



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**C1 HAMMADDELERİ VE EPOKSİT BİLEŞİKLERİ KULLANILARAK
POLİGLİKOLİK ASİT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ**

YUSUF REYHANOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
OCAK – 2019



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**C1 HAMMADDELERİ VE EPOKSİT BİLEŞİKLERİ KULLANILARAK
POLİGLİKOLİK ASİT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ**

YUSUF REYHANOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
OCAK-2019**

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

C1 HAMMADDELERİ VE EPOKSİT BİLEŞİKLERİ KULLANARAK
POLİGLİKOLİK ASİT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ

Yusuf REYHANOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dr. Öğr. Üyesi Ersen GÖKTÜRK danışmanlığında hazırlanan bu tez 03/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Ersen GÖKTÜRK
Başkan

Doç. Dr. Ersen TURAÇ
Üye

Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HMKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 16688

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

03.01.2019

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Yusuf REYHANOĞLU

ÖZET

C1 HAMMADDELERİ VE EPOKSİT BİLEŞİKLERİ KULLANILARAK POLİGLİKOLİK ASİT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ

Poliglikolik asit (PGA, ticari adı Kuredux) biyobozunabilme özelliğine sahip olan bir poli- α -hidroksi asittir. PGA' nın yüksek derecedeki kristallinitesi, kahverengi renkte oluşu ve nispeten yüksek T_m (erime sıcaklığı) ve T_g ' ye (camsı geçiş sıcaklığı) sahip olması sebebiyle ticari olarak kullanılması kısıtlanmaktadır. PGA' yı diğer pazarlama malzemelerinde (örneğin; paketlenme malzemesi) kullanabilmek için fiziksel özellikleri geliştirilmelidir. Polimer kimyasında polimerlerin fiziksel özelliklerini geliştirmenin en iyi yolu, uygun komonomerler yardımıyla yapılan kopolimerleştirme işlemi olarak bilinmektedir. Bu nedenle; PGA sentezi için kullanılan alternatif sentez metodu uygulanarak, formaldehit (triokzan kullanılarak), karbon monoksit ve uygun bir epoksit komonomerinin katyonik olarak polimerleştirilmesiyle PGA esaslı poliester/eter'ler sentezlenebilir. Epoksit bileşikleri komonomer olarak kullanıldığında PGA' nın kristal yapısı bozulmakta ve PGA' nın çözünürlüğünün artması sağlanmıştır, bu sayede PGA' nın fiziksel özellikleri (örneğin; erime sıcaklığı ve renk) önemli ölçüde değişmiştir. Uzun zincirli epoksit komonomerlerinin PGA zincirine eklenmesiyle elde edilen terpolimerlerin (kopolimerlerin) renklerinin de literatürdeki bulgulara göre beyaza yakın olduğu ve bu terpolimerlerin erime sıcaklıklarında (T_m) önemli ölçüde düştüğü görülmüştür. Bu anlamda incelenecek özellikler olarak; elde edilen kopolimerlerin fiziksel ve termal (erime ve camsı geçiş sıcaklıkları) özelliklerinin ne derecede değiştiğini gözlemlemek önemli olmuştur. Bu çalışmanın başarılı sonuçlanması ile çoğunlukla biyomedikal alanda kullanılan PGA' nın, daha farklı ticari alanlarda da kullanılması hususunda önemli bir katkı sağlanmıştır.

2019, 72 sayfa

Anahtar kelimeler: Poliglikolik asit, karbon monoksit, formaldehit, katyonik polimerleşme, epoksit.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF POLYGLYCOLIC ACID COPOLYMERS FROM C1 FEEDSTOCKS AND EPOXIDE COMPOUNDS

Polyglycolic acid (PGA, trade name is Kuredux) is the simplest biodegradable poly(α -hydroxy acid). The high T_m and T_g of PGA limit the highly crystalline polymer's use as a replacement for a commodity plastic in the industry. The brown or beige color displayed by PGA also diminishes its use in many packaging applications. In order to utilize PGA in other marketing materials such as packaging, the polymer should be specifically engineered to improve the physical properties by a copolymerization strategy utilizing appropriate comonomers. Using the same strategy for the production of PGA, PGA based polyester/ethers (PGA analogues) can be synthesized by cationic copolymerization of formaldehyde (from trioxane), carbon monoxide and a comonomer varied in structure of long chain epoxides. Epoxide comonomers having long side chains will disrupt the crystallinity of PGA, and its solubility will increase. Thanks to this strategy, the revealed trends provide important polymer structure/property relationship and differentiate the utility of the comonomers for modulating the physical properties (such as solubility, melting temperature and color) of PGA. To improve on the physical properties (solubility, color, melting temperature, etc.) of PGA, terpolymerizations (copolymerizations) using different epoxide comonomers having longer side chains need to be studied. Epoxide incorporated PGA copolymers having long side chains were expected to show lower melting temperatures and high solubilities compared to the PGA homopolymer. Obtained copolymers are also considered as having white to off-white colors. The physical (solubility and color change) and thermal properties (melting and glass transition temperature) of the obtained copolymers will be important to investigate. The obtained successful outcomes of the study will provide important contributions to the utilization of PGA in different commercial applications other than biomedical applications.

2019, 72 pages

Key Words: Polyglycolic acid, carbon monoxide, formaldehyde, cationic polymerization, epoxide.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ersen GÖKTÜRK'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince yardımını ve desteğini gördüğüm Prof. Dr. Cahit DEMETGÜL'e,

Çalışmalarım süresince her durumda yanımda olan, ilgi ve desteklerini gördüğüm arkadaşlarım İbrahim FİLAZİ ve Çağla SÜRMEİİOĞLU'na,

Tez çalışmalarını sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan HMKÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na,

Tez çalışmamı destekleyen HMKÜ Bilimsel Araştırma Projeler Koordinatörlüğü'ne (proje # 16688) ve TÜBİTAK'a (115Z482 nolu proje)

Hayatımın her anında benden desteklerini esirgemeyen, ilgi ve sevgilerini her zaman hissettiğim aileme her zaman yanımda oldukları ve bana güvendikleri için,

En içten minnet ve şükran duygularıyla sonsuz teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
1.GİRİŞ	1
1.1. Poliglikolik Asit (PGA)	2
1.2. PGA Sentezinde Yaygın Olarak Kullanılan Metotlar	3
1.2.1 Glikolik asitin polikondenzasyonu	3
1.2.2 Glikolit'in halka açılma polimerleşmesi	4
1.2.3. Halojenoasetatların katı hal polikondenzasyonu	5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
3. MATERYAL VE YÖNTEM	12
3.1. Materyal	12
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	12
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	13
3.2. Yöntem	13
3.2.1. Komonomerlerin Sentezi	13
3.2.1.1. Deken Oksit Sentezi (DO)	13
3.2.1.2. Oktadeken Oksit Sentezi (ODO).....	14
3.2.1.3. Dodeken Oksit Sentezi (DDO).....	14
3.2.1.4. Tetra Deken Oksit Sentezi (TDO).....	15
3.2.2. Kopolimerlerin sentezi	16
3.2.3. Yapıların Aydınlatılmasında Yürütülen Analizler	16
3.2.3.1. FT-IR Analizi	16
3.2.3.2. TGA Analizleri	16
3.2.3.3. DSC Analizleri	17
3.2.3.4. ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Analizleri	17
3.2.3.5. GPC Analizleri	17
3.2.3.6. Hesaplanan yapısal parametreler	17
3.2.3.6.1. Epoksit komonomerlerinin polimer zincirine katılma oranlarının hesaplanması	17
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	19
4.1. PGA Zincirine Epoksit Bileşiklerinin Katılması	19
4.1.1. DO Katılması	19

4.1.2. ODO Katılması	20
4.1.3. DDO Katılması	20
4.1.4. TDO Katılması	21
4.2. Yapısal Aydınlatma	22
4.2.1. Sentezlenen Komonomerlerin Yapı Karakterizasyonu	22
4.2.1.1. DO'nun Yapı Karakterizasyonu	22
4.2.1. 2. ODO'nun Yapı Karakterizasyonu	24
4.2.1. 3. DDO'nun Yapı Karakterizasyonu	26
4.2.1.4. TDO'nun Yapı Karakterizasyonu	28
4.2.2. Sentezlenen Polimerlerin Yapı Tayini ve Termal Analiz Sonuçları	30
4.2.2.1. DO Katılması ile Sentezlenen Polimerlerin Yapı Tayini ve Termal Analiz Sonuçları.....	30
4.2.2.1.1. FT-IR Analiz Sonuçları	30
4.2.2.1.2. TGA Sonuçları	31
4.2.2.1.3. DSC Sonuçları	31
4.2.2.1.4. GPC Sonuçları	31
4.2.2.2. ODO katılması ile Sentezlenen Polimerlerin Yapı Tayini ve Termal Analiz Sonuçları.....	31
4.2.2.2.1. FT-IR Analiz Sonuçları	31
4.2.2.2.2. TGA Analiz Sonuçları	32
4.2.2.2.3. DSC Analiz Sonuçları	32
4.2.2.2.4. GPC Sonuçları	33
4.2.2.3. DDO Katılması ile Sentezlenen Polimerlerin Yapı Tayini ve Termal Analiz Sonuçları.....	33
4.2.2.3.1. FT-IR Analiz Sonuçları	33
4.2.2.3.2. TGA Analiz Sonuçları	34
4.2.2.3.3. DSC Analiz Sonuçları	34
4.2.2.3.4. GPC Sonuçları	34
4.2.2.4. TDO Katılması ile Sentezlenen Polimerlerin Yapı Tayini ve Termal Analiz Sonuçları	34
4.2.2.4.1. FT-IR Analiz Sonuçları	34
4.2.2.4.2. TGA Analiz Sonuçları	35
4.2.2.4.3. DSC Analiz Sonuçları	35
4.2.2.4.4. GPC Sonuçları	36
4.2.2.5. Sentezlenen Polimerlerin ¹ H NMR Sonuçları	36
4.2.2.6. Sentezlenen Polimerlerin ¹³ C NMR Sonucu	36
4.3. Sentezlenen Polimerlerin Erime Noktalarının Polimerleşme Sıcaklığı, Epoksit Katılma Oranı ve Epoksit Yan Zincir Uzunluğuna Bağlılığı	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	41

ÖZGEÇMİŞ	44
EKLER	45
EK 1. FT-IR Spektrumları	45
EK 2. ¹ H NMR Spektrumları	51
EK 3. ¹³ C NMR Spektrumları	57
EK 4. TGA Termogramları	59
EK 5. DSC Termogramları	63
EK 6. GPC Kromatogramları	67



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	PGA zincirine bazı epoksit bileşiklerinin katılma sonuçları	10
Çizelge 3.1.	Kullanılan kimyasal maddeler	12
Çizelge 3.2.	Kullanılan cihazlar	13
Çizelge 4.1.	PGA zincirine DO'nun katılma sonuçları	19
Çizelge 4.2.	PGA zincirine ODO'nun katılma sonuçları	20
Çizelge 4.3.	PGA zincirine DDO'nun katılma sonuçları	21
Çizelge 4.4.	PGA zincirine TDO'nun katılma sonuçları	21
Çizelge 4.5.	DO katılması ile sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrum sonuçları	30
Çizelge 4.6.	ODO katılması ile sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrum sonuçları	32
Çizelge 4.7.	DDO katılması ile sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrum sonuçları	33
Çizelge 4.8.	TDO katılması ile sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrum sonuçları.....	35

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Poliglikolik asit yapısı	2
Şekil 1.2.	PGA üretimi için kullanılan üç temel sentez metodu	2
Şekil 1.3.	Glikolik asitin polikondenzasyonu	3
Şekil 1.4.	Glikolit'in anyonik halka açılma polimerleşmesi	5
Şekil 1.5.	Halojenoasetatların katı hal polikondenzasyonu	5
Şekil 2.1.	Triokzan (formaldehit kaynağı) ve karbon monoksitin $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ katalizörüyle polimerleşmesi	7
Şekil 2.2.	Triokzan ve karbon monoksitin klorosulfonik asit ile katyonik polimerleşmesi	8
Şekil 2.3.	Triokzan ve karbon monoksit' in katyonik polimerleşmesiyle PGA sentezi	8
Şekil 2.4.	Formaldehit ve karbon monoksitin olası katyonik polimerleşme mekanizması	9
Şekil 2.5.	Triokzan ve epoksit komonomerin polimerleşme reaksiyonu	10
Şekil 2.6.	Glikolit'in halka açılma polimerizasyonu	11
Şekil 2.7.	Glikolit'in kalay katalizörü ve 1,4-bütildiol eşliğinde PGA sentezi .	11
Şekil 3.1.	DO'in Eldesi	14
Şekil 3.2.	ODO'in Eldesi	14
Şekil 3.3.	DDO'in Eldesi	15
Şekil 3.4.	TDO'in Eldesi	15
Şekil 3.5.	Temsili polimerleşme reaksiyonu	16
Şekil 3.6.	Epoksit komonomerlerinin polimer zincirine katılma oranının ^1H NMR integrasyonları yardımıyla hesaplanması	18
Şekil 4.1.	PGA zincirine DO katılması	19
Şekil 4.2.	PGA zincirine ODO katılması	20
Şekil 4.3.	PGA zincirine DDO katılması	20
Şekil 4.4.	PGA zincirine TDO katılması	22
Şekil 4.5.	DO'nun FT-IR spektrumu	22
Şekil 4.6.	DO'nun ^1H NMR spektrumu	23
Şekil 4.7.	DO'nun ^{13}C NMR spektrumu	23
Şekil 4.8.	ODO'nun FT-IR spektrumu	24
Şekil 4.9.	ODO'nun ^1H NMR spektrumu	25
Şekil 4.10.	ODO'nun ^{13}C NMR spektrumu	25
Şekil 4.11.	DDO'nun FT-IR spektrumu	26
Şekil 4.12.	DDO'nun ^1H NMR spektrumu	27
Şekil 4.13.	DDO'nun ^{13}C NMR spektrumu	27
Şekil 4.14.	TDO'nun FT-IR spektrumu	28

Şekil 4.15.	TDO' nun ^1H NMR spektrumu	29
Şekil 4.16.	TDO' nun ^{13}C NMR spektrumu	29
Şekil 4.17.	Erime noktasının epoksit katılma oranına bağlılığı	37
Şekil.4.18.	Kopolimerlerin erime sıcaklıklarının epoksit yan zincir uzunluğuna bağlılığı	37
Şekil.4.19.	Kopolimerlerin erime sıcaklıklarının polimerleşme sıcaklığına bağlılığı	38



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

T_m	Erime sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_n	Sayıcı ortalama molekül ağırlığı
PDI	Polidispersite indeksi
T_p	Polimerleşme sıcaklığı

KISALTMALAR

DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	Fourier Transformu Kıızıl Ötesi Spektroskopisi
¹³C-NMR	¹³ Karbon-Nükleer Magnetik Rezonans
¹H-NMR	Proton-Nükleer Magnetik Rezonans
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
PGA	Poliglikolik asit
DCM	Diklorometan
DMSO	dimetilsülfoksit
m-CPBA	meta-kloroperbenzoik asit
TfOH	triflik asit (triflorometan sülfonik asit)
MgSO₄	Magnezyum sülfat
Et₂O	Dietil eter
DO	1,2-deken oksit
ODO	1,2-oktadeken oksit
DDO	1,2-dodeken oksit
TDO	1,2-tetradeken oksit

1. GİRİŞ

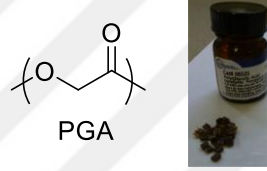
Son yıllarda, petrol esaslı materyallerden üretilen plastiklerin, biyobozunabilir ve biyoyenilenebilir materyallerle yer değiştirilmesi için yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Kolybaba vd., 2003). Çöp atıkların büyük çoğunluğu petrol esaslı malzemelerden üretilen plastik kap, poşet ve benzeri materyallerden oluşmaktadır (Williams, 2007). Bu materyallerin doğadaki bozunumlarının binlerce yıl sürebileceği öngörülmektedir. Artan küresel kirliliğe bu materyallerinde katkısının olacağı şüphesizdir (Lucas vd., 2008). Bu sebeple petrol esaslı maddelerden üretilen plastiklerin yerine bozunabilen özellikteki polimerlerin kullanılması bir zorunluluk olmaktadır. Bozunabilen polimerler yapılarında hidrolitik olarak kararlı olmayan fonksiyonel gruplar (örneğin: esterler, anhidritler, vb.) içermektedirler, ancak çoğu petrol esaslı polimerler bu fonksiyonel gruplara sahip değildir (polistiren, polipropilen vb.). Hidrolitik olarak kararlı olmayan bu fonksiyonel gruplar sayesinde, polimerleşmeyle oluşan bağlar hidroliz olabilmekte veya mikroorganizmalar tarafından yenebilmektedirler. Bu sayede polimerlerin bozunması gerçekleşmektedir (Averous vd., 2012).

Biyobozunabilen polimerler; genel olarak çevre korunumu ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliklerinden ötürü büyük ilgi çekmektedir. Biyobozunabilen polimerler plastik atık problemiyle alakalı soruna çözüm olabilmesine ilaveten (Mayer vd., 1994); ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği, cerrahi iplikler ve benzeri gibi tıbbi uygulamalarda da kullanılabilirliktedir (Dobrzynski vd., 2004; Li vd., 1999).

Biyobozunabilen polimerler temel olarak iki ana sınıfa ayrılırlar: doğal ve sentetik. Selüloz, nişasta, vb. hammaddeler doğal biyobozunabilen polimerlere örnek olarak verilebilir. Poliglikolik asit ve polilaktik asit ise, en çok bilinen sentetik biyobozunabilen polimerlerdir. Günümüzde ilaç salınım sistemleri, diş ve ortopedik uygulamalarda (mesela yapay tırnak, vida vb.) kullanılan implantlar çoğunlukla biyobozunabilir ve biyo uyumluluk özelliklerinden dolayı poliglikolik asit ve poliglikolik asitin kopolimerlerinden üretilmektedir (Sing vd., 2010).

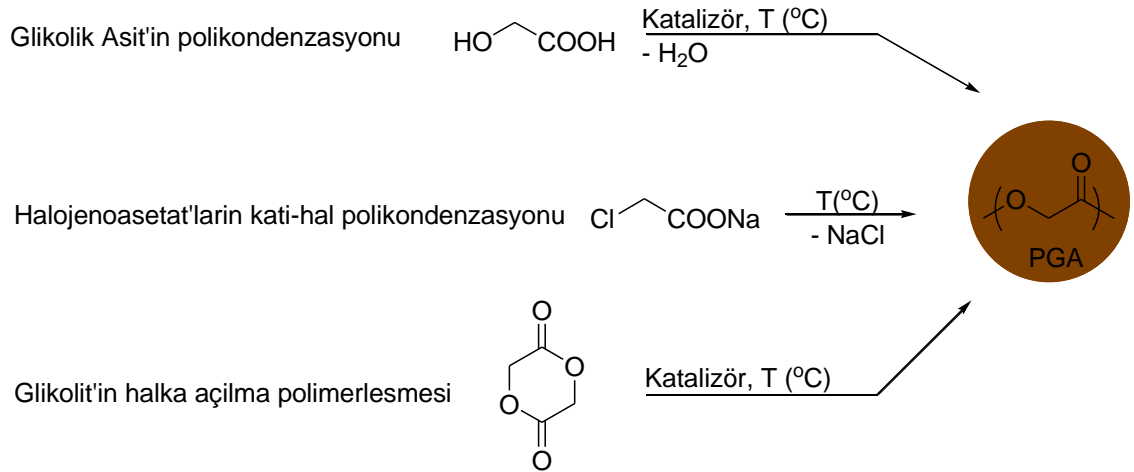
1.1. Poliglikolik Asit (PGA)

Poliglikolik asit (PGA, ticari ismi Kuredux) biyobozunabilme özelliğine sahip en basit yapılı poli- α -hidroksi asittir (Şekil 1.1) (Kureha Company, 2015). Glikolik asit PGA'nın tekrarlanan ünitesi olup, bazı şeker hammaddelerinde bulunmaktadır (Gilding vd., 1979). PGA sert ve kristal bir yapıya sahip (% 45-55 kristallinite) bir polimer olup, erime noktası (T_m) 225-230 °C, ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 35-40 °C' dir (Middleton vd., 1998; Gautier vd., 2009). Kristallinitesinin yüksek olmasından dolayı, PGA çoğu solvent içerisinde çözünmemektedir, sadece yapısında fazlaca flor atomu içeren solventlerde (hekzafloroizopropanol vb.) 45,000 g/mol molekül ağırlığına kadar çözünebilmektedir (Gautier vd., 2003; Gautier vd., 2009).



Şekil 1.1. Poliglikolik asit yapısı.

PGA üretimi için genel olarak üç temel yöntem vardır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. PGA üretimi için kullanılan üç temel sentez metodu.

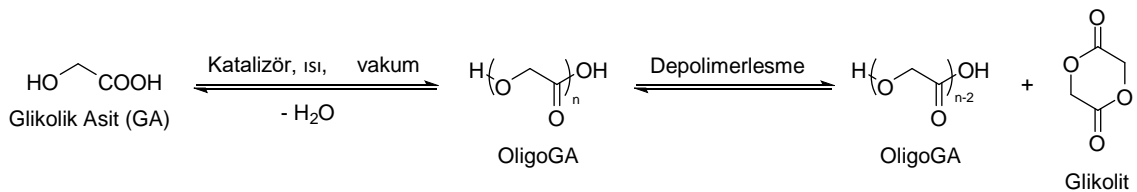
Glikolik asitin polikondenzasyonu, halojenoasetatların kati-hal polikondenzasyonu ve glikolit'in halka açılma polimerleşmesi. Polikondenzasyon metotları genellikle düşük molekül ağırlıklı PGA üretmektedir; yüksek molekül ağırlıklı

PGA ise glikolit' in (glikolik asitin dimer formu) halka açılma polimerleşmesiyle elde edilebilmektedir. Endüstride PGA üretimi için glikolit' in halka açılma polimerleşmesi metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metot yüksek verimde ve yüksek molekül ağırlığında polimer üretebilmek için en iyi yol olmasına rağmen, glikolit monomerinin oldukça pahalı olması sebebiyle PGA' nın endüstriyel ölçekte üretilebilmesini kısıtlamaktadır (Maciej vd., 1999).

1.2. PGA Sentezinde Yaygın Olarak Kullanılan Metotlar:

1.2.1. Glikolik asitin polikondenzasyonu;

PGA üretimi için en basit yol glikolik asitin polikondenzasyonudur, ancak bu metot genel olarak düşük molekül ağırlıklı (dolayısıyla zayıf fiziksel özellikte) ürün vermesi sebebiyle PGA üretimi için etkili bir yol değildir. Polikondenzasyon esnasında oluşan suyun ortamdaki uzaklaştırılması reaksiyonun ilerlemesini sağlamaktadır, ancak reaksiyon ilerlerken oluşan oligoglikolik asit karışımından da suyun tamamının uzaklaştırılması çok zordur (suyun kaynama noktasının yüksek olması sebebiyle). Diğer bir problem ise; polikondenzasyon esnasında yüksek sıcaklık ve düşük basınç kullanılmasıdır. Bu koşullarda oluşan oligoglikolik asit depolimerleşmeye uğrayarak glikolit yan ürününü verebilmektedir (Şekil 1.3). Bu sebeple polimer zinciri daha fazla uzayamamaktadır. Bu dezavantajlar düşünüldüğünde glikolik asitin polikondenzasyonunun ancak düşük molekül ağırlıklı PGA verdiği sonucu çıkmaktadır (Nieuwenhuis , 1992).



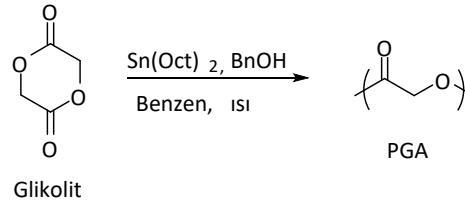
Şekil 1.3. Glikolik asitin polikondenzasyonu ile PGA sentezi.

Polikondenzasyon metodu ile daha yüksek molekül ağırlıklı PGA elde etmek için azeotropik dehidrasyon tekniği uygulanmıştır. Yan ürün olan su, Dean-Stark tuzağı

kullanılarak azeotropik olarak ayrılmıştır. Bu sayede polikondenzasyon çok daha yüksek molekül ağırlığına sahip $M_w = 300,000$ g/mol polimerlerin oluşmasını sağlamıştır. Bu metot polimerlerin kritik sıcaklığına kadar etkili bir şekilde kullanılabilir olmakta olup reaksiyon esnasındaki depolimerleşmeye de engel olmaktadır (Ajioka vd., 1995).

1.2.2. Glikolit'in halka açılma polimerleşmesi

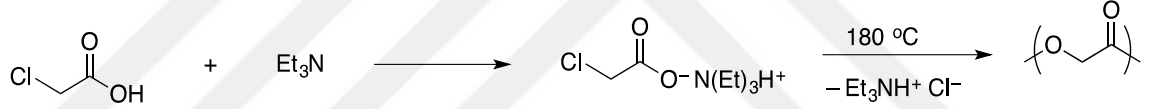
Halka açılma polimerleşmesi en çok kullanılan polimerleşme metotlarından birisidir. Bazı eter, asetal, ester, amit ve benzeri fonksiyonel grupları içeren halkalı yapıdaki bileşikler halka açılma polimerleşmesi ile etkili bir şekilde polimerleşebilirler (Dubois vd., 2009). Endüstride PGA üretimi için glikolit' in halka açılma polimerleşmesi metodu yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.4) (Maciej vd., 1999). Bu metot yüksek verimde ve yüksek molekül ağırlığında PGA üretebilmek için en iyi yol olmasına rağmen, glikolit monomerinin oldukça pahalı bir monomer olması sebebiyle (Sigma Aldrich fiyatı: 25 g 137 £) (*Sigma-Aldrich*, 2018). PGA' nın geniş ölçekte üretilebilmesini kısıtlamaktadır. Diğer bir problem ise; glikolit'in halka açılma polimerleşmesi için çoğunlukla kalay oktanoat/benzil alkol katalizör sisteminin polimerleşmeyi başlatmak için kullanılmasıdır (Dechy-Cabaret vd., 2004). Kalay bileşikleri oldukça toksik materyallerdir ve reaksiyon sonrasında bu katalizörün tamamının üründen uzaklaştırılması kolay değildir. Glikolit'in yüksek maliyeti ve katalizörün toksik olması sebebiyle PGA' nın sentezi için alternatif bir yöntem bulmak oldukça önemlidir (Garlotta, 2001). Bourissou ve arkadaşları glikolitin katyonik olarak polimerleştirilmesiyle PGA eldesini araştırmışlar ve bir Lewis asit katalizörüyle (mesela triflik asit) oda sıcaklığında polimerleşmeyi başlatmışlardır (Bourisso vd., 2005). Ancak reaksiyon sonucunda düşük molekül ağırlıklı PGA sentezlenebilmiş ve ürün oldukça düşük fiziksel özelliklere sahip olmuştur (Gautier vd., 2003; Gautier vd., 2009). Glikolit'in pahalı olması sebebiyle bu iki metot da PGA' nın geniş ölçekteki üretimine izin vermemektedir.



Şekil 1.4. Glikolit'in halka açılma polimerleşmesi ile PGA sentezi.

1.2.3. Halojenoasetatların katı hal polikondenzasyonu;

Trietil amin ve 2-kloroasetik asitin reaksiyonu neticesinde oluşan trietil amonyum kloroasetat gibi halojenoasetatların yüksek sıcaklıklardaki katı hal polikondenzasyonu PGA üretimi için diğer bir alternatif yöntemdir (Şekil 1.5). Polimerleşme azot gazı altında 160-180 °C gibi yüksek sıcaklık altında gerçekleşmektedir. Polimerleşme esnasında, yan ürün olarak bir tuz oluşmakta (ör; $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$) ve suyla yıkanarak kolayca üründen ayrılabilir (Pinkus vd., 1984).



Şekil 1.5. Halojenoasetatların katı hal polikondenzasyonu ile PGA sentezi.

Poliglikolik asit üretim metotlarında kısaca açıklandığı üzere; polikondenzasyon metotları ile genellikle düşük molekül ağırlıklı PGA üretilebilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı PGA ise glikolit' in halka açılma polimerleşmesiyle elde edilmektedir. Ancak; bu metot yüksek verimde ve yüksek molekül ağırlığında PGA üretebilmek için en iyi yol olmasına rağmen, glikolit monomerinin oldukça pahalı olması ve polimerleşmede kullanılan katalizörün (kalay katalizörü) toksik olması sebebiyle PGA' nın endüstriyel ölçekte üretilebilmesini kısıtlamakta ve PGA sentezi için alternatif bir sentez yolunu bulmanın önemini arttırmaktadır.

