



**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLİAKRİLAMİT VE
BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLİMETAKRİLAMİT
KRİYOJELLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ali ÖZDEMİR

BURDUR, 2019

T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLİAKRİLAMİT VE
BİTKİSEL YAĞ BAZLI POLİMETAKRİLAMİT
KRİYOJELLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ali ÖZDEMİR

Danışman: Prof. Dr. Birten ÇAKMAKLI

BURDUR, 2019

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Ali ÖZDEMİR tarafından Prof.Dr. Birten ÇAKMAKLI yönetiminde hazırlanan “Bitkisel Yağ Bazlı Poliakrilamit ve Bitkisel Yağ Bazlı Polimetakrilamit Kriyojellerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 28/06/2019

Prof. Dr. Birten ÇAKMAKLI

(Başkan)

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK

(Jüri Üyesi)

Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Prof. Dr. Mustafa CALAPOĞLU

(Jüri Üyesi)

Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun _____ Tarih ve _____ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

Prof. Dr. Ayşe Gül MUTLU GÜLMEMİŞ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Bitkisel Yağ Bazlı Poliakrilamit ve Bitkisel Yağ Bazlı Polimetakrilamit Kriyojellerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarımı ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

28 / 06/ 2019

Ali ÖZDEMİR

TEŞEKKÜR

Bu çalışmam da bana o çok değerli zamanını ayırıp, benim eğitim hayatım da bir reform etkisi yaratarak geleceğe yönelik bakış açımı değiştiren ve bana aşıladığı o harikulade bilgilerinden dolayı çok kıymetli danışmanım Sayın Prof. Dr. Birten ÇAKMAKLI'ya,

Yüksek lisansım boyunca benim bilgi dağarcığımı ve ufkumu genişleten Sayın Doç. Dr. Sevim Ateş CAN'a,

Deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım; Emrehan ÖNER, Ece MURAÇAL, Emine TURAN ve Derya KILIÇ'a,

Hayatımın her saniyesinde iyi ve kötü anlarımda benden asla desteğini esirgemeyen ve bana olan güvenlerini asla eksiltmeyen canım ailem, annem; Fatma ÖZDEMİR, babam; Hasan ÖZDEMİR ve kardeşim; Cemile Özdemir ŞİMŞEK'e,

Tezım boyunca daima yanımda olup müthiş bir destek veren Aslı GEZER'e,

Ve çalışmamda bana maddi destek sağlayan Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (Project number: 437-YL-17) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2019

Ali ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL DİZİNİ	iv
ÇİZELGE DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimer	3
2.1.1. Düz zincirli polimerler	3
2.1.2. Dallanmış zincirli polimerler	3
2.1.3. Çapraz bağlı polimerler	3
2.2. Polimerik Jeller	5
2.2.1. Polimer Jellerin Özellikleri	5
2.2.2. Sentez Yöntemine Göre Jellerin Sınıflandırılması.....	5
2.3. Hidrojel	7
2.4. Kriyojel	8
2.4.1. Kriyojelleşme	9
2.4.2. PAAm ve PMAm Bazlı Kriyojeller ile İlgili Yapılan Çalışmalar	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Materyal	13
3.2. Kullanılan Cihazlar	13
3.2.1. Dijital Hassas Terazî	13
3.2.2. Evaporatör	13
3.2.3. Vakum Etüvü.....	13
3.2.4. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR-ATR)	14
3.2.5. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹ H-NMR).....	14
3.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	14
3.2.7. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	14
3.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	14
3.2.9. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Metodu.....	14
3.3. Yöntem.....	15
3.3.1. Komonomerlerin Sentezi.....	15
3.3.2. Kriyojel Sentezi.....	16
3.3.3. Şişme Oranı	17
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	18
4.1. Komonomer Sentezi.....	18
4.2. Kriyojel Sentezi.....	18
4.3. Kriyojellerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.....	23

4.3.1. FT-IR- ATR.....	23
4.3.2. ¹ H-NMR	25
4.4. Kriyojellerin Isıl Özellikleri.....	27
4.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri.....	27
4.4.2. Termal Gravimetrik Analizleri (TGA).....	30
4.5. Kriyojellerin Morfolojik Özellikleri	33
4.6. Kriyojellerin BET Analizi.....	36
4.7. Kriyojellerin Şişme Oranı	36
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	39
KAYNAKLAR.....	40
EKLER	47
ÖZGEÇMİŞ	82



ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Polimer zincirlerinde görülebilecek zincir şekilleri.....	4
Şekil 2.1. Makrogözenekli Kriyojellerin oluşumunun şematik gösterimi	10
Şekil 4.1. Bitkisel yağ bazlı PAAm Kriyojel oluşum mekanizması	19
Şekil 4.2. Bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojel oluşum mekanizması	20
Şekil 4.3. Bitkisel yağ esaslı PAAm ve bitkisel yağ esaslı PMAm Kriyojellerin fotoğrafları.....	22
Şekil 4.4. PAAm, (PMSO-ko-PAAm) ve (PMLO-ko-PAAm) Kriyojellerinin FT-IR spektrumu	24
Şekil 4.5. PMAm, (PMSO-ko-PMAm) ve (PMLO-ko-PMAm) Kriyojellerinin FT-IR spektrumu	24
Şekil 4.6. MSO ve MLO komonomerlerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	26
Şekil 4.7. Bitkisel yağ bazlı PAAm ve bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerinin DSC termogramları (1. Scan).....	28
Şekil 4.8. Bitkisel yağ bazlı PAAm ve bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerinin DSC termogramları (2. Scan).....	28
Şekil 4.9. Bitkisel yağ bazlı PAAm Kriyojellerin TGA termogramları.....	32
Şekil 4.10. Bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerin TGA termogramları	32
Şekil 4.11. Bitkisel yağ bazlı PAAm ve bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerin TGA termogramları	33
Şekil 4.12. PAAm ve bitkisel yağ bazlı PAAm Kriyojellerin SEM fotoğrafları.....	34
Şekil 4.13. PMAm ve bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerin SEM fotoğrafları.....	35
Şekil 4.14. 25 °C ve 37 °C şişme değerleri	37
Şekil 4.15. 25 °C şişme eğrileri.....	38
Şekil 4.16. 37 °C şişme eğrileri.....	38
EK 1-Şekil 2. Hidrosile soya yağı (PS-OH) ve Metakriloil soya yağı (MSO) komonomerinin FT-IR spektrumu	47
EK 1-Şekil 3. PAAm Kriyojel (Deney no: AB-1) FT-IR spektrumu	48
EK 1-Şekil 4. PMAm Kriyojel (Deney no: AB-2) FT-IR spektrumu	48
EK 1-Şekil 5. (PAAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-3) FT-IR spektrumu.....	49

EK 1-Şekil 6. (PAAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-4) FT-IR spektrumu.....	49
EK 1-Şekil 7. (PMAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-5) FT-IR spektrumu	50
EK 1-Şekil 8. (PMAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-6) FT-IR spektrumu.....	50
EK 2-Şekil 1. MSO ve MLO komonomerlerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	51
EK 3- Şekil 1. PAAm Kriyojelinin (Deney no: AB-1) DSC termogramı (1.cekim).....	52
EK 3- Şekil 2. PAAm Kriyojelinin (Deney no: AB-1) DSC termogramı (2.cekim).....	52
EK 3- Şekil 3. PMAm Kriyojelinin (Deney no: AB-2) DSC termogramı (1.cekim)	53
EK 3- Şekil 4. PMAm Kriyojelinin (Deney no: AB-2) DSC termogramı (2.cekim)	53
EK 3-Şekil 5. (PAAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-3) DSC termogramı (1.cekim)	54
EK 3- Şekil 6. (PAAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-3) DSC termogram (2.cekim)	54
EK 3- Şekil 7. (PAAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-4) DSC termogram (1.cekim)	55
EK 3- Şekil 8. (PAAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-4) DSC termogramı (2.cekim)	55
EK 3- Şekil 9. (PMAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-5) DSC termogramı (1.cekim)	56
EK 3- Şekil 10. (PMAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-5) DSC termogramı (2.cekim)	56
EK 3- Şekil 11. (PMAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-6) DSC termogramı (1.cekim)	57
EK 3- Şekil 12. (PMAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-6) DSC termogram (2.cekim)	57
EK 4- Şekil 1. PAAm Kriyojelinin TGA eğrileri	58
EK 4- Şekil 2. PMAm Kriyojelinin TGA eğrileri	59
EK 4- Şekil 3. (PMSO-PAAm) Kriyojelinin TGA eğrileri	60
EK 4- Şekil 4. (PMLO-PAAm) Kriyojelinin TGA eğrileri.....	61
EK 4- Şekil 5. (PMSO-PMAm) Kriyojelinin TGA eğrileri	62
EK 4- Şekil 6. (PMLO-PMAm) Kriyojelinin TGA eğrileri	63
EK 5- Şekil 1. PAAm SEM Fotoğrafları.....	64
EK 5- Şekil 1. PAAm SEM fotoğrafları.....	65
EK 5- Şekil 2. PMAm SEM fotoğrafları	67

EK 5- Şekil 3. (PMSO-PAAm) SEM fotoğrafları.....	69
EK 5- Şekil 4. (PMLO-PAAm) SEM fotoğrafları.....	70
EK 5- Şekil 5. (PMSO-PMAm) SEM fotoğrafları	72
EK 5- Şekil 6. (PMLO-PMAm) SEM fotoğrafı	73
EK 6-Şekil.1. PAAm EDX görüntüsü	74
EK 6-Şekil.2. PMAm EDX görüntüsü	75
EK 6-Şekil.3. (PMLO-PAAm) EDX görüntüsü	76
EK 6-Şekil.4. (PMSO-PMAm) EDX görüntüsü	77
EK 6-Şekil.5. (PMLO-PMAm) EDX görüntüsü	78
EK 7-Şekil.1. PAAm BET analizi	79
EK 7-Şekil.2. (PMSO-PAAm) BET analizi	80
EK 7-Şekil.3. (PMLO-PAAm) BET analizi	81

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. Bitkisel yağ bazlı PAAm ve bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerin elde edilme şartları ve şişme oranları.....	21
Tablo 4.2. Kriyojellerin DSC entalpi değerleri	29
Tablo 4.3. Bitkisel yağ bazlı Kriyojellerin TGA sonuçları	31



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

APS	: Amonyum Persülfat
BET	: (Brunauer-Emmett-Teller) Yüzey Alanı Ve Mikro Gözenek Boyutu Analiz Cihazı.
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MBAAm	: Metilen Bisakrilamit
MSO	: Soya Yağı
MLO	: Keten Tohumu Yağı
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
PAM	: Poliakrilamit
PMAm	: Polimetakrilamit
PLO	: Keten Tohumu Yağı
PMSO-ko-PAAm	: Polimetakriloil Soya Yağı-ko-Poliakrilamit
PMLO-ko-PAAm	: Polimetakriloil Keten Tohumu Yağı-ko- Poliakrilamit
PMSO-ko-PMAm	: Polimetakriloil Soya Yağı-ko-Polimetakrilamit
PMLO-ko-PMAm	: Polimetakriloil Keten Tohumu Yağı-ko- Polimetakrilamit
Psy-OH	: Hidroksile Soya Yağı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
TEMED	: Tetrametilen Diamin
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bitkisel Yağ Bazlı Poliakrilamit ve Bitkisel Yağ Bazlı Polimetakrilamit Kriyojellerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Ali ÖZDEMİR

**Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Teknolojileri Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof.Dr. Birten ÇAKMAKLI

Haziran, 2019

Bu tez projesinde bitkisel yağ bazlı poliakrilamit ve bitkisel yağ bazlı polimetakrilamit kriyojellerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışıldı. Komonomerlerin eldesi için; otookside soya yağı ve otookside keten tohumu yağı dietanol amin ile reaksiyonu sonucunda hidroksile soya yağ ve hidroksile keten tohumu yağ polimerleri elde edildi. Suda çözünebilir yağların hidroksil grupları metakriloil klorür ile reaksiyonundan, metakriloil soya yağı (MSO) ve metakriloil keten tohumu yağı (MLO) komonomerleri elde edildi. Bu MSO ve MLO komonomerlerinin sırayla akrilamit (AAm) ve metakrilamit (MAm) ile serbest radikal kriyopolimerizasyonu sonucunda; poliakrilamit-ko-polimetakriloil soya yağı (PAAm-ko-PMSO), polimetakrilamit-ko-metakriloil soya yağı (PMAM-ko-PMSO), poliakrilamit-ko-polimetakriloil keten tohumu yağı (PAAm-ko-PMLO) ve polimetakrilamit-ko-polimetakriloil keten tohumu yağı (PMAM-ko-PMLO) kriyojelleri sentezlendi. Karşılaştırma amacı ile poliakrilamit (PAAm) ve polimetakrilamit (PMAM) kriyojelleri de sentezlendi. Sentezlenen kriyojeller ve komonomerlerin karakterizasyonu; FT-IR, ¹H-NMR ile yapı analizleri, DSC, TGA ile termal analizleri, SEM-EDX ile morfolojik testleri ve spesifik yüzey alan değerleri Branuet Emmet Teller (BET) ile yapıldı. Kriyojellerin suda % şişme oranları 25 °C ve 37 °C'de belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Poliakrilamit, Polimetakrilamit, bitkisel yağlar, Kriyojel

Bu yüksek lisans tezi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje numarası: 437-YL-17).

SUMMARY

M. Sc. Thesis

Synthesis And Characterization Of Plant Oil Based Polyacrylamide And Plant Oil Based Polymethacrylamide Cryogels

Ali ÖZDEMİR

**Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Materials Technology Engineering**

Supervisor: Prof.Dr. Birten ÇAKMAKLI

June, 2019

This thesis involved characterization and synthesis of plant oil based polyacrylamide and plant oil based polymethacrylamide cryogels. For obtaining comonomers, autoxidized soya oil and autoxidized linseed oil polymeric peroxides were reacted with diethanol amine to hydroxylated soya oil polymers and hydroxylated linseed oil polymers. The hydroxyl groups of the water soluble oils were reacted with methacryloyl chloride to obtain methacryloyl soybean oil (MSO) and methacryloyl linseed oil (MLO). Polyacrylamide-co-polymethacryloyl soybean oil (PAAm-co-PMSO), polymethacrylamide-co-polymethacryloylsoybean oil (PMAM-co-PMSO), polyacrylamide-co-polymethacryloyl linseed oil (PAAm-co-PMLO) and polymethacrylamide-co-polymethacryloyl linseed oil (PMAM-co-PMLO) cryogels were synthesized by radical cryo polymerization of MSO and MLO with acrylamide methacrylate (AAM) and methacrylamide (MAM). For comparison, polyacrylamide (PAAm) and poly (methacrylate) (PAAM) cryogels were also synthesized. The obtained cryogels and comonomers were characterized by molecular structures with ¹H- NMR, FT-IR techniques, thermal properties DSC, TGA techniques, surface morphology with SEM-EDX, specific surface area values with Brunauer-Emmett-Teller (BET) model using multi point analysis. Swelling rate % determined for 25 °C and 37 °C.

Keywords: Polyacrylamide, Polymethacrylamide, plant oils, Cryogels

This M. Sc. thesis was supported by Scientific Research Projects Commission of Burdur Mehmet Akif Ersoy University (Project number: 437-YL-17).

1. GİRİŞ

Günümüzde en geniş alanda kullanım alanına sahip polimerler ve metal malzemeler en çok üretilen modern endüstriyel malzemelerdir. Teknolojik uygulamalarda, polimerik malzemeler metallerin yerini almaya başlanmıştır. Polimerlerin ve polimer türevlerinin çok fazla kullanım alanı bulunmalarının sebebi, düşük yoğunluğa sahip olmaları ile birlikte yüksek mekanik dayanıma ve esnekliğe, düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, düşük işleme maliyetine ve birçok önemli teknolojik özelliklere sahip olmasıdır (Zengin ve ark., 2005).

Yunanca krios (buz ya da donma) kelimesinden esinlenerek adlandırılan kriyojeller, kısmen donmuş monomerik veya polimerik çözeltilerle hazırlanan üç boyutlu jel matrisleridir (Lozinsky, 2001; Lozinsky, 2014). 10-200 µm arasında değişen birbirine bağlı makro gözenekli veya süper makro gözenekli yapıda, süngerimsi morfolojiye sahip gözeneklerden oluşan bu jeller ozmotik, kimyasal ve mekanik kararlılıkları nedeniyle birçok uygulamalarda kullanılmıştır. Bunlar; biyolojik nanopartiküllerin (plazmidler, virüsler, hücre organelleri) kromatografisinde (Ardvisson ve ark., 2003; Njayou ve ark., 1991) veya biyopolimerlerin (Kokufuta ve ark., 1992; Kumakura ve ark., 2001) veya hücrelerin (Scardi ve ark., 1987) immobilizasyonunda kullanılmışlardır. Makrogözenekli yapıları sayesinde hızlı şişme kinetiği göstermekte ve bu özelliği sayesinde kriyojeller, biyosensör uygulamaları ve ilaç salınım sistemlerin tasarımında kullanılmaktadır. Ayrıca son zamanlarda kriyojeller moleküler baskılama tekniklerinde de kullanılmaktadır (Lozinsky ve ark., 1998; Plieva ve ark., 2005).

Polimerlerin petrol türevli atıkları çevreyi tehdit etmektedir. Polimer atıklarının bozunma sürelerinin yüksek olması çevre kirliliğinin artmasına neden olması günümüzün önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. Bu sebeple çevreye herhangi bir etkisi olmayan biyobozunur ve biyoyumlu malzemeye duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Biyobozunur malzemeler farklı birçok kaynaktan elde edilebilmektedir (Hazer ve ark., 1998; Hazer, 2006; Hany ve ark., 2004; Park ve ark., 1998). Yenilebilir kaynak olarak doğal bitkilerden elde edilen keten tohumu yağı, soya yağı, hint yağı ve ayçiçeği yağı gibi yağlar biyopolimer eldesi için daha düşük maliyetli olması bakımından uygun kaynaklardandır (Li ve ark., 2000).

Soya yağı, % 51 linoleik asit, % 25 oleik asit, % 11 palmitik asit, % 9 linolenik asit, % 4 stearik asit içermekte ve molekül başına ikili bağların ortalama sayısı 4,6 olan bir trigliserittir. Soya yağı, güneş ışığı altında ve havada bulunan oksijenle epoksidasyon, peroksidasyon ve

pereoksidasyon yoluyla polimerik yağ/yağ peroksidi oluşturmak üzere polimerleştirilebilmektedir. Çoklu doymamış yağ zincirlerinde, iki çift bağ arasındaki metilen gruplarından hidrojenin tutulmasıyla polimerik yağ peroksitleri oluşmaktadır. Oluşan polimerik yağ peroksiti, biyobozunur yeni malzeme elde etmek için vinil monomerleri ile polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Biyouyumlu olan biyobozunur malzemelerin medikal uygulama alanları bulunmaktadır. Bitkisel yağların modifiye edilmesiyle bakteri ve protein yapışması incelenerek doku mühendisliği, ilaç salınımında etkinliğini belirleme üzerine malzeme üretimi araştırılmıştır (Çakmaklı ve ark., 2005; 2006).

Bu çalışmada yapılarında bulunan hidrofobik özellikteki trigliseritlerin dietanolamin (DEA) ile hidroksillenen soya yağı ve keten tohumu yağının (Turan, 2016) sırası ile metakriloil klorür ile metakriloil soya yağı (MSO) , metakriloil keten tohumu yağı (MLO) komonomerleri elde edildi. Bu metakriloil soya yağı (MSO) ve , metakriloil keten tohumu yağı (MLO) komonomerlerinin akril amit (AAm) ve metakril amit (MAm) monomerleri kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile poliakrilamit-ko-polimetakriloilsoya yağı (PAAm-ko-PMSO), polimetakrilamit-ko-polimetakriloilsoya yağı (PMAm-ko-PMSO), poliakrilamit-ko-polimetakriloilketen tohumu yağı (PAAm-ko-PMLO) ve MAm ile polimetakrilamit-ko-polimetakriloilketen tohumu yağı (PMAm-ko-PMLO) kriyojelleri sentezi ve karakterizasyonu yapılarak biyomedikal ve biyoteknoloji gibi çeşitli uygulamalarda kullanılacak ucuz malzemelerin eldesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer

Polimer; aynı veya farklı monomer adı verilen küçük ve basit şekilde tekrarlayan birimlerden oluşan büyük moleküller - makromoleküllerdir. (Beşergil, 2003 ve Hazer, 1993).

Polimerlerin üretiminde kullanılan teknikler polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak beş ana başlık altında incelenebilir (Sroog, 1991 ve Saçak, 2005).

- Yığın (Kütle) Polimerizasyonu

-Çözelti Polimerizasyonu

-Emülsiyon Polimerizasyonu

-Süspansiyon Polimerizasyonu

-Ara Yüzey Polimerizasyonu

Polimerler zincirlerinin fiziksel yapısına göre üç biçimde sınıflandırılabilir.

2.1.1. Düz zincirli polimerler

Ana zincirleri kovalent bağlarla diğer zincirlere bağlı değildir ve ana zincirler üzerindeki atomlarda yalnız yan gruplar bulunabilir. Uygun çözücülerde çözünürler ve tekrar tekrar eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

2.1.2. Dallanmış zincirli polimerler

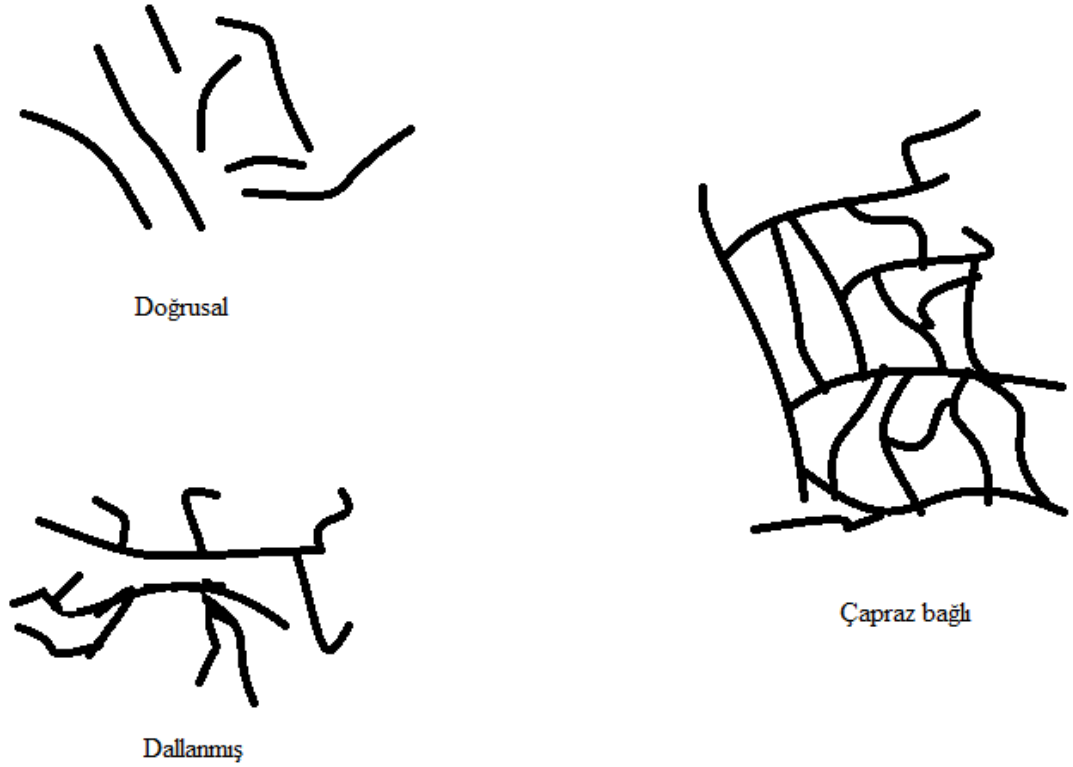
Genel olarak özellikleri doğrusal polimerlere yakındır ve doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Dal görünümünde, ana zincirlere kendi kimyasal yapılarına özdeş diğer zincir yapıların kovalent bağlarla bağlanmış yapılarıdır. Yan dalların uzunlukları birbirinden farklı olabileceği gibi üzerinde başka dallarda içerebilir. Dallanmanın olması polimerin çözünürlüğünü düşürür (Saçak, 2002).

2.1.3. Çapraz bağlı polimerler

Bağlarında birden fazla ana zincir bulunduran sistemlerdir. Değişik uzunluktaki zincir parçalarının birbirine kovalent bağlar ile bağlıdır ve bu zincirler birbirleriyle bağlı olduğundan dolayı ağ yapıda bir özellik gösterir. Yoğun çapraz bağlar ağ-yapılı polimer yapısına yol açar (şekil 1.1.) ve tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğundan dolayı sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ-yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi ile tüm

polimer örneğinin harekete zorlanmasına neden olur. Ağ-yapılı polimerler erimez ve çözünmez (Saçak, 2008).

Çapraz bağlı polimerler çözünmez ancak uygun çözücülerde belirli miktarlarda şişer. Şişme yoğunluğu çapraz bağ yoğunluğu ile değişir. Çapraz bağ miktarı arttıkça polimerin çözücüdeki şişme miktarı azalır. Çok yoğun çapraz bağa sahip polimerler çözücülerden etkilenmez. Eğer çapraz bağlı polimerler su ortamında şişerse buna jel ya da hidrojel denir (Saçak, 2008 ve Basan, 2001).



Şekil 1.1. Polimer zincirlerinde görülebilecek zincir şekilleri

Çapraz bağlı polimerler; çapraz bağlayıcılarla ile kimyasal veya fiziksel olarak ya da saf olarak monomerlerden çözelti, kütle, emülsiyon ve süspansiyon polimerleşme ile elde edilirler (Eisele, 1990).

2.2. Polimerik Jeller

Jel: Polimer yapının çözücü ile şişmiş durumudur (Pişkin, 1987) ve çözücüler ve polimer zinciri olmak üzere iki bileşenden oluşur. Çapraz bağlı ve üç boyutlu ağ yapılı polimerik jeller sulu bir çözeltide çözünmeden şişebilen polimerlerdir. Bu jellerin, biyouyumlu ve biyobozunur olarak sentezlenmeleri, suda şişebilen yapıya sahip olmaları, istenilen modifiye ve fonksiyonellik özellikleri onları çevre, doku mühendisliği, biyomedikal, biyomühendislik ve enerji gibi birçok uygulama alanı için ideal yapı elemanı haline getirmektedir (Samanta ve Ray, 2014).

2.2.1 Polimer Jellerin Özellikleri

Ağ yapılı polimerler çözücüyü kapsayarak çok miktarda çözücü içeren bir görünüm elde eder. Katı ve sıvıların özelliklerini gösterebilirler de, polimerik jeller katı ve sıvıların bazı özelliklerinden ve davranışlarından dolayı ayrılırlar. Jelin özellikleri; jeli oluşturan ağ yapılı polimerin yapısal özelliklerine ve yapı arasındaki etkileşime bağlıdır.

Jeller üç şekilde sınıflandırılabilirler:

- i. Jel oluşturabilen polimerlere göre
- ii. Üç boyutlu ağ yapıyı dolduran sıvılara göre
- iii. Ağ yapılı polimerleri sentezleme yöntemine göre

2.2.2. Sentez Yöntemine Göre Jellerin Sınıflandırılması

Jeller çapraz bağlanmaya göre ikiye ayrılırlar;

- 1) kimyasal jeller
- 2) fiziksel jeller

2.2.2.1. Kimyasal Jeller

Kuvvetli kimyasal bağlara sahiptirler ve kimyasal tepkime sonucu oluşur. Kimyasal bağlanma da çapraz bağlanma; polimerleşme tepkimesi ile aynı anda meydana gelir. Kimyasal bir tepkime ve doğrusal polimer zincirleri oluşumu sonrası yapı oluşur genellikle radikalik polimerleşme yönteminden yararlanır. Bu yöntemde genellikle başlatıcılar kullanılır ve yüksek enerjili ışık, plazmadan ve ısımdan yararlanır.

Kimyasal jeller aşağıdaki yöntemlerle elde edilirler.

Radikalik Başlatıcılar ile Gerçekleştirilen Çapraz Bağlanma

Çözücüde monomerin başlatıcı yanında ve çapraz bağlayıcı ile polimerleşmesiyle jellerin sentezi mümkündür. Örneğin; vinil monomerlerinin divinil bileşikleri yanında polimerleştirilmesi. MBA ve EGDMA en çok tercih edilen çapraz bağlayıcılardır. Redox başlatıcılar düşük sıcaklıklardaki polimerleşme tepkimelerin başlatılmasında kullanılır.

Uygun bir sıcaklık değeri radikalik başlatıcılar için önemlidir. Bu yüzden de; yüksek sıcaklık başlatıcısı, normal sıcaklık başlatıcısı, düşük sıcaklık başlatıcısı (redox başlatıcı), çok düşük sıcaklık başlatıcısı gibi isimlendirilirler. Uygun başlatıcının seçimi jel sentezinde çok dikkat edilmesi gereken bir durumdur.

Kondenzasyon Polimerleşme Tepkimesi ile Çapraz Bağlanma

Polikondenzasyon polimerleşmesinden yararlanarak fonksiyonlu monomerler kullanılarak jeller elde edilirler. Polikondenzasyon tepkimesinde polimerler ağ yapısını oluşturduğunda ve mol kütleleri sonsuz olduğunda jeller oluşumu gerçekleşir.

Foto (Işık Etkisi) Polimerleşme ile Çapraz Bağlanma

Işık kullanılarak gerçekleştirilen polimerleşme yöntemidir.

Yüksek Enerjili Isınım (Radyasyon) ile Çapraz Bağlanma

Radyasyon polimerleşmesinde verimi düşük girişkenliği yüksek bir ışını ve girişkenliği düşük verimi yüksek elektron çifti kullanılarak elde edilirler. Yüksek enerjili ısınım ile çapraz bağlanmalar; ekonomik olmaları, tekrarlanabilirliğin yüksek olması, temiz jellerin elde edilebilmesi, uniform bir jel oluşturmak için kimyasal başlatıcılara gereksinim duyulmaması ve biyoaktif türlerin etkinliklerinin kaybolmaması için düşük sıcaklıklarda polimerleşme gerçekleştirilebilmesi gibi avantajlara sahiptirler.

Plazma ile Çapraz Bağlanma

Polimerlerin yüzeyleri yüksek ses dalgaları ile uyarılmış inert bir gaz ile etkileştirilip çapraz bağlanmaları sonucu elde edilirler.

2.2.2.2. Fiziksel Jeller

Bağlar arası ikincil bağlar (iyonik bağlanma, hidrojen bağı veya zincirlerin fiziksel olarak bağlanması) sonucu neden olan topaklanma ile oluşurlar. Fakat bunlar iyonik şiddet,

ortamın pH türü gibi değerlerinin değişmesiyle meydana gelen sol-jel nedeniyle kararlı yapıda değillerdir.

Fiziksel jeller sıcaklık ya da çözücü değerlerinin artması ya da azalmasıyla homojen bir çözelti oluştururken, kimyasal jellerde ise herhangi bir değişim meydana gelmez (Eiselle, 1990). Dallenmiş polimerlerde her zincire ait dal vardır ancak çapraz bağlı polimerlerde ise durum tam tersidir yani dallar birden fazla zincire aittir ve aralarında güçlü kovalent bağlar bulunmaktadır. Bu nedenle, çapraz bağlı polimerler çözücü ortamında çözünmezler ancak belli oranda şişebilirler.

Fiziksel jeller aşağıda belirtilen yöntemlerle elde edilirler.

İyonik Bağlarla Çapraz Bağlanma

İki zıt yüklü polielektrolit çözeltinin karıştırılmasıyla oluşturulurlar. Jel oluşumu; iyonik şiddete, çözücü türüne ve pH derişimine bağlıdır.

Hidrojen Bağlarıyla Çapraz Bağlanma

Dondurup kurutma yöntemi kullanılarak polimer zincirleri arasında hidrojen bağları oluşturulursa ortaya su tutma ve mekanik özellikleri mükemmel jeller meydana gelmektedir.

Heliks Oluşumuyla Çapraz Bağlanma

Sol-jel geçişi ve ısının etkisiyle oluşan jellere verilen isimdir.

Koordinasyon Bağlarıyla Çapraz Bağlanma

Bu yöntemde ise; polimerin derişimi, mol kütlesi ve tuzun derişimine bağlıdır. Uygun veriler sağlanmadığında jel oluşmayabilir.

2.3. Hidrojel

Hidrojeller, farklı gruplara sahip monomerlerden hazırlanan, bünyesine fazla miktarda su alarak şişebilen ve suyla etkileştiğinde çözünmeyen, üç boyutlu polimer yapılardır. Elastiklik ve esneklik sayesinde sayısız potansiyel uygulamalara sahiptir (Şahiner, 2013). Hidrojeller teknolojik ve temel alanlarda özellikle, tıp eczacılık, kimya, biyomühendislik, veterinerlik, ziraat, inşaat ve tekstil sektörleri gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur. Örneğin bu polimerik jeller, ilaç salımı, çocuk bezi, moleküler elek, kontak lens, yapay organ, nem tutucu olarak da kullanılmaktadır (Melekaslan ve Okay, 2004; Bal ve ark., 2014).

Hidrojeller kütlelerinin en az % 20'si kadar su alma özellikleri bulunmaktadır. Polimerin hidrojel özelliği olabilmesi için ana zincir veya yan dallarında - COOH, NH₂, OH, -- SO₃ ve -CONH₂ gibi hidrojen bağları oluşturabilen, su ile etkileşimi seven gruplar bulunmalıdır. Bu gruplar sayesinde bağlı duruma geçen su, jelin kütesinin ve hacminin artmasını sağlayarak şişer. Kuru halde yüz katı kadar su absorpladığı için bu alanda en çok kullanılan malzemelerden biridir ve son zamanlarda araştırılması açısından en çok merak uyandıran malzemelerin başında gelmektedir (Melekaslan ve Okay, 2004).

Üç ayrı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar;

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller
- IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı) hidrojeller

Hidrojellerin cevap verme hızını artırmak amacı ile çeşitli teknikler geliştirilmiştir (Ceylan ve ark., 2002; Bal ve ark., 2014). “Dondurarak kurutma (liyofilizasyon)” tekniği bunlardan biridir ve “dondurma” ile “kurutma” olmak üzere iki temel adımdan oluşarak (Kathuria ve ark., 2009, Bal ve ark., 2014) hazırlanan bu gözenekli malzemeler, genellikle kriyojel olarak isimlendirilirler (Kwon ve ark., 2008; Bal ve ark., 2014).

