

**T.C.
BURDUR MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

**PROGESTERON YÜKLÜ BOR BİLEŞİKLERİ
İÇEREN POLİÜRETAN,
POLİAKRİLONİTRİL, KİTOSAN ESASLI
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI
VE IN-VİTRO TESTLERİ**

ECE ÇINARLIDAĞ

Danışman: Prof. Dr. Birten ÇAKMAKLI

BURDUR, 2025

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca **Doktora Tezi** olarak sunduğum “**Progesteron Yüklü Bor Bileşikleri İçeren Poliüretan, Poliakrilonitril, Kitosan Esaslı Nanokompozitlerin Hazırlanması ve In-Vitro Testleri**” 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 haklarını 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.

13/02/2025

(İmza)

Ece ÇINARLIDAĞ

ÖNSÖZ

Bu araştırma için beni yönlendiren, vaktini ve sabrını esirgemeyen, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum, değerli Danışman Hocam **Prof. Dr. Birten ÇAKMAKLI**'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve çalışmaktan büyük mutluluk ve onur duyduğum; BOREN çalışanları sayın **Sedat SURDEM** ve **Soner ÖZTÜRK**'e çok teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm bilgilerini paylaşan değerli **Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ** hocam'a ve analizlerim esnasında yardımlarını esirgemeyen **Arş. Gör. Saliha MUTLU** hocam'a teşekkür ederim.

Tezimin deneyisel çalışmaları için laboratuvarını bana açan sevgili **Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN** hocam'a ve çalışma arkadaşları **Asım ALİ** ve seçtiğim kardeşim **Derya KILIÇ**'a çok teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında varlığını hissettiren, bana inanan, hayatım boyunca tüm sıkıntılarımı paylaşan, her zaman, her koşulda desteğini hiç esirgemeyen tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmam için ellerinden geleni en üst düzeyde yapan, değerlerini kelimelerle ifade edemeyeceğim sevgili aileme, eşime ve canım kızım İdil'ime sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmamda bana mali destek sağlayan, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projeleri Fonu' na (BAP Proje No: 0744-DR-21) teşekkür ederim.

Şubat, 2025

Ece ÇINARLIDAĞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Polimerler	4
2.2. Kompozit Malzemeler	5
2.2.1. Nanokompozit Malzemeler	7
2.3. Kompozit Üretim Yöntemleri	7
2.3.1. Ekstruder ile Kompozit Hazırlama	8
2.3.2. Elektro-eğirme Yöntemiyle Nanolif Eldesi	8
2.4. Poliüretan	10
2.5. Kontrollü İlaç Salım	16
2.6. Kullanılan Malzemeler	17
2.6.1. Kitosan.....	17
2.6.2. Poliakrilonitril (PAN)	18
2.6.3. Ticari Polietilen ve Polipropilen	19
2.6.4. Bor Bileşikleri.....	20
2.6.5. Progesteron	23
2.7. Literatürde Yapılan Çalışmalar	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Materyal	26
3.2. Aletler ve Cihazlar	26
3.3. Yöntem	27
3.3.1 Progesteron Yüklü Poliüretan Sentezi	27
3.3.2. Elektro Eğirme Yöntemiyle Prg yüklü PAN/DOT/h-BN Nanoliflerinin Hazırlanması.....	28
3.3.3. Disodyum oktaborat (DOT) ve h-BN İçeren Kompozitlerin Sentezi	28
3.4. Şişme Oranları.....	29
3.5. In-vitro Progesteron yükleme ve Salım Çalışmalarının Yapılması.....	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Elde Edilen Poliüretan Malzemeler.....	31
4.2. Hazırlanan Kompozitler	34
4.3. Elde edilen Nanolifler	36
4.4. Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.....	38
4.4.1. Poliüretanların FT-IR Spektroskopisi.....	38
4.4.2. Kompozitlerin ATR/FT-IR Spektroskopisi	38
4.4.3. Nanoliflerin ATR/FT-IR Spektroskopisi	48
4.5. Isıl Özellikler (DSC, TGA Sonuçları).....	50
4.5.1. Poliüretanların (DSC, TGA Sonuçları).....	50
4.5.2. Bazı Kompozitlerin TGA Sonuçları	53
4.6. Morfolojik Özellikler (SEM) Sonuçları	54
4.7. % Şişme Oranları	55

4.8. İn-Vitro Progesteron Yükleme ve Salım Çalışmaları.....	58
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	65
EKLER.....	70



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.2. Elektro-eğirme yönteminin şematik gösterimi	9
Şekil 2.3. TPU genel formül	11
Şekil 2.4. Bazı izosiyanat çeşitleri	12
Şekil 2.5. Bazı doğal biyobozunur polimerin molekül yapıları	18
Şekil 2.6. Poliakrilonitrilin sentez şeması aralardaki bağı çıkar	19
Şekil 2.7. Polietilenin sentez şeması	19
Şekil 2.8. Propilen ve polipropilenin kimyasal yapıları	20
Şekil 2.9. Bor ürünlerinin üretim yöntemleri	21
Şekil 2.10. Disodyum oktaborat kimyasal formülü	22
Şekil 3.1. Kullanılan elektro-eğirme cihazı	28
Şekil 3.2. Xplore (Sittard,Holland) MC15HT mikro ekstrüder cihazı	29
Şekil 4.1. Progesteron yüklü poliüretan sentez şeması	32
Şekil 4.2. A) Prg yüksüz (DOTPU), B) (PDOTPU-1) Prg yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların fotoğrafları	33
Şekil 4.3. A) PU, (DOTPU), (PDOTPU-1), (PDOTPU-2) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların, B) Ticari satılan Prg yüklü poliüretanların fotoğrafları	33
Şekil 4.4. Elde edilen kompozitlerin fotoğrafları	36
Şekil 4.5. Elektro-eğirme yöntemiyle elde edilen liflerin fotoğrafları ne olduğunu yaz	37
Şekil 4.6. Disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların	38
A) Prg yüksüz (DOTPU), B) Prg yüklü (PDOTPU—1)	38
C) Prg yüklü (PDOTPU-2) ATR/ FTIR spektrumları	38
Şekil 4.7. Elde edilen PP/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	39
Şekil 4.8. Elde edilen PP/Chi/PAN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	40
Şekil 4.9. Elde edilen PP/Chi/PAN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	41
Şekil 4.10. Elde edilen PP/Chi/PAN/BN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	42
Şekil 4.11. Elde edilen PP/Chi/PAN/BN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	43
Şekil 4.12. Elde edilen PE/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	44
Şekil 4.13. Elde edilen PE/Chi/PAN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	45

Şekil 4.14. Elde edilen PE/Chi/PAN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	46
Şekil 4.15. Elde edilen PE/Chi/PAN/BN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	47
Şekil 4.16. Elde edilen PE/Chi/PAN/BN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu...	48
Şekil 4.17. Elde edilen nanoliflerin ATR/ FTIR spektrumları	49
Şekil 4.18. Progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların DSC termogramı	51
Şekil 4.19. Progesteron ve Prg yüklü DOT içeren poliüretanların TGA termogramı	52
Şekil 4.20. Kompozitlerin TGA termogramı	53
Şekil 4.21. Progesteron hormonu SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.22. DOTPU ve Prg-DOTPU-1 poliüretanlarının SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.23. % Şişme oranları (24 Saat)	56
Şekil 4.24. % Şişme oranları (24 Saat)	57
Şekil 4.25. % Şişme oranları (2 Saat)	58
Şekil 4.26. Progesteron % salım grafikleri	59
Şekil 4.27. Progesteron % salım grafikleri	60
Şekil 4.28. Progesteron tampon çözelti standart grafikleri.....	61
EK 1 Şekil 4.1. Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın FTIR spektrumu	70
EK 1 Şekil 4.2. Prg yüklü (Prg DOTPU-1) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların FTIR spektrumu.....	70
EK 1 Şekil 4.3. Prg yüklü (PDOTPU-2) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların FTIR spektrumu.....	71
EK 1 Şekil 4.4. Prg yüklü (PDOTPU-2) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların FTIR spektrumu.....	71
EK 1 Şekil 4.5. Elde edilen PP/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu.....	72
EK 1 Şekil 4.6. Elde edilen PP/Chi/PAN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu.....	72
EK 1 Şekil 4.7. Elde edilen PP/Chi/PAN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu..	73
EK 1 Şekil 4.8. Elde edilen PP/Chi/PAN/BN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	73
EK 1 Şekil 4.9. Elde edilen PP/Chi/PAN/BN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	74
EK 1 Şekil 4.10. Elde edilen PE/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	74
EK 1 Şekil 4.11. Elde edilen PE/Chi/PAN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu.....	75
EK 1 Şekil 4.12. Elde edilen PE/Chi/PAN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	75
EK 1 Şekil 4.13. Elde edilen PE/Chi/PAN/BN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu ..	76

EK 1 Şekil 4.14. Elde edilen PE/Chi/PAN/BN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu	76
EK 2 Şekil 4.1. Progesteron hormonu DSC Termogramı	77
EK 2 Şekil 4.2. Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın DSC termogramı	77
EK 2 Şekil 4.3. Prg yüklü (Prg DOTPU-1) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın DSC termogramı	78
EK 2 Şekil 4.4. Prg yüklü (Prg DOTPU-2) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın DSC termogramı	78
EK 2 Şekil 4.5. Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın, Prg yüklü (Prg-DOTPU 1) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan DSC termogramı	79
EK 3 Şekil 4.1. Progesteron hormonunun TGA eğrileri	80
EK 3 Şekil 4.2. Disodyum oktaborat tetrahidrat (ETİDOT- 67) TGA eğrileri	80
EK 3 Şekil 4.3. Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın TGA eğrileri.....	81
EK 3 Şekil 4.4. Prg yüklü (Prg DOTPU-1) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın TGA eğrileri.....	81
EK 3 Şekil 4.5. Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın, Prg yüklü (Prg-DOTPU 1) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan TGA eğrileri	82
EK 4 Şekil 4.1. Progesteron hormonunun SEM görüntüleri	83
EK 4 Şekil 4.2. Prg yüksüz (DOTPU).....	84
disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan SEM görüntüleri	84
EK 4 Şekil 4.3. Prg yüklü (Prg-DOTPU 1)	85
disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan SEM görüntüleri	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı yumuşak kısım poliollerinin kimyasal yapıları	14
Çizelge 2.2. Poliüretan sentezinde kullanılan bazı zincir uzatıcıları ve kimyasal yapıları	15
Çizelge 2.3. Rafine bor ürünleri ve kimyasal formülleri	21
Çizelge 2.4. Progesteron kimyasal yapısı ve genel özellikleri.....	23
Çizelge 4. 1. Progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan sentezi.....	31
Çizelge 4.2. Elde edilen kompozitlerin % bileşimleri	35
Çizelge 4.3. Progesteron yüklü nanoliflerin sentez miktarları ve koşulları.....	37
Çizelge 4.4. Poliüretan (PU), progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan (PDOTPU-1) ve progesteron yüksüz disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan (DOTPU) DSC analiz sonuçları	50
Çizelge 4.5. Poliüretan (PU), progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan (PDOTPU-1)) ve progesteron yüksüz disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan (DOTPU) TGA analiz sonuçları.....	51
Çizelge 4.6. Kompozitlerin TGA analiz sonuçları	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Chi	: Kitosan
DMF	: Dimetilformamid
DOT	: Disodyum oktaborat
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ETİDOT-67	: Disodyum Oktaborat Tetrahidrat
FDA	: Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrometresi
h-BN	: Hekzagonal Bor Nitrür
PAN	: Poliakrilonitril
PBD	: Polibütandien diol
PCL	: Polikaprolakton
PE	: Polietilen
PEA	: Polietilen adipat
PEO	: Polietilen oksit
PIB	: Poliizobütilen
PMDS	: Polidimetilsiloksan
PP	: Polipropilen
PPO	: Polipropilen oksit
Prg	: Progesteron
PTMA	: Politetrametilen adipat
PTMO	: Politetrametilen oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
TDI	: Toluen Diizosiyanat

ÖZET

Doktora Tezi

Progesteron Yüklü Bor Bileşikleri İçeren Poliüretan, Poliakrilonitril, Kitosan Esaslı Nanokompozitlerin Hazırlanması ve In-Vitro Testleri

Ece ÇINARLIDAĞ

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Birten ÇAKMAKLI

Şubat, 2025

Bu tez kapsamında; öncelikle veterinerlikte hayvanlarda östrus kontrolünde kullanılabilecek progesteron (Prg) yüklü ve yüksüz disodyum oktaborat (DOT) içeren poliüretanlar (DOTPU, Prg-DOTPU-1, Prg-DOTPU-2) elde edildi. Yapıları ile FT-IR, Termal Testleri DSC ve TGA, morfolojileri elektron tarama mikroskobu (SEM) ile belirlendi. Elde edilen poliüretanların % şişme oranları belirlendi. DOT içeren progesteron yüklü poliüretanların 25 °C ve 37°C tampon çözelti içerisinde (In-vitro) ilaç salım çalışmaları yapıldı. Salım değerleri UV de 248 nm dalga boyunda Ölçümler Progesteron yüklü ticari implantlarla Progesteron karşılaştırıldığında elde edilen progesteron yüklü poliüretan implantların ticari implantlardan daha uzun sürede salım yaptığı belirlendi. Sentezlenen poliüretanların % şişme deneyleri yapılmıştır. Diğer bir çalışma ise; Prg yüklü nanolifler (Prg-PAN₁₀, Prg-PAN₅, Prg-PAN/DOT, Prg-PAN/BN) elde edilerek yapıları FT-IR ile aydınlatıldı. Ayrıca; farklı oranlarda DOT içeren kompozitler (PE/DOT, PE/PAN/Chi/DOT, PE/DOT/PAN/Chi/BN, PP/DOT, PP/PAN/Chi/DOT, PP/DOT/PAN/Chi/BN) ve farklı oranlarda h-BN içeren kompozitleri (PE/BN, PE/PAN/Chi/BN, PE/DOT/PAN/Chi/BN, PP/PAN/Chi/BN, PP/DOT/PAN/Chi/BN) mikro ekstrüder de üretildi. Karşılaştırmak amacıyla h-BN/DOT bileşikleri içermeyen kompozitlerde (PE/Chi, PE/PAN/Chi, PP/Chi ve PP/PAN/Chi) sentezlendi. Yapıları FT-IR ile, termal bozunmaları ise TGA ile araştırıldı. Sonuç olarak ilk defa elde edilen prg yüklü polimerik materyaller elde edildi ve ilaç salımları değerlendirildi. Ayrıca progesteron bulunmayan bu yeni poliüretanlar ve kompozit malzemelerin mekaniksel testleri yapıldığında veterinerliğin dışında endüstride birçok farklı alanlarda da kullanılabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Kompozit, Bor bileşikleri, Kitosan, Poliakrilonitril, Poliüretan, Elektro-eğirme

Hazırlanan bu Doktora tezi Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Daire Başkanlığı tarafından 0744-DR-21 proje numarası ile desteklenmiştir.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

Preparation and In-Vitro Testing of Progesterone-Loaded Nanocomposites Based on Polyurethane, Polyacrylonitrile, and Chitosan Containing Boron Compounds

Ece ÇINARLIDAĞ

Burdur Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Birten ÇAKMAKLI

February, 2025

Within the scope of this thesis; firstly, progesterone (Prg) loaded and unloaded polyurethanes containing disodium octaborate (DOT) (DOTPU, Prg-DOTPU-1, Prg-DOTPU-2) were obtained that can be used in estrus control in animals in veterinary medicine. It was determined their structures with FT-IR, thermal tests with DSC and TGA, their morphology with scanning electron microscope (SEM). The percentage swelling ratios of the obtained polyurethanes were determined. Drug release studies of progesterone loaded polyurethanes containing DOT were performed in buffer solution at 25 °C and 37 °C (In-vitro). Progesterone release values were measured in UV at 248 nm wavelength. When compared with progesterone loaded commercial implants, it was determined that the obtained progesterone loaded polyurethane implants released for a longer time than the commercial implants. Another study; Prg loaded nanofibers (Prg-PAN10, Prg-PAN5, Prg-PAN/DOT, Prg-PAN/BN) were obtained and their structures were illuminated with FT-IR. In addition other work; Composites containing different amounts of DOT (PE/DOT, PE/PAN/Chi/DOT, PE/DOT/PAN/Chi/BN, PP/DOT, PP/PAN/Chi/DOT, PP/DOT/PAN/Chi/BN) and composites containing different amounts of h-BN (PE/BN, PE/PAN/Chi/BN, PE/DOT/PAN/Chi/BN, PP/PAN/Chi/BN, PP/DOT/PAN/Chi/BN) were produced in micro-extruder. For comparison, composites without h-BN/DOT compounds (PE/Chi, PE/PAN/Chi, PP/Chi and PP/PAN/Chi) were also synthesized in micro-extruder. All the obtained composites were investigated structures with FT-IR and their thermal degradation with TGA. As a result, firstly new prg-loaded polymeric materials were obtained and their drug releases were evaluated. In addition, when the mechanical tests of these new polyurethanes and composite materials without progesterone are performed, they can be used for various industrial applications other than veterinary medicine.

Keywords: Composite, Boron Compounds, Chitosan, Polyacrylonitrile, Polyurethane, Electrospinning

The present Ph.D. Thesis was supported by Burdur Mehmet Akif Ersoy University Research Found under the Project number of 0744-DR-21

1. GİRİŞ

Teknolojik ve endüstriyel gelişmeler doğrultusunda, yeni ve ileri düzey malzemelere olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Malzemeler, günlük yaşamın hemen her alanında kritik bir rol oynamakta olup, bu bağlamda kompozit malzemeler, özgün özellikleri ve geniş uygulama potansiyelleri sayesinde küresel ölçekte dikkat çekmektedir. Özellikle polimer kompozit malzemeler; yüksek mekanik dayanım, termal kararlılık, sertlik ve aşınma direnci gibi üstün performans özellikleriyle öne çıkmakta ve bu yönleriyle geleneksel metalik malzemelere alternatif olarak mühendislik uygulamalarında önemli avantajlar sunmaktadır.

Dayanıklı ve doğal bir polisakkarit olan kitin dünyada selülozdan sonra en yaygın bulunan biyobozunur polimerlerden biridir. Kitinin birçok türevi bulunmakla beraber bunlar arasında en önemlisi kitosandır. Kitosan, günümüzde biyoyuymululukları ve biyobozunurluklarından dolayı medikal ve farmasötik uygulamalarda büyük ilgi görmektedir. Kitosan ayrıca iyi bir antibakteriyel özelliğe sahiptir. ABD FDA (Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi) tarafından “Genel Olarak Güvenli Olarak Tanınan” (GRAS) bir malzeme olarak bildirilmiştir. Ek olarak kitosan toksik ve kanserojen olmayan, bağışıklık sistemine zarar vermeyen yapılardır (Wen, 2004).

Homopolimer olan poliakrilonitril fiziksel ve kimyasal olarak kuvvetli lif olabilme özelliğinden dolayı tekstil endüstrisinde kullanılan en önemli malzemelerden biridir (Perialatto vd., 2012). Poliakrilonitrilin mekanik, termal dayanım ve biyobozunur özelliklerinin doğal ürünler ile birleştirilmesiyle yeni malzemeler üretilebilmektedir. Literatürde de kitosan ve PAN kullanılan çalışmalara rastlanmaktadır. Fakat bor ve polimerlerle yapılan çalışmalar kısıtlıdır.

Türkiye dünyanın en zengin bor rezervlerine sahiptir. Bor bileşikleri endüstrinin birçok dalı için önemli bileşiklerdir ve kullanım alanları devamlı olarak genişlemeye ve artmaya devam etmektedir. Üstelik immünomodülatör, antiinflamatuvar ve antibakteriyel özellikleri ile çok çeşitli endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda kullanılan bazı bor /bor bileşikleri bitkiler, insanlar ve hayvanlar için temel bir elementtir. Son zamanlarda çeşitli bor/bor bileşikleri nanoteknoloji içeren birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin; uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemelerde, otomotiv ve enerji sektörü, alev geciktiriciler, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Eti Maden, 2019). Nötron absorplayıcı

özelliği sayesinde betona ve seramiklere eklenerek radyasyon geçirmeyen yapılar oluşturulmaya çalışılmıştır (Ediz ve Yurdakul, 2009).

Polietilen, polipropilen gibi polimerler, diğer termoplastik polimerlere kıyasla daha az tehlikeli kimyasal bileşimlere sahip olmaları, geri dönüşüm kolaylığı ve seri üretim kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı polimer matrisleri olarak diğer termoset reçinelere göre daha dikkat çekicidirler. Yüksek darbe dayanımı, düşük sürtünme katsayısı ve iyi biyouyumluluk özelliği gösteren PE; savunma, boru hatları, biyomedikal vb. alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Dayyoub vd., 2019). Elektro eğirme, çeşitli nanofiberler (sentetik veya doğal polimerlerden türetilmiş) üretmek için uygun maliyetli, hassas, hızlı ve güvenli bir tekniktir. Bu nanofiberler mikrometreden nanometre ölçeğine kadar uzanan çaplar sergiler (Shepa vd., 2021).

Bu tez çalışmasının amacı; veterinerlik alanında kullanılabilecek Bor/bor bileşikleri içeren polimerik malzemelerin sentezlenmesidir. Çünkü bu alanda yapılan çalışmalar literatürde oldukça kısıtlıdır. Kitosanın tercih edilme nedeni; antimikrobiyal aktivite, biyouyumluluk, toksik olmama ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi özelliklere sahip ve doğal bir polimer olmasından dolayıdır. Poliakrilonitril seçilme nedeni ise; Poliakrilonitrilin iyi termal, mekaniksel kararlılığı ve biyouyumluluğu gibi mükemmel özelliklere sahip olması ile biyomedikal alanda kullanılan en önemli malzemelerden biridir.

Son yıllarda, hayvanlara yerleştirilecek kontrollü ve çok uzun sürülerde kullanılabilecek, çıkarılmasını gerektirmeyen biyomalzemelerin seçiminde polimerik sistemler tercih edilmekte ve araştırma konusu olarak da büyük ilgi çekmektedir. Çünkü polimerik sistemler parçalanma sonucu vücuttan atılabilmeleri ile tedavi sonunda geri alınmalarına gereksinim duyulmaması sonucu hayvan stresinin azaltılması ayrıca sistemin çıkarılmasının getirdiği maliyet ve zaman kaybının ortadan kaldırılması ile hayvan yetiştiricilerine de büyük yararlar sağlamaktadır.

Üstte belirtilen nedenlerden dolayı bu çalışmada; veterinerlikte büyükbaş ve küçükbaş hayvanlarda östrus kontrolünde kullanılabilmesi amacı ile disodyum oktaborat tetrahidrat (ETİDOT 67) içeren progesteron yüklü yeni poliüretanlar elde edilerek karakterize edilmiş, in-vitro testleri yapılarak bu alanda kullanılan progesteron yüklü ticari polimerlerle kıyaslaması yapılmıştır. İlave olarak bu amaçla kullanılabilmesi için elektro eğirme yöntemiyle progesteron yüklü disodyum oktaborat ve h-BN içeren yeni poliakrilonitril nanolifler elde edilmiş ve yapısal analizleri belirlenmiştir. Üstelik mikroekstrüder kullanılarak bor/bor bileşikleri ile polietilen, polipropilen, kitosan ve

poliakrilonitril içeren yeni kompozitler elde edilip karakterize edildi. Sonuç olarak bu çalışma kapsamında progesteron yüksüz polimerik malzemeler farklı alanlarda da kullanılabilir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

Monomer; birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Aynı veya farklı monomerlerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanması ile oluşturduğu büyük, makro moleküllere de polimer denir (Saçak, 2002).

Monomerlerin polimerleşebilmesi için amino (-NH₂), hidroksil (-OH) ve karboksil (-COOH) gibi fonksiyonel gruplara sahip olmaları ya da çift veya üçlü bağ gibi doymamış bağlar içermeleri gerekir. Bu yapısal özellikler, monomerlerin birbirleriyle kimyasal olarak bağlanabilmesine ve polimer zincirleri oluşturabilmesine olanak sağlar (Chanda, 2006). Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi birçok farklı alanlarda çalışanların ilgisini çeken malzemelerdir (Beşergil, 2008).

Polimerlerin Sınıflandırılması

1. Molekül ağırlığına göre (oligomer, makromolekül),
2. Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre (doğal-yapay), biyobozunur polimerler,
3. Organik ve inorganik olmalarına göre (organik-inorganik polimerler),
4. Zincir kimyasal ve fiziksel yapısına göre (lineer, dallanmış, çapraz bağlı, kristal-amorf polimerler),
5. Isıya karşı gösterdiği davranışa göre (termoplastik-termoset),
6. Zincir yapısına göre (homopolimer-kopolimer),
7. Sentezleme tepkimesine göre (basamaklı-zincir) polimerler olmak üzere sınıflandırılır (Saçak, 2002).

Polimerizasyon Yöntemleri

İki yolla monomerler polimerlere dönüştürülebilir:

1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyonu ve
2. Katılma Polimerizasyonudur. Katılma polimerizasyonu kendi içinde sınıflandırılır bunlar;
 - a) Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

b) İyonik (Anyonik ve Katyonik) Katılma Polimerizasyonu

c) Halka açılma Polimerizasyonu

d) Kontrollü Radikalik Polimerizasyonu (CRP)

- Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (NMP)

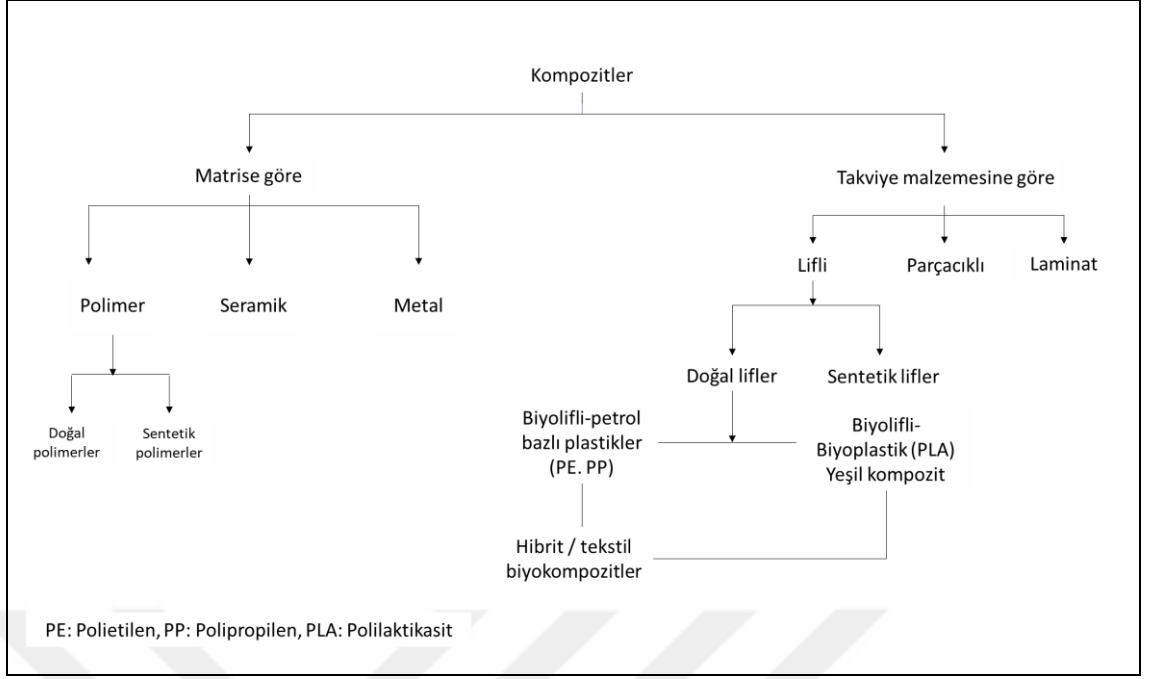
- Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

- Tersinir katılma-ayırışma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) (Saçak, 2002)

Polimerlerden Kompozit/Nanokompozit ve lif/nanolif üretimi birçok yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bunlar arasında nanolif üretiminde yaygın olarak elektro-eğirme yöntemi, kompozit üretiminde ise ekstrüder ve 3D printer ile filament şeklinde malzeme oluşturma yöntemi kullanılmaktadır.

2.2. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler; istenilen özelliklerin elde edilmesi amacıyla, birbirinden farklı özelliklere sahip iki ya da daha fazla maddelerin kullanılmasıyla oluşan uygun, farklı ve güçlü malzemelerdir. Bu kompozitler olduğu bileşenlerden farklı özellikler gösterir. Kompozitlerde; yapıyı oluşturan bileşenler birbirleri içerisinde çözünmezler ve kimyasal reaksiyona girmezler. Kompozit malzemeler taşıyıcı görev yapan bir takviye malzemesine (reinforcement) ve bunların etrafını sarıp bir arada tutmaya ve desteklemeye yarayan matris faza sahiptirler. Matris ve takviye kısımlarının arasında da bir ara faz (interphase) daha bulunur. Takviye kısmı süreksiz, sert ve daha kuvvetli iken matris kısmı daha az sert, daha zayıf ve sürekli. Takviye malzemesi kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğinde rol oynarken matris malzeme kompozit malzemenin kopmasını geciktirmekte ve plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rol oynamaktadır (Callister, 2001). Kompozitlerin eldesinde kullanılan malzemeler makro boyutta birleşerek oluştuklarından mikroskobik boyutta heterojen, makroskobik boyutta homojen bir malzeme gibi davranmaktadır. (Morgan, 2005). Polimerler, seramikler ve metaller kompozitlerde matris olarak kullanılan en yaygın malzemelerdir. Şekil 2.1’de kompozit malzemelerin sınıflandırılması verilmektedir (Saçak, 2020).



Şekil 2.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin temel özellikleri

- Sağlam ve hafif olmaları
- Kolay şekil verilebilmesi
- Aldığı şekli koruması
- Yüksek çekme, basma, darbe ve yorulma dayanımları,
- Çeşitli kimyasal maddeler, asitler ve çevre etkilerine dayanıklıdırlar.
- Yüksek ısı dayanımına sahiptirler.
- Yalıtkan veya iletken özellikte üretilebilirler
- Ahşap gibi kolay kesilebilir ve delinebilirler (Mitchell, 2004).

