



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**YENİ AMFİFİLİK POLİMERİK KRİYOJELLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

CANSU MELTEM GÜREL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ABDULKADİR ALLI**

DÜZCE, 2021

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YENİ AMFİFİLİK POLİMERİK KRİYOJELLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Cansu Meltem GÜREL tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Düzce Üniversitesi

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Koray ŞARKAYA

Pamukkale Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Ümit ERGUN

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Öznur DEMİR ORDU

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Koray ŞARKAYA

Pamukkale Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 26/08/2021

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

26 Ağustos 2021

Cansu Meltem GÜREL



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Abdulkadir ALLI'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen eş danışmanım değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Koray ŞARKAYA'ya da en içten Őükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca her türlü yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen, hep yanımda olan sevgili ve biricik eşim Murat GÜREL'e, eğitim hayatım boyunca her türlü fedakarlığı gösteren canım babam Eyip KAYMANLI'ya, canım annem Aysun KAYMANLI'ya, her zaman örnek ve destek olmaya çalıştığım biricik kardeşim Mirza Eyüpcan KAYMANLI'ya ve zamansızca aramızdan ayrılan, her daim yanımızda ve kalbimizde hissettiğimiz kıymetli ve rahmetli babam Necmi GÜREL'e ve diğer bütün KAYMANLI ve GÜREL aile üyelerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

26 Ağustos 2021

Cansu Meltem GÜREL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR.....	ix
SİMGELER	1
ÖZET	2
ABSTRACT	3
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLER.....	4
2.1. DOĞRUSAL (LİNEER) POLİMERLER.....	4
2.2. DALLANMIŞ ZİNCİRLİ POLİMERLER	4
2.3. ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLER.....	5
3. JELLER.....	6
3.1. HİDROJELLER	6
3.1.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....	7
3.1.2. Hidrojellerin Sentezi	8
3.1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	9
3.1.2.2. İyonik Polimerizasyon.....	9
3.1.2.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	10
3.1.3. Hidrojellerde Suyun Önemi ve Şişme	10
3.2. KRİYOJELLER	11
3.2.1. Kriyojellerin Yapısı ve Özellikleri.....	11
3.2.2. Kriyojellerin Hazırlanışı ve Karakterizasyonu	12
4. YAĞLAR.....	14
4.1. YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI.....	14
4.2. BİTKİSEL YAĞLARIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	15
4.3. YAĞ ASİTLERİNİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ	15
4.4. YAĞ ASİTLERİNİN OTOOKSİDASYONU.....	16
4.5. OTOOKSİDASYON MEKANİZMASI.....	16
5. HİDROJELLERİN TRİBOLOJİK DAVRANIŞLARI.....	17
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
6.1. ÇALIŞMA KAPSAMINDA KULLANILAN MADDELER.....	19
6.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	19
6.2.1. Manyetik Karıştırıcı.....	19
6.2.2. Dijital Hassas Terazî	19
6.2.3. Vakumlu Etüv.....	20
6.2.4. Fourier Transformlı İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	20
6.2.5. Yüze Alanı ve Gözeneklilik Analizi	20
6.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	20

6.2.7. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	20
6.2.8. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	20
6.2.9. Elementel Analiz.....	21
6.2.10. Pin-on Disk Test Cihazı	21
6.3. DENEYLERİN YAPILIŞI	21
6.3.1. Laboratuvar Koşullarında Bitkisel Yağ/Yağ Asidi Otooksidasyonu	21
6.3.2. Polimerik Linoleik Asidin Hidroksilasyonu	21
6.3.3. P(LinaOH-HEMA) Amfifilik Yarı IPN Kriyojellerinin Hazırlanması... ..	22
6.3.4. Şişme Özelliklerinin Belirlenmesi ve Fiziksel Karakterizasyon	23
6.3.5. Yağ Adsorpsiyonu Çalışması	24
6.3.6. Tribolojik Özelliklerin Belirlenmesi.....	25
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
7.1. PLİNAOH'UN KARAKTERİZASYONU	26
7.2. PLİNAOH-HEMA KRİYOJELLERİ	27
7.3. PLİNAOH-HEMA KRİYOJELLERİNİN KARAKTERİZASYONU.....	27
7.3.1. FT-IR Analizi.....	28
7.3.2. Yüzey Morfolojisi	28
7.3.3. Spesifik Yüzey Alanı Analizi.....	29
7.3.4. Elementel Analiz.....	30
7.3.5. Isısal (Termal) Analiz	30
7.3.6. Şişme Özellikleri.....	32
7.3.7. Yağ Adsorpsiyonu Kapasitesi Karşılaştırması.....	36
7.4. KRİYOJELLERİN TRİBOLOJİK DAVRANIŞLARI.....	38
8. SONUÇLAR.....	41
9. KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	45

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Zincirlerinin fiziksel yapılarına göre polimerler.	5
Şekil 3.1. Şematik olarak hidrojel yapısı.	6
Şekil 3.2. Serbest radikal polimerizasyonunun genel mekanizması (I: Başlatıcı, R: Radikal, M: Monomer).....	9
Şekil 3.3. Şişmiş bir hidrojelde bulunan su türleri.....	10
Şekil 3.4. Kriyojel üretim gösterimi (1: Donma, 2: Polimerleşme, 3: Erime).....	13
Şekil 4.1. Triglicerid molekülü reaksiyon şeması (R1, R2, R3 yağ asidi zinciri).....	14
Şekil 4.2. Doymamış linoleik yağ asidi otooksidasyon yoluyla peroksidasyonu.	16
Şekil 6.1. Polimerik linoleik asidin otooksidasyon reaksiyonu.	22
Şekil 6.2. Polimerik linoleik asidin hidroksilasyon reaksiyonu.....	22
Şekil 6.3. Pin-on disk test cihazında yapılan sürtünme test düzeneği.	25
Şekil 7.1. PLinaOH'ın FT-IR spektrumu.....	26
Şekil 7.2. PLinaOH'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	27
Şekil 7.3. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin optik görüntüleri.....	27
Şekil 7.4. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin FT-IR spektrumları (a:HC-0, b:HC-2, c:HC-4, d:HC-6, e:HC-8, f:HC-10).....	28
Şekil 7.5. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin SEM görüntüleri (a: HC-0, b: HC-2, c: HC-4, d: HC-6, e: HC-8, f: HC-10).....	29
Şekil 7.6. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin TGA/DTA diyagramları (a: HC-0, b: HC-2, c: HC-4, d: HC-6, e: HC-8, f: HC-10).....	31
Şekil 7.7. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin her iki durumdaki optik görüntüleri (kuru ve suda şişmiş).....	33
Şekil 7.8. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin şişme kinetiği eğrileri.....	35
Şekil 7.9. Yağ adsorplamış kriyojellerin resimleri.	37
Şekil 7.10. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin ortalama sürtünme katsayısı grafiği.	38
Şekil 7.11. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin ortalama ağırlık kaybı.	39
Şekil 7.12. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin aşınma testleri sonucunda oluşan aşınan yüzey görüntüleri a: HC-0, b: HC-4, c: HC-8.....	40

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 7.1. Kriyojellerin yüzey gözeneklilik analiz sonuçları.	29
Çizelge 7.2. Kriyojellerin elementel içeriği.	30
Çizelge 7.3. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin şişme karakterizasyon sonuçları.	33
Çizelge 7.4. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin diğer çözücülerdeki şişme oranları.	34
Çizelge 7.5. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin şişme kinetiği için parametreler.	35
Çizelge 7.6. Kriyojellerin yağ adsorplama kapasitelerinin belirlenmesi.	36
Çizelge 7.7. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin sürtünme katsayıları.	39



KISALTMALAR

APS	Amonyum persülfat
BET	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	Flourier Transformlu Infrared Spektrofotometre
HEMA	2-hidroksietil metkrilat
MBAA	N,N'metilenbisakrilamid
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
p-Lina	Polimerik linoleik asit
p-LinaOH	Hidroksillenmiş polimerik linoleik yağ asidi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TEMED	N,N,N',N'-tetrametilendimin
TGA	Termogravimetrik Analiz



SİMGELER

cm	Santimetre
cm ⁻¹	Dalga Sayısı Frekansı
Da	Dalton
g	Gram
mm	Milimetre
mmHg	Milimetreciva
mL	Mililitre
N	Newton
ppm	Milyonda Bir Birim
rpm	Dönüş Hızı
sn	Saniye
%	Yüzde
°C	Santigrat Derece
µm	Mikrometre

ÖZET

YENİ AMFİFİLİK POLİMERİK KRİYOJELLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Cansu Meltem GÜREL

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Ağustos 2021, 44 sayfa

Kriyojeller, kriyopolimerizasyon (kriyotropik jelleşme) şartlarında sentezlenen hidrojel sınıfına ait polimerik jel matrislerdir. Kriyojeller, genellikle birbiriyle bağlı süpermakrogözenekli süngerimsi esnek bir yapıya, yüksek gözenek yoğunluğuna sahip, sentezlenirken çözücü ve gözenek yapıcı olarak toksik madde gerektirmemeleri ve mekanik olarak dayanıklı olmaları sayesinde biyomedikal amaçlı birçok alanda uygulamaya sahiptirler. Amfifilik blok kopolimerlerin devamlı artan bir şekilde uygulamaları nedeniyle bu tür polimerleri üretmek; fizikokimyasal özelliklerini araştırmak ve geliştirmek gerekmektedir. Amfifilik kopolimerler hidrofobik ve hidrofilik polimerlerden ibaret hem polar hem non-polar fazlara ilgi duyan kopolimerlerdir. Birbiriyle uyuşmayan bloklardan oluşan bu kopolimerlerin amfifilik tabiatı onlara seçimli çözücülerde çok farklı özellikler kazandırır. Kütle yapısı içinde olduğu gibi aynı zamanda yüzeyde de mikrofaz ayrımına sebep olurlar. Seçimli ortam varlığında, çözücü içinde veya yüzeylerde, kendi içlerinde düzenlenmeleri, bir bloka göre çözücü ortamında diğer blok çökeceğinden dolayı kolloidal dağılım halini alır ve böylece miseller şeklinde yığılımlara, mikroemülsiyonlara ve absorblanmış polimer tabakalarının oluşmasına sebep olurlar. Bu tez kapsamında, amfifilik türden yeni nesil polimerik sistemler amfifilik kriyojellerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Oldukça hidrofilik yapıda olduğu bilinen kriyojeller, hidrosillenmiş polimerik yağ asitleri ile aynı polimer matrisinde buluşarak, hidrofilik ve hidrofobik yapıyı bir arada bulunduran yeni nesil amfifilik kriyojel sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Yapısal olarak literatürde pek rastlanmayan yeni amfifilik kriyojel sentezi için ana monomer HEMA (2-hidroksi etil metakrilat) monomeri tercih edilmiştir. HEMA monomeri, suda çözünebilir, biyoyumludur, kimyasal ve hidrolitik olarak kararlı yapıdadır. HEMA monomerinin yanında komonomer olarak önce oto-oksidasyon, sonrasında ise hidrosilasyon reaksiyonuna tabi tutularak modifiye edilmiş soya yağından üretilen polimerik linoleik yağ asidi kullanılmıştır. Sentezlenecek poly(HEMA-LinaOH) kriyojellerinin içeriğindeki hidrosillenmiş yağ asidi oranının değişimine karşılık kriyojelin morfolojik ve ısıl analiz değişimleri incelenmiştir. Sentezlenen kriyojellerin şişme özellikleri su ve farklı çözücülerdeki sıvı tutma kapasitesine göre incelenmiştir. Kriyojellerin yapısal karakterizasyonları için FTIR-ATR, yüzey ve morfolojik analizleri için SEM, elementel analiz EDAX, ısıl analileri için DSC, TGA yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar sözcükler: Amfifilik polimerler, Kriyojel, HEMA (2-hidroksi etil metakrilat), LinaOH, Linoleik asit.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW AMPHIPHILIC POLYMERIC CRYOGELS

Cansu Meltem GÜREL

Düzce University

Institute of Graduate Studies, Department of Chemistry

Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abdulkadir ALLI

August 2021, 44 pages

Cryogels are polymeric gel matrices belonging to the class of hydrogels synthesized under cryopolymerization conditions. Cryogels are generally used in many fields for biomedical purposes thanks to their interconnected supermacroporous spongy flexible structure, high pore density, not requiring toxic substances as a solvent and pore maker when synthesized, and being mechanically durable. Due to the ever-increasing application of amphiphilic block copolymers, it is possible to produce such polymers; It is necessary to investigate and improve its physicochemical properties. Amphiphilic copolymers are copolymers of interest in both polar and non-polar phases consisting of hydrophobic and hydrophilic polymers. The amphiphilic nature of these copolymers, which consist of incompatible blocks, gives them very different properties in selective solvents. They cause microphase separation on the surface as well as in the mass structure. In the presence of selective media, in the solvent or on the surfaces, their arrangement within themselves takes the form of colloidal dispersion due to the fact that the other block will collapse in the solvent medium relative to one block, and thus cause agglomerations in the form of micelles, microemulsions and the formation of absorbed polymer layers. Within the scope of this thesis, the synthesis and characterization of amphiphilic type new generation polymeric systems amphiphilic cryogels are aimed. It is aimed to synthesize a new generation amphiphilic cryogel that contains hydrophilic and hydrophobic structure by meeting the hydroxylated fatty acids in the same polymer mix and polymerizing together, which are known to be highly hydrophilic. The main monomer HEMA (2-hydroxy ethyl methacrylate) was preferred for the synthesis of new amphiphilic cryogel which is structurally not encountered in the literature. HEMA monomer is water soluble, biocompatible, chemically and hydrolytically stable. In addition to HEMA monomer, linoleic fatty acid produced from modified soybean oil by first auto-oxidation and then hydroxylation reaction was used as comonomer. The morphological and thermal analysis changes of the cryogel against the change in the hydroxylated fatty acid ratio in the content of the poly (HEMA-LinaOH) cryogels to be synthesized were examined. The swelling properties of the synthesized cryogels were investigated according to their liquid holding capacity in water and different solvents. FTIR-ATR for structural characterization of cryogels, SEM for surface and morphological analysis, EDAX for elemental analysis, DSC for thermal analysis, TGA methods were used.

Keywords: Amphiphilic polymers, Cryogel, HEMA (2-hydroxy ethyl methacrylate), LinaOH, Linoleic acid

1. GİRİŞ

Son yıllarda bitkisel ve hayvansal yağlar, biyobozunur polimer üretimi için yenilenebilir kaynakların en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Hayvansal yağlar doymuş yağ asitlerinden oluşur. Bitkisel yağlar tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşur. Çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşan bitkisel yağlar; mısır, ayçiçek, soya, susam, fındık, keten tohumu yağları bu gruba girer. Bitkisel yağlardan soya yağı, petrole dayalı monomerlere alternatif, yenilenebilir bir kaynak olarak ilgi çekicidir [1]. Yağlar ve yağ asitleri hava oksijeni ve güneş ışığı altında peroksidasyon, epoksidasyon ve propoksidasyon yoluyla polimerik yağ/yağ peroksidi vermek üzere polimerleştirilebilir. Doymamış yağ/yağ asidi otoksidasyonu, iki çift bağ arasındaki metilen grubundan hidrojenin tutulması sonucu, polimerik yağ/yağ asidi peroksitleri meydana gelir ve hiçbir katalizör kullanılmaksızın direk vinil monomerleriyle polimerizasyona uğratılırlar. Özellikle polimerik soya yağı, linoleik asit ve linolenik asit; polimerik yağ parçaları içeren bazı vinil polimerlerin blok/graft kopolimerlerini elde etmek için serbest radikal polimerizasyon yönteminde başlatıcı olarak kullanılmışlardır [2], [3]. Otokside olan bu polimerik yağların ve yağ asitlerinin polimerizasyonu tıbbi uygulamalara ışık tutan yeni polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır. Blok/graft kopolimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre amfifilik, elastomer ve/veya biyobozunur özellik kazanırlar. Bu nedenle polimerlerin kimyasal modifikasyonu son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yer almaktadır [4]. Son yıllarda yağ/yağ asitleri kullanılarak birçok yeni graft kopolimer sentezlenmiştir. Bu alanda yapılan ilk çalışma biyobozunur olmayan sentetik polimerler olan polistiren ve poli(metil metakrilat)'la, yenilenebilir polimerik keten tohumu yağı gibi bitkisel yağların oluşturduğu kopolimerin sentezidir. Bu sayede elde edilen graft kopolimerlerin biyo-malzeme özellik kazandığı gözlenmiş, hücre-kültürü büyütme çalışmaları yapılmış ve matris malzeme olma özelliği gösterdiği görülmüştür [2]. Literatürde, bu kapsamda yağ/yağ asitleri kullanılarak yapılan çalışmalar mevcuttur. Ancak, kriyojel olarak tabir edilen hidrojel sınıfına ait çapraz bağlı polimerik yapılar için kullanımı bugüne dek bildiğimiz kadarıyla rastlanmamıştır.