2.4. Kriyojel

Yunanca ‘krios’ (donma ya da buz) kelimesinden adlandırılıp, donmuş monomerik veya polimerik çözeltilerle hazırlanan üç boyutlu jel matrisleridir (Lozinsky, 2001; Lozinsky, 2014). 10-200 µm boyutları arasında ve birbirine bağlı gözeneklerden oluşan yapılara *kriyojel* denir (Plieva ve ark., 2011; Jespersen, 2014). Yüksek yüzey alanı ve hızlı tepki verme gibi özelliklerinden dolayı gözeneklilik, polimerlerde önemli bir yapısal özelliğe sahiptir. Katı malzemelerin içinde veya yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal veya çatlaklar gözenek olarak isimlendirilirler (Sarıkaya, 2004).

Hidrojeller; çapraz bağlı hidrofilik homopolimerlerin ya da kopolimerlerin su ile şişebilen üç boyutlu ağ yapılı bileşikleridir (Byrne ve ark., 2002; Bal ve ark., 2014). Şişmiş halde iken yumuşak ve kırılman olan hidrojeller yüksek oranda şişmiş hallerinde ise mekanik dayanımları düşüktür (Topuz ve Okay, 2009; Bal ve ark., 2014). Hidrojellerin bir türü olan kriyojeller ise yarı-donmuş sulu ortamda sentezlenen, heterojen açık gözenek yapısına sahip yapılar olup, yüksek mekanik dayanım ve elastikiyet özelliği gösterirler. Fakat geniş gözenekli yapıları nedeniyle adsorpsiyon kapasiteleri düşüktür (Kwon ve ark., 2008; Bereli ve ark., 2010; Petrov ve ark., 2011; Bal ve ark., 2014).

Kriyojeller; hidrojellere göre çok daha dayanıklıdır. Kriyojeller, mikro yapılarında herhangi bir çatlak oluşmadan sıkıştırılabilirler. Bu özellikleri, yüksek oranda çapraz bağlanma ve kalın gözenek duvarlı ağ yapılarından kaynaklanır. Belirtilen nedenlerden dolayı, kriyojel yapısı, hidrojel yapıya kıyasla biçim değiştirmeye karşı daha dirençlidir (Dinu ve ark., 2007; Bal ve ark., 2014).

2.4.1. Kriyojelleşme

Kriyojelleşme (ya da sıfırın altındaki sıcaklıklarda jelleşme); monomer ve diğer çözünmüş türlerin oluşturduğu, ağırlıkça büyük bir kısmı çözücünden oluşan, dondurucu koşullarda, polimerleşme ortamında artan buz kristalleri arasında donmayan faz içerisinde, derişimi artan monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle polimerleşmesidir. Kriyojelleşme, gözeneklilik derecesi kontrol edilebilen makro gözenekli kriyojellerin sentezlenmesine olanak sağlar.

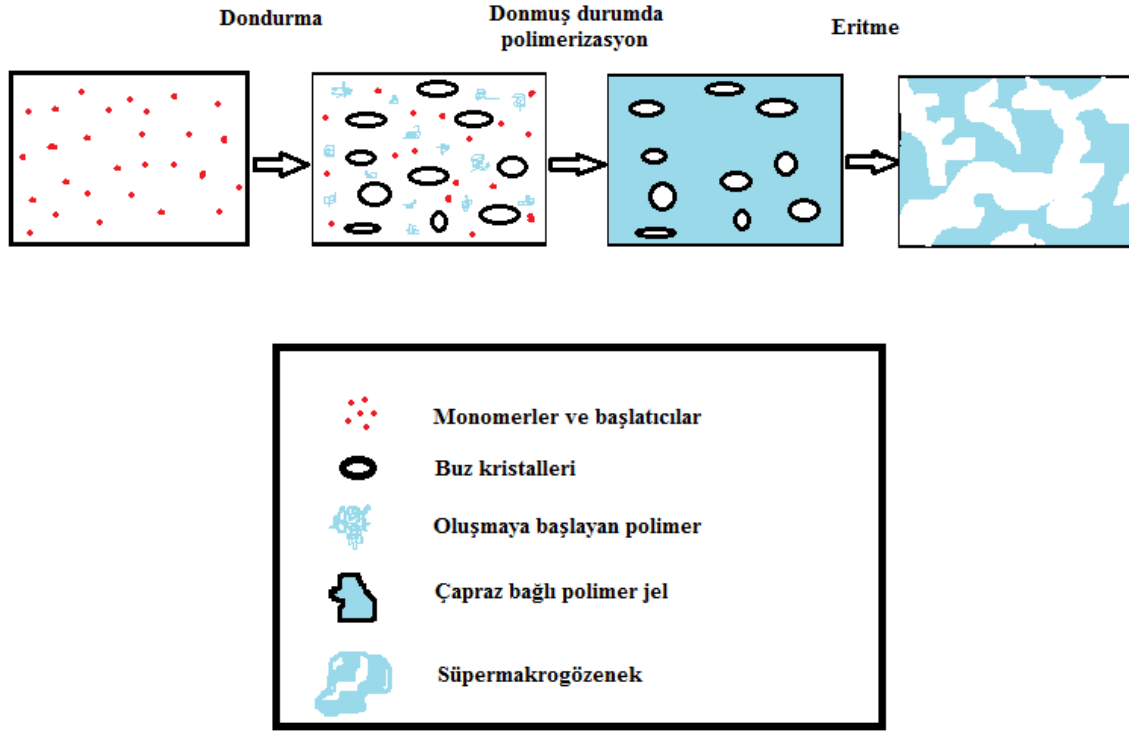
Kriyotropik jel oluşumu, makroskopik olarak donmuş karışım içerisinde yer alan donmamış sıvı mikrofaz içerisinde üç basamakta gerçekleşir.

1. Başlangıç sistemi: Jel oluşumu ajanlarının bulunduğu karışım, çözücünün donma noktasının hemen altında dondurulduğu sistemdir.

2. Donmuş sistem: Bu kısım katı görünmesine rağmen donmamış sıvı mikrofaz içeren heterojen karışımın olduğu bölümdür.

3. Erimiş sistem: Çözücü eritildiği zaman makrogözenekli ağ yapısı oluşmaya başlar. Gözeneklerin boyutları ve şekli; monomer, sıcaklık ve derişim kriterleri ile ilgilidir.

Kriyojel sentezinde, monomer veya polimer başlatıcılarının genellikle su ortamında homojen dağılması sağlanır. Çözücünün donma sıcaklığının altındaki durumlarda, çözücünün çoğunun donması ile birbirine bağlı buz parçacıklarının oluşumu tamamlanır (Lozinsky, 2002). Buz parçacıklarının çevresindeki kısım 'donmamış sıvı mikrofaz' olarak isimlendirilir. Bu kısımda bulunan polimer başlatıcılarının uygun başlatıcılar kullanılmasıyla polimerleştirilir ve buz parçacıklarının etrafında polimerik bir ağ yapısı meydana getirilir. Reaksiyon tamamlanıp donmuş karışım oda sıcaklığına getirildiğinde, kalıp görevini üstlenen buz parçacıklarının erimesiyle (şekil 2.1.) birbirine bağlı makro gözenekli üç boyutlu polimerik ağ yapı oluşur. Gözeneklerin boyut ve yapıları, 1-100 µm arasında değişmektedir (Lozinsky ve ark., 2003; Arvidsson ve ark., 2003). Kriyojellerdeki gözeneklerin dairesel şeklinin sebebi ise suyun yüzey gerilimidir (Berele, 2014).



Şekil 2.1. Makrogözenekli Kriyojellerin oluşumunun şematik gösterimi

Kriyojellerin diğer jellerden kısaca farkları

- 1) Kimyasal-kovalent, iyonik veya kovalent olmayan bağlarla oluşabilirler,
- 2) Kullanım yerlerine göre, istenilen şekilde örneğin blok, silindir, tüp ve disk üretilerler,
- 3) Birbiriyle bağlantılı üç boyutlu gözenekli yapılara sahiptirler,
- 4) Heterofaz yapıda ve süngerimsi morfolojiye sahip olması,
- 5) Üretimi oldukça ucuz ve uzun süreler kullanılmalıdır (Öncel, 2013).

2.4.2. PAAm ve PMAm Bazlı Kriyojeller ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Plieva ve arkadaşları; 5-100 μm çapına sahip süper makrogözenekli PAAm ve epoksi içeren (Epoxy-PAAm) kriyojellerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Beş farklı kolonda farklı akış oranları ve basınçlar altında işaretleyiciler (aseton veya mavi dextran) için HETP (teorik plaka eşdeğer yüksekliği) karşılaştırılmasını değerlendirdiler (Plieva ve ark., 2005).

Carvalho ve arkadaşları; epoksi grup bulunduran ve ya bulundurmeyen farklı konsantrasyonlarda AAm ve N,N'-metilenbisakrilamid monomerlerini kullanarak makro gözenekli kriyojelleri sentezleyip karakterize etmişlerdir. Epoksi grup içeren kriyojellerin

gözenek morfolojisi ve şişme değerlerinin çok daha iyi olduğunu belirttiler. Üstelik elde edilen bu kriyojelleri laktoferrin saflaştırılmasında kullanmışlardır (Carvalho ve ark., 2014).

Şahiner ve arkadaşları; genel olarak kriyojeller, düşük konsantrasyonlu monomer, yüksek konsantrasyonlu su ve uygun miktarlarda başlatıcı ile yüksek derecede çapraz bağlayıcı ve katalizör içerecek şekilde, sıfırın altındaki reaksiyon sıcaklıklarında buz kristallerinin gözenek oluşturan katı maddeler olarak kullanılmasıyla hazırlanması üzerine çalışmışlardır (Şahiner ve ark., 2014).

Bereli ve arkadaşları; kriyojellerdeki gözeneklerin dairesel şekle sahip olmasının nedeni çözücü olarak kullanılan suyun yüzey geriliminden dolayı kaynaklandığı tespit etmişler ve bu konu üzerinde çalışmışlardır (Bereli ve ark., 2014).

Okay ve arkadaşları; iyonik poliakrilamid kriyojellerinin suda şişme ve asetonda şişmeme davranışlarını araştırdılar (Okay ve ark., 2006).

Seven ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada; P(AAm) kriyojellerinin KPS ve APS başlatıcı sentezinde 0,0859 g MBA ve 0,5 g AAm monomeri (monomere göre molce % 8) çapraz bağlayıcısı 6,5 ml saf suda çözünerek 50 µl TEMED hızlandırıcı ilave edilmiştir. Başlatıcı karışımı başka bir kısımda 1 ml saf su içinde 0,004 g (monomere göre molce % 0,2) KPS çözünüp elde edilmiştir. Bu iki çözelti de 5'er dakikalık buz banyosunda soğutulmuştur. Başlatıcı çözeltisi ve monomer içeren çözelti hızlı bir şekilde 8 mm çapındaki plastik pipetlere alınarak, (-18 °C)'de sabit soğutucuya konulmuştur. Reaksiyon süresinin tamamlanabilmesi için 24 saatlik süre zarfında bekletildiler (Seven ve Şahiner, 2014a).

Bir başka çalışmada; AAm ve MBAAm bazı modifikasyonlar ile IDA-Cu²⁺ kriyojel sisteminin immunoglobulin Y (IgY) adsorpsiyon davranışlarını farklı sıcaklık ve PH iyonik dayanımlarını değerlendirdiler (Junior, 2015).

Urakinas ve monoklonal antiodiler protein therepeutiklerin üretimi için PAAm-jelatin veya PAAm-kitosan kriyojel bazlı tek kullanımlık biyoreaktör matrisleri geliştirildi (Jain, Kumar, 2013).

Demir hidroksit okside (FeOOH) partikülleri içeren PAAm kriyojellerini hazırlayarak sulu çözeltiden arsenik adsorpsiyonu üzerine çalıştılar (Kurozumi ve ark., 2015).

SiO₂ nanopartikülleri içeren AAm ve MBAAm kompozit kriyojellerinin protein adsorpsiyon kapasiteleri farklı akış hızlarında Pumping ve arkadaşları tarafından araştırıldı (Pamping ve ark., 2010).

Yao ve arkadaşları; çeşitli donma sıcaklıklarında farklı iç çaplarına sahip kolonlarda PAAm bazlı kriyojeller hazırlanarak karakterize edildi (Yao ve ark., 2006).

Diğer bir alışma; TiO₂ nanopartikülleri içeren PAAm bazlı kompozit kriyojelleri hazırlayarak karakterize ettiler (Zhan ve ark., 2013).

Bilgimiz dahilinde PMAm ve PMAm bazlı kriyojeller literatürde bulunmamaktadır. İlk defa PMAm kriyojelleri bu çalışmada sentezlenmiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Akril amit (AAM): Across firmasından satın alındı.

Ammonium Persulfate (APS): Sigma-Aldrich Chemical Co. (St Louis, MO, USA) firmasından temin edildi.

Derişik HNO₃: Merck firmasından satın alındı ve alındığı gibi kullanıldı.

Karbon Tetra Klorür: Distile edilerek kullanıldı.

Kloroform: Sigma- Aldrich firmasından temin edildi ve distile edilerek kullanıldı.

Soya Yağı ve Keten Tohumu Yağı: Yöresel marketlerden satın alındı ve alındığı gibi kullanıldı (Çotanak, Turkey).

Metakril Amit (MAM): Across firmasından satın alındı.

Methacryloyl Chloride: Sigma - Aldrich firmasından satın alındı.

Methanol: Sigma-Aldrich firmasından temin edildi ve alındığı gibi kullanıldı.

N,N-Methylene-Bis(acrylamide) (MBAAM): Sigma- Aldrich firmasından satın alındı.

N,N,N,N-Tetramethylene Diamine (TEMED): Fluka A.G.‘dan temin edildi.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Dijital Hassas Terazı

0,0001 g hassasiyeti olan max 220 g tartım yapabilen Precisa XB 220 A model hassas terazi deneysel çalışmalar süresince kullanıldı.

3.2.2. Evaporatör

Heidolp Laborota 4000 efficient model evaporatör MSO ve MLO komonomerlerin sentezinde çözücü uzaklaştırılmasında kullanıldı.

3.2.3. Vakum Etüvü

Sentezlenen komonomerler ve kriyojellerin kurutulmasında; Nüve EV 018 model vakum etüv ile 100 mBar basınca kadar düşürebilen Edward marka vakum pompası ile birlikte kullanıldı.

3.2.4. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR-ATR)

Numelerin yapı analizi için: Perkin Elmer 400 FT- IR/FT-FIR Spectrometer Spotlight 400 Imaging System FT-IR spektrometresi kullanılarak 4000- 400 cm^{-1} arasında, oda sıcaklığında örneklerin FT-IR spektrumları alındı.

3.2.5. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}$)

Çözücü olarak CDCl_3 ve tetrametilsilanın (TMS) standart olarak kullanılmasıyla BRUCER AVANCE 500 NMR cihazı ile komonomerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alındı. Kimyasal kayma değerleri TMS rezonans frekansına göre aşağı alandan ppm (δ) cinsinden verildi.

3.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Komonomerlerin ve kriyojeller için; camlı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklıkları (T_m) ve bozunma sıcaklıklarını (T_d) gösteren termogramlar Perkin Elmer DSC 400 cihazı kullanılarak belirlendi. Bu termogramlar; N_2 (azot) atmosferinde, $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı, ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) - ($-300\text{ }^\circ\text{C}$) sıcaklık aralığında 1. scan ve 2. scan olarak iki kez ölçüm alınarak belirlendi.

3.2.7. Termogravimetrik Analiz (TGA)

N_2 (azot) atmosferinde, $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında ($12\text{ }^\circ\text{C}$) – ($900\text{ }^\circ\text{C}$) sıcaklık aralığında Seiko SII TG/DTA 7200 model termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak kriyojellerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları incelenmiştir.

3.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

$-50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de liyofilizatörde (Lyophilizer, Christ Alpha 1-2 LD plus, Germany) liyofilize edilen örnekler, numuneler altın kaplama yapılarak Leo 1430 VP marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) X250, X500, X1000, X2000, X5000 büyütmelerde morfolojik yapıları incelendi.

3.2.9. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Metodu

Azot absorpsiyon metodu kullanılarak TriStar II 3020 instrument (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, USA) cihazı ile kriyojellerin gözenek büyüklüğü ve ölçü dağılımları belirlendi. Üç nokta by the multipoint Brunauer-Emmet-Teller (BET) metodu ile numunelerin spesifik yüzey alanı, ortalama gözenek büyüklüğü, mikrogözenek hacimleri

belirlendi. 50 °C'de 3 saat degass edilen 0.2 g örneğin belirli miktarı, numune tutucusuna yerleştirildi. Oksijenin giderilebilmesi için; 60 dakika boyunca, 150 °C'de N₂ geçirildi. Sırasıyla (-10 °C) ve (25 °C)'de çalışılarak gaz absorpsiyon ve desorpsiyon kapasiteleri belirlendi. Desorpsiyon basamağında elde edilen veriler yüzey alanının hesaplanmasında kullanıldı.

3.3. Yöntem

3.3.1. Komonomerlerin Sentezi

Soya Yağı ve Keten Tohumu Yağının Otooksidasyonu ve Peroksijen Analizi

Polimerik soya yağı (PSO) ve polimerik keten tohumu yağı (PLO)'nın oto-oksidasyonu literatürde bildirilen prosedüre göre yapıldı (Çakmaklı ve ark., 2004; 2005). Bir petri kabına (Ø = 16 cm) yayılan soya yağı (50 g) oda sıcaklığında (8 hafta) havada güneş ışığında bekletildi. Daha sonra mumsu ve viskoz sıvı özelliğinde jel polimer filmi elde edildi. Jel polimer filmi 24 saat oda sıcaklığında kloroformda bekletilerek ekstraksiyonu ile polimerik soya yağının çözünebilir kısmı jelden ayrıldı (Çakmaklı ve ark., 2005).

Çözünebilir kısım fraksiyonlarının peroksijen analizi: 2-propanol (50 mL) / asetik asit (10 mL) / doymuş sulu potasyum iyodür (1 mL) ve 0.1 g polimerik numunenin 10 dakika boyunca reflux edildi. Örneğin tiyosülfat çözeltilisine karşı serbest iyodin titrasyonu ile peroksijen miktarı hesaplandı (Çakmaklı ve ark., 2004; 2005).

Polimerik keten tohumu yağı (PLO) sentezi aynı prosedürde gerçekleştirildi (Çakmaklı ve ark., 2004;2005).

Hidroksile Soya Yağı (PSO-OH) ve Hidroksile Keten Tohumu Yağının (PLO-OH) Sentezi

Hidroksillenmiş soya yağı (PSb-OH) 'nin hazırlanması ve karakterizasyonu için ayrıntılı bilgi daha önce rapor edildi (Acar ve ark., 2013, Turan, 2016). Kısaca, PSO ve diethanol aminin hidroksilasyon reaksiyonu, 24 saat boyunca 90 °C'de balonda gerçekleştirildi. Örnek olarak, 5.0 g PSO ve 5.0 mL diethanol amin içeren 250 mL'lik balonda bir gün boyunca 90 °C'de yağ banyosunda bekletildi. Madde 20 mL asetonda çözüldü. Filtre edildi ve daha sonra hidroksillenmiş soya yağı polimeri 100 mL petrol eteri ile çöktürüldü. Hidroksillenmiş soya polimeri 24 saat oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu.

Suda çözünebilirliği için bir test tüpünde, yaklaşık 0.6 g hidroksile soya polimeri yaklaşık 5 mL damıtılmış su ile karıştırılarak test edildi. Asit çözeltisinde çözünürlük testi için, damıtılmış su yerine 0.1 N HCl kullanıldı.

Hidroksile keten tohumu yağı (PLO-OH) sentezi aynı prosedürde gerçekleştirildi.

Metakrilolil Soya Yağı (MSO) ve Metakrilolil Keten Tohumu Yağının Sentezi

Kısaca MSO monomeri için aşağıdaki prosedür uygulandı: 5.0 g PSO-OH, 40 ml CH₂Cl₂ içinde çözüldü ve önceden hazırlanmış buz banyosuna alındı. 0 °C'de 30 dakika boyunca N₂ gazı geçildi. Daha sonra 12.74 g trietilamin ve 5.0 ml metakrilolil klorür azot atmosferi altında yavaş yavaş ilave edildi. 30 dakika 0 °C'de karıştırıldı ve 2 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Sonunda reaksiyona girmeyen metakrilolil klorürün ortadan kaldırılması için % 10 NaOH ile ekstrakte edildi. Çözücü evaporatörde uçuruldu. Sentezlenen komonomer vakum altında 1 gün kurumaya bırakıldı. MSO etil asetat ile kristallendirildi. Metakrilolil keten tohumu yağı için aynı prosedür uygulandı.

3.3.2. Kriyojel Sentezi

PMSO-ko-PAAm ve PMSO-ko-PMam kopolimerleri MSO ile AAm veya MAm'ın serbest radikal kriyopolimerizasyonu ile sentezlendi. Tipik kriyojel hazırlama prosedürü aşağıdaki gibidir: 5.0 mL deiyonize su içinde, 0.4 g MSO ve 1.18 g AAm çözüldü. Her örnek için yeniden hazırlanan ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan MBAAm' in 283 mg'ı 10 mL deiyonize su içinde çözüldü. İki çözelti birbiri içerisinde karıştırıldıktan sonra APS-TEMED polimerizasyon başlatıcısı (redox çifti) eklendi. Bir dakika boyunca reaksiyon karışımı manyetik olarak karıştırıldı. Hazırlanan karışımlar, toplam hacmi 5 mL ve iç çapı 0.8 cm olan altı kapalı bir şırıngaya konuldu. Polimerizasyon; -16 °C'de derin dondurucuda 24 saat bekletilerek gerçekleştirildi. Daha sonra saf su ve etanol ile yıkanarak polimerizasyon artıkları uzaklaştırıldı. MLO içeren PMLO-ko-PAAm ve PMLO-ko-PMam kopolimerleri aynı prosedür ile elde edildi. Tablo 4.1'de karşılaştırma amacı ile elde edilen PAAm, PMAm ve bitkisel yağ bazlı kriyojellerin elde edilme şartları listelendi.

3.3.3. Şişme Oranı

Distile su kullanılarak kriyojellerin şişme oranları belirlendi. Gravimetrik metot ile eşitlik 3.1’de verilen parametrelerin kullanılması ile şişme (su alım) oranları hesaplandı. Kurutulmuş kriyojel ($W_{\text{kuru-jel}}$) tartıldı. Oda sıcaklığında dengeye ulaşınca kadar distile su içerisinde bekletilip şişen kriyojel dışarıya alındı ve yüzeyindeki aşırı su filtre kağıdı ile alınarak tartıldı ($W_{\text{Islak-jel}}$). (3.1.) nolu eşitlik kullanılarak kriyojellerin şişme oranları hesaplandı (Çakmaklı, 2007).

$$\text{Su alım oranı \%} = [(W_{\text{Islak-jel}} - W_{\text{kuru-jel}}) / W_{\text{kuru-jel}}] \cdot 100 \quad (3.1.)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bitkisel yağ esaslı PMSO-ko-PAAm, PMLO-ko-PAAm, PMSO-ko-PMAm, PMLO-ko-PMAm kriyojelleri; AAm veya MAm monomerleri ile sentezlenen PMSO ve PMLO komonomerlerinin serbest radikal kriyopolimerizasyonu yöntemiyle elde edildi (şekil 4.1., 4.2., 4.3. ve Tablo 4.1.). Elde edilen komonomerler ve kriyojeller; FT-IR, ¹H-NMR yöntemiyle yapı analizi, DSC, TGA ile termal analizi, SEM-EDX ile morfolojik yapısı, BET metodu ile gözenek büyüklüğü belirlendi ve % şişme oranları hesaplandı.

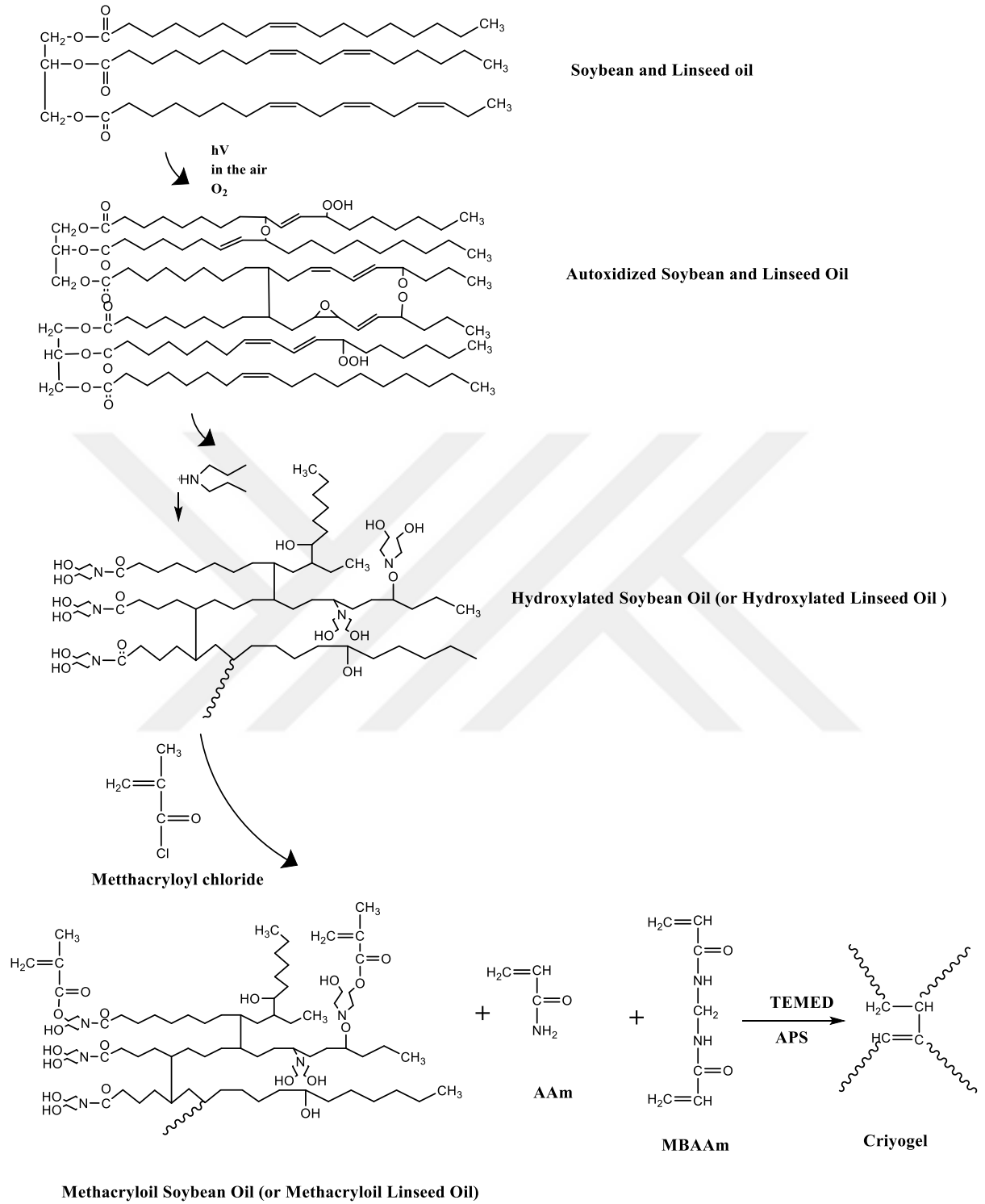
4.1. Komonomer Sentezi

Güneş ışığında belirli süreler içerisinde bekletilen soya yağı ve keten tohumu yağından elde edilen polimerik peroksitlerin [Ootokside soya yağı-polimerik soya yağı (PSB) ve ootokside keten tohumu yağı-polimerik keten tohumu yağı (PLO)] diethanol amin ile reaksiyonu sonucunda soğuk suda çözünebilen hidroksile edilmiş soya yağı polimerleri ve hidroksile edilmiş keten tohumu yağı polimerleri elde edildi (Turan, 2016; Acar ve ark., 2013). Metakriloil klorürün sırayla hidroksile soya yağı ve hidroksile keten tohumu yağının reaksiyonundan; polimetakriloil soya yağı (PMSO) ve polimetakriloil keten tohumu yağı (PMLO) komonomerleri sentezlendi (Şekil 4.1., 4.2.). Komonomerlerin yapı analizi ise FT-IR ve ¹H-NMR teknikleri ile yapıldı.

4.2. Kriyojel Sentezi

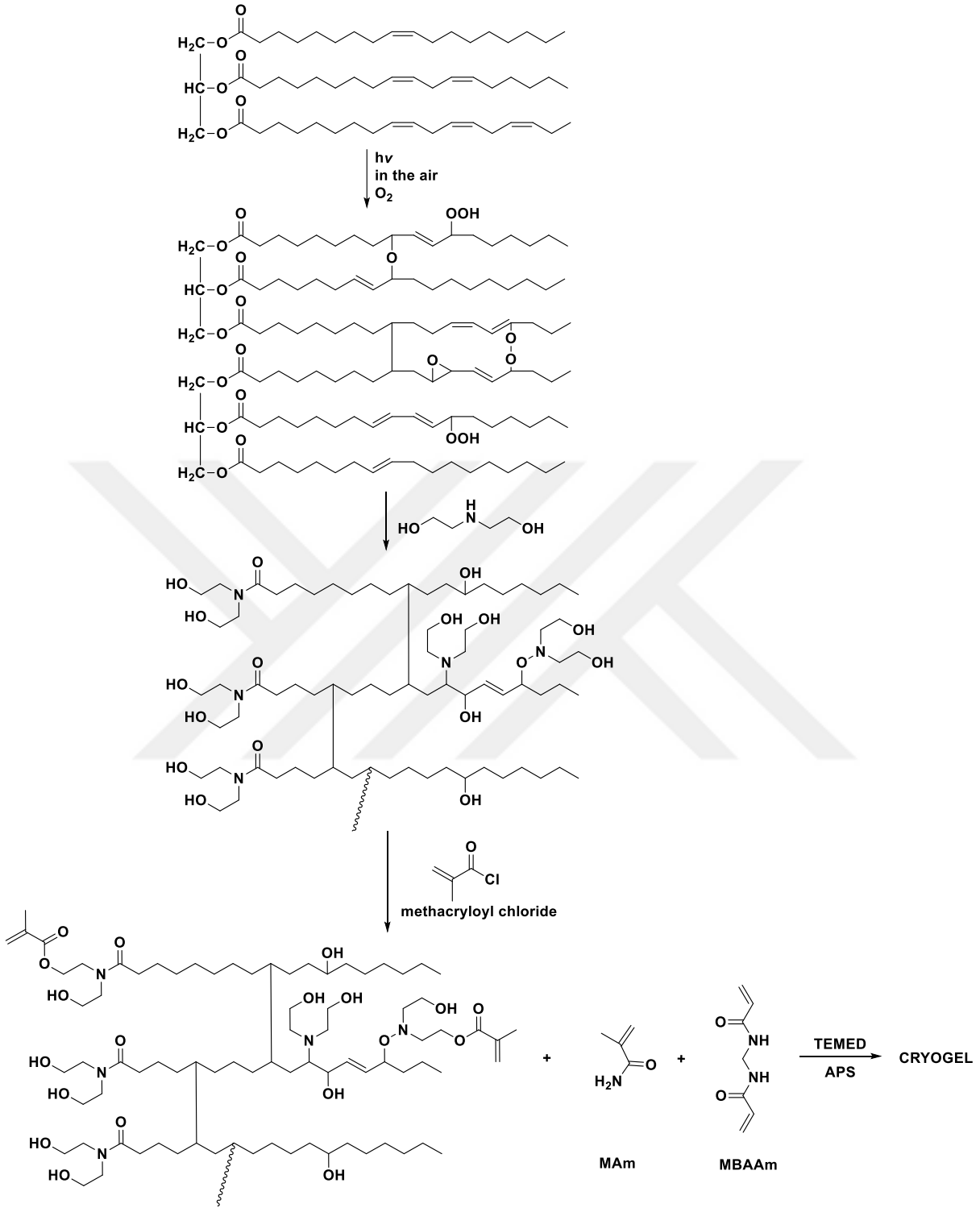
Tipik kriyojel sentezi için: AAm monomerinin sırasıyla PMSO ve PMLO komonomerleri ile çapraz bağlayıcı olarak kullanılan MBAAm ve radikal başlatıcısı olarak APS/TEMED radikal çiftinin kriyopolimerizasyonu sonucunda çapraz bağlı, gözenekli yapıya sahip bitkisel yağ bazlı PMSO-ko-PAAm ve PMLO-ko-PAAm kriyojelleri (kolon dolgu maddeleri) sentezlendi. Benzer şekilde PMSO-ko-PMAm, PMLO-ko-PMAm kriyojelleri için metakrilamit monomeri ile PMSO ve PMLO komonomerlerinin kriyopolimerizasyonu sonucunda elde edildi.

PAAm ve PMAm kriyojelleri karşılaştırma amacı ile sentezlendi. Reaksiyon akış şeması şekil 4.1. ve 4.2'de gösterilmekte olup, kriyojellerin elde edilme şartları ise Tablo 4.1'de verilmektedir. Plastik bir şırıngada süngerimsi, opak ve elastik bir polimer olarak kalıplanan kriyojel resimleri şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Bitkisel yağ bazlı PAAm Kriyojel oluşum mekanizması

- a) Soya Yağı b) Otokside Soya Yağı c) Hidroksile Soya Yağı
 c) Metakriloil Soya Yağı e) PMLO-ko-PAAm veya PMSO-ko-PAAm Kriyojel.