Kompozit malzemelerin avantajları;

- Karmaşık parçaların tek olarak üretilebilmesi sayesinde üretim süresinin kısalması
- Uzun yorulma ömrüne sahip olması
- Yüksek dayanıklılık/yoğunluk oranına ve yüksek modülüs/ağırlık oranına sahip olması
- Kimyasallara, korozyona ve hava şartlarına dayanıklılık
- Farklı mekanik özellikler elde etmek için farklı katmanlarda ve farklı kombinasyonlarla yeni malzeme inşa edebilme
- Düşük ısıl genleşme katsayısına sahiplerdir (Wessel, 2004).

Kompozit malzemelerin dezavantajları;

- Hammaddelerinin pahalı olması
- Raf ömürleri sınırlı olması ve soğutularak saklanmayı gerektirecek bazı türlerin olması.
- Gevrek (kırılgan) olduklarından kolaylıkla zarar görebilirler.
- Üretim sırasında malzemelerin içinde kalan hava zerrecikleri, malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz yönde etkiler.
- Çekme, basma ve kesme yöntemleri liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilemez (Lindsay ve Von, 2006).

2.2.1. Nanokompozit Malzemeler

Bir matris içerisinde nanometre (10^{-9} m) boyutunda parçacıkların dağılması ile elde edilen malzemelere nanokompozitler denir (Beşergil, 2008). Yapıya nanoparçacıkların ilavesi ile güçlü mekaniksel ve ısı performansı, ışığa ve aleve direnç ile gazlara karşı yüksek bariyer özellikleri sağlanmaktadır (Park vd., 2001). Nanomalzemeler bir, iki veya üç boyutlu olabilmektedirler. Tek boyutlular, ($2-3 \text{ nm}$) gibi çok ince yüzey filmleri veya kaplamaları alanında kullanılabilmektedirler. Nanolif veya karbon nanotüpleri içeren iki boyutlu nanomalzemeler; havacılık, uzay, otomobil endüstrisi ve balistik endüstrisinde malzemenin yüksek mukavemete sahip olmasını gerektiren nanokompozitlerin üretiminde kullanılmaktadırlar (Bağcı, 2006). Nanosilika ve nanoalümina gibi üç boyutlu yapıdaki nanomalzemeler; yumuşatma, antimikrobiyal, yağ ve kir iticilik bitim işlemleri, güç tutuşurluk gibi özelliklerinden dolayı çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Metal oksit nanopartikülleri içeren çalışmalar antimikrobiyal özellik, kendi kendini temizleyebilme ve UV koruma özelliklerinden dolayı askeri alanda ve insan sağlığı alanında yoğunlaşmıştır. Örneğin naylon liflerinin; etkili bir UV koruma yanında antistatik özellik kazanırken kir iticilik işlemlerinde de kullanılabildiği literatürde belirtilmektedir. TiO_2/MgO nanopartikülleri ile üretilen kompozit lifler kendi kendini sterilize etme özelliğine sahiptir (Yılmaz, 2006).

2.3. Kompozit Üretim Yöntemleri

Kompozit malzemeler; Vakum altında, elle yatırma, püskürtme (Spray Up), elyaf (filament) sarma, pultrüzyon üretim gibi birçok farklı yöntemle üretilebilirler (Çavlı, 2018). Bu tez kapsamında mikroekstruder kullanılarak kompozitler üretilmiştir.

2.3.1. Ekstruder ile Kompozit Hazırlama

Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri, termoplastik malzemeler ile bu malzemelerin takviye edilmiş kompozitlerinden ürün elde edilmesinde en yaygın kullanılan üretim teknikleri arasında yer almaktadır. Bu yöntemler, yüksek üretim verimliliği, hassasiyet ve geniş ürün yelpazesi sunmaları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir. Ekstruder yönteminde küçük granül halindeki ham madde besleme hunisine ve polimerin erime sıcaklığına göre ayarlanan ısıtıcı hazne (kovan) içine doğru gönderilir. Isıtıcı hazne içerisinde termoplastik malzeme ergimeye başlar ve dönen vidalar sayesinde ilerler. Vidaların dönmesiyle malzemeye uygulanan kayma kuvvetleri malzemenin hem ilerlemesini hem de karışmasını sağlar. Eriyerek karışan ve aynı anda ilerleyen bu malzeme istenilen ürün şekline göre tasarlanan çıkış bölümünden geçerek katılaşır. Daha sonra istenilen boyutlarda kesilerek granül haline dönüştürülür (Yılmaz Bayhan, 2006).

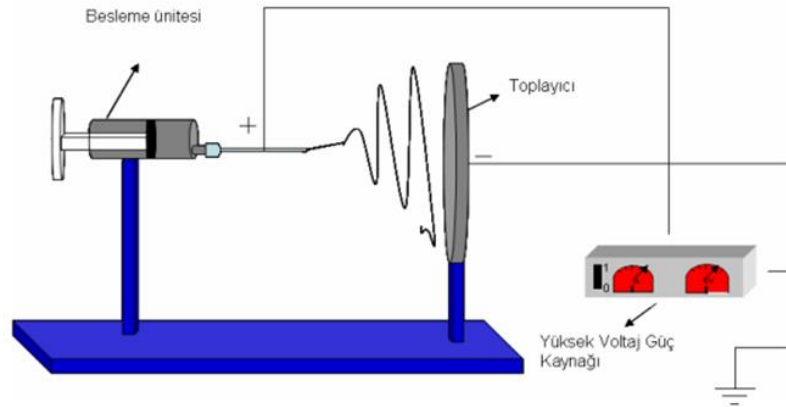
2.3.2. Elektro-eğirme Yöntemiyle Nanolif Eldesi

Doğada çoğu yapı, belirli bir aşama sırasına göre düzenlenmiş nanometre ölçekli bileşenlerle birleşiktir. Doğal kompozitlerin ana bileşenleri tipik olarak nano-boyutta başlar ve baskın biçimle olarak nanolif ve nano parçacıklardır. Nanolifleri üretim yöntemleri ise çok çeşitlidir (Rathbone vd., 2000). En çok tercih edilen nanolif üretim yöntemleri; Elektro-eğirme yöntemi, kendiliğinden düzenleme yöntemi, faz ayrımı yöntemi, kalıp sentezi ve çekme yöntemidir.

Elektro-eğirme yöntemi, polimerler, kompozitler ve seramikler gibi çok çeşitli materyallerin kullanılmasıyla çok ince lifler oluşturulan basit ve etkili bir tekniktir. Elektriksel olarak yüklenmiş sıvı polimerlerin bir toplayıcı üzerinde sürekli lif şeklinde konumlanması esasına dayanmaktadır. Elektro-eğirme yönteminin teknoloji olarak gelişimi 1930’larda Anton Formhals’ın çalışmaları ile başlamıştır. 1887’de elektrostatik kuvvetle bir sıvıdan lif çekme teknolojisinden söz etmiştir (Ramakrishna, 2005). Taylor, (1964) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, elektriksel alan altındaki sıvılar yüklendikten sonra yüklerin birbirini itmesiyle bir kuvvet meydana gelmekte ve bu kuvvet eşik değeri geçerek sıvı damlacığının koni şeklinde bir jete dönüştürmesini sağlamaktadır. Elde edilen bu koniye “Taylor konisi” adı verilmektedir. Hazırlanan polimer çözeltisi besleme şırıngasına alınır. Polimer çözeltisini kontrol edilebilir bir sabit besleme hızını sağlayabilmek için, genellikle şırınga pompası kullanılır. Polimer

solüsyonu iğneden geçmeye zorlanılır ve böylelikle uçta asılı bir damla oluşturulmuş olunur. İğneye yüksek voltaj uygulandığı zaman, bu asılı damla yüksek oranda elektriklenerek indüklenen yükler toplanır ve yüzey üzerinde dağılır (Neilbolts vd., 2020). Yüklerin konsantrasyonu belirli bir kritik seviyeye ulaştığı zamanda, karşılıklı yük itme ve yüzey yüklerinin topraklanmış karşı elektroda çekilmesi, yüzey geriliminin tam tersi bir kuvvete neden olur. Elektrik alanın yoğunluğu arttıkça, iğnenin ucundaki sıvının yarı küresel yüzeyi Taylor konisi olarak bilinen konik bir şekil oluşturmak üzere uzar. İtici elektostatik kuvvetler çözeltinin yüzey gerilimini aştığında, yüklü akışkan jeti Taylor konisinin ucundan dışarı atılır (Shepa vd., 2021).

Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok çok küçük bir artışla bile koni ucundan bir jet fışkırır. Elektro eğirme jeti bir toplayıcıya doğru hızlanır ve bu sırada çözücü katılaşmış nanolifler oluşturmak üzere buharlaşır. Dönen jet tarafından taşınan yüklerden dolayı, nötr veya karşıt yüklü bir bölgeye doğru hızlanır. Elektro-eğirme yönteminin unutulmaması gereken en önemli noktası çözeltinin damlacıklara ayrılmadan esnemesi için yeterli viskoziteye sahip olması gerektiğidir. Elde edilen lifleri toplamak için genellikle elektriksel olarak topraklanmış bir toplayıcı kullanılır (Teo vd., 2010). Şekil 2.2’de elektro-eğirme yönteminin şematik gösterimi verilmiştir ((Ramakrishna, 2005).



Şekil 2.2. Elektro-eğirme yönteminin şematik gösterimi

Elektro-eğirme yönteminin avantajları:

- Kolay bir sistemdir
- Uygun maliyetlidir

- Lif çapı, mikro yapı ve düzenlemeye izin veren çok yönlülüğe sahiptir
- Geniş aralıkta malzeme seçebilmeye olanak sağlar
- Uzun süreli lif elde edilebilir.

Elektro-eğirme yönteminin dezavantajları:

- 2 boyutta gözenek ve mikro yapı düzenlemesi
- Çoğunlukla toksik çözücü kullanılması
- Oluşan jetteki kararsızlıklar.

Elektro-eğirme yöntemini etkileyen parametreler:

- 1) Hammadde özellikleri: Yüzey gerilimi, çözelti konsantrasyonu, çözelti iletkenliği, çözücü uçuculuğu, çözücünün dielektrik sabiti ve moleküler ağırlıktır.
- 2) Deneysel kurulum: Akış hızı, elektrik alan şiddeti, şırınga ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe, yüzey gerilim ve iğne iç çapıdır.
- 3) Çevre koşulları: Nem, basınç, sıcaklık ve yerel atmosfer akışıdır (Hu vd., 2014).

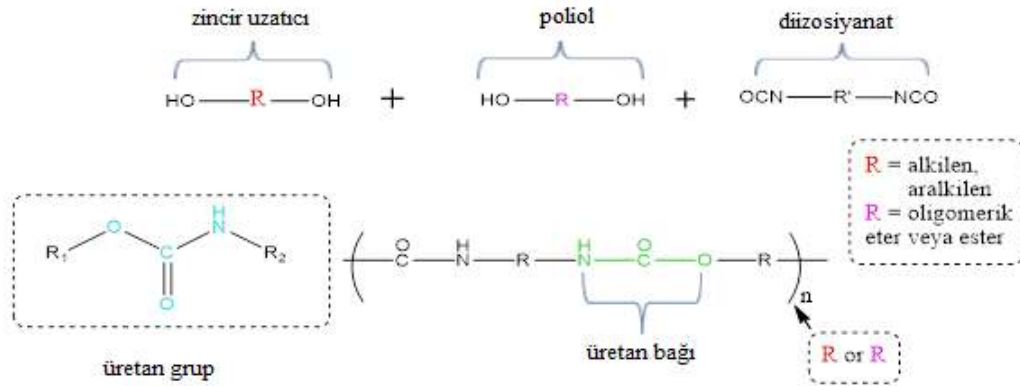
2.4. Poliüretan

Poliüretan, 1937 yılında keşfedilmiştir (Petrovic, 2005). Bir izosiyanat ve poliollerin reaksiyonu sonucunda üretan bağları oluşmaktadır. İlk çalışmalar lineer poliüretanlar üzerine olsa da daha sonra çok geniş özelliklere sahip poliüretanların elde edildiği görülmektedir (Chanda, 2006). Geliştirilmiş hidrolitik stabilite ve çok yönlülükleri ile polieter esaslı poliüretan sentezi daha çok tercih edilir olmuştur. Çok çeşitli polioller, izosiyanatlar ve zincir uzatıcıların kullanılabilirliği ile çok farklı özelliklerde poliüretanlar elde edilebilmektedir. Kondensasyon reaksiyonuna dayanan poliüretanlar çok yönlü polimerlerdir. Bu yüksek performanslı malzemelere örnek olarak; yumuşak termoplastik elastomerlerden, yapıştırıcılara, kaplamalara, esnek köpüklere, rijit termoset poliüretanlar verilebilir (Wang, 2010). Termoplastik poliüretanlar (TPU) sert ve yumuşak segmentlerden oluşan, lineer ve birbirini izleyen blok kopolimerleridir. Molekül ağırlığı 1000-4000 g/mol olan yumuşak bölgeler genellikle uzun zincirli diollerden (tipik olarak polyester, polieter veya polikaprolakton esaslı) sert bölgeler ise birbirini tekrar eden diizosiyanatlar ve kısa zincir uzatıcılardan oluşmaktadır (Hoiby vd., 2011).

Günümüzde, hızla büyüyen termoplastik elastomer ailesinin içinde termoplastik poliüretanlar önemli bir rol oynamaktadır (Martin vd., 2012).

Termoplastik poliüretanlar; kolay kullanımları, yeterince iyi biyolojik uyumluluklara sahip olmaları, biyolojik stabiliteleri ve elektrik izolasyon özellikleri nedeniyle birçok biyomedikal uygulamalarda tercih edilmektedir. İmplant edilebilen cihazlar, vasküler greftler, kalp atışını düzenleyen cihazlar, kan torbaları, idrar torbaların ve yapay kalpler örnek olarak verilebilir. (Quan vd., 2009). Polieter esaslı TPU' lar ise belli başlı medikal uygulamalar da tercih edilmektedir (Martin vd., 2012).

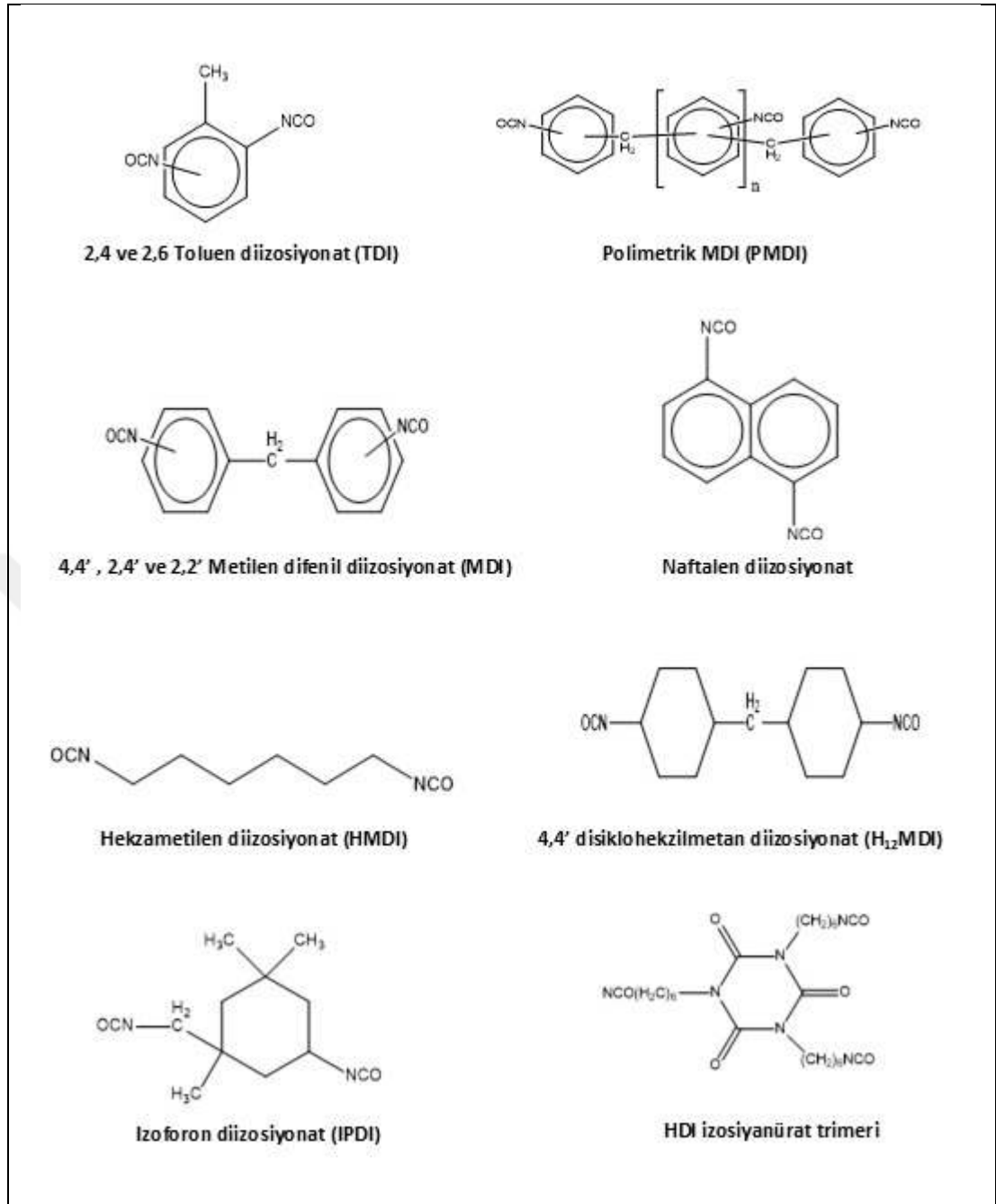
Poliüreten sentezinde izosiyanatlar, polioller ve zincir uzatıcılar olmak üzere üç çeşit hammadde kullanılmaktadır. Tipik bir TPU genel formülü Şekil 2.3'de gösterilmiştir (Öner, 2019). Alkol ve izosiyanat grupları arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda üretan grubu oluşmaktadır. Böylece, poliüretan da iki veya daha fazla hidroksi grubu taşıyan diol veya polioller ile iki veya daha fazla izosiyanat grup taşıyan diizosiyanat veya poliizosiyanat arasındaki reaksiyon sonucu oluşur (Shan vd., 2011).



Şekil 2.3. TPU genel formül

İzosiyanatlar

İzosiyanatların reaktifliği, azot, karbon ve oksijen içeren kümülatif çift bağ sırası içindeki C atomunun pozitif karakterinden kaynaklanmaktadır (Petrovic, 2005). Aromatik, alifatik ve sikloalifatik olmak üzere üç farklı grupta incelenebilir. Aromatik izosiyanatlar ticari olarak daha kolay bulunabilmeleri ve daha aktif özelliklere sahip olmalarından dolayı diğer iki gruptan çok daha önemlidir. Nihai üründe ışıık haslığı yüksek poliüretanlar elde etmek istiyorsak alifatik izosiyanatlar kullanılmalıdır (Oertel, 1993). Şekil 2.4'de Poliüretan üretiminde kullanılan bazı izosiyanat çeşitleri gösterilmiştir (Ferguson ve Petrovic, 1976).



Şekil 2.4. Bazı izosiyānat çeşitleri

Polioller

Çoklu hidroksil grupları içeren organik bileşiklerdir. Etilen glikol, dietilen glikol, 1,4-butandiol, 1,6-hekzandiol, trimetilol propan, 1,2-propandiol, gliserin, hekzantriol en çok kullanılan poliollerdir. Poliüretan üretiminde glikolik bileşikler polieter ve poliesterlerde kullanılan bileşiklerdir (Swoboda vd., 2008).

Polieterler: Poliüretan üretiminde en önemli polihidroksi bileşikleridir. Ayrıca bu amaçla düzenlenmiş ilk polieter poli(oksitetrametilen) glikol'dür. Son yıllarda, esnek poliüretan köpükleri propilen oksit ve/veya etilen oksitten üretilmektedir (Şimsek vd.,

2020). Bu amaçla polieter üretiminde, gliserin, trimetilol propan, 1,2,6-hekzantriol, pentaeritritol, sorbitol gibi pek çok tipte di ve tri polioller kullanılmaktadır (Ođian, 2004).

Poliesterler: Polieterlere göre ışığa ve ısıya karşı daha çok dayanıklıdır (Yamasaki vd., 2007). Poliüretanlarda kaplama malzemelerinde kullanılırlar. Sıklıkla kullanılan poliollerler; etilen glikol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hekzandiol, dietilen glikol, gliserin, trimetilol propan, hekzantrioldür. Çizelge 2.1’de bazı poliollerin kimyasal yapıları gösterilmiştir (Ferguson ve Petrovic, 1976).



Çizelge 2.1. Bazı yumuşak kısım poliollerinin kimyasal yapıları

$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ Polietilen oksit (PEO)	$\text{HO}-(\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHO}})_n-\text{H}$ Polipropilen oksit (PPO)	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ Politetrametilen oksit (PTMO)
$\text{HO}-(\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ Poliizobütilen (PIB)	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}})_n-\text{OH}$ 1,4 Polibütandien diol (PBD)	
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\right]_n-\text{OH}$ Polietilen adipat (PEA)	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\right]_n-\text{OH}$ Politetrametilen adipat (PTMA)	
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ Polidimetilsiloksan (PMDS)	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_5\left[\text{C}(\text{O})-\text{O}\right]_n-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$ Polikaprolakton (PCL)	

Zincir Uzatıcılar

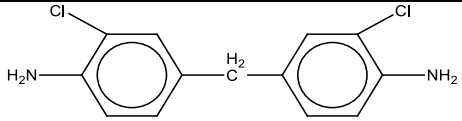
Poliüretan sentezinde, polioller ve izosiyanatlara ek olarak, düşük molekül ağırlıklı dioller ve diaminler zincir uzatıcı olarak kritik bir rol üstlenmektedir. Bu bileşenler, polimer zincirinin yapısal özelliklerini ve mekanik performansını belirlemede önemli katkı sağlamaktadır. Çok düşük fiziksel özelliklere sahip olan poliüretan genellikle zincir uzatıcı kullanılmayarak sentezlenmiştir ve mikrofaz ayırımı gözlenmez. Senteze zincir uzatıcının katılması ile sert blokların uzunluğu artarak ayırımına neden olur. Böylece mekanik özelliklerin iyileşmesine neden olur (Oertel, 1993). Değiştirilen polioller/zincir

uzatıcı arasındaki oranlar poliüretan yapısının, yapı sert ve gevrek veya yumuşak elastomer yapıya dönüştürebilir.

Zincir uzatıcılar: Aromatik diol veya diamin, alifatik diol veya diamin olarak iki sınıfa ayrılabilir.

Genellikle alifatik diol veya diaminler ile elde edilen poliüretanlar, aromatik zincir uzatıcılarla elde edilenlerden daha yumuşaktır. Diamin zincir uzatıcılar, diol zincir uzatıcılardan daha aktiftir (Noshay ve McGrath, 1977). Diol zincir uzatıcılardan daha aktif olan diamin zincir uzatıcılarla hazırlanan polimerler daha üstün özelliklere sahiptir. Çünkü; sert bloklarda ki hidrojen bağı yoğunluğunun daha fazla olması daha fazla Tg ve yüksek termal dayanım değerleri elde edilmesine neden olur. Buna karşın elde edilen poliüretanlar, yaygın olarak kullanılan çözücülerde daha az çözünerek erime proseslerini zorlaştırır. Bu da eritme proseslerini zorlaştırır. Aromatik zincir uzatıcıların aktifliği, elektron delokalizasyonundan dolayı alifatik zincir uzatıcıların aktifliğinden daha düşüktür (Ferguson ve Petrovic, 1976). Çizelge 2.2’de poliüretanlarda kullanılan zincir uzatıcıları ve yapıları verilmiştir (Ferguson ve Petrovic, 1976).

Çizelge 2.2. Poliüretan sentezinde kullanılan bazı zincir uzatıcıları ve kimyasal yapıları

1,4 -Bütandiol	$\text{HO}—\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2—\text{OH}$
1,6 -Hekzandiol	$\text{HO}—\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2—\text{OH}$
Etilen glikol	$\text{HO}—\text{CH}_2\text{CH}_2—\text{OH}$
Etilen diamin	$\text{H}_2\text{N}—\text{CH}_2\text{CH}_2—\text{NH}_2$
4,4’- Metilen bis(2-kloroanilin)	

Poliüretanda yapı-özellik ilişkisi

Multi-faza sahip bir polimerin morfolojisinin kontrollü değiştirilebilirliği, poliüretanların sonuç özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Yumuşak ve sert bloklara sahip olmasından dolayı iki farklı faz içeren poliüretanların, yapmış olduğu hidrojen bağları, kristallenebilirliği ve morfolojileri oldukça karmaşıktır (Xu vd., 1983).

Bu iki fazlı poliüretanların morfolojileri, boyutlarına göre üç farklı yapısal düzeyde incelenebilir (Yamasaki, 2007).

- Polimerizasyonda tek veya iki basamaklı sentez yönteminin kullanılması, En küçük yapısal düzey; kristal yapı, blok sırası ve sıra dağılımı gibi moleküler yapıdır. Yapı analizi NMR ve IR spektroskopisi ile incelenir.
- İkinci yapısal düzeyi; 50-1000 Å boyuta sahip domain yapısıdır. Yapısı elektron mikroskobu veya küçük ölçekli bir X-ışınları kırınım cihazı ile incelenir.
- Üçüncü yapısal düzey “spherulitic” dokudur. Yapıları, küçük açılı ışık saçılım elektron mikroskobu ve polarize ışık mikroskobu ile incelenir.

Termoplastik poliüretanların yapısındaki mikro-faz ayrılımı termal ve mekanik özelliklerinde kritik bir rol oynar. termo-mekanik özellikleri polimerin denge morfolojisine bağlıdır.

Poliüretanların morfolojilerini etkileyen faktörler:

- Yapıdaki yumuşak ve sert blokların oranları ve miktarları,
- Kullanılan diizosiyanatın kimyasal yapısı ve simetrisi,
- Kullanılan zincir uzatıcının kimyasal yapısı, ortalama zincir boyu ve sert kısım uzunluğunun dağılımı,
- Molekülün kimyasal yapısı, sayıca ortalama molekül ağırlığı ve yumuşak kısım molekül ağırlığı dağılımı
- Sert ve yumuşak blokların kristallenebilirliği,
- Sert-sert ve sert-yumuşak bloklar arasındaki hidrojen bağlarının boyutunun karşılaştırılması,
- Yumuşak ve sert bloklar arasındaki çözünürlük,
- Sert kısım ve yumuşak kısım matriks arasındaki arayüzeyin doğası (Petrovi ve Ferguson, 1991).

2.5. Kontrollü İlaç Salım

Etken maddenin istenilen sürede, belirlenmiş bir hızda ve gereken miktarda sistem içerisine çıkacak şekilde tasarımının yapıldığı yönteme kontrollü salım denir. Farklı uygulamalarla verilen veya hedefli ilaç salınımı yapan taşıyıcı sistemler kontrollü salım sistemleri arasında sayılır. Saatlerden yıllara kadar sürebilen ilaç taşınmasına yönelik bu sistemler en yaygın ve eski uygulamalardır. Etken maddelerin sistemden salınımı; difüzyonla, çözücü uyarımı ile ya da aşınmayla olabilir (Algın ve Baykara, 2006)

Nanomalzeme içindeki ilaç moleküllerinin; direkt olarak hücre içine salabilmesi, veya hedeflenen sağlıklı dokulardaki tümörlere ilaç salım yapılabilirliği bu yöntemin en büyük avantajıdır (Rathbone vd., 2000). Bununla birlikte hedeflenmiş nano boyutlu ilaç taşıyıcıları kullanımının bir diğer bir avantajı da ilaç toksisitesinin azaltılmış olmasıdır. Kontrollü ilaç salımı; ilaç moleküllerinin zamanlanmış salınımını geliştirmesi, ilaç biyoyumumluluğunu arttırması ve ilaç hedeflemede kesinlik sağlamasını nanoyapılar aracılığı ile gerçekleştir (Satarkar, 2008).

Kullanılacak polimerler kirlilik içermemeli, kimyasal olarak kararlı olmalı, minimum istenmeyen yorulma (yaşlanma) ve uygun fiziksel özelliklere sahip olmalıdır. Kullanılan polimer insan-hayvan vücudu tarafından yok edilemediğinde ilacın tüketiminden sonra vücuttan uzaklaştırılması için cerrahi işlem gerekmektedir. Cerrahi riskten kaçınmak için biyolojik olarak parçalanabilen-biyobozunur polimerler ilaç salımında kullanılmaktadır. Bu polimerlerin biyolojik yapı içindeki miktarları zamanla giderek azalır. Sıklıkla hidroliz yoluyla küçük formüllü birimlere ayrılırlar. İlacın herhangi bir polimer sistemden salımı, difüzyon kontrollüdür (Eskitoros vd., 2020). Kontrollü salımda yapılan ilk çalışmalar doğal polimerlerin kullanılmasına yönelik olmuştur. Fakat günümüzde uzun süreli ilaç salınım hızını kontrol edilmesi veya hedef bölgeye ilacın yönlendirilmesi gibi potansiyel uygulamalarından kaynaklı biyoyumlu ve biyobozunur polimerlerin sentezi ve karakterizasyonunun kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanımları oldukça ilgi çekmektedir (Wang, 2010).

