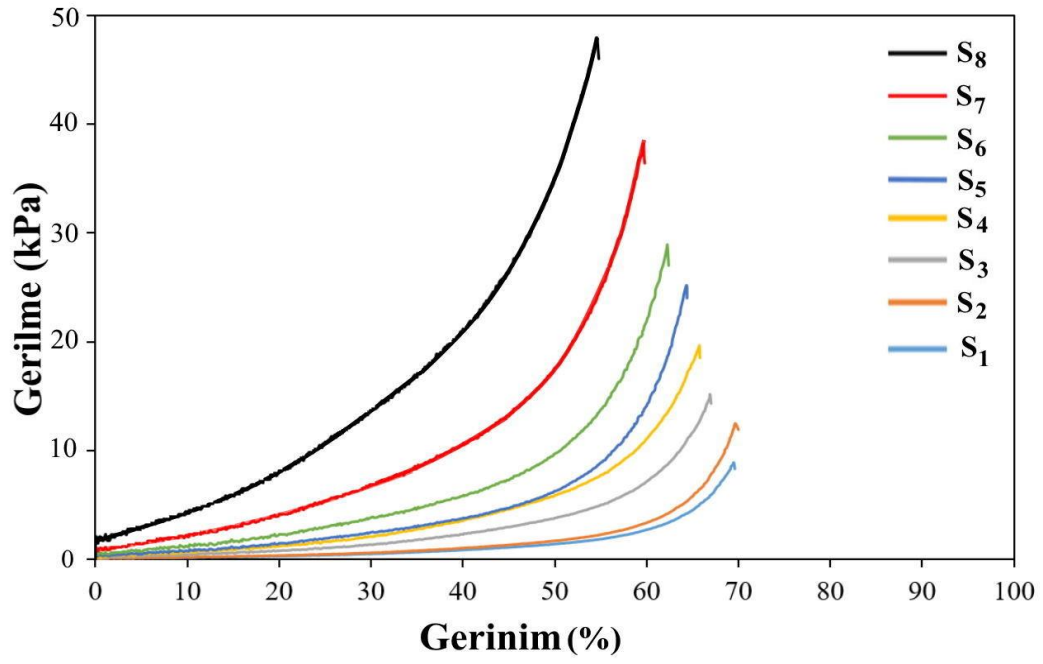




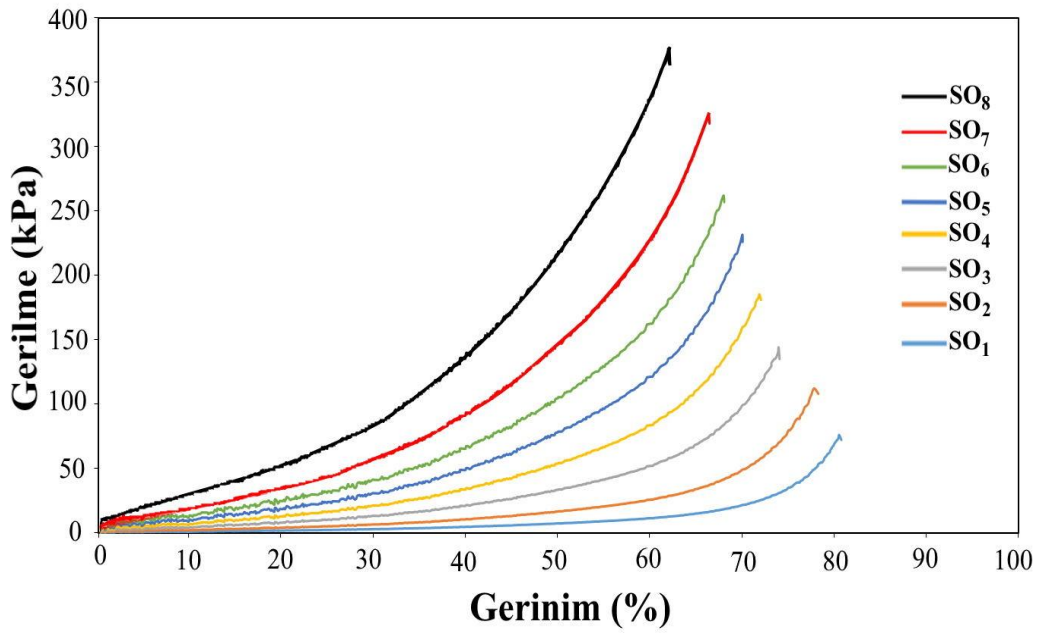
Şekil 5.4 : Farklı içeriklere sahip numunelerin SEM görüntüleri (a serisi: havada kurutulmuş, b serisi: dondurulup vakumda kurutulmuş).

mekanik özellikler gelişmektedir. Ayrıca bu durum hidrojel ile rGO arasındaki güçlü etkileşimin bir ispatıdır.

Şekil 5.7 incelendiğinde, hidrojel yapısına polianilin girmesiyle mekanik dayanımın önemli derecede arttığı görülmektedir. Yapısında rGO bulunmayan, SO₁ hidrojel S₁ hidrojel ile kıyaslandığında, sıkıştırılabilirlik oranı % 69' dan % 80,10' a, mekanik dayanımı da 9.33 kPa' dan 72.19 kPa' a çıktığı görülmektedir. Bu durum yapıya giren polianilin yarı IPN ajanı olarak davranış göstermesi ile açıklanabilir. Burada destek maddesi üzerinde anilin monomerinin polimerleşmesi ile oluşan polianilin segmentleri, hidrojel ağı üzerine uygulanan kuvveti dağıtabilen çok sayıda uzun köprü zincirleri olarak hidrojel daha güçlü bir hale getirmekte, hidrojel ağ zincirleri arasındaki yük dağılımını iyileştirerek mekanik özelliği geliştirmektedir. Yine şekil 5.7'de, hidrojel yapısındaki rGO miktarı arttıkça mekanik dayanımın daha da arttığı görülmektedir. Örneğin SO₂ hidrojelinin mekanik dayanımı 78.34 kPa iken SO₈ hidrojelinin mekanik dayanımı 375.95 kPa' dır. Bu durum oldukça gözenekli bir yapıya sahip rGO ile yapıdaki polianilin miktarının artması ile açıklanabilir. Çünkü, oldukça yüksek gözenekli bir yapıya sahip olan rGO, anilin monomeri için iyi bir adsorbandır. Adsorplanan anilin miktarındaki artışa bağlı olarak yapıda oluşan polianilin miktarı artmaktadır. Yapıdaki polianilin varlığı hidrojin mekanik dayanımını artırmaktadır. SO hidrojel serisinin sıkıştırılabilirlik oranlarının artan rGO miktarına bağlı olarak kısmen azaldığı (% 80.10' dan % 70.40'a indiği) görülmektedir. Bu durum yapıdaki yarı IPN ajanı olarak davranış gösteren polianilin miktarındaki artış ile açıklanabilir. Burada hidrojel ağı polianilin ile daha sıkı bağlanmakta, bunun sonucu daha sert hale gelen hidrojin gevrek davranış göstermesine neden olmaktadır.



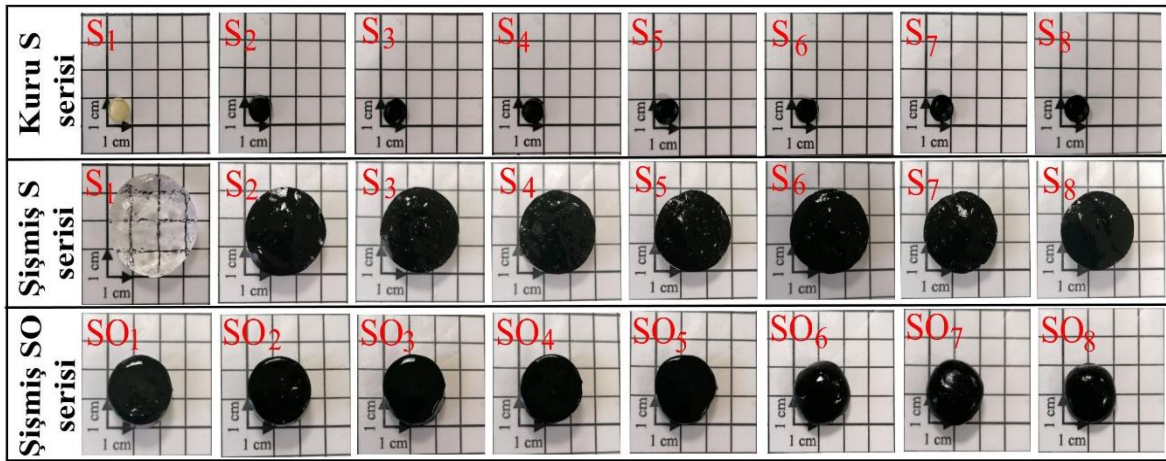
Şekil 5.6 : PAAm/Alj/KNS/rGO hidrojjlerinin (S serisinin) % gerinim – gerilme eğrileri



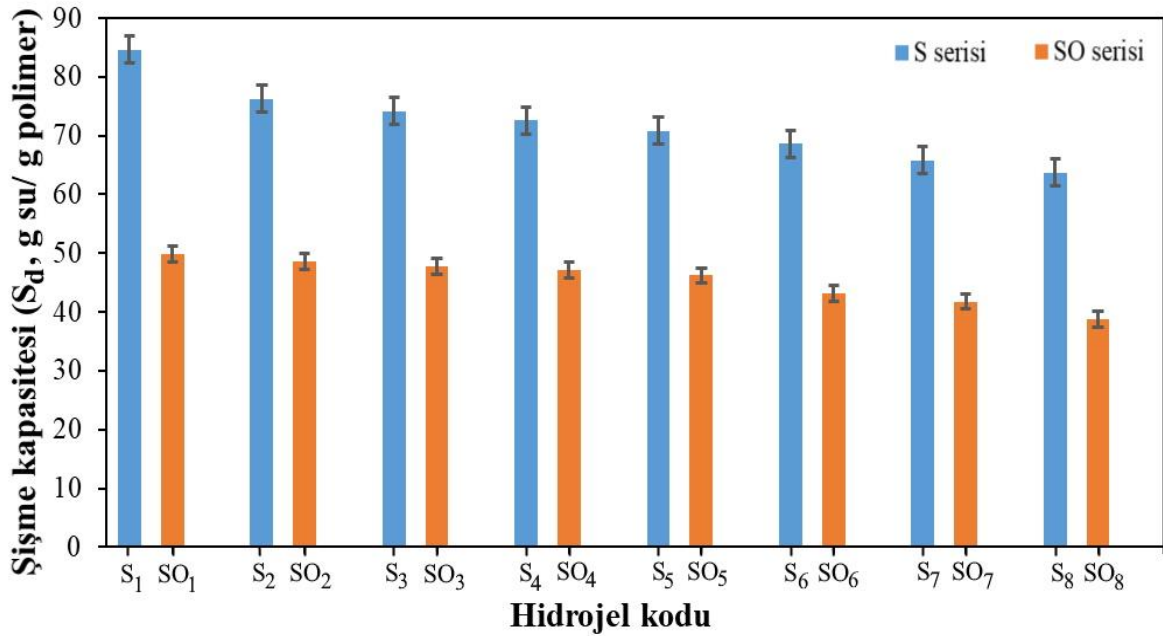
Şekil 5.7 : PAAm/Alj/KNS/rGO/PANi hidrojjlerinin (SO serisinin) % gerinim – gerilme eğrileri

5.7. Hidrojellerin Şişme Davranışları

Hidrojelleri diğer polimerlerden ayıran en önemli özellik yüksek miktarda suyu absorplayarak şişme davranışı gösterebilme yetenekleridir. Bu özellikleri sayesinde başta tıp ve biyomedikal olmak üzere birçok alanda uygulanabilme potansiyeline sahiptir. Ayrıca yapısında bulundurdıkları su sayesinde biyolojik dokulara benzer fiziksel ve mekaniksel özellikler gösterirler. Bu nedenle şişme davranışlarının karakterizasyonları çok önemlidir. Şekil 5.8’de kuru ve dengede şişmiş S hidrojel serisi ile dengede şişmiş SO hidrojel serisinin fotoğrafları gösterilmiştir. Bu şekilden yapısında rGO bulunmayan hidrojin renksiz ve şeffaf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Yapıya rGO girmesiyle, rGO’nun siyah renkli özelliğinden dolayı hidrojel siyah bir renk almıştır. Şekil 5.9’da dengede şişmiş S ve SO hidrojellerinin şişme değerlerini gösteren grafik verilmiştir. Bu şekillerden, hidrojel içeriğine bağlı olarak şişme kapasitelerinin değiştiği görülmektedir. Eşitlik 4.1 kullanılarak S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ ve S₈ hidrojellerinin şişme kapasiteleri sırasıyla 85, 76, 74, 72, 71, 69, 66 ve 64 g su / g olduğu bulunmuştur. Bu azalmanın nedeni yapıdaki rGO miktarındaki artış ile açıklanabilir. Burada, rGO yapısındaki gruplar ile hidrojin hidrofilik yapıda olan ve su molekülleri ile hidrojen bağı yapan grupları (amino, hidroksil, karboksil) arasındaki etkileşim, hidrojin su molekülleri ile etkileşimine baskın hale gelmektedir. Başka bir neden olarak, yapıdaki rGO miktarının artması ile hidrojel yapısında meydana gelen fiziksel çapraz bağlar hidrojel ağlarının daha sıkı bağlanmasına neden olarak şişmeyi engellemektedir. Ayrıca, yapıdaki yüksek miktardaki rGO bir dolgu maddesi gibi davranarak su moleküllerine karşı sterik bir bariyer oluşturması şişmeyi azaltır [76,77]. SO₁, SO₂, SO₃, SO₄, SO₅, SO₆, SO₇ ve SO₈ hidrojellerinin şişme kapasiteleri ise sırasıyla 50, 49, 48, 47, 46, 43, 41 ve 38 g su/ g polimer olarak hesaplanmıştır. Buradaki şişme kapasitesindeki azalma yapıdaki yarı IPN ajanı olarak davranış sergileyen polianilin miktarındaki artış ile açıklanabilir. Polianilin hidrofobik bir polimerdir. Bu nedenle yapıda artan miktarda polianilin bulunması şişme kapasitesini azaltacaktır. Diğer bir neden olarak, hidrojin polianilin ile daha çok bağlanması, hidrojel ağının daha sık hale gelmesine neden olur. Bu da ağın çapraz bağlanma yoğunluğunu ve ağ yapısında kafesler ve aşılarda gibi olası kusur oluşumunu artırır ki bu durum hidrojin şişme kapasitesini azaltır.



Şekil 5.8 : Kuru ve şişmiş haldeki hidrojenlerin fotoğrafları



Şekil 5.9 : S ve SO hidrojel serilerinin dengede şişme değerleri

5.8. Farklı miktarda rGO içeren PAAm/Alj/KNS/rGO hidrojenlerin (S serisinin) elektriksel iletkenlikleri

Hidrojenler, doku benzeri uyumluluk, gerilebilirlik, kırılma tokluğu, iyonik iletkenlik ve biyolojik dokularla uyumluluk sağlar. Ancak elektriksel iletkenlikleri, onların biyoelektronik uygulamaları için yetersizdir. Literatürde rGO ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, rGO'nun mükemmel mekanik mukavemet, biyoyumluluk, kolloidal

stabilite, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi avantajlarına ek olarak yapısına katıldığı malzemelerin elektriksel özelliklerini geliştirdiği görülmektedir.

Hidrojellerin elektriksel iletkenlikleri eşitlik 5.1'deki gibi hesaplanmıştır.

$$\sigma = L \frac{R}{A} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte, σ hidrojellerin elektriksel iletkenlik değerini (S/m), L ; hidrojellerin kalınlığını (m), R ; hidrojin ölçülen direncini (ohm), A ; hidrojel elektrot yüzey alanını (m²) göstermektedir.