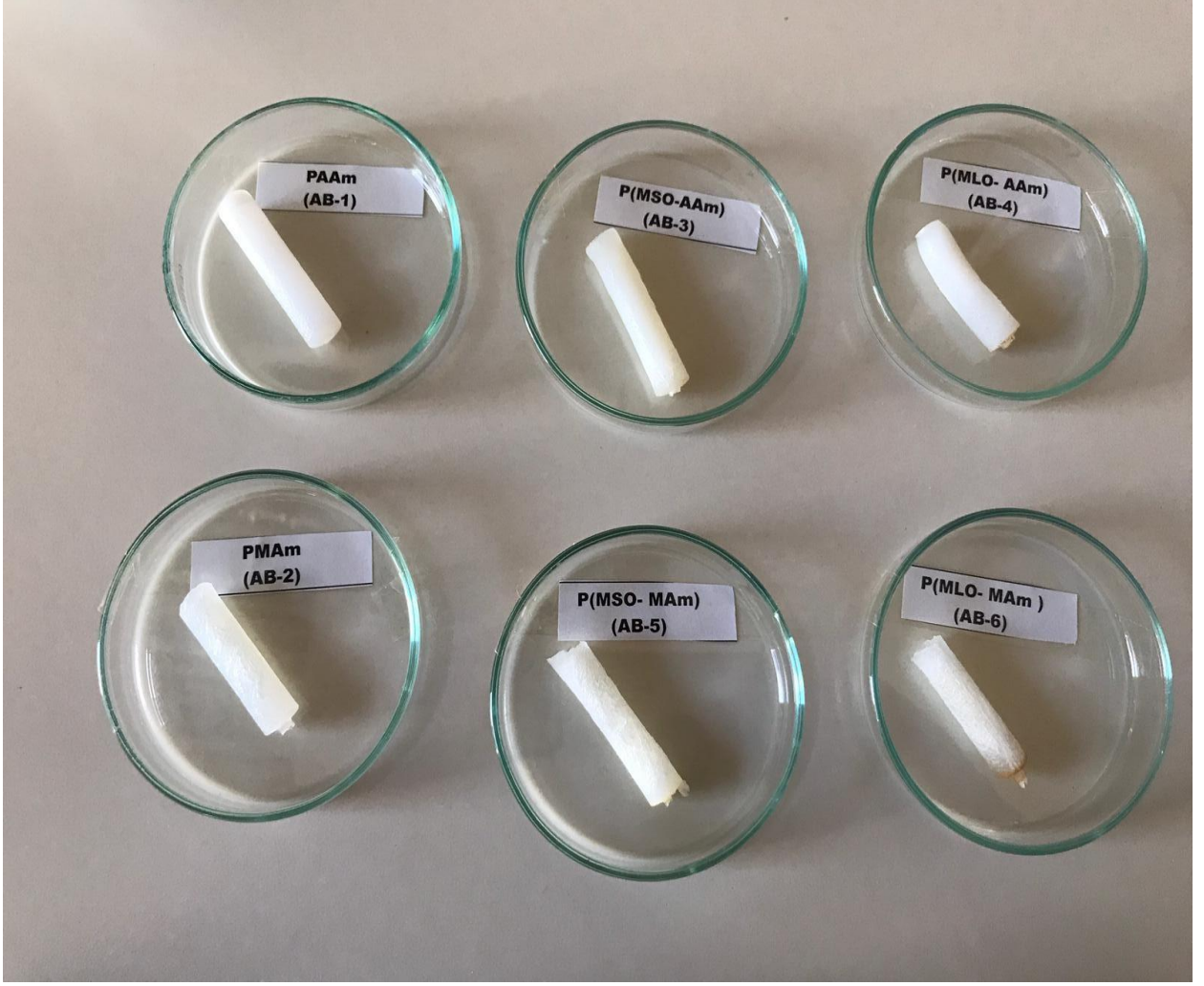


Şekil 4.2. Bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojel oluşum mekanizması

- a) Soya Yağı b) Otokside Soya Yağı c) Hidroksile Soya Yağı
c) Metakriloil Soya Yağı e) PMLO-ko-MAm veya PMSO-ko-MAm Kriyojel.

Tablo 4.1. Bitkisel yağ bazlı PAAm ve bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerin elde edilme şartları ve şişme oranları

Kod	AAm (g)	MAm (g)	MSO (g)	MLO (g)	(%) Şişme Oranı (2 h) g H ₂ O/g polimer 25 °C	(%) Şişme Oranı (2 h) g H ₂ O/g polimer 37 °C
PAAm (AB-1)	1.5	-	-	-	642,54	764,06
PAAm (AÖ-1)	1.5					
AAm (AÖ-4)	1.5					
PMAm (AB-2)	-	1.5	-	-	597,98	464,82
PMSO-PAAm (AB-3)	1.3	-	0.2	-	632,45	559,52
PMSO-PAAm (AÖ-2)	1.5		0.2			
PMSO-PAAm (AÖ-7)	1.2		0.3			
PMLO- PAAm (AB-4)	1.3	-	-	0.2	543,73	437,58
PMLO-PAAm (AÖ-3)	1.5			0.2		
PMLO-PAAm (AÖ-6)	1.2			0.3		
PMSO-PMAm (AB-5)	-	1.3	0.2	-	395,78	501,97
PMLO-PMAm (AB-6)	-	1.3	-	0.2	527,74	551,96



Şekil 4.3. Bitkisel yağ esaslı PAAm ve bitkisel yağ esaslı PMAm Kriyojellerin fotoğrafları

4.3. Kriyojellerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

Elde edilen komonomerlerin yapı analizleri; FT-IR, ¹H-NMR ve kriyojellerin yapı analizi ise FT-IR spektrometresi ile tayin edildi.

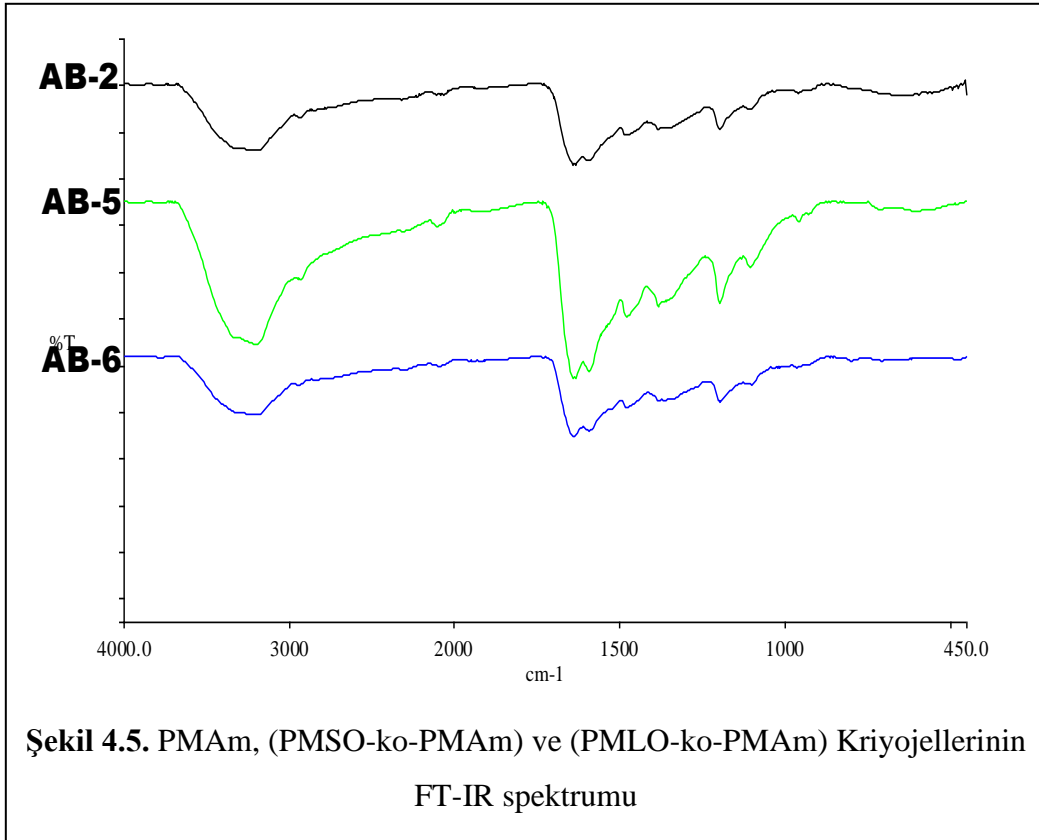
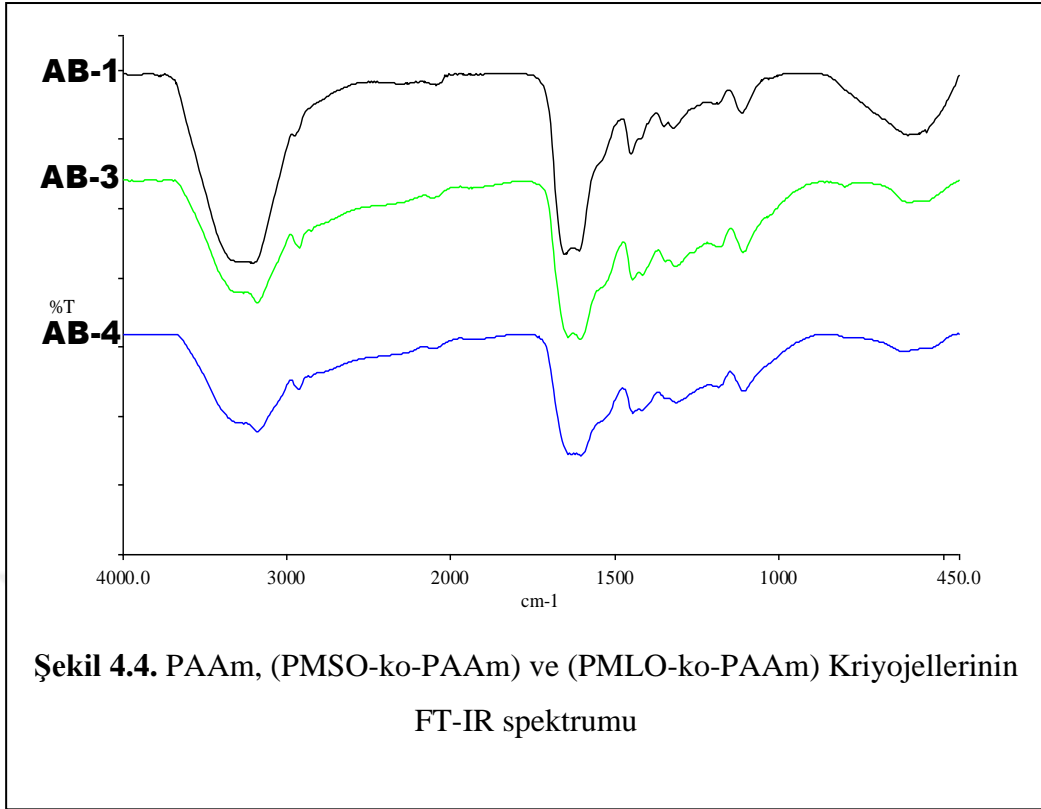
4.3.1. FT-IR- ATR

Metakriloil keten tohumu yağının FT-IR spektrumunda 1633 cm⁻¹'de görülen karakteristik pik, vinil piklerini ve metakrilik kısmın oluşumunu göstermektedir. 1398-1377 cm⁻¹'deki bandın metil grubunun varlığını doğruladığı ve 1455 cm⁻¹'deki güçlü absorpsiyonun, CH₃ grubunun C-H eğilme titreşimleri olabildiği görülmektedir. Buda yapıyı doğrulamaktadır (Ek -1 Şekil 1., Şekil 2.).

Bitkisel yağ bazlı PMSO-ko-PAAm, PMLO-ko-PAAm ve PAAm kriyojellerin FT-IR spektrumları Şekil 4.4. ve sırasıyla EK 1- Şekil 3., 5. ve 6'da görülmektedir.

Kriyojeller 3400 cm⁻¹ civarında karakteristik geniş pike sahiptir buda O-H gerilme titreşimlerini göstermektedir (Ek -1 Şekil 1., Şekil 2.).

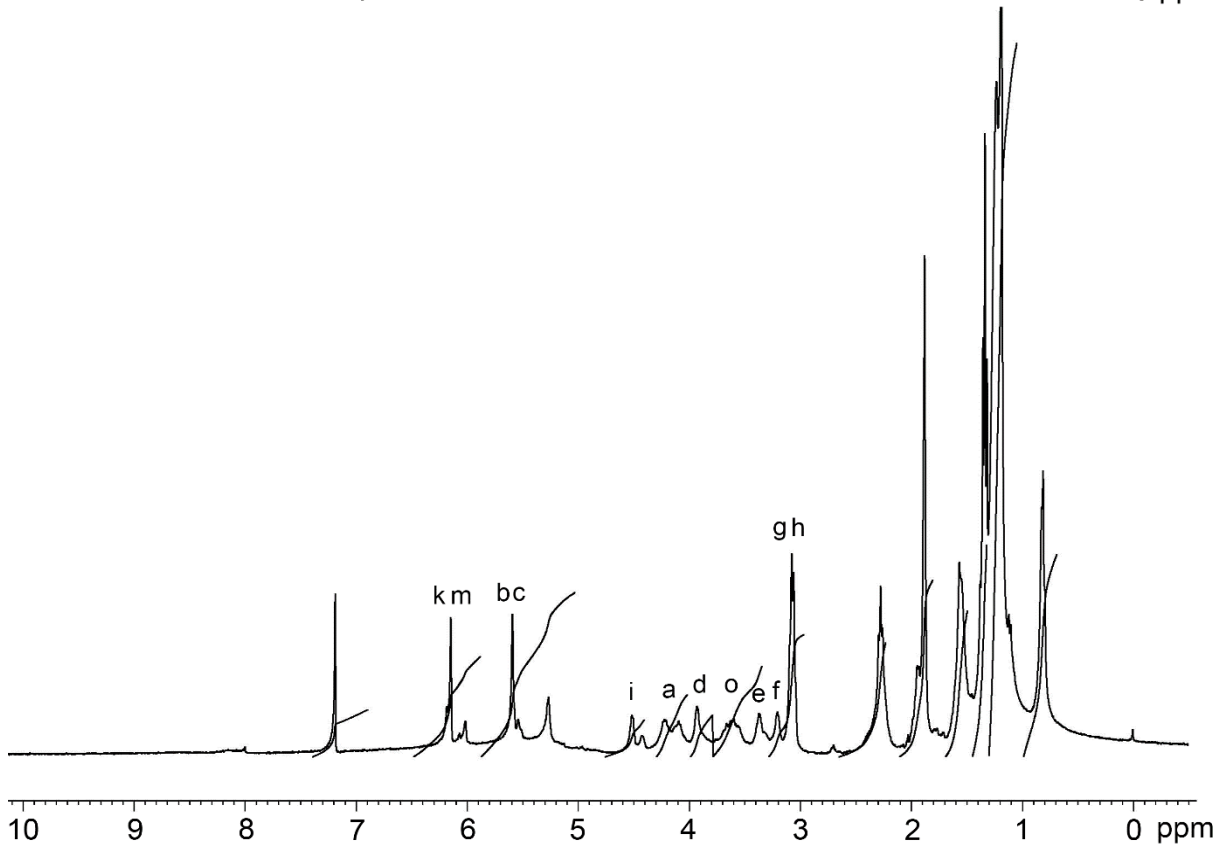
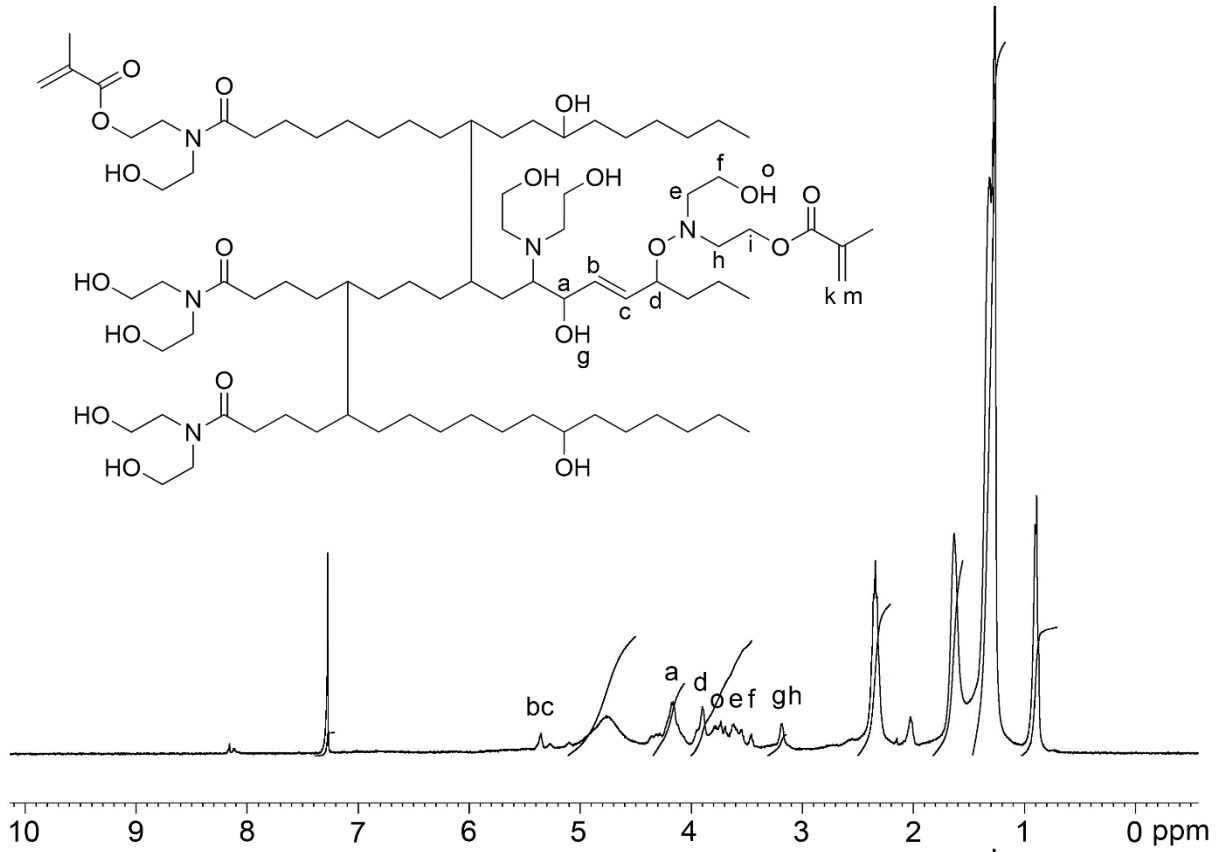
Bitkisel yağ bazlı PMSO-ko-PMAm, PMLO-ko-PMAm ve PMAm kriyojellerin FT-IR spektrumları Şekil 4.5. ve sırasıyla EK 1- Şekil 4., 7. ve 8'de görülmektedir.



4.3.2. ¹H-NMR

Soya fasüyesi ve keten tohumu yağından türetilen tüm yağ-modifiye metakrilik monomerlerin, şekil 4.6. a ve b'de, hemen hemen benzer bir spektral örnek gösterdiği görülmüştür. 4.1 ppm 'de görülen pik, (OC = O) grubuna bağlanmış metilen bağlı metakrilik monomerlerin varlığını gösterir. Metakrilatların 5.7-6.3 ppm'de görülen pik vinil grubunu göstermektedir. 3.8 ppm'de bir hidroksil grubuna bağlanan metilen protonları nedeniyle bir pikin olmaması, yağda modifiye metakrilik monomerlerde diğliserit safsızlıklarının yokluğunu açıkça göstermektedir (Acar, 2013; Turan, 2016).





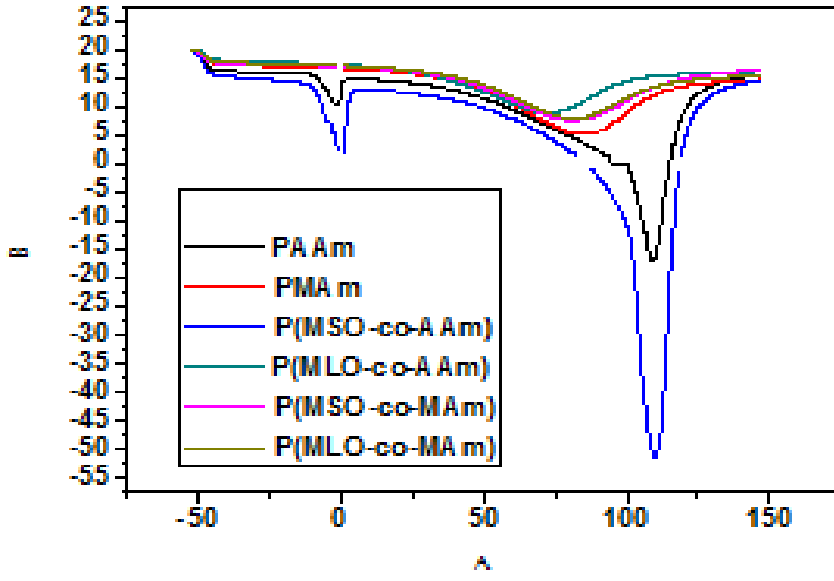
Şekil 4.6. MSO ve MLO komonomerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

4.4. Kriyojellerin Isıl Özellikleri

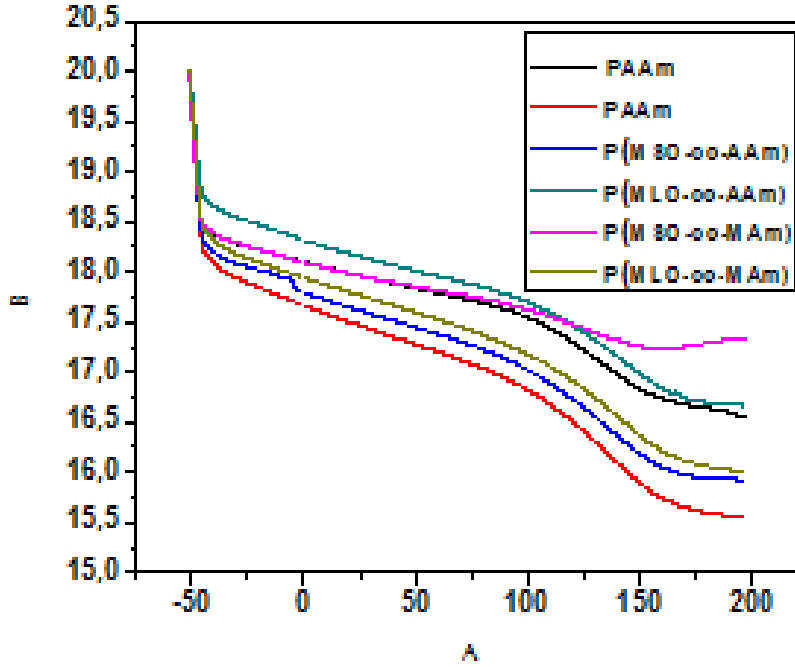
PAAm, PMAm ve bitkisel yağ bazlı kriyojellerin ısıl özellikleri, DSC ve TGA termal analiz yöntemleri kullanılarak belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2. ve 4.3' te verilmektedir.

4.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Bitkisel yağ bazlı kriyojellerin yanı sıra MLO, MSO komonomerleri ve PAAm, PMAm, homopolimerinin termal özellikleri DSC analizleri bölüm 3.2.6'da açıklandığı gibi yapıldı. DSC termogramları azot atmosferinde, (-50 °C) - (300 °C) arasında 1.scan ve 2.scan olarak gerçekleştirildi. PAAm, PMAm, PMSO-ko-PAAm, PMLO-ko-PAAm, PMSO-ko-PMAm ve PMLO-ko-PMAm kriyojellerin DSC termogramları 1. scanler Şekil 4.7'de, 2. scanler 4.8'de verilmektedir. Her bir kriyojelin ayrı ayrı DSC termogramı ise EK-3 ve Tablo 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.7. Bitkisel yağ bazlı PAAm ve bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerinin DSC termogramları (1. Scan)



Şekil 4.8. Bitkisel yağ bazlı PAAm ve bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerinin DSC termogramları (2. Scan)

Tablo 4.2. Kriyojellerin DSC entalpi değerleri

Kod	\overline{T}_1 °C	$\overline{\Delta H}_1$ J/g	\overline{T}_1 °C	$\overline{\Delta H}_1$ J/g	\overline{T}_1 °C	$\overline{\Delta H}_1$ J/g
PSOH	38.35	6.77	142.95	-4.46	169.59	-2.41
PAAm	1.85	-24.70	139.37	-175.69	-	-
PMAm	-	-	83.72	-233.81	-	-
PMSO-ko-PAAm	0.60	-23.45	110.27	-234.17	-	-
PMLO-ko-PAAm	-	-	71.68	-273.29	-	-
PMSO-ko-PMAm	-	-	80.2	-	-	-
PMLO-ko-PMAm	-	-	80.47	-222.18	-	-

4.4.2. Termal Gravimetrik Analizleri (TGA)

Bitkisel yağ bazlı kriyojellerin yanı sıra MLO, MSO komonomerleri ve PAAm, PMAm, homopolimerinin termal özellikleri, bozunma sıcaklıkları TGA analizleri ile bölüm 3.2.7'de açıklandığı gibi yapıldı. Termogravimetrik analiz (12 °C) – (900 °C) arasında gerçekleştirildi. Bozunma sıcaklıkları Tablo 4.3'te ve TGA eğrileri şekil 4.9., şekil 4.10. ve şekil 4.11'de gösterilmektedir.

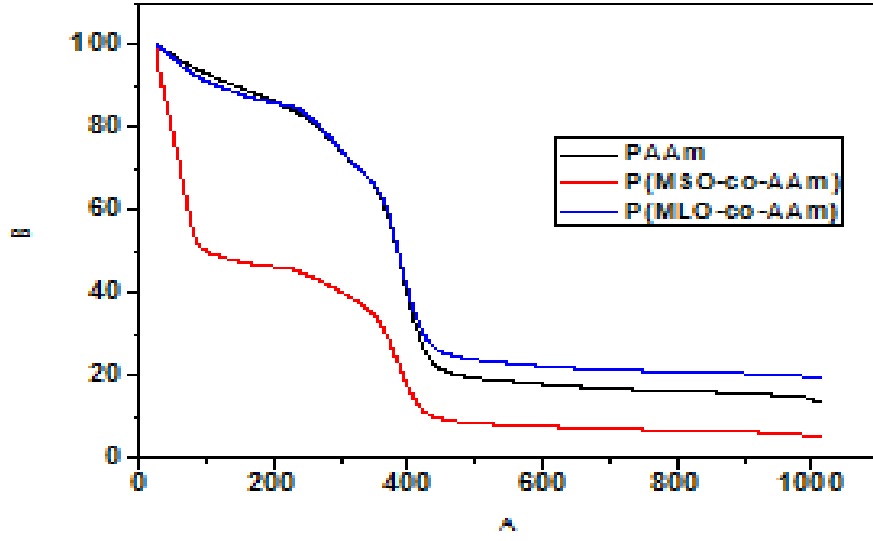
PAAm, PMSO-ko-PAAm, PMLO-ko-PAAm TGA eğrileri şekil 4.9'da ve PMAm, PMSO-ko-PMAm, PMLO-ko-PMAm kriyojellerin TGA eğrileri ise şekil 4.10'da verilmektedir. Her bir kriyojelin ayrı ayrı TGA eğrileri ise EK-4 ve Tablo 4.3'te verilmektedir.

Tablo 4.3'te belirtildiği ve DTG eğrilerinde görüldüğü gibi komonomer, homopolimer ve kopolimerler için üç ayrı bozunma aşaması içerir. Birinci bozunma piki (Td_1) içerdikleri su miktarını göstermektedir. İkinci bozunma piki (Td_2) için; elde edilen komonomer ve kriyojeller için bu değer % 7-11 arasında değişmektedir. İkinci bozunma sıcaklıkları MSO için 130-341 °C % 45 ağırlık kaybı göstermekte ve MLO için 141-333 °C arasında % 57.5 ağırlık kaybı göstermektedir. Fakat bitkisel yağ bazlı PAAm kriyojelleri için 117-254 °C arasında bitkisel yağ bazlı PMAm kriyojelleri içinse 75-247 °C arasındadır ve ağırlık kayıpları benzerlik göstermektedir. Üçüncü bozunma sıcaklıkları (Td_3) için; MSO için 390-472 °C arasında % 40 ağırlık kaybı göstermekte ve MLO için 385-468 °C arasında % 40 ağırlık kaybı göstermektedir. Fakat PAAm ve bitkisel yağ bazlı kriyojeller için bozunma sıcaklıkları düşmekte ve benzer değerlerinde bozunmaktadır. Örneğin; PAAm 234-346 °C arasında % 11 ağırlık kaybı gösterirken, bitkisel yağ bazlı PAAm kriyojelleri için 241-353 °C arasında ve ağırlık kaybı % 17-19 değerlerini göstermektedir. Bitkisel yağ bazlı PMAm kriyojelleri içinse bozunma sıcaklığı 235-331 °C arasında göstermekte ve ağırlık kayıpları ise % 11-14 değerlerini göstermektedir. PAAm ve bitkisel yağ bazlı kriyojeller dördüncü bozunma sıcaklığı göstermektedir (Tablo 4.3.). Bitkisel yağ bazlı PAAm kriyojelleri % 20 kalıntı gösterirken, bitkisel yağ bazlı PMAm kriyojelleri ise % 10 olarak göstermektedir.

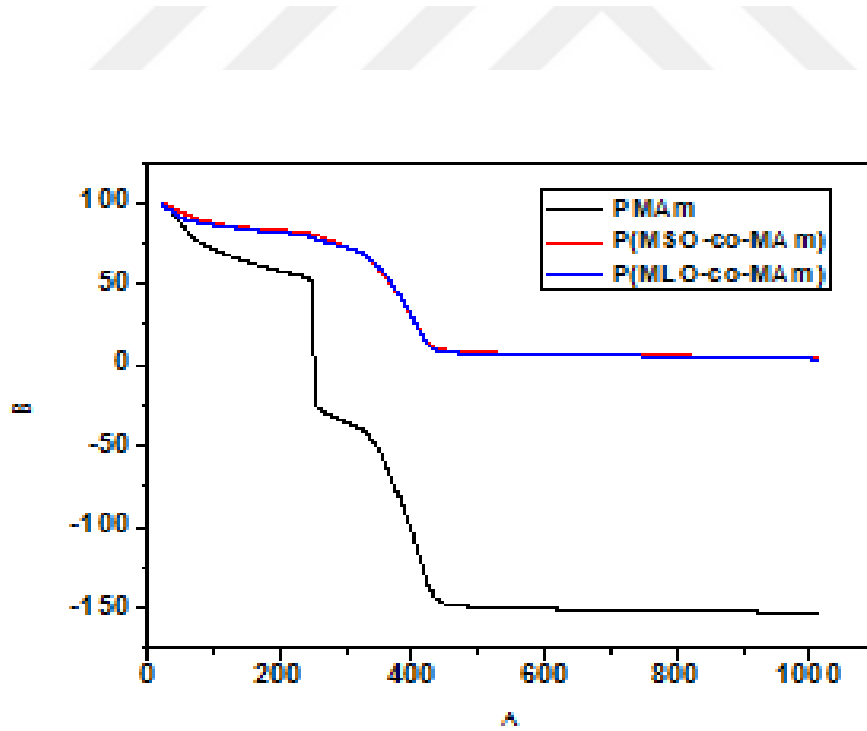
Sonuç olarak polimerlerin içerdikleri su değerleri çıkarıldığında; MSO ve MLO komonomerleri iki bozunma sıcaklığı göstermekte, PAAm ve bitkisel yağ bazlı kriyojeller ise üç bozunma sıcaklığı göstermektedir.

