

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMFİFİLİK POLİSTİREN TABANLI MULTİBLOK KOPOLİMER
NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF AYYILDIZ

AĞUSTOS 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMFİFİLİK POLİSTİREN TABANLI MULTİBLOK KOPOLİMER
NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif AYYILDIZ

DANIŞMAN : Prof. Dr. Baki HAZER

ZONGULDAK

Ağustos 2019

KABUL:

Elif AYYILDIZ tarafından hazırlanan "Amfifilik Polistiren Tabanlı Multiblok Kopolimer Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.
06.08.2019

Başkan: Prof. Dr. Baki HAZER

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye: Doç. Dr. Barış AVAR

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü



Üye: Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım./..../20....



Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



"Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim."

ELİF AYYILDIZ


ÖZET

AMFİFİLİK POLİSTİREN TABANLI MULTİBLOK KOPOLİMER NANOKOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yüksek Lisans Tezi

Elif AYYILDIZ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Haziran 2019, 67 sayfa

Doymamış yağ asitlerinin otoksidasyonu, tek adımda serbest radikal ve kondensasyon polimerizasyonlarına yol açabilen iki fonksiyonellik içeren yağ asidi makroperoksit başlatıcılarını verir. Çalışmanın ilk aşamasında, çevre dostu otoksidasyon olan Pole4m ile elde edilen oleik asit makroperoksit başlatıcısı, hem stirenin serbest radikal polimerizasyonunda hem de dallanmış graft kopolimerlerini elde etmek için amin uçlu polietilen glikol amin (PEGNH₂) ile kondensasyon polimerizasyonunda kullanıldı. Poli oleik asit-g-polistiren (PoleS) ve poli-oleik asit-g-polistiren-g-PEG (PoSG) graft kopolimerlerinin dar molekül kütleleri başarıyla elde edildi. Oleik asidin eklenmesi, oleik asidin plastikleştirici etkisinden dolayı polistiren segmentinin cam geçiş sıcaklığını düşürmüştür. Ek olarak, kopolimerin mekanik bir özelliği, saf PS ile karşılaştırıldığında geliştirilmiştir. Yapısal karakterizasyonu, kırık yüzey analizi, misel oluşumu, ısıl analiz ve elde edilen örneklerin molar kütleleri de değerlendirildi. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, elde edilen ürünlere nano gümüş çözeltisi emdirilerek elde edilen nanokompozit amfifilik kopolimerlerin Uv-Vıs spektrumları analiz edilmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Anahtar Sözcükler: NIPAM, Soya yağı, makroperoksit başlatıcı, otooksidasyon, nanokompozit, amfifilik

Bilim Kodu:



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

AMPHIPHILIC POLYSTYRENE-BASED MULTIBLOCK COPOLYMER NANOCOMPOSIT SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Elif AYYILDIZ

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanotechnology Engineering**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Baki HAZER

June 2019, 67 pages

Autoxidation of unsaturated fatty acids gives fatty acid macroperoxide initiators containing two functionalities which can lead to free radical and condensation polymerizations in a single pot. In the first stage of this study, the oleic acid macroperoxide initiator obtained by ecofriendly autoxidation (Pole4m) was used in both the free radical polymerization of styrene and the condensation polymerization with amine-terminated polyethylene glycol (PEGNH₂) to obtain triblock branched graft copolymers. The narrow molar masses of the poly oleic acid-g-styrene (PoleS) and poly oleic acid-g-styrene-g-PEG (PoSG) graft copolymers were successfully obtained. The inclusion of oleic acid decreased the glass transition temperature of the polystyrene segment because of the plasticizing effect of oleic acid. In addition, a mechanical property of the copolymer was improved when compared with the pure PS. Structural characterization, morphology of the fracture surface, micelle formation, thermal analysis and molar masses of the obtained products were also evaluated. In the second stage of the study, Uv-Vis spectra of nanocomposite amphiphilic copolymers obtained by absorbing nano silver were analyzed.

ABSTRACT (continued.)

Key Words: NIPAM, Soy bean oil, macroperoxide initiator, autoxidation, nanocomposite amphiphilic polymer

Science Code:



TEŞEKKÜR

Tez çalıřmam sűresince ngrűleri, deęerli bilgi ve tecrűbelerini esirgemeyen, destek ve yardımları ile her zaman yanımda olan, kendisiyle çalıřmaktan bűyűk onur duyduęum hocam, sayın Prof. Dr. Baki HAZER' e saygı ve űkranlarımı sunarım.

İçinde çalıřmaktan mutlu olduęum Polimer Teknolojisi Arařtırma Gurubuna bana verdikleri desteklerden dolayı teŐekkűr ederim.

Deneysel çalıřmalarım sűresince bana her anda yardım eden, yanımda olan arkadaşlarım Melike EREN'e, Elvan SULU'ya ve Volkan KELEŐ'e ayrıca teŐekkűr ederim.

Yařamım boyunca maddi, manevi her konuda beni destekleyen babam, annem ve kardeŐlerim GűneŐ ve Rabia'ya sonsuz teŐekkűrlerimi sunarım.

Elif AYYILDIZ



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
TABLolar DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 NANOTEKNOLOJİ.....	5
2.1 BAZI ÜLKELERDE NANOTEKNOLOJİYE YÖNELİK ARAŞTIRMA VE UYGULAMALARI.....	6
BÖLÜM 3 NANOPARÇACIKLAR.....	9
3.1 NANOPARÇACIK ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	10
3.1.1 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi.....	10
3.1.2 Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi.....	11
3.1.3 Asal Gaz Yoğunlaştırma (AGY) Yöntemi.....	11
3.1.4 Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretimi.....	12
3.1.5 Alev Sentezi Yöntemi.....	13
3.1.6 Mekanik Aşındırma Yöntemi.....	13
3.1.7 Ultrasonik Sprey Piroлиз (USP) Yöntemi.....	14

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

BÖLÜM 4 POLİMERLER	15
4.2 POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI VE MOLEKÜL AĞIRLIĞI DAĞILIMI ..	18
4.3 POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ	19
BÖLÜM 5 YAĞLAR.....	25
5.1 YAĞLARIN OTOKSİDASYONU	27
BÖLÜM 6 DENEYSEL KISIM	29
6.1 KULLANILAN METARYALLER	29
6.1.1 Materyal ve Yöntem	29
6.1.2 Kullanılan Cihazlar	30
6.1.2.1 Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR)	30
6.1.2.2 Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi (NMR)	30
6.1.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	30
6.1.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	30
6.1.2.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)	31
6.1.2.6 Vakumlu Etüv.....	31
6.1.2.7 Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı ve Kontak Termometre.....	31
6.1.2.8 Dijital Hassas Terazi	31
6.1.2.9 UV-VIS Spektrometre	31
6.2 DENEYİN YAPILIŞI.....	32
6.2.1 Oleik Asit Otoksidasyonu (Pole4m)	32
6.2.2 İyot İndeksi	32
6.2.3 Okside Yağların Franksiyonlandırılması	32
6.2.4 Stiren ve Pole4m'nin Kopolimerizasyonu (PoleS)	33
6.2.5 PoleS ve PEGNH2 Arasındaki Kondenzasyon Reaksiyonu	33
6.2.5 PoleS ve PEGNH2 Arasındaki Kondenzasyon Reaksiyonu	33

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
6.2.5.1 Poli (oleik asit-g-stiren-g-PEG).....	33
6.2.5.2 One-Pot Amfifilik Kopolimerinin Sentezi, Poli (oleik asit-g-stiren-PEG).....	34
6.2.5.3 Su Alımının Belirlenmesi.....	34
6.2.5.4 Amfifilik Multiblok Kopolimer Nanokompozitlerin Elde Edilmesi.....	34
BÖLÜM 7 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
7.1 ELDE EDİLEN GRAFT KOPOLİMERLERİN GPC İÇİN HAZIRLANMASI VE UYGULANMASI	37
7.2 GERİLME-ŞEKİL DEĞİŞTİRME ÖLÇÜMLERİ	38
7.3 OKSİTLENMİŞ OLEİK ASİT POLİMERİNİN SENTEZİ	38
7.4 POLE TARAFINDAN BAŞLATILAN STİREN POLİMERİZASYONU	41
7.5 POLİMERİZASYON SÜRESİNİN KONVERSİYON ÜZERİNDEKİ ETKİSİ	41
7.6 POLE4M TARAFINDAN BAŞLATILAN STİRENLERİN TOPLU POLİMERİZASYONU	42
7.7 POLES DİBLOK İÇEREN MULTİBLOK KOPOLİMERLER	43
7.8 POLES'İN PEGNH ₂ REAKSİYONU İLE ZİNCİR UZAMASI	44
7.9 ONE-POT PS-G-POLE-G-PEG AMFİFİLİK KOPOLİMERİ SENTEZİ.....	47
7.10 BAŞLATICI TUZUN KOPOLİMERLERİN MOLAR KÜTLESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ.....	49
7.11 FT-IR SPEKTRUMLARI.....	50
7.12 TERMAL ANALİZ.....	50
7.13 KOPOLİMERLERİN KIRIK YÜZEY ANALİZİ	52
7.14 STRES-GERİNİM ÖLÇÜMLERİ	54
7.15 MULTİBLOK KOPOLİMER NANOKOMPOZİTLERİN UV-VIS ÖLÇÜMÜ	55
BÖLÜM 8 SONUÇ.....	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ	67



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
5.1 Soya Yağı Otooksidasyonu	27
7.1 One-Pot PS-g-Pole-PEG Graft Kopolimerinin Şematik Tasarımı	39
7.2 Pole4m'nin DSC eğrisi.	40
7.3 Molar kütlelerin "Đ" nin Pole4m konsantrasyonuna karşı değişimi	41
7.4 Pole4m tarafından başlatılan stirenin serbest radikal polimerizasyonu için zaman-konversiyon grafiği	42
7.5 Pole3S'in DSC eğrisi	44
7.7 PoleS ve PEGNH ₂ arasındaki kondenzasyon reaksiyonunda PEG beslemesine karşı kopolimerdeki PEG'in grafiğini göstermektedir.	46
7.8 One-pot polimerizasyon ile elde edilen polimerlerin ¹ H NMR spektrumu.	48
7.9 Molar kütlelerin çeşitliliğinin ve polimerlerin dispartisesinin, başlatıcı tuz olan PolePEG amonyum karboksilata karşı grafiği.	49
7.10 Poli (oleik asit-g-stiren-g-PEG) kopolimerlerinin dönüşüm ve su alımındaki değişimin başlatıcı tuzun konsantrasyonuna karşı grafiği.	49
7.11 PoleS (Tablo 4'te PoleS-6-14) (a) ve PoSG'nin (Tablo 5'te PoleS-6-14-PEG-1) (b) FTIR spektrumları.....	50
7.12 Polimer numunelerinin TGA verileri: (a) Pole4m, (b) PoleS-2-18, (c) PoleS-25-14, (d) PoleS-25-14-PEG-3, (e) PoleS-25-14-PEG-7.....	51
7.13 Kopolimer numunelerinin DSC eğrileri: (a) PoleS-25-14. (b) PoleS-2-18. (c) PoleS-25-14-PEG-7. (d) PoleS-25-14-PEG-3	52
7.14 SEM, amfilik polimer PoSG-3'ün yüzey mikrografı.	53
7.15 SEM, bir diblok kopolimerin PoleS-2-18 yüzey mikrografını kırdı.	53
7.16 Amfilik graft kopolimeri PoSG-3 THF/ H ₂ O bulanık çözeltisinin TEM mikrografı. Ölçek çubukları, (a) 1000 nm, (b) 500 nm.....	54
7.17 Pole4m-g-PS diblok kopolimer serisindeki Poli (oleik asit) besleme konsantrasyonuna göre stres-gerinim değerleri	55
7.18 Pt-PSRici-1 Uv-Vıs grafiği	56

SEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor.)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.19 Ag-sb-32d Uv-V1s grafiği	56
7.20 PLm _{max} -Pt Uv-V1s grafiği	56
7.21 Ag-PSsb-150-2-10 Uv-V1s grafiği	57
7.22 Ag-PSsb-53-9 Uv-V1s grafiği.....	57



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.1 Nanokompozit kopolimerlerin oluşum verileri	35
7.1 Pole4m tarafından başlatılan (95°-5h) stiren toplu polimerizasyonunun koşulları ve sonuçlarını verir.....	43
7.2 Multiblok (100° C ,5h , 100 mL toluen)	44
7.3 2 saat boyunca vakum altında 110° C'de PoleS ve PEGNH ₂ arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının koşulları ve sonuçları. Zincir uzama reaksiyonları.	45
7.4 PoleS-25-14'ün değişen miktarlarda PEGNH ₂ ile kondenzasyon reaksiyonunun sonuçları ve koşulları	47
7.5 Poli (oleik asit-g-stiren-g-PEG) (PoSG) kopolimerlerinin one-pot sentezi.	48
7.6 Elde edilen polimerlerin Termo-Gravimetrik analizi.....	51
7.7 Pole4m-g-PS diblok kopolimerlerinin mekanik özellikleri.....	54
7.8 Multiblok Kopolimer Nanokompozitlerin Uv-Vıs Ölçümü hazırlık verileri.	55



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

T _m	: Erime sıcaklığı
T	: Geçirgenlik
s	: Saniye
nm	: Nanometre
MWD	: Heterojenlik indeksi
M _w	: Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı
M _n	: Molekül ağırlığı sayıca ortalaması
M _n	: Molekül ağırlığı ağırlıkça ortalaması
mL	: Mililitre
g	: Gram
Dk	: Dakika
µm	: Mikrometre
°C	: Santigrat derece
%T	: Geçirgenlik

KISALTMALAR

DEA	: dietanol amin
FT-IR	: fourier transformlu infrared spektrofotometre
GPC	: jel geçirgenlik kromatografisi
Im	:imidazol
NMR	: nükleer manyetik rezonans
PDMS4400	: polidimetil siloksan
PEG	: Polietilen glikol
PEGNH₂	: polietilen glikol amin
PoleS	: Poli (Oleik asit-Stiren) polimeri

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

PS	: polistiren
PSy	: polimerik soya yağı
PSyox	: otookside soya yağı



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son yüzyıl içerisinde günlük yaşantımızda da karşılaşılabileceğimiz naylon, kapsül, plastik gibi bazı isimlerle önümüze çıkan polimer malzemeler, yaşamı kolaylaştıran vazgeçilmezler haline gelmiştir. Plastik poşetten yapıştırıcıya, gömlekten süngere, diş fırçasından ilaç kapsülüne kadar yaşamımızın birer parçası olan bu sentetik polimer malzemeler başlı başına birer endüstri sanayisi oluşturarak ülke ekonomilerinde ciddi paya sahip olurlar. Sentetik polimerler haricinde tabiatta da var olan doğal polimerler mevcuttur. Nişasta ve selüloz gibi doğal polimer ürünler de insanların var olduğu süreçten bu yana giyim, barınma ve yiyecek ihtiyaçlarını karşılamıştır. Ayrıca protein ve nükleik asit gibi canlı organizmanın hayati işlevselliklerini yerine getirmekte yardımcı olan biyolojik polimerler de mevcuttur.

Polimer (makro molekül), tarif olarak küçük ve basit tekrarlayan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür [1]. Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan bu küçük, basit kimyasal birime tekrarlayan birim, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de monomer adı verilir. En az iki fonksiyonel grup içeren hidroksil, amin, karboksilli asit gibi çift bağlı organik moleküller ve tetrahidrofuran, diokzalan gibi hetero halkalı bileşikler çok farklı özelliklere sahip polimerlerin elde edilmesinde monomer olarak tercih edilir.

Polimerler; yüksek molekül ağırlığına sahip olduklarından dolayı sünebilme ve şekil verilebilme özelliklerine sahiptir. Bu durum da polimerlerin başlı başına bir araştırma alanı olmasına olanak sağlamıştır. Bu polimerler aynı zamanda malzeme olarak da kullanılır. Polimer içerisinde bulunan moleküllerin kovalent bağ ile birbirine tutunması sebebiyle madde malzeme olarak kullanılabilir. Tüm bahsedilen esnek ve plastik özellikler ve yüksek viskozite; malzeme içerisinde bulunan moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu meydana gelir.

Yenilenebilir doğal kaynaklardan elde edilen polimerik malzemeler günümüzde biyo-bazlı olarak kabul edilmektedir. Mevcut çalışmalar, çevre sorunları ve sınırlı fosil hammadde olması sebebiyle biyobazlı materyaller hazırlamak için yenilenebilir kaynakların kullanımına odaklanmıştır [2]. Bitkisel yağlar; termosetler, plastikler ve elastomerler üretmek için kullanılabilir, piyasada bulunan yenilenebilir hammaddelerdir [3,4]. Ek olarak, soya yağı polioller, poliüretan farklı reaktiflerle sentezlemek için monomer olarak kullanılır [5,6]. Oksidasyon, çoklu doymamış yağ asitlerinin ve ya bitki yağlarının hava ile reaksiyonudur.

Oksidasyon, karbon atomunda radikal oluşumuna neden olan alilik metilen grubundan hidrojen soyutlamasıyla başlar. Doymamış bitkisel yağların oksidasyon reaksiyonları, spesifik reaksiyon koşullarına bağlı olarak epoksitlerin, peroksitlerin ve hidroperoksit türevlerinin oluşmasına neden olabilir [7]. Oksijen; indirgeyici [8], bir katalizör [9,10], kullanılarak ve ya dietanolamin [11] ile reaksiyona sokularak yüksek sıcaklıkta hidroksil gruplarına dönüştürülebilen hidroperoksit ve/ve ya peroksit grupları oluşturmak için bu radikallere bağlanır.

Bu çalışmada gümüş, palladyum ve platin nano-parçacıklarının soya yağının oksidasyon süreci üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Soya yağının peroksit türevleri; bir makro başlatıcı makroazo başlatıcıları, bir monomerin makroazo başlatıcıları [12,13] ve bir makroperoksit başlatıcısı [14,15] gibi polimerizasyonunu başlatabilen bir makromolekül olduğu için makroperoksit başlatıcısı olarak serbest radikal olefin polimerizasyonunu başlatabilir.

Genellikle çoklu doymamış bitkisel yağlarda bulunan linolenik ve linoleik asitler ayrıca oksidasyon yoluyla peroksit oligomerleri de üretir. Bu peroksit türevleri, graft kopolimerlerine yol açan vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için makroperoksit başlatıcı olarak kullanıldı [16,17]. Sonlara doğru, bir oleik asit makroperoksit başlatıcısı, oksidasyon ile elde edildi [18] ve daha sonra, N-izopropil akril amitin one-potlu polimerizasyonunda, düşük kritik çözelti sıcaklığı ile birlikte bir termotepkili çift hidrofilik polimeri elde etmek için bir amin-uçlu polietilen glikol (PEGNH₂) kullanıldı. PEG suda çözünebilen bir polimerdir. Endüstri ve tıpta geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu nedenle, homopolimer ve kopolimer formu olarak bildirilen birçok PEG bazlı kopolimer vardır [19,20].

Son zamanlarda, one-pot polimerizasyon reaksiyonu cazip hale geldi. One-pot polimerizasyonunun faydaları, farklı blok kopolimerlerinin, ara ürün arıtmaya ihtiyaç duymadan üretilmesidir; bu, zaman ve kaynakları korur ve böylece çeşitli işlevsellik ve mimarilere sahip polimerlere kolay erişim sağlar [21,22]. Bu, blok/graft kopolimerleri hazırlamak için katyonik reaksiyonuna benzer serbest radikal polimerleşme reaksiyonları gibi kombinasyon polimerizasyon reaksiyonları ile ilişkili olabilir [23,24].

Bu çalışmadan önce linolenik asit (üç çift bağ içeriyor) ve linoleik asit (iki çift bağ içeriyor) makroperoksit başlatıcılarını yayınlamıştık [17,25,26,27,]. Bunlara ilave olarak tek çift bağ ve bir hidroksil grubu içeren risinoleik asit makroperoksit başlatıcısı ile yapılan çok bloklu kopolimer sentezi de bu araştırma grubu tarafından yayınlandı [28].

Sadece bir çift bağ içeren oleik asit makro peroksit başlatıcısı ile ikili hidrofilik gruplar içeren ısıya duyarlı blok kopolimerler rapor edildi [18].

Bu çalışmada, oleik asit makroperoksit başlatıcısı kullanılarak yeni kopolimer oluşumları ve amin uçlu polietilen glikollerle zincir uzaması detaylı olarak gerçekleştirildi ve yapısal karakterizasyonları ortaya konuldu [28].

Elde edilmiş olan oleik asit makroperoksit (Pole), Moleküler ağırlığı, elementel analiz ve iyot indeksi analizleri ile yapısal olarak karakterize edildi. Daha sonra poli (oleik asit-g-stiren-g-PEG) graft kopolimeri, stiren, PEGNH₂ ve Pole içeren karışım kullanılarak sentezlendi. Elde edilen kopolimerlerin fiziko-kimyasal ve termal karakterizasyonları; FT-IR, NMR, GPC teknikleri ile karakterize edildi.

Çalışmanın diğer aşamasında; elde edilen amfifilik kopolimerler örnekleri yüzeylerine Ag, Pd ve Pt nanoparçacıkları katkılılandırılmıştır.

