



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ KETEN TOHUMU YAĞI GRAFT KOPOLİMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

BERİVAN GÖR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ABDULKADİR ALLI**

DÜZCE, 2021

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ KETEN TOHUMU YAĞI GRAFT KOPOLİMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Berivan GÖR tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Ümit ERGUN

Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Atakan TOPRAK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 21/01/2021

BEYAN

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

21 Ocak 2021

Berivan GÖR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi birikimi ve tecrübelerinden faydalandığım, vaktini, sabrını esirgemeyen, destek ve yardımını her zaman hissettiğim hocam Doç. Dr. Abdulkadir ALLI'ya çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca, benden desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübelerinden faydalandığım, vaktini, sabrını esirgemeyen ve yardımını her zaman hissettiğim hocam Dr. Öğr. Üyesi Sema ALLI'ya çok teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında desteğini benden hiç esirgemeyen, her koşulda daima yanımda olan canım ailem; annem Sacide BAYAR, babam Celal BAYAR, kardeşlerim Merve BAYAR ve Muhammed Can BAYAR ile değerli eşim Fatih GÖR'e çok teşekkür ederim.

Düzce'ye her geldiğimde beni büyük bir sevgi ile karşılayan, yaşamımın her anında hep yanımda olan değerli arkadaşlarım Gözde AKTEPE, Hülya TOZAR, Gülşah SARI, Merve BELLİKLİ, Hanife KUŞ, Ayşe MEHMEDİKOĞLU ve Selda GÖKŞEN'e çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca benden katkılarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşım Hilal KAPAN'a ve yaşamımın her anında varlığını hissettiren, her koşulda hep yanımda olan değerli arkadaşım Dr. Emel TOPCU'ya çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2020.05.03.1135 Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

21 Ocak 2021

Berivan GÖR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
KISALTMALAR.....	x
SİMGELER	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER.....	3
2.1. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	4
2.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler	4
2.1.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler.....	4
2.1.3. Zincirin Fiziksel Yapısına Göre Polimerler	4
2.1.4. Zincirin Kimyasal Yapısına Göre Polimerler.....	5
2.1.5. Termal Davranışlarına Göre Polimerler	5
2.1.6. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler	5
2.1.7. Monomer Şekillerine Göre Polimerler	5
2.2. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ	7
2.2.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon.....	7
2.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu	7
2.2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu	7
2.2.4. İyonik Katılma Polimerizasyonu	8
2.2.4.1. Katyonik Polimerizasyon	9
2.2.4.2. Anyonik Polimerizasyon.....	9
3. YAĞLAR.....	10
3.1. YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI.....	10
3.2. POLİMERİK YAĞ VE YAĞ ASİDİ POLİMERLERİ	10
3.3. BİTKİSEL YAĞLARIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ	11
3.4. KETEN TOHUMU VE KETEN TOHUMU YAĞI	11
3.5. OTOOKSİDASYON MEKANİZMASI.....	12
3.6. YAĞLARIN OTOOKSİDASYON MEKANİZMASI	13
4. MATERYAL VE YÖNTEM	15
4.1. KULLANILAN MADDELER	15
4.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	15
4.2.1. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	15
4.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrofometre (FT-IR)	16
4.2.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	16
4.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	16
4.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	16

4.2.6. Elementel Analiz.....	16
4.2.7. Vakumlu Etüv.....	16
4.2.8. Magnetik Karıştırıcı.....	16
4.2.9. Dijital Hassas Terazî	16
4.3. DENEYLERİN YAPILIŞI	17
4.3.1. Keten Tohumu Yağının Laboratuvar Koşullarında Otooksidasyonu	17
4.3.2. Peroksit Tayini	17
4.3.3. PKY-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi	17
4.3.4. PKY-g-PMA Graft Kopolimer Sentezi	17
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	19
5.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
5.1.1. Keten Tohumu Yağının Otooksidasyonu.....	19
5.1.2. PKY-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi	21
5.1.3. PKY-g-PMA Graft Kopolimer Sentezi	33
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	42
7. KAYNAKLAR.....	44
8. EKLER	47
8.1. EK 1: ¹ H NMR SPEKTRUMLARI	47
8.2. EK 2: POLİMERİK KETEN TOHUMU YAĞI FT-IR SPEKTRUMLARI .	55
8.3. EK 3: POLİMERİK KETEN TOHUMU YAĞI DSC VE TGA DİYAGAMLARI	61
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Serbest radikal polimerizasyonu azo başlatıcısı.	8
Şekil 2.2. Serbest radikal polimerizasyonu benzoil peroksit başlatıcısı.	8
Şekil 3.1. Keten tohumu yağının kimyasal gösterimi.	12
Şekil 3.2. Yağ asidi esterlerinin otooksidasyon açısından reaktiviteleri.	13
Şekil 5.1. Keten tohumu yağının otooksidasyon şeması.	19
Şekil 5.2. Polimerik keten tohumu yağı ¹ H NMR spektrumu.	20
Şekil 5.3. Polimerik keten tohumu yağı FT-IR spektrumu.	21
Şekil 5.4. Serbest radikal polimerizasyonla PKY-g-PtBA graft kopolimer sentezi.	22
Şekil 5.5. PKY-g-PtBA graft kopolimerlerinin GPC diyagramları.	24
Şekil 5.6. Başlangıçta kullanılan tBA monomerin besleme miktarına karşı graft kopolimerdeki molekül ağırlığı (Mn) ve polidispersite (PDI) değişim grafiği.	24
Şekil 5.7. Başlangıçta kullanılan tBA besleme miktarına karşı % dönüşüm (% polimer verimi) grafiği.	25
Şekil 5.8. PKY-PtBA-1 ve PKY-PtBA-2 graft kopolimerlerin ¹ H NMR spektrumu.	26
Şekil 5.9. PKY-g-PtBA-3 ve PKY-PtBA-4 graft kopolimerlerin ¹ H NMR spektrumu.	27
Şekil 5.10. PKY-g-PtBA-3 graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumu.	28
Şekil 5.11. PKY-PtBA-T serisi graft kopolimerlerinin GPC diyagramları.	29
Şekil 5.12. PKY-PtBA-T graft kopolimerin zamana karşı molekül ağırlığı değişim grafiği (Çizelge 5.3).	30
Şekil 5.13. PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin DSC diyagramları.	31
Şekil 5.14. PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin TGA diyagramları.	32
Şekil 5.15. PKY-g-PMA graft kopolimerin sentez reaksiyonu.	33
Şekil 5.16. PKY-g-PMA graft kopolimerlerinin GPC diyagramları.	34
Şekil 5.17. Polimerizasyon ortamında metil akrilat besleme miktarına karşı molekül ağırlığı (Mn) ve polidispersite değişim grafiği.	35
Şekil 5.18. Polimerizasyon ortamında metil akrilat besleme miktarına karşı polimer dönüşüm grafiği.	35
Şekil 5.19. PKY-g-PMA-1 ve PKY-g-PMA-2 graft kopolimerlerin ¹ H NMR spektrumu.	36
Şekil 5.20. PKY-g-PMA-3 ve PKY-g-PMA-4 graft kopolimerlerin ¹ H NMR spektrumu.	37
Şekil 5.21. PKY-g-PMA-2 graft kopolimerin FT-IR spektrumu.	38
Şekil 5.22. PKY-g-PMA graft kopolimerlerin DSC diyagramı.	40
Şekil 5.23. PKY-g-PMA graft kopolimerlerin TGA diyagramı.	41
Şekil 8.1. PKY-g-PMA-1 graft kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	47
Şekil 8.2. PKY-g-PMA-2 graft kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	48
Şekil 8.3. PKY-g-PMA-3 graft kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	49
Şekil 8.4. PKY-g-PMA-4 graft kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	50
Şekil 8.5. PKY-g-PtBA-1 graft kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	51
Şekil 8.6. PKY-g-PtBA-2 graft kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	52
Şekil 8.7. PKY-g-PtBA-3 graft kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	53
Şekil 8.8. PKY-g-PtBA-4 graft kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	54
Şekil 8.9. PKY-g-PMA(PKY-PMA-2) graft kopolimerin FT-IR spektrumu.	55
Şekil 8.10. PKY-g-PtBA-3 graft kopolimerin FT-IR spektrumu.	56

Şekil 8.11. KY FT-IR spektrumu.....	57
Şekil 8.12. PKY FT-IR spektrumu.	58
Şekil 8.13. PMA FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 8.14. PtBA FT-IR spektrumu.	60
Şekil 8.15. PKY-g-PtBA-1 graft kopolimerinin DSC diyagramı.	61
Şekil 8.16. PKY-g-PtBA-2 graft kopolimerinin DSC diyagramı.	62
Şekil 8.17. PKY-g-PtBA-3 graft kopolimerinin DSC diyagramı.	62
Şekil 8.18. PKY-g-PtBA-4 graft kopolimerinin DSC diyagramı.	63
Şekil 8.19. PKY-g-PMA-1 graft kopolimerinin DSC diyagramı.	64
Şekil 8.20. PKY-g-PMA-2 graft kopolimerinin DSC diyagramı.	65
Şekil 8.21. PKY-g-PMA-3 graft kopolimerinin DSC diyagramı.	66
Şekil 8.22. PKY-g-PMA-4 graft kopolimerinin DSC diyagramı.	67
Şekil 8.23. PKY-g-PtBA-1 graft kopolimerinin TGA diyagramı.....	68
Şekil 8.24. PKY-g-PtBA-2 graft kopolimerinin TGA diyagramı.....	68
Şekil 8.25. PKY-g-PtBA-3 graft kopolimerinin TGA diyagramı.....	69
Şekil 8.26. PKY-g-PtBA-4 graft kopolimerinin TGA diyagramı.....	69
Şekil 8.27. PKY-g-PMA-1 graft kopolimerinin TGA diyagramı.....	70
Şekil 8.28. PKY-g-PMA-2 graft kopolimerinin TGA diyagramı.....	70
Şekil 8.29. PKY-g-PMA-3 graft kopolimerinin TGA diyagramı.....	71
Şekil 8.30. PKY-g-PMA-4 graft kopolimerinin TGA diyagramı.....	71

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. Bazı bitkisel yağların yağ asitlerinin bileşimi.	11
Çizelge 5.1. Keten tohumu yağı ve polimerik keten tohumu yağı elementel analiz sonuçları.	20
Çizelge 5.2. Polimerik keten tohumu yağının (PKY) tersiyer bütül akrilat ile 80 °C ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu.	23
Çizelge 5.3. PKY-g-PtBA graft kopolimerizasyon üzerine zamanın etkisi (PKY: 1,00 g; tBA: 2,00 g).	29
Çizelge 5.4. PKY, PtBA ve PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.	30
Çizelge 5.5. PKY ile metil akrilatın 80 °C ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu.	34
Çizelge 5.6. PKY-g- PMA graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.	39

KISALTMALAR

ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetri
FRP	Free Radical Polymerization
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
MA	Metil Akrilat
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PDI	Polidispersite İndeksi
PKY	Polimerik Keten Tohumu Yağı
PMA	Poli(Metil Akrilat)
PtBA	Poli(Tersiyer Bütil Akrilat)
RAFT	Dönüşümlü Zincir Transfer
SRP	Serbest Radikal Polimerizasyonu
tBA	Tersiyer Bütil Akrilat
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran

SİMGELER

dk	Dakika
g	Gram
kDa	Kilo Dalton
mL	Mililitre
M_n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
ppm	Milyonda Bir Kısım
Td	Bozunma Sıcaklığı
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
%wt	Polimer Yüzdesi
°C	Santigrat Derece



ÖZET

YENİ KETEN TOHUMU YAĞI GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Berivan GÖR
Düzce Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Abdulkadir ALLI
Ocak 2021, 70 sayfa

Bu tez kapsamında, keten tohumu yağı otooksidasyona uğratarak otookside polimerik keten tohumu yağı (PKY) elde edildi. Otooksidasyon işlemi gün ışığı altında, hava oksijeni ile oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Elde edilen PKY, tersiyer bütül akrilat (tBA) ve metil akrilat (MA) monomerleri ile ayrı ayrı serbest radikal polimerizasyonuna (SRP) uğrattıldı ve PKY-g-PtBA ve PKY-g-PMA graft kopolimerleri sentezlendi. Polimerizasyon kinetiği incelendi. Elde edilen graft kopolimerlerin yapısal karakterizasyonları; nükleer manyetik rezonans (^1H NMR), fourier transform infrared spektrofotometre (FT-IR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile incelendi. Termal karakterizasyonları ise; termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılarak incelendi.

Anahtar sözcükler: Keten tohumu yağı, Metil akrilat, Otooksidasyon, Serbest radikal polimerizasyon, Tersiyer bütül akrilat.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL LINSEED OIL GRAFT COPOLYMERS

Berivan GÖR

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abdulkadir ALLI

January 2021, 70 pages

In the scope of this thesis, polymeric linseed oil (PLO) was obtained by autooxidation of linseed oil. Autooxidation process was carried out under daylight, with air oxygen at room temperature. The obtained PLO was separately subjected to free radical polymerization (FRP) with tertiary butyl acrylate (tBA) and methyl acrylate (MA) monomers, and PLO-g-PtBA and PLO-g-PMA graft copolymers were synthesized. Polymerization kinetics were examined. Structural characteristics of the graft copolymers obtained were examined by nuclear magnetic resonance (^1H NMR), fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR), gel permeation chromatography (GPC). Thermal characterizations were analyzed using thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques.

Key words: Autooxidation, Free radical polymerization, Linseed oil, Methyl acrylate, Tertiary butyl acrylate.

1. GİRİŞ

Ham maddesi petrol veya petrol türevi olan polimer malzemelerin doğada bozunmaları uzun zaman almaktadır. Bu durumun gelecekte ciddi çevre sorunlarını beraberinde getireceği düşünülmektedir [1]. Polimer ham maddesi olarak kullanılan petrol kaynaklarının gelecek zamanda tükenecek olması ve günümüzde kısıtlı olması, biyobozunur polimerik malzemelere alternatif yenilenebilir kaynaklara ihtiyaç duyulmasına sebep olmuştur. Bu nedenle, bitkilerden elde edilen yağların yenilenebilir olmaları fosil kaynaklı ham maddelere alternatif olmalarını sağlamaktadır [2].

Bitkisel ve hayvansal yağların, petrol kaynaklarının azalması ile polimer eldesinin en önemli sınıfını oluşturması günümüz şartlarında kaçınılmazdır. Hayvansal yağlar doymuş yağ asitlerinden oluşmakta olup bitkisel yağlar tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır. Mısır, ayçiçeği, fındık, soya ve keten tohumu gibi maddelerden elde edilen yağlar çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşan bitkisel yağlara örnektir. Bitkisel yağlar; linoleik, linolenik, oleik, palmitik ve stearik asit gibi yağ asitlerini içeren trigliseritlerdir. Yağ asitleri doymuş, doymamış, izole edilmiş veya konjuge yapıda olabilirler [3]–[11].

Malzeme üretiminde kullanılan ve malzemede istenen matrisi veren fonksiyonlandırılmış doymamış kısımdır. Yağ esaslı polimerleri sentezlemek için en genel yollardan biri çoklu doymamış yağ/yağ asitlerinin otooksidasyonudur [10]–[12]. Hidroperoksidasyon, peroksidasyon, epoksidasyon ve propoksidasyon reaksiyonlarıyla oda koşullarında, hava oksijeni ve güneş ışığında makroperoksi başlatıcılar elde edilir. Polimerik soya yağı, linoleik asit ve linolenik asit gibi polimerik yağ parçaları içeren yapılar; bazı vinil polimerleri ile blok ya da graft kopolimerlerini elde etmek için serbest radikal polimerizasyon yönteminde başlatıcı olarak en çok tercih edilenlerdir. Soya fasulyesi yağı ve keten tohumu yağında, linoleik asit ve linolenik asit miktarı trigliseridlerinde baskındır (fazladır). Bir yağ asidi ne kadar doymamışsa, fonksiyonlandırılmaya o kadar duyarlıdır. Keten tohumu yağında baskın olan linolenik asit zincirinde üç karbon-karbon çift bağına (dolayısıyla daha fazla reaktif bölgeye) sahip olduğundan, keten tohumu yağının modifiye edilmesi soya fasulyesi yağından

daha kolay olmaktadır [13]–[21].

Bu çalışmada, belirli miktarlardaki keten tohumu yağının otooksidasyona uğratılmasıyla polimerik keten tohumu yağı (PKY) elde edilmiştir. Makroperoksit başlatıcı olarak kullanılan polimerik keten tohumu yağı, peroksit içeriği nedeniyle serbest radikal polimerizasyon yönteminde kullanılarak yeni keten tohumu yağı graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Polimerizasyon kinetiği incelenmiştir. Graft kopolimerlerin yapısal ve termal karakterizasyonları yapılmıştır.



2. POLİMERLER

Çok parçalı anlamına gelen polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine düzenli olarak bağlanıp oluşturdıkları yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak bilinmektedir [22], [23]. Monomerler, polimer zincirinde tekrarlanarak zinciri büyütürler. İki monomer, kimyasal bağ ile birleşince dimer, üç monomer birleşince trimer molekülleri oluşur. Çok daha fazla sayıdaki monomerin bağlanması ile oluşan büyük moleküller ise polimerler olarak adlandırılırlar. Polimer tek bir monomer türünden oluşursa homopolimerler adını alır. Polimer molekülleri arasında Van Der Walls çekim kuvvetleri vardır. Bu çekim kuvvetleri monomerlerde düşüktür. Bu yüzden monomerlerin erime ve kaynama noktaları da düşüktür. Çekim kuvvetlerinin büyük olduğu polimerlerin ise erime ve kaynama noktaları daha yüksektir. Polimerlere sertlik, sağlamlık ve dayanıklılık getiren yüksek Van Der Walls çekim kuvvetleridir [24].

Polimer molekülleri küçük molekülü bileşiklerin moleküllerinden daha büyük boyutlara sahip olmaları dolayısıyla, bazı kitaplarda bu moleküllere makromoleküller denilmektedir. Monomerlerden başlayarak büyük polimer moleküllerinin oluşmasını sağlayan tepkimelere ise polimerleşme tepkimesi denir [25]. Çok sayıda molekül art arda kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak uzun ve zincir yapısına benzeyen bir yapı meydana getirirler. Bu yüzden polimer zinciri/molekülü ya da makromolekül terimleri aynı anlamda kullanılmaktadır. Polimerleri diğer kimyasal maddelerden ayıran en büyük özelliği, moleküllerinin büyük olmasıdır. Polimer moleküllerini 3 farklı yapıda görmek mümkündür. Bunlar; doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı yapılardır. Çapraz bağ oranı arttıkça ağ yapılı polimerler oluşmaktadır. İnsanların günlük yaşantılarında kullandığı yiyecek, giyecek, yapı ve taşıt malzemelerinin temel ögesi doğal polimerik maddelerdir. Polimer moleküllerini farklı ve üstün yapan özellikleri; büyük, makromoleküler yapılı ve karmaşık yapılı olmalarından ötürüdür [24].

Metal malzemeler ile polimer malzemeler kıyaslandığında metallerden daha hafif ve ucuz olan polimerlerin metal malzemedan daha kolay şekil alabildiği ve iletken olmadıkları en belirgin özellikleridir. İşlenmesi zor metal malzemeler, ağırdır ve pahalıdır. Kuvvetli iletken olmaları da dezavantajdır. Bu dezavantajların avantaja

dönüştürülmesi için üstün özellikleri bir araya getirilen metaller ile polimerlerin, iletkenlik özelliği de taşıyan ve kompozit polimerler olarak adlandırılan yeni yapılar günümüzde kullanılmaktadır. Bu amaçla hazırlanan polimerler iletken polimerler olarak adlandırılmaktadır [26].

2.1. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

2.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

Organik ve inorganik polimerler olarak kimyasal yapılarına göre iki gruba ayrılmakta olan polimerlerden; organik polimerler, organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen ve selüloz örnek olarak verilebilir [27].

İnorganik polimerlerin ise ana zincirinde karbon bağı yoktur. Organik polimerlere göre daha yüksek ısı ve mekanik dayanım gösterirler. Örneğin; silazan, borofan ve polidimetilsiloksan (silikon) [27].

2.1.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler

Sentetik, yarı sentetik ve doğal polimerler olmak üzere üç gruba ayrılan polimerlerden doğal polimerlere canlı/cansız alanlarda kendiliğinden doğal olarak oluşmakta olan polimerler de dâhildir. Örnek olarak selüloz, proteinler, poliamitler (yün) ve kauçuk (cis poliizopren) verilebilmektedir. Son dönemlerde uygulama alanları artan biyolojik aktifliğe sahip doğal polimerler biyopolimerler olarak da adlandırılabilir. Kimyasal tepkimeler yardımıyla doğal polimerlerden yarı sentetik polimerler elde edilebilmektedir.

Tamamen insan yapımı olan sentetik polimerler monomerlerden çeşitli polimerleşme reaksiyonları ile elde edilmektedir. Bu sentetik polimerlerden; polistiren, poli(vinil klorür), poliesterler, naylon 6, polietilen, naylon 6-6, poliakrilonitril, fenol-formaldehit ve amino reçineleri en fazla kullanılan polimerlerdir [27].

2.1.3. Zincirin Fiziksel Yapısına Göre Polimerler

Polimerler zincirin fiziksel yapısına göre doğrusal/lineer, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak gruplandırılabilir. Doğrusal polimerlerin karbon atomları birbirine kimyasal olarak bağlanır, bu polimerlerin yapısında uzun ve düz zincirler bulunur. Lineer yani doğrusal polimerler çoğu zaman uygun çözücülerde çözünürler.

Dallanmış polimerler; uzun ana polimer zinciri üzerinde kimyasal yapısına benzeyen başka zincir yapılarına kovalent bağlarla bağlanarak dal görünümü kazanmıştır. Dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerle benzerlikler gösterebilmektedir. Dallanmış polimerler de doğrusal polimerleri çözen çözücülerde çözünebilirler.

Çapraz bağlı polimerler, polimer zinciri üzerindeki dalların birden fazla zincire bağlanmasıyla meydana gelirler. Çapraz bağlı polimerler çözünme açısından doğrusal ve dallanmış polimerler gibi değildir, çözücülerde çözünmezler yalnızca çözücüyü yapısına alarak şişerler [27].

2.1.4. Zincirin Kimyasal Yapısına Göre Polimerler

Amorf, kristalin ve yarı kristalin olarak gruplandırılan polimerlerden amorf polimerler rastgele birbirinin içine girmiş yumak gibidir. Polimer zincirleri belli bir düzene girerek kristallenen yapılar kristalin polimerik yapılar olarak adlandırılmaktadır. Polimerik yapıda kristalin ve amorf bölgeler var ise bu yapıya yarı kristalin polimerler denilmektedir. Amorf yapılı polimerlerin yumuşak olması beklenirken, kristal yapı ise yapıya sertlik sağlamaktadır [27].

2.1.5. Termal Davranışlarına Göre Polimerler

Termal davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler olarak sınıflandırılan polimerlerden; termoplastikler ısı ve basınç ile yumuşar, çeşitli formlarda tekrar şekillendirilebilir [27].

Termoset polimerlerin ise zincir molekülleri arasında çapraz bağlı yapılar bulunur bu nedenle şekillendirildikten sonra tekrar başka şekil almaz ve yüksek sıcaklıklarda bozunurlar [27].

2.1.6. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler

Polimerler, kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonuna veya katılma (zincir) polimerizasyonuna uğratarak polimerleştirilebilmektedirler.

2.1.7. Monomer Şekillerine Göre Polimerler

Polimerler, monomerlerin polimer zincirleri üzerinde sıralanmasına göre homopolimerler (tek cins monomerden oluşan) ve kopolimerler (zincirinde birden fazla çeşit monomer biriminden oluşan) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Kopolimerler, monomerlerinin diziliş sıralarına göre; gelişi güzel, art arda, graft ve blok kopolimer

olmak üzere dört gruba ayrılır.



2.2. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimer sentezinde kondensasyon (basamaklı) polimerizasyon veya katılma (zincir) polimerizasyonu yöntemleri kullanılabilir. Polimerleri polimerleşme durumuna göre kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu olarak sınıflandırmak mümkündür.

Kontrollü bir polimerizasyon düşük polidispersite ve belirlenen molekül ağırlıklı polimerler hazırlamak için sentetik bir metot olarak tanımlanmaktadır. Bu metotlar (a) atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) [28], (b) serbest radikal polimerizasyonu (SRP) [29], dönüşümlü zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu yöntemleridir [30].

2.2.1. Kondenzasyon (Basamaklı) Polimerizasyon

İki ya da ikiden fazla sayıda fonksiyonel grubu içeriğinde bulunduran monomerlerin, kovalent bağlanarak aralarından küçük moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu adı verilir. -OH, -NH₂, -COOH gibi fonksiyonel gruplar taşıyan moleküllerde bulunur.

2.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

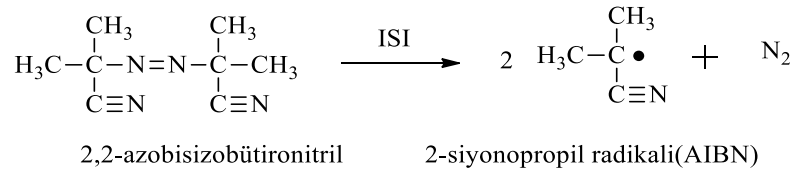
Katılma (zincir) polimerizasyonunda büyüyen zincir üzerinde reaktif bir uç grup bulunduran monomerin reaksiyonuyla polimer zincirinin büyümesi amaçlanmaktadır. Katılma (zincir) polimerizasyon reaksiyonu, monomer ile zincirin büyümesini sağlayan başlatıcı reaksiyonuyla yürümektedir. Katılma (zincir büyüme) polimerizasyonunda düşük monomer dönüşümlerinde yüksek polimerizasyon derecesi elde edilmekte olup monomer derişimi reaksiyon süresince çok fazla değişmemektedir.

2.2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu

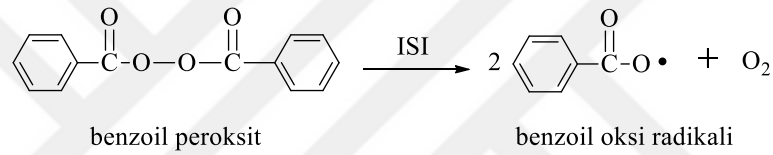
Zincir radikalleri üzerinden gerçekleşen polimerleşme yöntemine serbest radikal polimerizasyonu adı verilir. Serbest radikal, çiftleşmemiş elektronlara sahip reaksiyona yatkın bir ara üründür.

Bu polimerizasyon ile çoğunlukla doymamış bağlar içeren monomerler doğrudan birbirlerine katılır ve polimer zinciri oluştururlar. Zincir polimerizasyonu; ısı, ışınlama ve radikal veren başlatıcılarla gerçekleşir. Isı ile yapılan polimerleşme; monomerin yüksek sıcaklıkta ısıtılarak polimerizasyon reaksiyonu yapılmasıdır. Işınlama polimerizasyonunda, UV ve γ - ışınları ile ışınlama yapılır. Monomerlerin organik

peroksit veya azo bileşikleri ile polimerleştirildiği polimerizasyon radikal veren başlatıcılarla yapılmaktadır. Radikaller üzerinden başlayan polimerizasyonda polimer zincirinin büyümesi radikal iyonlar üzerinden ilerler. Polimerizasyonun büyüme aşamasında aktif bir zincirin ucundaki tek elektron monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar, diğer π elektronu zincir ucuna aktarılır. Serbest radikal polimerizasyonu başlatıcılarından en çok bilinenler; peroksitler, hidroperoksitler ve bazı azo bileşikleridir [24].



Şekil 2.1. Serbest radikal polimerizasyonu azo başlatıcısı.



Şekil 2.2. Serbest radikal polimerizasyonu benzoil peroksit başlatıcısı.

Otookside olmuş yağ asitleri peroksit içeriklerinden dolayı zincir polimerizasyonunda makroperoksi başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Başlatıcıların kullanılma nedeni reaksiyonları kontrol altında tutmaktır. Kontrol altına alınan polimerizasyonda hem istenen polimer oluşumu hem de polimerizasyon süresinin denetlenmesi sağlanmış olur [14]. Otookside keten tohumu yağı, bu tez kapsamındaki deneysel çalışmalarda makroperoksi başlatıcısıdır.

2.2.4. İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden gerçekleşen bu polimerizasyonda monomer molekülünün π bağı heterolitik olarak kırılarak iyon oluşturur. Polimerizasyon ortamında elektron alıcı ya da elektron verici bir maddenin bulunmasının gerekli olduğu bu gibi durumlardaki maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir.

Bu polimerizasyon türünde anyon veya katyon üreten katalizör kullanılmaktadır. Bu katalizörde sadece monomer moleküllerinin aktifleşmesi ile sınırlı kalmaz, basit olan tepkimelerin gidişatını etkilerler. İyonik katılma polimerizasyonu 2 başlık altında

incelenebilir [31].

2.2.4.1. Katyonik Polimerizasyon

Pozitif/artı (+) yüklü aktif merkezler ile devam etmekte olan iyonik polimerizasyonlar olup kuvvetli protonik asitler ve lewis asitleri gibi başlatıcılar kullanılarak başlatılan bu yöntemde stiren, N-vinil karbazol, α -metil sitiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler polimerleşir.

2.2.4.2. Anyonik Polimerizasyon

Bu polimerizasyonda polimerin büyümesine etki eden aktif uç anyonik/negatif (-) yüklüdür. Anyonik polimerizasyon çoğu zaman karbanyonlar üzerinden devam eder. Elektron çekici gruplara sahip monomerlerin anyonik yolla polimerleştirilebildiği görülmektedir.

Başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden devam eden bu polimerizasyonda da sonlanma basamakları önemsizdir ve yok sayılmaktadır. Çoğu zaman düşük sıcaklıklarda gerçekleşen ve bu nedenle dallanma ile zincir transfer tepkimelerinin anlamsız olduğu bir reaksiyondur. Bu polimerizasyonun başlama basamağında farklı kimyasallardan yararlanılabilir. Bu polimerizasyonda normal olarak gözlenmesi gereken sonlanma basamağı tepkimesi gözlenmez. Büyüme tepkimesi basamağındaki sıralamalar monomerdeki tüm moleküllerin harcanmasına kadar devam eder. Sonlanma basamağına neden olan etkenler; su, alkol, karbondioksit gibi dışarıdan ortama katılan maddeler ile sisteme dahil olabilecek safsızlıklardır [23].

3. YAĞLAR

Yağlar, çift karbonlu (4 karbon-24 karbon) doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin triesterleridir. Yağ asitleri ise uzun, düz zincirli ve çift karbonlu monokarboksilli asitlerden oluşmaktadır. Üç değerli bir alkol olan gliserin üç mol yağ asidi ile birleşerek esterleşir. Yağ oluşumunda gliserin kullanıldığından bunlara gliserit de denilmektedir.

Saf yağın bileşiminde karbon, hidrojen ve oksijen elementleri bulunur. Bu bileşikler suda çözünmez ancak çoğu organik çözücüde çözünebilirler. Yağlar, suyun yoğunluğuna göre daha düşük bir yoğunluğa sahiptirler.

3.1. YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI

Organik kimyada lipit adı verilen yağların kaynakları; bitkisel, hayvansal, madeni, eteri yağlar ve mumlardır. Bitkisel yağlar adlarını aldıkları bitkilerin çekirdek veya bu bitkilerin meyvelerinde bulunur. Hindistan cevizi yağı, zeytinyağı, ayçiçeği yağı, keten tohumu yağı bilinen en önemli bitkisel yağlardır. Katı veya sıvı olarak bulunabilen hayvansal yağlara ise tereyağı, balık yağı gibi örnekler verilebilmektedir. Eteri yağlar gliserinden oluşmaz bunlar belirli bir gruba girmeyen yağlardır. Eteri yağların diğer adı esans yağlar olarak bilinir ve bu yağların karma yapılı bileşimleri vardır. Eteri yağların kokuları keskindir ve uçucu sıvılardır. Bazı bitkilerde doğal olarak bulunurlar.

3.2. POLİMERİK YAĞ VE YAĞ ASİDİ POLİMERLERİ

Doymamış yağlar ve yağ asitleri, peroksidasyon ve epoksidasyon ile otooksidasyona uğratarak biyobozunur polimer sentezi için kullanılmaktadır. Doğal olarak elde edilen bu yağlar diğer maddelere göre hem ekonomik hem de çevre dostudur. Doymamış yağ asitlerini polimerleştirmede havadaki oksijen kullanılarak doğal bir reaksiyon oluşturulur. Havada bulunan oksijen ile tekli doymamış yağ asitleri, çapraz bağlı filmleri daha az oluştururken çift bağ sayısının artmasıyla polimer filmleri oluşumunun da arttığı bilinmektedir. Yağ veya yağ asitlerinden faydalanılarak sentezlenen graft kopolimerlerin doğada kendiliğinden çözünür nitelikte olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca

hücre kültürü büyütme çalışmaları da yapılarak matris malzeme olma özelliği gösterdiği görülmüştür [12].

3.3. BİTKİSEL YAĞLARIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Bitkisel yağlar gliserin molekülünün ($\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$) uzun zincirli yağ asidi esterlerini içermekte olup suda çözünemeyen maddelerdir ve bunlar gliseridler olarak bilinirler. Yağın yapısını oluşturan yağ asitleri ile trigliserid içeriğinden dolayı yağlar oda sıcaklığında katı veya sıvı halde bulunabilirler. Yağ içeriğindeki trigliseridleri aynı olanlar homojen yağlar, farklı olanlar heterojen yağlar olarak adlandırılmaktadır [32].

Sıvı yağlarda daha çok doymamış yağ asitleri bulunmaktadır. Erime noktaları düşüktür. Oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit bunlara örnek verilebilmektedir. Katı yağlar ise çoğunlukla doymuş yağ asitlerinden oluşur ve yüksek erime noktasına sahiptir. Laurik asit, palmitik asit ve stearik asit bunlara örnek verilebilmektedir [32], [33].

Çizelge 3.1. Bazı bitkisel yağların yağ asitlerinin bileşimi.

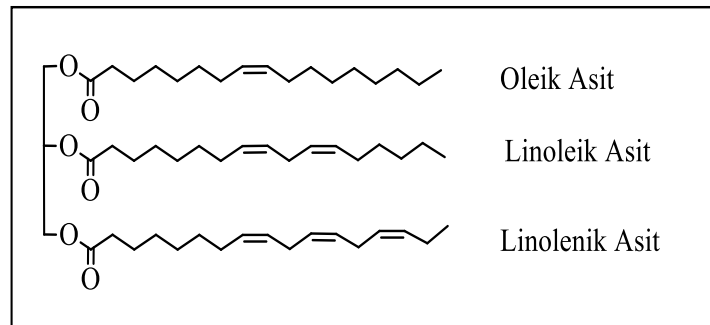
Yağ Asidi	Hint Yağı (%)	Keten Tohumu Yağı (%)	Oiticica Yağı (%)	Palm Yağı (%)	Kolza Yağı (%)	Rafine Yağı (%)	Soya Yağı (%)	Ayçiçeği Yağı (%)
Palmitik Asit	1,5	5	6	39	4	4	12	6
Stearik Asit	0,5	4	4	5	2	3	4	4
Oleik Asit	5	22	8	45	56	46	24	42
Linoleik Asit	4	17	8	9	26	35	53	47
Linolenik Asit	0,5	52	-	-	10	12	7	-
Risinoleik Asit	87,5	-	-	-	-	-	-	-
Likanik Asit	-	-	74	-	-	-	-	-
Diğerleri	-	-	-	2	2	-	-	-

3.4. KETEN TOHUMU VE KETEN TOHUMU YAĞI

Keten tohumunun Latince adı *Linum usitatissimum*dur. Çok faydalı anlamına gelen keten tohumu sarı ya da mavimsi çiçekleri olan keten çiçeği, Latince’de linum olarak bilinmektedir. Linum sağlığa yararlı bileşikler içermekte olan önemli bitkisel

kaynaklardandır. Ketenin ilk olarak görüldüğü yer olan Amerika Birleşik Devletleri'ndeki sömürgeciler keteni giysiler için elyaf üretmek üzere kullanmıştır. Keten tohumu bitkisinin her şeyi doğrudan ya da işlemiden sonra ticari olarak kullanılır. Kök, yüksek mukavemet ve dayanıklılığa sahip iyi kalitede lifler veren keten, 1990'lı yıllara kadar kumaş (keten) ve kağıtların imalatı için kullanılıyorken, keten tohumu yağı ve alt ürünleri hayvan yeminde kullanılmaktaydı. Dünya'nın birçok bölgesinde yetişen keten bitkisinden elde edilen keten tohumunun preslenmesi ile keten tohumu yağı elde edilmektedir. Keten tohumu yağı gıda dışı uygulamalarda ahşap kaplamada emprenye ve vernik, yağlı boyalarda pigment bağlayıcı ve macun içinde plastikleştirici ve sertleştirici olarak kullanılmaktadır [11]. α -linolenik asit içeren keten tohumu kaliteli protein açısından zengindir, fitokimyasalların doğal kaynağıdır [34]. Keten tohumu yağı, tokoferoller ve beta-karoten gibi antioksidanlarda doğal olarak yüksek olmasına rağmen, geleneksel keten tohumu yağı, özütlenip saflaştırıldıktan sonra kolayca oksitlenir.

Yağ asidi bileşimi farklı keten tohumu türleri ve çeşitlerine göre değişir. Keten tohumu yağının çoğunluğu (%75) kotiledonlarda bulunur, kalan yağın (%22) çekirdeği ve endospermde bulunur. Yağ esas olarak linolenik (%52), linoleik (%17), oleik (%20), palmitik (%6) ve stearik (%4) asitleri (yeşil, %20) içeren bir yağ asidi profiline sahip trigliseritler şeklindedir [35]. Keten tohumunun, günümüzde önemli sayılmakta olan α linolenik asidin en fazla bulunduğu tohum olduğu bilinmektedir [36].



Şekil 3.1. Keten tohumu yağının kimyasal gösterimi.

3.5. OTOOKSİDASYON MEKANİZMASI

Otooksidasyon, atmosferik oksijenin katalizlediği tipik bir serbest radikal zincir reaksiyonudur [37]. Serbest radikaller oksijenle çok hızlı bir şekilde reaksiyon

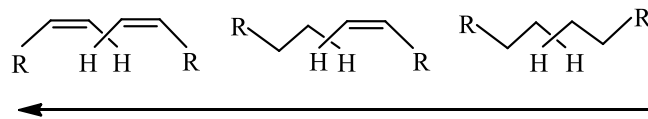
vermektedir.

Otooksidasyon mekanizması 3 aşamalı olup bu aşamalar başlama, büyüme ve sonlanma biçiminde olmaktadır. Reaksiyonun ilk basamağında aktif radikal oluşurken; ortamda ışık, ısı ya da metal iyonlarının varlığıyla allil metil grubu içeren doymamış yağ asidinden hidrojen atomu ayrılması ile başlar. Reaksiyonun ikinci basamağı olan büyüme basamağında, serbest radikalın oksijenle etkileşmesi sonucu peroksi radikaller oluşur. Üçüncü ve son basamakta iki radikal birleşinceye kadar devam eden reaksiyon sonlanır [37], [38].

3.6. YAĞLARIN OTOOKSİDASYON MEKANİZMASI

Yağların otooksidasyonu; başlangıç, ilerleme ve sonuç olarak 3 aşamalıdır. İlk basamak olan başlangıç basamağında; başlatıcı bir radikal ile bir yağ asidi substratının reaksiyonu sonucu hidrojen atomu transferi gerçekleşerek bir lipid radikali oluşur. Otooksidasyonun ikinci aşaması olan ilerleme basamağında, oluşan lipid radikaline oksijen eklenmesiyle peroksi radikali meydana gelmektedir. Peroksi radikali diğer bir yağ asidi molekülünden ayrılan bir hidrojen atomu ile birleşerek tekrar hidroperoksitlere ve yeni lipid radikallerine dönüşmektedir. Reaksiyonunun son aşamasında ise oluşan radikaller birbiriyle reaksiyona girerek radikal olmayan yapılar oluşturmaktadır. Oluşan bu yapılar kararlı bozunma ürünleridir [39].

Doymamış yağların peroksidasyon ve epoksidasyon ile otooksidasyona uğratılması biyobozunur polimer sentezi için ekonomik ve çevre dostu bir alternatiftir. Doymamış yağ asitleri havada bulunmakta olan oksijenin kullanılması ve serbest radikal zincir mekanizmasının da devreye girmesiyle otooksidasyona uğratılabilirler [40]. Şekil 3.2’de yağ asidi esterlerinin otooksidasyon açısından reaktiviteleri verilmiştir. Şekil 3.2’ye göre sağdan sola gidildikçe havanın oksijeni ile reaksiyon artmakta iken C-H bağının kuvveti azalmaktadır [41].



Şekil 3.2. Yağ asidi esterlerinin otooksidasyon açısından reaktiviteleri.

Otookside olmuş yağ asitleri peroksit içeriklerinden dolayı, serbest radikal polimerizasyonda makroperoksi başlatıcısı olarak kullanılmış ve bazı yeni graft kopolimerler sentezlenmiştir [15]. Okside edilmiş yağlar yüksek viskozite ve iyi film oluşturma gibi özelliklerinden dolayı genelde yağ esaslı bağlayıcılarda kullanılır [42].



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. KULLANILAN MADDELER

Keten Tohumu Yağı (Linseed oil): Yerel bir Türk firmasından tedarik edilmiştir. Alındığı gibi kullanılmıştır.

Kloroform: Merck firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

Potasyum İyodür: Sigma-Aldrich firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

Tersiyer Bütil Akrlat: Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Alümina kolondan geçirildikten sonra kullanılmıştır.

Metil Akrlat: Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Alümina kolondan geçirildikten sonra kullanılmıştır.

Petrol Eteri: Merck firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

Tetrahidrofuran (THF): Merck firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

Sodyum Tiyosülfat: Sigma Aldrich firmasından alınmıştır.

Nişasta: Laboratuvar ortamında %1'lik çözeltisi hazırlanarak kullanılmıştır.

Asetik Asit: Sigma-Aldrich firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

4.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Deneysel çalışmadan elde edilen ürünlerin karakterizasyonları; Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (GRÜBLAB), Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) ile Düzce Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

4.2.1. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri için, UV (254 nm) ve RI dedektörü EcoGPC HLC-8320 GPC sistemi kullanıldı. Tetrahidrofuran, 40 °C'de 0.6 mL/dk'lık

bir akış hızında kullanıldı.

4.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrofometre (FT-IR)

Fourier transform infrared spektrofometre (FT-IR) ölçümleri IR Prestige 21 model FT-IR ve Shimadzu FT-IR Spektrometre 100 kullanılarak, FT-IR-FT-IR (zayıflatılmış toplam yansıma spektroskopisi) spektrumları toplanmıştır.

4.2.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^1H NMR) ölçümleri BRUKER BIOSPIN Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi marka AVANCE III 400 MHz model, kloroform-d çözücü sisteminde kaydedilmiştir.

4.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri için Shimadzu marka DTG 60H model TGA cihazı kullanılmıştır. Numunelerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları, 20 °C-600 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir.

4.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümleri Shimadzu marka DSC 60 model DSC cihazı ile nitrojen altında DSC 60 serisi ile yapılmıştır.

4.2.6. Elementel Analiz

Elementel analizler, Thermo Scientific marka Flash 2000 model analiz cihazıyla yapılmıştır.

4.2.7. Vakumlu Etüv

Graft kopolimerlerin kurutulabilmesi için Nüve marka EV 018 model vakumlu etüv kullanılmıştır.

4.2.8. Magnetik Karıştırıcı

IKA-RCT model ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Cihaza bağlı termostat kontrol ünitesi de bulunmaktaydı.

4.2.9. Dijital Hassas Terazî

Deneylerin yapılışı sırasında, 220 g tartım yapabilen 0,0001 g hassasiyetli Precisa

marka X3220A model hassas terazi kullanılmıştır.

4.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

4.3.1. Keten Tohumu Yağının Laboratuvar Koşullarında Otooksidasyonu

Otookside polimerik keten tohumu yağı oluşturmak için, 10 g keten tohumu yağı 16 cm çapındaki petri kaplarına konularak oda sıcaklığında üç (3) ay, hava ve gün ışığı altında bekletildi. Bekleme süresi bittikten sonra polimer jel film tabakasına sahip viskoz bir sıvı elde edildi. Jel polimer filmi 24 saat oda sıcaklığında kloroformda bekletilerek ekstraksiyon ile polimerik keten tohumu yağının çözünebilir kısmı jelden ayrıldı. Elde edilen otookside polimerik yağ daha sonra kullanılmak üzere buzdolabında saklandı. Polimerik yağın molekül ağırlıkları GPC yöntemi ile bulundu. Otookside olmuş keten tohumu yağının peroksijen içeriği literatüre göre belirlendi.

4.3.2. Peroksit Tayini

Erlen içerisine alınan 1,042 g otookside olmuş keten tohumu yağı üzerine 10 mL kloroform eklendi ve erlen hızla çalkalandı. 15 mL asetik asite 1 mL potasyum iyodür (KI) doymuş çözeltisi eklendi ve kabın ağzı kapatılarak 1dk çalkalandı. 10 dk kadar karanlıkta bekletildikten sonra üzerine 75 mL saf su ilave edilerek %1'lik taze nişasta çözeltisinden eklendi ve titrasyon yapıldı [18]. Polimerik keten tohumu yağının peroksijen içeriği %1,20 bulundu.

4.3.3. PKY-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi

Bir deney tüpü içerisine, belirli bir miktarda polimerik keten tohumu yağı, tersiyer bütül akrilat (tBA) monomeri ve magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için tüp içerisinden 2-3 dk argon gazı geçirildi. Tüp, polimerizasyon süresince karıştırılarak 80 °C yağ banyosunda 24 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler belirli bir hacimdeki tetrahidrofuranda (THF) çözüldü ve destile suda çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimerlerin ¹H NMR, GPC, DSC ve TGA analizleri yapıldı.

4.3.4. PKY-g-PMA Graft Kopolimer Sentezi

Bir deney tüpü içerisine, belirli bir miktarda polimerik keten tohumu yağı, metil akrilat (MA) monomeri ve magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak

için 2-3 dk argon gazı geçirildi. Tp, polimerizasyon süresince karıştırılarak 80  C yağ banyosunda 24 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler belirli bir hacimdeki tetrahidrofuranda (THF) ozld ve petrol eterinden oktrld. Elde edilen graft kopolimerlerin ^1H NMR, GPC, DSC ve TGA analizleri yapıldı.



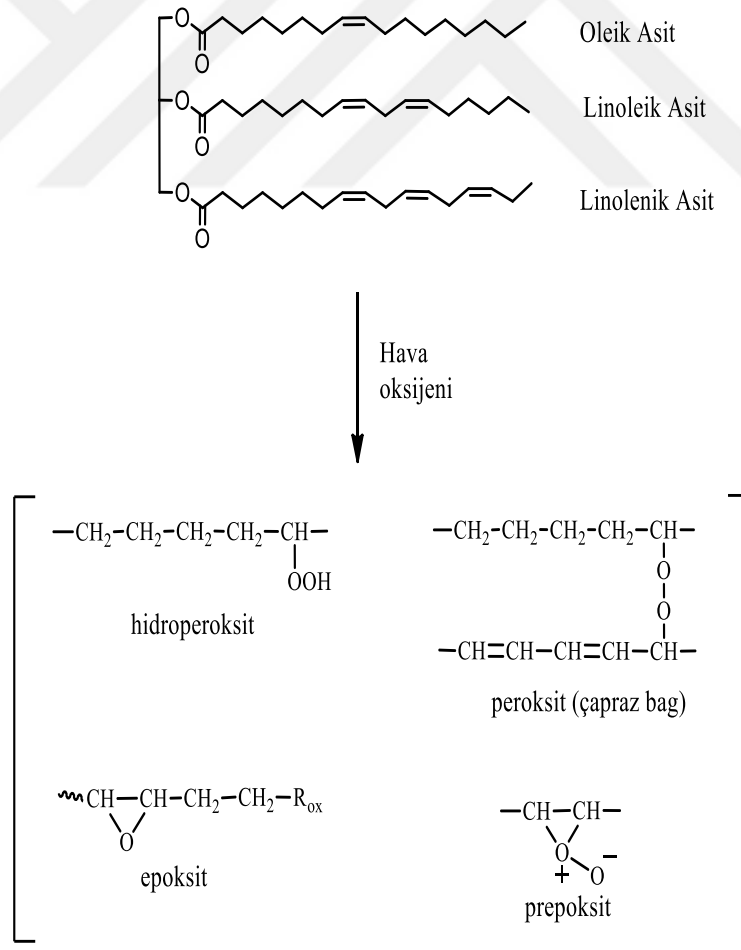
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1.1. Keten Tohumu Yağının Otooksidasyonu

Bu çalışmada keten tohumu yağı havanın oksijeni ve gün ışığında otookside edilerek polimerik keten tohumu yağı elde edilmiştir. Polimerik keten tohumu yağı, ^1H NMR, FT-IR, TGA, DSC, GPC ve elementel analizler ile karakterize edilmiştir.

Keten tohumu yağı 3 ay süre boyunca havanın oksijeniyle oksitlendi (Şekil 5.1). Polimerik keten tohumu yağı başlatıcısının GPC ile molekül ağırlıkları hesaplanmıştır (Çizelge 5.1).

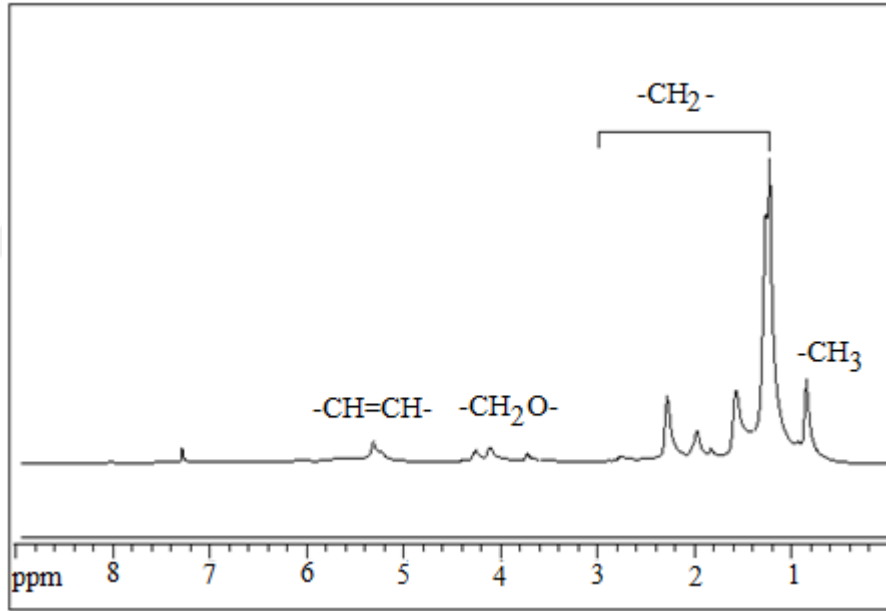


Şekil 5.1. Keten tohumu yağının otooksidasyon şeması.

Saf keten tohumu yağında bulunan %O miktarının (10,55) polimerik keten tohumu yağında bulunan %O miktarından (25,52) daha az olması peroksit oluşumunu göstermektedir. Ayrıca iyodometrik analizle polimerik keten tohumu yağı içerisindeki peroksit yüzdesi 1,20 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Keten tohumu yağı ve polimerik keten tohumu yağı elementel analiz sonuçları.

Numune	C	(%wt) H	O	M _n (Da)	M _w (Da)	PDI	Peroksit (%wt)
Keten Tohumu Yağı	78,85	10,60	10,55	-	-	-	-
Polimerik Keten Tohumu Yağı	65,42	9,09	25,52	2373	2469	1,04	1,20

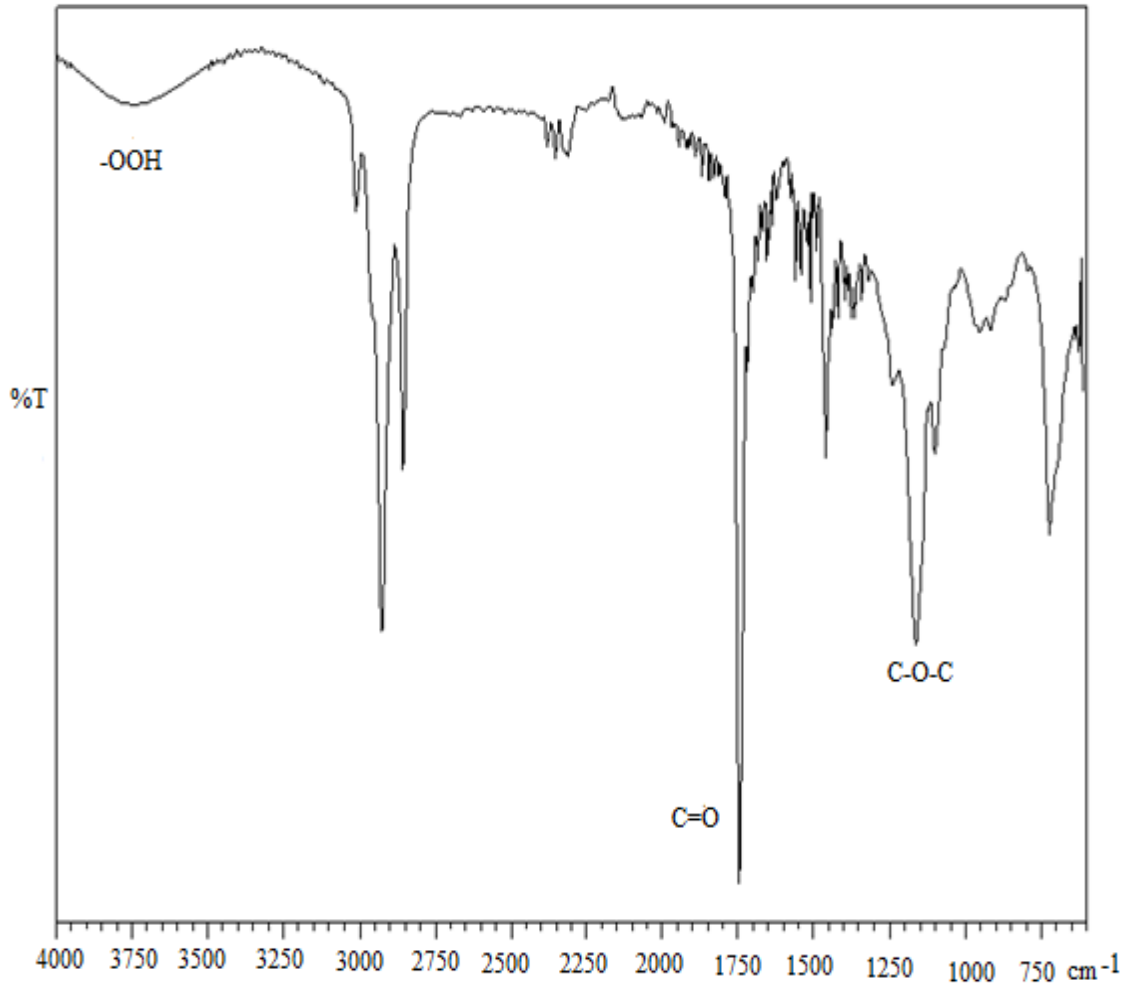


Şekil 5.2. Polimerik keten tohumu yağı ¹H NMR spektrumu.

Polimerik keten tohumu yağının Şekil 5.2'deki ¹H NMR spektrumuna göre metilen (-CH₂) gruplarının protonları 1,3-2,8 ppm aralığında, keten tohumu yağına bağlı metil (-CH₃) grupları 0,8-0,9 ppm aralığında, trigliseritlere bağlı olan metilen gruplarının protonları 4,1-4,4 ppm aralığında görülmektedir.

Polimerik keten tohumu yağının Şekil 5.3'teki FT-IR spektrumuna göre hidroperoksit (-OOH) gruplarının 3600 cm⁻¹'deki geniş alana yayılan pikleri otooksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Epoksit grupları 805 cm⁻¹'de, polimerik keten tohumu

yağının ester grubuna ait karbonil (-C=O) piki 1734 cm^{-1} , eter grubuna ait pik ise 1117 cm^{-1} 'de Şekil 5.3'te görülmektedir.



Şekil 5.3. Polimerik keten tohumu yağı FT-IR spektrumu.

5.1.2. PKY-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi

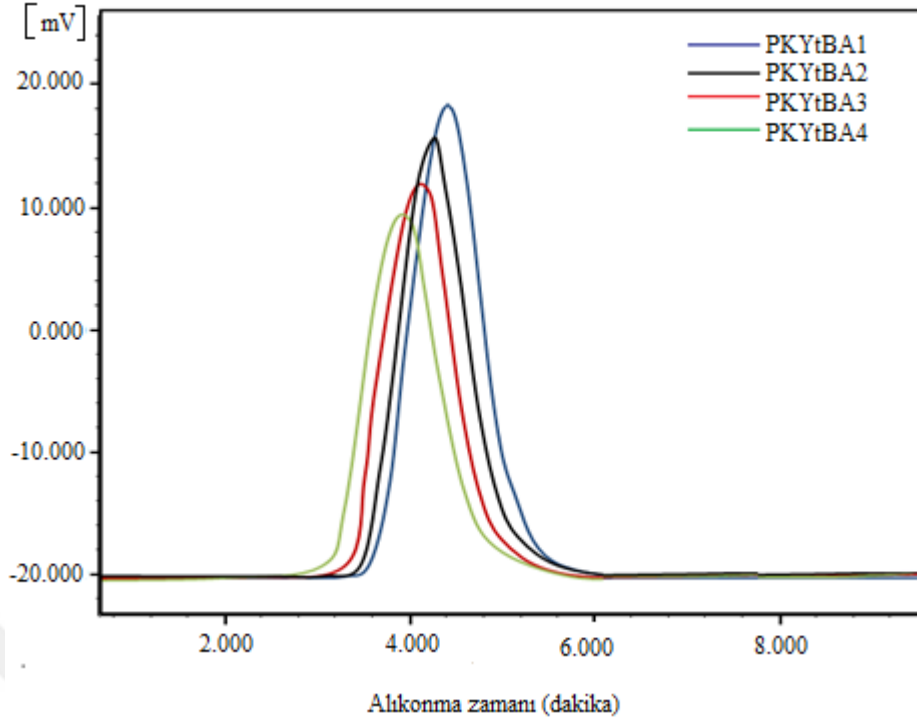
Polimerik keten tohumu yağının, serbest radikal polimerizasyon ile herhangi bir başlatıcı kullanılmaksızın tersiyer bütül akrilat monomerini polimerleştirerek PKY-g-PtBA graft kopolimerleri sentezlendi (Şekil 5.4).

Çizelge 5.2. Polimerik keten tohumu yağının (PKY) tersiyer bütül akrilat ile 80 °C ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu.