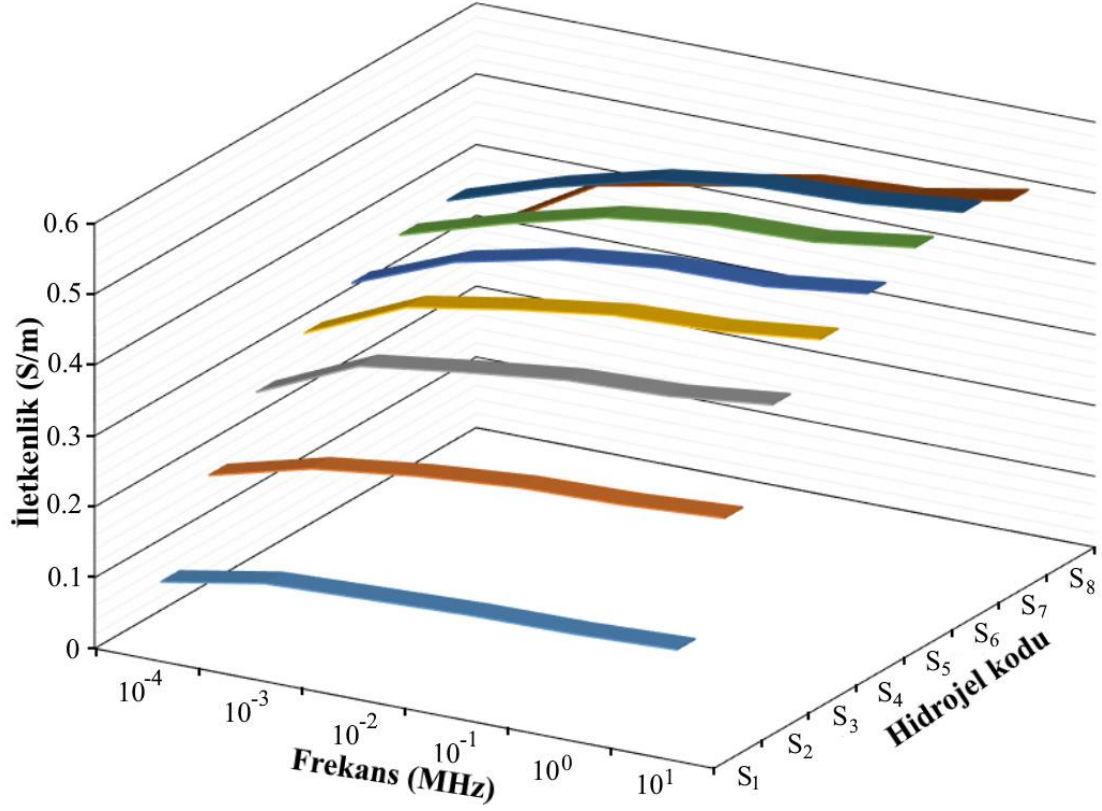
Farklı miktarda rGO içeren ve %25 oranında şişmiş S hidrojel serisinin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 5.1'de, frekansa bağlı iletkenlik eğrileri şekil 5.10'da ve hidrojeldeki rGO içeriğinin 1 MHz frekansdaki iletkenliğine etkisi şekil 5.11'de verilmiştir. S hidrojel serisinin %25'lik şişme değeri, eşitlik 4.1 ve 4.2 kullanılarak dengede şişmiş olan hidrojellerin denge kütlelerinin 1/4'üne ulaşana kadar oda sıcaklığında beklenerek kısmen kurutulması ile sağlanmıştır. Hidrojellerin farklı frekanslardaki elektriksel dirençleri ölçülüp bu dirençlerin tersi alınarak elektriksel iletkenlikleri hesaplanmıştır. Tablo 5.1, şekil 5.10 ve 5.11 incelendiğinde, hidrojel yapısına rGO girmesiyle elektriksel iletkenliğin arttığı görülmektedir. Yapısında rGO içermeyen PAAm/Alj/KNS (S₁) hidrojinin 1.10⁻⁴ MHz frekansta iletkenliği 0.10 S/m olduğu görülmektedir. Kuru halde iken yalıtkan özelliğe sahip PAAm/Alj/KNS polimerinin yapısına su girmesi nedeniyle oluşan hidrojel sistemin düşük de olsa elektriksel iletkenliğine sahiptir. Hidrojel yapısında kullanılan rGO miktarının artmasıyla hidrojellerin elektriksel iletkenliklerinin önce arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Örneğin, AAm miktarının %1'i kadar rGO içeren S₁ hidrojinin 1.10⁻⁴ MHz frekansdaki iletkenliğinin 0.21 S/m olduğu, rGO içeriği %12 olan S₇ hidrojinin iletkenliği 0.40 S/m'ye çıktığı ve rGO içeriği %15 olan S₈ hidrojinin iletkenliğinin 0.33 S/m'ye düştüğü görülmektedir. rGO miktarının artmasıyla hidrojin iletkenliğindeki meydana gelen artış, elektriksel iletkenliği yüksek olan rGO'nun miktarındaki artış ile açıklanabilir. Çünkü rGO molekülleri hidrojel ağında elektron yolları oluşturduğundan, ağ içerisinde rGO yoğunluğunun artması ile birbirlerine yaklaşan rGO molekülleri elektron hareketliliğinin ve iletkenliğin gelişmesine neden olur. Artan rGO miktarına rağmen elektriksel iletkenlikteki meydana gelen azalma, hidrojel yapısında meydana gelen rGO agregasyonu ile açıklanabilir. Burada hidrojel yapısında bulunan rGO'nun homojen olarak dağılması çok önemlidir. rGO parçacıklarının homojen dağılımı bozulduğunda, rGO miktarı artsa bile iletkenlik özelliğinde azalma yaşanır. Bu azalma, hidrojel ağına yüksek miktarda rGO molekülü dahil edildiğinde, homojenliğin

kaybolmasına neden olan kümeler oluşması sonucu elektron hareketliliğini sağlayan düzlemsel yapının ortadan kalkması ile açıklanabilir [76].

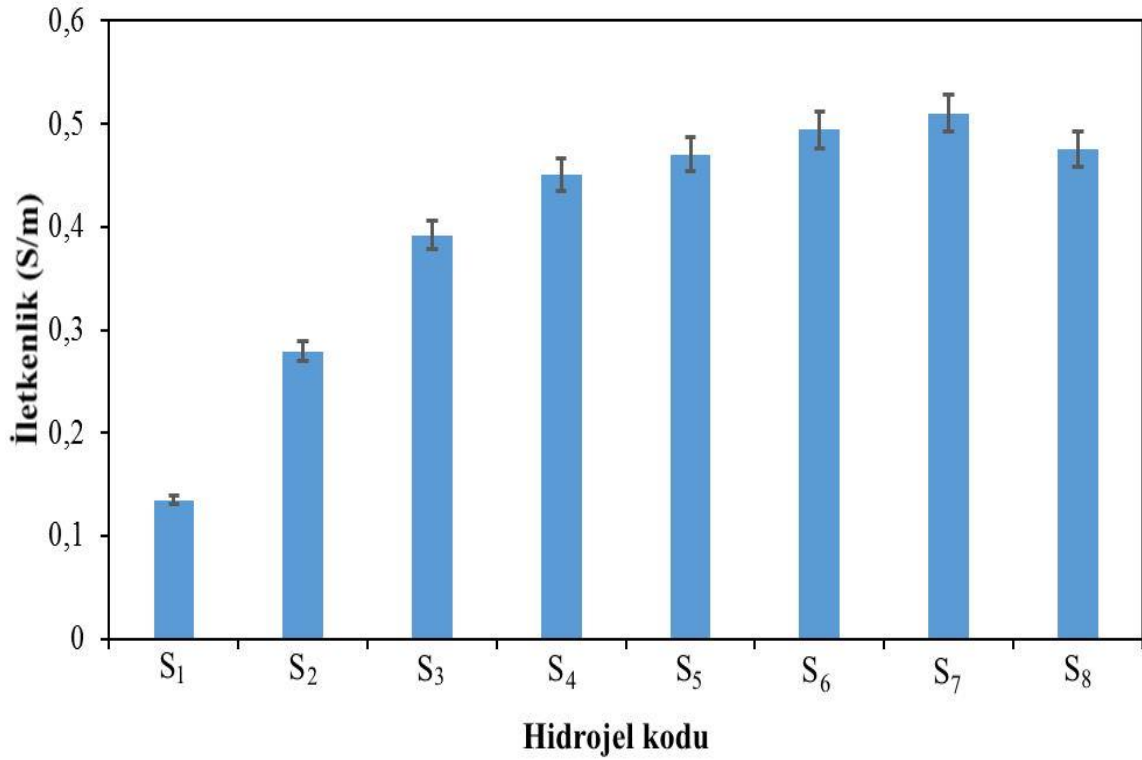
Hidrojellerin elektriksel iletkenliğine frekansın etkisi incelendiğinde, artan frekansa bağlı olarak elektriksel iletkenliğin arttığı görülmektedir. S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ ve S₈ hidrojellerin elektriksel iletkenlikleri, frekansın 1.10⁻⁴ MHz'den 10 MHz'e çıkmasıyla sırasıyla %40, %43, %41, %39, %36, %30, %33 ve %51 oranında artış göstermiştir. İletkenlik, hem mikroskobik (zincir içi ve zincirler arası) hem de makroskopik (parçacıklar arası) değerlerle belirlenir. Yapısında rGO parçacıkları bulunmayan, elektriksel iletimin sadece zincir içi ve zincirler arası mekanizmayla sağlandığı, oldukça düşük elektriksel iletkenlik özelliğine sahip S₁ hidrojelinin ve yapısında farklı oranlarda rGO parçacıkları içeren hidrojellerin iletkenliğinin artan frekans ile artması, eşitlik 2.8'de görüleceği üzere beklenen bir durumdur. Hidrojel yapısındaki rGO miktarı arttıkça, frekans artışına bağlı olarak elektriksel iletkenlik artış oranında önce azalma daha sonra artışın meydana geldiği görülmektedir. Bu duruma, hidrojellerin elektriksel iletim mekanizmasına yapıdaki rGO parçacıklarının etki etmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Elektriksel iletkenlik artış oranında gözlemlenen azalma, eşitlik 2.8'de yer alan s değerinin düşmesi ile açıklanabilir. Çünkü hidrojel yapısında yer alan rGO'nun artması ile yük taşıyıcıları arasındaki etkileşimin artması s değerini düşürmektedir. S hidrojel serisinin frekans artışına bağlı olarak iletkenlik artış oranında görülen azalmadan sonraki artış ise yapıda bulunan yüksek miktardaki rGO'nun kısmi olarak agregasyona uğraması ile açıklanabilir. Yapıda oluşan rGO kümelenmeleri sonucu, rGO'nun hidrojel yapısındaki etkin yüzey alanının düşmesi ve buna bağlı olarak yük taşıyıcıları arasındaki etkileşimin azalması eşitlik 2.8'deki s değerinin artışına sebebiyet verecektir. İletkenlik artış oranı en büyük olan S₈ hidrojelindeki %51' lik oran yapıda yüksek miktarda rGO agregasyonun meydana geldiğinin bir kanıtıdır.

Tablo 5.1 : Farklı rgo oranlarında hidrojenlerin farklı frekanslardaki iletkenlik değeri

Frekans (Mhz)	Hidrojel İletkenlik Değeri ($S.m^{-1}$)							
	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
10^{-4}	0.10	0.21	0.29	0.33	0.36	0.39	0.40	0.33
10^{-3}	0.12	0.25	0.35	0.40	0.42	0.44	0.45	0.41
10^{-2}	0.13	0.26	0.37	0.42	0.45	0.47	0.49	0.44
10^{-1}	0.13	0.28	0.39	0.44	0.47	0.49	0.51	0.47
10^0	0.14	0.28	0.39	0.45	0.47	0.49	0.51	0.48
10^1	0.14	0.30	0.41	0.46	0.49	0.51	0.53	0.50



Şekil 5.10 : Farklı rGO oranlarındaki hidrojenlerin, farklı frekanslarda, 3 boyutlu grafikte iletkenlik değerlerinin gösterimi



Şekil 5.11 : 1 Mhz'de farklı oranlarda rgo katkılı hidrojellerin iletkenliği

5.9. Farklı miktarda rGO içeren PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ hidrojellerin (SO serisinin) elektriksel iletkenlikleri

PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ hidrojelleri (SO serisi), yapısında farklı miktarlarda rGO içeren hidrojellere (S serisine) anilin monomerinin emdirilip polimerleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Bu hidrojellerin elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemek için, S hidrojel serisine uygulanan elektriksel ölçüm tekniği uygulanmıştır. Bu amaçla %25, %50, %75 ve %100 olmak üzere 4 farklı şişme değerine sahip SO hidrojel serisinin elektrik dirençleri ölçülüp, iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. %25, %50 ve %75 şişme değerine sahip hidrojeller, dengede şişmiş (%100 şişmiş) hidrojellerin oda sıcaklığında bekletilerek kütlelerinin sırasıyla 1/4, 2/4 ve 3/4'üne ulaşmasıyla hazırlanmıştır. Hidrojellerin elektriksel iletkenliklerine içeriğin (hidrojel türünün) yanı sıra şişme değerinin ve frekansın etkileri de incelenmiştir. Tablo 5.2-5'de farklı şişme değerine sahip SO hidrojel serisinin elektriksel iletkenlik değerleri, Şekil 5.12-19'da farklı şişme değerlerine sahip her bir SO hidrojel türünün farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik grafikleri verilmiştir.

Bu tablolar ve şekillerden, hidrojel yapısına polianilin girmesiyle elektriksel iletkenlik değerlerinin önemli düzeyde arttığı görülmektedir. Aynı oranda şişme değerine sahip SO hidrojel serisinin aynı frekans değerlerindeki elektriksel iletkenlikleri incelendiğinde, yapıdaki rGO miktarının artmasıyla elektriksel iletkenlik değerlerinin önce arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Örneğin, yapısında rGO içermeyen %25 şişme değerine sahip PAAm/Alj/KNS/rGO/PANİ (SO₁) hidrojelinin 10⁻⁴ MHz frekanstaki iletkenlik değerinin 15.40 S/m olduğu, SO₅ hidrojeline kadar artan rGO miktarı ile iletkenliğin artarak 20.20 S/m değerine ulaştığı daha sonra iletkenliğin azalarak SO₈ hidrojelinin iletkenliğinin 13.50 S/m değerine düştüğü görülmektedir. Bu durum hidrojel yapısındaki rGO miktarındaki artışa bağlı olarak polianilin miktarının artması ile açıklanabilir. Çünkü literatürden de iyi bilindiği üzere polianilin yüksek iletkenliğe sahip polimer sınıfında yer almaktadır. Oldukça geniş yüzey alanına sahip ve adsorban özelliği yüksek olan rGO, hidrojele anilin monomerinin çözeltiden emdirilmesine ve oluşan polianilinin tutunmasında iyi bir destek materyali görevi gördüğü söylenebilir. Hidrojel yapısındaki iletken özellikli polianilin miktarının artmasına rağmen SO₅ hidrojelinden sonra iletkenlikte azalma görülmesi yapıdaki anilinin agregasyonu ile açıklanabilir. Çünkü SO₅ hidrojelinden sonra hidrofobik özellikli IPN ajanı olan polianilinin hidrojel şişme kapasitesini ani olarak düşürmesi ve yapıdaki rGO parçacıklarının polianilin ile kaplanması sonucu parçacık boyutunun artması agregasyona neden olmaktadır. Bu durum, hidrojel yapısının homojen özelliğini kaybedip heterojen bölgelerin oluşmasına neden olmaktadır. Homojenliğin kaybolmasına neden olan kümeler oluşması sonucu elektron hareketliliğini sağlayan düzlemsel yapının ortadan kalkması da elektriksel iletkenliği düşürmektedir [76].