Tükenen fosil yakıt kaynakları sebebiyle polimer kimyası üzerine çalışan bilim adamları polimer sentezi için alternatif hammadde arayışına girmişlerdir. Bu çalışmada yeni termoplastik materyallerin sentezlenmelerini sağlayacaktır. Sentezlenmesi düşünülen materyaller geri dönüşebilme veya bozunabilme özelliklerine sahip olacaktır.

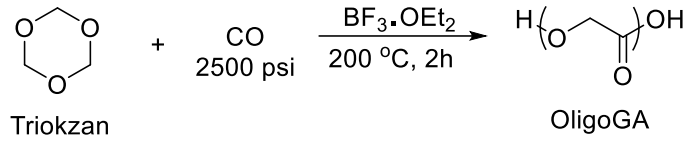
Bozunma ürünleri yine çevreye zararsız maddeler olacaktır. Çoğu petrol türevli poliolefinlerin (ör. polistiren) aksine, sentezlenecek polimerler depolimerleşme yetenekleri veya mikrobiyal metabolizma ile gerçekleşebilen bozunabilme özellikleri sayesinde kimyasal geri dönüşüme sahip olacaklardır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Modena ve arkadaşları (1963), PGA üretimi için alternatif bir sentez yolu bulma amacıyla formaldehit ve karbon monoksitin katyonik olarak kopolimerleşmesi fikrini ortaya atmışlardır. Üç farklı zamanda yayınladıkları raporlarda, formaldehit ve karbon monoksitin katyonik olarak polimerleştirilmelerinin PGA mikroyapısına sahip düşük molekül ağırlıklı oligomerik ürün verdiğini ($M_n= 500-1.000$ g/mol) göstermişlerdir. Bu çalışmalarda oligomerlerin erime sıcaklıkları ve yapı aydınlatması gibi önemli karakterizasyon datalarını gösterememişlerdir.

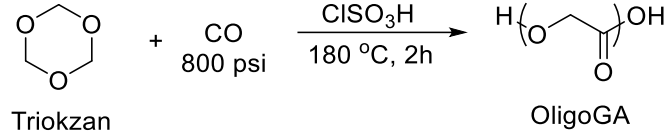
Cevidalli ve ark. (1972), yayınladıkları patentte; formaldehit ve karbon monoksitin Lewis asidik koşullardaki katyonik kopolimerleşmesini; $BF_3 \cdot OEt_2$ katalizörüyle DCM çözücüsü içinde 2500 psi CO basıncı altında ve 200 °C de (oldukça yüksek sıcaklık ve basınçta) gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.1). Ürünün (yüksek derecede viskoz kahverengi sıvı) oligoglikolik asit mikroyapısına sahip olduğu düşünülmüştür. Ürünün yapı aydınlatmasında FT-IR harici diğer karakterizasyon yöntemleri kullanılmamış ve yapı tam anlamıyla karakterize edilememiştir.



Şekil 2.1. Triokzan (formaldehit kaynağı) ve karbon monoksitin $BF_3 \cdot OEt_2$ katalizörüyle polimerleşmesi.

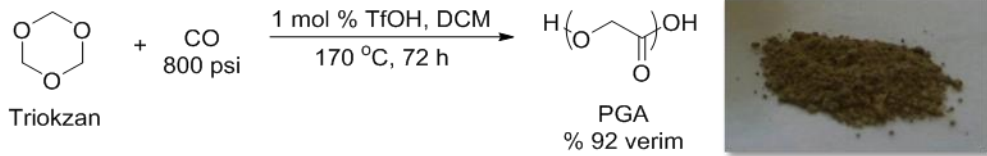
Masuda ve ark. (1993), PGA sentezi için formaldehit ve karbon monoksitin polimerleşmesi fikriyle önceki çalışmalara benzer çalışmayı yapmışlar ancak aynı problemle karşılaşmış (PGA'nın çözünürlük problemi) elde edilen polimerin yapı aydınlatmasında ve diğer önemli karakterizasyon datalarını elde etmede başarılı olamamışlardır. Elde edilen polimerler yüksek derecede viskoz kahverengi sıvı materyal halindedir. Masuda ve arkadaşları formaldehit kaynağı olarak triokzan kullanmışlar ve CO ile triokzan'ın asidik ortamdaki kopolimerleşmesini denemişlerdir. Asit katalizörü olarak klorosulfonik asit kullanarak 800 psi CO basıncında 180 °C de gerçekleşen reaksiyon neticesinde PGA esaslı ürün elde etmişlerdir (Şekil 2.2). Ürün esas olarak iki farklı kısımdan oluşmuştur; asetonda çözünebilir ve aseton da çözünemeyen kısım.

Aseton da çözünebilen kısım 1000 g/mol un altında bir molekül ağırlığına sahipken, asetonda çözünemeyen kısım 1200 g/mol veya daha yüksek bir molekül ağırlığına sahip olduğu rapor edilmiştir. Elde edilen polimerin yapı karakterizasyonu tam olarak aydınlatılamamıştır.



Şekil 2.2. Triokzan ve karbon monoksitin klorosülfonik asit ile katyonik polimerleşmesi.

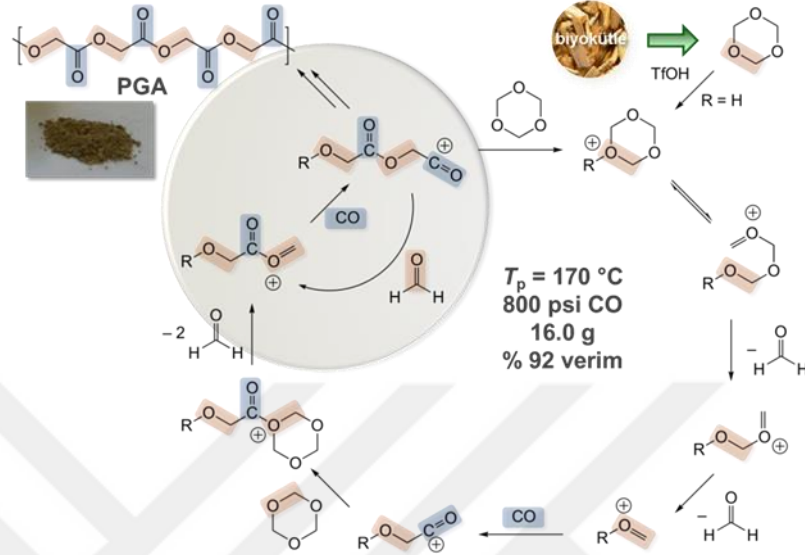
Göktürk ve arkadaşlarının (2013) patent çalışmasında; PGA' nın triokzan (formaldehit kaynağı olarak) ve karbon monoksit'in Brønsted asidik koşullarda alternatif polimerleşmeleri sayesinde sentezlenebileceğini göstermişlerdir. Yaptıkları çalışmada; triokzan ve karbon monoksitin (800 psi CO basıncında) triflik asit katalizörü yardımıyla katyonik olarak polimerleştirilmesi neticesinde sadece tek sentetik adımda % 92 verimde PGA sentezlemişlerdir (Şekil 2.3). Elde edilen polimerin, ticari olarak satılan PGA ile aynı yapıya ve benzer fiziksel özelliklere sahip olduğunu kanıtlamışlardır.



Şekil 2.3. Triokzan ve karbon monoksit' in katyonik polimerleşmesiyle PGA sentezi.

Göktürk ve ark., formaldehit ve karbon monoksitin olası polimerleşme mekanizmasını Şekil 2.4'te gösterildiği şekliyle önermişlerdir. Öncelikle, triokzan monomerinin Brønsted asiti eklenmesiyle protonlandığını ve protonlanmış bu triokzan halkasının 2 mol formaldehit açığa çıkarıp okzonyum iyonunu oluşturduktan sonra karbon monoksitin okzonyum iyonuna atağı gerçekleşerek açilyum iyonu oluşacağını öne sürmüşlerdir. Oluşan bu açilyum iyonuna ortamda serbest halde bulunan başka bir formaldehit veya triokzan moleküllerinden birinin atağı gerçekleştiğinde yeni bir

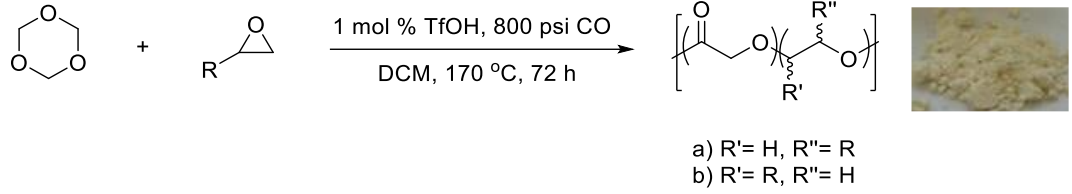
okzonyum iyonunun oluşacağını ve bu döngü devam ederek polimerleşmenin devam ettiğini düşünmüşlerdir.



Şekil 2.4. Formaldehit ve karbon monoksitin olası katyonik polimerleşme mekanizması.

Göktürk ve ark. (2013), PGA'nın formaldehit ve karbon monoksitin katyonik polimerleşmesiyle elde edilebildiğini gösterdikten sonra, bu çalışmanın devamı olarak aynı polimerleşmeyi reaksiyon ortamına (karbon monoksit, triokzan ve triflik asit) epoksit komonomeri de ekleyerek devam ettirmişlerdir (Çizelge 2.1). Epoksi oktan harici komonomerlerin (propilen oksit, bütilen oksit ve heksilen oksit) PGA'nın fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştiremediğini gözlemlemişlerdir. Bunun nedeni olarak, kısa yan zincire sahip olan epoksit komonomerlerinin PGA'nın kristal yapısını yeterli düzeyde bozmadığını ve PGA'nın fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştiremediklerini gözlemlemişlerdir. Epoksi oktan kullanılarak yapılan terpolimerleşme işlemi sonucunda PGA'nın çözünürlüğünde kısmen de olsa artma gözlenmiş ve elde edilen polimerin DMSO içerisinde kısmen çözündüğünü görmüşlerdir. Yine aynı şekilde PGA'nın renginde önemli ölçüde değişim olduğunu ve beyaza yakın krem renge ürün elde ettiklerini bildirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda; epoksi oktan yan zincirinin kısmen de olsa PGA'nın kristallinitesini bozabildiği ve fiziksel özelliklerin değişmesine neden olduğunu kanıtlamışlardır. PGA'nın çözünürlüğünü arttırmak amacıyla daha uzun zincirli epoksitlerin kullanılmasının zorunlu olduğunu görmüşlerdir. Daha uzun zincirli epoksit komonomerlerinin

eklenmesiyle elde edilecek terpolimerlerin renklerininse beyaza yakın olacağını ve çözünürlüklerinin de artacağını tahmin etmişlerdir.



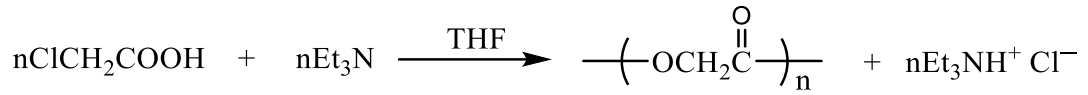
Şekil 2.5. Triokzan, CO ve epoksit komonimerinin polimerleşme reaksiyonu ile poliester-eter sentezi

Çizelge 2.1. PGA zincirine bazı epoksit bileşiklerinin katılma sonuçları.

R grubu	Epoksit bileşiği ^a	T _p (°C)	Verim (g)	Verim (%)	T _g (°C)	T _m (°C)
Metil	Propilen oksit	120	12.9	77	-5	166
Etil	Bütillen oksit	100	9.20	54	8	170
Bütül	Hekzilen oksit	110	9.00	53	-14	178
Hekzil	Epoksi oktan	110	9.80	57	13	176

^areaksiyonlar 95 mol % triokzan, 1 mol % TfOH, DCM solvent içinde 72 saatte gerçekleşmiştir.

Tang ve ark. (2014), THF içinde kloroasetik asit ve trietilamin'in tek adımlı reaksiyonu ile PGA sentezlemişlerdir. PGA'nın hidrolitik bozunumunu araştırmışlardır. İn vitro bozunumunu tuzlu fosfat tamponunda araştırmışlardır. Bozunma işlemlerini FT-IR, kütle kaybı, erime noktası, X-ray toz difraksiyonu, pH ve taramalı elektron mikroskobu ölçümleri kullanılarak incelemişlerdir. PGA'nın kimyasal yapısının in vitro yıkım sırasında küçük bir değişime uğradığını, bozunmanın kütle kaybında artış, erime noktasında azalma, bozunma periyodu sırasında kristallikte bir artış ve daha sonra bir düşüş meydana geldiğini, erime noktasının altıncı haftadan sonra aniden düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bozunma derecesinin birden bire artmasının PGA'nın molekül ağırlığının aniden azalmasına neden olduğunu görmüşlerdir. Tampon çözeltisinin pH'ının hızlı bir şekilde düştüğünü ve in vitro yıkım sırasında azaldığını görmüşler. Düşük pH da tek adımla sentezledikleri PGA'nın molekül ağırlığının düşük olması PGA'nın kolayca bozunma sağladığını kanıtlamışlardır. Bozunma süresini artırdıkça PGA numunelerinin yüzeylerinin yüksek oranda bozulduğu ve yüzey gözeneklerinin arttığı sonucuna varmışlardır.

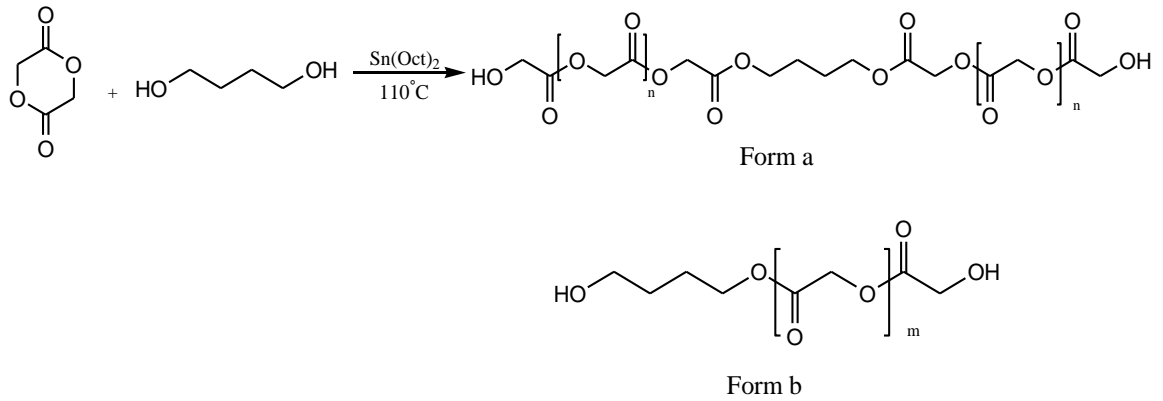


Şekil 2.6. Trietil amin ve 2-kloroasetik asit kullanarak tek adımda PGA sentezi

Mhiri ve ark. (2017), fonksiyonelleştirilmiş PGA öncülerine dayalı termal olarak tersine çevrilebilen ve biyolojik olarak parçalanabilen ağları sentezlemek için furan-maleimid Diels-Alder (DA) reaksiyonunu kullanmışlardır. Kontrol edilebilen bir molar kütleyle sahip olan hidroksi- telechelıc PGA'yı ilk olarak Sn(Oct)₂ katalizörü ve 1,4-bütandiol kullanarak glikolitin halka açılma polimerizasyonu ile elde etmişlerdir. İzosiyonat-alkol kondenzasyonu ile gliserol, pentaeritritol, H₁₂MDI, PGA-diol ve furfuril alkol gibi multialkollerden farklı işlevlere sahip fonksiyonel furan poliglikolik asitler hazırlamışlardır. DA reaksiyon dönüşümünün daha etkin bir şekilde kontrolü için ve ağların sentezine yaklaşmadan önce; DA eklentisi ve uzantılarında maleimid fonksiyonları taşıyan bir bağlanma maddesini ayrı ayrı sentezlemişlerdir. Farklı aşamalarda elde ettikleri ürünleri FT-IR, NMR, DSC ve SEC teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Isıl tersinir ağları iki farklı yöntemle sentezlemişlerdir:

1. DA katılması
2. Çapraz bağlama için tek prosesli alkoliz reaksiyonu.

Elde ettikleri PGA esaslı ağların termal tersinir karakteristiklerini termomekanik yöntemlerle incelemişlerdir. İn-vitro ortamındaki biyobozunurluk çalışmalarında polimer çapraz bağlanma yoğunluğunun artması ve glikolit içeriğindeki azalmanın tipik olarak daha yavaş bozunmaya neden olduğunu raporlamışlardır.



Şekil 2.7. Glikolitin kalay katalizörü ve 1,4-bütandiol eşliğinde PGA sentezi





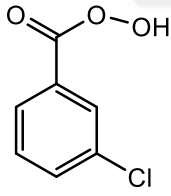
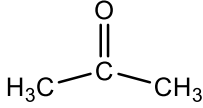
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Yapısı	Marka
1-deken	C_8H_{17} 	Sigma-Aldrich
1-dodeken	$C_{10}H_{21}$ 	Acros
1-oktadeken	$C_{16}H_{33}$ 	Sigma-Aldrich
1-tetradeken	$C_{12}H_{25}$ 	Alfa Aesar
m-kloroperbenzoik asit (m-CPBA)		Merck
Aseton		Emir Kimya
Diklorometan (DCM)	CH_2Cl_2	Merck
Triflik asit (TfOH)	CF_3SO_3H	Sigma-Aldrich
Magnezyum sülfat	$MgSO_4$	Fisher Chemical
Hekzan	C_6H_{14}	Emir Kimya
Dietileter (Et ₂ O)	$(C_2H_5)_2O$	Merck
Metil alkol	CH_3OH	Merck
Sodyum hidroksit	$NaOH$	Tekkim

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Sentez ve karakterizasyon için kullanılan cihazlar ve marka/modelleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar.

Cihaz Adı	Marka/Model
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Velp
Fourier Transform İnfrared (FT-IR)	Shimadzu IRAffinity-1S
Termogravimetrik Analiz (TGA)	Mettler-Toledo TGA/DSC 1 Star system
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	Mettler-Toledo DSC Star 1 system
¹ H NMR Spektrum	Bruker-Instruments-NMR Spectrometer (DPX-400)
¹³ C NMR Spektrum	Bruker-Instruments-NMR Spectrometer (DPX-400)
Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	Shimadzu LC-20AD,Agilent PLgel mixed-B column
Yüksek basınç reaktörü	Parr/USA 4766HT 300 ml
Evaporatör	Heidolph
Vakum pompası	İsolab

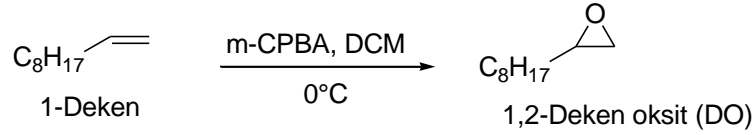
3.2. Yöntem

3.2.1. Komonomerlerin Sentezi

3.2.1.1. 1,2-Deken Oksit (DO) Sentezi

100 mL’ lik bir balon içerisinde 5,03 mL (25 mmol) 1-deken 20 mL dikloro metan (DCM) ile çözülür. 0 °C’ de 20 mL DCM içerisindeki 6,2 g (25 mmol) m-kloroperbenzoik asit (m-CPBA) damla damla bu karışıma eklenir ve 0 °C’de 4 saat karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 12 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltileriyle ekstrakte edilip magnezyum sülfat (MgSO_4) ile kurutuldu. Solvent

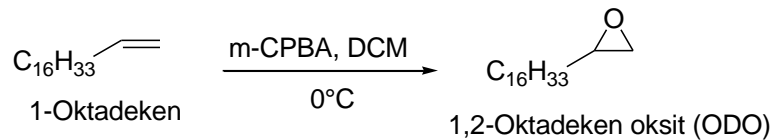
evaporatörde uçuruldu ve ürün kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Selvat vd., 1987; Rodriguez vd., 2004). Ürün: 3,41 g renksiz sıvı, verim: % 87,4 (teorik verim: 3,9 g). $R_f = 0,71$ (Hekzan/dietil eter (Et_2O), 9/1).



Şekil 3.1. 1,2-deken oksit (DO)'in eldesi

3.2.1.2. 1,2-Oktadeken Oksit (ODO) Sentezi

100 mL' lik bir balon içerisinde 8,88 mL (25 mmol) 1-oktadeken 20 mL DCM ile çözülür. 0°C ' de 20 mL DCM içerisindeki 6,2 g (25 mmol) m-kloroperbenzoik asit (m-CPBA) damla damla bu karışıma eklenir ve 0°C 'de 4 saat karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 12 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltileriyle ekstrakte edilip magnezyum sülfat (MgSO_4) ile kurutuldu. Solvent evaporatörde uçuruldu ve ürün kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Selvat vd., 1987; Rodriguez vd., 2004). Ürün: 5,8 g beyaz katı, verim: % 86,6 (teorik verim: 6,7 g). $R_f = 0,75$ (Hekzan/ Et_2O , 9/1).



Şekil 3.2. 1,2-oktadeken oksit (ODO)'in eldesi

3.2.1.3. 1,2-Dodeken Oksit (DDO) Sentezi

100 mL' lik bir balon içerisinde 5,96 mL (25 mmol) 1-dodeken 20 mL DCM ile çözülür. 0°C ' de 20 mL DCM içerisindeki 6,2 g (25 mmol) m-kloroperbenzoik asit (m-CPBA) damla damla bu karışıma eklenir ve 0°C 'de 4 saat karıştırılır. Daha sonra

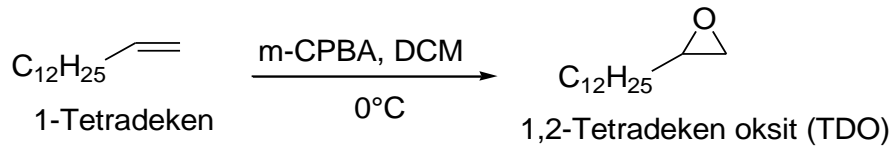
reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 12 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sodyum metabisülfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltileriyle ekstrakte edilip magnezyum sülfat (MgSO_4) ile kurutuldu. Solvent evaporatörde uçuruldu ve ürün kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Selvat vd., 1987; Rodriguez vd., 2004). Ürün: 3,45 g renksiz sıvı, verim: % 75 (teorik verim: 4,6 g). $R_f = 0,67$ (Hekzan/ Et_2O , 9/1).



Şekil 3.3. 1,2-dodeken oksit (DDO)'in eldesi

3.2.1.4. 1,2-Tetradeken Oksit (TDO) Sentezi

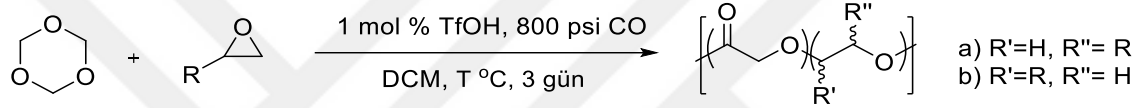
100 mL' lik bir balon içerisinde 6,74 mL (20 mmol) 1-tetradeken 20 mL DCM ile çözülür. 0 °C' de 20 mL DCM içerisindeki 6,2 g (20 mmol) m-kloroperbenzoik asit (m-CPBA) damla damla bu karışıma eklenir ve 0 °C'de 4 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 12 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sodyum metabisülfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltileriyle ekstrakte edilip magnezyum sülfat (MgSO_4) ile kurutuldu. Solvent evaporatörde uçuruldu ve ürün kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Selvat vd., 1987; Rodriguez vd., 2004). Ürün: 3,98 g renksiz sıvı, verim: % 75,1 (teorik verim: 5,3 g). $R_f = 0,72$ (Hekzan/ Et_2O , 9/1).



Şekil 3.4. 1,2-tetradeken oksit (TDO)'in eldesi

3.2.2. Kopolimerlerin Sentezi (Temsili Polimerleşme Prosedürü)

İlk aşama olarak, azot atmosferi altında yüksek basınç reaktörü içerisine triokzan, uygulanacak epoksit komonomeri, TfOH katalizörü ve bir miktar DCM konuldu. Reaktör daha sonra karbon monoksit (CO) tankına bağlandı ve 800 psi basınçta CO gazı reaktöre dolduruldu. Reaksiyon ısısı istenilen sıcaklığa getirilerek polimerleşme başlatıldı. Bu sıcaklıkta 72 saat karıştırılan reaksiyon daha sonra oda sıcaklığına soğutulup, polimerleşme soğuk bazik metanol ile sonlandırıldı. Elde edilen ürün süzülde, metanol ve DCM ile birkaç defa yıkandı ve ürün yüksek vakum altında kurutuldu (Göktürk vd., 2013; Göktürk vd., 2015).



Şekil 3.5. Temsili kopolimerleşme reaksiyonu

3.2.3. Yapıların Aydınlatılmasında Yürütülen Analizler

3.2.3.1. FT-IR Analizi

Sentezlenen polimerin FT-IR analizi Shimadzu IR Affinity-1S model FT-IR spektrometresi ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında yapılmıştır.

3.2.3.2. TGA Analizleri

TGA analizleri Mettler-Toledo TGA 1 Star system Termal Analiz cihazı kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Analizler için yaklaşık 5-10 mg numune alınmış ve 25-500 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak sıcaklık artış hızı ile bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir.

3.2.3.3. DSC Analizleri

DSC analizleri Mettler-Toledo DSC 1 Star system Termal Analiz cihazı kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Analizler için yaklaşık 5-10 mg numune alınmış ve -50 ile 250 °C sıcaklık aralığında, dakikada 10 °C sıcaklık artış hızı ile termal değişimler tespit edilmiştir.

3.2.3.4. ¹H NMR ve ¹³C NMR Analizleri

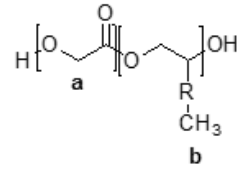
Sentezlenen monomerlerin ve polimerlerin NMR (¹H ve ¹³C NMR) karakterizasyonu için Bruker-Instruments-NMR Spectrometer (DPX-400) cihazı kullanılmıştır (Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama merkezinden bu konuda hizmet alımı yapılmıştır).

3.2.3.5. GPC Analizleri

GPC analizleri için Shimadzu LC-20AD cihazı kullanılarak Agilent PLgel mixed-B kolonu ile DMF çözücüsü içerisinde 40 °C'de analizler gerçekleştirilmiştir. Standart olarak polistiren (PS) kullanılmıştır.

3.2.3.6. Hesaplanan Yapısal Parametreler

3.2.3.6.1. Epoksit Komonomerlerinin Polimer Zincirine Katılma Oranlarının Hesaplanması



R = Epoksit zincirindeki alkilen birimlerini göstermektedir.

$$mol\% = \frac{I_{CH_3}(b)/3}{[I_{CH_2}(a)/2] + [I_{CH_3}(b)/3]} \times 100$$

I = integrasyon

Şekil 3.6. Epoksit komonomerlerinin polimer zincirine katılma oranının 1H NMR integrasyonları yardımıyla hesaplanması (İlg vd., 2007) .



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA




Bu çalışma kapsamında; Triokzan (formaldehit kaynağı olarak kullanıldı), karbon monoksit ve bir epoksit bileşiği kullanılarak poliglikolik asit (PGA) kopolimerleri elde edilmiştir. Komonomer olarak olefinlerden türetilen epoksit bileşikleri kullanılmıştır.

Sentezlenen kopolimerlerin yapıları; FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, TGA, DSC ve GPC analizleri ile aydınlatılmıştır.