Nano materyallerden yayılan ışık günümüzde farklı bilim alanlarında çeşitli uygulamalar ile ilgi odağı olmuştur. Nanoparçacıklar, katalitik, optik, mekanik, manyetik gibi özelliklerinden dolayı araştırma alanlarının vazgeçilmezi haline gelmiştir. Bu materyaller bu sayede önceden var olmayan yeni cihazların geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Sağlık bilimlerinde nanoparçacıklar ilaç izleme ve teslimi için kullanılmaktadır. Aynı zamanda enerji sektöründe güneş pillerinde de yine bu parçacıklar tercih edilmektedir.

Nanoparçacıklarda ışığın emilimi ve dağılımı sönme olarak adlandırılan ışığın yoğunluğunun azalmasına sebep olur. Metalik nanoparçacıklar ile gelen ışığın elektirik alanı kolektif elektron bulutunda salınım yaratır. Nanoparçacıkların bu titreşimi yüzey plazmon rezonansını oluşturmaktadır. Her türlü molekül çiftinin ;belli bir bağlanma enerjisine sahip olduğu durumda, bağlanmasını tespit eden optoelektronik temelli teknik olan yüzey plazmon rezonansı tekniği, materyallerin taşıdığı karakteristik özelliklerden yararlanır. Elde edilen yapının analizi esnasında; akışkan kanallar yardımıyla alıcılar gönderilip bağlanması halinde metal tabaka yüzeyinde ışığın davranışı değiştirilerek kırılma indisi değişimi elde edilir. Plazmon rezonansının yüzeyde gerçekleşebilecek değişimlere hassas bir şekilde bağlı olması, bu oluşumun optik algılayıcı olarak kullanılabilmesi olanağını sağlayabilir.



BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ

'Nano' kelimesi ölçü birimi olarak metrenin milyarda biri ya da milimetrenin milyonda biri olarak ifade edilir. Milimetrenin milyonda biri değerindeki ölçülerde maddelere yeni özellikler kazandıran nanoteknoloji tüm dünyanın sanayi kollarında kullanılır hale gelecek. Nano teknoloji, atom ve molekül ölçeğinde yapıların ölçme, tahmin etme, izleme ve yapım faaliyetlerinde bulunmayı ve bu ölçekte malzemelere yeni özellikler kazandırmayı hedefler [29].

Nano teknoloji sadece minyatürize olmuş ürünleri ortaya çıkarmaktan ziyade atom ve molekül boyutunda üretim sürecine olanak sağladığından kuantum fiziği ile de yakından ilgili olacaktır. Bu tekniklerle üretilen her yeni materyal tüm sanayi piyasasına ve insanların yaşam tarzına hitap edecektir.

Almanya IBM, Fujitsu ve Intel gibi büyük markalarla nanoteknoloji adına 1 Milyar Dolardan fazla yatırım yapılmakta ve mikroskobik değerlerde çip üretimi sağlanmaktadır.

Amerika özel sektör hariç sadece nanoteknoloji adına çalışmalara yıllık 600 milyon dolar civarında bütçe ayırmaktadır. Japonya ekonomisi nanoteknoloji sanayisine dayalı olmakla birlikte yıllık 500 milyon dolar kaynak ayırarak tüm projeleri değerlendiriyor.

Bugün insanlığa sadece hayal gibi görünse de, günümüzde kullanılan bilgisayarların binlerce kat hızlısı, damar içinde ajan görevi gören nano aygıtlar, betonarme yapıdan daha dayanıklı plastik binalar, hafif ve mukavemeti güçlü malzemeler ileri düzey silah sistemleri ile karşımıza çıkacak.

2.1 BAZI ÜLKELERDE NANOTEKNOLOJİYE YÖNELİK ARAŞTIRMA VE UYGULAMALARI

Batı Avrupa ülkeleri olan başta İngiltere, Almanya, Fransa, İsveç ve Hollanda tarafından başlatılan Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (NION) ile nanoteknolojik harekete 1986 yılında İngiltere Ulusal Fizik Laboratuvarı tarafından başlatılmıştır. Aynı şekilde Avrupa Birliği de nanoteknolojiyi stratejik ilgi alanı olarak ilan edip tüm konuyla alakalı tüm ulusal girişimlerin yanında Avrupa'yı kapsayan programlar yürürlüğe sokmuştur. Nano teknolojide Philips, Bayer, Siemens, Henkel, Degussa, Thompson CSF ve Air Liquide gibi çok uluslu şirketler AR-GE çalışmaları yapmaktadır.

NASA da nanoteknoloji adına birçok projenin değerlendirilmesi yönünde çalışmalarını devam ettirmektedir. 2007 yılında çok sayıda nano-uydu aracılığıyla dünyanın manyetosfer alanına gönderilmesi planların içerisindeydi.

Massachusetts Teknoloji Enstitüsü Amerikan ordusu için çalıştığı askeri üniformalara; askerin nerdeyse görünmez olabileceği, insanüstü kuvvet veren ve tıbbi olarak bakım sağlayabilecek özellikler kazandırmayı hedefliyor [29].

Rusya özellikle nörolojik yapıda da olabilen ultra hızlı bilgisayar üretimi ve opto-elektronik kullanılarak foto alıcısı ve kimya endüstrisi alanlarında nanoteknoloji adına çalışmalar sürdürmektedir. Rusya, atom ve molekül boyuttaki malzemelerin karşılaştırılabilir ölçüde elektrik devrelerinin üretiminde, mevcut maddenin atom yapısını değiştirerek yeni malzeme üretimi, nano robot ve nano-alet üretiminde oldukça ileri mesafe almıştır.

Çek Cumhuriyeti'nde nanokompozit nanokristal tozlar ince film gibi malzemenin fizikokimyasal özelliklerini baz alan çalışmalar sürdürülmektedir. Yarı iletken malzemelerin yüzey değiştirme aşamaları, plazma polimer matrikslerde yarı iletken ve metal materyal üretimin yanı sıra manyeto optik yarı iletken çalışmaları bilim dünyasında daha popüler kabul edilmektedir.

Türkiye'de ise nanoteknoloji önümüzdeki 10 yılda daha çok tercih sebebi haline gelecektir. Bazı üniversitelerde araştırmacıların daha çok kişisel çabalarla nano ve mikro ölçekte

malzeme ve yapı çalışmaları yapılmaktaydı. Fakat son zamanlarda TUBİTAK nanoteknolojik çalışmaları desteklemektedir. UNAM (Uluslararası Nanoteknoloji Araştırma Merkezi) ile birlikte nanoteknoloji konusunda araştırma yapan ya da yapacak olan tüm araştırmacılar bu kuruluştan yararlanabilmektedir.





BÖLÜM 3

NANOPARÇACIKLAR

Nano ölçekteki malzemeler konusunda yapılan çalışmalarda son zamanlarda tek başına önemli bir alan olma doğrultusunda büyük bir gelişme göstermektedir. Nano-kristaller, nano-tüpler, nano-teller, nano-çubuklar ve nano ince filmler olarak adlandırılan tüm nano-boyulu materyaller farklı alanlarda sınıflara ayrılırlar. Bu konu üzerine ilginin yoğunlaşmasının temel sebebi maddelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve işlevsellik sergilemeleridir [30,31].

Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlan nanopartiküller ise nanoboyutlu malzemelerin dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır [32]. Bu malzemeler diğer ticari materyallerden daha farklı ve üstün özellikler sergilemektedirler. Sıkça belirtilen nanopartikül özelliklerinin çekiciliğinin günümüzde bilinen nedenleri ise; kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır [33]. Nanopartiküllerin sentezi sergiledikleri olağanüstü özelliklerinden dolayı optik uygulamalarda, yüzey aktif ve süper iletken malzemelerde, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis cihazlarında tercih edilmektedirler. Bunların yanı sıra, malzemelerin nanoboyut seviyesinde kontrolü nano taşıyıcılar, sensörler, nanomakinalar ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip minyatürleştirilmiş aygıtların gerçekleştirilmesine izin vermektedir [30,33].

Bu noktada da, nanoyapılı malzemelerin ve cihazların üretim ve işlevsel kullanımı için gerekli bir adım olan nanoteknoloji alanındaki gelişmelerin ilk adımı da, nano parçacıkların sentez aşamasıdır. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzlü gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen özelliklere sahip nanopartiküller hazırlanabilir [33].

3.1 NANOPARÇACIK ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Nano partiküllerin üretim aşaması ‘Bottom Up’ aşağıdan yukarı ve ‘Top Down’ yukarıdan aşağı olarak isimlendirilen iki kısım altında incelenmektedir. Yukarıdan aşağı olarak adlandırılan yöntemde hacimsel bir malzemeye dışarıdan mekanik ve/veya kimyasal enerji verilmesi sonucu malzemenin nano boyuta getirilmesi sağlanmaktadır. Mekanik öğütme ve aşındırma yukarıdan aşağı yöntemine verilebilecek en güzel örneklerdir. Aşağıdan yukarı yaklaşımı ise atom ve molekül ölçüdeki yapıların kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla büyütülerek partikül oluşumunun gerçekleştirilmesidir. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprej piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer üyeleridir [34,35]. Nano partiküllerin üretimi aynı zamanda fiziksel ve kimyasal olarak da sınıflandırılabilir. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir [34].

3.1.1 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (CVC) ilk olarak 1994’de Almanya’da geliştirilmiş olup, yüksek miktarda nanopartikül üretimi için ideal bir yöntemdir [66,64]. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metalorganikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır [37]. CVC yöntemin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilmesinden dolayı neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır [36,38]. Aglomera olmamış nanopartiküllerin hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi boş partiküllerin üretilebilirliği yöntemin başka bir avantajı olarak kabul edilmektedir [36,39].

Temel olarak bu yöntem gaz fazında bulunan malzemenin ısı ile parçalanarak partiküle dönüşmesine dayanmaktadır. Başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilip buharın reaktör fırınının içine taşınıp burada ısı olarak parçalanması sağlanır. He, Ar, N₂ gibi inert gazlar da taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Bileşiğin redüklenmesi işlemini taşıyıcı gazlar dışında H₂, CO, CH₄ gibi gazlar da kullanılabilir.

Isıl parçalanma işlemi sonucunda oluşan nano-parçacıklar fırın çıkışındaki farklı toz toplama yöntemleri kullanılarak toplanmaktadır.

CVC yönteminde üretilen partikülün boyutu, morfolojisi ve kristalin etkisi üzerine başlıca taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi etki etmektedir [40,41].

3.1.2 Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi

Yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle demir grubu metal olan Fe, Ni, Co nanopartiküllerinin gaz fazında redüksiyon ile laboratuvar ölçekli üretiminin gerçekleştirilmesidir. Hidrojen Redüksiyon Yöntemi; partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama işlemlerinden oluşmaktadır. Kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılıp redükleyici (taşıyıcı) bir gazla ön ısıtılmış bölgeye ve oradan da redüksiyonun gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye taşınır ve partikül sentezi gerçekleştirilir. Hidrojen gazı bu işlem de tek başına taşıyıcı olarak kullanılsa da argon ve azot gibi inert gazlarda taşıyıcı olarak kullanılabilir. Reaktanların konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/partikülün fırın içerisinde kalış süresi partikül boyutu, boyut dağılımı ve kristalinitisini kontrol eden başlıca faktörlerdir [42,43].

3.1.3 Asal Gaz Yoğunlaştırma (AGY) Yöntemi

Birringer ve arkadaşları [44] tarafından ilk defa 1984 yılında nanopartikül üretimi için kullanılan asal gaz yoğunlaştırma (IGC) yöntemi, nanokristalin metal ve alaşımlarının direkt olarak aşırı doymuş buhar fazından üretiminde kullanılan en eski tekniktir. AGY yöntemi çok yönlü olduğundan dolayı günümüzde laboratuvar ölçekli nano-yapılı tozların sentezinde kullanılmaktadır [45]. Yöntemde metalik, seramik ve kompozit nanopartiküller üretilir gibi oksijen gibi bir reaktif gaz kullanılarak oksitler veya diğer bileşikler de üretilir [45,46].

Yöntem, teknik olarak soğuk bir günde suyun ısıtılması işlemine benzerdir. Isınan su buharlaşarak bulunduğu ortamla etkileşiminden dolayı ısı kaybetmeye başlar ve soğuk cam yüzeyinde su damlacıklarının yoğunlaşması gerçekleşir [41].

Buhar oluşumundan önce sistem vakuma alınıp 1 – 50 mbar asal gaz ile doldurulduktan sonra başlangıç malzemesi ısı, lazer veya elektron demeti gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşma W, Ta veya Mo potalarda gerçekleştirilir. Buharlaşan atomlar ya da moleküller homojen olarak toplanıp ısı kaynağına yakın bölgelerde atom kümelerini oluşturmaktadırlar. Atomlar ve ya moleküller buhar kaynağı üzerinde aşırı doygunluğa ulaşır ve sistem içinde var olan gaz molekülleri ile çarpışması sonucu enerji kaybederek çekirdeklenme ve partikül oluşumu gerçekleşir. Bu sebepten yüksek gaz basıncının varlığı çarpışma sayısını artıracığından daha hızlı soğuma ile çok ince partiküllerin oluşmasını sağlamaktadır [35,41]. Sentezlenen nanopartiküllerin boyutu sistemde kalma sürelerinden, başlangıç malzemesinin buharlaşma hızından, ortam sıcaklığından, gaz basıncından ve asal gazın cinsinden etkilenmektedir. Kullanılan asal gazın kütlesinin artması partikül boyutunda da artışa sebep olacaktır [41].

3.1.4 Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretimi

Aşağıdan yukarı yöntemiyle moleküler boyuttan nanopartikül sentezi için kullanılan metotlar farklı mikroheterojen sistemlerin varlığını ortaya koyar. Bu mikroheterojen sistemlerin içerisinde sıvı kristaller, jeller, misel çözeltileri ve mikroemülsiyonlar yer almaktadır. Hızlı ve düşük maliyetli yöntemler olmakla birlikte metaller , oksitler , sülfatlar ve suda çözünmeyen maddelerin yanı sıra suda çözünebilir organik ve inorganik malzemelerin de nano ölçekte üretilmesini sağlamaktadır. Mikroheterojen teknikler pratik uygulamalarla karşımıza çıkabilmektedir. Nao-akışkan olarak adlandırılan bu tür sistemler malzemenin manyetik, elektrik, ıslatma ve yağlayıcı özelliklere sahip olmasını mümkün kılmaktadır. Özellikle manyetik nano akışkanlar günümüzde medikal sektörden otomotiv sektörüne kadar geniş kullanım alanı bulmuştur [33].

Genellikle oda sıcaklığında gerçekleşen sentezlenme işlemi ince boyutu, polidisperziteye ve 1D, 2D ve 3D nanopartikül dizilimlerinin hazırlanmasına izin verir. Ayrıca atomik/ moleküler boyuttan nanopartikül sentezi yaklaşımına dayandığı için uygun mikroheterojen sistem seçimiyle nanopartikül boyut ve şekli kontrol edilmektedir [33].

Mikroheterojen tekniği, özellikle metalik nano-parçacıkların ve demir içeren manyetik nano-parçacıkların sentezlenmesi için oldukça elverişlidir. Buna en genel örnek olarak manyetik γ -Fe₂O₃ nanopartiküllerinin mikroheterojen sistem ailesinde bulunan sıvı kristaller içerisinde

üretimi verilebilir. Bu işlemde, demir oksit tozları Fe (III) ve Fe (II) tuzlarının sulu çözeltilerine alkali ilavesini takiben ferrik nitrat ile asitleştirme ve oksitlenme sonucu sentezlenmektedirler.

3.1.5 Alev Sentezi Yöntemi

Alev sentezi yöntemi diğer metotlarla karşılaştırıldığında, nanopartiküllerin ticari miktarlarda üretimi için daha çok tercih edilmektedir. Bu durumun sebebi olarak; partikül morfolojisi ve boyut dağılımının kontrolü ile düşük maliyet gösterilmektedir. Bu yöntem alev ortamının yüksek oksitleyici özelliğinden ötürü oksit nanoparçacıkların sentezi için uygundur. Buhar fazı sentez yöntemlerinden biri olan alev sentezi yönteminde kolay uçuculuk özelliğinde olan metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak kullanılır. Oluşan buhar fazının H ve ya O gibi bir gazla alev ortamına taşınması gerçekleştirilir. Gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümeleri oluşur ve bunların da birleşmesi ile nano-partikül sentezi gerçekleşmektedir. Kabuk/çekirdek nanopartiküllerinin üretiminde de kullanılmaktadır [46,47].

Alev sentezi tekniği diğer metotlara yardımcı olarak da kullanılan bir yöntemdir. Özellikle sprej pirolizi ile sıvı çözeltilerden meydana getirilmiş aerosolun alev ortamına taşınıp reaksiyonuyla nanopartikül sentezi gerçekleşmektedir [46].

3.1.6 Mekanik Aşındırma Yöntemi

Mekanik aşındırma tekniği toz partiküllerin üretimi için endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere geliştirilmiş bir yöntemdir. Yeni alaşımlar ve faz karışımları bu yöntem sayesinde başarıyla gerçekleştirilmiştir. Mekanik aşındırma yöntemi yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımına sahiptir. Bu sayede; nano yapılar, kaba taneli malzemelerin plastik deformasyonu sonucunda ayrışmasıyla meydana gelmektedirler. Bu yöntemle seramik, alaşım ve kompozit gibi amorf veya nano yapıları malzemelerin sentezi gerçekleştirilmektedir. Tozların partikül boyutuna indirilmesi için gerekli olan enerji yüksek enerji ve düşük genlikli titreşimlerden elde edilmektedir. Mekanik aşındırma yönteminin en büyük dezavantajı ise aşınma esnasından öğütülen malzeme bileşimine öğütücü bilyelerden safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçekleşen aşamalarda metalik partiküllerin oksitlenmesi ve yüzeyinde azotlu yapıların oluşmasıdır. Fakat bu sorun öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz uygun contaların kullanılmasıyla zorda olsa ortadan kaldırılabilir [35,48].

3.1.7 Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi

USP yöntemi sistemin kontrol kolaylığı ve güvenilir olması sebebiyle tüm dünyada birçok araştırma laboratuvarında farklı malzemelerin ince filmler veya çok ince toz halinde elde edilmesinde kullanılmaktadır [49]. Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemi toz üretim teknolojisi olarak incelendiğinde çok geniş aralıkta değişen kimyasal bileşim, boyut ve morfoloji özelliklerine sahip nanopartikül sentezine olanak sağlayan çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek safiyette metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş iç çözeltileri kullanılmaktadır [50]. Bu yöntem; birbirinden ayrık damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisi oluşturması, ısıl parçalanma ve faz değişim kontrolü olarak incelenmektedir. Yüksek frekansta (100kHz-10 MHz) ultrasonik dalganın gaz-sıvı ara yüzeyine yönlendirilmesiyle aerosol ultrasonik olarak oluşturulabilir. Aerosol sentezinin gerçekleştirilmesiyle farklı partikül morfolojisine sahip ürünler elde edilmektedir. Aerosol buharı 200 °C üzeri yüksek sıcaklık alanına girdiğinde damlacıkların buharlaşması, çökmesi ve parçalanması gerçekleşir. Sprey Piroliz yönteminde oluşturulan buharlaşma esnasında çözücü buharının ve çözünenin difüzyonu damlacık sıcaklığının değişimiyle eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Bu da partikül morfolojisi üzerinde en önemli etkiye sahip prosestir. Çözünen tuzların yüzey ve hacim çökmesiyle birlikte katı veya poroz partiküllerin oluşumu gerçekleşmektedir. Isı ve kütle iletiminin öncülüğünde gerçekleşen bu olay oluşan partikülün boyutuna etki eder. Partikül boyutu damlacık boyutuna, kullanılan çözeltinin kimyasal özelliklerine sıcaklık ve süre gibi proses esnasında etkili parametrelere bağlıdır. Çökme işleminin tamamlanmasından sonra sıcaklık – zaman profili sprej piroliz yönteminin diğer işlem adımlarında oluşacak primer (ilk kristallenen) partiküllerin büyümesini, birleşmesini ve agregasyonunu etkilemektedir [51,52].

BÖLÜM 4

POLİMERLER

Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan bu küçük, basit kimyasal birime tekrarlayan birim, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik maddelere de monomer adı verilir. Bazı çift bağlı organik moleküller; hidroksil, amin, karboksilli asit gibi en az iki fonksiyonlu grup içeren maddeler ve tetrahidrafuran, diokzalan gibi hetero-halkalı bileşikler monomer olarak çok değişik özelliklere sahip polimerlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir [53]. Bu üstün özelliklerinden dolayı kimya, makine, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

Polimerlerin çok çeşitli yönleri göz önüne alındığında geniş bir sınıflandırılması yapılabilir. Polimerler; kaynaklarına, kimyasal bileşimlerine, ısı ve çözücüye karşı davranışlarına, fiziksel durumlarına ve sentez yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler.

Polimerler, kaynağına göre doğal ve sentetik polimerler diye ikiye ayrılır. Doğal polimerler; doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Selüloz, nişasta, protein, kauçuk bu sınıfa girer. Sentetik polimerler ise monomerlerden başlayarak endüstride sentezlenen genellikle petrol esaslı polimerlerdir [1].

Organik ve inorganik olarak ikiye ayrılır. Organik polimerler yapılarında C, H, O atomu bulunduran polimerlerdir. Bazı polimerlerin ana zincirinde Si, N, P, S atomları bulunur. Böyle polimerler inorganik polimerlerdir. Sentetik ve doğal polimerlerin hemen hemen hepsi

organik polimerlerdir. Polietilen, poliesterler, poliamidler, poli-propilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz vb. hep organik polimerdir.