Aynı oranda rGO miktarına sahip hidrojellerin aynı frekanstaki elektriksel iletkenliklerine şişme oranının etkisi incelendiğinde, elektriksel iletkenlik üzerinde şişme oranı etkisinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin SO₅ hidrojelini göz önüne aldığımızda, 10⁻⁴ MHz frekans ve %25 %50, %75 ve %100 şişme oranındaki iletkenlikler sırasıyla 20.20, 14.85, 9.96 ve 1.19 S/m olduğu görülmektedir. Polianilin, hem zincir içi hem de zincirler arası mekanizmaların bir kombinasyonu yoluyla elektriksel iletkenlik sergileyen iletken bir polimerdir. Zincir içi iletkenlik, elektronların polimer zinciri boyunca hareketinden kaynaklanırken, zincirler arası iletkenlik, yük taşıyıcı olarak hareket eden iyonik türlerin varlığından kaynaklanır. SO₅ hidrojelinin şişme oranı arttıkça iletkenliğinin azalması, elektriksel iletkenlik mekanizmasını kontrol eden polianilin segmentlerinin birbirlerine olan mesafenin artması sonucu zincirler arası etkileşimlerin azalması ve yapıya

suyun girmesiyle yapıdaki iyonik türlerin derişimlerinin azalması ile açıklanabilir. %25, %50 ve %75 oranında şişmeye sahip SO₅ hidrojelinin iletkenlik değeri sırasıyla 20.20, 14.85 ve 9.96 iken %100 şişme değeri ulaştığında 1.19'a düştüğü görülmektedir. Tüm hidrojel sistemlerin elektriksel iletkenlik değeri %75 şişme oranı seviyesinden sonra büyük bir düşüş görülmektedir. Bu durum, düşük şişme seviyelerinde hidrojel zincirleri arası etkileşimlerin kısmen azalması fakat yüksek şişme değeri ulaşan hidrojellerin zincirler arası etkileşimlerin oldukça azalması ile açıklanabilir. Hidrojellere kısmi dehidrasyon uygulandığında polimer zincirlerinin birbirine daha yakınlaşması sonucu elektron geçişinin daha kolay bir şekilde gerçekleşmesi, hidrojin iletkenliğinin artmasına neden olurken; hidrojellerin su alarak şişmesi ile polimer zincirleri birbirinden uzaklaşmakta ve elektron transferi daha zor gerçekleşmektedir. Bu da hidrojellerin iletkenliğinin düşmesine neden olmaktadır.

%25, %50 ve %75 şişme oranına sahip tüm SO hidrojel serisi için, frekans arttıkça iletkenlik artış göstermiştir. İletkenlik artışı 100 Hz'den 10⁻¹ MHz' e kadar olan aralıkta çok yüksek oranda gerçekleşirken; 10⁻¹ MHz'den 10 MHz'e kadar olan aralıkta daha az oranlarda gerçekleşmiştir. SO hidrojel serileri için yaklaşık 10⁻¹ MHz frekans bölgesinde plato gözlemlenmektedir. Bu da frekansa bağımlı bir iletkenlik davranışından frekanstan bağımsız bir iletkenlik davranışına geçiş olduğunu gösterir. Bu davranış yapısında polianilin gibi konjuge polimerler içeren kompozit sistemlerin elektriksel davranışında yaygın olarak gözlenir [79]. Genel olarak, hidrojellerin elektrik iletkenliği tipik olarak artan frekansla belirli bir noktaya kadar artar, bunun ötesinde bir platoya ulaşır veya azalmaya başlar. Bu davranış, elektriksel iletkenliğin "dağılması" olarak bilinir ve genellikle hidrojel matrisindeki yüklerin gevşemesine veya yüksek frekanslarda karmaşık yük aktarım yollarının oluşumuna atfedilir. Çok yüksek frekanslarda hidrojel, çoklu yük aktarım yollarının oluşumu veya hidrojel matrisi içindeki yüklerin gevşemesi gibi karmaşık yük aktarım mekanizmaları sergileyebilir. Bu mekanizmalar, hidrojin çok yüksek frekanslarda elektriksel iletkenliğinin azalmasına katkıda bulunabilir.

Tablo 5.2 : % 25 şişme kapasitesine sahip SO hidrojel serisinin farklı frekanslardaki iletkenlik değerleri

Frekans (Mhz)	Hidrojel İletkenlik Değeri ($S.m^{-1}$)							
	SO₁	SO₂	SO₃	SO₄	SO₅	SO₆	SO₇	SO₈
1.10⁻⁴	15.40	19.50	19.70	19.80	20.20	15.80	14.40	13.50
1.10⁻³	20.60	24.00	24.30	24.50	24.80	20.90	18.00	16.50
1.10⁻²	24.70	28.50	29.20	29.50	29.70	24.80	22.00	21.40
1.10⁻¹	26.70	30.80	31.30	31.70	31.90	26.90	23.70	26.80
1	27.10	31.40	31.80	32.20	32.60	27.50	24.10	28.90
10	27.50	31.66	31.90	32.20	32.70	26.80	24.20	25.10

Tablo 5.3 : % 50 şişme kapasitesine sahip SO hidrojel serisinin farklı frekanslardaki iletkenlik değerleri

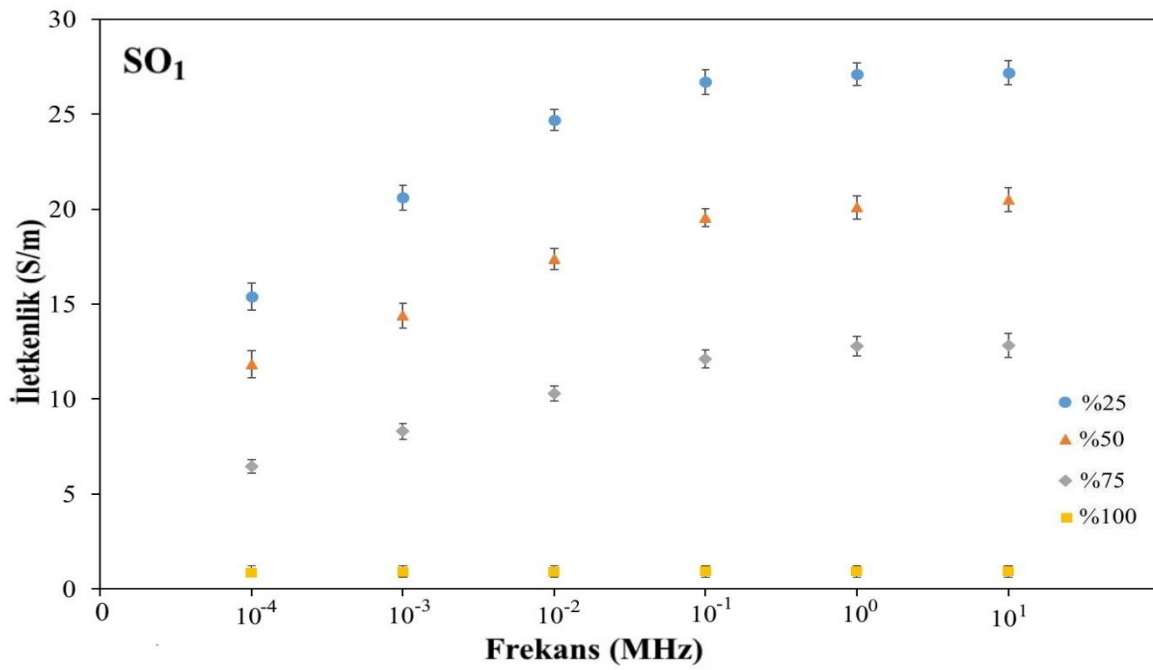
Frekans (Mhz)	Hidrojel İletkenlik Değeri ($S.m^{-1}$)							
	SO₁	SO₂	SO₃	SO₄	SO₅	SO₆	SO₇	SO₈
1.10⁻⁴	11.85	12.75	13.30	13.90	14.85	12.45	10.12	7.80
1.10⁻³	14.40	15.70	16.20	17.05	17.64	14.60	13.61	12.75
1.10⁻²	17.37	18.10	21.20	22.20	23.20	17.50	15.20	15.72
1.10⁻¹	19.55	20.00	25.30	25.70	26.55	19.62	16.10	20.40
1	20.10	21.10	25.50	26.60	27.95	19.91	16.85	22.40
10	20.66	22.34	25.75	27.40	28.26	20.33	17.36	24.65

Tablo 5.4 : % 75 şişme kapasitesine sahip SO hidrojel serisinin farklı frekanslardaki iletkenlik değerleri

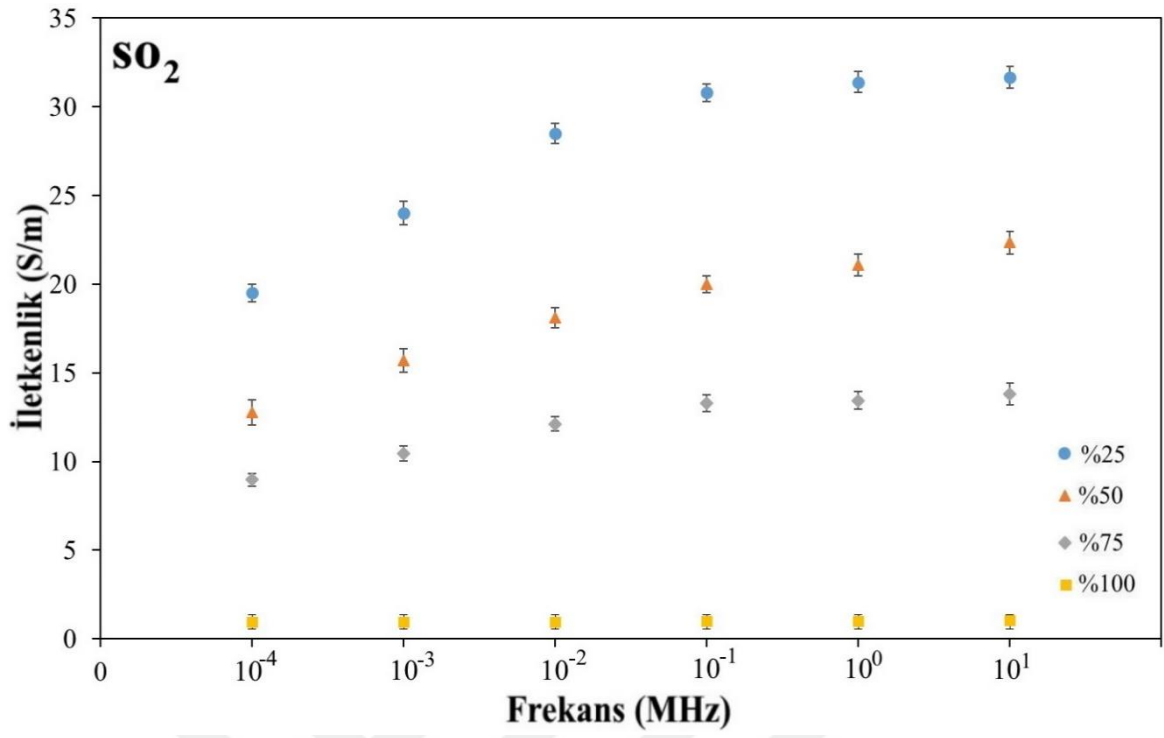
Frekans (Mhz)	Hidrojel İletkenlik Değeri ($S.m^{-1}$)							
	SO₁	SO₂	SO₃	SO₄	SO₅	SO₆	SO₇	SO₈
1.10⁻⁴	6.47	8.96	9.13	9.46	9.96	6.64	5.81	5.07
1.10⁻³	8.30	10.46	10.62	10.62	10.96	8.23	7.30	6.47
1.10⁻²	10.29	12.12	12.12	12.45	12.62	10.29	9.13	7.80
1.10⁻¹	12.12	13.28	13.45	13.94	14.28	12.02	10.62	8.63
1	12.78	13.45	13.61	14.61	14.77	12.72	11.01	8.65
10	13.14	13.80	14.75	15.77	16.75	12.98	11.19	8.67

Tablo 5.5 : % 100 şişme kapasitesine sahip SO hidrojel serisinin farklı frekanslardaki iletkenlik değerleri

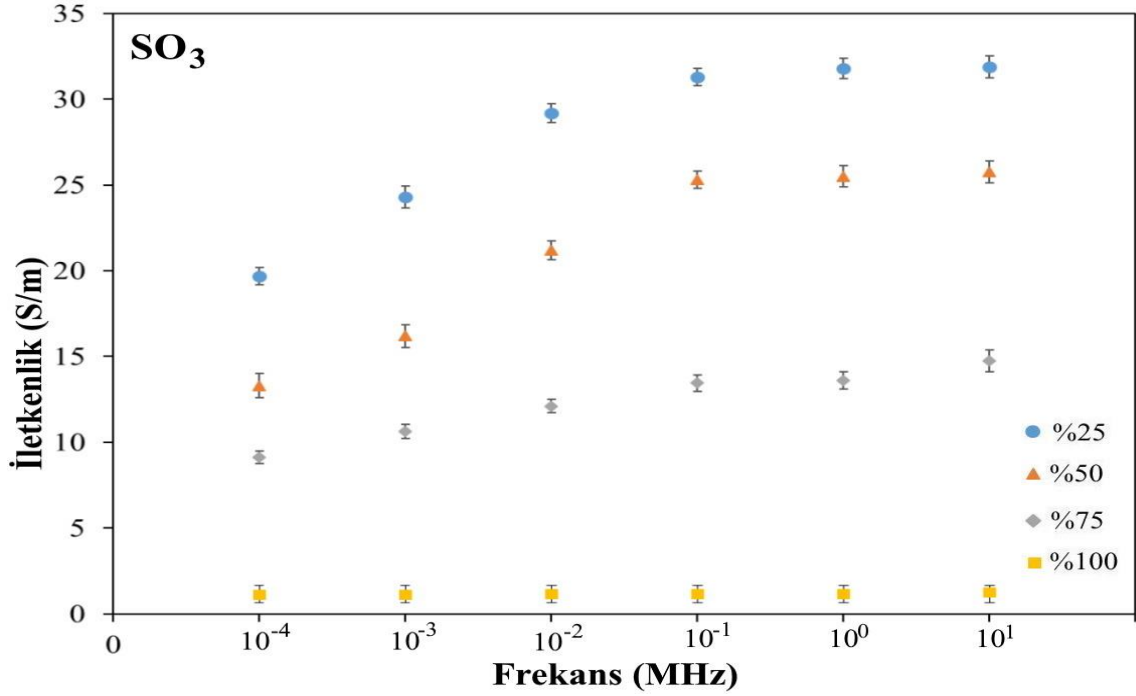
Frekans (Mhz)	Hidrojel İletkenlik Değeri (S.m ⁻¹)							
	SO ₁	SO ₂	SO ₃	SO ₄	SO ₅	SO ₆	SO ₇	SO ₈
1.10 ⁻⁴	0.88	0.91	1.03	1.09	1.19	0.82	0.67	0.56
1.10 ⁻³	0.90	0.93	1.04	1.11	1.20	0.84	0.69	0.59
1.10 ⁻²	0.92	0.94	1.05	1.13	1.20	0.86	0.71	0.61
1.10 ⁻¹	0.93	0.96	1.06	1.15	1.22	0.87	0.74	0.63
1	0.95	0.96	1.09	1.16	1.29	0.89	0.76	0.65
10	1.02	1.03	1.16	1.23	1.35	0.98	0.82	0.75