Hidrojeller, kendi kütlelerinin en az %20'si kadar su ve biyolojik sıvıları yapılarında muhafaza edebilen, çapraz bağlı ve üç boyutlu birbiri içerisine geçmiş ağ yapılı hidrofilik

polimerlerdir [5]. İçerdikleri yoğun çapraz bağlar sebebi ile biyolojik olarak çözünmezler ve bozunmazlar [6]. Hidrojellerin en önemli özelliği su alıp şişmelerinden önce ve sonrasında izotropik şişme sayesinde orijinal şekillerini muhafaza edebilirler [7]. Ayrıca biyoyumluluk göstermeleri ve düşük yüzey gerilimlerinden dolayı insan dokusuna benzediği bilinmektedir [8]. Reaksiyon koşullarına bağlı çeşitli parametreler üzerinde değişiklikler yaparak yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması ve ekonomik koşullarda elde edilebilmeleri nedeniyle istenilen boyutlarda (nano, mikro ya da makro) ve çeşitli formlarda (film, partikül, granül, disk, membran vb.) tasarlanarak sentezlenmeleri gibi elverişli özellikler sayesinde yaygın kullanım alanına sahip malzemelerdir [9]. Biyomateryal yönü neticesinde hücre büyütme, kontak lens, kornealar, doku mühendisliğinde yapay kıkırdak dokular, ilaç taşıyıcı-salınım sistemleri olarak değer gördükleri gibi, ağır metal iyonu uzaklaştırılması ya da zenginleştirilmesi hususunda membran özelliği göstermeleri neticesinde evre dostu polimerler olarak da bilinmektedirler [10]. Son dönemlerde elektronik uygulamalar içerisinde sensör ve iletken bazlı hidrojellerin sıklıkla kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur [11]. Kriyojelasyon (karyotropik jelasyon), uyarıcılara hızla yanıt veren dayanıklı makro gözenekli jeller hazırlamak için basit bir yöntemdir. Polimerizasyon donmuş bir suda çözünür monomer/polimer karışımında başlar, burada, buz kristalleri arasındaki ara boşluklarda kriyojelasyon meydana gelir. Gözenek oluşturan fonksiyonel bileşen olan buz kristallerinin çözünmesinden sonra, birbirine bağlı gözeneklerden oluşan bir polimer ağı oluşur [12]. Hidrojellerin hazırlanmasında kriyojelasyonun avantajları, buz kristallerinin inert şablonların rolünü oynaması ve böylece herhangi bir organik projenin yokluğundan kaçınmasıdır [13]. Son yıllarda literatürde gerçekleştirilen hidrojeller ile yapılan çalışmalara ait ilginin, kriyojel adı verilen hidrojel sınıfına ait başka birçok fonksiyonlu polimerik malzemelere yöneldiği bilinmektedir [14]. Kriyojeller, çözücünün donma noktasının altındaki bir sıcaklıkta serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle, genellikle bir başlatıcı/etkinleştirici sistem kullanılarak ya da fotoğraf veya elektron ışını başlatmasıyla sentezlenebilen üç boyutlu makrogözenekli hidrojel matrisler olarak adlandırılır [15]. Kriyojelleri, hidrojellerden ayıran en bariz fark, mekaniksel kararlılıklarıdır [16]. Hidrojeller şişmiş halde iken yumuşak ve kırılğandır, bu nedenle yüksek oranda şişmiş hidrojellerin mekanik dayanımları düşüktür. Kriyojeller ise yüksek mekanik dayanım ve elastikiyet özelliği gösterirler. Diğer yandan kriyojeller, süngerimsi yapıda olmalarına karşılık hidrojeller ise daha çok jel kıvamındadır [17]. Öte yandan hidrojellerin aksine, kriyojeller büyük gözenek boyutuna, kısa difüzyon yoluna, daha iyi

biyouyumluluğa ve fiziksel kararlılığa sahiptir [18]. Kriyojellerin en belirgin özelliği ise, kuvvet uygulandıktan sonra içerisinde bulunan çözücüyü dışarıya vererek %100 oranında sıkıştırılma özellikleri ve hemen arkasından çözücü içerisine konulduğunda hızlı şişme göstererek kısa süre içerisinde orijinal haline kavuşabilmeleridir [19]. Kriyojeller evre, sağlık, gıda gibi biyoteknolojik alanları kapsayan geniş bir uygulama alanına sahiptir [20]. Kriyojeller, monolitik kolon olarak uygulanabilecekleri gibi mikro veya nano parçacıklar (küreler, kafesler ya da partiküller) olarak kriyojel matrisine gömülerek yüzey alanını arttırma ve etkileşim düzeyini yükseltmek gibi avantajlar sağlayan yeni kompozit malzemeler de üretilebilir [21]. Kriyojellerin özellikleri arasında makromoleküler çözeltilerin ve hücrelerin etkin bir şekilde taşınması, yüksek biyouyumluluk, güçlü mekanik özellikler ve dokuya benzeyen su tutma sayılabilir. Kriyojeller makrogözenekler, kısa difüzyon yolu, düşük basınç düşmesi (düşük geri basınç) ve adsorpsiyon ve elüsyon basamaklarında çok kısa alıkonna süreleri sayesinde geleneksel kromatografi destek malzemelerine iyi bir alternatif olabilirler [22].



2. POLİMERLER

Çok sayıda monomerin düzenli bir şekilde kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı bileşikler polimer olarak adlandırılır [23]. Yunanca poly (çok) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesinden türemiştir. Birbirine bağlanan parça ve birimlerin oluşturduğu katılar ya da kimyasal olarak birbirine bağlı çok parça veya birimin oluşturduğu katılar olarak düşünülebilirler [24], [25].

Küçük moleküllü bileşiklerin sahip olduğu moleküllerden daha büyük moleküllere sahip olmaları nedeniyle polimer molekülleri makromoleküller olarak da adlandırılmaktadır. Büyük polimer moleküllerinin oluşması için monomer birimlerinin başlattığı bütün tepkimelere polimerleşme tepkimesi denir. Polimerleşme derecesi (n); polimer molekülünde yer alan zincir başına düşen tekrarlanan birim sayısıdır. Zincirlerinin fiziksel yapısına göre polimerler üç farklı şekilde adlandırılır [26].

2.1. DOĞRUSAL (LİNEER) POLİMERLER

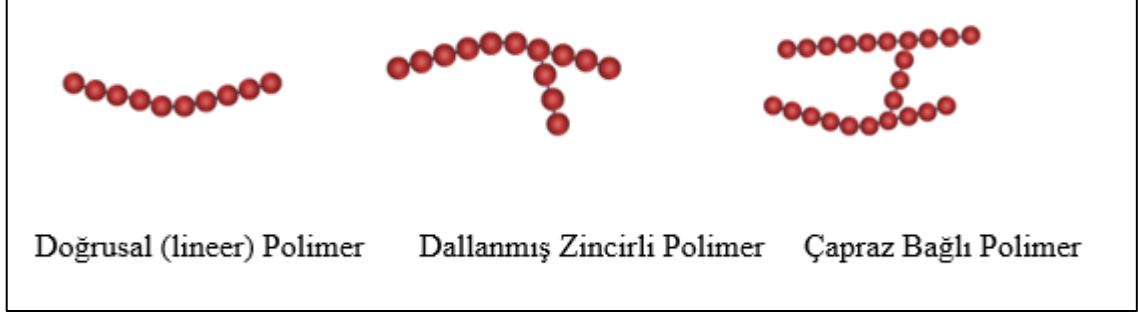
Karbon atomlarının birbirine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan, yapısında düz ve uzun zincirler içeren polimer türüdür. Poli(vinil klorür) (PVC), polietilen (PE), poli(akrilonitril) (PAN) gibi polimerler uygun çözücü ortamında çözünebilen polimerlerdir.

2.2. DALLANMIŞ ZİNCİRLİ POLİMERLER

Kendi kimyasal yapısına benzeyen başka zincir yapılarına kovalent bağlarla bağlanmış dal görünümlü uzun ana zincirli polimer türüdür. Doğrusal (linear) polimerler gibi uygun çözücülerde çözünürler. Doğrusal (linear) polimerlerden farklı olarak kristallenme oranları düşüktür, farklı viskozitelere sahiptir.

2.3. ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLER

Birden fazla zincir grubunun polimer zinciri üzerindeki dallara bağlanmasıyla oluşan polimer türüdür. Bu polimerler çözücülerde çözünmemelerine karşın çözücüyü yapısına alır ve şişerler.



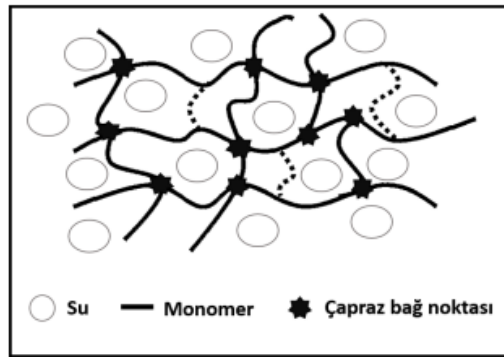
Şekil 2.1. Zincirlerinin fiziksel yapılarına göre polimerler.

3. JELLER

Ağ yapılı, üç boyutlu, çapraz bağlı ve çözücüsünde şişmiş halde bulunan polimerler jel olarak adlandırılır [27]. Jeller yapısında bulundukları çapraz bağların türlerine göre kimyasal ve fiziksel jeller olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal jeller; çapraz bağlanma doğasının kimyasal karakterde olduğu, polimer-su etkileşim parametresi ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak dengede şişmiş halde olan jellerdir. Fiziksel jeller; ağ yapı zincirlerinin zincir dolaşmaları veya hidrojen bağı, hidrofobik etkileşimler gibi ikincil etkileşim kuvvetleri sayesinde bir arada tutulan jellerdir. Genel olarak yapılarının büyük kısmı sıvıdır ve hem katımsı hem de sıvımsı özelliklere sahiptirler. Sahip olduğu üçboyutlu çapraz bağlı ağ yapı çözücünün dışarıya akmasını sonlandırırken, çözücü polimer ağ yapının çökmesine engel olur. Katımsı özellik göstermesinden dolayı deforme olan jeller esme modül sayesinde orijinal haline geri döner [28].

3.1. HİDROJELLER

Sulu ortamlarda çözünmeyen, şişme özelliğine sahip olması nedeniyle suyun büyük miktarını yapısına alan, çok sayıda hidrofilik gruplara sahip, üçboyutlu, ağ yapılı polimerler hidrojel olarak adlandırılır.



Şekil 3.1. Şematik olarak hidrojel yapısı.

Ana zincir ya da yan zincir dallarında hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip su seven grupları (hidroksil, karboksil, karbonil, sülf, amin ve amid) bulunduran polimerler hidrojel özelliği gösterirler. Çapraz bağlı bu polimerlerin hacim ve kütle artışıyla

şişmesinin nedeni bu gruplarla bağ yapmasıdır. Çapraz bağlar hem zayıf kuvvetlerle (van der Waals ve hidrojen bağı) hem de güçlü kovalent ve iyonik bağlarla da oluşabilir. Hidrojellerin sahip oldukları ağısı yapı, suda çözünmeme özellikleri, mekanik dayanım ve fiziksel bütünlük hidrojellerin çapraz bağlanması sayesinde. Bu sayede hidrojeller suda ağırlıklarının yaklaşık olarak 10-20 katı kadar suyu absorplayıp denge hacmine kadar şişmekte ve orijinal hallerini korumaktadırlar [29].

Hidrojeller; eczacılık, tıp, veterinerlik, ziraat, biyomühendislik, inşaat ve tekstil sektörlerinde; ilaç salımı, çocuk bezi, moleküler elek, kontak lens, yapay organ ve nem tutucu olarak sıkça kullanılmaktadır.

3.1.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller aşağıdaki şartlara göre sınıflandırılırlar.

- Fiziksel yapılarına göre;
 - Amorf hidrojeller
 - Yarı-kristalin hidrojeller
 - Hidrojen bağı hidrojeller
- Çapraz bağlanma durumlarına göre;
 - Fiziksel hidrojeller
 - Kimyasal hidrojeller
- Hazırlanma yöntemine göre;
 - Homopolimer hidrojeller: Tek tür hidrofilik monomerlerden oluşurlar. Örneğin; Poli(2-hidroksietilmetakrilat) (pHEMA).
 - Kopolimer hidrojeller: En az bir monomerin hidrofilik yapıda olduğu iki komonomerin iyonik ya da kovalent çapraz bağlanmasıyla oluşurlar. Örneğin; poli(HEMA-ko-AA).
 - Çoklu polimer hidrojeller: Üç veya daha fazla monomerden oluşurlar.
 - IPN (interpenetrating networks) hidrojeller: Çapraz bağı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesiyle oluşurlar.

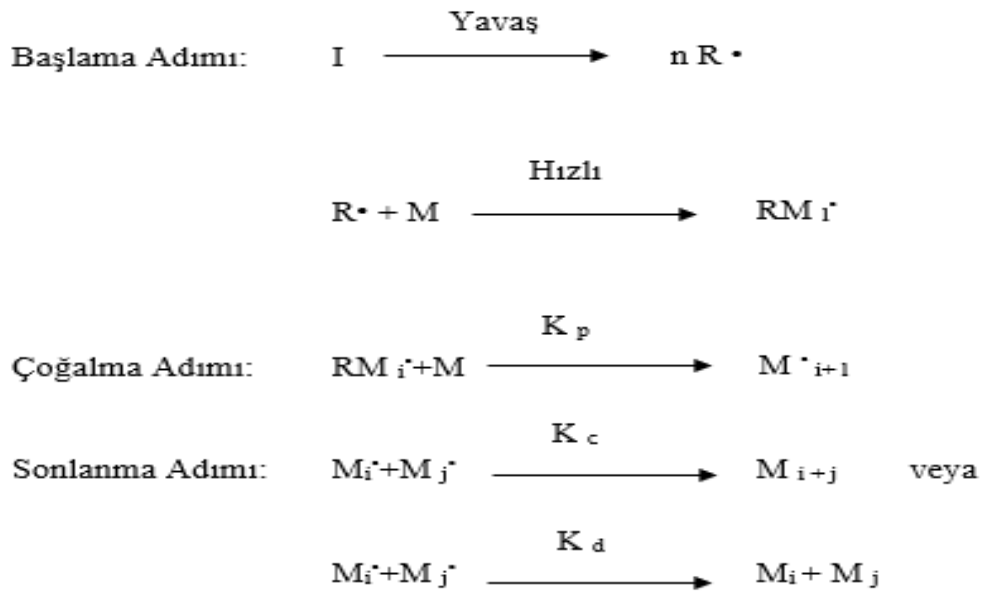
- İçerdikleri yan gruplara göre;
 - Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller: Homopolimerik veya kopolimerik nötr (yapısında yüklü grup bulundurmayan) hidrojellerdir.
 - İyonik hidrojeller: İyonik yüklü monomerlerden hazırlanan polielektrolitler olarak da bilinen hidrojellerdir.
 - Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller: Negatif yüklü anyonik veya asidik monomerlerin homopolimerlerinde ya da anyonik monomerle nötr monomerin kopolimerinin birleşiminden oluşan hidrojellerdir.
 - Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller: Pozitif yüklü katyonik veya asidik monomerlerin homopolimerlerinde ya da katyonik monomerle nötr monomerin kopolimerinin birleşiminden oluşan hidrojellerdir.
 - Poliamfolitik hidrojeller
- Kaynaklarına göre;
 - Doğal hidrojeller
 - Sentetik hidrojeller
- Su içeriklerine göre;
 - Düşük (%20-50) şişme dereceli hidrojeller
 - Orta (%50-90) dereceli hidrojeller
 - Yüksek (%90-99,5) dereceli hidrojeller
 - Süper-absorban (%>99,5) hidrojeller
- Kimyasal kararlılıklarına göre;
 - Biyobozunur hidrojeller
 - Biyobozunmayan hidrojeller

3.1.2. Hidrojellerin Sentezi

Hidrojeller üç farklı yöntem ile sentezlenmektedir. Sentezlenme yöntemlerine göre hidrojeller farklı özellikler ve avantajlara sahiptir.

3.1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Radikallerin üzerinde zincir polimerleşmesinin yürüdüğü ve üç aşamadan oluşan polimerizasyon türüdür. İlk aşamada monomer molekülleri çeşitli yöntemler (ısısal, fotokimyasal başlatıcılar, çeşitli yüksek enerji) sayesinde radikal haline dönüştürülür. Ortama dışarıdan termal veya fotokimyasal başlatıcı eklemek radikal oluşturmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu başlatıcılar (genellikle peroksitler, diazo bileşikleri ile redoks çiftleri) radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatmış olurlar. Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür, molekül ağırlığı artar, monomer sayısı azalır ve ortamdaki radikaller sönmülmeye başlar. Bütün radikaller çeşitli yollarla (yeni çift bağ oluşturma, başka radikal ile reaksiyona girme, dallanma) sönmülmeye ve polimerizasyon biter. Serbest radikal polimerizasyonunun genel mekanizması Şekil 3.2'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 3.2. Serbest radikal polimerizasyonunun genel mekanizması (I: Başlatıcı, R: Radikal, M: Monomer).