Oligomerler; molekül ağırlığı 1500 g/ mol'den düşük olan dimer, trimer, tetramer gibi maddelerdir.

Polimerler ise molekül ağırlığı 1500 g/mol'den yüksek olan maddelerdir.

i) Düşük molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 1500-5000 g/mol arasında olan polimerler bu gruba girerler. Yapıları doğrusal ise şişmeden çözünürler.

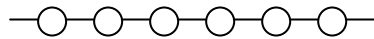
ii) Orta molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 5000-10000 g/mol arasındadır. Yapıları doğrusal ise zincir uzunluğuna bağlı olarak şişmeden de çözünebilirler, şişmede gösterebilirler.

iii) Yüksek molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 10000 g/mol'ün üzerindedir. Yapıları doğrusal ise şişme göstererek çözünürler.

iv) Ağ yapılı polimerler: Polimer zincirlerinin birbirlerine bağlanarak çapraz bağlı, ağ yapılı büyük bir molekül haline gelmesi sonucu oluşur. Bu polimerlerin çözünmesi söz konusu değildir.

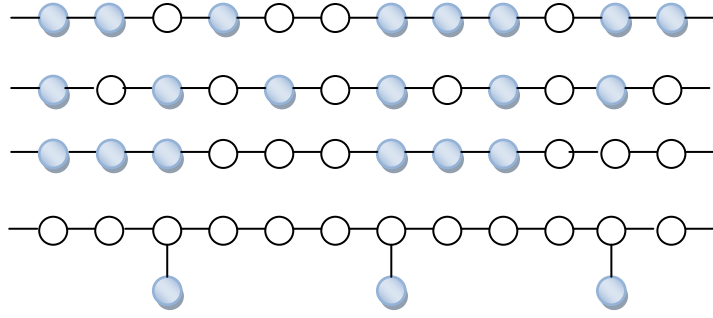
Zincir Yapısına Göre Sınıflandırmada Homopolimer ve Kopolimer olarak sınıflandırılabilir.

Homopolimer: Tek tür tekrarlanan monomer birimlerinden oluşan polimerlerdir.



Kopolimer: Farklı tür tekrarlanan monomer birimlerinden oluşur. Bunlar zincir düzenleme şekline göre gelişigüzel, ardışık, blok ve graft kopolimerler olmak üzere 4'e ayrılır.

- Gelişigüzel kopolimer
- Ardışık kopolimer
- Blok kopolimer
- Graft kopolimer



Polimer zincirinin fiziksel yapısına göre düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı ve ağ yapısındaki polimerler olarak sınıflandırabiliriz. Düz zincirli polimerlerde polimer zinciri üzerinde dallanma ve çapraz bağlanma yoktur. Polimer zinciri doğrusaldır. Dallanmış polimerlerde ana zincir boyunca dallanmalar vardır. Çapraz bağlı polimerlerde ana zincirler birbirleriyle bağlantılı olduğundan ağ yapıda özellik gösterirler.

Hemen hemen tüm polimerleşme yöntemleri ile doğrusal polimerler elde edilir. Ancak gliserin ve dikarboksilli asitlerin polimerizasyonu, fenol formaldehit polimerizasyonu, düşük miktarda divinil benzen karıştırılmış vinil monomerlerinin polimerizasyonu da dallanmış polimerlere yol açar.

Polimerler ısıl davranışlarına göre termosetler, termoplastikler ve elastomerler olarak sınıflandırılabilirler. Termosetler; yoğun çapraz bağ içeren sert polimerlerdir. Isı ile şekillendirilemezler ve eritemezler. Yüksek sıcaklıklarda şekil değiştirmezler, yumuşamazlar, kalıplanamazlar. Daha da yüksek sıcaklıklara çıktığında ise yanarlar. Fenol-formaldehit tipik termoset bir polimerdir.

Termoplastikler; doğrusal veya dallanmış zincirler içerirler. Isı ile şekillendirilebilir, yumuşar ve erirler. Uygun çözücülerde kolaylıkla çözünebilirler. Amorf veya kristalin yapıda olabilirler. Amorf bir polimerde zincirler arasındaki ilişki belli bir düzen göstermez yani rastgeledir. Kullanılan plastikler çoğunlukla yapılarında amorf ve kristalin bölgeleri yapılarında bulundurulur, bunlar yarı kristalinlerdir. Bu nedenle, kristalin termoplastikler yarı kristalinleri de kapsar.

Elastomerler ise; esnek ve elastiktirler. Çekme ile uzama gösterirler. Çekme kuvveti ortadan kalktığında ise ilk hallerine dönerler. Bu durum yapılarındaki çapraz bağdan kaynaklanır. Çapraz bağlar kalıcı akışı önlediğinden çekme kuvvetinin ortadan kalkmasıyla moleküller ilk

boyutlarına dönerler. Elastomerlerin yapılarında bulunan çapraz bağlardan dolayı erimeleri ise mümkün değildir.

4.2 POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI VE MOLEKÜL AĞIRLIĞI DAĞILIMI

Bir polimeri tanı anlamıyla karakterize edebilmek için önce, ortalama molekül ağırlığıyla molekül ağırlığı dağılımını belirlemek gerekir. Küçük molekül polimerler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Genelde 5000-1000 molekül ağırlığını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş, sert malzemelerin yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle bir polimerin karakterizasyonu yapılırken, molekül ağırlığı bulunması gereken ilk özelliklerdendir. Polimerler büyük molekül olduklarından, uçucu olmaması ve her zaman iyi çözünmemeleri nedeniyle molekül ağırlıkları basit yöntemle bulunamazlar. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirtmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir.

Molekül ağırlığı sayı-ortalaması (M_n), donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. M_n , bir polimer örneğinde bütün moleküllerin toplam w ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur.

$$M_n = \frac{\sum W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

N_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısıdır.

Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması (M_w) ışığın saçılması, ultra santrifüj ile sedimantasyon gibi dağılımında büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (2)$$

Molekül ağırlığı viskozite-ortalaması (M_v), viskozite ölçümlerinden elde edilir.

Molekül ağırlığı viskozite-ortalaması (M_v), viskozite ölçümlerinden elde edilir.

$$M_v = [\sum W_x M_x^\alpha]^{1/\alpha} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{\alpha+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/\alpha} \quad (3)$$

α bir sabittir. $\alpha = 1$ için molekül ağırlığı, ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine eşittir. Genellikle $\alpha = 0.5 - 0.9$ arasında değer aldığından $M_v < M_w$ olur.

Heterojen (polidispers) bir polimer için;

$$M_w > M_v > M_n \quad (4)$$

eşitliği geçerlidir. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, çeşitli molekül ağırlıkları ortalamaları arasındaki farklar büyür.

Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, çeşitli molekül ağırlıkları ortalamaları arasındaki farklar büyür.

4.3 POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

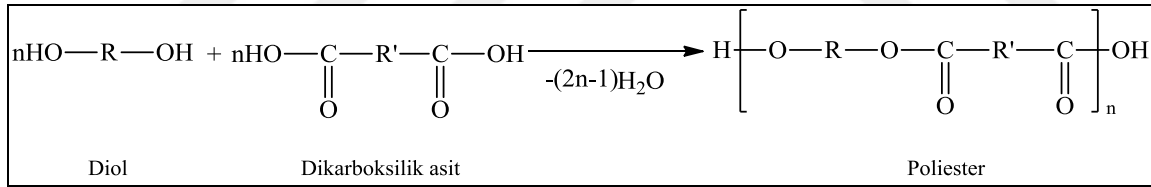
Polimerizasyon reaksiyonlarının çoğu ekzotermik reaksiyonlardır ve reaktör denilen kaplarda gerçekleştirilir. Bu reaksiyonlarda en önemli sorun oluşan ısıyı uzaklaştırmak ve polimerizasyon yürüdükçe artan viskoziteyi kontrol etmektir. Polimerizasyon ortamının özelliklerine göre reaksiyonlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- kütle polimerizasyonu
- çözelti polimerizasyonu
- süspansiyon polimerizasyonu
- emülsiyon polimerizasyonu
- katı hal, gaz hali, ve plazma polimerizasyonu şeklinde gerçekleştirilebilir.

Kondenzasyon adımlı büyüme polimerizasyon türünde, en az iki fonksiyonlu grup (-COOH, -NH₂, -OH) içeren monomerler aralarında reaksiyona girmekte ve H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük bir molekül ayrılmaktadır. Bu polimerizasyon türünde ayrılan küçük molekül genellikle su

olduğundan ve öteki türe göre bu türün daha yaygın olduğundan adımlı büyüme polimerizasyonuna 'Kondenzasyon Polimerizasyonu' da denilmektedir.

Kondenzasyon polimerizasyonunun gerçekleşmesi için iki ya da daha fazla noktadan kondenzasyona girecek monomerlere gerek vardır [1]. Fonksiyonel gruplar taşıyan monomerler arasında adım adım reaksiyon meydana gelir böylece polimer zinciri büyür. İki monomer tepkimeye girerek dimer oluşturur, dimer diğer bir monomerle tepkimeye girerek trimere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincir büyüme devam eder. Büyüyen zincirlerle birlikte polimerin molekül ağırlığı da sürekli artar. Polimerizasyon derecesi reaksiyon boyunca sürekli artarken monomer derişimi hızla azalır. Monomerlerden biri tükeninceye kadar polimerizasyon devam eder. Saf monomerler kullanılarak ve eşit molar fonksiyonel gruplar alınarak yüksek molekül ağırlıklı kondenzasyon polimerleri elde edilir. Ancak bu şartların kontrolü zordur ve genellikle düşük mol kütleli polimerler elde edilir. Monomerlerin saf olmaması, fonksiyonel grupların stokiyometrisini bozarak zincir sonlarının fazla olan fonksiyonel gruplarla kapanmasına yol açar. Bu durum zincir büyümesini engeller. Şekil 4.1'de diol ve dikarboksilik asitin kondenzasyon polimerizasyonu verilmiştir.



Şekil 4.1 Diol ve dikarboksilik asitin kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester eldesi

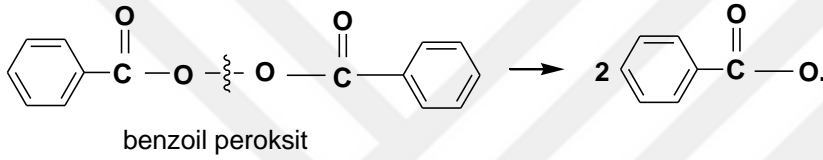
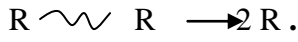
Katılma (adisyon) adımlı büyüme polimerizasyon türünde, en az iki fonksiyonlu grup (-COOH, -NH₂, -OH) içeren monomerlerin aralarında küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde de yürüyen polimerizasyon tepkimeleri de genellikle bu grup içinde değerlendirilir. Poliüratanların elde edildiği üretan oluşumu ve Naylan 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması bunlara örnek verilebilir.

Adımlı büyüme polimerizasyonunda önce monomerler birleşir dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir trimer oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerin zincir buyu uzar. Bu özellik kondenzasyon ile katılma polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Polimerizasyonun başlatılmasından bir süre sonra, ortamdaki monomerlerin tamamına yakın bir bölümü tepkimeye girmiştir. Ancak, polimerizasyonun sonuna doğru polimer zincirleri

son boylarına ulaşabilir. Adımlı büyüme polimerizasyonunda tepkimelerinin başka bir özelliği de tersinir olmalarıdır.

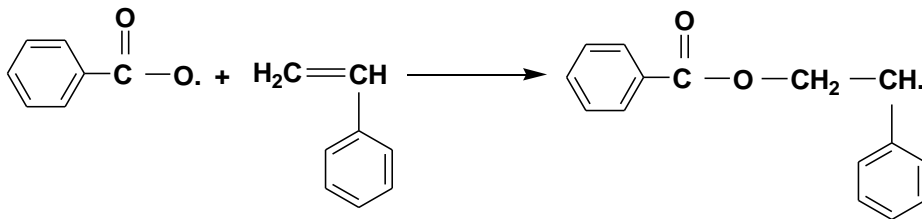
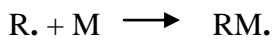
Bu polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler ya da fiziksel etkenler kullanılarak üretilir. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine bu radikaller üzerinden devam eder. Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift Bu polimerizasyon üç kademededir.

-Başlama basamağı: Başlatıcı molekül iki radikal örneğine ayrılır (disosiyasyon)

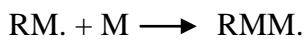


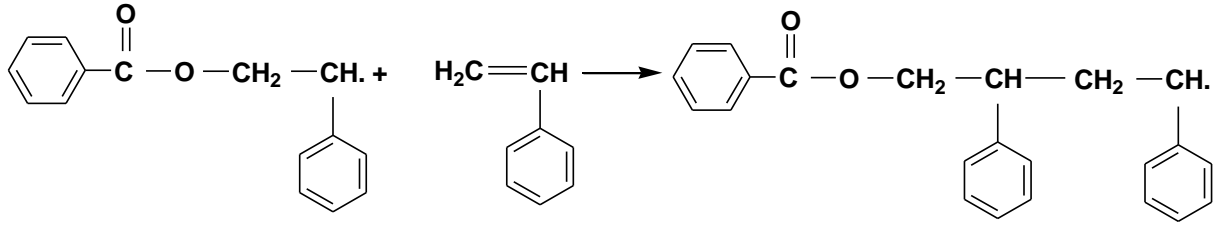
Benzoil peroksit molekülü burada iki radikale ayrılmıştır. Bu tip kırılma –N=N- , -S-S- , -O-O- gibi kararsız gruplar üzerinde olur. Isı veya radyasyon etkisiyle (UV gibi) bu kırılmalar oluşur.

- Birleşme basamağı: Bu basamakta, birinci basamakta oluşan radikale İkinci basamakta oluşan monomer bağlanır (asosiyasyon).

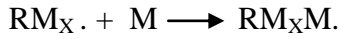


- Yayılma basamağı: Bu basamakta Radikale birleşmiş monomer birimine başka bir monomer daha bağlanır.





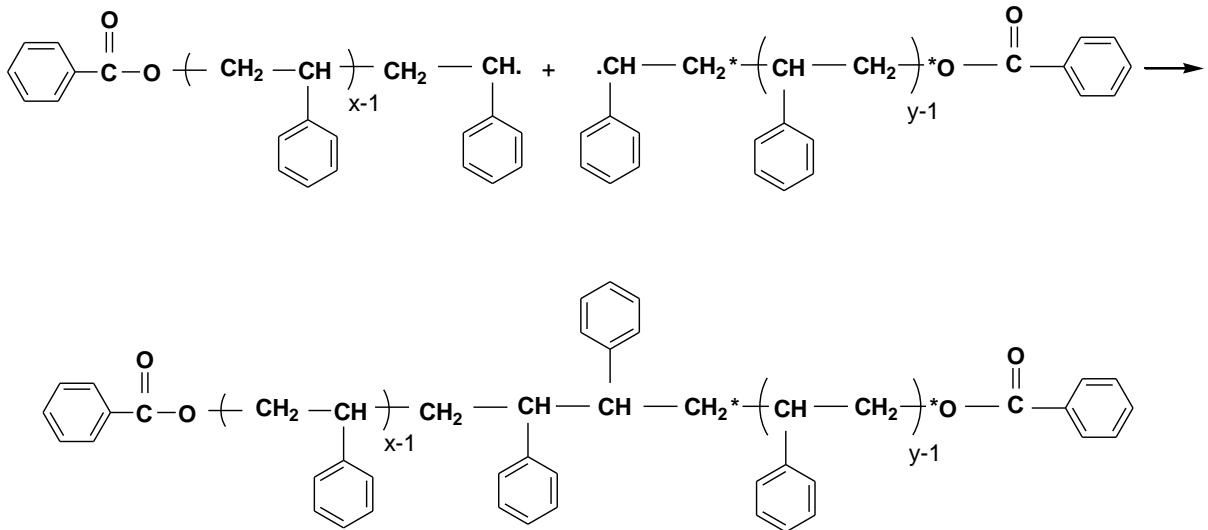
Bu bağlanma şu şekilde genelleştirilebilir



- Sonlanma basamağı. Yayılma, bazı sonlandırıcı proseslerin oluşumuna kadar devam eder. Bu sonlanma iki radikal monomerin radikal uçlarından birbirlerine eklenmesine kadar sürer. Monomer radikal uçlarından biri x-1 kadar, diğeri de y-1 kadar çoğalmışsa sonlanma aşağıdaki gibi cereyan eder.



Aşağıda stiren birimlerinin başa baş bağlanmaları görülmektedir ve bu tip bağlanmalara **birleşerek sonlanma** denilmektedir ve başa baş bir birleşmedir.



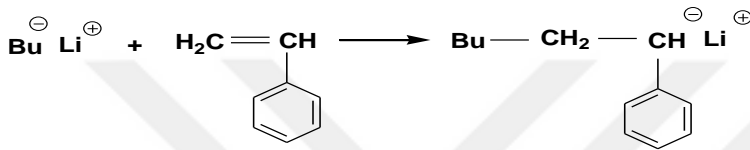
Bağlanma bazen şu şekilde olabilmektedir:



Bu tip bağlanmalara da ayrılarak sonlanma denilmektedir.

İyonik polimerizasyonda da serbest radikal polimerizasyonundaki başlatma, yayılma ve sonlandırma basamakları geçerlidir. Farklı olarak başlangıç aşamasında ya karbenyum C^- veya karbonyum C^+ iyonu meydana gelir. Elektron çekici gruplara sahip vinil monomerleri anyonik, elektron verici gruplara sahip vinil monomerleri de katyonik polimerizasyonlara birer örnektir.

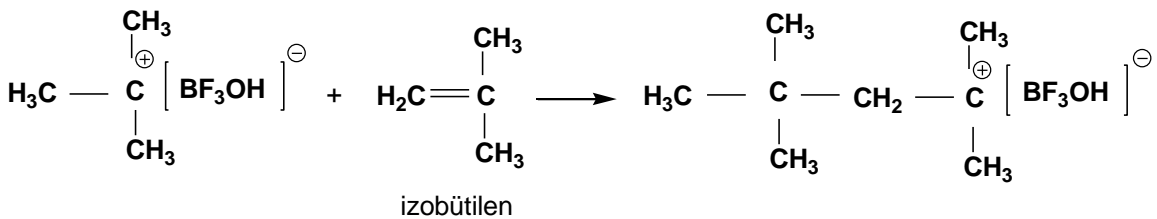
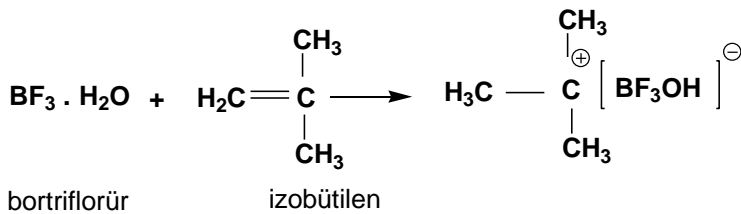
Anyonik polimerizasyon:



Burada butil anyonu stirene katılınca C^- karbenyum anyonu oluşmuştur. Bu tip polimerizasyonlar monomerler bitinceye kadar devam eder ve ancak ortama oksijen, karbondioksit ve su gibi moleküllerin verilmesiyle son bulur.

Katyonik polimerizasyon

Bu tip polimerizasyonda, polimerizasyon sonunda tekrar geri kazanılan ve polimer zincirine dahil olmayan gerçek katalizörler devreye girer. BF_3 , AlCl_3 , H^+ gibi gibi *lewis asitleri* bu işlevi görürler. Su da ortak proton kaynağı olarak kullanılır.





BÖLÜM 5

YAĞLAR

Yağlar genellikle bitkilerin iç yapılarında oluşmakta olan, suda çözünmeyen ve ana komponenti 'trigliserid' olan doğal maddelerdir. Trigliseridler (yağlar), yağ asitlerinin gliserin ile yapmış oldukları esterlerdir. Trigliseritler 1 molekül gliserin ile 3 molekül yağ asidinin esterleşmesiyle elde edilir.

Yağ asitleri trigliserid molekülünün en büyük kısmını oluşturduklarından bir yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, büyük ölçüde bünyesinde içerdiği yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır. Her bir asidin bir diğerinden farkı, zincirdeki karbon atom sayısı ve eğer mevcutsa, karbon atomları arasındaki çift bağların yeri ve sayısıdır. Hiç çift bağ içermeyen yağ asitleri, doymuş yağ asitleridir. Bir veya daha çok çift bağ içerenler ise doymamış yağ asitleridir.

- (a)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-
- (b)-CH₂-CH=CH-CH₂ -
- (c)-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂ -
- (d)-CH₂-CH=CH-CH=CH-CH₂ -

Yağ asidi zincir çeşitleri; (a) doymuş, (b) doymamış, (c) tekli (isolated) ve konjüge (conjugated) (d).

Yağlar cinslerine göre bu çeşitli yağ asitlerini değişik miktarlarda trigliseridleri halinde içerirler. Örneğin zeytinyağı, ayçiçeği yağı ve keten yağının yağ asitleri yağ asitleri bileşimidir.

Yağ asitlerinin etkisini gösteren en önemli parametre doymamışlık derecesidir. Doymamışlık derecesi iyot indeksiyle ölçülür. Trigliseritler, yağların iyot indeksine bağlı olarak kuruyan, yarı kuruyan ve kurumayan yağlar olarak sınıflandırılabilirler.