Tablo 4.3. Bitkisel yağ bazlı Kriyojellerin TGA sonuçları

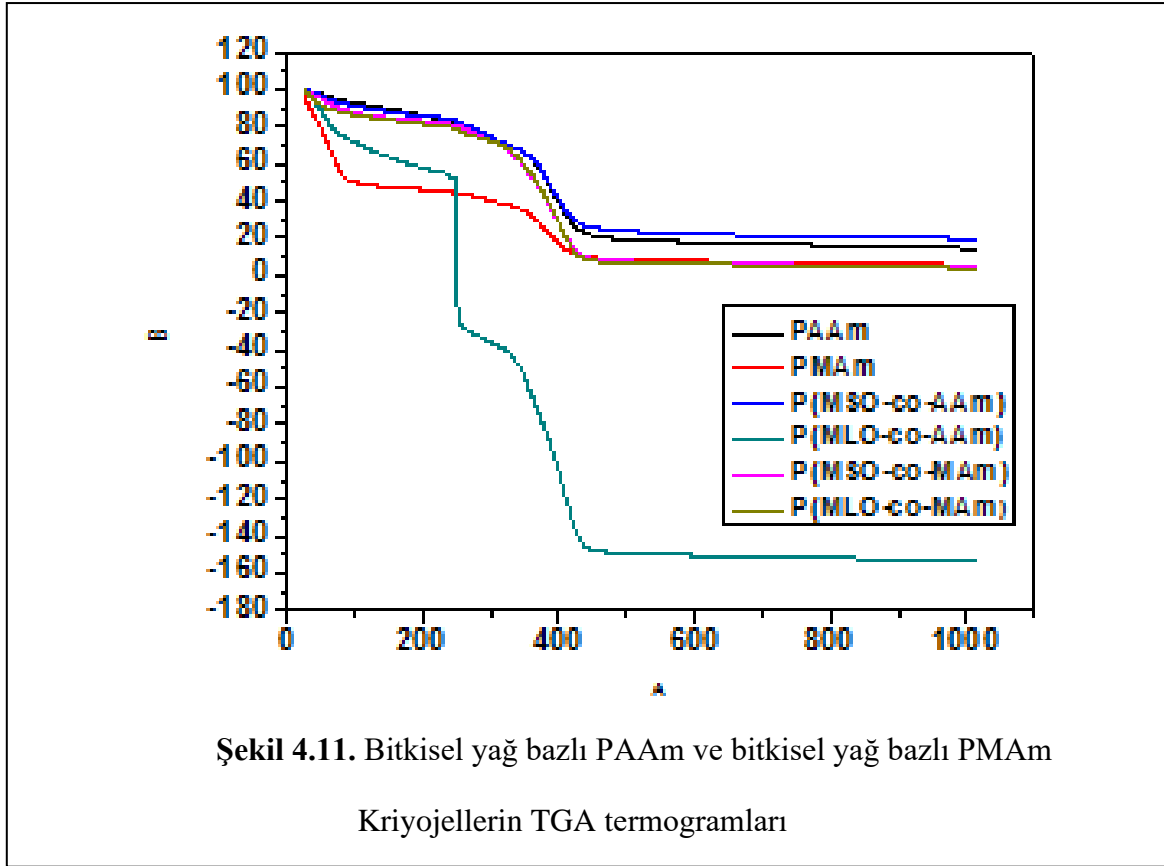
Numune	Bozunma Sıcaklıkları ve Ağırlık Kayıpları					
	Td ₂ (°C)	Ağırlık Kaybı (wt %)	Td ₃ (°C)	Ağırlık Kaybı (wt %)	Td ₄ (°C)	Ağırlık Kaybı (wt %)
MSO	130-341	45	390-472	40	-	-
MLO	140-333	57.5	385-468	34	-	-
PAAm	100	50	234-346	11	346-433	24
PMSO-ko-PAAm	122-254	10	254-353	17	353-455	43
PMLO-ko-PAAm	117-241	5	241-345	19	345-454	25
PMSO-ko-PMAm	89-235	6	235-326	14	326-437	58
PMLO-ko-PMAm	75-247	8	247-331	11	331-435	58



Şekil 4.9. Bitkisel yağ bazlı PAAm Kriyojellerin TGA termogramları



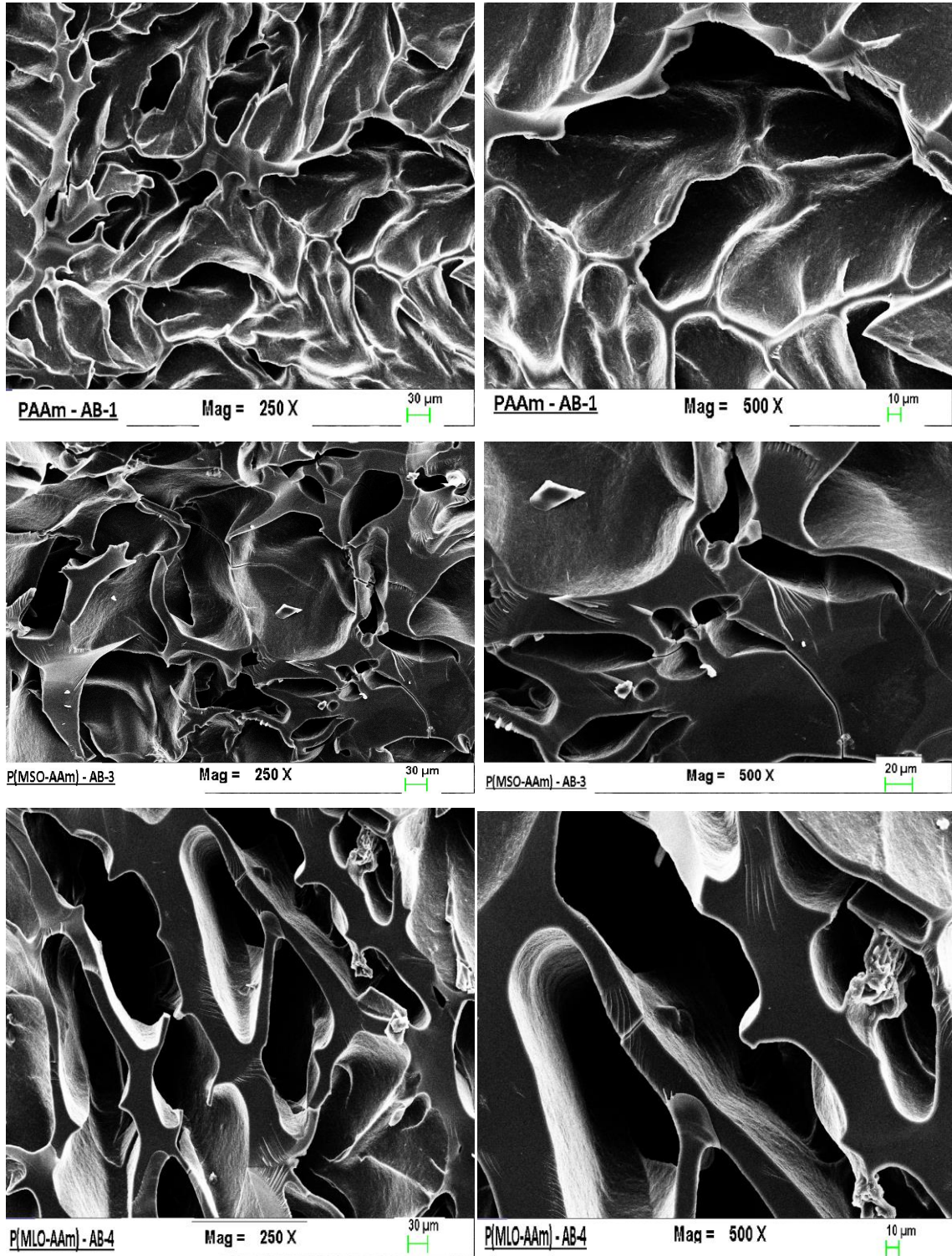
Şekil 4.10. Bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerin TGA termogramları



4.5. Kriyojellerin Morfolojik Özellikleri

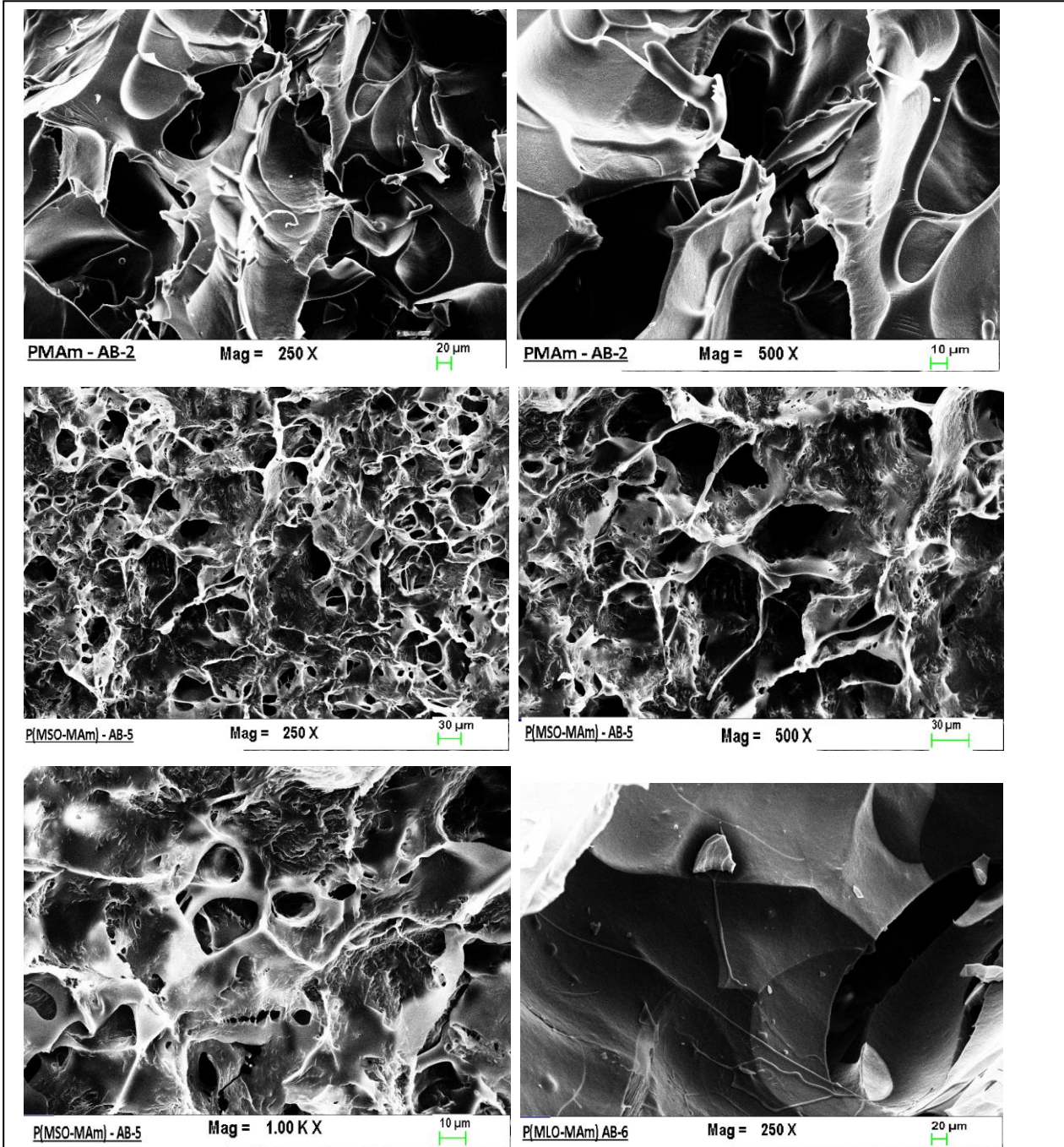
Bitkisel yağ bazlı kriyojeller ile PAAm ve PMAm içeren kriyojellerinin morfolojisi bölüm 3.2.9’da açıklandığı gibi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir (şekil 4.12. ve 4.13.). Polimerik kriyojel polimerizasyon prosedürü sırasında, her iki şekilden de açıkça görüleceği üzere, yarı donmuş koşullar altında oluşan meso ve mikro gözeneklere sahip kriyojeller meydana gelmiştir.

Şekil 4.12. ve 4.13’te bitkisel yağ bazlı kriyojeller ile PAAm ve PMAm içeren kriyojellerin SEM mikrograflarını, Ek 6 şekil 1.,2.,3.,4. ve 5’te bitkisel yağ bazlı kriyojeller ile PAAm ve PMAm içeren kriyojellerin EDX spektrumlarını göstermektedir. Yağ bazlı kriyojellerin ve homopolimerin EDX spektrumundaki farklılıklar ve N piki kriyojellerde bir organik matrisin varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.12. PAAm ve bitkisel yağ bazlı PAAm Kriyojellerin SEM fotoğrafları

- A) Mag: X250 B) Mag: X500 C) Mag: X250
D) Mag: X500 E) Mag: X250 F) Mag: X500



Şekil 4.13. PMAm ve bitkisel yağ bazlı PMAm Kriyojellerin SEM fotoğrafları

- A) Mag: X250 B) Mag: X500 C)Mag: X250
D) Mag: X500 E) Mag: X1000 F)Mag: X250

4.6. Kriyojellerin BET Analizi

Malzemelerin gözenek yapı kriterlerine göre Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından; gözenek büyüklüğü 2 nm' den az olan gözenek yapısını mikro gözenek, gözenek büyüklüğü 2 nm ile 50 nm arasında olan gözenek yapısını mezogözenek ve gözenek büyüklüğü 50 nm' den büyük olan gözenek yapısını da makro gözenek olarak sınıflandırmıştır. Bu tez kapsamında elde edilen kriyojellerin gözenek büyüklüğü ve hacminin belirlenmesi bölüm 3.2.10'da belirtildiği üzere BET analizi ile gerçekleştirildi. Gözenek yapıları; azot adsorpsiyon izotermi ve t-metodu analizi kullanılarak ölçülmüştür. Gözenek genişlikleri yaklaşık olarak N₂ adsorpsiyon izoterminden öngörülerek elde edilmiştir (Erdogan, 2016).

BET yüzey alanı sırasıyla PAAM için 7.30 m²/g, PMSO-ko-PAAM için 1.01 m²/g ve PMLO-ko-PAAM için 3.67 m²/g'dır. Kriyojellerin mikropor hacmi; PAAM için 0.0086 cm³/g PMSO-ko-PAAM için 0.0017 cm³/g ve PMLO-ko-PAAM için 0.0040 cm³/g olarak bulunmuştur.

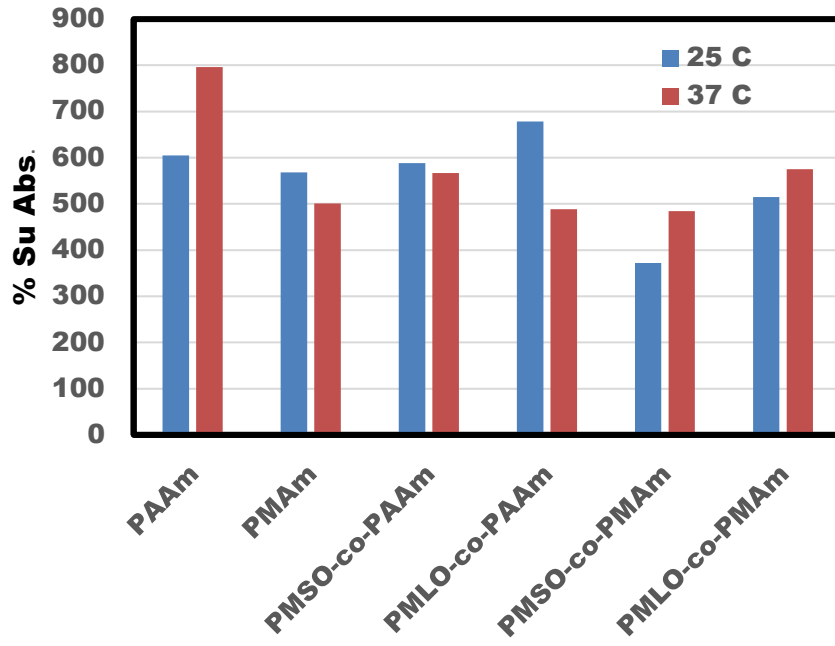
Sonuç olarak; kriyojellerin ortalama gözenek genişliği, PAAM için 4.7 nm, PMSO-ko-PAAM için 6.7 nm ve PMLO-ko-PAAM için 4.4 nm olarak bulunmuştur. Bitkisel yağ bazlı kriyojeller 4.4 – 6.6 nm arasında gözenek büyüklüğü ile mesapore yapıdadır. Mezoporlar ile kombinasyon halinde mikro gözeneklerin bulunmaktadır.

4.7. Kriyojellerin Şişme Oranı

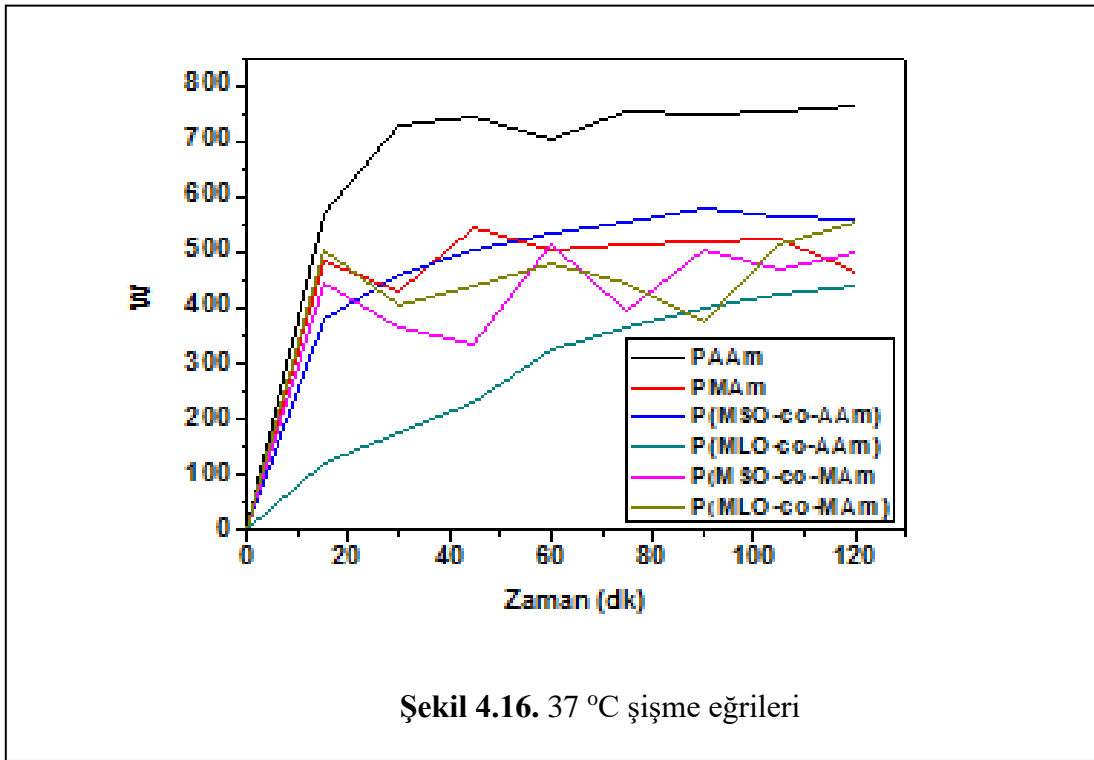
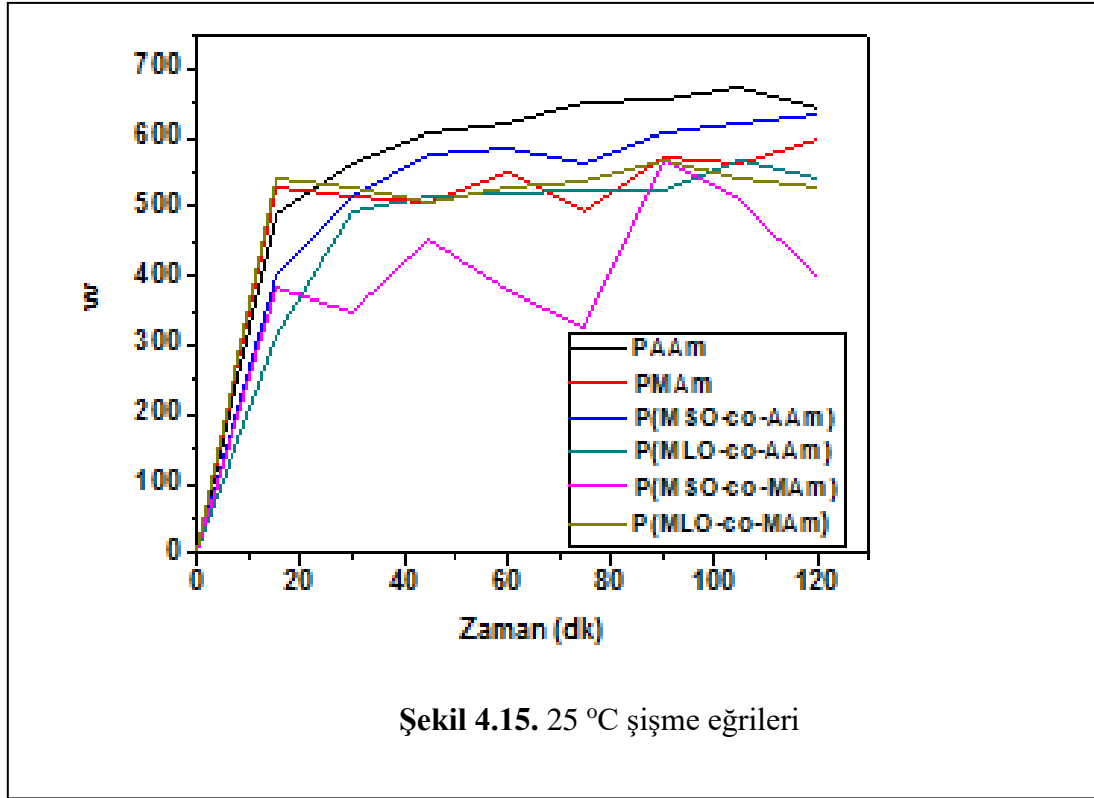
Bölüm 3.4'de açıklandığı gibi kriyojellerin şişme dereceleri elde edildi. Sonuçlar Tablo 4.1. ve Tablo 4.2'de gösterilmektedir. İki saat sonundaki kriyojellerin sudaki şişme oranları 25 °C ve 37 °C saptanmıştır (Şekil 4.14., 4.15. ve 4.16.).

Tablo 4.14'de gösterilen sonuçlar incelendiğinde; PAAM 37 °C'de daha fazla şişerken PMAM ise 25 °C'de daha fazla şişmektedir.

PAAM 37 °C'de, 25 °C'ye göre daha fazla şişmektedir. Fakat yapıya bitkisel yağ girmesi ile 37 °C'deki şişme değerleri daha az olmaktadır. Benzer durum PMAM içinde görülmektedir. 25 °C'de, 37 °C'ye göre daha fazla şişmekte iken, yapıya bitkisel yağ girmesi ile 37 °C'deki şişme değerleri daha fazla olmaktadır.



Şekil 4.14. 25 °C ve 37 °C şişme değerleri



5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yapılarında bulunan hidrofil özellik kazandırılan hidroksille soya yağı ve hidroksile keten tohumu yağının metakrilolil klorür ile tepkimesi sonucunda MSO ve MLO komonomerleri elde edildi. Elde edilen komonomerler ile AAm veya MAm monomerleri, MBAAm çapraz bağlayıcı, APS/TEMED redox başlatıcı çiftinin serbest radikal polimerizasyonu sonucunda; PAAm-ko-PMSO, PAAm-ko-PMLO, PMAm-ko-PMSO ve PMAm-ko-PMLO kriyojelleri sentezlendi. Karşılaştırma amacı ile PAAm ve PMAm kriyojelleride sentezlendi.

Elde edilen bu PAAm, PMAm ve bitkisel bazlı kriyojellerin yapısal analizleri FT-IR spektrofotometresi ile yapıldı. FT-IR spektrumlarında yapıya ait pikler gözlenmektedir.

Bitkisel yağ bazlı kriyojellerin yanı sıra PAAm ve PMAm, homopolimerinin termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri ile araştırıldı. DSC termogramları incelendiğinde; 1. scanlarda farklı termal piklerin görülmesi, 2. scanlarda görülen bitkisel yağların yapıya girdiğini doğrulamaktadır. TGA termogramları incelendiğinde; MSO ve MLO komonomerleri iki bozunma sıcaklığı göstermekte, PAAm ve bitkisel yağ bazlı kriyojeller ise, üç bozunma sıcaklığı göstermektedir.

Elde edilen kriyojellerin morfolojileri SEM ile incelendiğinde ise; yarı donmuş koşullar altında oluşan meso ve mikro gözeneklere sahip kriyojeller meydana gelmiştir. Yağ bazlı kriyojellerin ve homopolimerin SEM-EDX spektrumundaki farklılıklar ve N piki kriyojellerde bir organik matrisin varlığını doğrulamaktadır.

Bitkisel yağ bazlı kriyojellerin gözenek büyüklüğü BET metodu ile değerlendirildi. Ortalama gözenek genişliği, 4.4 – 6.6 nm arasında ve bu gözenek büyüklüğü ile mesapore yapıdadır. Mezoporlar ile kombinasyon halinde mikro gözeneklerde bulunmaktadır.

25 °C ve 37 °C’de % şişme oranları 2. saat sonunda karşılaştırıldığında; PAAm 37 °C’de, 25 °C’ye göre daha fazla şişmektedir. Fakat yapıya bitkisel yağ girmesi ile 37 °C’deki şişme değerlerinin düştüğü görülmektedir. 25 °C’de, 37 °C’de göre PMAm daha fazla şişmekte iken, yapıya bitkisel yağ girmesi ile 37 °C’deki şişme değerleri artmaktadır.

Sonuç olarak; çapraz bağlı gözenekli yapıya sahip, opak, süngerimsi ve elastik yapıya sahip bitkisel yağ esaslı PMSO-ko-PAAm, PMLO-ko-PAAm kolon dolgu maddeleri sentezlenerek spektroskopik ve termal yöntemler kullanılarak karakterize edildi. Ucuz, doğal ve yenilenebilir (soya yağı, keten tohumu yağı) kaynaklardan elde edilen bu kriyojeller biyomedikal ve biyoteknoloji gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Acar, M., Çoban, S., Hazer, B., 2013. Novel Water Soluble Soya Oil Polymer from Oxidized Soya Oil Polymer and Diethanol Amine. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 50, 287–296.

Allı, A., Hazer, B., (2010). Synthesis and Characterization of Poly(N-isopropyl acrylamide) g-Poly(Linoleic Acid) / Poly(Linolenic Acid) Graft Copolymers. *J. Am. Oil Chemist Soc.*

Andaç, Müge., Galaev, I.Y., Denizli, A., 2016. Affinity based and molecularly imprinted cryogels: Applications in biomacromolecule purification. *Journal of Chromatography B*, Volume 1021, Pages 69–80.

Andrade, D.F., Mazzei, J.L., Kaiser, C.R., and Avila, L.A., 2012. Assessment of Different Measurement Methods Using ¹H-NMR Data for the Analysis of the Transesterification of Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 89, 619–630.

Ardvisson, P., Plieva, F., Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y., Mattiasson, B., 2003. Direct chromatographic capture of enzyme from crude homogenate using immobilized metal affinity chromatography on a continuous supermacroporous adsorbent. *Journal of Chromatography A*, 986, 275–290.

Aydın, S. T., Hazer, B., Acar, M., Gümüşderelioğlu, M., 2013. Osteogenic activities of polymeric soybean oil-g-polystyrene membranes. *Polym. Bull.*, 70: 2065–2082.

Bal, A., Özkahraman, B., Gök, M. K., Acar, I., 2014. Sodyum Akrilat Esaslı Hidrojel Ve Kriyojellerin Şişme, Adsorpsiyon Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi*, 20 (7), 258-265.

Basan, S., 2001. *Polimer Kimyası*. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.

Bereli, G.N., Şener, G., Altıntaş, E.B., Yavuz, H., Denizli, A., 2010. Poly(glycidyl methacrylate) Beads Embedded Cryogels for Pseudo-Specific Affinity Depletion of Albumin and Immunoglobulin. *Materials Science and Engineering: C*, 30(2), 323-329.

Bereli, N., Andac, M., Baydemir, G., Say, R., Galaev, I.Y., Denizli, A., 2008. Protein recognition via ion-coordinated molecularly imprinted supermacroporous cryogels. *Journal of Chromatography A*, 1190: 18-26.

Beşergil, B., 2003. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN: 975-8640-35-6.

Bhabhe, M.D., Athawale, V.D., 1997. Chemoenzymatic synthesis of oil-modified acrylic monomers as reactive diluents for high solids coatings. *Progress in Organic Coatings* 30, 707-21 I.

Byrne, M.E., Park, K., Peppas, N.A., 2002. Molecular Imprinting Within Hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1), 149-161.

Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin, I. O., Kizgut, S., Koksall, M., Menciloglu, Y., 2004. Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene. *Macromolecularbioscience*, 4(7), 649-655.

Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin, I.O., Kizgut, S., Koksall, M., Menciloglu, Y., 2004. Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene. *Macromolecular Bioscience*, 4, 649-655.

Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin, İ. Ö., & Cömert, F. B., 2005. Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methylmethacrylate (and n-butylmethacrylate) graftcopolymers: bio compatibility and bacterial adhesion. *Biomacromolecules*, 6(3), 1750-1758.

Ceylan, D., Özmen, M. M., Okay, O., 2006. Swelling–Deswelling Kinetics of Ionic Poly(acrylamide) Hydrogels and Cryogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(1), 319-325.

Çakmaklı, B., Hazer, B., Açıkğöz, S., Can, M., Cömert F.B., 2007. PMMA-Multigraft Copolymers Derived from Linseed Oil, Soybean Oil, and Linoleic Acid: Protein Adsorption and Bacterial Adherence. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3448-3457.

Çakmaklı, B., Hazer, B., Erdoğan T. and Mutlu, A. G., DNA Adsorption And Dynamic Mechanical Analysis Of Polymeric Oil/Oil Acid Copolymers. Submitted.

Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin I.O., Cömert F.B., 2005. Synthesis and Characterization of Polymeric Soybean Oil-g-Methyl Methacrylate (and n-Butyl Methacrylate) Graft Copolymers: Biocompatibility and Bacterial Adhesion. *Biomacromolecules*, 6, 1750-1758.

Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin, I.Ö., Açıkğöz, Ş., Can, M., 2007. Polymeric Linoleic Acid Polyolefin Conjugates: Cell Adhesion and Biocompatibility. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 84, 73-81.

Çakmaklı, B., Hazer, D. B., Hazer, B., and Steinbüchel, A., Autooxidation of The Unsaturated Triglyceride Oils And Polymer Modification Reactions. *Synthesis and Medical Applications*, Submitted.

Dinu, M.V., Ozmen, M.M., Dragan, E.S., Okay, O., 2007. Freezing as a Path to Build Macroporous Structures: Superfast Responsive Polyacrylamide Hydrogels. *Polymer*, 48(1), 195-204.

Ekici S., Isikver Y., Saraydin D., 2006. Poly(acrylamide-sepiolite) composite hydrogels: Preparation, swelling and dye adsorption properties. *Polymer Bulletin*, 57, 2; 231-241.

Erdogan, F. O., 2016. Characterization of the activated carbon surface of cherry stones prepared by sodium and potassium hydroxide. *Analytical Letters*, VOL. 49, NO. 7, 1079–1090.

Erdogan, T., Erdogan, F.O., 2016. Characterization of the adsorption of disperse yellow 211 on activated carbon from cherry stones following microwave-assisted phosphoric acid treatment. *Analytical Letter*, VOL. 49, NO. 7, 917–928.

Hany, R., Böhlen, C., Geiger, T., Hartmann, R., Kawada, J., Schmid, M., & Marchessault, R. H., 2004. Chemical synthesis of crystal line comb polymers from olefinic medium-chain-lengthpoly [3-hydroxyalkanoates]. *Macromolecules*, 37(2), 385-389.

Hazer, B., 1993. *Polimer Teknolojisi*, Kradeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.

Hazer, B., 2006. Çevre dostu plastikler. *Ulusal Mühendislik Kongresi*, 11-13 Mayıs 2006.

Henna, P. H., Andjelkovic, D. D., Kundu, P. P., Larock, R. C., 2007. Bio based Thermosets from the Free-Radical Copolymerization of Conjugated Linseed Oil. *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 979-985.

Isikver Y., Saraydın D., Sahiner N., 2001. Poly(hydroxamic acid) hydrogels from poly(acrylamide): preparation and characterization. *Polymer Bulletin*, 47; 71–79.

İlbay, Z., Şahin, S., Kerkez, O., Bayazit, S., 2015. Isolation of naproxen from wastewater using carbon-based magnetic adsorbents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12: 3541–3550.

Kara, A., Demirbel, E., Tekin, N., Osman, B., Beşirli, N., 2015. Magnetic vinyl phenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 612–623.

Kathuria, N., Tripathi, A., Kar, K. K., Kumar, A., 2009. Synthesis and Characterization of Elastic and Macroporous Chitosan– Gelatin Cryogels for Tissue Engineering. *Acta Biomaterialia*, 5(1), 406-418.

Kılıçay, E., Çakmaklı, B., Hazer, B., Denkbaş, E. B., Açıkgöz, B., 2011. Acetylsalicylic Acid Loading and Release Studies of the PMMA-g-Polymeric Oils/Oily Acids Micro and Nanospheres. 119, 1610–1618.

Kokufuta, E., Jinbo, E., 1992. Hydrogelcapable of facilitating polymer diffusion through the gel porosity and its application in enzyme immobilization. *Macromolecules*, 25, 3549–3552.

Kumakura, M., 2001. Preparation method of porous polymer materials by radiation technique and its application. *Polymersfor Advanced Technologies*, 12, 415–421.

Kumar, A., Bhardwaj, A., 2008. Methods in cell separation for biomedical application: cryogels as a new tool. *Biomedical Materials*, 3(3): 1-11.

Kumar, A., Rodriguez-Caballero, A., Plieva, F. M., Galaev, I. Y., Nandakumar, K. S., Kuo, P. L., Hou, S. S., Teng, C. K., and Liang, W. J., 2001. Function and performance of silicone copolymer (VI). Synthesis and novel solution behavior of water-soluble polysiloxanes with different hydrophiles. *Colloid Polym. Sci.*, 279, Issue 3, 286–291.

Kümmerer, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review. *Chemosphere*, 45: 957–969.

Kwon, S. M., Kim, H. S., Jin, H. J., 2008. Fabrication of Organic Silk Fibroin/Multiwalled Carbon Nanotube Composite Cryogels by Freeze-Drying Method. *Advanced Materials Research*, 47-50, 1105-1108.

Li, F., Larock, R. C., 2000. New soybeanoil–styrene–divinyl benzen ethermo setting copolymers. II. Dynamic mechanical properties. *Journal of PolymerSciencePart B: PolymerPhysics*, 38(21), 2721-2738.

Lie Ken Jie, M.S.F., and Lam, C.C., 1995. ¹H-Nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of saturated, acetylenic and ethylenic triacylglycerols. *Chem. Phys. Lipids*, 77, 155–171.

Ligadas, G., Ronda, J.C., Galia, M., Cadiz, V., 2010. Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: current state-of-the-art. *Biomacromolecules*, 11: 2825–2835.

Liu, Y., Li, Z., Xue, X., Wang, Y., Zhang, Y., Wang, J., 2018. Apigenin Reverses Lung Injury and Immunotoxicity in Paraquat-Treated Mice. *International Immunopharmacology*, 65: 531-538.

Lligadas, G., Ronda, J.C., Galia, M., and Cadiz, V., 2006. Novel Silicon-Containing Polyurethanes from Vegetable Oils as Renewable Resources. Synthesis and Properties. *Biomacromolecules*, 7, 2420-2426.

Lozinsky, V.I. 2002. Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: preparation, properties and areas of implementation. *Russian Chemical Review*, 71(6): 489-511.

Lozinsky, V.I., 2002. Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: preparation, properties and application. *Russ Chem Rev*, 71: 489–511.

Lozinsky, V.I., 2014. A Brief History of Polymeric Cryogels: Polymeric Cryogels, *Advances in Polymer Science*, Ed.: Okay, O. Springer International Publisher, Switzerland, pp: 1-48.

Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y., Plieva, F.M., Savina, I.N., Jungvid, H. and Mattiasson, B., 2003. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology*, Vol.21 No.10, Pages 445–451.

Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y., Plieva, F.M., Savina, I.N., Jungvid, H., Mattiasson, B., 2003. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology*, 21(10): 445-451.

Lozinsky, V.I., Plieva, F.M., 1998. Poly(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. 3. Overview of recent research and developments. *Enzyme Microb Technol*, 23:227–242.

Lozinsky, V.I., Plieva, F.M., Galaev, I.Y., Mattiasson, B., 2001. The potential of polymeric cryogels in bioseparation. *Bioseparation*, 10: 163–88.

Lu, Y., Larock, R. C., 2007. New Hybrid Latexes from a Soybean Oil-Based Waterborne Polyurethane and Acrylics via Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules* 8, 3108-3114.

Narine, S.S., Kong, X., Bouzidi, L., Sporns, P., 2007. Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: II foams. *J Amer Oil Chem Soc*, 84: 65–72.

Njayou, M., Quash, G., 1991. Purification of measles virus by affinity chromatography and by ultra centrifugation: a comparative study. *Journal of Virological Methods*, 32, 67–77.

Okay, O., 2000. Macroporous copolymer Networks. *Prog. Polym. Sci.*, 25, 711–779.

Öncel, P., 2013. *İlaç Salımı İçin Moleküler Baskılanmış Kriyojel Membranlar*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Biyomühendislik A.B.D., Ankara, Türkiye.

