



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

**HİNT YAĞI İÇEREN YENİ GRAFT KOPOLİMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

HİLAL KAPAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ SEMA ALLI**

DÜZCE, 2021

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİNT YAĞI İÇEREN YENİ GRAFT KOPOLİMERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

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

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Sema ALLI

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Sema ALLI

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Dilek NARTOP

Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Atakan TOPRAK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 22/01/2021

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.

22 Ocak 2021

Hilal KAPAN



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca benden değerli katkılarını esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübelerinden faydalandığım, vaktini, sabrını esirgemeyen, destek ve yardımını her zaman hissettiğim, tecrübelerini paylaşırken göstermiş olduğu hoőgörüsünden dolayı Dr. Öğr. Üyesi Sema ALLI'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Yaőamımın her anında varlığını hissettiren, desteğini benden hiç esirgemeyen, her koőulda yanımda olan değerli ailem Cevat KAPAN, Hatice KAPAN ve ablam iędem KAÇMAZ'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca benden katkılarını esirgemeyen değerli meslektaőım Saliha ASLAN ve her zaman desteğini hissettiğim Melek KARAARSLAN'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca benden katkılarını esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübelerinden faydalandığım laboratuvar arkadaőım Berivan GÖR'e çok teşekkür ederim.

Bu tez alıőması, Düzce Üniversitesi BAP-2020.07.06.1110 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

22 Ocak 2021

Hilal KAPAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
KISALTMALAR.....	x
SİMGELER	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. BİTKİSEL YAĞLAR.....	3
2.1. YAĞLARIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	3
2.2. YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI.....	4
2.2.1. Kurumayan Yağlar ve Kullanım Yerleri.....	4
2.2.1.1. <i>Koko Yağı</i>	4
2.2.1.2. <i>Balık Yağı</i>	4
2.2.2. Yarı Kuruyan Yağlar ve Kullanım Yerleri	5
2.2.2.1. <i>Soya Yağı</i>	5
2.2.2.2. <i>Çiçek Yağı</i>	5
2.2.3. Kuruyan Yağlar ve Kullanım Yerleri	5
2.2.3.1. <i>Bezir Yağı</i>	5
2.2.3.2. <i>Hint Yağı</i>	5
2.3. HİNT YAĞINDA BULUNAN YAĞ ASİTLERİ VE ÖZELLİKLERİ.....	6
2.3.1. Risinoleik Asit.....	6
2.3.2. Linoleik Asit.....	7
2.3.3. Oleik Asit.....	7
2.3.4. Stearik Asit	7
2.3.5. Palmitik Asit	8
2.3.6. Linolenik Asit	8
2.4. HİNT YAĞININ KULLANIM ALANLARI	8
3. POLİMERLER.....	9
3.1. POLİMERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	9
3.1.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerizasyon	9
3.1.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu	10
3.1.2.1. <i>Serbest Radikal (Zincir) Polimerizasyonu</i>	<i>10</i>
3.1.2.2. <i>İyonik Katılma Polimerizasyonu</i>	<i>11</i>
3.1.2.3. <i>Katyonik Katılma Polimerizasyonu.....</i>	<i>11</i>
3.1.2.4. <i>Anyonik Katılma Polimerizasyonu</i>	<i>12</i>
3.1.2.5. <i>Koordinasyon Polimerizasyonu</i>	<i>12</i>
3.1.3. Halka Açılma Polimerizasyonu.....	13
4. BİYOBOZUNUR POLİMERLER	15
4.1. SENTETİK BİYOBOZUNUR POLİMERLER.....	15
4.1.1. Polihidroksialkanoatlar (PHA)	15
4.1.2. Polilaktik Asit (PLA).....	16

4.1.3. Polikaprolakton (PCL)	17
4.2. BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR	18
5. MATERYAL VE YÖNTEM	21
5.1. KULLANILAN MADDELER	21
5.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	21
5.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	21
5.2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)	21
5.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	22
5.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	22
5.2.5. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)	22
5.2.6. Vakumlu Etüv.....	22
5.2.7. Magnetik Karıştırıcı.....	22
5.2.8. Dijital Hassas Terazı	22
5.3. DENEYLERİN YAPILIŞI	23
5.3.1. Hint Yağının Laboratuvar Koşullarında Otoksidasyonu	23
5.3.2. Otokside Hint Yağının Peroksijen Analizi.....	23
5.3.3. Monomer Saflaştırma İşlemi.....	24
5.3.4. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PHY-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi.....	24
5.3.5. Halka Açılma Polimerizasyonu Yöntemi ile PHY-g-PCL Graft Kopolimerlerin Sentezi	24
5.3.6. Halka Açılma ve Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile PHY-g-PtBA-g-PCL Üç Bloklı Graft Kopolimerlerin Sentezi.....	25
5.3.7. Graft Kopolimerlerin GPC Analizleri İçin Hazırlanması.....	26
5.3.8. Graft Kopolimerlerin Film Yapılarının Hazırlanması.....	26
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
6.1. DENEYİN SONUÇLARI.....	27
6.1.1. Hint Yağının Otoksidasyonu.....	27
6.1.2. PHY-g-PtBA İki Bloklı Graft Kopolimer Sentezi.....	29
6.1.3. PHY-g-PCL İki Bloklı Graft Kopolimer Sentezi	32
6.1.4. PHY-g-PtBA-g-PCL Üç Bloklı Graft Kopolimer Sentezi	35
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	45
8. KAYNAKLAR	47
9. EKLER	53
9.1. EK 1: ¹ H NMR SPEKTRUMLARI	53
9.2. EK 2: EK 1: FT-IR SPEKTRUMLARI.....	60
9.3. EK 3:EK 1: DSC VE TGA DİYAGRAMLARI	63
ÖZGEÇMİŞ	73

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Trigliserid molekülü reaksiyon şeması R_1 , R_2 , R_3 yağ asidi zinciri.	4
Şekil 2.2. Dehidrasyon olmuş hint yağı gösterimi.	6
Şekil 2.3. Risinoleik asidin kimyasal yapısı.	7
Şekil 2.4. Linoleik asidin kimyasal yapısı.	7
Şekil 2.5. Oleik asidin kimyasal yapısı.	7
Şekil 2.6. Stearik asidin kimyasal yapısı.	7
Şekil 2.7. Palmitik asidin kimyasal yapısı.	8
Şekil 2.8. Linolenik asidin kimyasal yapısı.	8
Şekil 3.1. Kondensasyon polimerleşmesi örneği.	9
Şekil 3.2. 2,2'-Azobisizobütironitril (AIBN) ve benzoil peroksit başlatıcılarının parçalanma reaksiyonu.	10
Şekil 3.3. Serbest radikal, anyonik ve katyonik polimerizasyon zincir ucu yükleri.	11
Şekil 3.4. Katyonik katılma örneği.	12
Şekil 3.5. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.	13
Şekil 3.6. Kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu.	14
Şekil 4.1. PHA oluşum şeması.	15
Şekil 4.2. PLA sentez şeması.	16
Şekil 4.3. PLA'nın halka açılma polimerleşmesi sentezi.	16
Şekil 5.1. Polimerik hint yağının reaksiyon şeması.	23
Şekil 5.2. PHY-g-PtBA graft kopolimerlerin reaksiyon şeması.	24
Şekil 5.3. PHY-g-PCL graft kopolimerlerin reaksiyon şeması.	25
Şekil 5.4. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerin reaksiyon şeması.	26
Şekil 6.1. PHY'nin GPC diyagramı.	27
Şekil 6.2. PHY'nin 1H NMR spektrumu.	28
Şekil 6.3. PHY (a) ve hint yağı (b) FT-IR spektrumları.	29
Şekil 6.4. PHY-g-PtBA graft kopolimerlerin GPC diyagramları.	30
Şekil 6.5. PHY-g-PtBA graft kopolimerdeki tBA miktarına karşı molekül ağırlığı ve PDI grafiği.	31
Şekil 6.6. PHY-g-PtBA graft kopolimerdeki tBA miktarına karşı polimer dönüşümü grafiği.	31
Şekil 6.7. PHY-g-PtBA graft kopolimerlerine ait 1H NMR spektrumları.	32
Şekil 6.8. PHY-g-PtBA graft kopolimerlerine ait 1H NMR spektrumları.	32
Şekil 6.9. PHY-g-PCL kopolimerlerine ait GPC diyagramları.	33
Şekil 6.10. PHY-g-PCL graft kopolimerdeki ϵ -CL miktarına karşı molekül ağırlığı ve PDI grafiği.	34
Şekil 6.11. PHY-g-PCL kopolimerlerine ait 1H NMR spektrumları.	35
Şekil 6.12. PHY-g-PCL kopolimerlerine ait 1H NMR spektrumları.	35
Şekil 6.13. PHY-g-PtBA-g-PCL kopolimerlerine ait GPC diyagramları.	36
Şekil 6.14. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerdeki ϵ -CL miktarına karşı molekül ağırlığı ve PDI grafiği.	37
Şekil 6.15. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerine ait 1H NMR spektrumları.	38
Şekil 6.16. PHY-g-PtBA-g-PCL kopolimerlerine ait 1H NMR spektrumları.	38
Şekil 6.17. PHY ve PHY-g-PtBA, PHY-g-PCL, PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.	39
Şekil 6.18. PHY-g-PtBA graft kopolimerlerine ait DSC diyagramları.	41
Şekil 6.19. PHY-g-PCL graft kopolimerlerine ait DSC diyagramları.	42

Şekil 6.20. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerine ait DSC diyagramları.	43
Şekil 6.21. PHY graft kopolimerlerine ait TGA diyagramları.	44
Şekil 9.1. PHY'nin ¹ H NMR spektrumu.....	53
Şekil 9.2. PtBA ¹ H NMR spektrumu.	53
Şekil 9.3. PHY-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYtBA-1).....	54
Şekil 9.4. PHY-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYtBA-2).....	54
Şekil 9.5. PHY-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYtBA-3).....	55
Şekil 9.6. PHY-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYtBA-4).....	55
Şekil 9.7. PHY-g-PCL graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYCL-1).....	56
Şekil 9.8. PHY-g-PCL graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYCL-2).....	56
Şekil 9.9. PHY-g-PCL graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYCL-3).....	57
Şekil 9.10. PHY-g-PCL graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYCL-4).....	57
Şekil 9.11. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYtBACL-1).....	58
Şekil 9.12. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYtBACL-2).....	58
Şekil 9.13. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYtBACL-3).....	59
Şekil 9.14. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PHYtBACL-4).....	59
Şekil 9.15. HY'nın FT-IR spektrumu.	60
Şekil 9.16. PHY'nin FT-IR spektrumu.	60
Şekil 9.17. PHY-g-PtBA graft kopolimerin FT-IR spektrumu (PHYtBA-4).....	61
Şekil 9.18. PHY-g-PCL graft kopolimerin FT-IR spektrumu (PHYCL-3).	61
Şekil 9.19. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerin FT-IR spektrumu (PHYtBACL-4).....	62
Şekil 9.20. PHY-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBA-1).	63
Şekil 9.21. PHY-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBA-1).....	63
Şekil 9.22. PHY-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBA-2).	64
Şekil 9.23. PHY-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBA-2).....	64
Şekil 9.24. PHY-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBA-3).	65
Şekil 9.25. PHY-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBA-3).....	65
Şekil 9.26. PHY-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBA-4).	66
Şekil 9.27. PHY-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBA-4).....	66
Şekil 9.28. PHY-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYCL-1).	67
Şekil 9.29. PHY-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYCL-2).	67
Şekil 9.30. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBACL-1).....	68
Şekil 9.31. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBACL-1).	68
Şekil 9.32. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBACL-1).....	69
Şekil 9.33. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBACL-2).....	69
Şekil 9.34. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBACL-3).	70
Şekil 9.35. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBACL-3).....	70
Şekil 9.36. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBACL-3).	71
Şekil 9.37. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBACL-4).....	71
Şekil 9.38. Ootoksıde olmuş PHY'nin DSC diyagramı.....	72
Şekil 9.39. Ootoksıde olmuş PHY'nin TGA diyagramı.	72

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Şirketlerin biyopolimerlere göre ambalaj uygulaması.....	18
Çizelge 4.2. Biyopolimerlerin kullanım alanları.	19
Çizelge 4.3. Otomotiv sektöründe kullanılan biyopolimerlerin bileşimleri.	20
Çizelge 4.4. Kozmetik ürünlerin paketlenmesinde kullanılan biyopolimerler.	20
Çizelge 6.1. Hint yağının havanın oksijeni ile otooksidasyonu ve karakterizasyonu.....	27
Çizelge 6.2. PHY ve tBA'nın 80 °C ve 24 saatte graft kopolimerizasyon koşulları ve sonuçları.	30
Çizelge 6.3. PHY-g-PCL graft kopolimerizasyon üzerine ε-CL miktarının etkisi.....	33
Çizelge 6.4. PHY, ε-CL ve tBA'nın 110 °C ve 24 saatte tek basamakta sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine ε-CL miktarının etkisi. PHY: 1.00 g, PtBA: 1.00 g.....	36
Çizelge 6.5. PHY, PtBA, PCL, PHY-g-PtBA ve PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.....	40

KISALTMALAR

AIBN	2,2' -Azobisizobütironitril
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	Flourier Transformlu Infrared Spektrofotometre
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HY	Hint Yağı
NMR	Nukleer Manyetik Rezonans
PCL	Polikaprolakton
PDI	Polidispersite İndeksi
PHY	Polimerik Hint Yağı
PHY-g-PtBA	PoliHint Yağı-graft-Politerseyer Bütil Akrilat
PHY-g-PCL	PoliHint Yağı-graft-Polikaprolakton
PHY-g-PtBA-g-PCL	PoliHint Yağı-graft-Politerseyer Bütil Akrilat-graft-PoliKaprolakton
PtBA	Politerseyer Bütil Akrilat
tBA	Tersiyer Bütil Akrilat
TGA	Termogravimetrik Analiz
ϵ -CL	ϵ -Kaprolakton

SİMGELER

dk	Dakika
g	Gram
kDa	Kilodalton
mL	Mililitre
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
ppm	Milyonda Bir Kısım
cm	Santimetre
Td	Bozunma Sıcaklığı
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tm	Erime Sıcaklığı
%	Yüzde
ϵ	Epsilon
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece

ÖZET

HİNT YAĞI İÇEREN YENİ GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hilal KAPAN
Düzce Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sema ALLI
Ocak 2021, 72 sayfa

Bu tez çalışmasında, hint yağı (HY), polimerik hint yağı peroksiti (PHY) elde etmek için oda sıcaklığında güneş ışığı altında havaya maruz bırakıldı. PHY hem peroksit gruplarına hem de hidroksil gruplarına sahip olduğu için, serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonun da kullanılmıştır. Çalışmanın ilk kısmında, PHY ve tersiyer bütül akrilat (tBA) monomeri serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile PHY-g-PtBA graft kopolimerleri elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, PHY ve ϵ -kaprolakton (CL) monomeri, kalay (II) etil-hekzanoat varlığında reaksiyona sokularak halka açılma polimerizasyonu yöntemi ile PHY-g-PCL graft kopolimerleri elde edilmiştir. Çalışmanın son kısmında ise serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu aynı anda kullanarak, PHY-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerleri sentezlendi. Elde edilen bütün graft kopolimerler, nükleer manyetik rezonans (^1H NMR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), termogravimetrik analiz (TGA) and diferansiyel taramalı kromatografi (DSC) teknikleri ile karakterize edildi.

Anahtar sözcükler: ϵ -Kaprolakton, Halka açılma polimerizasyonu, Hint yağı, Serbest radikal polimerizasyonu, Tersiyer bütül akrilat.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL GRAFT COPOLYMERS INCLUDING CASTOR OIL

Hilal KAPAN

Düzce University

Institute of Science, Department of Chemistry

Master's Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Sema ALLI

January 2021, 72 pages

In this thesis, castor oil (CO) was exposed to air under sunlight at room temperature in order to obtain polymeric castor oil peroxide (PCO). Since PCO has both peroxide groups and hydroxyl groups were used by free radical polymerization and the ring-opening polymerization. In the first part of the study, PCO-g-PtBA graft copolymers were obtained by free radical polymerization with using PCO and tertiary butyl acrylate (tBA) monomer. In the second part of the study, PCO-g-PCL graft copolymers were obtained via ring-opening polymerization method by reacting PCO, ϵ -caprolactone (CL) and in the presence of tin (II) ethyl-hexanoate. In the last part of the study, PCO-g-PCL-g-PtBA graft copolymers were synthesized using free radical polymerization and ring-opening polymerization simultaneously. The all graft copolymers obtained were characterized by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques.

Keywords: Castor oil, ϵ -Caprolactone, Free radical polymerization, Ring opening polymerization, Tertiary butyl acrylate.

1. GİRİŞ

Polimer sözcüğünün etimolojik temelleri İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius tarafından Yunancada çok anlamına karşılık gelen ‘poly’ ile parça anlamında kullanılan ‘meros’ sözcüklerinin birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Polimerler, monomerlerin kimyasal bağlarla birbirine bağlanması sonucu ortaya çıkan büyük moleküllerdir. Polimerler tek bir cins monomerden meydana gelirse homopolimer olarak adlandırılır. İki veya daha fazla monomerden oluşursa, kopolimer olarak adlandırılır [1].

Polimerler, geniş kullanım alanına sahiptir. Esneklik, kimyasallara karşı direnç, elektrik iletkenliği, yanmaya karşı dayanıklılık ve biyobozunurluk gibi kendine has özellikleri ile dikkat çekmektedir. Hayatımızda önemli bir yere sahip olan polimerler, biyolojik olarak parçalanamayan petrol kaynaklı malzemelere dayanması ve enerji kaynaklarının tükenmesi nedeniyle çevre açısından önemli bir sorun haline gelmiştir. Aynı zamanda kısıtlı olan yeraltı kaynakları, ekonomiye olumsuz yansımaları nedeniyle, alternatif yenilenebilir kaynak olan, yeşil polimerlerin önemini artırmaktadır. Yeşil polimerler, yenilenebilir ve biyobozunur olduğu için tercih edilmektedir [2].

Yenilenebilir kaynaklar açısından önemli yere sahip olan bitkisel ve hayvansal yağlar, biyobozunur polimer üretimi için son zamanlarda çok kullanılmaktadır. Bitkisel kaynaklı yağlar, tekli veya çoklu bağ yapısından oluşan doymamış yağ asitlerinden meydana gelirken, hayvansal kaynaklı yağlar ise tekli bağa sahip, doymuş yağ asitlerinden meydana gelmektedir. Hayvansal yağlara; tereyağı, kuyruk yağı, balık yağı gibi örnekler verilir. Hayvansal yağlara katı yağlar da denilmektedir. Bitkisel yağlara ise: Hint yağı, mısır, ayçiçek, soya, susam, fındık, keten tohumu örnek olarak verilebilir [3].

Yağ ve yağ asitleri, güneş ışığının etkisi ve havadaki oksijen ile polimerleştirilebilir. Polimerleşme yöntemlerinden olan otooksidasyon yöntemi ile çiftli bağların arasındaki hidrojen tutulur, polimer yapıda olan yağlar veya yağ asitleri denilen peroksitler oluşur. Peroksitler oluşurken vinil monomerleri ile polimerizasyona uğrattılır. Polimerizasyon sırasında benzoil peroksit (BPO) ve azobisisobütironitril (AIBN) gibi başlatıcılar kullanılmaz [4]-[9].

Son yıllarda, one pot (tek adım) yöntemi diğer yaygın olarak kullanılan yöntemlere göre bazı avantajları olan farklı teknikler kullanılarak blok veya graft kopolimerlerin sentezinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır [10]-[13]. Aynı anda en az iki dönüşüm aşamalarının uygulanabilirliği nedeniyle, homopolimer oluşumuna yol açan yan reaksiyonları en aza indiren bir yöntemdir [14]-[18]. Halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve tersinir katılma-ayırışma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu siyanoizopropil ditiobenzoat ve kalay(II)etil-hekzanoat varlığında çözücü olarak toluen kullanılarak polimerizasyonun one-pot kombinasyonu ile poli (2-hidroksietil metakrilat-g-ε-kaprolakton) graft kopolimerleri sentezlenmiştir [12].

Otookside polimerik linoleik asit (PLina) ilk defa, iki farklı polimerleşme yöntemi bir arada kullanılarak biyobozunur graft kopolimerlerin sentezinde kullanılmıştır. Bu yöntemde hem serbest radikal polimerizasyonu hem de halka açılma polimerizasyonu bir arada kullanılmıştır (One-pot yöntemi). PLina da hem peroksit grupları hem de karboksilik asit grubu bulunmaktadır. Aynı anda, peroksit grupları stiren monomerini polimerleştirirken karboksilik asit grupları da ε-kaprolakton (CL) monomerini halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirmektedir. Polimerleşmeyi etkileyen temel parametreler; başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonu ve polimerleşme zamanı vb. incelenmiştir [19].

Bu tez çalışmasında, yeni biyobozunur graft kopolimerler sentezlendi. Biyobozunur graft kopolimerler sentezi için polimerik hint yağı (PHY) makrobaşlatıcı, tersiyer bütül akrilat (tBA) monomeri ve ε-kaprolakton (CL) gibi biyobozunur olan monomer kullanıldı. Serbest radikal polimerizasyonu kullanarak iki bloklu PHY-g-PtBA graft kopolimerleri, halka açılma polimerizasyonu kullanarak iki bloklu PHY-g-PCL graft kopolimeri, serbest radikal polimerizasyon ve halka açılma polimerizasyon yöntemleri birlikte tek basamakta PHY-g-PtBA-g-PCL üç bloklu graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları; GPC ile, yapısal analizleri; ¹H NMR ve FT-IR, termal analizleri; DSC ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

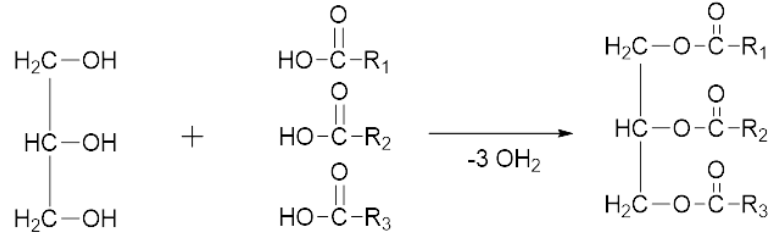
2. BİTKİSEL YAĞLAR

Bitkisel yağlar, yenilenebilir kaynaklar oldukları için mükemmel bir hammaddelerdir. Bitkisel yağların biyobozunur özellik göstermesi çevre dostu bir malzeme olması, düşük üretim ve işleme maliyetine sahip olmasının yanı sıra, çeşitli yapısal modifikasyonlara izin vermesi yönüyle de geniş bir platform oluşturmaktadır [20], [21]. Yağların bileşiminde C, H ve O elementleri bulunur. Genellikle suya göre daha düşük yoğunluktadır. Yağlar suda çözünmezler, eter, kloroform, benzen gibi organik çözücülerde çözünürler.

2.1. YAĞLARIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Yağlar, üç yağ asidi ve gliserin molekülünün birleşiminden oluşan trigliserittir. Enerji kaynağı bakımından önemli bir yere sahip olan bitkisel yağlar; A, D, E ve K gibi yağda çözünen vitaminleri kapsarlar. İnsan vücudu için önemli bir yere sahip olan yağlar, organları dış etkenlerden korur [22].

Yağlar organik kimya alanında lipit olarak adlandırılır. Bitkisel ve hayvansal yağ çeşitleri bulunmaktadır. Bitkisel yağlar, hayvansal yağların aksine bitki kaynaklarından elde edilen yağlardır. Doğada oldukça bol miktarda bulunurlar [23]. Soya fasulyesi, keten tohumu, hint, ayçiçeği, kolza tohumu ve palmye yağları bazı bitkisel yağlara örnektir. Bitkisel yağlar linoleik, linolenik, oleik, palmitik ve stearik asit gibi çeşitli yağ asitlerini içeren trigliseritlerdir. Trigliseridler, bir gliserol merkezi ile birleştirilmiş üç yağ asidi zincirinden oluşmaktadır [24]. Trigliserid molekül reaksiyon şeması Şekil 2.1'de verilmiştir. Doğal olarak oluşan trigliseritlerdeki yağ asitlerinin zincir uzunlukları farklı uzunluklarda olabilir; 16, 18 ve 20 karbon atomları en yaygın olanlardır. Bitkisel yağlardaki trigliseritler tipik olarak 10 veya daha fazla farklı yağ asidi içerir [24]. Yağ asitleri doymuş ve doymamış, izole edilmiş ve konjuge olabilir [25]. Doymamış yağ asitlerinin bazıları tekli doymamış (1 karbon-karbon çift bağı) veya çoklu doymamış (ikiden çok karbon-karbon çift bağı) olabilirler. Bu şekilde zincir uzunluğu, bileşimi, dağılımı ve konumu bakımından farklılıklar göstermektedir [24].



Şekil 2.1. Trigliserid molekülü reaksiyon şeması R₁, R₂, R₃ yağ asidi zinciri.

Yağ asitleri zayıf asittir. Sudaki çözünürlükleri zincir uzunluğuyla ters orantılıdır. Yüksek moleküllü olan yağ asitlerinin tuzları, sulu ortamda hidroliz edilir [19].

2.2. YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI

2.2.1. Kurumayan Yağlar ve Kullanım Yerleri

2.2.1.1. Koko Yağı

Hindistan cevizi yağı olarak da bilinen koko yağı, genellikle besin olarak ve endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Sıcak iklimlerde sıvı formda bulunan koko yağı, ılıman iklimlerde katı formda bulunmaktadır. Düşük molekül ağırlığına sahip koko yağı, doymuş yağ asitlerini içermektedir [26].

Sabun yapımında, boya endüstrisinde fırın boyalarında, nitroselülozlu verniklerde epoksi esterleri kullanılır. Epoksi reçine ile modifiye edilerek sararmayan ürünler elde edilir. Açık renklidir. Isı ve ışık ile deforme olmayan boya ve verniklerin imalatında çok miktarda kullanılır.

2.2.1.2. Balık Yağı

Balık yağı, su canlılarından elde edilen bir yağ çeşididir. % 80 doymamış yağ asitlerinden meydana gelmektedir. Hayvansal yağlara göre daha değerlidir. İçerisindeki omega-3 yağ asidi sayesinde sağlık açısından birçok faydası görülmüştür [27]. Ayrıca balık yağları ekonomik oldukları için sıklıkla tercih edilmektedir. Sardunya ve hamsi yağı, kuruyan bir yağ çeşididir. Balık yağları, özellikleri ve ekonomik oluşlarından boya ve vernik yapımında da önemli ölçüde kullanılmaktadır.

2.2.2. Yarı Kuruyan Yağlar ve Kullanım Yerleri

2.2.2.1. Soya Yağı

Soya fasulyesinden elde edilen soya yağı baklagiller sınıfında yer almaktadır. Aynı zamanda baklagillerin içerisinde yer aldığı için, köklerindeki bakteriler sayesinde havadaki azottan yararlanma özelliğine sahiptir [28]. Yemelik yağların içerisinde yer alan soya yağı, endüstri alanında da hammadde olarak kullanılmaktadır.

2.2.2.2. Çiçek Yağı

Genellikle yağış alan iklimlerde tek yıllık yetişen ve bulunduğu ortama kolaylıkla adapte olan ayçiçeği, yemelik yağ üretiminde önemli yer tutmaktadır [29]. Ayçiçeği yağı, içerisinde yüksek oranda yağ içeren önemli bir yağ bitkisidir. Çoklu doymamış yağ asidi miktarı fazla olan ayçiçeği yağı, beslenme değeri yüksek olan yağ çeşitlerindedir [30]. Palmitik, stearik, oleik ve linoleik asitlerden oluşur. Linoleik asit kurumayı hızlandırır. Bu nedenle boya üretiminde de tercih edilmektedir.

2.2.3. Kuruyan Yağlar ve Kullanım Yerleri

2.2.3.1. Bezir Yağı

Bezir yağının diğer bilinen adı da keten tohumu yağıdır. Ülkemizde en çok Karadeniz kıyılarında yetiştirilen keten tohumu, geçmişten günümüze kadar birçok alanda kullanılmıştır. Tıpta ağrı kesici, balgam söktürücü, yaraların iyileştirilmesi için kullanılmıştır [31].

Keten tohumu yağı, hava ile temas etme özelliğine sahiptir ve bu şekilde kalınlaşma özelliği gösterir. Yapışkan özelliklerinden dolayı boya, vernik gibi endüstriyel alanda kullanılırken, az miktarda yemek yağı olarak da kullanılmaktadır [32].

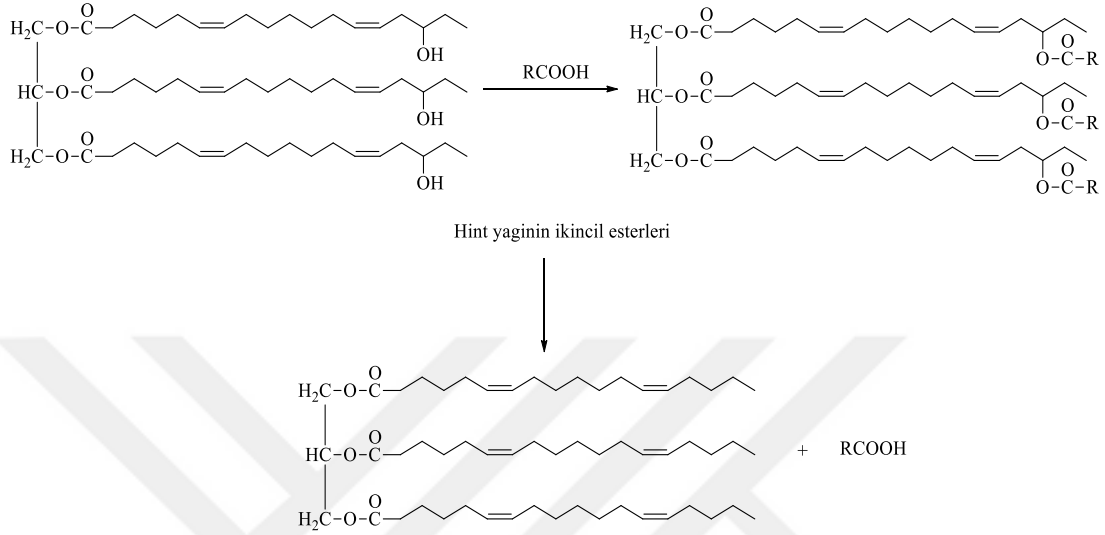
2.2.3.2. Hint Yağı

Hint yağı özellikle tropikal bölgelerde, kendiliğinden yetişen bitkisel yağ türüdür [33]. Değişen hava koşullarına dayanıklı olan hint yağı bitkisi, yüksek oranda yağ verimine sahiptir [34]. Hint yağının kimyasal yapısı risinoleik aside benzemektedir. Tek fark risinoleik asidin 12. karbonuna hidroksi (-OH) grubu bağlanmasıdır [35].

Suluk sarı renge sahip olan hint yağının tadı kötüdür. Hint yağı, yapısından suyu çekilmeden önce kurumayan yağ karakteristiğindedir. Bu nedenle, alkid reçinelerinde ve mürekkep formülasyonlarında plastifiyan halinde uygulanır. Uzun raf ömrüne

sahiptir ve yüksek sıcaklıkta bozulmamaktadır [33].

Hint yağı modifiye edildiğinde ikincil ester haline getirilir. Termal ayrılmayla dehidrasyon olmuş hint yağı elde edilmektedir (Şekil 2.2). Modifiye olan hint yağı kaplama polimerlerinde kullanılır [36].