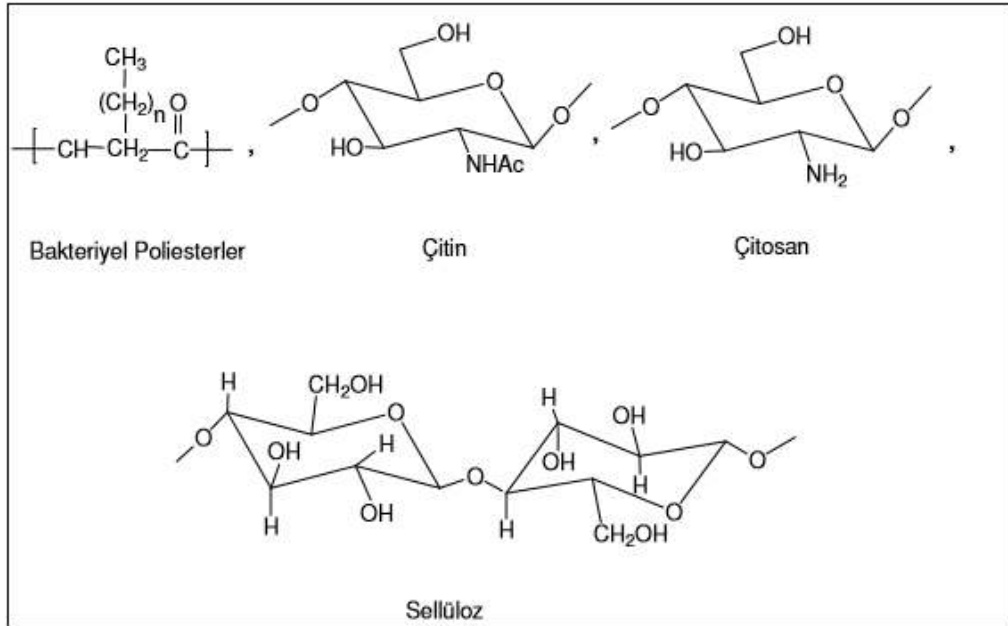
2.6. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada doğal kitosanın tercih edilme nedeni; antimikrobiyal aktivite, biyoyumumluluk, toksik olmama ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi özelliklere sahip ve doğal bir polimer olmasından dolayıdır. Poliakrilonitril seçilme nedeni ise; Poliakrilonitrilin iyi termal, mekaniksel kararlılığı ve biyoyumumluluğu gibi mükemmel özelliklere sahip olması ile biyomedikal alanda kullanılan en önemli malzemelerden biridir. h-BN ve DOT içeren veterinerlik uygulamaları bulunmamaktadır.

2.6.1. Kitosan

Dünyada en yaygın olarak bulunan ikinci biyopolimer selülozdan sonra kitindir. Kitinin birçok türevi bulunur fakat bunlar arasında en önemlisi kitosandır. Şekil 2.5’de doğal biyobozunur polimer örneklerinin yapıları gösterilmiştir. 1811 yılında Henri Bracannot tarafından keşfedilmiştir (Lin vd., 2004). Katyonik bir polimer olarak kitosan,

nötral ve bazik pH'larda serbest amin grupları taşımasından dolayı suda çözünmez. Asidik pH'da amin grupları protonlanır ve suda çözünür hale gelir. Toksik özellikte olmayan kitosan ve çevreye zarar vermeden biyolojik olarak parçalanabilen doğal bir polimerdir (Kim vd. 2003). Vücut içerisinde amino şekeri gibi tamamen zararsız ürünlere parçalanır. Bunun yanı sıra kolesterol düşürücü etki göstermesi ve ek olarak başta diyabet hastaları olmak üzere vücuttaki yaraların iyileşmesini hızlandırmada da oldukça etkin rol oynaması ile medikal alanda tıpta (ilaç salımı ve gen dağılımı gibi) gıdada, ziraatte, kozmetik ürünlerde, eczacılıkta, atık su arıtımında ve tekstil sektörü gibi günümüzde sayısız alanda kullanılmaktadır (Raafat ve Sahl, 2009). Şekil 2.5'de bazı doğal biyobozunur polimerin molekül yapıları verilmiştir (Ksenia vd., 2019)

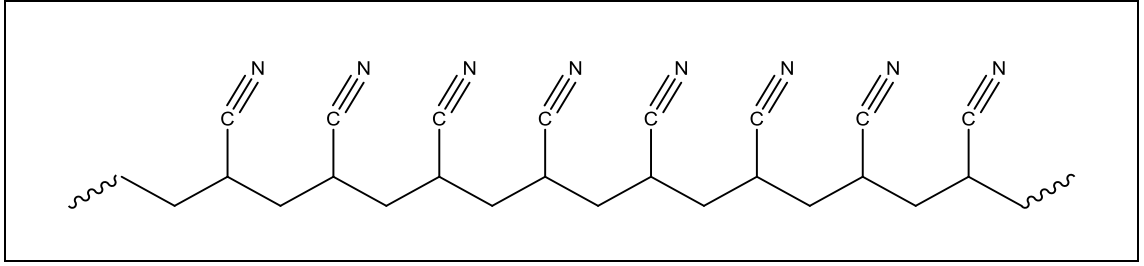


Şekil 2.5. Bazı doğal biyobozunur polimerin molekül yapıları

2.6.2. Poliakrilonitril (PAN)

Poliakrilonitril Akrilonitril monomerinin serbest radikal veya anyonik başlatıcılarla polimerizasyonu sonucu termoplastik poliakrilonitril (PAN) elde edilir. Poliakrilonitril termoplastik bir polimerdir ve. Poliakrilonitril erime noktasına ulaşmadan dekompoze olur. Bozunma sıcaklığı yaklaşık 300 °C'dir (Kim vd., 2003).

Polar bir madde olan poliakrilonitril çözücülere karşı yüksek bir direnç göstermesine rağmen Dimetilformamid, tetrametilsülfon gibi çözücülerde çözünür. Ayrıca düşük gaz geçirgenliği olan rijit bir maddedir. Poliakrilonitril oksijen ve karbon dioksit karşı bariyer özelliği sergiler (Hebeish vd., 2015).



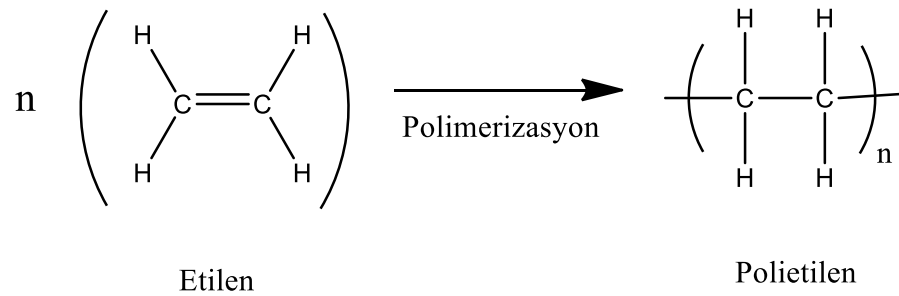
Şekil 2.6. Poliakrilonitrilin sentez şeması aralardaki bağı çıkar

2.6.3. Ticari Polietilen ve Polipropilen

Polietilen (PE):

Kapalı kimyasal formülü $(C_2H_4)_n$ olan polietilen kristalin lameller ve amorf olmak üzere iki tip bölge içeren doğrusal bir homopolimerdir (Durmuş vd., 2006). PE, camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, çok iyi bir aşınma direncine, yüksek kimyasal kararlılığa, düşük sürtünme, darbeye karşı yüksek direnç, biyoyumlu hidrofobik ve biyo inert bir polimerdir. Bu özellikleri nedeniyle ulaşım, tarım, gıda, kimyasallar, tekstil, kâğıt yapımı, havacılık endüstrisi ve askeri savunma teçhizatının yanı sıra birçok biyo medikal implantlarda kullanılmaktadır (Gu vd., 2015).

Kristalinite derecesine bağlı olarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), orta yoğunluklu polietilen (MDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) olmak üzere 4 kategoriye ayrılır (Hıll, 2005). Polietilen sentez şeması Şekil 2.7’de gösterilmiştir (Kurtz, 2009).

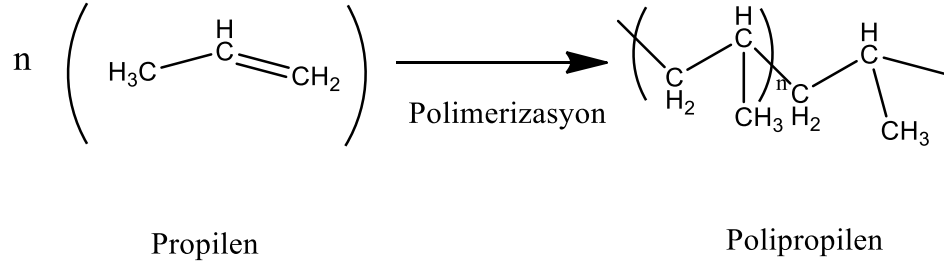


Şekil 2.7. Polietilenin sentez şeması

Polipropilen (PP):

Asit ve bazlarla birlikte yorulmaya karşı direnci aşırı yüksek olan PP yüksek darbe dayanımına, düşük sürtünme katsayısına ve çok iyi elektrik yalıtımına sahiptir. (Çavlı, 2018). Düşük maliyete sahip termoplastik PP otomotivde, tekstilde, gıda sektöründe hem

homoplimeri hemde rastgele kopolimerleri gıdada ambalaj malzemesi ve streç film olarak, biyomedikal alanda ise; ameliyat ipliklerinde, kardiyovasküler cerrahide mesh mataryel olarak kullanılabildiği gibi birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Tayman ve Turgut, 2006).

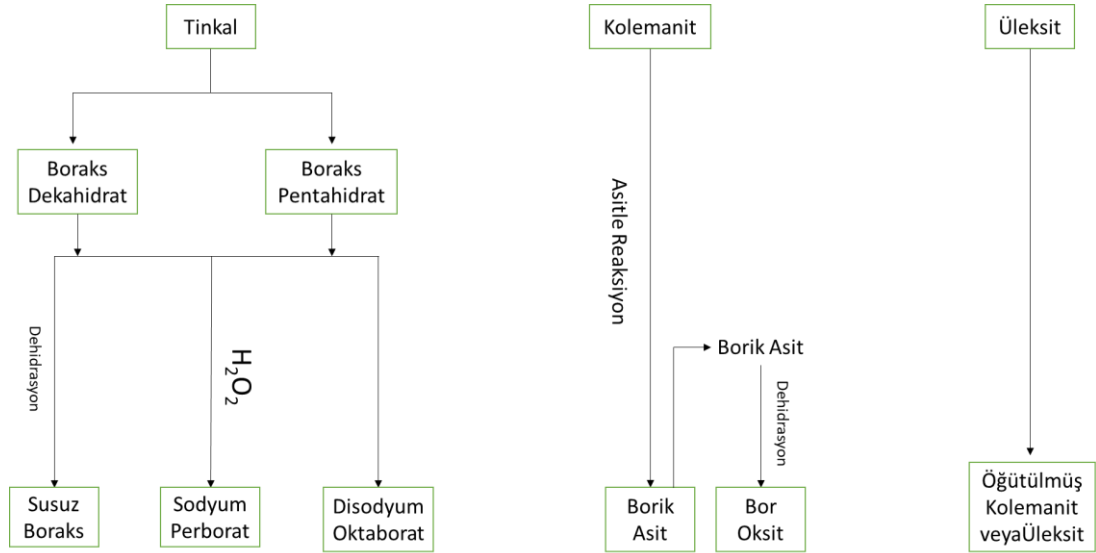


Şekil 2.8. Propilen ve polipropilenin kimyasal yapıları

2.6.4. Bor Bileşikleri

Metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip olan bor doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Bor'un oksijen ile bağlanmasıyla oluşan bor minerali (B_2O_3) şeklinde bulunurlar. Günümüzde doğada çeşitli metal ve ametal elementlerle yaptığı bileşiklerle yaklaşık 230 çeşit minerali vardır (Eti Maden, 2019).

Ülkemiz dünyanın en zengin bor rezervlerine sahiptir. Türkiye'de elde edilen konsantre ürünler; kolemanit, tinkal ve üleksit rafine ürünler ise; borik asit, bor oksit, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks ve disodyum oktaborat tetrahidrattır. Konsantre ürünlerden tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sodyum bazlı, kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kalsiyum bazlı ve üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ise sodyum+kalsiyum bazlı bor minerali olarak bilinmektedir. Bu konsantre ürünlerden elde edilen rafine ürünler ve kimyasal formülleri Çizelge 2.3'de gösterilmiştir (Acaroz vd., 2019).



Şekil 2.9. Bor ürünlerinin üretim yöntemleri

Şekil 2.9’da görüldüğü üzere, konsantre bor ürünleri olan Tinkal, Kolemanit ve Üleksit’ten çeşitli kimyasal işlemler uygulanarak farklı yapılarda ve formüllerde bor türevleri elde edilmektedir (Gümüşderelioğlu vd., 2015).

Çizelge 2.3. Rafine bor ürünleri ve kimyasal formülleri

Borik Asit	H_3BO_3
Bor Oksit	B_2O_3
Boraks pentahidrat (Etibor-48)	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Boraks dekahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Susuz boraks (Etibor-68)	$Na_2B_4O_7$
Disodyum oktaborat tetrahidrat (Etidot-67)	$Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$

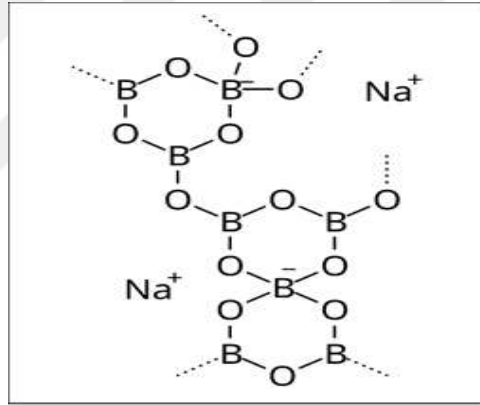
Elde edilen ürünler, uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, alev geciktiriciler, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda sıklıkla kullanılmaktadır (Boren, 2014). Bu çalışmada disodyum oktaborat tetrahidrat ve h-BN kullanılmıştır.

Disodyum oktaborat tetrahidrat:

Sodyum poliboratlarda içinde en yaygın kullanım alanı olan disodyum oktaborat tetrahidrat, $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$ (mineralojik olarak $Na_2O \cdot 4B_2O_3 \cdot 4H_2O$) uygulama alanlarına göre farklı ticari isimlerle pazarlanmaktadır. Ticari ismi **Solubor** olarak bilinir ve borlu

gübre olarak kullanılır. **Timbor** ahşap korunmasında insektisit ve fungusit olarak kullanılır. **Polybor** ise alev önleyici malzeme olarak kullanılır (Ciofani vd., 2012). Bor mineralleri tarımda bitki örtüsünün gelişmesini çoğaltmak veya zararlı bitki oluşumunu engellemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor/bor bileşikleri birçok bitkinin temel besin maddesidir. Şeker pancarı gibi yumru köklü bitkiler, kaba yoncalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk bor eksikliği görülen bitkilerden bazılarıdır. Bu eksiklik susuz boraks, boraks pentahidrat veya DOT' un mahsulün üzerine püskürtülerek kullanılmaktadır (Kurtoglu vd., 2014).

DOT diğer koruyuculara göre daha ucuz, kolay bulunabilir, çevreye uyumlu, zararlı mantar ve böceklerle karşı öldürücü özellikte (fungisit, insektisit) olmaları ve yangın geciktirme özellikleri gibi sebeplerden ahşap koruma uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedir (Şimşek vd., 2020). Ayrıca, temizlik maddelerine eklenerek sert yüzeylerin temizlenmesinde ve kâğıt hamurunun ağartılmasında da kullanılır.



Şekil 2.10. Disodyum oktaborat kimyasal formülü

h-BN:

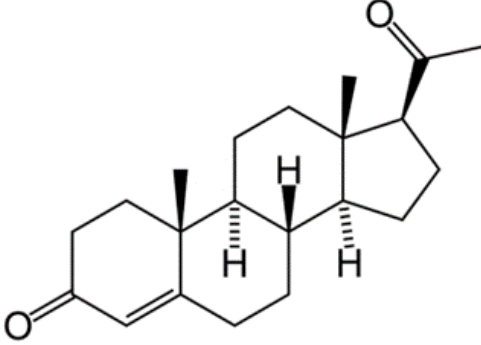
Bor nitrür (BN), eşit sayıda bor (B) ve azot (N) atomundan oluşan kimyasal bir bileşiktir. Bor nitrür bileşikleri, grafit benzeri hegzagonal bor nitrür (h-BN), elmas benzeri kübik bor nitrür (c-BN), wurtzite bor nitrür (w-BN) ve turbostratik (t-BN) gibi karbon kafeslerine benzer ve farklı kristal yapıları sahiptirler. Kübik bor nitrür (c-BN) hariç doğada doğal olarak bulunmaz sadece sentetik olarak üretilirler (Işık, 2018). Mükemmel yapısı ve eşsiz özellikleriyle hegzagonal bor nitrür (h-BN) üstün optik özelliği ve yüksek termal, elektriksel ve mekanik özellikleri ile endüstride ultraviyole ışık yayıcılar gibi optoelektronik cihazlarda, saydam cisimler halinde mikrodalga sistemlerinde, kimyasal olarak inert süper hidrofobik filmlerde, korozyon önleyici olarak kaplama malzemelerinde, ultra ince sert uçlar olarak tarama probu mikroskopisinde,

kozmetiklerde ve polimerik veya seramik nanokompozitlerin sentezinde, nano dolgu maddesi olarak, biyouyumluluğu ile endüstri de çok farklı alanlarda kullanılmaktadır (Wang, 2013).

2.6.5. Progesteron

Progesteron hormonu gibi canlılarda üremeyi, büyümeyi ve gelişmeyi kontrol eden hormonlar, enerji üretimi ve depolanmasında düzenleyici bileşiklerdir. Progesteron molekülünün kimyasal yapısı, adlandırılması ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.5’de gösterilmiştir. Steroid hormonlarından olan progesteron (4-Prognone -3,20 dione); hidrofobik, polar fonksiyonel gruplar içermediği için yağda iyi çözünmesine rağmen suda iyi çözünmezler (Ehrentreich vd., 2003). Progesteron dengesizliği gözde katarakt ve yüksek tansiyona neden olabildiği gibi bazı çalışmalarda ciddi anlamda nörolojik hastalıklar ve kanser gibi sorunlara da neden olmaktadır.

Çizelge 2.4. Progesteron kimyasal yapısı ve genel özellikleri

Molekül Yapısı	Genel Özellikleri
	Kimyasal formülü: C₂₁H₃₀O₂ Görüntüsü: Kristal pudra Erime noktası: 128-132 °C Kaynama noktası: 447,2 °C Çözünürlük: 19 °C de, 0.1 g/ 100ml su daha az çözünür. Saklama koşulları: 2-8 °C

2.7. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Chen vd, (2005) yaptıkları çalışmada Kitosan’ın antibakteriyel aktivitelerini geliştirmek için, kitosanın amonyum tiyosiyanat ile reaksiyonu ve takibinde gümüş ile kompleksleşmesi sonucunda tiyoüre kitosan hazırlamışlar ve kitosanın kuarterner amonyum tuzlarının iyi antibakteriyel özellikler gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Kamil vd, (2002) yaptıkları bir çalışmada, kitosanın antioksidan aktivitelerinin moleküler ağırlığına ve kitosanın konsantrasyonuna bağlı olduğunu varsayıp, çeşitli viskozitelerde kitosan çözeltilerini araştırmışlardır. Ticari olarak kullanılan

antioksidanlardan butillenmiş hidroksisiyanat + butillenmiş hidroksitoluen (BHA + BHT) ve tersiyer butilhidrokinon (TBHQ) ile yapılan karşılaştırmalarda, 14 cP'lık kitosan çözeltisinin, lipid oksidasyonunu korumada en etkili çözelti olduğu gözlenmiştir.

Biyolojik materyallerin elektronik aletlerin oluşturulmasında kullanımıyla ilgili çalışmalar son yıllarda yaygınlaşmıştır. Kitosan pH değişiminden etkilenir ve pKa~6,5 civarında kuarterner amonyum tuzu olarak suda çözünebilir hale gelir. Ayrıca, kitosan pH'ın artması durumunda elektrot yüzeyinde kararlı hidrojel film olarak stabil olarak yerleşir.

Wang vd, (2019) yaptıkları bir çalışmada ise; elektrosponing yöntemiyle dayanıklı antibakteriyel PAN/Ag NPs(gümüş nanopartikül) nanofiber membranlarını hazırlamışlardır. Sonuçlar hazırlanan membranın *E. coli* ve *S. aureus* için sırasıyla %99,9'un üzerinde bir bakteriyel azalmaya sahip olduğunu göstermiştir. Buna ek olarak, AgNPs saf PAN nanofiber zarına göre belirgin bir fark göstermediğini hatta daha iyi nem iletkenliğine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Yang vd, (2018) elektrosponing yöntemiyle kitosan (CS) / poli(vinil alkol) (PVA) / grafen oksit (GO) nanofiber kompozitlerini hazırlamışlar ve karakterize etmişlerdir.

Singh vd, (2004) yapılan çalışmalarında; KPS ($K_2S_4O_8$) ve askorbik asit ile oluşturulan asidik redox sisteminde, kitosan üzerine poliakrilonitril aşılınmış ve daha sonra amidoksim türevlerine geçilerek boya endüstrisinde kullanımını amaçlamışlardır.

Yine benzer amaçlı bir çalışmada Mohamed ve Sabaa, (2009) tarafından gerçekleştirilerek, kitosan karboksilmetillenerek suda çözünürlüğü sağlanmış ve KPS ile sentezlenen kitosan-g-PAN polimeri üzerinde boya tutuculuğu asidik Kongo Kırmızısı ve katyonik Maxilon Mavisi ile denenmiştir.

Mahdavinia vd, (2004) farklı deney koşullarındaki Seryum Amonyum sülfat (CAN) başlatıcılı sistemde H-kitosan-PAN polimeri ile pH'a duyarlı hidrojel sentezlemişler ve 24 saat DMF ile ekstraksiyonundan sonuç malzemesi elde etmişlerdir.

Lu vd, (2011) kitosanın suda çözünürlüğünü arttırmak için glisidil-trimetil-amonyum klorür ve kitosanın reaksiyona sokarak N-(2-hidroksil) propil-3-trimetil amonyum kitosan klorür (kuaterner kitosan) sentezlemişlerdir. Kuaterner kitosan, daha sonra 1,2,3,4-butan tetra karboksilik asit (BTCA) ile birlikte ipek kumaşa uygulanmıştır. Çalışmada, bu işlemin ipek kumaşın mekanik özelliklerini, buruşmazlığını ve boyanabilirliğini geliştirdiği ifade edilmiştir.

Rajendran vd, (2012), bitkisel kitosan nanokompoziti oluşturmuş ve bu kompozite neem-kitosan nanokompoziti adını vermişlerdir. Bu nano-kompozit, emdirme-kurutma-

fiksaj yöntemi kullanılarak pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Nanokompozit ile işlem görmüş pamuklu kumaşın antimikrobiyal etkinliği, AATCC 100 ve 147 test yöntemleri kullanılarak, *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerine karşı değerlendirilmiştir. Çalışmada, neem-kitosan nanokompoziti ile işlem görmüş kumaşların yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiği ve nanokompozitlerin 50-100 nm boyutunda küresel yapılar oldukları belirlenmiştir.

Ersoy vd, (2011) yılında yaptıkları araştırmalarında, bor minerallerinin polimerlere eklenmesiyle örneklerin yüzey yaşlanmalarının geciktiği gözlenmiştir. Yüzey gerilimi kolemanit eklenmesiyle artarak, dış mekân uygulamalarında önemli kullanım alanı kazanmıştır. Elektrik iletkenliğinin değişmesinin yanında yanmaya dayanımlı karakteri polimerlerin kolemanit dolgusuyla farklı özelliklerde yeni malzemeler üretilebileceğini ortaya koymuştur.

Yin vd, (2005) yılında, PVA ile çapraz bağlanmış nişastayı elde etmek için bir çapraz bağlama maddesi olarak borik asidi kullanmışlardır. Sonuç olarak borik asit ve nişasta/ PVA'daki hidroksil gruplarıyla bir ester bağlantısı oluşturmak için reaksiyona girdiklerini gözlemlemişlerdir.

Saf bor nanopartikülleri üzerinde sınırlı çalışmalar olmasına rağmen, bor içeren bileşiklerin antibakteriyel özellikleri iyi bilinmektedir. Akbar vd, (2015) yaptıkları bu çalışmada ise; bor nano parçacıkları, sitotoksositeye ek olarak antibakteriyel aktivite üzerindeki etkilerini incelemek için tekstil yüzeylerine uygulanmadan önce ve sonra partikül boyutu, şekli, stabilitesi ve yüzey yükü bakımından karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak bor nano-parçacıklarının, antibakteriyel etkiyi başlatmak için herhangi bir stimülasyon gerektirmeden, hem gram-negatif hem de gram-pozitif türler üzerindeki bakteri büyümesini sınırlamada etkili olduğunu gözlemlemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

TDI: Diizosiyanatın 2,4- ve 2,6- izomerleri Dow Chemical Company'den (Michigan, ABD) satın alındı.

Polyol: 20-80 karışım oranına sahip ve 3506 g mol⁻¹ moleküler ağırlıklı poliol (Varanol 8322) Dow Chemical Company'den (Michigan, ABD) satın alındı.

Stannous octoate (C₁₆H₃₀O₄Sn): Gulbrandsen Chemicals Company (South Carolina, USA) tarafından tedarik edilmiştir.

Triethylenediamine (C₆H₁₂N₂): Gulbrandsen Chemicals Company (South Carolina, USA) tarafından tedarik edildi.

Polidimetilsiloksan (PDMS): Sigma Aldrich (Missouri, USA) tarafından tedarik edildi.

Progesteron: P0130 kodlu Progesteron Sigma- Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

DMF (Dimetilformamid): Sigma- Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Poliakrilonitril (PAN): Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Polipropilen (PP): LyondellBasell marka Moplen HP551R ticari kodlu bir homopolimerdir.

Polietilen (PE): Tabriz Petrochemical (TPC)'den temin edilen bir homopolimerdir.

Kitosan (Chi): Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Disodyum Oktaborat tetrahidrat (DOT): ETİDOT-67 koduyla Eti madenden alındı.

Hekzagonal bor nitrür (h-BN): Bor nitrür %98 saflıkta- 1 µm çapında toz halinde Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

3.2. Aletler ve Cihazlar

Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR): İnfrared spektrumlarının 400-4000 cm⁻¹ koşulları altında alınmasında Perkin Elmer Fronter marka MAKÜ Merkez Laboratuvarında bulunan bilgisayar kontrollü ATR/FTIR spektrometresi kullanılmıştır.

Differansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): Polimerlerin T_g, erime (T_m) ve gösteren termogramlar Perkin Elmer DSC 400 cihazı ile kaydedilmiştir. Camı geçiş sıcaklığı(t_g), erime ve entalpi geçişleri azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında Perkin elmer cihazında yapıldı.

Termogravimetrik Analiz (TGA): Sentezlenen poliüretanların termal bozunmaları (T_d) ve kütle kayıpları 20-900°C sıcaklık aralığında, N₂ (azot) atmosferinde ve 10°C/dk ısıtma hızında Seiko SII TG/DTA 720 model termogravimetrik analiz cihazı ile incelenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Örneklerin morfolojik yapısı X50, X500, X1000, X2.500, X5000 büyütmelede yüzey ve kenar görüntüleri alınarak ZEISS EVO LS 10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

UV-VIS Spektrofotometresi: Bölümümüze ait olan PG Instruments T60 marka çift ışın demetli spektrofotometre kullanılarak UV-Vis spektrumları alınmıştır.

Elektro-eğirme Cihazı: Mikro/nanoliflerin eldesinde Syringepump.com Model No: NE-300 spineret cihazı kullanılmıştır.

Mikro Ekstrüder: Kompozitlerin eldesinde Xplore (Sittard Holland) MC15HT model cihaz kullanılmıştır.

Hassas Terazı: Precisa marka XB 220A model hassas terazı kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

3.3.1 Progesteron Yüklü Poliüretan Sentezi

Progesteron yüksüz ve progesteron yüklü disodyum oktaborat içeren poliüretanlar tek aşamalı sentez yöntemiyle 24 °C de hazırlandı. Çizelge 4.1 'de verilen miktarlara göre progesteron, disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT), polyol ve TDI (toluen diizosiyanat) hassas terazı kullanılarak tartıldı. Tartılan polyole progesteron hormonu ve disodyum oktaborat tetrahidrat ilave edilerek homojen oluncaya kadar karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan homojen karışıma TDI ilave edilerek karıştırıldı ve kalıba döküldü. Kalıba dökülen poliüretan malzemeler 3 günün sonunda kalıptan çıkarılarak kurutuldu. Poliüretanların sentez şeması Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

3.3.2. Elektro Eğirme Yöntemiyle Prg yüklü PAN/DOT/h-BN Nanoliflerinin Hazırlanması

Elektro eğirme yöntemiyle yapılan ön çalışmalarda Syringepump.com Model No: NE-300 spineret cihazı kullanılmış ve Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Poliakrilonitril (PAN) polimerinin kütlece %10,0 (w/w)’ luk ve %5 (w/w)’ lik 100 ml çözeltisi PAN’ın dimetilformamid (DMF) içerisinde manyetik karıştırıcıda 2 saat tamamen çözülmesiyle hazırlanmıştır. Ticari PAN polimerinden elektro-eğirme yöntemi ile lif üretimi için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Nanolif üretiminde kollektör ile nozzle arasındaki mesafe 15 cm (150mm) tutulmuştur. Hazırlanan çözeltiye progesteron hormonu ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile tamamen çözünmesi sağlanmış ve miktarlar Çizelge 4.3’ de gösterilmiştir. Elektro-eğirme sonucu elde edilen lifler vakum etüvünde 25 °C sıcaklıkta kurumak üzere 24 saat bekletilmiştir.



Şekil 3.1. Kullanılan elektro-eğirme cihazı

3.3.3. Disodyum oktaborat (DOT) ve h-BN İçeren Kompozitlerin Sentezi

Kompozit numuneleri Xplore (Sittard,Holland) MC15HT model mikro ekstrüder (Şekil 3.2) kullanarak Çizelge 3.2’de gösterilen miktarlara göre hassas terazi ile ölçüm yapılarak hazırlanmıştır. Homojen karışımlar elde edebilmek için beher içerisinde yaklaşık 10 dakika manuel karıştırıldı. Daha sonra DOT ve PAN takviye malzemesi olarak poliakrilonitril, kitosan, disodyum oktaborat, polipropilen, polietilen, h-BN içeren hazırlanan karışımlar birlikte dönen çift vidalı mikro ekstrüder de filament halinde elde edildi daha sonra granül hale getirildi. Bu çalışmada kullanılan sıcaklık değerleri için tercih edilen sıcaklık profili 50°C / 180°C / 185°C / 190°C / 190°C / 200°C ‘dir. Eriyik

sıcaklık ise 174°C olarak cihazdan okunmuştur. Ekstrüderin çalışma sıcaklığı, vida hızı gibi bilinen işlem parametreleri son ürünün özelliklerini etkilemektedir.