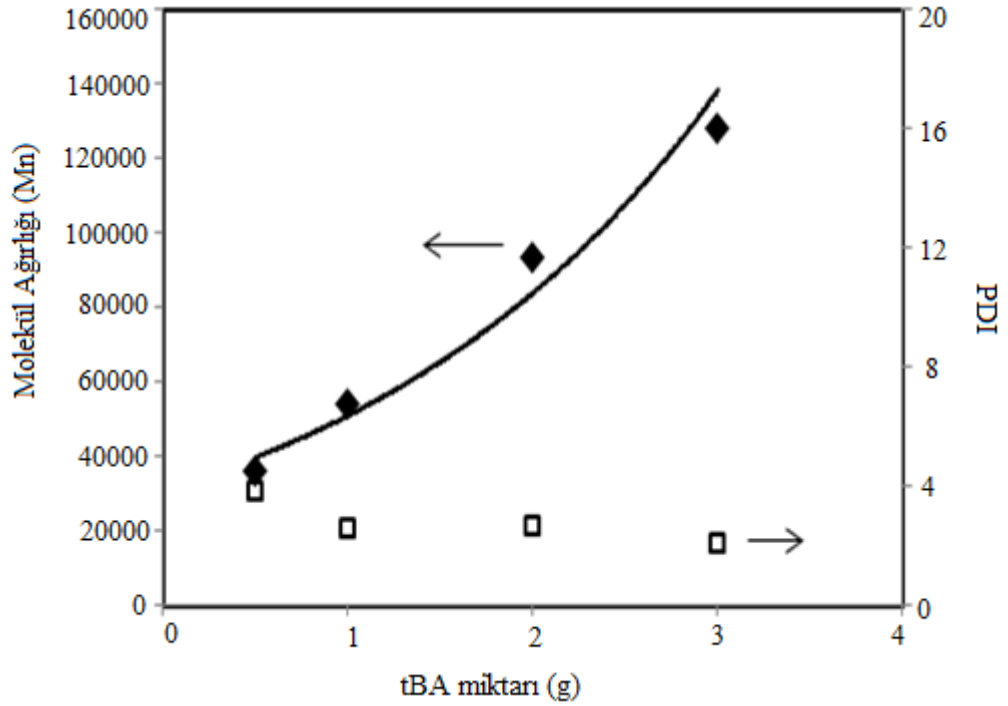
No	PKY (g)	tBA (g)	PKY* (%wt)	PtBA* (%wt)	Dönüşüm (%wt)	Mn _{GPC} (kDa)	Mw _{GPC} (kDa)	PDI
PKY-tBA-1	1,08	0,50	43	57	58	36,22	139,72	3,86
PKY-tBA-2	1,02	1,00	16	84	67	54,35	141,91	2,61
PKY-tBA-3	1,04	2,00	13	87	79	93,30	252,48	2,71
PKY-tBA-4	1,02	3,00	10	90	85	128,08	269,78	2,11

*¹H NMR'dan hesaplanmıştır.

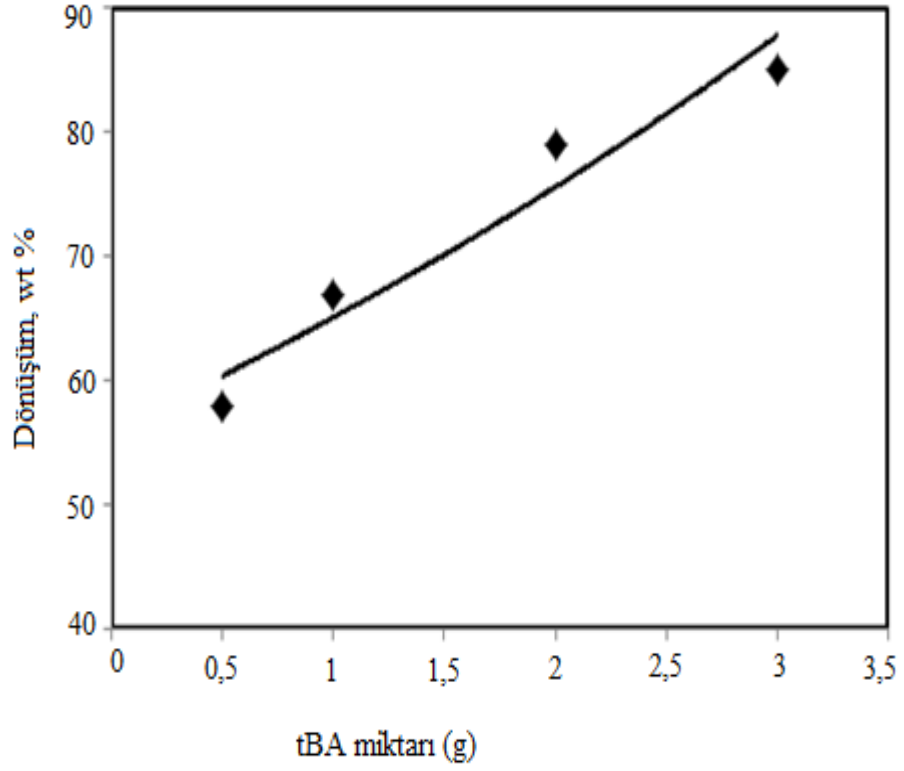
Sentezlenen PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin reaksiyon koşulları ve GPC sonuçları Çizelge 5.2'de verilmiştir. Tersiyer bütül akrilat miktarı arttıkça, graft kopolimerlerin molekül ağırlığında beklenen bir artış olmuştur. PKY-tBA-1 graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 36,22 kDa iken PKY-tBA-4 ise molekül ağırlığı (Mn) 128,08 kDa olmaktadır. Polimerik keten tohumu yağının tersiyer bütül akrilat ile 80 °C ve 24 saatteki polimerizasyonunda, tersiyer bütül akrilat miktarı arttıkça polimerin molekül ağırlığı ile veriminin arttığı görülmektedir (Çizelge 5.2). Şekil 5.5'te PKY-g-PtBA graft kopolimerlerinin GPC diyagramları verilmiştir. GPC diyagramlarından, graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları arttıkça GPC eğrilerinin alıkonma zamanlarının azaldığı görülmektedir. Şekil 5.6'da PKY-g-PtBA graft kopolimer sentezinde girdi olarak kullanılan tBA monomerinin besleme miktarına karşı molekül ağırlığı (Mn) ve polidispersite (PDI) değişim grafiği verilmektedir. Grafikten tBA monomerinin besleme miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerin molekül ağırlığının arttığı ve polidispersitesinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.5. PKY-g-PtBA graft kopolimerlerinin GPC diyagramları.

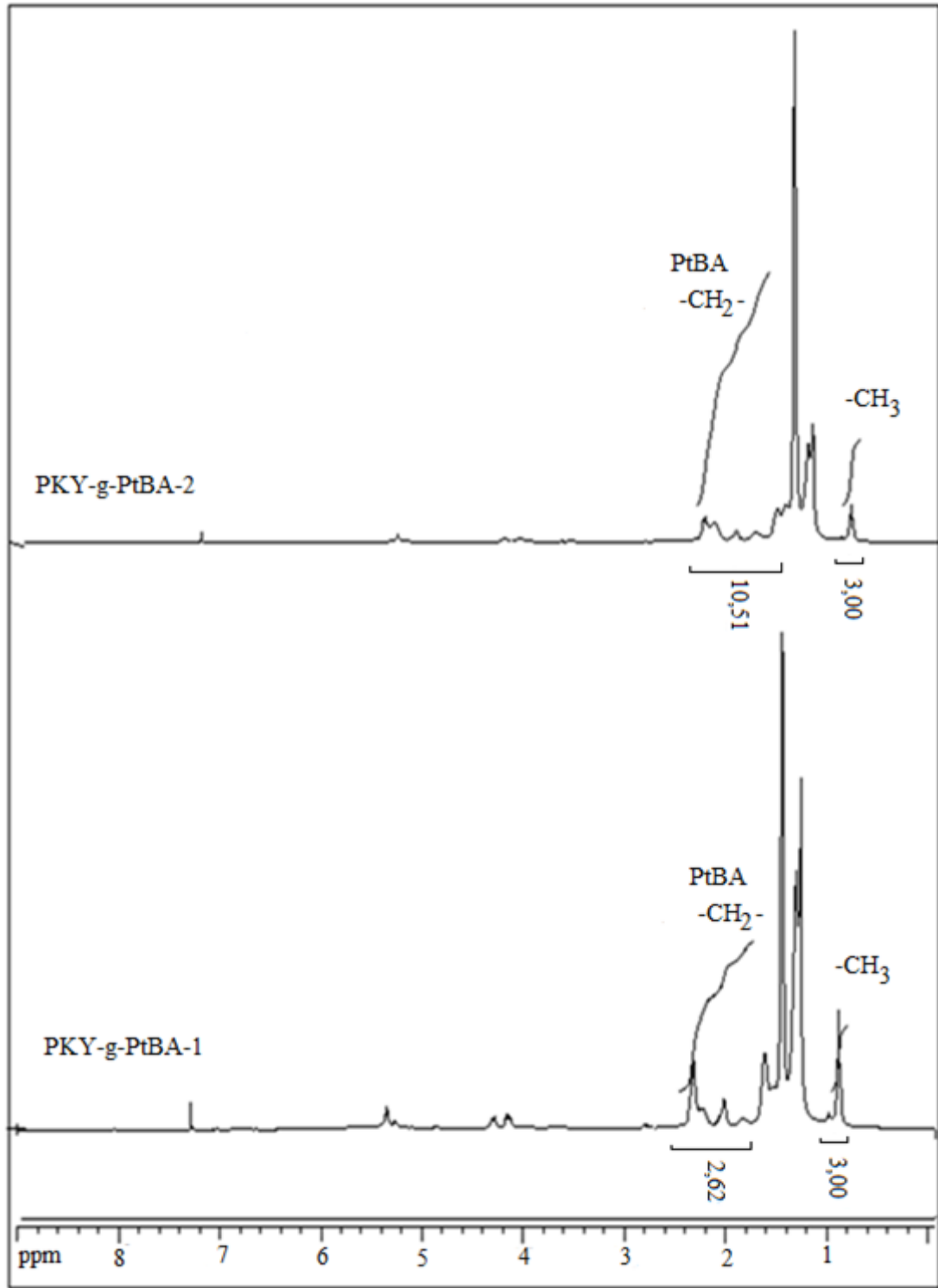


Şekil 5.6. Başlangıçta kullanılan tBA monomerin besleme miktarına karşı graft kopolimerdeki molekül ağırlığı (Mn) ve polidispersite (PDI) değişim grafiği.

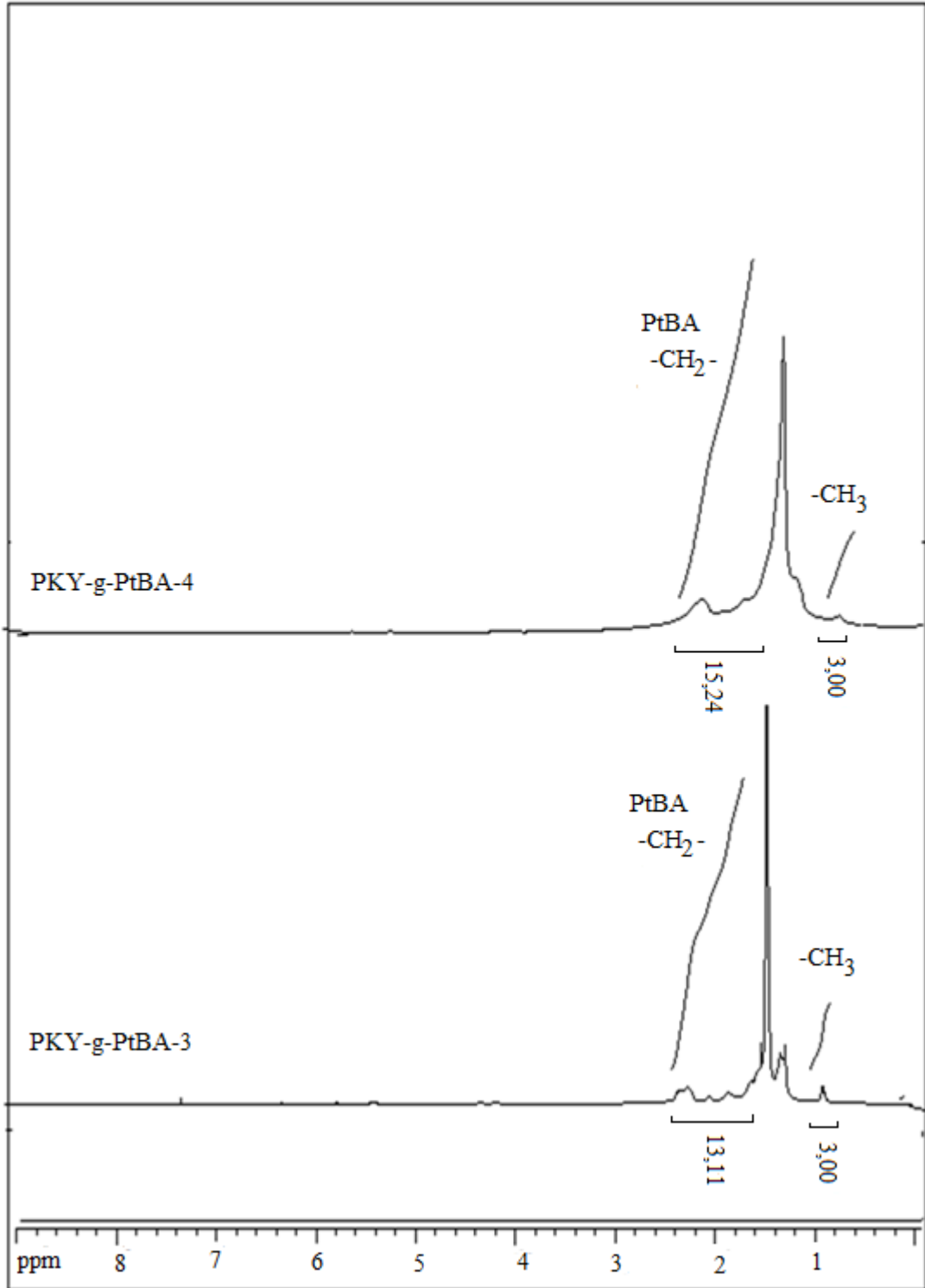


Şekil 5.7. Başlangıçta kullanılan tBA besleme miktarına karşı % dönüşüm (% polimer verimi) grafiği.

Başlangıçta eklenen tersiyer-bütil akrilat miktarı arttıkça PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin polimer dönüşüm yüzdesi giderek artmıştır. Polimer verimi, tersiyer-bütil akrilat besleme oranı 0,50 g iken %57, 3,00 g iken %90 olarak bulunmuştur (Şekil 5.7).



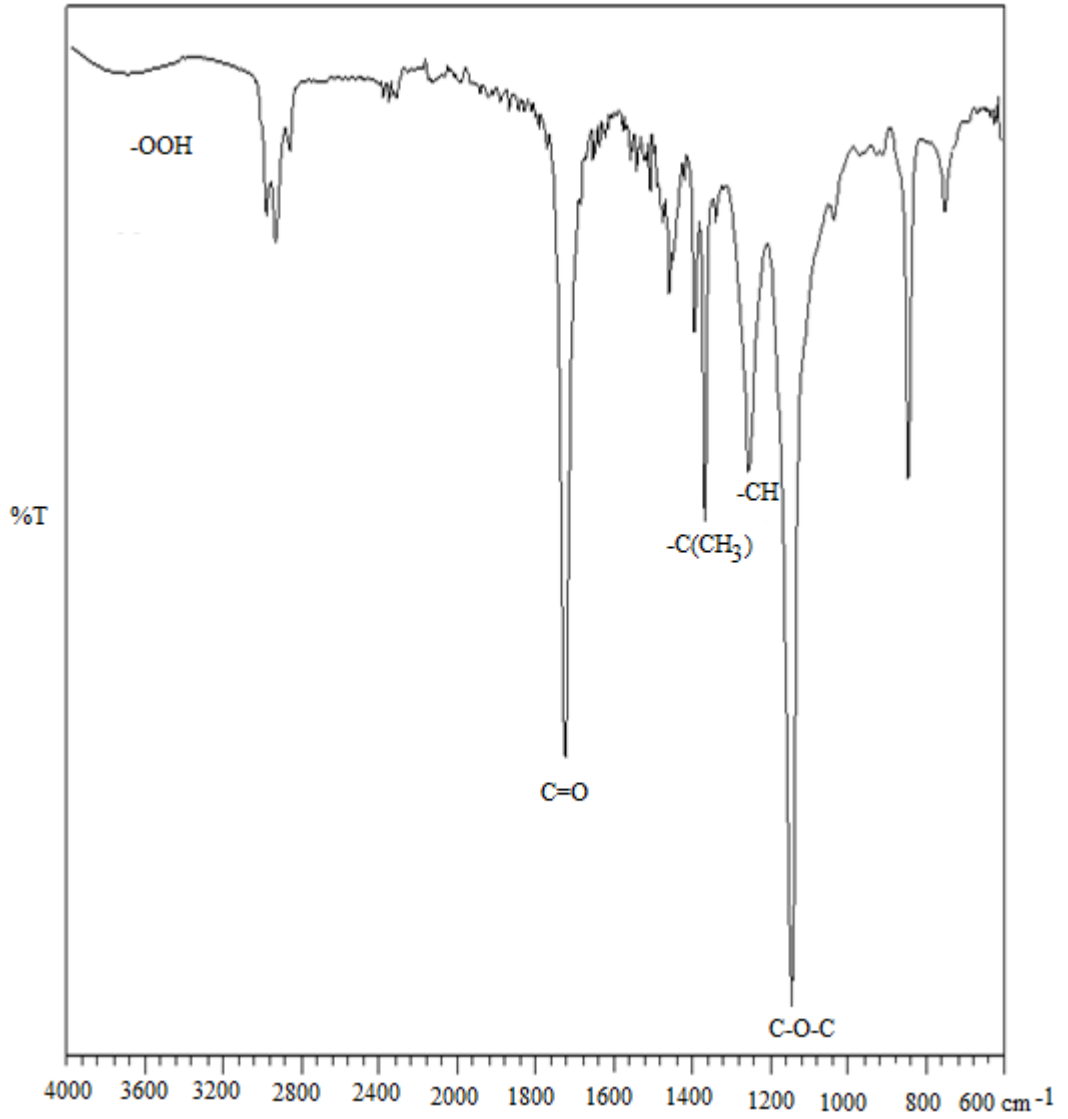
Şekil 5.8. PKY-PtBA-1 ve PKY-PtBA-2 graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.9. PKY-g-PtBA-3 ve PKY-PtBA-4 graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumu.

Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da PKY-g-PtBA graft kopolimerinin ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum üzerinde 0,8 ppm’de PKY’ye ait $-\text{CH}_3$ ve 2,2 ppm’de PtBA’ya ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir.

PKY-g-PtBA (PKY-PtBA-3) graft kopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.10'da verilmiştir. Şekil 5.1'a göre PKY-PtBA-3 graft kopolimerine ait ester karbonil grubunun (C=O) gerilmesiyle 1724 cm^{-1} 'de, PtBA'ya ait 2858-2976 cm^{-1} 'de (-CH₂ ve -CH gerilme, sırasıyla), 1256 cm^{-1} 'de (C(CH₃)₃ C-H asimetrik bükülme), 1143 cm^{-1} 'de (COC bağ germe) absorpsiyon bantları görülmektedir. Polimerik keten tohumu yağına tersiyer-bütill akrilatın bağlanmasıyla hidroperoksit gruplarının (-OOH) 3600 cm^{-1} 'de pik genişliğinin azaldığı Şekil 5.10'da görülmektedir.

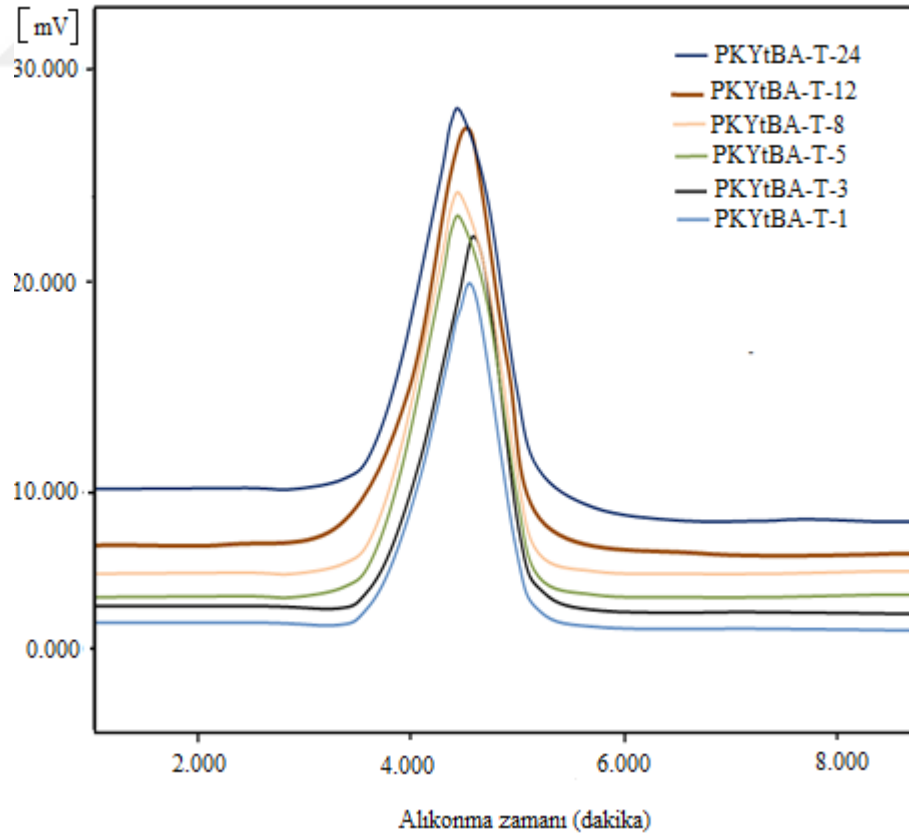


Şekil 5.10. PKY-g-PtBA-3 graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumu.

Çizelge 5.3. PKY-g-PtBA graft kopolimerizasyon üzerine zamanın etkisi (PKY: 1,00 g; tBA: 2,00 g).

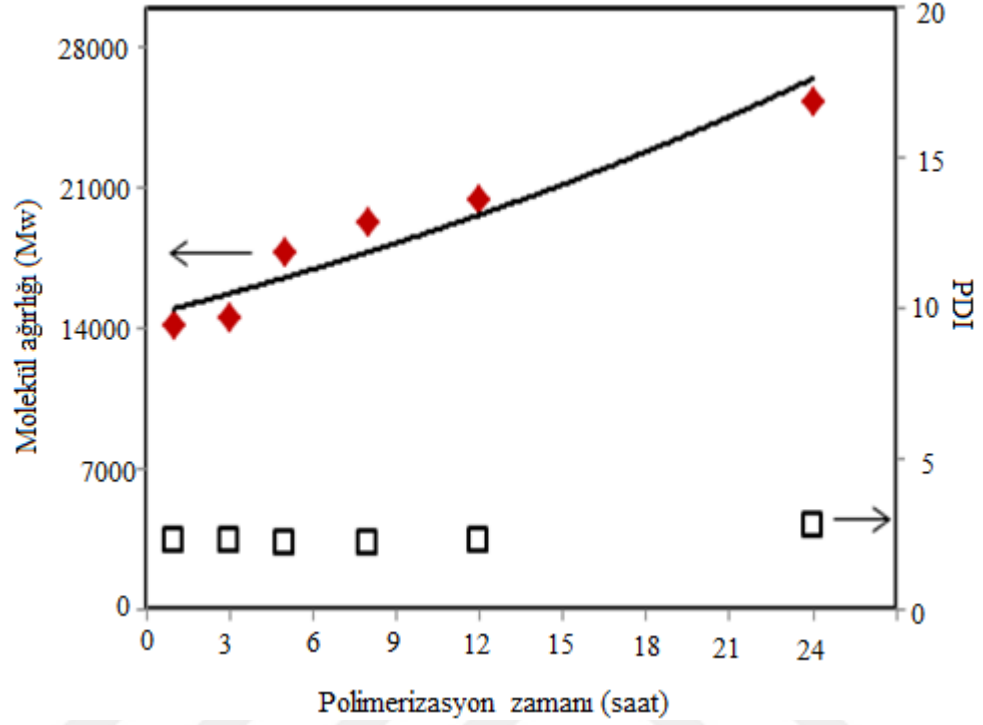
No	Zaman (saat)	Dönüşüm (%wt)	Mn _{GPC} (kDa)	Mw _{GPC} (kDa)	PDI
PKY-tBA-T1	1	45	63,55	141,59	2,23
PKY-tBA-T3	3	53	64,76	145,06	2,24
PKY-tBA-T5	5	64	80,54	177,18	2,20
PKY-tBA-T8	8	76	89,04	193,25	2,17
PKY-tBA-T12	12	82	91,89	204,43	2,22
PKY-tBA-T24	24	87	93,30	252,48	2,71

PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir (Çizelge 5.3). Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. Polimerizasyon süresi arttıkça polimer dönüşümü de artmaktadır. Polimerleşme dönüşümü 1 saatin sonunda %45 iken 24 saat sonunda %87 olarak hesaplanmıştır. Polimerizasyon süresi arttıkça PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin molekül ağırlığı da artmaktadır. Şekil 5.11’de PKY-PtBA-T serisi graft kopolimerlerinin GPC diyagramları verilmektedir. Zamanla graft kopolimerlerin alıkonma zamanlarının azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.11. PKY-PtBA-T serisi graft kopolimerlerinin GPC diyagramları.

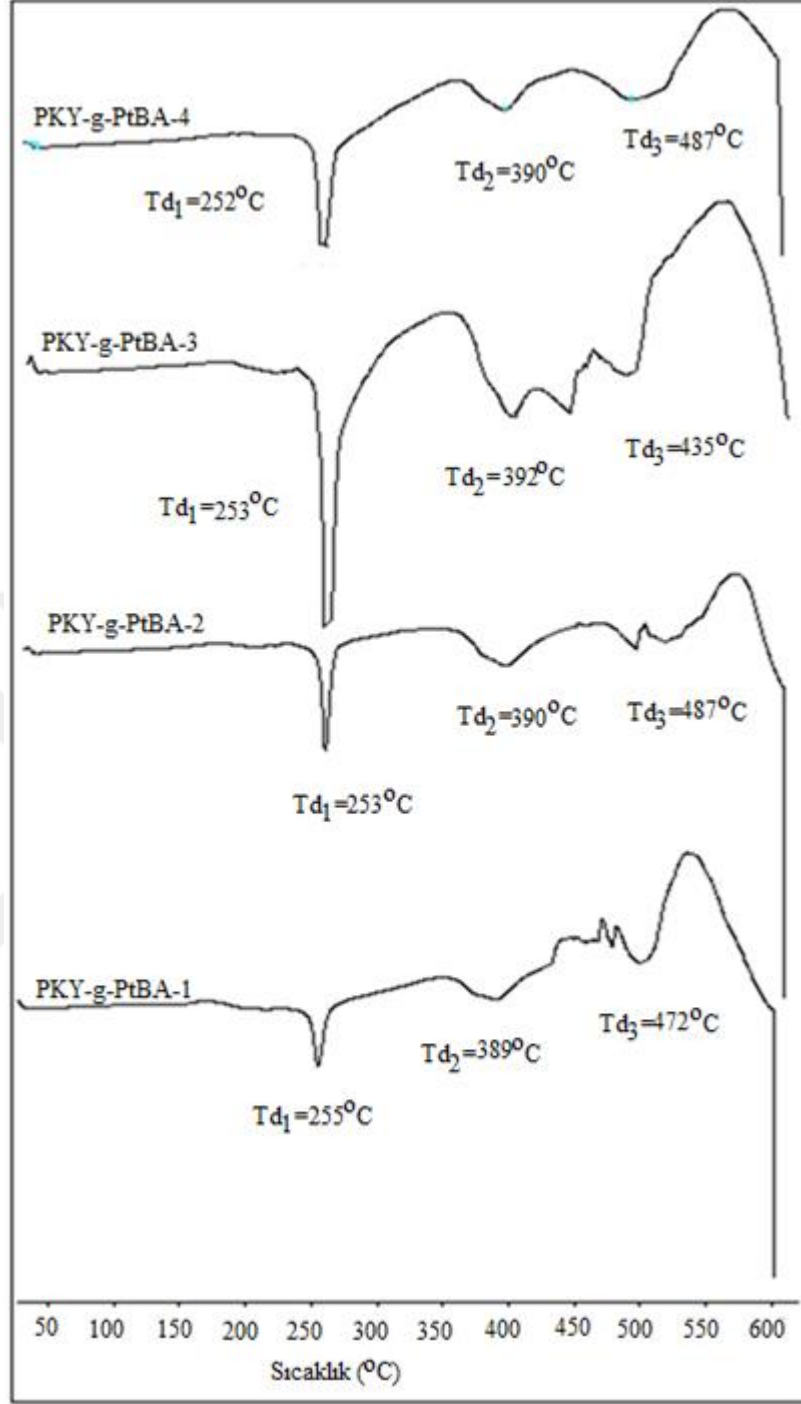
Şekil 5.12’de PKY-PtBA-T graft kopolimerin zamana karşı molekül ağırlığı değişim grafiği verilmiştir. Zamanla graft kopolimerlerin molekül ağırlığındaki artış belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.12. PKY-PtBA-T graft kopolimerin zamana karşı molekül ağırlığı değişim grafiği (Çizelge 5.3).