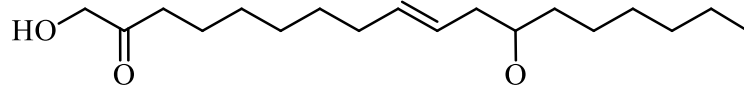
Şekil 2.2. Dehidrasyon olmuş hint yağı gösterimi.

Dehidrate olmuş hint yağının kuruma özelliği fazladır, hızlı polimerize olur. Dehidrate hint yağı, epoksi ester reçineleri üretiminde mükemmel sonuçlar verir. Risin denilen madde toksik maddelerden oluştuğundan, ciddi düzeyde zehirlenmelere neden olabilmektedir [37]. Hint yağı, hidroksil grubun etkisiyle alkollerle gereken miktarlarda ve her sıcaklıklarda karışım gerçekleşebilir [34]. Hint yağı işlenirken etkileneceği sıcaklıklara dayanıklılığı oldukça fazladır [38].

2.3. HİNT YAĞINDA BULUNAN YAĞ ASİTLERİ VE ÖZELLİKLERİ

2.3.1. Risinoleik Asit

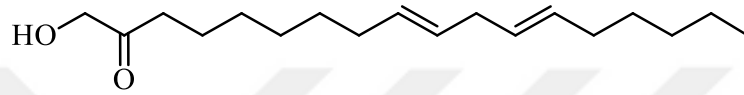
Risinoleik asit, olgun hint bitkisi tohumlarından elde edilen tohum yağının ana bileşenidir. Hint yağı içindeki yağ asidi içeriğinin yaklaşık % 90'ı risinoleik asitten oluşmaktadır. Risinoleik asit yapısında bir çift bağ ve hidroksil grubuna sahiptir (Şekil 2.3) [39]. Saf alkol ve petrol kökenli çözücülerde çözünürken suda çözünmezler. Risinoleik asit kimya endüstrisinde kullanılmaktadır [40].



Şekil 2.3. Rizinoleik asidin kimyasal yapısı.

2.3.2. Linoleik Asit

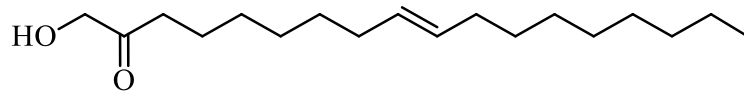
Yapısında iki tane çift bağ bulunan 18 karbonlu doymamış yağ asididir (Şekil 2.4). Linoleik asit, vücutta üretilmediği için dışarıdan beslenme yolu ile alınır. Pamuk tohumu, keten tohumu ve ayçiçek yağlarında yüksek oranda bulunur. Bunun yanı sıra balık yağının yapısında da bulunur.



Şekil 2.4. Linoleik asidin kimyasal yapısı.

2.3.3. Oleik Asit

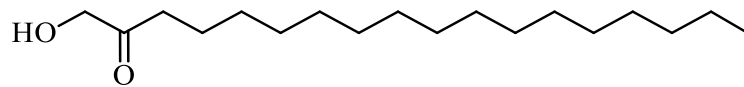
Yapısında bir çift bağ bulunan doymamış bir yağ asididir. Oleik asit, katı ya da sıvı formda hayvansal ve bitkisel kaynaklarda doğal olarak bulunur. Ticari örneklerindeki rengi sarıdır. Koksuz bir yağ asididir. Suda çözünmediklerinden, alkol ile karıştırılarak kullanılmaktadır (Şekil 2.5) [41].



Şekil 2.5. Oleik asidin kimyasal yapısı.

2.3.4. Stearik Asit

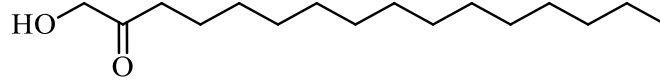
18 karbonlu doymuş yağ asidinin yapısında çift bağ bulunmaz (Şekil 2.6). Beyaz renkte olan stearik asit, katı ya da toz halinde bulunur. Suda çözünmezler [41].



Şekil 2.6. Stearik asidin kimyasal yapısı.

2.3.5. Palmitik Asit

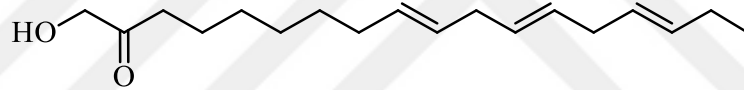
Yapısında çift bağ bulunmayan 16 karbonlu doymuş yağ asididir (Şekil 2.7). Palmitik asit, palmiye ağacı ve palmiye çekirdeğinde bulunur. Palm yağını, diğer yağ çeşitlerinden farklı kılan özelliği, doymuş yağ oranının fazla olmasıdır. Bir meyveden iki tür yağ oluşur. Palmiye meyvesinin taze kısmında oleik asit bulunur. Çekirdeğinden ise laurik asit elde edilir.



Şekil 2.7. Palmitik asidin kimyasal yapısı.

2.3.6. Linolenik Asit

Yapısında 3 tane çift bağ bulunan ve 18 karbona sahip doymamış yağ asididir (Şekil 2.8). Keten tohumu yağında % 52, hint yağında % 0,5, soya yağında % 7 ve kanola yağında % 10 oranında linolenik asit bulunur [24].



Şekil 2.8. Linolenik asidin kimyasal yapısı.

2.4. HİNT YAĞININ KULLANIM ALANLARI

Hint yağının sudaki çözünürlüğü az olduğu için yiyecekleri saklama, boyama, kaplama endüstrilerinde tercih edilmektedir. Kötü kokusu ve aromasına rağmen birçok sentetik çiçek kokusunun ve meyve esanslarının kaynağıdır. Bu kokuların temel kaynağı ise hint yağının en önemli bileşeni olan risinoleik asitten elde edilmektedir [42]. Geçmişten günümüze kadar medikal ve cilt bakımı amacıyla da kullanılan hint yağı, antioksidan içeriği sayesinde iltihap karşıtıdır ve vücuttaki serbest radikallerin gelişimlerini engellemektedir. Geçmişte müshil ilacı olarak kullanılmasına rağmen zehirlenmelere neden olduğu için, günümüzde batı ülkelerinde müshil ilacı olarak kullanımı yasaklanmıştır.

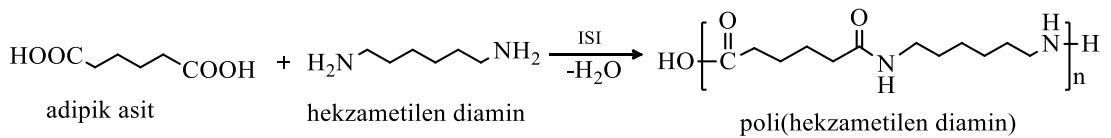
3. POLİMERLER

3.1. POLİMERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Monomer maddeler birleşerek polimer molekül elde edilmesine neden olan tepkimelere polimerleşme denir. Polimerizasyon reaksiyonu iki ya da daha fazla bağla monomerlerin birbirine bağlanmasıdır. Polimerizasyon tepkimeleri genel olarak basamaklı (kondensasyon) ve katılma (zincir) polimerizasyonu olmak üzere incelenir. Katılma polimerizasyonu kendi içinde serbest radikalik, iyonik, anyonik, kationik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak alt başlıklara ayrılır. Son yıllarda, yeni polimer yapılarının sentezi için halka açılma polimerizasyonu inceleme konusu olmuştur. Halka açılma polimerizasyonu, biyomedikal uygulamaları hedefleyen kesin olarak tanımlanmış yapı ve özellikte, karmaşık yapı polimer sentezlerine olanak vererek polimer kimyasının çeşitlendirilmesine yol açar [43], [44].

3.1.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerizasyon

Kondensasyon polimerizasyon tepkimelerinde, iki molekül türü arasında reaksiyon meydana gelerek zincirin büyümesi sonucu gerçekleşir (Şekil 3.1) [46]. Kondensasyon polimerizasyonu, en az iki tane fonksiyonel grup bulundurur ve fonksiyonel grupları taşıyan moleküller arasında gerçekleşir. Tepkimelere giren moleküllerde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ fonksiyonel gruplar vardır. Kondensasyon tepkimesinde H_2O , HCl , NH_3 benzeri moleküllere parçalanır. Polimerizasyon derecesi sürekli olarak artarken, içerisinde barındırdığı monomer değişimi azalır. Polimerlerin molekül ağırlığı zamanla artar [45].



Şekil 3.1. Kondensasyon polimerleşmesi örneği.

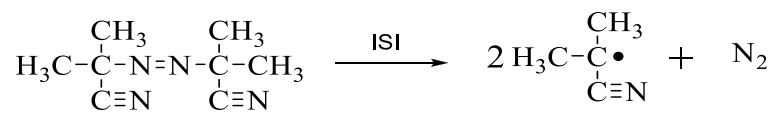
3.1.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma (zincir) polimerizasyonu, reaktif bir uç gruba sahip olan monomerin reaksiyon gerçekleştirerek zincirin büyümesini sağlayan polimerizasyon tekniğidir. Yapısında (CH₂=CHR) ikili bağ bulduran bileşiklerdir. Yapıdaki ikili bağa π bağı denir ve bu bağın özelliği, başlatıcılarla tepkimeye girerek kolayca polimerleşmesidir [45]. Monomerler doğrudan birbirlerine katılarak makromolekül zincirlerini meydana getirirler. Oluşan aktif merkezin yapısına göre katılma polimerizasyonları serbest radikalik, iyonik, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak incelenir.

3.1.2.1. Serbest Radikal (Zincir) Polimerizasyonu

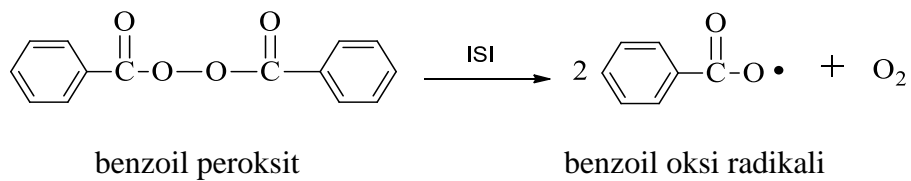
Zincir polimerleşmesinin radikalleri üzerinden yürüyen polimerleşme yöntemine serbest radikal polimerizasyonu denir. Zincir polimerizasyonunda eşlenmemiş elektronlar vardır ve bu elektronlar tepkimeye yatkın olan ara üründür. Bu yöntemle, genellikle doymamış monomerler polimerleştirilir. Serbest (zincir) polimerleşmesi aktif bir uca monomerin eklenmesi ile büyüerek ilerler. Her eklenen monomerin polimer molekülüne eklenmesi ile aktif merkez, oluşan yeni zincirin ucuna transfer olur ve reaksiyon bu şekilde devam eder. Sonlanma adımına, polimerin radikal uçtaki bir elektronu vermesinden dolayı 'transfer reaksiyonları' da denir [45].

2,2'-Azobisizobütironitril (AIBN) ve benzoil peroksit serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan en önemli başlatıcılardır. Bu başlatıcılar ısı etkisiyle 2-siyonopropil radikali ve benzoil oks radikali verirler (Şekil 3.2).



2,2'-azobisizobütironitril 2-siyonopropil radikali

(AIBN)

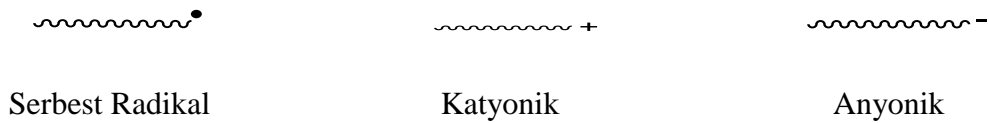


Şekil 3.2. 2,2'-Azobisizobütironitril (AIBN) ve benzoil peroksit başlatıcılarının parçalanma reaksiyonu.

Başlatıcıların kullanılmasındaki amaç; reaksiyonları kontrol altında tutmak içindir. Böylece hem istenen polimer oluşumu, hem de polimerizasyon süresinin denetlenmesi sağlanır [19].

3.1.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonlar üzerinden yürüyen zincir katılma polimerizasyonuna iyonik polimerizasyon denir. İyonik polimerizasyon, zincir büyümesinde artı veya eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu polimerizasyon türüdür. İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Tepkimeler radikal polimerizasyona göre son derece hızlıdır. Tepkime hızlarının kontrol edilebilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için -100 °C veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır. Katyonik ve anyonik olabilen iyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler kullanılır. Serbest radikal polimerizasyonun seçiciliği bulunmaz. Ancak, iyonik polimerizasyon seçilimlidir. İki polimerizasyon yöntemi kıyaslandığında; radikalik polimerizasyonda başlama aşamasında monomerler serbest radikal haline gelir ve zincir taşıyıcılar da bu radikallerdir. İyonik polimerizasyonda ise yan gruplara (süstitüentlere) bağlı olarak monomerler başlangıçta katyon ve anyon haline gelir. Zincir taşıyıcılar +/- yüklüdür. Şekil 3.3'de serbest radikal anyonik ve katyonik polimerizasyon zincir ucu yükleri verilmiştir.



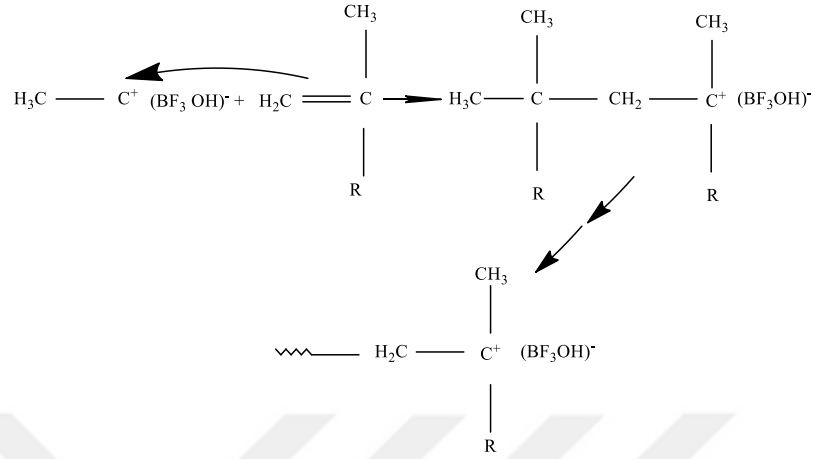
Şekil 3.3. Serbest radikal, anyonik ve katyonik polimerizasyon zincir ucu yükleri.

İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesinin aktif merkezine göre ikiye ayrılır. Bunlardan ilki katyonik polimerizasyonda karbonyumun sorumlu olduğu iyonik türdür. Diğeri ise anyonik polimerizasyonda karbonyunun sorumlu olduğu iyonik türdür. Polimerizasyonda aynı yüklü olan gruplar arasında reaksiyon görülmeyip, büyümekte olan zincirin mono moleküler reaksiyonuyla veya monomer transfer edilmesiyle tepkime gerçekleşmektedir [45].

3.1.2.3. Katyonik Katılma Polimerizasyonu

Katyonik katılma polimerizasyonu, karbonyumun sorumlu olduğu pozitif yüklü aktif merkezler tarafından gerçekleşir (Şekil 3.4) [46]. Tepkimenin gerçekleşmesi için

kasyonik başlatıcılar kullanılır. Bunlar kuvvetli asitlerdir (Lewis asitleri) [45]. Lewis asitleri gibi başlatıcılar ve bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar bu yöntemle polimerleştirilir.



Şekil 3.4. Kasyonik katılma örneği.

3.1.2.4. Anyonik Katılma Polimerizasyonu

Anyonik katılma polimerleşme tepkimesini gerçekleştiren karbonyunun sorumlu olduğu aktif merkezleri anyon olan polimerizasyon çeşitidir. Karbonyunun oluşabilmesi için, polimerizasyon sırasında elektron geçişleri olması gerekir. Tepkimede aktif merkez olan karbonyun iyonları meydana gelir. Aktif merkezler, polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişi ile oluşur. Bu şekildeki elektron geçişi, katalizör olarak elektron verici organometalik bileşiklerin, bazların, aminlerin, alkoksitlerin, alkilerin, alkali metal amidlerin, arilerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olacaktır [46].

3.1.2.5. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonunda oluşan polimerler, koordinasyon bağları ve zayıf kimyasal bağlardan oluşmuştur. Oluşan polimerler metal iyonu ve organik ligandların meydana getirdiği yapıdır [47]. Koordinasyon polimerizasyonunun diğer bir adı ise stereospesifik polimerizasyondur. Bu yöntem ile oluşan polimerlere stereospesifik polimerler denir.

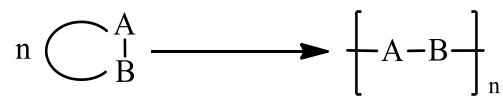
Serbest radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolayca üretilmeyen polimer yapılar, koordinasyon polimerizasyon yöntemi ile kolayca üretilir ve kullanıma elverişli hale getirilir [45].

3.1.3. Halka Açılma Polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyonu, biyobozunur ve yenilenebilir türetilmiş malzemelerin sentezi için önemli bir yöntemdir. Doymamış halkalı eterler, esterler, amitler, aminler bu yöntemle polimerleşebilirler. Polibütilen oksit, polietilen oksit, polietilen imin, polikaprolakton halka açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir. Halka açılma polimerizasyonunda, monomerlerin içeriğinde çift bağ bulunmak zorunda değildir. Polimerizasyonun bazen ilk basamağında, bazen de son basamağında yüksek mol kütlesine sahip olan polimerler elde edilir. Halka açılma polimerizasyonları, basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenme ihtimali yüksek olan denge tepkimeleri üzerinden devam eder [43].

Halkalı bileşiklerin bazıları, metatez katalizörsüz halka açılma veya radikalik halka açılma gibi yöntemlerle polimerleşebilir. Halka açılma polimerizasyonu genel olarak anyonik veya katyonik mekanizmayı izlemektedir. Polimerizasyonun başlama mekanizması şu şekildedir: Halkanın açılmadığı durumlarda monomer, başlatıcı olarak katalizör görevi görür. Bu tepkime sonucunda oksanyum iyonu açığa çıkar. Diğer mekanizmada, katalizörün doğrudan halkayı açtığı varsayılır. Tepkime sonucu oluşan iyonik uç grup, bir başka monomer ile tepkimeye girer. Benzer adımlarla ilerler.

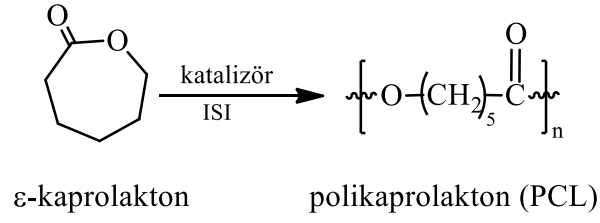
Çoğu halka açılma polimerizasyonu sisteminde, polimerizasyonun hangi mekanizma üzerinden ilerlediği ayırt edilemez. Anyonik polimerizasyonunda kullanılan alkali metaller, metal alkiler gibi kimyasal veya katyonik katılma polimerizasyonunda kullanılan kuvvetli protonik asitlerdir. Lewis asitleri gibi kimyasallar, halka açılma polimerizasyonunu başlatabilirler. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi Şekil 3.5’de verilmiştir. Bu yöntem dikkat çekici ve geniş kullanım alanına sahip olduğu için, sıklıkla tercih edilmektedir [43]. Kullanım alanlarından bazıları ameliyat dikiş iplikleri, yeşil plastik ambalaj malzemeleri, kemik kırığı sabitleme cihazları olduğu literatür çalışmalarında görülmüştür [48]-[50].



Şekil 3.5. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.

ϵ -kaprolakton, etilen oksit, oksasiklobütan, α -hidroksi asitleri halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşen önemli yapılarıdır. Sentetik polimer olan

polikaprolakton (PCL) biyobozunur ve yarı kristal bir yapıya sahiptir [51]. ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu şeması Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu.

PCL, hidrofobik olması nedeniyle çözünürlük özelliği yavaş ve az degradasyon hızına sahiptir. Farklı polimerlerle uyum içerisinde karışım oluşturabilirler. Bu özelliğinden dolayı, PCL tek başına veya diğer polimerlerin karışımları ile doku mühendisliğinde tercih edilir [52]-[54].

4. BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Biyobozunur polimerler doğada kolaylıkla parçalanır. Böylece çevre kirliliğinin azaltılması doğrultusunda önemli katkısı olur. Biyobozunur olmayan polimerlerin fiziksel özelliklerinin artırılması için, kopolimer ve kompozitler sentezlenmektedir. Polimerler plastik ve türevlerinin üretiminde kullanıldığı için, çevre sorunu açısından ciddi tehditler barındırmaktadır.

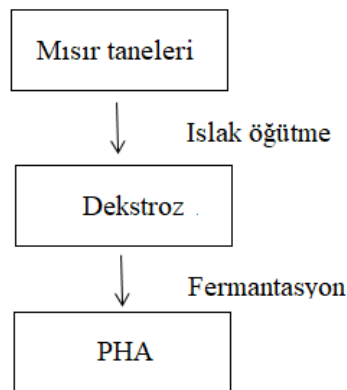
Kompozit, birden fazla farklı malzemenin kullanım şekillerine göre bir araya getirilmesidir. Kompozitler hazırlanırken farklı maddelerin istenilen özellikleri bir araya getirilir. Polimerlerin içindeki maddelerin uygun bileşenlerinin seçimi, ticari alanlarda dikkat çekici olmuştur [55]. Kopolimerler zincirlerindeki kimyasal yapıları birbirinden farklı, birden fazla monomer birimi içeren polimerlerdir [56].

Polimerlerin bozunması termal aktiviteler, oksidasyon, fotoliz, radyoliz, hidroliz gibi etkiler ile gerçekleşir. Bazı polimerler ise doğal ortamda canlı hücrelerde, mikroorganizmaların bulunduğu ortamlarda bozunmaya uğrarlar. Bu ortamlar içerisinde insan, hayvan bedeni, deniz, toprak, nehir ve göller yer almaktadır [57], [58].

4.1. SENTETİK BİYOBOZUNUR POLİMERLER

4.1.1. Polihidroksialkanoatlar (PHA)

Polihidroksialkanoatlar, çevre kirliliğine neden olan plastiklere alternatif olarak ortaya çıkmıştır. PHA'nın oluşum şeması Şekil 4.1'de gösterilmiştir [59], [60].

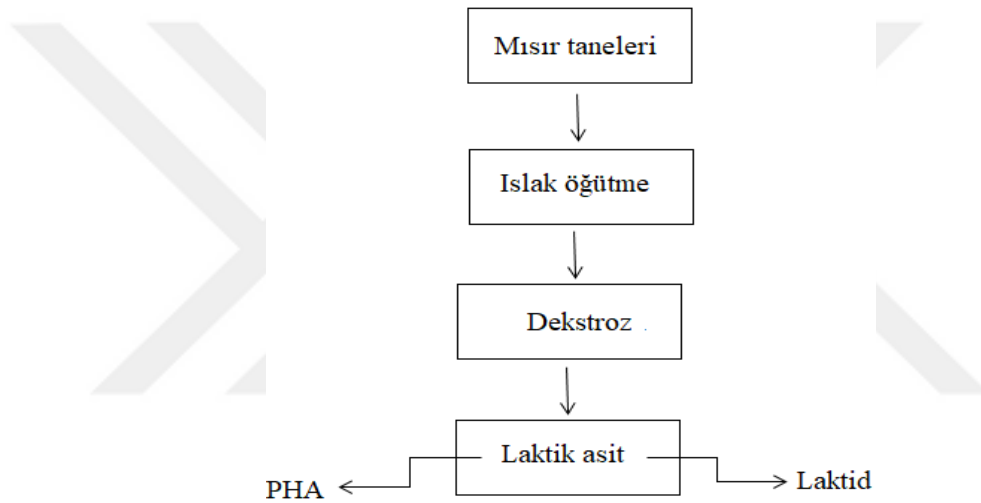


Şekil 4.1. PHA oluşum şeması.

Karbon, enerji depo etmek amacıyla bakteriler tarafından üretilen polihidroksialkanoatlar (PHA), biyobozunurluk özelliğine sahiptir. Biyoplastik üretiminde kullanılmaktadırlar. PHA yaklaşık olarak 180 °C sıcaklığa ve güneşten gelen ultraviyole ışınlar karşı dayanıklıdır. PHA'nın işlenebilirlik özelliği yüksektir. Diklorometan ya da dikloroetan içerisinde çözünürler.

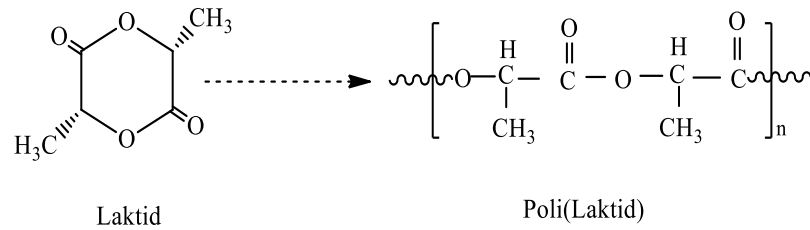
4.1.2. Polilaktik Asit (PLA)

Polilaktik asit (PLA); termoplastik özellikte, mekanik anlamda güçlü bir dayanıma sahip ve biyobozunabilir yapıdadır. Bu nedenle kimya endüstrisi alanında çok tercih edilir [61]. PLA'nın sentez şeması Şekil 4.2'de gösterilmiştir [62].



Şekil 4.2. PLA sentez şeması.

PLA yenilenebilir kaynaklardan oluşmuştur. Enerjiden tasarruf sağlaması, bazı yöntemler ile hidrolize uğrayarak laktik aside parçalanması, kolay modifikasyonlar ile fiziksel yapısındaki değişimler sayesinde kullanıma elverişlidir [63]. PLA'nın halka açılma polimerleşmesi Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. PLA'nın halka açılma polimerleşmesi sentezi.

Doku iskelesi üç boyutlu, mekanik açıdan güçlü malzemelerdir. PLA doku iskelesi üretiminde çok kullanılır.

PLA'nın yapısında metil grubu vardır. Metil grubu yapının suya karşı ilgisini azaltmakta ve hidrolizini yavaşlatmaktadır [64].

PLA; termal işlenebilirlik özelliği ile diğer biyopolimerlere göre dikkat çekmektedir [65].

4.1.3. Polikaprolakton (PCL)

Carothers Grup tarafından 1930'ların başında sentezlenen en eski polimerlerden biri Polikaprolaktondur [66]. Son yıllarda PCL üzerinde yapılan çalışmalarda önemli derecede artış olmuştur. PCL'nin kullanışlı kopolimer ya da karışım ürünü meydana getirmesi kullanımı artmıştır.

PCL'nin hem biyoyumlu hemde biyobozunur özelliklerinden dolayı medikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Cerrahi amaçlı üretilen ipliklerde, ilaç salınım sistemlerinde, naylon katkılı malzemelerde ve paketleme sektöründe yaygın olarak tercih edilmektedir. PCL'nin mekanik özellikleri, farklı türdeki ürünlere karışabilmesi, istenilen yapıda üretilebilmesi, kolay biçimlendirilebilmesi, kopolimer yapılarının değiştirilebilir olması gibi sebeplerden ötürü diğer biyopolimerlere göre kullanım önceliğine sahiptir.

PCL farklı türde anyonik, katyonik ve koordinasyon başlatıcıları kullanılarak kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ya da 2-metilen-1-3-dioksepan'ın serbest radikal halka açılma polimerizasyonu yöntemi kullanılarak elde edilebilir [70]. PCL, hidrofobik, yarı kristal bir polimerdir ve moleküler ağırlığı arttıkça kristalliği eksilmektedir. PCL'nin erime noktasının düşük olması (59-64 °C), kolay çözünebilir olması karışım uyumluluğunun çok iyi olması, biyomedikal alandaki uygulamaları detaylı incelemeye teşvik etmiştir [58], [68], [69].

PCL, biyomedikal çalışmalarda oldukça tercih edilmektedir. Doku mühendisliği ve ilaç transferinde de kullanılmaktadır [70]. PCL, gıdaların temas ettiği poşet ve kaplamalarda kullanılmaktadır [71].

4.2. BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR

Biyomalzemeler genellikle ilaç üretimi, cerrahi araçlar gibi tıbbi alanlarda kullanılmaktadır. Medikal alanda kullanılan polimerler, vücutla birebir temas halinde olduğu için dikkat edilmesi gerekir ve vücutta bozulan polimerler tercih edilmektedir. Tek kullanımlık olan şırınga, kan torbası gibi cerrahi alanlardaki kullanımları hızla artmaktadır. Doku değiştirme protezleri, yapay kalp, böbrek, yapay organlar gibi alanlarda kullanılan biyopolimerler, steril ve biyoyumluluğu yüksek olan biyomalzemeleri oluşturur. Şirketlerin biyopolimerlere göre ambalaj uygulamaları çizelge 4.1’de gösterilmiştir [72], [73].

Çizelge 4.1. Şirketlerin biyopolimerlere göre ambalaj uygulaması.

AMBALAJ UYGULAMASI	BİYOPOLİMER	ŞİRKET
PLA		
Kahve ve Çay	PLA ile kaplanmış Karton Kaplar	KLM (Hollanda)
Meşrubatlar	Kaplar	Mosburger (Japonya)
Taze Sebzeler	Kaseler	Mc. Donald’s (A.B.D)
Su, Meyve Suyu Günlük Süt	Şişeler	Nobal (Kanada)
Dondurulmuş Gıda	Filmler	McCain (Kanada)
Cips ve Kraker	Torbalar	Synder’s of Hanover (A.B.D) Pepsico’s Fritolay (A.B.D)
NIŞASTA ESASLI		
Çikolata	Nişasta Kaplı Kaplar	Cedbury Schweppes Food Group (İngiltere), Marks&Spencer(İngiltere Coop Italia (İtalya)
Organik Sebze	Nişasta Esaslı Ambalaj	
SELÜLOZ		
Kivi	Selüloz Film ile Kaplanmış Kaplar	Wal- Mart (A.B.D)
Cips	Metalle Kaplanmış Selüloz Film	Boulder Canyon (A.B.D)
Şekerleme	Metalle Kaplanmış Selüloz Film	Qualitystreet (İngiltere)

Cerrahi Kullanım: Hayvan bağırsağındaki kollejenler birtakım işlemlerden sonra dikiş ipliği şeklinde kullanılır. Hemostas, doku yapıştırıcı ve yara kaplamaları gibi cerrahi alanlarda en çok kullanılan araçlardır. Oluşan kesiklerde kanamayı durdurucu etkisi vardır. Hemostas, yaranın üzerinde jelleşerek tedaviyi hızlandırmakta ve vücuda zararı bilinmemektedir. Çizelge 4.2’de biyopolimerlerden bazılarının özellikleri ve kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Biyopolimerlerin kullanım alanları.

Polimerler	Yapı	Bozunma süresi	Tıbbi uygulamaları
Poli (glikolid)	Kristalin	2-3 ayda %100	Dikiş, yumuşak doku tedavileri
Poli (glikolid-ko-L-Laktik asit)	Amorf	50-100 günde %100	Dikiş, kırılma tedavisi, diş protezi
Poli (L-Laktid)	Yarı kristalin	1-2 yılda %50	Kırılma tedavileri, bağ çoğaltılması
Poli (L-Laktik Asit-ko-ε- kaprolakton)	Amorf	3-12 ayda %100	Dikiş
Poli (ε-kaprolakton)	Yarı kristalin	4 yılda %50	Kontraseptif protez
Poli (p-dioksan)	Yarı kristalin	30 haftada %100	Dikiş, kırılma tedavileri

Medikal Filmler: Medikal ambalaj sektöründe geri dönüşüm ürünleri ve biyomedikal ürünler, son yıllarda daha çok tercih edilmeye başlanmıştır. Avrupa pazarlarında ambalajlar önemli yer tutar. Biyobozunur olmayan polimerler ise PCL eklenerek biyobozunur hale getirilmektedir.