Kuruyan yağlar, havada bekledikçe katı görünüm alan sıvı yağlardır. Kuruma özelliğinin sebebi trigliseriti teşkil eden yağ asitlerinin çoğunun iki veya daha fazla çift bağa sahip olmasıdır, dolayısıyla iyot indeksi yüksektir.

Yarı kuruyan yağlar, havada bekletildiklerinde kuruyan yağlara göre daha uzun sürede katı hale gelirler. Bu yağların doymamışlık derecesi kuruyan yağlardan daha düşüktür.

Kurumayan yağlar, havada film tabakası oluşturmazlar yani kurumazlar. İyot indeksi en düşüktür.

Kuruma özelliği hava oksijeni tutma yeteneğine bağlıdır. Bu durum da doymamışlık derecesiyle ilgilidir. Konjuge çift bağa sahip yağlar izole yağlardan daha çabuk polimerize olup kururlar. Kuruyan yağlara; ayçiçeği, haşhaş, ceviz, yarı kuruyan yağlara; pamuk, mısır, hardal yağı, kurumayan yağlara; zeytin, hint, koko gibi yağlar örnek olarak verilebilir.

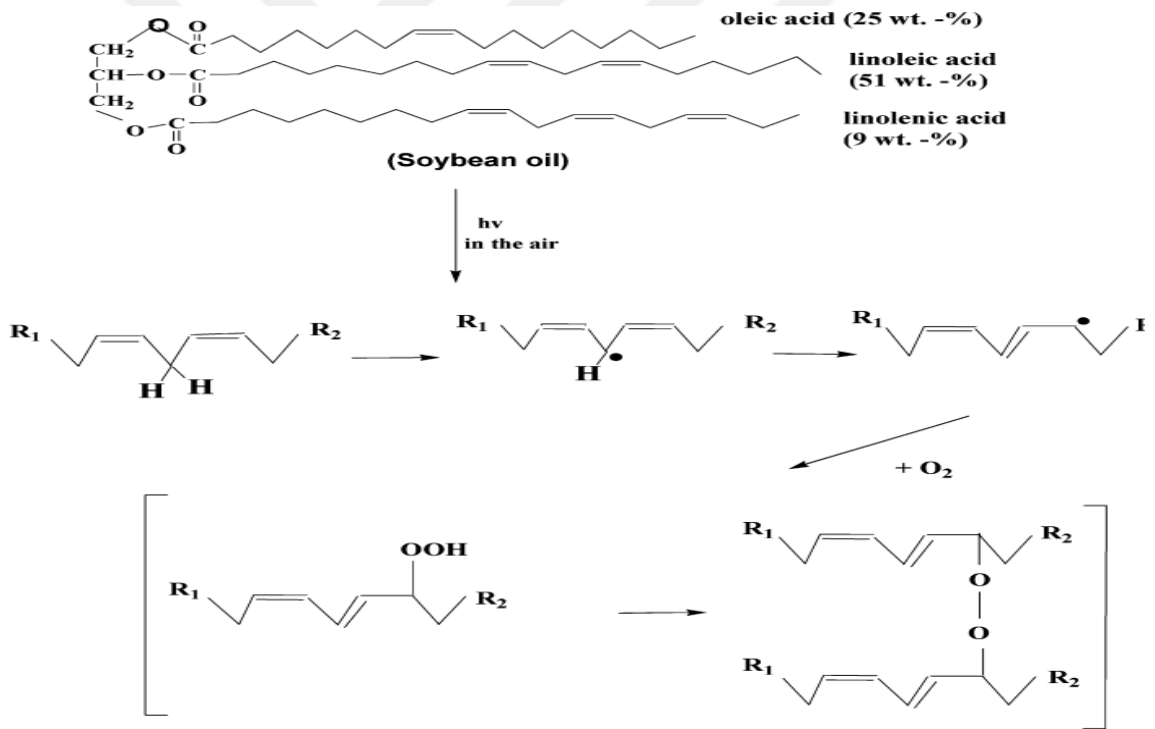
Yağ asidindeki çeşitlilik, trigliserit'in yapısı üzerinde fiziksel özelliklerini değiştirir. Örneğin, keten tohumu yağı boya bağlacı olarak kullanılır çünkü doymamış yağ asitleri hava ile reaksiyona girer.

Kuruyan ve yarı kuruyan yağlar; boyamalarda, yüzey kaplamalarda, baskı mürekkebinde ve dekoratif kaplamalarda kullanılır. Ham ve rafine yağların; düşük viskozitesi ve nispeten az parlaklığı, yavaş kuruma gibi özelliklerinden dolayı modifikasyonları yapılmaktadır. Yağlarda modifikasyon, yağların fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal özelliklerini değiştirerek yeni polimerler elde edilmesini sağlamak amacıyla yapılır.

Oleik asit, doğada pek çok bitki yağında ve %30 oranında hayvansal yağlarda gliserin esteri olarak bulunan doymamış yağ asitidir. . $C_{17}H_{33}COOH$ kimyasal formülü ile gösterilen, iki kristal yapıya sahip olan oleik asit, doymamış yağ asitlerinin en önemlisidir. Linoleik asit, omega 6 serisinden 18 karbonlu, iki çift bağlı, çoklu doymamış esansiyel bir yağ asitidir. Yapısındaki çift bağlar cis konumundadır. Esansiyel yağ asitleri vücut tarafından sentezlenemediği için dışarıdan takviye veya besinler yoluyla alınmalıdır. Linoleik asit yapısında 3 tane çift bağı olan 18 karbonlu poliansatüre yağ asitidir. Keten tohumunda bulunur.

5.1 YAĞLARIN OTOKSİDASYONU

Otoksidasyon reaksiyonları; doymamış yağ asidi içeren bir yağdaki, yağ asidi zincirindeki karbon atomlarının birbirinden bir H atomu koparmasıyla aktif bir radikal oluşması ile başlayıp ek bir enerjiye ihtiyaç duyulmadan zincirleme reaksiyonlar şeklinde süre giden reaksiyonlardır. Burada hidrojen kopuşu çift bağa komşu olan karbon üzerinde gerçekleşir. Hava oksijeni ve güneş ışığı yardımıyla çift bağa komşu olan karbon üzerinden bir hidrojen kopar ve karbon üzerinde bir radikal bırakır. Bu nedenle bu tip oksidasyon reaksiyonları “serbest radikal reaksiyonları” adıyla da anılırlar. Doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ve serbest radikal zincir mekanizması ile otoksidasyona uğrarlar. Tekli doymamış yağ asitleri havanın oksijeniyle çapraz bağlı filmleri daha az oluştururken çift bağların artmasıyla polimer filmleri oluşur. Örnek bir otoksidasyon Şekil 5.1’de olduğu gibi gösterilebilir [54].



Şekil 5.1 Soya Yağı Otoksidasyonu



BÖLÜM 6

DENEYSEL KISIM

6.1 KULLANILAN METARYALLER

6.1.1 Materyal ve Yöntem

1. **Otooksidasyona uğratılmış Yağ/Yağ asitleri:** Piyasadan alınan yağ ve yağ asitleri laboratuarda hazırlanarak kullanılmıştır.
2. **Stiren (C₈H₈):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alınan stiren Alüminyum Oksit (Al₂O₃) üzerinden saflaştırılarak kullanılmıştır.
3. **Toluen (C₆H₅CH₃):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Sodyum (Na) üzerinden damıtılarak kullanılmıştır:
4. **Metanol (MeOH):** Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.
5. **Kloroform (CHCl₃):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Satın alınan kloroform, kalsiyum hidrür (CaH₂) üzerinden destillenerek kullanılmıştır.
6. **Petrol Eteri:** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
7. **Tetrahidrofur (THF):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Na üzerinden destillenerek kullanılmıştır.
8. **Poli(etilen glikol) (PEG) :** Yapılan çalışmalarda molekül ağırlığı PEG-2000 olan PEG kullanılmıştır. Sigma Aldrich firmasından alınıp ,alındığı gibi kullanılmıştır.
9. **Aseton (CH₃COCH₃) :** Sigma-Aldrich firmasından alınıp,alındığı gibi kullanılmıştır.
10. **n-Hekzan (C₆H₁₄) :** Sigma-Aldrich firmasından alındı,saflaştırıldıktan sonra çöktürücü olarak kullanıldı.

6.1.2 Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada sentezlenen maddeler bölümümüzde bulunan aletler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen maddelerin karakterizasyonları; Çankırı Üniveristesi NMR Laboratuvarı, Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi ve bölümümüzde bulunan cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Analiz ve sentezlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

6.1.2.1 Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Sentezlenen polimerlerin IR spektrumları bölümümüzde ki Perkin Elmer Spectrum Pyris Model FT-IR spektrofotometre ile yapılmıştır. Dalga boyu genişliği 4000 ile 400 cm^{-1} arasındadır. Örnekler ATR yöntemiyle katı olarak ölçülmüştür.

6.1.2.2 Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi (NMR)

Elde edilen blok/graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları Çankırı Üniversitesi NMR Laboratuvarında bulunan Agilent marka 600 Mhz NMR spektrometre cihazı kullanılarak 25 °C sıcaklıkta alınmıştır. Standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

6.1.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde bulunan Viscotek GPCmax cihazı ile elde edilen çözünebilir kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlıkları dağılımı ölçülmüştür. Taşıyıcı sıvı olarak THF kullanılmış, kolon sıcaklığı 35 °C, akış hızı 1,0 ml/dk. olarak ayarlanmıştır.

6.1.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m)'nı gösteren termogramlar, Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer Diamond DSC cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler, dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile -50 ile 100 °C arasında azot atmosferinde yapılmıştır.

6.1.2.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen polimerlerin termal analizleri, Bülent Ecevit Üniveristesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer/Pyris 1 Model termogravimetrik analiz cihazı ile -50 ile 190 °C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında incelenmiştir.

6.1.2.6 Vakumlu Etüv

Elde edilen polimerleri kurutmak için bölümümüz Polimer Araştırma Laboratuvarına ait olan Nüve marka EV 018 model vakumlu etüv kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve vakummetre vardır. Basıncı 760 mmHg' ya düşürmek için GAST marka (Model no: 0523-V3-G2IDX) vakum pompası kullanıldı. Sıcaklıkla bozunan ürünler için oda sıcaklığında, diğerleri için 40-50 °C aralığında kurutuldu.

6.1.2.7 Isıticılı Magnetik Karıştırıcı ve Kontak Termometre

IKA marka RCT Basic model ısıticılı magnetik karıştırıcı ve ETS-D5 marka kontak termometre (-10 ile 300 °C sıcaklık arasında) graft kopolimerlerin sentezi sırasında sabit sıcaklıktaki yağ banyosunu elde etmek ve polimerizasyon süresince reaksiyon karışımının karışmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

6.1.2.8 Dijital Hassas Terazi

Sentezler boyunca tartımlar maksimum 220 g tartım yapabilen, 0,0001 g hassasiyetli Precisa marka X3220A model terazi kullanılmıştır.

6.1.2.9 UV-VIS Spektrometre

Agilent Technology marka Cary-60 UV-VIS cihazı ile 200-600 nm aralığında taranarak örneklerin ölçümleri yapılmıştır.

6.2 DENEYİN YAPILIŞI

6.2.1 Oleik Asit Otoksidasyonu (Pole4m)

Son dönemde yapılan çalışmalardan birinde belirtilen prosedüre göre oleik asidin otoksidasyonu gerçekleştirildi [1].

18 g oleik asit, petri kabına (14,5 cm, yağ kalınlığı: 1,1 mm) yayılarak, burada oda sıcaklığında havada gün ışığına maruz bırakıldı. 4 ay sonra yapışkan, soluk viskoz bir sıvı polimer tabaka oluştu.

6.2.2 İyot İndeksi

Oksitlenmiş oleik asidin iyot indeksini belirlemek için Wijs yöntemi [55] kullanıldı. İyot çift bağ ekleme reaksiyonu için monoklorit kullanıldı ve tüketilen iyot, 0.1 M standart sodyum tiosülfat çözeltisi ile geri titrasyonla ölçüldü. Numune ağırlığı, 0,2 g civarında ölçüldü.

6.2.3 Okside Yağların Fraksiyonlandırılması

Oksitlenmiş oleik asidin fraksiyonlandırılması, örnek alınan çalışmada tarif edilen otoksida soya fasulyesi yağı prosedürü ile gerçekleştirildi [56]. Ham oksitlenmiş oleik asit polimeri (40g) , 20 mL $CHCl_3$ içinde çözüldü. Daha sonra bu çözeltiliye 800 mL petrol eteri ilave edildi. 2 saat karıştırıldıktan sonra karışım, gece boyunca 4 ° C' de tutuldu. Üst faz dekante edildi, çökelti petrol eteri ile süzüldü ve sonra elde edilen üst çözeltili boşaltıldı. Çökelti, oda sıcaklığında 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu. Petrol eter fazları birleştirildi ve çözücü buharlaştırıldı. Çökelti, 24 saat boyunca oda sıcaklığında bir vakumlu fırında kurutuldu ve ana fraksiyon halinde tutuldu. Oleik asit makro peroksidinin molar kütlesi, boyut dışlama kromatografisi (SEC veya GPC) kullanılarak belirlendi. Tekrarlayan 6 oleik asit ünitesinden oluştuğunu gösteren poli dispersiyon ile Pole4m'nin ana fraksiyonunun molar kütlesi (M_n) 1760 g / mol olarak bulundu. Verim, ağırlıkça % 95 olarak tespit edildi.

6.2.4 Stiren ve Pole4m'nin Kopolimerizasyonu (PoleS)

Stirenlerin serbest radikal polimerizasyonu, alıntı yapılan literatürde açıklanan prosedüre göre Pole tarafından başlatıldı. Tipik bir polimerizasyon deneyi için, Pole4m (0.050 g, 0.028 mmol) ve stiren (4.52 g, 45.2 mmol), bir reaksiyon şişesinde 5 mL tolüen içerisinde çözüldürüldü. Şişe içerisindeki havayı dışarı atabilmek için 3 dakika boyunca şişe iğne yoluyla Argon gazından geçirildi. Sıkıca kapatılmış şişe daha sonra 6 saat boyunca 95 ° C'de bir yağ banyosuna koyuldu. Şişenin içeriği, kuvvetlice karıştırılarak metanol (200 mL) içerisine döküldü. Çöken graft kopolimeri, gece boyunca 30 ° C'de vakum altında kurutuldu. Polimer filmler (yaklaşık 0.5 mm kalınlıkta), bir kağıt parçası ile kaplanmış bir Petri kabına ($\Phi = 5.0$ cm) kloroform çözeltilerinden (yaklaşık 0.50 g polimer örneği 15 mL kloroform içinde) döküldü.

6.2.5 PoleS ve PEGNH₂ Arasındaki Kondenzasyon Reaksiyonu

Tipik bir reaksiyon için, 2000 g / mol (0.624 g) moleküler ağırlığa sahip bir PoleS (0.656 g), Sn-oct (0.10 g) PEGNH₂ karışımı ve 30 mL CHCl₃ içinde çözüldü. Solüsyon küçük safsızlıklardan bir Petri kabına ($\Phi=7$ cm) süzüldü ve çözücünün 48 saat boyunca yavaşça buharlaşmasını sağlamak için bir karton parçasıyla gevşek bir şekilde kaplandı. Elde edilen film alüminyum folyo ile kapatıldı ve 2 saat boyunca 110 ° C'de vakum altında tutuldu. Saflaştırma, ham graft kopolimer filminin 10 mL kloroform içerisinde çözüldürülmesi ve polimerlerin 200 mL metanol içerisinde çökeltilmesiyle gerçekleştirildi. Arıtılmış polimerler, 40 ° C'de 24 saat boyunca vakum altında kurutuldu. ¹H NMR (CDCl₃), TMS'den δ ppm, 6.5-7.2 (m, -benzen halkaları), 3.6 (-CH₂-CH₂-O-), 1.2-1.9 (m, hem PS hem de Pole alifatik protonlar), 0.9 (CH₃-Pole).

6.2.5.1 Poli (oleik asit-g-stiren-g-PEG)

Tipik bir reaksiyon için 2000 g / mol (0,624) moleküler ağırlığa sahip bir PoleS (0,656), Sn-oct (0,10 g) PEGNH₂ karışımı ve 30 ml CHCl₃ içerisinde çözüldü. Solüsyon küçük safsızlıklarından süzülerek Petri kabına ($\Phi = 7$ cm) döküldü. Buharlaşması için 48 saat boyunca üzeri bir karton parçasıyla hafifçe kapatılarak petri kabında bırakıldı. Elde edilen film alüminyum folyo ile kapatıldı ve 2 saat boyunca 110 ° C'de vakum altında tutuldu. Saflaştırma, ham graft kopolimer filminin 10 mL kloroform içerisinde çözüldürülmesi ve

polimerlerin 200 mL metanol içerisinde çöktürülmesiyle gerçekleştirildi. Arıtılmış polimerler, saat boyunca 40° C'de vakum altında kurutuldu.

6.2.5.2 One-Pot Amfifilik Kopolimerinin Sentezi, Poli (oleik asit-g-stiren-PEG)

Son terpolimeri hazırlamak için serbest radikal ve kondenzasyon polimerizasyonu birleşimi kullanıldı. 2.0 gr stiren (0.02 mol), 2.0 gr Pole ve 2.0 gr PEGNH₂ karışımı bir cam şişede 5 mL tolüen içinde çözüldü. Şişenin içerisindeki havayı boşaltmak için iğne ile 3 dk boyunca argon gazından geçirildi. Sıkıca kapatılmış şişe daha sonra 5saat boyunca 95° C'de bir su banyosuna konuldu. Daha sonra çözücü buharlaştırılıp ham polimer, 200 mL metanolde çöktürüldü. Graft kopolimer örnekleri, 24 saat boyunca 40° C'de vakum altında kurutuldu.

6.2.5.3 Su Alımının Belirlenmesi

İlk önce, tetrahidrofuran (THF) çözeltisinden çözücü- döküm polimer filmleri hazırlandı.1,0 g polimer 20 mL THF içinde çözüldü. Çözelti küçük safsızlıklarından arındırılmak için süzülüp petri kabına (F=5 cm) döküldü. Çözücünün yavaş buharlaşması için petri kabının üzerine bir parça temiz karton kaplandı. Petri kabında polimerleşmiş filmin yapışıklığını ayırmak için birkaç saat boyunca damıtılmış suya batırıldı. Su alımı, polimer filmlerin 48 saat boyunca suya batırmak suretiyle belirlendi. Şişen filmler sudan çıkarılmış, bir kağıt mendille hafifçe silinip tartıldı. Filmler daha sonra 24 saat boyunca 60° C'de vakum altında kurutuldu.

6.2.5.4 Amfifilik Multiblok Kopolimer Nanokompozitlerin Elde Edilmesi

Örnek olarak, 0.56 g PoSB' nin 20 mL THF çözeltisi hazırlandı. 0.055 g H₂PtCl₆' nin 0.100 g sudaki çözeltisi THF çözeltisi içine katıldı ve magnetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilirken 0.040 g NaH' ın 0.150 g metanoldeki çözeltisi damla damla katılarak metal tuzunun indirgenmesi gerçekleştirildi. Karıştırmaya 2 saat daha devam edildi. Çözelti saat camına alınarak çeker ocak altında çözücünün buharlaşmasına bırakıldı. Kurumuş polimer kompozit bol su içinde yıkandı, kurutuldu, tekrar THF de çözüldürüldü. İçindeki kalmış olabilen inorganik artıklardan süzülerek gene saat camı üzerinde çözücüsü buharlaşmaya bırakıldı, kurutuldu ve kompozit polimer %90 verimle elde edildi.

Diğer kompozitler tablodaki miktarları kullanılarak aynı işlemle ve aynı verimle elde edildi. Çizelge 6.1’de Pt, Pd ve Ag örnekleri elde edilen multiblok kopolimerlere katkılандırılmıştır.

Çizelge 6.1 Nanokompozit kopolimerlerin oluşum verileri

Code	PoSB-4		PoleS11-9PEG		AgNO ₃	Na ₂ PdCl ₄	H ₂ PtCl ₆	NaH
	(g)	Mn(Da)	(g)	Mn(Da)	(g)	(g)	(g)	(g)
PtPoSB-4	0.56	59000	-	-	-	-	0.055	0.040
PdPoSB-4	0.56	59000	-	-	-	0.058	-	0.040
AgPIS11-9G-1	-	-	0.56	19600	0.035	-	-	0.040
AgPtPIS11-9G-1	-	-	0.56	19600	0.035	-	0.055	0.040



BÖLÜM 7

BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1 ELDE EDİLEN GRAFT KOPOLİMERLERİN GPC İÇİN HAZIRLANMASI VE UYGULANMASI

Moleküler ağırlıklar boyut dışlama kromatografisi ile belirlendi. Bir pompa, üç adet ViscoGEL GPC kolonu (G2000H HR, G3000H HR ve G4000H HR) ve bir Viscotek diferansiyel kırılma endeksi (RI) dedektöründen oluşan bir Viscotek GPCmax sistemi kullanıldı.

30° C'de 1.0 mL / dak akış hızında Tetrahidrofuran (THF) kullanıldı. Düşük polidispersitede 2960, 50400 ve 696500 üç polistiren (PS) standardı ile bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. 10 mL THF içinde 0.05 g içeren polimer numune çözeltileri hazırlandı. Çözeltiye magnet koyuldu, 1 gün çözünmesi için karıştırmaya bırakıldı. 0.2 mikron filtre ile süzülüp, analiz için viallere koyuldu ve cihaza otomatik olarak enjekte edildi.