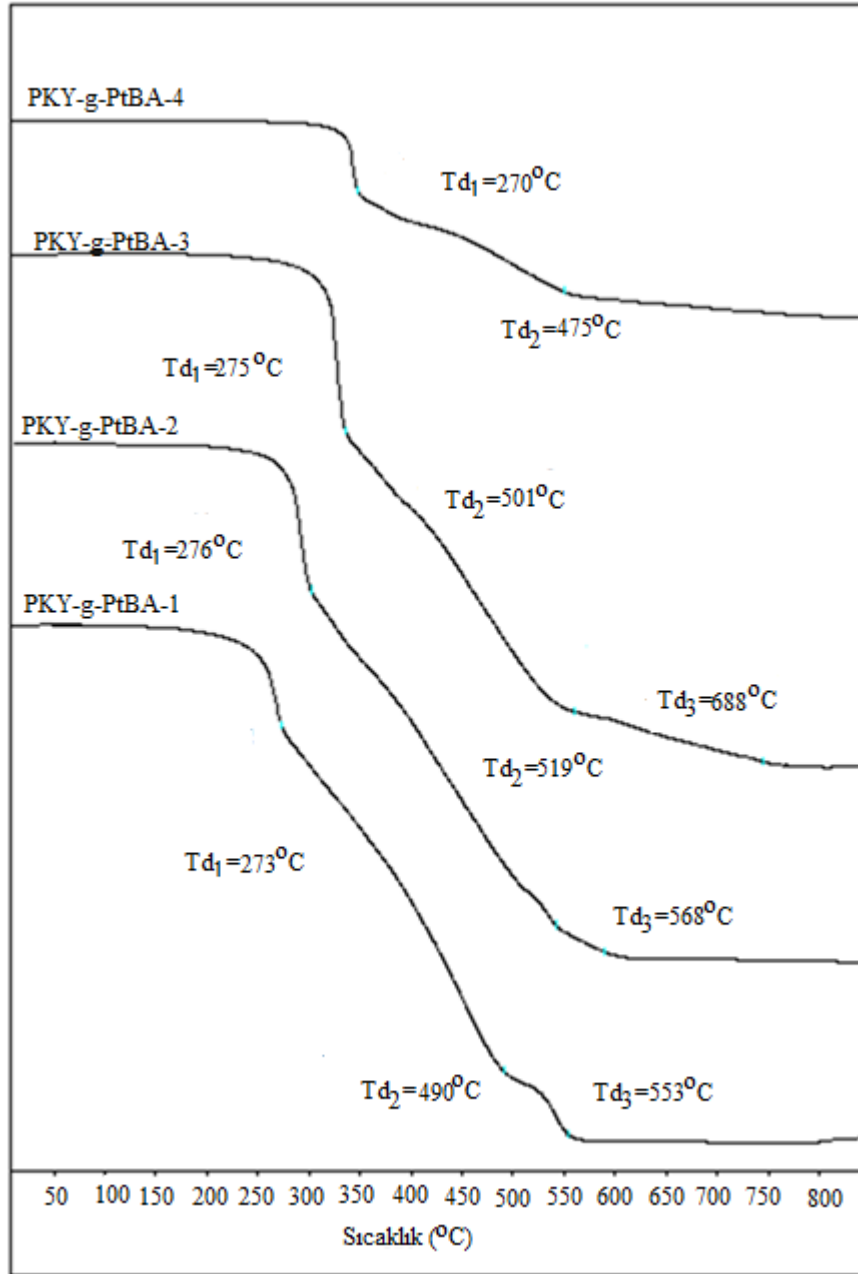
Çizelge 5.4. PKY, PtBA ve PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.

No	DSC (°C)				TGA(°C)		
	Tg ₁	Td ₁	Td ₂	Td ₃	Td ₁	Td ₂	Td ₃
PKY	29	125	429	567	125	429	567
PtBA [43]	-	240	440	-	255	440	780
PKY-tBA-1	-	255	389	472	273	490	553
PKY-tBA-2	-	253	390	487	276	519	568
PKY-tBA-3	-	253	392	435	275	501	688
PKY-tBA-4	-	252	390	487	270	475	-



Şekil 5.13. PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin DSC diyagramları.

Şekil 5.13'te PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin DSC diyagramları verilmiştir. PKY-g-PtBA graft kopolimer örnekleri için; PKY-tBA-1 ($T_{d1}=255$ °C, $T_{d2}=389$ °C ve $T_{d3}=472$ °C), PKY-tBA-2 ($T_{d1}=253$ °C, $T_{d2}=390$ °C ve $T_{d3}=487$ °C), PKY-tBA-3 ($T_{d1}=253$ °C, $T_{d2}=392$ °C ve $T_{d3}=435$ °C) ve PKY-tBA-4 ($T_{d1}=252$ °C, $T_{d2}=390$ °C ve $T_{d3}=487$ °C) bozunma sıcaklıkları görülmektedir.

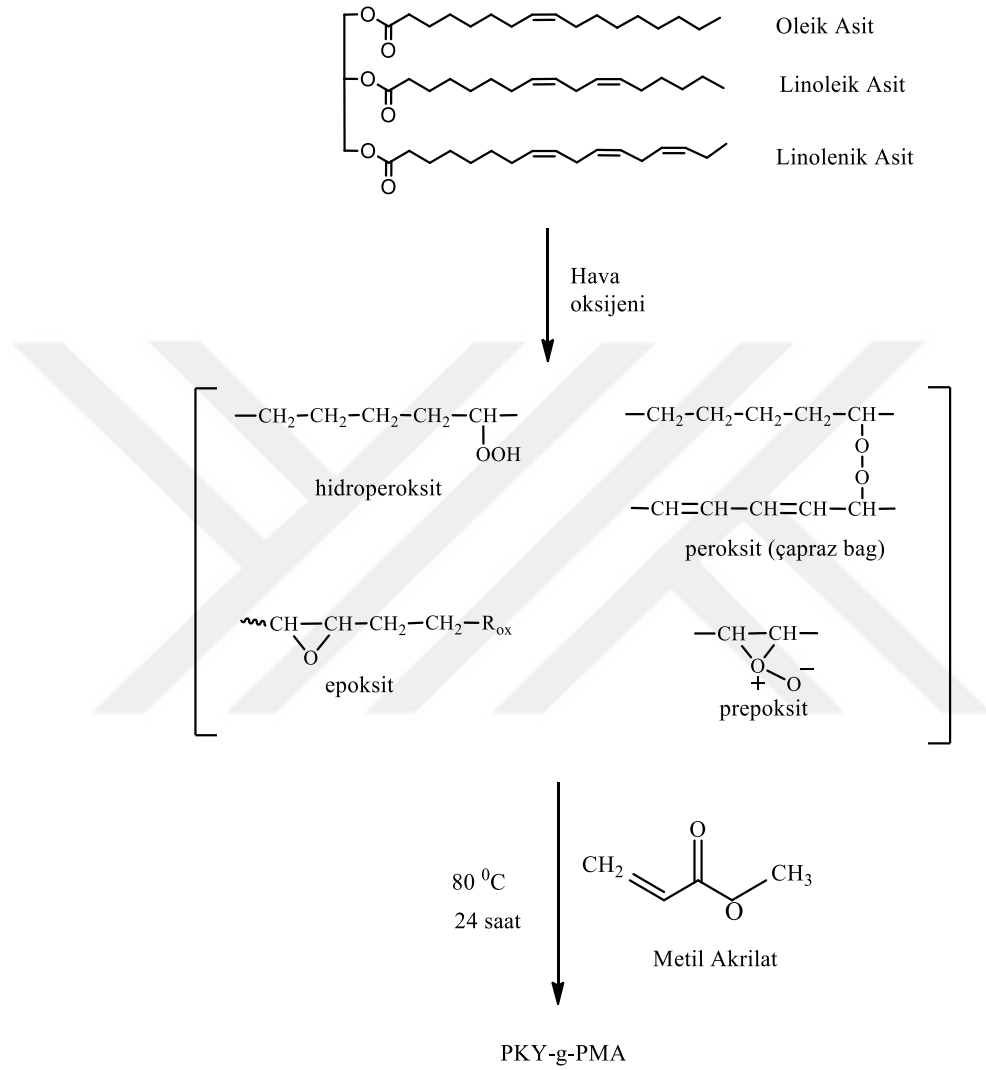


Şekil 5.14. PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin TGA diyagramları.

Şekil 5.14'te PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin TGA diyagramları verilmiştir. PKY-g-PtBA graft kopolimer örnekleri için; PKY-tBA-1 ($T_{d1}=273$ °C, $T_{d2}=490$ °C ve $T_{d3}=553$ °C), PKY-tBA-2 ($T_{d1}=276$ °C, $T_{d2}=519$ °C ve $T_{d3}=568$ °C), PKY-tBA-3 ($T_{d1}=275$ °C, $T_{d2}=501$ °C ve $T_{d3}=688$ °C) ve PKY-tBA-4 ($T_{d1}=270$ °C ve $T_{d2}=475$ °C) bozunma sıcaklıkları görülmektedir.

5.1.3. PKY-g-PMA Graft Kopolimer Sentezi

Polimerik keten tohumu yağı (PKY), serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle metil akrilat monomerinin polimerizasyonunda kullanılarak PKY-g-PMA graft kopolimerleri sentezlendi (Şekil 5.15).



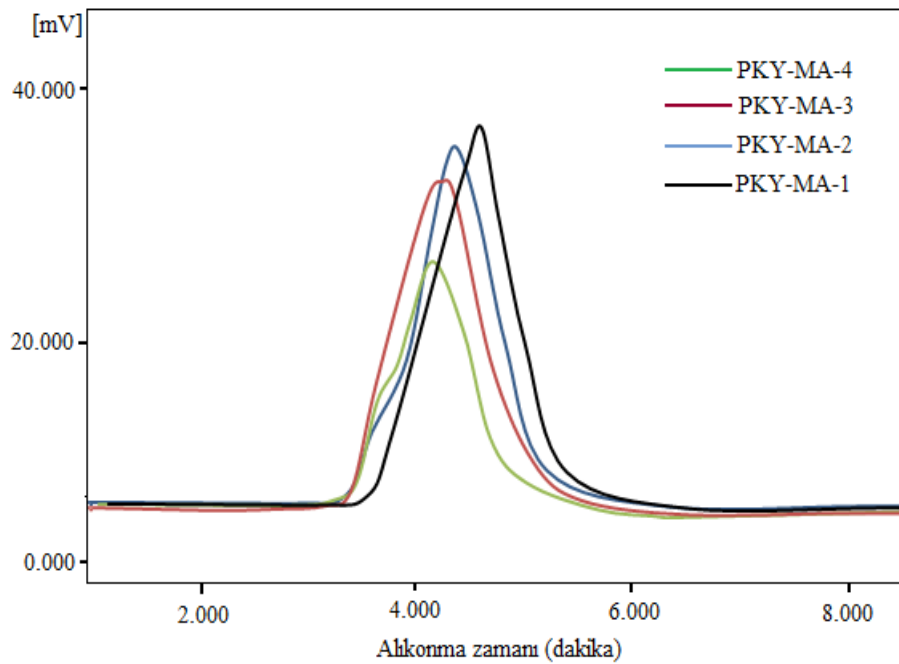
Şekil 5.15. PKY-g-PMA graft kopolimerin sentez reaksiyonu.

Çizelge 5.5. PKY ile metil akrilatın 80 °C ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu.

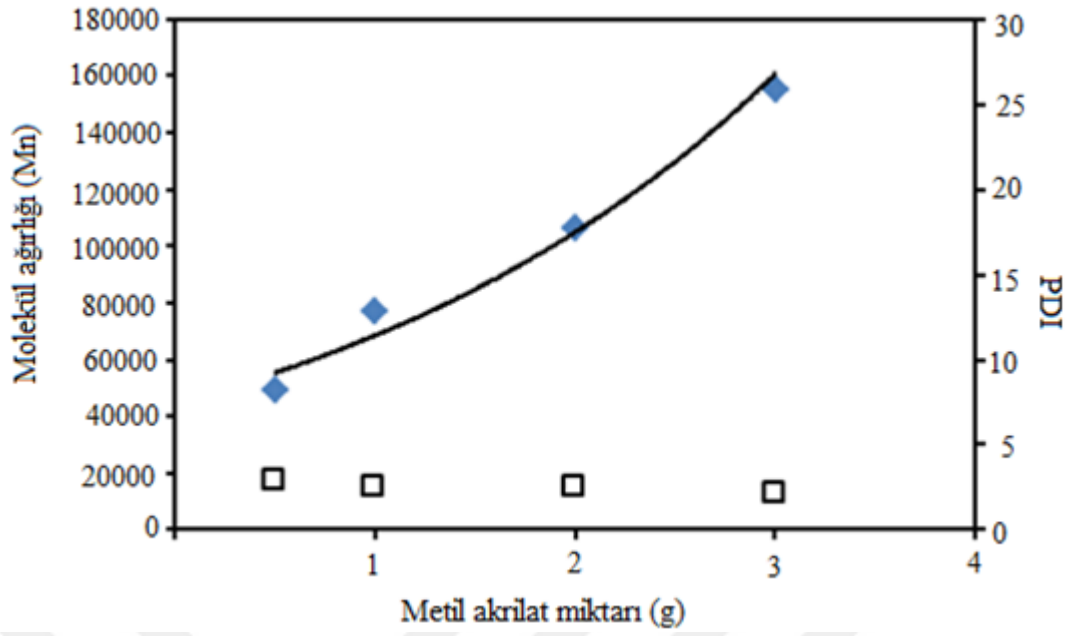
No	PKY (g)	MA (g)	PKY* (%wt)	PMA* (%wt)	Dönüşüm (%wt)	M _{n, GPC} (kDa)	M _{w, GPC} (kDa)	PDI
PKY-MA-1	1,03	0,50	42	58	80	49,80	141,93	2,85
PKY-MA-2	1,04	1,00	16	84	83	77,66	197,96	2,55
PKY-MA-3	1,02	2,00	10	90	90	106,48	258,67	2,43
PKY-MA-4	1,03	3,00	4	96	95	155,45	337,80	2,17

*¹H NMR'dan hesaplanmıştır.

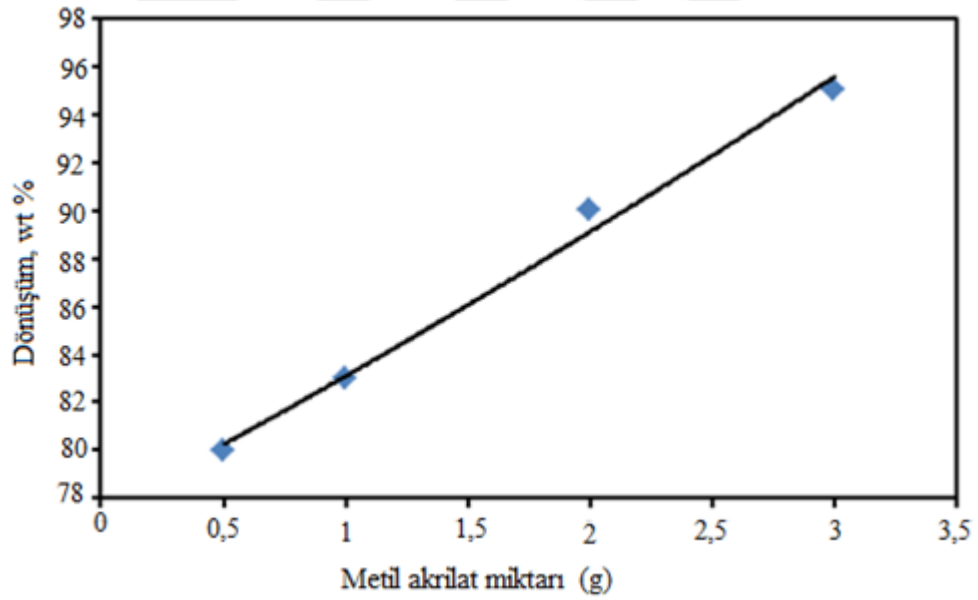
PKY-g-PMA graft kopolimerlerinin reaksiyon koşulları ve GPC sonuçları Çizelge 5.5'te verilmiştir. ¹H NMR sonuçlarından %PMA içerikleri; PKY-MA-1'de %58, PKY-MA-2'de %84, PKY-MA-3'te %90 ve PKY-MA-4'te ise %96 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.5). Şekil 5.16'da PKY-g-PMA graft kopolimerlerin GPC diyagramları verilmiştir. Polimerizasyon ortamında metil akrilatın besleme miktarı arttıkça graft kopolimerlerin molekül ağırlığında artış olduğu görülmüştür. PKY-MA-1 graft kopolimerin molekül ağırlığı 49,80 kDa iken PKY-MA-4 ise molekül ağırlığı 155,45 kDa olmaktadır (Şekil 5.17). Başlangıçta eklenen metil akrilat miktarı arttıkça PKY-g-PMA graft kopolimerlerin polimer dönüşüm yüzdesi de artmıştır (Şekil 5.18). Metil akrilat besleme oranı 0,50 g iken %80, 3,00 g iken %95 olarak polimer verimi hesaplanmıştır (Şekil 5.18).



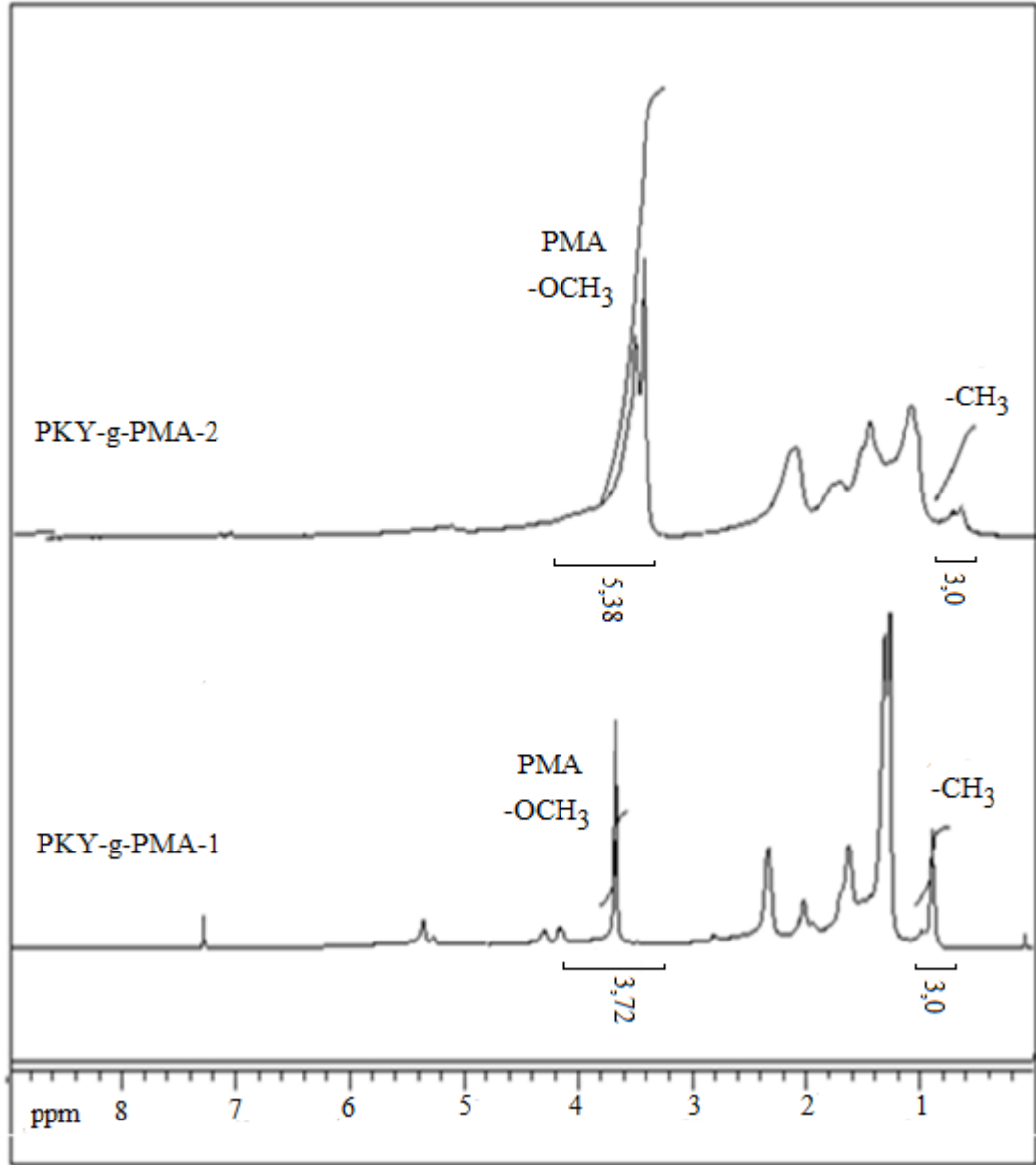
Şekil 5.16. PKY-g-PMA graft kopolimerlerinin GPC diyagramları.



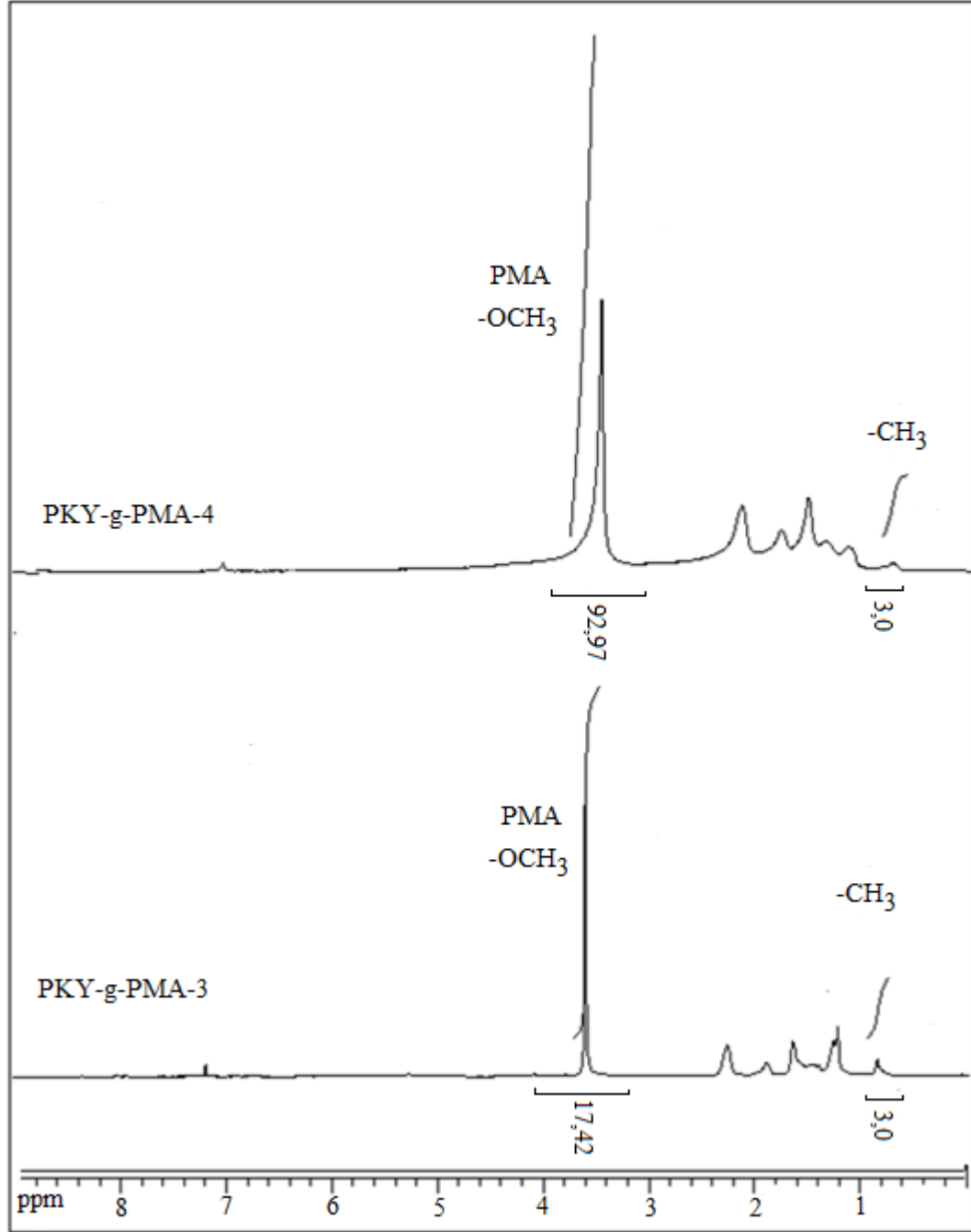
Şekil 5.17. Polimerizasyon ortamında metil akrilat besleme miktarına karşı molekül ağırlığı (M_n) ve polidispersite değişim grafiği.



Şekil 5.18. Polimerizasyon ortamında metil akrilat besleme miktarına karşı polimer dönüşüm grafiği.

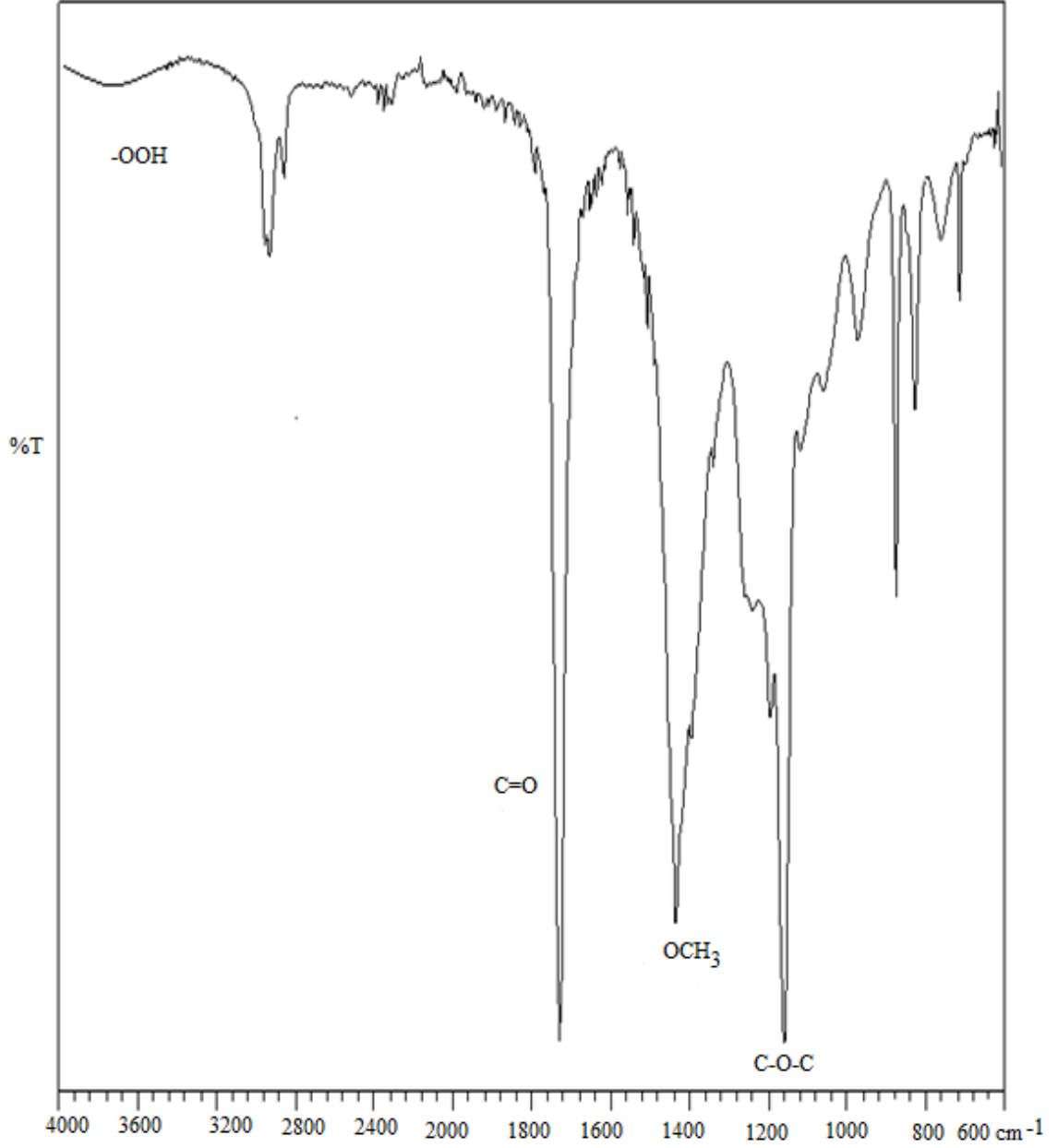


Şekil 5.19. PKY-g-PMA-1 ve PKY-g-PMA-2 graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.20. PKY-g-PMA-3 ve PKY-g-PMA-4 graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumu.

PKY-g-PMA graft kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumu Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’de verilmiştir. Spektrum üzerinde 0,8 ppm’de PKY’ye ait $-\text{CH}_3$ piki ve 3,67 ppm’de ise metil akrilata ait metoksi ($-\text{OCH}_3$) pikleri belirgin bir şekilde görülmekte olup ayrıca Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’ye göre; ^1H NMR spektrumundan graft kopolimerlerin yapısında bulunan PKY ve PMA içerikleri mol yüzdesi olarak; PKY metil protonlarının (0,9 ppm), PMA metilen protonlarının (3,67 ppm) pik alanlarının hesaplanmasıyla belirlenmiştir.