3.1.2.2. İyonik Polimerizasyon

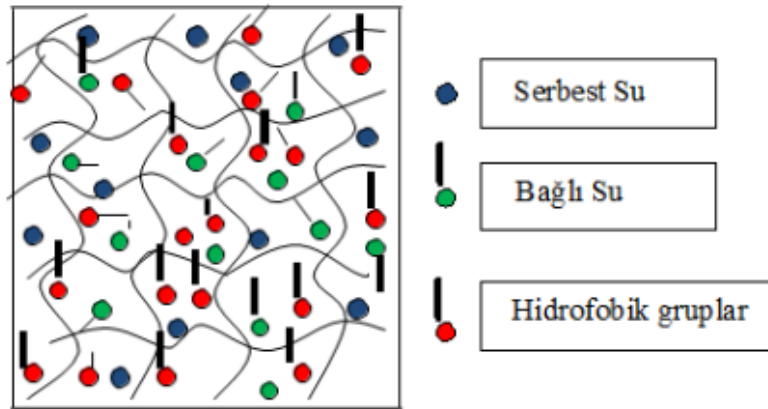
Çift bağın etrafındaki yan grupların etkisi ile elektriksel yüke sahip (anyonik veya katyonik) yapı oluşmasını sağlayan polimerizasyon türüdür. İyonik polimerizasyon çok hızlı ilerler.

3.1.2.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Farklı veya benzer yapıdaki en az iki tane poli-fonksiyonel grup (-OH, -COOH, -NH₂) taşıyan monomerlerin çoğunlukla küçük bir molekülü uzaklaştırarak reaksiyona girmesiyle kondenzasyon polimerleri oluşur.

3.1.3. Hidrojellerde Suyun Önemi ve Şişme

Yapısında -OH, -NH₂, -COOH, -COOR gibi polar hidofilik fonksiyonel gruplar içeren jeller hidrojel olarak adlandırılır. Bu gruplar su ile etkileşime girerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Böylece jelin şişer ve jelin hacmi ve kütlesi artar. Bir jelde ne kadar fazla hidofilik grup varsa şişme de o oranda artar. Şişmiş bir hidrojelde bağlı su (polimerin polar grupları ile hidrojen bağı yapan su), ara yüzey suyu (polimerin hidrofobik grubu çevresinde toplanan su) ve serbest ya da kütle suyu (polimerin gözeneklerini dolduran serbest su gibi davranan, polimerle etkileşmeyen su) olmak üzere üç tür su vardır. Şekil 3.3'de şişmiş bir hidrojelde bulunan su türleri gösterilmektedir [30].



Şekil 3.3. Şişmiş bir hidrojelde bulunan su türleri [30].

Polimer yapısında meydana gelen değişimler doğrultusunda küçük molekülü bir sıvının polimer tarafından soğurulması şişme olarak tanımlanır. Şişmenin tek yönlü karılma olmasının sebebi polimer moleküllerinin büyük boyutlarıdır. Çözücü molekülleri polimerin yapısal boşluklarına girer ise polimerin makromoleküler yapılarının arasını zorla açar ve böylece yapılar arası şişme gerçekleşir. Çözücü molekülleri polimerin yapısal boşluklarına değil polimerin kendi yapısının içerisine girerse makromolekülleri zorla açar ve yapı içi şişme gerçekleşir. Şişme boyunca çözücü içeriği artar, polimer yapısı birbirinden uzaklaşır ve içerisinde çözücü bulunan oynak polimerik ağ yapısı oluşur.

Polimerlerde iki çeşit şişme vardır.

- Sınırsız şişme; çözünme olarak da bilinen bu şişme türü kendiliğinden çözeltilmeye dönüşür. Polimer molekülleri çözücü moleküllerinden binlerce kat büyüktür ve bu nedenle moleküller hareketlilik açısından oldukça farklıdır. Küçük moleküle sahip çözücünün hareketliliği çok yüksek, makromoleküllerin hareketliliği ise çok düşüktür. Bu sebeple polimer molekülleri çözücü fazına geçmekte zorluk çeker ve polimerler çözünmeden önce çokça miktarda sıvıyı içlerine alarak şişerler.
- Sınırlı şişme; küçük molekülü sıvılar ve polimerlerin etkileşmesi ile gerçekleşen şişmedir. Bu tür şişmede polimerler kendiliğinden çözünemez çünkü sıvılar polimer tarafından sınırlı şekilde tutulur. Bu nedenle saf haldeki küçük molekülü sıvı ve küçük molekülü sıvının polimerdeki çözeltisi olmak üzere iki faz oluşur. Oluşan bu iki faz gözle rahatlıkla görülebilir.

Yapısında bulundurduğu fonksiyonel grupların birbiriyle ve çözücüyle etkileşimi polimerik jelin şişme yeteneğini belirler [31].

3.2. KRİYOJELLER

Çözücünün donma noktasından düşük sıcaklıklarda sentezlenebilen hidrojel kriyojel olarak tanımlanır. İlk olarak dondurulmuş ortamda oluşan polimerik jelleri tanımlamak için kullanılmıştır. Buz kristalleri kriyojellerde porojen (gözenek yapıcı) olarak kullanılır. Polimerleşme donma sıcaklığının altında gerçekleştikten sonra kriyojeller oda sıcaklığına getirilir. Oda sıcaklığına gelen kriyojellerde buzlar erir ve birbirine bağlı makrogözenekler oluşur. Büyük gözenek boyutu, kısa difüzyon yolu, iyi biyouyumluluk, yüksek mekanik ve fiziksel kararlılık kriyojelleri hidrojellerden ayıran özelliklerden bazılarıdır [32].

3.2.1. Kriyojellerin Yapısı ve Özellikleri

Kriyojeller geniş makro gözenekli, heterojen ve transparan olmayan malzemelerdir. Makrogözenek boyutları başlangıçtaki monomer/polimer, çözücü, çapraz bağlayıcı ve başlatıcının deneysel koşullarına (derişim, sıcaklık, donma hızı) bağlı olarak geniş aralıkta bulunabilir.

Gözenek yapısı, gözenek duvarı kalınlığı, şişmiş gözenek duvarlarındaki polimer yoğunluğu gibi özellikler kriyojelin sahip olacağı özellikleri belirler. Kriyojeldeki kütle

transferi gözenek ağlar arası bağlantı ile birlikte tanımlanan toplam gözenek hacmi ile sağlanır. Kriyojelin makroskopik mekanik özellikleri ise gözenek duvar kalınlığı ve yoğunluğu ile belirlenir.

Toplam kütlelerin %97'sine kadar çıkabilecek kadar büyük miktarda sıvıya sahip kriyojellerde en yaygın kullanılan çözücü sudur. Duvarlar içindeki polimer ağı tarafından bağlanan çözücü ve gözeneklerde bulunan kılcal bağlı veya serbest çözücü kriyojel içindeki toplam sıvı hacmini belirlemede kullanılan iki büyük etmendir [33].

Suyun polimer zincirlerinin içerisinde yavaşça difüzenmesi hidrojenlerin su içerisinde şişebilmeleri için gereken zamanı uzatır. Kriyojellerin daha kısa sürede şişmesi için kriyojelin süper makro gözeneklere sahip olması gerekir. Bazı uygulamalar için ise yavaş şişme özelliği gösteren kriyojellerin kullanımı tercih edilmektedir. Burada ise durum tam tersidir yani kriyojelin süper mikro gözeneklere sahip olması gerekmektedir.

Kriyojeller oluşurken ortamda bulunan buz kristalleri monomer çözeltisini ilk hacminden daha küçük hacme geçmesine neden olur. Bu sayede kalın bir duvar gözeneklerin etrafını örür. Bu kalın gözenek duvarları kriyojele mekanik güç sağlarken aynı zamanda elastik yapıda olmasını da sağlar. Bu elastik yapı kriyojelin doku mühendisliği uygulamaları ve salım formülasyonlarında uygulama alanında kullanılması için ideal bir özelliktir.

Kriyojellerin kısa sürede şişme özelliğine sahip olmaları çevresel değişikliklere (pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, manyetik alan) duyarlılık kabiliyetini arttırmaktadır.

3.2.2. Kriyojellerin Hazırlanışı ve Karakterizasyonu

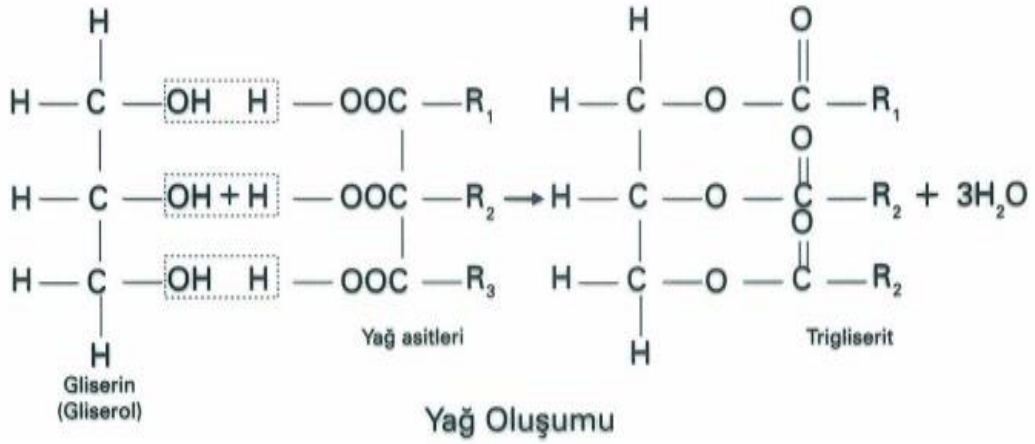
Kriyojelin oluşması için sıcaklığın çözücünün donma noktasının altında olması gerekir. Çözücünün büyük kısmı donarak birbirine bağlı buz kristalleri oluşturur. Donmuş olan bu çözücü kristalleri gözenek oluşturucu ajan görevini üstlenmektedir. Aynı zamanda buz kristallerinin etrafında bir ağ yapı oluşur. Bunun nedeni ise buz kristallerinin etrafında donmamış sıvıda bulunan polimer öncülerinin polimerleşmesidir. Polimerleşme tamamlandıktan sonra donmuş karışımın oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve içerisindeki buz kristalleri erir, makrogözeneklere sahip polimer ağ yapısı oluşumu tamamlanır [34].



Şekil 3.4. Kriyojel üretim gösterimi (1: Donma, 2: Polimerleşme, 3: Erime) [34].

4. YAĞLAR

Çift karbon sayılı doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin triesterleri yağlar olarak tanımlanır. Çift karbonlu monokarboksilli asitler ve düz uzun zincirler bir araya gelerek yağ asitlerini oluştururlar. Üç değerli bir alkol olan gliserin üç mol yağ asidi ile esterleşir. Gliserin yağ oluşumunda kullanıldığından dolayı gliserit olarak da tanımlanabilmektedir. C, H ve O elementleri saf yağın bileşimini oluşturmaktadır. Yağlar suda çözünmediklerine karşın birçok organik çözücü içerisinde çözünürler. Yoğunlukları ise sudan daha düşüktür.



Şekil 4.1. Triglicerid molekülü reaksiyon şeması (R1, R2, R3 yağ asidi zinciri).

4.1. YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI

Organik kimyada lipit olarak da adlandırılan yağlar kaynaklarına göre şu şekilde sınıflandırılırlar:

- Bitkisel yağlar: Bitkilerin çekirdek veya meyvelerinde sıvı veya katı halde bulunurlar. Örneğin; zeytinyağı, ayçiçek yağı, soya yağı, badem yağı, Hindistan cevizi yağı.
- Hayvansal yağlar: Koyun, sığır ve balık gibi hayvanlardan elde edilen katı halde bulunan yağlardır.

- Eteri (esans) yağlar: Alkol, aldehit, fenol, organik asit ve keton gibi gruplardan oluşan fakat gliserin içermeyen bu yağlar keski kokulu ve uçucu sıvılardır ve bazı bitkilerde doğal halde bulunur.
- Madeni yağlar
- Mumlar

4.2. BİTKİSEL YAĞLARIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Gliseridler olarak da bilinen bitkisel yağlar, bitkisel kökenli, suda çözünmeyen, gliserolün (HOCH₂CHOHCH₂OH) uzun zincirli yağ asidi esterleridir. Kimyasal bileşimindeki farklılıklardan dolayı oda sıcaklığında katı ya da sıvı halde bulunurlar.

Düşük erime noktasına sahip, genellikle doymamış yağ asitlerinden oluşan yağlar (oleik asit, linoleik asit, linolenik asit) sıvıdır. Yüksek erime noktasına sahip, genellikle doymuş yağ asitlerinden oluşan yağlar (laurik asit, palmitik asit, stearik asit) ise katıdır.

4.3. YAĞ ASİTLERİNİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Çoğunlukla çift karbonlu, düz zincirli ve farklı zincir uzunluğu gösteren mono bazik organik asitler yağ asitleri olarak tanımlanır.

Yağların sabunlaştırılması sonucunda oluşan yağ asitlerinin tuzlarının asitlerle reaksiyonu sonucunda yağ asitleri elde edilir.

Oda sıcaklığında katı halde bulunan doymuş yağ asitlerinin alkil grubundaki bütün bağlar sigma bağından yani tek bağdan oluşur. Örneğin;

Palmitik asit C₁₅H₃₁-COOH

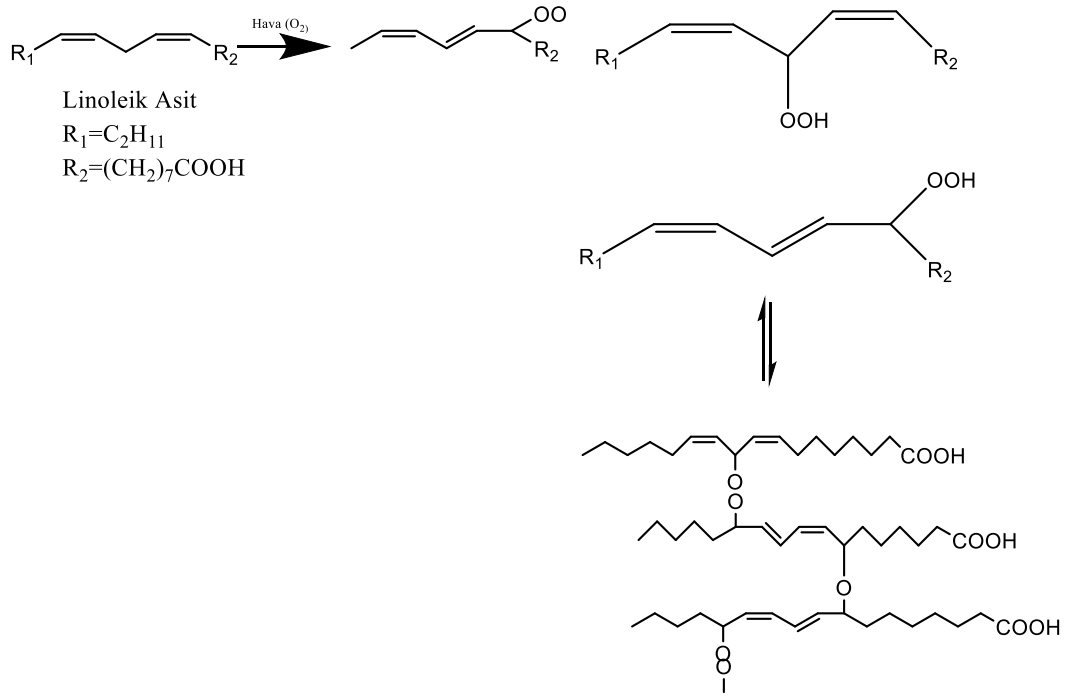
Stearik asit C₁₇H₃₅-COOH

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan doymamış yağ asitlerinin alkil grubunda bir veya birden fazla sayıda çift bağ bulunur. Örneğin;

Linoleik asit CH₃-(CH₂)₄CH=CH-CH₂CH=CH(CH₂)₇COOH

4.4. YAĞ ASİTLERİNİN OTOOKSİDASYONU

Havanın oksijeni ve serbest radikal zincir mekanizması sonucu doymamış yağ asitleri otooksidasyona uğratılırlar. Doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile çapraz bağlı polimer filmler oluştururlar. Bu oluşum tekli doymamış yağ asitlerinde daha azken çift bağ arttıkça artar.



Şekil 4.2. Doymamış linoleik yağ asidi otooksidasyon yoluyla peroksidasyonu.