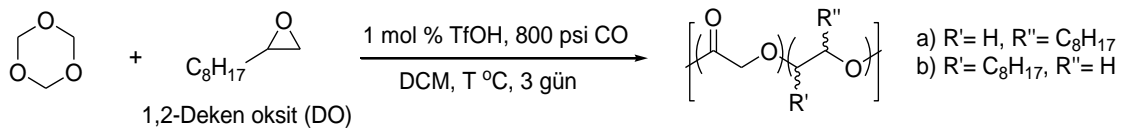
4.1. PGA Zincirine Epoksit Bileşiklerinin Katılması

4.1.1. 1,2-deken oksit (DO) katılması

Çizelge 4.1. PGA zincirine DO'nun katılma sonuçları

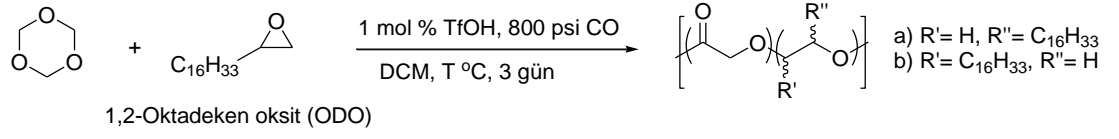
No ^a	Triokzan / DO mol %	T _p (°C)	Verim (g)	Verim (%)	DO nun zincirine katılma oranı (mol%)	T _g (°C)	T _m (°C)	M _w (g/mol)	PDI	Resim
1.1	95/5	100	1,12	35	2,7	15	169	8800	1,06	
1.2	95/5	110	1,55	49	1,0	25	184	8400	1,12	
1.3	95/5	120	1,10	35	0,9	49	208	8300	1,05	

^aTüm reaksiyonlar 23,75 mmol (2,188 g) triokzan ve 1,25 mmol (0,195 g) DO komonomeriyle, 1 mol % TfOH (0,25 mmol TfOH) başlatıcısı kullanılarak, diklorometan çözücüsü içerisinde, 800 psi CO basıncı altında ve 72 saat reaksiyon süresi ile gerçekleştirilmiştir.






Şekil 4.1. PGA zincirine DO katılması

4.1.2. 1,2-oktadeken oksit (ODO) Katılması



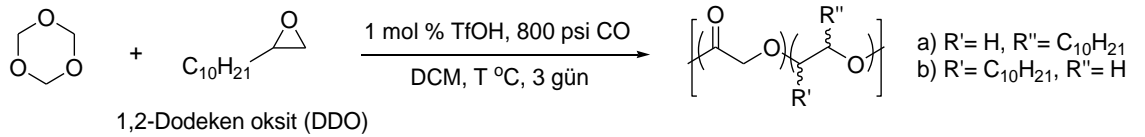
Şekil 4.2. PGA zincirine ODO katılması

Çizelge 4.2. PGA zincirine ODO'nun katılma sonuçları

No ^a Triokzan / ODO mol %	T _p (°C)	Verim (g)	Verim (%)	ODO nun polimer zincirine katılma oranı (mol%)	T _g (°C)	T _m (°C)	M _w (g/mol)	PDI Resim
2.1 95/5	100	1,41	42	3,6	32	131	9800	1,12 
2.2 95/5	110	1,95	59	2,7	12	139	9600	1,08 
2.3 95/5	120	1,21	36	1,8	23	166	8600	1,14 




^aTüm reaksiyonlar 23,75 mmol (2,188 g) triokzan ve 1,25 mmol (0,33 g) ODO komonomeriyle, 1 mol % TfOH (0,25 mmol TfOH) başlatıcısı kullanılarak, diklorometan çözücüsü içerisinde, 800 psi CO basıncı altında ve 72 saat reaksiyon süresi ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.3. 1,2-dodeken oksit (DDO) Katılması



Şekil 4.3. PGA zincirine DDO katılması




Çizelge 4.3. PGA zincirine DDO ‘nun katılma sonuçları

No ^a	Triokzan / DDO mol %	T_p (°C)	Verim (g)	Verim (%)	DDO nun polimer zincirine katılma oranı (mol %)	T_g (°C)	T_m (°C)	M_w (g/mol)	PDI	Resim
3.1	95/5	100	1,23	38	3,8	21	157	11000	1,14	
3.2	95/5	110	1,67	52	2,2	19	176	10900	1,13	
3.3	95/5	120	1,17	36	2,0	35	189	10100	1,05	

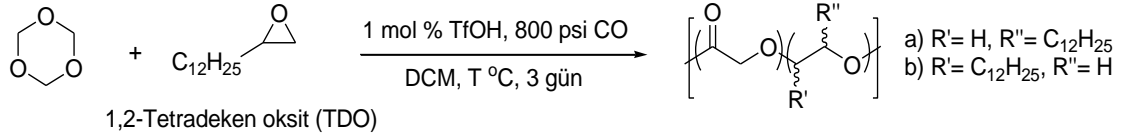
^aTüm reaksiyonlar 23,75 mmol (2,188 g) triokzan ve 1,25 mmol (0,23 g) DDO komonomeriyle, 1 mol % TfOH (0,25 mmol TfOH) başlatıcısı kullanılarak, diklorometan çözücüsü içerisinde, 800 psi CO basıncı altında ve 72 saat reaksiyon süresi ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.4. 1,2-tetradeken oksit (TDO) Katılması

Çizelge 4.4. PGA zincirine TDO’nun katılma sonuçları

No ^a	Triokzan / TDO mol %	T_p (°C)	Verim (g)	Verim (%)	TDO nun polimer zincirine katılma oranı (mol%)	T_g (°C)	T_m (°C)	M_w (g/mol)	PDI	Resim
4.1	95/5	100	1,40	43	2,8	18	142	15500	1.30	
4.2	95/5	110	1,75	54	1,6	20	159	13600	1.28	
4.3	95/5	120	1,33	41	0,6	19	181	8300	1.08	

^aTüm reaksiyonlar 23,75 mmol (2,188 g) triokzan ve 1,25 mmol (0,27 g) TDO komonomeriyle, 1 mol % TfOH (0,25 mmol TfOH) başlatıcısı kullanılarak, diklorometan çözücüsü içerisinde, 800 psi CO basıncı altında ve 72 saat reaksiyon süresi ile gerçekleştirilmiştir.



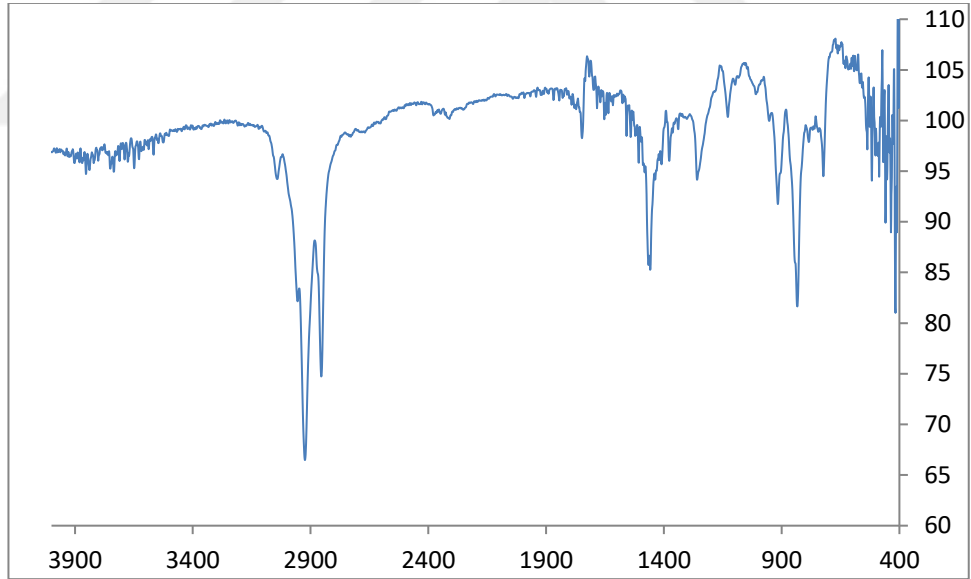
Şekil 4.4. PGA zincirine TDO katılması

4.2. Yapısal Aydınlatma

4.2.1. Sentezlenen Komonomerlerin Yapı Karakterizasyonu

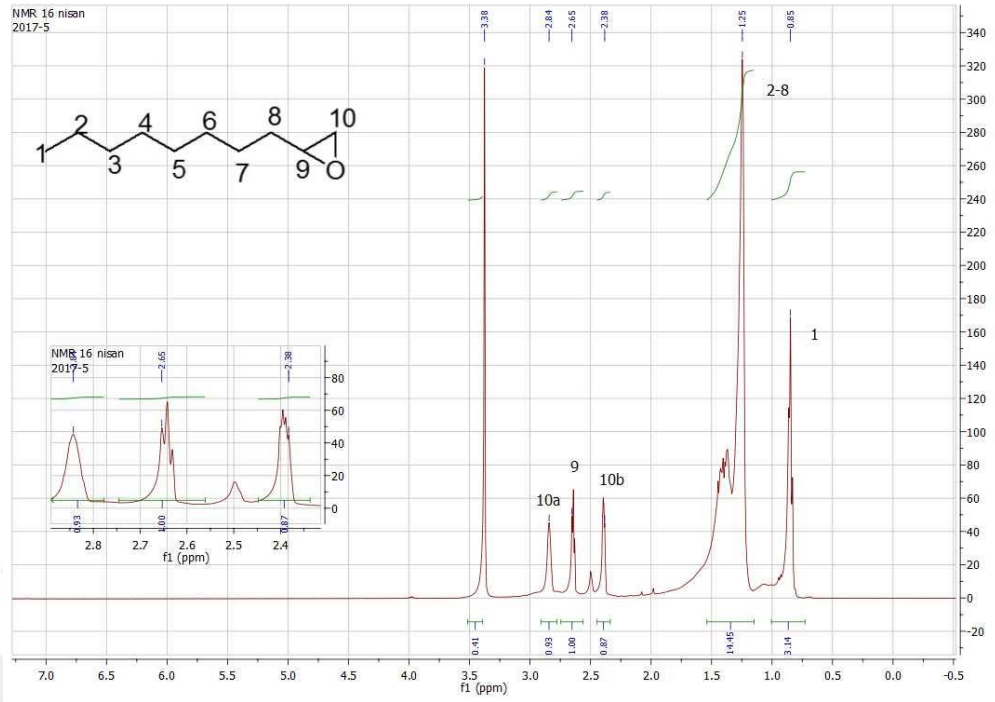
4.2.1.1. DO'nun Yapı Karakterizasyonu

DO'nun FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4. 5; Şekil 4. 6; ve Şekil 4. 7'te verilmiştir.

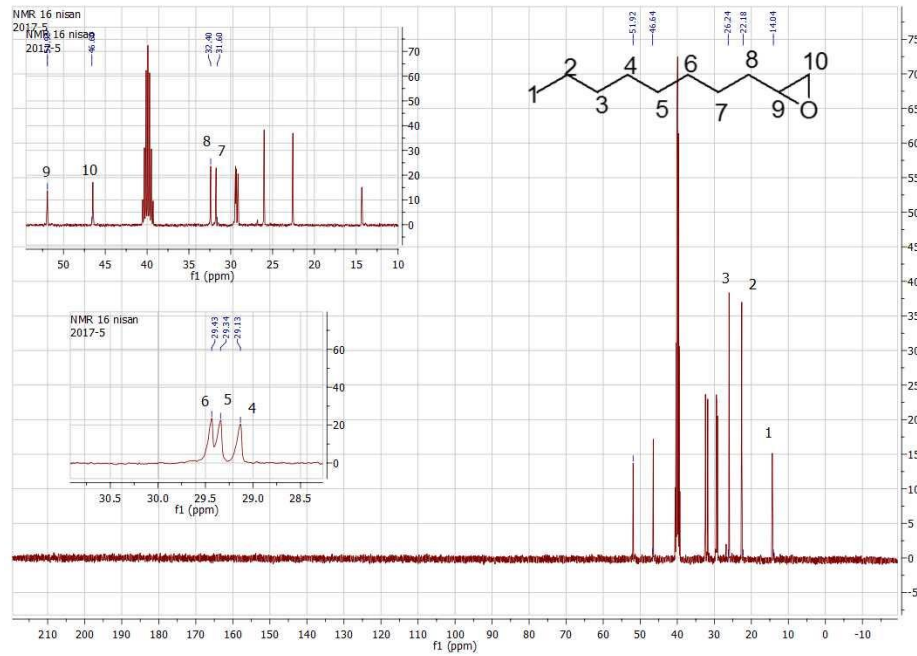


Şekil 4.5. DO'nun FT-IR spektrumu

FT-IR (ATR): 2920 cm⁻¹ (-CH), 1456 cm⁻¹ (C-H eğilme), 1126 cm⁻¹ (epoksit, C-O), 914 cm⁻¹ (epoksit, C-O-C eğilme), 831 cm⁻¹ (epoksit, C-O) pikleri gözlenmiştir.



Şekil 4.6. DO'nun ^1H NMR spektrumu

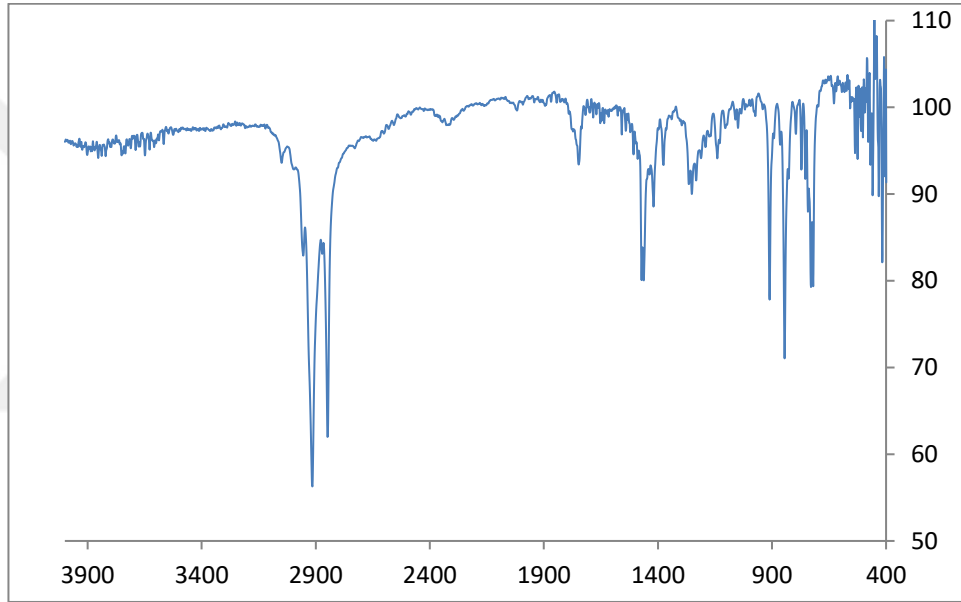


Şekil 4.7. DO'nun ^{13}C NMR spektrumu

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.85 (t, 3H, H1), 1.25 (bs, 14H, H2-H8), 2.38 (m, 1H, H10b), 2.84 (bs, 1H, H10a). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 51.9 ppm (C9), 46.6 ppm (C10), 32.4 ppm (C8), 31.6 ppm (C7), 29.4 ppm (C6), 29.3 ppm (C5), 29.1 ppm (C4), 26.2 ppm (C3), 22.2 ppm (C2), 14.0 ppm (C1).

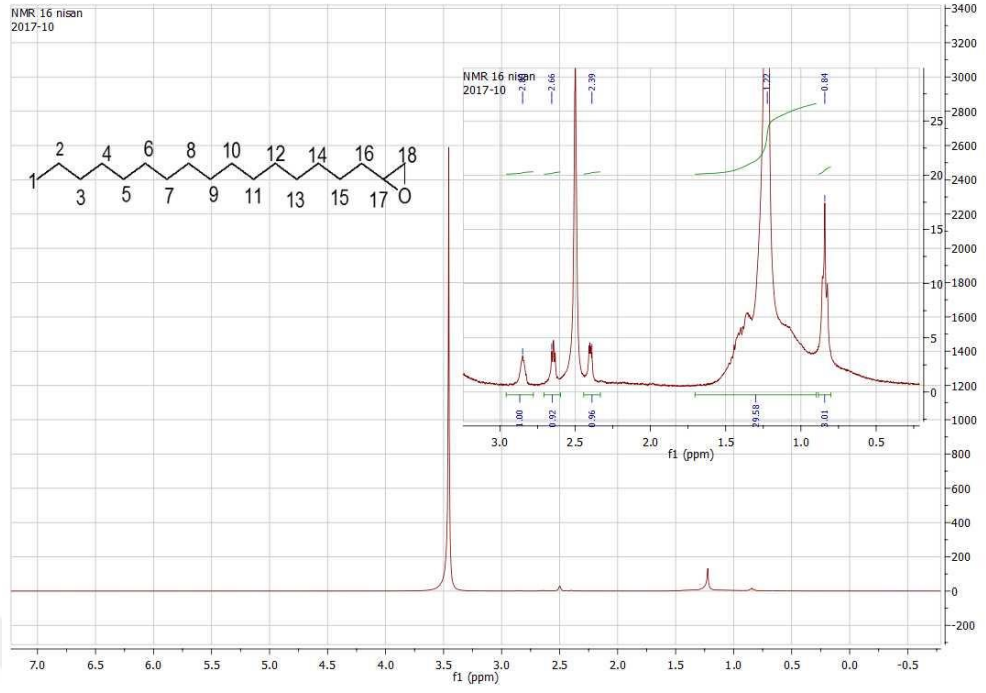
4.2.1.2. ODO'nun Yapısal Aydınlatması

ODO'nun FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.8; Şekil 4.9; ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

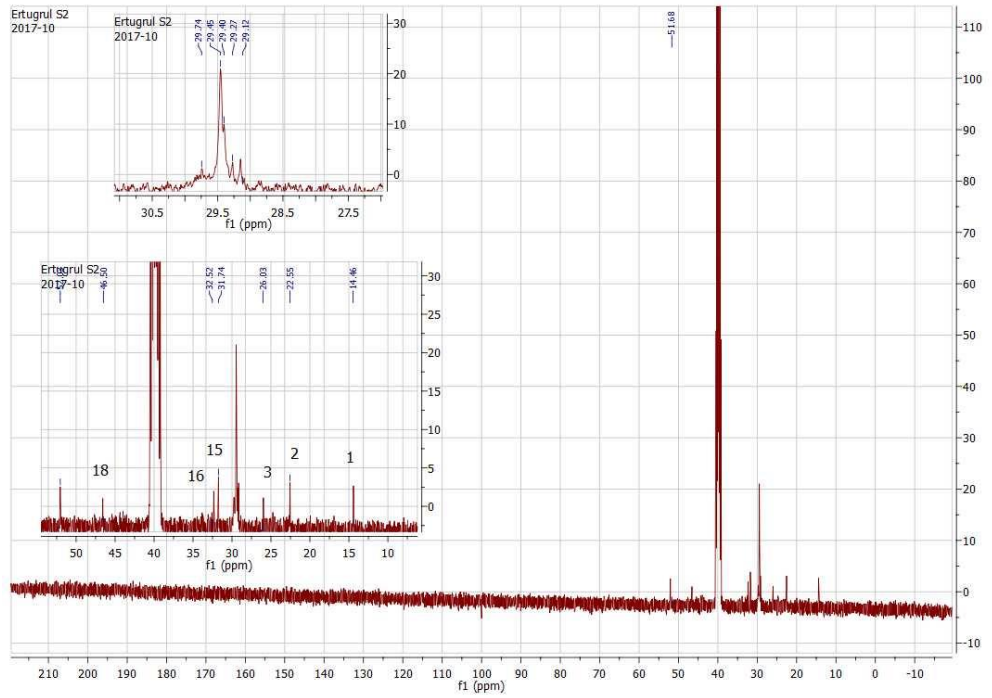


Şekil 4.8. ODO'nun FT-IR spektrumu

FT-IR (ATR): 2916 cm^{-1} (–CH), 1471 cm^{-1} (C–H eğilme), 1139 cm^{-1} (epoksit, C–O), 910 cm^{-1} (epoksit, C–O–C eğilme), 844 cm^{-1} (epoksit, C–O) pikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. ODO'nun ^1H NMR spektrumu

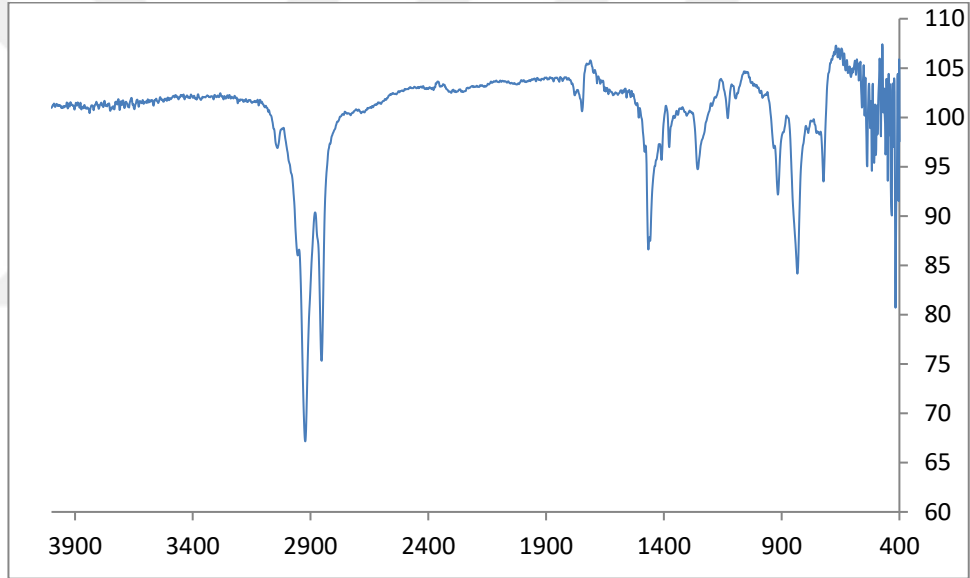


Şekil 4.10. ODO'nun ^{13}C NMR spektrumu

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.84 (t, 3H, H1), 1.22 (bs, 30H, H2-H16), 2.39 (dd, 1H, H18b), 2.66 (t, 1H, H17), 2.85 (bs, 1H, H18a). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 51.7 ppm (C17), 46.5 ppm (C18), 32.5 ppm (C16), 31.7 ppm (C15), 29.9 ppm (C14), 29.5 ppm (C7-C13), 29.4 ppm (C6), 26.2 ppm (C3), 29.3 ppm (C5), 29.1 ppm (C3), 26.0 ppm (C3), 22.6 ppm (C2), 14.5 ppm (C1).

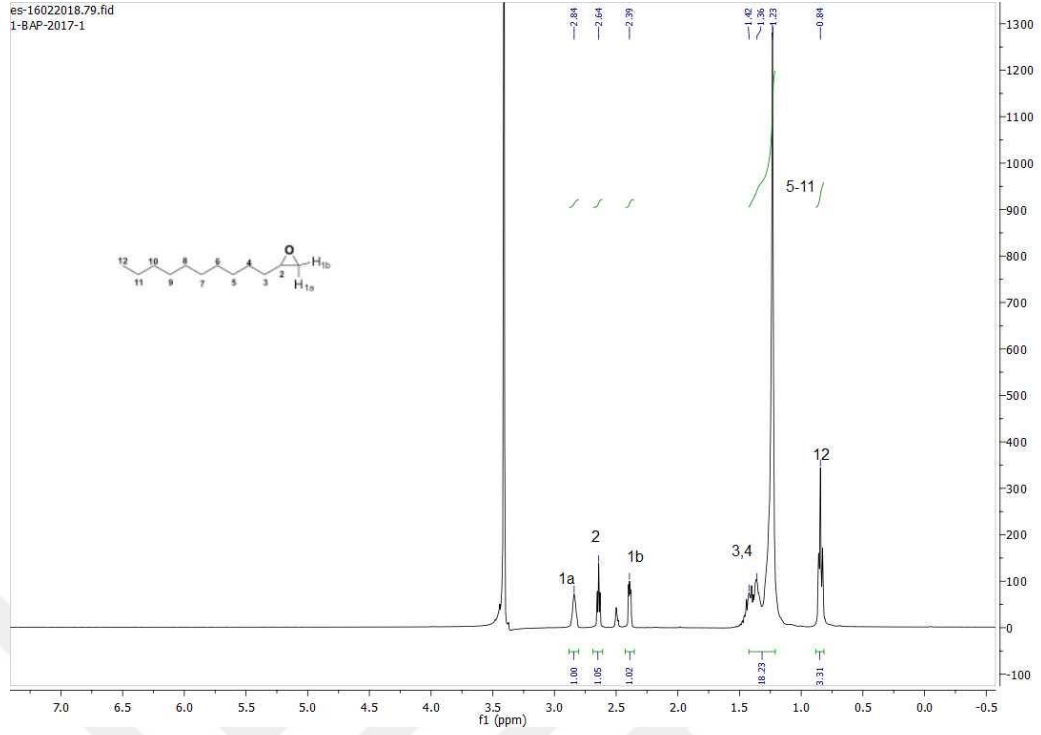
4.2.1.3. DDO Yapısal Aydınlatması

DDO'nun FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.11; Şekil 4.12; ve Şekil 4.13'da verilmiştir.

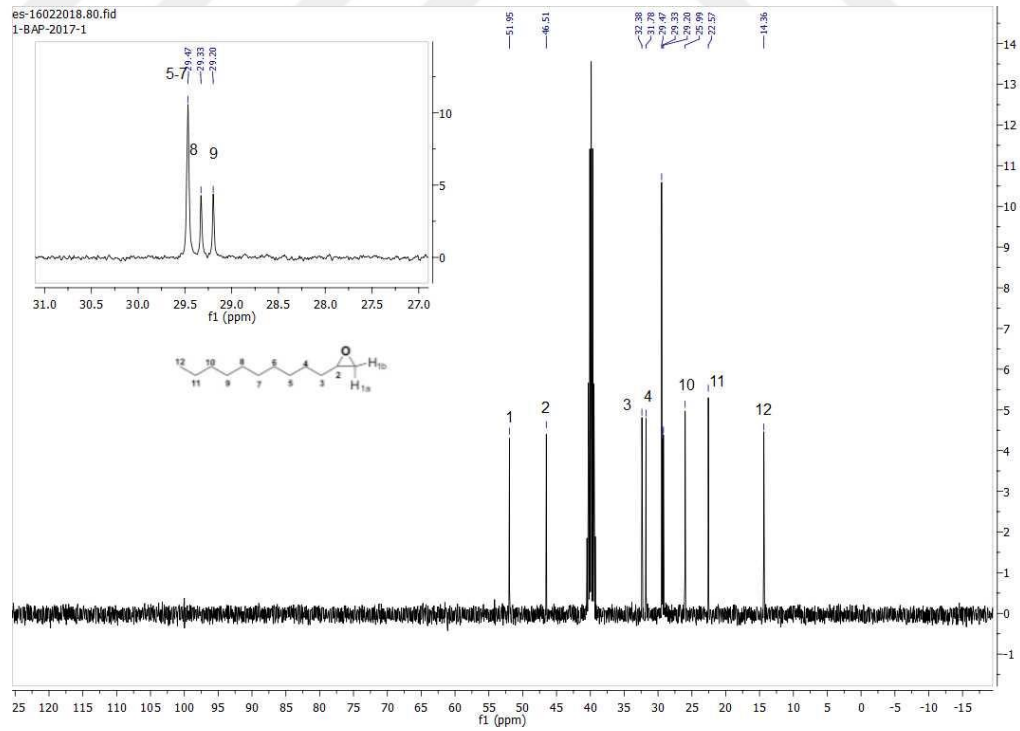


Şekil 4.11. DDO'nun FT-IR spektrumu

FT-IR (ATR): 2924 cm^{-1} (–CH), 1456 cm^{-1} (C–H eğilme), 1124 cm^{-1} (epoksit, C–O), 920 cm^{-1} (epoksit, C–O–C eğilme), 831 cm^{-1} (epoksit, C–O).



Şekil 4.12. DDO'nun ^1H NMR spektrumu

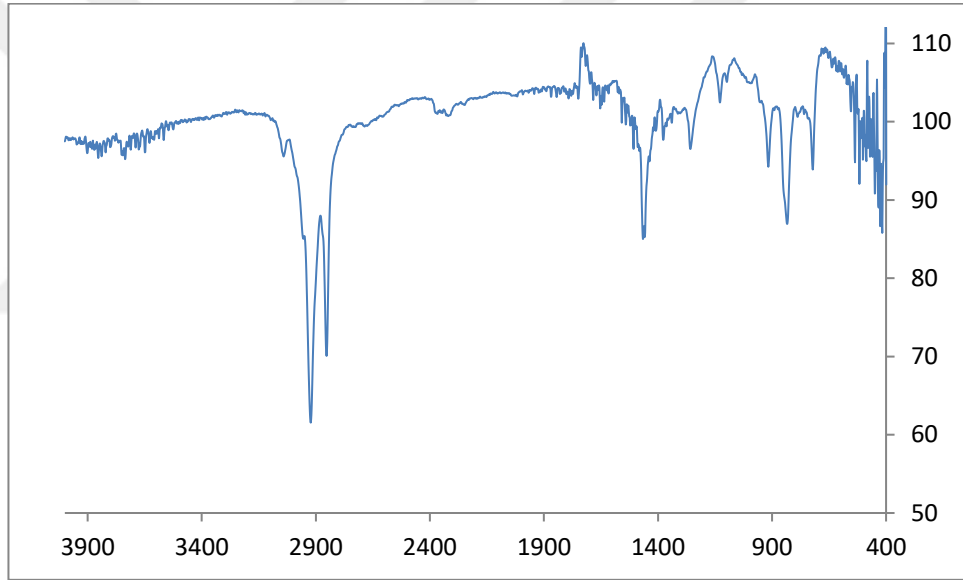


Şekil 4.13. DDO'nun ^{13}C NMR spektrumu

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 0.84 (t, 3H, H12), 1.23 (bs, 14H, H5-H11), 1.36 (m, 2H, H4), 1.42 (m, 2H, H3), 2.39 (q, 1H, H1b), 2.64 (t, 1H, H2), 2.84 (bs, 1H, H1a).
 ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ : 51.9 ppm (C1), 46.5 ppm (C2), 32.4 ppm (C3), 31.8 ppm (C4), 29.5 ppm (C5-C7), 29.3 ppm (C8), 29.2 ppm (C9), 26.0 ppm (C10), 22.6 ppm (C11), 14.4 ppm (C12).