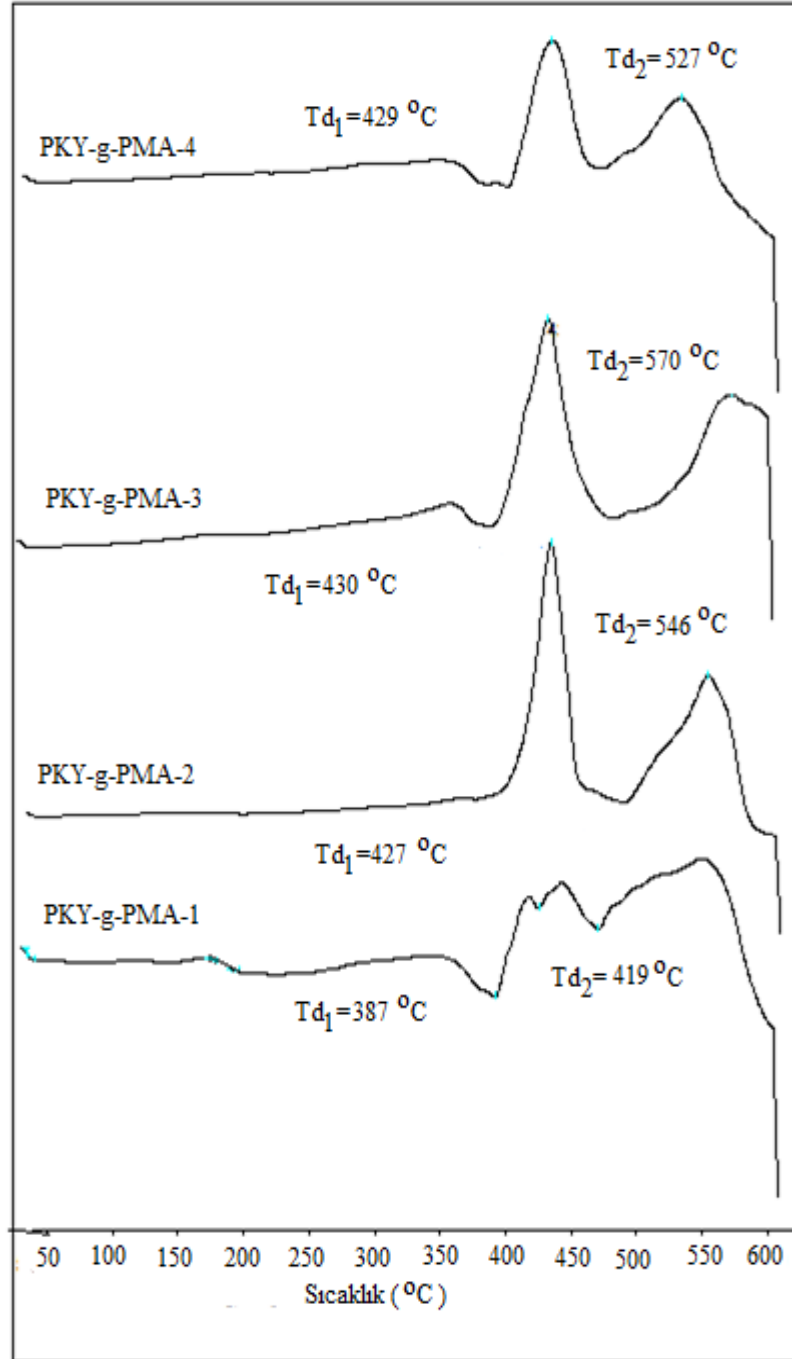
Şekil 5.21. PKY-g-PMA-2 graft kopolimerin FT-IR spektrumu.

PKY-g-PMA-2 graft kopolimerin FT-IR spektrumuna göre PMA polimerine ait karbonil (C=O) grubunun gerilmesiyle 1732 cm^{-1} 'de yoğun absorpsiyon bantları görülürken, diğer absorpsiyon bantları $2932\text{--}2855\text{ cm}^{-1}$ 'de (CH_3 ve CH_2 germe, sırasıyla), 1433 cm^{-1} 'de (O- CH_3 asimetrik bükülme), 1157 cm^{-1} 'de (COC, bağ germe) görülmektedir (Şekil 5.21). Ayrıca Şekil 5.10 ve Şekil 5.21 incelendiğinde polimerik keten tohumu yağına metil akrilatın bağlanmasıyla 3600 cm^{-1} 'deki hidroperoksit (-OOH) gruplarının pik genişliğindeki azalmalar belirgin bir şekilde görülmektedir.

Bu çalışmada; PKY-g-PMA graft kopolimerlerin diferansiyel taramalı kalorimetri ve termal gravimetrik analiz yöntemleriyle termal özellikleri ölçülmüştür. Buna göre graft kopolimerlerin camısı geçiş ve bozunma sıcaklığı değerleri bulunmuştur (Çizelge 5.6).

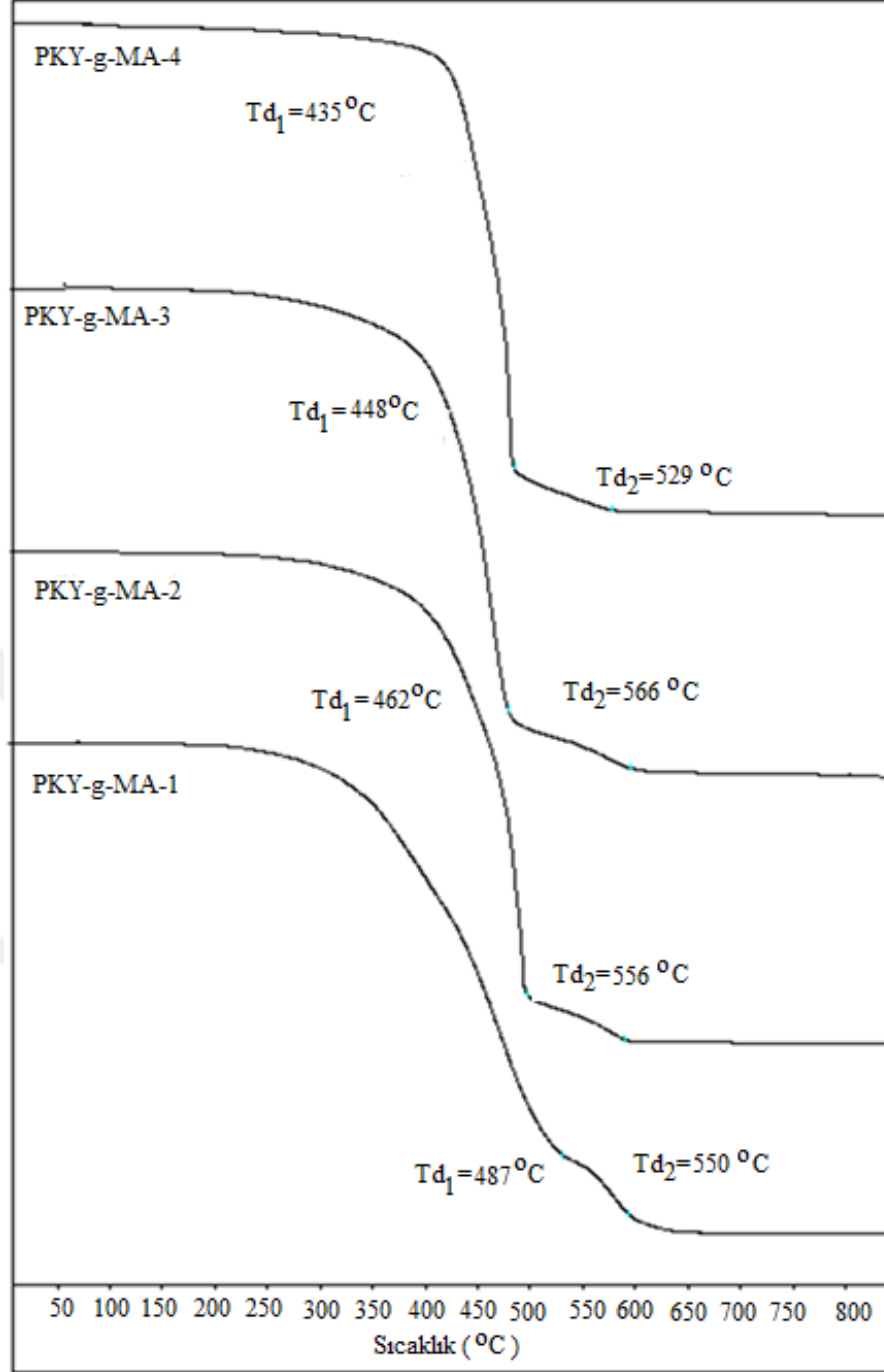
Çizelge 5.6. PKY-g- PMA graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.

No	DSC (°C)				TGA(°C)		
	Tg ₁	Td ₁	Td ₂	Td ₃	Td ₁	Td ₂	Td ₃
PKY	29	125	429	567	125	429	567
PMA	-	391	-	-	384	439	-
PKY-MA-1	-	387	419	-	487	550	-
PKY-MA-2	-	427	546	-	462	556	-
PKY-MA-3	-	430	570	-	448	566	-
PKY-MA-4	-	429	527	-	435	529	-



Şekil 5.22. PKY-g-PMA graft kopolimerlerin DSC diyagramı.

PKY-g-PMA graft kopolimer örnekleri için; PKY-MA-1 ($T_{d1}=387$ °C ve $T_{d2}=419$ °C), PKY-MA-2 ($T_{d1}=427$ °C ve $T_{d2}=546$ °C), PKY-MA-3 ($T_{d1}=430$ °C ve $T_{d2}=570$ °C), PKY-MA -4 ($T_{d1}=429$ °C ve $T_{d2}=527$ °C) değerleri ölçülmüştür (Şekil 5.22).



Şekil 5.23. PKY-g-PMA graft kopolimerlerin TGA diyagramı.

PKY-g-PMA graft kopolimer örneklerinin TGA diyagramı Şekil 5.23'te verilmiştir. PKY-g-PMA graft kopolimer örnekleri için iki bozunma sıcaklığı (Td) gözlenmiştir (Şekil 5.23).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, keten tohumu yağı otooksidasyonu ile polimerik keten tohumu yağı elde edilmiştir. Keten tohumu yağı otooksidasyonu oda sıcaklığında, atmosfer koşullarında ve hava oksijeniyle gerçekleştirilmiş olup %1,20 peroksit içeren çözünür kısımlara sahip yapılar elde edilmiştir.

Polimerik keten tohumu yağı, peroksit gruplarına sahip olduğu için ter-bütül akrilat ve metil akrilat monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda kullanılmıştır. PKY-g-PtBA ve PKY-g-PMA graft kopolimerleri sentezlenmiştir.

PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin sentezi için PKY miktarı sabit tutulup tersiyer-bütül akrilat miktarları değiştirilmiştir. Graft kopolimerlerde başlangıçta eklenen tersiyer-bütül akrilat miktarı arttıkça graft kopolimerlerde bulunan PtBA miktarı giderek artmıştır. Graft kopolimerdeki PtBA miktarı, PKYtBA-1 için %57, PKYtBA-2 için %84, PKYtBA-3 için %87 ve PKYtBA-4 için ise %90 olarak ^1H NMR'dan hesaplanmıştır. Polimerizasyonun başlangıcındaki tersiyer-bütül akrilat miktarı arttıkça, graft kopolimerlerin molekül ağırlığında da artış gözlenmiştir. PKY-tBA-1 graft kopolimerin molekül ağırlığı 36,20 kDA iken PKY-tBA-4 graft kopolimerin molekül ağırlığı 128,08 kDA olarak ölçülmüştür.

PKY-g-PtBA graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. Polimerizasyon süresi arttıkça polimer dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Polimerizasyon süresi arttıkça PKY-g-PtBA graft kopolimerlerinin molekül ağırlığı da artmaktadır.

PKY-g-PMA graft kopolimerlerin sentezi için PKY miktarı sabit tutulup metil akrilat miktarları değiştirilmiştir. Graft kopolimerlerde başlangıçta eklenen metil akrilat miktarı arttıkça graft kopolimerlerde bulunan PMA miktarı giderek artmıştır. Graft kopolimerdeki PMA miktarının PKYMA-1 için %58, PKYMA-2 için %84, PKYMA-3 için %90 ve PKYMA-4 için %96 olarak ^1H NMR'dan hesaplanmıştır.

PKY-g-PtBA ve PKY-g-PMA graft kopolimerlerin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve bozunma sıcaklığı (T_d), değerleri ölçülmüştür. PKY-g-PtBA graft kopolimer örnekleri

için  Td deęeri gözlenirken PKY-g-PMA graft kopolimer örnekleri için iki Td deęeri gözlenmiştir.



7. KAYNAKLAR

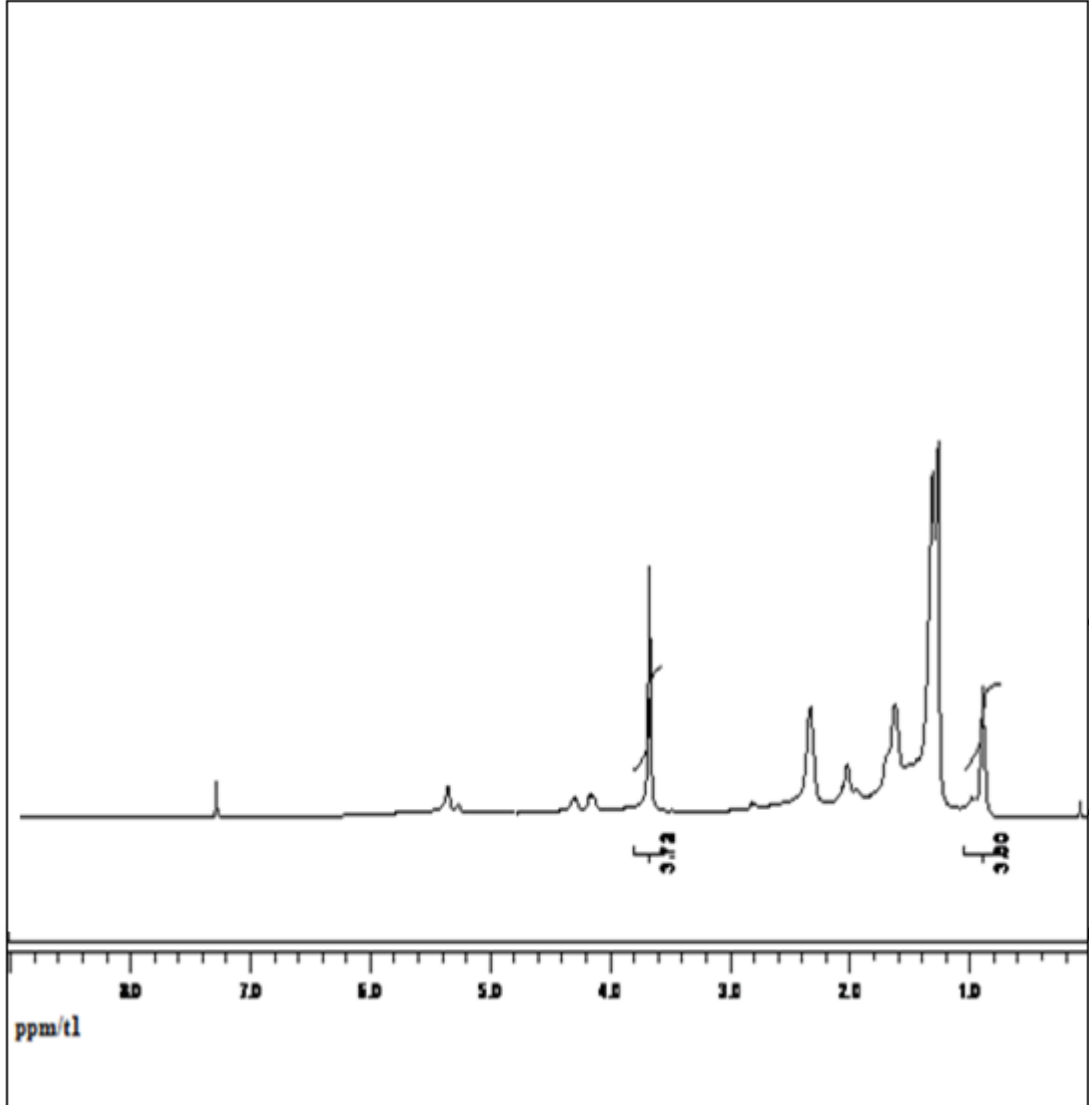
- [1] J. W. Rhim ve K. W. Perry, "Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications," *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, c. 47, sayı 4, ss. 411-433, 2007.
- [2] K. M. Zia, A. Noreen, M. Zuber, S. Tabasum, ve M. Mujahid, "Recent developments and future prospects on bio-based polyesters derived from renewable resources: A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, c. 82, sayı 9, ss. 1028-1040, 2016.
- [3] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, ve V. Cádiz, "Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective," *Materials Today*, c. 16, sayı 9, ss. 337-343, 2013.
- [4] C. K. Williams ve M. A. Hillmyer, "Polymers from renewable resources: A perspective for a special issue of polymer reviews," *Polymer Reviews*, c. 48, sayı 1, ss. 1-10, 2008.
- [5] P. Jia, M. Zhang, L. Hu, G. Feng, C. Bo, ve Y. Zhou, "Synthesis and application of environmental castor oil based polyol ester plasticizers for poly (vinyl chloride)," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, c. 3, sayı 9, ss. 2187-2193, 2015.
- [6] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, ve H. J. Schäfer, "Oils and fats as renewable raw materials in chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, c. 50, sayı 17, ss. 3854-3871, 2011.
- [7] E. Can, R. P. Wool, ve S. Küsefoğlu, "Soybean and castor oil based monomers: synthesis and copolymerization with styrene," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 102, sayı 3, ss. 2433-2447, 2006.
- [8] R. L. Shogren, Z. Petrovic, Z. Liu, ve S. Z. Erhan, "Biodegradation behavior of some vegetable oil-based polymers," *Journal of Polymers and the Environment*, c. 12, sayı 3, ss. 173-178, 2004.
- [9] R. Wool ve X. S. Sun, *Bio-Based Polymers and Composites*, New York, The United States of America: Elsevier, 2005, böl. 3, ss. 117-120.
- [10] K. F. Adekunle, "A review of vegetable oil-based polymers: Synthesis and applications," *Open Journal of Polymer Chemistry*, c.5, sayı 3, ss. 34-40, 2015.
- [11] H. Esen, S. Küsefoğlu, ve R. Wool, "Photolytic and free-radical polymerization of monomethyl maleate esters of epoxidized plant oil triglycerides," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 103, sayı 1, ss. 626-633, 2007.
- [12] B. Cakmakli, B. Hazer, I. O. Tekin, S. Kizgut, M. Koksall, ve Y. Menceloglu, "Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene," *Macromolecular Bioscience*, c. 4, sayı 7, ss. 649-655, 2004.
- [13] A. Allı ve B. Hazer, "Synthesis and characterization of poly (n-isopropyl acryl amide)-g-poly (linoleic acid)/poly (linolenic acid) graft copolymers," *Journal of*

- the American Oil Chemists' Society*, c. 88, sayı 2, ss. 255-263, 2011.
- [14] B. Çakmaklı, B. Hazer, İ. Ö. Tekin, Ş. Açıkgöz, ve M. Can, "Polymeric linoleic acid-polyolefin conjugates: Cell adhesion and biocompatibility," *Jamer Oil Chemists Society Journal*, c. 84, sayı 1, ss. 73-81, 2007.
- [15] A. Allı ve B. Hazer, "Poly (n-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol," *European Polymer Journal*, c. 44, sayı 6, ss. 1701-1713, 2008.
- [16] E. Keleş ve B. Hazer, "Autooxidized polyunsaturated oils/oily acids: post-it applications and reactions with fe (III) and adhesion properties," *Macromolecular Symposia*, c. 269, sayı 1, ss. 154-160, 2008.
- [17] A. Demir, S. Allı, A. Allı, ve A. Kösemen, "Organic field effect transistor with a novel poly (linoleic acid)-g-poly (methyl methacrylate)-g-poly (D,L-lactide) graft copolymer insulator using a PEDOT: PSS composite electrode," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, c. 30, sayı 12, ss. 11034-11042, 2019.
- [18] B. Hazer ve E. Akyol, "Efficiency of gold nano particles on the autoxidized soybean oil polymer: Fractionation and structural analysis," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, c. 93, sayı 2, ss. 201-213, 2016.
- [19] B. Hazer ve M. Eren, "Ecofriendly autoxidation of castor oil/ricinoleic acid. multifunctional macroperoxide initiators for multi block/graft copolymers," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, c. 96, sayı 4, ss. 421-432, 2019.
- [20] B. Hazer, "Chemical modification of synthetic and biosynthetic polyesters," *Biopolymers Online American Cancer Society*, c. 10, sayı 6, ss. 181-208, 2005.
- [21] B. Çakmaklı, B. Hazer, Ş. Açıkgöz, M. Can, ve F. B. Cömert, "PMMA-multigraft copolymers derived from linseed oil, soybean oil, and linoleic acid: Protein adsorption and bacterial adherence," *Journal of Applied Polymer Science*, c. 105, sayı 6, ss. 3448-3457, 2007.
- [22] M. Saçak, *Polimer Teknolojisi*, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 2005, böl. 1, ss. 11-20.
- [23] M. Saçak, *Polimer Teknolojisi*, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 2012, böl. 1, ss. 7-10.
- [24] M. Saçak, *Polimer Kimyası*, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 2002, böl. 3, ss. 21-23.
- [25] S. Basan, D. İmren, ve S. Yüce, *Kimyasal Teknolojiler ve Analizler*, Sivas, Türkiye: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 2001, böl.1, ss.7-10.
- [26] K. Coşkun, "Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle iletken polimerlerin sentezi ve membran uygulamaları," Yüksek lisans tezi, Kimya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2009.
- [27] M. Gündüz, "Polimerik linoleik asit graft kopolimerlerinin atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezi ve karakterizasyonu," Yüksek lisans tezi, Kimya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, 2019.
- [28] K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, M. Wei, ve B. E. Woodworth, "Zerovalent metals in controlled/'living' radical polymerization," *Macromolecules*, c. 30, sayı 23, ss. 7348-7350, 1997.

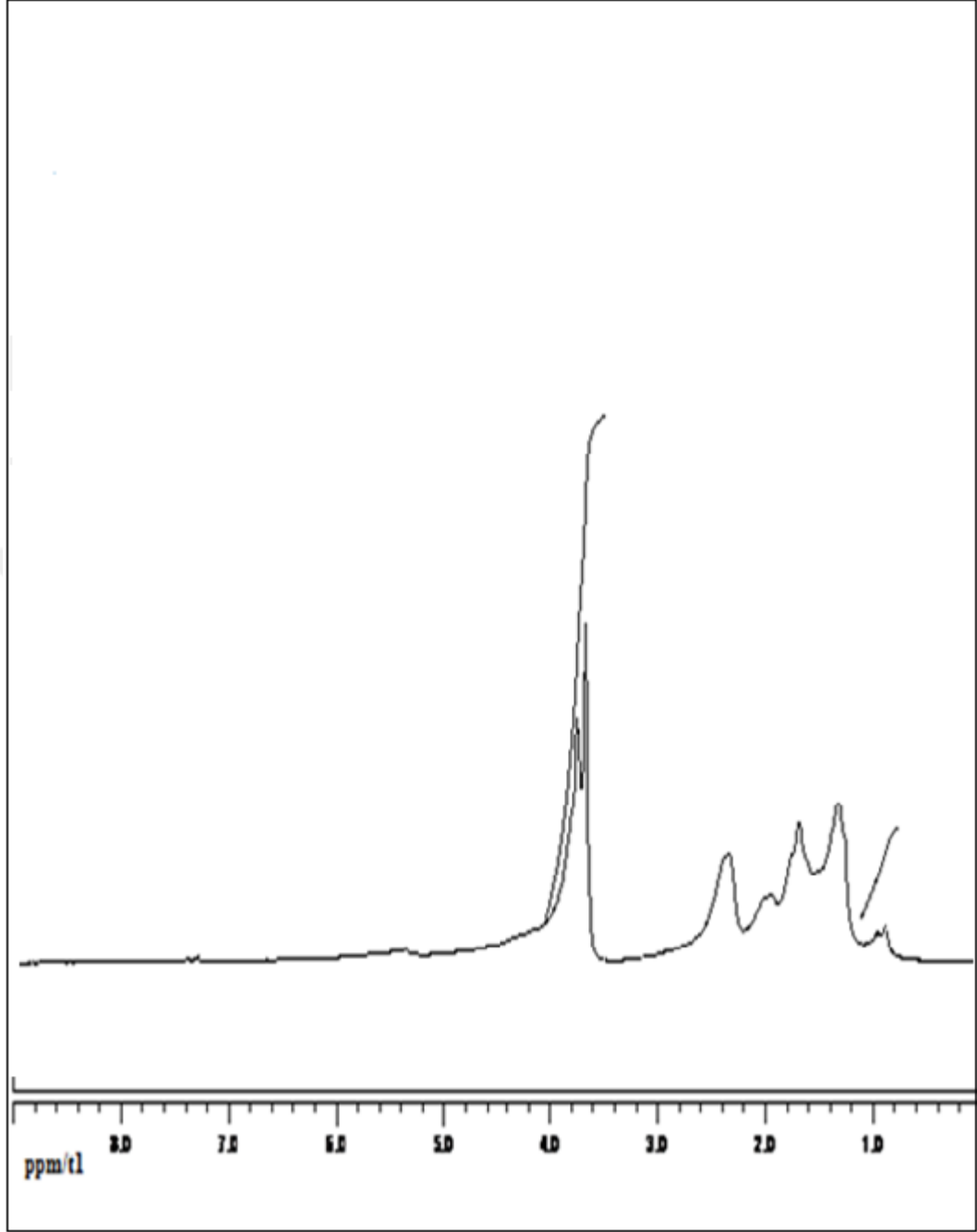
- [29] C. J. Hawker, A. W. Bosman, ve E. Harth, "New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations," *Chemical Reviews*, c. 101, sayı 12, ss. 3661-3688, 2001.
- [30] R. T. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, ve S. H. Thang, "Living radical polymerization with reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents," *Macromolecules*, c. 32, sayı 21, ss. 6977-6980, 1999.
- [31] A. Kumar, *Fundamentals of polymers*, Kanpur, India: CRC Press, 1998, bl.1, ss.117-128.
- [32] S. Allı, "Yeni bazı amfifilik biyobozunur graft kopolimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi," Doktora tezi, Kimya, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye, 2014.
- [33] P. Deligny ve N. Tuck, *Alkyds and Polyesters*, New York, The United States of America: Wiley, 2000, bl. 2, ss. 21-30.
- [34] H. İleroğlu, Z. Yıldıırım, ve M. Yıldıırım, "Fonksiyonel bir gıda olarak keten tohumu," *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, c. 22, sayı 2, ss. 23-30, 2005.
- [35] K. H. C. Başer, "Fonksiyonel gıdalar ve nutrasötikler 14," *Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı*, 2002, ss. 29-31.
- [36] A. E. Bilek ve S. Turhan, "Enhancement of the nutritional status of beef patties by adding flaxseed flour," *Meat Science*, c. 82, sayı 4, ss. 472-477, 2009.
- [37] W. W. Nawar, *Lipids in Fennema or Food Chemistry*, Marcel Dekker, New York, The United States of America: 1996, bl. 1, ss. 118-120.
- [38] F. S. Gner, Y. Yağcı, ve A. T. Erciyes, "Polymers from triglyceride oils," *Progress in Polymer Science*, c. 31, sayı 7, ss. 633-670, 2006.
- [39] N. A. Porter, "Mechanism of fatty acid and phospholipid autoxidation," *Chemical Changes in Food During Processing*, c. 3, sayı 2, ss. 73-78, 1985.
- [40] D. H. Solomon, *The Chemistry of Organic Film Formers*, New York, The United States of America: Wiley, 1967, bl. 3, ss. 7-8.
- [41] J. A. Howard ve K. U. Ingold, "Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. V. The hydroperoxy radical in chain propagation and termination," *Canadian Journal of Chemistry*, c. 45, sayı 8, ss. 785-792, 1967.
- [42] A. E. Bailey, *Bailey's industrial oil & fat products*, New York, The United States of America: Wiley, 1996, bl. 1, ss. 4-7.
- [43] A. Allı, Y. Arı, ve M. Gken, "Novel Poly (linolenic acid) graft copolymers: Synthesis, characterization and electrical properties," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, c. 93, sayı 7, ss. 895-904, 2016.