4.5. OTOOKSİDASYON MEKANİZMASI

Otooksidasyon başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamaktan oluşur. Reaksiyon alil metil grubu taşıyan doymamış yağ asidinden hidrojen atomu ayrılması ile başlar. Serbest radikalın oksijenle reaksiyona girip peroksi radikaller (ROO^\cdot) oluşturması ise büyüme basamağında gerçekleşir. Okside edilmiş yağlar yüksek viskoziteye ve iyi film oluşturma özelliklerine sahiptir. Bu nedenle çoğunlukla yağ esaslı bağlayıcılarda kullanılır. Otokside olmuş yağ asitleri peroksit içerdiğinden serbest radikal polimerizasyonunda makro peroksi başlatıcısı olarak kullanılır. Bu sayede bazı yeni graft kopolimerlerin sentezlenmesi sağlanır [26].

5. HİDROJELLERİN TRİBOLOJİK DAVRANIŞLARI

Birbiriyle ilişkili yüzeylerin göreceli davranışta sürtünmesi, aşınması ve yağlanması üzerine yoğunlaşan ‘Triboloji’ bilimi, 1967 yılında ilk kez bir komisyon tarafından tanımlandı. ‘Triboloji’, yıpranma veya kayma anlamına gelen Yunanca ‘tribos’ teriminden türetilmiştir ve daha sonraları bu terim geliştirilerek benimsenmiştir.

Sürtünme, temas halinde olan bireysel cisimlerin hareketine karşı gösterdiği dirençtir. Terim, ovalamak anlamına gelen Latince fricare fiilinden türetilmiştir. Madde; katı, sıvıya da gaz halinde olabildiği gibi ya da sürtüşme, bir beden içindeki içsel enerji hoşgörüsü prosedürlerine bağlı olabilir. Tersine, aşınma, temas eden parçalara sahip tüm ekipmanda meydana gelen bir olgudur. Aşınmaya neden olabilecek üç koşul, yüzeyden yüzeye temas (sürtünme aşınması); yabancı madde ile yüzey teması (aşındırıcı aşınma); ve korozif malzemelerden kaynaklanan erozyon (aşındırıcı aşınma). Aşındırıcı aşınma, rahatsız edici kalıntıları gidermek için bir filtreleme aracı başlatılarak tıkanabilir. Korozif aşınma, yüzeyi etkileyen ihtiyatsız çeşitliliğe karşı koyabilen katkı maddeleri aracılığıyla kontrol edilebilir. Son olarak, sürtünmeyi ve aşınmayı azaltmak ve kayma yolu boyunca oluşan ısı ve kalıntıları gidermek için kayan ara yüzde bir gaz, sıvı veya katı yağlayıcı biriktirerek iki kayan katı arasında yağlama başlatılır. Yağlama prosesleri, temas eden cisimlerin geometrisine, kayma yüzeylerinin pürüzlülüğüne ve dokusuna temas eden yüke, basınç ve sıcaklığa, yuvarlanma ve kayma hızlarına, çevresel koşullarının yanı sıra, yağlayıcının özellikleri, malzeme bileşimi, yüzeye yakın tortunun özellikleri fiziksel ve kimyasal koşullara bağlı olarak çok çeşitli parametrelerde incelenebilir.

Tribolojik açıdan eklem kıkırdağı, düşük aşınma hızı ve düşük sürtünme katsayısına sahip olduğu için oldukça verimli kauçuksu bir yüzeydir. Birçok osteoartiküler hastalık eklem kıkırdak dokusunu etkileyerek kıkırdağa zarar vererek ağrı ve eklem fonksiyon bozukluklarına yol açar. Ağrıyı gidermek ve doku fonksiyonunu eski haline getirmek için çeşitli prosedürler bugüne dek geliştirilmiştir. Mevcut tüm bu prosedürler, greft durumunda canlı doku implantlarına veya cansız doku durumunda protezlere dayanmaktadır. Bununla birlikte, bu prosedürlerin doku mevcudiyeti, hastalık bulaşma potansiyeli, boyut ve aşınma gibi bazı dezavantajları vardır. Sonuç olarak, birçok çalışma eklem kıkırdağını ikame etmek veya eklem değişimlerini optimize etmek amacıyla

polimerik sentetik malzemelere ilgi duyulmaktadır. Bu polimerler içerisinde hidrojel, yapısında bulunan eklem kıkırdağının %80 oranında sudan oluştuğu dikkate alındığında, eklem kıkırdağının yapısına en yakın olanlardır. Hidrojeller, hidrofilik polimerlerden elde edilen ve büyük miktarlarda suyu emebilen bir ağ ile sonuçlanan çapraz bağlı polimer zincir ağından oluşan biyomalzemelerdir. Kollajen veya aljinat gibi doğal polimer zincirlerinden veya poli(vinil alkol) (PVA), poli(akrilik asit) (PAA) veya p(2-hidroksietil metakrilat) (p(HEMA)) gibi sentetik polimerlerden yapılabilirler. Biyouyumlulukları, sentezlenebilme kolaylığı ve viskoelastik özellikleri nedeniyle sentetik hidrojel, eklem kıkırdağı ikamesi olarak kullanım için oldukça uygundur. Özellikle çeşitli çapraz bağlanma dereceleri ve hidrofilikliğe sahip poli(HEMA) bazlı hidrojel, yapıları eklem kıkırdağına benzer olduğu için dikkate alınmıştır. Literatürdeki veriler, HEMA bazlı hidrojelinin mekanik performansının yapılarına (özellikle gözenekliliklerine) ve hidrofiliklik derecelerine bağlı olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bu tez çalışması içerisinde, eklem kıkırdağının mekanik ve fizikokimyasal özelliklerine mümkün olduğunca yaklaşmak için HEMA kriyojelinin yapısına dahil olan polimerik yağ asit içeriğinin değişimine bağlı olarak sentezlenen yeni kriyojellerin fizikokimyasal özelliklerini kontrol etmeye yönelik bir uygulamayı içermektedir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. ÇALIŞMA KAPSAMINDA KULLANILAN MADDELER

Kriyojel sentezi için kullanılan kimyasallar ve tedarikçiler şu şekildedir:

Monomer olarak 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), polimerizasyon öncüsü ve çapraz bağlayıcı olarak *N, N'*-metilen bisakrilamid (MBAA), reaksiyon hızlandırıcı olarak *N, N, N', N'*-tetrametilen diamin (TEMED) ve başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS), Sigma Aldrich'ten (Münih, ALMANYA) temin edilmiştir.

Linoleik asidin otooksidasyon ve hidroksilasyon reaksiyonu için kullanılan kimyasallar ve tedarikçiler şu şekildedir:

Linoleik asit, petrol eteri Sigma Aldrich'ten (Münih, ALMANYA), izopropil alkol Carlo Eba'dan (Barselona, İSPANYA), kloroform ve sodyum tiyosülfat Merck'ten (Darmstadt, ALMANYA) temin edilmiştir. Tüm kimyasallar analitik ölçekte saflıkta olup, bu sebeple herhangi bir saflaştırma işlemine gerek duyulmamıştır.

6.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada elde edilen maddelerin karakterizasyonları Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (MERLAB), Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DUBİT) ve kimya bölümünde bulunan cihazlar ile yapılmıştır. Kullanılan bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

6.2.1. Manyetik Karıştırıcı

IKARCT model ısıtıcı özelliği bulunan manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

6.2.2. Dijital Hassas Terazî

Precisa marka X3220A model en fazla 220 gram ölçüm yapabilen 0,0001 gram hassasiyetli terazi kullanılmıştır.

6.2.3. Vakumlu Etüv

Nüve marka EV018 model vakumlu etüv ve basıncı 760 mmHg'ye indirmek amacıyla GAST marka 0523-V3-G2IDX model vakum pompası kullanılmıştır.

6.2.4. Fourier Transformlı İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Düzce Üniversitesi Bilimsel ve teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DUBİT) Laboratuvarındaki IR Prestige 21 model FTIR ve Shimadzu FTIR Spektrometre 100 kullanılmıştır. Dalga boyu 600-4000 cm⁻¹ aralığında alınmıştır.

6.2.5. Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Analizi

Kriyojellerin spesifik yüzey alanı Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı (MERLAB)'daki BET cihazı (Quantochrome SI, ANOVA TOUCH LX4, ABD) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kriyojel örnekleri dikkatlice tartılmış ve örnek haznesine yerleştirilmiştir. Daha sonra, örneklerin azot atmosferinde 95 °C'de 1 saat gazı alınmıştır. Gaz adsorpsiyonu -210 °C'de ve desorpsiyonu oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon basamağında elde edilen sonuçlar, spesifik yüzey alanı hesaplamalarında kullanılmıştır.

6.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DUBİT) Laboratuvarındaki DSC 60 serisi sistemi kullanılmıştır.

6.2.7. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DUBİT) Laboratuvarındaki Shimadzu DTG 60H-DSC 60 model TGA cihazı kullanılmıştır.

6.2.8. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DUBİT) Laboratuvarındaki FEI marka Quanta FEG 250 model SEM cihazı kullanılmıştır.

6.2.9. Elementel Analiz

Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarındaki Thermo Scientific marka Flash 2000 model elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

6.2.10. Pin-on Disk Test Cihazı

Düzce Üniversitesi Gümüşova Meslek Yüksek Okulu'ndaki Turkyus marka Pin-on disk test cihazında sürtünme aşınma testleri yapılmıştır.

6.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

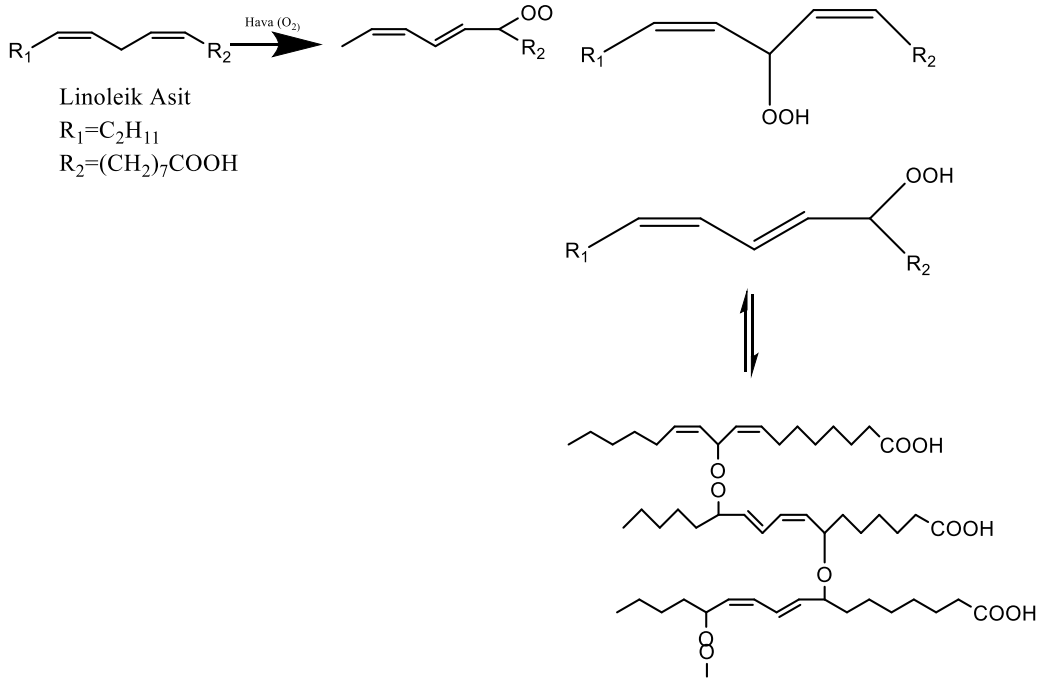
6.3.1. Laboratuvar Koşullarında Bitkisel Yağ/Yağ Asidi Otooksidasyonu

10 g yağ asidi 16 cm çapına sahip cam havuzuna konarak oda sıcaklığında 3 ay havada güneş ışığına maruz bırakılarak polimerik yağ asidi oluşturuldu. Cam havuz yüzeyinde polimer jel film tabakasından oluşan viskoz sıvı 3 ay sonunda elde edildi. Elde edilen yağ asidi 24 saat oda sıcaklığında kloroform içerisinde bekletilip, sonrasında süzülde. Süzdeilen kısım, evaporatör içerisinde uçurulduktan sonra viskoz sıvı 25 °C vakumlu etüvde 5 saat boyunca kurumaya bırakıldı. Oluşan polimerik otookside yağ asidi deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere ağzı kapalı bir şekilde buzdolabında 4 °C'de muhafaza edildi.

6.3.2. Polimerik Linoleik Asidin Hidroksilasyonu

Polimerik linoleik asidin dietanolamin ile hidroksilasyon reaksiyonu 90 °C'de 24 saat boyunca gerçekleştirildi. Hidroksillenmiş yağ asidi oluşturmak için; 100 g yağ asidi ve 100 ml dietanolamin 500 ml'lik cam bir şişeye yerleştirildi ve 24 saat boyunca 90 °C yağ banyosunda bekletildi. 24 saat sonunda 30 ml aseton içerisinde çözüldürüldü. Daha sonra süzdeildi ve 100 ml petrol eteri içerisinde çöktürüldü. Son olarak oda sıcaklığındaki vakumlu etüv içerisinde 24 saat kurutuldu.

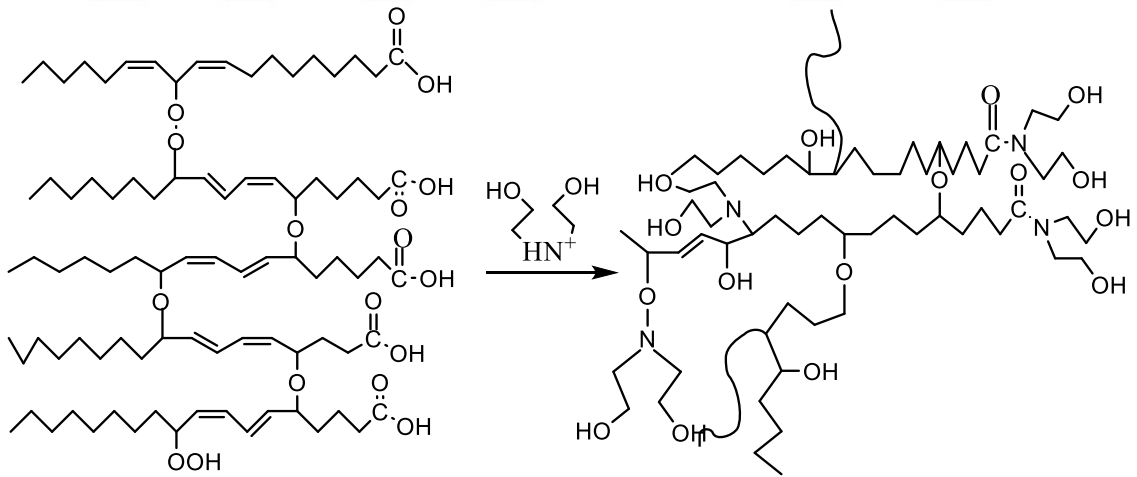
Polimerik linoleik asidin otooksidasyon ve hidroksilasyon reaksiyonları Şekil 6.1 ve 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Polimerik linoleik asidin otooksidasyon reaksiyonu.

Polimerik linoleik yağ asidi peroksit başlatıcısı

Hidroksillenmiş polimerik linoleik yağ asidi



Şekil 6.2. Polimerik linoleik asidin hidroksilasyon reaksiyonu.

6.3.3. P(LinaOH-HEMA) Amfifilik Yarı IPN Kriyojellerinin Hazırlanması

Bu çalışmada faz I aşaması için 100 mg MBAA 4.60 ml su içerisinde çözdürüldü. Faz II aşamasında 430 µl HEMA monomeri plastik bir tüpte sırasıyla 20, 40, 60, 80 ve 100 mg olmak üzere farklı oranlarda PLina-OH ile karıştırıldı ve elde edilen faz II kısmı faz I kısmına eklendi. Birleştirilerek oluşturulan karışım buz banyosuna alınarak manyetik

karıştırıcıda yaklaşık bir saat boyunca karıştırıldı. Karışıma polimerizasyon öncülleri olarak reaksiyon başlatıcı 20 mg APS ve reaksiyon hızlandırıcı olarak da 25 µl TEMED eklendi. Polimerizasyon için hazırlanan çözelti önceden soğutulmuş 0,8 cm çaplı 5 ml'lik ucu kapatılmış şırıngalara hızlıca döküldü. Kriyojel solüsyonlarını içeren plastik şırıngalar hızlı bir şekilde -18 °C'de dondurucuya yerleştirildi ve 24 saat dondurucuda bekletildi. 24 saat sonunda dondurucudan çıkarılan tüm kriyojeller şırıngalardan çıkartılarak oda sıcaklığında bir süre erimeye bırakıldı. Daha sonra polimerizasyona girmeyen maddelerin olabileceği amacı ile kriyojeller birkaç kez saf su ile yıkandı. Son olarak kriyojeller bistüri ile kesilerek karakterizasyon ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere 4 °C'de muhafaza edildi.