Tarımsal Uygulamalar: Biyopolimerler tarımsal alanda ekinlerin korunması, erozyonun kontrol altında tutulması, toprak sıcaklığının ayarlanması ve su kaybının azaltılması için malç filmler olarak kullanılmaktadır. Biyopolimerler, biyobozunur olduklarından petrol ürünleri yerine daha çok tercih edilmektedir [74].

Otomotiv Uygulamalar: Otomotiv sektörü yaşamımızda çok fazla yer kaplamaktadır. Bununla birlikte petrol kaynaklı ürünler kullanılmaya başlanmıştır. Doğal yaşama ayak uydurmak için fiberlerle desteklenmiş olup, gösterge paneli, kapı kolu, farlar gibi iç ve dış aksamalarda kullanım potansiyeli artmıştır. Otomotiv sektöründe kullanılan biyopolimerler CO₂ gazını azaltarak, doğal yaşama katkı sağlamıştır. Biyopolimerler tek başlarına veya diğer polimerler ile birleştirilerek kullanılmaktadır. Çizelge 4.3'de otomotiv uygulamalarda kullanılan biyopolimerlerin bileşimi verilmiştir [73].

Çizelge 4.3. Otomotiv sektöründe kullanılan biyopolimerlerin bileşimleri.

Biyopolimer Bileşimi	Taşıtta Kullanıldığı Kısım
PLA+PBT	Tavan, kapı, yer kaplamaları
PLA+TPU	Kapı kaplamaları, iç panel
PBS+Doğal Fiberler	Tavan kaplamaları
PLA+PHB veya PCL+ABS	Döşemeler
PLA veya PHB+PVC	Döşemeler
PLA+Stiren bazlı TPE	Güneşli, iç paneli, tavan kaplamaları
PLA+Karboimid	Tavan ve zemin kaplamaları, kapı döşemeleri
PHBV	Hava yastığı
PHA (PHB, PHBV)	Koltuk minderleri, direksiyon kaplamaları
Biyo-PU	Tavan paneli
PLA+PP	Tampon
PHB+ Doğal Fiberler	Tampon

Kozmetik Uygulamalar: Kozmetik uygulamalar, vücutta kullanılacağı için ürünün doğal olması gerekir. Tercih edilen polisakkarit ve proteinlerdir. Proteinler deri üzerinde etkili olup, saç bakım ürünlerinde de kullanılmaktadır. Polisakkaritler ekonomik olduğundan, kullanım alanlarında daha çok tercih edilir. Çizelge 4.4’de kozmetik ürünlerin paketlenmesinde kullanılan biyopolimerler verilmiştir [75].

Çizelge 4.4. Kozmetik ürünlerin paketlenmesinde kullanılan biyopolimerler.

Biyopolimer	Ürün	Şirket
PLA	Ruj kabı	Cargo cosmetics (A.B.D)
	Şampuan ve sabun kapları	Shiseido Co Ltd. (Japonya)
	Yüz ve vücut losyonu kapları	Eudermic Srl (İtalya)
	Vücut ve saç bakım ürünü kapları	Sidaplast (Belçika)
Bio-PE	Şampuan şişeleri	Procter &Gamble (A.B.D)
	Yüz ve vücut losyonu kapları	Surya (Brezilya)
Selüloz Ester Bileşiği	Kozmetik kalem	Weckerle Cosmetics (Fransa)

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. KULLANILAN MADDELER

Hint Yağı: Türkiye’de yerel bir firmadan tarafından tedarik edildi.

ϵ -kaprolakton: Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Tersiyer Bütil Akriyat: Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Petrol Eteri: Merck’ten satın alındı.

Kloroform (CHCl_3): Merck’ten satın alındı. Doğrudan kullanıldı.

Tetrahidrofur: Merck’ten satın alındı.

2-propanol: Merck’ten satın alındı. Doğrudan kullanıldı.

Asetik asit: Merck’ten satın alındı. Doğrudan kullanıldı.

Potasyum İyodür: Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Nişasta: Türkiye’de yerel bir firmadan tarafından tedarik edildi.

5.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada elde edilen ürünlerin karakterizasyonları, Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (GRÜMLAB), Düzce Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve kimya bölümünde bulunan cihazlarla yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

5.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde ki (GRÜMLAB) Bruker Avance III 400 MHz NMR cihazı ile elde edilmiş ve ölçümlerde çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır.

5.2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)

Elde edilen polimerlerin GPC analizleri Düzce Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarındaki EcoSEC HLC-8320 GPC sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde THF, 40 °C’de 0.6 mL/dak’lık bir akış hızında, UV (254 nm), RI detektörü ve

poli (stiren) standartları (1.26 kDa, 4.92 kDa, 9.92 kDa, 30.3 kDa, 60.45 kDa, 170.8 kDa ve 299.4 kDa) kullanıldı. GPC cihazıyla polimerlerin molekül ağırlığı ölçümü yapılmıştır.

5.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA ölçümlerinde Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarındaki markası Shimadzu DTG 60H-DSC 60 model TGA olan ağıttan faydalanılmış olup, örneklerin ısı etkisi ile bozunmaları ve kütle kayıpları, 20-600 °C sıcaklık değerlerinde gözlenmiştir.

5.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC ölçümlerinde Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarındaki polimerlerin termal analizi için nitrojen altında bir Shimadzu diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) DSC 60 serisi sistemi kullanıldı.

5.2.5. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)

Bu çalışmada IR Prestige 21 model FTIR ve Shimadzu FTIR Spektrometre 100 kullanılarak FTIR ve FTIR (zayıflatılmış toplam yansıma spektroskopisi) spektrumları toplandı. Dalga boyu genişliği 600-4000 cm⁻¹ aralığında alınmıştır.

5.2.6. Vakumlu Etüv

Polimerlerin kurutabilmesi amacıyla markası Nüve, modeli EV 018 olan vakumlu etüvden faydalanıldı. Basıncı 760 mmHg'ye indirmek amacıyla markası GAST, modeli 0523-V3-G2IDX olan vakum pompasından faydalanıldı.

5.2.7. Magnetik Karıştırıcı

Modeli IKARCT olan ısıtıcılı, magnetik karıştırıcılardan faydalanıldı. Buna bağlı termostat kontrol ünitesi de bulunmaktadır.

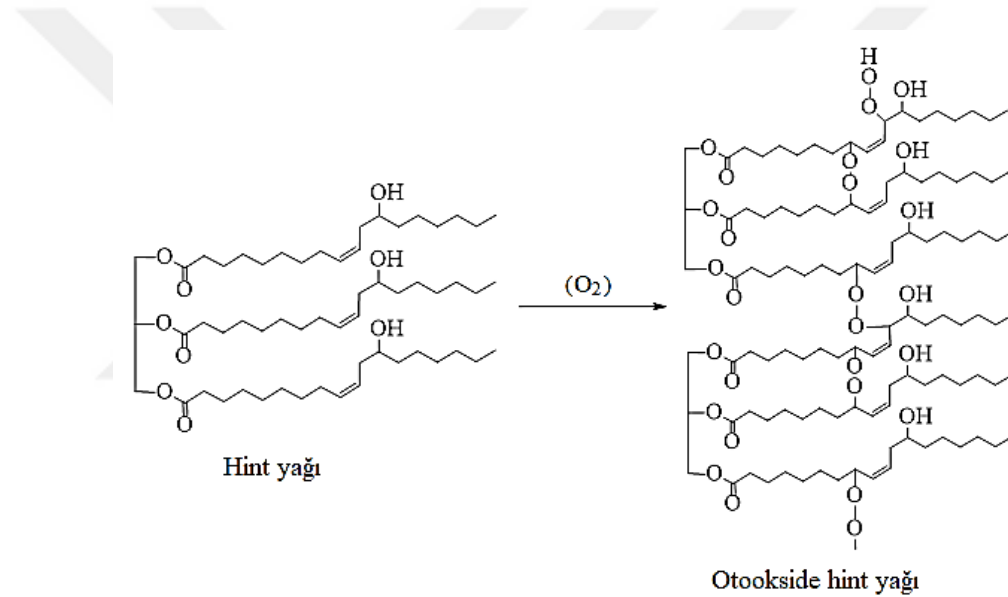
5.2.8. Dijital Hassas Terazî

Sentezler boyunca ölçümler en çok 220 g ölçüm yapabilen 0,0001 g hassasiyetli, markası Precisa, modeli X3220A olan hassas terazi ile yapıldı.

5.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

5.3.1. Hint Yağının Laboratuvar Koşullarında Otooksidasyonu

Polimerik hint yağı (PHY) oluşturmak için 30 g yağ asidi, 32 cm çapına sahip petri kabına konularak, oda sıcaklığında 3 ay güneş ışığı altında bekletildi. Beklenen sürenin bitiminde, yüzeyde polimer jel film kıvamında viskoz bir sıvı üretildi. Elde edilen PHY, kloroform içerisinde, oda sıcaklığında bir gün boyunca bekletildi ve süzüldü. Elde edilen süzüntü evaporatörde uçuruldu. Oluşan viskoz sıvı 30 °C’de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. PHY daha sonra kullanılmak üzere buzdolabında saklandı. Hint yağının otooksidasyonuna ait reaksiyon şeması aşağıda gösterilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Polimerik hint yağının reaksiyon şeması.

5.3.2. Otookside Hint Yağının Peroksijen Analizi

1.0 g polimerik hint yağı üzerine 30 mL 2-propanol, 5 mL asetik asit ve 1 mL doymuş potasyum iyodür (KI) çözeltisi eklendikten sonra geri soğutucu altında 10 dakika kaynatıldı. Çözelti soğutulduktan sonra % 1’lik nişasta indikatör’ü kullanarak 0.1 N sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) çözeltisi ile titre edildi. Polimerik hint yağının peroksijen içeriği aşağıdaki denkleme göre hesaplandı [76].

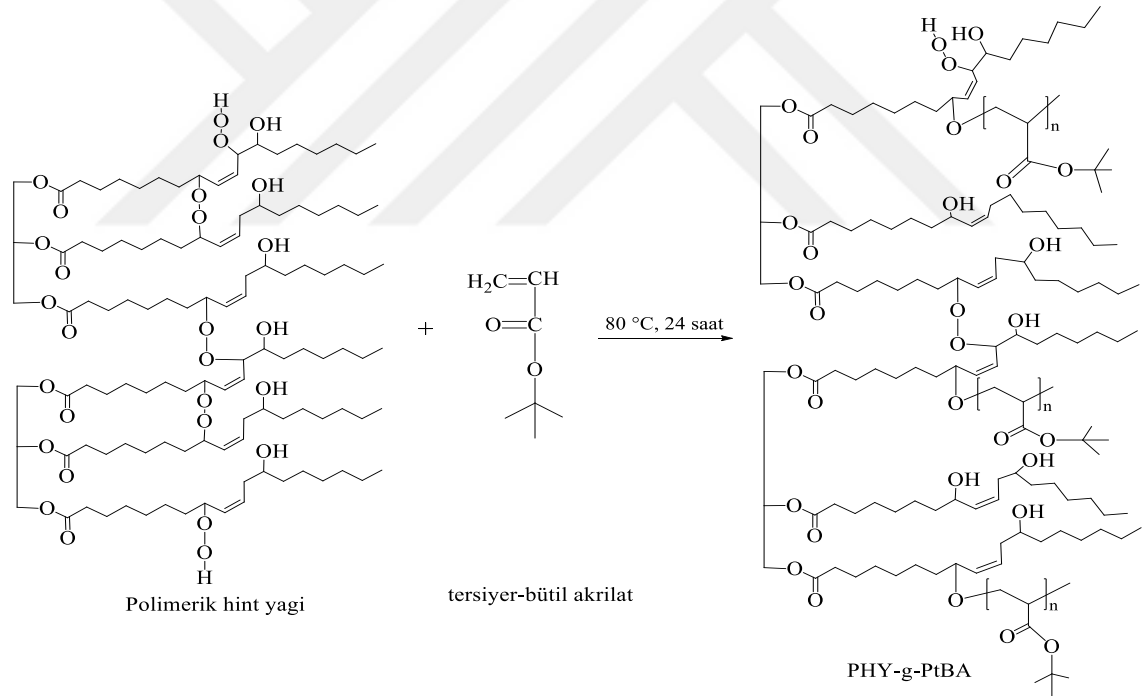
Peroksit (wt %) = $[V \times 0.1 \times 16] / [10 \times m]$ burada V (mL), 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi ve m (g), PHY numunesinin miktarıdır.

5.3.3. Monomer Saflaştırma İşlemi

Kullanılan monomerler kolon kromatografisi metoduyla nötral alüminyum oksitten geçirilerek saflaştırıldı. Saflaştırılan monomerler daha sonra kullanılmak üzere buzdolabına kaldırıldı.

5.3.4. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PHY-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi

Bir deney tüpü içerisine PHY, belirli miktarda tBA monomeri ve karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk argon gazından geçirildi. Tüp, polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 80 °C'de yağ banyosuna daldırıldı ve 24 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler belirli bir hacimdeki THF de çözüldü ve destile suda çöktürüldü. Ürün vakum altında kurutuldu ve tartıldı. PHY-g-PtBA graft kopolimer sentezine ait reaksiyon şeması Şekil 5.2'de verilmiştir.

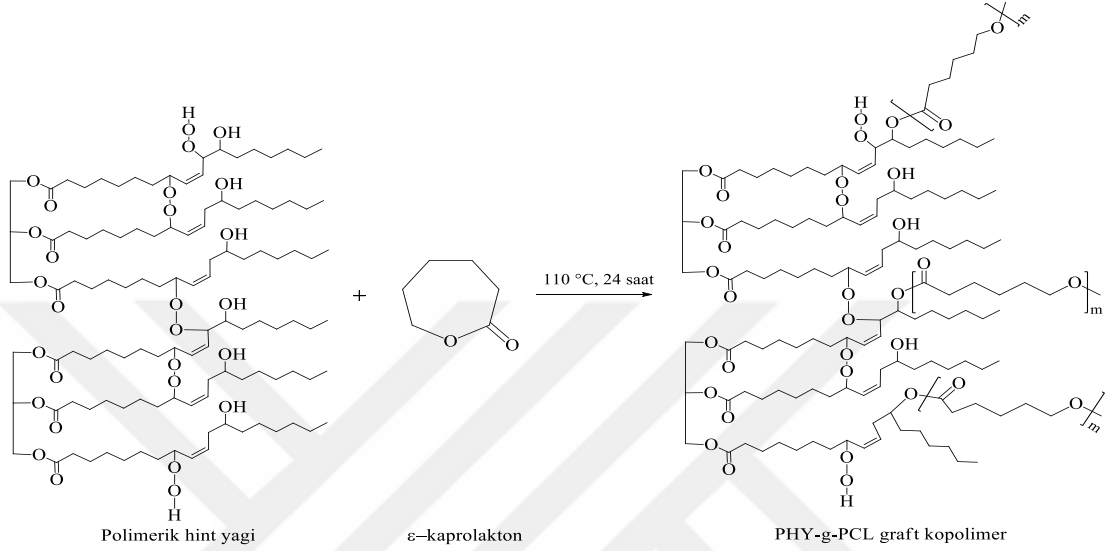


Şekil 5.2. PHY-g-PtBA graft kopolimerlerin reaksiyon şeması.

5.3.5. Halka Açılma Polimerizasyonu Yöntemi ile PHY-g-PCL Graft Kopolimerlerin Sentezi

Şilenk tüpüne argon gazı altında kalay (II), 2-etil hekzanoat katalizörü eklendi. Üzerine belirli miktardaki polimerik hint yağı (PHY) ve ε-kaprolakton (CL) monomeri ilave

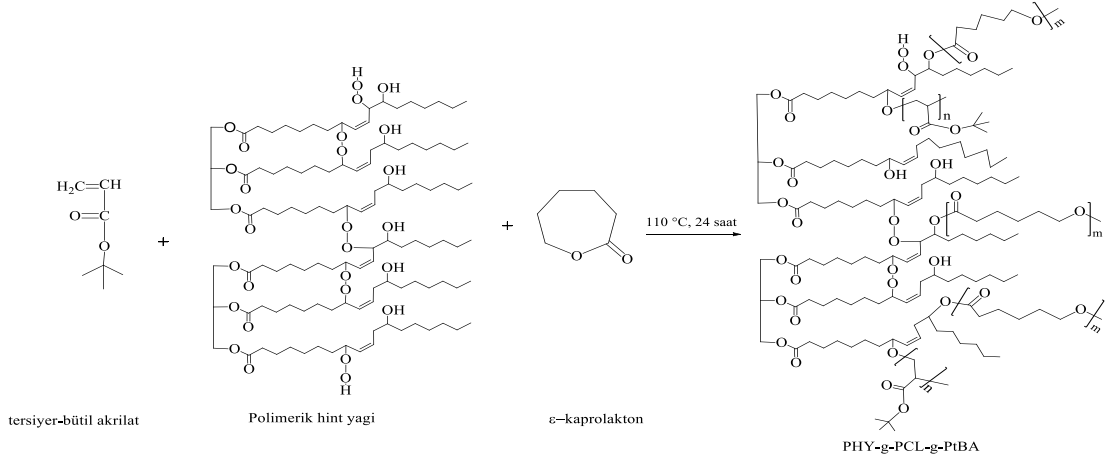
edilip 2-3 dk argon gazı geçirilerek polimerizasyon ortamındaki hava uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün, polimerizasyonun gerçekleşmesi amacıyla 110 °C’de, 24 saat yağ banyosunda bekletildi. Elde edilen ürün THF çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen polimer vakum altında kurutulup, tartıldı. PHY-g-PCL graft kopolimer sentezine ait reaksiyon şeması Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3. PHY-g-PCL graft kopolimerlerin reaksiyon şeması.

5.3.6. Halka Açılma ve Serbest Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile PHY-g-PtBA-g-PCL Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi

Şilenk tüpüne argon gazı altında kalay (II), 2-etil hekzanoat katalizörü eklendi. Miktarı belli, polimerik hint yağı (PHY), ε-kaprolakton (CL) monomeri ve farklı oranlarda tersiyer bütül akrilat (tBA) monomeri argon gazı altında şilenk tüpüne ilave edildi ve karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon 2-3 dk argon gazı işleminden geçirilerek ortamda oluşan hava uzaklaştırıldı. Atmosfere kapalı bir şekilde 110 °C’de, 24 saat yağ banyosunda bekletildi. Elde edilen ürün karışımı THF de çözülerek petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen polimer vakum altında kurutulup, tartıldı. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerine ait reaksiyon şeması Şekil 5.4’de aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.4. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerin reaksiyon şeması.

5.3.7. Graft Kopolimerlerin GPC Analizleri İçin Hazırlanması

Elde edilen polimerler 10-15 mg arasında tartılıp 5 mL THF eklenerek çözünmesi için 1 gün boyunca magnetik karıştırıcıya bırakıldı. Çözünen polimer çözeltileri 0.2 mikron filtre ile viallere süzülerek analiz edilmek üzere GPC cihazına konuldu.

5.3.8. Graft Kopolimerlerin Film Yapılarının Hazırlanması

Polimer örnekleri kloroformda çözülüp, süzgeç kâğıdıyla petri kabına süzüldü. Petri kabının açık kalan ağzı bir ağırlık yardımıyla örtüldü. Kloroformun uçması sağlanacak kadar oda sıcaklığında bekletilerek, pürüzsüz ve saydam polimer filmler elde edildi.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

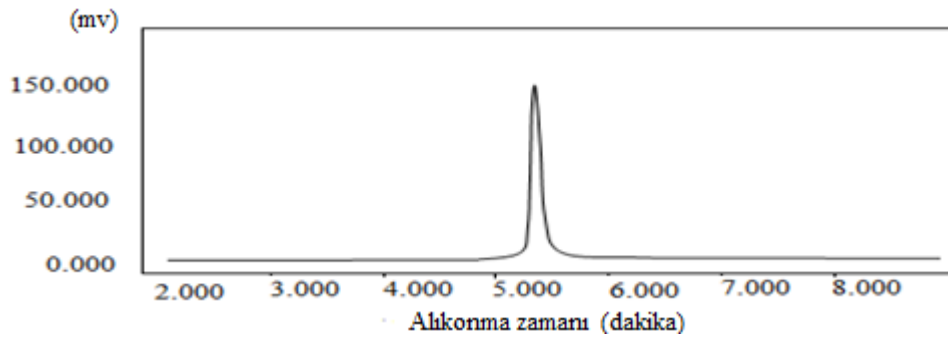
6.1. DENEYİN SONUÇLARI

6.1.1. Hint Yağının Otooksidasyonu

Hint yağı (HY) 3 ay süre ile güneş ışığı altında havanın oksijeni ile otooksidasyona uğratıldı. Polimerik hint yağı (PHY), makroperoksit başlatıcı elde edilmiştir. Elde edilen PHY sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) 2.63 kDa ($PDI=1.04$) olarak jel geçirgenlik kromografisi (GPC) ile belirlendi (Şekil 6.1). PHY GPC diyagramının tek pik olduğu görülmüştür (Şekil 6.1). PHY peroksit içeriği % 1.16 olarak iyodometrik analiz ile tespit edilmiştir. PHY, tBA'nın polimerizasyonunda makroperoksit başlatıcı olarak görev yapmıştır. PHY; 1H NMR, FT-IR, GPC, DSC ve iyodometrik analizlerle karakterize edilmiştir.

Çizelge 6.1. Hint yağının havanın oksijeni ile otooksidasyonu ve karakterizasyonu.

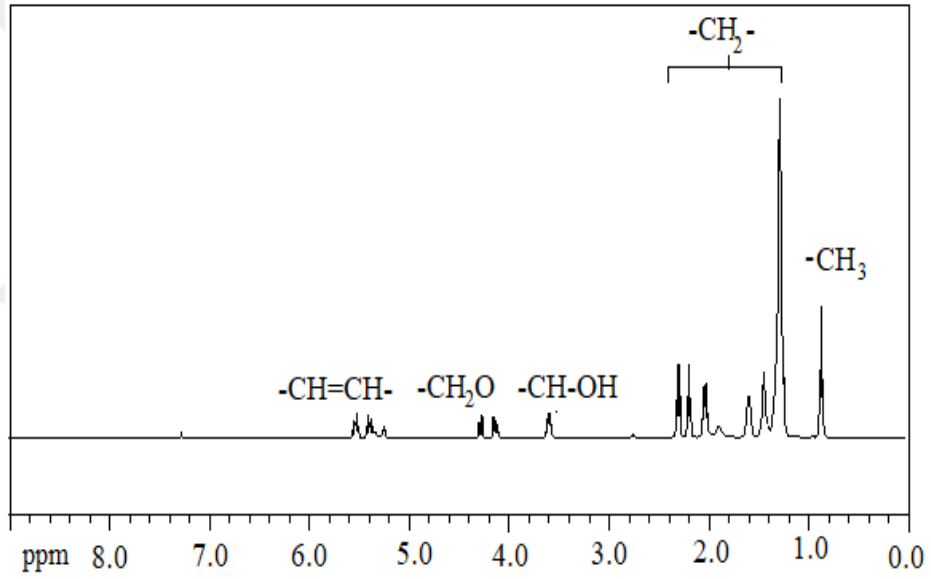
No	Elm. Analiz, (% wt)			$M_{n,GPC}$ (kDa)	$M_{w,GPC}$ (kDa)	PDI	Peroksit (% wt)
	C	H	O				
HY	73.74	10.56	15.70	-	-	-	-
PHY	64.43	9.09	26.48	2.63	2.73	1.04	1.16



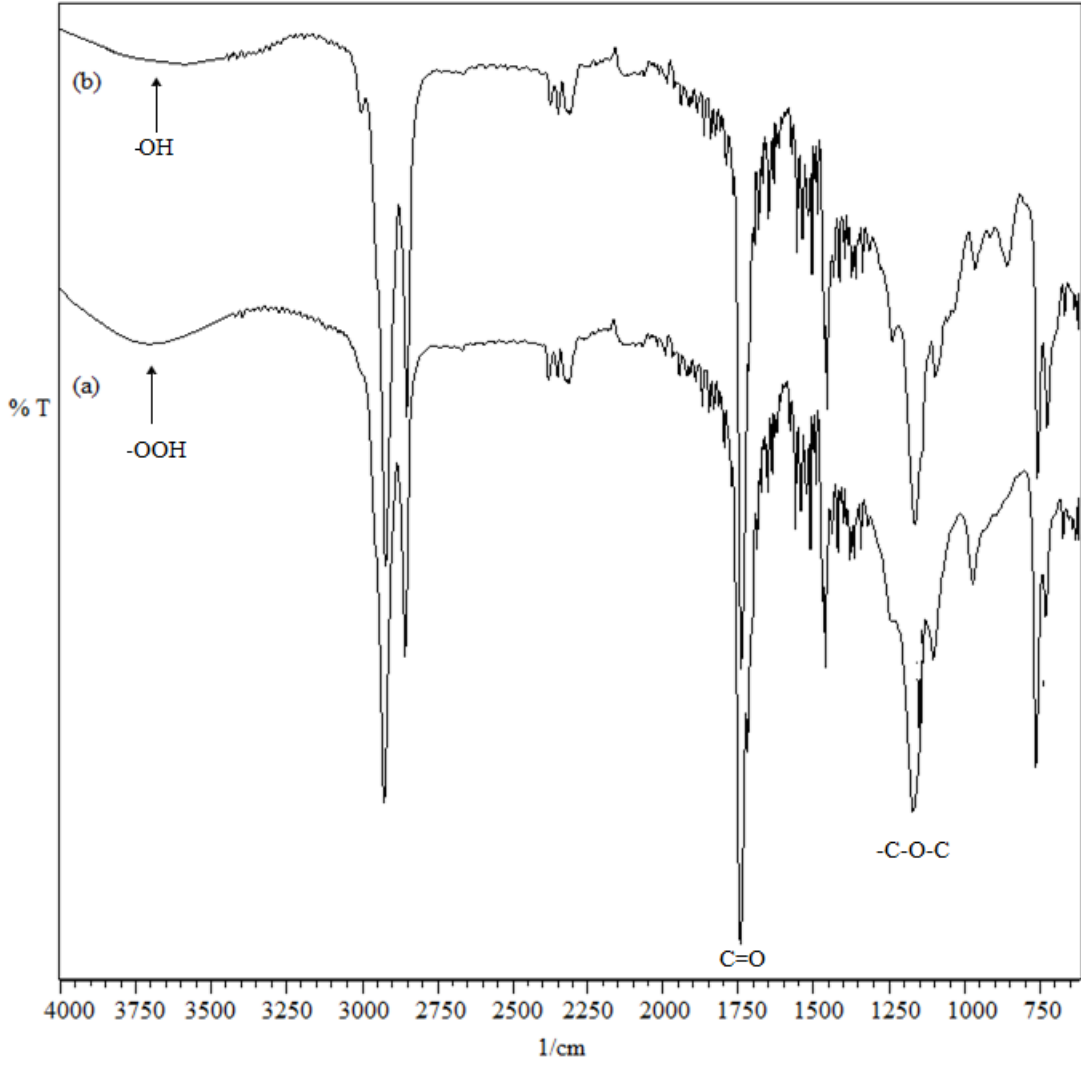
Şekil 6.1. PHY'nin GPC diyagramı.

Makroperoksit başlatıcı peroksit oluşumunun doğrulama yollarından biride, PHY % oksijen artışına işaret eden elementel analizdir. HY ve PHY'nın elemental analiz sonuçlarına göre, HY'nın oksijen yüzdesi 15.70 iken PHY'nın oksijen yüzdesi 26.48 olarak artmıştır. Oksijen miktarında ki artış peroksit oluşunu doğrulamaktadır. HY ve PHY'nın C, H ve O elementel analiz ve iyodometrik analiz sonuçları Çizelge 6.1'de gösterilmektedir.

PHY'nın ^1H NMR spektrumuna göre; $-\text{CH}=\text{CH}-$ çift bağ gruplarının protonları 5.2-5.6 ppm'de, $-\text{CH}_2\text{O}-$ gruplarının protonları 4.0-4.4 ppm, $-\text{CH}-\text{OH}$ gruplarının protonları 3.4-3.8 ppm de, $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarının protonları sırasıyla 2.4-1.2 ve 0.9 ppm'de kimyasal kayma görülmektedir. Şekil 6.2'de PHY'nın ^1H NMR spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 6.2. PHY'nin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 6.3. PHY (a) ve hint yağı (b) FT-IR spektrumları.

Şekil 6.3’de HY ve PHY’nın FT-IR spektrumları verilmiştir. HY’da 3600 cm^{-1} ’deki geniş pik -OH grubu gerilme titreşimi, 1740 cm^{-1} ’deki pik ester grubunun karbonil (C=O) gerilme titreşimi, 1160 cm^{-1} ’de gözlenen pik eter grubunun (C-O-C-) gerilme titreşimlerini göstermektedir. PHY’nın FT-IR spektrumu incelendiğinde ise ootoksidasyon sonucu PHY’nın 3600 cm^{-1} ’deki pikin daha da genişlemesi -OOH hidroperoksit ve 805 cm^{-1} de görülen pik epoksit oluşumuna işaret etmektedir.

6.1.2. PHY-g-PtBA İki Bloklü Graft Kopolimer Sentezi

Hint yağının (HY) ootoksidasyonu ile, iki çift bağ arasındaki metilen grubundan hidrojenin tutulması sonucu, polimerik hint yağı peroksitleri (PHY) meydana gelmiştir. Herhangi bir başlatıcı kullanılmaksızın tersiyer bütül akrilat (tBA) monomeri, PHY ile serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle PHY-g-PtBA graft kopolimerleri

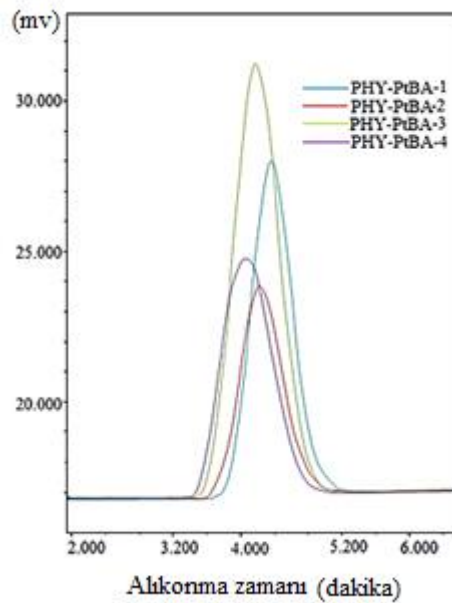
sentezlenmiştir. Sentezlenen PHY-g-PtBA graft kopolimerlerinin reaksiyon koşulları ve GPC sonuçları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. PHY ve tBA’nın 80 °C ve 24 saatte graft kopolimerizasyon koşulları ve sonuçları.

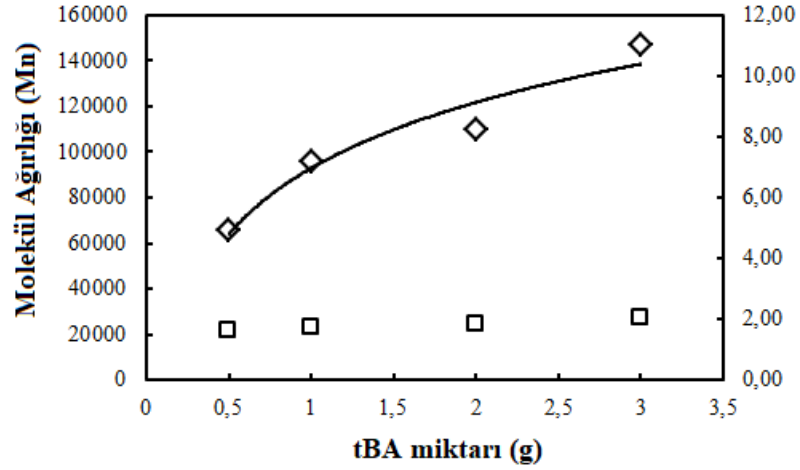
No	PHY (g)	tBA (g)	Dönüşüm (%)	PHY* (wt%)	PtBA* (wt%)	M _{n,GPC} (kDa)	M _{w,GPC} (kDa)	PDI
PHY-tBA-1	1.02	0.50	76	18.90	81.10	65.33	105.73	1.61
PHY-tBA-2	1.03	1.00	83	18.00	82.00	95.59	162.54	1.70
PHY-tBA-3	1.02	2.00	86	12.98	87.02	109.59	200.02	1.82
PHY-tBA-4	1.01	3.00	91	9.48	90.52	146.90	301.23	2.05

*¹H NMR’dan hesaplandı.