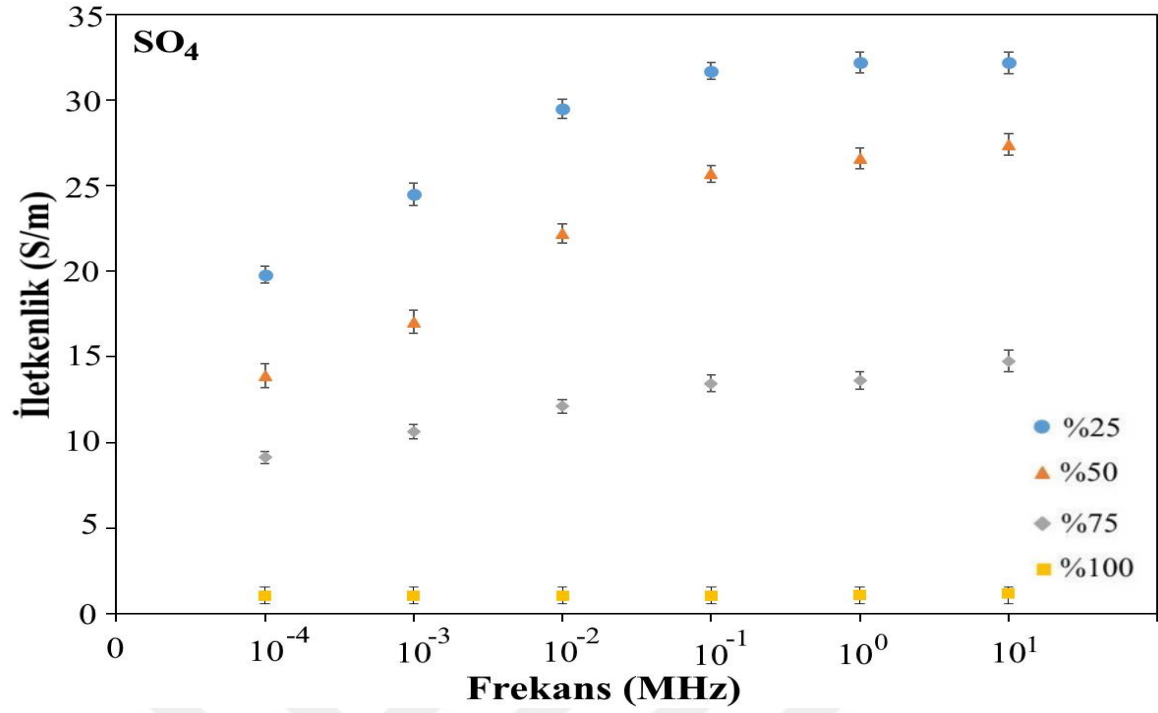
Şekil 5.12 : SO₁ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri



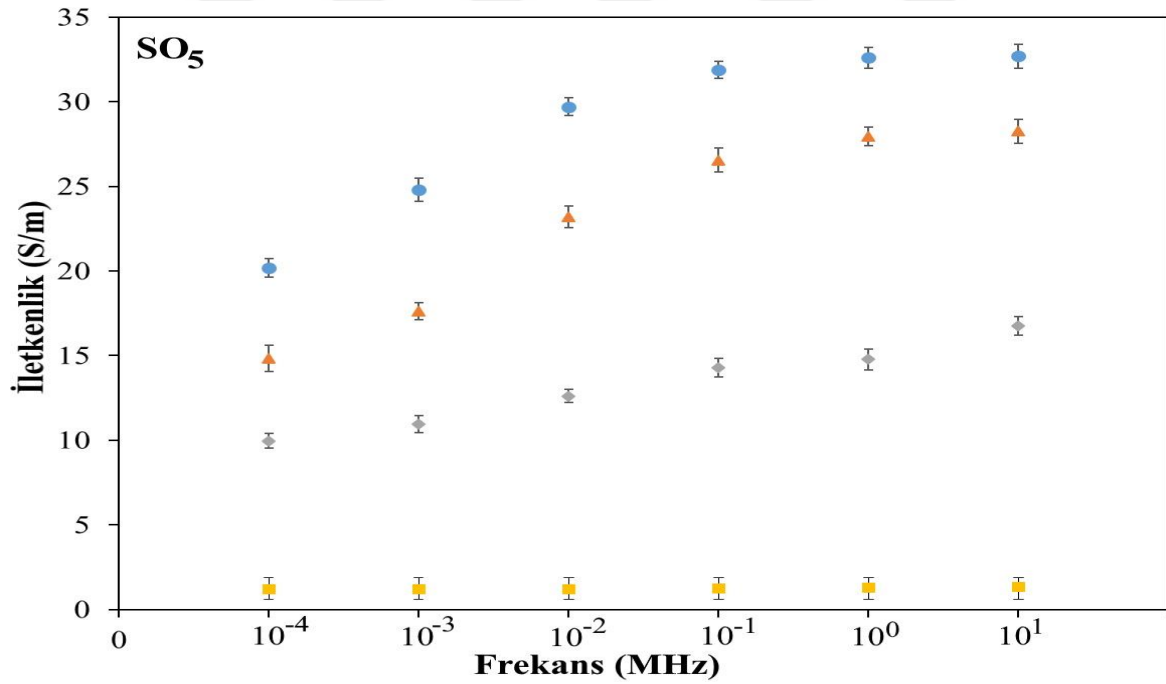
Şekil 5.13 : SO₂ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri



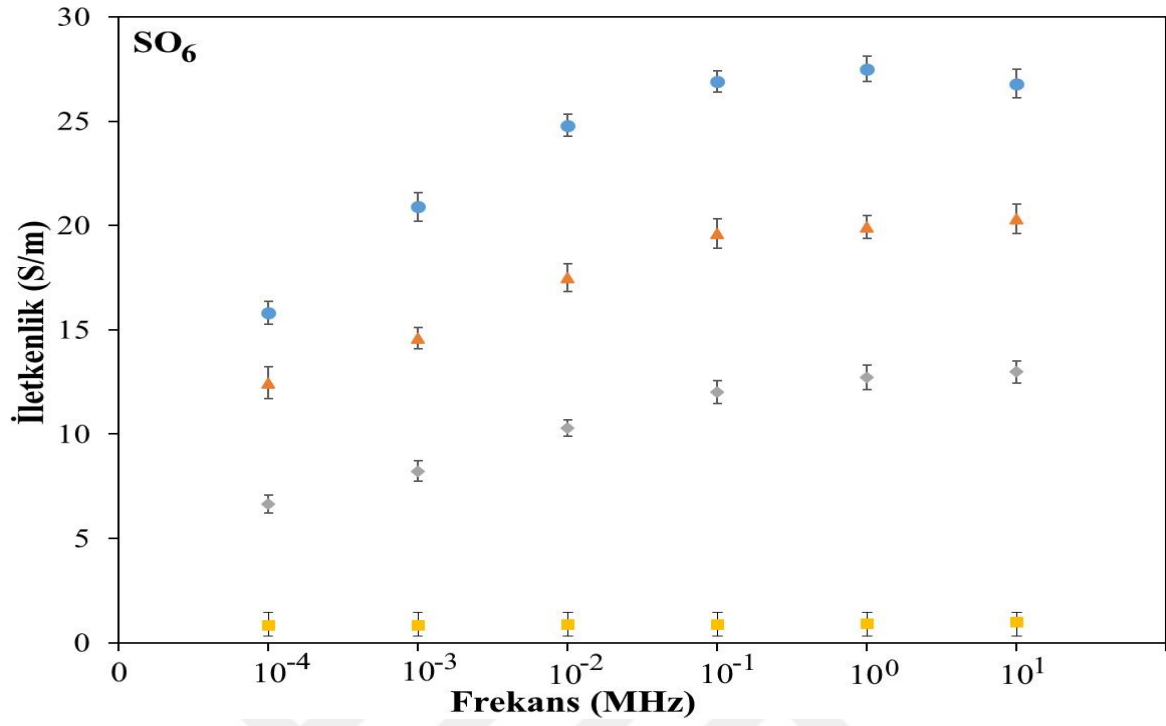
Şekil 5.14 : SO₃ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri



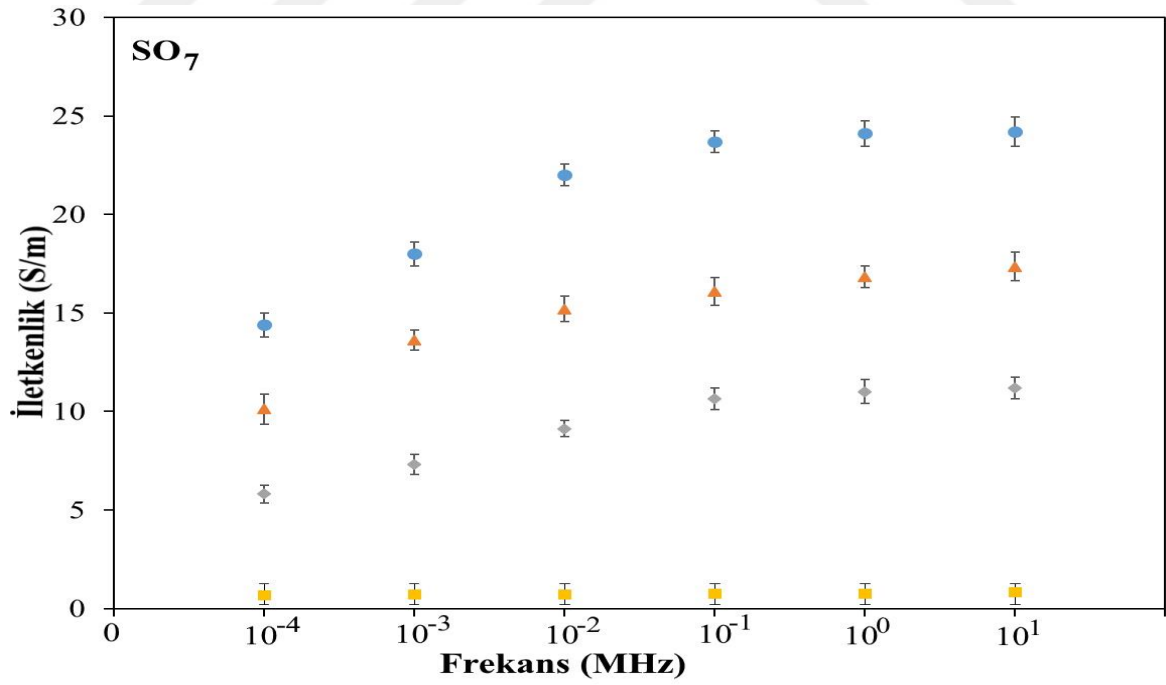
Şekil 5.15 : SO₄ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri



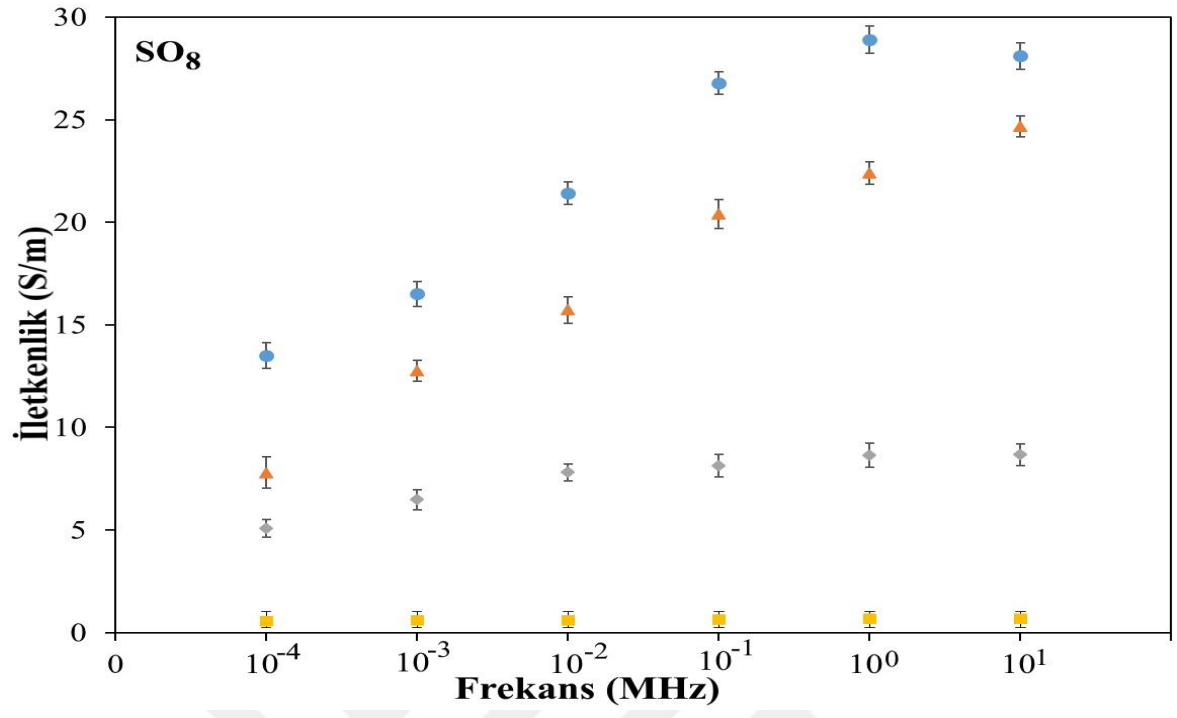
Şekil 5.16 : SO₅ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri



Şekil 5.17 : SO₆ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri



Şekil 5.18 : SO₇ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri



Şekil 5.19 : SO₈ hidrojelinin 4 farklı şişme derecesinde iletkenlik değerleri

6. UYGULAMALAR

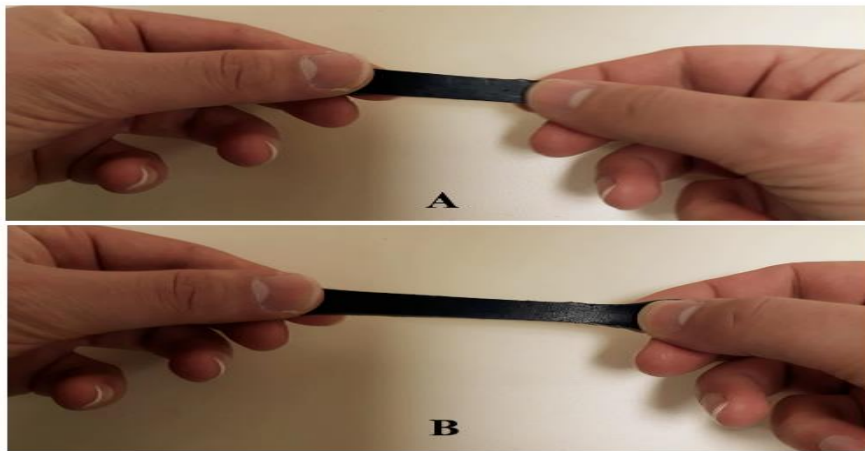
6.1. İletken Hidrojel ile Biyomedikal Mühendisliği Uygulamaları

Elektriksel iletkenliği yaklaşık 33 S.m^{-1} ve mekanik dayanımı 250 kPa olan %25 oranında şişmiş SO_5 hidrojeli direnç değişim sinyali, akıllı eldiven tasarımı ve EKG elektrodu tasarımı uygulamaları için seçilmiştir.



Şekil 6.1 : SO_5 hidrojelinin led ışık yanmasında kullanılması (A: devre açık iken, B: devre kapalı iken fotoğrafları)

Şekil 6.1’de iletken SO_5 hidrojelin iletkenliğini test etmek amacıyla bir led ile bağlantısı gerçekleştirilmiştir. 5 volt gerilim verildiğinde, iletken hidrojel ile bağlantısı tamamlanan led parlak şekilde yanmaya başlamıştır. Şekil 6.2’de ise iletken SO_5 hidrojelin esnek yapıya sahip olduğunu görülmektedir.

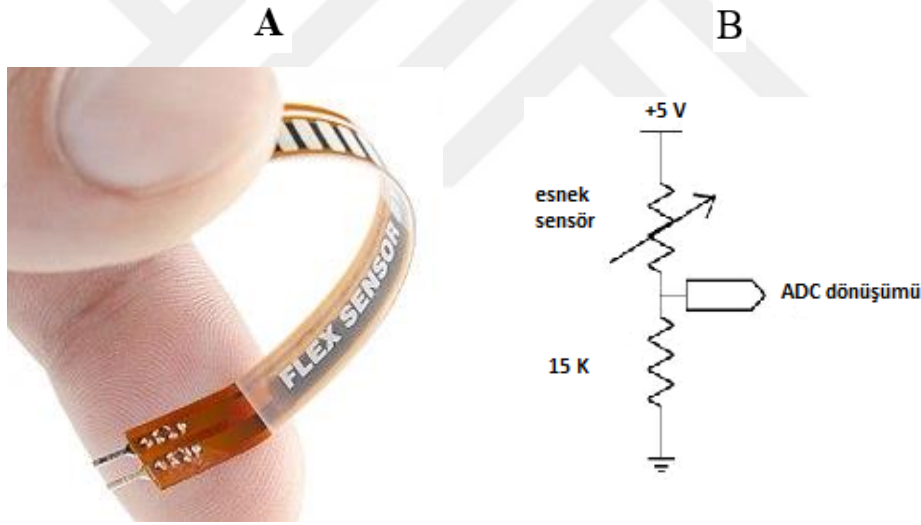


Şekil 6.2 : Esnek ve iletken hidrojel

6.1.1. Esnek (Flex) sensör görevli iletken hidrojel

Bükme sensörü olarak da adlandırılan esnek (flex) sensör, sensörün bükülmesinin neden olduğu sapma miktarını ölçer. İletken mürekkep bazlı esnek sensör, iletken mürekkebin biriktiği bir reçine substrattan oluşur ve bükülme sonucunda direncin değiştiği esnek bir potansiyometre oluşturmak için üstüne parçalı bir iletken yerleştirilir [66]. Mikrodenetleyicideki analog dijital dönüştürücü (ADC) yöntemiyle, elde edilen veriler sayısal verilere dönüştürülebilir. Böylece sensörün bükülmesi ile değişen veriler mikrodenetleyiciye taşınmış olur. Sensörün düz konumdaki ve bükülmüş konumundaki değerleri ile istenilen kontrol işlemi yapılabilir.