Park, W. H., Lenz, R. W., & Goodwin, S., 1998. Epoxidation of bacterial polyesters with unsaturated side chains. I. Production and epoxidation of polyesters from 10-undecenoic acid. *Macromolecules*, 31(5), 1480-1486.

Parris, N., Dickey, L. C., Powell, M. J., Coffin, D. R., Moreau, R. A. and Craig, J. C., 2002. Effect Of Endogenous Triacylglycerol Hydrolysates on the Mechanical Properties of Zein Films from Ground Corn. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 3306. -3308.

Petrov, P., Utrata-Wesolek, A., Trzebicka, B., Tsvetanov, C.B., Dworak, A., Aniol, J., Sieron, A., 2011. Biocompatible Cryogels of Thermosensitive Polyglycidol Derivatives with UltraRapid Swelling Properties. *European Polymer Journal*, 47(5), 981-988.

Piattelli, A., Scarano, A., Russo, P., Matarasso, S., 1996. Evaluation of guided bone regeneration in rabbit tibia using bioresorbable and non-bioresorbable membranes. *Biomaterials*, 17: 791–796.

Piskin, E., Bölgen, N., Egri, S., Isoglu, I.A., 2007. Electrospun matrices made of poly(alphahydroxyacids) for medical use. *Nanomed*, 2: 441–57.

Pişkin, E., Hoffman, A.S., 1984. Synthetic polymeric membranes: Separation Via Biomembranes. *Polimeric Biomaterials*, Ed.: Pişkin, E., Hoffman, A.S., Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp:136-160.

Plieva, F.M., Galaev, I.Y., Mattiasson, B., 2007. Macroporous gels prepared at subzero temperatures as novel materials for chromatography of particulate- containing fluids and cell culture applications. *Journal of Separation Science*, 30(11): 1657-1671.

Plieva, F.M., Karlsson, M., Aguilar, M.R., Gomez, D., Mikhalovsky, S., Galaev, I.Y., 2005. Pore structure in supermacroporous polyacrylamide based cryogels. *Soft Matter*, 1(4): 303-309.

Plieva, F.M., Kirsebom, H., Mattiasson, B., 2011. Preparation of macroporous cryostructured gel monoliths, their characterization and main applications. *Journal of Separation Science*, 34(16): 2164–2172.

Plieva, F.M., Mattiasson, B., 2008. Macroporous gel particles as novel sorbent materials: rational design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(12): 4131–4141.

Rajesh, J., Patel, I., Zarana, H.P., Bindu, C.P. and Bhavesh, P. D., 2013. Synthesis of acrylic copolymers and their antimicrobial screening. *Der Pharma Chemica*, 5(3):63-72.

Rivera-Utrilla, J., Sa´nchez-Polo, M., Ferro-Garci´a, M.A., Prados-Joya, G., Ocampo-Pe´rez, R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93:1268–1287.

Saçak, M., 1998. *Polimer Kimyasına Giriş*, Ankara Üniversitesi Yayınları, No:50, Ankara.

Saçak, M., 2005. *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, ISBN: 975-8895-82-6, Ankara.

Sahiner, N., Saraydin, D., Karadağ, E., 1998. Swelling and dye adsorption properties of radiation induced N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile hydrogels. *Polymer Bulletin*, 41/ 3; 371–378.

Santosa, F. X. B. and Padua, G. W., 1999. Tensile Properties and Water Absorption of Zein Sheets Plasticized with Oleic and Linoleic Acids. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 2070-2074.

Sarikaya, A.G., Osman, B., Kara, A., 2015. Evaluation of the effectiveness of microparticle embedded cryogel system in removal of 17 β -estradiol from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57, 33: 15570-15579.

Scardi, V., 1987. Immobilization of enzymes and microbial cells in gelatine. *Methods in Enzymology*, 135 B, 293–299.

Seven, F., Sahiner N., 2014b. Superporous P(2-hydroxyethyl methacrylate) Cryogel-M (M:Co, Ni, and Cu) Composites as Highly Effective Catalysts in H₂ Generation from Hydrolysis of NaBH₄ and NH₃BH₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 1545-1563.

Seven, F., Sahiner, N., 2014a. Enhanced Catalytic Performance in Hydrogen Generation from NaBH₄ Hydrolysis by Super Porous Cryogel Supported Co and Ni Catalysts. *Journal of Power Sources*, 272: 128-136.

Shikanov, A. and Domb, A.J., 2006. Poly(sebacic acid-co-ricinoleic acid) Biodegradable Injectable in Situ Gelling Polymer. *Biomacromolecules*, 7, 288-296.

Simionescu, B. C., Neamtu, A., Balhui, C., Danciu, M., Ivanov, D., David, G., 2013. Macroporous structures based on biodegradable polymers—candidates for biomedical application. *Inc. J Biomed Mater Res Part A: Volume 101A, Issue 9, pages 2689–2698.*

Skoog, D. A., Leary, J. J., 1992. Principles of Instrumental Analysis, 4. ed., Saunders College Publishing, Florida, US.

Slivniak, R. and Domb, A.J., 2005. Macrolactones and Polyesters from Ricinoleic Acid. *Biomacromolecules*, 6, 1679-1688.

Soucek, M.D., Khattab, T., Wu, J., 2012. Review of autoxidation and driers. *Prog Org Coat*, 73:435–454.

Sun, X., Yang, L., Xing, H., Zhao, J., Li, X., Huang, Y., Liu, H., 2013. Synthesis of polyethylenimine-functionalized poly(glycidyl methacrylate) magnetic microspheres and their excellent Cr(VI) ion removal properties. *Chem. Eng. J.*, 234 338–345.

Tan, S.G., Chow, W.S., 2011. Thermal properties, curing characteristics and water absorption of soybean oil-based thermoset. *Express Polym Lett*, 5: 480–492.

Teomim, D. and Domb, A.J., 2001. Nonlinear Fatty Acid Terminated Polyanhydrides. *Biomacromolecules*, 2, 37-44.

Topuz, F., Okay, O., 2009. Macroporous Hydrogel Beads of High Toughness and Superfast Responsivity. *Reactive and Functional Polymers*, 69(5), 273-280.

Turan, E., 2016. *Soya Yağı Esaslı Bazı Yeni Biyobozunur Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur, Türkiye.

Ünlüer, Ö. B., Genç, L., Kahyaoğlu, Ş.G. and Ersöz, Arzu., 2014. Controlled Release of Naproxen Sodium from Supermacroporous Cryogels. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2 527-533.

Williams, C.K., Hillmyer, M.A., 2008. Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews. *Polym Rev*, 48:1–10.

Y, Xia., Larock, R.C., 2010. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chem*, 12: 1893–1909.

Yılmaz, F., Bereli, N., Yavuz, H., Denizli, A., 2009. Supermacroporous hydrophobic affinity cryogels for protein chromatography. *Biochemical Engineering Journal*, 43, 272.

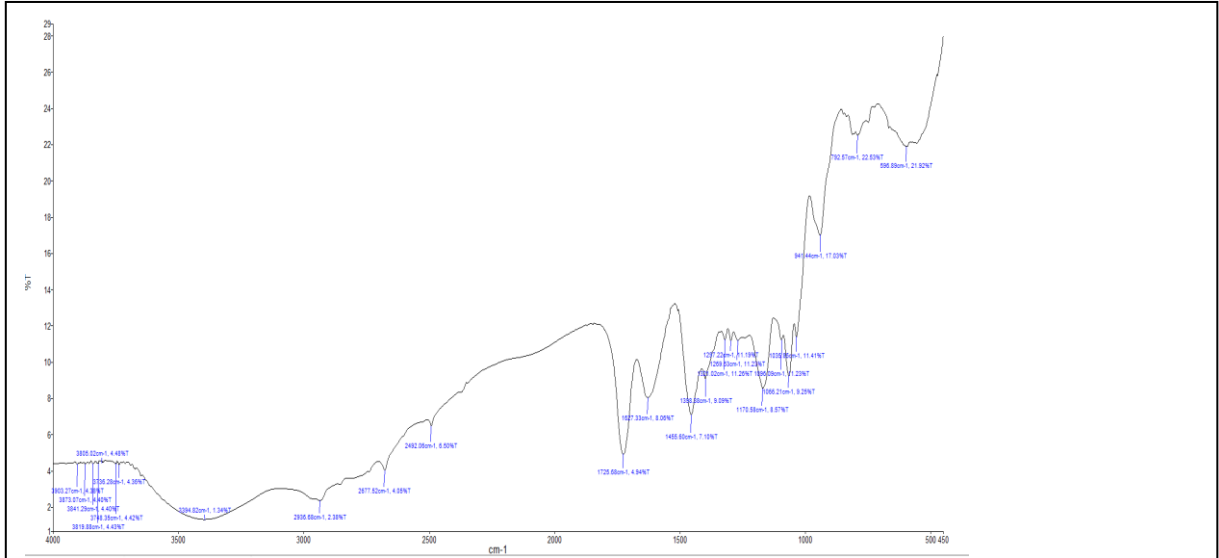
Zengin, H.B., Basan, S., Ekberov, O.H., 2005. Maleik Anhidrit–Stiren Kopolimerinin Amid Ve İmid Türevlerinin Sentezi Ve Isısal Davranışları. *Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 26, Sayı 2.

Zhang, Y., Quek, X.Y., Wu, L., Guan, Y., Hensen, E.J., 2013. Palladium Nanoparticles Entrapped in Polymeric Ionic Liquid Microgels as Recyclable Hydrogenation Catalysts. *Applied Catalysis A*, 379: 53-58.

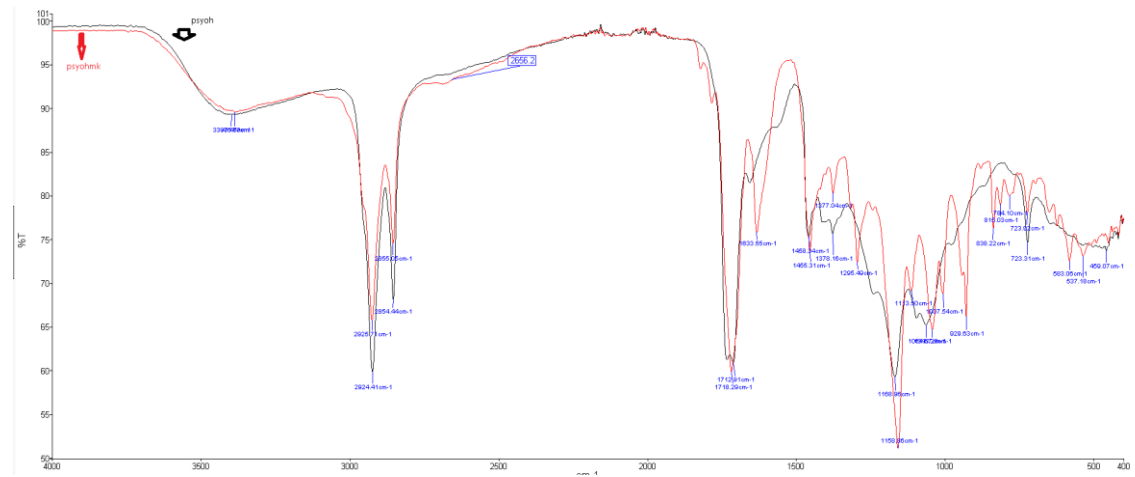
Zhao, X.S., 2006. Novel Porous Materials for Emerging Applications. *J. Material Chemistry*, 16: 623-625.

EKLER

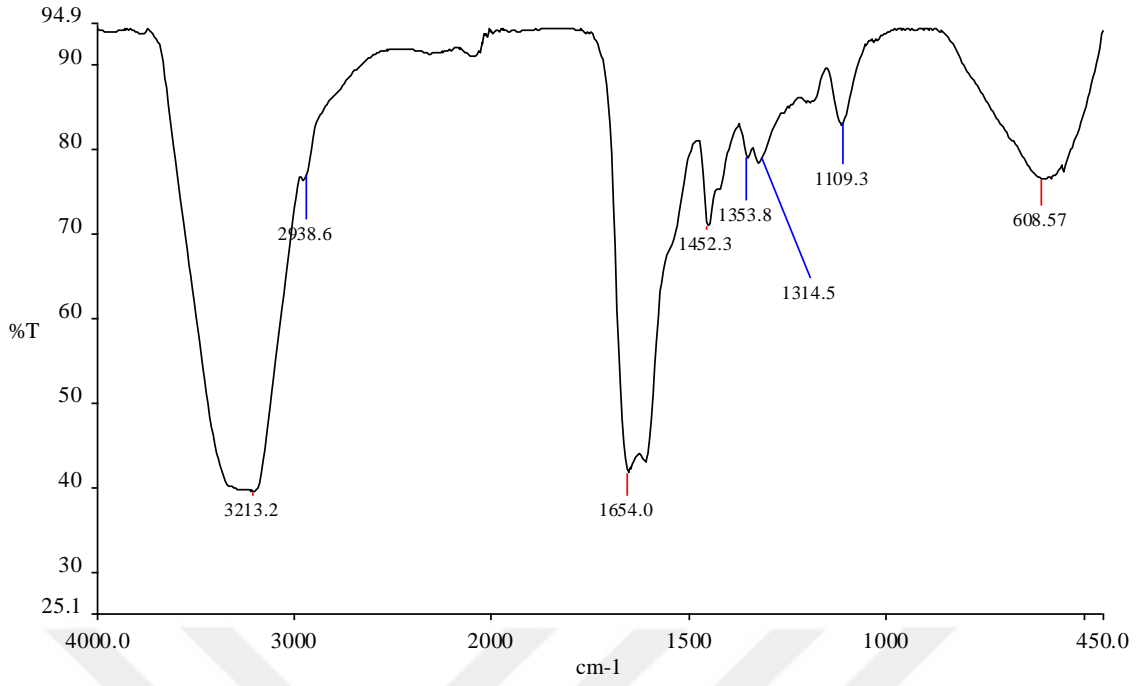
FT-IR SPEKTURUMU



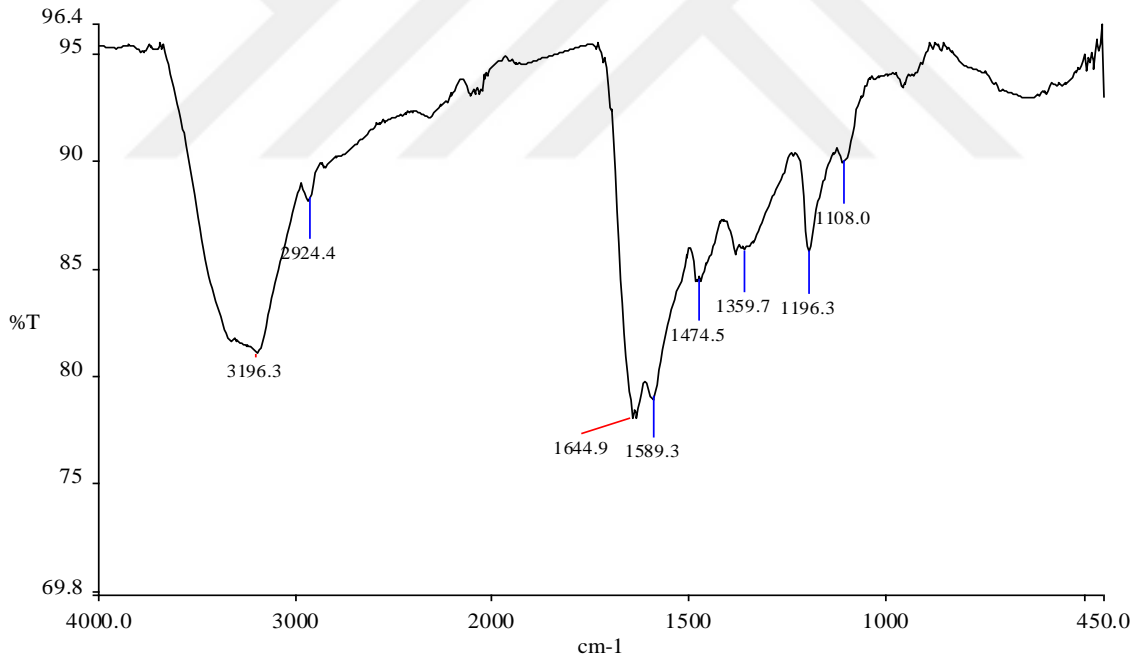
EK 1-Şekil 1. Metakriloil keten tohumu yağı (MLO) komonomerinin FT-IR spektrumu



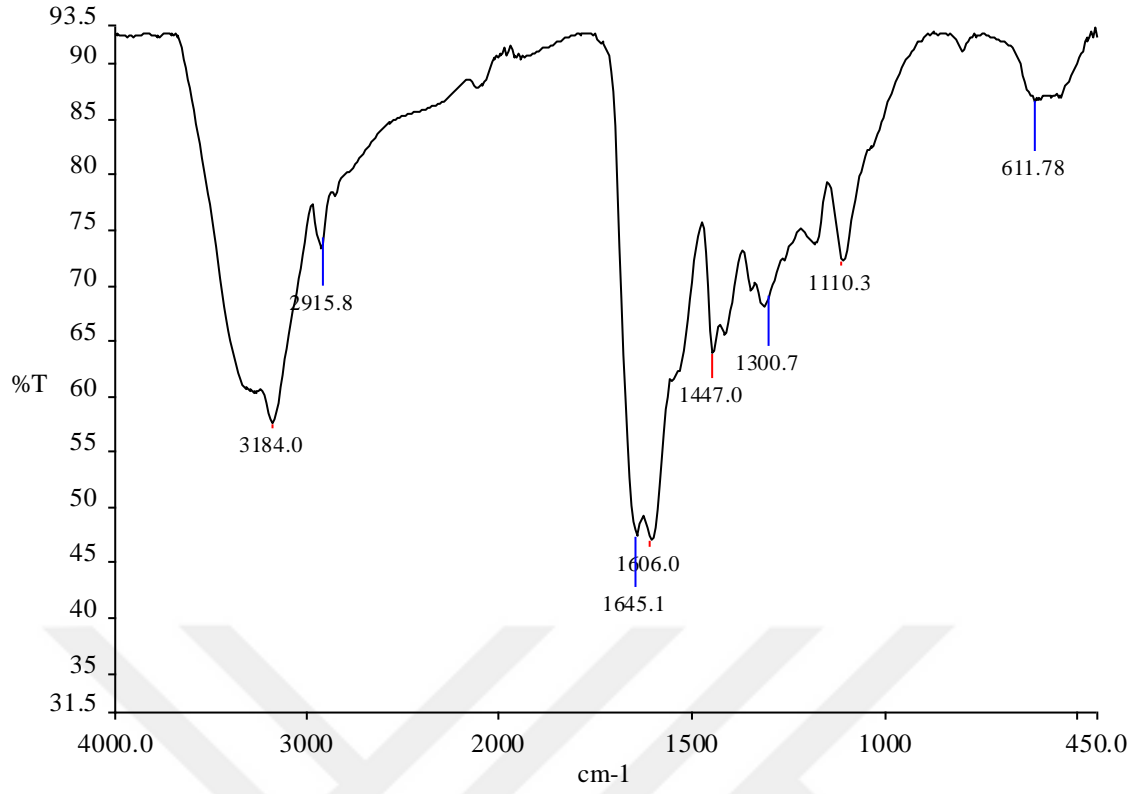
EK 1-Şekil 2. Hidrosile soya yağı (PS-OH) ve Metakriloil soya yağı (MSO) komonomerinin FT-IR spektrumu



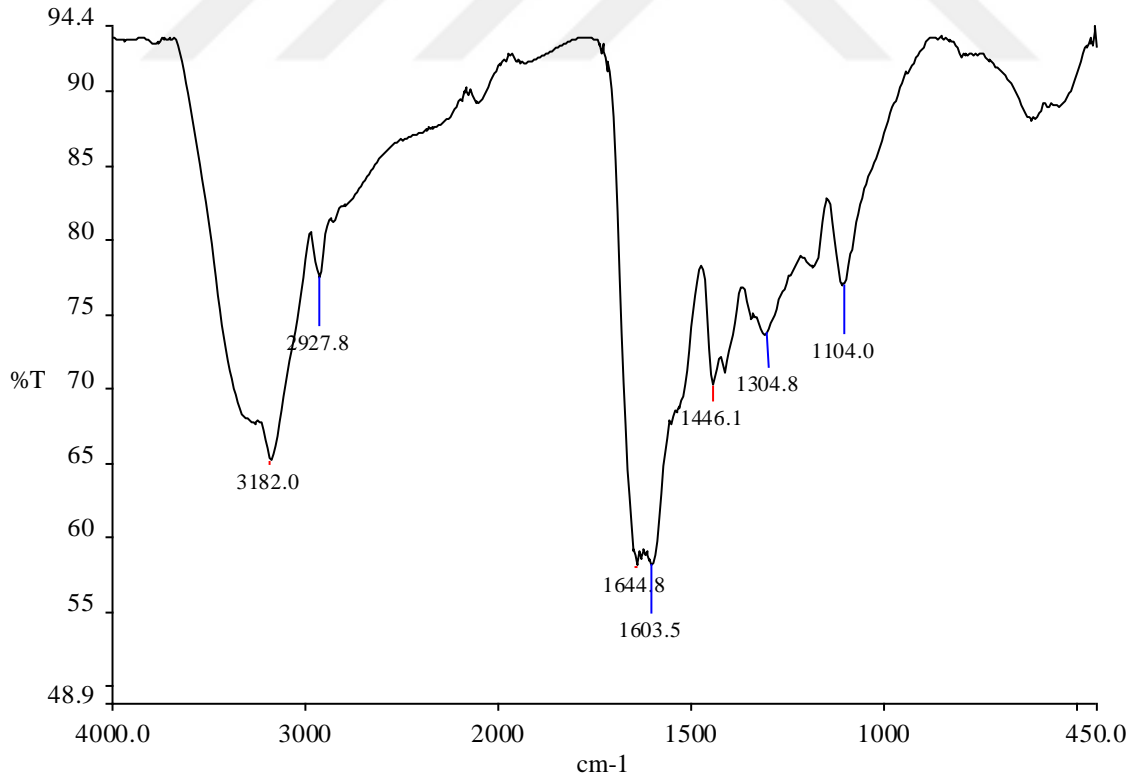
EK 1-Şekil 3. PAAm Kriyojel (Deney no: AB-1) FT-IR spektrumu



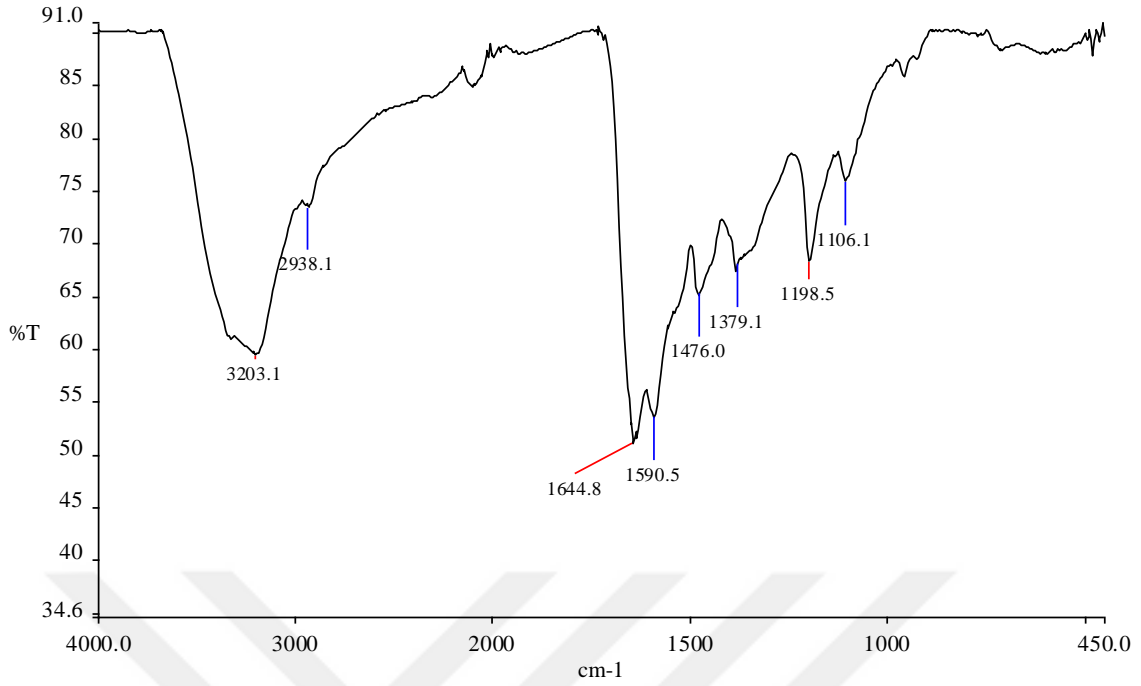
EK 1-Şekil 4. PMAm Kriyojel (Deney no: AB-2) FT-IR spektrumu



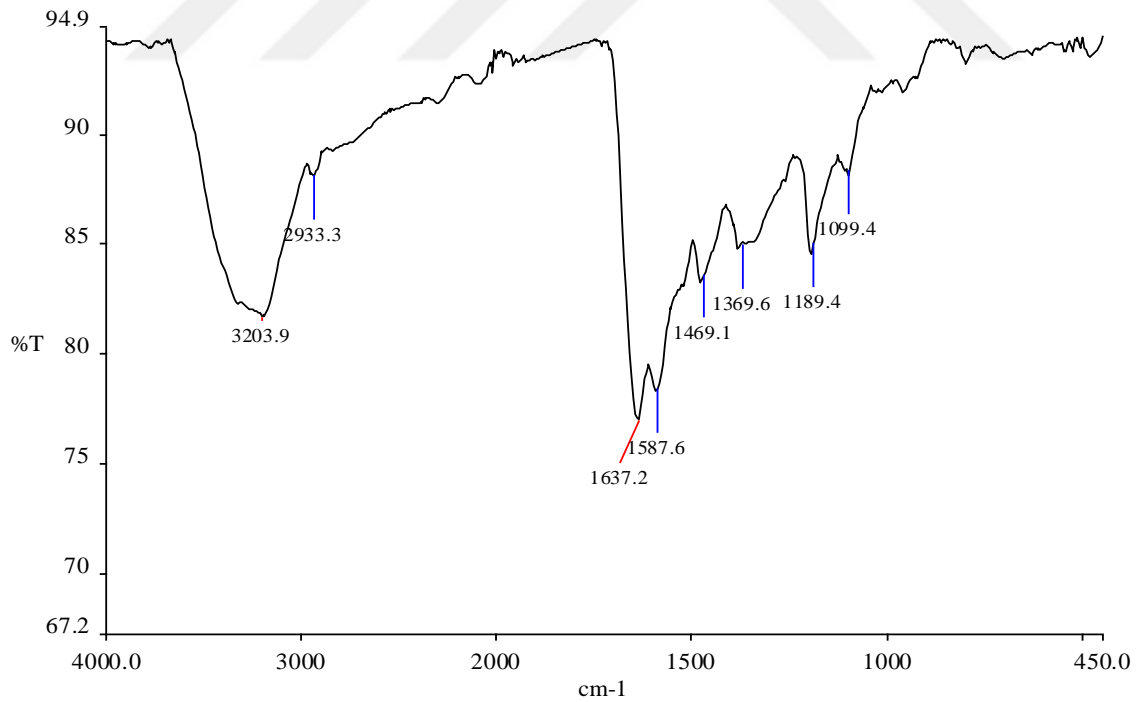
EK 1-Şekil 5. (PAAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-3) FT-IR spektrumu



EK 1-Şekil 6. (PAAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-4) FT-IR spektrumu

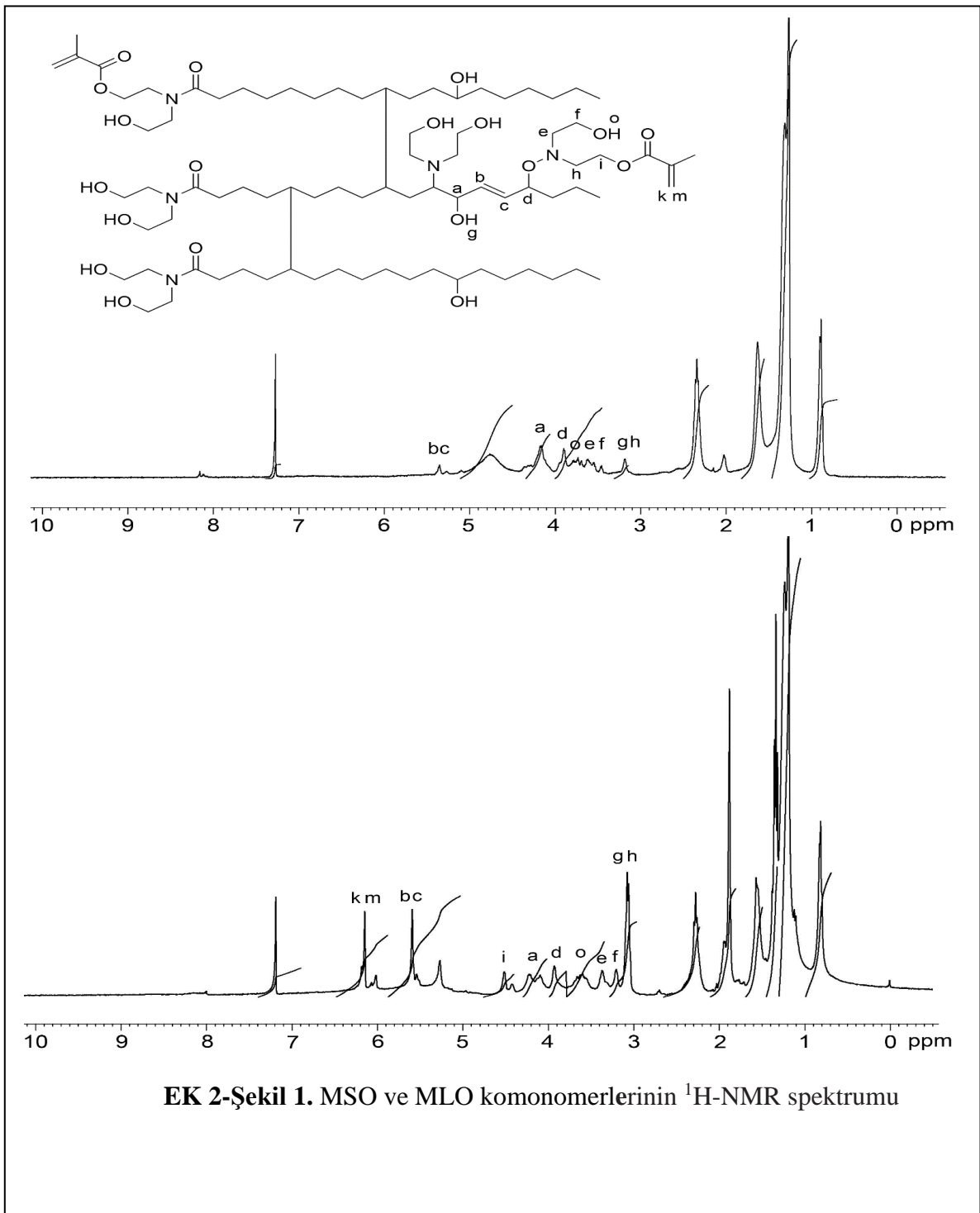


EK 1-Şekil 7. (PMAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-5) FT-IR spektrumu



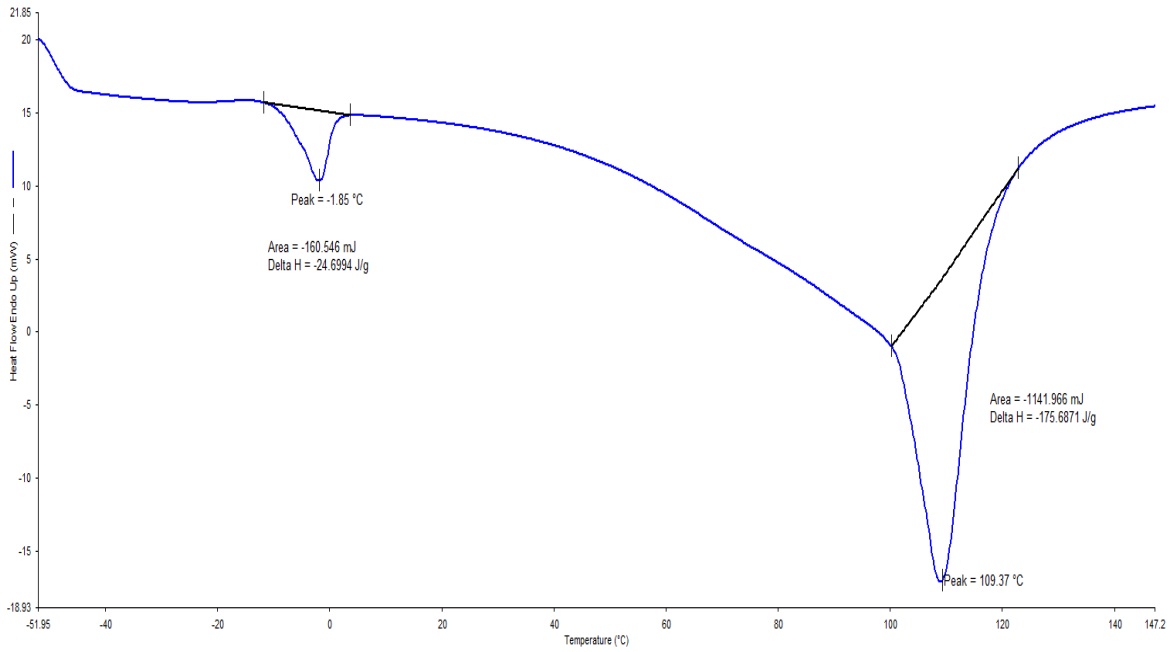
EK 1-Şekil 8. (PMAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-6) FT-IR spektrumu