Sonuçları karşılaştırmak için saf HEMA kriyojellerinin sentezi aynı prosedüre göre, bu kez polimer matrisine hidroksillenmiş polimerik linoleik yağ asidi ilave edilmeden gerçekleştirilmiştir.

Kriyojellerin kod numaraları saf HEMA bazlı kriyojelden başlayarak en yüksek değere sahip PLinaOH-HEMA kriyojeline kadar HC-0, HC-2, HC-4, HC-6, HC-8, HC-10 olarak tanımlandı. Kodlardaki sayılar HEMA monomeri kriyopolimerize edilmiş polimerik yağ asidi damlacıklarının sayısı ile ilgilidir.

6.3.4. Şişme Özelliklerinin Belirlenmesi ve Fiziksel Karakterizasyon

Sentezlenen kriyojellerin şişme özelliklerinin belirlenmesi için ilk olarak distile su çözücü olarak kullanıldı. Şişme özelliklerine bağlı parametreleri sayısal olarak karakterize edebilmek için öncelikle kriyojel numuneleri kurutuldu ve sabit ağırlığa getirildi. Numuneler 25 ml distile su içerisine kondu ve 2 saat oda sıcaklığında tutuldu. Daha sonra sulu ortamdan alınan numuneler yüzeyindeki nemli kısımdan arındırılmak için nemli filtre kâğıdı üzerine konuldu. Son olarak numunelerin ağırlıkları kaydedildi. Bu işlem diğer çözücüler hekzan, toluen, kloroform, metanol, dimetil sülfoksit içinde sırasıyla tekrarlandı. Polimerik numunelerin suda kaldığı an başlangıç zamanı olarak kabul edildi ve belirli zaman aralıklarında numuneler sudan çıkarıldı ve dış yüzeyindeki su aynı hassasiyete kurutulup numune tartımı alındı. Zamanla değişmeyen kütle değeri elde edilene kadar tartım işlemine düzenli olarak devam edildi ve değerler değişmediğinde şişmenin dengeye geldiği varsayılarak deney işlemi sonlandırıldı.

Kriyojellerin denge şişme derecesi, şişme oranı, makrogözenek miktarı (makro gözeneklilik) ve şişme hızı aşağıdaki eşitlikler vasıtasıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme derecesi (S)} = \frac{W_{\text{ıslak}} - W_{\text{kuru}}}{W_{\text{kuru}}} \quad (6.1)$$

$$\text{Şişme oranı (\%)} = \frac{W_{\text{şişmiş}} - W_{\text{kuru}}}{W_{\text{şişmiş}}} \cdot 100 \quad (6.2)$$

$$\text{Makrogözenek miktarı \%} = \frac{W_{\text{şişen}} - W_{\text{sıkıştırılmış}}}{W_{\text{sıkıştırılmış}}} \times 100 \quad (6.3)$$

Bu hesaplamalardaki kısaltmalar aşağıdaki gibidir;

S: (Denge) Şişme Derecesi, $W_{\text{şişmiş}}$: suda şişmiş kriyojel kütlesi, $W_{\text{ıslak}}$: ıslak kriyojel kütlesi, W_{kuru} : kurutulan kriyojelin kütlesi, $W_{\text{sıkıştırılmış}}$: mekanik olarak sıkıştırmadan sonraki kriyojelin kütlesi.

Dinamik şişme testleri sonucunda oluşan şişme kinetik eğrilerinin karesel olduğu varsayılarak Denklem 6.4 uygulanır.

$$\frac{ds}{dt} = k_s (W_{\text{max}} - W)^2 \quad (6.4)$$

Denklem 6.3'de (ds/dt): şişme hızı W_{max} : kriyojelin denge derecesindeki şişme değeri, W : zamandaki şişme değeri, t : zaman (dakika), k_s : şişme hızı sabitidir.

Denklem 6.3'ün $t=0$ için $S=0$ ve $t=t$ için $S=S_{\text{max}}$ sınır koşulları için matematiksel düzenlenmesi sonucunda;

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (6.5)$$

Denklem 6.5' de $A=(1/S_{\text{max}}^2 k_s)$ başlangıç şişme hızının tersidir ve $B=(1/S_{\text{max}})$ maksimum şişme değerinin tersidir.

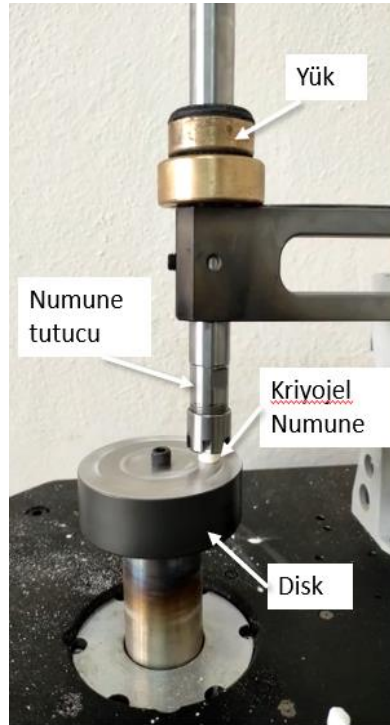
6.3.5. Yağ Adsorpsiyonu Çalışması

Hazırlanan kriyojellerin hidrofobisite testinin belirlenebilmesi amaçlı uygulama

doğrultusunda kriyojeller, 2 saat müddetçe yağ içeren çözelti içerisinde bekletilerek yağ adsorplama kapasitesi belirlenmiştir. Hesaplamalar, Denklem 6.1'deki eşitliklerden faydalanılarak yapılmış, ancak bu kez çözücü ortamında şişme belirleyici parametre su değil, yağ çözeltisi kabul edilmiştir.

6.3.6. Tribolojik Özelliklerin Belirlenmesi

Sürtünme aşınma testleri ASTM G99-17 standardına göre Pin-on disk test cihazında yapıldı. Şekil 6.3'de Pin-on disk test cihazı üzerinde yapılan deneylerin deney düzeneği verilmiştir. Sentezlenen kriyojeller 6 mm çapında ve 10 mm boyunda kesilerek deney numuneleri hazırlandı. Deneylerde Ra 0,2, 62 HRC sertlikte Ck45 çelik disk kullanıldı. Deney parametreleri ise şu şekildedir; dönüş hızı 200 rpm, test süresi 12 sn, yük 1 N. Sürtünme testleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Her test 3 kez tekrarlandı ve elde edilen değerlerin ortalaması alındı. Deneylerde numunelerin ağırlık kayıpları ölçülerek aşınma oranı hesaplandı. Ağırlık değişiklikleri Redwag marka terazide ölçüldü.

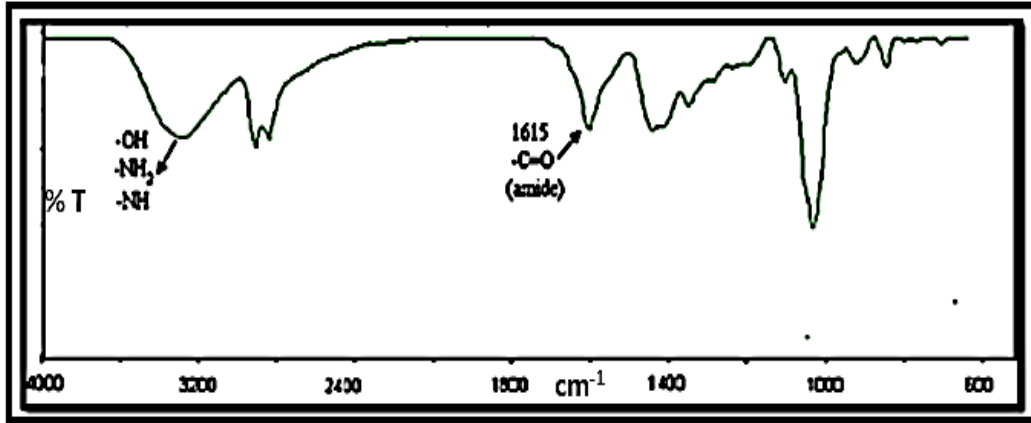


Şekil 6.3. Pin-on disk test cihazında yapılan sürtünme test düzeneği.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

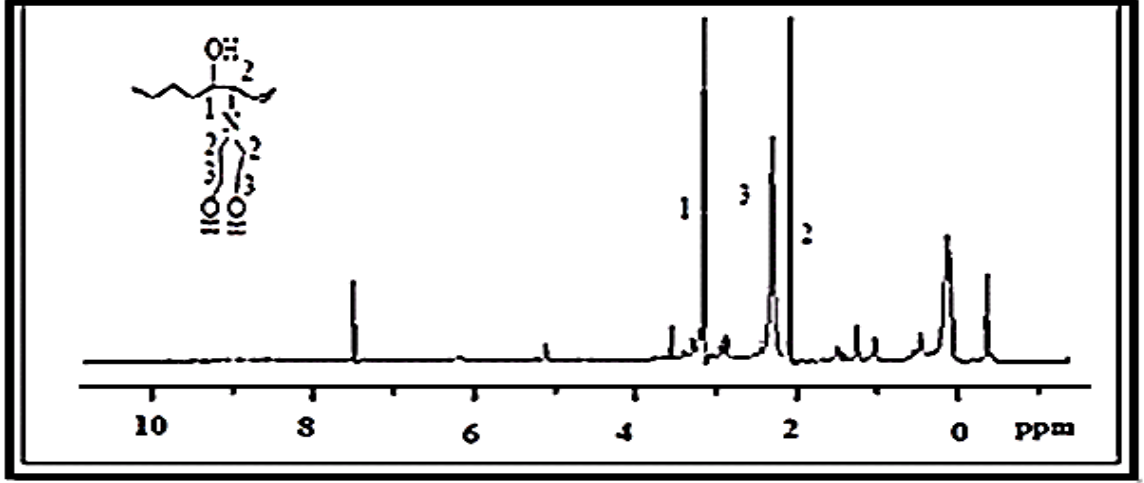
7.1. PLinaOH'UN KARAKTERİZASYONU

Polimerik linoleik asit formu elde etmek için bir miktar yağ asidi petri kabına konularak oda sıcaklığında 3 ay güneş ışığına maruz bırakıldı. 3 ay sonunda petri kabı yüzeyinde viskoz sıvı halinde polimer jel film tabakası elde edildi. Oluşan polimerik yağ asitleri kloroformda 24 saat tutulduktan sonra süzüldü. Hidroksillenmiş polimerik linoleik yağ asidi elde etmek için süzöntü içerisine dietanol amin ile muamele edildi. Hidroksillenmiş polimerik yağ asitleri $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve GPC analizleri yapılarak karakterize edildi. Hidroksillenmiş polimerik linoleik asidin molekül ağırlığı PLina-OH: 970 Da (PDI: 2.33) olarak bulundu. PLina-ox ile dietanolaminin reaksiyonu sonucunda peroksit ve epoksit grupları açılarak hidroksilasyon aşaması tamamlandı. Dietanol amin parçalanarak maksimum iki yağ asidine dönüştürüldü. Bu nedenle moleküler ağırlık azaldı. Şekil 7.1'deki FTIR spektrumunda 3300 cm^{-1} civarındaki pikler -OH, -NH₂, -NH gruplarına aittir. 1615 cm^{-1} 'deki pik karbonile bağlı amid grubuna, 1046 cm^{-1} 'deki pik ise karbonile aittir.



Şekil 7.1. PLinaOH'ın FT-IR spektrumu.

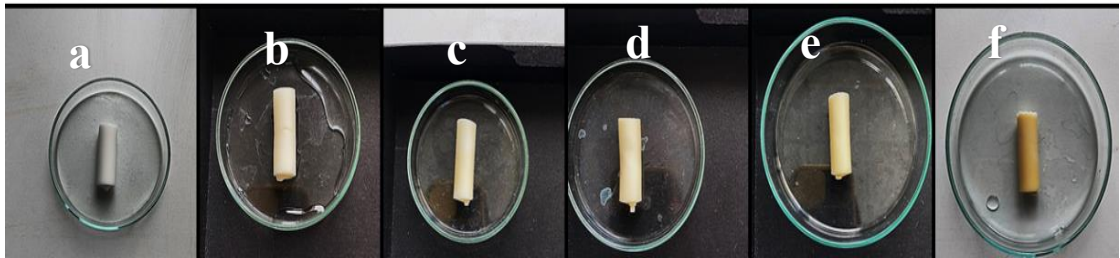
Şekil 7.2'de $^1\text{H-NMR}$ sonuçları gösterilmiştir. Buna göre PLinaOH'ın fonksiyonel grupları ve kimyasal kaymaları sırasıyla şu şekildedir. (-N-CH₂-CH₂-OH) 2.7 ppm'de, (-CO-) 4.1 ppm'de ve (-C-OH) 3.5-3.8 ppm'dedir.



Şekil 7.2. PLinaOH'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

7.2. PLinaOH-HEMA KRIYOJELLERİ

Bu çalışmada sentezlenen PLinaOH-HEMA kriyojeli, $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 'de HEMA monomerinin çapraz bağlayıcı olarak MBAA varlığında kriyopolimerizasyonu yöntemi ile gerçekleştirilirken, PLinaOH ise yapının yarı-IPN olması için dahil edildi. Bu sıcaklıkta 24 saat inkübe edilen PLinaOH-HEMA kriyojeller 24 saat sonunda oda sıcaklığına alındı. Kriyojellerin doğasına uygun elastik yapıda ve opak görünümde silindirik şekilli kriyojeller elde edildi. Kriyojel yapısına giren hidrosillenmiş polimerik yağ asidi konsantrasyonunun artmasıyla kriyojellerin rengi beyazdan koyu sarıya döndü. Kriyojellerin optik görüntüleri Şekil 7.3'deki gibidir.



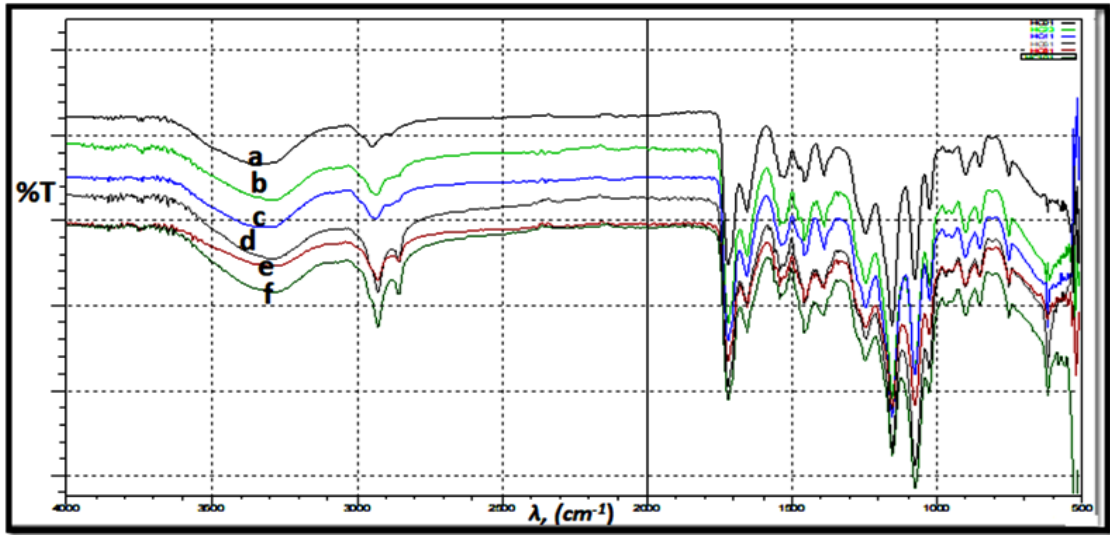
Şekil 7.3. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin optik görüntüleri.

7.3. PLinaOH-HEMA KRIYOJELLERİNİN KARAKTERİZASYONU

PLinaOH-HEMA kriyojelleri FT-IR, yüzey morfolojisi ve gözeneklilik analizi, elementel analiz, termal analiz ve şişme özellikleri incelenerek karakterize edildi.