Hidrojinin iletkenliğinin yanı sıra bükülünce direnç değişimine sahip olması uygulama açısından bir avantaj sağlamaktadır. Örneğin ticari olarak temin edilen esnek (flex) sensör yerine bu hidrojellerin kullanılabileceği öngörülmektedir. Bu da hidrojinin çeşitli elektronik tasarımlarda kullanılabileceğini ifade etmektedir.

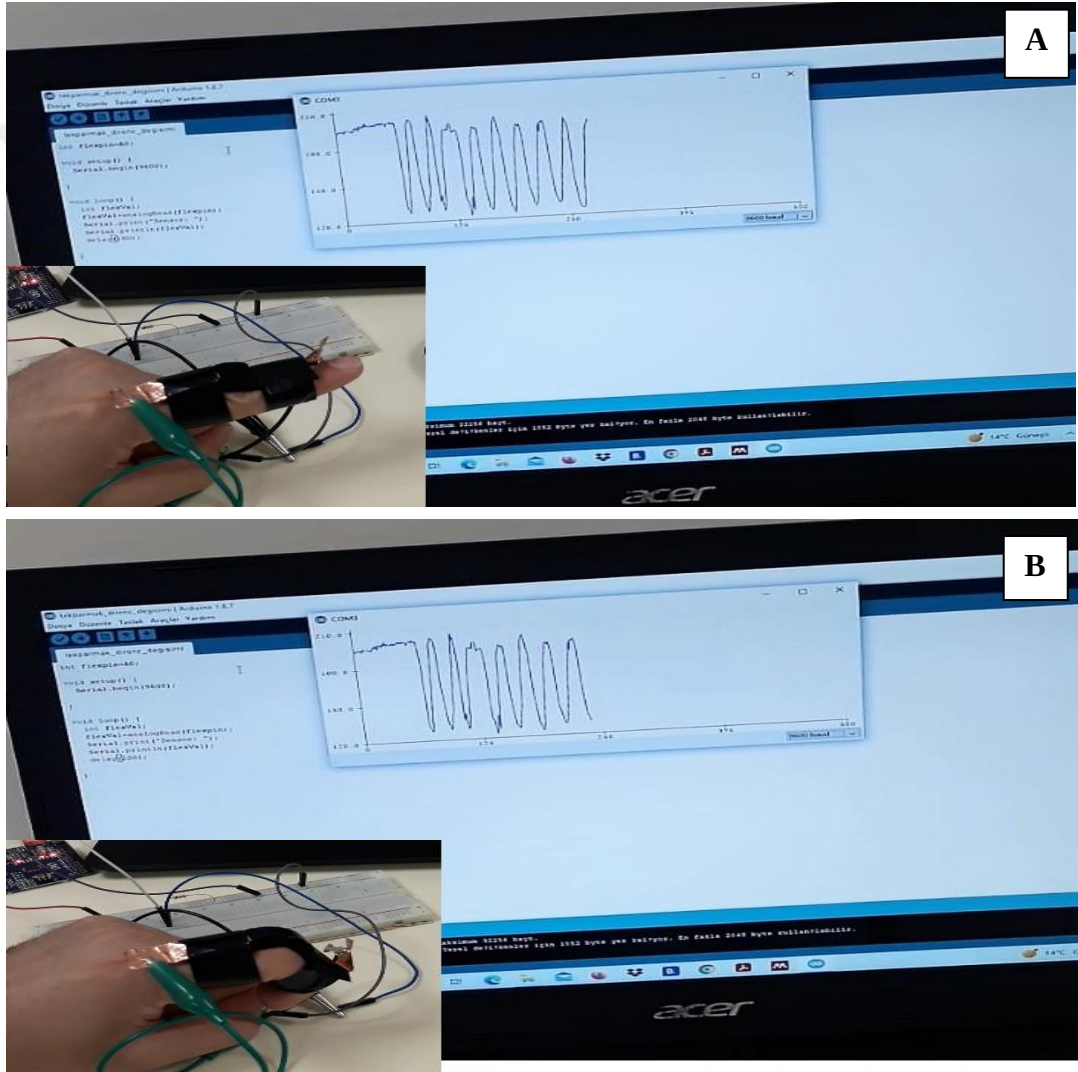


Şekil 6.3 : Şekil A’da bükülmüş bir esnek (flex) sensör bulunmaktadır [72]. Şekil B’de Voltaj bölücü devre prensibi ile mikrodenetleyici kullanılarak ADC dönüşümü şematize edilmiştir.

Ticari olarak temin edilen esnek sensörler katı ve sert bir yapıda olması sebebiyle uzun süre insan dokusu ile temas ettiğinde insan dokusu ile aynı mekanik özelliklere sahip olmadığı için zarar (kızarıklık, kesme) verebilir. Ayrıca flex sensörlere tam bükülme hareketi gerçekleştiğinde tekrar esnek haline gelmekte sorun yaşanmaktadır. Bu ticari sensörün insan dokusu ile temas edecek şekilde gerçekleştirilecek uygulamalarında problemler yaşanabilir. Tüm bu zorlukların üstesinden iletken hidrojeller ile gelinebileceğini göstermek için insan dokusu ile direkt temas edince zarar vermeyecek şekilde uygulanabilirliği olan ve

biyoyumluluğu iyi olduğu düşünölen, esnek iletken hidrojelöer ile bu tez kapsamında “akıllı hidrojel parmaklar” isimli tasarım yapılmıştır.

Şekil 6.4’de elde edilen iletken hidrojelöerın esnek sensör görevi görecek şekilde uygulama bulabileceğini göstermek amacıyla tek parmağa takılan bir hidrojelöe oluşturulmuş uygulama görölmektedir. Parmaktaki iletken hidrojel düz konumda ve bükölmüş konumda farklı direnç değörlerine sahiptir. Mikrodenetleyici’nin ADC dönüşümüyle direnç değörleri voltaj değörlerine dönüőtürölmüş ve şekildeki sinyal ile bu değışim gösterilmiştir.



Şekil 6.10 : Parmağa takılan iletken hidrojelın bükölünce direnç değışiminden kaynaklı voltaj değışimini gösteren (voltaj bölücü devre) sinyalin Arduino kullanılarak gösterilmesi.

Esnek sensör görevi gören iletken hidrojel, 4 parmağa yerleştirilerek voltaj bölücü devre prensibinden yararlanılıp, giyilebilir teknolojilerde kullanılabilecek örnek bir malzeme olduğunu gösteren, “akıllı hidrojel parmaklar” isimli tasarımın gerçekleştirilebilir olduğu anlaşılmıştır.

6.1.2. Akıllı hidrojel parmak tasarımı ve uygulaması

İşitme ve konuşma güçlüğü çeken bireylerin görsel yollarla iletişim kurmaları mümkündür. Örneğin evrensel işaret dili ile işitme ve konuşma engelli bireylerle işaret dili bilinmesi halinde kolay bir şekilde iletişim kurulabilmektedir. Ancak işaret dili bilmeyen kişilerin bu bireylerle iletişim kurması oldukça zordur [67]. Ayrıca konuşma ve işitme duygularını kaybetmiş yatalak ve felçli bir hasta ile işaret dili bilinse bile iletişim kurmak oldukça güçtür.

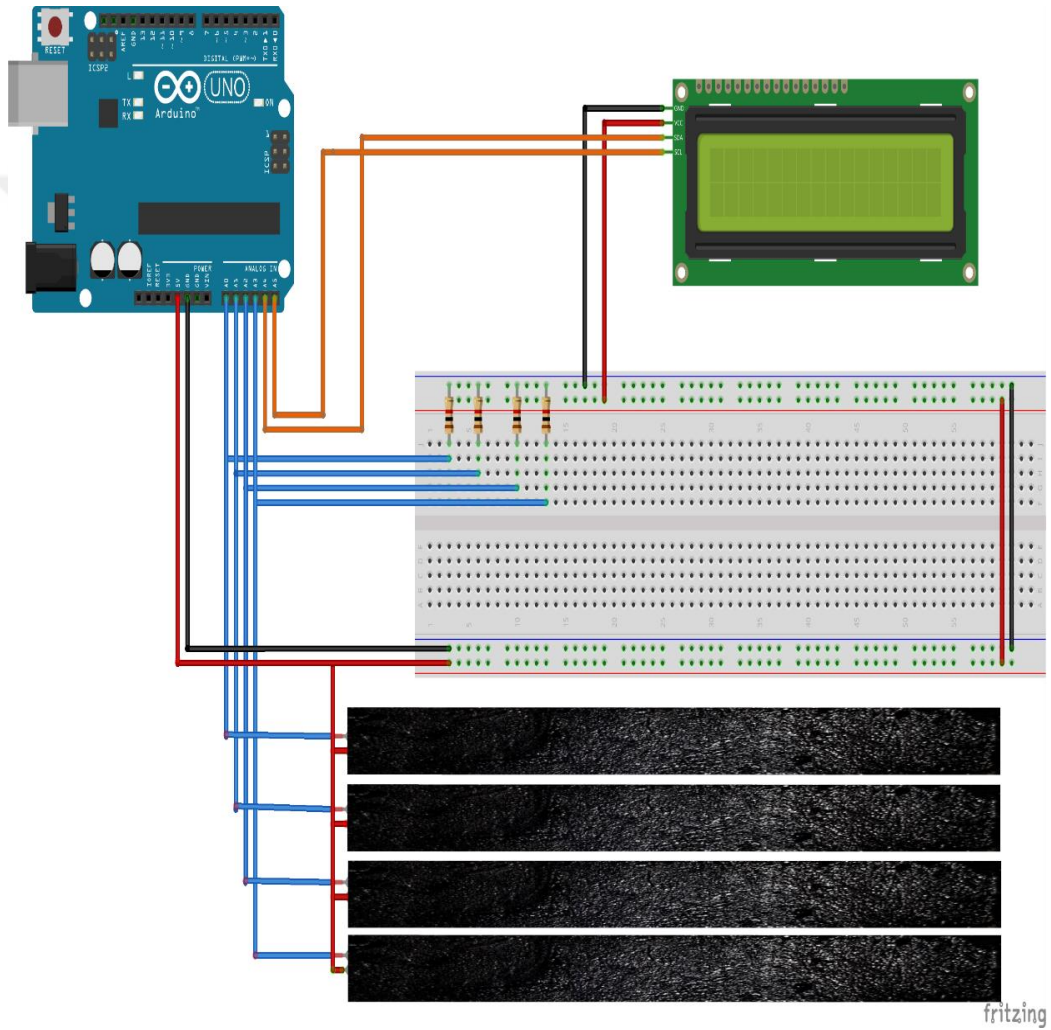
Bu çalışmada işitme veya konuşma güçlüğü olan bireylerin birbirleriyle ve diğer insanlarla aynı anda iletişim kurabilecekleri taşınabilir bir sistem geliştirilmiştir. Geliştirilen sistem ve işaret dili sayesinde her bir parmak ve el hareketi kombinasyonu ile sistem kütüphanesinde tanımlı kelimeler bir LCD ekranda yansıtılmıştır. Kullanıcıların iletişim kurabilmesini arttırmak için, farklı kelime kombinasyonları ve bu kombinasyonlar sayesinde de kolayca iletişim kurmak amaçlanmıştır.

Sistem tasarımı için hidrojeller parmakların (işaret, orta, yüzük, serçe parmakları) üzerine yerleştirilmiş ve dirençten oluşan voltaj bölücü devre bağlantısı yapılmıştır. Parmaklara yerleştirilen hidrojeller katlanıp açıldıkça direnç değerleri değişecek ve bu değişim hidrojel şeklindeki parmakların voltajının da değişmesine neden olacaktır. Bu sistem, voltaj bölücü devrelerden mikrodenetleyiciye gelen voltaj değişiklikleri ile hangi parmağın esneme hareketi yaptığını ve parmak kombinasyonlarını belirleyecek ardından sistem kütüphanesinden tanımlanan kelimeyi seçip dış ortama aktaracaktır. Şekil 6.3'te B görselinde devre şeması verilen, Voltaj bölücü devrenin formülü eşitlik 6.1'deki gibidir.

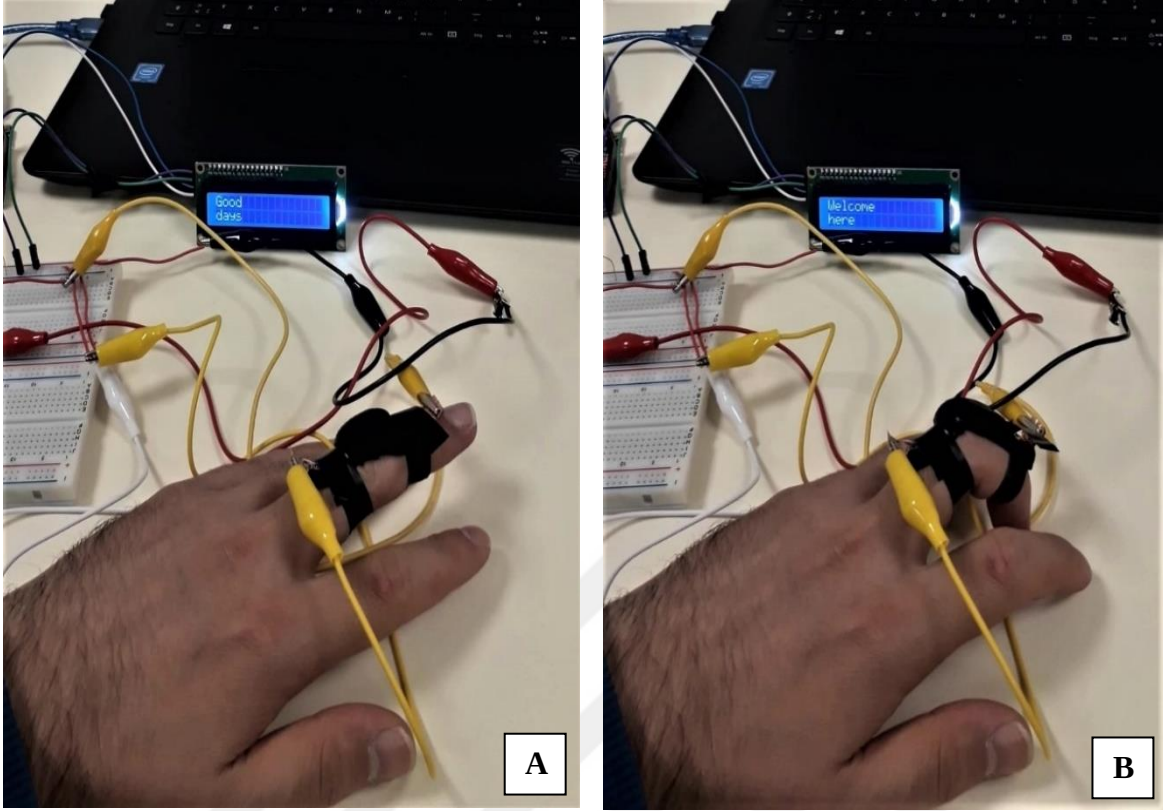
$$V_{\text{çıkış}} = V_{\text{giriş}} \times \frac{R_2}{R_1 + R_2} \quad (6.1)$$

$V_{\text{çıkış}}$: Çıkış gerilimi, $V_{\text{giriş}}$: Giriş gerilimi, R_1 ve R_2 : dirençler

Bu sistemde esnek iletken hidrojel, Arduino uno mikrodenetleyici, ince film transistör (TFT) LCD düz panel ekran kullanılmıştır. Esnek iletken hidrojel büküldüğünde direnç üretir ve bükülme arttıkça direnç değeri azalır. Hidrojelde okunan direnç değerlerini gerilim değerlerine dönüştürmek için dirençler yardımıyla voltaj bölücü devre oluşturulmuştur. Voltaj bölücü devrede toplam devre gerilimi, Kirchoff'un Gerilim Yasasına (KVL) göre dirençler üzerinden bölünür ve her bir direnç üzerindeki gerilim, o direncin değeri ile doğru orantılıdır [67].