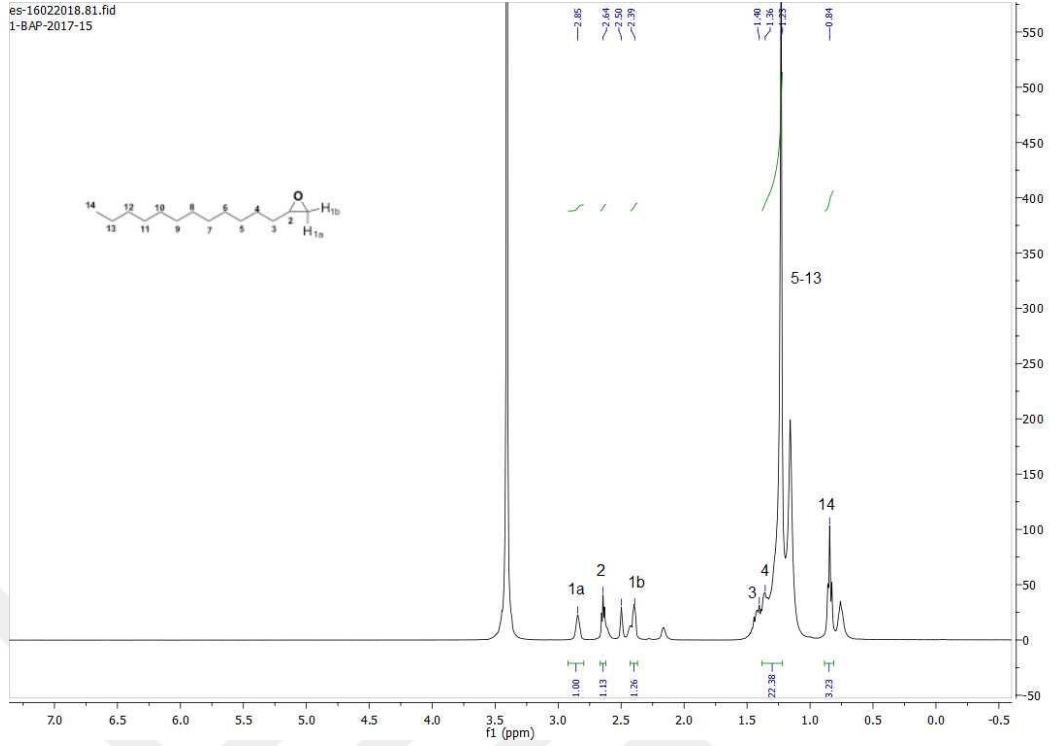
4.2.1.4. TDO Yapısal Aydınlatması

TDO'nun FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.14; Şekil 4.15; Şekil 4.16'de verilmiştir.

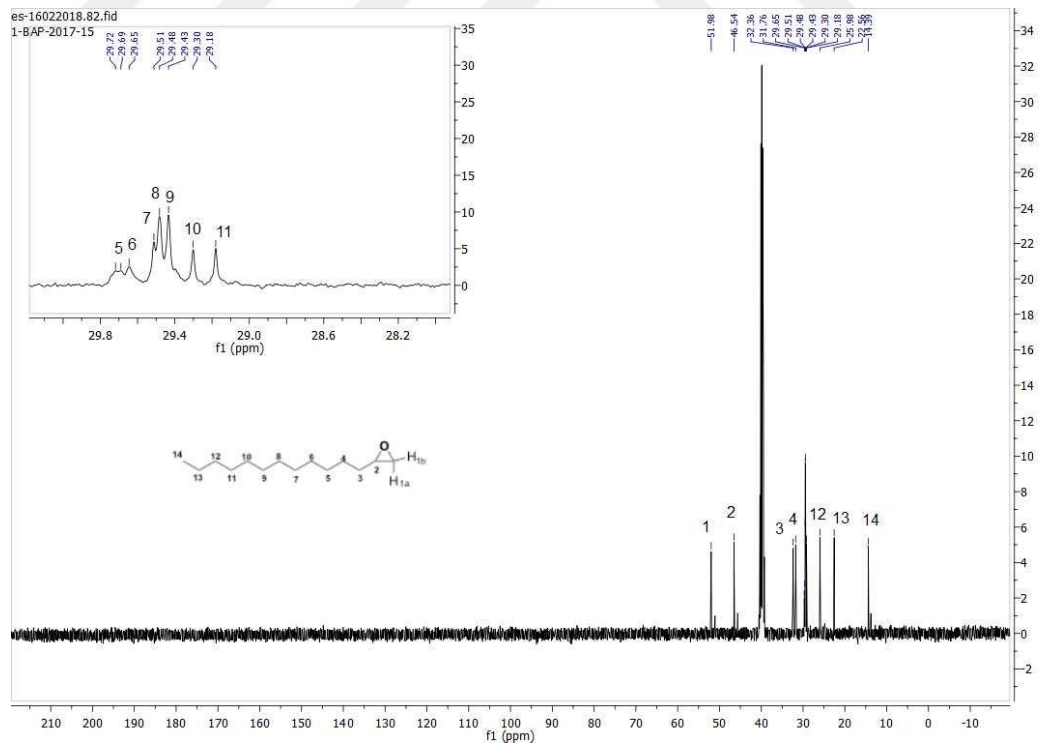


Şekil 4.14. TDO'nun FT-IR spektrumu

FT-IR (ATR): 2924 cm^{-1} (–CH), 1465 cm^{-1} (C–H eğilme), 1126 cm^{-1} (epoksit, C–O), 916 cm^{-1} (epoksit, C–O–C eğilme), 831 cm^{-1} (epoksit, C–O).



Şekil 4.15. TDO' nun ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.16. TDO' nun ^{13}C NMR spektrumu

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 0.84 (t, 3H, H₁₄), 1.23 (bs, 18H, H₅-H₁₃), 1.36 (m, 2H, H₄), 1.40 (m, 2H, H₃), 2.39 (q, 1H, H_{1b}), 2.64 (t, 1H, H₂), 2.85 (bs, 1H, H_{1a}). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ : 51.9 ppm (C₁), 46.5 ppm (C₂), 32.4 ppm (C₃), 31.8 ppm (C₄), 29.7 ppm (C₅-C₆), 29.6 ppm (C₇), 29.5 ppm (C₈), 29.4 ppm (C₉), 29.3 ppm (C₁₀), 29.2 ppm (C₁₁), 25.9 ppm (C₁₂), 22.6 ppm (C₁₃), 14.4 ppm (C₁₄).

4.2.2. Sentezlenen Polimerlerin Yapı Tayini ve Termal Analiz Sonuçları

4.2.2.1. DO Katılması ile Sentezlenen Polimerlerin Yapı Tayini ve Termal Analiz Sonuçları

4.2.2.1.1. FT-IR Analiz Sonuçları

FT-IR spektrumlarında gözlenen pikler ve ilgili fonksiyonel gruplar Çizelge 4.1’de değerlendirilmiştir.

FT-IR verileri beklenen PGA yapısını doğrulamıştır. Sentezlenen kopolimerlerin FT-IR spektrumları Ek 1 (Şekil 4.20; Şekil 4.21 ve Şekil 4.22)’de gösterilmiştir. Ayrıca çizelge 4.1’de karakteristik absorpsiyon bandları özetlenmiştir. Çizelgede gösterilen üç kopolimere ait 1732 cm⁻¹, 1735 cm⁻¹ ve 1737 cm⁻¹ ‘de gözlemlenen absorpsiyon bandları ester karbonil grubunun varlığını kanıtlamaktadır.

Çizelge 4. 5. DO katılması ile sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrum sonuçları

Dalga sayısı, cm ⁻¹			Fonksiyonel Grup
1.1	1.2	1.3	
1737	1735	1737	CO gerilmesi
1411	1411	1413	C-H eğilme
1151	1149	1151	C-O-C gerilme
1070	1068	1068	C-O gerilme
2960	2958	2985	C-H gerilme

4.2.2.1.2. TGA Analiz Sonuçları

TGA termogramları Ek 4 (Şekil 4.48; Şekil 4.49 ve Şekil 4.50)'de gösterilmiştir. DO'nun katılması ile sentezlenen kopolimerlerin termal analiz sonucu değerlendirildiğinde; 1.1'in %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık 307 °C iken, %10'lık kütle kaybı 235 °C arasında, 1.2'nin %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık 318 °C iken, %10'lık kütle kaybı 239 °C arasında, 1.3'ün %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık 329 °C iken, %10'lık kütle kaybı 268°C arasında gerçekleşmiştir.

4.2.2.1.3. DSC Sonuçları

DSC termogramları Ek 5 (Şekil 4.60; Şekil 4.61 ve Şekil 4.62)'de gösterilmiştir. DSC termogram sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. DO katılmasıyla sentezlenen kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 15, 25 ve 49 °C; erime sıcaklıkları ise 169, 184 ve 208 °C olarak ölçülmüştür.

4.2.2.1.4. GPC Sonuçları

DO katılmasıyla sentezlenen kopolimerlerin GPC kromatogramları Ek 6 (Şekil 4.72; Şekil 4.73 ve Şekil 4.74)'da gösterilmiştir. GPC analiz sonuçları ayrıca Çizelge 4.1'den incelenebilir.

4.2.2.2. ODO katılması ile Sentezlenen Polimerlerin Yapı Tayini ve Termal Analiz Sonuçları

4.2.2.2.1. FT-IR Analiz Sonuçları

FT-IR spektrumlarında gözlenen pikler ve ilgili fonksiyonel gruplar Çizelge (4.2)'de verilmiştir.

FT-IR verileri beklenen PGA yapısını doğrulamıştır. Sentezlenen kopolimerlerin FT-IR spektrumları Ek 1 (Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25)'de gösterilmiştir. Ayrıca çizelge 4.2'de karakteristik absorpsiyon bandları özetlenmiştir. Çizelgede gösterilen üç

kopolimere ait 1735 cm^{-1} , 1741 cm^{-1} ve 1741 cm^{-1} 'de gözlemlenen absorpsiyon bandları ester karbonil grubunun varlığını kanıtlamaktadır.

Çizelge 4. 6. ODO katılması ile sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrum sonuçları

Dalga sayısı, cm^{-1}			Fonksiyonel Grup
2.1	2.2	2.3	
1735	1741	1741	CO gerilmesi
1411	1415	1415	C-H eğilme
1143	1155	1170	C-O-C gerilme
1068	1083	1091	C-O gerilme
2916	2916	2914	C-H gerilme

4.2.2.2.2. TGA Analiz Sonuçları

TGA termogramları Ek 4 (Şekil 4.51; Şekil 4.52 ve Şekil 4.53)'de gösterilmiştir. ODO'nun katılması ile sentezlenen kopolimerlerin termal analiz sonucu değerlendirildiğinde; 2.1'in %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık $302\text{ }^{\circ}\text{C}$ iken, %10'lık kütle kaybı $229\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında, 2.2'nin %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık $301\text{ }^{\circ}\text{C}$ iken, %10'lık kütle kaybı $241\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında, 2.3'ün %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık $297\text{ }^{\circ}\text{C}$ iken, %10'lık kütle kaybı $241\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında gerçekleşmiştir.

4.2.2.2.3. DSC Analiz Sonuçları

DSC termogramları Ek 5 (Şekil 4.63; Şekil 4.64 ve Şekil 4.65)'de gösterilmiştir. DSC termogram sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. ODO katılmasıyla sentezlenen kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 32 , 12 ve $23\text{ }^{\circ}\text{C}$; erime sıcaklıkları ise 131 , 139 ve $166\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür.

4.2.2.2.4.GPC Analiz Sonuçları

ODO katılmasıyla sentezlenen kopolimerlerin GPC kromatogramları Ek 6 (Şekil 4.75; Şekil 4.76 ve Şekil 4.77)'de gösterilmiştir. GPC analiz sonuçları ayrıca Çizelge 4.2'den incelenebilir.

4.2.2.3. DDO Katılması ile Sentezlenen Polimerlerin Yapı Tayini ve Termal Analiz Sonuçları

4.2.2.3.1. FT-IR Analiz Sonuçları

FT-IR spektrumlarında gözlenen pikler ve ilgili fonksiyonel gruplar Çizelge 4.2.3'de verilmiştir.

FT-IR verileri beklenen PGA yapısını doğrulamıştır. Sentezlenen kopolimerlerin FT-IR spektrumları Ek 1 (Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28)'de gösterilmiştir. Ayrıca çizelge 4.2.3'de karakteristik absorpsiyon bandları özetlenmiştir. Çizelgede gösterilen üç kopolimere ait 1735 cm^{-1} , 1737 cm^{-1} ve 1739 cm^{-1} 'de gözlemlenen absorpsiyon bandları ester karbonil grubunun varlığını kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.7. DDO katılması ile sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrum sonuçları

Dalga sayısı, cm^{-1}			Fonksiyonel Grup
3.1	3.2	3.3	
1735	1737	1739	CO gerilmesi
1411	1411	1413	C-H eğilme
1149	1151	1153	C-O-C gerilme
1068	1070	1072	C-O gerilme
2958	2960	2960	C-H gerilme

4.2.2.3.2. TGA Analiz Sonuçları

TGA termogramları Ek 4 (Şekil 4.54; Şekil 4.55 ve Şekil 4.56)'de verilmiştir. DDO'nun katılması ile sentezlenen kopolimerlerin termal analiz sonucu değerlendirildiğinde; 3.1'in %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık 293°C iken, %10'lık kütle kaybı 215°C arasında, 3.2'nin %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık 315°C iken, %10'lık kütle kaybı 261°C arasında, 3.3'ün %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık 303°C iken, %10'lık kütle kaybı 252°C arasında gerçekleşmiştir.

4.2.2.3.3. DSC Analiz Sonuçları

DSC termogramları Ek 5 (Şekil 4.66; Şekil 4.67 ve Şekil 4.68)'de gösterilmiştir. DSC termogram sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir. DDO katılmasıyla sentezlenen kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 21, 19 ve 135°C; erime sıcaklıkları ise 157, 176 ve 189 °C olarak ölçülmüştür.

4.2.2.3.4.GPC Analiz Sonuçları

DDO katılmasıyla sentezlenen kopolimerlerin GPC kromatogramları Ek 6 (Şekil 4.78; Şekil 4.79 ve Şekil 4.80)'de gösterilmiştir. GPC analiz sonuçları ayrıca Çizelge 4.3'den incelenebilir.

4.2.2.4. TDO Katılması ile Sentezlenen Polimerlerin Yapı Tayini ve Termal Analiz Sonuçları

4.2.2.4.1. FT-IR Analiz Sonuçları

FT-IR spektrumlarında gözlenen pikler ve ilgili fonksiyonel gruplar Çizelge 4.2.4'de verilmiştir. FT-IR verileri beklenen PGA yapısını doğrulamıştır. Sentezlenen kopolimerlerin FT-IR spektrumları Ek 1 (Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31)'de gösterilmiştir. Ayrıca çizelge 4.2.4'de karakteristik absorpsiyon bandları özetlenmiştir.

Çizelgede gösterilen üç kopolimere ait 1741 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} ve 1739 cm^{-1} 'de gözlemlenen absorpsiyon bandları ester karbonil grubunun varlığını kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.8. TDO katılması ile sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrum sonuçları

Dalga sayısı, cm^{-1}			Fonksiyonel Grup
4.1	4.2	4.3	
1741	1739	1739	CO gerilmesi
1415	1413	1415	C-H eğilme
1155	1161	1213	C-O-C gerilme
1082	1089	1091	C-O gerilme
2958	2958	2959	C-H gerilme

4.2.2.4.2. TGA Analiz Sonuçları

TGA termogramları Ek 4 (Şekil 4.57; Şekil 4.58 ve Şekil 4.59)'de verilmiştir. TDO'nun katılması ile sentezlenen kopolimerlerin termal analiz sonucu değerlendirildiğinde; 4.1'in %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık 308 °C iken, %10'lık kütle kaybı 248 °C arasında, 4.2'nin %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık 300 °C iken, %10'lık kütle kaybı 250 °C arasında, 4.3'ün %50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık 313 °C iken, %10'lık kütle kaybı 252 °C arasında gerçekleşmiştir.

4.2.2.4.3. DSC Analiz Sonuçları

DSC termogramları Ek 5 (Şekil 4.69; Şekil 4.70 ve Şekil 4.71)'te verilmiştir. DSC termogram sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. TDO katılmasıyla sentezlenen kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 18, 20 ve 19 °C; erime sıcaklıkları ise 142, 159 ve 181 °C olarak ölçülmüştür.

4.2.2.4.4. GPC Analiz Sonuçları

TDO katılmasıyla sentezlenen kopolimerlerin GPC kromatogramları Ek 6 (Şekil 4.81; Şekil 4.82 ve Şekil 4.83)'da gösterilmiştir. GPC analiz sonuçları ayrıca Çizelge 4.4'den incelenebilir.

4.2.2.5. Sentezlenen Polimerlerin ¹H NMR Sonuçları

¹H NMR spektrumunda gözlenen protonların integrasyonları yardımıyla hesaplanan epoksit komonomerlerinin polimer zincirine katılma oranları Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir. Sentezlenen polimerlerin ¹H NMR spektrumları Ek 2'de gösterilmiştir.

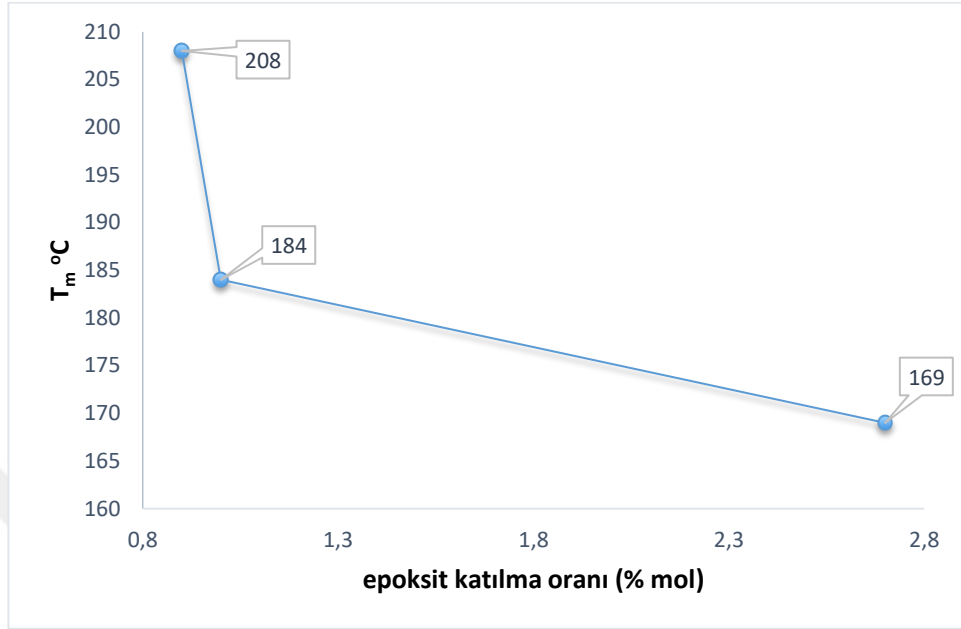
4.2.2.6. Sentezlenen Polimerlerin ¹³C NMR Sonuçları

Spektrumda karbonil ve metilen pikleri tam gözlenebilirken epoksit komonomerine ait tüm karbonlar tam olarak gözlenememiştir. Komonomerin reaksiyona katılma oranının 5mol% gibi oldukça düşük bir oran olduğu düşünüldüğünde ve elde edilen kopolimerlerdeki epoksit oranının maksimum 3.6 mol% olarak düşünüldüğünde tüm karbon atomlarının gözlenememesi normal olarak karşılanabilir. Ayrıca polimerlerin NMR analizlerinde shimming ve tuning yapmanın zor olmasının da ¹³C analizinde tüm karbonların görülememesinde bir diğer etken olarak öngörülmektedir. Sentezlenen polimerlerin ¹³C NMR spektrumları Ek 3'de gösterilmiştir.

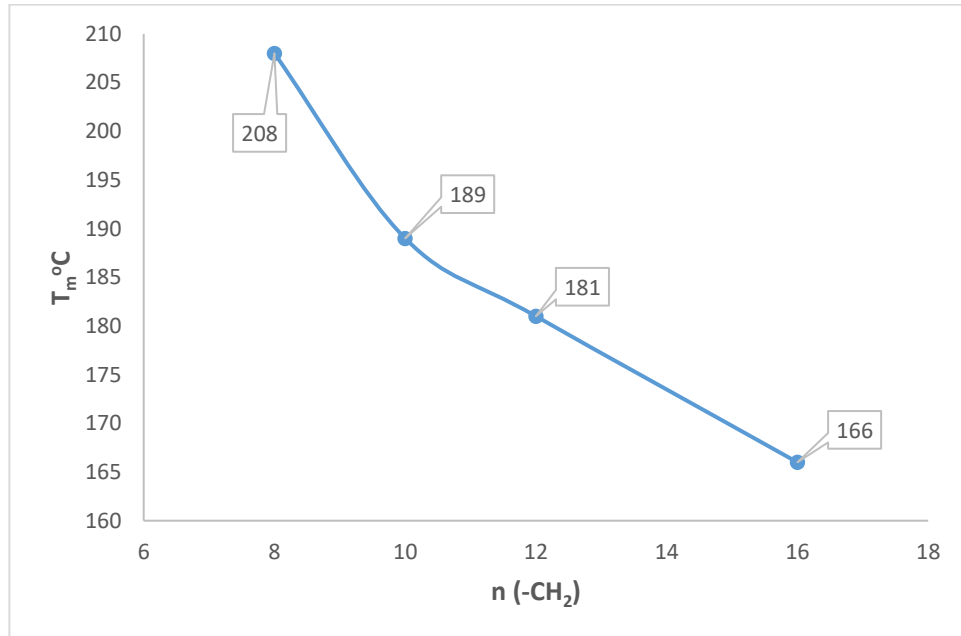
4.3. Sentezlenen Polimerlerin Erime Sıcaklıklarının Polimerleşme Sıcaklığı, Epoksit Katılma Oranı ve Epoksit Yan Zincir Uzunluğuna Bağlılığı

1,2-Deken oksit katılması ile elde edilen kopolimerin erime noktası, epoksitin katılma oranı arttıkça azalmaktadır (Şekil 4.17). 120 °C'de elde edilen kopolimerin erime noktası, yan zincirdeki metilen birimlerinin sayısı ile orantılı olarak azalmaktadır

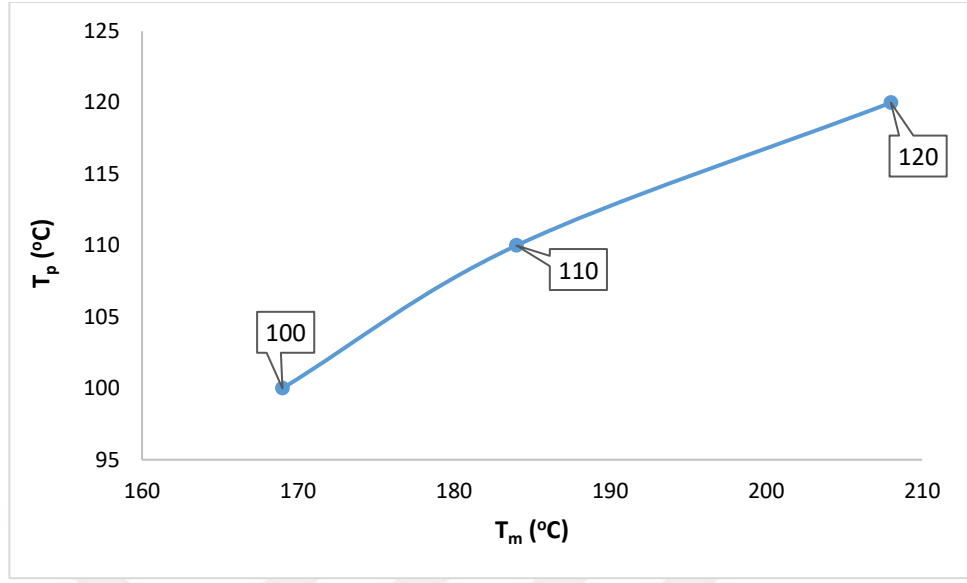
(Şekil 4.18). 1,2-Deken oksit katılması ile elde edilen kopolimerin erime noktası, polimerleşme sıcaklığıyla artmaktadır (Şekil 4.19).



Şekil 4.17. 1,2-Deken oksit katılması ile elde edilen kopolimerlerin erime noktalarının epoksit katılma oranına bağlılığı.



Şekil 4.18. Kopolimerlerin erime sıcaklıklarının epoksit yan zincir uzunluğuna bağlılığı.



Şekil 4.19. 1,2-Deken oksit katılması ile elde edilen kopolimerlerin erime sıcaklıklarının polimerleşme sıcaklığına bağılılığı.

SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada ; triokzan (formaldehit kaynağı olarak), karbon monoksit ve bazı epoksit bileşiklerinin polimerleştirilerek tek sentetik adımda, PGA esaslı poliester/eter'lerin sentezi gerçekleştirilmiştir.
2. PGA oldukça yüksek kristalliniteye sahip olduğundan dolayı çoğu organik solventte çözünmemektedir. Yaptığımız denemeler neticesinde komonomer olarak kullanılan uzun yan zincire sahip epoksit bileşiklerinin PGA' nın kristal yapısını kısmende olsa bozduğu ve bu sayede elde edilen poli(ester-eter)'lerin çözünürlüklerinin (DMSO ve DMF içerisinde) PGA'ya kıyasla oldukça arttığı gözlenmiştir.
3. Çözünürlüğün artması neticesinde elde ettiğimiz kopolimerlerin yapı karakterizasyonları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.
4. Kahverengi renkte olan PGA' nın rengi, uyguladığımız kopolimerleşme stratejisi ile önemli ölçüde değişmiştir. Eklenen epoksit komonomerleriyle renk değişimi kahverengi renkten açık kahverengi renge doğru değişiklik göstermektedir. Bu sayede bu polimerlerin endüstride kullanım olasılığının arttırıldığı düşünülmektedir.
5. Bu sonuç aslında önemli bir gelişme olabilir, çünkü düşük maliyetli epoksit komonomerlerin kullanılması ile sentezlenen PGA esaslı bu polimerlerin farklı ticari uygulamalarda (örneğin; paketlenme) kullanılabilirliği artabilir.
6. Termal analiz sonuçları bu kopolimerlerin erime sıcaklıklarının PGA homopolimerine kıyasla önemli ölçüde azaldığını göstermiştir.
7. Elde edilen kopolimerlerin erime sıcaklıklarının düşük oranda epoksit komonomerlerinin katılmasıyla dahi önemli ölçüde azaldığı sonucu gözlenmiştir. Örneğin; 170 °C'de sentezlenen PGA homopolimerinin erime sıcaklığı 195 °C iken , polimer zincirine sadece yaklaşık 2 mol % epoksit komonomerinin katılmasıyla elde edilen kopolimerin erime sıcaklığı 130 °C'lere düşmektedir (erime sıcaklıklarındaki bu düşüş her komonomer için farklılık göstermekte ve yapı ile alakalı bir ilişki kurulamamaktadır).
8. Elde edilen bulgulara göre polimerleşme sıcaklığı arttıkça elde edilen polimerlerin erime sıcaklıkları artmaktadır. Bir diğer önemli bulgu ise; epoksitlerin polimer

zincirine katılma oranı arttıkça elde edilen polimerlerin erime sıcaklıkları önemli ölçüde düşmektedir.