Şekil 3.2. Xplore (Sittard,Holland) MC15HT mikro ekstrüder cihazı

3.4. Şişme Oranları

Elde edilen poliüretanların şişme oranlarını ölçmek için 25 °C ile 37°C sıcaklık değerlerinde, destile edilmiş su ve tampon çözelti içerisinde 24 saat boyunca bekletildi. Numuneler, belirli zaman aralıklarında çıkartılarak fazla yüzey suyu kurutulduktan sonra tartıldı. Aşağıda belirtildiği gibi % şişme oranları hesaplandı:

Ws: Belirli bir sıcaklıkta şişmiş poliüretanların ağırlığı

Wd: Gece boyunca vakum altında kurutmadan sonra ki poliüretanların kuru ağırlığıdır.

$$\text{Şişme Oranı (\%)} = \frac{(Ws - Wd)}{Wd} \quad (3.1)$$

3.5. In-vitro Progesteron yükleme ve Salım alışmalarının Yapılması

Progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların 25 °C ve 37 °C’de tampon çözelti içinde (in vitro) bekletildi belirli zaman aralıkları ile UV’ de 248 nm dalga boyunda ölçüm alınarak % salım değerleri hesaplanarak grafiği oluşturuldu.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında; veterinerlikte kullanılabilmesi medikal implant olarak kullanılabilmesi amacıyla çeşitli polimerik malzemeler sentezlenmiştir.

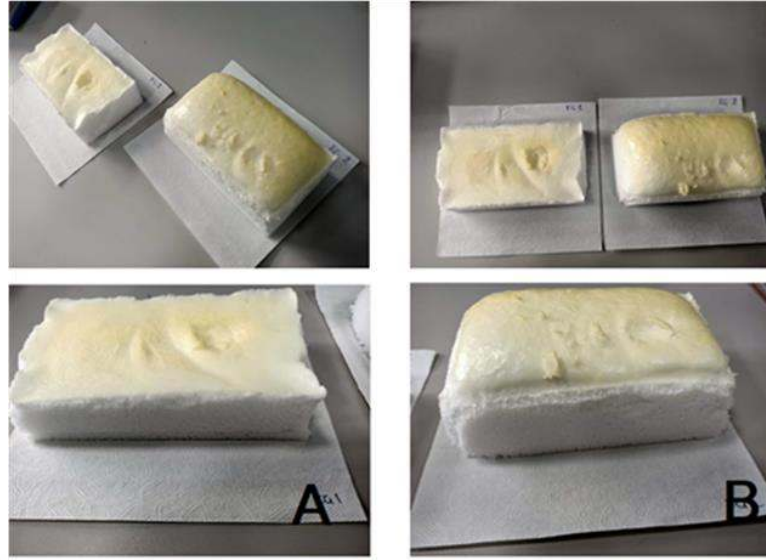
Bu polimerik malzemeler üç ana başlık altında incelenebilir. Bunlar hayvanlarda östrus kontrolünde kullanılabilmesi amacıyla Prg yüklü poliüretan malzemeler, bor/bor bileşikleri içeren kompozitler ve üçüncü olarak da Prg yüklü nanolifler. Elde edilen malzemelerin yapısal özellikleri FT-IR ile, ısı özellikleri (DSC, TGA) ile, morfolojik özellikleri SEM ile, Prg yüklü malzemelerin ilaç yükleme ve salım testleri in-vitro ortamda gerçekleştirilmiştir.

4.1. Elde Edilen Poliüretan Malzemeler

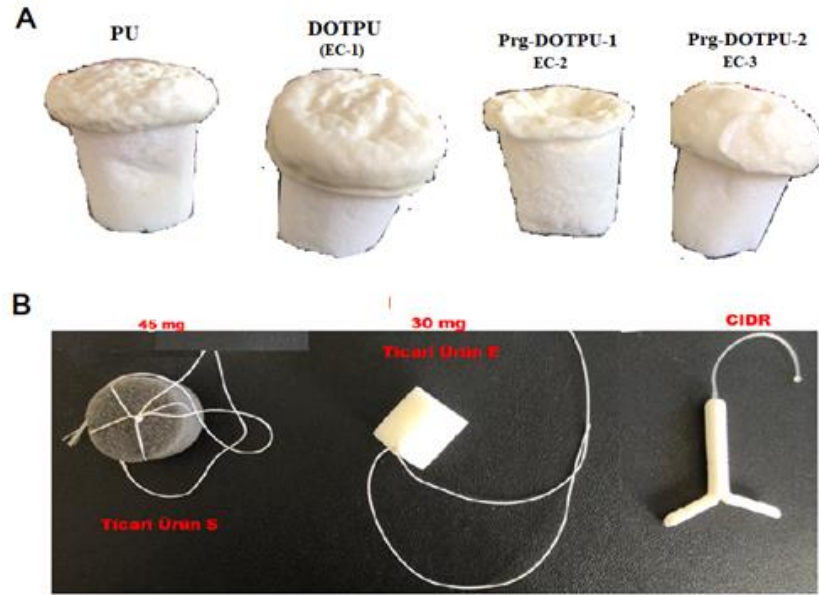
Öncelikle Progesteron yüklü ve progesteron yüksüz disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların sentezlendi. Poliüretanların sentezi Bölüm 3.3.1’de belirtildiği gibi yapılmıştır. Sentez şeması Şekil 4.1 ve maddelerin kullanılan miktarlar ise Çizelge 4.1, fotoğrafları ise Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Elde edilen poliüretanlar ve ticari ürünlerin fotoğrafları ise Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1. Progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan sentezi

Numune	Polyol (g)	TDI (g)	Di sodyum oktaborat (DOT) (g)	Progesteron (g)	Trietilen- diamin (g)	Polidimetil- siloksan (g)	Stonnous Octoate (g)	Su (ml)	Verim (g)
PU	68.16	29.69	-	-	0.19	0.26	0.09	1.61	60.57
DOTPU (EC-1)	68.24	27.84	1.81	-	0.12	0.25	0.14	1.65	62.99
Prg DOTPU-1 (EC-2)	67.76	27.53	1.81	0,78	0.12	0.27	0.11	1.62	64.76
Prg DOTPU-2 (EC-3)	67.12	2627.40	1.82	1,58	0.12	0.25	0.10	1.61	62.74



Şekil 4.2. A) Prg yüksüz (DOTPU), B) (PDOTPU-1) Prg yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların fotoğrafları



Şekil 4.3. A) PU, (DOTPU) Prg yüksüz, Prg yüklü (PDOTPU-1), (PDOTPU-2) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların, B) Ticari satılan Prg yüklü poliüretanların fotoğrafları

Poliüretanların spektroskopik karakterizasyonu ATR/FT-IR analiziyle gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren (PDOTPU) ve progesteron yüksüz disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların (DOTPU) termal özelliklerine ait DSC sonuçları Çizelge 4.4 ve Şekil 4.18'de görülmektedir. Elde edilen poliüretanların TGA analiz sonuçlarının değerleri Çizelge 4.5 ve Şekil 4.19'da görülmektedir. Saf progesteron ile progesteron yüklü ve progesteron yüksüz disodyum oktaborat naopartikülleri içeren poliüretanların morfolojik özellikleri SEM ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.21. ve Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Progesteron yüklü ve progesteron yüksüz disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların (2- 24 saat) aralığında 25 °C ile 37 °C su ve tampon çözeltideki şişme deneyi yapılmış, sonuçlar Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de verilmiştir. Progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların % progesteron salım çalışmaları yapılmış, sonuçlar Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da gösterilmektedir. Progesteronun standart tampon eğri grafikleri ise Şekil 4.27'de verilmiştir.

4.2. Hazırlanan Kompozitler

Bu çalışmada kompozitlerin eldesi Bölüm 3.3.3'de açıklandığı gibi mikro-ekstrüderde gerçekleştirildi. Hazırlanan kompozitlerin % bileşimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir ve fotoğrafları Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Kompozitlerin ATR/FT-IR spektrumları Şekil 4.7-4.16'da, TGA termogramı ise Şekil 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Elde edilen kompozitlerin % bileşimleri

1. SET						
	PAN	PP	PE	DOT	Chi	h-BN
PE₁₀₀ EC1S	-	-	100	-	-	-
2. SET						
PE₉₉DOT₁ EC2S1	-	-	99	1	-	-
PE₉₇DOT₃ EC2S2	-	-	97	3	-	-
PE₆₇Ch₃₃ EC2S3			67	-	33	
PE₆₆PAN₁₇Ch₁₇ EC2S4	17	-	66	-	17	-
PE₆₄PAN₁₇Ch₁₇DOT₂ EC2S5	17		64	2	17	
PE₆₄PAN₁₇Ch₁₇h-BN₂ EC2S6	17		64	-	17	2
PE₅₀DOT₂PAN₂₃Ch₂₃h-BN₂ EC2S7	23	-	50	2	23	2
3. SET						
PP₁₀₀ EC3S	-	100	-	-	-	-
4. SET						
PP₉₉DOT₁ EC4S1	-	99	-	1	-	-
PP₉₇DOT₃ EC4S2	-	97	-	3	-	-
PP₆₇Ch₃₃ EC4S3	-	67	-	-	33	-
PP₆₆PAN₁₇Ch₁₇ EC4S4	17	66	-	-	17	-
PP₆₄PAN₁₇Ch₁₇DOT₂ EC4S5	17	64	-	2	17	-
PP₆₄PAN₁₇Ch₁₇h-BN₂ EC4S6	17	64	-	-	17	2
PP₅₀DOT₂PAN₂₃Ch₂₃h-BN₂ EC4S7	23	50	-	2	23	2



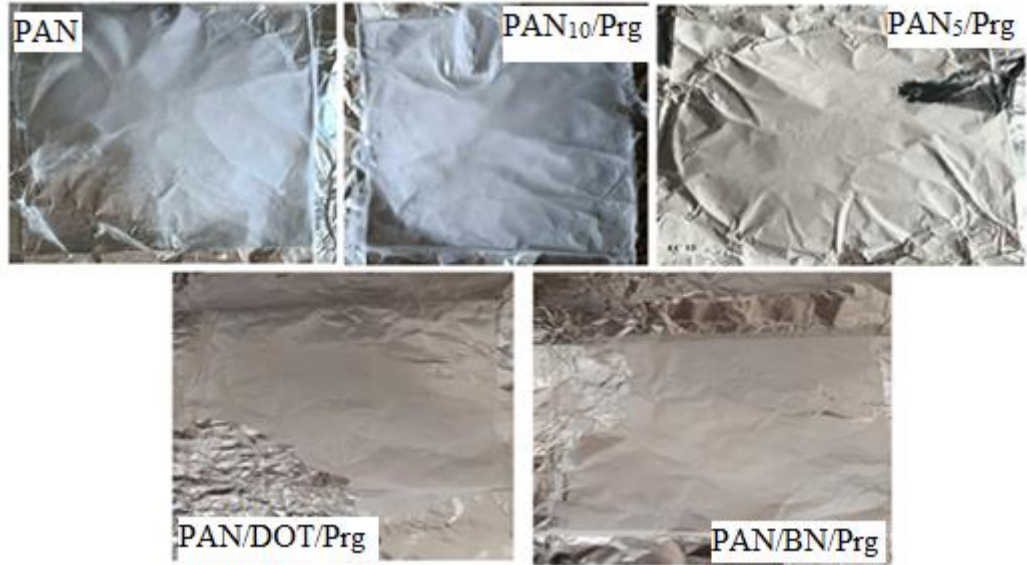
Şekil 4.4. Elde edilen kompozitlerin fotoğrafları

4.3. Elde Edilen Nanolifler

Prg yüklü nanolifler Bölüm 3.3.2’ de bahsedildiği gibi elektro-eğirme yöntemiyle gerçekleştirildi. Elektro-eğirme yöntemiyle elde edilen Prg yüklü nanoliflerin fotoğrafları Şekil 4.5’de gösterilmektedir. Prg yüklü nanoliflerin sentez miktarları ve koşulları ise Çizelge 4.3’de verilmiştir. Nanoliflerin spektroskopik karakterizasyonu ATR/FT-IR analiziyle gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.17’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Progesteron yüklü nanoliflerin sentez miktarları ve koşulları

Örnek Kodu	PAN (g)	Prg (g)	DOT (g)	h-BN (g)	DMF (mL)	Voltaj (kV)	Akış Hızı (μ l/dk)	Mesafe (mm)
EC 10 (PAN ₁₀₀)	10,01	-			90	16,5	10	150
PAN ₉₉ Prg ₁ EC 11 (%10 PAN + Pro)	10,01	1,01			90	16,5	10	150
PAN ₉₉ Prg ₁ EC 12 (%5 PAN + Pro)	5,00	1,00	-	-	95	16,5	10	150
Prg ₁ - PAN ₁₀ DOT _{0,1}	10,01	0,99	0,1	-	90	16,5	10	150
Prg ₁ - PAN ₁₀ BN _{0,1}	10,00	0,99	-	0,1	90	16,5	10	150

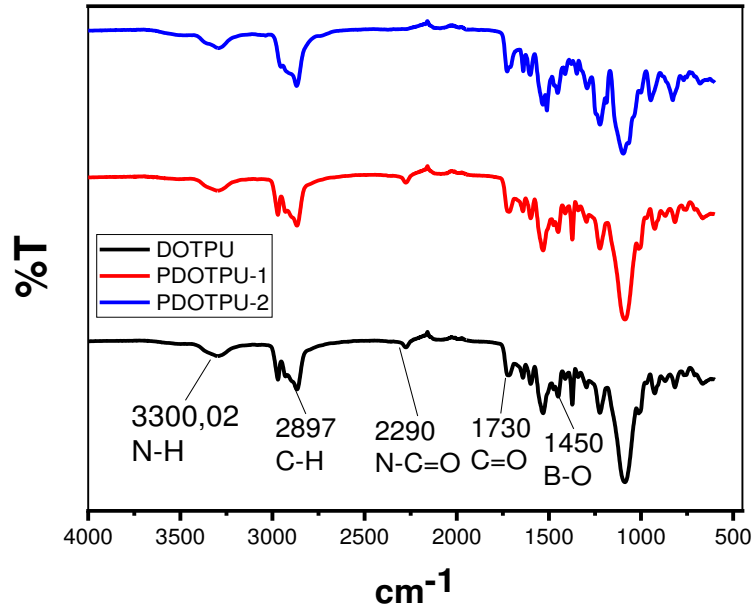


Şekil 4.5. Elektro-eğirme yöntemiyle elde edilen liflerin fotoğrafları

4.4. Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

4.4.1. Poliüretanların FT-IR Spektroskopisi

Elde edilen poliüretanların FT-IR spektroskopisi Bölüm 3.2’de açıklandığı gibi 400-4000 cm^{-1} aralığında yapılmış olup spektrumu ise Şekil 4.6’ da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların

A) Prg yüksüz (DOTPU), B) Prg yüklü (PDOTPU—1)

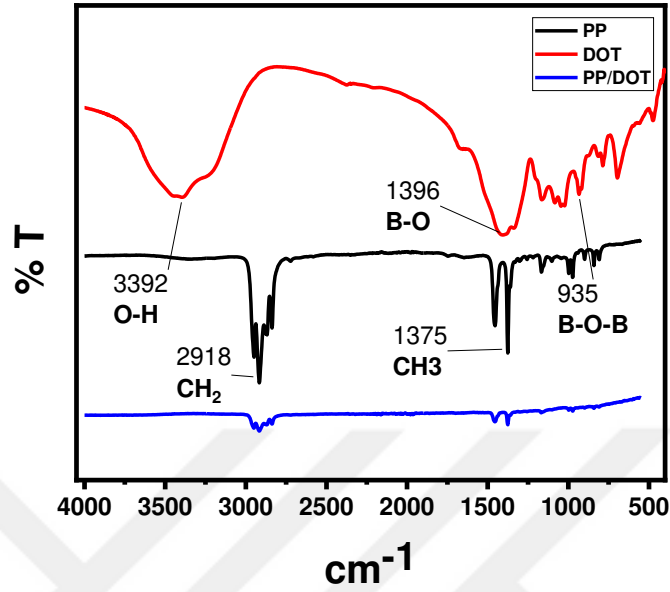
C) Prg yüklü (PDOTPU-2) ATR/ FTIR spektrumları

DOTPU, PDOTPU-1 ve PDOTPU-2 Şekil 4.6’da verilen ATR/FTIR spektrumlarına göre; poliüretanlara ait 3290 cm^{-1} görülen N-H piki, 2275 cm^{-1} N-C=O piki, 1750 cm^{-1} de görülen C=O bağına ait pikler karakteristik piklerdir. Disodyum oktaborata ait B-O pikinin 1450 cm^{-1} de görülmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. Üstelik PDOTPU-1 de ki progesteron miktarının iki katına çıkarılması ile progesterona ait 1690-1660 cm^{-1} de ki karakteristik keton piklerinin büyümesi progesteronun yapıda bulunduğunu göstermektedir.

4.4.2. Kompozitlerin ATR/FT-IR Spektroskopisi

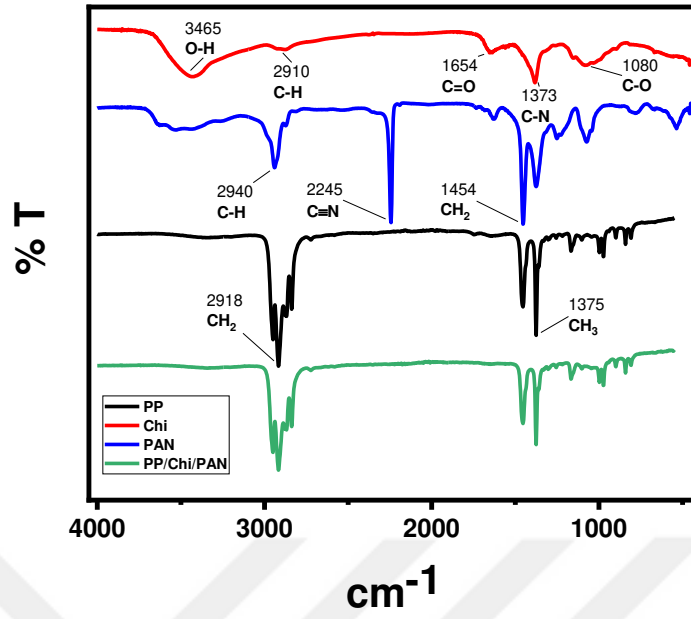
FT-IR spektroskopisi ile kompozitlerin yapısal özellik ölçümleri 400-4000 cm^{-1} aralığında Bölüm 3.2’de açıklandığı gibi yapılmıştır. Elde edilen kompozitlerin

spektrumları Şekil 4.7-4.16'da verilmiştir. Ayrıca her bir kompozit numunesinin ATR/FT-IR spektrumları EK 1' de verilmiştir.



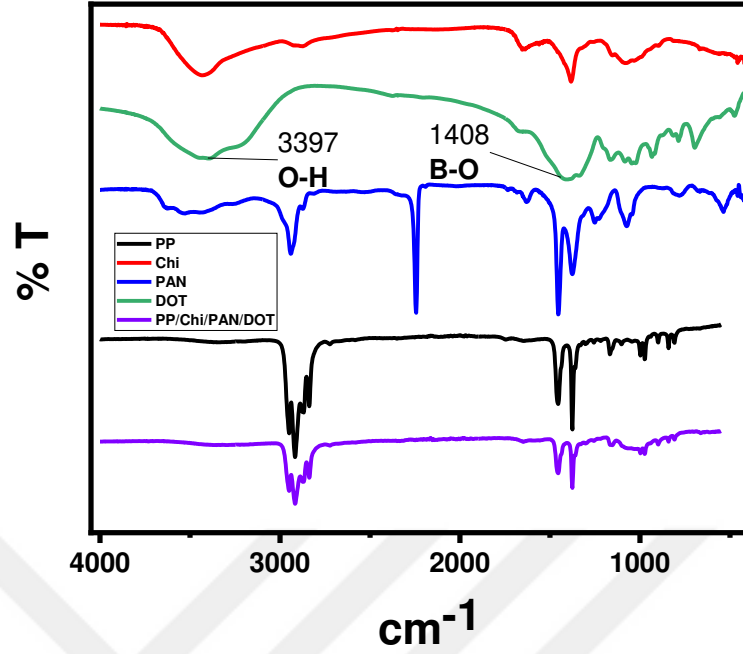
Şekil 4.7. Elde edilen PP/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

Şekil 4.7 ve EK-1 Şekil 4.5'de PP/DOT kompozitine ait ATR/FT-IR spektrumu gösterilmektedir. Polipropilene ait sp^3 gruplarından gelen keskin C-H gerilme piki 2918 cm^{-1} dalga boyunda ve 1375 cm^{-1} civarında C-O piki görülmüştür. Disodyum oktaborat'a (DOT) ait karakteristik B-O ve B-O-B pikleri ise 1460 cm^{-1} ile 974 cm^{-1} dalga boyunda açıkça görülmüştür.



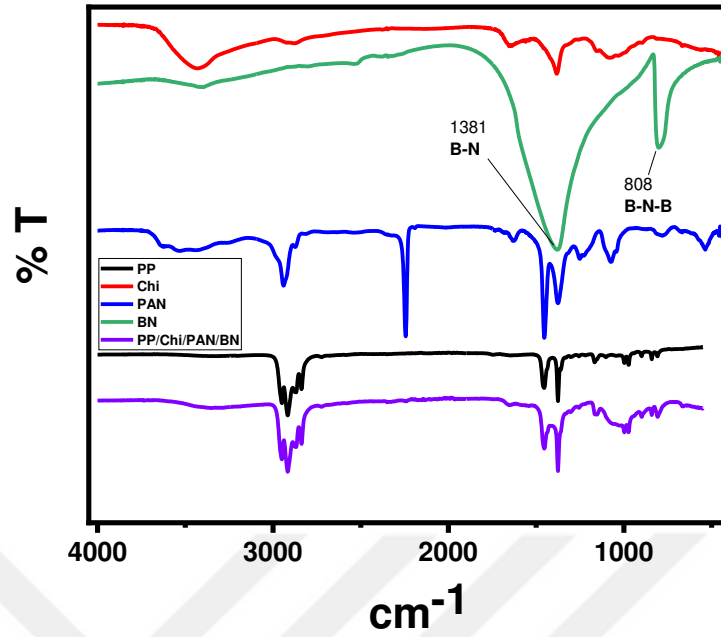
Şekil 4.8. Elde edilen PP/Chi/PAN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

EK-1 Şekil 4.6’da ve Şekil 4.8’de PP/Chi/PAN kompozitine ait ATR/FTIR spektrumu gösterilmektedir. Spektrumda da gösterildiği üzere 2245-2250 cm^{-1} dalga boyu civarında PAN’a ait karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ (Nitril grubu) piki görülmektedir. Kitosan’a ait geniş O-H / N-H karakteristik piki ise 3335 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Polipropilene ait keskin C-H gerilme piki 2914 cm^{-1} dalga boyunda görülmüştür. 1375 cm^{-1} dalga boyunda CH_3 pikleri gözlenmiştir.



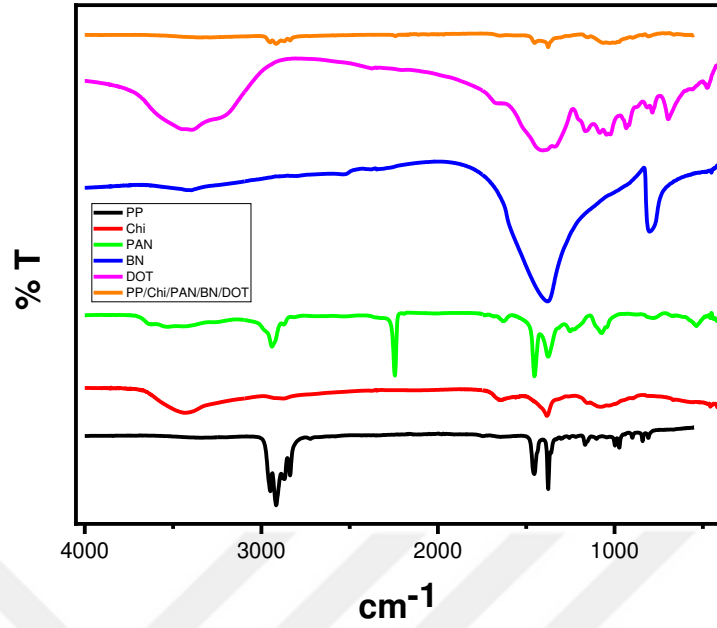
Şekil 4.9. Elde edilen PP/Chi/PAN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

Şekil 4.9 ve EK-1 Şekil 4.7’de PP/Chi/PAN/DOT kompozitine ait ATR/FTIR spektrumu gösterilmektedir. Spektrumda da gösterildiği üzere 1652 cm^{-1} dalga boyunda N-H piki kitosana ait olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra DOT’a ait karakteristik B-O pikleri ise 1458 cm^{-1} açıkça görülmüştür. 1375 cm^{-1} de CH_3 gerilme piki ve 999 cm^{-1} de DOT’a ait B-O piki gözlemlenmiştir. Polipropilene ve PAN ait C-H gerilme piki 2916 cm^{-1} civarında görülmüştür. Bu verilere göre malzemelerin kompozite kimyasal olarak katkı sağladığı görülmektedir.



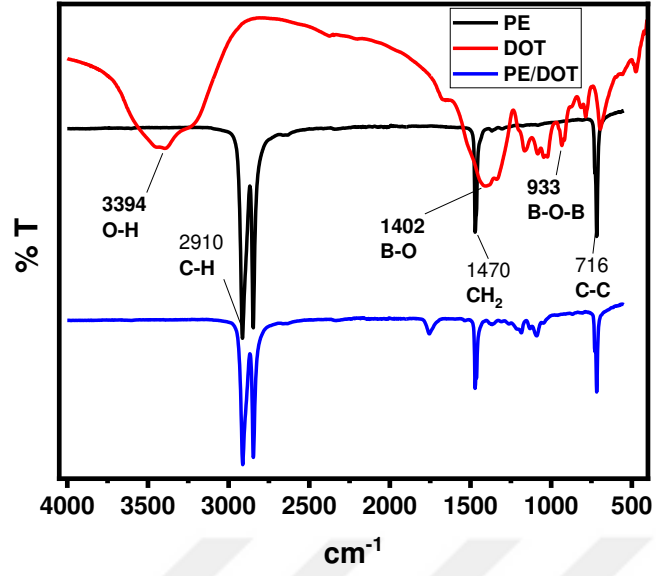
Şekil 4.10. Elde edilen PP/Chi/PAN/BN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

Şekil 4.10 ve EK-1 Şekil 4.8’de PP/Chi/PAN/BN kompozitine ait ATR/FTIR spektrumu gösterilmektedir. Spektruma göre; Polipropilene ve PAN’a ait C-H gerilme piki 2916 cm^{-1} civarında görülmüştür. 1460 cm^{-1} C-H gerilme piki, 999 cm^{-1} de ise C=O (karbonil grubu) piki görülmektedir. h-BN ait karakteristik B-N piki ise 1375 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Kitosan’a ait 1660 cm^{-1} civarında amid yapılarla ilişkili olan NH_2 piki gözlemlenmiştir. Gösterilen spektruma göre bileşenlerin kompozit yapısında bulunduğunu söylememiz mümkündür.



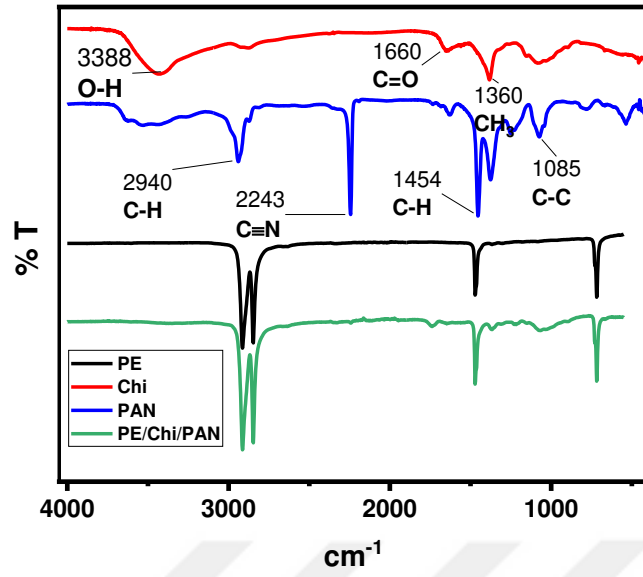
Şekil 4.11. Elde edilen PP/Chi/PAN/BN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

Şekil 4.11 ve EK-1 Şekil 4.9’da PP/Chi/PAN/BN/DOT kompozitine ait ATR/FTIR spektrumu gösterilmektedir. Spektrumda da gösterildiği üzere kompozit; yapıdaki tüm bileşenlere ait karakteristik pikleri içermektedir. 2245-2250 cm^{-1} civarında PAN’a ait karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ (Nitril grubu) piki görülmektedir. Disodyum oktaborat’a (DOT) ait karakteristik B-O ve B-O-B pikleri ise 1455 cm^{-1} ile 812 cm^{-1} de açıkça görülmüştür. Kitosan’a ait geniş O-H / N-H karakteristik piki ise 3335 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Polipropilene ait C-H gerilme piki 2915 cm^{-1} civarında görülmüştür. Kompozit yapısında bileşenlere ait piklerin görülmesi kompozitin elde edildiğini ve bileşenlerin yapıda olduğunu göstermektedir.