7.3.1. FT-IR Analizi

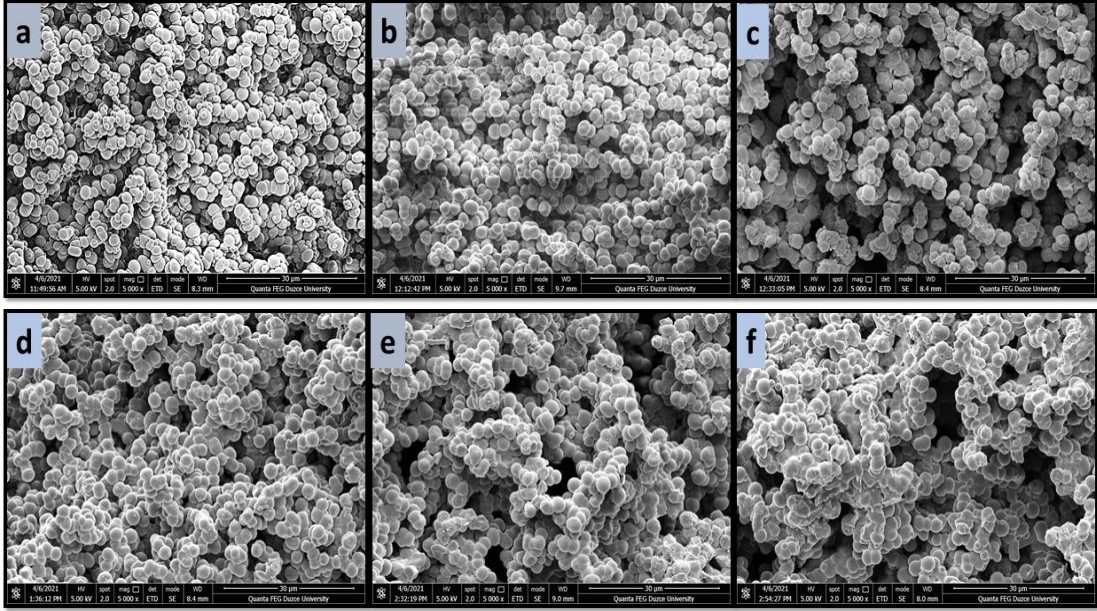
Saf HEMA ve PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerinin FTIR spektrumları Şekil 7.4'de verilmiştir. Bu spektruma göre 3280 cm^{-1} 'deki bölge OH germe, 2940 cm^{-1} CH alkil uzanımları, 1716 cm^{-1} C=O germe ve 1160 cm^{-1} CO germe bantlarıdır. Polimerik linoleik asidin karakteristik bantları için en belirgin olanları C-H gerilmeleridir. Özellikle yağ asidi konsantrasyonu arttıkça C-H gerilmeleri artmıştır. Hidroksil ucu ve diğer bazı pikler saf HEMA kriyojeli ile benzer bölgelerde pik yaptıkları için net olarak ayırt edilememiştir.



Şekil 7.4. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin FT-IR spektrumları (a:HC-0, b:HC-2, c:HC-4, d:HC-6, e:HC-8, f:HC-10).

7.3.2. Yüzey Morfolojisi

Saf HEMA ve PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerinin SEM görüntüleri Şekil 7.5'de verilmiştir. SEM görüntüleri kriyojellerin yüzey morfolojisini incelemek için elde edildi. Çözücü olarak su kullanılarak kriyojelasyon sırasında oluşan buz kristallerinin erimesi sonucu gözenekli bir yapı oluştu. Bu görüntüler, kriyojellerin oldukça makro gözenekli bir yapıya sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Sentezlenen kriyojeller düzgün bir duvar yüzeye ve birbirine bağlı alkış kanallarına sahip görünmektedir. Gözeneklerin boyut dağılımına göre (1-100 μm) yapı mikro ve makro gözenekleri bir arada içerir. Bu da kriyojellerin kolon akış hızının çok düzgün olduğunu ve adsorpsiyon-desorpsiyon amaçları için kullanılabilir olduğunu gösterir. Bu çalışmada kullanılan polimerik hidroksillenmiş yağ asitlerinin dahil edilmesine rağmen kriyojellerin gözenekli yapısında büyük bir deformasyon gözlenmemiştir.



Şekil 7.5. PLInaOH-HEMA serisi kriyojellerin SEM görüntüleri (a: HC-0, b: HC-2, c: HC-4, d: HC-6, e: HC-8, f: HC-10).

7.3.3. Spesifik Yüze Alanı Analizi

Kriyojeller için gözenek boyutu ve dağılım özelliği önemli özelliklerden bir tanesidir. Kriyojellerin yüzey ve gözeneklilik özelliklerinin belirlenebilmesi için BET analizleri, kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu amaç doğrultusunda elde edilen sonuçlara göre kriyojellerin spesifik yüzey alanları, gözenek yarıçapları ve hacimleri Çizelge 7.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Kriyojellerin yüzey gözeneklilik analiz sonuçları.

Kriyojel	Spesifik Yüze Alanı (m ² /g)	Gözenek yarı çapı (nm)	Gözenek hacmi (cc/g)
HC-0	2,50245	1,739	0,00564807
HC-2	1,68337	1,74545	0,00380184
HC-4	1,85013	1,50375	0,00442233
HC-6	1,38038	1,88424	0,00332755
HC-8	1,55951	1,74193	0,00249492
HC-10	1,27933	2,20048	0,00227587

7.3.4. Elementel Analiz

Kriyojellerin elementel içeriği EDX metodu ile ölçümlendi. Saf HEMA monomeri karbon, oksijen ve hidrojen elementlerinden farklı bir element içermemektedir. Buna karşılık, polimerik linoleik yağ asidi, hidrosillenme evresinde dietanol amin ile reaksiyona tabi tutulması sebebi ile PLinaOH içeren kriyojel serilerinde azot atomlarına rastlanılmıştır. Bununla beraber, hidrosillenmiş polimerik yağ asidi içeriği artması ile birlikte azot atomu içeriği de değişim göstermiştir. Buna karşılık, yağ asitlerinin içerdiği alkil zinciri sebebi ile en çok artış karbon atomu yüzdesinde gözlenmiştir. PLinaOH-HEMA ve saf HEMA kriyojellere ait elementel içeriği gösteren tablo, Çizelge 7.2’de gösterilmektedir.

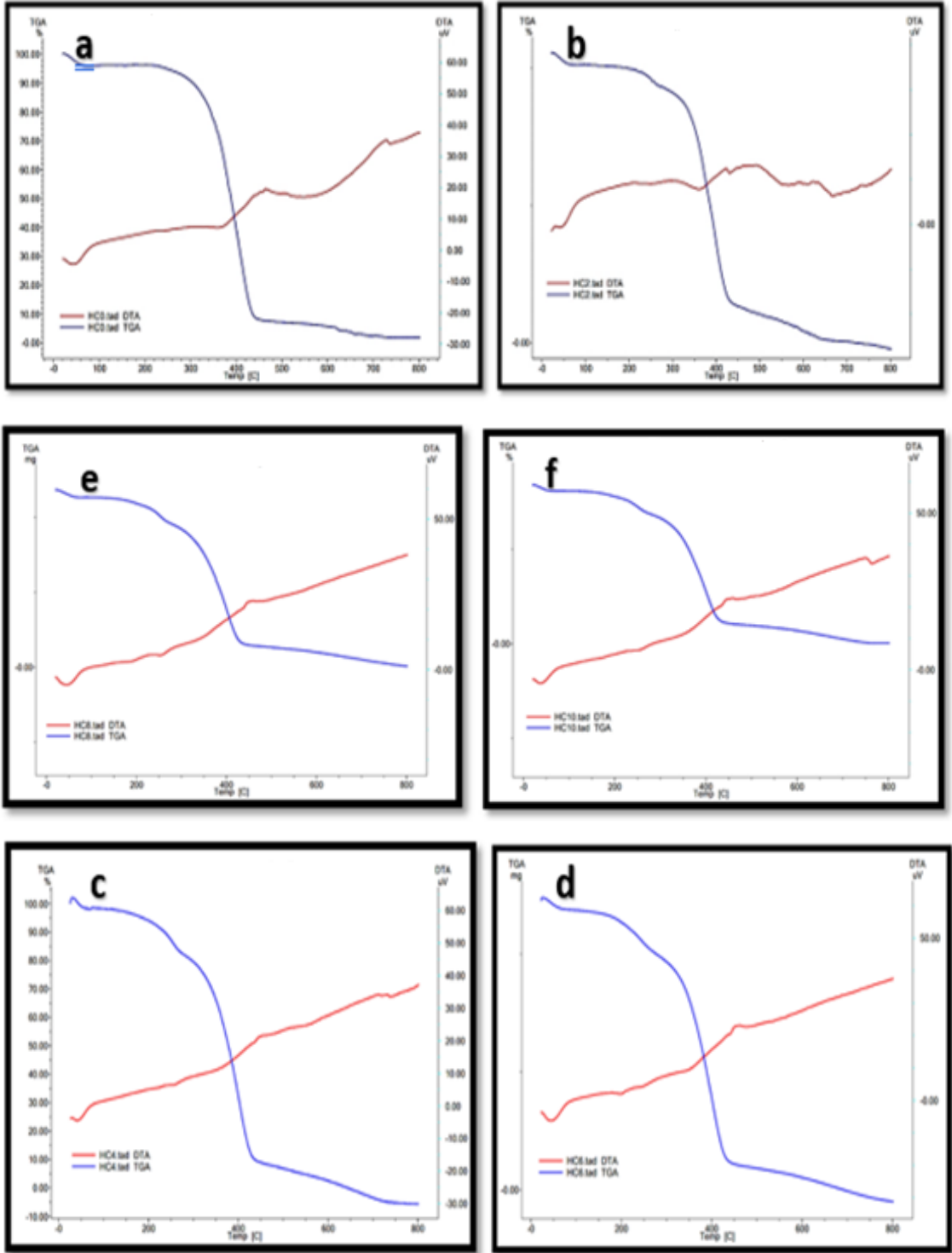
Çizelge 7.2. Kriyojellerin elementel içeriği.

Kriyojel	% C	% O	% N
HC-0	60.16	39.84	-
HC-2	57.36	36.92	5.72
HC-4	63.55	29.05	7.40
HC-6	71.04	22.59	6.37
HC-8	72.68	20.68	6.64
HC-10	76.67	19.26	4.06

7.3.5. Isısal (Termal) Analiz

Saf HEMA ve PLinaOH-HEMA serisi kriyojelleri termal gravimetrik analizör ile 0-800 °C aralığında analiz edilmiş ve kütle kayıpları sonucunda elde edilen diyagramlar sırasıyla Şekil 7.6’da verilmiştir. Bu diyagramlarda termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri ısıtma işleminden kaynaklanan kütle kayıpları hakkında, diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri ise endotermik ve ekzotermik özellikleri hakkında bilgiler verir. Artan sıcaklık ile HEMA bazlı kriyojellerin kütle kaybı stabilitesinin benzer olduğu görülmektedir. Ancak kriyojel içeriğindeki organik kalıntı miktarını artmasıyla kriyojellerin termal ömrünün arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca kriyojellerin DTA

grafiklerine bakıldığında kriyojellerin sıcaklığın etkisi ile bozunma (ayrışma) reaksiyonlarının endotermik olduğu varsayılabilir.

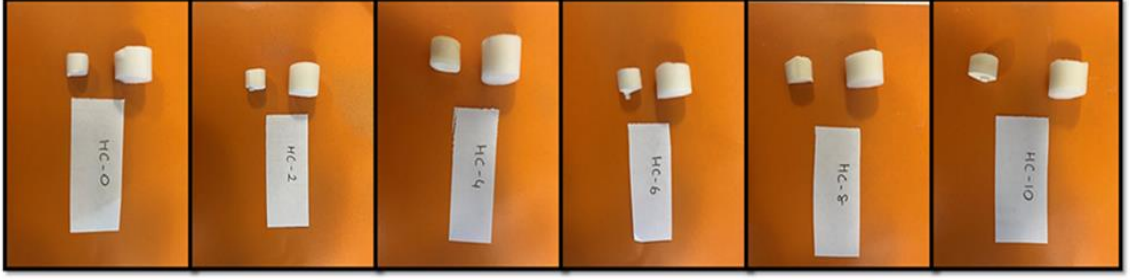


Şekil 7.6. PLInaOH-HEMA serisi kriyojellerin TGA/DTA diyagramları (a: HC-0, b: HC-2, c: HC-4, d: HC-6, e: HC-8, f: HC-10).

7.3.6. Şişme Özellikleri

Kriyojellerin şişme özellikleri biyomedikal alanlar başta olmak üzere birçok alanda kullanılabilirliği açısından oldukça önemlidir. HEMA bazlı kriyojeller, hidrofilik yapıları sayesinde yüksek oranda su alma kabiliyetine sahiptir. HEMA kriyojelleri, MBAA ile çapraz bağlanmaları sayesinde ağsı gözenekli bir yapıya sahiptir. Dolayısıyla HEMA bazlı kriyojellerin yapıları yüksek oranda su emme özelliğine sahiptir. Bu çalışmada, farklı miktarlarda PLinaOH ilave edilerek hazırlanan HEMA bazlı kriyojellerin şişme özellikleri incelendi. Kriyojeller arasında en yüksek su alma kapasitesine sahip olan HC-0 kriyojelidir. Öte yandan HEMA bazlı kriyojeller PLinaOH içeriği arttıkça şişme testi sonuçları azaldı. Çünkü PLina'nın hidroksillenmiş formda yer almasına rağmen linoleik asidin düz zincir yapısının uzunluğu kriyojelin hidrofobikliğine daha fazla katkıda bulunmuştur. Ancak bu azalma büyük oranda gerçekleşmemiş ve kriyojellerin esnek yapısı korunmuştur. Bu bağlamda sentezlenen kriyojellerin hidrofobik özelliklerinin iyileştiği söylenebilir. Porosite kriyojellerin adsorpsiyona dayalı uygulamalarını doğrudan etkileyebilecek parametrelerden biridir. Bu nedenle kriyojellerin makro gözeneklilik derecesi hazırlanan kriyojelin adsorpsiyona dayalı biyomedikal kullanılabilirliği hakkında fikir verebilecek pratik ve hızlı bir yöntemdir. HC serisi kriyojellerin makro gözeneklilik analizine göre artan polimerik yağ asidi içeriğine sahip kriyojeller için makro gözeneklilik yüzdesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni PLinaOH'ın yapıya HEMA ile doğrudan bağlanmadan dahil olmuş olabilmesidir. Kriyojellerin şişme davranışı farklı polaritelere sahip çözücülerde incelenmiştir. Bu kapsama n-hekzan, tolüen, kloroform, metanol ve dimetil sülfoksit kullanılmıştır. Çözücülerin polaritesi arttıkça şişme oranı en yüksek olan hidrofilikliği en yüksek olduğu için HC-0 kriyojeli olarak belirlendi. Ayrıca kriyojeller mevcut çözücüler arasında en yüksek dielektrik sabiti ve polariteye sahip olan DMSO'da en yüksek şişme değerlerine ulaşmıştır. Bu sonuç önceki çalışmalarla da desteklenmektedir. Kriyojeller hidrofilik yapılar oldukları için hidrofilik gruplar içeren çözücülerde şişme oranlarının yüksek olmasına rağmen organik çözücülerde sıvıyı absorbe edebildikleri gözlenmiştir. Ayrıca n-hekzan ve tolüen gibi çözücülerde hidrofobik etkileşimler öne çıkmış olabilir, bu nedenle PLinaOH-HEMA kriyojellerindeki yağ asidi içeriğinin yoğunlaşması ile bu çözücülerdeki şişme değerleri artmıştır. Kriyojellerin şişme karakterizasyonları Çizelge 7.3'de verilmiştir. Ayrıca diğer çözücülerdeki tüm kriyojeller için şişme alım sonuçları Çizelge 7.4'de verilmiştir. Kriyojellerin her iki durumdaki (kuru ve suda şişmiş) optik

görüntüleri sırasıyla Şekil 7.7’de gösterilmiştir.



Şekil 7.7. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin her iki durumdaki optik görüntüleri (kuru ve suda şişmiş).