9. Epoksit komonomelerinin yan zincir uzunlukları da elde edilen kopolimerlerin erime sıcaklıklarını önemli ölçüde değiştirmektedir. Yan zincir uzunluğu yani yan zincirdeki metilen grubunun sayısı arttıkça elde edilen polimerlerin erime sıcaklıkları lineer olarak azalmaktadır.



KAYNAKLAR

- Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., and Yamaguchi, A. 1995. "The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid", **Journal of Environmental Polymer Degradation**, 3 (4), 225-234.
- Avérous, L., Pollet, E. 2012. **Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology**; Springer-Verlag, London
- Bourisso, D., Martin-Vaca, B., Dumitrescu, A., Graullier, M., Lacombe, F. 2005. "Controlled Cationic Polymerization of Lactide", **Macromolecules**, 38 (24), 9993-9998.
- Cevidalli, G., Ragazzini, M., Modena, M. 1972. "Copolymers of carbon monoxide with carbonyl compounds and process for their preparation", U.S. Patent 3,673,156.
- Dechy-Cabaret, O., Martin-Vaca, B., Bourissou, D. 2004. "Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide", **Chem Rev.**, 104, 6147-6176.
- Dobrzynski, P., Li, S., Kasperczyk, J., Bero, M., Gasc F., and Vert, M. 2004. "Structure–Property Relationships of Copolymers Obtained by Ring-Opening Polymerization of Glycolide and ϵ -Caprolactone. Part 1. Synthesis and Characterization", **Biomacromolecules**, 6 (1), 483-488.
- Drent, E., Budzelaar, P. H. M. 1996. "Palladium-catalyzed alternating copolymerization of alkenes and carbon monoxide", **Chem. Rev.**, 96, 663-681; Belov, G. P., Novikova, E. V. 2004. "Polyketones as alternating copolymers of carbon monoxide", *Russ. Chem. Rev.*, 73, 267-291.
- Dubois, P., Coulembier, O., Raquez J-M. 2009. "**Handbook of Ring-opening polymerization**", Wiley-VCH, weinheim.
- English, A., Rovner, J., Brown, J., Davies, S. 2005. "Methanol" **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, John Wiley & Sons
- Garlotta, D. 2001. "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)", **Journal of Polymers and the Environment**, 9 (2), 63-84.
- Gautier, E., Fuertes, P., Cassagnau, P., Pascault J.-P., Fleury, E. 2009. "Synthesis and rheology of biodegradable poly(glycolic acid) prepared by melt ring-opening polymerization of glycolide", **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 47, 1440-1449.
- Gautier, E., Fuertes, P., Cassagnau, P., Pascault J.-P., Fleury, E. 2003a. "Synthesis and Rheology of Biodegradable Poly(Glycolic Acid), PGA Prepared by Melt Ring Opening Polymerisation of Glycolide", World Forum on Advanced Polymeric Materials Synthesis, Properties, Characterization. **POLYCHAR** 18. April 7-10, (page A-33).
- Gautier, E., Fuertes, P., Cassagnau, P., Pascault J.-P., Fleury, E. 2009b. "Synthesis and Rheology of Biodegradable Poly(Glycolic Acid),PGA Prepared by Melt Ring Opening Polymerisation of Glycolide", V **Argentine-Chilean Polymer Symposium-ARCHIPOL-09**, O.2.B.01-GP, (page 84).
- Gilding, D. K., Reed, A. M. 1979. "Biodegradable polymers for use in surgery—polyglycolic/poly(lactic acid) homo- and copolymers: 1" **Polymer**, 20 (12), 1459-1464.
- Gokturk, E., Pemba, A. G., Miller, S. A. 2013. "Polyglycolic acid and copolymers thereof from c1 feedstocks", patent WO 2013/134635 A1.

- Gokturk, E., Pemba, A. G., Miller, S. A. 2015. "Polyglycolic acid from the direct polymerization of renewable C1 feedstocks", **Polym. Chem.**, 6(21), 3918-3925. Doi: 10.1039/c5py00230c.
- Ilg A. D., Price C. J., Miller S. A. 2007. "Linear low-density polyoxymethylene versus linear low-density polyethylene", **Macromolecules**, 40 (22), 7739-7741. Doi: 10.1021/ma702066y.
- Kolybaba, M., Tabil, L. G., Panigrahi, S., Crerar, W. J., Powell, T., Wang, B. October 2003. "Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future". **American Society of Agricultural Engineers**, Paper Number: RRV03-0007
- Kureha Company, "Kuredux Polyglycolic Acid (PGA) Resin, A New-Age Material to Lessen Environmental Loads", <http://www.kureha.com/product-groups/pga.htm>. Son erişim tarihi 2 Mart 2015.
- Li, S., Vert, M. 1999. "Biodegradable Polymers: Polyesters. in: Mathiowitz E. (Ed)", **The Encyclopedia of Controlled Drug Delivery**, John Wiley & Sons, New York, 1, 71-93.
- Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre F., Nava-Saucedo, J. E. 2008. "Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques", **Chemosphere**, 73, 429-442.
- Maciej, B., Dobrzynski P., Kasperczyk, J. 1999. "Application of Calcium Acetylacetonate to the Polymerization of Glycolide and Copolymerization of Glycolide with ϵ -Caprolactone and L-Lactide", **Macromolecules**, 32 (14), 4735-4737.
- Masuda, T., Kagami, K., Murata, K., Matsuda, A., Takami, Y. 1982. "copolymerization of Carbon Monoxide with Formaldehyde Using Trioxane or Paraformaldehyde as a Formaldehyde Source in the Presence of the Chlorosulfuric Acid Catalyst", **Nippon Kagaku Kaishi** 2, 257-262.
- Masuda, T., Matsuda, A., Murata, K., Yamazaki; S. 1993. "Biodegradable plastic composition", U.S. Patent 5,227,415 A.
- Mayer, J. M., Kaplan, D. L. 1994. "Biodegradable materials: Balancing degradability and performance", **Trends Polym. Sci.**, 2, 227-235.
- Mhiri, S., Mignard, N., Abid, M., Prochazka, F., Majeste, J. C., Taha, M. 2017. "Thermally reversible and biodegradable polyglycolic acid based networks". **European Polymer Journal**, 88 (2017): 292 – 310.
- Middleton, J., Tipton, A. March 1998. "Synthetic biodegradable polymers as medical devices", **Medical Plastics and Biomaterials Magazine**. <http://www.mddionline.com/article/synthetic-biodegradable-polymers-medical-devices>. Erişim:12.03.2015
- Modena, M., Ragazzini, M., Gallinella, E. 1963. "Carbon monoxide – formaldehyde copolymers", **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.**, 1(10), 567-570;
- Modena, M., Ragazzini, M., Gallinella, E., Cevidalli, G. 1964. "Preparation and structure of some carbon monoxide – formaldehyde copolymers", **J. Polym. Sci. Part A**, 1964, 2 (12), 5203-5212.
- Nieuwenhuis, J. 1992."Synthesis of polylactides, polyglycolides and their copolymers", **Clinical Materials**, 10, 59-67.
- Pinkus, A. G., Subramanyam, R. 1984. "New high-yield, one-step synthesis of polyglycolide from haloacetic acids", **Journal of Polymer Science Part A**, 22 (5), 1131-1140.

- Rodriguez, R., Ollivier, C., Santelli, M. 2004, "Vitamin D: a concise synthesis of the C19 hydroxylated enyne A-ring, an interesting precursor for the preparation of C19 substituted vitamin D analogues", **Tetrahedron letters**, 45, 2289-2292.
- S.Y. Tang, G.L. Li, R. Zhang, L.L. Huang, H. Tang, In vitro degradation of polyglycolic acid synthesized by a one-step reaction, **J. Polym. Eng.** 34 (2014) 591–596.
- Selvat, A., Ferrario, F., Ventura, P., Pellegata, R. 1987, "stereocontrolled regiospecificity of the water loss from trans-sobrerol radical cation upon electron ionization", **Organic mass spectrometry**, 22, 523-529.
- Sigma-Aldrich
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/g1796?lang=en®ion=US> Son erişim tarihi: 2 Mart 2015.
- Singh, V., Tiwari, M. 2010. "Structure-Processing-Property Relationship of Poly(Glycolic Acid) for Drug Delivery Systems 1: Synthesis and Catalysis", **Int. J. of Polym. Sci.**, Article ID 652719.
- Williams, C. K. 2007. "Synthesis of functionalized biodegradable polyesters", **Chem. Soc. Rev.** 36, 1573-1580.

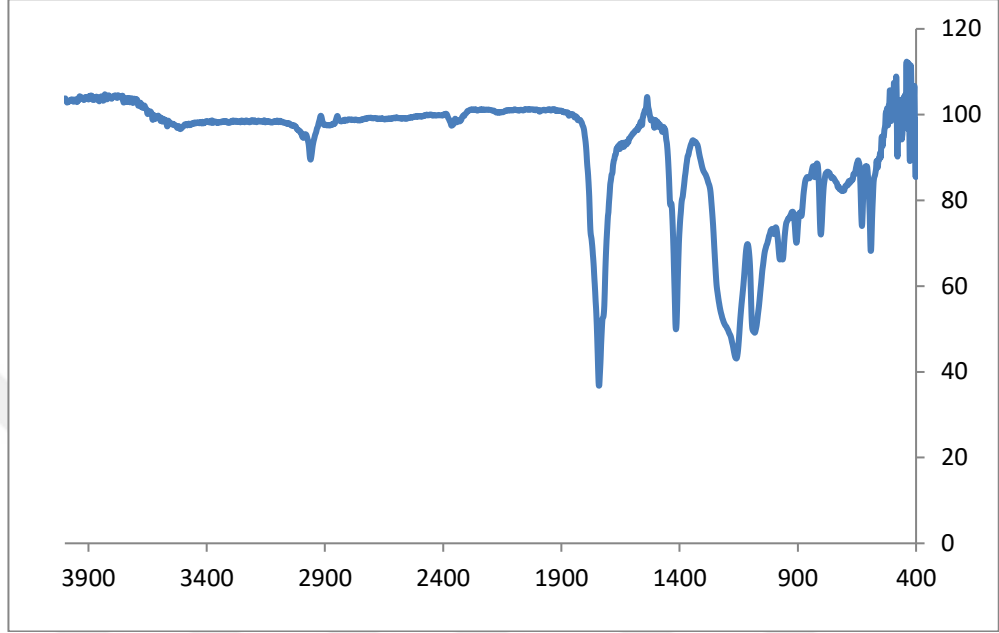
ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İskenderun'da doğmuştur. İlk, orta ve lise öğrenimini Arsuz'da tamamlamıştır. 2010 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya bölümü lisans öğrenimine başladı ve 2015 yılında mezun oldu. Stajını 2014 yılında ITS Caleb Brett Deniz Survey S. A. Petrol Laboratuvarı'nda yapmıştır. 2016 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

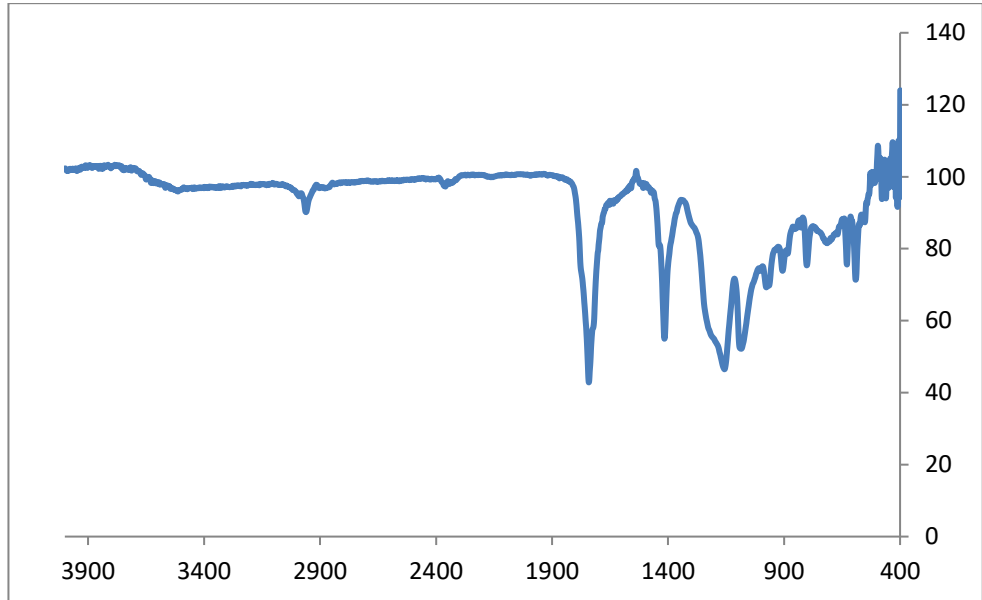


EKLER

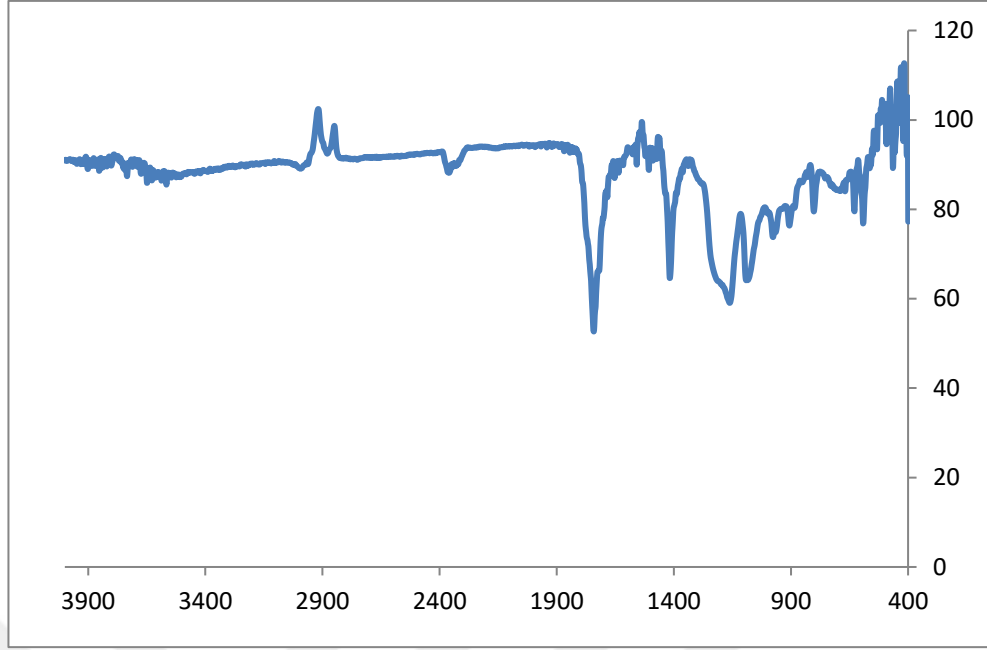
Ek1. FT-IR Spektrumları



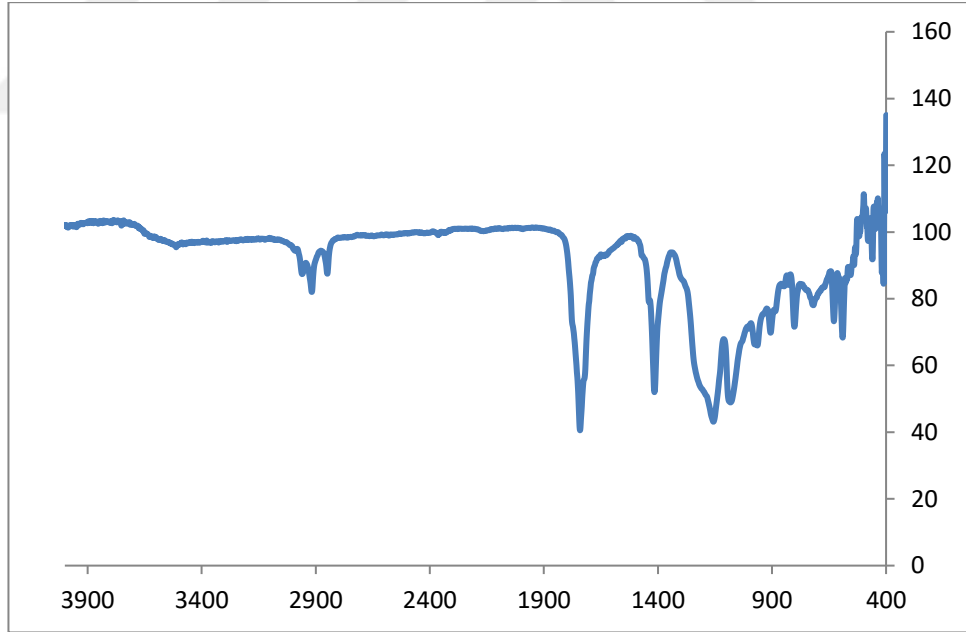
Şekil 4.20. Polimer 1.1'in FT-IR spektrumu



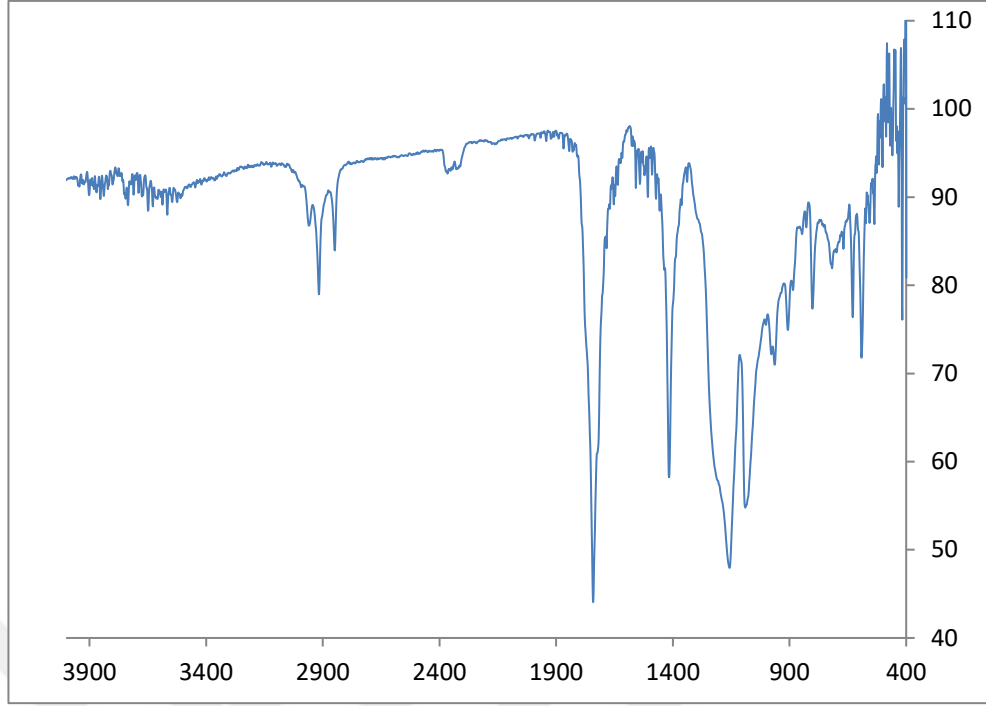
Şekil 4.21. Polimer 1.2'nin FT-IR spektrumu



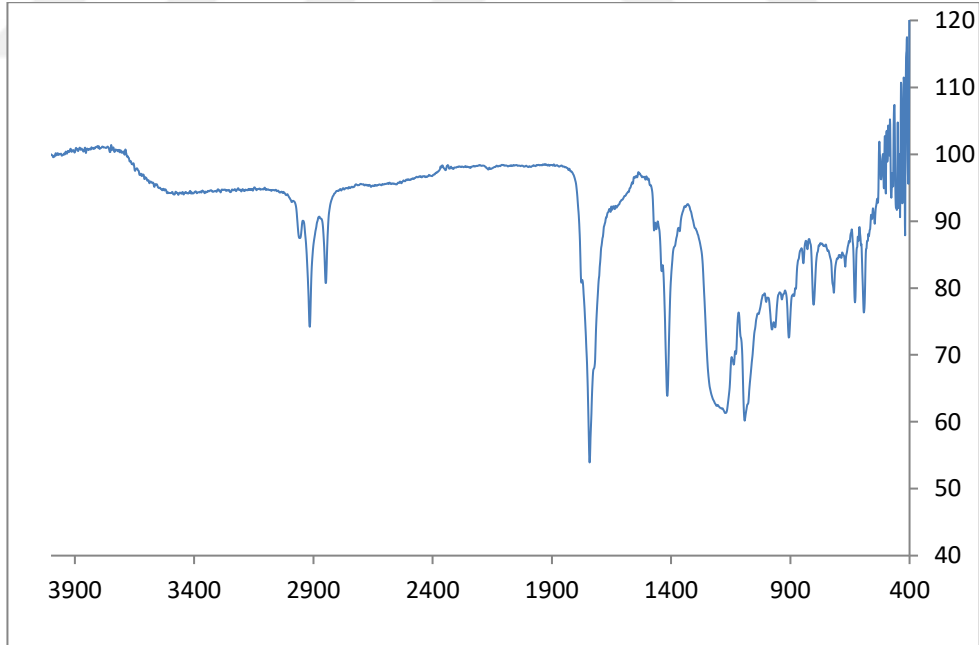
Şekil 4.22. Polimer 1.3'ün FT-IR spektrumu



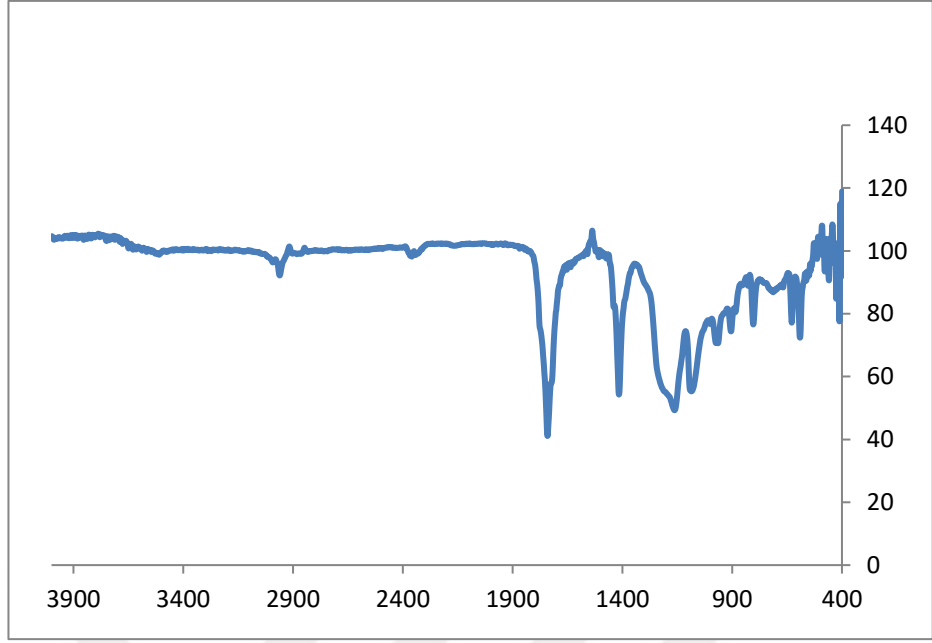
Şekil 4.23. Polimer 2.1'in FT-IR spektrumu



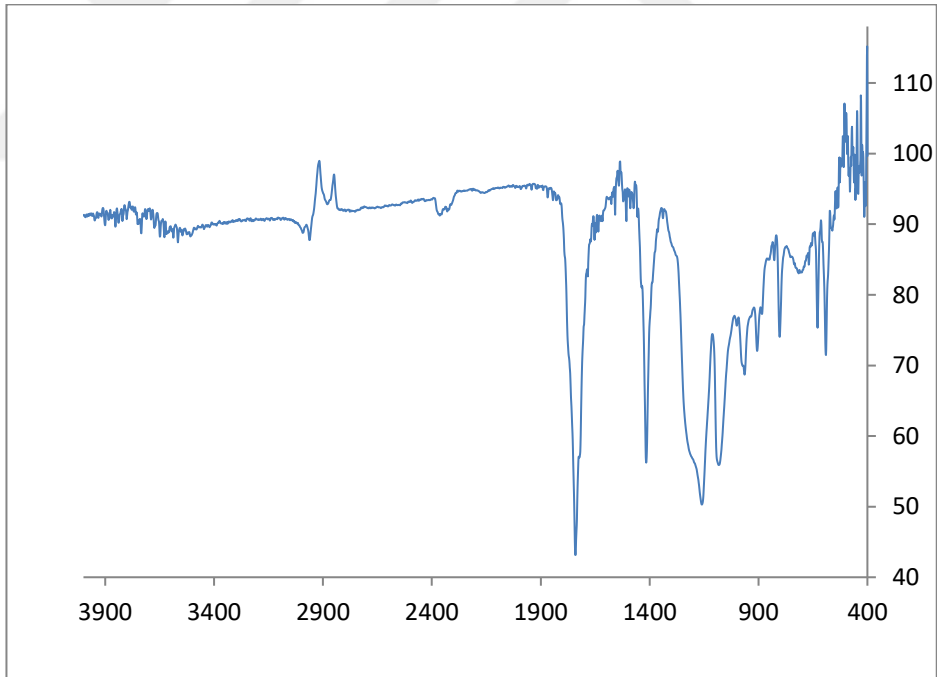
Şekil 4.24. Polimer 2.2'nin FT-IR spektrumu



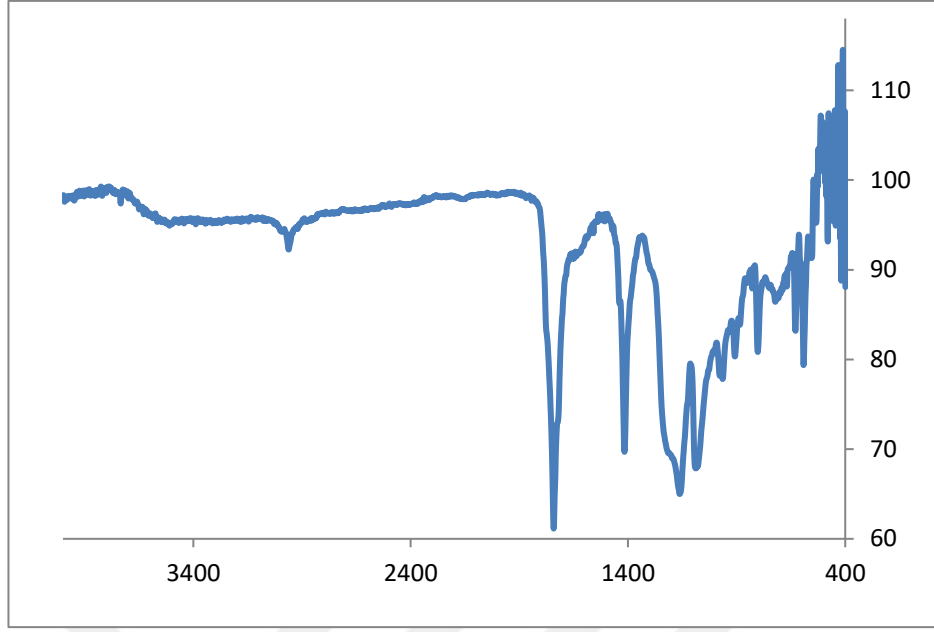
Şekil 4.25. Polimer 2.3'ün FT-IR spektrumu