¹H-NMR SPEKTRUMU

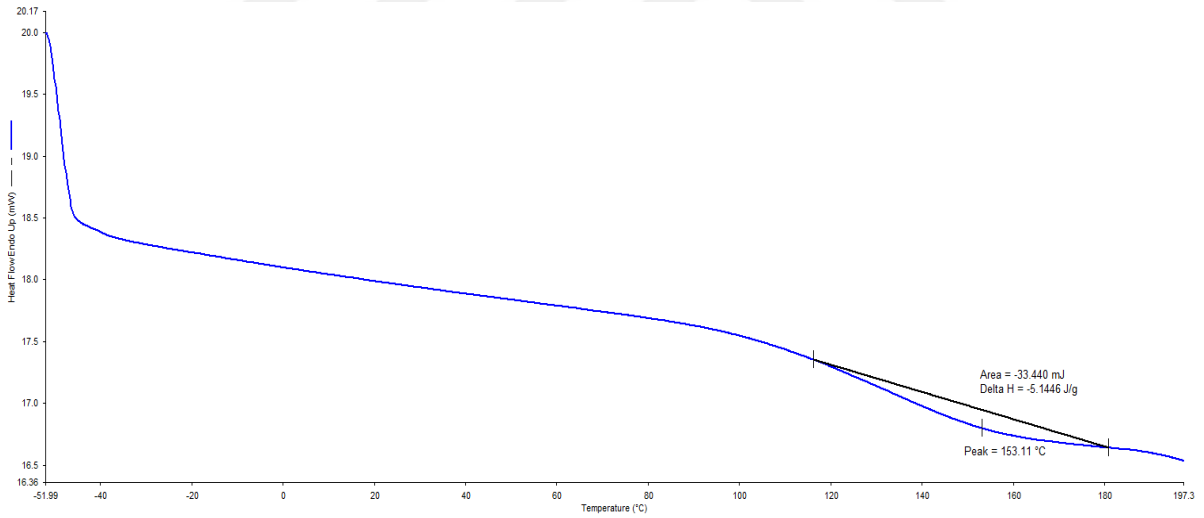


EK 2-Şekil 1. MSO ve MLO komonomerlerinin ¹H-NMR spektrumu

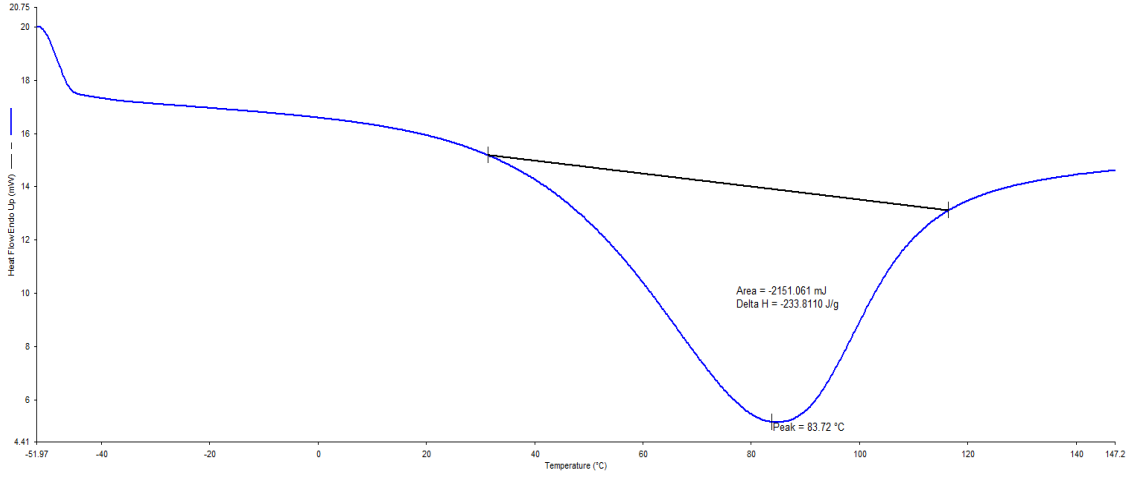
DSC ANALİZLERİ



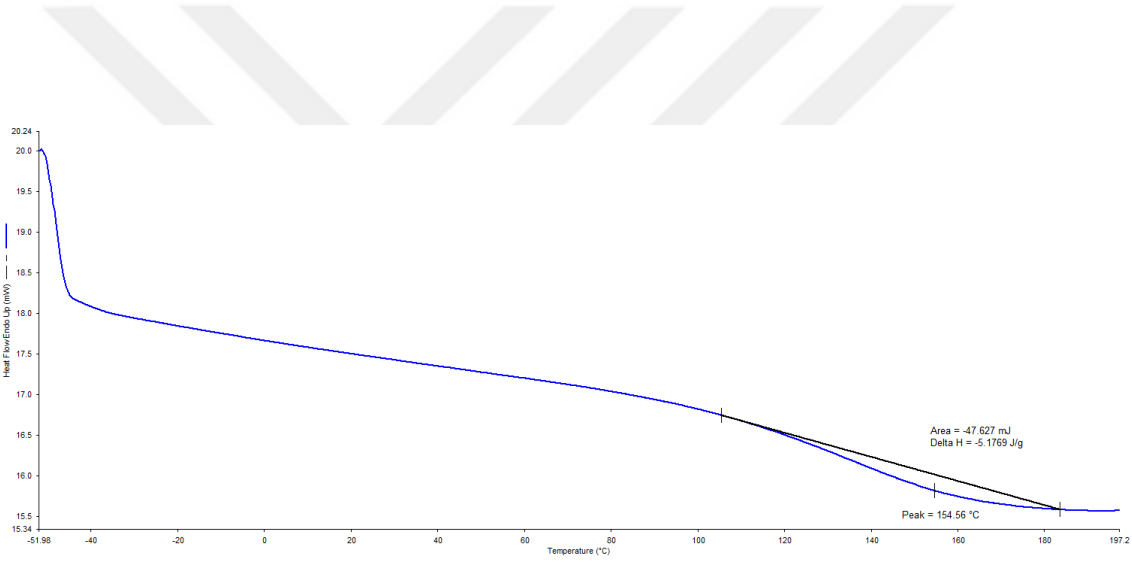
EK 3- Şekil 1. PAAm Kriyojelinin (Deney no: AB-1) DSC termogramı (1.cekim)



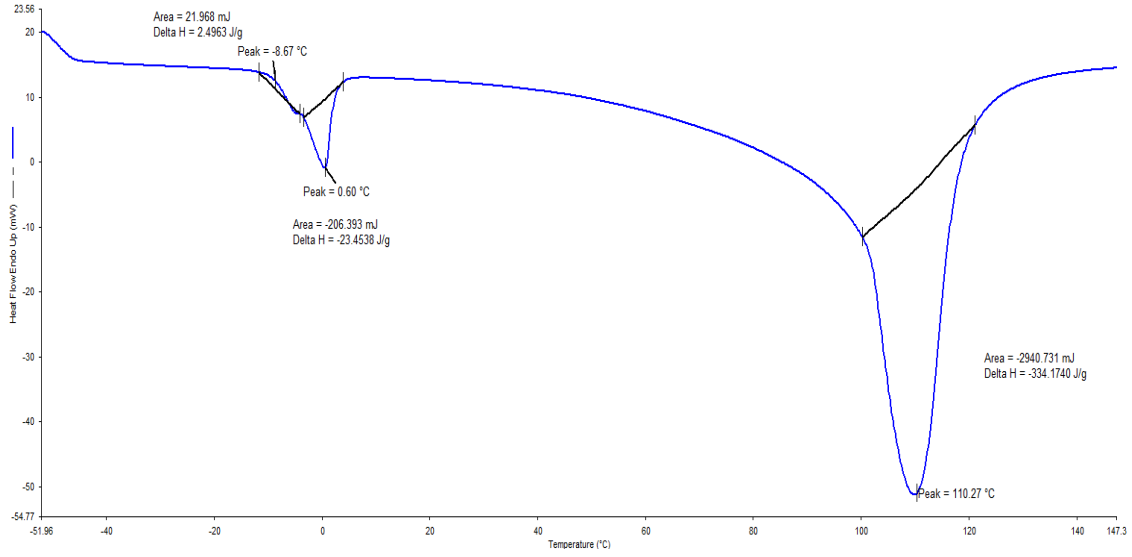
EK 3- Şekil 2. PAAm Kriyojelinin (Deney no: AB-1) DSC termogramı (2.cekim)



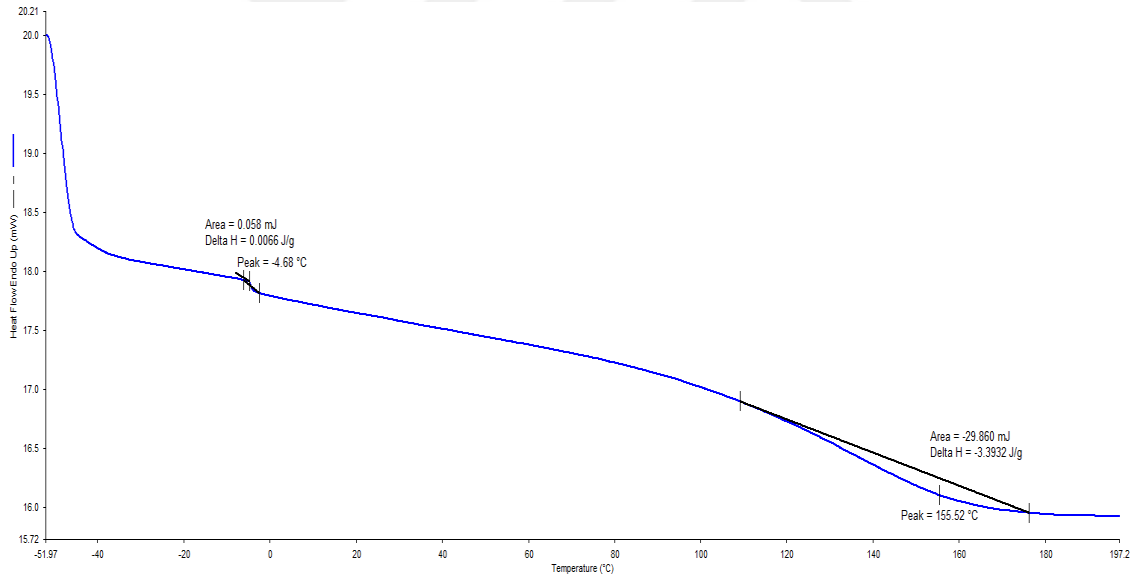
EK 3- Şekil 3. PMAm Kriyojelinin (Deney no: AB-2) DSC termogramı (1.cekim)



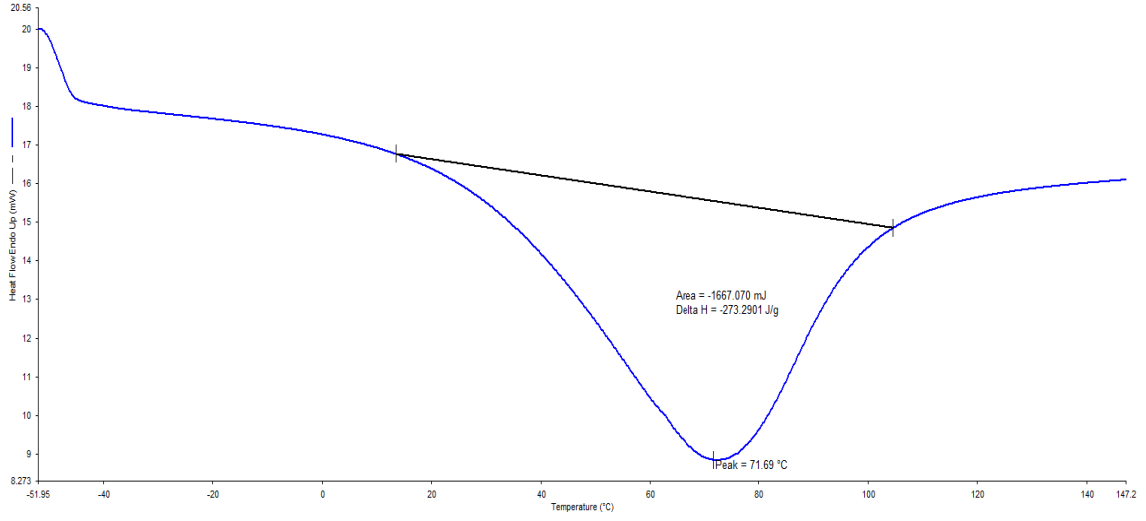
EK 3- Şekil 4. PMAm Kriyojelinin (Deney no: AB-2) DSC termogramı (2.cekim)



EK 3-Şekil 5. (PAAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-3) DSC termogramı (1.cekim)

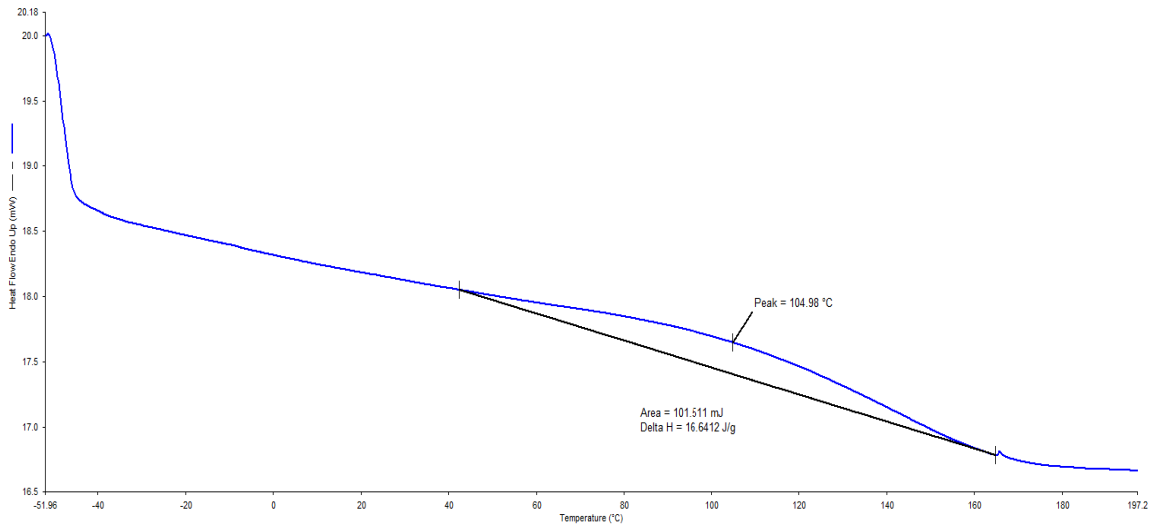


EK 3- Şekil 6. (PAAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-3) DSC termogram (2.cekim)



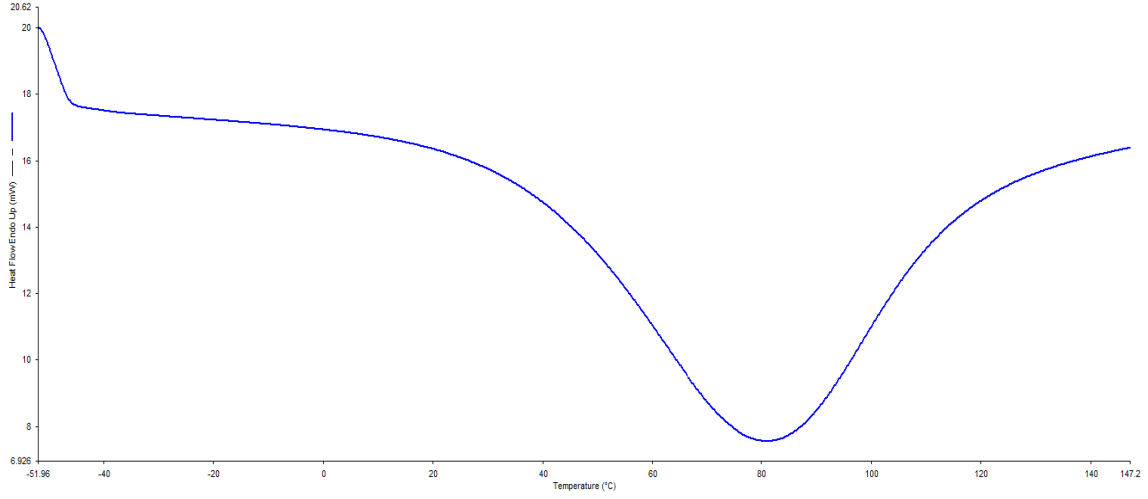
EK 3- Şekil 7. (PAAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-4) DSC termogram

(1.cekim)

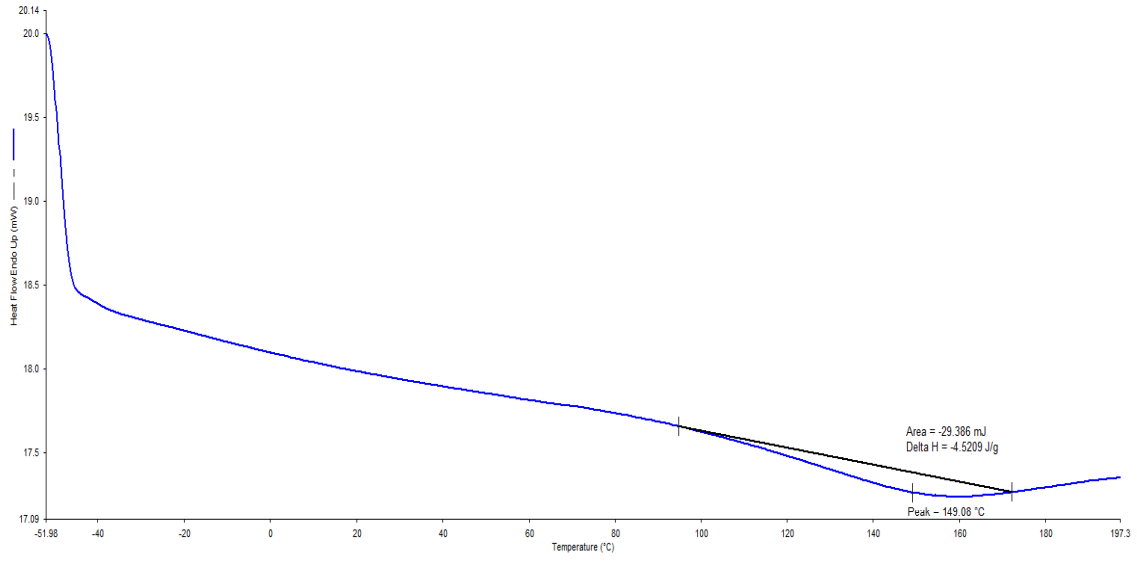


EK 3- Şekil 8. (PAAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-4) DSC termogramı

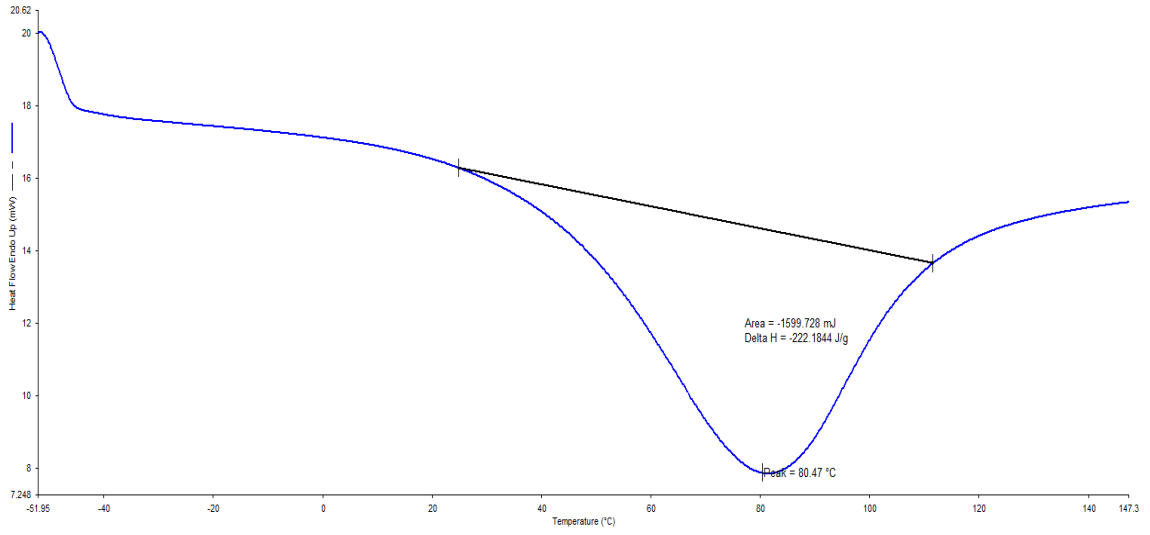
(2.cekim)



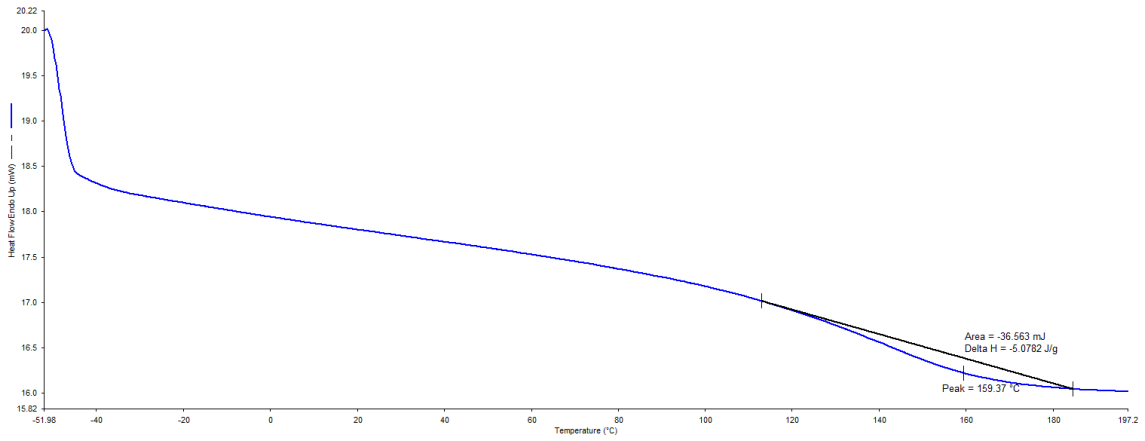
EK 3- Şekil 9. (PMAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-5) DSC termogramı
(1.cekim)



EK 3- Şekil 10. (PMAm-PMSO) Kriyojelinin (Deney no: AB-5) DSC termogramı
(2.cekim)

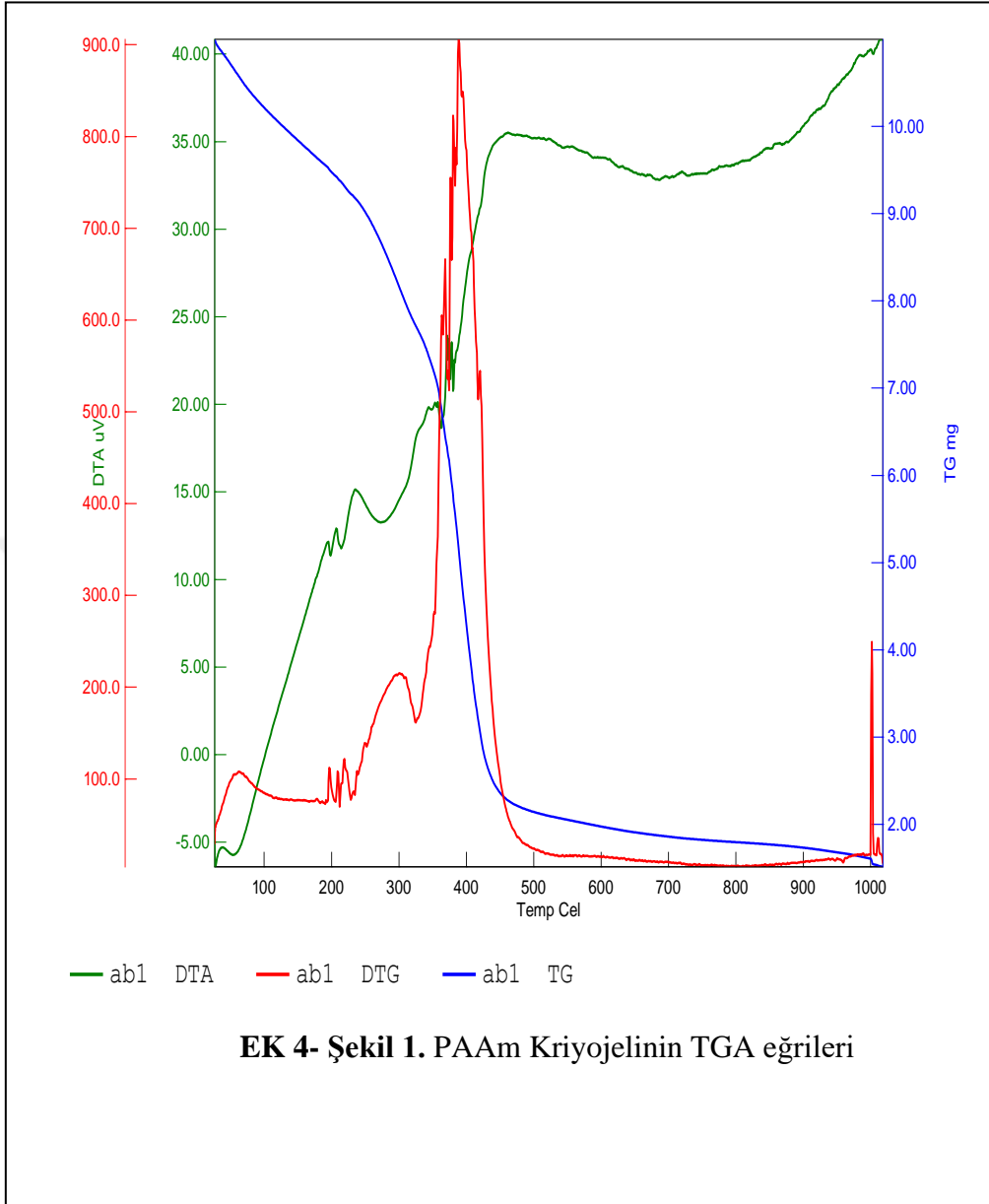


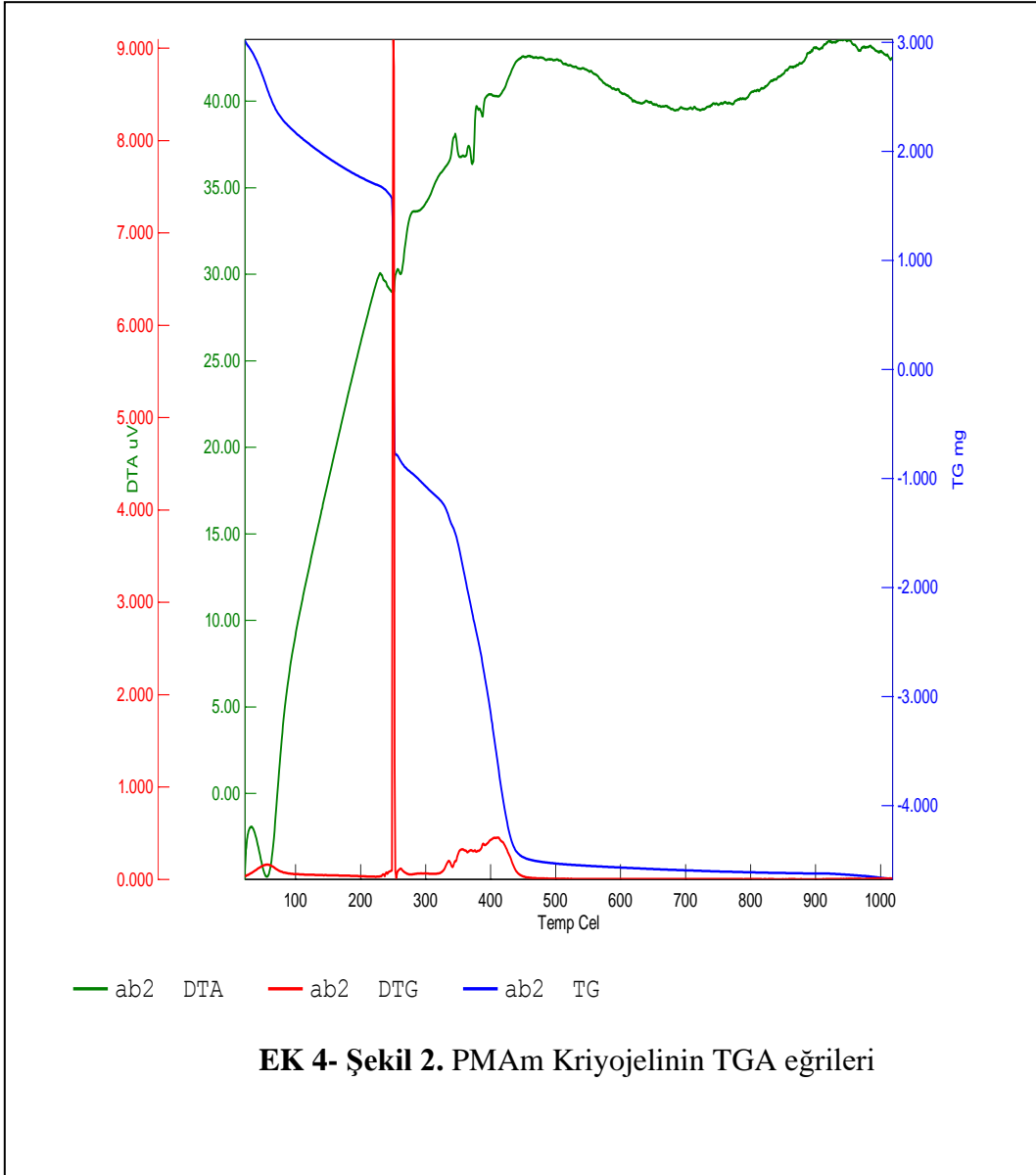
EK 3- Şekil 11. (PMAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-6) DSC termogramı
(1.cekim)

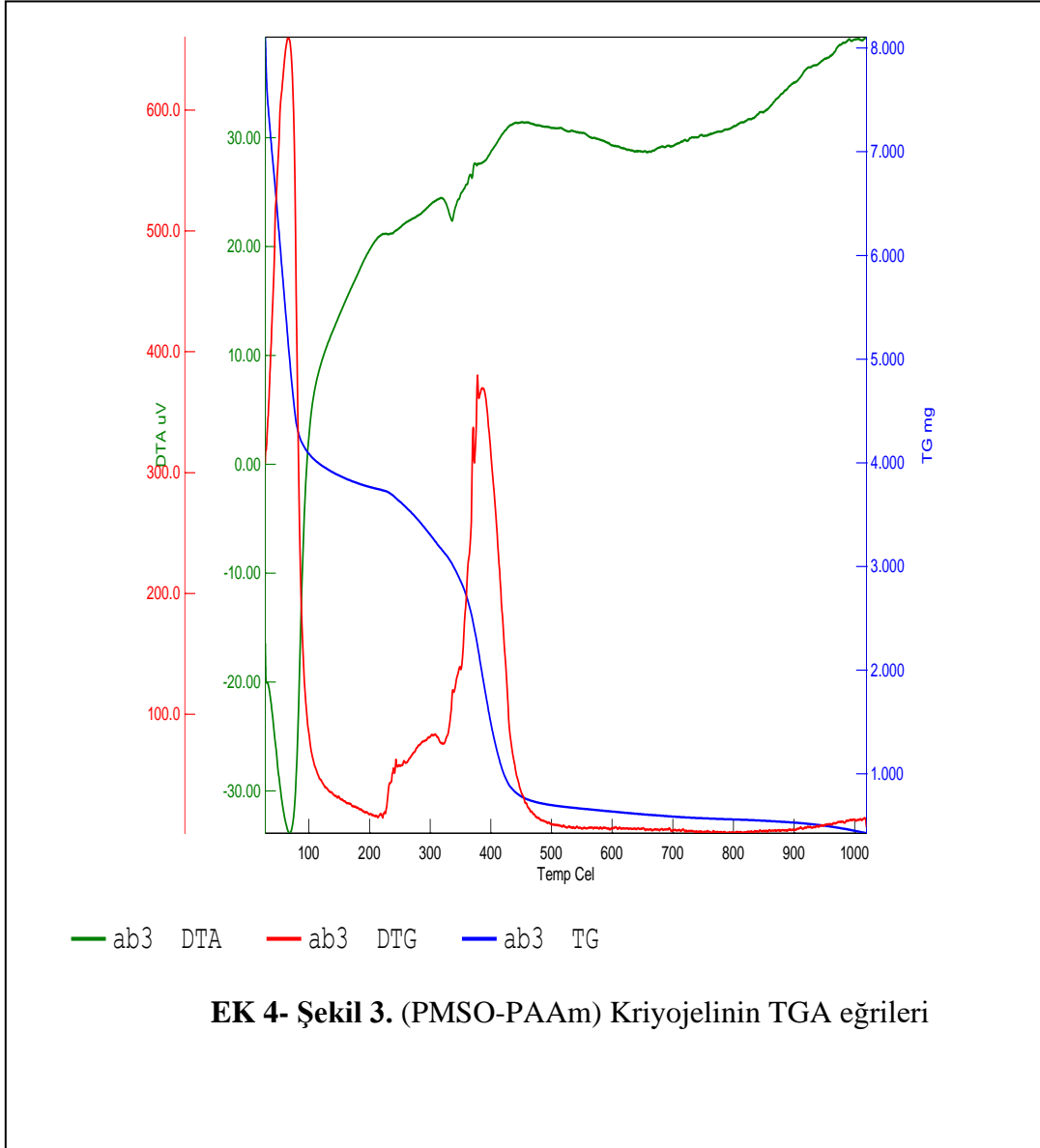


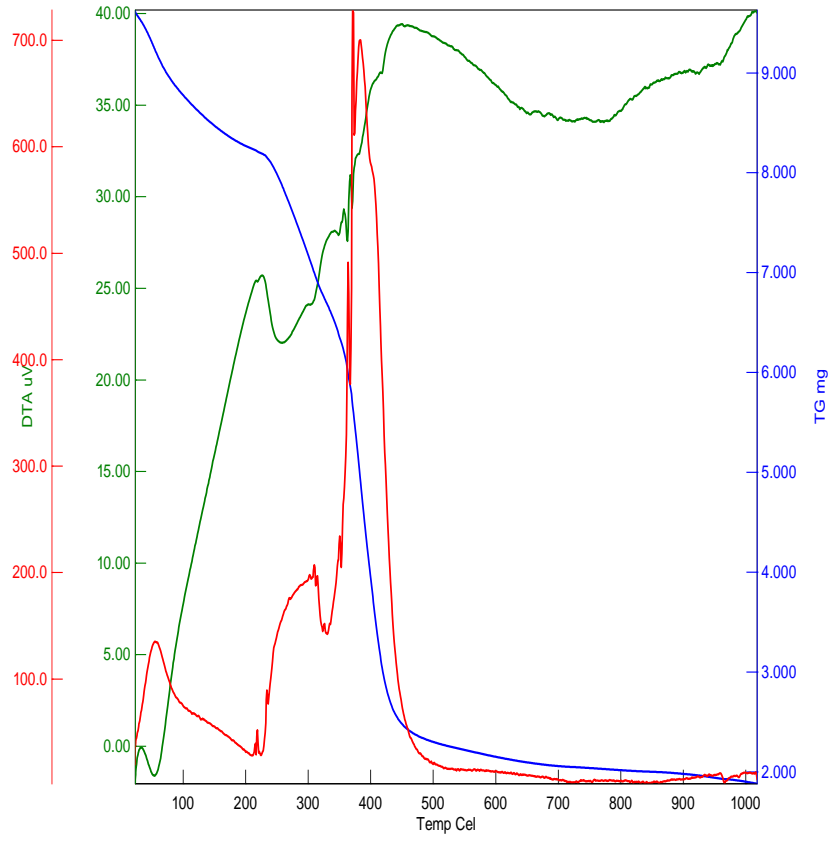
EK 3- Şekil 12. (PMAm-PMLO) Kriyojelinin (Deney no: AB-6) DSC termogram
(2.cekim)