Şekil 6.17 : “Akıllı hidrojel parmak” sisteminin devre şeması. Her bir iletken hidrojel, dirençlerle Arduino'ya bağlıdır. Arduino'nun çıkışı ise TFT LCD düz panel ekrana bağlanmıştır.

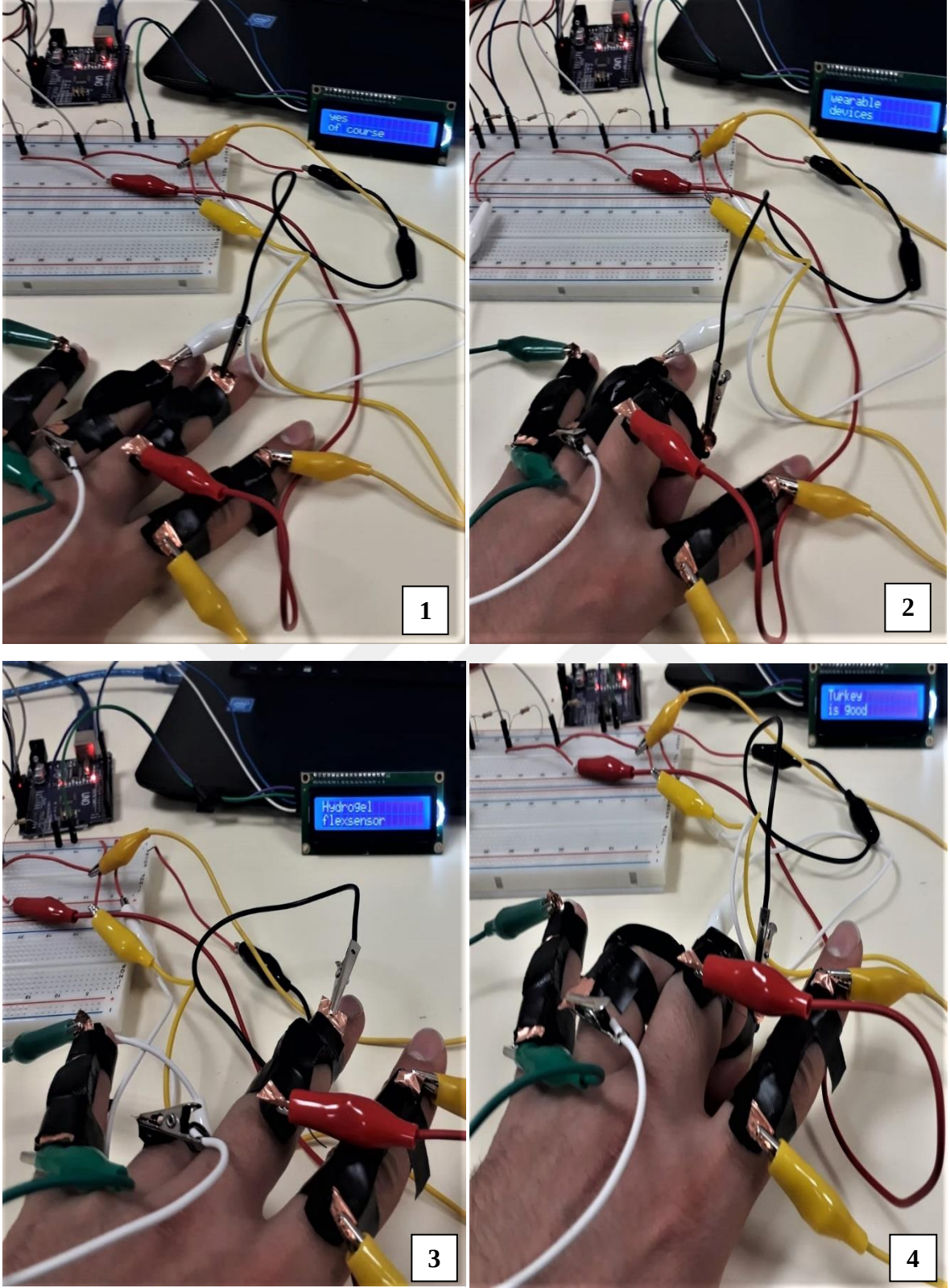


Şekil 6.22 : Tek parmağa bağlanan iletken hidrojel in esnek sensör görevi görmesi ile değişen çıktılar. Şekil A’da ‘Good days’, Şekil B’de ‘Welcome here’ çıktısı yazmaktadır.

Tablo 6.1’de tasarlanan sistemdeki tüm kombinasyonlar ve bu kombinasyonlara karşılık LCD ekrandaki çıktılar bulunmaktadır. Sistem, dört adet eşit boyutta, iletkenlik ve esneklik özelliği barındıran hidrojellerin, parmaklara yerleştirilerek (küçük parmak, yüzük parmak, orta parmak, işaret parmak) parmakların bükülünce oluşturduğu direnç değişiminden kaynaklı voltaj değerlerinin değişiminin, ikili sayı sistemine normalize edilmesi ile oluşturulmuştur. Sistem, parmak düz konumda iken “0” çıktısı, bükülme hareketini yaptığında ise “1” çıktısını verecek şekilde tasarlanmıştır. Bu sebeple farklı parmak kombinasyonları ile 16 (2^4) adet çıkış alınabilmektedir. İstenildiği takdirde hidrojel parmak sayısı arttırılarak kombinasyonlar arttırılabilir. Kombinasyon sayısı arttıkça türetilen kelime sayısı da artış gösterecektir.

Tablo 6.1 : Sistemde bulunan kombinasyonlara karşılık ekranda yazan kelimeler

Onluk sayı sistemi karşılığı	Sistem çıktısı	Küçük parmak	Yüzük parmak	Orta parmak	İşaret parmak
0	"yes of course"	0	0	0	0
1	"biomedical engineering"	0	0	0	1
2	"Wearable devices"	0	0	1	0
3	"Nice to meet you"	0	0	1	1
4	"Hydrogel flexsensor"	0	1	0	0
5	"Happy birthday"	0	1	0	1
6	"Turkey is good"	0	1	1	0
7	"My name is Sedat"	0	1	1	1
8	"Good evening"	1	0	0	0
9	"Good morning everybody"	1	0	0	1
10	"Waiting you"	1	0	1	0
11	"hello world"	1	0	1	1
12	"How are you"	1	1	0	0
13	"Very good"	1	1	0	1
14	"Welcome here"	1	1	1	0
15	"Good days"	1	1	1	1



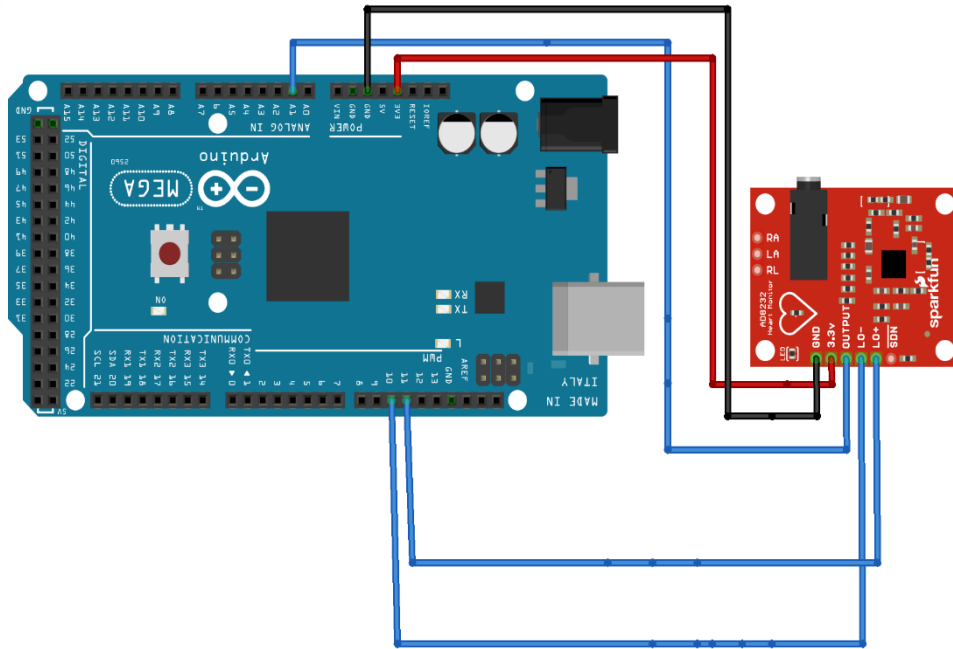
Şekil 6.27 : İletken hidrojellerin esnek sensör görevi görmesi ile oluşturulan ‘akıllı hidrojel parmaklar’ sisteminden bazı görseller. 1 numaralı görselde ‘yes of course, 2 numaralı görselde ‘wearable devices’, 3 numaralı görselde ‘Hydrogel flexsensor’, 4 numaralı görselde ‘Turkey (Türkiye) is good’ yazmaktadır.

6.1.3. Elektrokardiyogram (EKG) tasarımı ve hidrojel elektrot uygulaması

İletken hidrojelerin biyomedikal mühendisliğindeki başka bir uygulama alanı da elektrot olarak kullanılabilmesidir. Hidrojellerin ideal bir arayüz malzemesi olduğu bilindiği için elektrot olarak kullanım potansiyeli araştırılmaktadır. Bu tez kapsamında sentezlenen iletken hidrojin EKG elektrodu olarak kullanımı test edilmiştir.

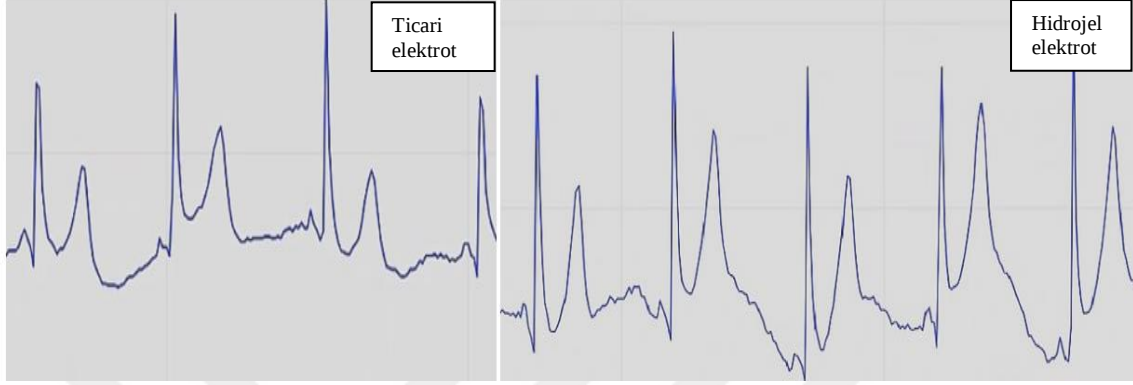
AD8232 sensör kartı ile Arduino mikrodenetleyici kullanılarak kalp atış hızı ölçülebilmektedir. Elde edilen analog sinyal, grafiğe dönüştürülüp elektrokardiyogram (EKG) sinyali elde edilebilmektedir. AD8232 entegresi, ölçüm problemleri ve ortam kaynaklı dış gürültülere karşı stabil çalışacak şekilde geliştirilmiştir.

Bu tez kapsamında Arduino mega mikrodenetleyici kartı kullanılarak elektrokardiyogram (EKG) devresi tasarlanmış ve ticari elektrotlar ile vücuttaki bağlantı yerlerinden bağlantıları sağlanıp EKG sinyali alınmıştır. Ticari elektrot yerine, bu tez kapsamında sentezlenen iletken hidrojel elektrot olarak kullanılıp sinyaller alınmış ve bu sinyallerin görselleri kıyaslanmıştır. Her iki EKG sinyalinin de P, Q, R, S, T dalgaları, çok küçük değerdeki bir kondansatör yardımıyla gürültüden olabildiğince arındırılarak elde edilmiştir.



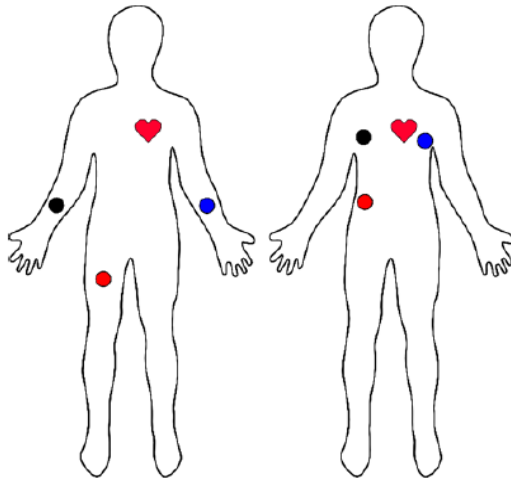
Şekil 6.34 : EKG devresinin şeması

Şekil 6.8’de EKG devresinin şeması tüm bağlantıları ile verilmiştir. Şekil 6.9’da ise sistemden elde edilen EKG sinyalleri bulunmaktadır. Ticari elektrot ve sentezlenen iletken hidrojel elektrot ile benzer EKG sinyalleri elde edilmiştir. Hidrojel elektrot ile sinyallerin sürekliliğin daha iyi olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6.41 : Ticari elektrot ve sentezlenen iletken hidrojel ile alınan EKG sinyalleri

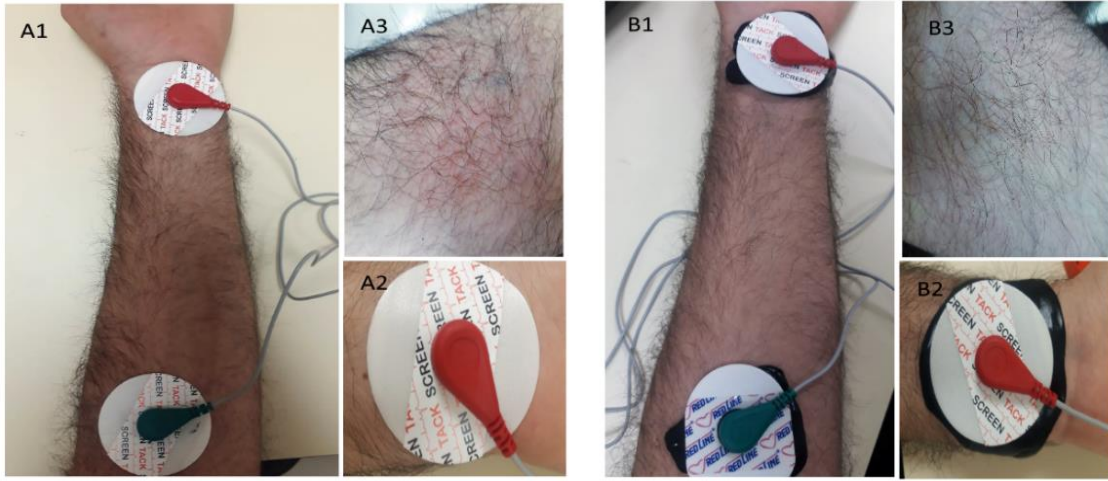
EKG ölçümleri normalde kısa sürdüğü için cildi tahriş etmeyebilir. Ancak yoğun bakımda tedavi gören bir hasta, sürekli EKG ölçümüne maruz kalacağı için, bu ölçümlerin sonunda cilt tahrişi yaşayabilir. Sentezlenen iletken hidrojel elektrot ile ticari elektrot vücuda, Einthoven üçgeni bağlantısı sağlanacak biçimde Şekil 6.10’daki görselde bulunan gösterime göre yerleştirilmiştir. Yaklaşık bir saat bağlı kalan ticari elektrodun cildi tahriş ettiği ve kızarıklığa sebep olduğu görülürken; iletken hidrojel elektrodun ciltte herhangi bir tahriş veya kızarıklığa sebep olmadığı anlaşılmıştır.