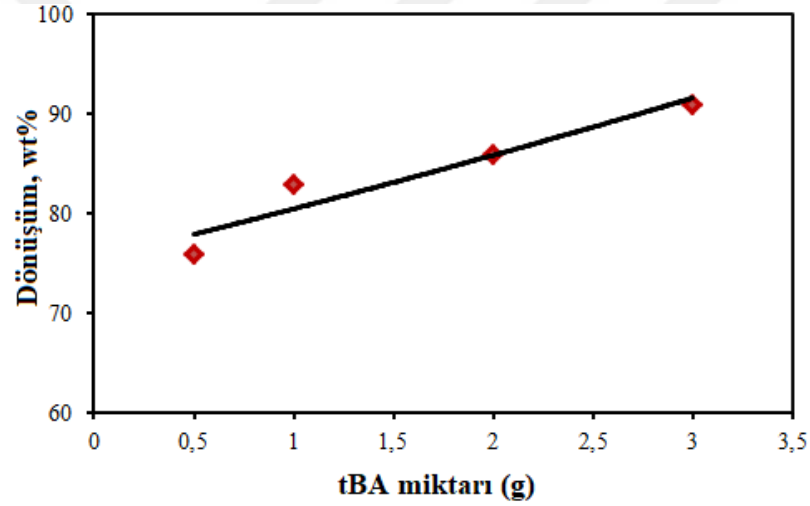
PHY-g-PtBA graft kopolimerlerin molekül ağırlığı 65.33 kDa ile 146.90 kDa arasında belirlenmiş olup, graft kopolimerlerin GPC diyagramları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.4). PHY-g-PtBA graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen tBA miktarının artmasıyla artmaktadır (Şekil 6.5). PHY-g-PtBA graft kopolimerdeki tBA miktarı artıkça polimer dönüşümü de artmaktadır (Şekil 6.6).



Şekil 6.4. PHY-g-PtBA graft kopolimerlerin GPC diyagramları.



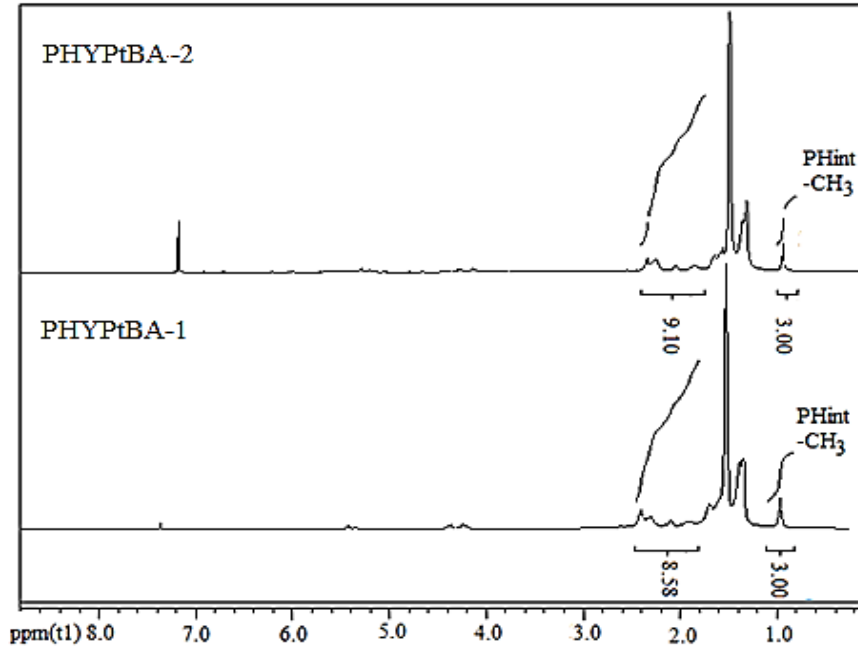
Şekil 6.5. PHY-g-PtBA graft kopolimerdeki tBA miktarına karşı molekül ağırlığı ve PDI grafiği.



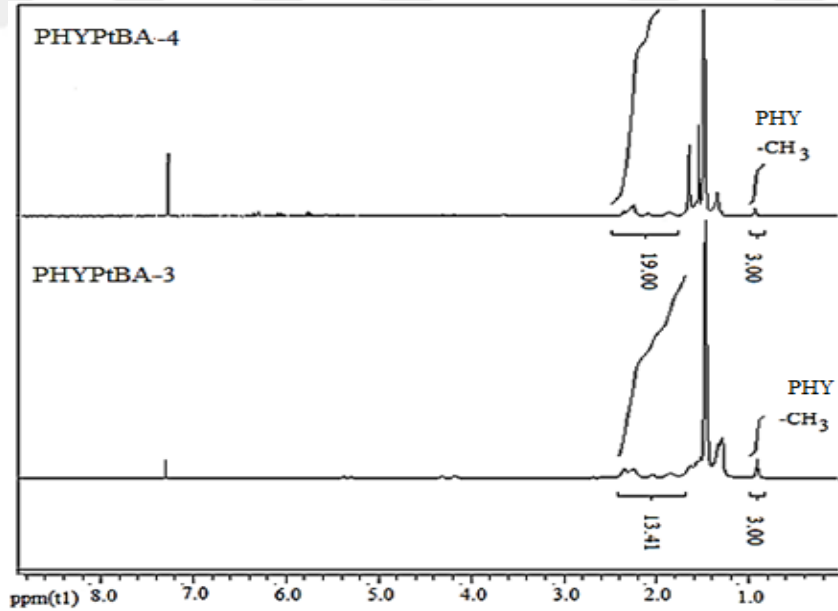
Şekil 6.6. PHY-g-PtBA graft kopolimerdeki tBA miktarına karşı polimer dönüşümü grafiği.

Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de PHY ile tBA polimerizasyonu sonucu elde edilen PHY-g-PtBA graft kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları verilmiştir. Hint yağının metil protonları 0.9 ppm’de, PtBA içindeki metil protonları ($-\text{CH}_3$) sinyalleri 1.1–1.4 ppm’de ve metilen protonları ($-\text{CH}_2-$) sinyalleri 2.0–2.2 ppm’de görülmektedir. Ayrıca, $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan graft kopolimerlerin yapısında bulunan PHY ve PtBA içerikleri (mol yüzdesi olarak), PHY’de metil protonlarının (0.9 ppm), PtBA’da metilen protonlarının (2.0-2.2 ppm) pik alanlarının hesaplanmasıyla da belirlenmiştir. tBA miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerdeki PtBA miktarı da artmaktadır. PHYPtBA-1 graft kopolimerindeki PtBA % 81.10 iken, PHYPtBA-2 graft kopolimerindeki PtBA % 82.0, PHYPtBA-3 graft kopolimerindeki PtBA % 87.02 ve

PHYPtBA-4 graft kopolimerindeki PtBA oranı ise % 90.52 ^1H NMR'dan hesaplanmıştır.



Şekil 6.7. PHY-g-PtBA graft kopolimerlerine ait ^1H NMR spektrumları.



Şekil 6.8. PHY-g-PtBA graft kopolimerlerine ait ^1H NMR spektrumları.

6.1.3. PHY-g-PCL İki Bloklü Graft Kopolimer Sentezi

PHY'nin hidroksil grubu biyobozur monomer olan ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) ile halka

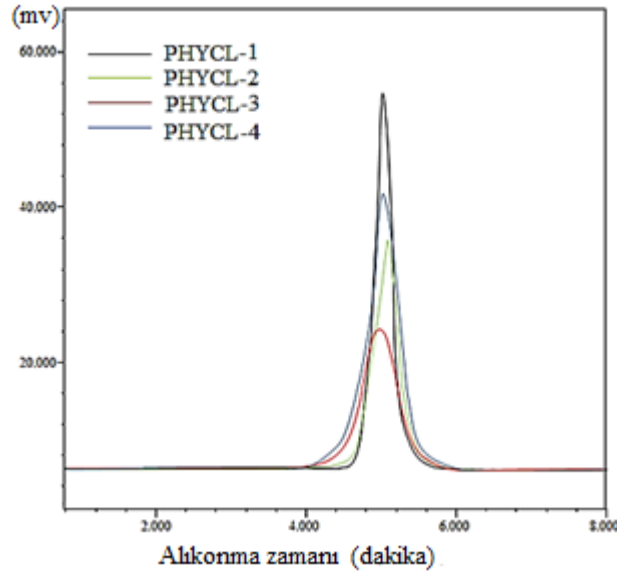
açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PHY-g-PCL graft kopolimerler yapıları sentezlenmiştir. Polimerizasyon şartları ve sonuçları Çizelge 6.3’de gösterilmiştir. Elde edilen graft kopolimerler, ¹H NMR, FT-IR, DSC ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir.

Çizelge 6.3. PHY-g-PCL graft kopolimerizasyon üzerine ε-CL miktarının etkisi.

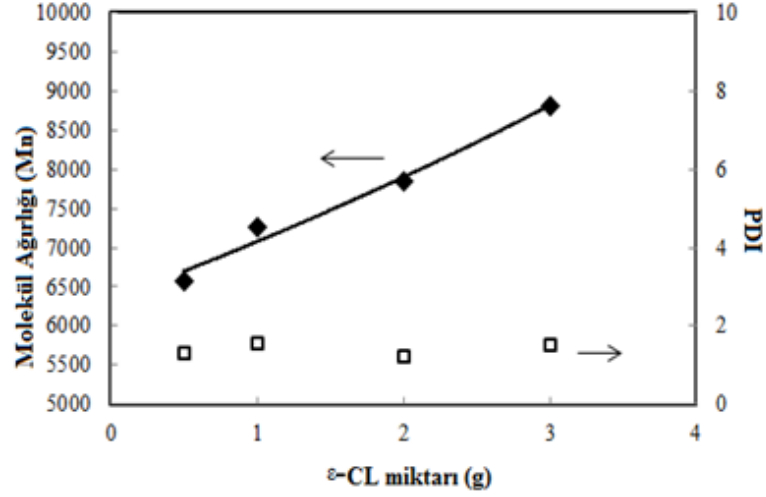
No	PHY (g)	ε-CL (%)	Dönüşüm (%)	PHY* (wt%)	PCL* (wt%)	M _{n,GPC} (kDa)	M _{w,GPC} (kDa)	PDI
PHYCL-1	0.50	0.50	67.54	29	71	6.58	8.61	1.30
PHYCL-2	0.50	1.00	73.80	15	85	7.26	11.31	1.56
PHYCL-3	0.50	2.00	76.18	11	89	7.85	9.52	1.21
PHYCL-4	0.50	3.00	77.56	6	94	8.80	12.10	1.50

*¹H NMR'dan hesaplandı.

PHY-g-PCL graft kopolimerlerin molekül ağırlığı 6.58 kDa ile 8.80 kDa arasında belirlenmiş olup, graft kopolimerlerin GPC diyagramları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.9). PHY-g-PCL graft kopolimerlerin ilave edilen ε-CL miktarının artmasıyla molekül ağırlıkları artmaktadır (Şekil 6.10).

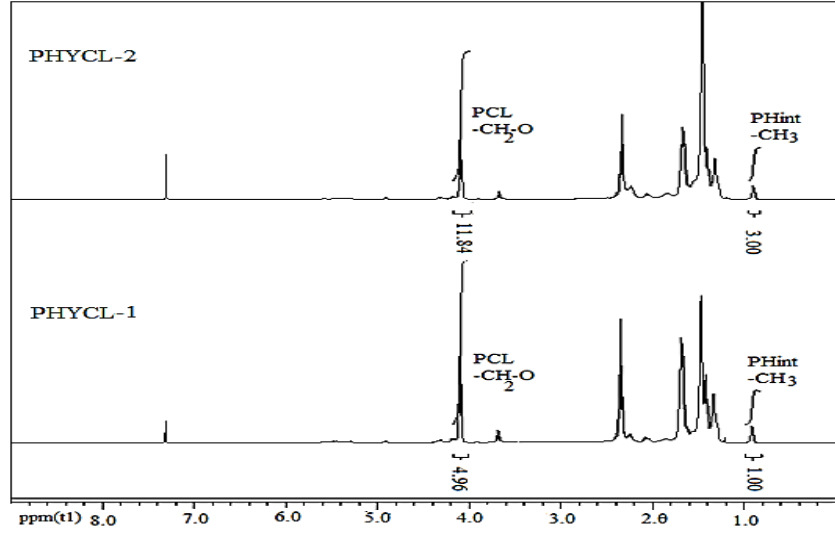


Şekil 6.9. PHY-g-PCL kopolimerlerine ait GPC diyagramları.

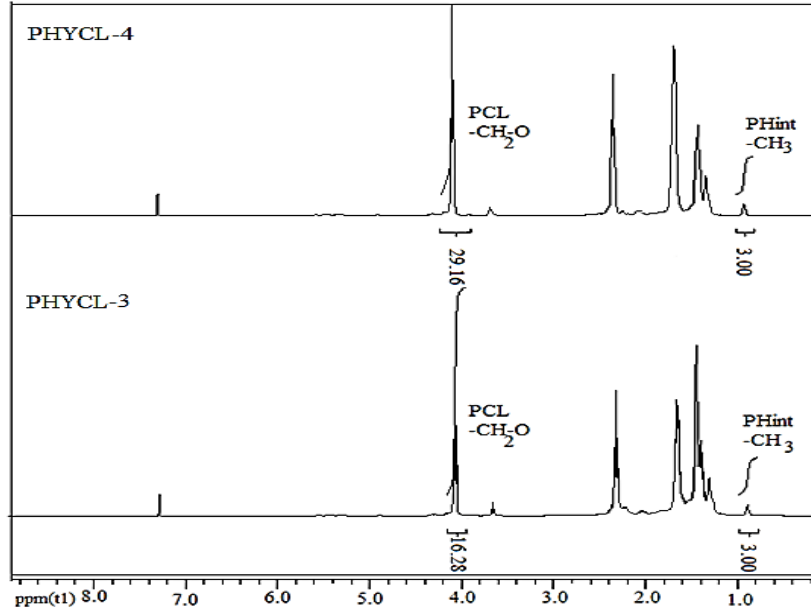


Şekil 6.10. PHY-g-PCL graft kopolimerdeki ϵ -CL miktarına karşı molekül ağırlığı ve PDI grafiği.

Şekil 6.11 ve 6.12’de PHY-g-PCL graft kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları görülmektedir. Spektrum üzerinde 0.9 ppm de PHY’ye ait $-\text{CH}_3$ piki; 4.1 ppm de PCL’ye ait alifatik $-\text{CH}_2$ pikleri 2.35–2.27, 1.67–1.57, 1.40–1.38 ve 4.10 ppm’de belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, ^1H -NMR spektrumundan graft kopolimerlerin yapısında bulunan PHY ve PCL içerikleri (mol yüzdesi olarak), PHY’de metil protonlarının (0.9 ppm), PCL’da metilen protonlarının (4.1 ppm) pik alanlarının hesaplanmasıyla belirlenmiştir. Graft kopolimerdeki ϵ -CL miktarı arttıkça elde edilen PCL miktarı da artmaktadır. PHYCL-1 graft kopolimerindeki PCL % 71 iken, PHYCL-2 graft kopolimerindeki PCL % 85, PHYCL-3 graft kopolimerindeki PCL % 89 ve PHYCL-4 graft kopolimerindeki PCL oranı ise % 94 ^1H NMR’dan hesaplanmıştır.



Şekil 6.11. PHY-g-PCL kopolimerlerine ait ^1H NMR spektrumları.



Şekil 6.12. PHY-g-PCL kopolimerlerine ait ^1H NMR spektrumları.

6.1.4. PHY-g-PtBA-g-PCL Üç Bloklü Graft Kopolimer Sentezi

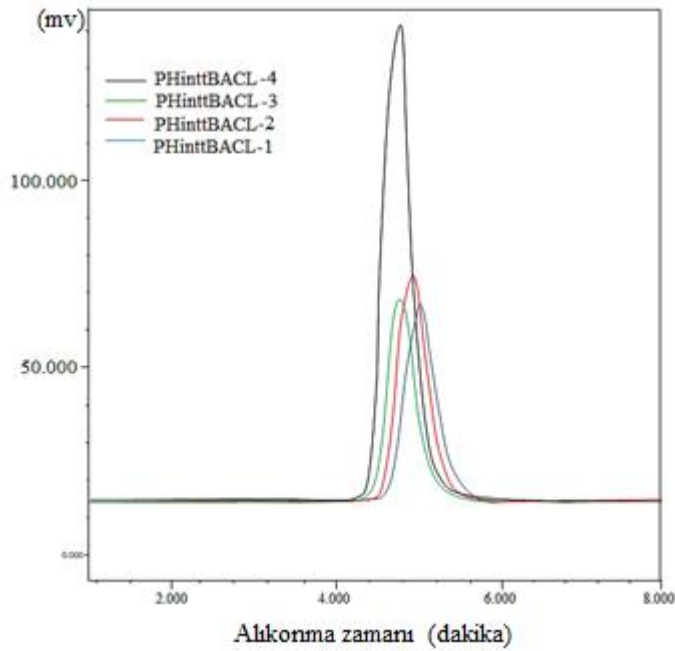
Halka açılma polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu aynı anda kullanılarak tek basamakta üç bloklü graft kopolimerler sentezlenmiştir. Bu yöntemde, PHY yapısında bulunan peroksit grupları tBA monomerini polimerleştirirken aynı anda PHY'nın $-\text{OH}$ grupları $\epsilon\text{-CL}$ ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir.

Çizelge 6.4. PHY, ϵ -CL ve tBA'nın 110 °C ve 24 saatte tek basamakta sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine ϵ -CL miktarının etkisi. PHY: 1.00 g, PtBA: 1.00 g.

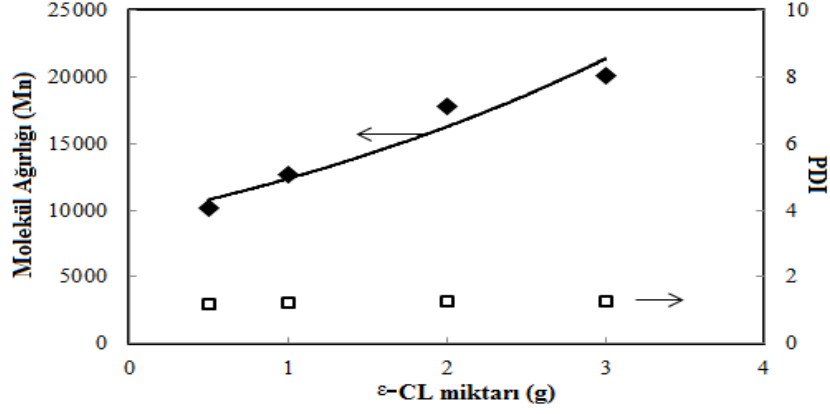
No	ϵ -CL (g)	PHY* (wt%)	PtBA* (wt%)	PCL* (wt%)	Ürün (%)	M _{n,GPC} (kDa)	M _{w,GPC} (kDa)	PDI
PHYtBACL-1	0.50	13.6	35.37	51.02	84.55	10.16	12.20	1.20
PHYtBACL-2	1.00	9.48	17.22	73.29	87.30	12.69	15.69	1.24
PHYtBACL-3	2.00	7.47	23.05	69.48	89.12	17.81	22.56	1.27
PHYtBACL-4	3.00	5.84	25.19	68.96	92.50	20.07	25.78	1.28

*¹H NMR'dan hesaplandı.

Halka açılma polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu aynı anda kullanılarak tek basamakta gerçekleştirilen polimerizasyon üzerine ϵ -CL miktarının etkisi araştırılmıştır (Çizelge 6.4). Üç bloklü graft kopolimerlerin sentezi için PHY ve tBA miktarları sabit tutulup ϵ -CL miktarı değiştirilmiştir. PHY-g-PtBA-g-PCL üç bloklü graft kopolimerlerin molekül ağırlığı (M_n) 10.16 kDa ve 20.07 kDa arasında belirlenmiş olup, graft kopolimerlerin GPC diyagramları Şekil 6.13'de verilmiştir. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerdeki ϵ -CL miktarına karşı molekül ağırlığı ve PDI grafiği Şekil 6.14'de gösterilmiştir.

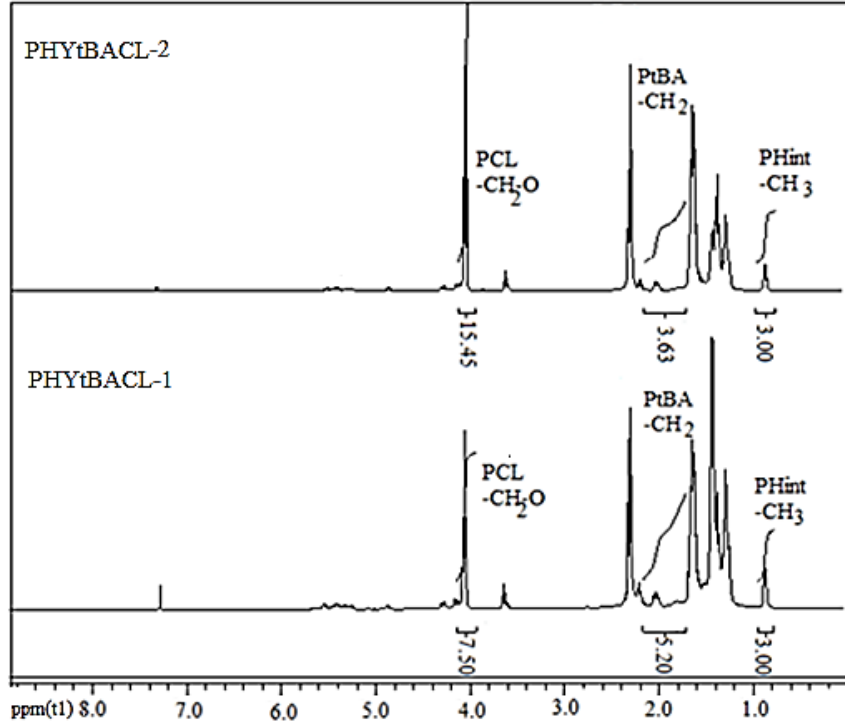


Şekil 6.13. PHY-g-PtBA-g-PCL kopolimerlerine ait GPC diyagramları.

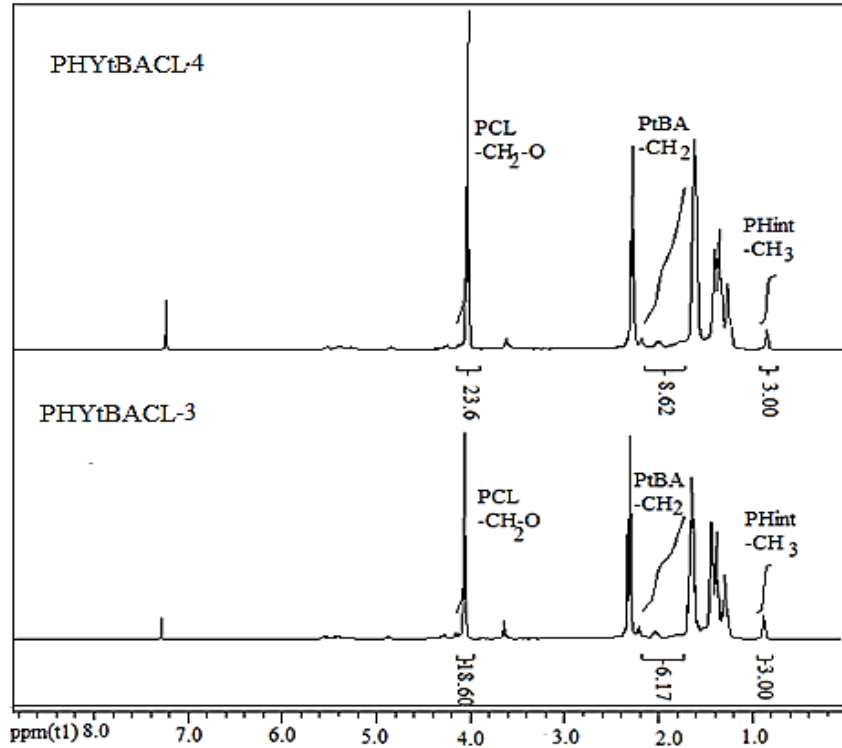


Şekil 6.14. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerdeki ϵ -CL miktarına karşı molekül ağırlığı ve PDI grafiği.

Şekil 6.15 ve 6.16'da PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları görülmektedir. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları üzerinde 0.9 ppm'de PHY'ye ait $-\text{CH}_3$ piki; 4.1 ppm de, PCL'ye ait $-\text{CH}_2-$ piki, 2.0–2.2 ppm'de PtBA'ya ait metilen $-\text{CH}_2-$ piki belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, ^1H -NMR spektrumundan graft kopolimerlerin yapısında bulunan PHY, PtBA ve PCL içerikleri (mol yüzdesi olarak), PHY'de metil protonlarının (0.9 ppm), PtBA'da metilen protonlarının (2.0–2.2 ppm), PCL'da metilen protonlarının (4.1 ppm) pik alanlarının hesaplanmasıyla belirlenmiştir. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerdeki ϵ -CL miktarı arttıkça elde edilen PCL miktarı da artmaktadır. PHYtBACL-1 graft kopolimerindeki PCL % 51.02 iken, PHYtBACL-2 graft kopolimerindeki PCL % 73.29, PHYtBACL-3 graft kopolimerindeki PCL % 69.48 ve PHYtBACL-4 graft kopolimerindeki PCL oranı ise % 68.96 ^1H NMR'dan hesaplanmıştır.



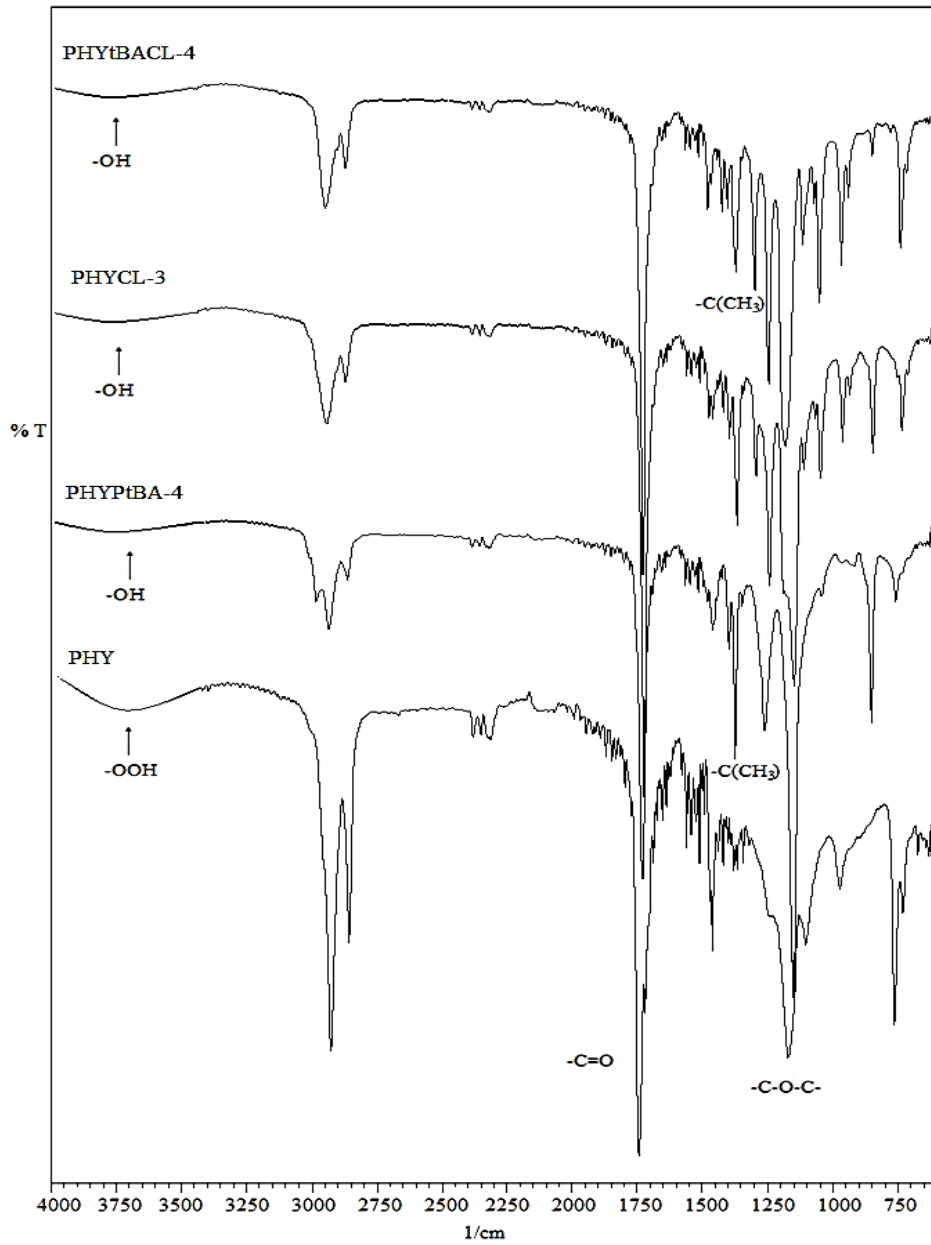
Şekil 6.15. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerine ait ¹H NMR spektrumları.



Şekil 6.16. PHY-g-PtBA-g-PCL kopolimerlerine ait ¹H NMR spektrumları.

PHY, PHYtBA-4, PHYCL-3 ve PHYtBACL-4 graft kopolimerlerin FT-IR spektrumları Şekil 6.17’de verilmiştir. PHY’nın FT-IR spektrumuna göre, ester grubuna ait (C=O)

karbonil piki 1734 cm^{-1} 'de, eter grubuna ait pik 1157 cm^{-1} 'de epoksit gruplarına ait pik 805 cm^{-1} 'de görülmektedir. Hidroperoksit grupları ($-\text{OOH}$) $4000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir pik vermektedir. PHYtBA-4 polimerine ait ester karbonil grubunun ($\text{C}=\text{O}$ gerilme) 1732 cm^{-1} 'de yoğun absorpsiyon bantları, PtBA ait absorpsiyon bantları $2800\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ 'de ($-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ gerilme, sırasıyla), 1360 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ C-H asimetrik bükülme), 1117 cm^{-1} (C-O-C ; bağ germe) absorpsiyon bantları görülmektedir. PHY'ye tBA'nın ve ϵ -kaprolaktonun bağlanmasıyla hidroperoksit gruplarının ($-\text{OOH}$) 3600 cm^{-1} 'de pik genişliğinin azaldığı görülmektedir.