Veriler Viscotek Omni SEC Omni 01 yazılımı kullanılarak analiz edildi. CDC1₃'teki Proton NMR spektrumları, 3 mm geniş bant probu ile donatılmış bir Agilent 600 MHz NMR (Agilent, Santa Clara, CA, ABD) spektrometresi ile 25° C sıcaklıkta alınmıştır.

Polimer numunelerin FT - IR spektrumları, aktarıcı modda tek bir elmas ATR ve tarama hızı 4000 ila 650 cm⁻¹ olan Perkin-Elmer FT - IR Spektrometresi 100 kullanılarak kaydedildi.

Polimerlerin DSC analizleri, bir Perkin Elmer DSC 4000 aleti kullanılarak azot altında (akış hızı = 50 mL / dak.) yapıldı. Kurutulmuş numuneler -50 ila 190 ° C arasında bir ısıtma hızında (10 ° C / dak.) ısıtıldı. Termogravimetrik Analiz (TGA), bir TGA-DTA cihazında yapıldı: Seiko SII TG / DTA 7200.

10 ° C /dk'lık bir ısıtma hızında her bir numunenin 20° C ile 600° C arasında azot atmosferi altındaki ağırlık kaybı ölçüldü. Oleik asit makroperoksidinin ve saf oleik asidin karbon ve hidrojen elementel analizi, bir LECO, CHNS-932 elementel analiz aracı kullanılarak gerçekleştirildi. Her ölçüm, 10 mg numune kullanılarak iki kez tekrar edildi ve her bir numune için ortalama iki ölçüm yapılarak sonuç alındı.

Çatlak yüzey analizi, EDS analizi SDD APOLLO X (EDAX) bulunan bir SEM Quanta FEG 450 (FEI) cihazı ile yapıldı. Numuneler bir Au film ile kaplandı ve SEM görüntüleri bir ikincil elektron detektörü (ETD) kullanılarak elde edildi. Polimer numunelerin yüzey morfolojisi, 15-25 kV'da çalışan bir alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile incelendi.

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak misel oluşumu gözlemlendi. 10 mL numune, 10 mL THF içerisinde çözündürüldü. Bulanık çözelti elde edinceye kadar sürekli karıştırılarak damıtılmış su bu çözeltiye yavaş yavaş ilave edildi. Ardından, çözelti 10 dakika boyunca bir ultrasonik banyoya koyuldu. TEM numunesi hazırlama işlemi 200 gözlü karbon kaplı bakır TEM ızgarasına (EMS CF200-Cu) bir çözelti (1 ila 2 damla) yerleştirilerek gerçekleştirildi. TEM ölçümleri, 200 kV'da (LaB6 filament) bir JEOL JEM-2100 HRTEM cihazı kullanılarak yapıldı. Element analizleri, 6498 enerji dağıtıcı spektroskopisi (EDS) sistemine sahip bir Oxford Cihazı ile yapıldı. Görüntüler, Gatan Digital Micrograph yazılımıyla yavaş aranan bir CCD kamera (Gatan- 694 modeli) kullanılarak kaydedildi.

7.2 GERİLME-ŞEKİL DEĞİŞTİRME ÖLÇÜMLERİ

Gerilme-gerinim ölçümleri için 50 kg yük hücresi ve 50 mm / dak haç hızı kullanan Zwick / Roell Çekme Test Cihazı kullanılmıştır. Filmler 24 ° C'de CHCl₃ kullanılarak 0,50×10×50 mm boyutlarında dikdörtgenler halinde kesilmiştir. Numuneler, ölçümden önce 10 gün boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Her karışım bileşiminden en az üç örnek ölçüldü.

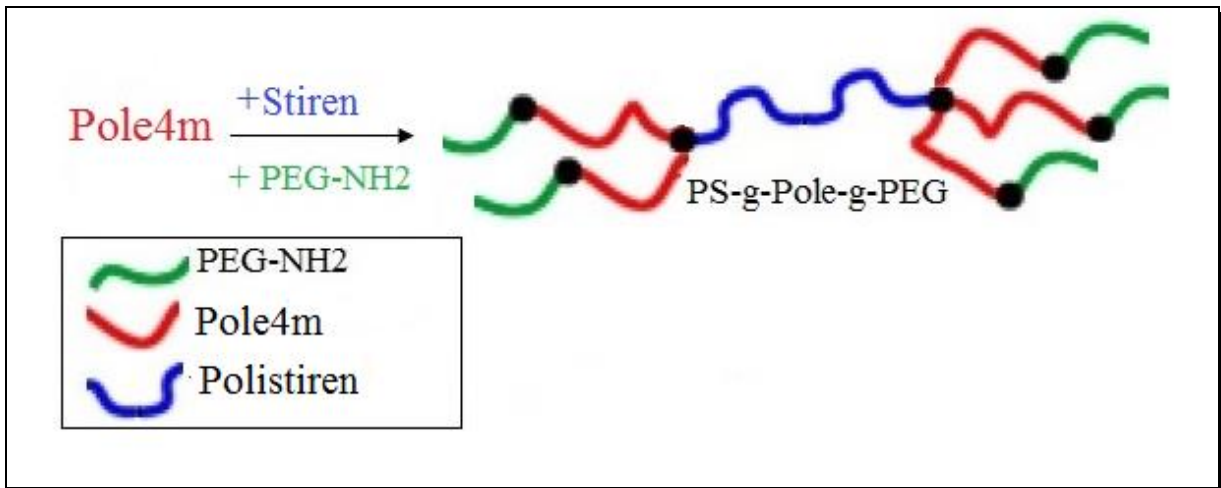
7.3 OKSİTLENMİŞ OLEİK ASİT POLİMERİNİN SENTEZİ

Bu çalışmada 4 ay oksidasyondan (Pole4m) sonra elde edilen oleik asit makro başlatıcısı kullanılmıştır. Oksijen alımı tipik olarak, yağ asidi moleküllerinde çift bağların sayısıyla

ilgilidir. Bu, oksijen alım miktarının; linolenik asit> linoleik asit> oleik asit ifadesine göre ilerlemesi gerektiğini gösterir. Oleik asit önceden yapılan çalışmalarda aslında, daha önce bildirilen sonuçlarla iyi uyuşan hem linolenik asit hem de linoleik asit ile karşılaştırıldığında en yavaş otoksidasyonu göstermiştir [18,57].

Oksidasyon, oleik asidin, oda sıcaklığında gün ışığı altında havada bulunan oksijen ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirildi [18]. Otoksidasyon işlemi sırasında oksijen, alilik hidrojene saldırır ve karbon atomunda radikal oluşumuna yol açan hidrojen soyutlamasına neden olur [58,59].

Oksijen molekülleri daha sonra hidroperoksit ve ya peroksitleri oluşturmak için bu karbona bağlanır. 6 oleik asit tekrarlayan üniteli oleik asit makroperoksiti, oleik asidin otoksidasyonu yoluyla elde edildi (kalınlık = 1 mm, oksidasyon süresi = 4 ay). Bu çalışmada Pole4m adıyla kodlanan makroperoksit kullanılmıştır çünkü, daha uzun otoksidasyon süresi, oleik asit makroperoksit başlatıcısının (1760 g/ mol) daha yüksek bir molar kütlelerine yol açtığı için, plastikleştirme etkisini arttıran graft kopolimerine büyük miktarda polioleik asit ünitesinin yerleştirilmesini mümkün kılmıştır. Multiblok bir graft kopolimeri Şekil 7.1'de gösterildiği gibi tasarlanabilir.

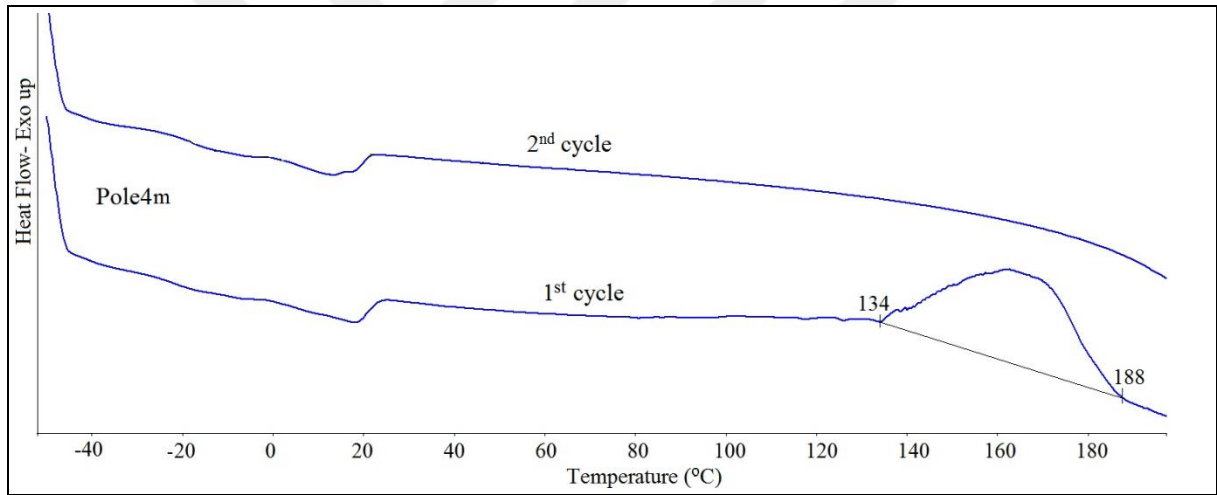


Pole yapısal karakterizasyonu, ¹H NMR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi. Saf oleik asidin karakteristik sinyalleri; 3.5-4.1 ppm'de -CH-OO- ek sinyalleri ile birlikte Pole4m 'H NMR spektrumunda gözlemlendi [18,60]. Beklendiği gibi, alilik protonların sinyalinin

yoğunluğu, peroksit ve hidroperoksit grupları oluşturmak için otoksidasyon sırasında hidrojen soyutlanması sebebiyle azaldı.

İyot değeri, yağ içindeki doymamışlık derecesinin bir ölçüsüdür. Saf oleik asidin iyot endeksi 95 iken Pole'nin iyot endeksi 75 olarak bulundu. Bu durum, aldehit oluşumu gibi ek yan reaksiyonlardan geçen bazı çift bağlardan kaynaklanabilir [61]. Ayrıca, yağ asitleri agresif bir elektrofilik dien yokluğunda Diels-Alder reaksiyonlarına [42] maruz kalmazlar.

Okside oleik asit makroperoksidinin (Pole4m) peroksit ayrışmasını belirlemek için DSC analizi kullanılmıştır. Şekil 7.2, Pole4m'nin bir DSC eğrisini göstermektedir. Hafif bir ekzotermik ayrışma gözlemlendi. Pole4m'nin zayıf peroksit ayrışması 134° C-188° C arasında başladı. Buna ilaveten, Pole4m oleik asit makroperoksidi için camlı geçiş sıcaklığı (T_gonset) 14° C'de gözlemlendi.



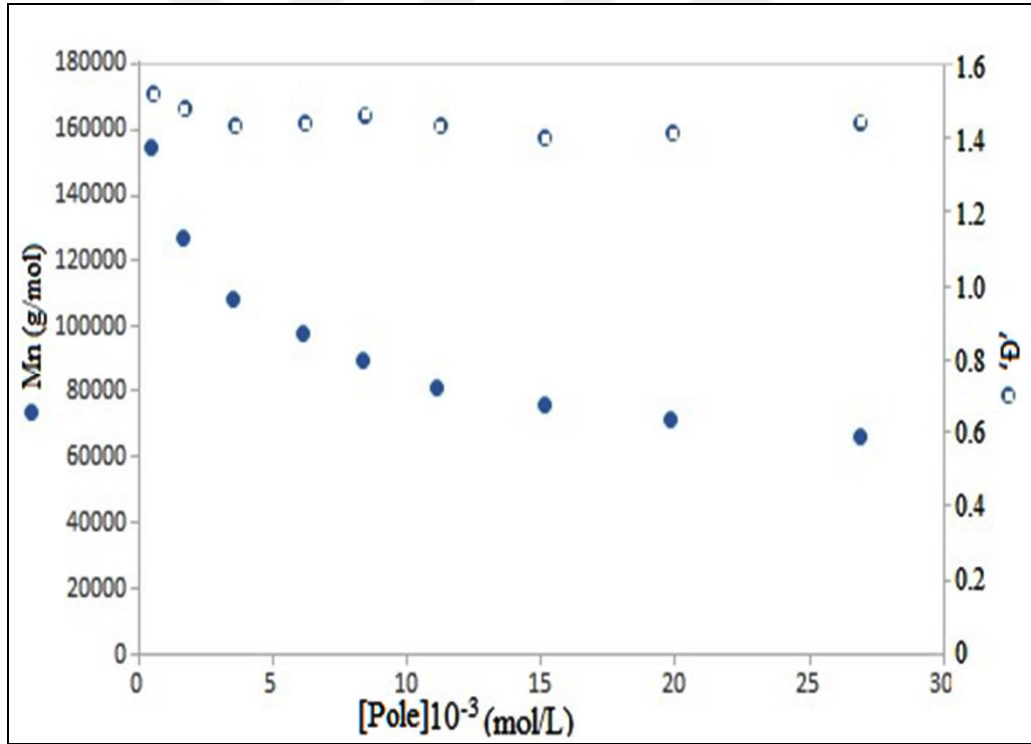
Şekil 7.2 Pole4m'nin DSC eğrisi.

Peroksit gruplarının ayrışması 134'den başlar ve 188° C 'de sona erer.

Buna ilaveten; saf oleik asit C ve H analizinde ağırlıkça oran sonuçlarına göre, (% C: 77.14 ; H: 11.42 ; O: 11.44) iken Pole4m de bu oran (% : C:69.75 ; H:10.81 ; O:19.44) olarak tespit edildi. Pole4m'in 1760 g / mol olan mol kütlesi değeri göz önüne alındığında, oksijen alımının mol başına 140,56 g olduğu bulundu. Bu, Pole molekülü başına 4.4 peroksi grubuna eşittir.

7.4 POLE TARAFINDAN BAŞLATILAN STİREN POLİMERİZASYONU

Stirenin serbest radikal polimerizasyonunda artan başlangıç Pole konsantrasyonu, Şekil 7.3'te gösterildiği gibi polimerlerin molar kütlelerinde bir azalmaya neden olmuştur. PoleS örneklerinin polidispersite indeksi (\bar{D}) 1,41 ile 1,50 arasında değişmiştir. Bu Pole tarafından başlatılan stiren serbest radikal polimerizasyonunun düşük \bar{D} polimerleri ile sonuçlandığını göstermektedir. Burada tarif edilen polimerlerin molar kütleleri arasındaki homojenlik, kontrollü canlı radikal polimerizasyonunda bildirilen sonuçlarla karşılaştırılabilir. Kontrollü canlı radikal polimerizasyon düşük polidispersiteye sahip polimerlerin oluşmasına yol açar. Ayrıca bununla birlikte, bu çalışmada bilinen radikal polimerizasyonu düşük polidispersiteye sahip polimerler de verdi [62]. Bu sayede ,oleik asit makro başlatıcısı olan Pole ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonunun kontrollü canlı polimerizasyon ile rekabet edebildiği sonucuna varabiliriz.

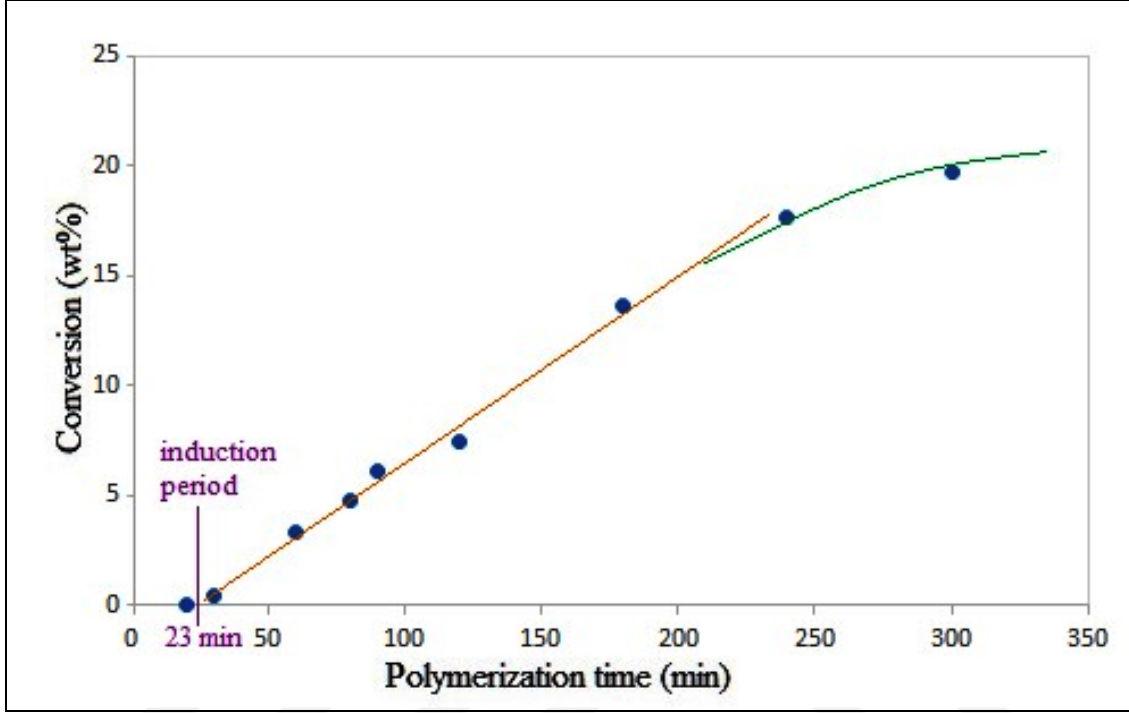


Şekil 7.3 Molar kütlelerin "D" nin Pole4m konsantrasyonuna karşı değişimi

7.5 POLİMERİZASYON SÜRESİNİN KONVERSIYON ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Polimerizasyon süresine karşı çevirme etkisini görmek için, Pole4m tarafından tolüen içerisinde başlatılan stiren polimerizasyonu serisi 95° C'de gerçekleştirildi. Bu deneylerde,

stirenin termal polimerizasyonunun verimi, polimer veriminden çıkarıldı. İlginçtir ki, polimerizasyona başlamadan önce 23 dakikalık bir indüksiyon süresi gözlemledik. Doğrusal zaman dönüşüm grafiği, Şekil 7.4'te gösterilmiştir.



Şekil 7.4 Pole4m tarafından başlatılan stirenin serbest radikal polimerizasyonu için zaman-konversiyon grafiği

7.6 POLE4M TARAFINDAN BAŞLATILAN STİRENLERİN TOPLU POLİMERİZASYONU

Çözelti polimerizasyon tekniği, çözücü olmadan Pole4m tarafından başlatılan serbest radikal polimerizasyonunda kullanıldı. Polimerizasyon koşulları ve sonuçları çizelge 7.1'de gösterilmektedir.

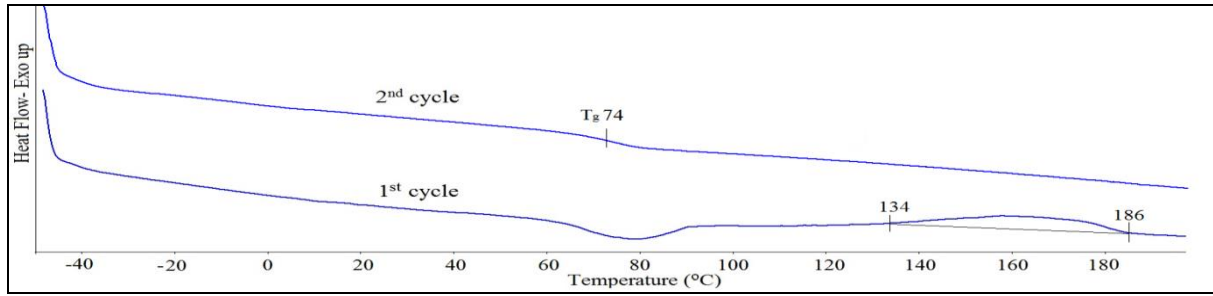
Çizelge 7.1 Pole4m tarafından başlatılan (95°-5h) stiren toplu polimerizasyonunun koşulları ve sonuçlarını verir.

Kodu	Pole4m		S		Verim	Mn	Mw	'Đ'
	(g)	[M]	(g)	[M]	(wt%)	(g/mol)	(g/mol)	
PoleS-2-18	2.0	0.06	18.1	8.7	58.7	36100	53000	1.47
PoleS-6-14	6.0	0.17	14.1	6.7	63.2	19400	32300	1.66
PoleS-11-9	11	0.31	9.4	4.5	39.5	10900	18600	1.71
PoleS-25-14	25	0.29	14.0	3.5	19.2	9400	19000	2.06
Pole3S	3.0	0.17	7.3	7.0	50.1	24700	44300	1.79

Bu reaksiyonlarda, stirenin toplu polimerizasyonu, molarite 0.06 M ile 0.29 M arasında değiştirilerek Pole4m ile başlatılmıştır. PoleS graft kopolimerlerinin; 1.47 ile 2.06 arasında "Đ" değerleri ile değişen mol kütleleri elde edildi. Graft kopolimerlerinde daha yüksek başlatıcı konsantrasyonu elde edildiği takdirde daha düşük mol kütlesi elde edileceği açıkça gözlemlendi. Başlatıcı konsantrasyonu arttığında molar kütleler azalır, çünkü terminasyon artar. Elde edilen PoleS graft kopolimerleri zincir uzatma reaksiyonlarında da kullanıldı.