8. EKLER

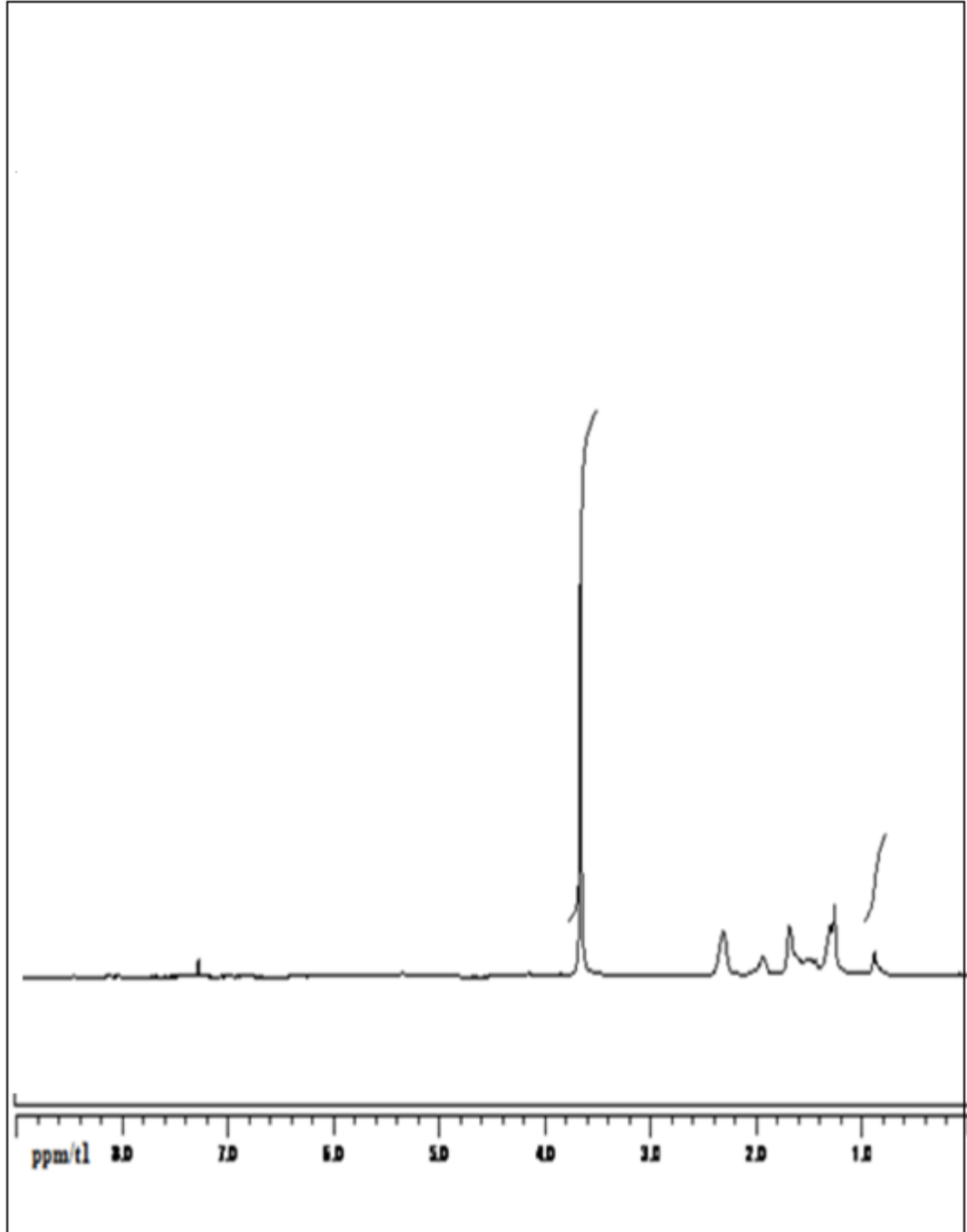
8.1. EK 1: ^1H NMR SPEKTRUMLARI



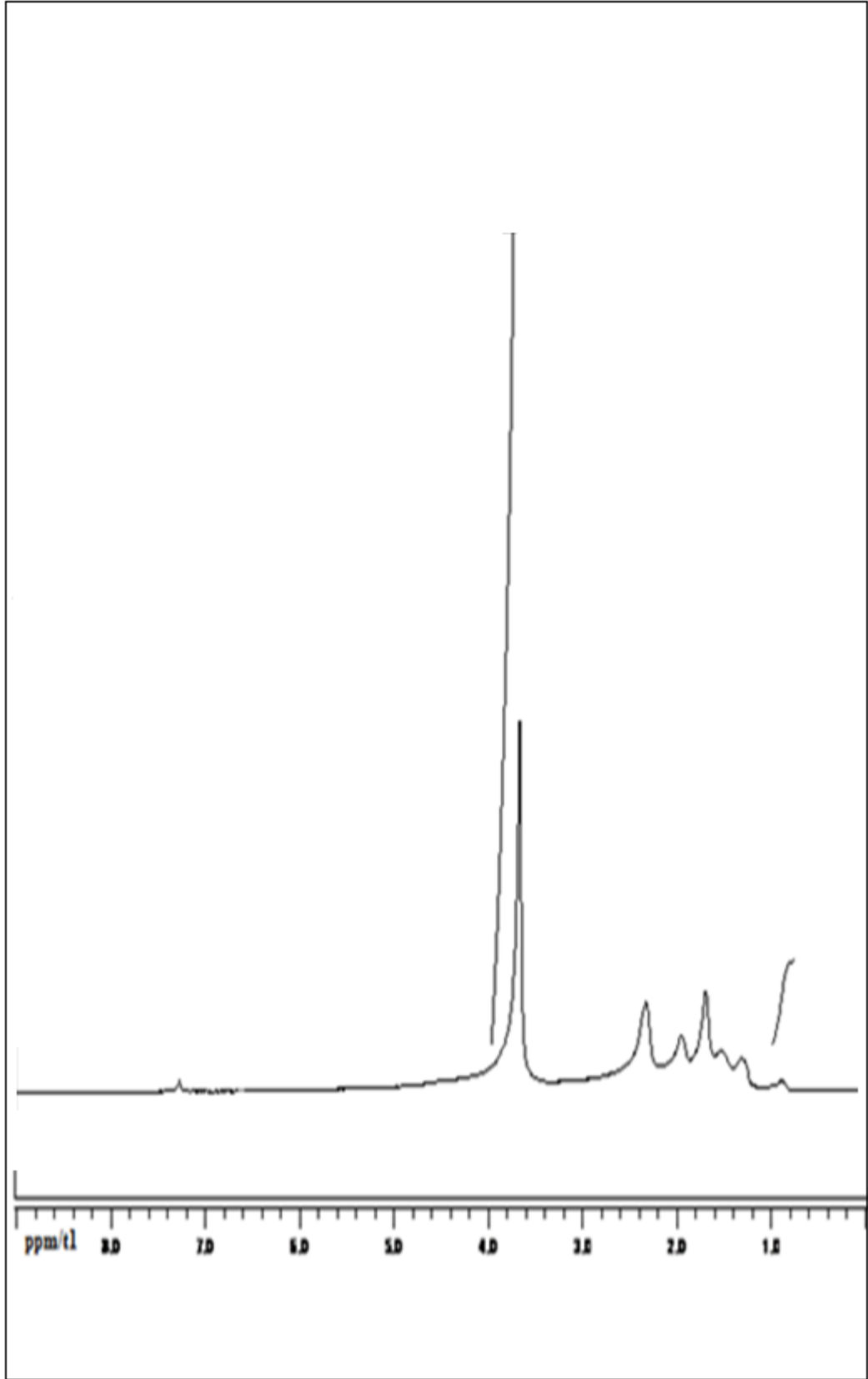
Şekil 8.1. PKY-g-PMA-1 graft kopolimerinin ^1H NMR spektrumu.



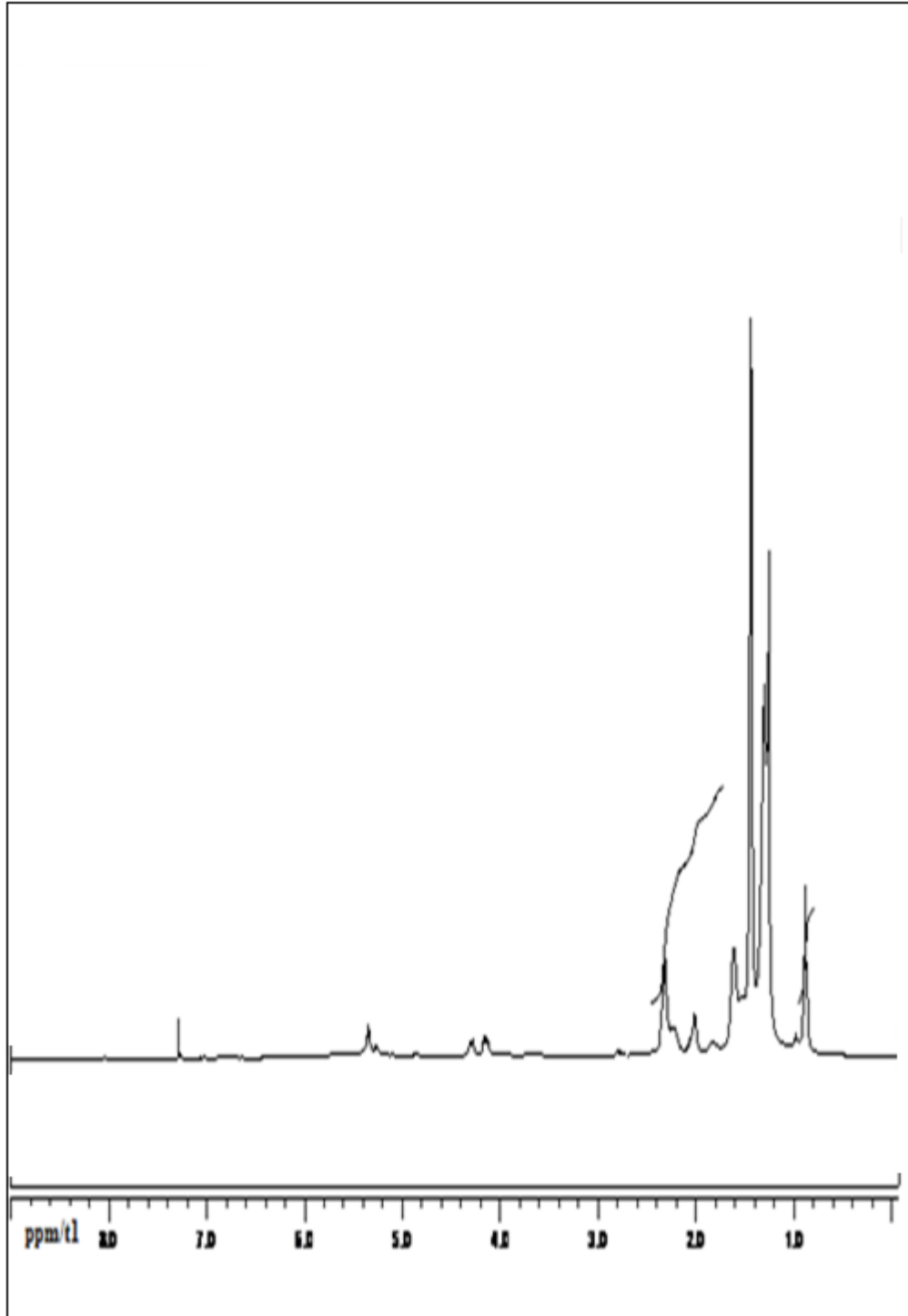
Şekil 8.2. PKY-g-PMA-2 graft kopolimerinin ^1H NMR spektrumu.



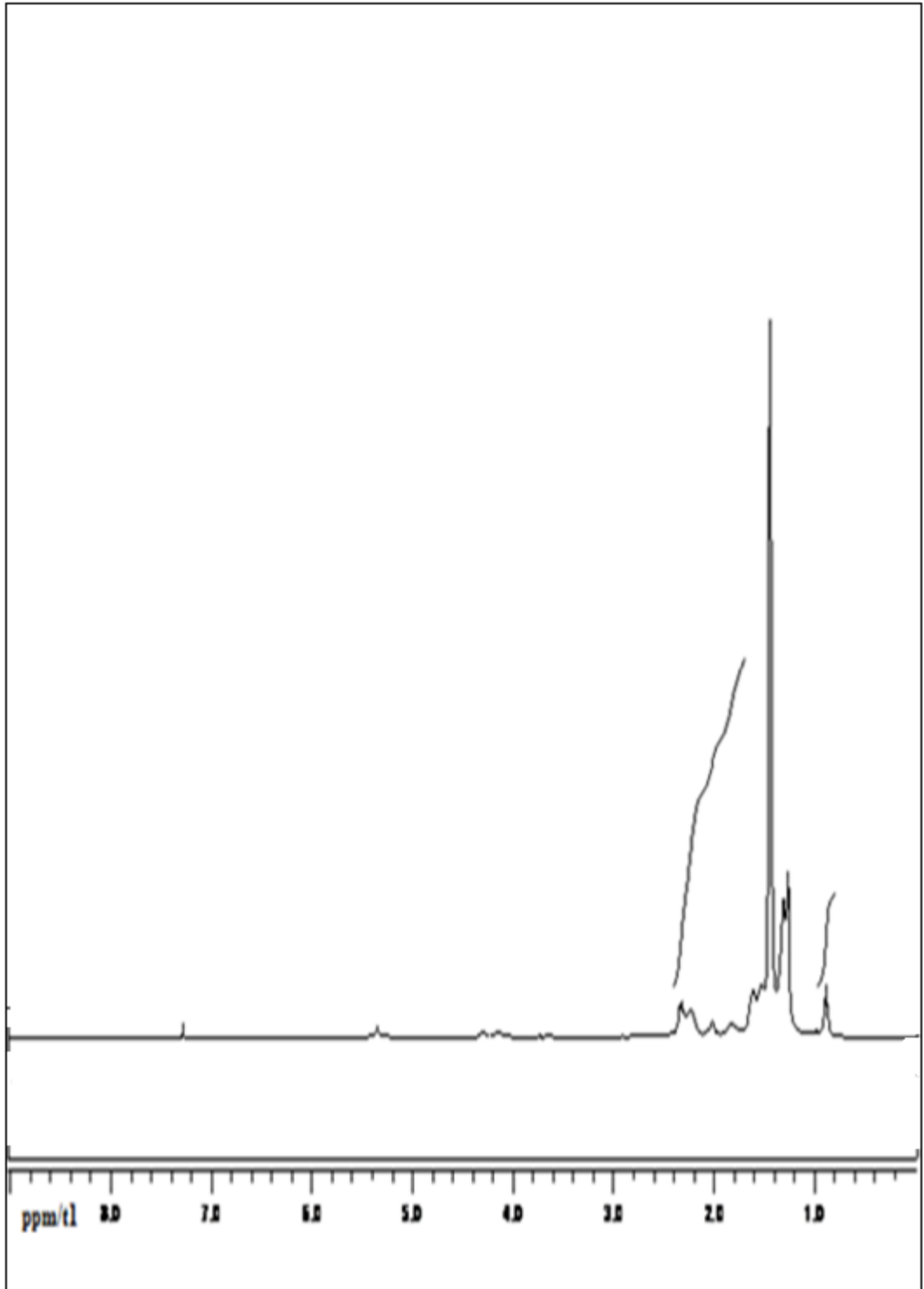
Şekil 8.3. PKY-g-PMA-3 graft kopolimerinin ^1H NMR spektrumu.



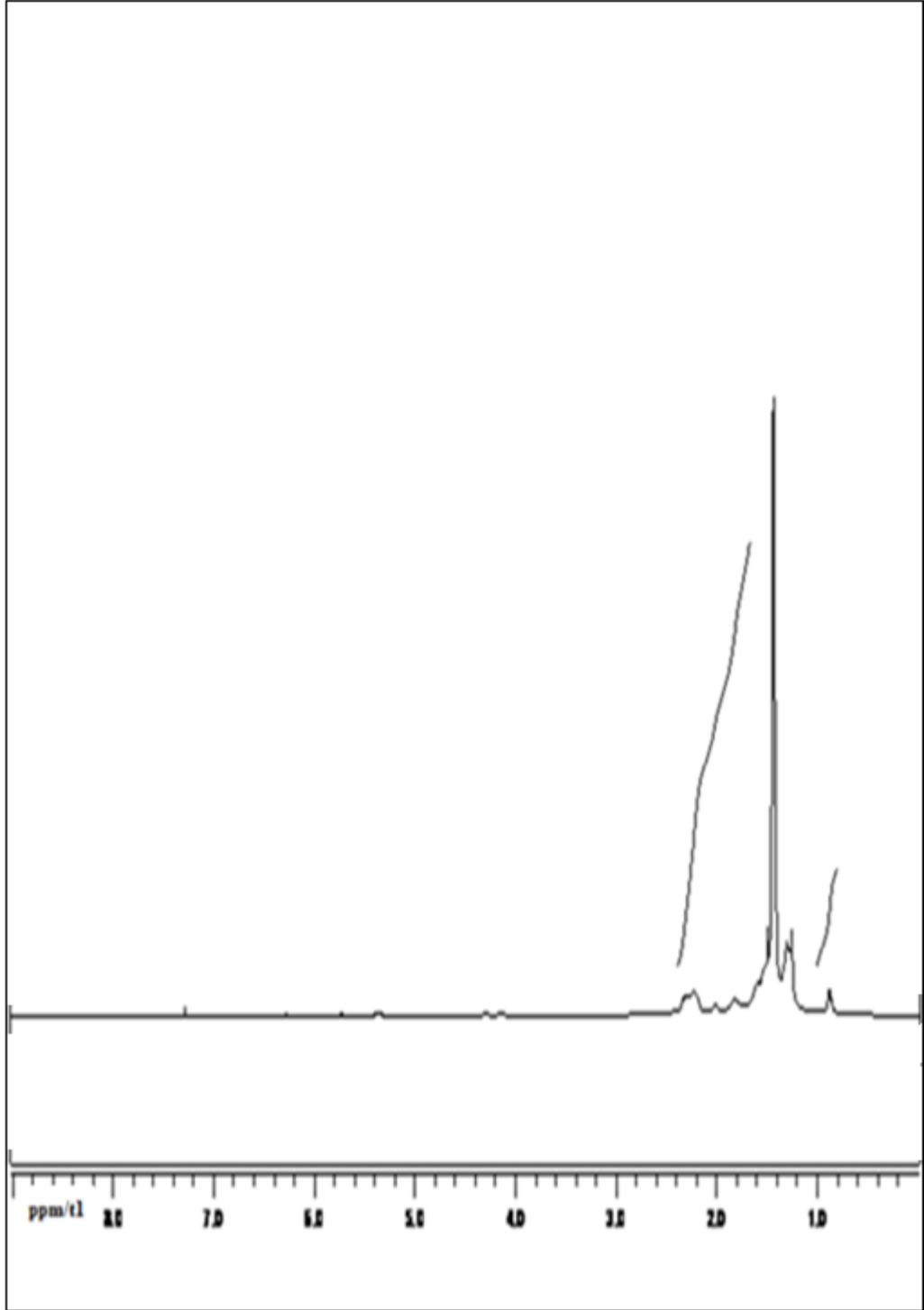
Şekil 8.4. PKY-g-PMA-4 graft kopolimerinin ^1H NMR spektrumu.



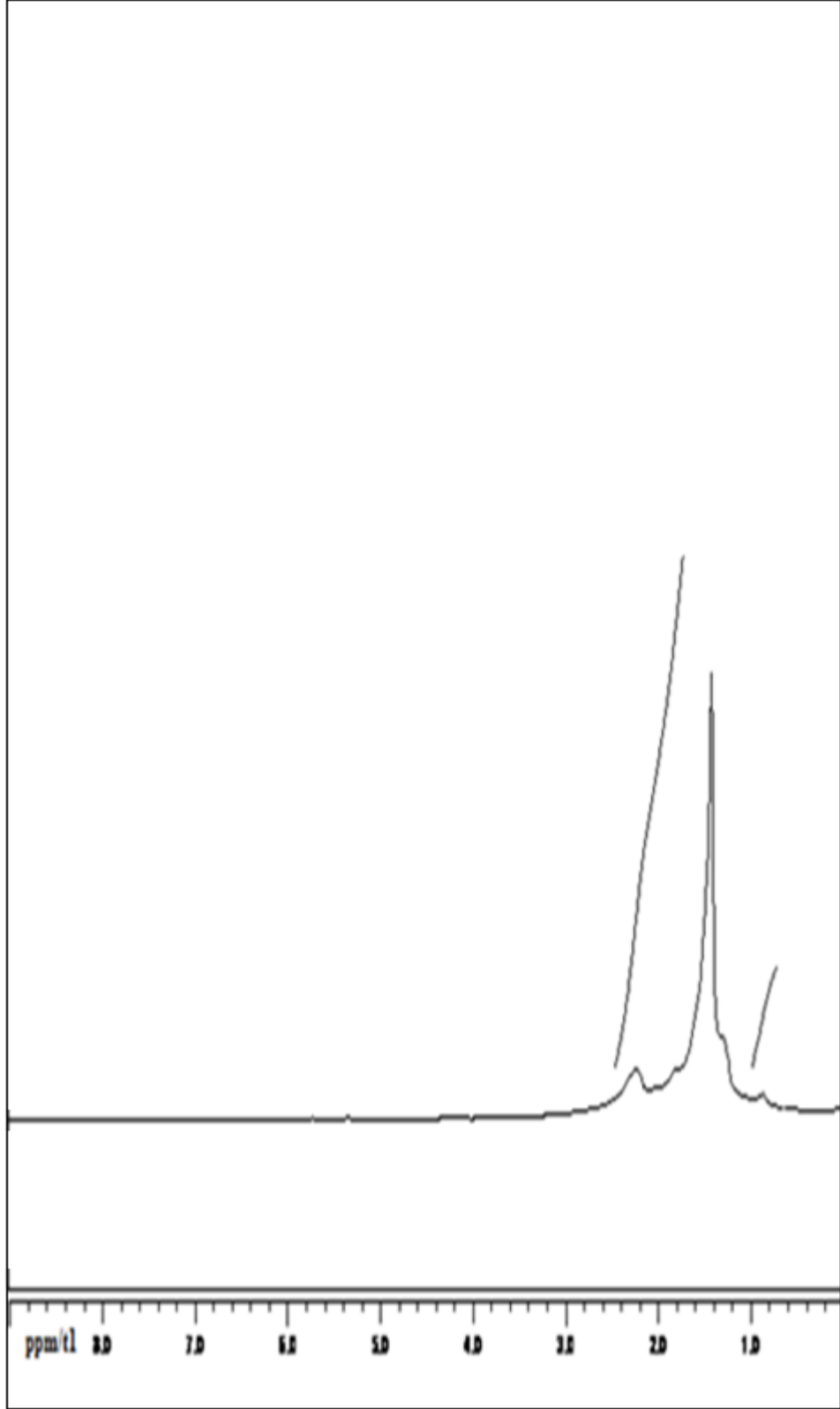
Şekil 8.5. PKY-g-PtBA-1 graft kopolimerinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 8.6. PKY-g-PtBA-2 graft kopolimerinin ^1H NMR spektrumu.

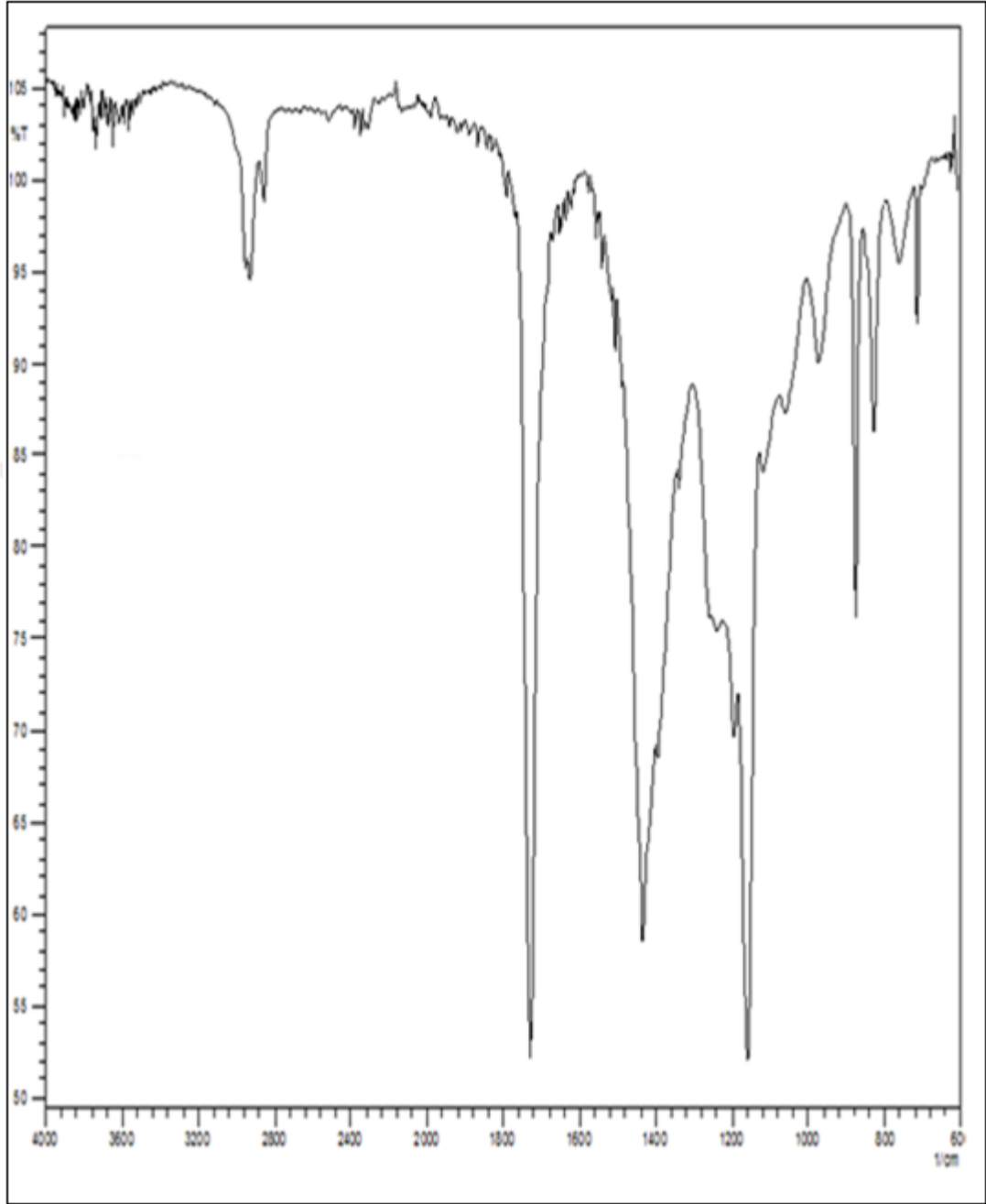


Şekil 8.7. PKY-g-PtBA-3 graft kopolimerinin ^1H NMR spektrumu.

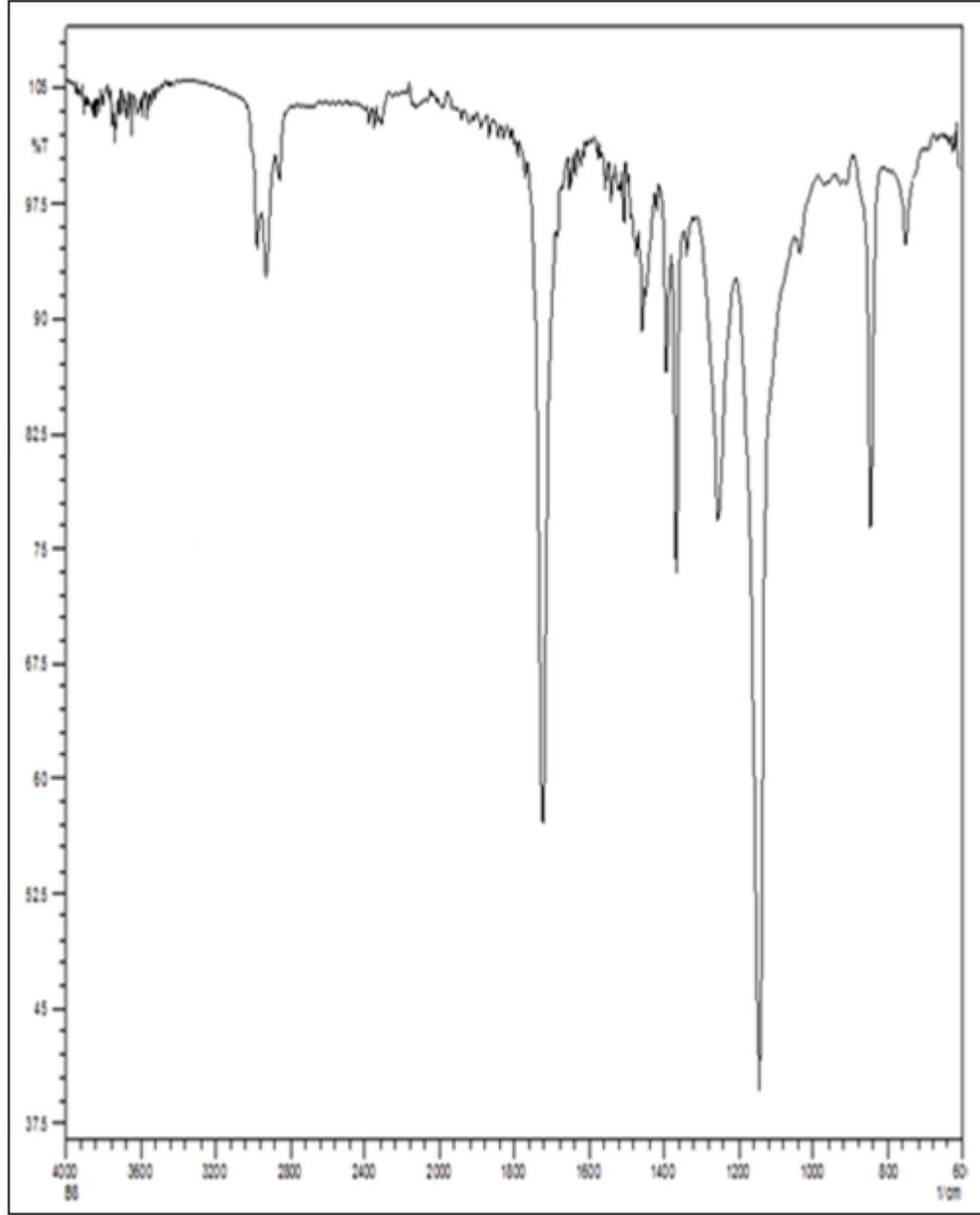


Şekil 8.8. PKY-g-PtBA-4 graft kopolimerinin ^1H NMR spektrumu.