TERMOGRAVİMETRİK ANALİZLERİ



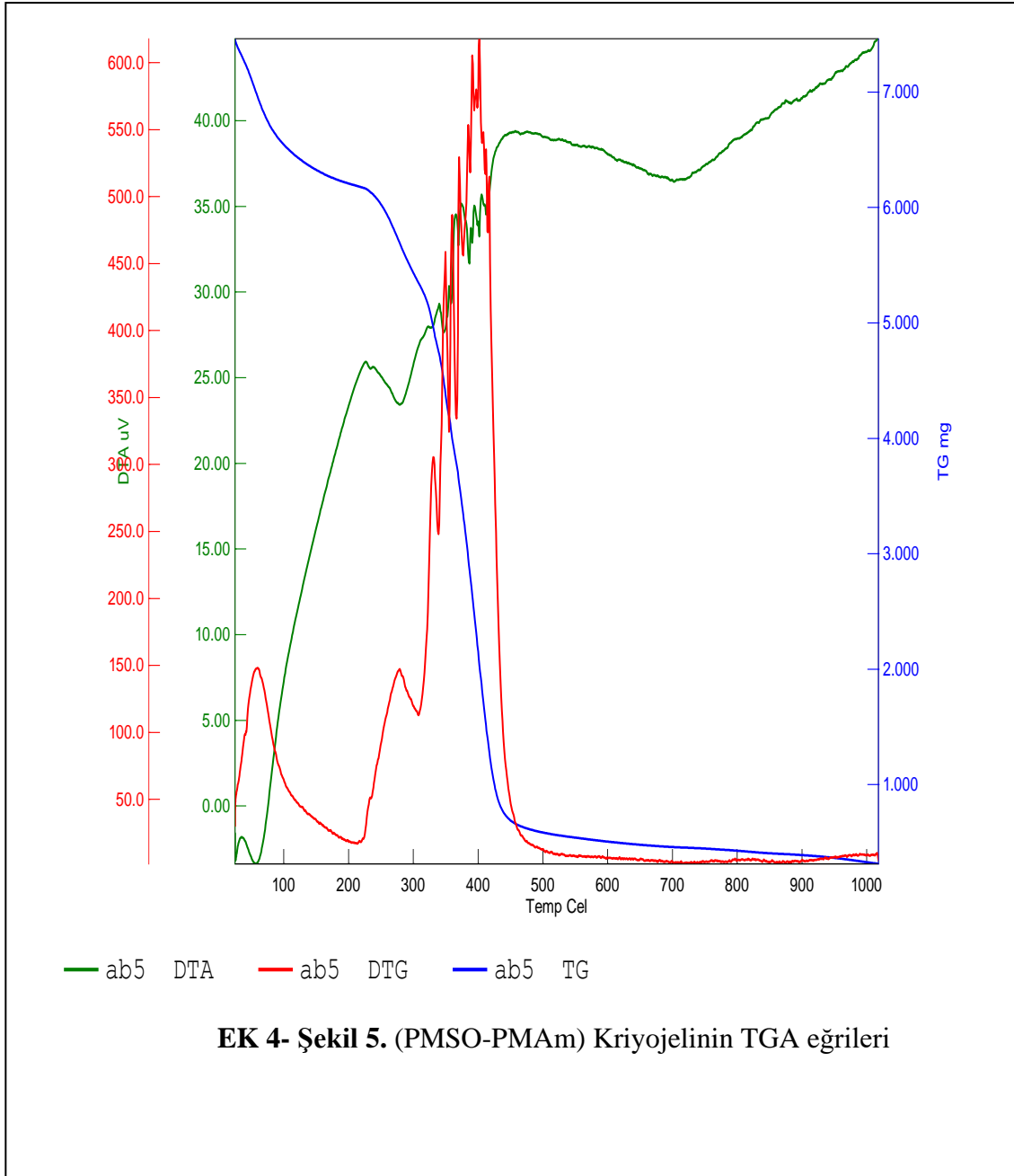


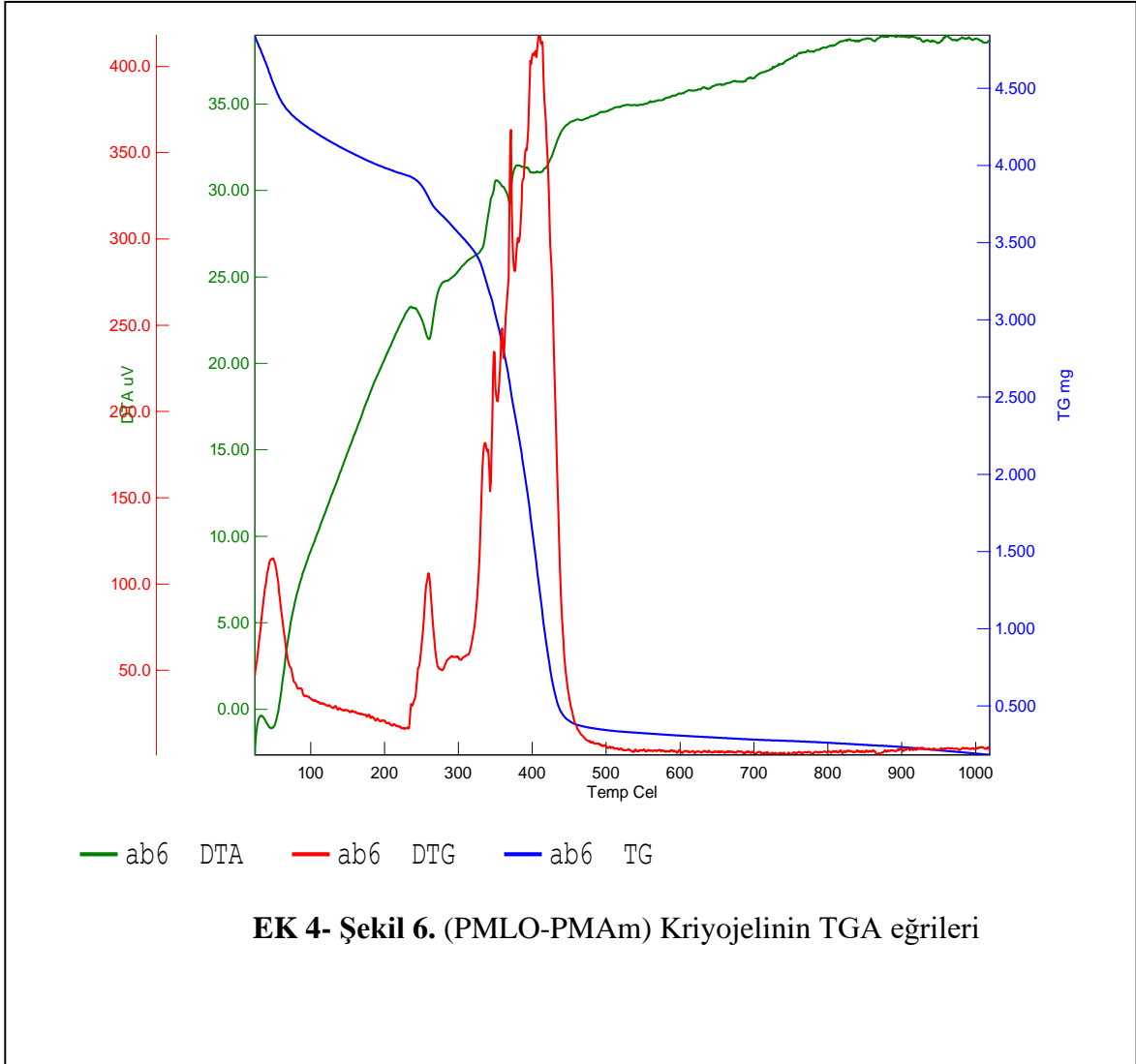




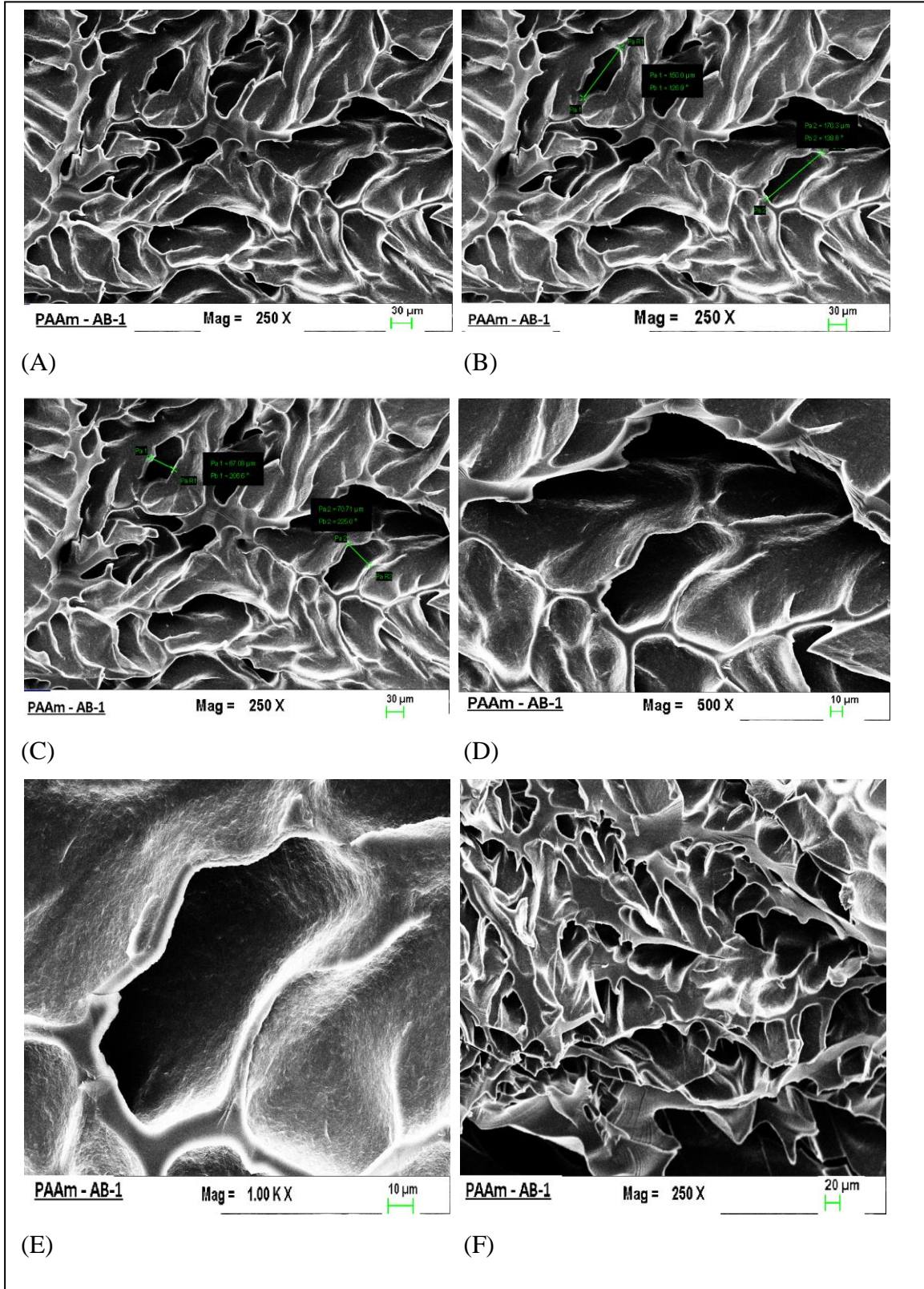
— ab4 DTA — ab4 DTG — ab4 TG

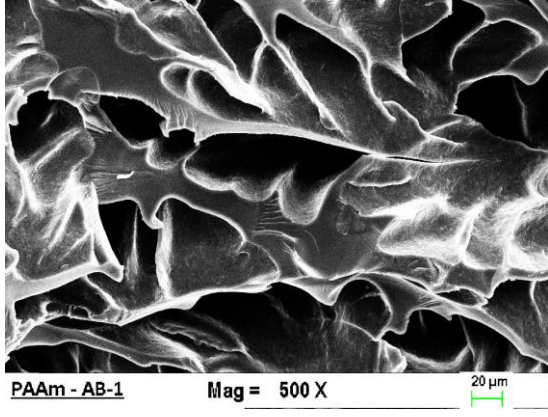
EK 4- Şekil 4. (PMLO-PAAm) Kriyojelinin TGA eğrileri



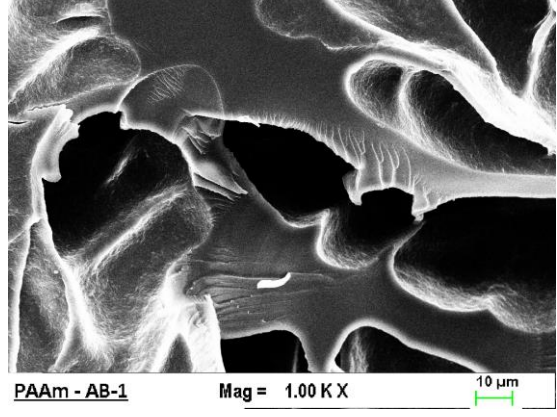


SEM ANALİZ SONUÇLARI

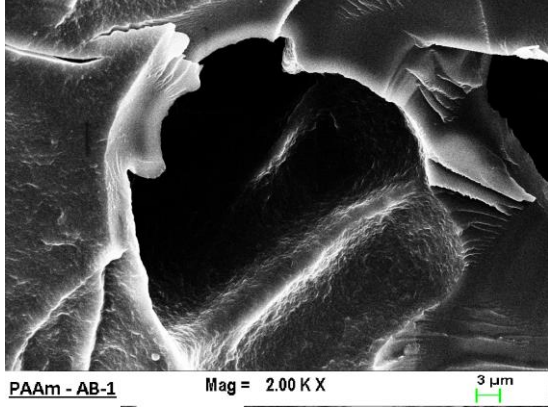




(G)



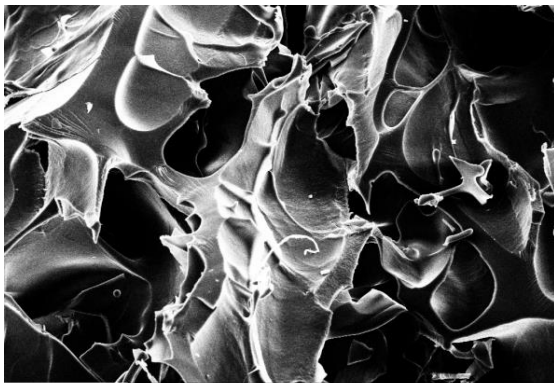
(H)



(I)

EK 5- Şekil 1. PAAm SEM fotoğrafları

- | | | |
|--------------|---------------|---------------|
| A) Mag: X250 | B) Mag: X500 | C)Mag: X1000 |
| D) Mag: X500 | E) Mag: X1000 | F) Mag: X250 |
| G) Mag: X500 | H) Mag: X1000 | I) Mag: X2000 |



PMAm - AB-2

Mag = 250 X

20 μm

(A)

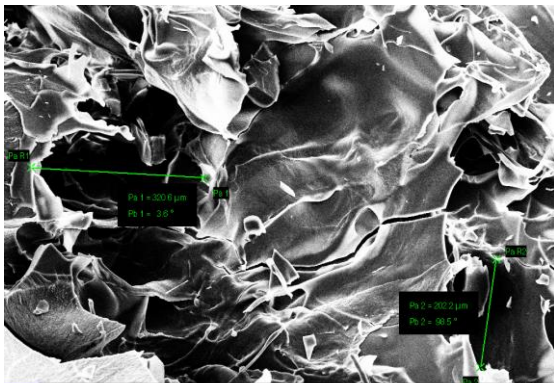


PMAm - AB-2

Mag = 250 X

30 μm

(B)

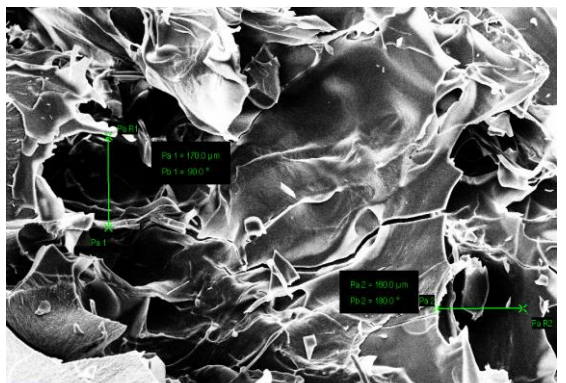


PMAm - AB-2

Mag = 250 X

30 μm

(C)

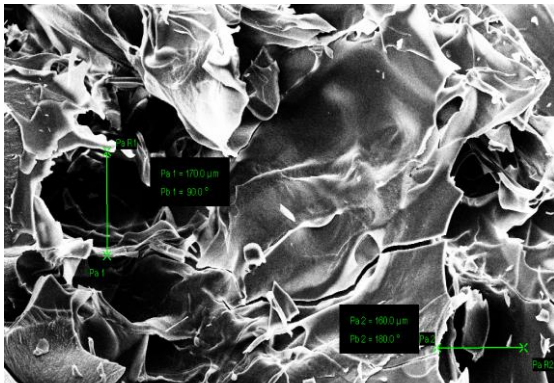


PMAm - AB-2

Mag = 250 X

30 μm

(D)

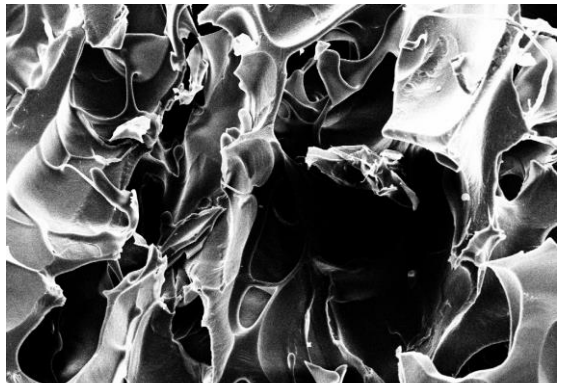


PMAm - AB-2

Mag = 250 X

30 μm

(E)

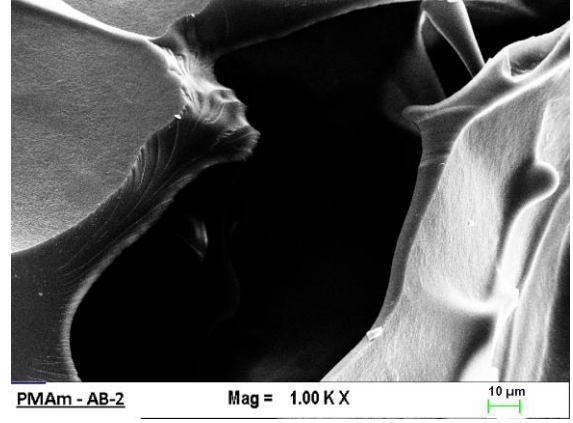
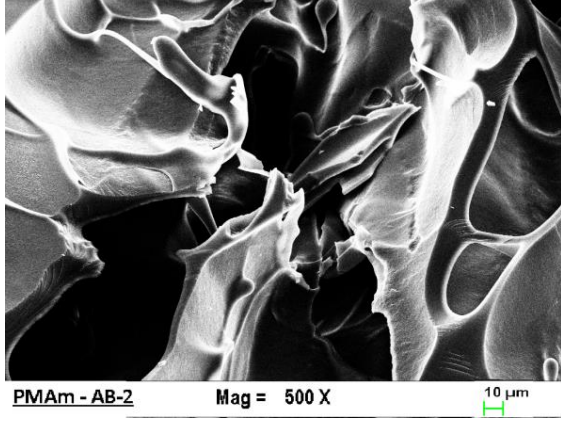


PMAm - AB-2

Mag = 250 X

30 μm

(F)



(G)

(H)

EK 5- Şekil 2. PMAm SEM fotoğrafları

A) Mag: X250

B) Mag: X500

C) Mag: X1000

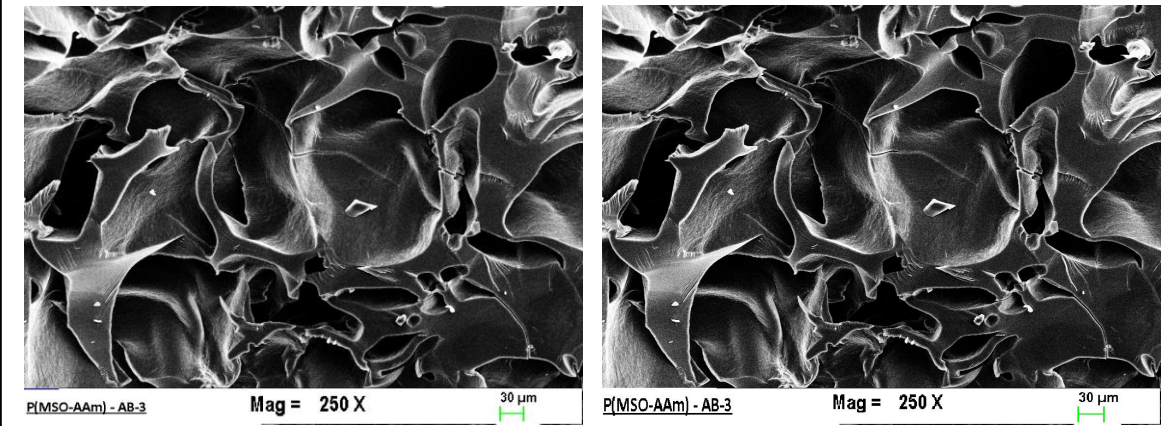
D) Mag: X500

E) Mag: X1000

F) Mag: X250

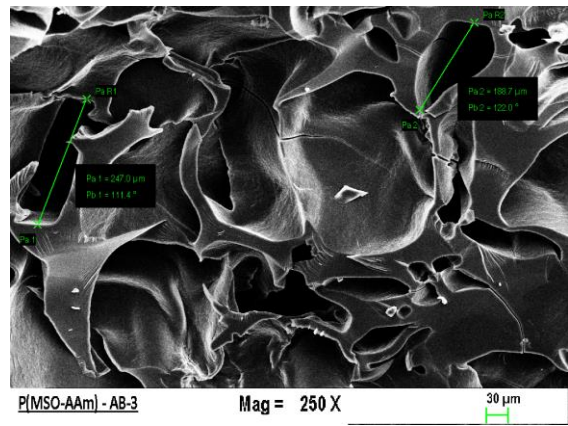
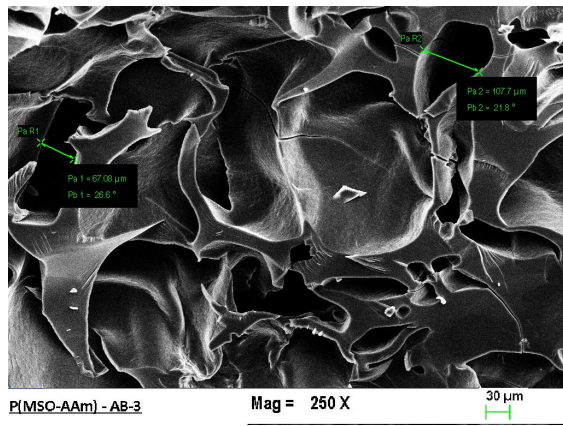
G) Mag: X500

H) Mag: X1000



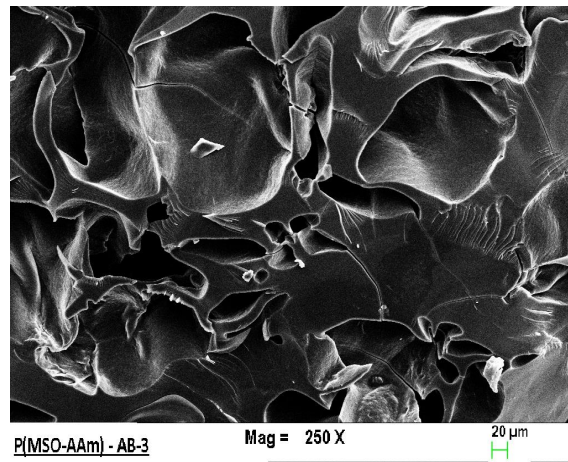
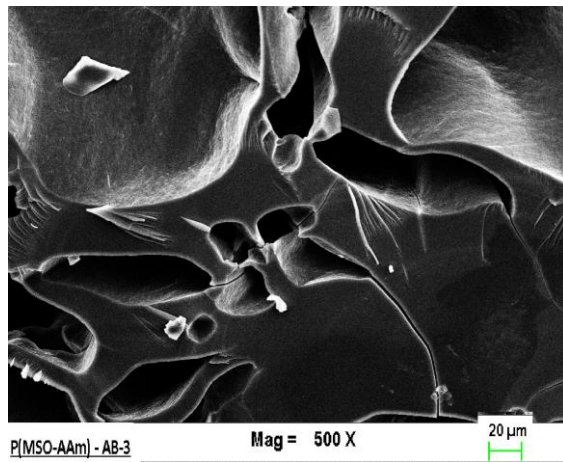
(A)

(B)



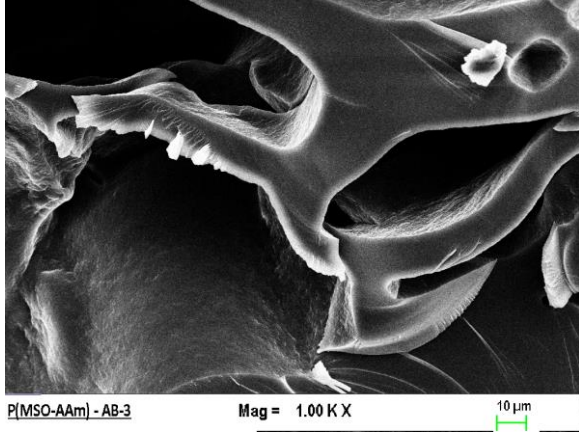
(C)

(D)

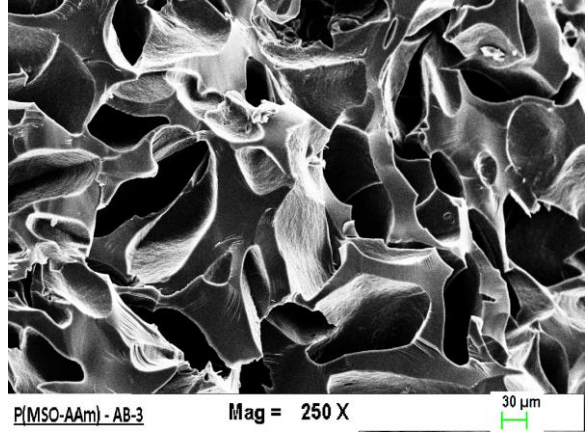


(E)

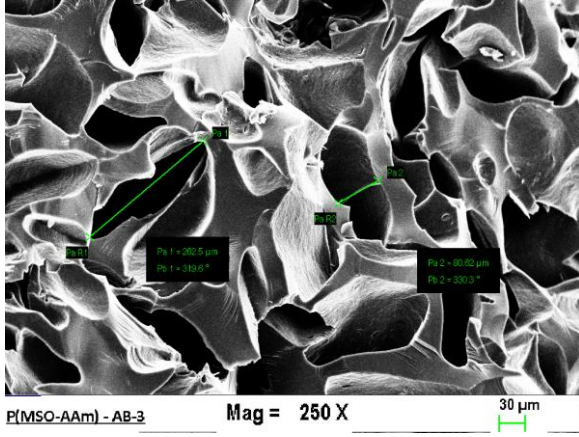
(F)



(G)



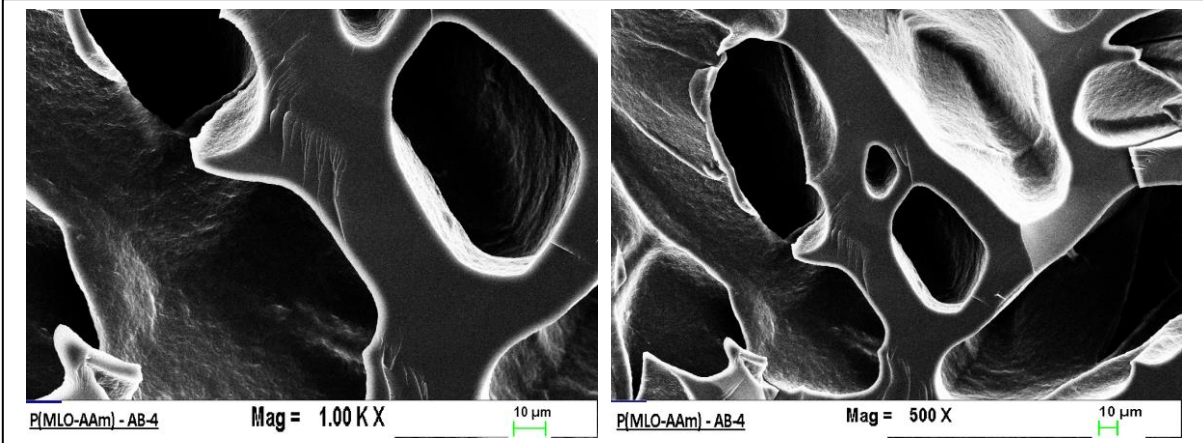
(H)



(I)

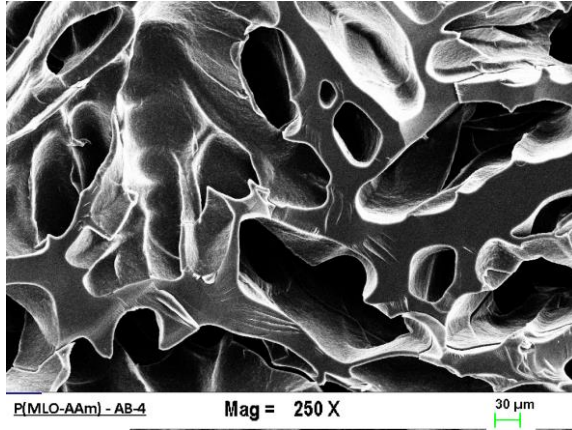
EK 5- Şekil 3. (PMSO-PAAm) SEM fotoğrafları

- A) Mag: X250 B) Mag: X250 C) Mag: X250
D) Mag: X250 E) Mag: X500 F) Mag: X250
G) Mag: X1000 H) Mag: X250 I) Mag: X250



(A)

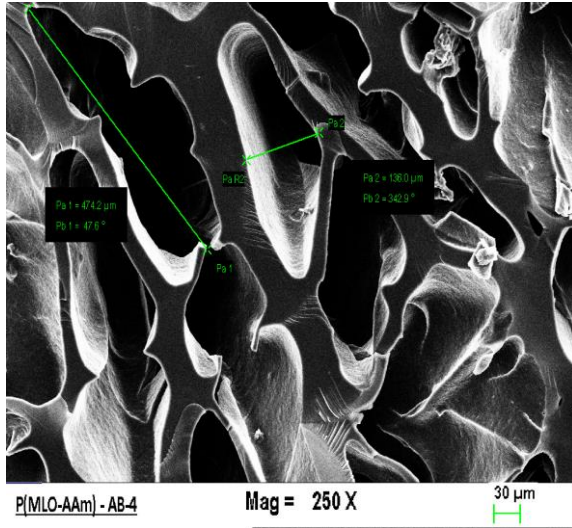
(B)



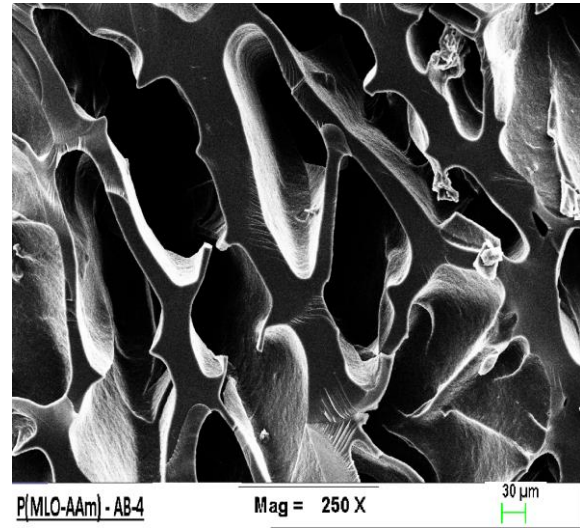
(C)



(D)



(E)



(F)

EK 5- Şekil 4. (PMLO-PAAm) SEM fotoğrafları

A) Mag: X1000

B) Mag: X500

C) Mag: X250

D) Mag: X500

E) Mag: X250

F) Mag: X250



P(MSO-MAm) - AB-5

Mag = 2.00 K X

3 μm

(A)

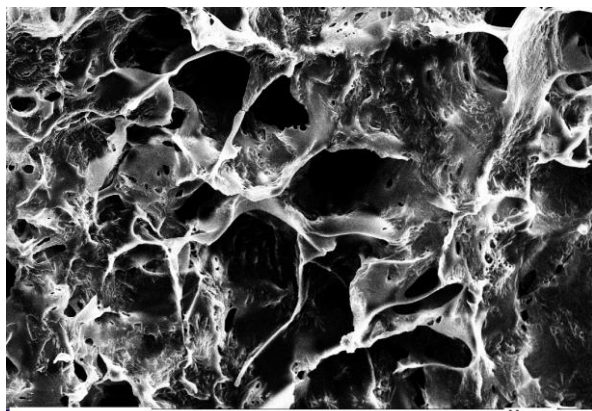


P(MSO-MAm) - AB-5

Mag = 1.00 K X

10 μm

(B)