7.7 POLES DİBLOK İÇEREN MULTİBLOK KOPOLİMERLER

Pole3S'in DSC analizi alındığında, Pole3S'nin ayrıştırılmamış 130 ° C ila 184 ° C arasında başlayan birleştirilmemiş peroksit içerdiğini gözlemledik. Şekil 7.5, Pole3S'in DSC eğrisini göstermektedir. 1. döngü bir ısıtma eğrisidir ve 2. Döngü bir soğutma eğrisidir. Polimer zincirindeki reaksiyona girmemiş peroksit kalıntısı termal olarak parçalanır ve blok / graft kopolimerleri oluşturmak için doymamış gruplara bağlanan kök kısımlar oluşturur [63,64]. İkinci döngüde, bu durum düzgün bir çizgi ile görülür ve ayrışma eğrisi kaybolur.



Şekil 7.5 Pole3S'in DSC eğrisi

Reaksiyona girmemiş peroksit ayrışması 130 ° C ila 184 ° C arasında başlar.

Bu diblok kopolimer daha sonra multiblok kopolimerleri elde etmek için n-BMA'nın serbest radikal polimerizasyonunda kullanıldı.

Çizelge 7.2, PoleS diblok kopolimerleri tarafından başlatılan n-BMA'nın serbest radikal polimerizasyonunun koşullarını ve sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 7.2 Multiblok (100° C ,5h , 100 mL toluen)

Code	Pole3S	PoleS11-9	nBMA	Yield	Mn	Mw	'Đ'	Stress	Strain
	(g) Mn(Da)	(g) Mn(Da)	(g)	(g)	(Da)	(Da)		(MPa)	(%)
PoSB-1	0.63 24700	-	3.4	1.87	30700	66000	2.15	10±0.8	17±0.8
PoSB-2	0.63 24700	-	10.0	4.75	46000	98000	2.13	14±0.7	162±12
PoSB-4	-	0.63 10900	10.0	2.90	59000	115000	1.94	15±0.2	133±14
PnBMA-5 (kontrol)					67900	115000	1.70	11±0.6	182±30

7.8 POLES'İN PEGNH₂ REAKSİYONU İLE ZİNCİR UZAMASI

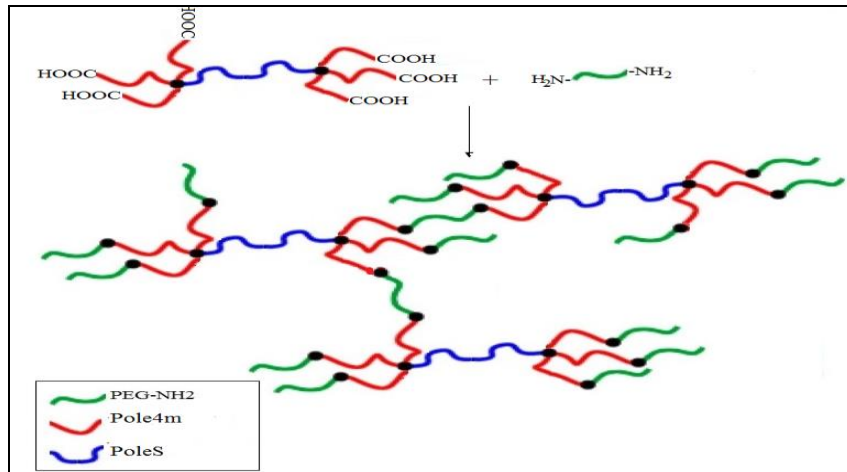
Bu çalışmada, PoleS ve PEGNH₂ arasında bir dizi kondenzasyon reaksiyonu oluşturduk. PEG'nin iki amin ucu, PoleS ve PEGNH₂ arasındaki kondenzasyon reaksiyonları sırasında zincir uzantısını etkiledi. Diamin uçlu PEG' in düşük denkliği, herhangi bir çapraz bağlanma olmadan yüksek molar polimer kütlelerine yol açar. İşlevsel gruplara göre denklik elde edilirse, çapraz bağlı polimerler elde edilebilir. O zaman da, çok uzun polistiren zincirlerinin sonunda çapraz bağlanma meydana gelebilir. PoleS ve PEGNH₂ arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının koşulları ve sonuçları çizelge 7.3'te verilmiştir. Bu sonuçlar, polistiren-oleik

asit graft kopolimerlerinin diamin uçlu PEG ile kondenzasyon reaksiyonunun zincir uzamasına neden olduğunu gösterdi. PoleS-2514-PEG-3 çalışmasında molar kütlede gözle görülür bir artış gözlemlendi. Mol kütlesi 54400 g/mol olan multiblok kopolimer, molar kütlesi 9400 g/mol olan diblok kopolimer kullanılarak elde edildi. Karboksilik asit fonksiyonelleştirilmiş PoleS numunesi diklorometan içinde primer amin uçları içeren PEG ile karıştırıldığında bir amonyum-karboksilat tuzu oluştu. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra, ham karboksilatlı amonyum tuzu 2 saat boyunca 110 ° C'de vakum altında kurutuldu.

Çizelge 7.3 2 saat boyunca vakum altında 110° C'de PoleS ve PEGNH₂ arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarının koşulları ve sonuçları. Zincir uzama reaksiyonları.

Code	PoleS	Mn	PEGNH ₂	Yield	PEG in	Mn	Mw			
	type	(g)	(g/mol) 'Đ'	(g)	(g)	cop.(mol%)	(g/mol)	(g/mol)	'Đ'	
PoleS-11-9PEG-1	PoleS-11-9	1.23	10900	1.71	1.15	1.10	6	19600	336001	1.71
PoleS-6-14PEG-1	PoleS-6-14	1.23	19400	1.66	1.25	1.13	5	50400	102000	2.02
PoleS-2-18PEG-1	PoleS-2-18	1.28	36100	1.47	1.10	1.10	6	91500	174800	1.91
PoleS2514PEG-3	PoleS-2514	1.04	9400	2.06	1.12	1.02	13	54400	62000	1.14

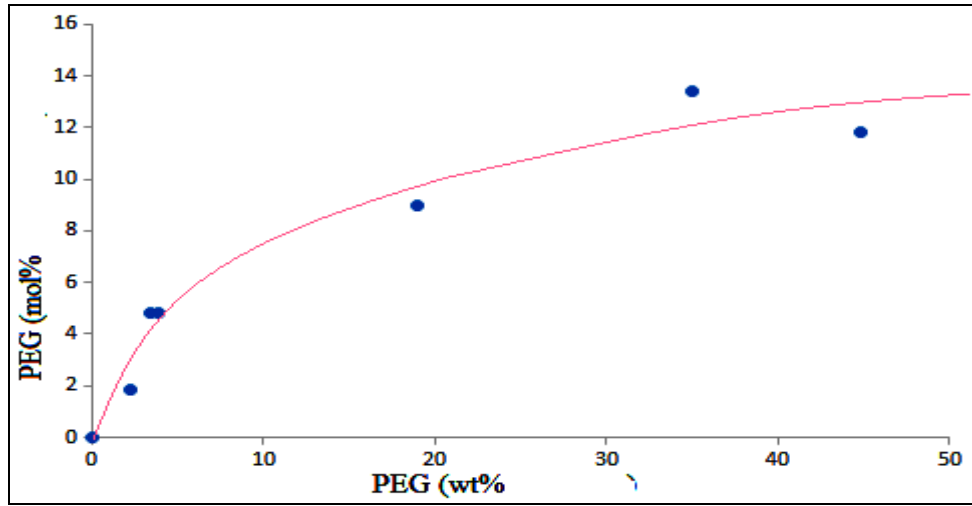
Şekil 7.6 PoleS-PEG amfifilik graft kopolimerinin zincir uzatma oluşumunun grafik tasarımını göstermektedir.



Şekil 7.6 Dallanmış graft kopolimerine yol açan PoleS ile PEGNH₂ arasındaki kondenzasyon reaksiyonunun şematik gösterimi

Reaksiyondaki PEGNH₂ miktarının etkisini anlamak için, bir dizi deney yapılmıştır. Çizelge 7.4, PoleS-2514'ün farklı PEG içerikleri ile yoğunlaşma reaksiyonlarının sonuçlarını içermektedir. PEGNH₂'nin ilk ilavesi (ağırlıkça) 1.85'ten 35.0' a yükselirken, NMR spektrumunda hesaplanan PEG içeriği kopolimer ürününde artmıştır. PEG'in ilk ilavesinde (ağırlıkça % 35) maksimum PEG içeriğine sahip graft kopolimeri elde edildi. PoleS kopolimerinde karboksilik asit gruplarının sınırlandırılması beklenir. Amidasyon reaksiyonları tamamlandıktan sonra, kopolimerlerde PEG içeriği aynı kalmıştır. Bu Şekil 7.7' de gösterilmiştir.

Daha yüksek PEG içeriği varlığında elde edilen kopolimerlerin verimi (Çizelge 7.4'te PoleS-25-14-PEG-7 ve PoleS-25-14-PEG-8) azaldı. Kopolimerdeki PEG içeriği arttıkça, kullanılan çözücü olmayan maddenin (bu durumda metanol) özellikleri, ilave polimerin çökme ortamında etkin bir şekilde çözülebildiği noktaya kadar yükselir, böylece polimer prosesini iyileştirir. Bir diğer dikkat edilmesi gereken durum ise, Poli (oleik asit-g-stiren) graft kopolimerine bağlı sınırlı karboksil asidin, amin uçlu PEG ile reaksiyona girmesidir. Bu kopolimer, bağlı olduğu karboksil asit grupları kadar PEGNH₂ ile reaksiyona girer. Bu nedenle, kopolimerdeki PEG sabit kalır.



Şekil 7.7 PoleS ve PEGNH₂ arasındaki kondenzasyon reaksiyonunda PEG beslemesine karşı kopolimerdeki PEG'in grafiğini göstermektedir.

Çizelge 7.4 PoleS-25-14'ün değişen miktarlarda PEGNH₂ ile kondenzasyon reaksiyonunun sonuçları ve koşulları

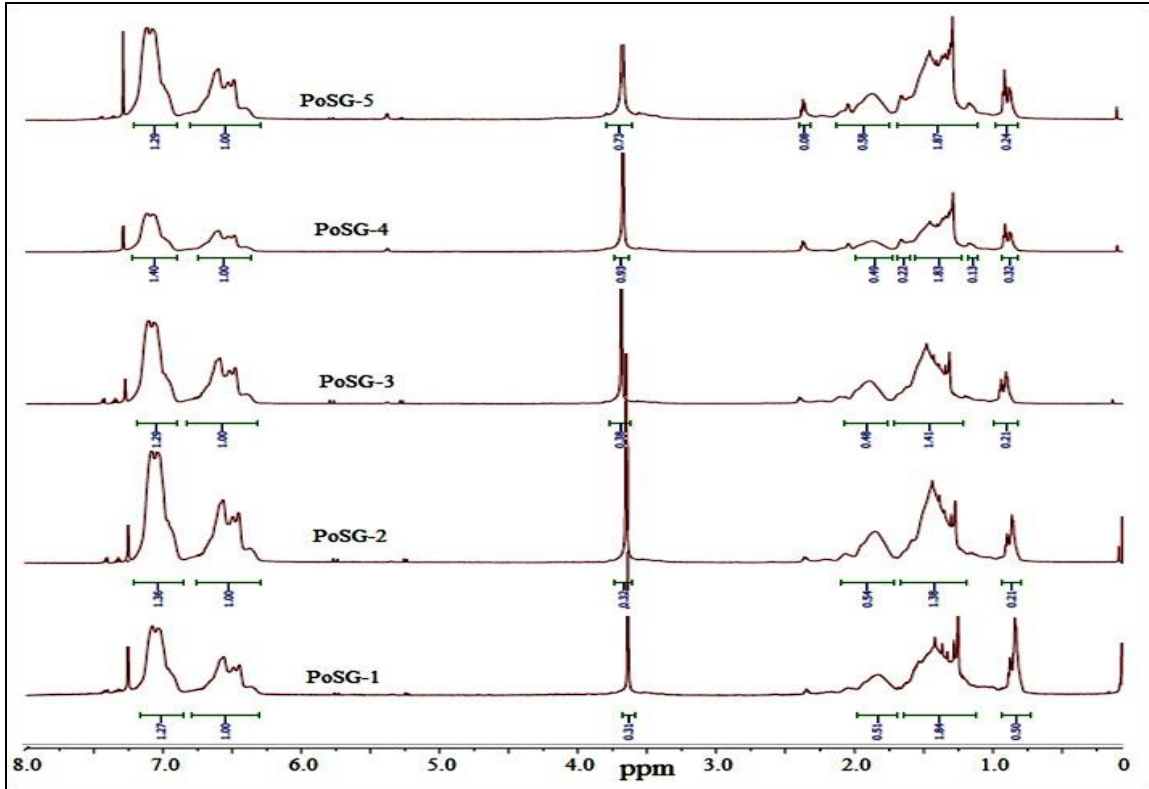
Kodu	PoleS (g)	PEGNH ₂ (g)	(wt%)	Verim (g)	¹ H nmr (PEG mol%)
PoleS-25-14-PEG-6	1.06	0.020	1.85	1.06	2.2
PoleS-25-14-PEG-3	1.06	0.053	4.8	0.98	3.4
PoleS-25-14-PEG-2	1.06	0.127	10.7	1.00	3.9
PoleS-25-14-PEG-4	1.06	0.250	19.0	1.05	9.0
PoleS-25-14-PEG-7	1.03	0.563	35.0	1.01	13
PoleS-25-14-PEG-8	1.04	0.843	44.8	0.75	12

7.9 ONE-POT PS-G-POLE-G-PEG AMFİFİLİK KOPOLİMERİ SENTEZİ

One-pot sentezi yöntemiyle; oleik asit makroperoksit (Pole4m) başlatıcısı varlığında, Poli (oleik asit-g-stiren-g-PEG) elde etmek için iki amin uçlu (PEGNH₂) polietilen glikol ile stirenin serbest radikal polimerizasyonu elde edilmiştir. One-pot polimerizasyonunu başlatmak için, eşit mol oranlarında PoleS ve PEGNH₂ karışımı toluen içinde çözüldü. [Pole4m] - [ED2003]⁺ amonyum karboksilat tuzu oluşturuldu ve daha sonra 95 ° C'de one-pot polimerizasyon işlemi tamamlamak için stiren bu çözeltiye kondu. Üretilen polimerlerin reaksiyon şartları ve mol kütleleri Çizelge 7.5'de görülmektedir. Toplu kondenzasyon reaksiyonlarının aksine, dar polidispersiteye sahip graft kopolimerlerinin düşük molar kütleleri elde edildi. Kopolimerde orta düzeyde su alımı gözlemlendi. Kopolimerlerin ¹H NMR spektrumu, PEG, polistiren ve oleik asit kısımları için karakteristik sinyaller gösterir (Şekil 7.8). Kopolimerlerdeki PEG içerikleri, PEG sinyalinin integral oranı ile spektrumun toplam integral oranı kullanılarak hesaplandı.

Çizelge 7.5 Poli (oleik asit-g-stiren-g-PEG) (PoSG) kopolimerlerinin one-pot sentezi.

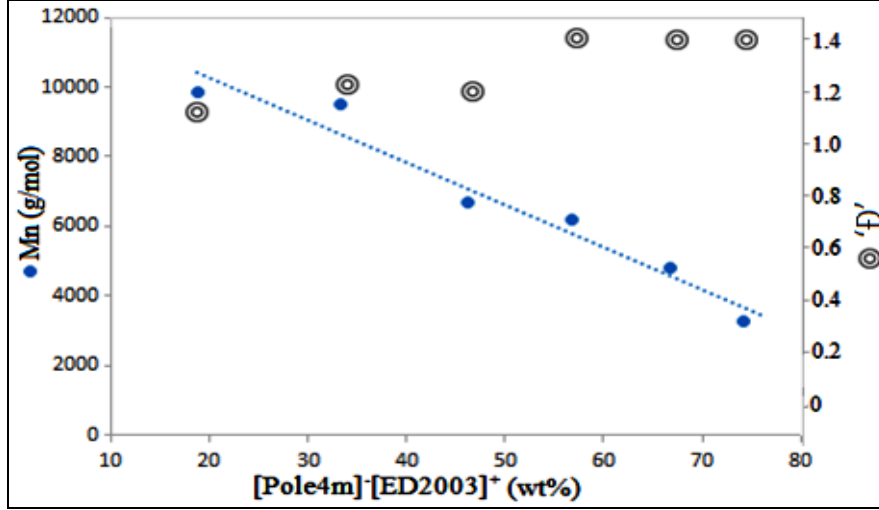
Kodu	[Pole4m] ⁺ [ED2003] ⁺ (g)	S (wt%)	S (g)	Verim (g)	Conv. (wt%)	Su alımı (wt%)	PEG (mol%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	‘Đ’
PoSG-1	2.1	18.75	9.1	2.20	19.6	18	5.7	9900	11100	1.13
PoSG-2	4.0	33.33	8.0	2.28	19.0	16	6.7	9500	11700	1.24
PoSG-3	6.0	46.15	7.0	2.07	15.9	25	8.0	6700	8100	1.21
PoSG-4	8.0	56.73	6.1	2.34	16.6	26	15	6100	8700	1.42
PoSG-5	10	66.67	5.0	1.66	11.1	23	14	4800	6700	1.40



Şekil 7.8 One-pot polimerizasyon ile elde edilen polimerlerin 1H NMR spektrumu.

One-pot polimerizasyon kopolimerin % 5.7-13 mol arasında bir değerde PEG birimleri içermesine yol açtı.

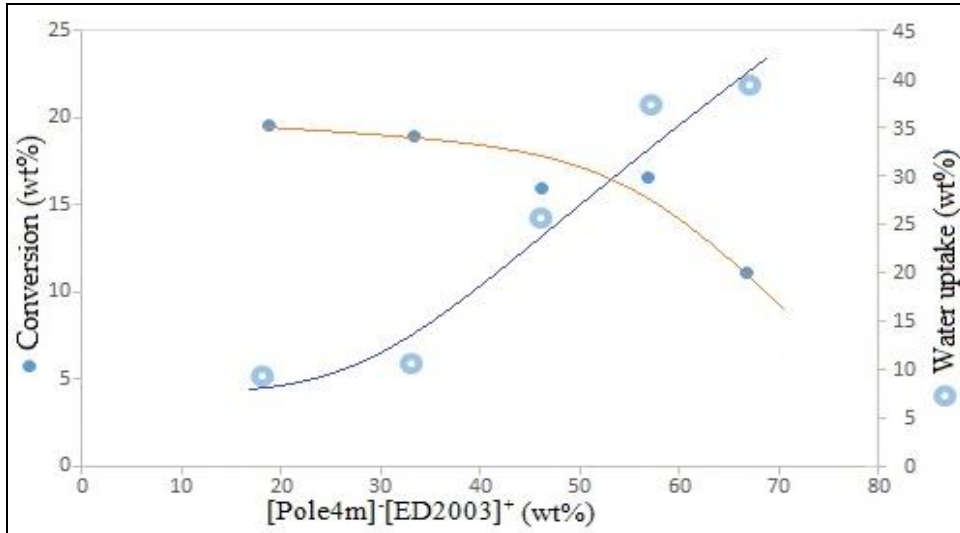
Şekil 7.9’da görüldüğü gibi, başlatıcı tuzun molar konsantrasyonu arttıkça ve elde edilen polimerler ile bağlantılı dar polidispersite arttıkça, molar kütle de yumuşak bir düşüş göstermektedir.



Şekil 7.9 Molar kütlelerin çeşitliliğinin ve polimerlerin dispersitesinin, başlatıcı tuz olan PolePEG amonyum karboksilata karşı grafiği.

7.10 BAŞLATICI TUZUN KOPOLİMERLERİN MOLAR KÜTLESİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

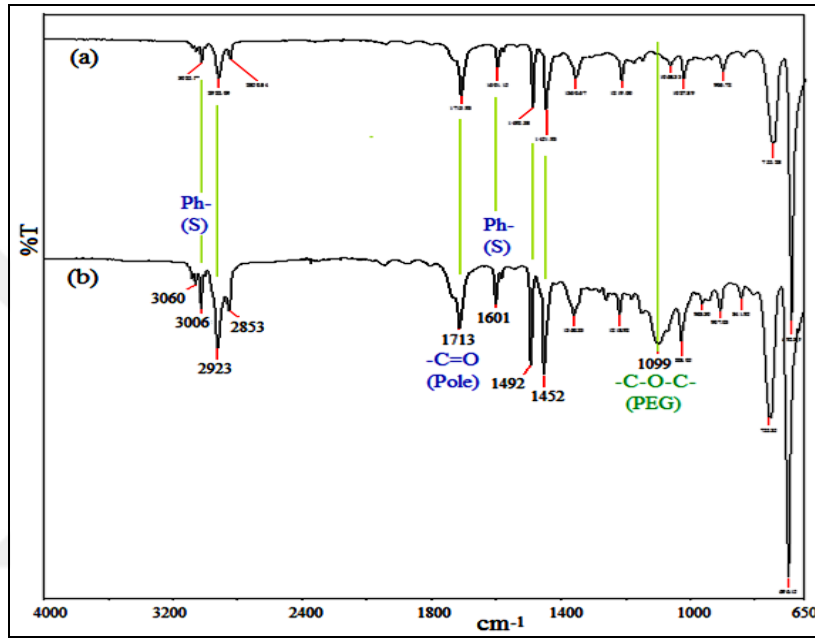
Başlatıcı tuzun daha yüksek konsantrasyonu, konversiyonda ve su alımında bir azalmaya neden olmuştur. Kopolimerin su alımı, PEG içeriği arttıkça arttı. Başlatıcı tuzun konsantrasyonuna karşı dönüşüm ve su alım grafikleri, Şekil 7.10'da görülebilir.