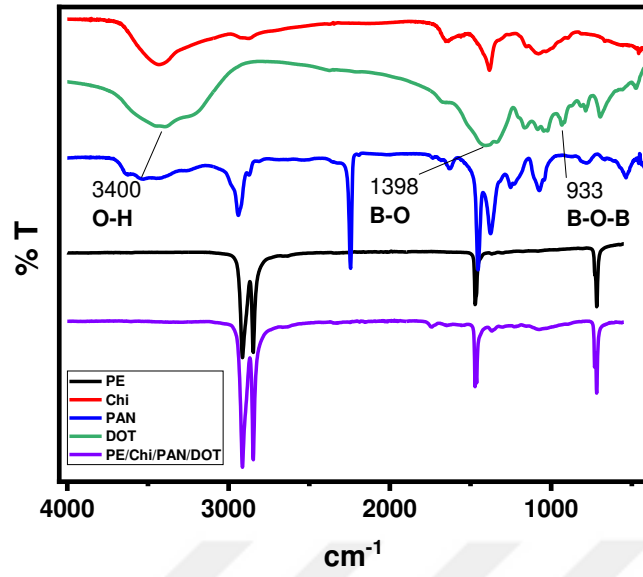
Şekil 4.12. Elde edilen PE/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

EK-1 Şekil 4.10 ve Şekil 4.12’de verilen PE/DOT kompozitine ait ATR/FTIR spektrumu verilmiştir. 2912 cm^{-1} dalga boyunda PE ait C-H gerilme piki ve 717 cm^{-1} dalga boyunda C-C piki görülmüştür. CH_2 gruplarına ait bükülme piki 1470 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmiştir. Disodyum oktaborata ait karakteristik B-O piki 1100 cm^{-1} dalga boyunda açıkça görülmektedir.



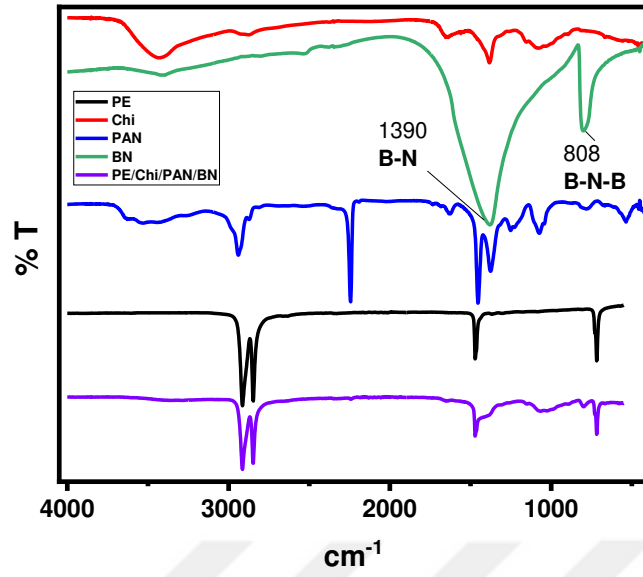
Şekil 4.13. Elde edilen PE/Chi/PAN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

Şekil 4.13 ve EK-1 Şekil 4.11’de verilen PE/Chi/PAN kompozitine ait ATR/FTIR spektrumu verilmiş olup spektruma göre; PE ait C-H gerilme piki 2914 cm^{-1} civarında ve 717 cm^{-1} dalga boyunda C-C piki görülmüştür. CH_2 gruplarına ait bükülme piki 1471 cm^{-1} dalga boyunda ve PAN’a ait pik 1367 cm^{-1} dalga boyunda CH-CH_2 gruplarındaki titreşimler gözlenmiştir. 1735 cm^{-1} dalga boyunda kitosanın amid gruplarına ait C=O piki gözlenmiştir. 1080 cm^{-1} dalga boyunda ise C-C piki görülmektedir.



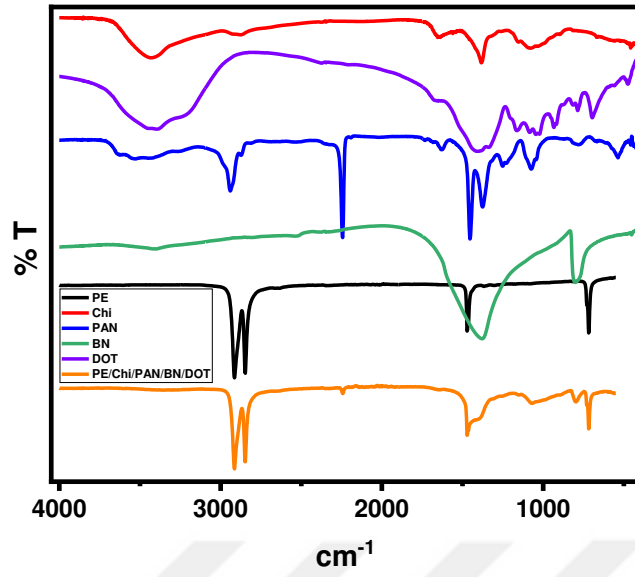
Şekil 4.14. Elde edilen PE/Chi/PAN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

Şekil 4.14 ve EK-1 Şekil 4.12’de verilen PE/Chi/PAN/DOT kompozitine ait ATR/FTIR spektrumu verilmiştir. PE ait C-H gerilme piki 2914 cm^{-1} civarında ve 717 cm^{-1} dalga boyunda C-C piki görülmüştür. PAN’a ait CH_2 gruplarına ait bükülme piki 1471 cm^{-1} dalga boyunda ve 1367 cm^{-1} dalga boyu N-H gözlenmiştir. 1740 cm^{-1} dalga boyunda kitosanın amid gruplarına ait C=O piki gözlenmiştir. 1083 cm^{-1} civarında disodyum oktaborata ait B-O-B piki açıkça görülmektedir.



Şekil 4.15. Elde edilen PE/Chi/PAN/BN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

Şekil 4.15 ve EK-1 Şekil 4.13'de verilen PE/Chi/PAN/BN kompozitine ait ATR/FTIR spektrumu göre; PE göstergesi olan alifatik C-H gerilme piki 2914 cm^{-1} civarında görülmüştür. Yanı sıra PAN'ın metilen (CH_2) gruplarına ait bükülme piki 1471 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenmiştir. 1080 cm^{-1} civarında C-O gerilme piki ve 805 cm^{-1} dalga boyunda h-BN karakteristik B-N-B titreşim piki görülmektedir. 1655 cm^{-1} dalga boyunda kitosanda ki amid grubu kaynaklı C=O gerilme piki gözlenmiştir. 717 cm^{-1} dalga boyunda C-C piki görülmüştür.

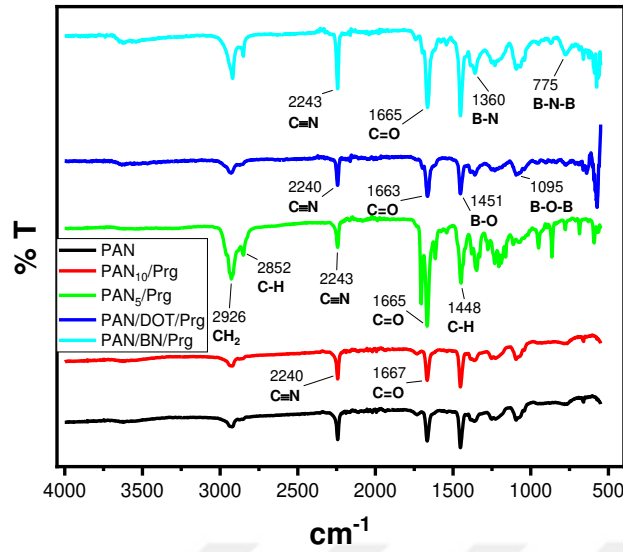


Şekil 4.16. Elde edilen PE/Chi/PAN/BN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

Şekil 4.16 ve EK-1 Şekil 4.14’de PE/Chi/PAN/BN/DOT kompozitine ait ATR/FTIR spektrumu gösterilmektedir. Spektruma göre kompozitte $2245\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ civarında PAN’a ait karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ (Nitril grubu) piki görülmektedir. h-BN ait karakteristik B-N veya B-O-B pikleri 804 cm^{-1} dalga boyunda açıkça görülmüştür. 1075 cm^{-1} dalga boyunda kitosanda ki alkolik veya DOT katkısından gelebilecek ester gruplarına ait C-O gerilme piki gözlemlenmiştir. Polietilenin metilen (CH_2) gruplarına ait bükülme piki 1471 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenmiştir. Alifatik hidrokarbon zincirlerinden kaynaklanan C-H gerilme piki 2914 cm^{-1} civarında görülmüştür. Spektruma göre başarılı bir şekilde çok bileşenli bir kompozitin elde edildiği söylenebilir.

4.4.3. Nanoliflerin ATR/FT-IR Spektroskopisi

FT-IR spektroskopi ile kompozitlerin yapısal özellik ölçümleri $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında Bölüm 3.2’de açıklandığı gibi yapılmıştır. Elde edilen kompozitlerin spektrumları Şekil 4.7-4.16’da verilmiştir. Ayrıca her bir kompozit numunesinin ATR/FT-IR spektrumları EK 1’de verilmiştir.



Şekil 4.17. Elde edilen nanoliflerin ATR/ FTIR spektrumları

Şekil 4.17’de Prg yüklü PAN/DOT/BN (Prg-PAN/DOT/BN) nanoliflerinin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Siyah olarak gösterilen saf PAN’in spektrumu karşılaştırma amaçlı konmuştur. PAN ait 2240 cm^{-1} dalga boyu civarında karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitril grubu) piki tüm spektrumlarda görülmüştür. Farklı oranlarda Prg yüklü %10’luk PAN kırmızı spektrumda Prg yüklü %5 PAN yeşil spektrumları gösterilmektedir ve spektrumda Prg miktarı sabit olup PAN miktarları farklıdır. Her iki spektruma da progesteronun keton gruplarına ait $\text{C}=\text{O}$ karbonil piki 1665 cm^{-1} dalga boyu civarında açıkça gözlenmiştir. PAN miktarının azalmasıyla progesterona ait pikler daha netlik ve keskinlik kazanmıştır. Prg-PAN yeşil spektrumda 2852 cm^{-1} dalga boyunda progesteronun alkil gruplarından kaynaklı C-H piki net bir şekilde görülmektedir. Prg-PAN/DOT lifine ait mavi spektrumda ise; 2240 cm^{-1} dalga boyunda PAN’in karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ piki görülmüştür. Bunun yanı sıra DOT’a ait 1451 cm^{-1} dalga boyunda B-O pikinin ve 1095 cm^{-1} civarında B-O-B pikinin varlığı yapıya disodyum oktaboratin dahil olduğunu göstermektedir. 1663 cm^{-1} dalga boyunda progesteronun keton gruplarına ait $\text{C}=\text{O}$ piki görülmesi de progesteron varlığını doğrulamaktadır. PAN/BN/Prg lifine ait spektrum turkuvaz renklidir. Bu spektruma göre; yine 2243 cm^{-1} dalga boyunda PAN karakteristik $\text{C}\equiv\text{N}$ piki bulunur. 1665 cm^{-1} dalga boyunda progesteron varlığını gösteren $\text{C}=\text{O}$ karbonil piki görülmektedir. h-BN varlığını gösteren 1360 cm^{-1} de B-N gerilmesi piki ve 775 cm^{-1} dalga boyu civarında B-N-B pikleri açıkça görülmektedir.

4.5. Isıl Özellikler (DSC, TGA Sonuçları)

4.5.1. Poliüretanların (DSC, TGA Sonuçları)

Prg yüklü poliüretanların sentezi Bölüm 3.3.1’de belirtildiği gibi yapılmıştır. Poliüretanların TGA analizleri Bölüm 3.2’de belirtildiği gibi 20-900°C sıcaklık aralığında, N₂ (azot) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri Bölüm 3.2’de bahsedildiği gibi iki çekimde yapıldı ve EK 2’de gösterildi. Progesteronun DSC ve TGA analiz sonuçları sırasıyla EK 2- Şekil 4.1 ve EK 3- Şekil 4.1’de, DOT’ın TGA termogramı EK 3- Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Prg yüklü ve Prg yüksüz DOT nanopartikülleri içeren poliüretanların DSC sonuçları Çizelge 4.4’de ve DSC termogramı Şekil 4.18’de görülmektedir. Poliüretanların TGA analiz sonuçlarının değerleri Çizelge 4.5’de ve Şekil 4.19’da görülmektedir.

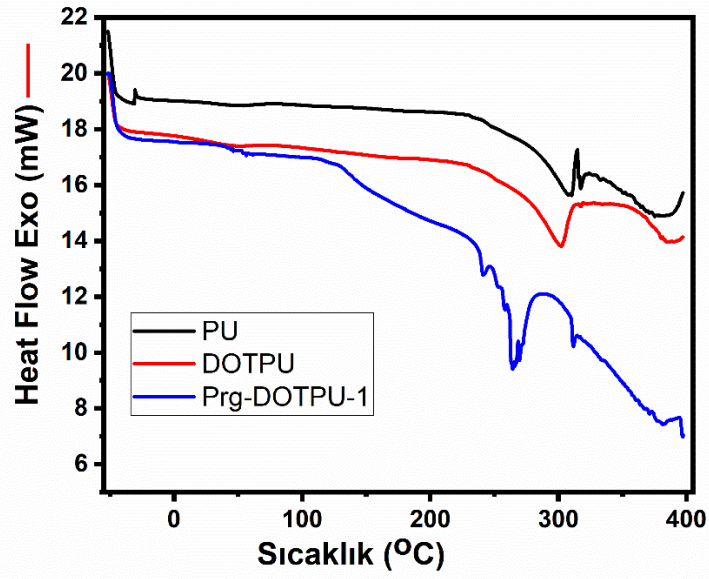
Çizelge 4.4. Poliüretan (PU), progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan (PDOTPU-1) ve progesteron yüksüz disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan (DOTPU) DSC analiz sonuçları

KOD	DSC (°C)			
	T _{m1}	T _{m2}	T _{m3}	T _{g1}
Progesteron	133,25	-	-	-
PU	-	-	-	-46
DOTPU	262,7	289,6	324	-45,25
PDOTPU-1	248,1	269,9	321,6	-

T_m: Erime sıcaklığı

T_g: Camı geçiş sıcaklığı

Prg yüklü ve Prg yüksüz DOT nanopartikülleri içeren poliüretanların DSC analiz sonuçlarına göre; Poliüretanın camı geçiş sıcaklığı (T_g) -46 °C olarak ölçülmüştür. İçerisinde DOT nanopartikül içeren DOTPU numunesi için ise camı geçiş sıcaklığının (T_g) -45,25 °C olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 4.2’de verilen DSC analiz sonuçlarına göre Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat içeren poliüretanın erime sıcaklığının 262 °C olduğu, Prg yüklü disodyum oktaborat içeren poliüretanın (PDOTPU) erime sıcaklığının ise yaklaşık 14 °C düşerek 248 °C olduğu gözlemlenmiştir.



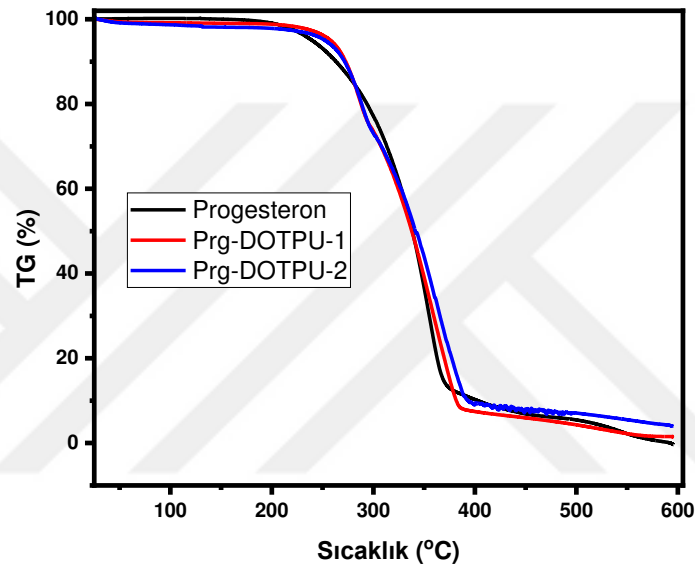
Şekil 4.18. Progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların DSC termogramı

Çizelge 4.5. Poliüretan (PU), progesteron yüklü disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan (PDOTPU-1)) ve progesteron yüksüz disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan (DOTPU) TGA analiz sonuçları.

KOD	TGA (°C)						
	T _{d1} °C	T _{d1} Ağır. kaybı %	T _{d2} °C	T _{d2} Ağır. kaybı %	T _{d3} °C	T _{d3} Ağır. kaybı %	Toplam Ağır. Kaybı %
Progesteron	-	0	200-333	99.9	-	-	-
PU	295	15	310-350	12	360-400	55	82
DOTPU	220-280	28	280-340	12	340-400	55	95
Prg-DOTPU-1	220-278	22	278-342	14	342-400	56	92

T_d: Bozunma sıcaklığı

Progesteron hormonunun Şekil 4.16’da verilen TGA termogramına bakılınca; Prg hormonunun 260-270 °C civarında tamamının bozunduğu görülmektedir. DOT içeren Prg yüklü (Prg-DOTPU-1) ve Prg yüksüz (DOTPU) poliüretanların TGA termogramlarına göre; DOTPU içeren poliüretanın 220 °C ye kadar kararlılığını korurken diğer malzemelerin nem kaybıyla beraber bozunmaya devam etmiş olduğu ve sonunda %95’lik bir ağırlık kaybına uğradığı gözlemlenmiştir. Prg-DOTPU yüklü DOT DOTPU’ya benzer bozunma değerleri göstermiş ve %92 ağırlık kaybetmiştir.

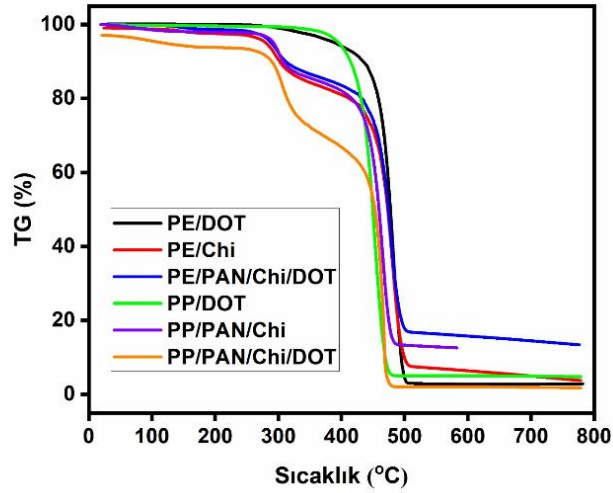


Şekil 4.19. Progesteron ve Prg yüklü DOT içeren poliüretanların TGA termogramı

4.5.2. Bazı Kompozitlerin TGA Sonuçları

Çizelge 4.6. Kompozitlerin TGA analiz sonuçları

KOD	TGA (°C)								Toplam Ağırlık Kaybı %
	T _{d1} °C	T _{d1} Ağırlık kaybı %	T _{d2} °C	T _{d2} Ağırlık kaybı %	T _{d3} °C	T _{d3} Ağırlık kaybı %	T _{d4} °C	T _{d4} Ağırlık kaybı %	
PE/DOT	295-510	97	-	-	-	-	-	-	97
PE/Chi	30-120	3	250-350	22	350-500	67	-	-	92
PE/PAN/Chi/DOT	30-120	3	200-300	18	300-500	73	500-600	10	84
PP/DOT	320-490	95	-	-	-	-	-	-	95
PP/PAN/Chi	30-120	3	200-300	14	300-500	70	-	-	87
PP/PAN/Chi/DOT	30-120	7	200-300	25	300-500	67	-	-	96



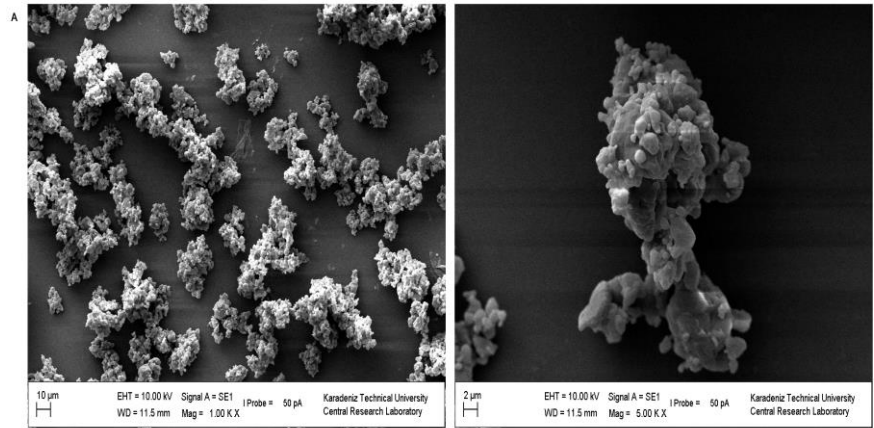
Şekil 4.20. Kompozitlerin TGA termogramı

Bu çalışma kapsamında elde edilen kompozitlerin Şekil 4.20’de verilen TGA termogramlarına göre; PE/DOT tek basamakta 450 °C civarında TG eğrisinde keskin bir düşüş göstererek neredeyse tamamının %97 termal bozunmaya uğradığı görülmektedir. Bu durum disodyum oktaboratin alev geciktirici etkisi sayesinde PE’e termal stabilite kazandırmış olabileceğini ifade eder. PE/Chi numunesinde ise; üç basamakta bozunduğu görülmektedir. 30-120 °C civarındaki birinci bozunma basamağında nem kaybı olduğu görülmektedir. Kütle kaybının daha düşük sıcaklıklarda yaklaşık 250 °C başladığı

görülmektedir. Bu erken kütle kaybı kitosanın 245 °C gibi düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamasından kaynaklı olduğunu göstermektedir. İkinci bozunma sıcaklığının yaklaşık 420 °C civarında başladığı görülmektedir. TGA termogramında görüldüğü gibi göre 508 °C civarında yaklaşık %93'lük bir kütle kaybına uğramıştır. PE/PAN/Chi/DOT kompozitinin TG eğrilerinde; iki basamakta bozunduğu görülmektedir. 260 °C- 270 °C'ye kadar termal kararlılığını korumuş fakat daha sonra %10 civarında bir kütle kaybına uğramıştır. İkinci bozunması ise yaklaşık 430 °C civarında başlamış olup %65'lik bir ağırlık kaybına uğramıştır. PP/DOT kompozit numunesinin TGA termogramı eğrisinin PE/DOT'ye benzer olduğu görülmektedir. Yaklaşık 370 °C civarına kadar termal stabilitesini korumuş fakat bu sıcaklıktan sonra %93'lük bir kütle kaybına uğradığı görülmüştür.

4.6.Morfolojik Özellikler (SEM) Sonuçları

Prg yüklü poliüretanların SEM analizi Bölüm 3.2'de belirtildiği gibi yapılmıştır. Progesteron hormonu ve DOTPU, Prg-DOTPU-1 Progesteron hormonunun SEM görüntüleri Şekil 4.21'de ve EK 4'de gösterilmiştir. Progesteron hormonun X1000 ve X 5000 magnifikasyonda ki SEM görüntülerinden yüzeyin tanecikli yapıda ve tomurcuklanmış şekilde olduğu görülmektedir.

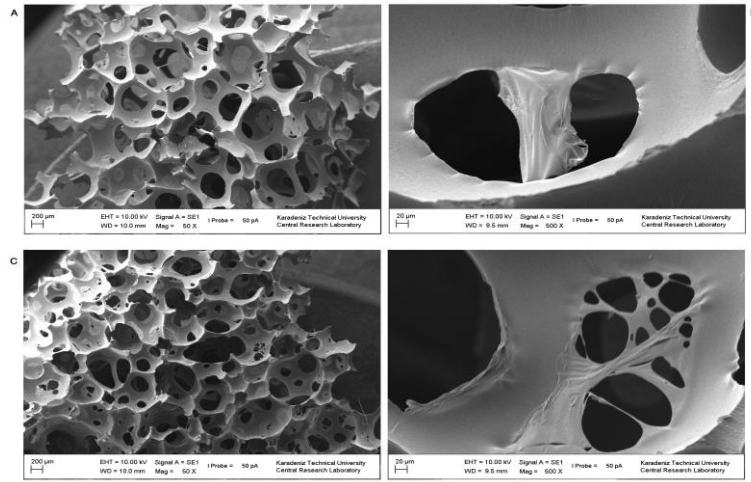


Şekil 4.21. Progesteron hormonu SEM görüntüleri

A) (büyütme x 1000), **B)** (büyütme x 5.000)

DOTPU ve Prg-DOTPU-1 poliüretanlarının SEM görüntüleri Şekil 4.22'de verilmiştir. Amin katalizörlerinin poliüretanların morfolojik özellikleri üzerine büyük etkisi olduğu bilinmektedir. Prg-DOTPU-1 numunesinin, DOTPU numunesine göre

yüzeyin daha gözenekli yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum sentezlenen poliüretanın içerisinde progesteron varlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.22. DOTPU ve Prg-DOTPU-1 poliüretanlarının SEM görüntüleri

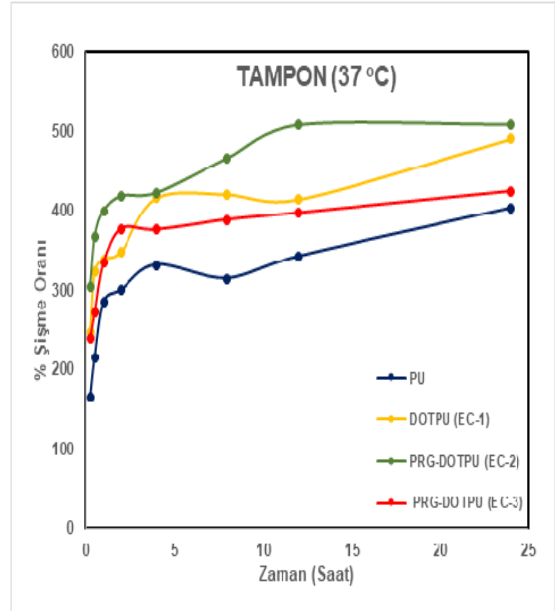
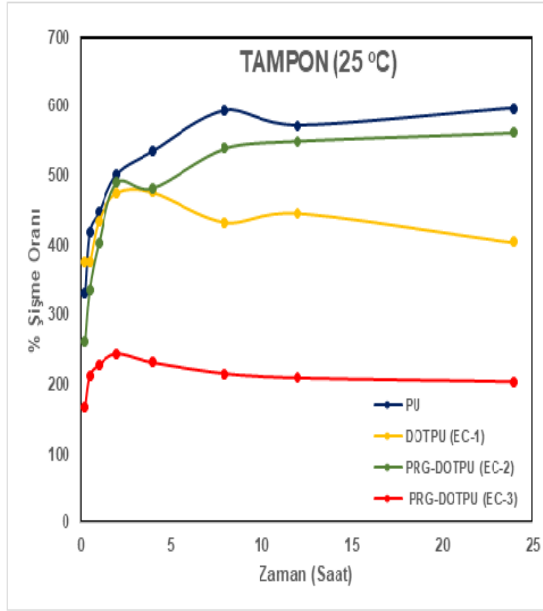
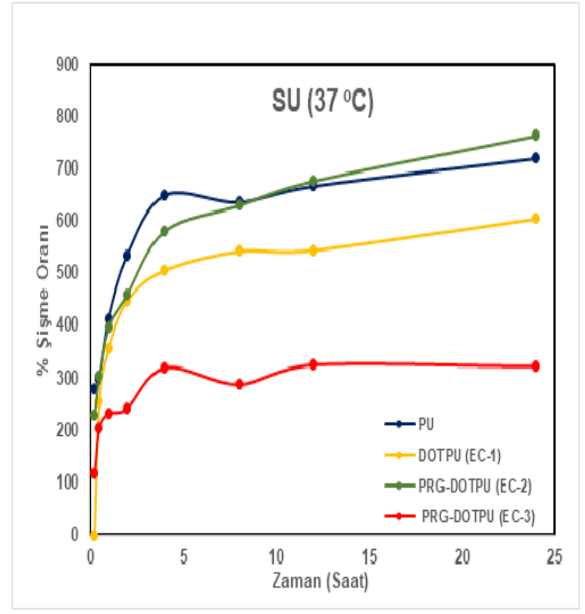
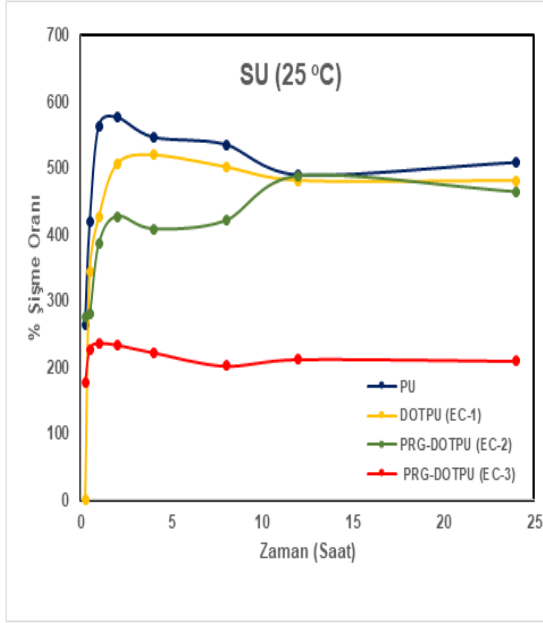
A) DOTPU (büyütme x 50), B) DOTPU (büyütme x 500),
C) Prg-DOTPU-1 (büyütme x 50), D) Prg-DOTPU-1 (büyütme x 500)

4.7. % Şişme Oranları

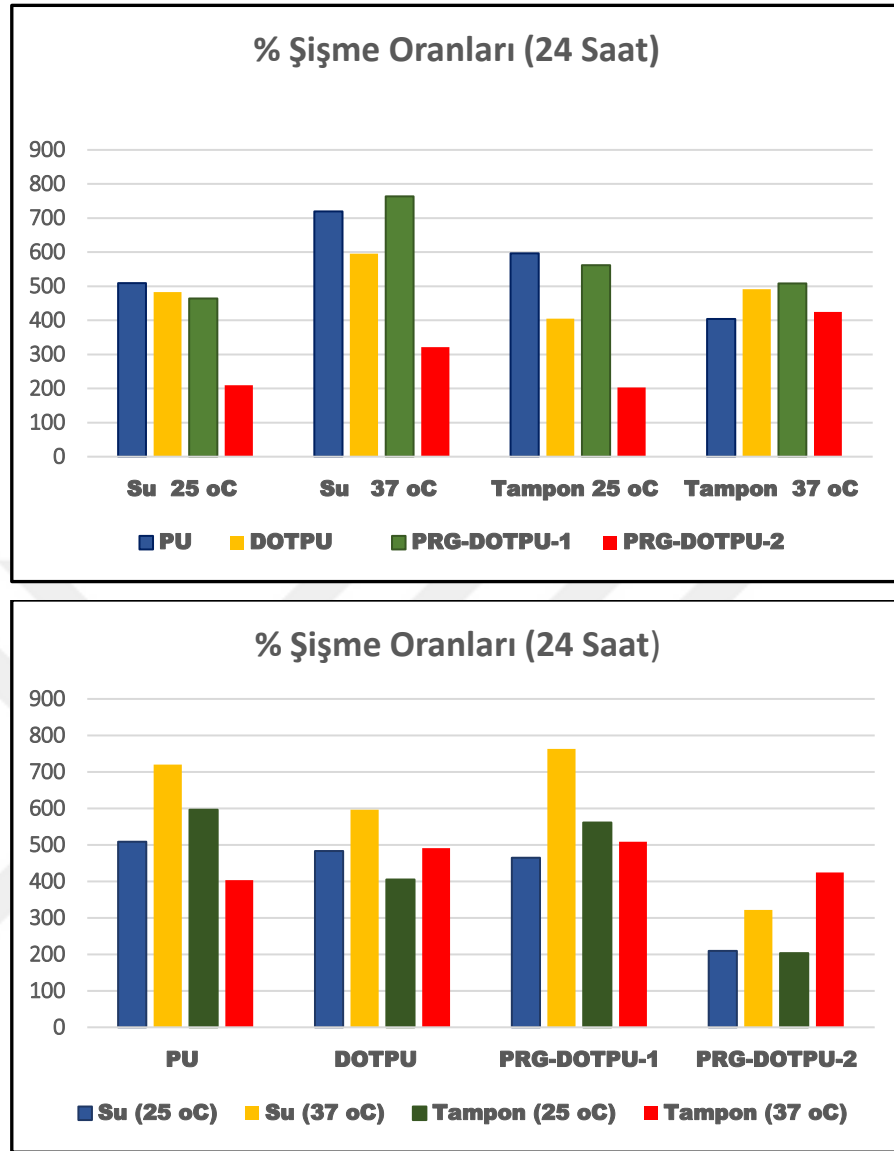
Elde edilen poliüretanların şişme testleri Bölüm 3.4’de belirtildiği; gibi 25 °C ve 37 °C’ suda ve tampon çözeltilerde yapılarak 2 ve 24 saat sonundaki % şişme oranları sonuçları hesaplanmıştır. PU, DOTPU, Prg-DOTPU-1, Prg-DOTPU-2 poliüretan numunelerinin 25 °C ve 37 °C’ su ve tampon çözeltisi içerisinde 24 saatlik belirli zaman aralıklarında % şişme testleri grafikleri ise Şekil 4.23’te ve 2-24 saatlik % şişme testleri bar grafikleri, Şekil 4.24 Şekil 4.25’de toplu halde gösterilmiştir. PU’ın 2. ve 24. Saatlerde 37 °C tampon çözeltideki % şişme oranı elde edilen diğer maddelerden daha düşüktür.