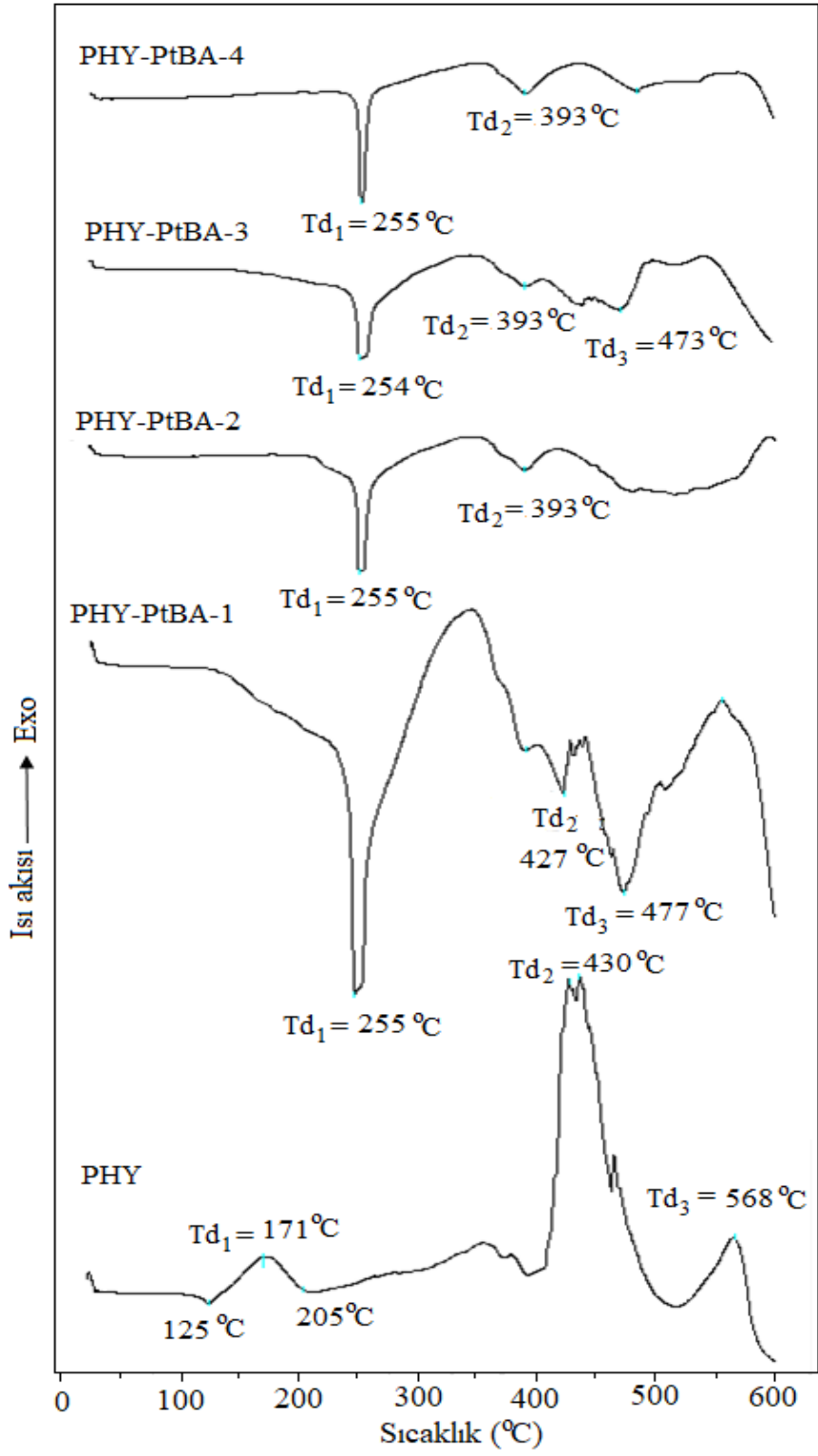
Şekil 6.17. PHY ve PHY-g-PtBA, PHY-g-PCL, PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.

PHY, PtBA, PHY-g-PtBA, PHY-g-PCL, PHY-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin termal analizleri DSC ve TGA ile karakterize edilmiştir. Çizelge 6.5’de PHY, PtBA, ve PHY-g-PtBA, PHY-g-PCL, PHY-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg), erime sıcaklıkları (Tm) ve bozunma sıcaklıkları (Td) verilmiştir.

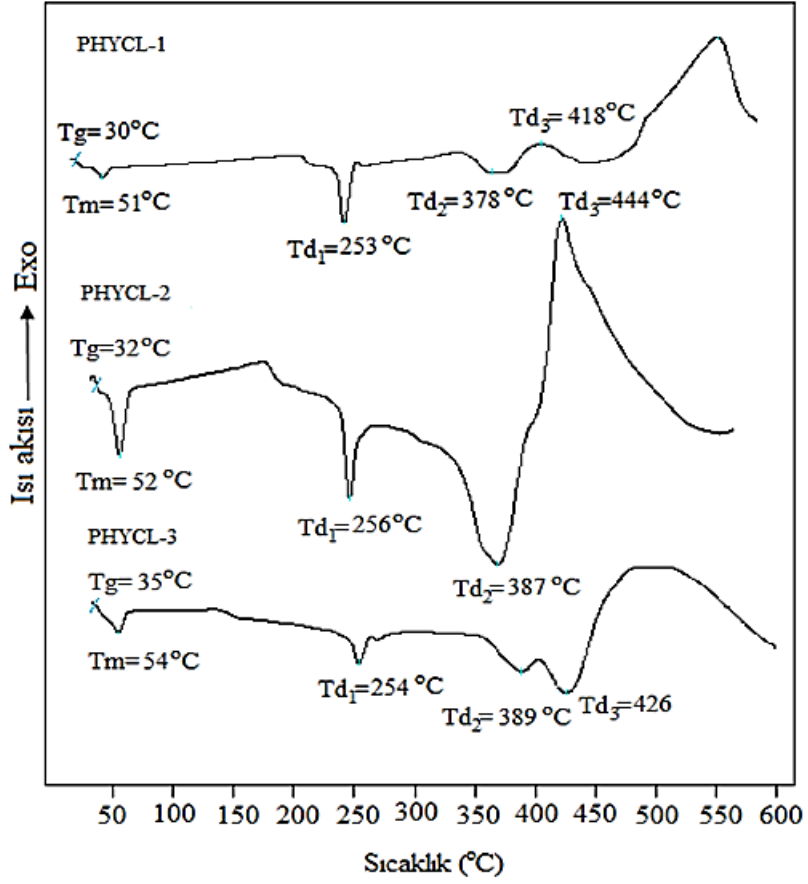
Çizelge 6.5. PHY, PtBA, PCL, PHY-g-PtBA ve PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.

No	DSC (°C)					TGA(°C)		
	Tg ₁	Tm	Td ₁	Td ₂	Td ₃	Td ₁	Td ₂	Td ₃
PHY	29	-	171	430	568	125	429	567
PCL	-	60	-	310	-	60	325	-
PtBA	-	-	255	440	-	255	440	780
PHYPtBA-1	-	-	254	393	484	274	592	-
PHYPtBA-2	-	-	255	393	-	277	577	-
PHYPtBA-3	-	-	255	393	473	276	586	-
PHYPtBA-4	-	-	255	393	484	276	581	-
PHYCL-1	30	51	253	378	418	271	455	532
PHYCL-2	32	52	256	387	444	269	553	-
PHYCL-3	35	54	254	389	426	272	530	-
PHYtBACL-1	31	50	255	392	467	273	453	551
PHYtBACL-2	31	53	255	390	440	255	377	459
PHYtBACL-3	31	56	255	390	443	272	462	551
PHYtBACL-4	36	63	301	422	527	272	462	551

Şekil 6.18’de PHY ve PHY-g-PtBA graft kopolimer örneklerinin DSC diyagramları verilmiştir. Homo poli(tersiyer bütül akrilat) (PtBA) için iki bozunma sıcaklığı (Td₁=255°C ve Td₂= 440°C) görülmektedir. PHY içinde üç farklı bozunma sıcaklığı olduğu (Td₁=171 °C, Td₂=430 °C ve Td₃=568 °C) görülmektedir. PHY-g-PtBA graft kopolimer örnekleri için ise iki veya üç farklı bozunma sıcaklığı olduğu (PHY-PtBA-1: Td₁=254 °C, Td₂=393 °C ve Td₃=484 °C, PHY-PtBA-2: Td₁=255 °C ve Td₂=393 °C, PHY-PtBA-3: Td₁=255 °C, Td₂=393 °C ve Td₃=473 °C, ve PHY-PtBA-4: Td₁=255 °C, Td₂=393 °C ve Td₃=484 °C) görülmektedir.



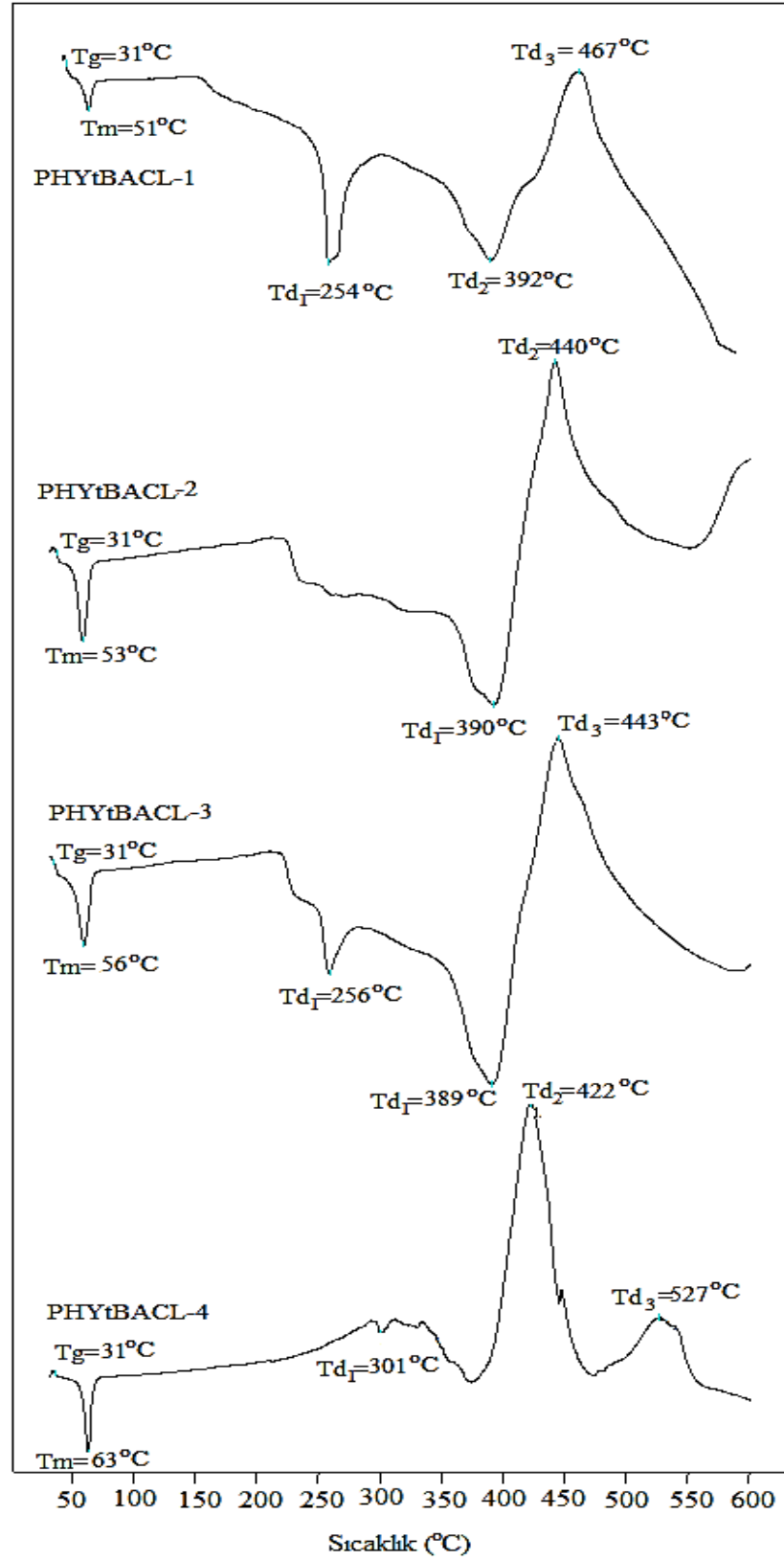
Şekil 6.18. PHY-g-PtBA graft kopolimerlerine ait DSC diyagramları.



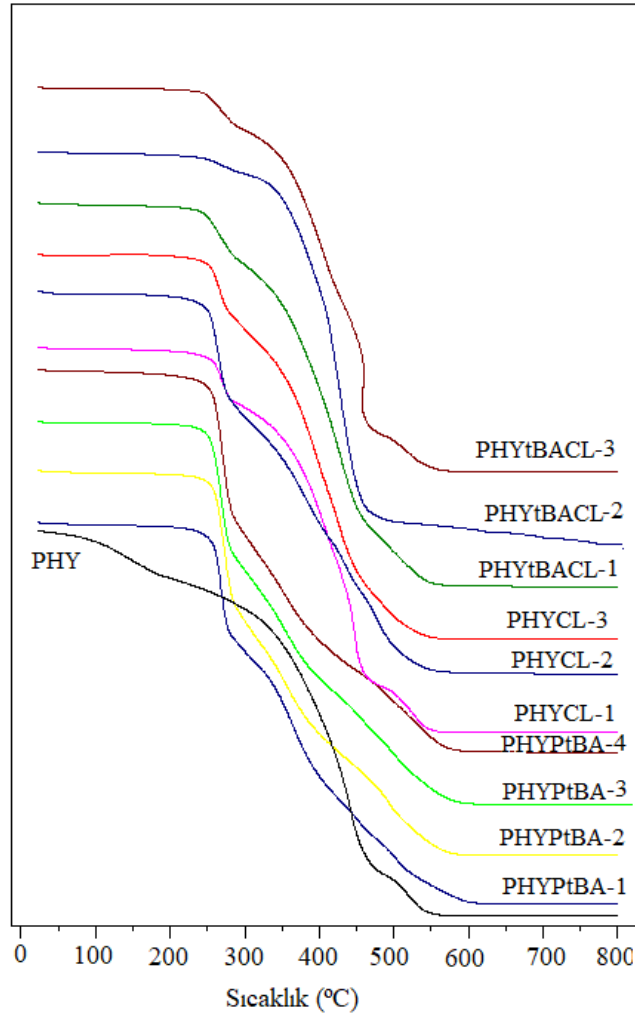
Şekil 6.19. PHY-g-PCL graft kopolimerlerine ait DSC diyagramları.

Şekil 6.19’de PHY-g-PCL graft kopolimerlerin DSC diyagramları gösterilmektedir. Saf PCL’nun erime sıcaklığı (T_m) 60°C bulunurken, PHY-g-PCL graft kopolimerlerinden en yüksek yağ oranına sahip PHYCL-1 kodlu graft kopolimerin T_m değeri 51 °C, en az yağ oranına sahip PHYCL-4 kodlu graft kopolimerin T_m değeri ise 54 °C olarak tespit edilmiştir. Yapı içindeki PHY’nin plastikleştirici etkisi açık bir şekilde PHY-g-PCL graft kopolimerlerine PHY bloklarının sokulmasıyla gözlenmiştir.

Şekil 6.20’de PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerin DSC diyagramları gösterilmektedir. Saf PCL’nun erime sıcaklığı (T_m) 60 °C bulunurken, PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerinden en yüksek yağ oranına sahip PHYtBACL-1 kodlu graft kopolimerin T_m değeri 51 °C, en az yağ oranına sahip PHYtBACL-4 kodlu graft kopolimerin T_m değeri ise 63 °C olarak tespit edilmiştir. Yapı içindeki PHY’nin plastikleştirici etkisi açık bir şekilde PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerine PHY bloklarının sokulmasıyla gözlenmiştir.



Şekil 6.20. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerine ait DSC diyagramları.



Şekil 6.21. PHY graft kopolimerlerine ait TGA diyagramları.

Şekil 6.21’de PHY ve PHY-g-PtBA, PHY-g-PCL, PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerine ait TGA diyagramları verilmiştir. Graft kopolimerlerinin bozunma sıcaklıklarının (Td) PtBA'nın bozunma sıcaklıklarına benzer olduğu gözlemlendi. PtBA için üç bozunma sıcaklıkları değeri: $Td_1= 240\text{ }^\circ\text{C}$, $Td_2= 440\text{ }^\circ\text{C}$ ve $Td_3= 780\text{ }^\circ\text{C}$; homo poli (ϵ -kaprolakton) (PCL) için iki bozunma sıcaklıkları değeri: $Td_1= 60\text{ }^\circ\text{C}$, $Td_2= 325\text{ }^\circ\text{C}$, ve PHY için üç bozunma sıcaklıkları değeri: $Td_1= 125\text{ }^\circ\text{C}$, $Td_2= 429\text{ }^\circ\text{C}$ ve $Td_3= 4567\text{ }^\circ\text{C}$ gözlemlendi. PHY-g-PtBA graft kopolimerin iki bozunma sıcaklığı, PHY-g-PCL graft kopolimerin iki ve üç bozunma sıcaklığı, PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerleri için ise üç bozunma sıcaklığı gözlemlendi. Kopolimerlerdeki birinci bozunma sıcaklığı polimer içerisindeki suyun buharlaşması ve reaksiyona girmeyen yağların bozunması ile ilgili, ikinci ve üçüncü bozunma sıcaklıkları ise eter ve ester bağlarının bozunmasından dolayı olabilir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, hint yağı otooksidasyonu ile PHY elde edilmiştir. Hint yağının otooksidasyonu oda koşullarında havanın oksijeniyle gerçekleştirilmiş olup, % 1.16 peroksit içeren çözünür yapılar elde edilmiştir.

PHY'nın yapısında hem peroksit hem de –OH grupları içerdiği için serbest radikal polimerizasyon ve halka açılma polimerizasyonun da kullanılmıştır. İlk olarak serbest radikal polimerizasyonu ile PHY ve tersiyert bütül akrilat (tBA) monomerinin polimerleştirilmesi sonucu PHY-g-PtBA graft kopolimer sentezlenmiştir. PHY miktarı sabit tutulup tBA miktarı artırılmıştır. tBA miktarı arttıkça PHY-g-PtBA graft kopolimerlerinin polimer dönüşümü ve molekül ağırlığı da artmaktadır. PHY-g-PtBA iki bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PHY miktarı sabit tutulup, tBA miktarları artırılmıştır. İki bloklu graft kopolimerlerde başlangıçta eklenen tBA miktarı arttıkça, graft kopolimerlerde bulunan PtBA miktarı giderek artmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, PHY ve ε-kaprolakton (ε-CL) monomerinin kalay (II) oktanoat varlığında halka açılma polimerizasyonu ile iki bloklu PHY-g-PCL graft kopolimer sentezlenmiştir. PHY miktarı sabit tutulup ε-CL miktarı artırılmıştır. ε-CL miktarı arttıkça PHY-g-PCL graft kopolimerlerin polimer dönüşümü ve molekül ağırlığı da artmaktadır. PHY'nın serbest radikal polimerizasyonu ile halka açılma polimerizasyonlarını karşılaştırdığımızda serbest radikal polimerizasyonu sonucu çok daha yüksek molekül ağırlığına sahip graft kopolimer olduğu görülmüştür.

Çalışmanın son kısmında da hem serbest radikal polimerizasyonu hemde halka açılma polimerizasyonu aynı anda kullanılarak tek basamakta graft kopolimerler sentezlenmiştir. PHY'nın yapısındaki peroksit grupları serbest radikal polimerizasyonu ile tBA monomerini, –OH grupları ise halka açılma polimerizasyonu ile ε-CL monomerini tek basamakta polimerleştirmektedir. Böylece PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerler sentezlenmiştir. PHY, tBA miktarları sabit tutulup ε-CL monomerinin miktarı artırılmıştır. ε-CL monomerinin miktarı arttıkça PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerlerin polimer dönüşümü ve molekül ağırlığı da artmaktadır. PHY ve PHY-g-PtBA PHY-g-PCL, PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerler ¹H NMR, FT-IR, GPC, DSC ve TGA ile karakterize edilmiştir.

Doymamış bitkisel yağ/yağ asitlerinin otoksidasyonu, bir makroperoksit başlatıcı ile sonuçlanır. Bu tez çalışmasında da hint yağının otoksidasyonu ile hidroksil grupları içeren makroperoksit başlatıcı sentezlendi. Hidroksil fonksiyonelli makroperoksit başlatıcı tarafından başlatılan tBA polimerizasyonu ve ϵ -CL polimerizasyonu değerlendirildi. Bu hidroksil ve peroksit işlevsel makroperoksit başlatıcı, hidrofilik ve hidrofobik bloklar içeren, farklı çok bloklü biyobozunur kopolimerler hazırlamak için yeni bir yol açacaktır.



8. KAYNAKLAR

- [1] G. Allen, J. Bevington, ve S. L. Aggarwal, “Comprehensive polymer science, The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers”, *Oxford, New York, Pergamon Press*, sayı 1, ss. 30-35, 1989.
- [2] V. Flaris ve G. Singh, “Recent developments in biopolymers”, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, c. 15, sayı 1, ss. 1-11, 2009.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] A. Allı ve B. Hazer, “Synthesis of a novel macromonomer initiator for atom transfer radical polymerization”, *Self Condensing and Graft Copolymerization*, c. 37, sayı 1, ss. 23-31, 2009.
- [6] 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.
- [7] B. Cakmaklı, B. Hazer, I. O. Tekin, S. Kizgut, M. Koksall, ve Y. Menciloglu, “Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene”, *Macromol Bioscience*, c. 4, sayı 7, ss. 649–655, 2004.
- [8] B. Cakmaklı, B. Hazer, İ. Ö. Tekin, ve F. B. Cömert, “Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) graft copolymers: Biocompatibility and bacterial adhesion”, *Biomacromolecules*, c. 6, sayı 3, ss. 1750-1758, 2005.
- [9] B. Cakmaklı, B. Hazer, İ. Ö. Tekin, Ş. Açıköz, ve M. Can, “Polymeric linoleic acid–polyolefin conjugates: Cell adhesion and biocompatibility”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, c. 84, sayı 1, ss. 73-81, 2007.
- [10] T. Öztürk, M. Gökteş, ve B. Hazer, “One-step synthesis of triarm block copolymers via simultaneous reversible-addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, c. 117, sayı 3, ss. 1638-1645, 2010.
- [11] T. Ozturk ve I. Cakmak, “One-step synthesis of multiphase block copolymers via simultaneous free radical and ring opening polymerization using poly (ethylene oxide) possessing azo group”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, c. 45, sayı 7, ss. 572-577, 2008.
- [12] M. L. Hellaye, C. Lefay, T. P. Davis, M. H. Stenzel, ve C. Barner-Kowollik, “Simultaneous reversible addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, c. 46, sayı 9, ss. 3058-3067, 2008.

- [13] Y. C. Yu, G. Li, H. U. Kang, ve J. H. Youk, “One-step synthesis of poly (alkyl methacrylate)-b-polyester block copolymers via a dual initiator route combining raft polymerization and rop”, *Colloid and Polymer Science*, c. 290, sayı 16, ss. 1707-1712, 2012.
- [14] M. K. Mahanthappa, F. S. Bates, ve M. A. Hillmyer, “Synthesis of ABA triblock copolymers by a tandem ROMP–RAFT strategy”, *Macromolecules*, c. 38, sayı 19, ss. 7890-7894, 2005.
- [15] H. Mori, S. Masuda, ve T. Endo, “Ring-opening copolymerization of 10-methylene-9,10 dihydroanthryl-9-spirophenylcyclopropane via free radical and RAFT processes”, *Macromolecules* c. 41, ss. 632–639, 2008.
- [16] D. H. Han ve C. Y. Pan, “Preparation and characterization of heteroarm H-shaped terpolymers by combination of reversible addition-fragmentation transfer polymerization and ring-opening polymerization,” *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, c. 45, sayı 5, ss. 789-799, 2007.
- [17] X. W. Xu ve J. L. Huang, “Synthesis and characterization of amphiphilic copolymer of linear poly (ethylene oxide) linked with [poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(ϵ -caprolactone)] using sequential controlled polymerization”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, c. 44, sayı 1, ss. 467-476, 2006.
- [18] J. Liu ve C. Y. Pan, “Synthesis and characterization of H-shaped copolymers by combination of RAFT polymerization and CROP”, *Polymer*, c. 46, sayı 24, ss. 11133-11141, 2005.
- [19] A. Allı, S. Allı, C. R. Becer, ve B. Hazer, “One-pot synthesis of poly (linoleic acid)-g-poly(styrene)-g-poly(ϵ -caprolactone) graft copolymers”, *Journal of the American Oil Chemists Society*, c. 91, sayı 5, ss. 849-858, 2014.
- [20] D. L. Maia ve F. A. Fernandes, “Effects of operating conditions on the copolymerization of castor oil maleate–styrene by suspension polymerization,” *Macromolecular Reaction Engineering*, c. 13, sayı 5, ss. 45-47, 2019.
- [21] J. W. Li, W. C. Tsen, C. H. Tsou, M. C. Suen, ve C. W. Chiu, “Synthetic environmentally friendly castor oil based-polyurethane with carbon black as a microphase separation promoter,” *Polymers*, c. 11, sayı 8, ss. 1333, 2019.
- [22] H. Arıoğlu, “Türkiye’de yağlı tohum ve ham yağ üretimi, sorunlar ve çözüm önerileri,” *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, c. 25, sayı 2, ss. 357-368, 2016.
- [23] R. P. Wool ve X. S. Sun, “Bio-Based Polymers and Composites”, *Elsevier, Academic Press*, Burlington, USA, 1. Baskı, 2005, ss. 5.
- [24] K. F. Adekunle, “A review of vegetable Oil-Based polymers: Synthesis and applications”, *Journal of Applied Polymer Science*, c. 5, sayı 3, ss. 34-40, 2015.
- [25] H. Esen, S. Küsefođlu, 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.
- [26] F. Shahidi, “Nutraceutical and specialty lipids and their co-products”, *Taylor Francis Group: Boca Raton*, 2006, ss. 73–90.

- [27] C. Varlık, N. Erkan, ve T. Baygar, “Su ürünleri besin bileşimi”, *Su Ürünleri İşleme Teknolojisi*, İstanbul Üniversitesi, yayın no: 4465, ss. 1-43, 2004.
- [28] D. Smith ve D. Hume, “Comparison of assay methods for n₂ fixation utilizing white bean and soybean”, *Canadian Journal of Plant Science*, c. 67, sayı 1, ss. 11-19, 1987.
- [29] Ö. Süzer ve O. Özkanlı, “Bölge mutfaklarının kullanılan malzemeler bağlamında değerlendirilmesi: Gaziantep yemekleri üzerine bir inceleme”, *Safran Kültür ve Turizm Araştırmaları Dergisi*, c. 3, sayı 2, ss. 117-138, 2012.
- [30] B. R. Moser, “Influence of blending canola, palm, soybean, ve sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel”, *Energy and Fuels*, c. 22, sayı 6, ss. 4301-4306, 2008.
- [31] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, ve K. Ogura, “Self-assembly of ten molecules into nanometre-sized organic host frameworks”, *Nature*, c. 378, sayı 6556, ss. 469-471, 1995.
- [32] Ş. S. Seçilmiş, “Yağ rafinasyonu sırasında İnsan beslenmesinde önemli fonksiyonel bileşenlerde değişimler ve zararlı rafinasyon bileşenlerinin oluşumu”, *Akademik Gıda*, c. 18, sayı 3, ss. 331-338, 2020.
- [33] H. Azi, “Bir dizel motorda hint yağı biyodizeli ve dietil eter kullanımının motor performansına ve emisyonlara etkisinin araştırılması”, Yüksek lisans tezi, Makine Mühendisliği, Fen Bilimleri Enstitüsü, Batman Üniversitesi, Batman, Türkiye, 2017.
- [34] D. S. Ogunniyi, “Castor oil: A vital industrial raw material”, *Bioresource Technology*, c. 97, sayı 9, ss. 1086-1091, 2006.
- [35] T. Baytop, N. Sutlupinar, ve J. Phillipson, “Alkaloids from colchicum turcicum”, *Planta Medica*, c. 38, sayı 3, ss. 273-274, 1980.
- [36] F. Güner, S. Usta, A. Erciyes, ve Y. Yagci, “Styrenation of triglyceride oils by macromonomer technique”, *Journal of Coatings Technology*, c. 72, sayı 907, ss. 107-110, 2000.
- [37] B. E. V. Wyk, B. V. Oudtshoorn, ve N. Gericke, *Medicinal Plants of South Africa*, Johannesburg, South Africa: Briza Publications, 1997, ss. 216-217.
- [38] V. Scholz ve J. N. Da Silva, “Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel”, *Biomass ve Bioenergy*, c. 32, sayı 2, ss. 95-100, 2008.
- [39] W. H. Tallent ve G. Sumrell, “Production, chemistry and commercial applications of various chemicals from castor oil”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, c. 51, ss. 65-71, 1974.
- [40] N. Cherry, “Spilling the beans about castor oil and its derivatives”, *National Lubricating Grease Institute Spokesman*, c. 64, sayı 1, ss. 18-21, 2000.
- [41] V. E. Tyler, L. Brady, ve J. Robbers, “Illustrated with Numerous chemical structures, figures and photographs”, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9. baskı, Philadelphia, USA: Lea & Febiger, c. 7, ss. 82-97, 1988.
- [42] D. Swern, “Bailey's Industrial Oil and Fat Products”, *John and Wiley Sons*, c. 1, ss. 233-238, 1979.

- [43] M. Saçak, "Polimer Kimyası", *Gazi Kitabevi*, Ankara, Türkiye, 2004, ss. 372-385.
- [44] R. J. Young ve P. A. Lovell, "Introduction to Polymers", *New York, USA: CRC press*, 3. baskı, c. 2, ss. 20-22, 2011.
- [45] M. Saçak, "Polimer Kimyasına Giriş", *Gazi Kitabevi* Ankara, Türkiye, 1998, ss. 6-13.
- [46] G. Odian, "Principles of Polymerization", *Ionic Chain Polymerization*, New York, USA: Mc. Graw-Hill Book Company, ss. 372- 386, 1974.
- [47] J. Bailar Jr., "Coordination Chemistry", *Coordination Interscience*, c. 1, Boston, USA: Springer, 1969, ss. 1-25.
- [48] C. Obuah, J. H. Jordaan, D. P. Otto, Y. Lochee, ve T. Nyokong, "Ferrocenylpyrazolyl)zinc(II) benzoates as catalysts for the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone", *Polyhedron*, c. 90, ss.154-164. 2015.
- [49] K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, ve K. M. Shakesheff, "Polymeric systems for controlled drug release", *Chemical Reviews*, c. 99, sayı 11, ss. 3181-3198, 1999.
- [50] D. Mooney, G. Organ, J. Vacanti, ve R. Langer, "Design and fabrication of biodegradable polymer devices to engineer tubular tissues", *Cell Transplantation*, c. 3, sayı 2, ss. 203-210, 1994.
- [51] W. H. Carothers, G. Dorough, ve F. V. Natta, "Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters", *Journal of the American Chemical Society*, c. 54, sayı 2, ss. 761-772, 1932.
- [52] V. Guarino, F. Causa, P. Taddei, M. Foggia, G. Ciapetti, ve D. Martini, "Polylactic acid fibre-reinforced polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, c. 29, sayı 27, ss. 3662-3670, 2008.
- [53] J. M. Anderson ve M. S. Shive, "Biodegradation and biocompatibility of pla and plga microspheres", *Advanced Drug Delivery Reviews*, c. 28 sayı 1, ss. 5-24, 1997.
- [54] T. G. Park, "Degradation of poly (lactic-co-glycolic acid) microspheres: Effect of copolymer composition", *Biomaterials*, c. 16, sayı 15, ss. 1123-1130, 1995.
- [55] B. G. Soares, M. E. Leyva, G. M. O. Barra, ve D. Khastgir, "Dielectric behavior of polyaniline synthesized by different techniques", *European Polymer Journal*, c. 42, sayı 3, ss. 676-686, 2006.
- [56] S. Eşsiz, B. Sarı, ve N. Eldemir, "Effect of synthetic route on structural and morphological properties of poly (thiophene-co-indole)", *Polymer Science Series*, c. 56, sayı 5, ss. 593-602, 2014.
- [57] W. Amass, A. Amass, ve B Tighe, "A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies", *Polymer International*, c. 47, sayı 2, ss. 89-144, 1998.
- [58] R. Chandra ve R. Rustgi, "Biodegradable polymers", *Progress in Polymer Science*, c. 23, sayı 7, ss.1273-1335, 1998.