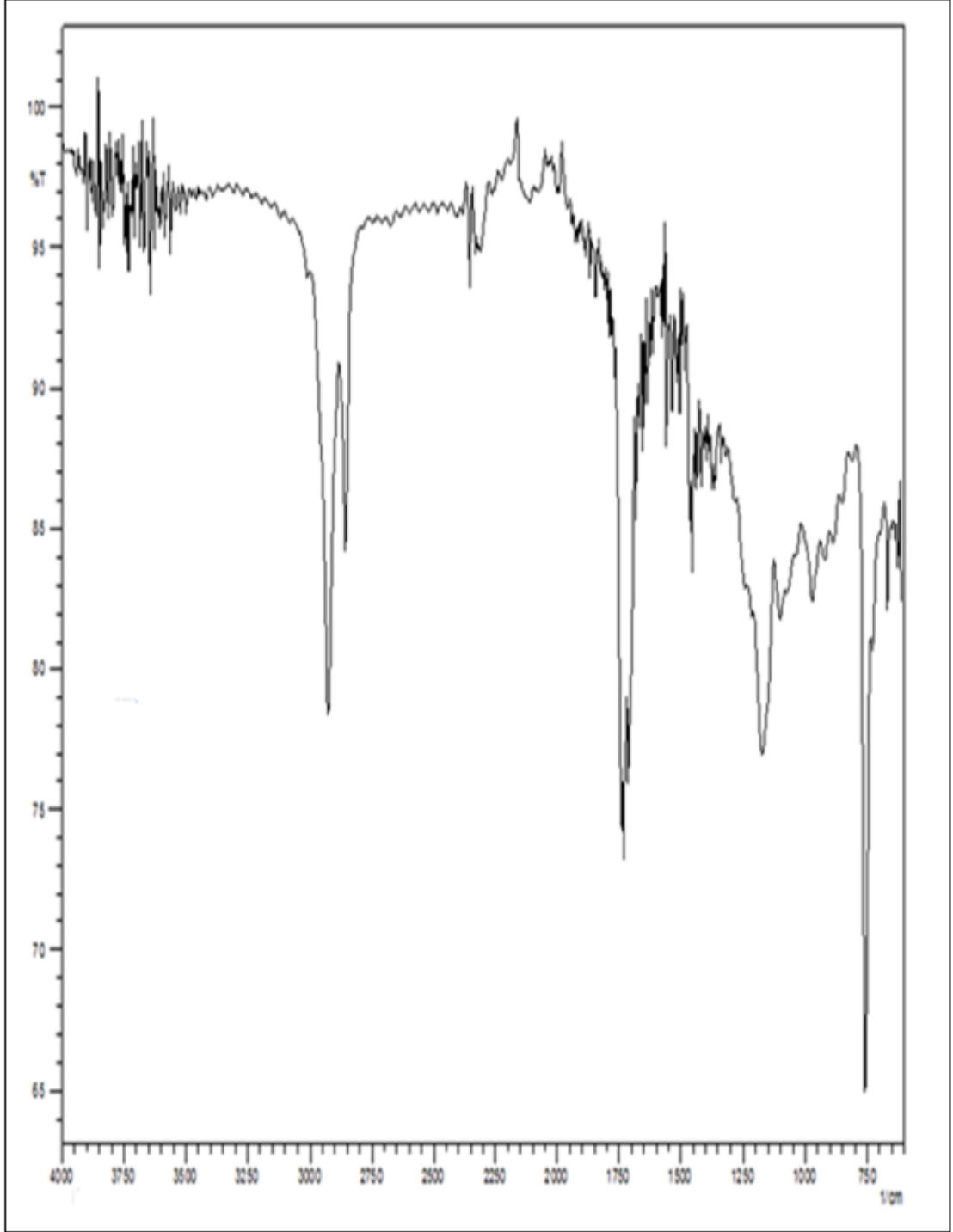
8.2. EK 2: POLİMERİK KETEN TOHUMU YAĞI FT-IR SPEKTRUMLARI



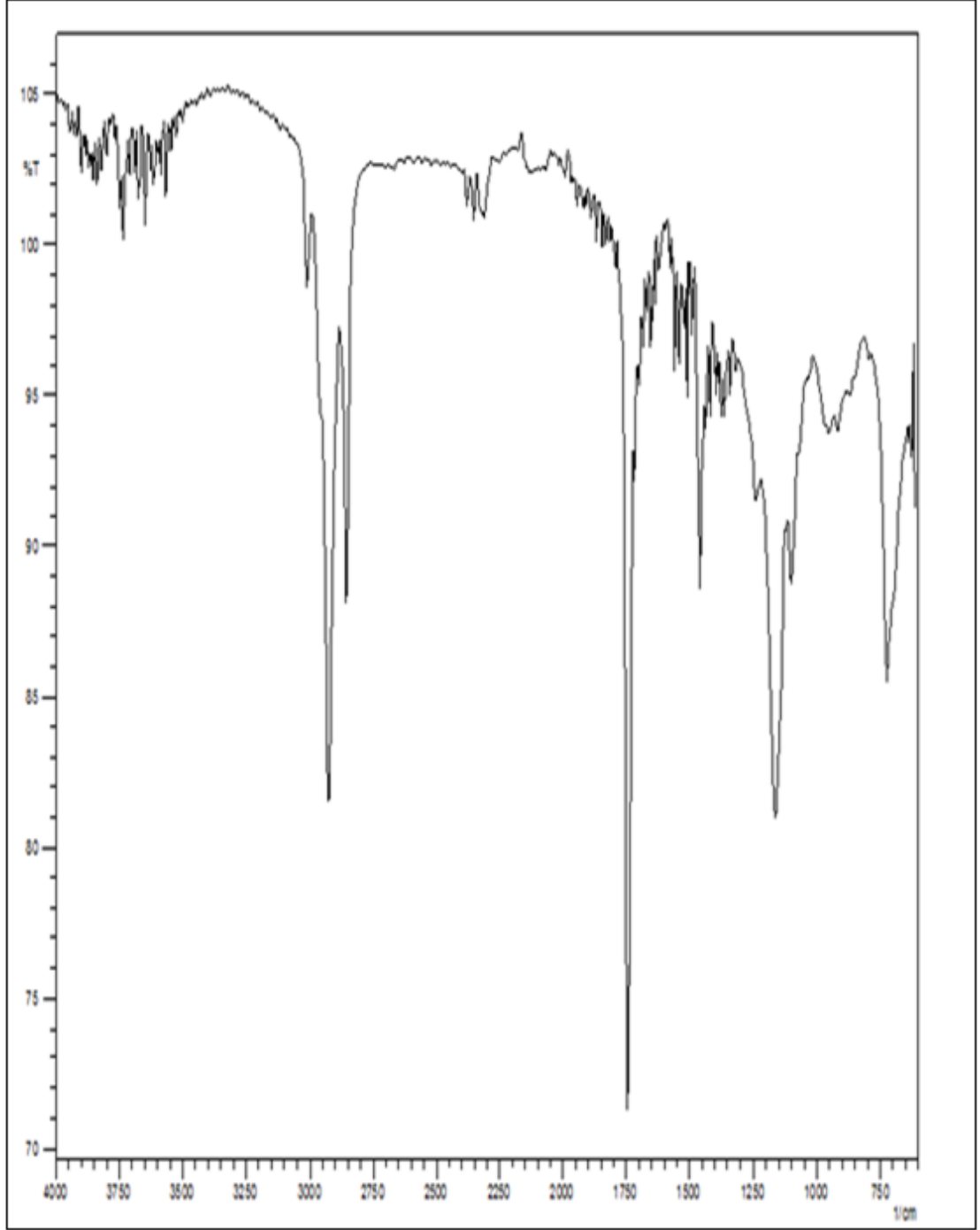
Şekil 8.9. PKY-g-PMA(PKY-PMA-2) graft kopolimerin FT-IR spektrumu.



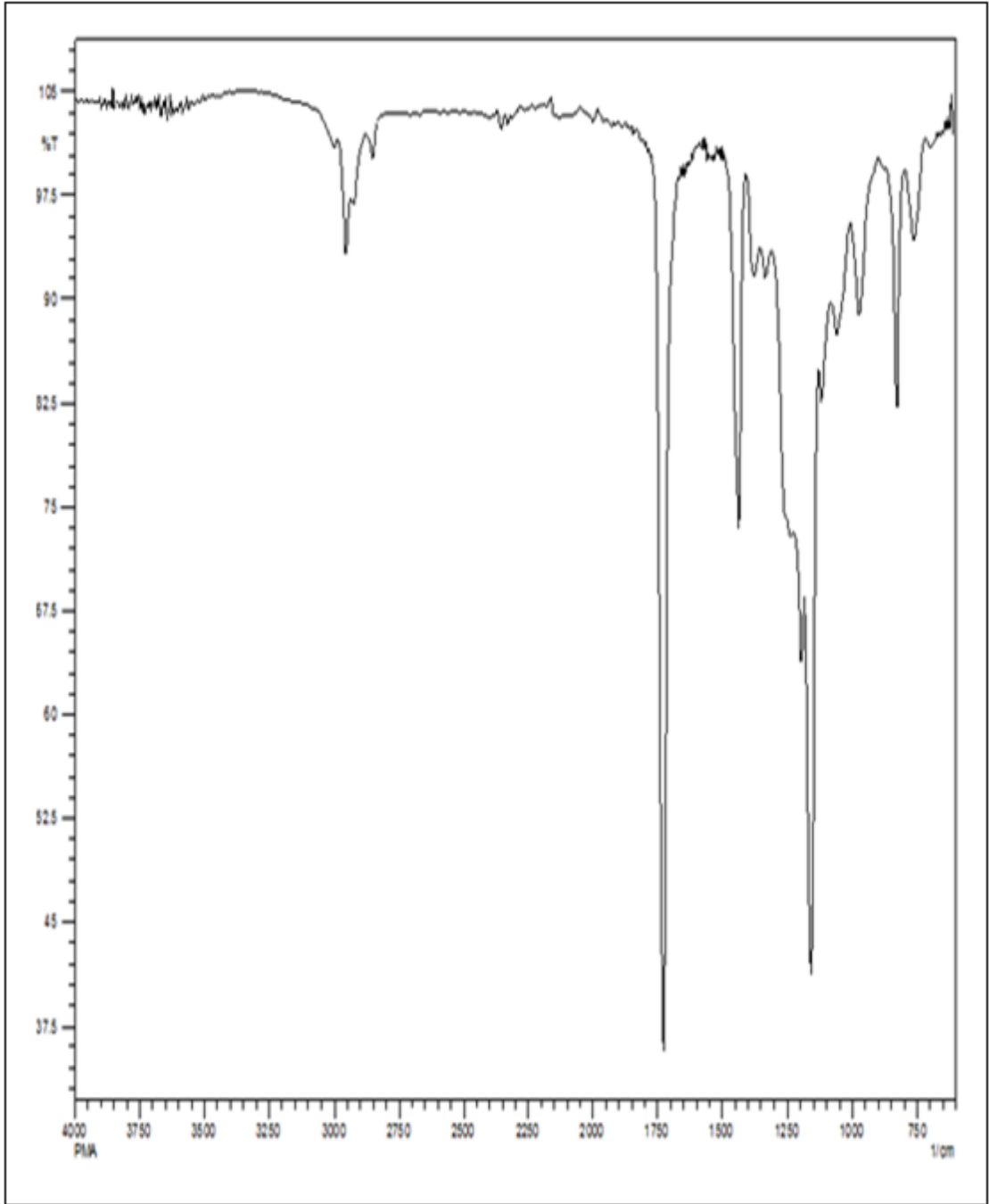
Şekil 8.10. PKY-g-PtBA-3 graft kopolimerin FT-IR spektrumu.



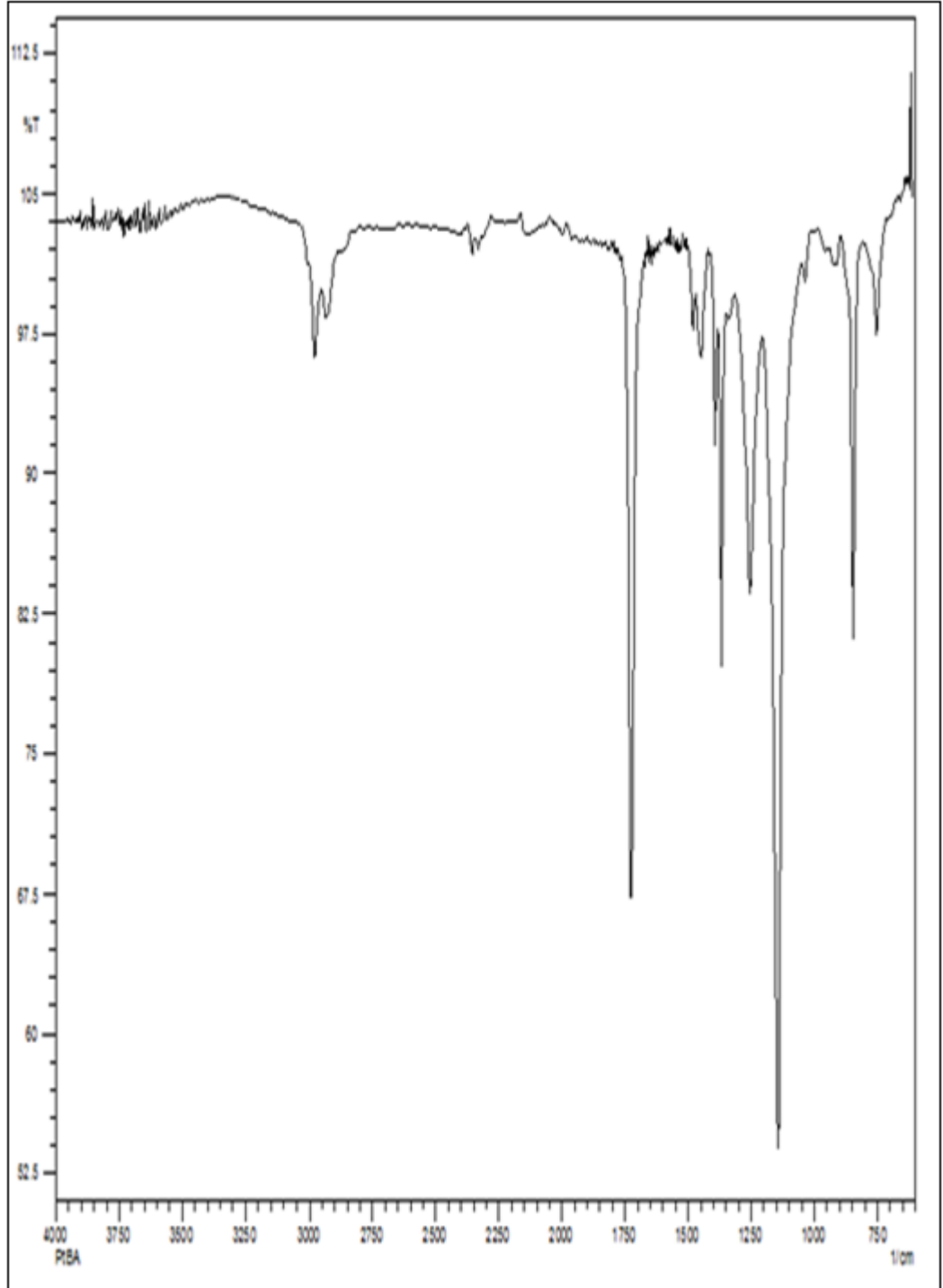
Şekil 8.11. KY FT-IR spektrumu.



Şekil 8.12. PKY FT-IR spektrumu.

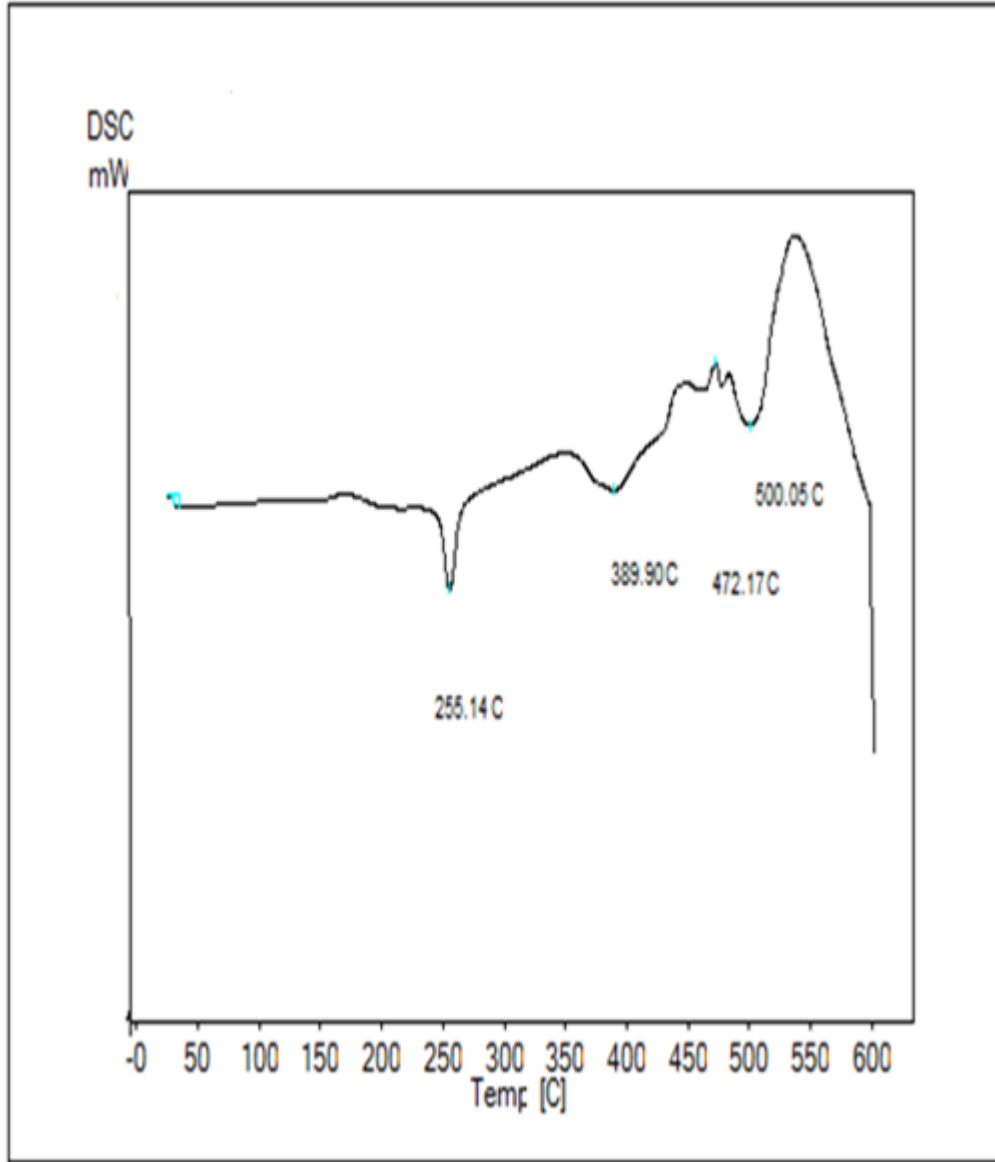


Şekil 8.13. PMA FT-IR spektrumu.

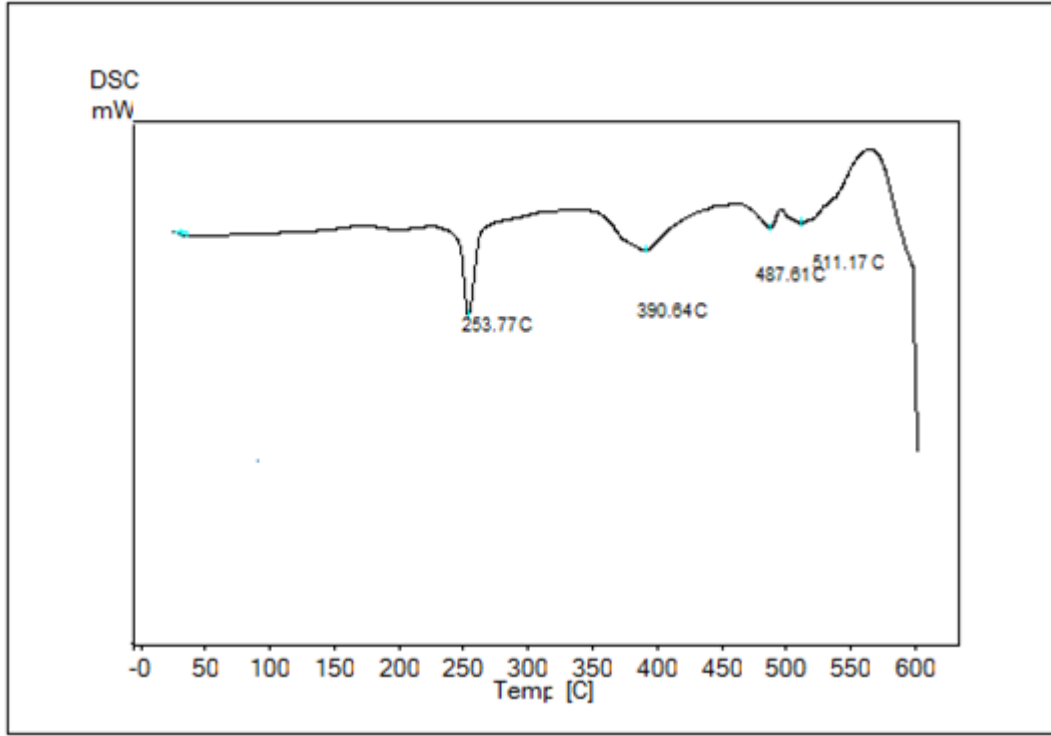


Şekil 8.14. PtBA FT-IR spektrumu.

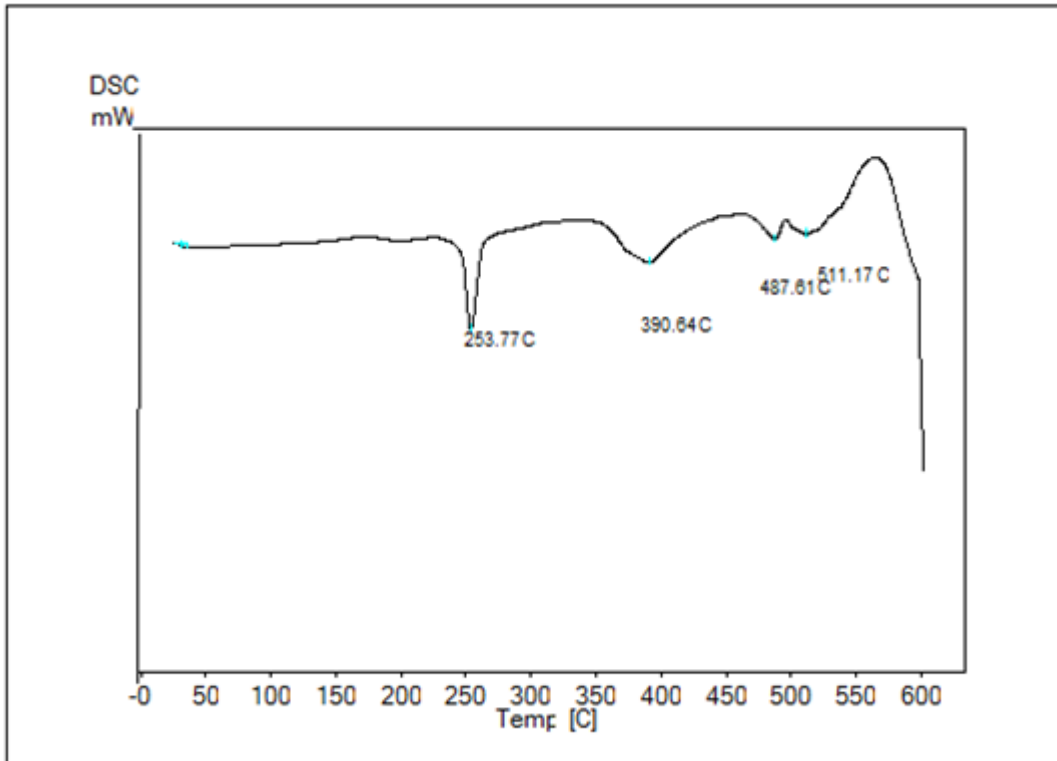
8.3. EK 3: POLİMERİK KETEN TOHUMU YAĞI DSC VE TGA DİYAGAMLARI



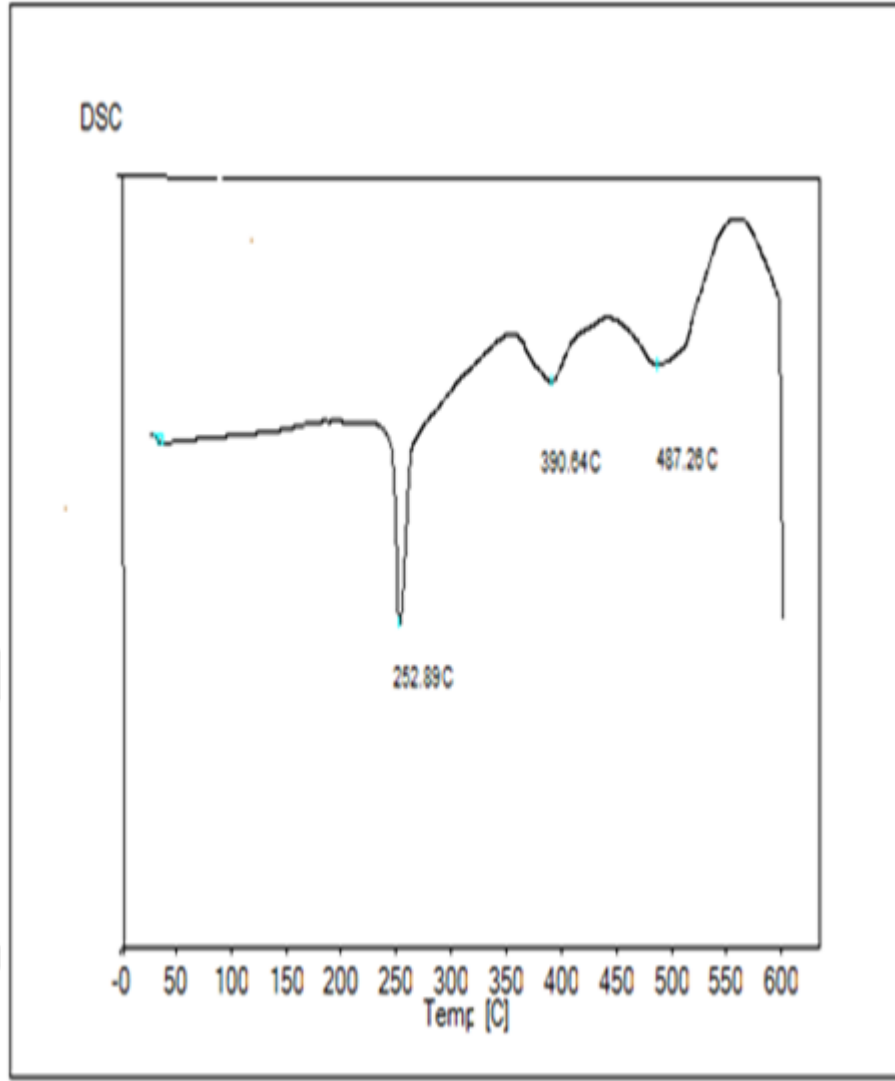
Şekil 8.15. PKY-g-PtBA-1 graft kopolimerinin DSC diyagramı.



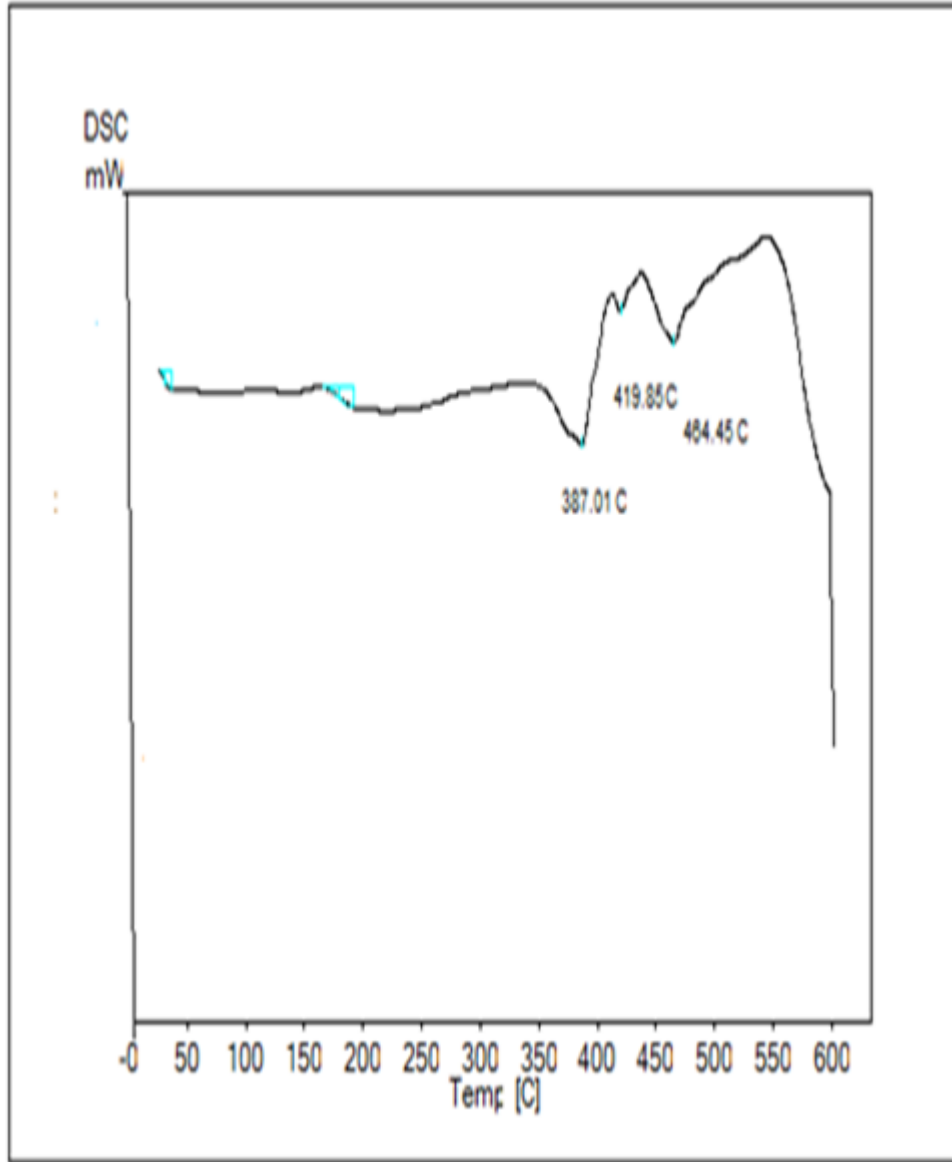
Şekil 8.16. PKY-g-PtBA-2 graft kopolimerinin DSC diyagramı.