Siyah	RA	Sağ kol
Mavi	LA	Sol kol
Kırmızı	RL	Sağ bacak

Şekil 6.42 : EKG elektrotlarının bağlantı yerleri

Ticari elektrotların yüksek yapışkanlık nedeniyle cilde verdiği tahriş ve sürekli sinyallerin alınmasında yaşattığı zorluk bilindiği için genellikle Ag-Cl jel kullanılarak bu olumsuzluklar giderilmektedir. Ancak tamamen hidrojelden oluşan, biyouyumlu, iyi elektriksel iletkenlik ve mekanik özellik sergileyen hidrojel elektrotlar kullanıldığında sürekli sinyaller daha kolay alınabilmekte ve cilt tahrişi minimuma indirilebilmektedir. Ticari elektrodun elektriksel direncinin 0.8 Mohm seviyesinde olduğu bilinmektedir [61]. EKG elektrodu olarak kullanılmak üzere sentezlenen iletken hidrojin elektriksel direnci ise 100 Hz’de 17.7 ohm iken 10 Mhz’de 10.8 ohm seviyesindedir. Elektriksel olarak çok daha düşük direnç ve dolayısıyla çok daha yüksek iletkenlik sergileyen, iletken hidrojel elektrot ile dokudan herhangi bir jel vs. kullanmaksızın daha kolay ve sürekli sinyaller alınabilir.



Şekil 6.43 : A1 ve A2 görsellerinde ticari elektrodun bağlantıları görülürken A3’de elektrodun cilde verdiği kızarıklık görülmektedir. B1 ve B2 görsellerinde ise iletken hidrojel elektrodun bağlantıları görülürken B3’de cilt yüzeyinde herhangi bir kızarıklık oluşmadığı görülmektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, elektriksel iletken, esnek ve gerilebilir özelliklere sahip PAAM/Alj/KNS tabanlı hidrojel serisi hazırlanmıştır. Hidrojellerin hem mekanik hem de elektriksel iletkenlik özelliklerini geliştirmek için yapılarına AAm' nin kütlece %0, %1, %3, %5, %7, %9, %12 ve %15'i kadar rGO, polimerizasyon çözeltisine eklenerek ve çözeltide radikal polimerizasyon yöntemiyle hidrojeller sentezlenmiştir. rGO, grafit tozundan modifiye Hummer's metodu ile temel olarak iki aşamada sentezlenmiştir. Elde edilen bu hidrojel serisi sırasıyla S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ ve S₈ olarak isimlendirilmiştir. Daha sonra bu hidrojellerin elektriksel iletkenlik özelliklerini geliştirmek için PANİ ile kompozitleri hazırlanmıştır. Bu hidrojellerden hazırlanan ve yapısında polianilin içeren hidrojeller sırasıyla SO₁, SO₂, SO₃, SO₄, SO₅, SO₆, SO₇ ve SO₈ olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen rGO'nun yapısal karakterizasyonları XRD, EDX ve Haritalama (Mapping) yöntemiyle yapılmıştır. Elde edilen sekiz farklı rGO ve PANİ içerisine sahip SO hidrojel serisinin yapısal karakterizasyonları FT-IR ve SEM analizleri ile yapılmıştır.

Yapılan tek eksenli sıkıştırma testlerinden elde edilen gerilme-gerinim eğrileri tüm hidrojellerin, biyolojik yumuşak dokuya benzer, doğrusal olmayan hiperelastik davranış sergilediğini göstermektedir. Yapısında rGO bulunmayan S₁ hidrojelinin yumuşak yapısından dolayı % 69 oranında kolaylıkla sıkıştırılmış ve 9.33 kPa gibi düşük bir gerilim altında parçalanma davranışı göstererek en zayıf mekanik dayanım özelliği sergilemiştir. Yapıya rGO girmesiyle hidrojellerin mekanik dayanımının arttığı fakat sıkıştırılabilirliklerinin kısmen azaldığı saptanmıştır. Yapısında rGO bulunmayan SO₁ hidrojeli S₁ hidrojeli ile kıyaslandığında, sıkıştırılabilirlik oranı % 69'dan % 80,10'a, mekanik dayanımı da 9.33 kPa'dan 72.19 kPa'ya çıktığı görülmüştür. Yapıya IPN ajanı PANİ girmesiyle mekanik dayanımda önemli derecede gelişme meydana gelmiştir. Yapıdaki rGO miktarının artışına bağlı olarak PANİ miktarının artması ile mekanik dayanımı daha da artırmıştır. SO₂ hidrojelinin mekanik dayanımı 78.34 kPa iken SO₈ hidrojelinin mekanik dayanımı 375.95 kPa' a ulaşmıştır. Bu hidrojellerin sıkıştırılabilirlik oranları da yapıdaki PANİ miktarının artmasıyla kısmen azalmıştır.

Hidrojellerin şişme testleri incelendiğinde, S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ ve S₈ hidrojellerinin şişme kapasiteleri sırasıyla 85, 76, 74, 72, 71, 69, 66 ve 64 g su/ g olduğu bulunmuştur. Yapıya hidrofobik özellikli rGO girmesiyle şişme kapasitelerinde azalma meydana gelmiştir. SO₁, SO₂, SO₃, SO₄, SO₅, SO₆, SO₇ ve SO₈ hidrojellerinin şişme kapasiteleri ise sırasıyla 50, 49, 48, 47, 46, 43, 41 ve 38 g su/ g polimer olarak hesaplanmıştır.

SO hidrojel serisinin şişme kapasitesindeki azalma yapıdaki yarı IPN ajanı olarak davranış sergileyen PANİ'nin miktarındaki artıştan kaynaklanmaktadır.

%25 oranında şişmiş S hidrojel serisinin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri incelenmiştir. AAm miktarının %1'i kadar rGO içeren S₁ hidrojelinin 1.10⁻⁴ MHz frekanstaki iletkenliğinin 0.21 S/m olduğu, hidrojel yapısındaki rGO miktarı artmasıyla elektriksel iletkenliğin arttığı, rGO içeriği %12 olan S₇ hidrojelinin iletkenliği 0.40 S/m ile en yüksek iletkenlik değerine çıktığı ve daha sonra rGO içeriği %15 olan S₈ hidrojelinin iletkenliğinin kısmen azalarak 0.33 S/m'ye düştüğü saptanmıştır. Hidrojellerin elektriksel iletkenliğine frekansın etkisi incelendiğinde, artan frekansa bağlı olarak elektriksel iletkenliğin arttığı görülmüştür. S₁, S₂, S₃, S₄, S₅, S₆, S₇ ve S₈ hidrojellerin elektriksel iletkenlikleri, frekansın 1.10⁻⁴ MHz' den 10 MHz'e çıkmasıyla sırasıyla %40, %43, %41, %39, %36, %30, %33 ve %51 oranında artış göstermiştir.

%25, %50, %75 ve %100 olmak üzere dört farklı şişme değerine sahip SO hidrojel serisinin farklı frekanslardaki elektrik iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Hidrojel yapısına polianilin girmesiyle elektriksel iletkenlik değerlerinin önemli düzeyde arttığı saptanmıştır. Yapısında rGO içermeyen %25 şişme değerine sahip SO₁ hidrojelinin 10⁻⁴ MHz frekanstaki iletkenlik değerinin 15.40 S/m olduğu, SO₅ hidrojeline kadar artan rGO miktarı ile iletkenliğin artarak 20.20 S/m değerine ulaştığı daha sonra iletkenliğin azalarak SO₈ hidrojelinin iletkenliğinin 13.50 S/m değerine düştüğü bulunmuştur. Aynı oranda rGO miktarına sahip SO hidrojellerin aynı frekanstaki elektriksel iletkenliklerine şişme oranı etkisinin çok yüksek olduğu saptanmıştır. Örneğin SO₅ hidrojelini göz önüne aldığımızda, 10⁻⁴ MHz frekans ve %25, %50, %75 ve %100 şişme oranındaki iletkenlikler sırasıyla 20.20, 14.85, 9.96 ve 1.19 S/m olduğu saptanmıştır. %25, %50 ve %75 şişme oranına sahip tüm SO hidrojel serisi için, frekans arttıkça iletkenlik artış göstermiştir. İletkenlik artışı 100 Hz'den 10⁻¹ MHz' e kadar olan aralıkta çok yüksek oranda gerçekleşirken; 10⁻¹ MHz'den 10 MHz'e kadar olan aralıkta daha az oranlarda gerçekleşmiştir.

Biyomedikal uygulamalardaki performans değerlendirmesi için %25 oranında şişmiş SO₅ hidrojelini seçilerek direnç değişim sinyali, akıllı eldiven tasarımı ve EKG elektrotu tasarımı uygulamalarında kullanılmıştır. Esnek sensör görevi görecektir şekilde tek parmağa takılan hidrojel düz konumda ve bükülmüş konumda farklı direnç değerlerine sahip olduğu saptanmıştır. Mikrodenetleyici'nin ADC dönüşümüyle direnç değerleri voltaj değerlerine dönüştürülmüş ve şekildeki sinyal ile bu değişim gösterilmiştir.

Arduino uno mikrodnetleyici, ince film transistör (TFT) LCD düz panel ekran kullanarak el parmakları üzerinde sistem tasarlanmıştır. Sistem, dört adet eşit boyutta, iletkenlik ve esneklik özelliği barındıran hidrojellerin, parmaklara (küçük parmak, yüzük parmak, orta parmak, işaret parmak) yerleştirilerek parmakların bükülünce oluşturduğu direnç değişimden kaynaklı voltaj değerlerinin değişiminin, ikili sayı sistemine normalize edilmesi ile oluşturulmuştur. Sistem, parmak düz konumda iken “0” çıktısı, bükülme hareketini yaptığında ise “1” çıktısını verecek şekilde tasarlanmıştır. Bu sebeple farklı parmak kombinasyonları ile 2^4 (16) adet çıkış alınabilmektedir. İstenildiği takdirde hidrojel parmak sayısı arttırılarak kombinasyonlar arttırılabilir. Kombinasyon sayısı arttıkça türetilen kelime sayısı da artış potansiyeline sahiptir.

Arduino mega mikrodnetleyici kartı kullanarak elektrokardiyogram (EKG) devresi tasarlanmış ve ticari elektrotlar ile vücuttaki bağlantı yerlerinden bağlantıları sağlanıp EKG sinyali alınmıştır. Ticari elektrot yerine, sentezlenen iletken hidrojel elektrot olarak kullanılıp sinyaller alınmış ve bu sinyallerin görselleri kıyaslanmıştır. Her iki EKG sinyalinin de P, Q, R, S, T dalgaları, çok küçük değerdeki bir kondansatör yardımıyla gürültüden olabildiğince arındırılarak elde edilmiştir. Hidrojel elektrot ile sinyallerin sürekliliğinin daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

Bu tez kapsamında sentezlenen iletken özelliğe sahip özgün hidrojellerin, başta sensör, giyilebilir teknoloji ve elektrot olmak üzere birçok biyoelektronik uygulamada kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu bulunmuştur. Bu hidrojellerin başta elektriksel iletkenlik olmak üzere, sahip olduğu üstün özelliklerden yararlanarak biyomedikal mühendisliğindeki birçok alanda kullanılabilme potansiyeli taşıyan, önemli bir biyomalzeme olduğu öngörülmektedir.

8. KAYNAKÇA

- [1] **Ahmed, E. M.** (2015). “Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review”, *J. Adv. Res.*, c. 6, sayı 2, ss. 105–121, doi: 10.1016/j.jare.2013.07.006.
- [2] **Ohm, Y., Pan, C., Ford, M. J., Huang, X., Liao, J., ve Majidi, C.** (2021). “An electrically conductive silver–polyacrylamide–alginate hydrogel composite for soft electronics”, *Nat. Electron.*, c. 4, sayı 3, ss. 185–192, doi: 10.1038/s41928-021-00545-5.
- [3] **Yuk, H., Lu, B., ve Zhao, X.** (2019). “Hydrogel bioelectronics”, *Chem. Soc. Rev.*, c. 48, sayı 6, ss. 1642–1667, doi: 10.1039/c8cs00595h.
- [4] **Lin, S. vd.** (2016). “Stretchable Hydrogel Electronics and Devices”, *Adv. Mater.*, c. 28, sayı 22, ss. 4497–4505, doi: 10.1002/adma.201504152.
- [5] **Zhou, Y. vd.** (2019). “Highly Stretchable, Elastic, and Ionic Conductive Hydrogel for Artificial Soft Electronics”, *Adv. Funct. Mater.*, c. 29, sayı 1, doi: 10.1002/adfm.201806220.
- [6] **Çökeliler, D.** (2010). “Polimer Kimyası”, *Polim. Kimyası*, ss. 8–9.
- [7] **Kıymaz, N.** (2020). “Polipropilen/Polipirol Ve Polyester/Polipirol Kompozit Liflerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu”, Balıkesir Üniversitesi.
- [8] **Saçak, M.** (2005). *Polimer Kimyası*. Ankara: Gazi Büro Kitabevi.
- [9] **Kaya, A. İ.** (2016). “Kompozit Malzemeler ve Özellikleri”, *Poliüretan ve Kompoz. Sanayi Derg.*, c. 8, sayı January, ss. 38–45.
- [10] **Kashfipour, M. A., Mehra, N., ve Zhu, J.** (2018). “A review on the role of interface in mechanical, thermal, and electrical properties of polymer composites”, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, c. 1, sayı 3, ss. 415–439, doi: 10.1007/s42114-018-0022-9.
- [11] **Mao, C., Zhu, Y., ve Jiang, W.** (2012). “Design of electrical conductive composites: Tuning the morphology to improve the electrical properties of graphene filled immiscible polymer blends”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 4, sayı 10, ss. 5281–5286, doi: 10.1021/am301230q.
- [12] **Nilsson, J. ve Riedel, S.**, *Elektrik Devreleri*. Palme yayıncılık.
- [13] **Mu, Z. ve Wexler, A.** (1994). “Electrical impedance computed tomography - algorithms and applications”, *IEEE Nucl. Sci. Symp. Med. Imaging Conf.*, sayı pt 2, ss. 1302–1306, doi: 10.1109/nssmic.1993.701850.
- [14] **Erdönmez, S.** (2019). “Politiyofen, Polipirol Ve Poliindol Esaslı Kompozitlerin Sentezi, Yapısal Ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [15] **Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M., ve Gunatillake, P.** (2015). “Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications”, *RSC Adv.*, c. 5, sayı 47, ss. 37553–37567, doi: 10.1039/c5ra01851j.
- [16] **Nezakati, T., Seifalian, A., Tan, A., ve Seifalian, A. M.** (2018). “Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications”, *Chem. Rev.*, c. 118, sayı 14, ss. 6766–6843, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00275.