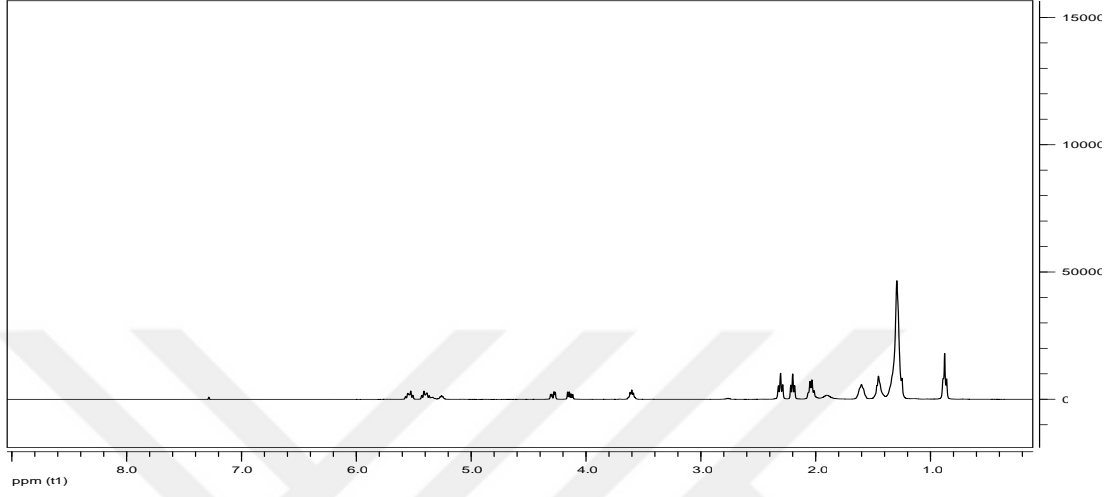
- [59] J. M. Anderson ve M. S. Shive, “Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, c. 28 sayı 1, ss. 5-24, 1997.
- [60] S. Kim ve B. E. Dale, “Life cycle assessment of various cropping systems utilized for producing biofuels: Bioethanol and biodiesel”, *Biomass and Bioenergy*, c. 29, sayı 6, ss. 426-439, 2005.
- [61] D. Garlotta, “A literature review of poly(lactic acid)”, *Journal of Polymers and the Environment*, c. 9, sayı 2, ss. 63-84, 2001.
- [62] E. T. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, ve P. R. Gruber, “Applications of life cycle assessment to natureworks™ polylactide (PLA) production”, *Polymer Degradation and Stability*, c. 80, sayı 3, ss. 403-419, 2003.
- [63] J. R. Dorgan, H. Lehermeier, ve M. Mang, “Thermal and rheological properties of commercial-grade poly (Lactic Acid)”, *Journal of Polymers and the Environment*, c. 8, sayı 1, ss. 1-9, 2000.
- [64] R. A. Miller, J. M. Brady, ve D. E. Cutright, “Degradation rates of oral resorbable implants (polylactates and polyglycolates): Rate modification with changes in pla/pgs copolymer ratios”, *Journal of Biomedical Materials Research*, c. 11, sayı 5, ss. 711-719, 1977.
- [65] Z. Zhang, X. Xiong, J. Wan, L. Xiao, L. Gan, ve Y. Feng, “Cellular uptake and intracellular trafficking of PEG-b-PLA polymeric micelles”, *Biomaterials*, c. 33, sayı 29, ss. 7233-7240, 2012.
- [66] F. J. Natta, J. W. Hill, ve W. Carothers, “Polymerization and ring formation, ϵ -caprolactone and its polymers”, *Journal of the American Chemical Society*, c. 56, ss. 455-459, 1934.
- [67] C. G. Pitt, “Poly- ϵ -caprolactone and its copolymers”, *Drugs and the Pharmaceutical Sciences*, c. 45, ss. 71-120, 1990.
- [68] M. Okada, “Chemical syntheses of biodegradable polymers”, *Progress in Polymer Science*, c. 27, sayı 1, ss. 87-133, 2002.
- [69] L. S. Nair ve C. T. Laurencin, “Biodegradable polymers as biomaterials”, *Progress in Polymer Science*, c. 32, sayı 8, ss. 762-798, 2007.
- [70] S. Ali Akbari Ghavimi, M. H. Ebrahimzadeh, M. Solati Hashjin, ve N. A. Abu Osman “Polycaprolactone/starch composite: Fabrication, structure, sroperties, and applications”, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, c. 103, sayı 7, ss. 2482-2498, 2015.
- [71] M. Li, Y. L. Cheng, N. Fu, D. Li, B. Adhikari, ve X. D. Chen, “Isolation and characterization of corncob cellulose fibers using microwave-assisted chemical treatments”, *International Journal of Food Engineering*, c. 10, sayı 3, ss. 427-436, 2014.
- [72] J. C. Middleton ve A. J. Tipton, “Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices”, *Biomaterials*, c. 21, sayı 23, ss. 2335-2346, 2000.
- [73] M. Niaounakis, “7-Medical, dental, and pharmaceutical applications”, *In Biopolymers: Applications and Trends*, Oxford, UK: William Andrew Publishing, 2015, ss. 291–405.

- [74] V. L. Finkenstadt ve B. Tisserat, "Poly (Lactic Acid) and osage orange wood fiber composites for agricultural mulch films", *Industrial Crops and Products*, c. 31, sayı 2, ss. 316-320, 2010.
- [75] R. Augustine, R. Rajendran, U. Cvelbar, M. Mozetic, ve A. George, "Biopolymers for health, food, and cosmetic applications", *Handbook of Biopolymer-Based Materials: From Blends and Composites to Gels and Complex Networks*, c. 5, ss. 801-849, 2013.
- [76] 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.

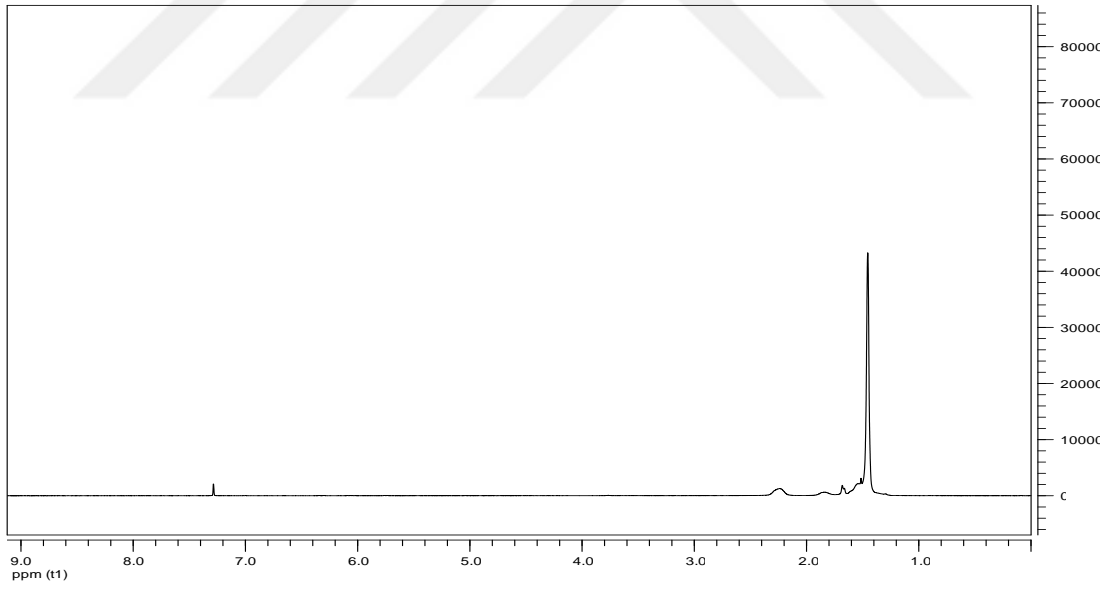


9. EKLER

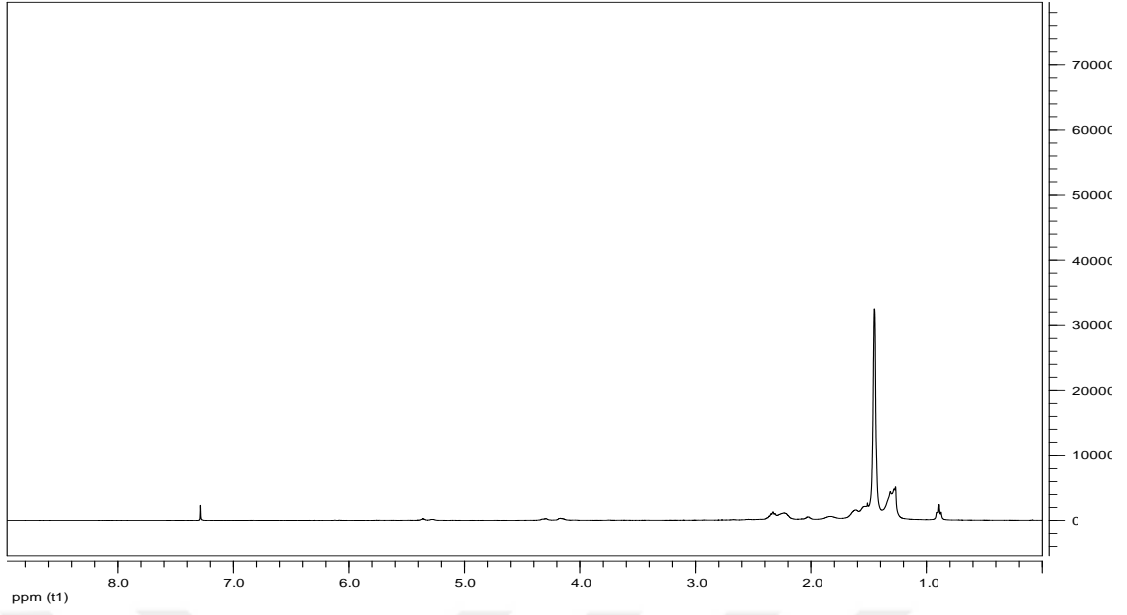
9.1. EK 1: ^1H NMR SPEKTRUMLARI



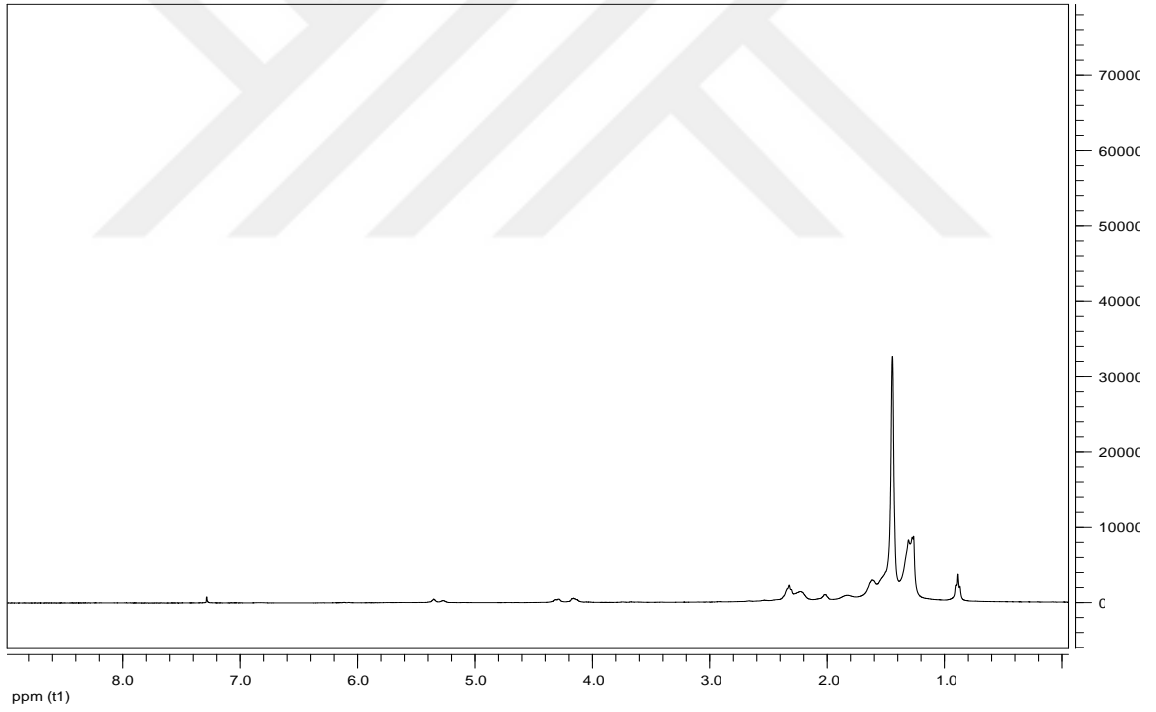
Şekil 9.1. PHY'nin ^1H NMR spektrumu.



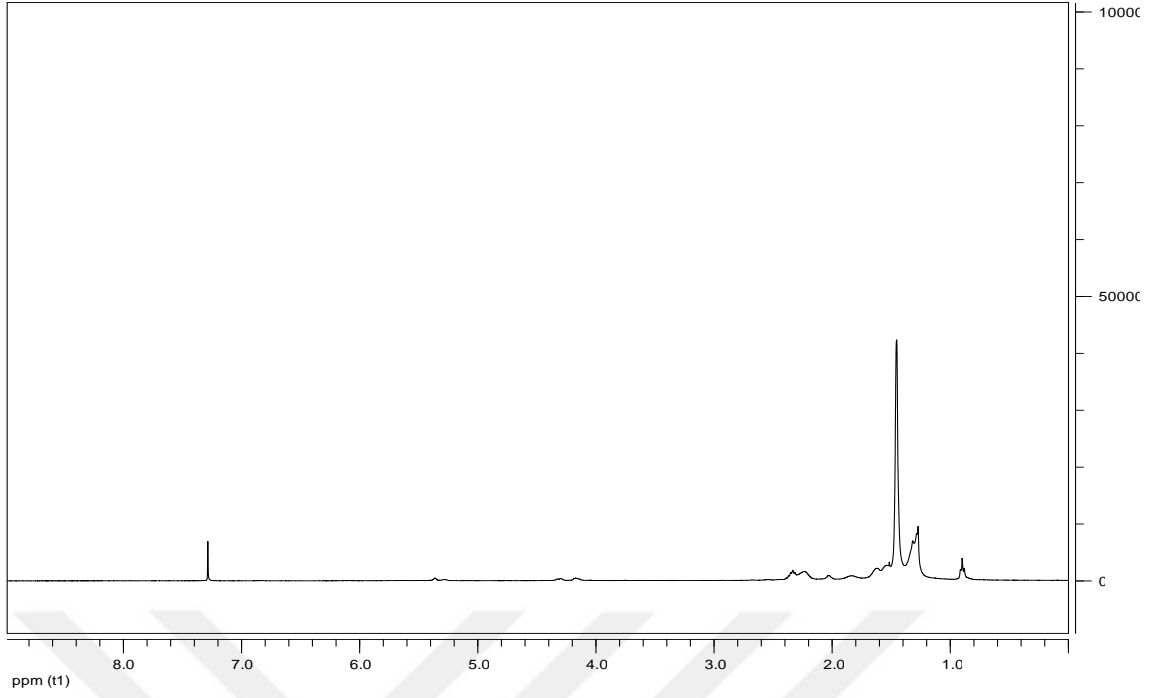
Şekil 9.2. PtBA ^1H NMR spektrumu.



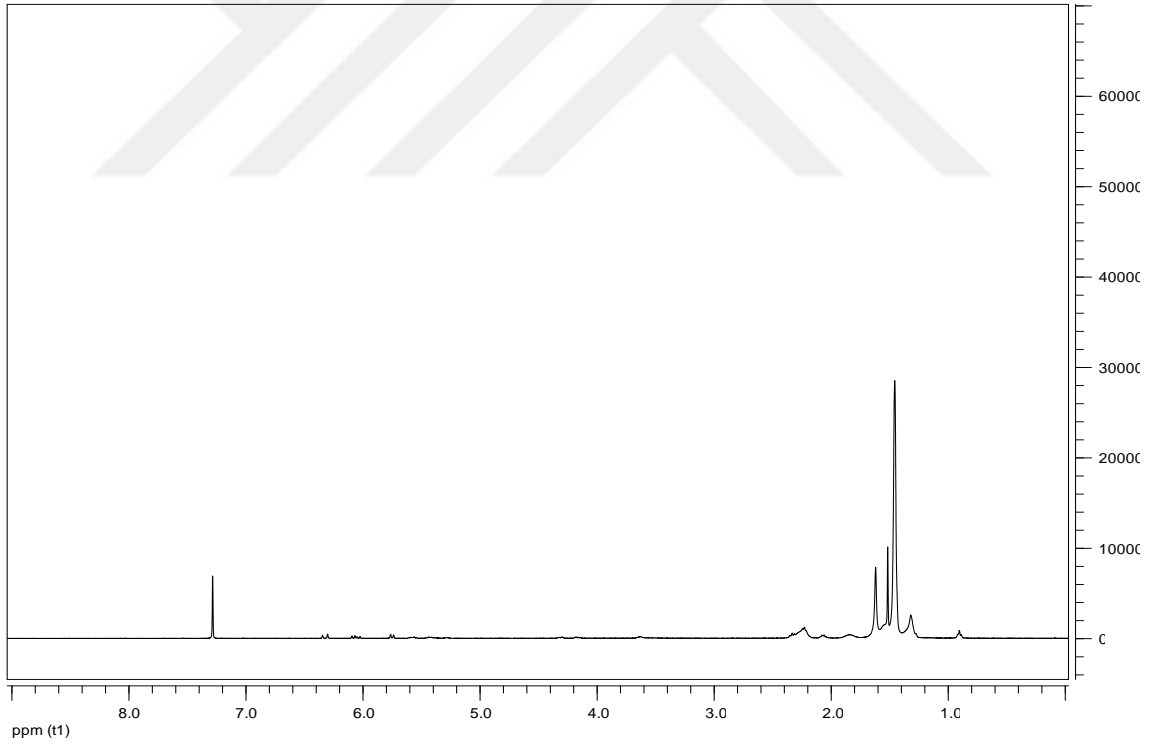
Şekil 9.3. PHY-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYtBA-1).



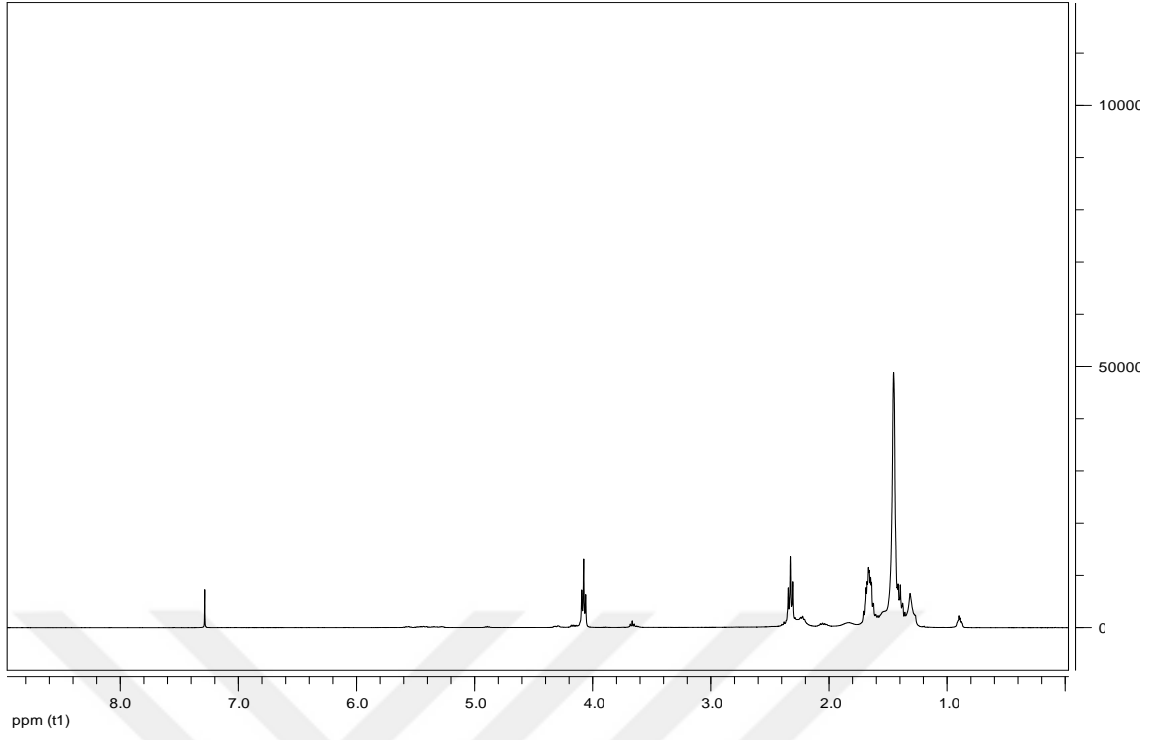
Şekil 9.4. PHY-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYtBA-2).



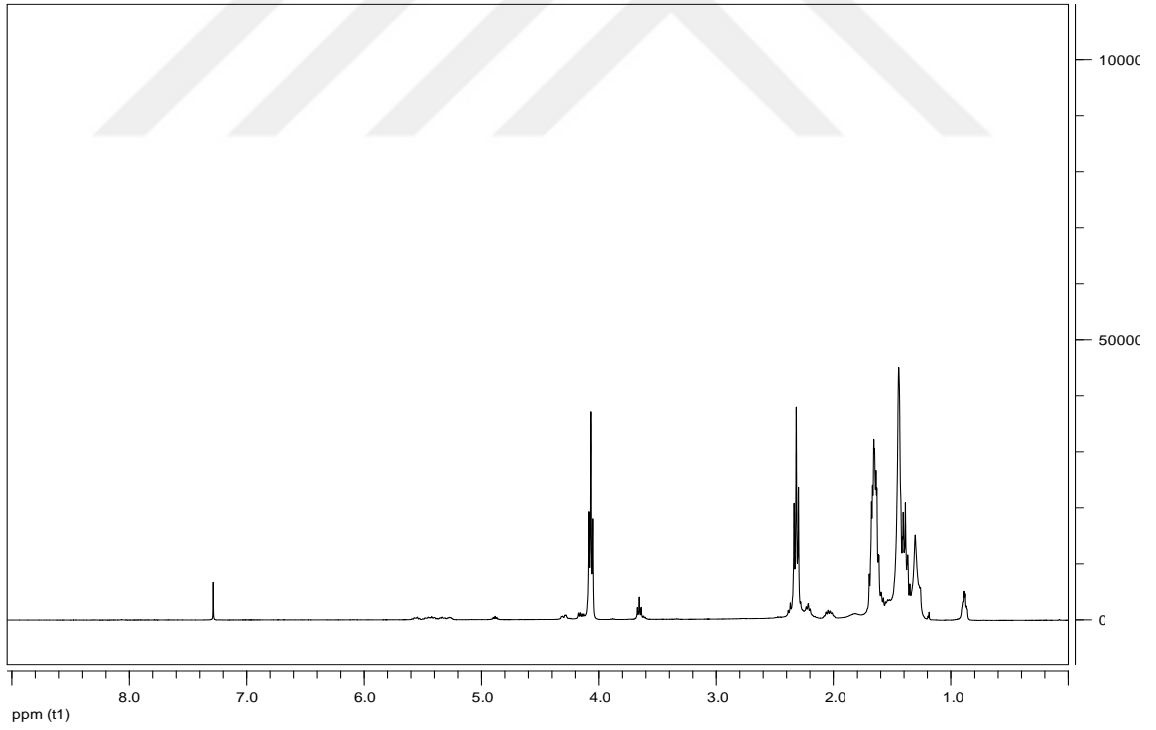
Şekil 9.5. PHY-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYtBA-3).



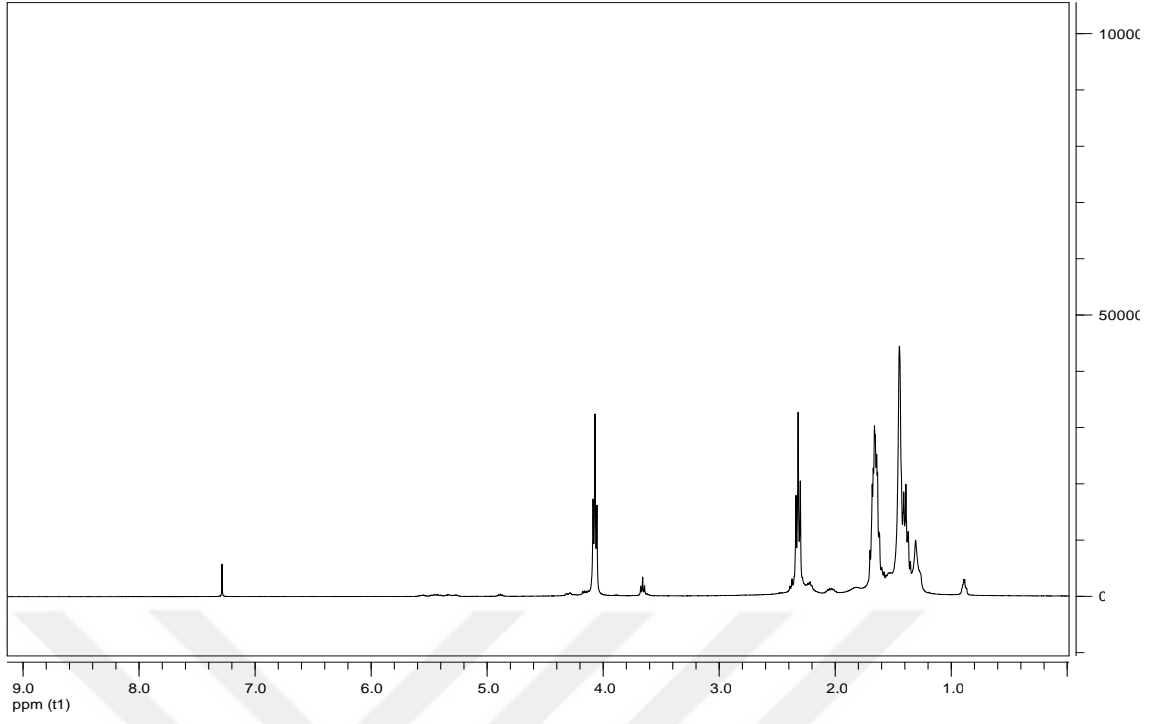
Şekil 9.6. PHY-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYtBA-4).



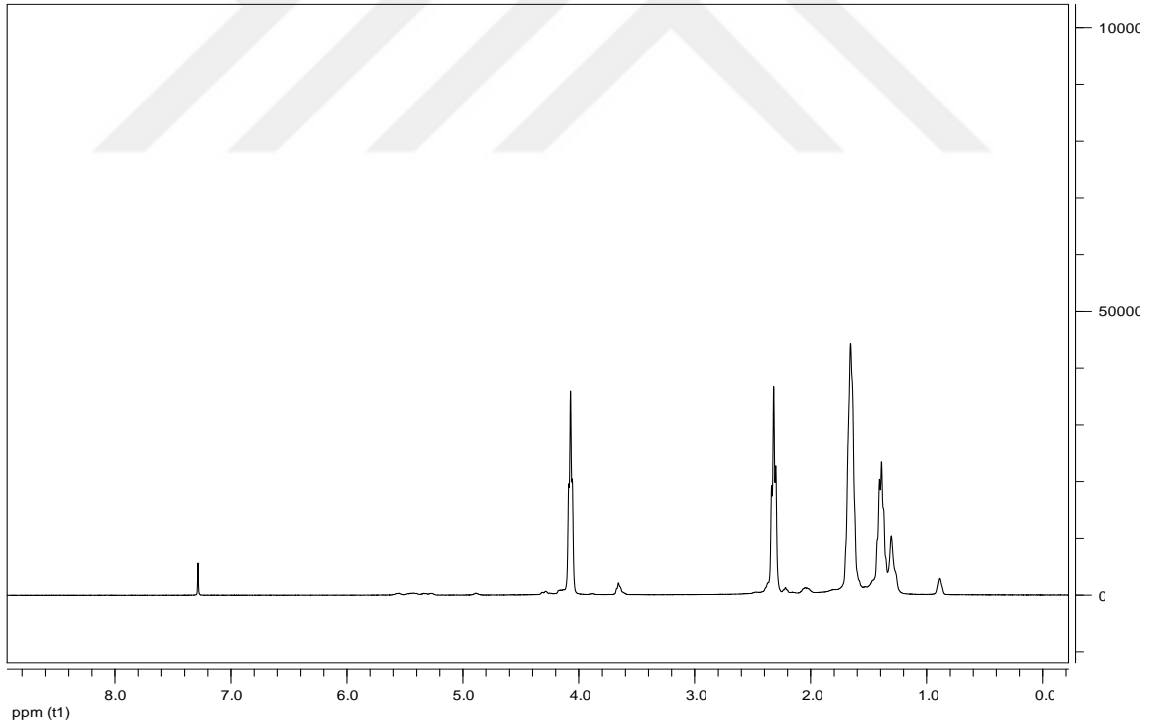
Şekil 9.7. PHY-g-PCL graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYCL-1).



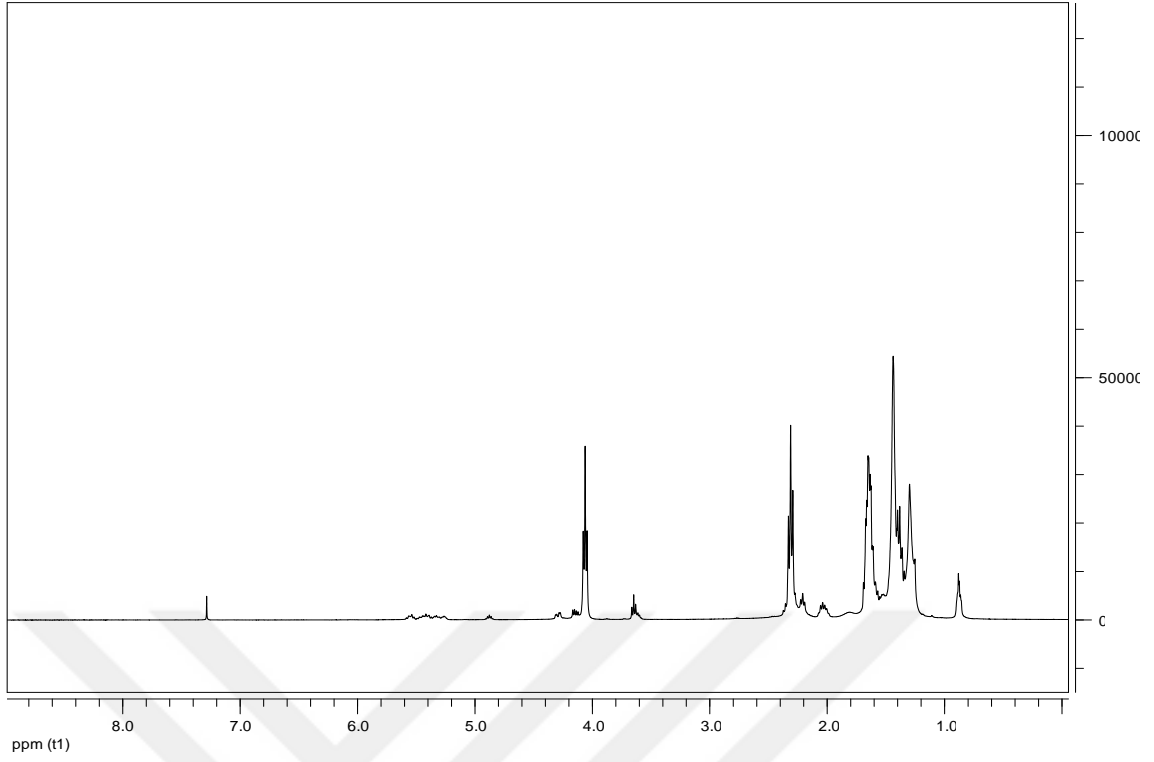
Şekil 9.8. PHY-g-PCL graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYCL-2).