24 saat’lik % şişme oranlarında ise Prg-DOTPU-1 ve Prg-DOTPU-2 numuneleri 25 °C ve 37 °C’ suda ve tampon çözelti içerisindeki % şişme oranları en yüksektir. Prg miktarı en fazla olan Prg-DOTPU-2 numunesinin ise 25 °C ve 37 °C deki % şişme oranlarının en düşük olduğu görülmüştür.

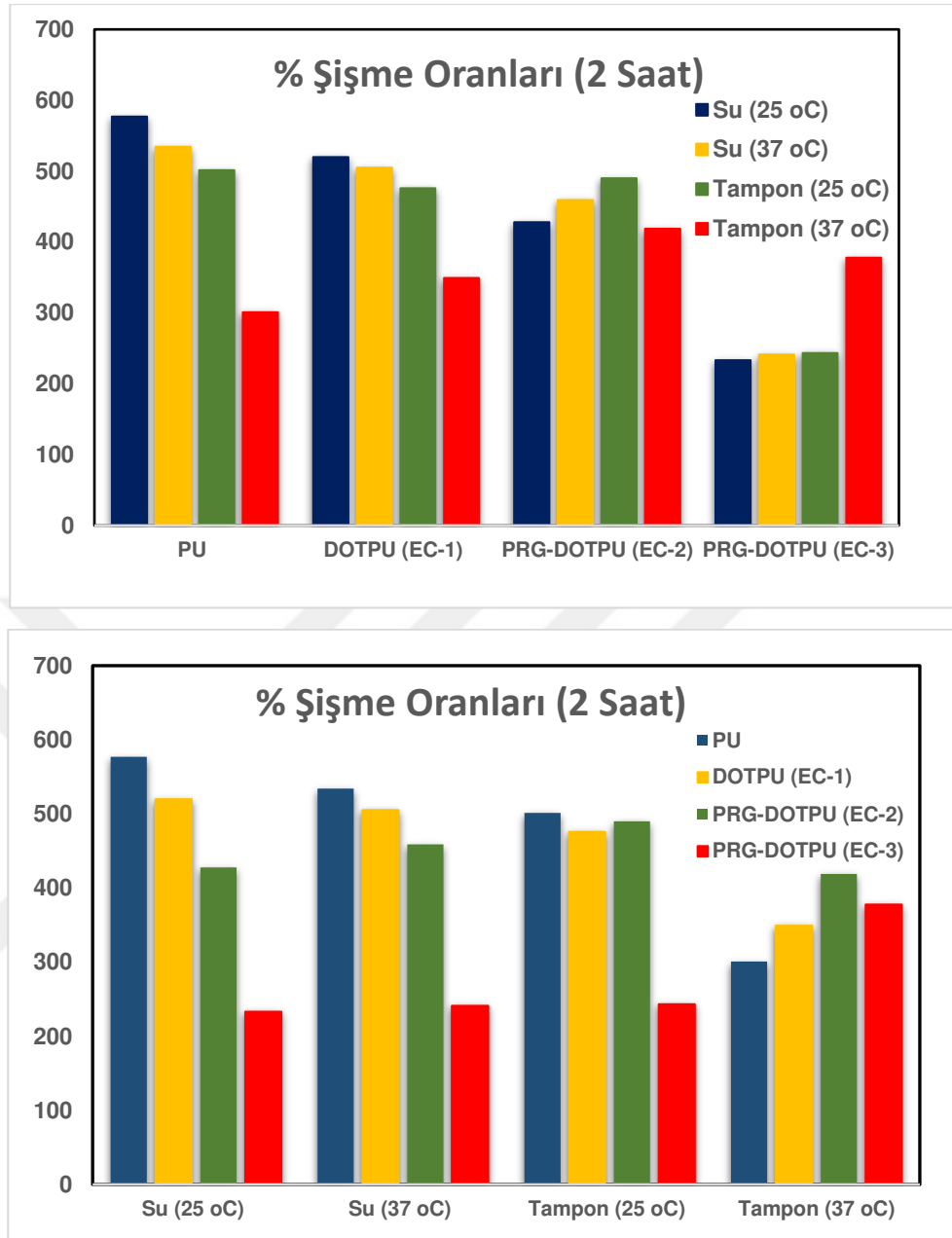
Farklı miktarlarda progesteron hormonu ihtiva eden Prg-DOTPU-1 ve Prg-DOTPU-2 numuneleri arasında ise; Prg-DOTPU-1 numunesinin 25 °C tampon çözelti içerisinde daha yüksek bir % şişme oranına sahip olduğu görülmektedir. İçerisinde daha fazla miktarda progesteron hormonu olan Prg-DOTPU-2 numunesinin 37 °C’ deki % şişme oranı ise diğer poliüretan numunelerine kıyasla oldukça fazla olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.23. % Şişme oranları (24 Saat)



Şekil 4.24. % Şişme oranları (24 Saat)

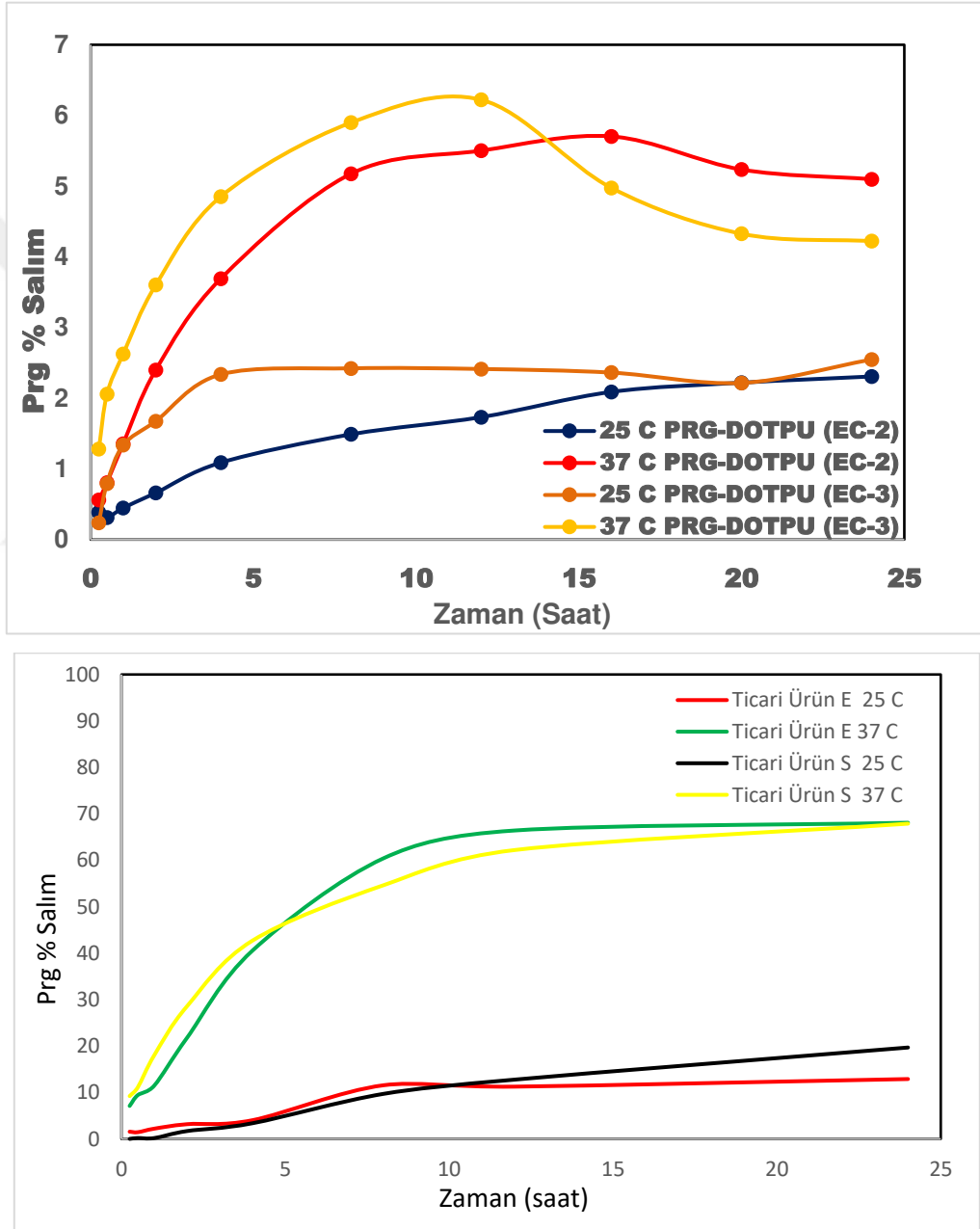


Şekil 4.25. % Şişme oranları (2 Saat)

4.8. İn-Vitro Progesteron Yükleme ve Salım Çalışmaları

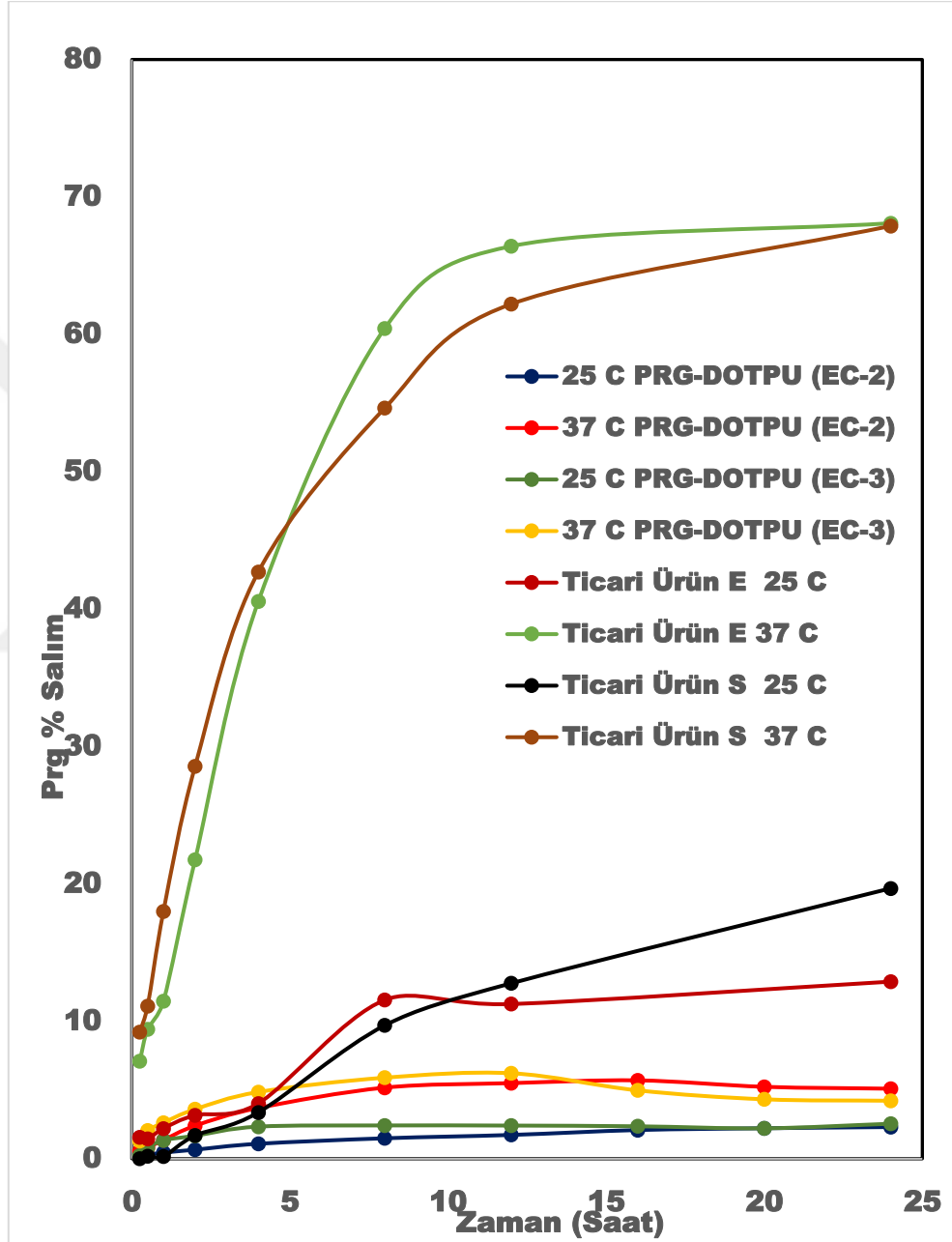
Elde edilen poliüretanların in-vitro salım çalışmaları Bölüm 3.5’de belirtildiği gibi UV’de 248 nm dalga boyunda yapılmıştır. Sentezlenen DOT nanopartikülleri içeren poliüretan numunelerinin in vitro test sonuçları Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de gösterilmiştir. Farklı miktarlarda progesteron hormonu içeren Prg-DOTPU-1 ve Prg-DOTPU-2 numunesinin zamana karşı progesteron % salım grafiklerine göre; 25 °C tampon çözelti içerisinde en az progesteron hormonu salımını Prg-DOTPU-1 numunesinin

gerçekleştirdiği daha sonra da Prg-DOTPU-2 numunesinin gerçekleştirdiği grafiklerde görülmektedir. İlk 2 saatte 37 °C tamponda diğer numuneye göre Prg-DOTPU-2 örneğinin % progesteron salımının fazla olmasına rağmen 24 saatte içerisinde daha fazla progesteron bulunan disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren Prg-DOTPU-2 numunesinin Prg-DOTPU-1 numunesine kıyasla daha az % progesteron salımı gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.26. Progesteron % salım grafikleri

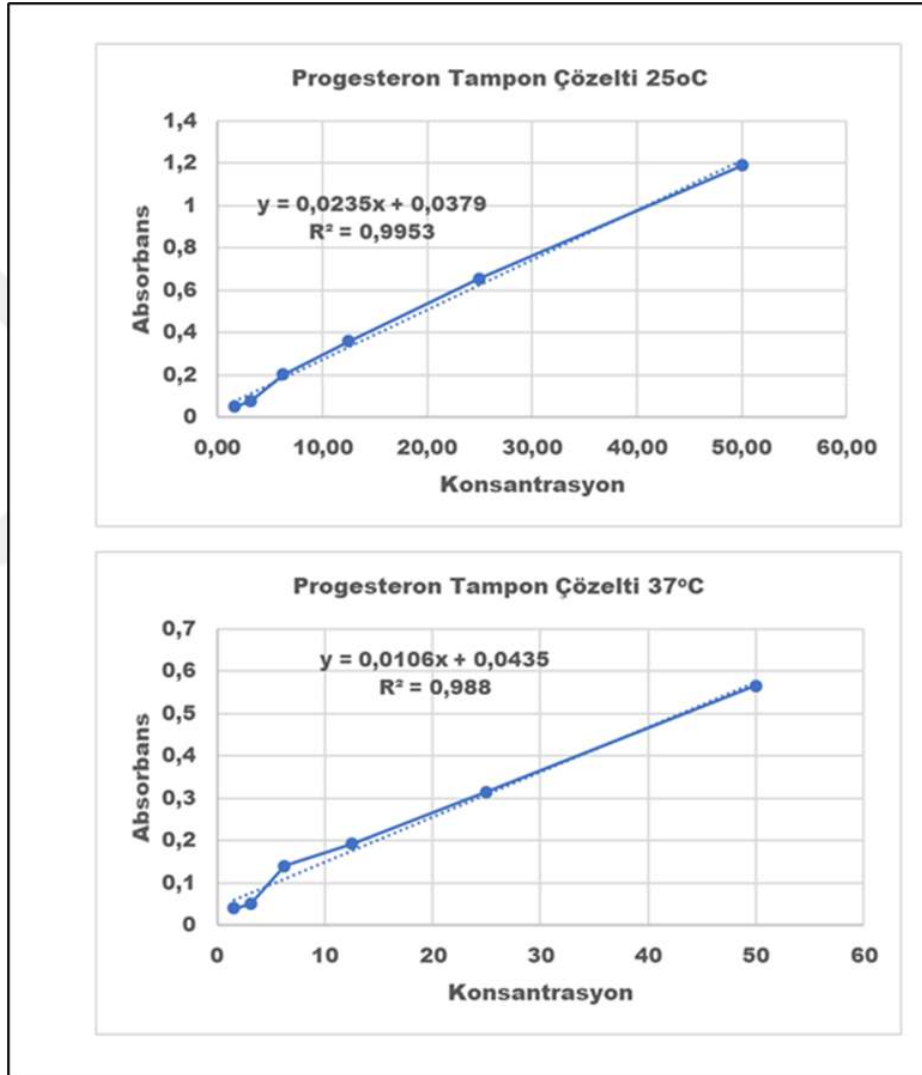
Satın alınan ticari ürünlerin 24 saatlik % progesteron salım çalışmalarına göre; Ticari ürün E'nin 25 °C tamponunda % progesteron salımı Ticari ürün S'ye göre daha düşüktür. Ticari ürün E ve ticari ürün S'nin 37 °C tampondaki % salım grafiklerine bakıldığında Ticari ürün S her ne kadar kısa sürede daha fazla % salım gerçekleştirirse de 24 saatlik salımının Ticari ürün E'ye göre daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 4.27. Progesteron % salım grafikleri

Farklı miktarlarda progesteron hormonu ihtiva eden disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan örneklerinin satın alınan ticari ürünlerle kıyaslandığı

grafik Şekil 4.26’da verilmiştir. Sentezlenen poliüretanların ticari ürünlere kıyasla çok daha az % progesteron salımı gerçekleştirdiği grafikten açık olarak gözlemlenmektedir. Ticari ürünlerin 24 saatlik salımlarının %20’lerden başlayarak arttığı ve %70 civarında sonlandığı görülmektedir. Buna rağmen içerisinde farklı oranlarda progesteron hormonu içeren Prg-DOTPU-1 ve Prg-DOTPU-2 numuneleri 24 saatin sonunda max %5- 6 civarında salım gerçekleştirmiştir. Ayrıca Prg hormonunun tampon çözelti standart grafikleri Şekil 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.28. Progesteron tampon çözelti standart grafikleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması amacı; veterinerlikte kullanılabilecek bor/bor bileşikleri içeren polimerik implant malzemelerin sentezi, karakterizasyonu ve in-vitro testleri üzerinedir. Bu bağlamda elde edilen polimerik malzemeler; bor/bor bileşikleri içeren Prg yüklü ve yüksüz poliüretanlar (DOTPU, Prg-DOTPU-1, Prg-DOTPU-2), bir diğeri Prg yüklü nanolifler (Prg-PAN₁₀, Prg-PAN₅, Prg-PAN/DOT, Prg-PAN/BN) elde edildi. Üstelik bor/bor bileşikleri içeren kompozitlerde mikro ekstrüder de elde edildi. Bu malzemeler farklı oranlarda DOT içeren; PE/DOT, PE/PAN/Chi/DOT, PE/DOT/PAN/Chi/BN, PP/DOT, PP/PAN/Chi/DOT, PP/DOT/PAN/Chi/BN kompozitleri ve farklı oranlarda h-BN içeren; PE/BN, PE/PAN/Chi/BN, PE/DOT/PAN/Chi/BN, PP/PAN/Chi/BN, PP/DOT/PAN/Chi/BN kompozitleridir. Ayrıca karşılaştırmak amacıyla bu kompozitlere ilave PE/Chi, PE/PAN/Chi, PP/Chi ve PP/PAN/Chi gibi bor/bor bileşikleri içermeyen kompozitlerde sentezlenmiştir.

Bu tez kapsamında öncelikle DOT içeren DOTPU ve Prg yüklü DOT içeren Prg-DOTPU içeren poliüretanları elde edildi. Sentezlenen poliüretanların ATR/FTIR spektrumuna göre poliüretanlara ait 3290 cm⁻¹ görülen N-H piki, 2275 cm⁻¹ N-C=O piki, 1750 cm⁻¹ de görülen C=O bağına ait pikler karakteristik piklerdir. DOT'a ait B-O pikinin 1450 cm⁻¹ de görülmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. Üstelik Prg-DOTPU-1 de ki progesteron miktarının iki katına çıkarılması ile progesterona ait piklerin büyümesi progesteronun yapıda da bulunduğunu göstermektedir.

Elde edilen poliüretanların camsı geçiş (T_g) ve erime (T_m) sıcaklıklarını gösteren termogramlar Perkin Elmer DSC 400 cihazı ile kaydedilmiştir. Poliüretanların DSC analizleri sonuçları incelendiğinde; progesteron hormonunun erime sıcaklığı 133,25 °C olarak gözlemlenmişken, Poliüretan (PU)'nın T_g camsı geçiş sıcaklığı -46 °C olarak belirlenmiştir. DOTPU ise; üç erime sıcaklığı gözlemlenerek sırasıyla 262,7 °C, 289,6 °C ve 324 °C' dir. T_g camsı geçiş sıcaklığı ise poliüretana kıyasla -45,25 °C 'de benzer olduğu görülmüştür. Prg yüklü DOT içeren poliüretanın DSC sonuçların da ise; üç erime sıcaklığı belirlenmiş olup 248,1 °C, 269,9 °C ve 321,6 °C olarak kaydedilmiştir.

Poliüretanların TGA termogramları incelendiğinde ise; progesteron iki basamakta bozunmaya uğrarken, PU, DOTPU ve Prg-DOTPU-1 poliüretanlarının üç basamakta bozunmaya uğradığı görülmüştür. Progesteron 200 °C den sonra bozunmaya devam etmiş ve %99,9 ağırlık kaybetmiştir. Poliüretanın ilk bozunması 295 °C de gerçekleşmiş ve ağırlıkça %15 'ini kaybettikten sonra bozunmaya devam etmiştir. DOTPU içeren

poliüretan ise 220 °C ye kadar kararlılığını korurken diğer malzemelerin nem kaybıyla beraber bozunmaya devam etmiş ve sonunda %95 ağırlık kaybetmiştir. Prg-DOTPU-1 poliüretanı DOTPU'ya benzer bozunma değerleri göstermiş ve %92 ağırlık kaybetmiştir.

Elde edilen poliüretanların morfolojik yapısı X50, X500, X1000, X2.500, X5000 büyütmelerde yüzey ve kenar görüntüleri alınarak Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Elde edilen bu görüntüler incelendiğinde Prg hormonunun yüzeyinin tanecikli yapıda ve tomurcuklanmış şekilde olduğu, bunun yanı sıra Prg-DOTPU-1 numunesinin, DOTPU numunesine göre yüzeyin daha gözenekli yapıda olduğu görülmektedir.

Sentezlenen poliüretanların % şişme testleri 24 saatte belirli zaman aralıklarında 25 °C ile 37 °C de su ve tampon çözeltide gerçekleştirildi ve % şişme oranları hesaplanarak grafiğe geçirildi. Hesaplanan sonuçlara göre 25 °C ve 37 °C suda en iyi şişmeyi PU gerçekleştirirken, farklı oranlarda Prg-DOTPU-2 numunesi 2 saat içerisinde max şişmesini gerçekleştirmiş ve sonra değişikliğe uğramamıştır. Poliüretanların 25 °C ve 37 °C tampon çözeltideki şişme oranlarına bakılacak olursa; 25 °C de poliüretan numunesi en yüksek şişmeyi gerçekleştirirken 37 °C de Prg-DOTPU-1 numunesi en yüksek şişme oranına sahiptir.

Elde edilen progesteron yüklü poliüretanlar için ilaç yükleme ve salım çalışmaları 24 saat için yapıldı. İlaç yükleme ve salım çalışmalarının değerlendirilebilmesi için öncelikle Prg hormonu tampon çözeltide çözülerek 25 °C ve 37 °C tampon çözeltide standart tampon grafiği oluşturuldu. Farklı oranlarda Prg-DOTPU-1 ve Prg-DOTPU-2 poliüretanların 25 °C ile 37 °C tampon çözelti içinde (in vitro) bekletildi. Belirgin zaman aralıklarında 248 nm dalga boyunda ölçüm alınarak progesteron yüklü poliüretanların % salım grafikleri oluşturulmuştur. Elde edilen değerler progesteron içeren ticari implantlar ile karşılaştırıldı. Farklı oranlarda Prg içeren; Prg-DOTPU-1 ve Prg-DOTPU-2 numunelerinin ticari ürünlere kıyasla daha uzun süreli bir salıma sahip olduğu belirlendi.

Tez kapsamının diğer bir çalışmasıda Prg yüklü DOT ve/veya h-BN içeren nanolifler elektro-eğirme cihazında elde edilmesidir. Nanoliflerin yapıları ATR/FT-IR spektrumunda 400-4000 cm⁻¹ dalga boyunda araştırıldı. Bu PAN₅/Prg, PAN₁₀/Prg, PAN/DOT/Prg ve PAN/BN/Prg nanoliflerinin ATR/FTIR spektrumlarına göre, PAN ait 2240 cm⁻¹ dalga boyu civarında karakteristik C≡N (nitril grubu) piki, 2852 cm⁻¹ dalga boyunda progesteronun alkil gruplarından kaynaklı C-H piki, sıra DOT'a ait 1451 cm⁻¹ dalga boyunda B-O pikinin ve 1095 cm⁻¹ civarında B-O-B piki, h-BN varlığını gösteren 1360 cm⁻¹ de B-N gerilmesi piki ve 775 cm⁻¹ dalga boyu civarında B-N-B pikleri görüldü.

Bu tez kapsamında son olarak h-BN ve DOT içeren kompozitler mikro ekstrüderde elde edildi. Bu kompozitlerin yapıları ATR/FTIR spektrumları incelendiğinde; h-BN, DOT, PAN, PE, PP, Chi bileşenlerine ait karakteristik piklerin görülmesi kompozitlerin elde edildiğini göstermektedir.

h-BN ve DOT içeren kompozitlerin termal bozunma değerleri TGA analiz cihazında 20-900°C sıcaklık aralığında, N₂ (azot) atmosferinde yapıldı. TGA termogramlarına göre; PE/DOT tek basamakta 450 °C civarında TG eğrisinde keskin bir düşüş göstererek neredeyse tamamının %97 termal bozunmaya uğradığı görülmektedir. Bu durum disodyum oktaboratin alev geciktirici etkisi sayesinde PE'e termal stabilite kazandırmış olabileceğini ifade etmektedir. PE/Chi numunesinde ise; kütle kaybının daha düşük sıcaklıklarda yaklaşık 250 °C başladığı 495 °C bittiği görülmektedir. Bu erken kütle kaybı kitosanın 245 °C gibi düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamasından kaynaklı olduğunu göstermektedir. Termogram da ki dalgalanma kitosanın bozunma esnasında oluşan ara ürünlerin etkisinden kaynaklanabilir. PE/PAN/Chi/DOT kompozitinin TG eğrilerinde; iki basamakta bozunduğu görülmektedir. 260 °C- 270 °C'ye kadar termal kararlılığını korumuş fakat daha sonra %10 civarında bir kütle kaybına uğramıştır. İkinci bozunması ise yaklaşık 430 °C civarında başlamış olup %65'lik bir ağırlık kaybına uğramıştır. PP/DOT kompozit numunesinin TGA termogramı eğrisinin PE/DOT'a benzer olduğu görülmektedir. Yaklaşık 370 °C civarına kadar termal stabilitesini korumuş fakat bu sıcaklıktan sonra %93'lük bir kütle kaybına uğradığı görülmüştür. Yine PP/PAN/Chi ve PP/PAN/Chi/DOT kompozitlerine ait TGA termogramına göre PP/PAN/Chi kompoziti üç basamakta bozunmakta, 200 °C sıcaklıktan sonra bozunmaya başladığı ve %87'lik bir kütle kaybına uğradığı görülmektedir. PP/PAN/Chi/DOT kompoziti ise yine üç basamakta bozunmakta 200 °C sıcaklıktan sonra bozunmaya başlamış 350-500 °C arasında bozunma hızlanmıştır ve % 96'lık bir kütle kaybına uğradığı görülmektedir.