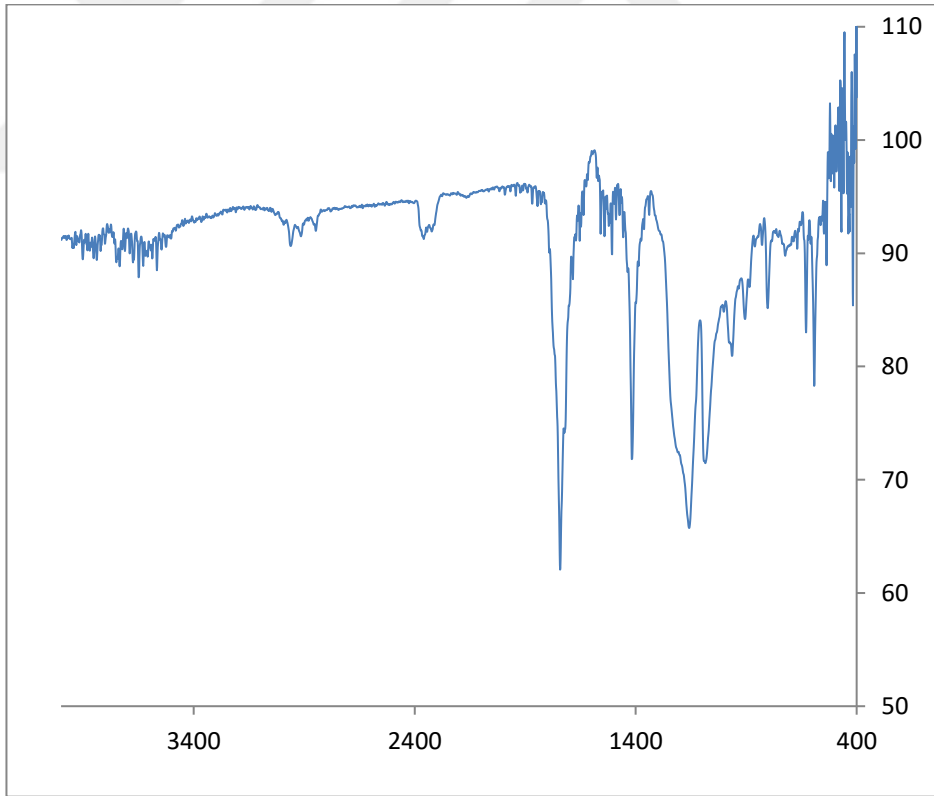
Şekil 4.26. Polimer 3.1'in FT-IR spektrumu



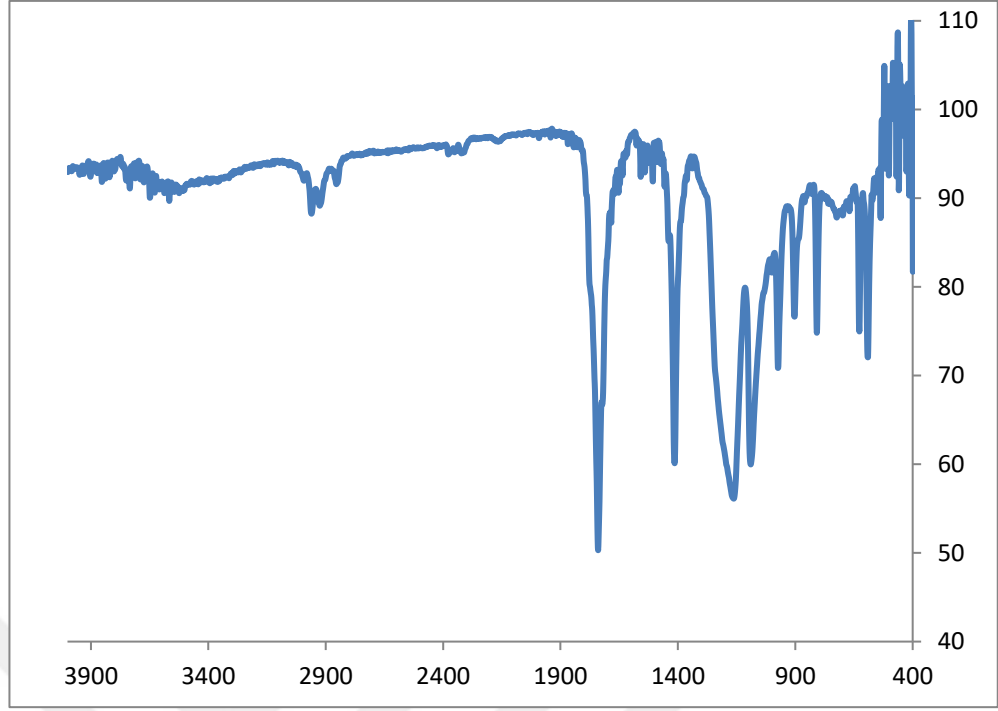
Şekil 4.27. Polimer 3.2'nin FT-IR spektrumu



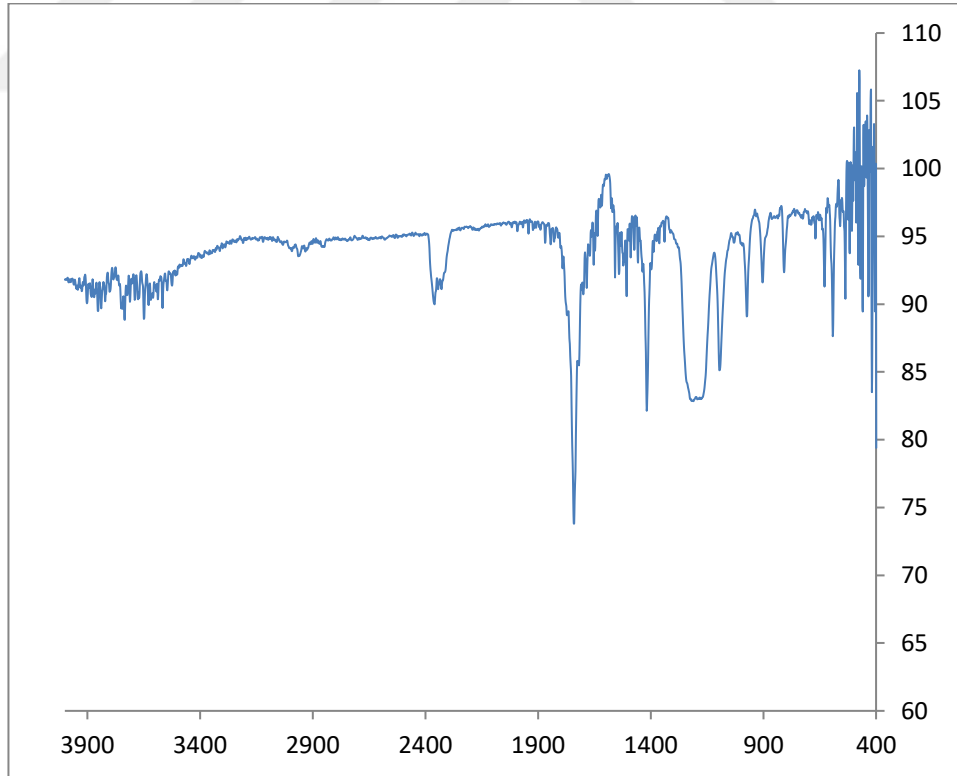
Şekil 4.28. Polimer 3.3'ün FT-IR spektrumu



Şekil 4.29. Polimer 4.1'in FT-IR spektrumu

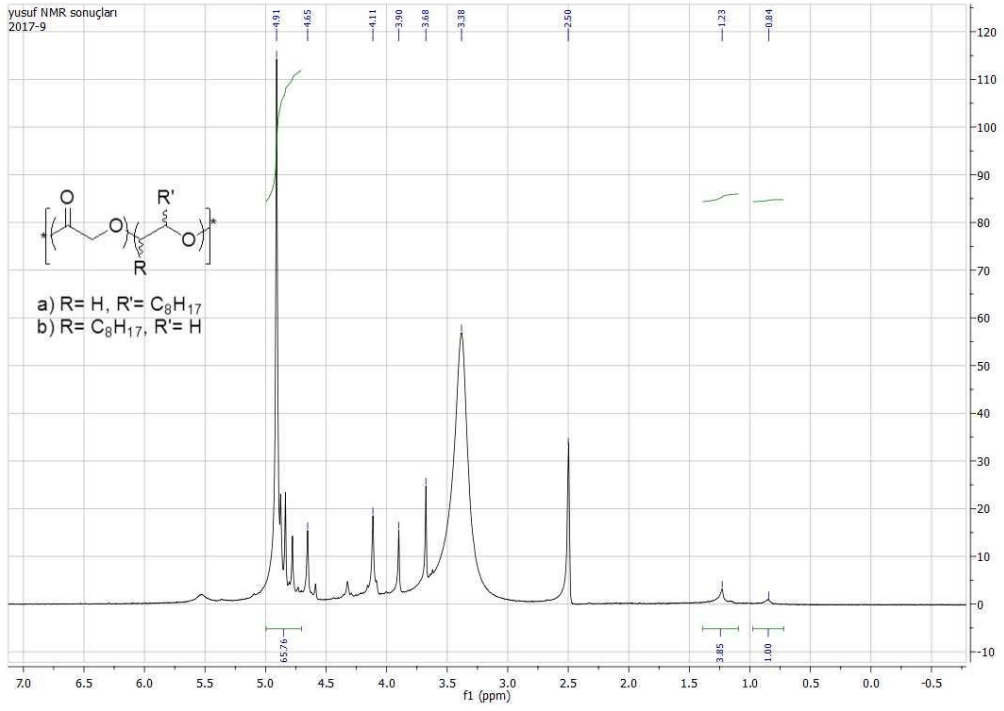


Şekil 4.30. Polimer 4.2'nin FT-IR spektrumu

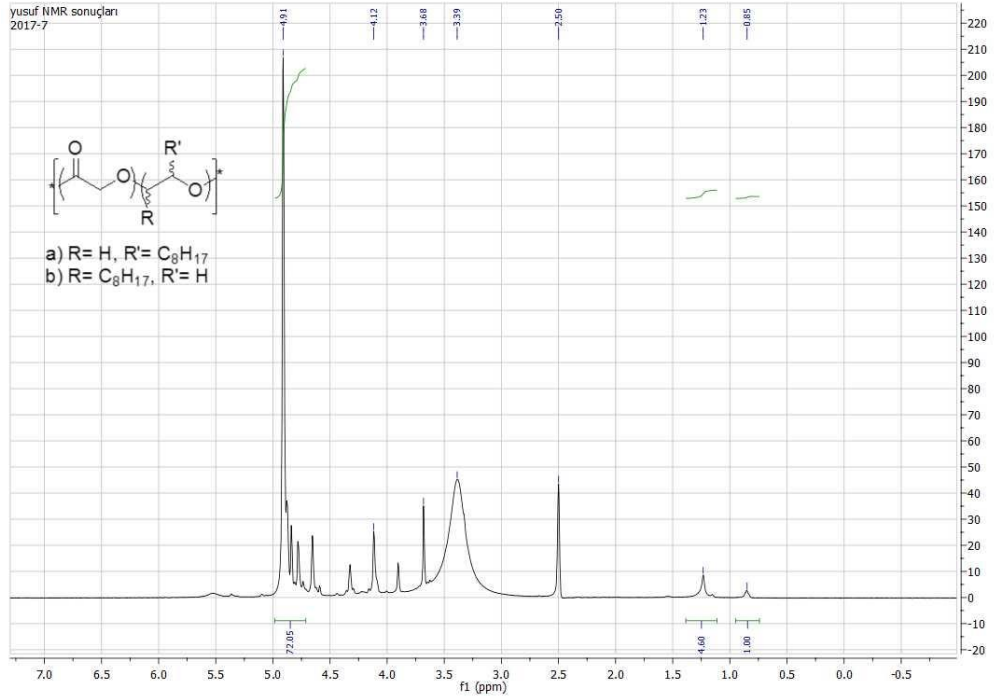


Şekil 4.31. Polimer 4.3'ün FT-IR spektrumu

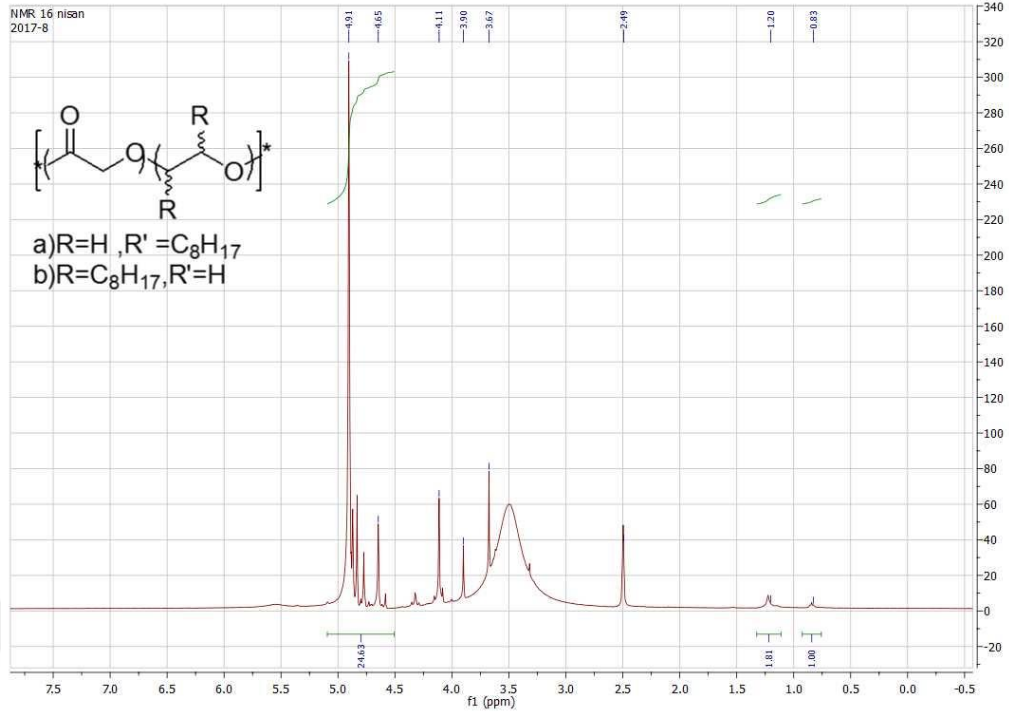
Ek2. ¹H NMR Spektrumları



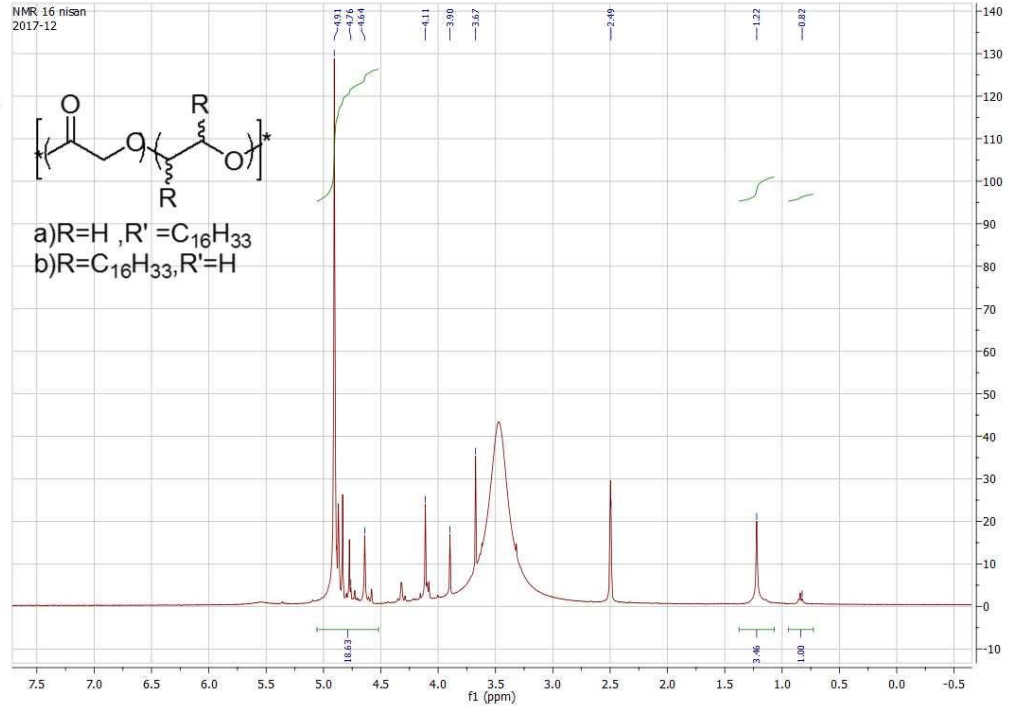
Şekil 4.32. Polimer 1.1'in ¹H NMR spektrumu



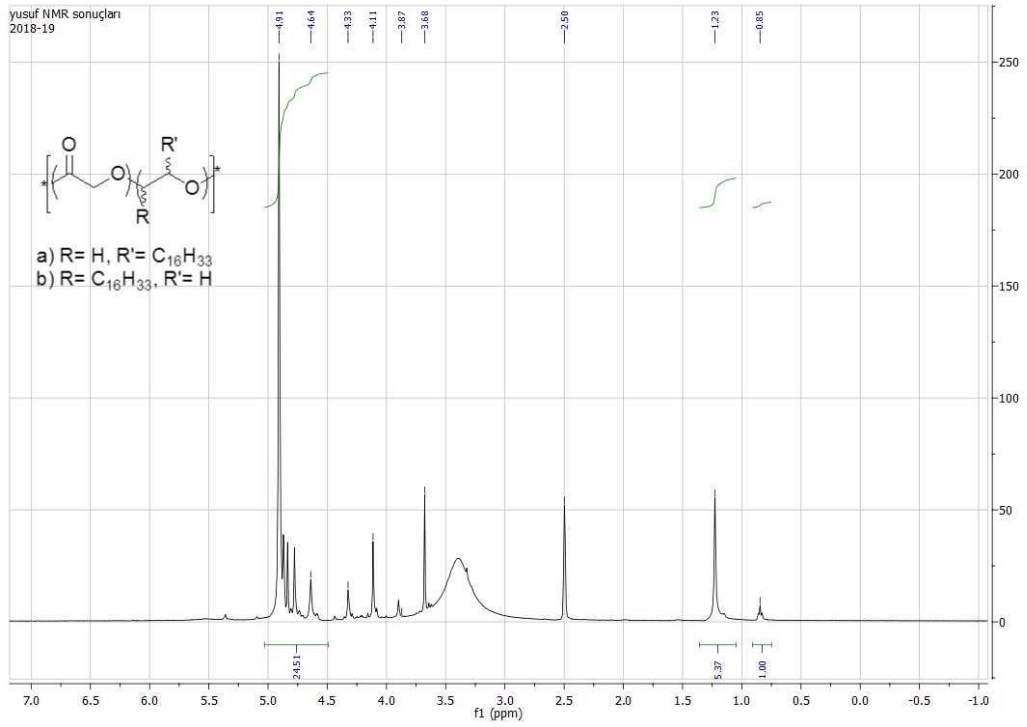
Şekil 4.33. Polimer 1.2'nin ¹H NMR spektrumu



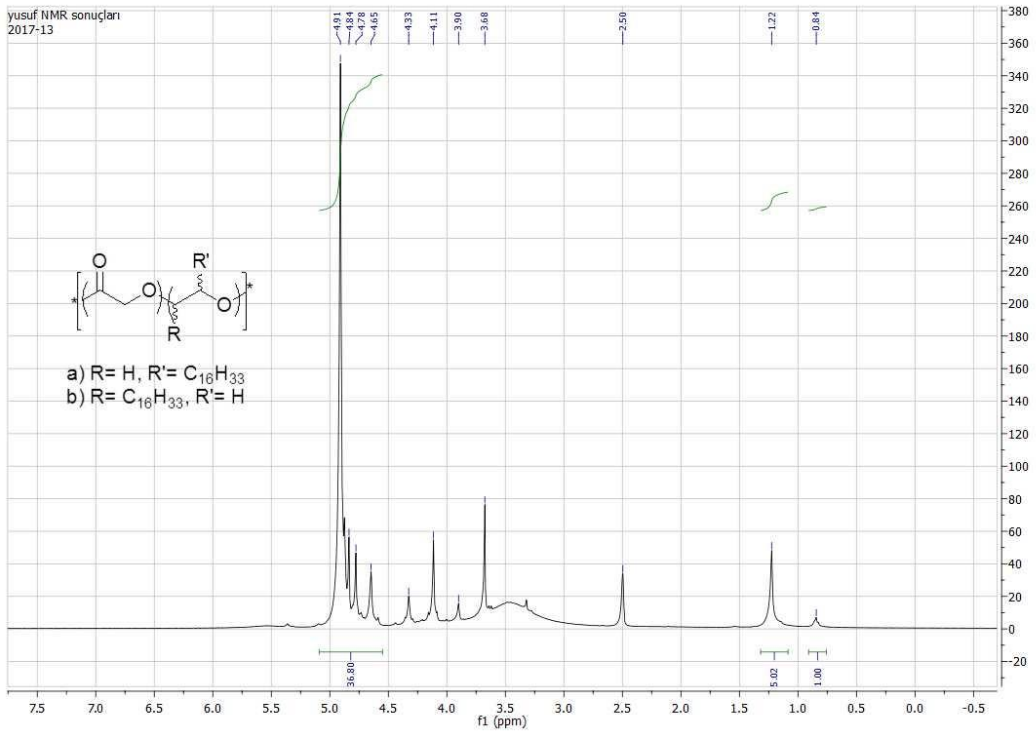
Şekil 4.34. Polimer 1.3'ün ¹H NMR spektrumu



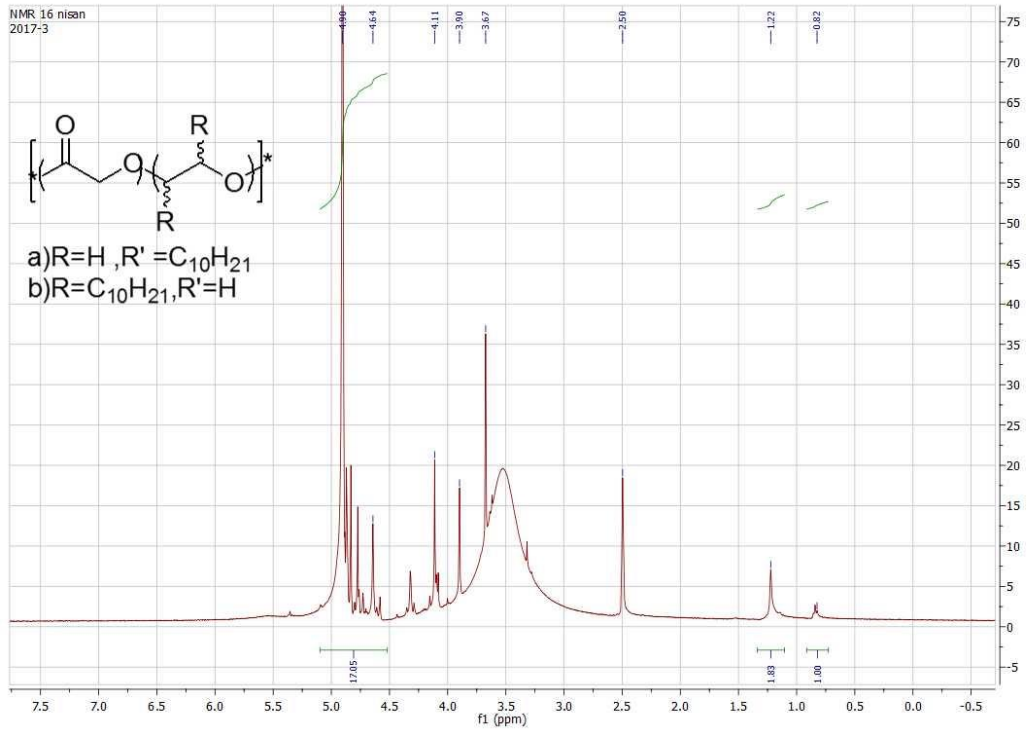
Şekil 4.35. Polimer 2.1'in ¹H NMR spektrumu



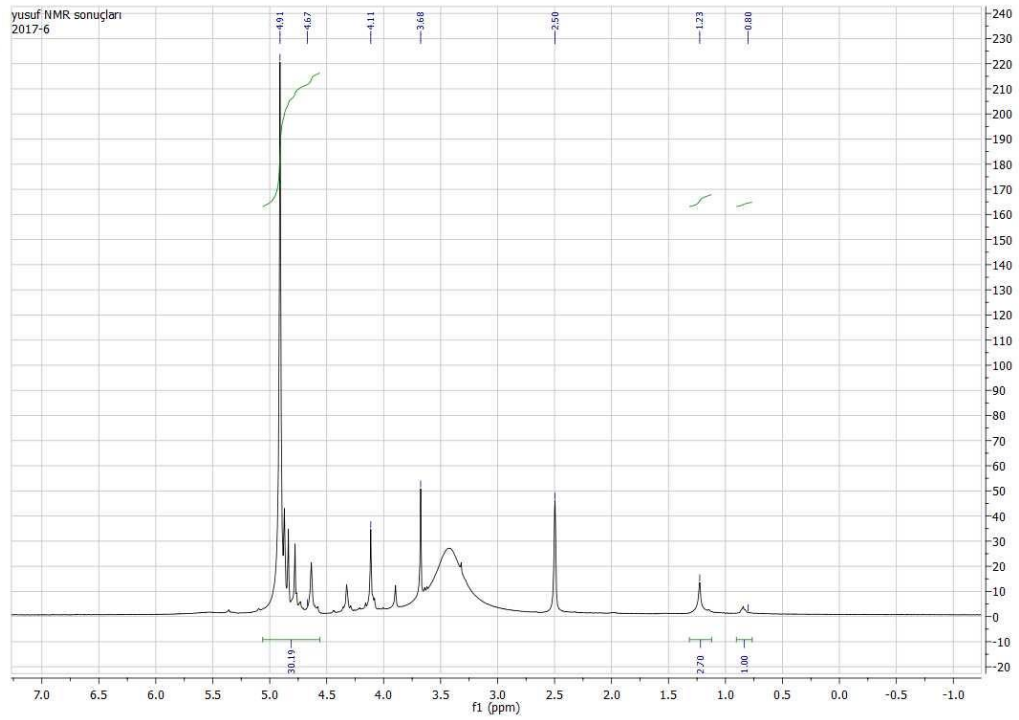
Şekil 4.36. Polimer 2.2'nin ^1H NMR spektrumu



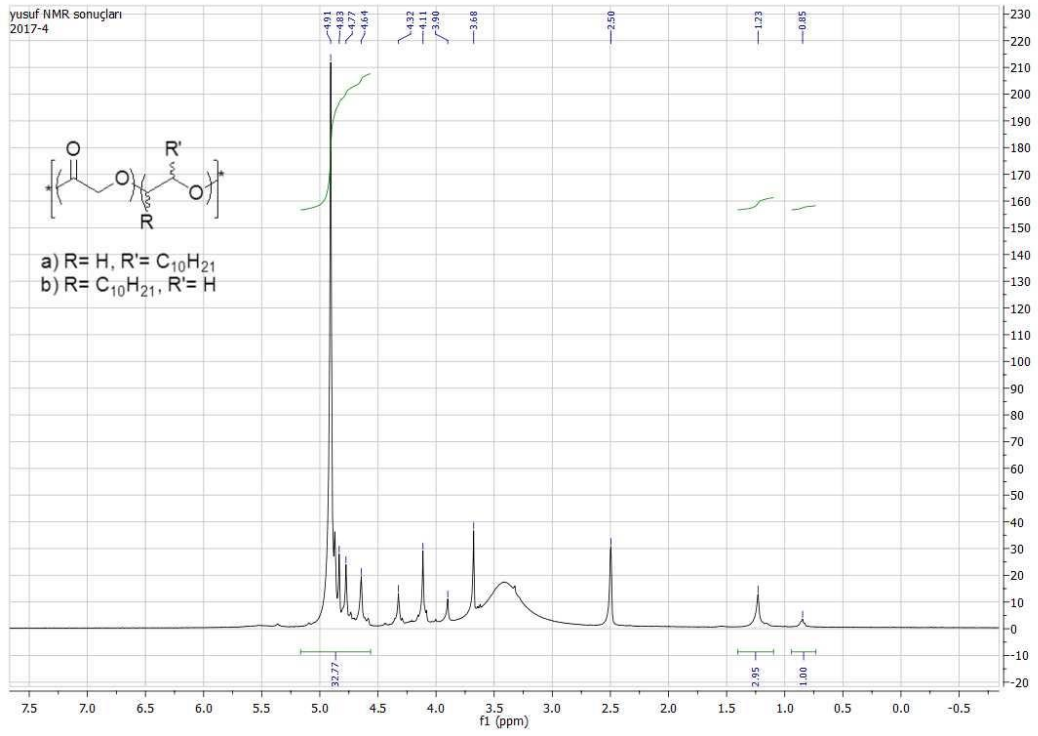
Şekil 4.37. Polimer 2.3'ün ^1H NMR spektrumu