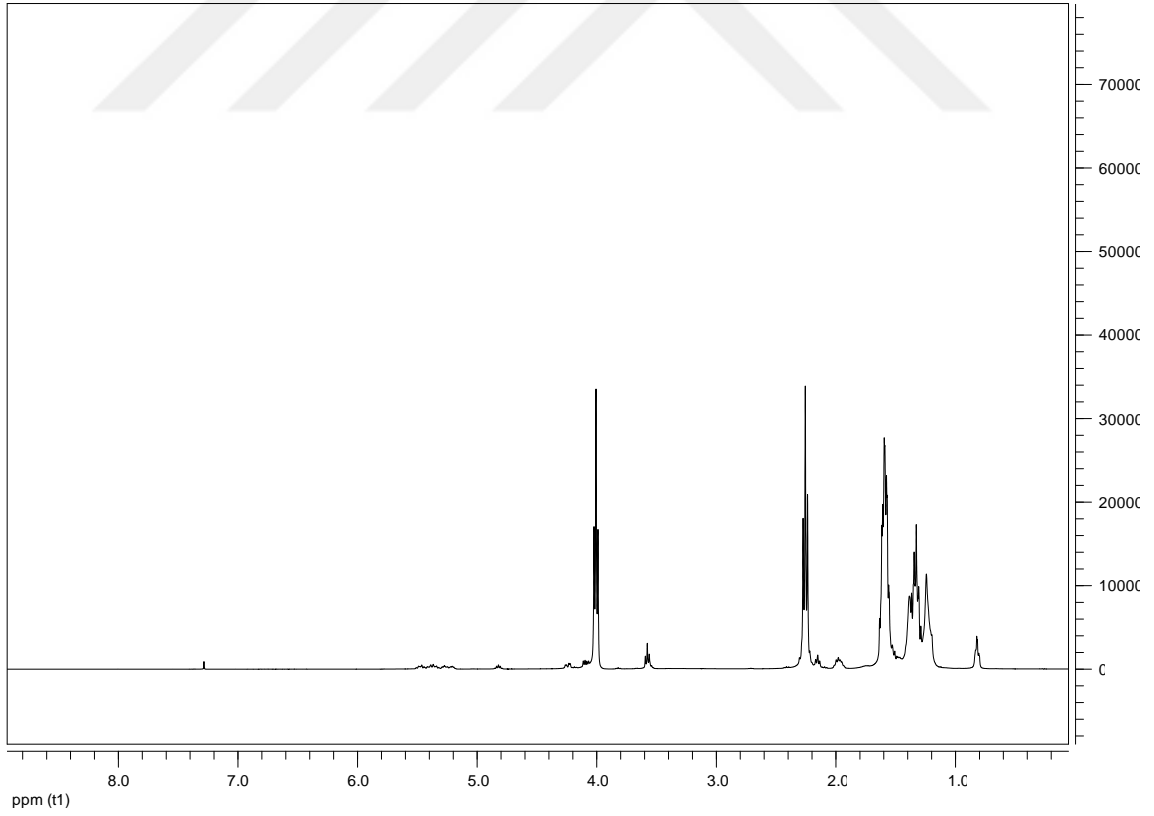
Şekil 9.9. PHY-g-PCL graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYCL-3).



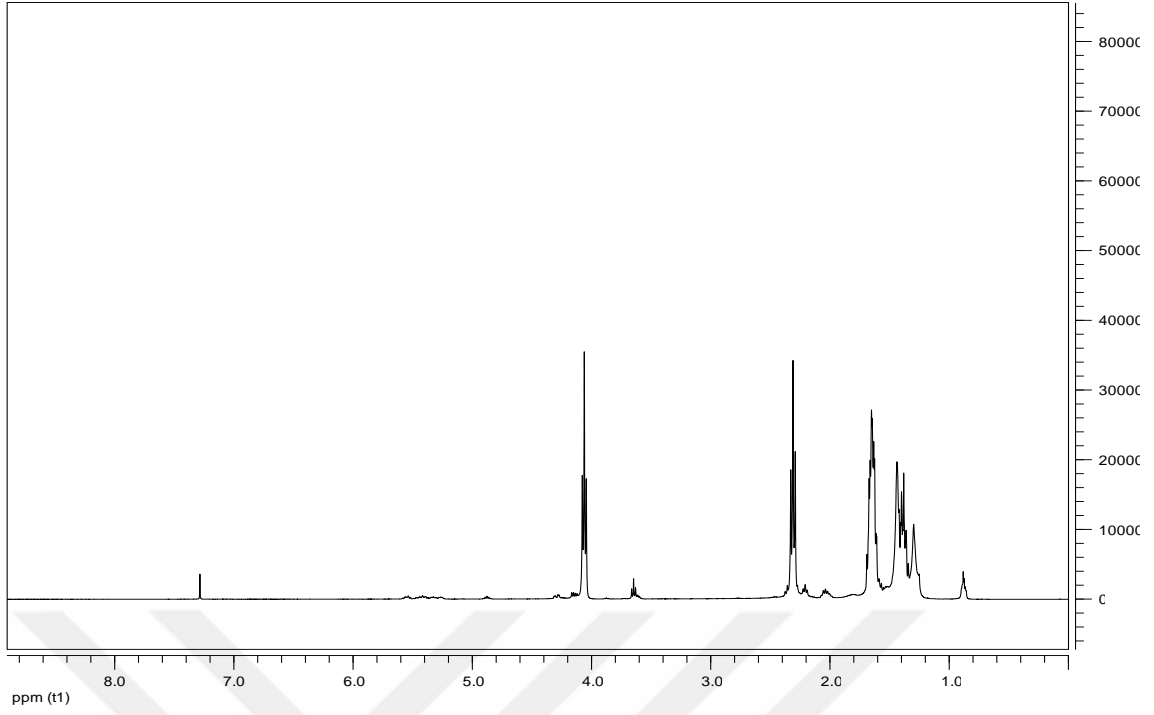
Şekil 9.10. PHY-g-PCL graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYCL-4).



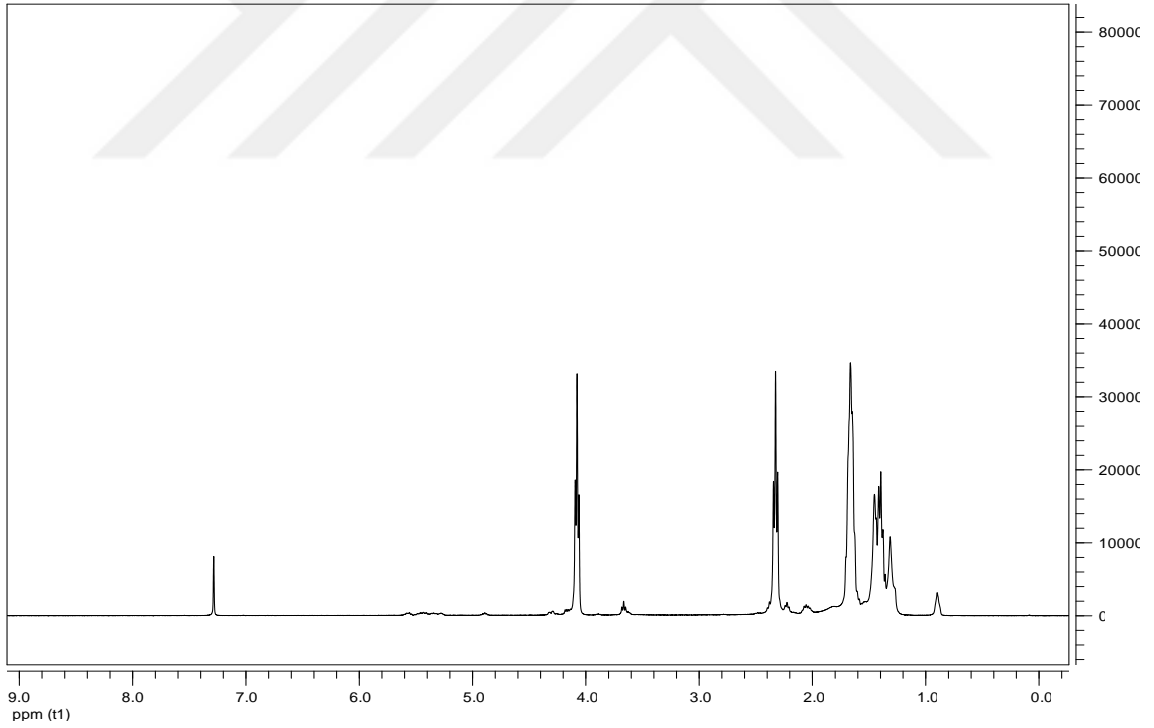
Şekil 9.11. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYtBACL-1).



Şekil 9.12. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYtBACL-2).

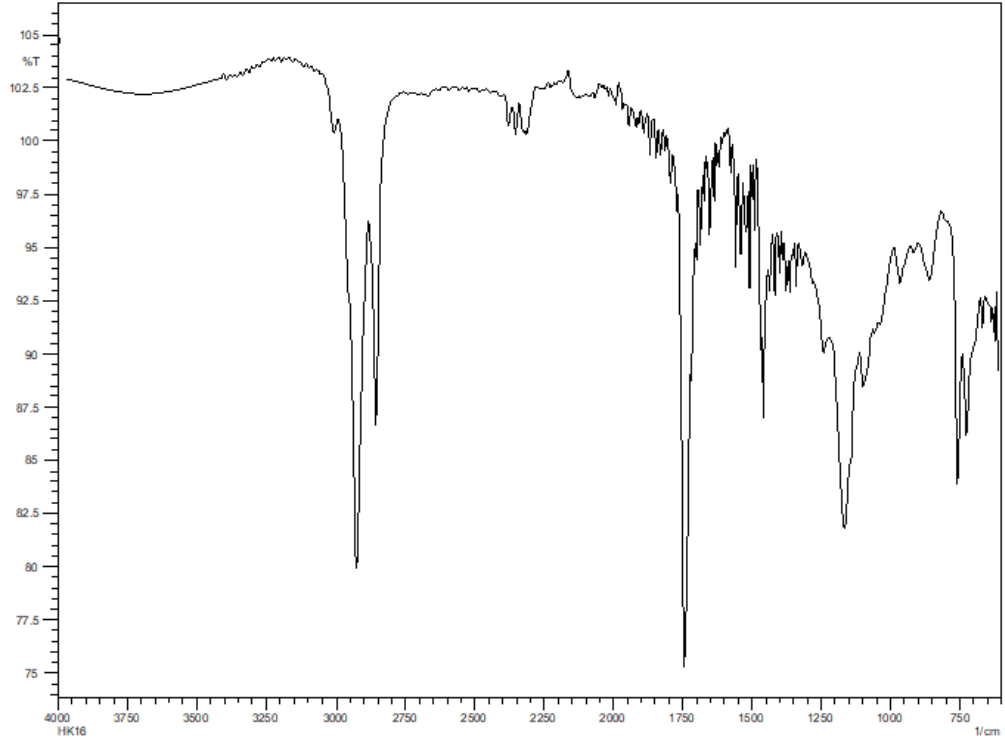


Şekil 9.13. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYtBACL-3).

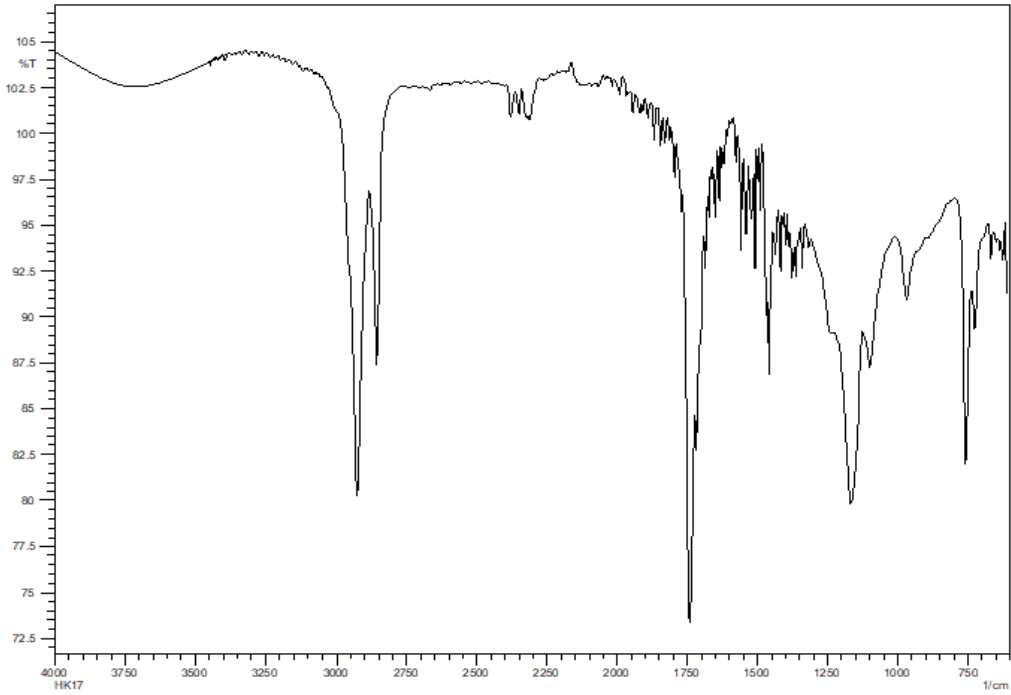


Şekil 9.14. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PHYtBACL-4).

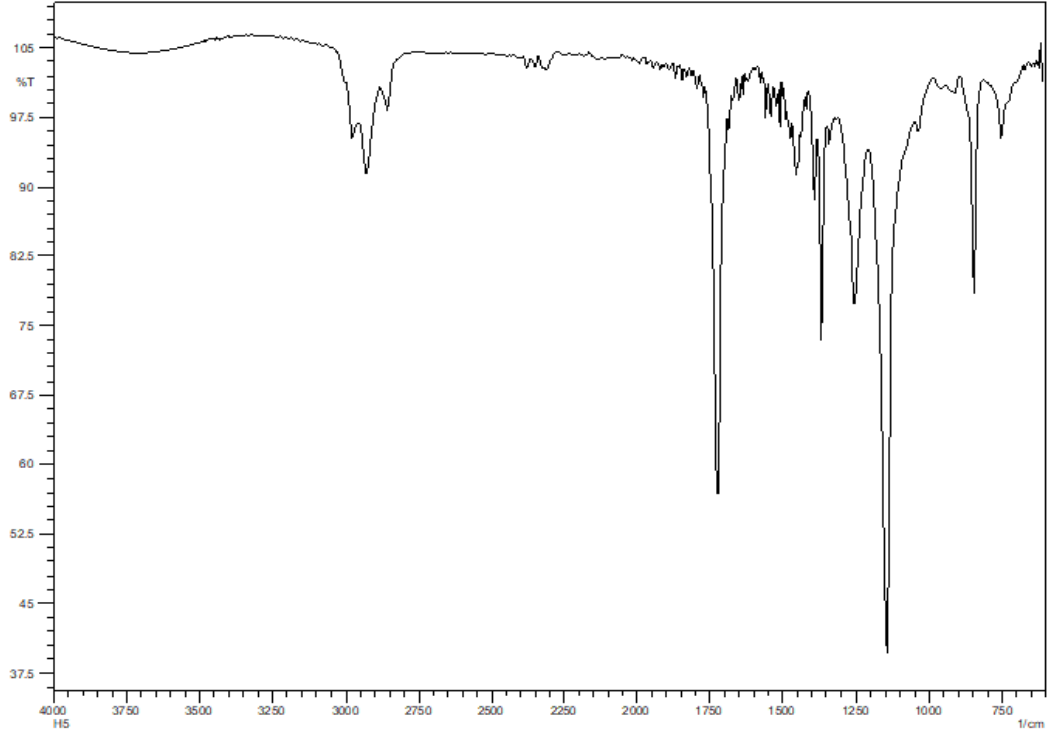
9.2. EK 2: EK 1: FT-IR SPEKTRUMLARI



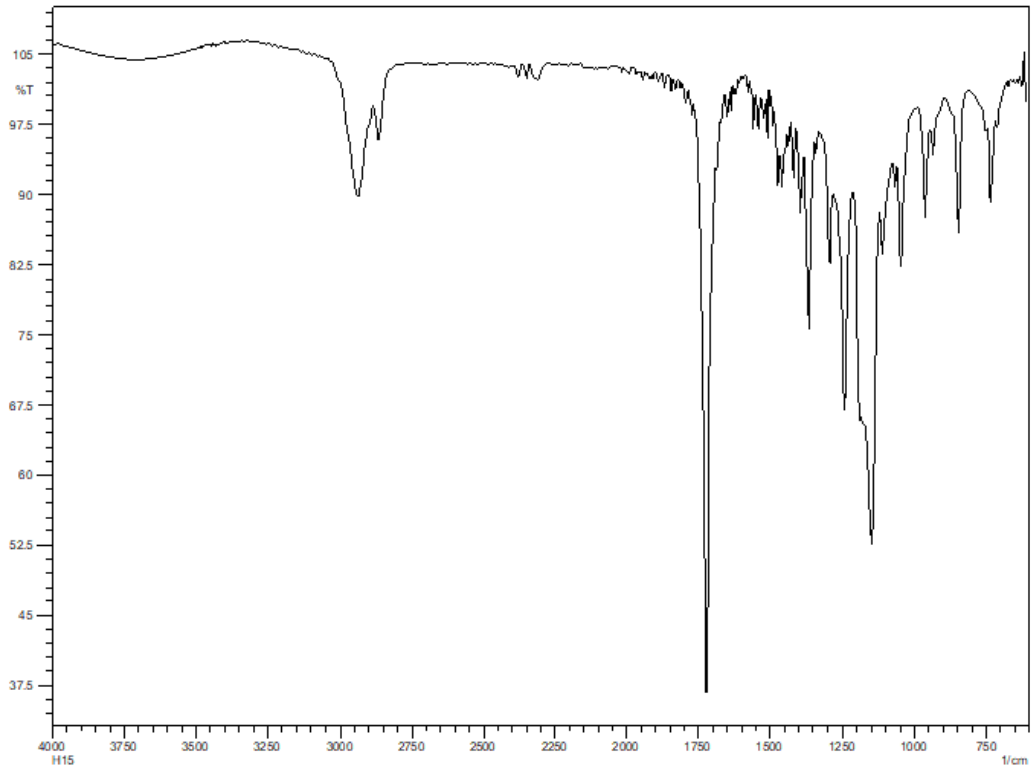
Şekil 9.15. HY'nın FT-IR spektrumu.



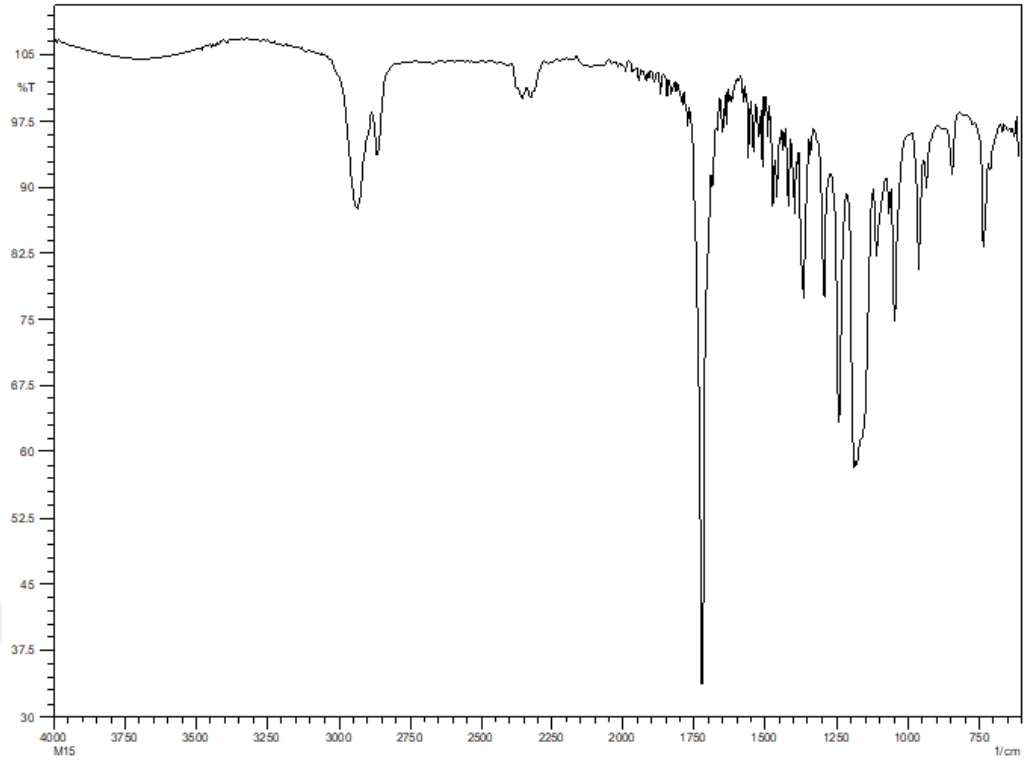
Şekil 9.16. PHY'nin FT-IR spektrumu.



Şekil 9.17. PHY-g-PtBA graft kopolimerin FT-IR spektrumu (PHYPtBA-4).

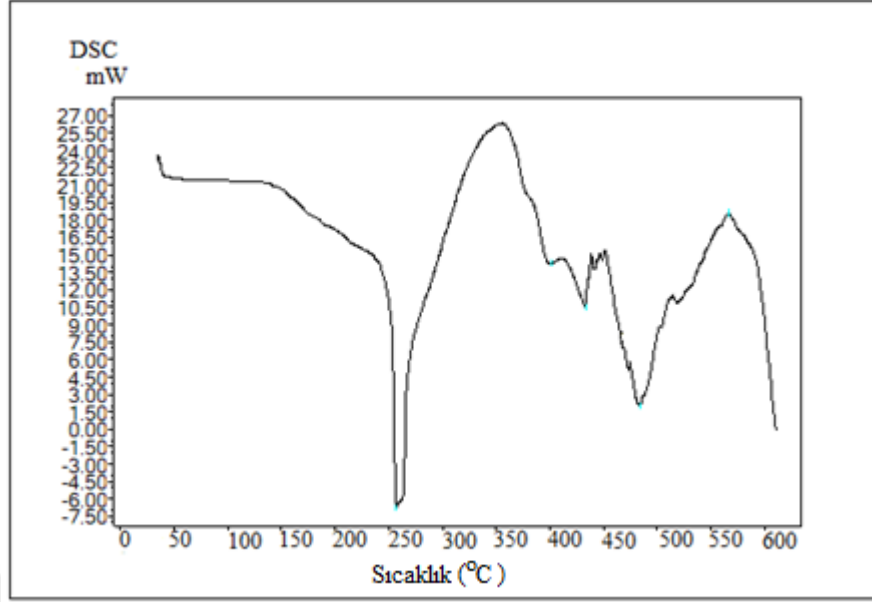


Şekil 9.18. PHY-g-PCL graft kopolimerin FT-IR spektrumu (PHYCL-3).

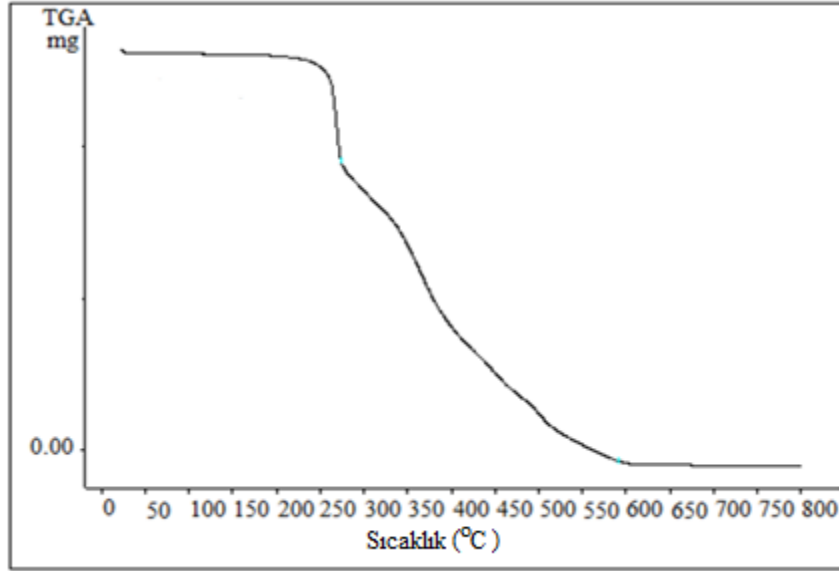


Şekil 9.19. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimerin FT-IR spektrumu (PHYtBACL-4).

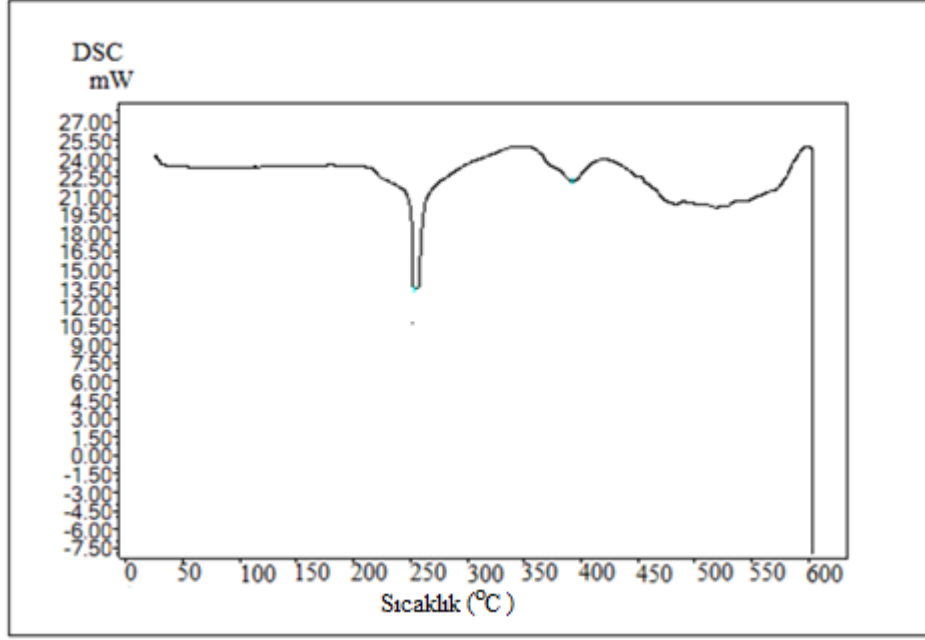
9.3. EK 3:EK 1: DSC VE TGA DİYAGRAMLARI



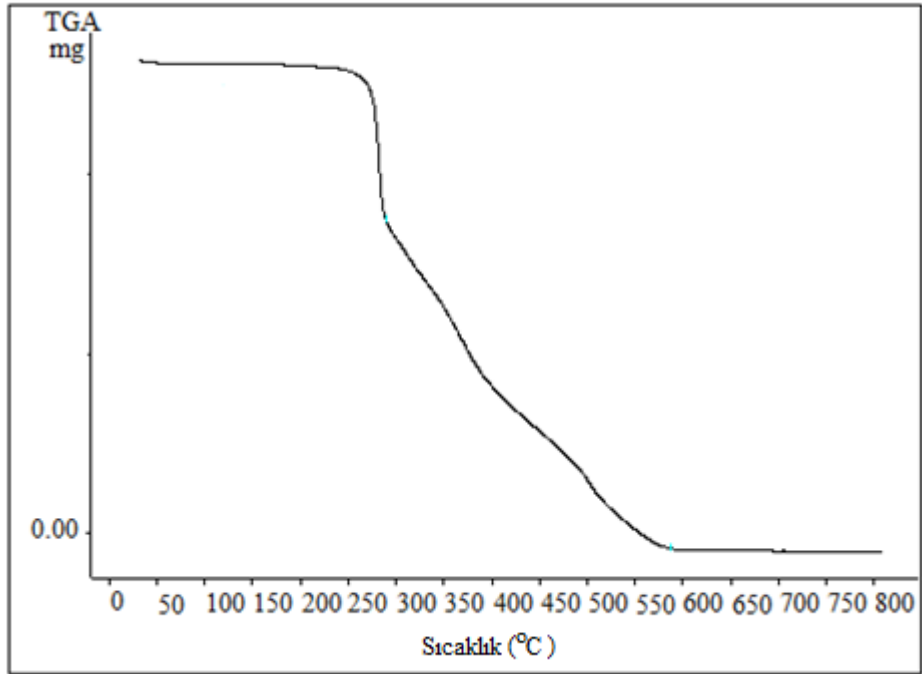
Şekil 9.20. PHY-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBA-1).



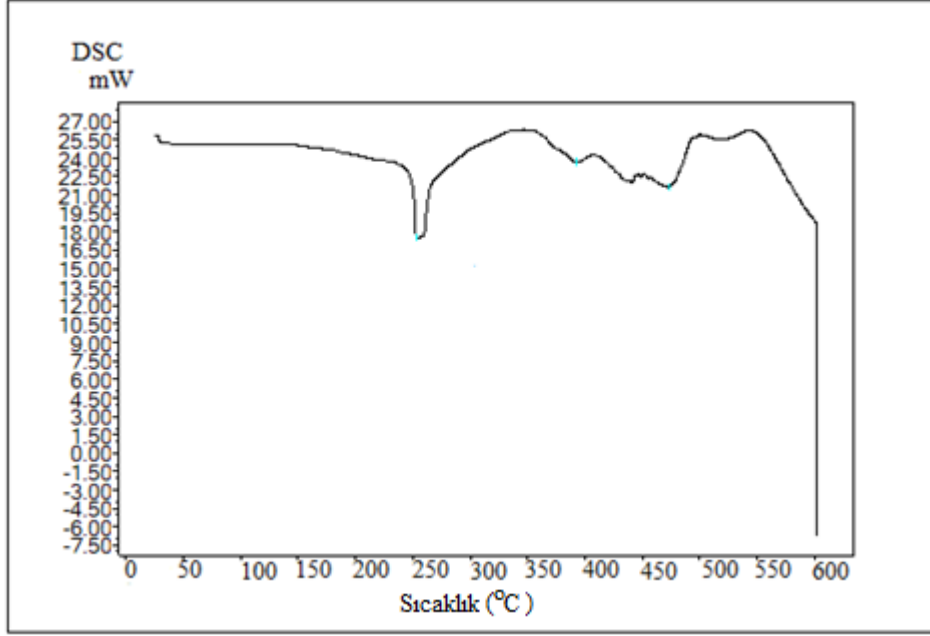
Şekil 9.21. PHY-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBA-1).