Şekil 7.10 Poli (oleik asit-g-stiren-g-PEG) kopolimerlerinin dönüşüm ve su alımındaki değişimin başlatıcı tuzun konsantrasyonuna karşı grafiği.

7.11 FT-IR SPEKTRUMLARI

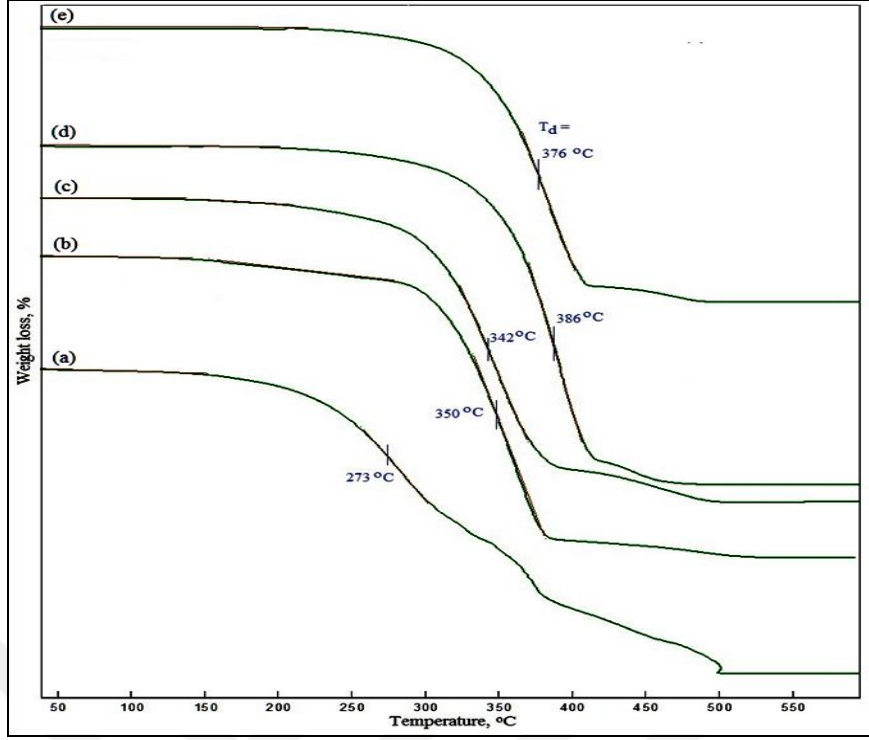
Graft kopolimerlerinin FTIR spektrumları, her bir segmentin karakteristik sinyallerini içeriyordu: Polistiren için bantlar (cm-1) 3060, 3006, 1601, 1492, 1452, polistiren için Pole için 1713 ve PEG için 1099 gözlemlendi. PoleS ve PoSG'nin tipik karşılaştırılmalı FTIR spektrumları Şekil 7.11' de gösterilmektedir.



Şekil 7.11 PoleS (Tablo 4'te PoleS-6-14) (a) ve PoSG'nin (Tablo 5'te PoleS-6-14-PEG-1) (b) FTIR spektrumları

7.12 TERMAL ANALİZ

Ürünlerin termal analizleri TGA ve DSC teknikleri kullanılarak yapıldı. Şekil 7.12 , polimer numunelerinin TGA verilerini gösterir. Ana ayrışma eğrilerinin orta noktaları Td'ler olarak kaydedilmiştir. Polimer ayrışma sıcaklıkları (Td) Tablo 7'de listelenmiştir. Oleik asit makroperoksit başlatıcısının (a) ayrışma sıcaklığı 273 ° C iken, polistiren kopolimerlerinin ayrışma sıcaklıkları (b ve c) sırasıyla 350 ° C ve 342° C ' dir. PoleS graft kopolimerlerinin ayrışma sıcaklıkları (b ve c) , kopolimerlerde bulunan oleik asidin artmasıyla hafifçe azalmıştır. Kopolimerleri karşılaştırdığımızda, PoSG kopolimerleri, d ve e, PEG bileşenlerinden dolayı daha yüksek sıcaklıklarda ayrışırlar.

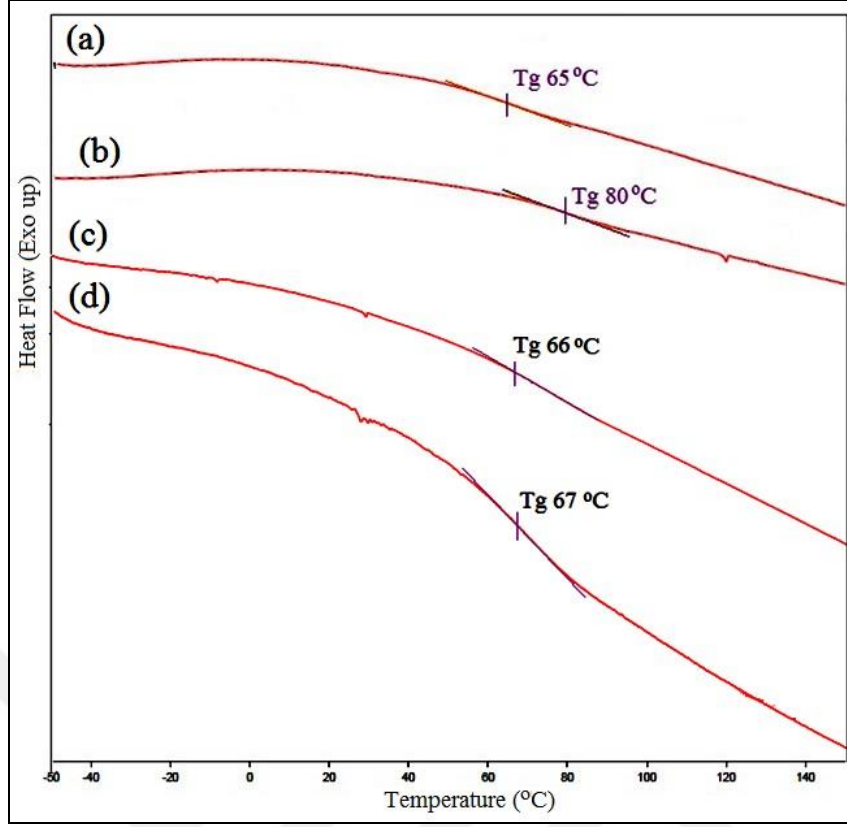


Şekil 7.12 Polimer numunelerinin TGA verileri: (a) Pole4m, (b) PoleS-2-18, (c) PoleS-25-14, (d) PoleS-25-14-PEG-3, (e) PoleS-25-14-PEG-7

Çizelge 7.6 Elde edilen polimerlerin Termo-Gravimetrik analizi

Polimer Numune	T _{d1} (°C)		T _{d2} (°C)		T _{d3} (°C)	
	ilk	son	ilk	son	ilk	son
Pole-4m	220	290	345	380	390	500
Pole-150d	160	295	-	-	410	485
PoleS-3179	-	-	320	405	-	-
PoleS-1010	-	-	300	405	-	-
PoleS-2514	-	-	270	375	-	-
PoleS-2514PEG-3	-	-	260	390	400	490
PoleS-2514PEG-7	-	-	305	405	410	490

Şekil 7.13, kopolimer numunelerinin DSC eğrilerini göstermektedir. Oleik asidin plastikleştirici etkisinden dolayı, PoleS2514 (a)' nın daha yüksek oleik asit içeriği, düşük oleik asit içeriğine sahip PoleS-2-18 ile karşılaştırıldığında daha düşük Tg' ye (65 ° C) yol açtı. PoSG kopolimerlerinin c ve d, Tg değerleri, değişen PEG içeriğine rağmen aynı kaldı.

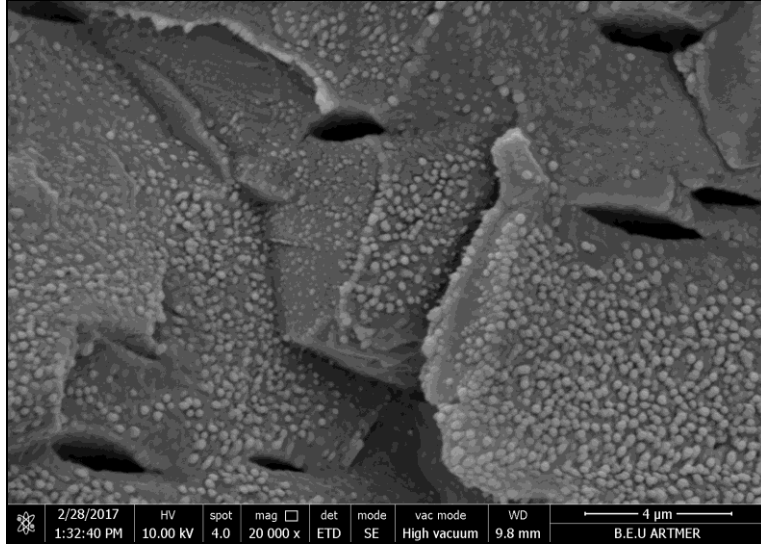


Şekil 7.13 Kopolimer numunelerinin DSC eğrileri: (a) PoleS-25-14. (b) PoleS-2-18. (c) PoleS-25-14-PEG-7. (d) PoleS-25-14-PEG-3

7.13 KOPOLİMERLERİN KIRIK YÜZEY ANALİZİ

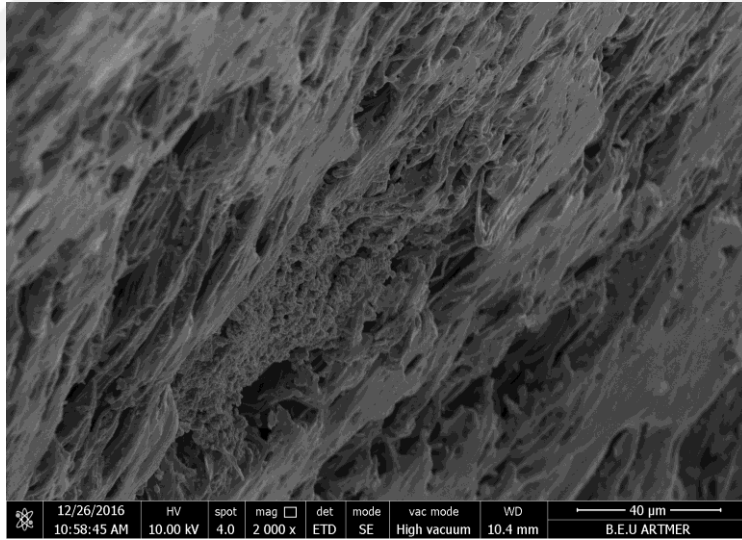
Kopolimerlerin kırılma yüzey analizi SEM tekniği ile çalışılmıştır.

Poli (oleik asit-g-stiren-g-PEG) numunelerinde (PoSG serisi) kopolimer matrisinde PEG bloklarının birikmeleri gözlenmiştir. Büyüklüğü 15nm civarında olan homojen küresel PEG kümelenmeleri Şekil 7.14' te görülebilir.



Şekil 7.14 SEM, amfifilik polimer PoSG-3'ün yüzey mikrografı.

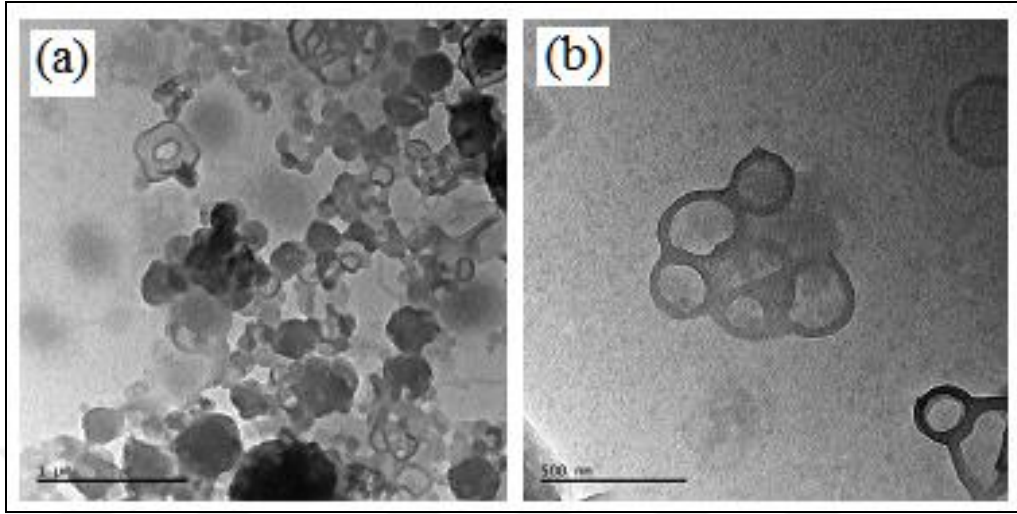
Bir dizi Poli (oleik asit-g-stiren) diblok kopolimer (PoleS serisi), pürüzsüz sürekli matrisli bir fibril yapı gösterir. Diblok bir kopolimerin tipik bir SEM görüntüsü, PoleS-2-18 , Şekil 7.15'da görülebilir.



Şekil 7.15 SEM, bir diblok kopolimerin PoleS-2-18 yüzey mikrografını kırdı.

Bulanık çözelti, PoSG amfifilik graft kopolimerinin misel oluşumunu gözlemlemek için TEM analizinde kullanılmıştır. Şekil 7.16, THF / H₂O'nin bulanık çözeltisindeki PoSG-3'ün TEM mikrograflarını göstermektedir. Miseller, Şekil 17 (a) 'da gösterildiği gibi yaklaşık 100 nm boyutunda neredeyse küreseldi. Bir Poli (oleik asit-g-stiren) diblok hidrofobik korona ile

sınırlandırılmış PEG bloklarının çekirdeğini gösteren, Şekil 7.16 (b) 'de büyütülmüş bir misel görüntüsü görülmektedir.



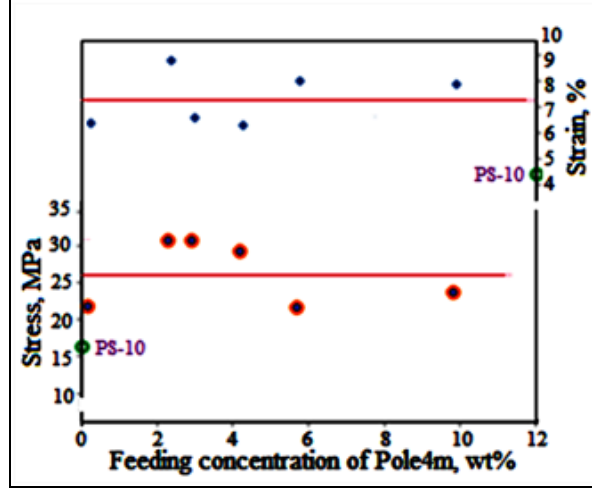
Şekil 7.16 Amfilik graft kopolimeri PoSG-3 THF/ H₂O bulanık çözeltisinin TEM mikrografı. Ölçek çubukları, (a) 1000 nm, (b) 500 nm

7.14 STRES-GERİNİM ÖLÇÜMLERİ

Pole4m-g-PS diblok kopolimerlerinin ve homoPS'lerin stres-gerinim ölçümlerinin sonuçları çizelge 7.7'de görülmektedir. Oleik asidin eklenmesi, kopolimeri homopolimerden daha sert yaptı. Şekil 7.17, Pole4m-g-PS diblok kopolimer serisindeki stres-gerinim değerlerinin Poli (oleik asit) besleme konsantrasyonuna karşı varyasyonunu göstermektedir.

Çizelge 7.7 Pole4m-g-PS diblok kopolimerlerinin mekanik özellikleri.

Kod	Stres (MPa)	Gerinim (%)
Pole4mS-1	21.8±3.2	6.4±1.8
Pole4mS-4	30.6±4.7	8.8±4.0
Pole4mS-5	30.6±4.3	6.6±2.4
Pole4mS-6	29.2 ±2.1	6.3±0.9
Pole4mS-7	21.6±1.8	8.0±0.9
Pole4mS-9	23.7±2.3	7.9±2.2
Pole3S	25.0±3.8	7.8±0.7
PS-10	15.0±2.2	4.4±0.3



Şekil 7.17 Pole4m-g-PS diblok kopolimer serisindeki Poli (oleik asit) besleme konsantrasyonuna göre stres-gerinim değerleri

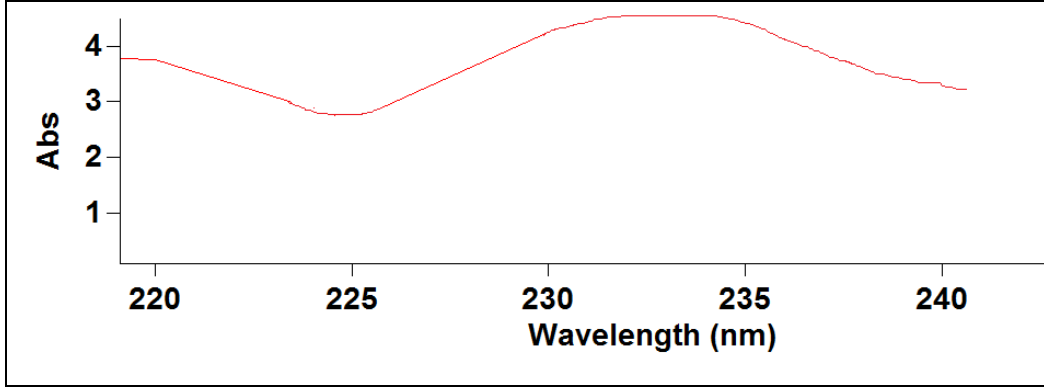
7.15 MULTİBLOK KOPOLİMER NANOKOMPOZİTLERİN UV-VİS ÖLÇÜMÜ

Yüzey Plazmon Rezonansı ile her bir metal nano parçacığı polimer yapı içerisinde yeni bir ışık kaynağına dönüşüp , yeni bir dalga boyu oluşturduğu için örnekler renkli görülür.

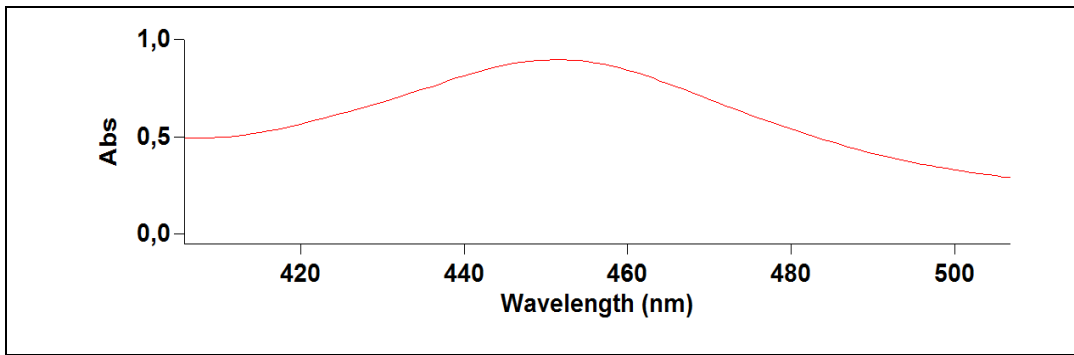
Hazırlanan örnekler Tablo 9’ da belirtilen değerlerde cam tüplerde hazırlanarak magnet karıştırıcıda 60 dk boyunca karıştırıldı. Uv-Vıs cihazında her bir örneğin ölçümü gerçekleştirildi.

Çizelge 7.8 Multiblok Kopolimer Nanokompozitlerin Uv-Vıs Ölçümü hazırlık verileri.