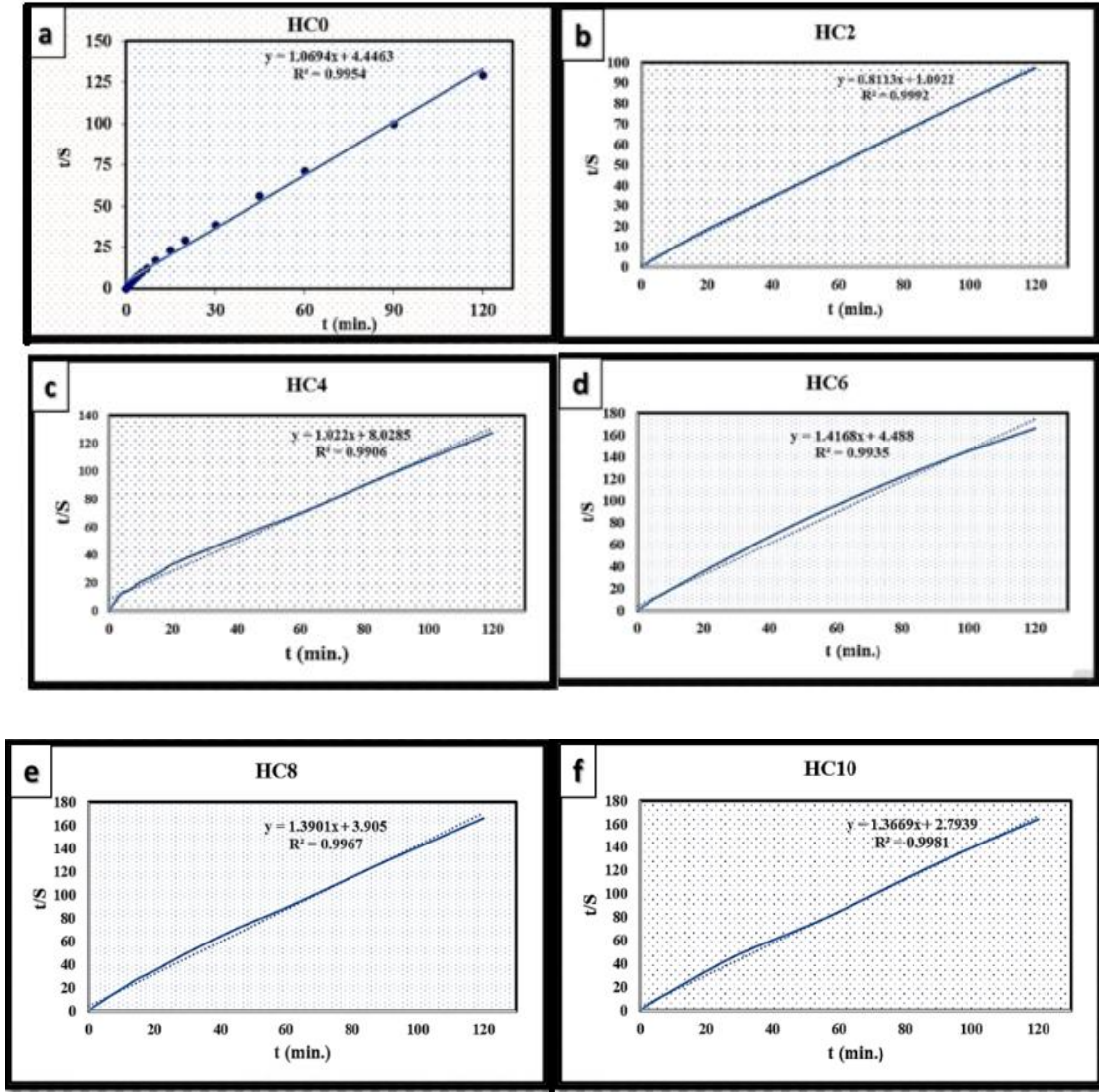
Çizelge 7.3. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin şişme karakterizasyon sonuçları.

Kriyojel	% Denge Şişme Derecesi (S)	% Şişme Oranı	% Makroporozite
HC-0 (saf HEMA)	5,90	590,08	80,5
HC-2	5,80	580,40	78,8
HC-4	5,68	568,02	75,6
HC-6	5,52	552,08	73,5
HC-8	5,22	522,47	71,2
HC-10	5,0	500,10	70,2

Çizelge 7.4. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin diğer çözücülerdeki şişme oranları.

Kriyojel	n-hekzan	Toluen	Kloroform	Metanol	DMSO
HC-0 (saf HEMA)	145,80	165,43	190,7	577,33	1037,85
HC-2	158,44	167,16	250,6	495,01	1037,5
HC-4	160,50	180,03	293,67	501,77	1168,6
HC-6	171,88	198,57	300,54	508,53	1190,8
HC-8	183,80	205,54	312,5	520,20	1207,6
HC-10	188,32	210,20	335,6	540,08	1260,3

Kriyojellerin suda şişme hızının belirlenmesi için gereken parametreler; şişme hızı sabiti k_s , başlangıç şişme hızı r ve teorik denge şişme değeri S_{max} Denklem 6.3 ve Denklem 6.4 yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 7.5’de gösterilmiştir. Şekil 7.8’deki kriyojellerin şişme kinetiği eğrilerinden elde edilen çizgilerle $t/S-t$ hesaplanmıştır.



Şekil 7.8. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin şişme kinetiği eğrileri.

Çizelge 7.5. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin şişme kinetiği için parametreler.

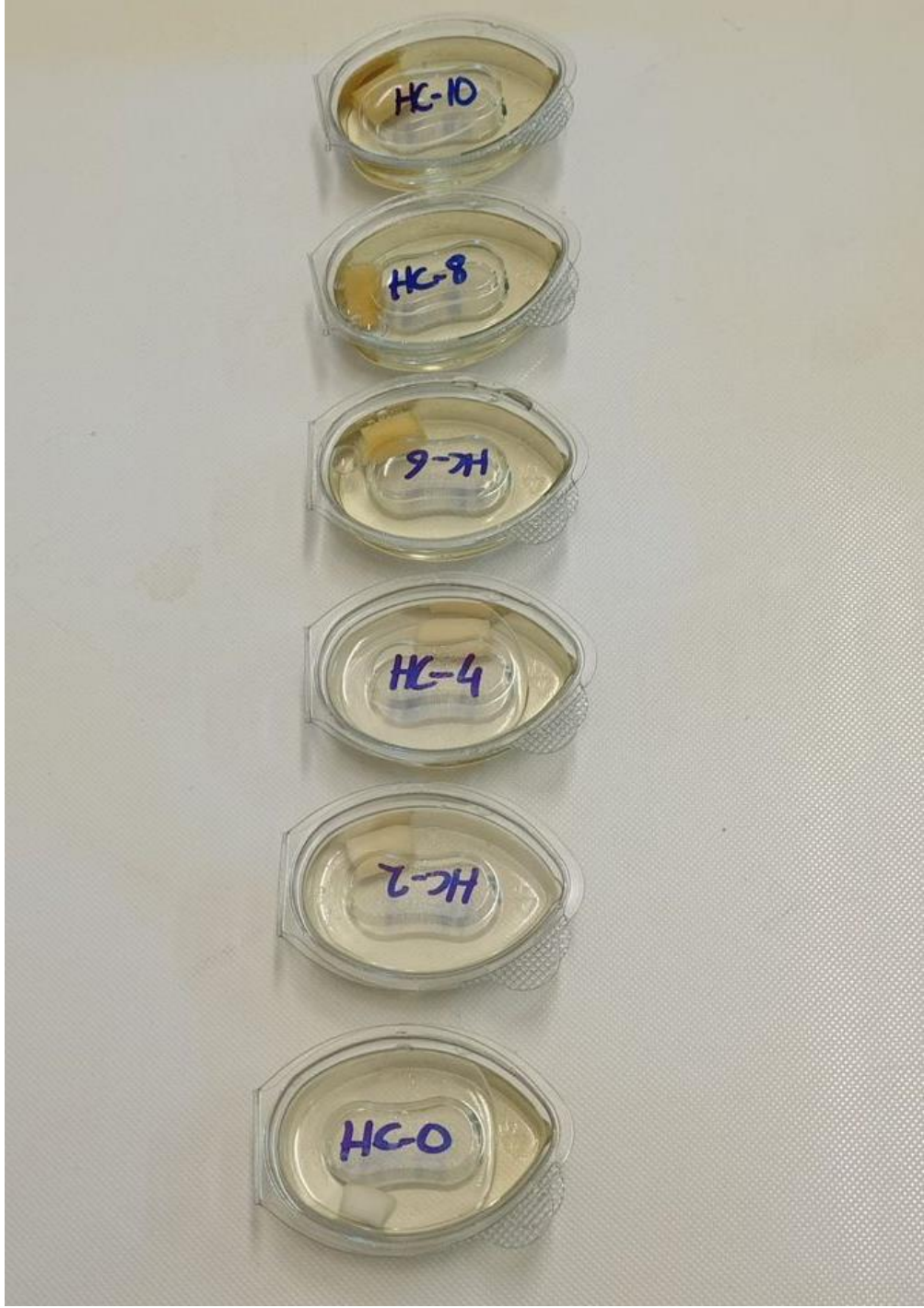
Kriyojel	R_0	$K_s \cdot 10^6$	S_{max} (teorik)
HC-0 (saf HEMA)	0.2249	4.316	935.51
HC-2	0.915	1.630	1221
HC-4	0.1245	7.671	977.51
HC-6	0.02228	2.236	705.81
HC-8	0.256	7.54	719.37
HC-10	0.3579	0.153	731.5

7.3.7. Yağ Adsorpsiyonu Kapasitesi Karşılaştırması

Bu çalışma kapsamında sentezlenen PLinaOH-HEMA kriyojellerin hidrofobik davranışlarının değerlendirilebilmesi amacıyla kriyojellerin yağ adsorpsiyonu deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda ise ayçiçek yağı içeren ortamda kriyojeller 2 saat süresince inkübe edilmiştir. İki saatlik sürenin ardından ise kriyojellerin kütleleri arasındaki farklardan adsorpladıkları ayçiçek yağı miktarı (d: 0,93 g/mL) belirlenmiştir. Çizelge 7.6'daki bulgulardan anlaşılacağı üzere kriyojel içerisindeki hidroksillenmiş polimerik yağ asidi içeriğinin artması ile birlikte kriyojellerin yağ tutma kapasiteleri de artış göstermiştir. Saf su, ve diğer polar ya da polar olmayan çözücüler ile olan şişme testleri sonuçları karşılaştırıldığında ise hidroksillenmiş polimerik yağ asitlerinin yapıda hidrofobik bir kavite oluşturabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 7.6. Kriyojellerin yağ adsorplama kapasitelerinin belirlenmesi.

Kriyojel	%Yağ Adsorpsiyonu
HC-0	78
HC-2	105,59
HC-4	123,51
HC-6	129,75
HC-8	180,25
HC-10	210

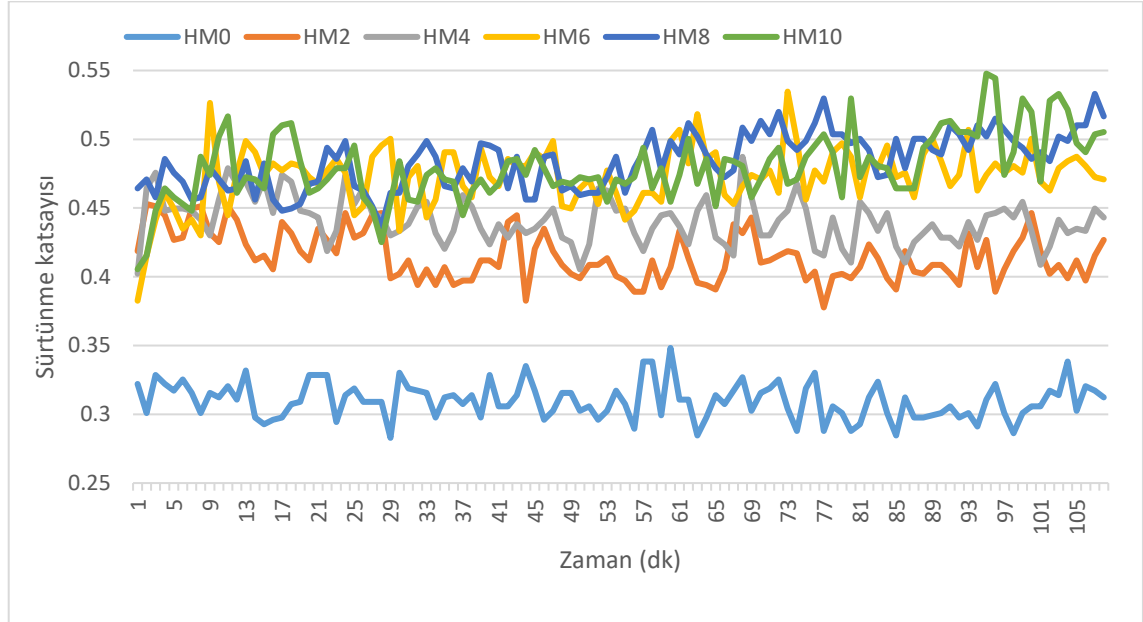


Şekil 7.9.Yağ adsorplamış kriyojellerin resimleri.

7.4. KRİYOJELLERİN TRİBOLOJİK DAVRANIŞLARI

Tribolojik özelliklerin belirlenmesi için yapılan test sonuçları şu şekildedir:

Pin-on disk test cihazında yapılan sürtünme testlerinde elde edilen PLinaOH-HEMA serisi ve saf HEMA kriyojellerin ortalama sürtünme katsayısı grafiği Şekil 7.10'da verilmiştir. En düşük sürtünme katsayısına HC-0 kriyojelinde ulaşılmıştır. Diğer kriyojellerin sürtünme katsayıları ise 0,4 ve 0,5 aralığında seyretmiştir.



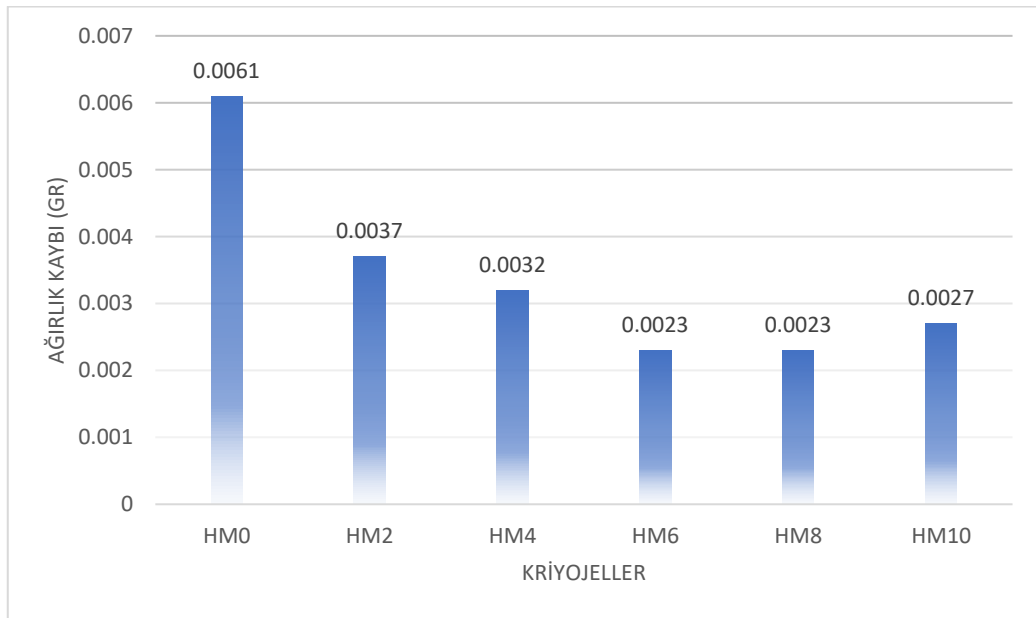
Şekil 7.10. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin ortalama sürtünme katsayısı grafiği.

Çizelge 7.7’de kriyojellerin ortalama sürtünme katsayıları verilmiştir. Sürtünme katsayısı en düşük olan HC-0 kriyojelinin sürtünme katsayısı 0,309969 olarak belirlenmiştir. En yüksek sürtünme katsayısına ise HC-8 kriyojeli sahiptir ve sürtünme katsayısı 0,484278’dir. Genel olarak kriyojellere yağ katkı oranı arttıkça sürtünme katsayısı da artmıştır. Fakat HC-10 kriyojelinin sürtünme katsayısı az miktarda azalma eğilimine geçmiştir.

Çizelge 7.7. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin sürtünme katsayıları.