Bor/Bor bileşikler endüstrinin birçok alanlarında için önemli bileşiklerdir ve kullanım alanları devamlı olarak genişlemeye ve artmaya devam etmektedir. Sonuç olarak Prg yüklü ve yüksüz DOT içeren poliüretanlar ve Prg yüklü DOT/h-BN içeren nanolifler, üstelik DOT/h-BN içeren kompozitlerde elde edildi. Elde edilen malzemelerin yapıları aydınlatıldı. Prg yüklü poliüretanlar ve nanoliflerin daha uzun süreli salımları değerlendirilerek uygun bulunanların in-vivo testleri yapılmalıdır. Prg içermeyen poliüretan ve kompozit malzemelerin mekanik testleri yapıldığında sadece veterinerlikte değil birçok farklı uygulama alanlarında kullanılabilecektir.

KAYNAKLAR

- Acaroz, U., Ince, S., Arslan-Acaroz, D., Gürlü, Z., Demirel, H. H., Küçükükt, I., Eryavuz, A., Kara, R., Varol, N., Zhu, K. (2019). Bisphenol-A induced oxidative stress, inflammatory gene expression, and metabolic and histopathological changes in male Wistar albino rats: protective role of boron. *The Royal Society of Chemistry*, 8(2), 262-269.
- Algın, E. ve Baykara, T. (2006). Veterinary applications of sustained release implant systems. *Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University*, 35(4), 269-295.
- Bağcı, D. (2006). *Epoksi recinesi ile Nanokompozit sentezi. (Yüksek Lisans Tezi)*. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Beşergil, B. (2008). *Polimer kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Boren, (2014). *Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü*. Erişim adresi <https://boren.tenmak.gov.tr/tr/> (Son Erişim Tarihi: 3 Ocak 2025).
- Callister, W. D. (2001). *Fundamentals of materials and science & engineering*. New York: Inc. John Willey & Sons.
- Chanda, M. (2006). *Introduction to polymer science and chemistry: A problem solving approach*. New York: Taylor and Francis Group.
- Ciofani, G., Danti, S., Genchi, G. G., D'Alessandro, D., Pellequer, J.L., Odorico, M., Mattoli, V., ve Giorgi, M. (2012). Pilot in vivo toxicological investigation of boron nitride nanotubes. *International Journal of Nanomedicine*, 7, 19-24.
- Çavlı, M. K. (2018). *Bazı Bor Bileşikleri İçeren Polipropilen (Pp) Esaslı Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi)*. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Teknolojileri Mühendisliği, Burdur.
- Dayyoub, T., Maksimkin, A. V., Kaloshkin, S., Kolesnikov, E., Chukov, D., Dyachkova, T. P., ve Gutnik, I. (2019). The structure and mechanical properties of the UHMWPE films modified by the mixture of graphene nanoplates with polyaniline. *Polymers*, 11(1), 23, 1-14.
- Durmuş, A., Kaşgöz, A., ve Macosko, C.W. (2006). Eriyik harmanlama ile hazırlanmış lineer düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)/Org-Kil nanokompozitleri. *Proceedings of 11th International Materials Symposium*. (295-300 s). Denizli: Pamukkale Üniversitesi.
- Ediz, N. ve Yurdakul, A. (2009). Development of body formulations using colemanite waste in porcelain tile production. *Journal of Ceramic Processing Research*, 10(6), 758-769.

- Eskitoros-Togay, Ş. M., Bülbül, Y. E., ve Dilsiz, N. (2020). Controlled release of doxycycline within core/shell poly (ϵ -caprolactone)/poly (ethylene oxide) fibers via coaxial electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(42), 49273.
- Eti Maden. *Eti (2019) maden işletmeleri genel müdürlüğü*. Erişim adresi <http://www.etimaden.gov.tr/>. (Son Erişim Tarihi: 02.25.2019).
- Ferguson, J., ve Petrovic, Z. (1976). Thermal stability of segmented Polyurethanes. *European Polymer Journal*, 12(3), 177-181.
- Gu, J., Li, N., Tian, L., Lv, Z., ve Zhang, Q. (2015). High thermal conductivity graphite nanoplatelet/UHMWPE nanocomposites. *RSC Advances*, 5, 36334-36339.
- Gümüşderelioğlu, M., Tunçay, E. Ö., Kaynak, G., Demirtaş, T. T., Tıǧlı Aydın, S., ve Hakkı, S.S. (2015). Encapsulated boron as an osteoinductive agent for bone scaffolds. *J Trace Elem Med Biol*, 31(120), 8.
- Hebeish, A., Ramadan, M.A., Krupa, I., Montaser, A.S., Salama, A. A., ve Abdel-Aziz, M.S. (2015). In vitro and in vivo antibacterial potential of chitosan-g- acrylonitrile silver nanocomposite against a pathogenic bacterium. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(3), 5-19.
- Hoiby, N., Ciofu, O., ve Johansen, H.K. (2011). The clinical impact of bacterial biofilms. *International Journal of Oral Science*, 3(2), 55-65. https://doi.org/10.4248/IJOS11026_4.
- Hu, X., Liu, S., Zhou, G., Huang, Y., Xie, Z. ve Jing, X. (2014). Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications, *Journal of Controlled Release*, 185, 12-21.
- Işık, S. (2018). *Bor Nitrür Kaplanmış İmplantların Antibakteriyel Etkinliğinin İncelenmesi. (Tıpta Uzmanlık)*. Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi, Ankara.
- Kim, S.J., Shin, S.R., Lee, Y.M., ve Kim, S.I. (2003). Swelling characterizations of chitosan and polyacrylonitrile semi-interpenetrating polymer network hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 2011-2015.
- Ksenia V. Otvagina, Anastasia V. Penkova, Maria E. Dmitrenko, Anna I. Kuzminova, Tatyana S. Sazanova, Andrey V. Vorotyntsev ve Ilya V. Vorotyntsev (2019). Novel composite membranes based on chitosan copolymers with polyacrylonitrile and polystyrene: physicochemical properties and application for pervaporation dehydration of tetrahydrofuran. *Membranes*. 9(3), 38.
- Kurtoğlu, F., Çelik, V., Keçeci, İ., ve Nizamlioglu, T. (2014). Effects of dietary boron supplementation on some biochemical parameters, peripheral blood lymphocytes, splenic plasma cells and bone characteristics of broiler chicks given diets with adequate or inadequate cholecalciferol (vitamin D3) content. *British Poultry Science*, 46(1), 87–96.
- Kurtz, S. M. (2009). *UHMWPE Biomaterials handbook*. USA: Elsevier Academic Press.

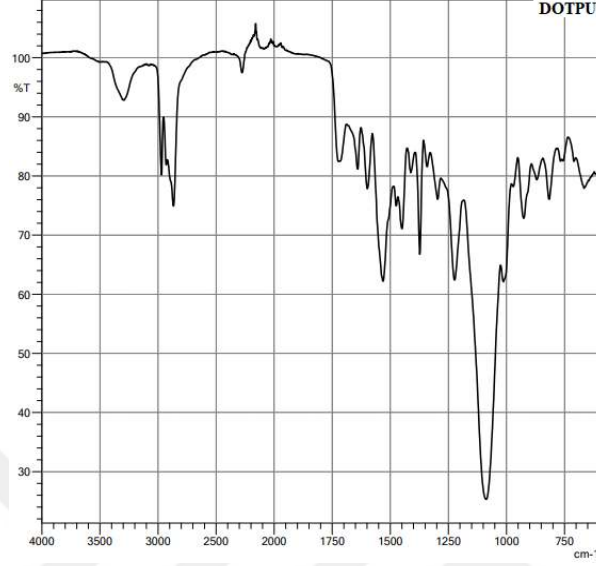
- Lindsay, D., ve Von Holy, A. (2006). Bacterial biofilms within the clinical setting: what healthcare professionals should know. *Journal of Hospital Infection*, 64(4), 313-325.
- MacKnight, W.J., Chen, C.H.Y., ve Thomas, E.L. (1987). Structure and morphology of segmented polyurethanes: 4. domain structures of different scales and the composition heterogeneity of the polymers. *Polymer*, 28(13), 2183-2189.
- Martin, D.J., Osman, A.F., Andriani, Y. ve Edwards, G.A. (2012). Thermoplastic polyurethane (TPU)-based polymer nanocomposites, *Advances in polymer nanocomposites: types and applications* (321-350 s.). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Mitchell, B.S. (2004). *An introduction to materials engineering and science*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Morgan, P. (2005). *Carbon fiber and their composites*. Boca Raton: CRC Press.
- Neibolts N., Platnieks O., Gaidukovs S., Barkane A., Thakur V., Filipova I., Mihai G., Zelca Z., Yamaguchi K., ve Enachescu M. (2020). Sürdürülebilir poli (bütilen süksinat) nanofiberlere dayalı nanofibrile selüloz ve grafen nanoplateletlerinin iğnesiz elektrospinning'i. *Mater. Today Chemisty*, 17, 100301.
- Noshay, A. ve McGrath, J.E. (1977). *Block copolymers: overview and critical survey*. New York: Academic Press.
- Odian, G. (2004). *Principles of polimerization*. (4th Edition). New York: Wiley Interscience.
- Oertel, G. (1993). *Polyurethane handbook*. New York: Hanser Press.
- Öner, E. (2019). *Çeşitli Katkı Malzemeleri İçeren Phb/Tpu Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi)*. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur.
- Park, C.I., Park, O.O., Lim, J.G., ve Kim H.J. (2001). The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. *Polymer*, 42(17), 7465-7475.
- Periolatto, M., Ferrero, F., ve Vineis, C. (2012). Antimicrobial chitosan finish of cotton and silk fabrics by UV-curing with 2-hydroxy-2methylphenylpropane-1-one. *Carbohydrate Polymers*, 88(1), 201-205.
- Petrovi, Z.S., ve Ferguson, J. (1991). Polyurethane elastomers. *Progress in Polymer Science*, 16, 695-836.
- Petrovic, Z.S. (2005). Polyurethanes. 503-541, *Handbook of polymer synthesis, Kricheldorf* (503-541 s.).

- Quan, H., Zhang, B., Zhao, Q., Yuen, R. K. K., Li, ve Robert, K. Y. (2009). Facile preparation and thermal degradation studies of graphite nanoplatelets (GNPS) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites. *Composites: Part A*, 40, 1506-1513.
- Raafat D., ve Sahl H. G. (2009). Chitosan ve antimikrobiyal potansiyeli- kritik bir literatür araştırması. *Microb. Biotechnol*, 2, 186–201. doi: 10.1111/j.1751-7915.2008.00080.x.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., ve Ma, Z. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers* (2). Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Rathbone, M. J., Cardinal, J. R., ve Ogle, C. R. (2000). Mechanisms of drug release from veterinary drug delivery systems. In *Controlled release veterinary drug delivery* (4) (17-50 s.). Amsterdam: Elsevier.
- Saçak, M. (2002). *Polimer kimyası*. (8. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.
- Saçak, M. (2020). *Polimer teknolojisi*. (5. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.
- Sayın, Z., Uçan, U.S., ve Sakmanoğlu, A. (2016). Antibacterial and antibiofilm effects of boron on different bacteria. *Biological Trace Element Research*, 173(1), 241-6.
- Sayın, Z., Uslu, A., Erganiş, O., Başoğlu, A., Özdemir, Ö., Sakmanoğlu, A., Uçan, U.S., ve Aras, Z. (2021). Evaluation of boron's adjuvant activity in inactive bacterin vaccines using the mice model. *Biological Trace Element Research*, 199(3), 1037-1043. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02233-5>.
- Shan, X., Zhang P., Song L., Hu Y., ve Lo S. (2011). Compound of nickel phosphate with ni(oh)(po4)2 layers and synergistic application with intumescent flame retardant in thermoplastic polyurethane elastomer. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 50, 7201-7209.
- Shepa, I., Mudra, E., ve Dusza, J. (2021). Electrospinning through the prism of time. *Materials Today Chemistry*, 21, 100543.
- Simsek, U. G., Aslan, S., Birben, N., ve Altundal, B. (2020) Examining the effects of adding boric acid at different doses into mixed feed on fattening performance, carcass characteristics, and bone quality of Japanese quails. *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*, 13(01), 001-009.
- Swoboda, B., Buonomo, S., Leroy E., ve Lopez Cuesta, J. M. (2008). Fire retardant poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate/triphenyl phosphite blends. *Polymer Degradation and Stability* 93, 910-917.
- Tavman, İ.H., ve Turgut, A. (2006). Mikro ve nano boyutlu tanecik katkılı polimer kompozitlerin mekanik özellikleri. *Proceedings of 11th International Materials Symposium*, Denizli, Türkiye.

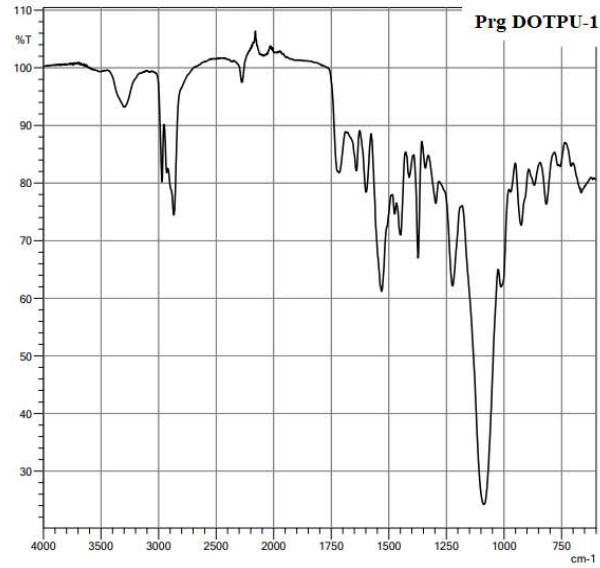
- Teo, W. E., Kaur, S., ve Ramakrishna, S. (2010). Electrospun polymer nanocomposite fibers: fabrication and physical properties. *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites* (616-637 s.). Sawston:Woodhead Publishing.
- Wang, Y., Wang, B., Qiao, W., ve Yin,T. (2010). A novel controlled release drug delivery system for multiple drugs based on electrospun nanofibers containing anoparticles, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99, 4805- 4811.
- Lin, W-C., Lin, T-Y., ve Yang, M-C. (2004). Hemocompatibility of polyacrylonitrile dialysis membrane immobilized with chitosan and heparin conjugate. *Biomaterials*. 25(10). 1947-1957.
- Wessel, J. K. (2004). *Handbook of advanced materials: enabling new designs*. New Jersey: John Willey & Sons, Inc.
- Winzenburg, G., Schmidt, C., Fuchs, S., ve Kissel T. (2004). Biodegradable polymers and their potential use in parenteral veterinary drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 56, 1453-1466.
- Xu, M., MacKnight, W.J., Chen, C. H.Y., ve Thomas, E. L. (1983). Structure and morphology of segmented polyurethanes: 1. Influence of incompatibility on hard segment sequence length. *Polymer*, 24, 1327-1332.
- Yamasaki, S., Nishiguchi, D., Kojio, K., ve Furukawa, M. (2007). Effects of polymerization method on structure and properties of thermoplastic polyurethanes, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 800–814.
- Yılmaz Bayhan, A. (2006). *Maleik anhidritle graflanmış oligomerlerin ve i-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstruzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi)*. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

EKLER

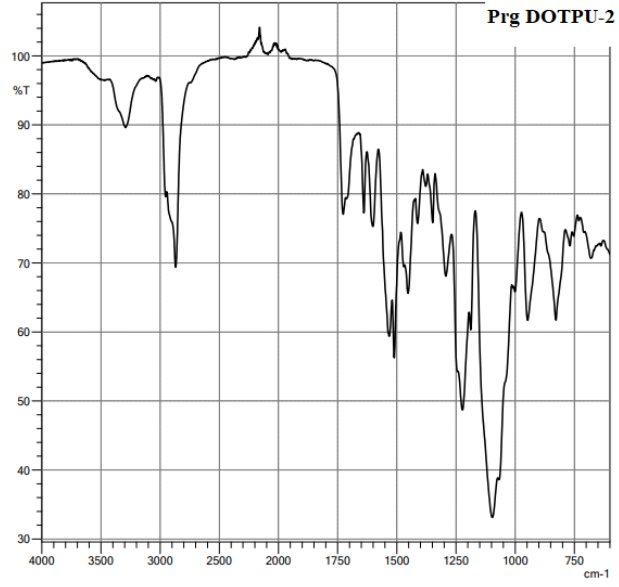
EK 1 IR Spektrumları



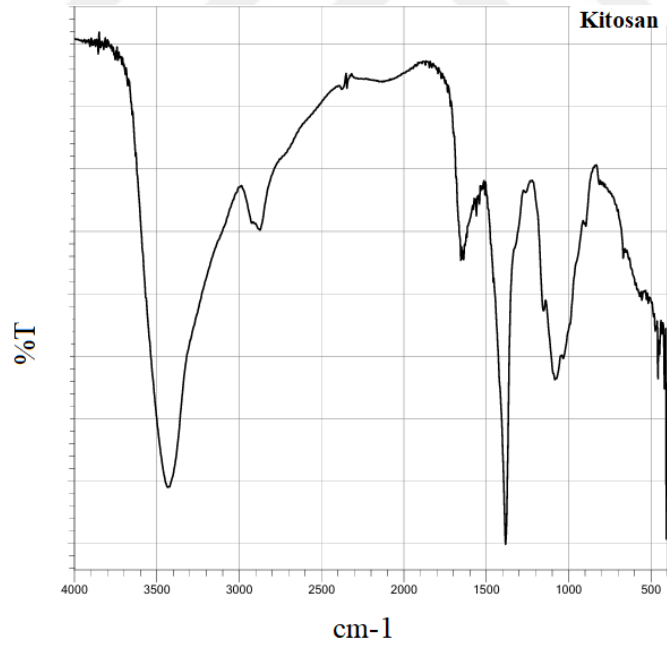
EK 1 Şekil 4.1. Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın FTIR spektrumu



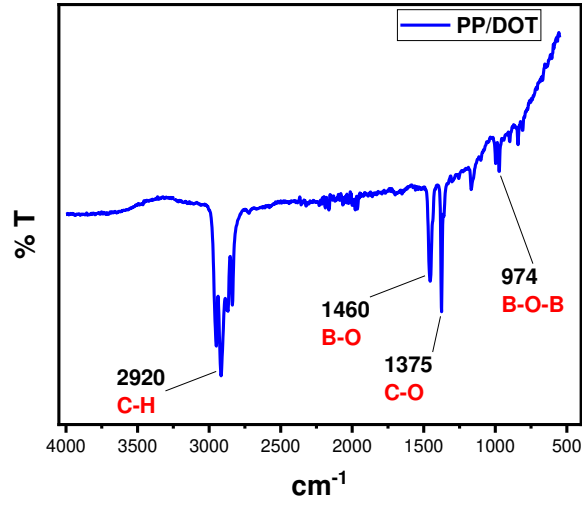
EK 1 Şekil 4.2. Prg yüklü (Prg DOTPU-1) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların FTIR spektrumu



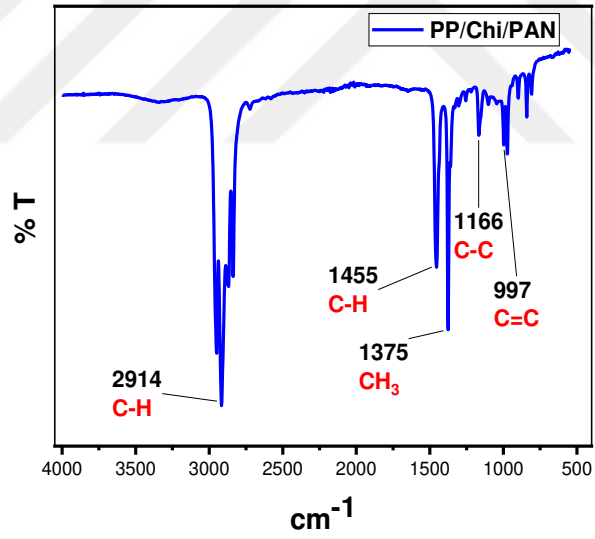
EK 1 Şekil 4.3. Prg yüklü (PDOTPU-2) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların FTIR spektrumu



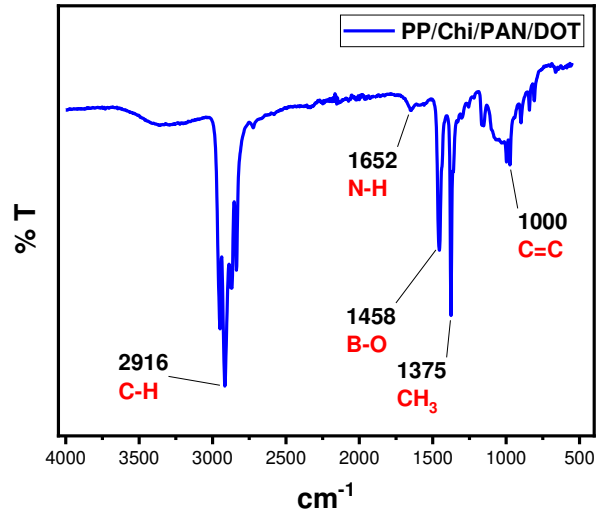
EK 1 Şekil 4.4. Prg yüklü (PDOTPU-2) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanların FTIR spektrumu



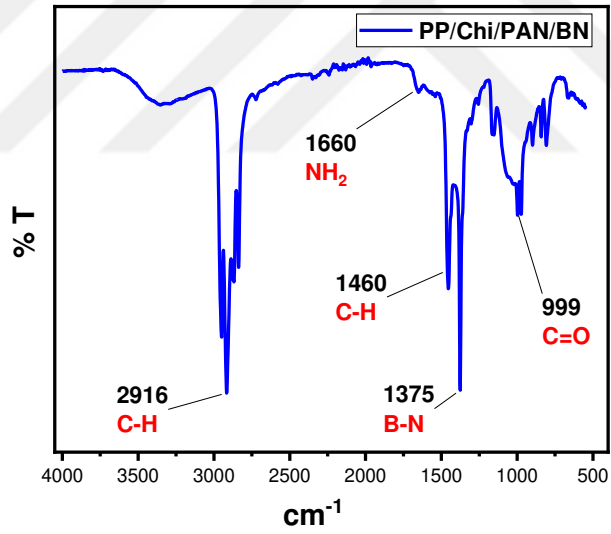
EK 1 Şekil 4.5. Elde edilen PP/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu



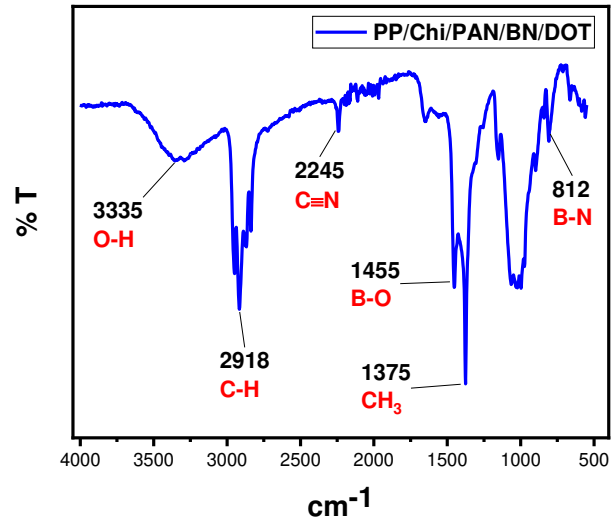
EK 1 Şekil 4.6. Elde edilen PP/Chi/PAN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu



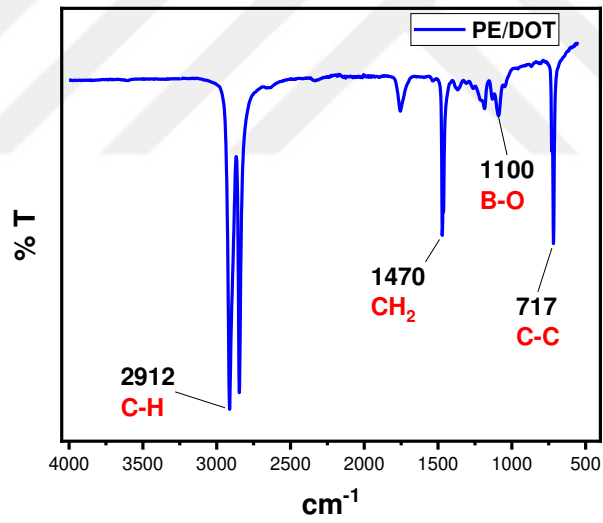
EK 1 Şekil 4.7. Elde edilen PP/Chi/PAN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu



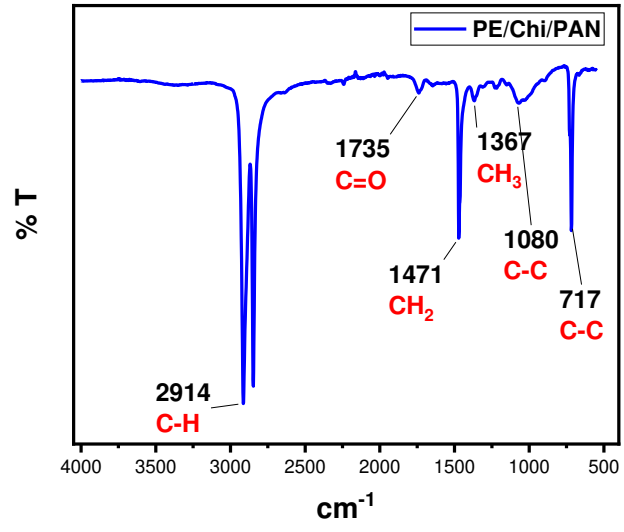
EK 5 Şekil 4.8. Elde edilen PP/Chi/PAN/BN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu



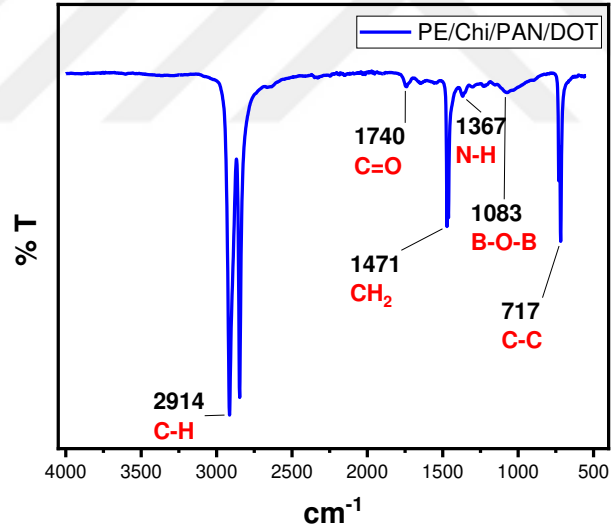
EK 1 Şekil 4.9. Elde edilen PP/Chi/PAN/BN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu



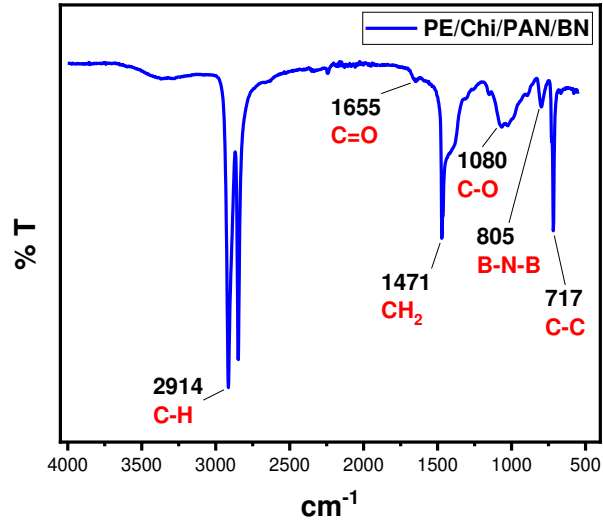
EK 1 Şekil 4.10. Elde edilen PE/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu



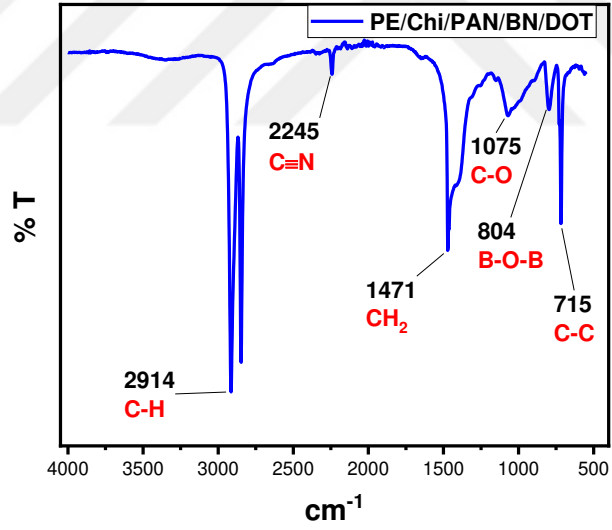
EK 1 Şekil 4.11. Elde edilen PE/Chi/PAN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu



EK 1 Şekil 4.12. Elde edilen PE/Chi/PAN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