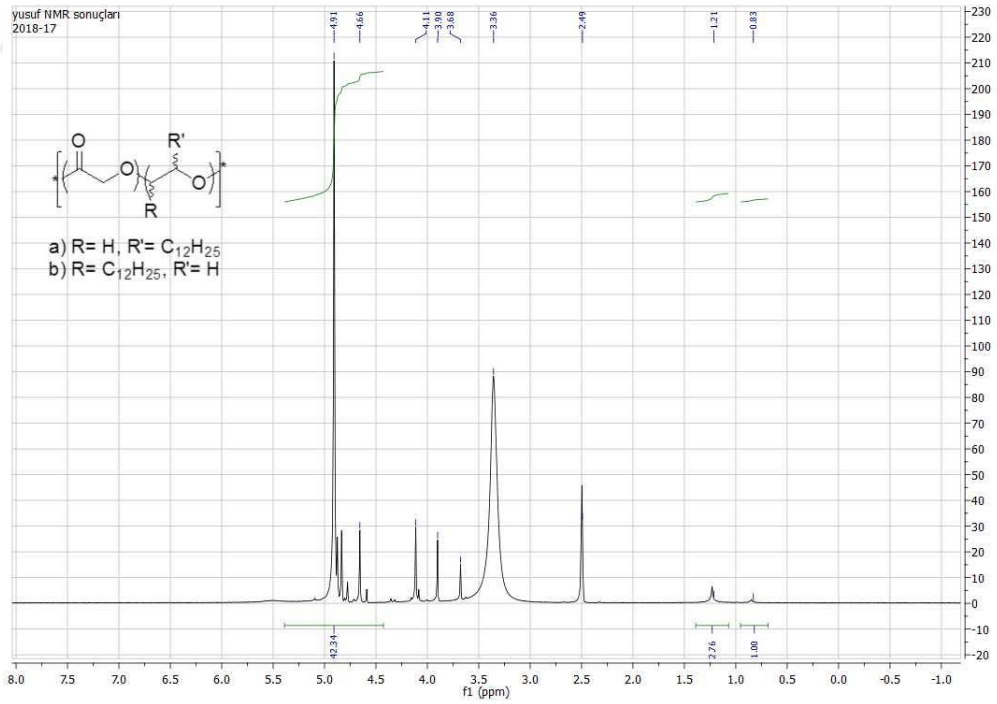
Şekil 4.38. Polimer 3.1'in ¹H NMR spektrumu



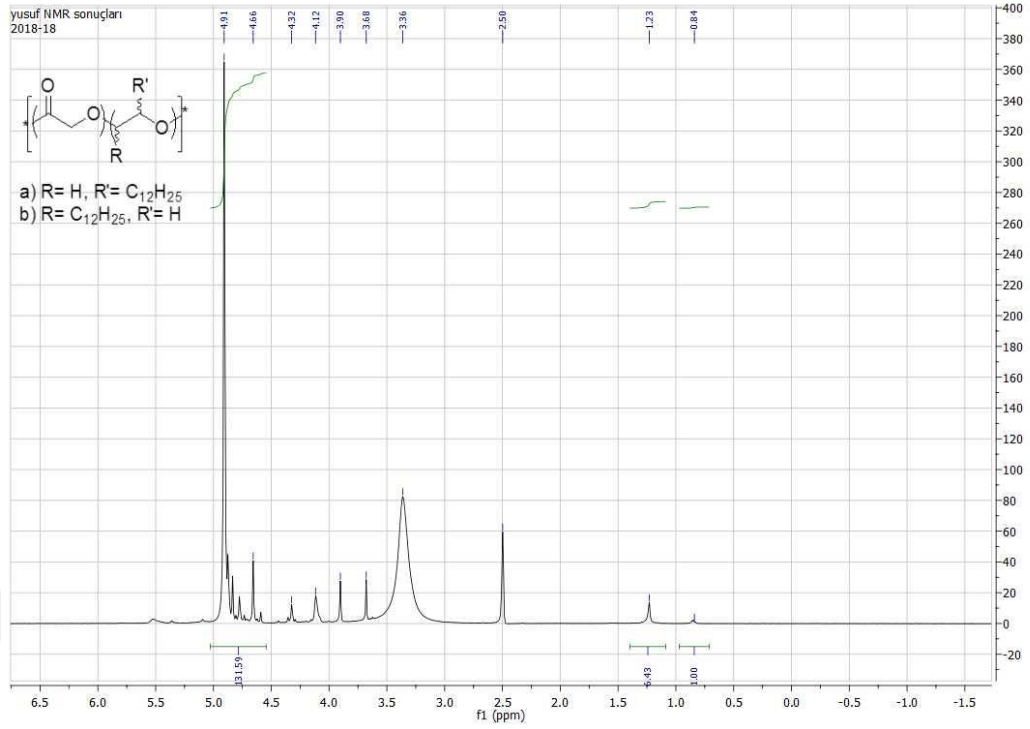
Şekil 4.39. Polimer 3.2'nin ¹H NMR spektrumu



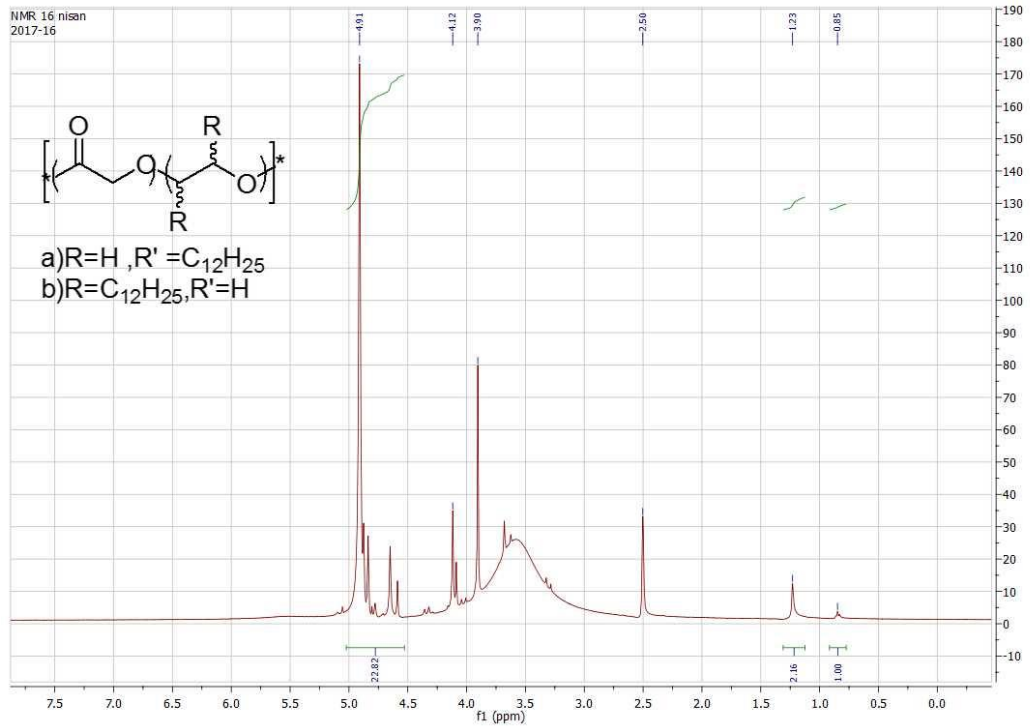
Şekil 4.40. Polimer 3.3'ün ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.41. Polimer 4.1'in ^1H NMR spektrumu

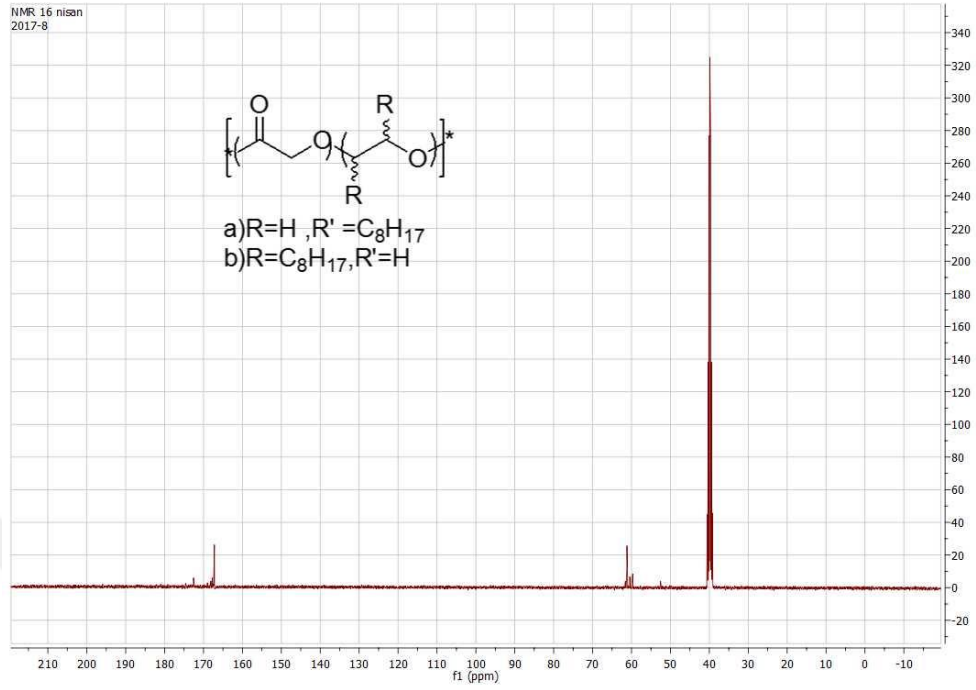


Şekil 4.42. Polimer 4.2'nin ¹H NMR spektrumu

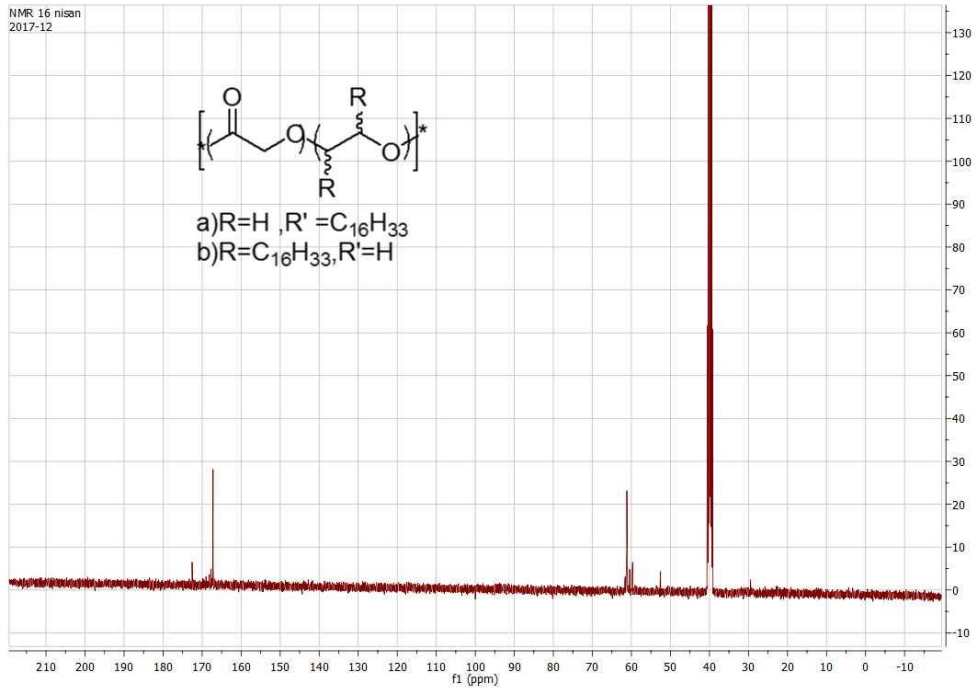


Şekil 4.43. Polimer 4.3'ün ¹H NMR spektrumu

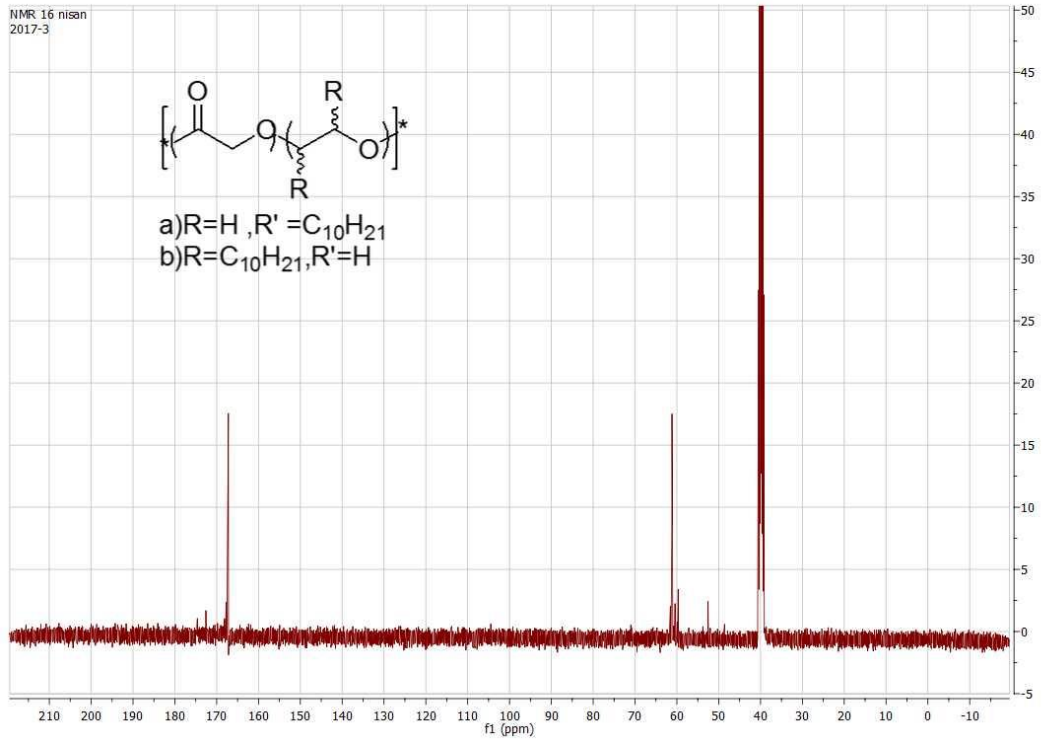
Ek3. ¹³C NMR Spektrumları



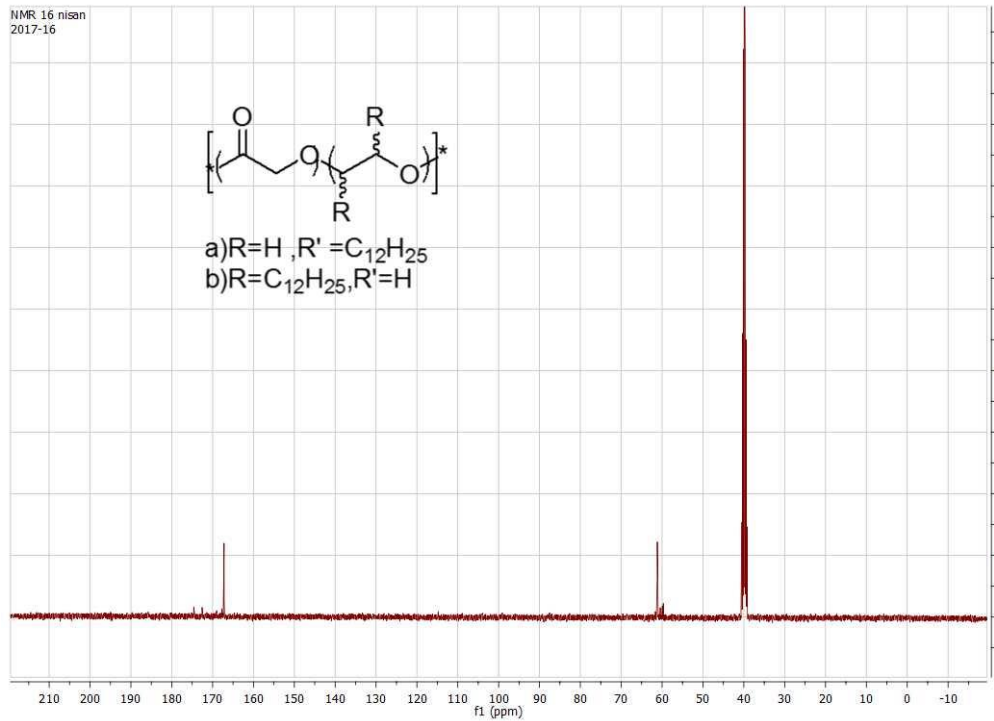
Şekil 4.44. Polimer 1.2'nin ¹³C NMR spektrumu



Şekil 4.45. Polimer 2.1'in ¹³C NMR spektrumu

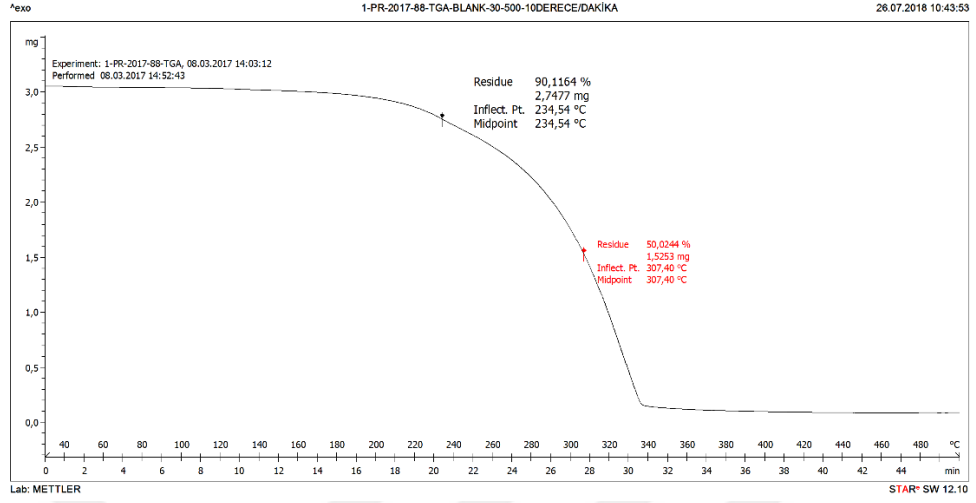


Şekil 4.46. Polimer 3.1'in ¹³C NMR spektrumu

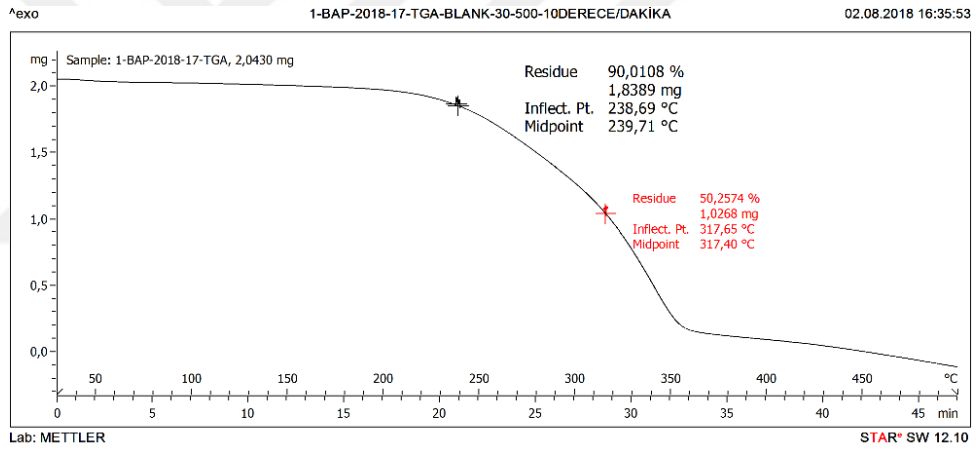


Şekil 4.47. Polimer 4.2'nin ¹³C NMR spektrumu

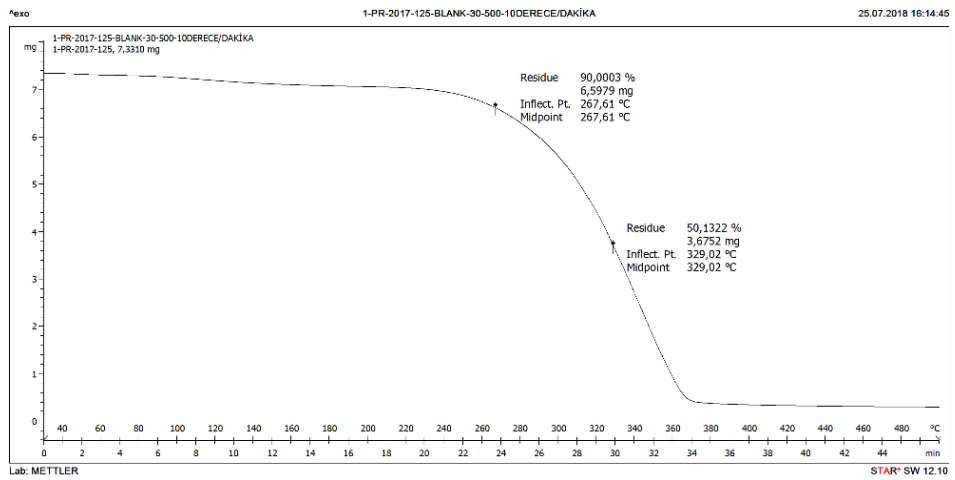
Ek4. TGA Termogramları



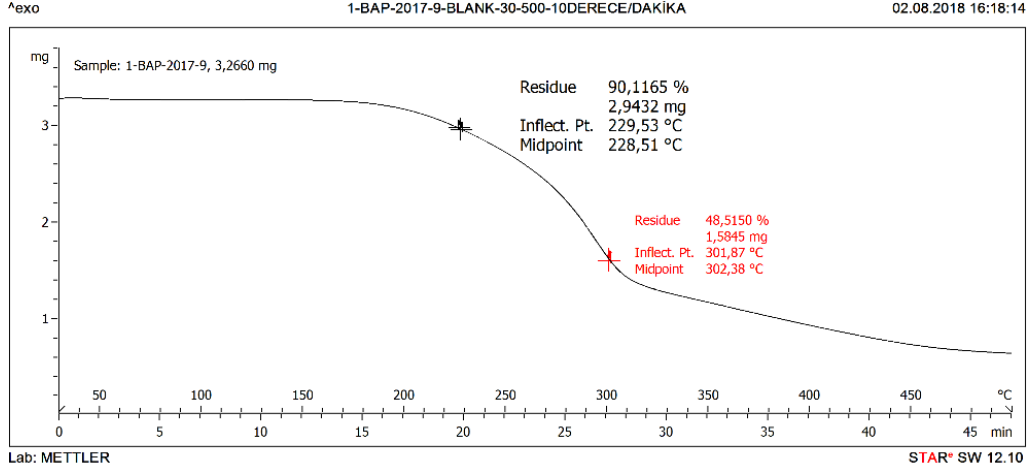
Şekil 4.48. Polimer 1.1'in TGA termogramı



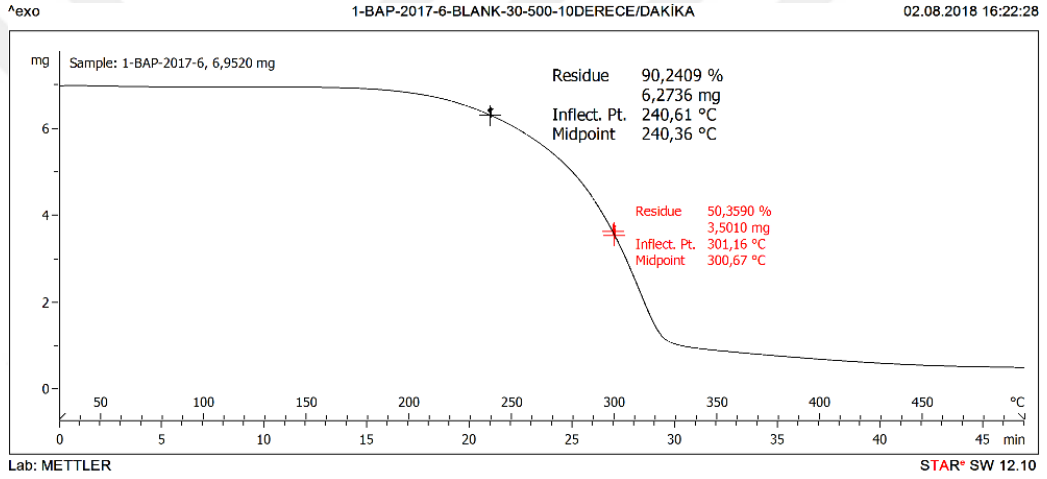
Şekil 4.49. Polimer 1.2'nin TGA termogramı



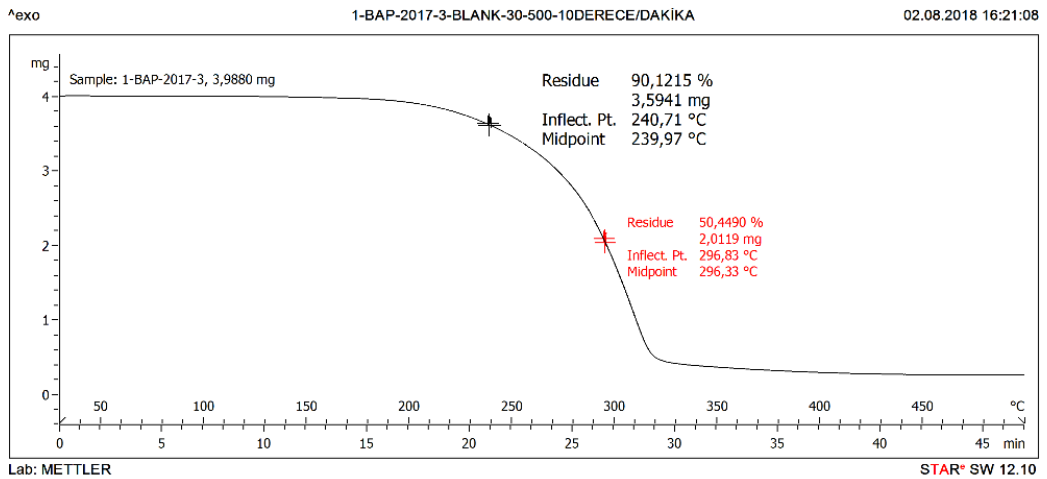
Şekil 4.50. Polimer 1.3'ün TGA termogramı



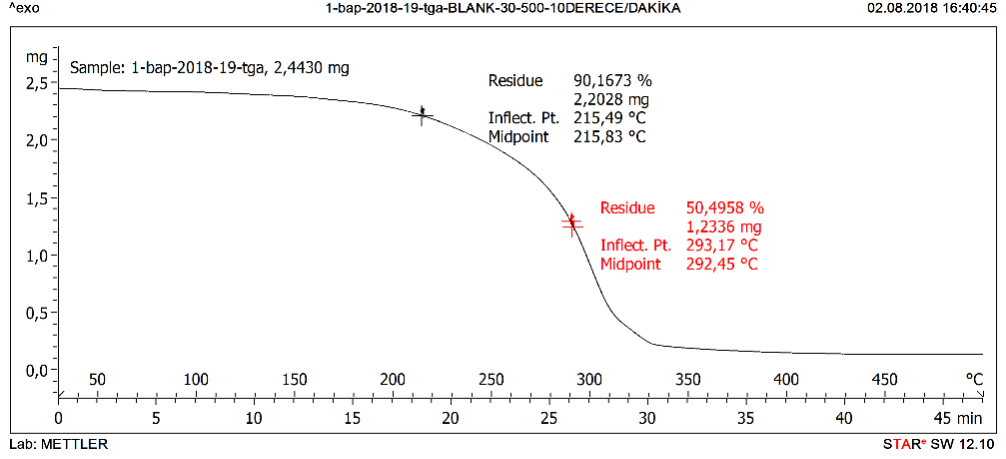
Şekil 4.51. Polimer 2.1'in TGA termogramı



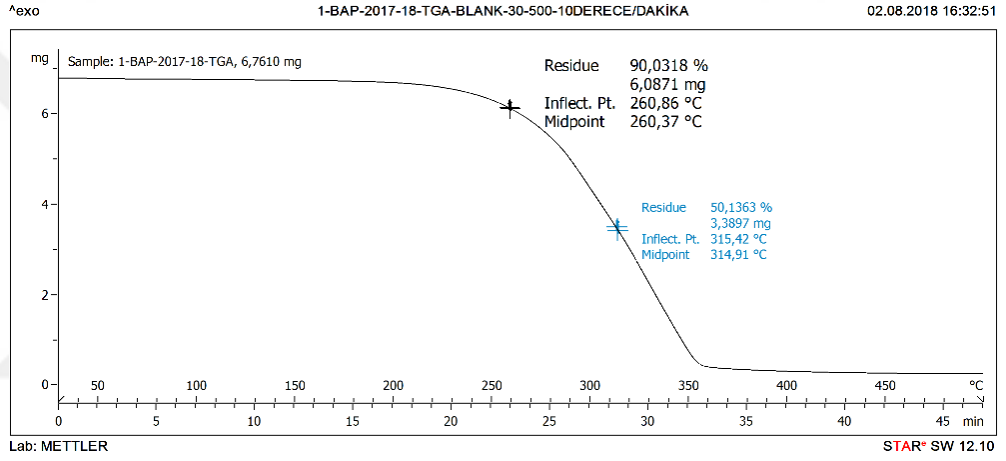
Şekil 4.52. Polimer 2.2'in TGA termogramı