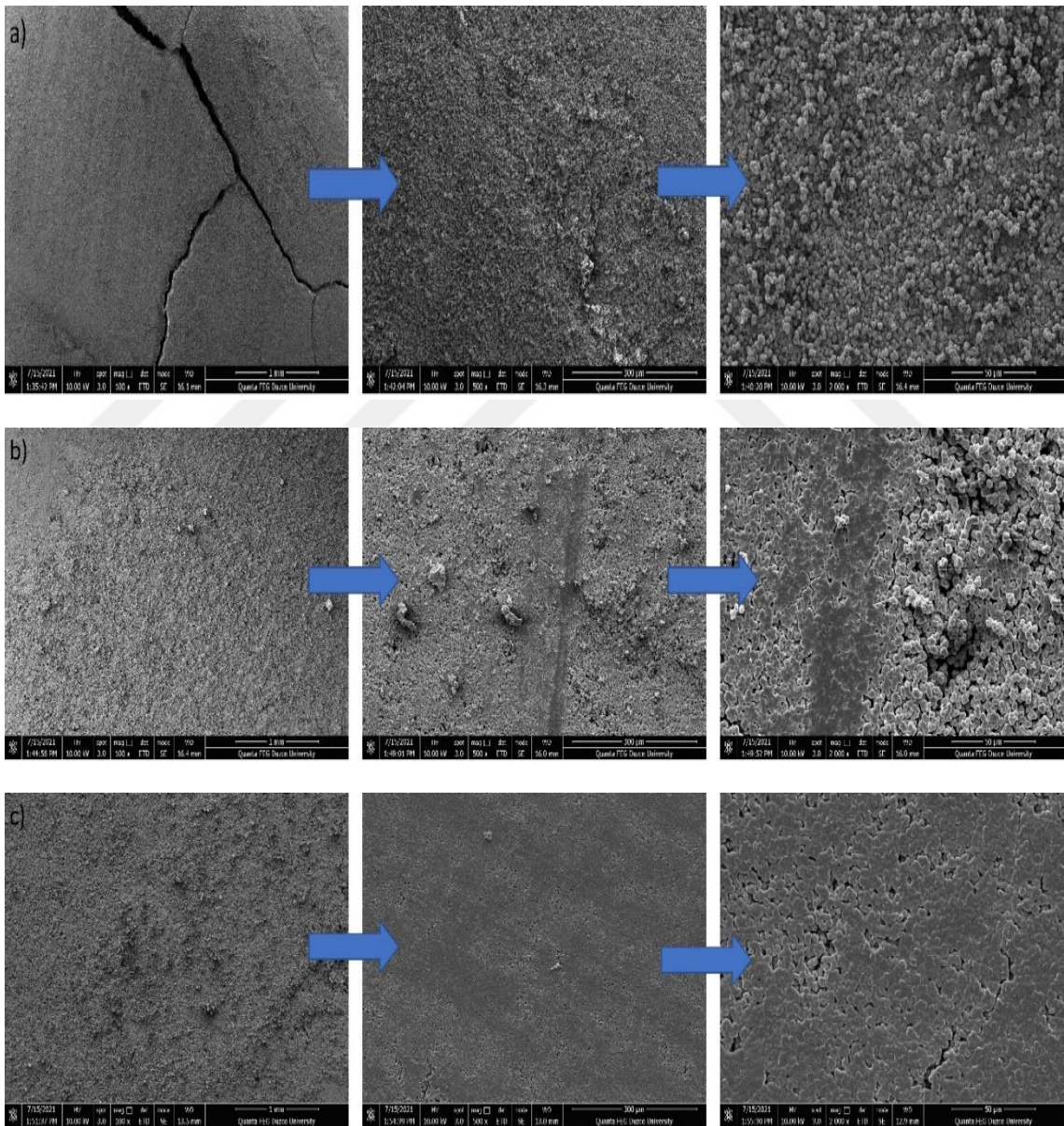
Kriyojel	Sürtünme katsayısı
HC-0 (saf HEMA)	0.309969
HC-2	0.414957
HC-4	0.44089
HC-6	0.473257
HC-8	0.484278
HC-10	0.479736

Sürtünme testleri sonucunda elde edilen kriyojellerin ortalama ağırlık kaybı Şekil 7.11’de verilmiştir. En fazla ağırlık kaybı HC-0 numunelerde oluşmuştur. Kriyojellere yağ katkı oranlarının artmasıyla sürtünme katsayıları bir miktar artmış fakat ağırlık kayıpları azalmıştır. Bu sonuçlar kriyojellere yağ katkısının kriyojellerin aşınma davranışlarına olumlu katkısının olduğu sonucuna ulaşılabilir. Yağ katkısı ile kriyojellerin aşınma oranında azalma olması yapıya dahil olan hidoksillenmiş polimerik yağ asidinin hem hidrofilik hem de hidrofobik yapı içermesinin bir sonucu olduğu düşünülebilir.



Şekil 7.11. PLinaOH-HEMA serisi kriyojellerin ortalama ağırlık kaybı.

Sürtünme testleri sonucunda elde edilen HEMA kriyojellerin aşınan yüzey görüntüleri Şekil 7.12’de verilmiştir. Şekil 7.12a’da HC-0 kriyojellerin aşınan yüzey görüntüleri yer almaktadır. HC-0 kriyojelinin SEM görüntülerinde belirgin şekilde çatlakların oluştuğu görülmektedir. Bu kriyojellerde aşınma parçacıklarının kopmasıyla oluşmuştur. Döküntülerle oluşan aşınan yüzey görüntülerinin kopan parçacıklarla pürüzlü bir karakteristik gösterdiği belirlenmiştir. HC-4 ve HC-8 kriyojellerinde ise aşınan yüzeyin daha sıkı şekilde olduğu görülmektedir. En pürüzsüz yüzeyin ise HC-8 kriyojelinde olduğu görülmektedir. HEMA kriyojellere eklenen yağ katkı oranının artmasıyla aşınan yüzeyin daha sıkı ve pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.12. PLInaOH-HEMA serisi kriyojellerin aşınma testleri sonucunda oluşan aşınan yüzey görüntüleri a: HC-0, b: HC-4, c: HC-8.

8. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında linoleik yağ asidi oda sıcaklığında güneş ışığına maruz bırakılıp otooksidasyona uğratarak polimerik linoleik yağ asidi (PLina) elde edildi ve sonrasında polimerik linoleik yağ asidi 90 °C’de hidrosilasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek hidrosillenmiş polimerik linoleik yağ asidi (PLinaOH) oluşturuldu. Oluşturulan bu hidrosillenmiş polimerik linoleik yağ asidi ve ana monomer olarak tercih edilen HEMA aynı polimer matrisinde buluşturularak hidrofilik ve hidrofobik yapıyı birarada bulunduran yeni nesil amfifilik kriyojel (PLinaOH-HEMA) sentezlendi.

Sentezlenen kriyojellere saf HEMA bazlı kriyojelden başlanarak en yüksek değere sahip PLinaOH-HEMA kriyojeline kadar (HC-0, HC-2, HC-4, HC-6, HC-8, HC-10) kod verildi. PLinaOH-HEMA kriyojellerinde HC-0’dan HC-10’a doğru gidildiğinde PLinaOH miktarı arttığından dolayı kriyojellerin renginde beyazdan sarıya doğru bir geçiş gözlemlendi.

Sentezlenen PLinaOH-HEMA kriyojellerinin karakterize çalışmaları için FT-IR, yüzey morfolojisi ve gözeneklilik analizi, elementel analizi, termal analizi ve şişme özellikleri incelendi.

PLinaOH-HEMA kriyojellerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında kriyojellerde yağ asidi miktarı arttıkça C-H gerilmelerinin arttığı sonucuna varıldı. Dolayısıyla HC-10 kriyojelinin en belirgin alkil tepe noktasına sahip olduğu görüldü.

PLinaOH-HEMA kriyojellerinin yüzey morfolojisini incelemek için SEM görüntülerine bakıldı ve kriyojellerin oldukça makro gözenekli bir yapıya sahip olduğu görüldü ve kriyojele eklenen PLinaOH’ın kriyojellerin sahip olduğu gözenekli yapısında büyük deformasyonlara neden olmadığı belirlendi.

PLinaOH-HEMA kriyojellerinin yüzey gözeneklilik özelliklerinin belirlenmesi için BET analizi yapıldı ve kriyojellerin spesifik yüzey alanı, gözenek yarıçapı ve gözenek hacimleri belirlendi.

PLinaOH-HEMA kriyojellerinin elementel içeriğini belirlemek için EDX metodu kullanıldı. Bu analiz sonucunda kriyojellerde PLinaOH’ın artması ile birlikte azot, oksijen ve karbon atomu içeriğinde değişimler belirlendi. Ayrıca yağ asitlerinin içerdiği

alkil zincirler nedeniyle en çok artışın karbon atomu yüzdesinde olduğu belirlendi.

Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları incelendiğinde artan sıcaklık ile (0-800 °C) PLinaOH-HEMA kriyojellerinin kütle kaybı stabilitesinin benzer olduğu ayrıca DTA grafiklerine bakıldığında kriyojellerin sıcaklık etkisi ile bozunma reaksiyonlarının endotermik olduğu sonucuna varıldı.

PLinaOH-HEMA kriyojellerinin şişme özelliklerine su ve farklı polaritelere sahip çözücüler içerisinde bakıldı. Kriyojellerin MBAA ile çapraz bağlanarak ağsı gözenekli yapıya sahip olması kriyojellere yüksek su emme özelliği kazandırmıştır. PLinaOH miktarı arttıkça kriyojelin su emme özelliğinin az da olsa azaldığı dolayısıyla en yüksek şişme özelliğine sahip olan kriyojelin HC-0 en az şişme özelliğine sahip olan kriyojelin HC-10 olduğu belirlenmiştir. n-hekzan, tolüen, kloroform, metanol ve DMSO gibi farklı polaritelere sahip çözücüler içerisinde HC-0'ın en çok DMSO içerisinde şiştiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi HC-0'ın en yüksek hidrofilikliğe ve DMSO'nun en yüksek polariteye sahip olmasıdır. Kriyojellerin hidrofilikliği ve çözücülerin polariteleri azaldıkça kriyojellerin şişme oranları da buna bağlı olarak azalmıştır.

PLinaOH-HEMA kriyojellerinin hidrofobisite testinin belirlenmesi için kriyojeller yağ içeren çözelti içerisinde 2 saat boyunca bekletildi ve yağ adsorplama kapasiteleri belirlendi. PLinaOH miktarı arttığından dolayı kriyojellerin yağ tutma kapasitelerinin arttığı görülmüş ve HC-0 kriyojelinin en düşük, HC-10 kriyojelinin ise en yüksek yağ adsorpsiyonuna sahip olduğu belirlenmiştir.

PLinaOH-HEMA kriyojellerinin tribolojik özelliklerinin belirlenmesi için sürtünme testleri yapıldı ve HC-0'ın en düşük HC-8'in ise en yüksek sürtünme katsayısına sahip olduğu belirlendi. Ancak HC-10 kriyojelinin sürtünme katsayısında az miktarda azalma gözlemlendi. Genel olarak PLinaOH miktarının artması ile sürtünme katsayısının arttığı sonucuna varıldı. Aşınma testlerinin sonucuna SEM görüntülerine bakıldığında ise HC-4 ve HC-8 kriyojellerinin aşınan yüzeylerinin daha sıkı şekilde olduğu, HC-8 kriyojelinin yüzeyinin en pürüzsüz yüzey olduğu belirlendi. Dolayısıyla genel olarak olarak PLinaOH miktarının artması ile aşınan yüzeyin daha sıkı ve pürüzsüz olduğu sonucuna varıldı.

9. KAYNAKLAR

- [1] T. Cao, W. Yin, J. L. Armstrong & S. E. Webber, “Adsorption of Photoactive Amphiphilic Polymers onto Hydrophobic Polymer Films: Polystyrene-block-poly(2-vinylnaphthalene)-block-poly(methacrylic acid)”, *Langmuir*, c. 10, sayı 6, ss. 1841-1847, 1994.
- [2] G. Zhou & J. Smid, “Micellization of amphiphilic star polymers with poly(ethylene oxide) arms in aqueous solutions”, *Langmuir*, c. 9, sayı 11, ss. 2907-2913, 1993.
- [3] I. Gitsov, K. L. Wooley & J. M. Frechet, “Novel polyether copolymers consisting of linear and dendritic blocks”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, c. 31, sayı 9, ss. 1200-1202, 1992.
- [4] E. B. Berda, R. E. Lande & K. B. Wagener, “Precisely defined amphiphilic graft copolymers”, *Macromolecules*, c. 40, sayı 24, ss. 8547-8552, 2007.
- [5] T. Zhang, Z. Xu, H. Gui & Q. Guo, “Emulsion-templated, macroporous hydrogels for enhancing water efficiency in fighting fires”, *Journal of Materials Chemistry A*, c. 5, sayı 21, ss. 10161-10164, 2017.
- [6] K. J. De France, F. Xu & T. Hoare, “Structured macroporous hydrogels: Progress, challenges, and opportunities”, *Advanced Healthcare Materials*, c. 7, sayı 1, ss. 1700927, 2018.
- [7] M. M. Elsayed, “Hydrogel preparation technologies: relevance kinetics, thermodynamics and scaling up aspects”, *Journal of Polymers and the Environment*, c. 27, sayı 4, ss. 871-891, 2019.
- [8] L. L. Palmese, R. K. Thapa, M. O. Sullivan & K. L. Kiick, “Hybrid hydrogels for biomedical applications”, *Current Opinion in Chemical Engineering*, c. 24, ss. 143-157, 2019.
- [9] V. Baudron, P. Gurikov, I. Smirnova & S. Whitehouse, “Porous starch materials via supercritical-and freeze-drying”, *Gels*, c. 5, sayı 1, ss. 12, 2019.
- [10] T. Sedlačík, T. Nonoyama, H. Guo, R. Kiyama, T. Nakajima, Y. Takeda, T. Kurokawa & J. P. Gong, “Preparation of tough double-and triple-network supermacroporous hydrogels through repeated cryogelation”, *Chemistry of Materials*, c. 32, sayı 19, ss. 8576-8586, 2020.
- [11] M. Zinggeler, J. N. Schönberg, P. L. Fosso, T. Brandstetter & J. Rühle, “Functional Cryogel microstructures prepared by light-induced cross-linking of a photoreactive copolymer”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, c. 9, sayı 14, ss. 12165-12170, 2017.
- [12] V. I. Lozinsky, “Cryostructuring of polymeric systems. 50. † cryogels and cryotropic gel-formation: Terms and definitions”, *Gels*, c. 4, sayı 3, ss. 77, 2018.
- [13] M. Bakhshpour, A. Derazshamshir, N. Bereli, A. Elkak & A. Denizli, “[PPHEMA/PEI]-Cu(II) Based immobilized metal affinity chromatography

- cryogels: Application on the separation of ıgg from human plasma”, *Materials Science and Engineering: C*, c. 61, ss. 824-831, 2016.
- [14] E. M. Ahmed, “Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review”, *Journal of Advanced Research*, c. 6, sayı 2, ss. 105-121, 2015.
- [15] M. D. Stanescu, A. Sanislav, R. V. Ivanov, A. Hirtopeanu & V. I. Lozinsky, “Immobilized laccase on functionalized cryogel type carrier for the degradation of anthraquinone dyes”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, c. 165, ss. 1789-1798, 2011.
- [16] M. Zhai, F. Ma, J. Li, B. Wan & N. Yu, “Preparation and properties of cryogel based on poly (hydroxypropyl methacrylate)”, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, c. 29, sayı 12, ss. 1401-1425, 2018.
- [17] F. Ak, Z. Oztoprak, I. Karakutuk & O. Okay, “Macroporous silk fibroin cryogels”, *Biomacromolecules*, c. 14, sayı 3, ss. 719-727, 2013.
- [18] K. Şarkaya, M. Bakhshpour & A. Denizli, “Ag⁺ ions imprinted cryogels for selective removal of silver ions from aqueous solutions”, *Separation Science and Technology*, c. 54, sayı 18, ss. 2993-3004, 2019.
- [19] G. Uzunoğlu, D. Çimen, N. Bereli, K. Çetin & A. Denizli, “Cholesterol removal from human plasma with biologically modified cryogels”, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, c. 30, sayı 14, ss. 1276-1290, 2019
- [20] M. Zhai, F. Ma, J. Li, B. Wan, ve N. Yu, “Preparation and properties of cryogel based on poly(hydroxypropyl methacrylate)”, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, c. 29, sayı 12, ss. 1401–1425, Ağu. 2018, doi: 10.1080/09205063.2018.1464263.
- [21] K. Çetin, H. Alkan, N. Bereli & A. Denizli, “Molecularly imprinted cryogel as a pH-responsive delivery system for doxorubicin”, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, c. 54, sayı 8, ss. 502-508, 2017.
- [22] P. Arvidsson, F. M. Plieva, I. N. Savina, V. I. Lozinsky, S. Fexby, L. Bülow & B. Mattiasson, “Chromatography of microbial cells using continuous supermacroporous affinity and ion-exchange columns”, *Journal of Chromatography A*, c. 977, sayı 1, ss. 27-38, 2002.
- [23] Z. Tüylek, “Sağlık alanında kullanılan akıllı polimerler”, *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*, c. 7, sayı 1, ss. 81–95, 2019.
- [24] M. Saçak, *Polimer Teknolojisi*, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 2005.
- [25] M. Saçak, *Polimer Teknolojisi*, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 2008.
- [26] S. Basan, S. Yüce & D. İmren, *Kimyasal Teknolojiler ve Analizler*, Sivas, Türkiye: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 2001, böl. 87.
- [27] T. Tanaka, “Gels”, *Scientific American*, c. 244, sayı 1, ss. 124–138, 1981.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Cansu Meltem GÜREL

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans		Düzce Üniversitesi	2021
Lisans	Kimya	Abant İzzet Baysal Üniversitesi	2018
Lise		Maltepe Orhangazi Lisesi	2011

YAYINLAR

1. C. M. K. Kaymanlı, K. Şarkaya & A. Allı, "Preparation, characterization and investigation of swelling behavior of HEMA-based amphiphilic semi-IPN cryogels containing polymeric Linoleic acid" *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2021, Baskıda.