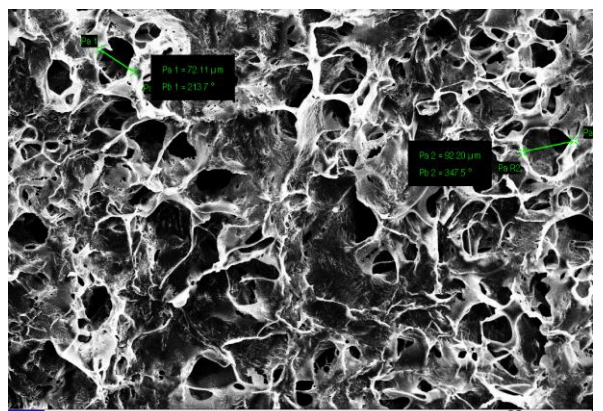


P(MSO-MAm) - AB-5

Mag = 500 X

30 μm

(C)

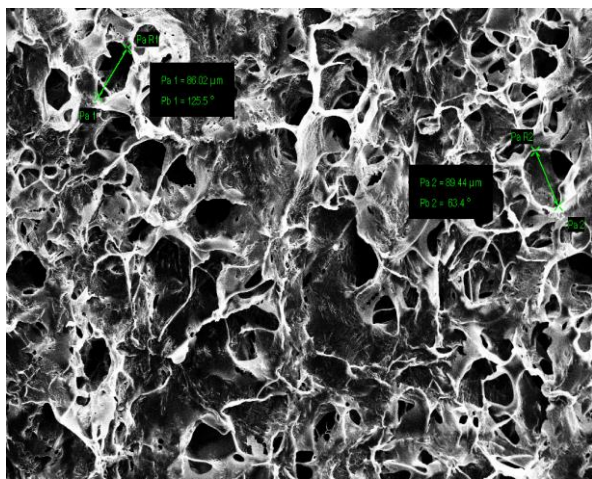


P(MSO-MAm) - AB-5

Mag = 250 X

30 μm

(D)

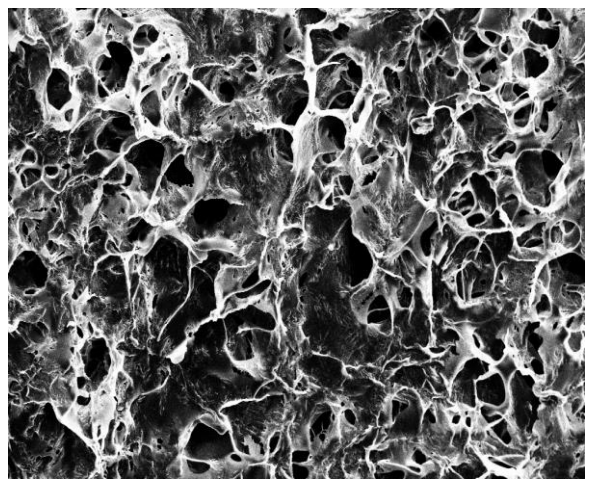


P(MSO-MAm) - AB-5

Mag = 250 X

30 μm

(E)

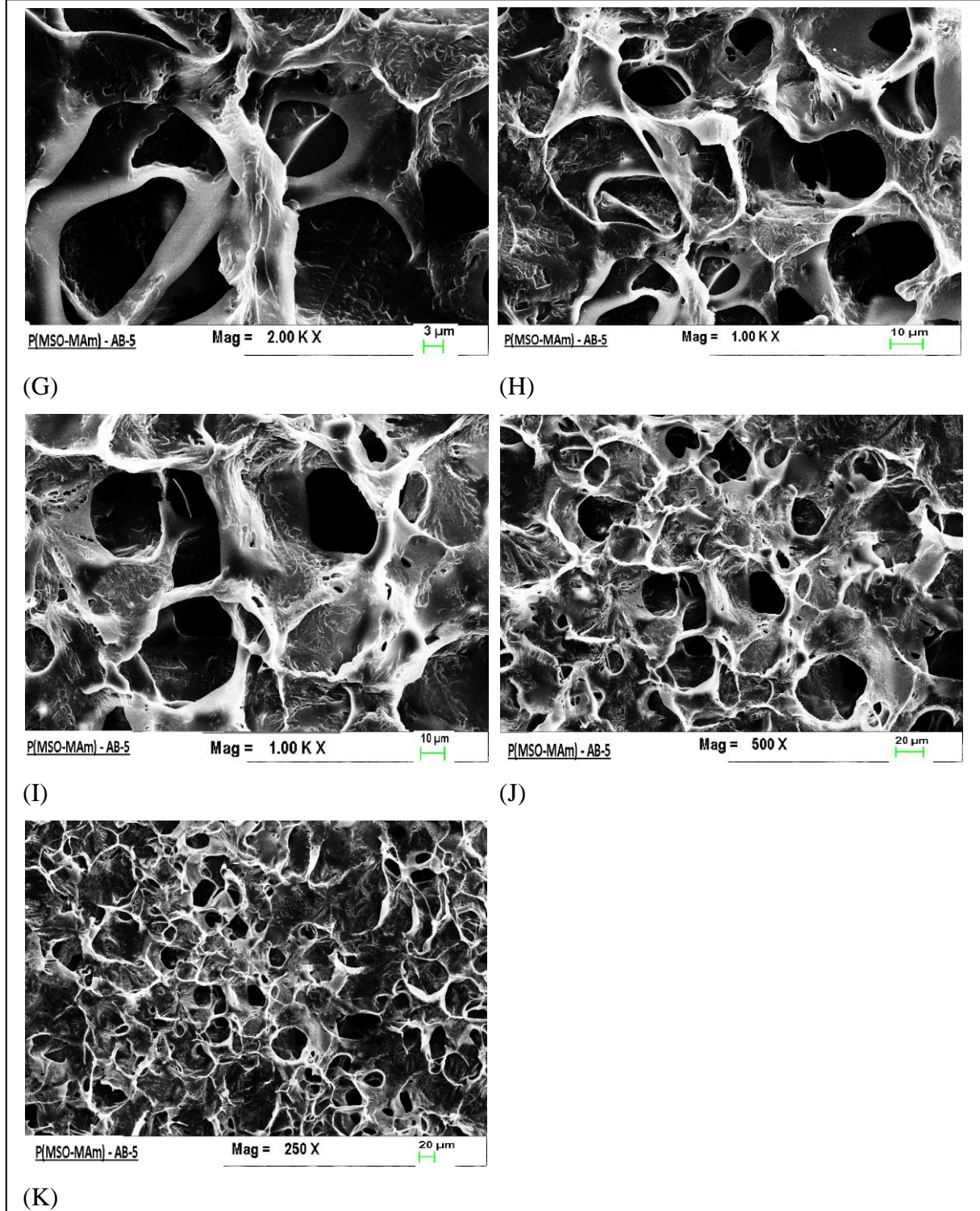


P(MSO-MAm) - AB-5

Mag = 250 X

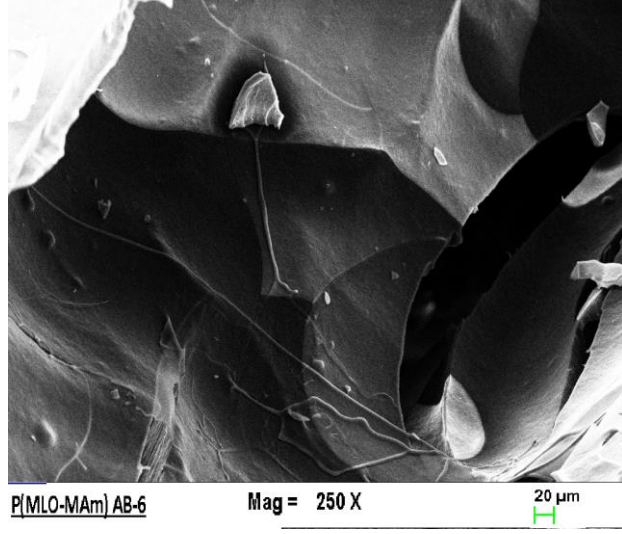
30 μm

(F)



EK 5- Şekil 5. (PMSO-PMAm) SEM fotoğrafları

- | | | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| A) Mag: X2000 | B) Mag: X1000 | C) Mag: X500 | D) Mag: X250 |
| E) Mag: X250 | F) Mag: X250 | G) Mag: X2000 | H) Mag: X1000 |
| I) Mag: X1000 | J) Mag: X500 | K) Mag: X250 | |

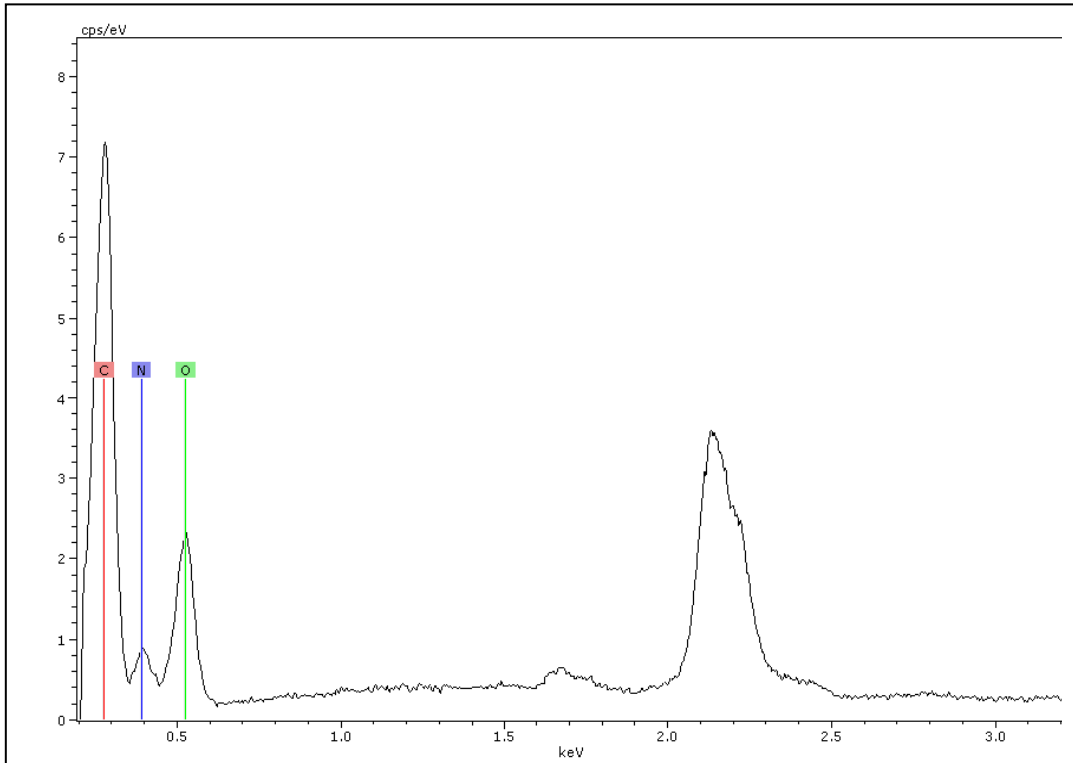


(A)

EK 5- Şekil 6. (PMLO-PMAm) SEM fotoğrafı

A) Mag: X250

SEM - EDX GÖRÜNTÜLERİ



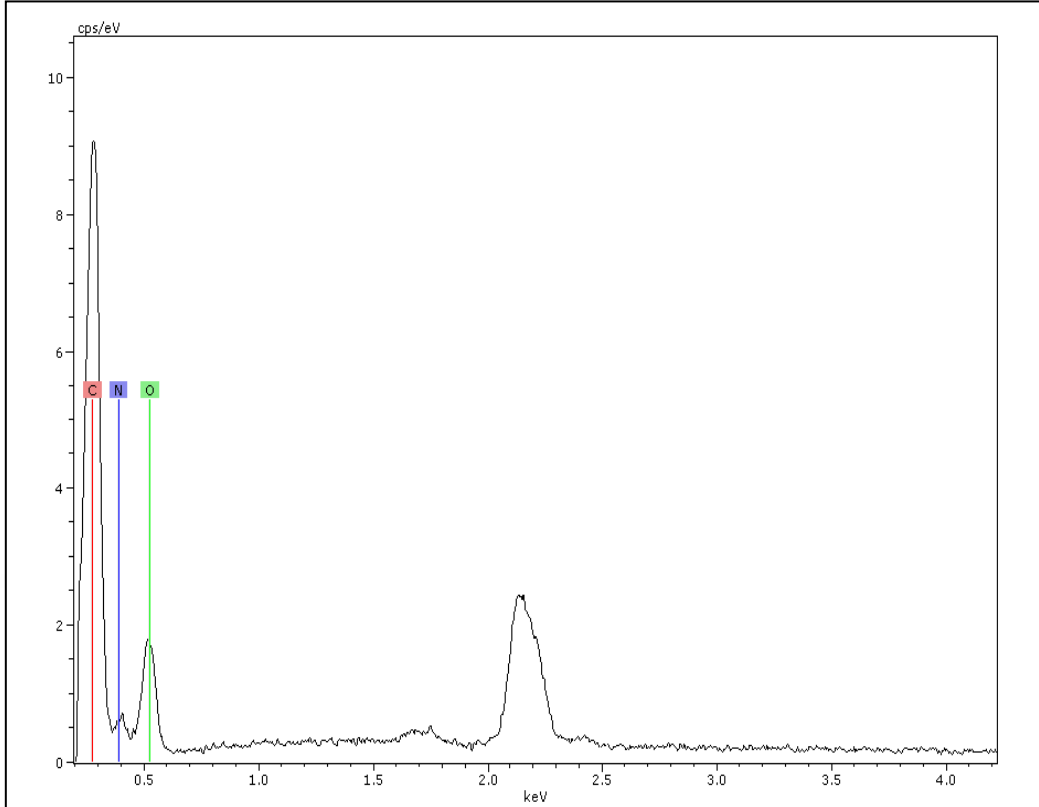
Spectra: object

Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C
[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]			

Carbon	K series	66805	29.23	29.23	34.52
Nitrogen	K series	7996	21.73	21.73	22.01
Oxygen	K series	22007	49.03	49.04	43.47

Total: 100.0 %

EK 6-Şekil.1. PAAM EDX görüntüsü



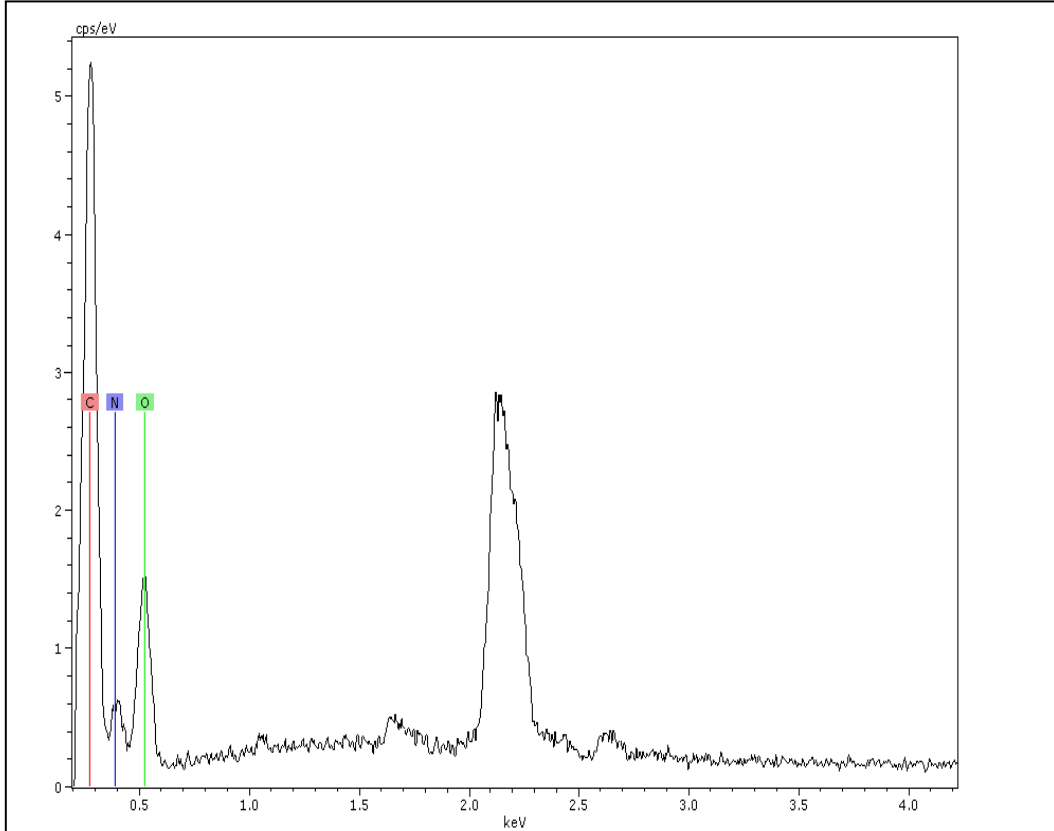
Spectra: object

Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C
		[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]

Carbon	K series	41444	36.35	36.35	42.11
Nitrogen	K series	3045	20.51	20.51	20.37
Oxygen	K series	8241	43.14	43.15	37.52

Total: 100.0 %

EK 6-Şekil.2. PMAm EDX görüntüsü



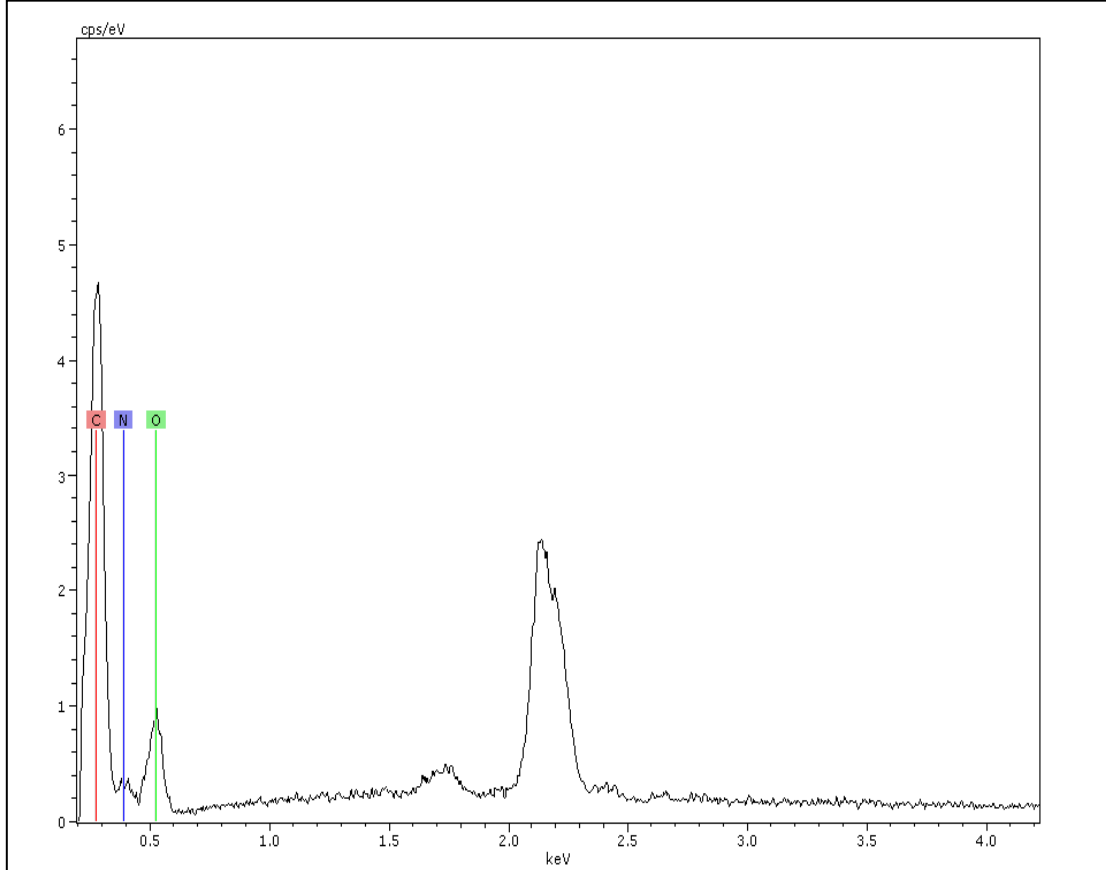
Spectra: object

Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C
		[wt.-%]	[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]

Carbon	K series	17523	30.26	30.26	35.62
Nitrogen	K series	1992	22.04	22.04	22.25
Oxygen	K series	5202	47.69	47.69	42.14

Total: 100.0 %

EK 6-Şekil.3. (PMLO-PAAm) EDX görüntüsü

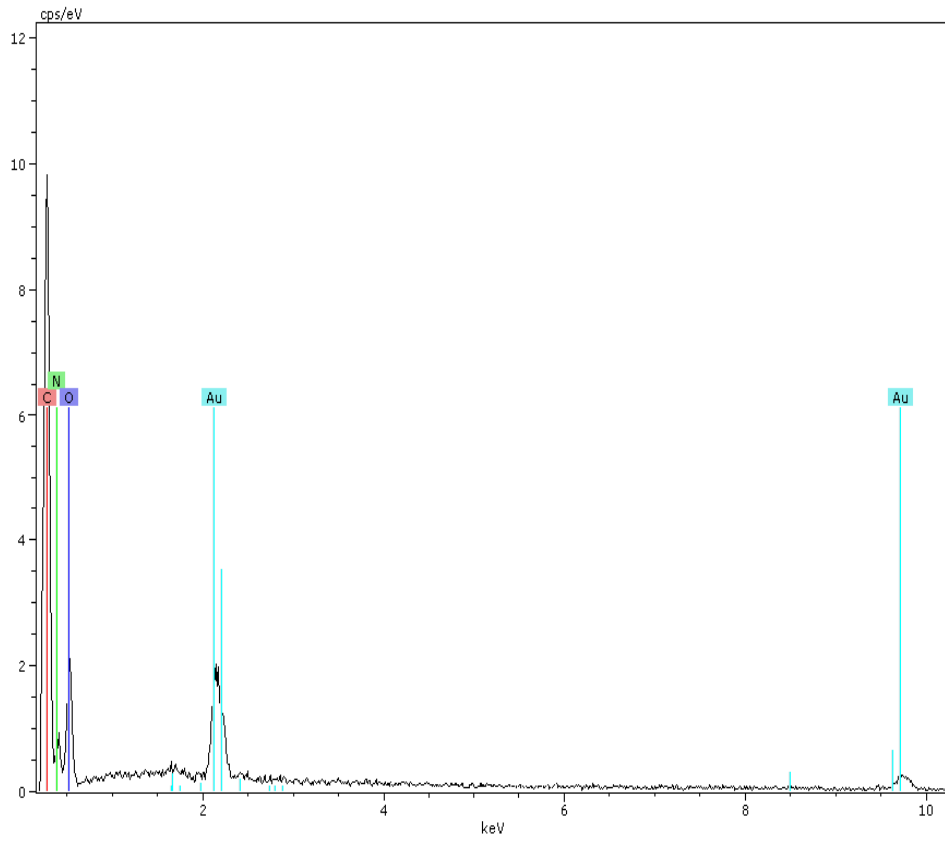


Spectra: object

Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C
		[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	
Carbon	K series	20291	35.94	35.94	41.67
Nitrogen	K series	1544	20.75	20.75	20.63
Oxygen	K series	4105	43.30	43.30	37.69

Total: 100.0 %

EK 6-Şekil.4. (PMSO-PMAm) EDX görüntüsü



Spectra: object

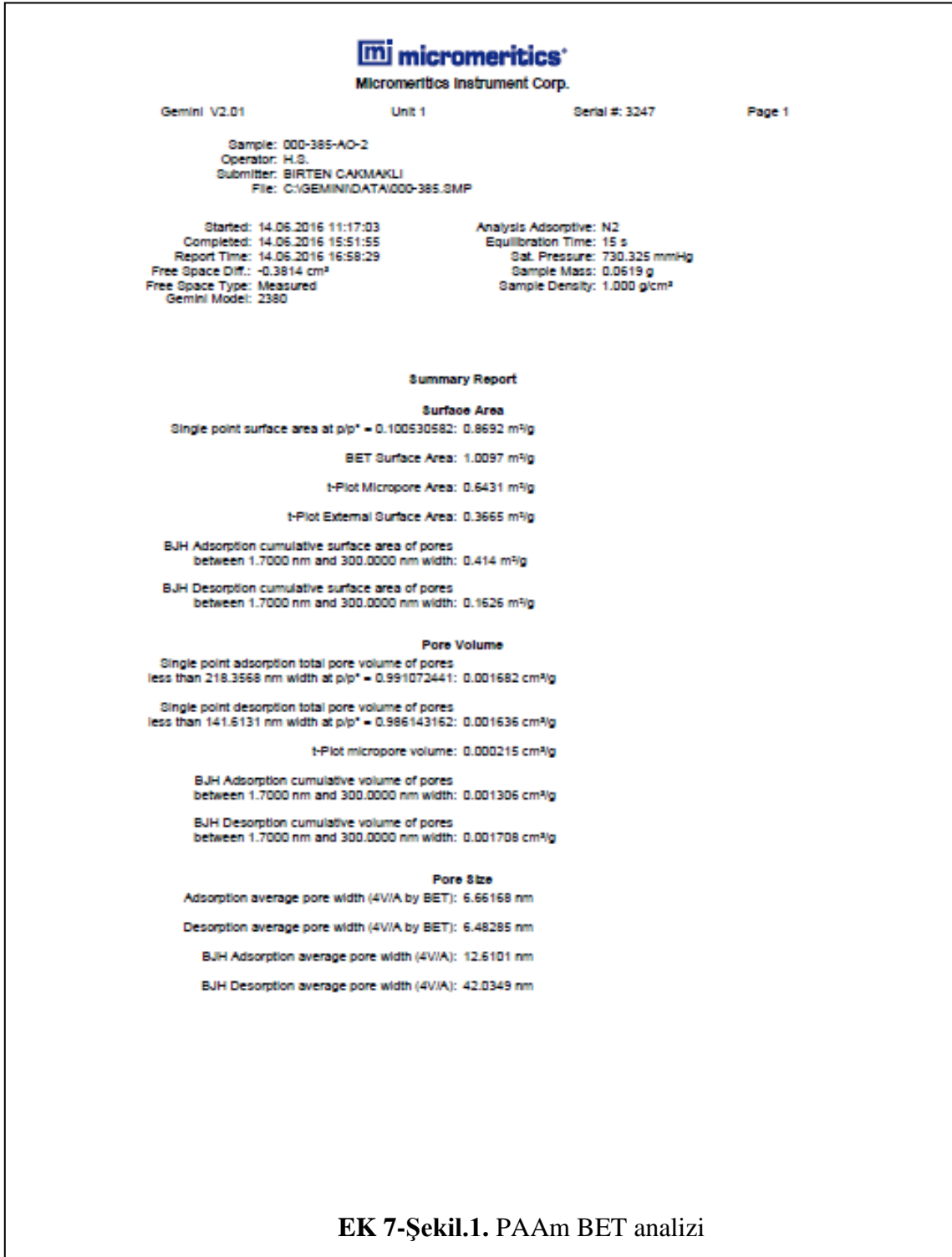
Element	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C
		[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	

Carbon	K series	13457	35.59	35.59	41.29
Nitrogen	K series	1067	21.22	21.22	21.11
Oxygen	K series	2717	43.18	43.18	37.60

Total: 100.0 %

EK 6-Şekil.5. (PMLO-PMAm) EDX görüntüsü

BET ANALİZ SONUÇLARI



Sample: 000-388-AO-3
Operator: H.S.
Submitter: BIRTEN CAKMAKLI
File: C:\GEMINI\DATA\000-388.SMP

Started: 16.06.2016 9:10:47
Completed: 16.06.2016 13:35:55
Report Time: 16.06.2016 13:42:58
Free Space Diff.: -0.4532 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N₂
Equilibration Time: 15 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.0551 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at p/p* = 0.201170706: 3.2385 m²/g

BET Surface Area: 3.6657 m²/g

t-Plot Micropore Area: 1.9447 m²/g

t-Plot External Surface Area: 1.7210 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 3.361 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 3.1981 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 198.2753 nm width at p/p* = 0.990155065: 0.004015 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
less than 142.6528 nm width at p/p* = 0.986245873: 0.004168 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.000251 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.008952 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.004087 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 4.38132 nm

Desorption average pore width (4V/A by BET): 4.54819 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 10.6526 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 5.1121 nm

EK 7-Şekil.2. (PMSO-PAAm) BET analizi

Sample: 000-389-AO-4
Operator: H.S
Submitter: BIRTEN CAKMAKLI
File: C:\GEMINI\DATA\000-389.SMP

Started: 16.06.2016 13:45:27
Completed: 16.06.2016 18:02:37
Report Time: 23.06.2016 11:48:00
Free Space Diff.: -0.4353 cm³
Free Space Type: Measured
Gemini Model: 2380

Analysis Adsorptive: N2
Equilibration Time: 15 s
Sat. Pressure: 730.325 mmHg
Sample Mass: 0.0478 g
Sample Density: 1.000 g/cm³

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at $p/p^* = 0.173915719$: 4.6864 m²/g

BET Surface Area: 7.2962 m²/g

t-Plot Micropore Area: 6.6568 m²/g

t-Plot External Surface Area: 0.6394 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 5.276 m²/g

BJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 5.7641 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 166.2051 nm width at $p/p^* = 0.988224371$: 0.008606 cm³/g

Single point desorption total pore volume of pores
less than 140.1827 nm width at $p/p^* = 0.985999334$: 0.008451 cm³/g

t-Plot micropore volume: 0.001113 cm³/g

BJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.006714 cm³/g

BJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm width: 0.007048 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 4.71788 nm

Desorption average pore width (4V/A by BET): 4.63306 nm

BJH Adsorption average pore width (4V/A): 5.0894 nm

BJH Desorption average pore width (4V/A): 4.8909 nm

EK 7-Şekil.3. (PMLO-PAAm) BET analizi

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ali ÖZDEMİR
Doğum Yeri ve Yılı : ANTALYA/23.05.1988



<u>Eğitim Durumu</u>	<u>Yıl</u>
Lise : Korkuteli Anadolu Lisesi.	2006
Lisans : Malatya İnönü Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü.	2012
ÖnLisans : Eskişehir Anadolu Üniversitesi/ Adalet Meslek Yüksekokulu.	2016
Lisans :Süleyman Demirel Üniversitesi/ İnşaat - Mühendisliği.	-
ÖnLisans : Eskişehir Anadolu Üniversitesi/ Web Tasarımı ve Kodlama.	-
Yüksek Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi/ Malzeme Teknolojileri A.B.D.	2019

<u>Çalıştığı Kurum / Kurumlar</u>	<u>Yıl</u>
1- Korkuteli Belediyesi / Memur	2015

Yayınları (SCI ve diğer makaleler)

Özdemir, A., Ergun, K. ve Karaca, H., 2011. Gölbaşı Linyiti ile Kavak Talaşının Birlikte Sıvılaştırılması. *1. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 435-437, Çorum, Türkiye.



TEZ TESLİM KONTROL LİSTESİ

1. Tez metni 21x29,7cm boyutlarında standart, birinci hamur beyaz A4 kağıdına (80-120 gram) hazırlandı mı?
2. Tezin dış kapağı **Ek-1**'e göre hazırlandı mı?
3. Tez dış kapağına 2,5 cm ölçülerinde üniversitenin amblemi yerleştirildi mi?
4. Tez sayfaları lazer yazıcı kullanılarak yalnızca kağıdın tek yüzüne basıldı mı?
5. Tez metninin yazılmasında yazı karakteri olarak **Times New Roman** kullanıldı mı?
6. Yazımda her sayfanın sol kenarında 3cm, diğer kenarlarda 2,5cm boşluk bırakıldı mı?
7. Yazım kurallarında belirtilen satır ve paragraf aralıklarına uyuldu mu?
8. Ana ve ara başlıklar uygun puntoda ve belirtilen özelliklerde yazıldı mı?
9. Sayfa numaralandırılması belirtilen şekilde yapıldı mı?
10. Tezin dış kapağı sonrası boş sayfa konuldu mu?
11. Tezin iç kapağı **Ek-2**'ye göre hazırlandı mı?
12. Jüri onay sayfası **Ek-3**' e uygun olarak yazıldı mı?
13. Etik kurallara uygunluk beyanı **Ek-4**'e uygun olarak hazırlandı mı?
14. Önsöz ve/veya Teşekkür sayfası **Ek-5**' e uygun olarak yazıldı mı?
15. İçindekiler sayfası **Ek-6**' ya uygun olarak hazırlandı mı?
16. Şekil ve Çizelge dizinleri **Ek-7**'ye uygun olarak hazırlandı mı?
17. Simgeler ve kısaltmalar **Ek-8**'e uygun olarak yazıldı mı?
18. Türkçe özet tezin içeriğini yansıtıyor mu?
19. Türkçe özet sayfası **Ek-9**'a göre hazırlandı mı?
20. Türkçe özete önerilen şekilde anahtar kelimeler konuldu mu?
21. Türkçe ve İngilizce özet birbiri ile uyumlu mu?
22. İngilizce özet sayfası **Ek-10**'a göre hazırlandı mı?
23. İngilizce özete anahtar kelimeler konuldu mu?
24. Şekil ve çizelgeler uygun şekilde hazırlandı mı?
25. Şekil ve çizelgelerin üst, alt başlık ve açıklamaları uygun şekilde yazıldı mı?
26. Tez içinde varsa, alıntılar belirtilen şekilde yazıldı mı?
27. Tez içinde varsa, dipnotlar belirtilen şekilde yazıldı mı?
28. Kaynaklar metin içinde doğru şekilde kullanıldı mı?
29. Metin içerisinde kullanılan kaynakların tamamı kaynaklar listesine yazıldı mı?
30. Kaynaklar **Ek-11**'de belirtilen şekilde yazıldı mı?
31. Ekler uygun başlık seçilerek, tez içindeki sunuş sırasına göre ve her biri ayrı sayfadan başlamak üzere, tez arkasında verildi mi?
32. Özgeçmiş sayfası **Ek-12**'ye göre hazırlandı mı?
33. Tez çalışmasından yayın yapıldı mı?

Tez Enstitü'ye teslim için UYGUNDUR.

Öğrenci

Ali ÖZDEMİR

Danışman

**Prof. Dr. Birten
ÇAKMAKLI**