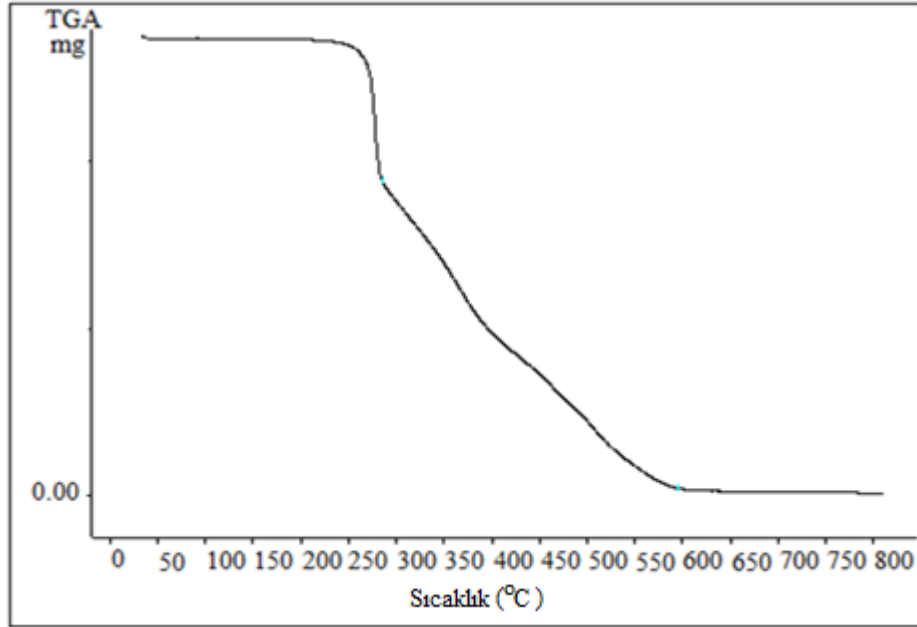
Şekil 9.22. PHY-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBA-2).



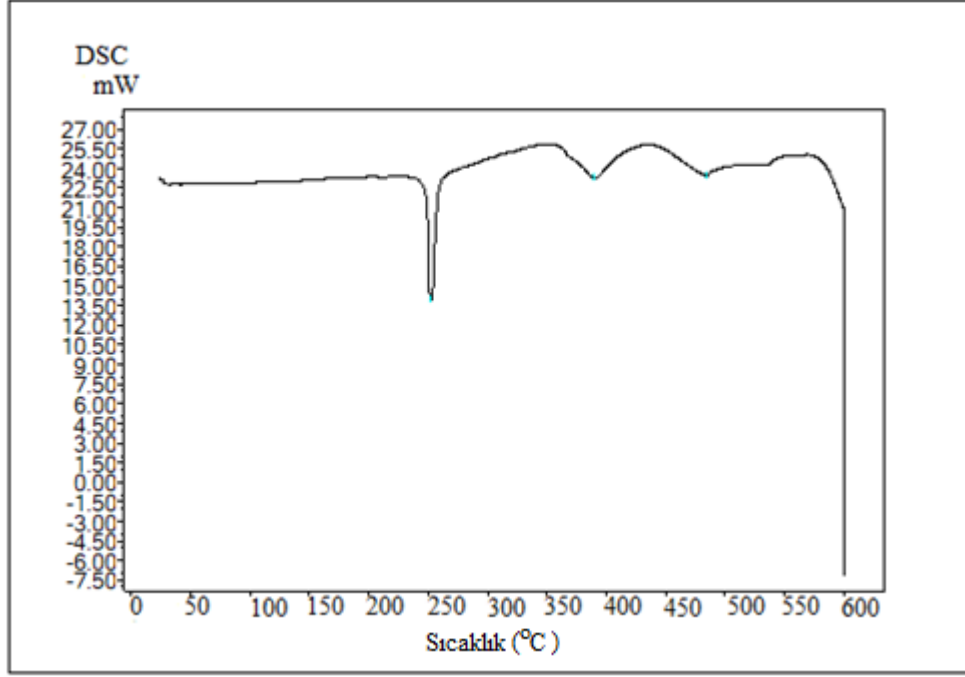
Şekil 9.23. PHY-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBA-2).



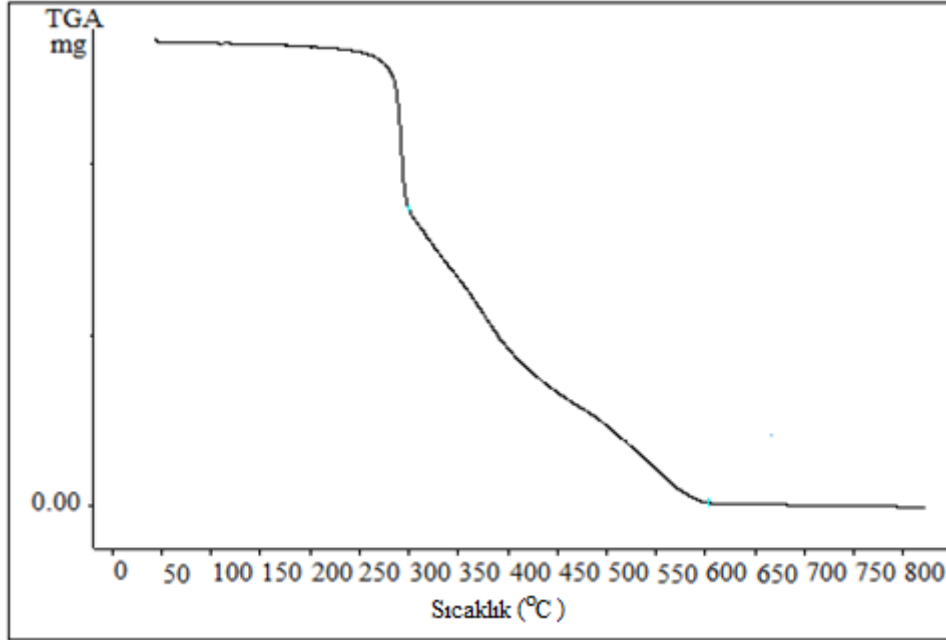
Şekil 9.24. PHY-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBA-3).



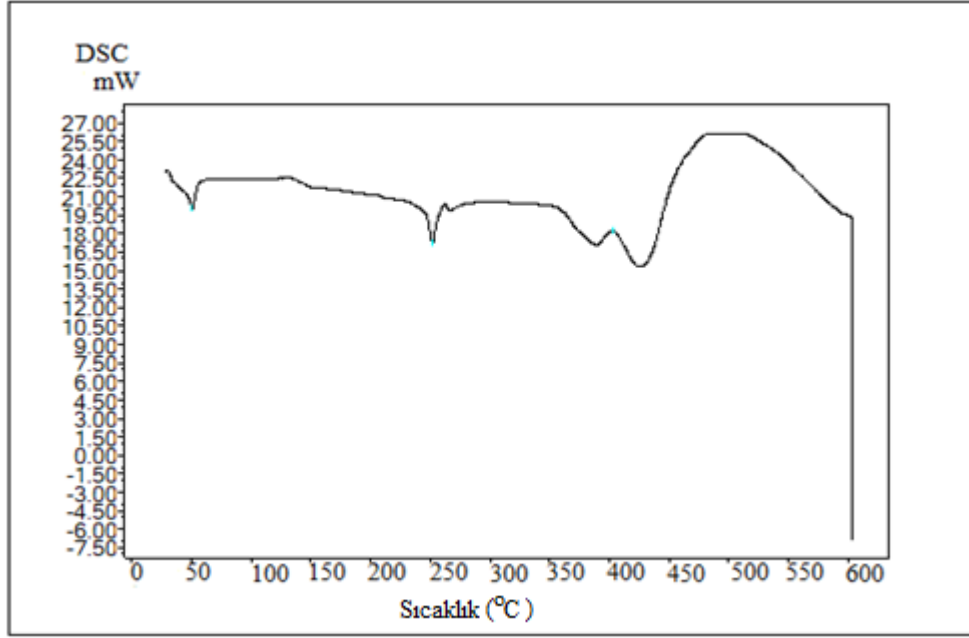
Şekil 9.25. PHY-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBA-3).



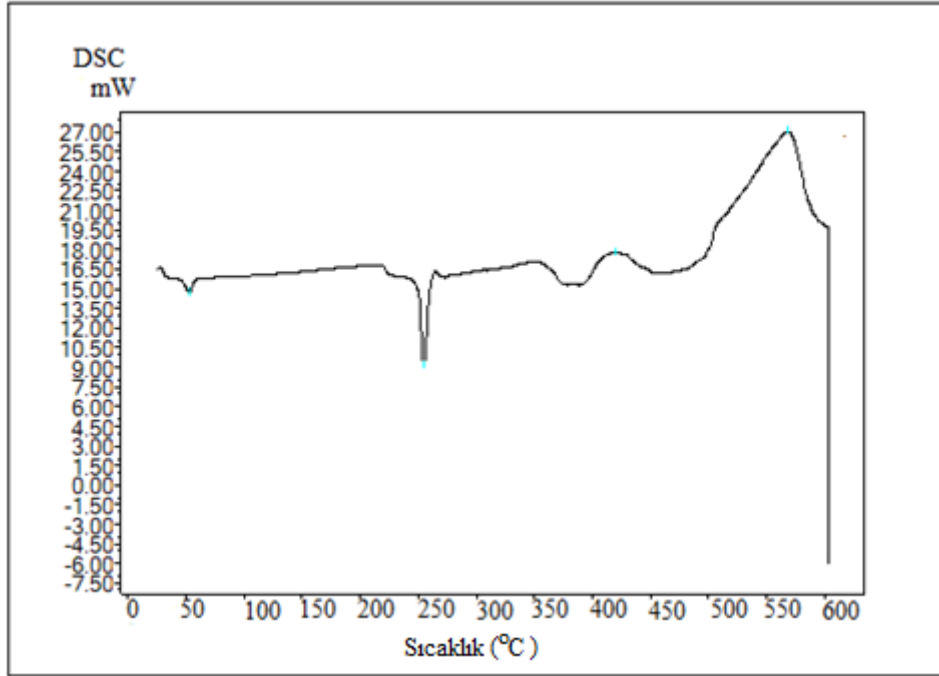
Şekil 9.26. PHY-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBA-4).



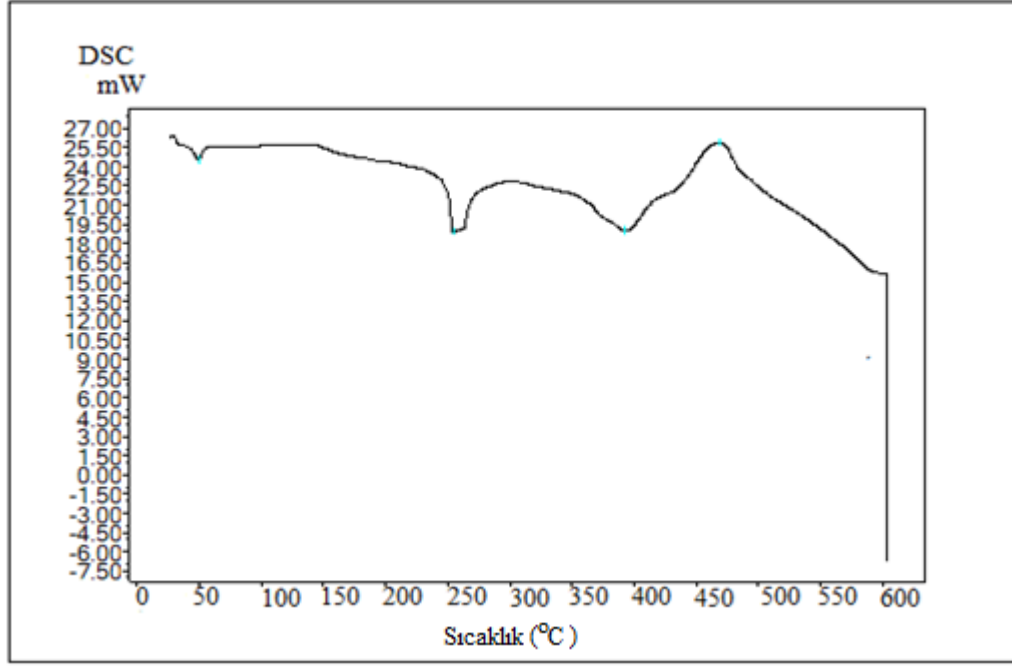
Şekil 9.27. PHY-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBA-4).



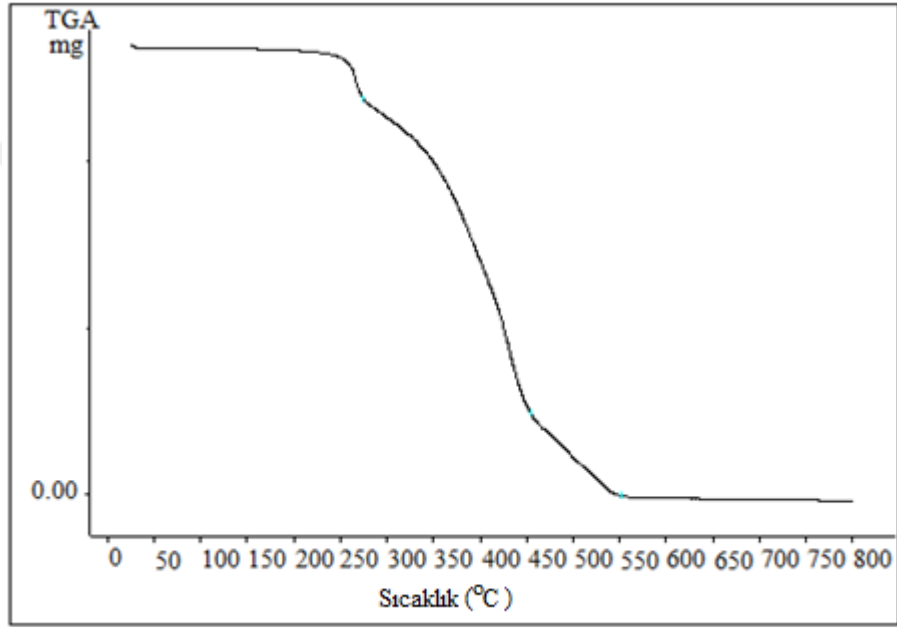
Şekil 9.28. PHY-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYCL-1).



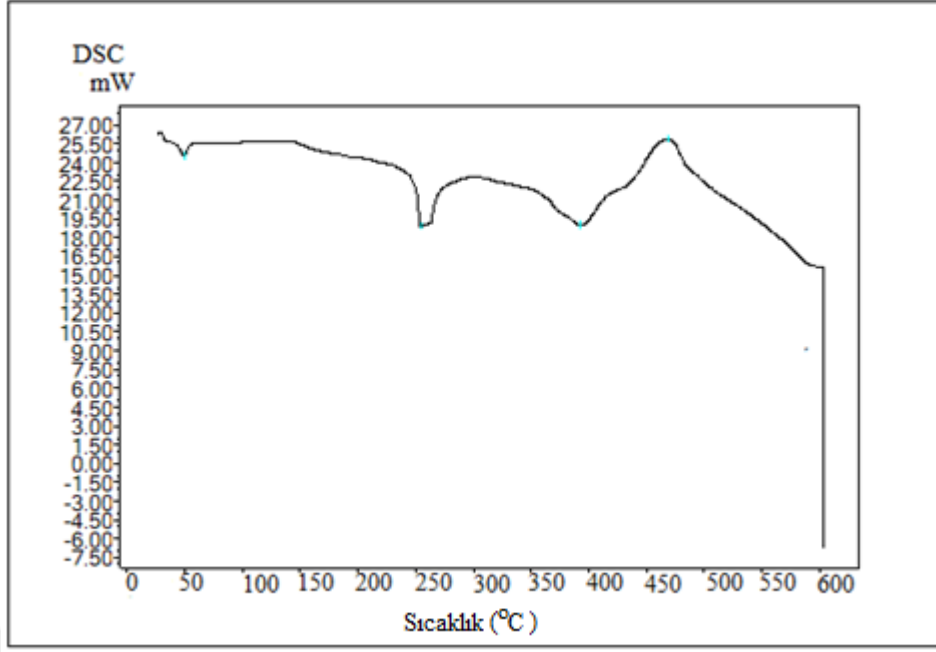
Şekil 9.29. PHY-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYCL-2).



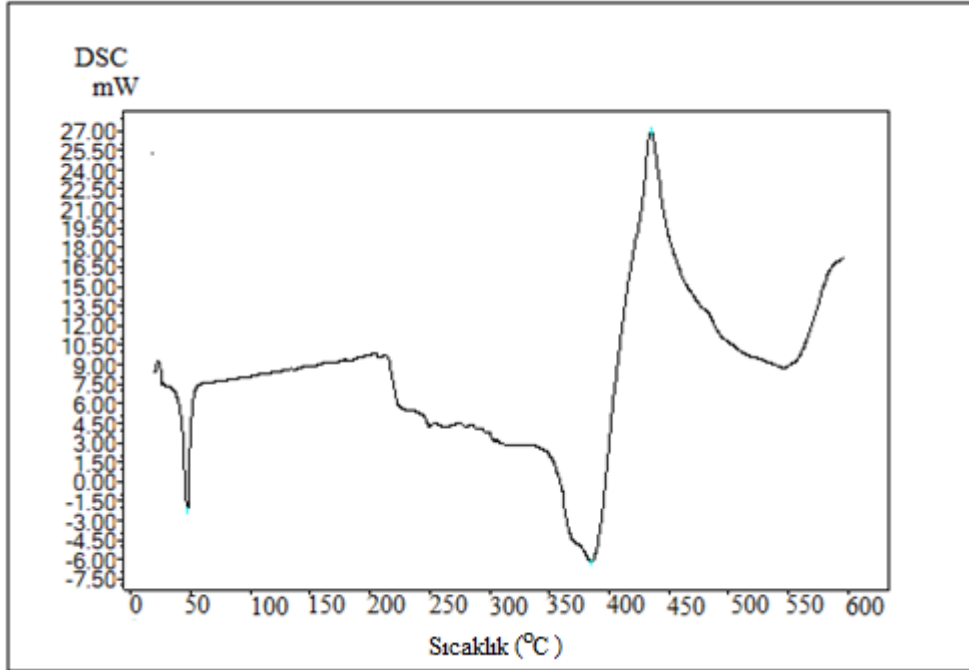
Şekil 9.30. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBACL-1).



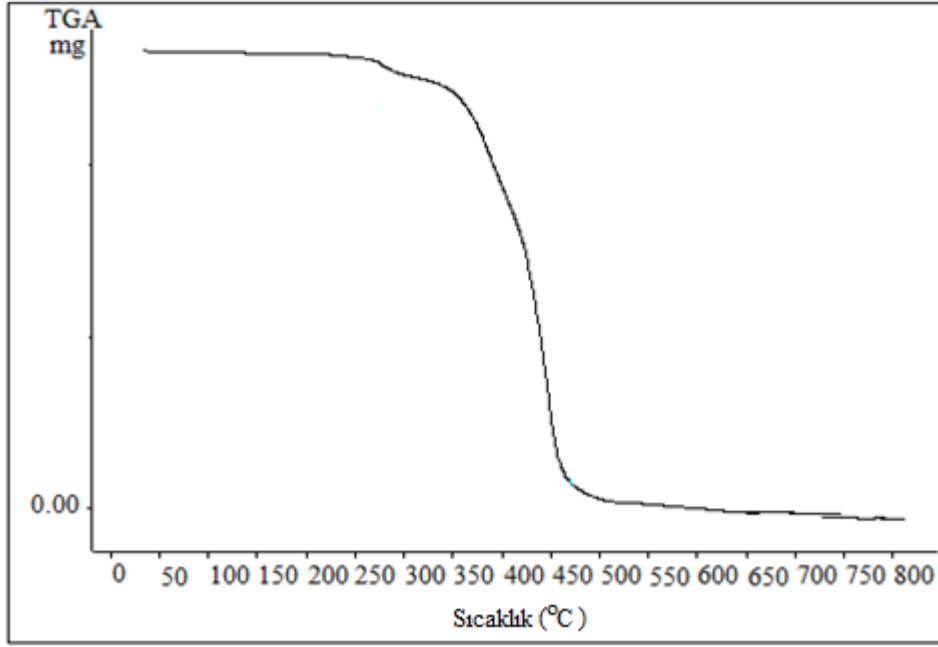
Şekil 9.31. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBACL-1).



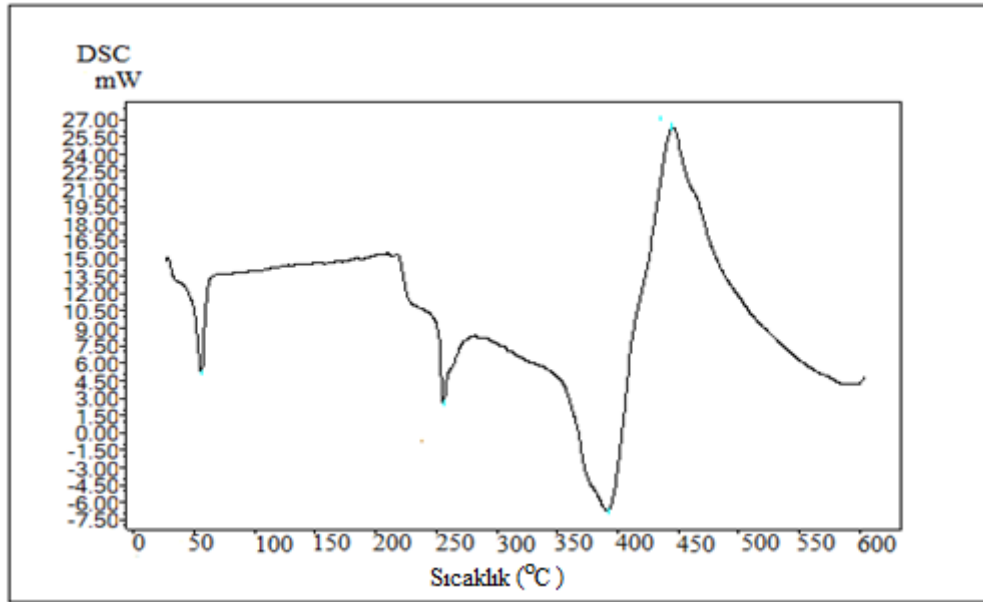
Şekil 9.32. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBACL-1).



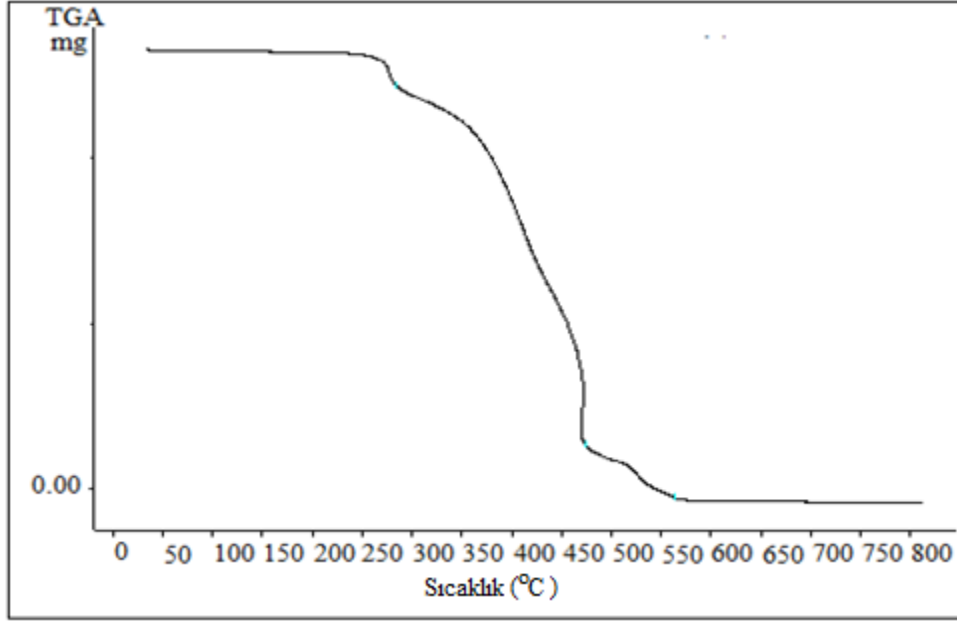
Şekil 9.33. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBACL-2).



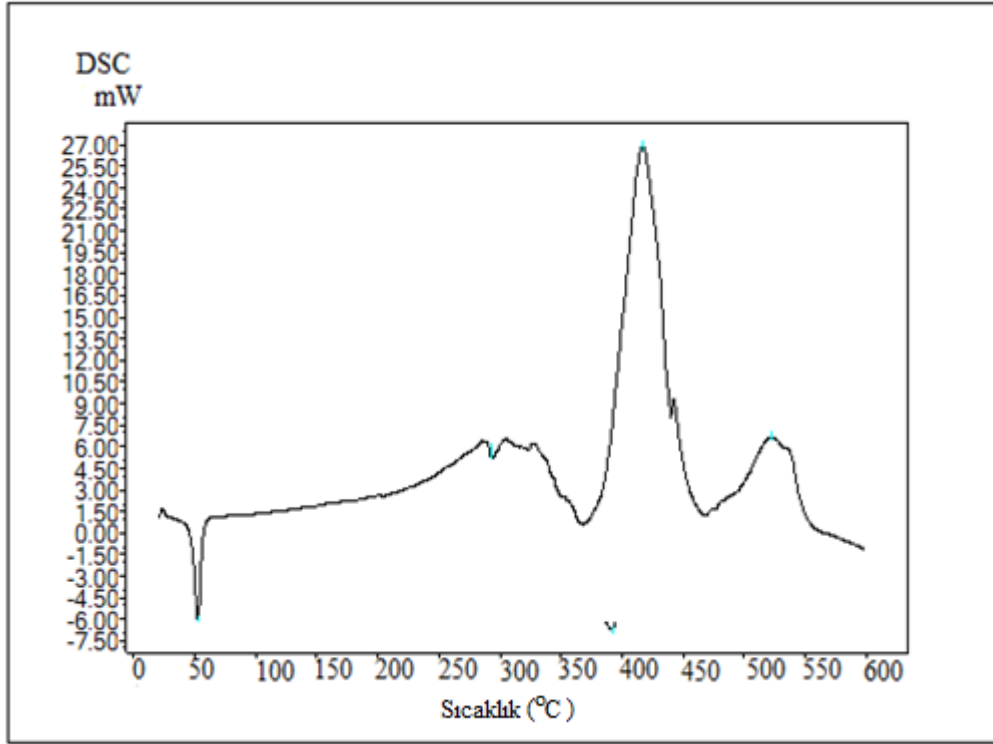
Şekil 9.34. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBACL-3).



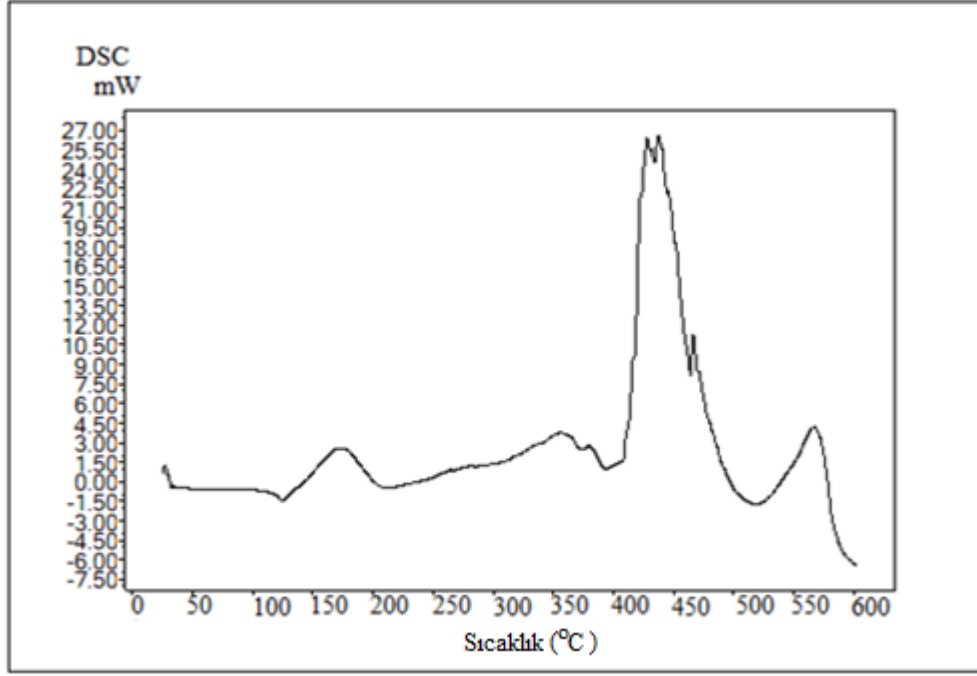
Şekil 9.35. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBACL-3).



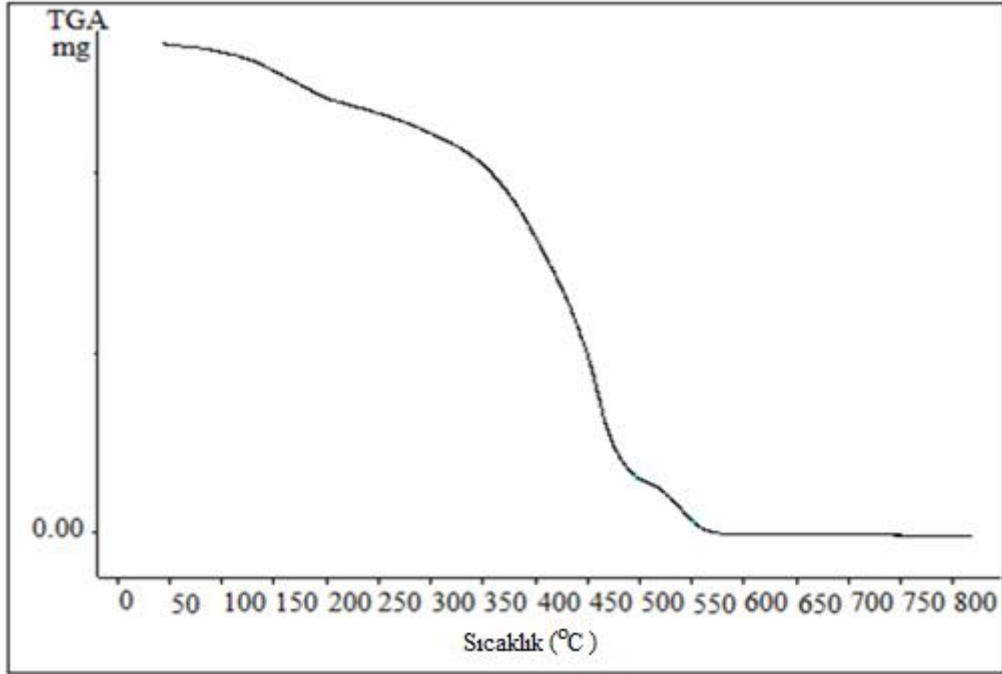
Şekil 9.36. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer TGA diyagramı (PHYtBACL-3).



Şekil 9.37. PHY-g-PtBA-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PHYtBACL-4).



Şekil 9.38. Otookside olmuş PHY'nin DSC diyagramı.



Şekil 9.39. Otookside olmuş PHY'nin TGA diyagramı.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hilal KAPAN

Doğum Tarihi ve Yeri :

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2021
Lisans	Fen Bilimleri Öğretmenliği	Hacettepe Üniversitesi	2016
Lise	Fen Bilimleri	Düzce Anadolu Lisesi	2012

YAYINLAR

S. ALLI ve H. KAPAN, “Synthesis And Characterization of New Graft Copolymers”,
V. International Scientific and Vocational Studies Congress, TÜRKİYE, 2020, ss. 193-200.