- [17] **Palza, H., Zapata, P. A., ve Angulo-Pineda, C.** (2019). “Electroactive smart polymers for biomedical applications”, *Materials (Basel)*, c. 12, sayı 2, doi: 10.3390/ma12020277.
- [18] **Idumah, C. I., Ezeani, E. O., ve Nwuzor, I. C.** (2021). “A review: advancements in conductive polymers nanocomposites”, *Polym. Technol. Mater.*, c. 60, sayı 7, ss. 756–783, doi: 10.1080/25740881.2020.1850783.
- [19] **Kumar, D. ve Sharma, R. C.** (1998). “Advances in conductive polymers”, *Eur. Polym. J.*, c. 34, sayı 8, ss. 1053–1060, doi: 10.1016/S0014-3057(97)00204-8.
- [20] **Ma, Z., Shi, W., Yan, K., Pan, L., ve Yu, G.** (2019). “Doping engineering of conductive polymer hydrogels and their application in advanced sensor technologies”, *Chem. Sci.*, c. 10, sayı 25, ss. 6232–6244, doi: 10.1039/c9sc02033k.
- [21] **Aydın, Z.** (2007). “İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirrol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması Ve Karakterizasyonu”, Ankara Üniversitesi.
- [22] **Das, T., B. Das, K., Parashar, K., ve Parashar, S. K. S.** (2016). “Temperature and frequency dependence electrical properties of $Zn_{1-x}Ca_xO$ nanoceramic”, *Acta Phys. Pol. A*, c. 130, sayı 6, ss. 1358–1362, doi: 10.12693/APhysPolA.130.1358.
- [23] **Shi, H., Liu, C., Jiang, Q., ve Xu, J.** (2015). “Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review”, *Adv. Electron. Mater.*, c. 1, sayı 4, ss. 1–16, doi: 10.1002/aelm.201500017.
- [24] **Hur, J. vd.** (2014). “Polypyrrole/agarose-based electronically conductive and reversibly restorable hydrogel”, *ACS Nano*, c. 8, sayı 10, ss. 10066–10076, doi: 10.1021/nn502704g.
- [25] **Zare, E. N., Makvandi, P., Ashtari, B., Rossi, F., Motahari, A. ve Perale, G.** (2020). “Progress in Conductive Polyaniline-Based Nanocomposites for Biomedical Applications: A Review”, *J. Med. Chem.*, c. 63, sayı 1, ss. 1–22 doi: 10.1021/acs.jmedchem.9b00803.
- [26] **Pyarasani, R. D., Jayaramudu, T., ve John, A.** (2019). “Polyaniline-based conducting hydrogels”, *J. Mater. Sci.*, c. 54, sayı 2, ss. 974–996, doi: 10.1007/s10853-018-2977-x.
- [27] **Du, J. ve Cheng, H. M.** (2012). “The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites”, *Macromol. Chem. Phys.*, c. 213, sayı 10–11, ss. 1060–1077, doi: 10.1002/macp.201200029.
- [28] **Harputlu, E.** (2021). “Yüksek İletkenliğe Sahip Farklı Üç Boyutlu Grafit Hidrojellerin Hazırlanması”, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilim. Derg.*, c. 10, sayı 1, ss. 420–425, doi: 10.28948/ngumuh.742883.
- [29] **Liao, G., Hu, J., Chen, Z., Zhang, R., Wang, G., ve Kuang, T.** (2018). “Preparation, properties, and applications of graphene-based hydrogels”, *Front. Chem.*, c. 6, sayı SEP, ss. 1–5,, doi: 10.3389/fchem.2018.00450.
- [30] **Mac Kenna, N., Calvert, P., Morrin, A., Wallace, G. G., ve Moulton, S. E.** (2015). “Electro-stimulated release from a reduced graphene oxide composite hydrogel”, *J. Mater. Chem. B*, c. 3, sayı 12, ss. 2530–2537, doi: 10.1039/c5tb00050e.

- [31] **Majhi, S. M., Mirzaei, A., H. Kim W., ve Kim, S. S.** (2021). “Reduced graphene oxide (Rgo)-loaded metal-oxide nanofiber gas sensors: An overview”, *Sensors (Switzerland)*, c. 21, sayı 4, ss. 1–19, doi: 10.3390/s21041352.
- [32] **Tiyek, İ. vd.** (2016). “Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu Synthesis of reduced graphene oxide by chemical method and its characterization”, *SAÜ Fen Bilim. Derg.*, c. 2, ss. 349–357.
- [33] **Sano, K., Ishida, Y., ve Aida, T.** (2018). “Synthesis of Anisotropic Hydrogels and Their Applications”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, c. 57, sayı 10, ss. 2532–2543, doi: 10.1002/anie.201708196.
- [34] **Yang, C. ve Suo, Z.** (2018). “Hydrogel ionotronics”, *Nat. Rev. Mater.*, c. 3, sayı 6, ss. 125–142, doi: 10.1038/s41578-018-0018-7.
- [35] **Ulusoy, A. ve Dikmen, N.** (2020). “Hidrojellerin Tıpta Uygulamaları”, *Arşiv Kaynak Tarama Derg.*, c. 29, sayı 2, ss. 129–137, doi: 10.17827/aktd.603432.
- [36] **Dragan, E. S.** (2014). “Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review”, *Chem. Eng. J.*, c. 243, sayı May 2014, ss. 572–590, doi: 10.1016/j.cej.2014.01.065.
- [37] **Mete, G.** (2011). Yüksek Lisans Tezi, "Biyopolimer İçeren İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Jellerin Sentezi Ve Karakterizasyonu", s. 125.
- [38] **Altinisik, A. ve Yurdakoc, K.** (2011). “Synthesis, characterization, and enzymatic degradation of chitosan/PEG hydrogel films”, *J. Appl. Polym. Sci.*, c. 122, sayı 3, ss. 1556–1563, doi: 10.1002/app.34278.
- [39] **Li, Y. vd.** (2021). “Facile preparation of stretchable and self-healable conductive hydrogels based on sodium alginate/polypyrrole nanofibers for use in flexible supercapacitor and strain sensors”, *Int. J. Biol. Macromol.*, c. 172, ss. 41–54, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.017.
- [40] **Sarı, F.** (2013). “Elektrokromik Uygulamalarda Kullanılacak Diaminobenzo[C]Sinnolin-5-Oksit Temelli Yeni Polimer Ve Polimer Kompozitlerinin Üretimi Ve Karakterizasyonu,” Selçuk Üniversitesi.
- [41] **Peng, B. L., Dhar, N., Liu, H. L., ve Tam, K. C.** (2011). “Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective”, *Can. J. Chem. Eng.*, c. 89, sayı 5, ss. 1191–1206, doi: 10.1002/cjce.20554.
- [42] **Zhou, C., Wu, Q., Yue, Y., ve Zhang, Q.** (2011). “Application of rod-shaped cellulose nanocrystals in polyacrylamide hydrogels”, *J. Colloid Interface Sci.*, c. 353, sayı 1, ss. 116–123, doi: 10.1016/j.jcis.2010.09.035.
- [43] **Chen, D. vd.** (2020). “Ultrastretchable, Tough, Antifreezing, and Conductive Cellulose Hydrogel for Wearable Strain Sensor”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 12, sayı 47, ss. 53247–53256, doi: 10.1021/acsami.0c14935.
- [44] **Boztepe, C., Daskin, M., Erdogan, A., ve Sarici, T.** (2021). “Preparation of poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropan sulfonic acid)-g-Carboxymethyl cellulose/Titanium dioxide hydrogels and modeling of their swelling capacity and mechanic strength behaviors by response surface method technique”, *Polym. Eng. Sci.*, c. 61, sayı 7, ss. 2083–2096, doi: 10.1002/pen.25736.
- [45] **Shan, D. vd.** (2018). “Polymeric biomaterials for biophotonic applications”, *Bioact. Mater.*, c. 3, sayı 4, ss. 434–445, 2018, doi: 10.1016/j.bioactmat.07.001.

- [46] **Shi, Y., Peng, L., Ding, Y., Zhao, Y., ve Yu, G.** (2015). “Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage”, *Chem. Soc. Rev.*, c. 44, sayı 19, ss. 6684–6696, doi: 10.1039/c5cs00362h.
- [47] **Peng, Q. vd.** (2020). “Recent advances in designing conductive hydrogels for flexible electronics”, *InfoMat*, c. 2, sayı 5, ss. 843–865, doi: 10.1002/inf2.12113.
- [48] **Min, J. H., Patel, M., ve Koh, W. G.** (2018). “Incorporation of conductive materials into hydrogels for tissue engineering applications”, *Polymers (Basel)*., c. 10, sayı 10, ss. 1–36, doi: 10.3390/polym10101078.
- [49] **Wu, L., Hu, Y., Tang, P., Wang, H., ve Bin, Y.,** (2021). “High stretchable, pH-sensitive and self-adhesive rGO/CMCNa/PAA composite conductive hydrogel with good strain-sensing performance”, *Compos. Commun.*, c. 24, sayı February, doi: 10.1016/j.coco.2021.100669.
- [50] **Yapici, M. K., Alkhidir, T., Samad, Y. A., ve Liao, K.** (2015). “Graphene-clad textile electrodes for electrocardiogram monitoring”, *Sensors Actuators B Chem.*, c. 221, ss. 1469–1474, doi: 10.1016/j.snb.2015.07.111.
- [51] **Shi, X. vd.** (2013) “Electromechanical polyaniline-cellulose hydrogels with high compressive strength”, *Soft Matter*, c. 9, sayı 42, ss. 10129–10134, doi: 10.1039/c3sm51490k.
- [52] **Han, L. vd.** (2018). “Transparent, Adhesive, and Conductive Hydrogel for Soft Bioelectronics Based on Light-Transmitting Polydopamine-Doped Polypyrrole Nanofibrils”, *Chem. Mater.*, c. 30, sayı 16, ss. 5561–5572, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b01446.
- [53] **Yang, J., Choe, G., Yang, S., Jo, H., ve Lee, J. Y.** (2016). “Polypyrrole-incorporated conductive hyaluronic acid hydrogels”, *Biomater. Res.*, c. 20, sayı 1, ss. 1–7, doi: 10.1186/s40824-016-0078-y.
- [54] **Baniasadi, H., Ramazani, A. S.A., ve Mashayekhan, S.** (2015). “Fabrication and characterization of conductive chitosan/gelatin-based scaffolds for nerve tissue engineering”, *Int. J. Biol. Macromol.*, c. 74, ss. 360–366, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.12.014.
- [55] **Dai, T., Qing, X., Zhou, H., Shen, C., Wang, J., ve Lu, Y.** (2010). “Mechanically strong conducting hydrogels with special double-network structure”, *Synth. Met.*, c. 160, sayı 7–8, ss. 791–796, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.01.024.
- [56] **Elyashevich, G. K. ve Smirnov, M. A.** (2012). “New pH-responsive and electroactive composite systems containing hydrogels and conducting polymers on a porous matrix”, *Polym. Sci. - Ser. A*, c. 54, sayı 11, ss. 900–908, doi: 10.1134/S0965545X12110028.
- [57] **Lim, C., Shin, Y., Jung, J., Kim, J. H., Lee, S., ve Kim, D. H.** (2019). “Stretchable conductive nanocomposite based on alginate hydrogel and silver nanowires for wearable electronics”, *APL Mater.*, c. 7, sayı 3, doi: 10.1063/1.5063657.
- [58] **Wang, Y., Gao, G., ve Ren, X.** (2020). “Graphene assisted ion-conductive hydrogel with super sensitivity for strain sensor”, *Polymer (Guildf)*., c. 215, s. 123340, 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2020.123340.

- [59] **Han, S., Liu, C., Lin, X., Zheng, J., Wu, J., ve Liu, C.** (2020). “Dual Conductive Network Hydrogel for a Highly Conductive, Self-Healing, Anti-Freezing, and Non-Drying Strain Sensor”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, c. 2, sayı 2, ss. 996–1005, doi: 10.1021/acsapm.9b01198.
- [60] **Rong, Q., Lei, W., ve Liu, M.** (2018). “Conductive Hydrogels as Smart Materials for Flexible Electronic Devices”, *Chem. - A Eur. J.*, c. 24, sayı 64, ss. 16930–16943, doi: 10.1002/chem.201801302.
- [61] **Xiao, X., Wu, G., Zhou, H., Qian, K., ve Hu, J.** (2017). “Preparation and property evaluation of conductive hydrogel using poly (vinyl alcohol)/polyethylene glycol/graphene oxide for human electrocardiogram acquisition”, *Polymers (Basel)*, c. 9, sayı 7, ss. 1–15, doi: 10.3390/polym9070259.
- [62] **Kalinauckas, A. T.** (2015). “Wearable technology”, *Eng. Technol.*, c. 10, sayı 4, ss. 36–43, doi: 10.1049/et.2015.0416.
- [63] **Zhang, W., Feng, P., Chen, J., Sun, Z., ve Zhao, B.** (2019). “Electrically conductive hydrogels for flexible energy storage systems”, *Prog. Polym. Sci.*, c. 88, ss. 220–240, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.09.001.
- [64] **Chen, W., Luo, M., Yang, K., ve Zhou, X.** (2020). “Simple pyrolysis of alginate-based hydrogel cross-linked by bivalent ions into highly porous carbons for energy storage”, *Int. J. Biol. Macromol.*, c. 158, ss. 265–274, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.123.
- [65] **Wang, Z. vd.** (2018). “Hydrogel Electrolytes for Flexible Aqueous Energy Storage Devices”, *Adv. Funct. Mater.*, c. 28, sayı 48, ss. 1–30, doi: 10.1002/adfm.201804560.
- [66] **Mehendale, N., Aurobindo, A., ve Kakatkar, S.** (2022). “A Review on Applications of FPGAs”, *SSRN Electron. J.*, doi: 10.2139/ssrn.4094931.
- [67] **Bulucu, F., Zengin, R., Kurt, F., Karadeniz, K., ve Ergüleç, M. E.** (2020). “İşitme ve Konuşma Güçlüğü Çekenlere Yardımcı Olan Eldiven Tasarımı”, *Eur. J. Sci. Technol.*, sayı November, ss. 228–231, doi: 10.31590/ejosat.821713.
- [68] **Eylem, Y.** (2015). *Polimer Teknolojisi*.
- [69] **William, D. G. Callister, R. D., Jr.** (2020). *Callister’s materials science and engineering*.
- [70] **Shahirdavarpanah, S.** (2015). “Antimikrobiyal Ajan Salan Hidrojel Bazlı Doku Genişleticilerin Geliştirilmesi”, s. 110.
- [71] **Trache, D. vd.,** (2020). *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications*, c. 8, sayı. doi: 10.3389/fchem.2020.00392.
- [72] “wikipedia”, erişim: 03.01.2023. https://en.wikipedia.org/wiki/Flex_sensor
- [73] **Zhu, L., Liu, Y., Wang, F., He, T., Tang, Y., and Yang, J.** (2018). “Preparation and the swelling properties of sodium alginate graft poly (acrylic acid-co-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid)/graphene oxide hydrogel composite,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 37, no. 8, pp. 2885–2893, doi: 10.1002/adv.21960.
- [74] **Ghobashy, M. M. and Bassioni, G.** (2018). “pH stimuli-responsive poly(acrylamide-co-sodium alginate) hydrogels prepared by γ -radiation for improved compressive strength of concrete,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 37, no. 6, pp. 2123–2133, doi: 10.1002/adv.21870.

- [75] **Tang, Q., Wu, J., Sun, H., Lin, J., Fan, S. and Hu, D.** (2008). "Polyaniline/polyacrylamide conducting composite hydrogel with a porous structure," *Carbohydr. Polym.*, vol. 74, no. 2, pp. 215–219, doi: 10.1016/j.carbpol.2008.02.008.
- [76] **Ulutürk, C. and Alemdar, N.** (2019). "Production of reduced graphene oxide-based electrically conductive hydrogel by using modified chitosan," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 40, pp. 1–8, doi: 10.1002/app.48008.
- [77] **Mac Kenna, N., Calvert, P., Morrin, A., Wallace, G. G., and Moulton, S. E.** (2015). "Electro-stimulated release from a reduced graphene oxide composite hydrogel," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 12, pp. 2530–2537, doi: 10.1039/c5tb00050e.
- [78] **Akbulut, S.,** (2011) "Polimerik Tabanlı Spinel Nanokompozit (Ni_{0.5}Zn_{0.4}Cu_{0.1}Fe₂O₄)X(CoFe₂O₄)₃-X Ferritlerinin Dielektrik Ve İletkenlik Özellikleri," Sakarya Üniversitesi, "Yüksek lisans tezi".
- [79] **Santos, N. A. V., Pulido, M. T. R. D., C. Tumacder, and Taaca, K. L. M.** (2021) "Effect of polyaniline on the structural, conductivity, and dielectric properties of chitosan," *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.*, vol. 2, p. 100129, doi: 10.1016/j.carpta.2021.100129.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Sedat ORUÇ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2020, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM:

- Aygün Cerrahi Aletler / Stajyer Mühendis (2019)
- Ottoman Grup İmplant/ Uygulamalı Mühendislik Eğitimi (2020)