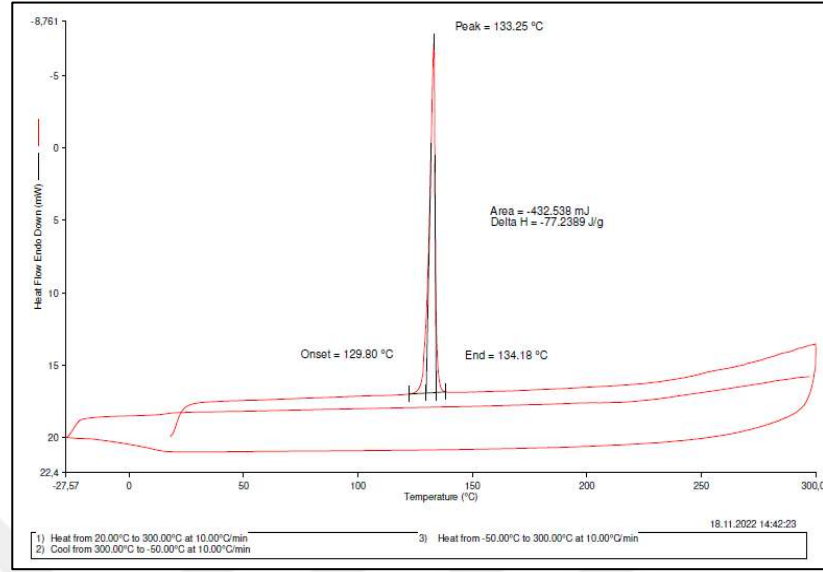


EK 1 Şekil 4.13. Elde edilen PE/Chi/PAN/BN kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

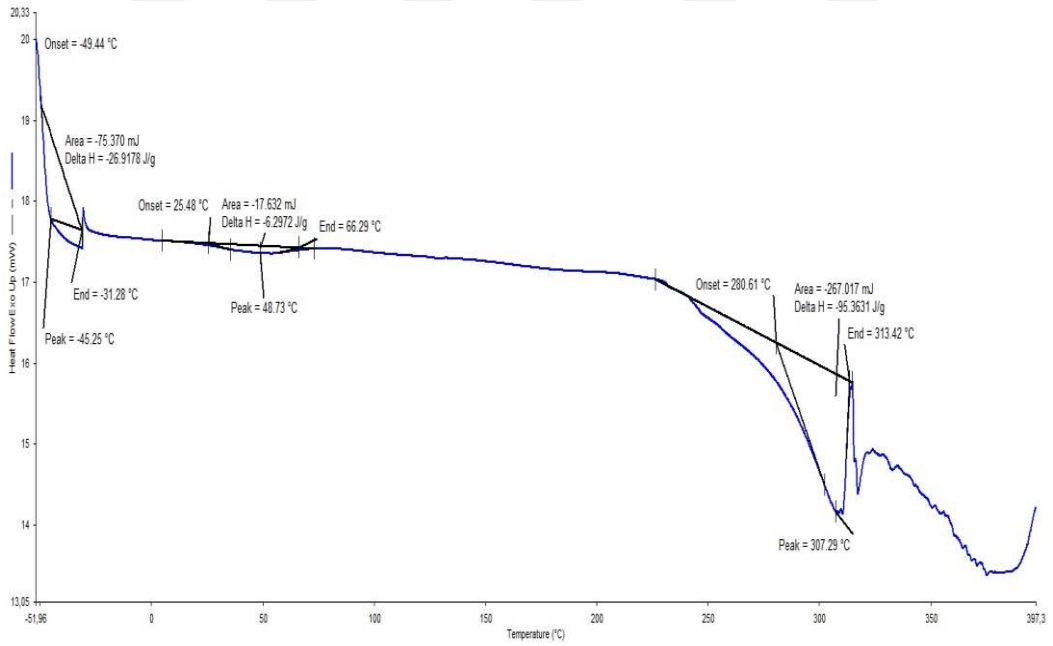


EK 1 Şekil 4.14. Elde edilen PE/Chi/PAN/BN/DOT kompozitinin ATR/ FTIR spektrumu

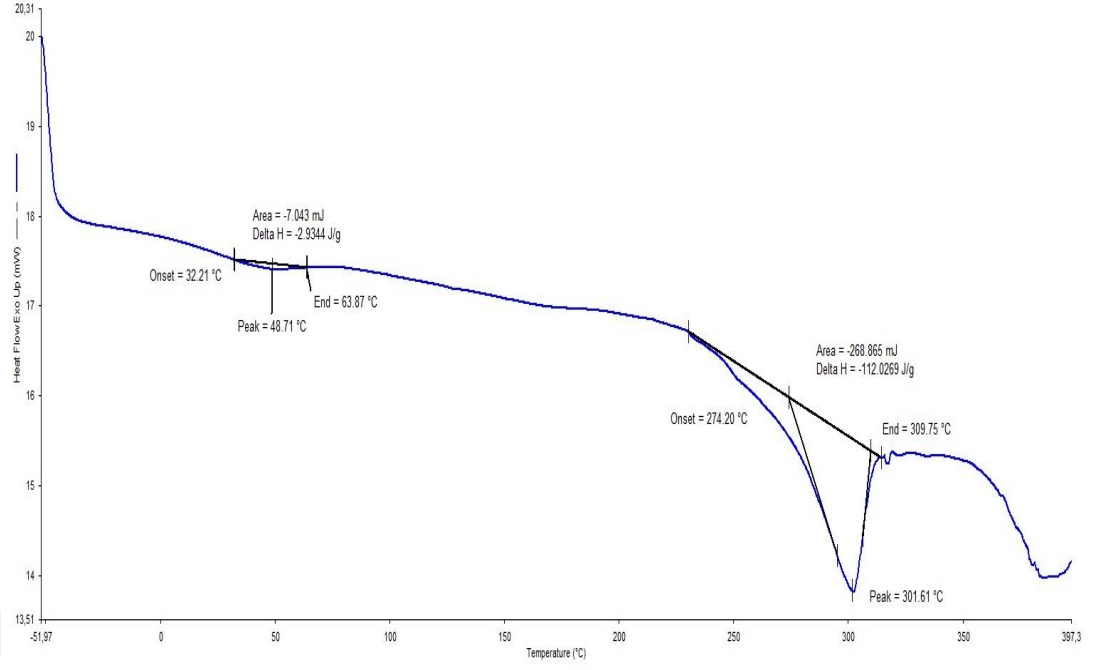
EK 2 DSC Analizleri



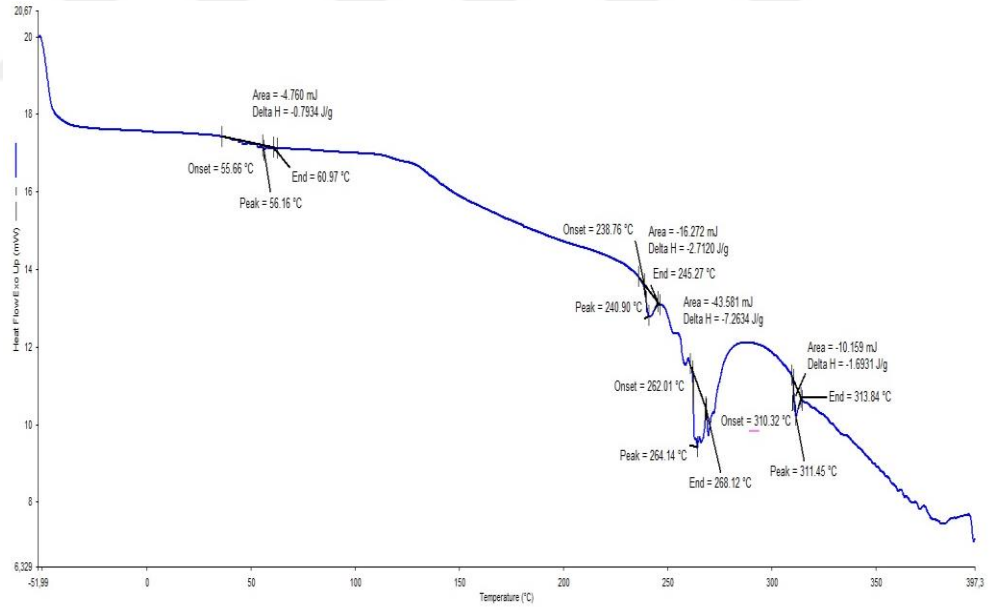
EK 2 Şekil 4.1. Progesteron hormonu DSC Termogramı



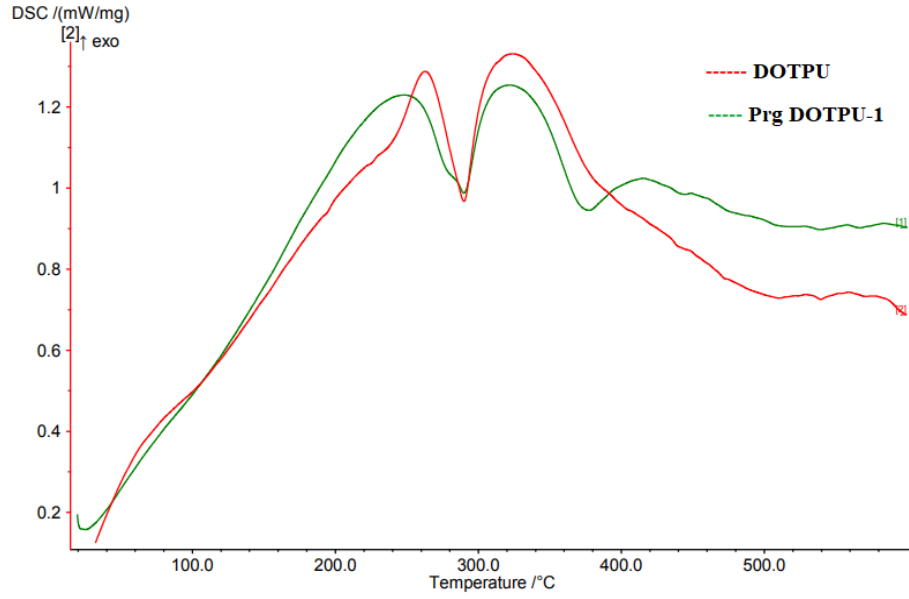
EK 2 Şekil 4.2. Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın DSC termogramı



EK 2 Şekil 4.3. Prg yüklü (Prg DOTPU-1) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın DSC termogramı

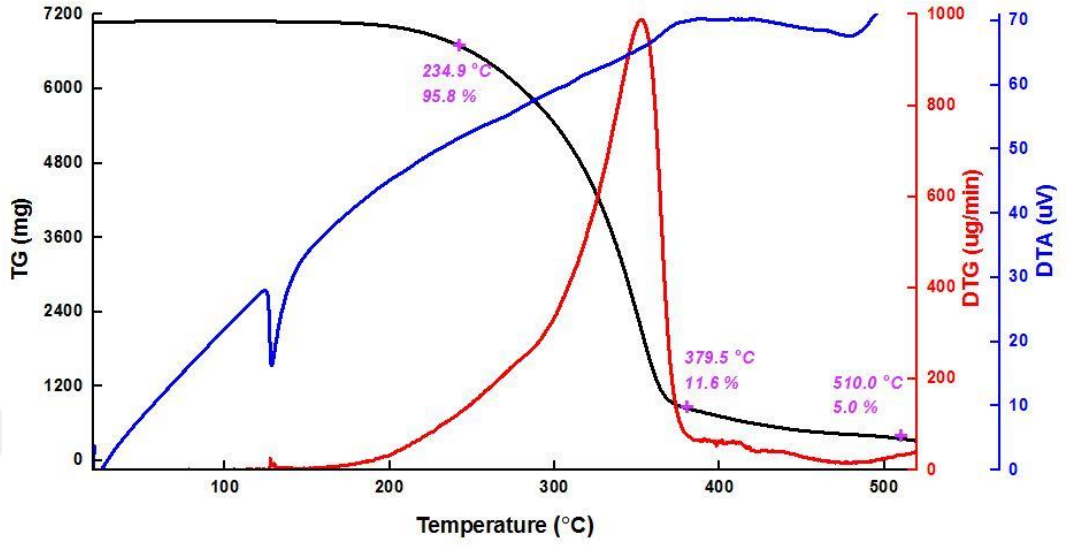


EK 2 Şekil 4.4. Prg yüklü (Prg DOTPU-2) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın DSC termogramı

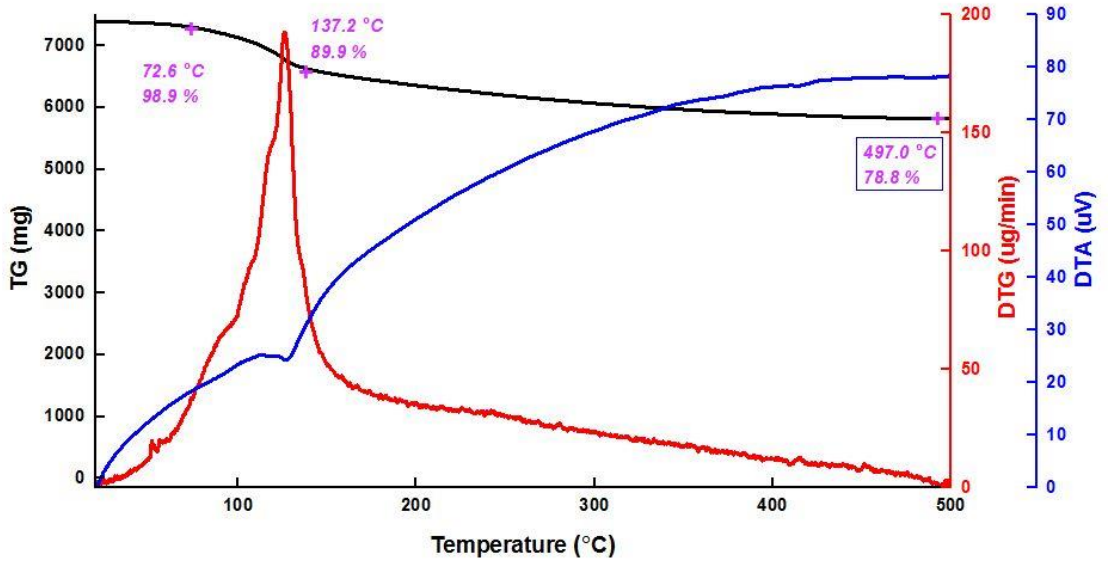


EK 2 Şekil 4.5. Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın, Prg yüklü (Prg-DOTPU 1) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan DSC termogramı

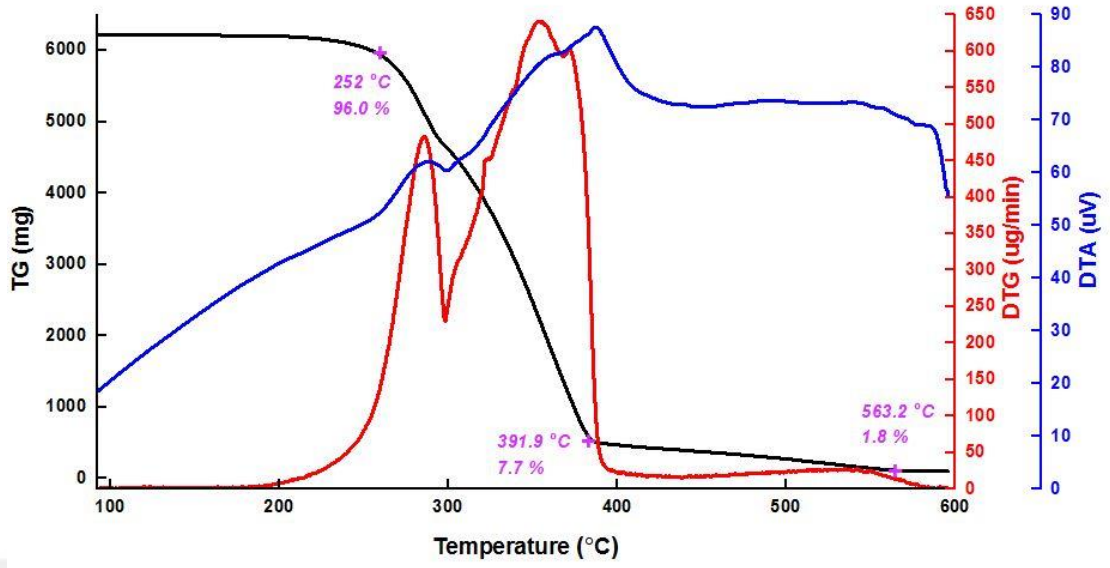
EK 3 TGA Analizleri



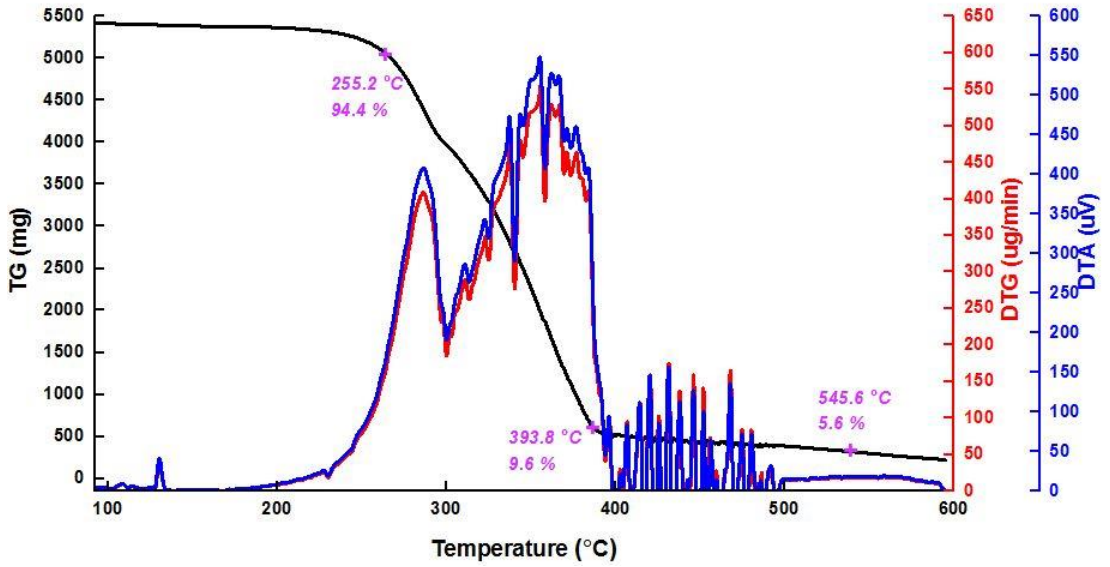
EK 3 Şekil 4.1. Progesteron hormonunun TGA eğrileri



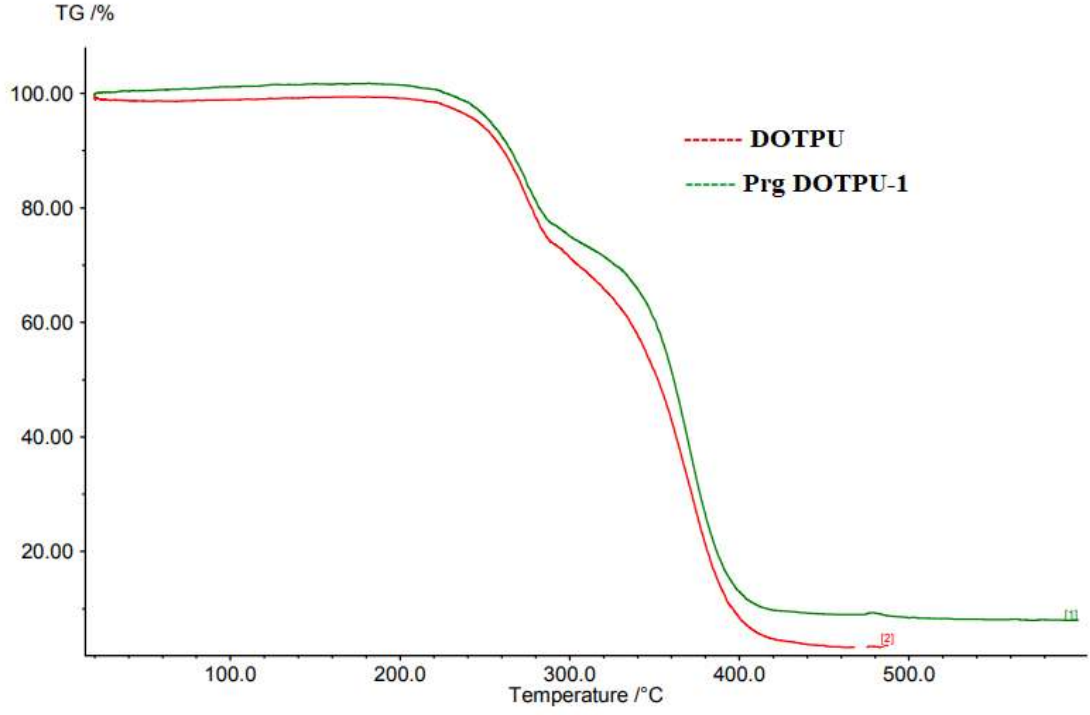
EK 3 Şekil 4.2. Disodyum oktaborat tetrahidrat (ETİDOT- 67) TGA eğrileri



EK 3 Şekil 4.3. Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın TGA eğrileri

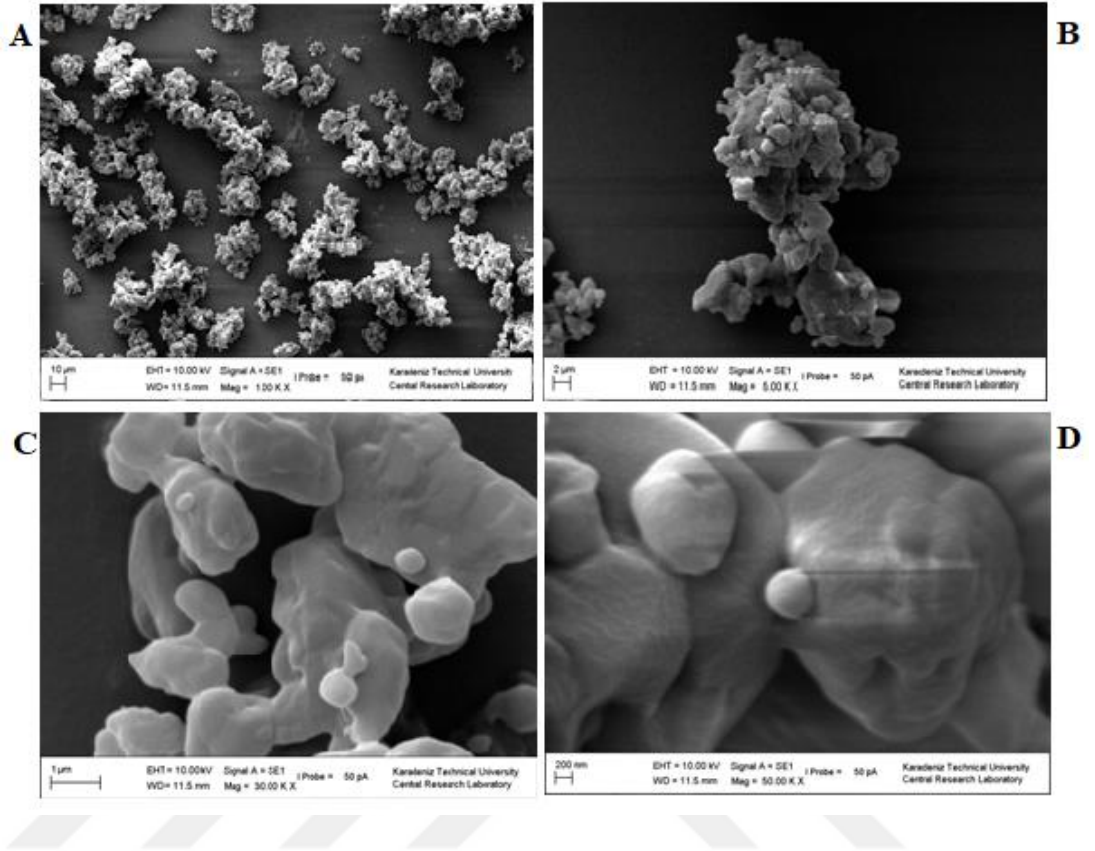


EK 3 Şekil 4.4. Prg yüklü (Prg DOTPU-1) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın TGA eğrileri



EK 3 Şekil 4.5. Prg yüksüz (DOTPU) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretanın, Prg yüklü (Prg-DOTPU 1) disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan TGA eğrileri

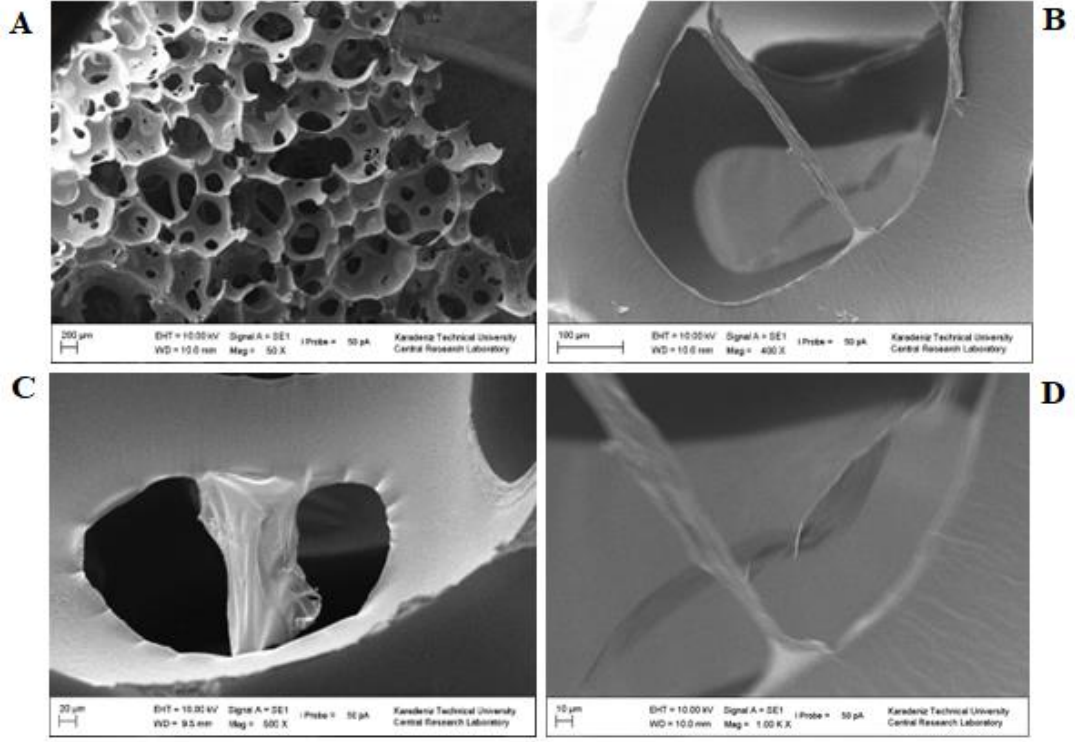
EK 4 SEM Görüntüleri



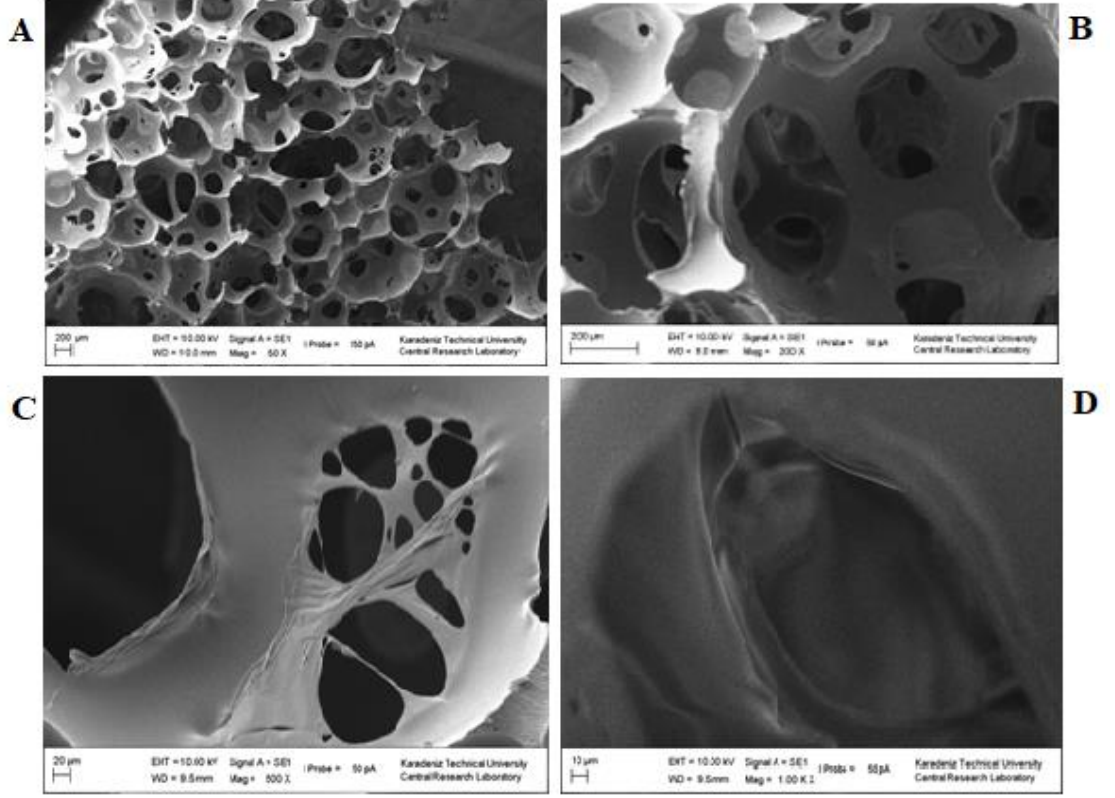
EK 4 Şekil 4.1. Progesteron hormonunun SEM görüntüleri

A) (büyütme x 1000), **B)** (büyütme x 5.000)

C) (büyütme x 30.000), **D)** (büyütme x 50.000)



EK 4 Şekil 4.2. Prg yüksüz (DOTPU)
disodyum oktaborat nanopartikülleri içeren poliüretan SEM görüntüleri
A) (büyütme x 50) B) (büyütme x 400)
C) (büyütme x 500) D) (büyütme x 1.000)



EK 4 Şekil 4.3. Prg yüklü (Prg-DOTPU 1)
disodyum oktaborata nanopartikülleri içeren poliüretan SEM görüntüleri
A) (büyütme x 50), B) (büyütme x 300)
C) (büyütme x 500), D) (büyütme x 1.000)