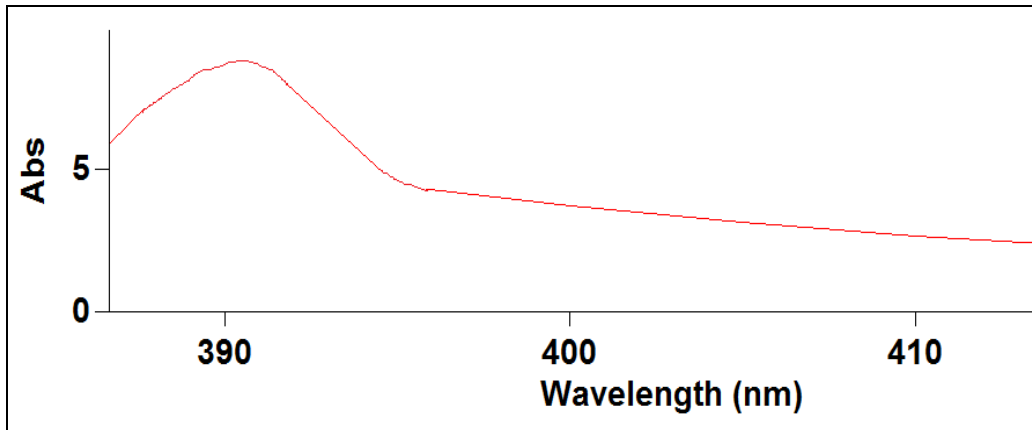
Kodu	Madde Miktarı (g)	CHCl ₃ miktarı (ml)
AgPtPoleSPEG-11-9	0,24	5,0
AgPoleSPEG-11-9	0,18	5,0
Pt-PoSG-4	0,28	3,0
PdPoSG-4	0,22	5,0
Pt-PoleS-PEG-11-9	0,03	3,0



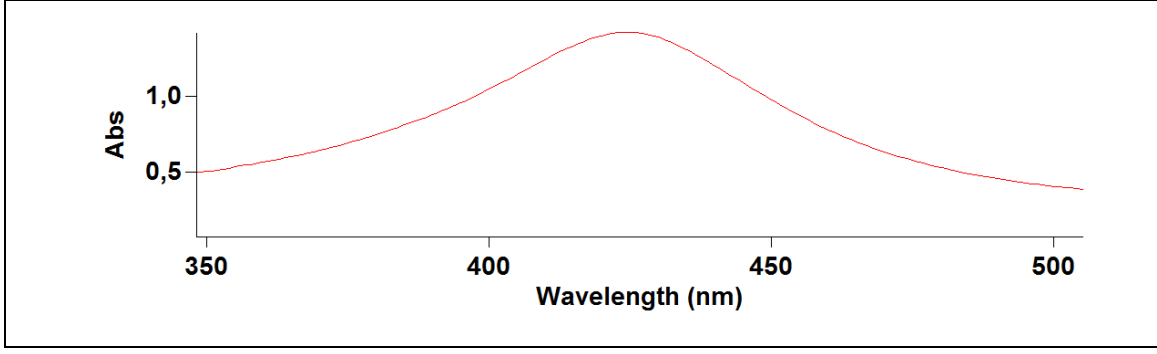
Şekil 7.18 Pt-PSRici-1 Uv-Vıs grafiği



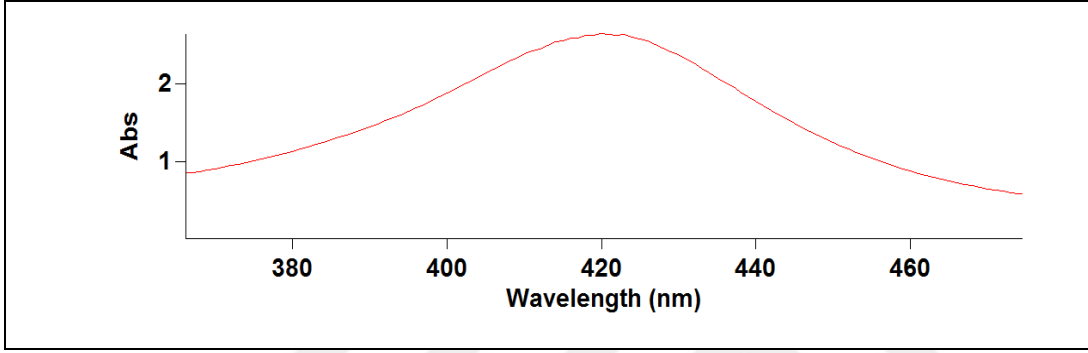
Şekil 7.19 Ag-sb-32d Uv-Vıs grafiği



Şekil 7.20 PLmnax-Pt Uv-Vıs grafiği



Şekil 7.21 Ag-PSsb-150-2-10 Uv-Vıs grafiği



Şekil 7.22 Ag-PSsb-53-9 Uv-Vıs grafiği



BÖLÜM 8

SONUÇ

Otoksidasyon doymamış bitkisel yağların ve yağ asitlerinin türevlerini üretmek için yararlı bir araçtır. Çevre dostu oksidasyon ekstra enerjiye, ekstra reaktifte veya ekstra ışınlamaya ihtiyaç duymaz ve serbest radikal polimerizasyonu için makroperoksit başlatıcıların oluşumuna yol açar. Yağ asidi makroperoksit başlatıcıları, karboksilik asit ve peroksit işlevleri nedeniyle alternatif topolojiye sahip polimerler ve çok yönlü graft kopolimerleri üretmek için yeni bir yol açarlar.

Bu çalışmanın ilk aşamasında elde edilen oleik asit makroperoksit başlatıcısı, olefin polimerizasyonu ve multiblok kopolimerlerin bir one-pot sentezi için mükemmel bir serbest radikal başlatıcıydı. Oleik asit peroksi başlatıcısının yapısal karakterizasyonu, linolenik ve linoleik asit makroperoksitlerinden daha basittir. İlaveten, oleik asit makroperoksit başlatıcısı kullanıldığı durumda, daha yüksek polimerizasyon sıcaklıkları (örneğin 95°C) çapraz bağlanma olmadan yüksek bir graft kopolimer verimine yol açarken çoklu doymamış yağ asitleri çapraz bağlanmayı önlemek için düşük sıcaklıklarda (örneğin 80 ° C) polimerize edildi. Sonuç olarak, soya fasulyesi yağının ve onun yağ asitlerinin ayrı ayrı oksidasyonunu tamamladık ve hem soya fasulyesi hem de doymamış yağ asidi oksidasyonunun kısmen yeşil graft kopolimerleri elde etmek için makroperoksit başlatıcı oluşumuna yol açtığını doğruladık. Oleik asit kullanmanın bir başka avantajı, peroksit oluşumu için sadece bir çift bağ ve iki alilik grubun varlığından dolayı daha az karmaşık oksidasyon ve graft kopolimerizasyonudur. Yeni amfifilik graft kopolimerlerinin dar mol kütleleri bu yöntemle elde edilebilir. Bu malzemeler ilaç dağılım sistemlerinde ve doku mühendisliğinde biyometaryel olarak kullanılabilir. Oleik asidin plastikleştirilmiş etkisi gelişmiş mekanik özelliklere yol açar. Bu özelliklerinden ötürü, elde edilen polimerik malzemeler doku mühendisliği ve endüstri uygulamalarında geliştirilebilir nitelikte malzemeler olarak gösterilebilir.

Çalışmanın ikinci aşamasında elde edilen amfifilik kopolimer nanokompozit örneklerin dalgaboyu-absorbans ölçümleri UV-VIS spektrometresi ile analiz edildi. Nanokompozit yapıların son dönem çalışmalarına bakıldığında, optik özellikleri oldukça fazla araştırılmaktadır. Uv-Vıs cihazı ile yapılan dalgaboyu-absorbans analizleri de elde ettiğimiz örneklerin karakteristik optik özelliklerini yorumlamamızı sağladı. Elde edilen nanokompozit örneklerin gümüş çözeltisi ilave edildiğinde; platin ve palladyum örneklerine kıyasla, soğurma ya da emilim dalga-boyunun daha net sonuçlar verdiği gözlemlendi.

Soğurma ya da emilim dalga-boyu, boyut seçimiyle, merkezi bir atoma bağlanan moleküller (ligand) kontrol edilebilir. Örneğin, nanoparçacık boyutu ışığın kritik dalga-boyundan daha küçük olduğu durumlarda saydamlık elde edilebilir. Bu da nanomalzemeleri, iletkenlik ve mekaniksel güç gibi diğer özellikleri de ekleyerek bariyer film ve kaplama uygulamaları için oldukça uygun hale getirebilir. Ayrıca, malzemenin ışığı filtrelemesi özelliği kozmetik uygulamalarda da kullanılabilir. Optik özellikler ayrıca özellikle yüzey plazmon rezonansı için de uygundur. Metal nanoparçacıklar, yüksek hassasiyetteki sensörler ve biyolojik numunelerin gelişmiş imajlama mikroskopisi için kullanılmaktadır.

Bu çalışma, elde edilen farklı metal katkılı nanokompozitlerin SEM, TEM ve floresans analizleri sayesinde diğer karakteristik özelliklerin geliştirilmesi alanında devam edecektir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hazer B** (1993) Polimer Teknolojisi. Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- [2] **Sudesh K and Iwata T** (2008, Mart 12) Sustainability of biobased and biodegradable plastics. mart 21, 2008 tarihinde www.clean-journal.com. adresinden alındı.
- [3] **Hazer B, Hazer DB ve Kaymaz F** (2009) Synthesis of microbial elastomers based on soybean oily acids. Biocompatibility studies. Biomed. Mater. 4 (2009) 035011. PubMed, 2009 Jun;4(3):035011. doi: 10.1088/1748-6041/4/3/035011. Epub 2009 Jun
- [4] **Shimada K, Fujikawa K, Yahara K and Nakaruma T** (1992) Antioxidative Properties of Xanthan on the Autoxidation of Soybean Oil in Cyclodextrin Emulsion. ACS Publications, 1992,40,6,945-948.
- [5] **Narine S and Kong X** (2007) Physical Properties of Polyurethane Plastic Sheets Produced from Polyols from Canola Oil. American Chemical Society, J Am Oil Chem Soc 84:55–63.
- [6] **Mcclements DJ and Decker EA** (2000) Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. J Food Sci, 65:1270-1282.
- [7] **Cakmakli B, Borcakli M ve Hazer B** (2001) Poly(styrene peroxide) and poly(methyl methacrylate peroxide) for grafting on unsaturated bacterial polyesters. Macromol Biosci, 1:348-354.
- [8] **Ionescu M Petrovic Z and Wan X** (2007) Ethoxylated soybean polyols for polyurethanes. J Polym Environ, 15:237–243.
- [9] **Fornof A.R, Ghosh S, Sohn S, Onah E, Frazier C.E and Long T.E** (2006). Synthesis and characterization of triglyceride-based polyols and tack-free coatings via the air oxidation of soy oil. J Appl Polym Sci, 102:690–697.
- [10] **Keleş E ve Hazer B** (2009) Synthesis of segmented polyurethane based on polymeric soybean oil polyol and poly (ethylene glycol). J Polym Environ, 17:153–158.
- [11] **Acar M, Çoban S ve Hazer B** (2013) Novel water soluble soya oil polymer from oxidized soya oil polymer and diethanol amine. J Macromol Sci, Part A: Pure and Applied Chem, 50:287–296.
- [12] **Yıldız U ve Hazer B** (2000) Dispersion redox copolymerization of methyl methacrylate with macromonomeric azoinitiator as a macrocrosslinker. . Polymer , 41:539-544.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [13] **Yıldız U, Hazer B ve Tauer K** (2012) Tailoring Polymer Architectures with Macromonomer azoinitiators. . Polymer Chemistry , 3:1107-1118.
- [14] **Hazer B** (1987) Polymerization of vinyl monomers by a new oligoperoxide. Oligo (adipoyl 5- peroxy 2,5- dimethyl n-hexyl) peroxide. J Polym Sci Polym Chem Ed., 25:3349-3354.
- [15] **Öztürk T, Yılmaz S, Menciloglu Y ve Hazer B** (2008) Synthesis of a new macroperoxy initiator with methyl methacrylate and t-butyl peroxy ester by atom transfer radical polymerization and copolymerization with conventional vinyl monomers. J Macromol Sci Part A: Pure Appl Chem. , 45:811–820.
- [16] **İnce Ö, Sulu E, Şanal T, Akyol E ve Hazer B** (2016) Synthesis and characterization of novel rod-coil (tadpole) poly(linoleic acid) based graft copolymers. J Polym Res, 23:1-10.
- [17] **Allı A ve Hazer B** (2014) One-pot synthesis of poly(linoleic acid)-g-poly(caprolactone)graft copolymers. J.Amer.Oil Chem.Soc., 91, 849-858.
- [18] **Hazer B, Ayyıldız E ve Bahadır F** (2017) Synthesis of PNIPAM-PEG double hydrophilic polymers using oleic acid macro peroxide initiator. . J Am Oil Chem Soc, 94:1141–1151.
- [19] **Hazer B** (2010) Amphiphilic poly (3-hydroxy alkanooate)s: potential candidates for medical applications. Int J Polym Sci, Article Number: 423460. DOI: 10.1155/2010/423460.
- [20] **Charoongchit P, Sripha K, Mao S and Maincent P** (2017) Self-aggregation of cationically modified poly(ϵ -caprolactone)2-co-poly(ethylene glycol) copolymers. Mater Sci Eng C, 72:444–455.
- [21] **Rossner C, Vana P, and Maschmeyer T, Perrier S and Rossner C** (2012) One-pot RAFT/“click” chemistry via isocyanates: Efficient synthesis of α -end-functionalized polymers. J Am Chem Soc, 134:12596–12603.
- [22] **Geng J, Lindqvist J Mantovani G and Haddleton DM** (2008). Simultaneous copper(i)-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (cuaac) and living radical polymerization. Angew. Chem. Int. Ed, 47:4180–4183.
- [23] **Yagci Y** (1985) Block copolymers by combinations of cationic and radical radical routes.1. a new difunctional azo-oxocarbenium initiator for cationic polymerization. Polym Commun , 26:7-8.
- [24] **Hazer B** (1991) Synthesis of styrene-tetrahydrofuran branched block copolymers. . Eur Polym J, 27:975-978.
- [25] **Çakmaklı B, Hazer B, Açıkgöz Ş, Can M ve Cömert FB** (2007) PMMA-multigraft copolymers derived from linseed oil, soybean oil, and linoleic acid: Protein adsorption and bacterial adherence. J. Appl. Polym. Sci., 105:3448:3457.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [26] **Keleş E ve Hazer B** (2008) Autooxidized Polyunsaturated Oils/Oily Acids: Poest-it Applications and Reactions with Fe (III) and Adhesion Properties. Macromol.Symp., 269:154-160.
- [27] **Allı A ve Hazer B** (2016) Nitroxide mediated copolymerization of styrene and pentafluorostyrene initiated by polymeric linoleic acid. . Eur J Lipid Sci Tech , 118:279–287.
- [28] **Hazer B, Ayyıldız E, Eren M ve Canbay H** (2019) revizyonda). Autoxidized Oleic Acid Bifunctional Macro Peroxide Initiators for Free Radical and Condensation Polymerization Synthesis and Characterization of Multiblock Copolymers. J. Polymer Env.
- [29] **URL-1** < www.uzerine.com. (2019). mayıs 2019 tarihinde üzerine.com nanoteknoloji-kimya:
https://www.google.com/search?rlz=1C1NHXL_trTR707TR707&ei=5kEOXYz_Ko6RmwWgw6DACg&q=%22Nano%22+Yunancadan+ve+Latineden+al%C4%B1n+m%C4%B1%C5%9F+bir+s%C3%B6z%C3%BCkt%C3%BCr+ve+anlam%C4%B1+c%C3%BCce+demektir.+Ayr%C4%B1ca+k%C4%B1saltma+olarak+milyarda+bir+ola+adresinden+alındı.
- [30] **Goldstain A** (1997). içinde, Handbook of Nanophase. New York.: Marcel Dekker Inc.
- [31] **Rao CNR, Müller A and Cheetham A** (2005) The Chemistry of Nanomaterials, Volume 1,WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, ISBN: 978-3-527-30686-2, March 2004,pages761.
- [32] **Miller JC, Serrato R, Cardenas JM and Represas J** (2004) The Handbook of Nanotechnology. New Jersey: Inc., Hoboken,John Wiley & Sons,.October 2004, pages 368 ISBN: 978-0-471-66695-0.
- [33] **Liveri T and Vincenzo** (2006) Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems. Springer Science+Business Media,Inc.New York Pages: 1-73 adresinden alınmıştır.
- [34] **Wolfgang L** (2007) ekim 22). Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products. <<http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1079>> adresinden alınmıştır.
- [35] **Wang Y, Zhang J and Kim K** (2003) Characterization of Fe-Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensations. Materials Letters,57, 3560-3564. adresinden alınmıştır.
- [36] **Keleş E ve Hazer B** (2008) Autooxidized Polyunsaturated Oils/Oily Acids: Poest-it Applications and Reactions with Fe (III) and Adhesion Properties. Macromol.Symp., 269:154-160.
- [37] **Markus W** (2007) Ekim 22). Nanoparticles Process Technology. <http://www.uni-duisburg-essen.de/ivg/nano/synthesis_nppt.shtml>.syf.33 adresinden alınmıştır.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [38] **Wang C, Kim K and Zhang J** (2003) Microstructure and magnetic property of Fe-Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process. *J. of All. and Comp.*, 351, 319-323.
- [39] **Lee CW, Lee JS, Choa Y, and Oh ST** (2004) Hollow nanoparticles of β -iron oxide synthesized by chemical vapor condensation. *Journal of Nanoparticle Research*, 627-631.
- [40] **Stephen W, Richard J and Alison G** (2007) Ekim 22). *Physics at the Nanoscale, and Nanotechnology Production Methods with Special Focus on Biology*. 2003, syf:33 tarihinde <<http://www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=1207>>. adresinden alındı.
- [41] **Kevin M** (2007) Ekim 22). *Gas Phase Synthesis*. 1997 tarihinde www.rpi.edu: <<http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/moraes/page2.html>> adresinden alındı.
- [42] **Hwang H.S, Winkler M, Liu S, Kenneth M and Vermillion K** (2013) No evidence found for diels-alder reaction products in soybean oil oxidized at the frying temperature by NMR study. *J Am Oil Chem Soc*, 90:825–834.
- [43] **Suh YJ, Chang H, Jang H and Kim W** (2006) Size-controlled synthesis of Fe-Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides. *Powder Tech*, 161, 196-201.
- [44] **Sergeev G and Klabunde K** (2006) *Nanochemistry*. Elsevier B. V., Amsterdam, Netherlands, February 2006, ISBN:9780080459905-pages:262.
- [45] **Bernard and Ganesh K.** (2007) Ekim 23). *Nanostructured Bulk Materials: Synthesis, Processing Properties and Performance*. 1998 tarihinde <http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/05_02.htm> adresinden alındı.
- [46] **Swihart M** (2003) Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, 127-133.
- [47] **Chang P and Jang H** (2007) Flame sythesis of silica nanoparticles by adopting two fluid nozzle spray, *Colloids and Surf. A: Physicochem.Eng. Aspects*. doi:10.106/j.colsurfa.2007.04.083.
- [48] **Edelstein and Cammarata A** (2001). *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 76:6.2000.29A.
- [49] **Raa C** (1992) *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Blackwell Scientific Publications. Vol.71, No:7, pp.1327-1330, 1999.
- [50] **Gürmen S, Stopic S and Friedrich B** (2006) Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis. *Mater. Res. Bull*, 41.1882-1890.
- [51] **Song CS, Yang C, Chiu W and Lin HM** (2004) Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis. *J. of Mater Science*,, 39, 3647-3657.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [52] **Messing G, Zhang SC and Jayanthi G** (1993) Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *Journal of American Ceramic Society*, 76, 2707–2726.
- [53] **Hamamcı B, Çiftçi M ve Aktaş T** (2018) Yeşil Kompozitlerde Biyopolimerlerin Kullanımının Önemi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*.8(1), 12-24, 2018.
- [54] **Çakmaklı B, Hazer B, Tekin IO ve Cömert FB** (2005) Synthesis and Characterization of Polymeric Soybean Oil-g-Methyl Methacrylat(and n-Butyl Methacrylate) Graft Copolymers. *Biomacromolecules* 6, 1750-1758.
- [55] **Firestone D** (1994) Determination of the iodine value of oils and fats: summary of collaborative study. *JAOAC Int.* , 1994 May-June, 77:674–676.
- [56] **Hazer B ve Akyol E** (2016) Efficiency of gold nano particles on the autoxidized soybean oil polymer. Fractionation and structural analysis. . *J Amer Oil Chem Soc.*, 93:201-213.
- [57] **Choe E and Min D** (2006) Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Food Science and Food Safety*, 5:169-186.
- [58] **Brimberg K and Eldin U** (2003) On the kinetics of the autoxidation of fats: substrates with conjugated double bonds. . *Eur J Lipid Sci Technol*, 105:17–22.
- [59] **Porter N, Mills K and Carter R** (1994) A mechanistic study of oleate autoxidation: competing peroxy h-atom abstraction and rearrangement,. *J Am Chem Soc*, 116:6690-6696.
- [60] **Knothe G and Kenar J** (2004) Determination of the fatty acid profile by 1H-NMR spectroscopy. *Eur J Lipid Sci Technol*, 106:88–96.
- [61] **Guillén M and Ruiz A** (2005) Study by proton nuclear magnetic resonance of the thermal oxidation of oils rich in oleic acyl groups. *J Am Oil Chem Soc*, 82:349-355.
- [62] **Matyjaszewski K and Spanswick J** (2005) Controlled/living radical polymerization. . *Materials Today*, 8:26–33.
- [63] **Hazer B** (1996) Poly(beta-hydroxynonanoate) and polystyrene or poly(methyl methacrylate) graft copolymers: Microstructure characteristics and mechanical and thermal behavior. *Macromol Chem Phys*, 197:431-441.
- [64] **Cakmakli B, Borcakli M ve Hazer B** (2001) Poly(styrene peroxide) and poly(methyl methacrylate peroxide) for grafting on unsaturated bacterial polyesters. *Macromol Biosci*, 1:348-354.



ÖZGEÇMİŞ

ELİF AYYILDIZ 1987 yılında Zonguldak'ta doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı.2006 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'ne girdi.2010 yılında mezun olduktan sonra 2015 yılında BEÜN Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı ve halen yüksek lisans programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Merkez mah. Eski ereğli yolu
Cad. No: 140/4
Kozlu/ZONGULDAK

Tel: (0542 562 35 67)

E-posta: elf-ayyildiz@hotmail.com