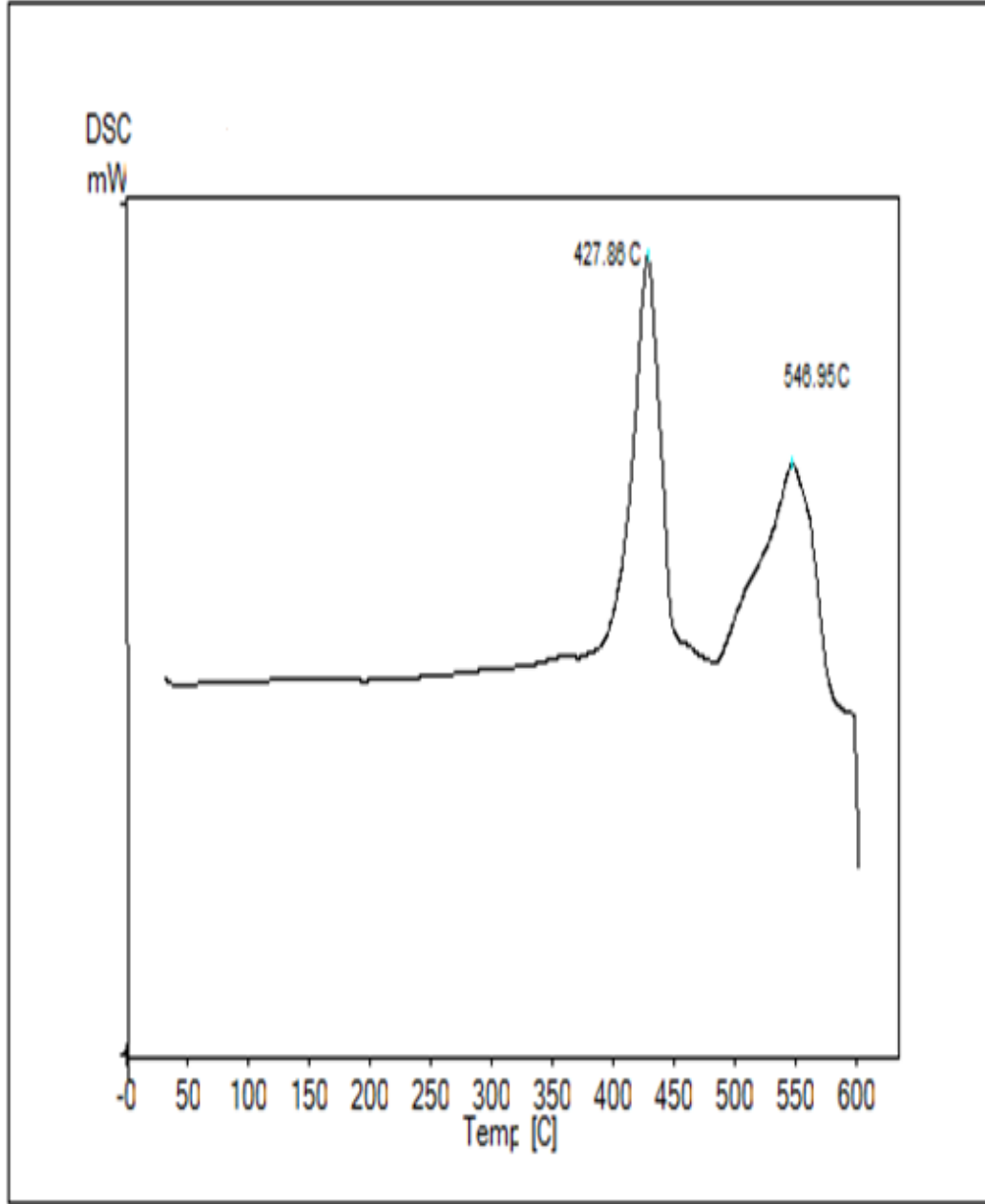
Şekil 8.17. PKY-g-PtBA-3 graft kopolimerinin DSC diyagramı.



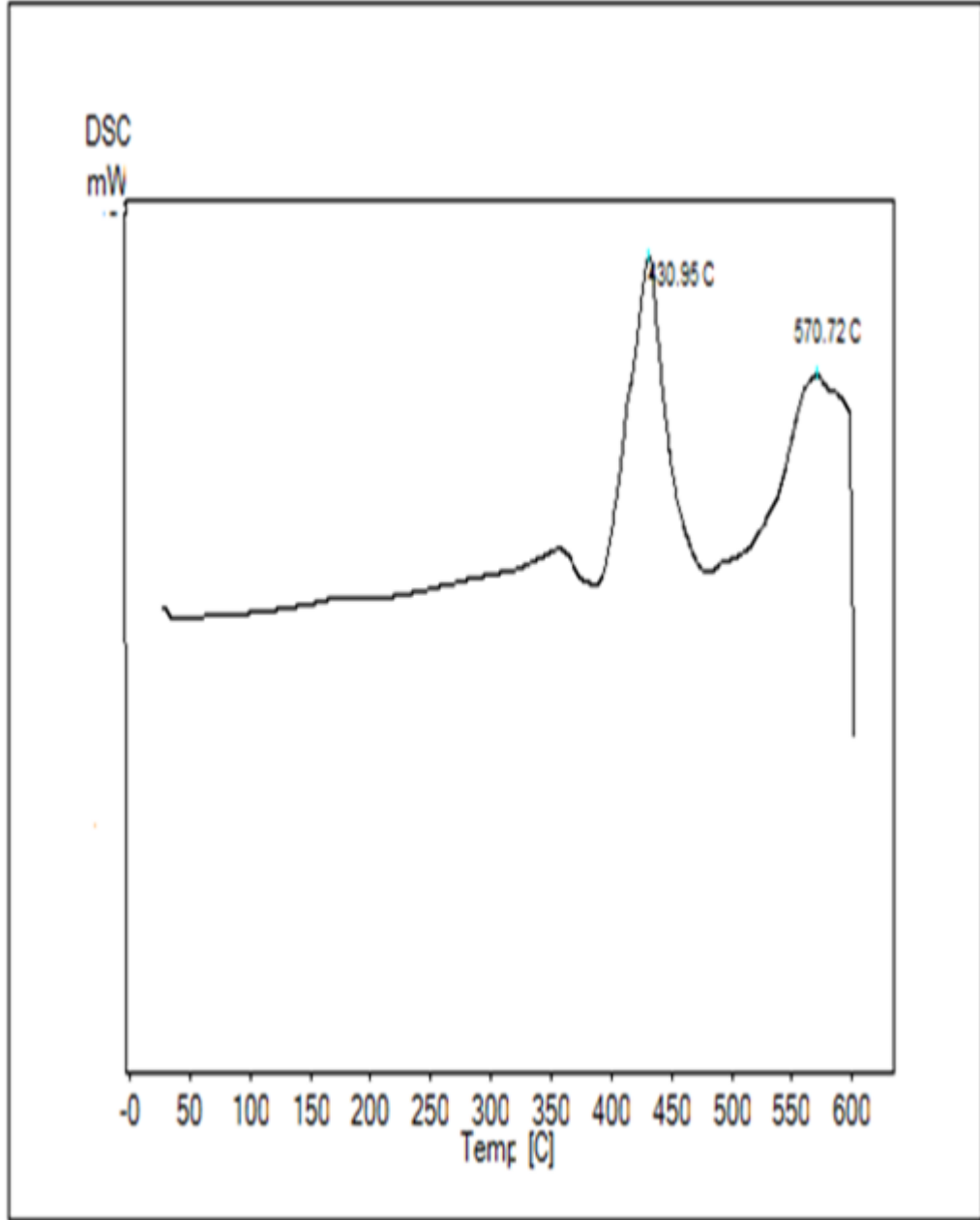
Şekil 8.18. PKY-g-PtBA-4 graft kopolimerinin DSC diyagramı.



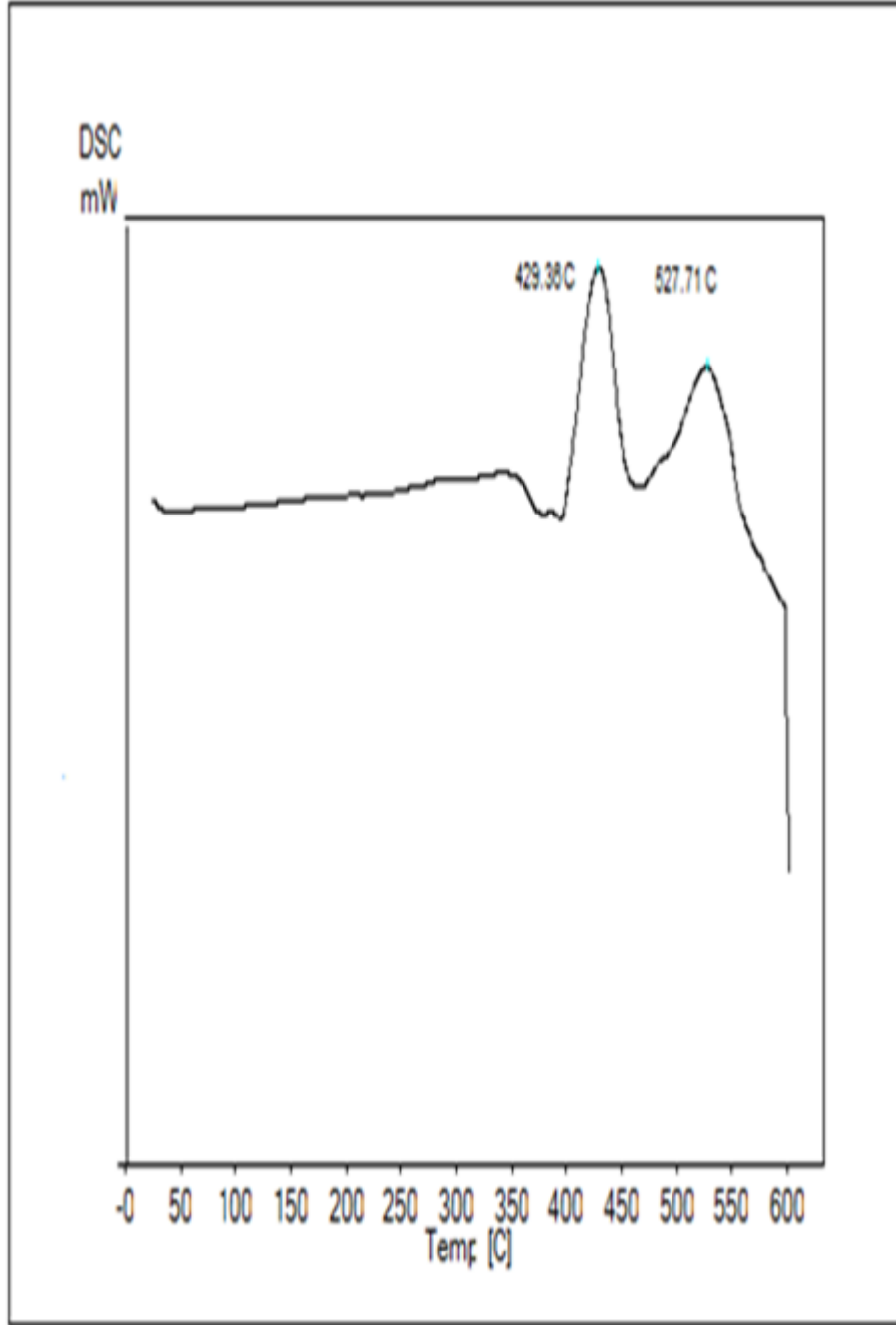
Şekil 8.19. PKY-g-PMA-1 graft kopolimerinin DSC diyagramı.



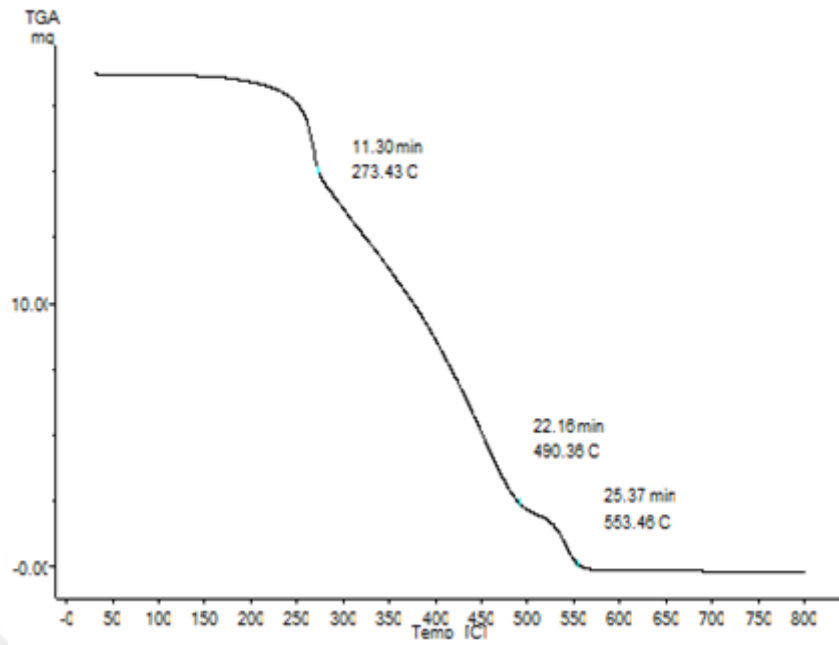
Şekil 8.20. PKY-g-PMA-2 grafit kopolimerinin DSC diyagramı.



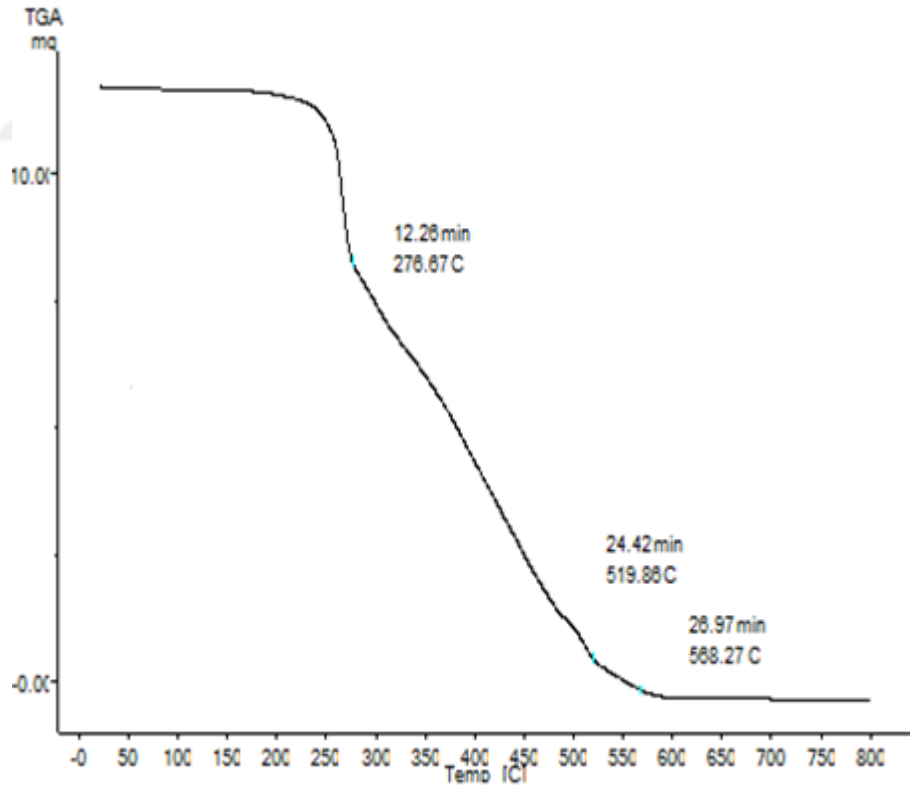
Şekil 8.21. PKY-g-PMA-3 graft kopolimerinin DSC diyagramı.



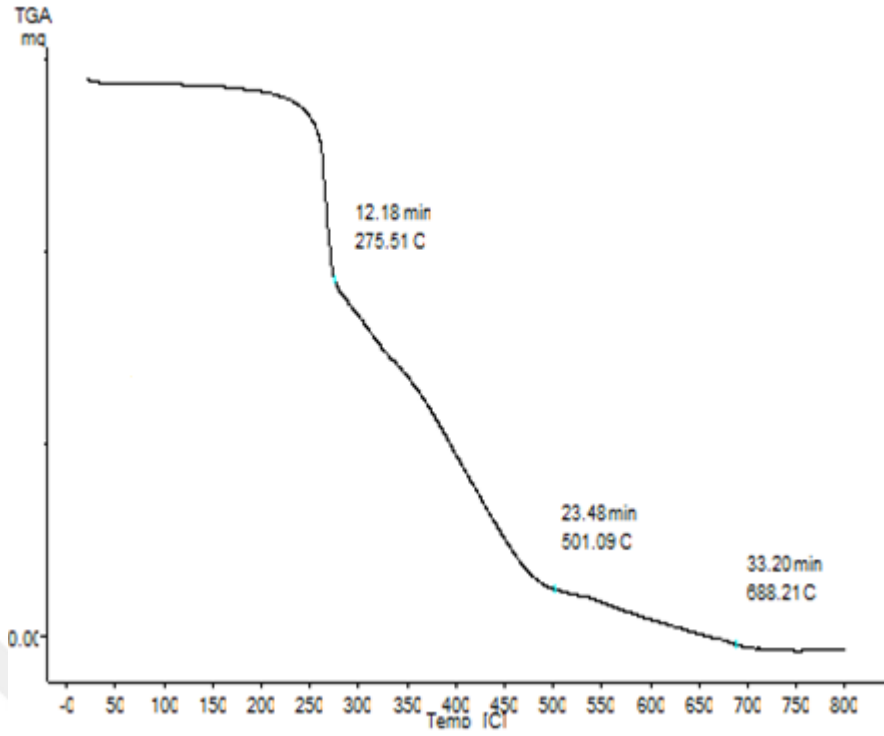
Şekil 8.22. PKY-g-PMA-4 graft kopolimerinin DSC diyagramı.



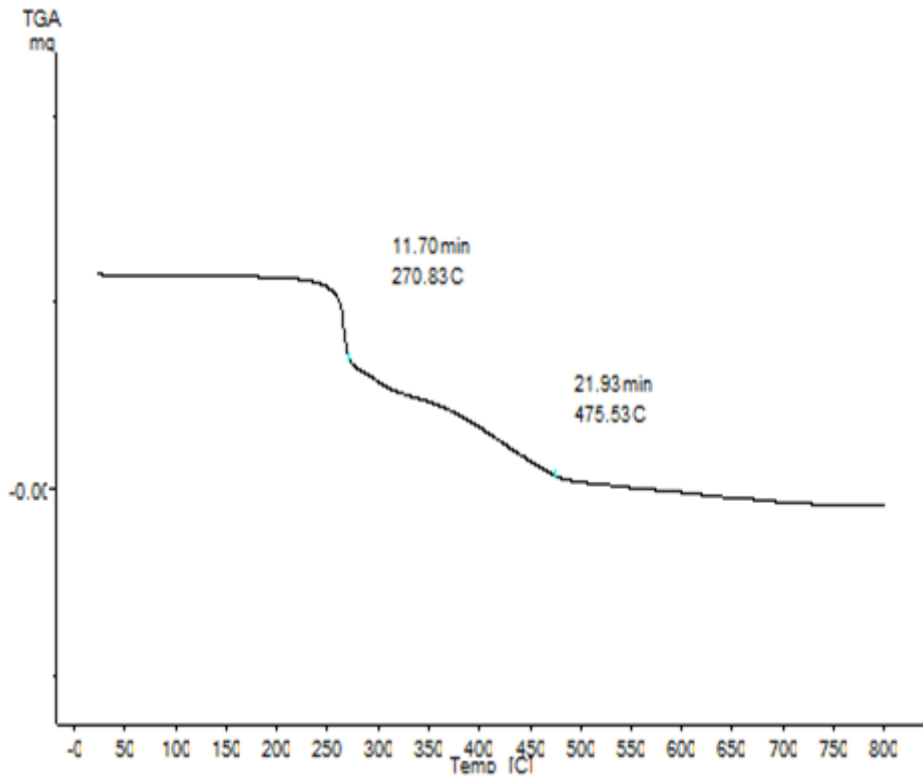
Şekil 8.23. PKY-g-PtBA-1 graft kopolimerinin TGA diyagramı.



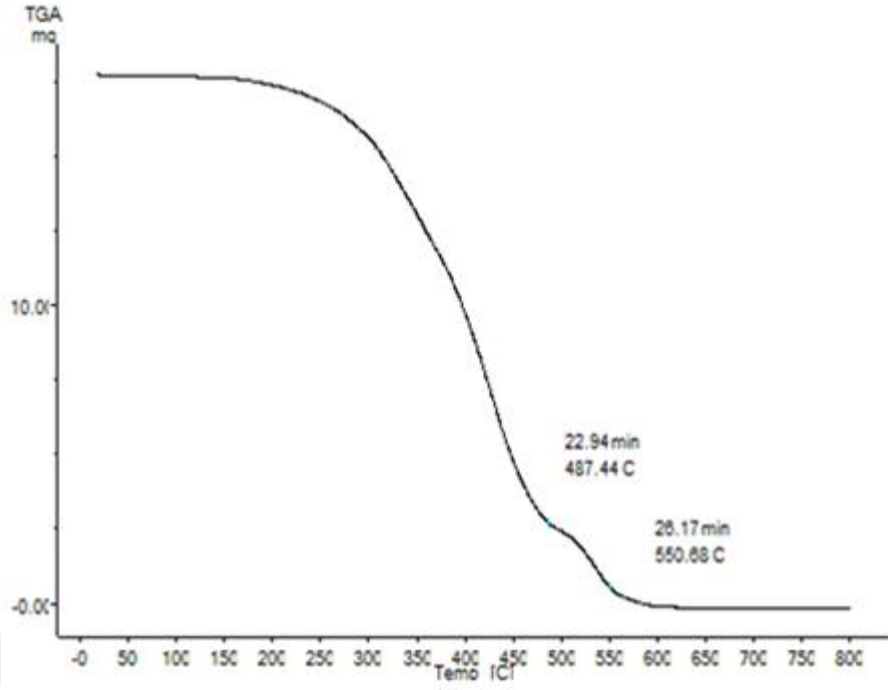
Şekil 8.24. PKY-g-PtBA-2 graft kopolimerinin TGA diyagramı.



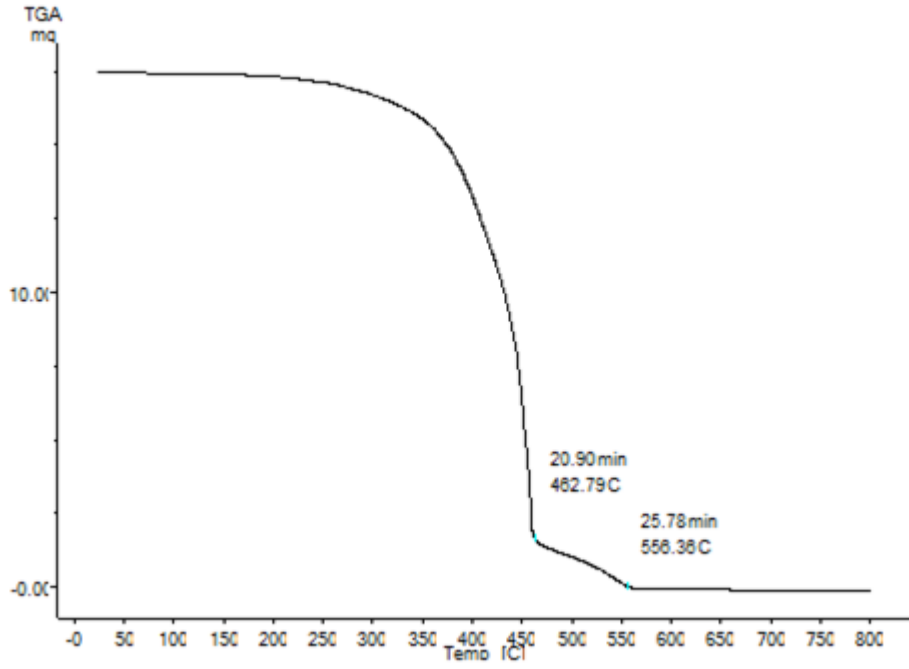
Şekil 8.25. PKY-g-PtBA-3 graft kopolimerinin TGA diyagramı.



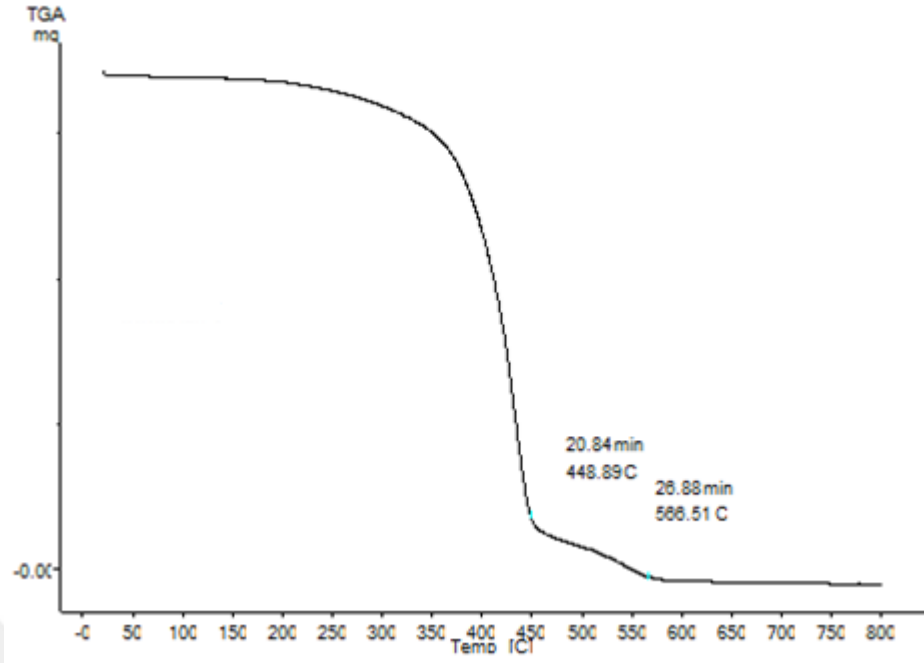
Şekil 8.26. PKY-g-PtBA-4 graft kopolimerinin TGA diyagramı.



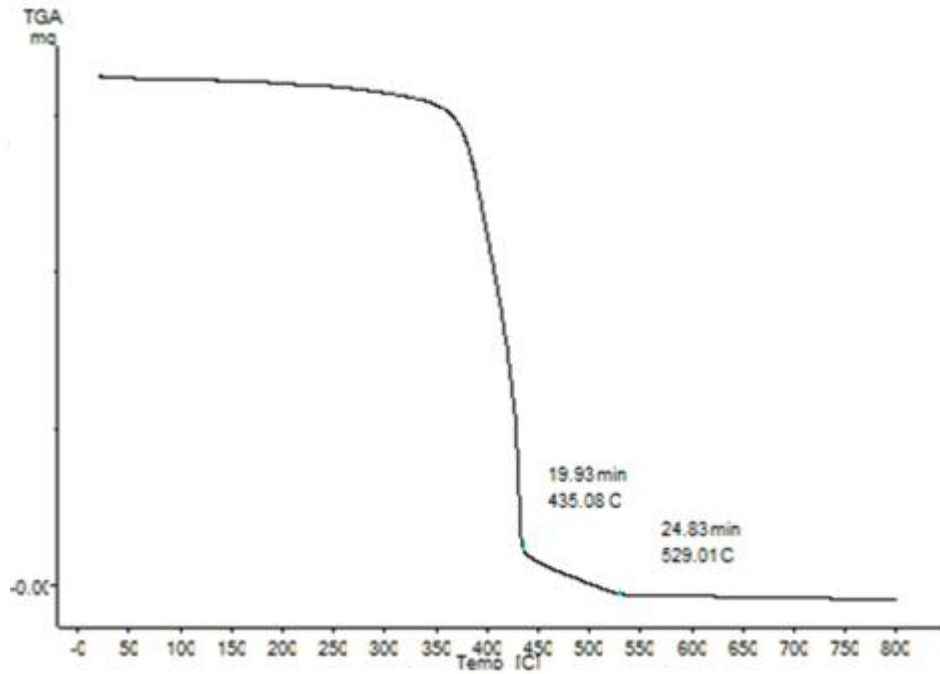
Şekil 8.27. PKY-g-PMA-1 graft kopolimerinin TGA diyagramı.



Şekil 8.28. PKY-g-PMA-2 graft kopolimerinin TGA diyagramı.



Şekil 8.29. PKY-g-PMA-3 graft kopolimerinin TGA diyagramı.



Şekil 8.30. PKY-g-PMA-4 graft kopolimerinin TGA diyagramı.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Berivan GÖR
Doğum Tarihi ve Yeri :
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2021
Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2017
Lise	Fen Bilimleri	Mobil Lisesi	2007

YAYINLAR

S. Allı, B. Gör ve A. Allı, “Synthesis and charcterization of linseed oil based new graft copolymers,” *V. International Scientific and Vocational Studies Congress*, Türkiye, 2020, ss. 201-208.