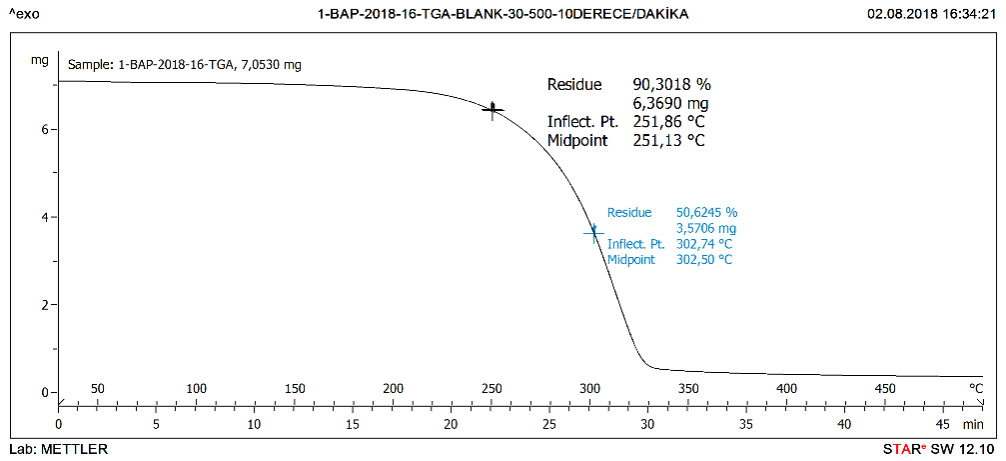
Şekil 4.53. Polimer 2.3'ün TGA termogramı



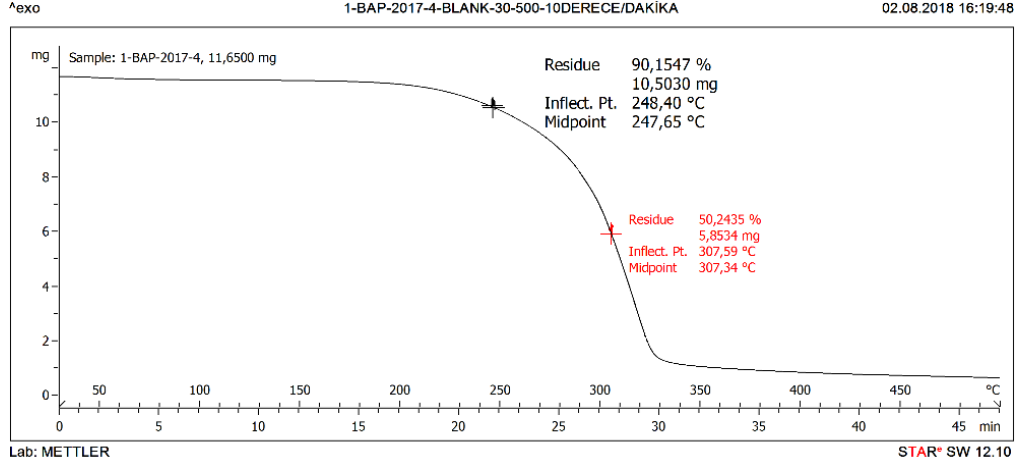
Şekil 4.54. Polimer 3.1'in TGA termogramı



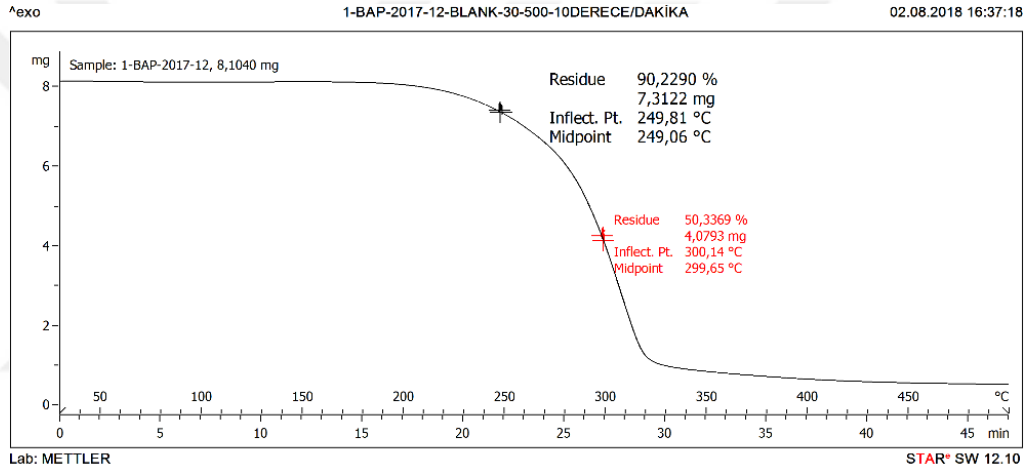
Şekil 4.55. Polimer 3.2'nin TGA termogramı



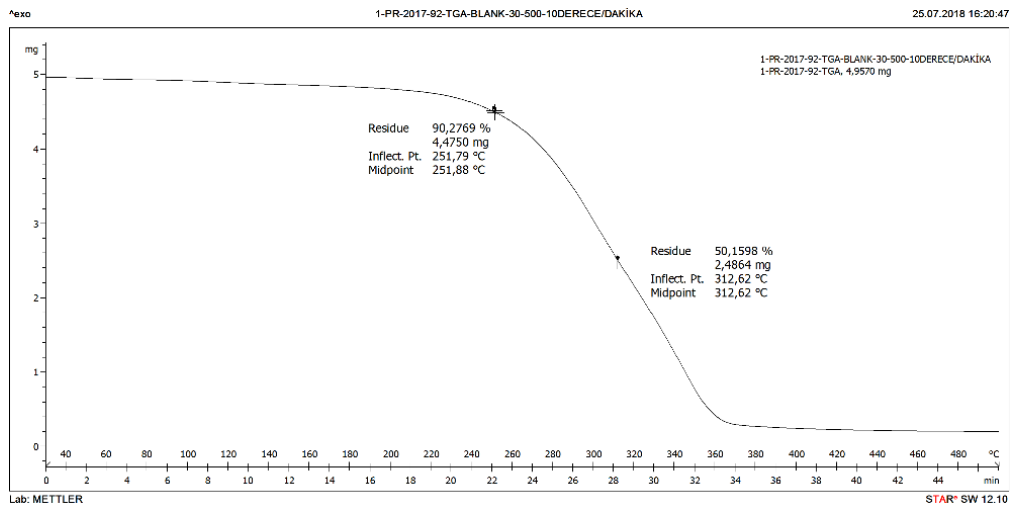
Şekil 4.56. Polimer 3.3'ün TGA termogramı



Şekil 4.57. Polimer 4.1'in TGA termogramı

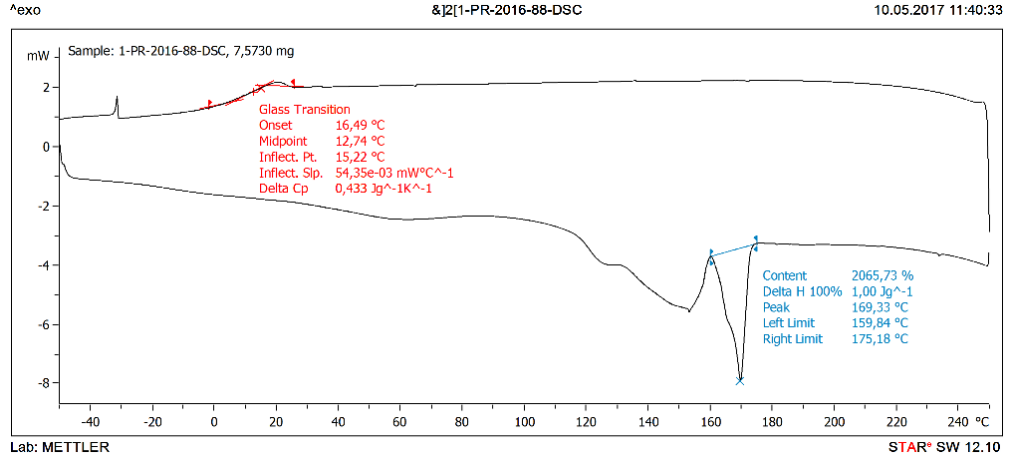


Şekil 4.58. Polimer 4.2'nin TGA termogramı

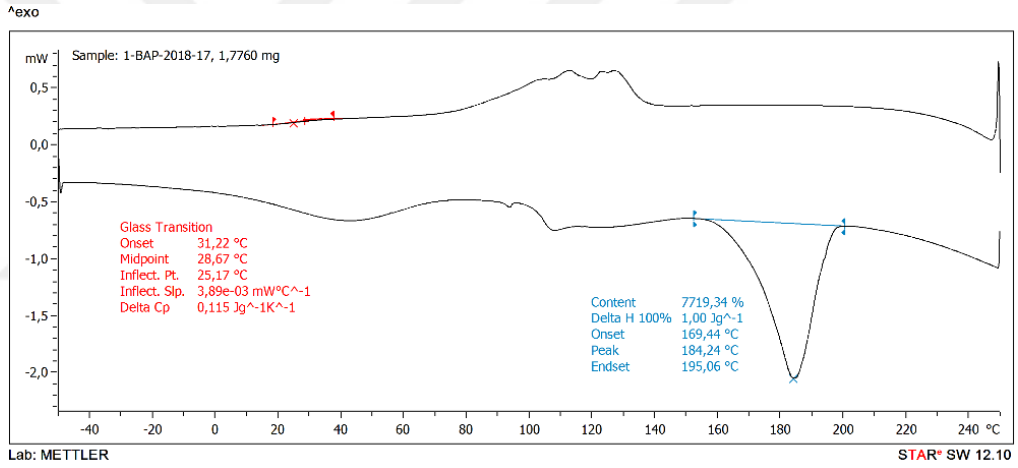


Şekil 4.59. Polimer 4.3'ün TGA termogramı

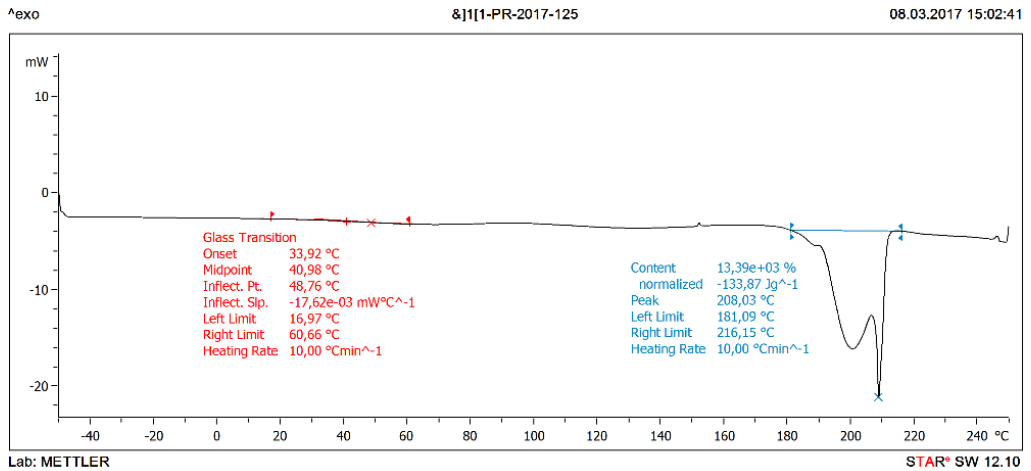
Ek5. DSC Termogramları



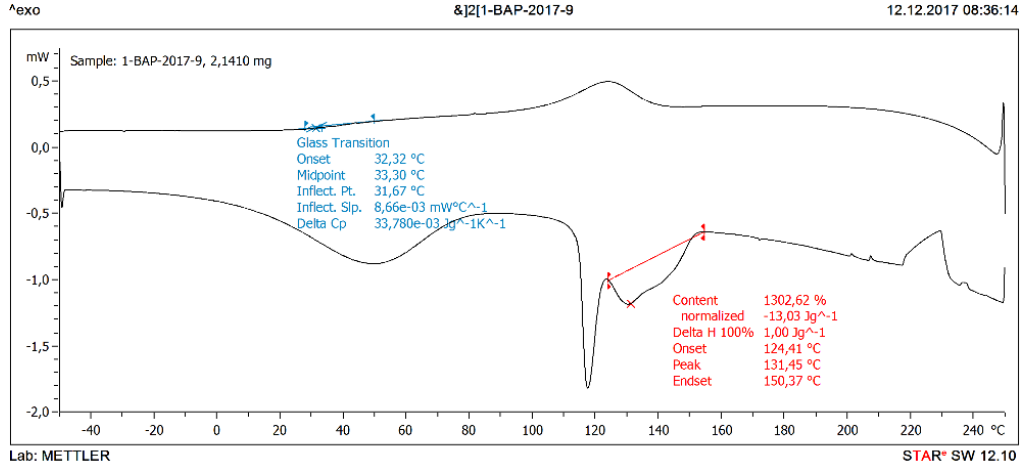
Şekil 4.60. Polimer 1.1'in DSC termogramı



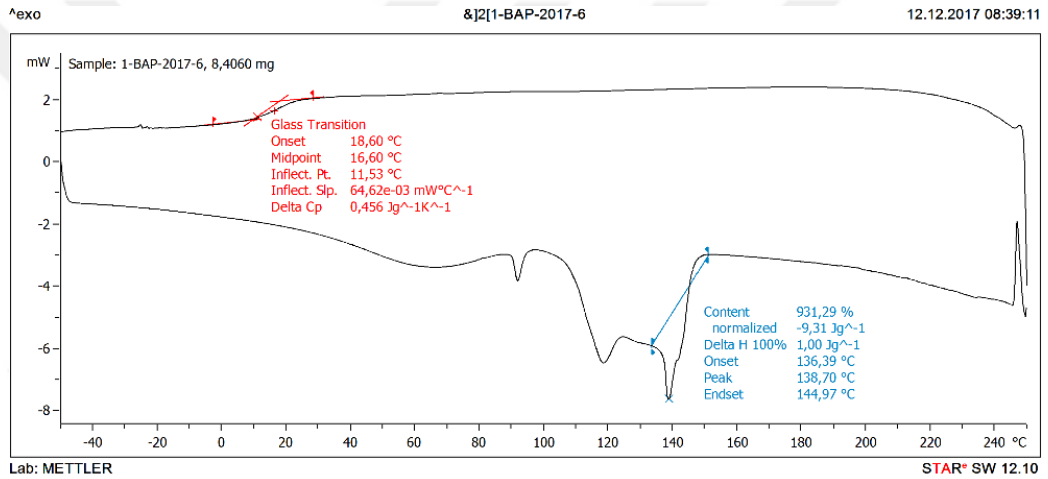
Şekil 4.61. Polimer 1.2'nin DSC termogramı



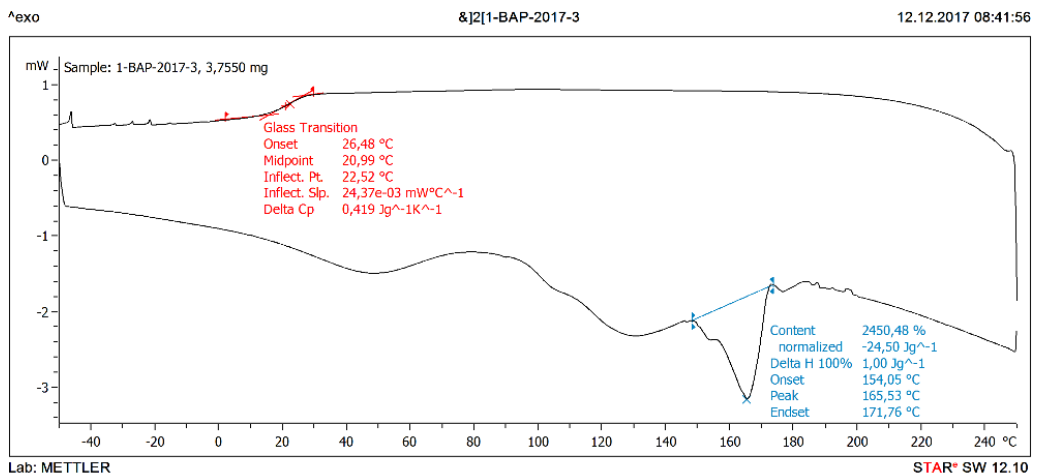
Şekil 4.62. Polimer 1.3'ün DSC termogramı



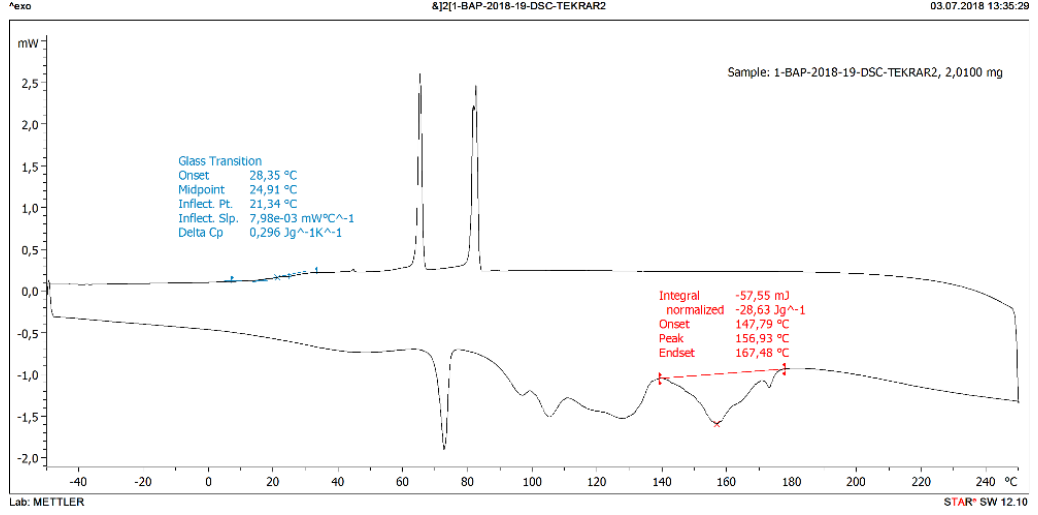
Şekil 4.63. Polimer 2.1'in DSC termogramı



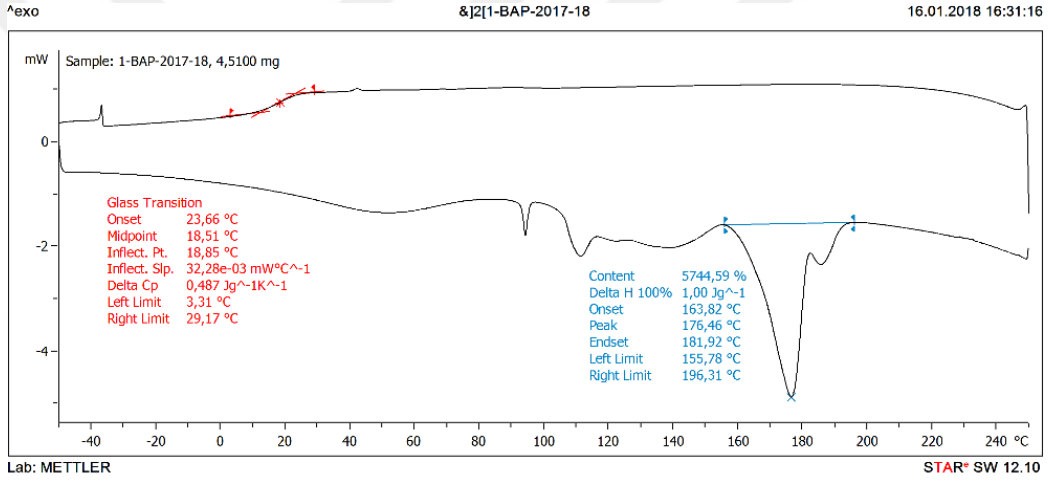
Şekil 4.64. Polimer 2.2'nin DSC termogramı



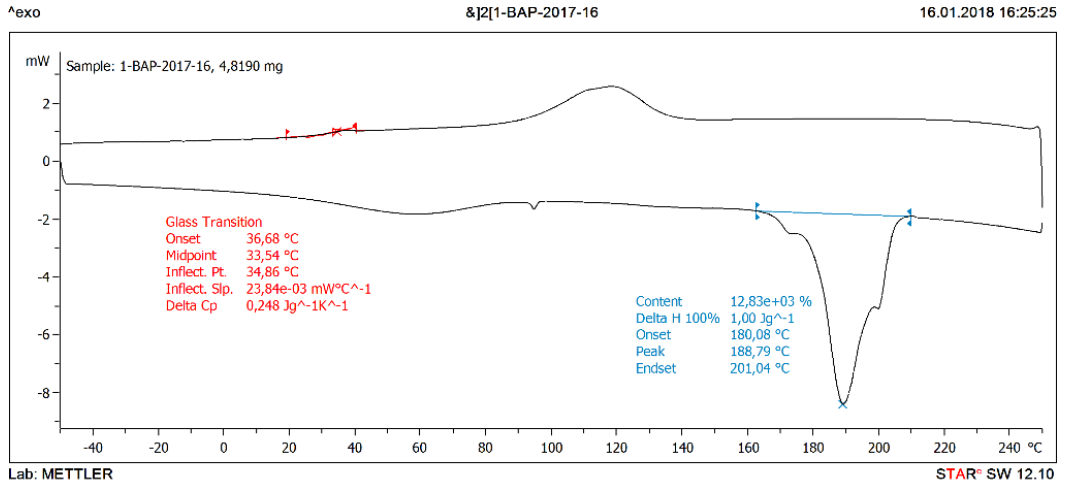
Şekil 4.65. Polimer 2.3'ün DSC termogramı



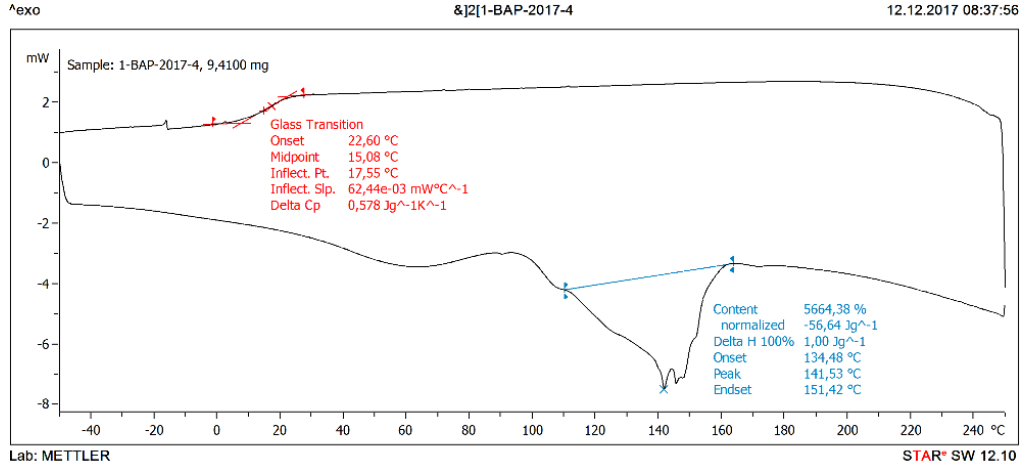
Şekil 4.66. Polimer 3.1'in DSC termogramı



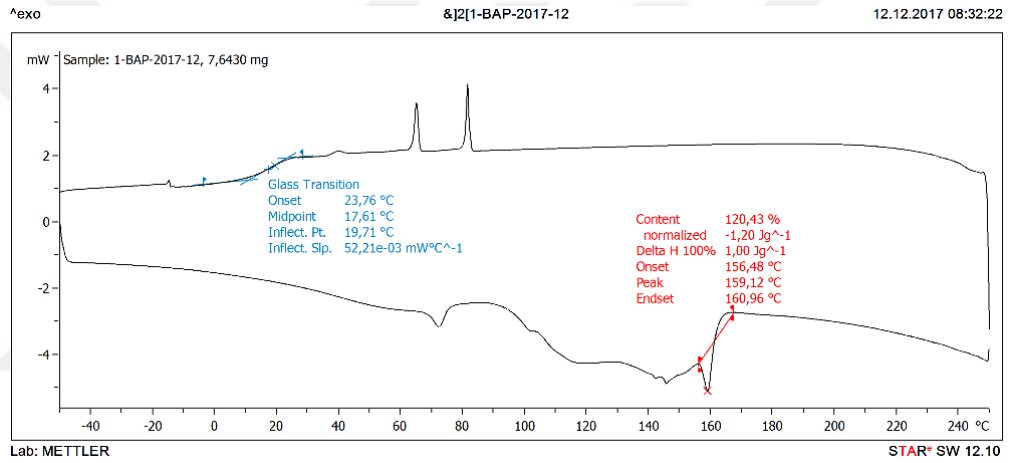
Şekil 4.67. Polimer 3.2'nin DSC termogramı



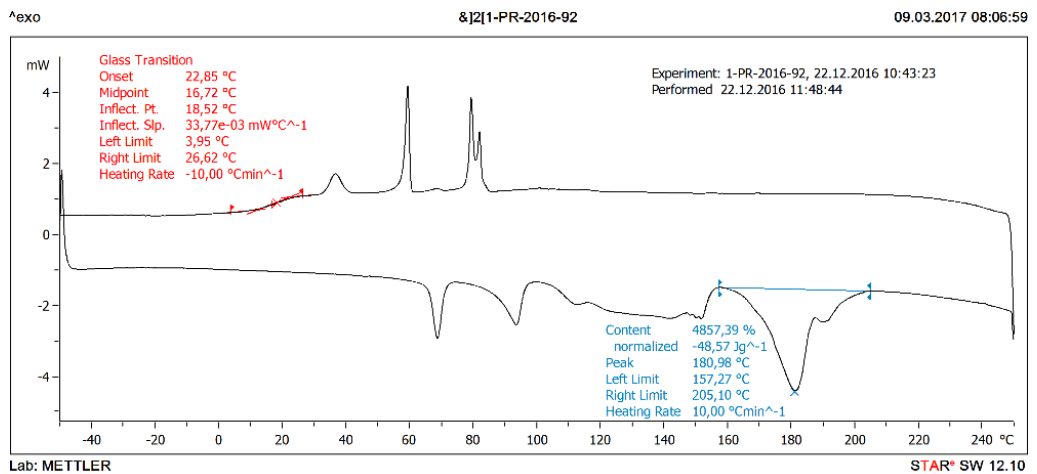
Şekil 4.68. Polimer 3.3'ün DSC termogramı



Şekil 4.69. Polimer 4.1'in DSC termogramı

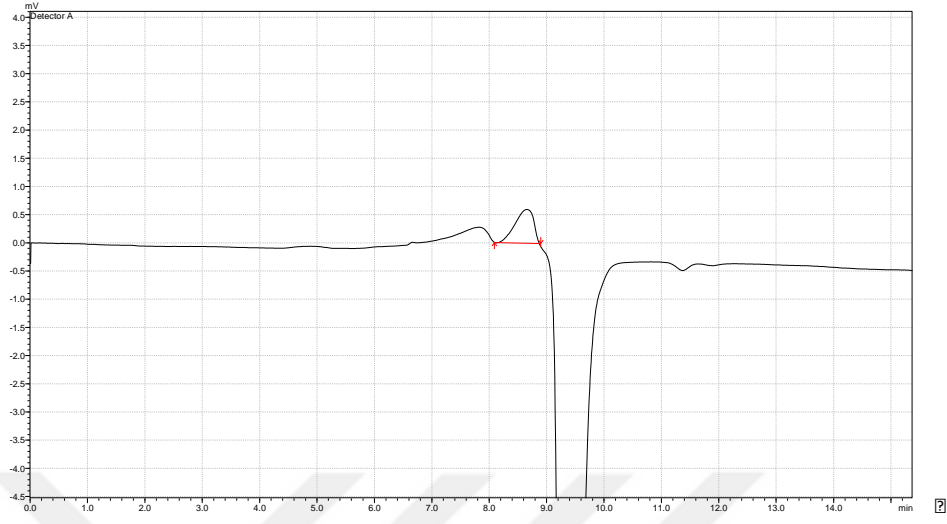


Şekil 4.70. Polimer 4.2'nin DSC termogramı



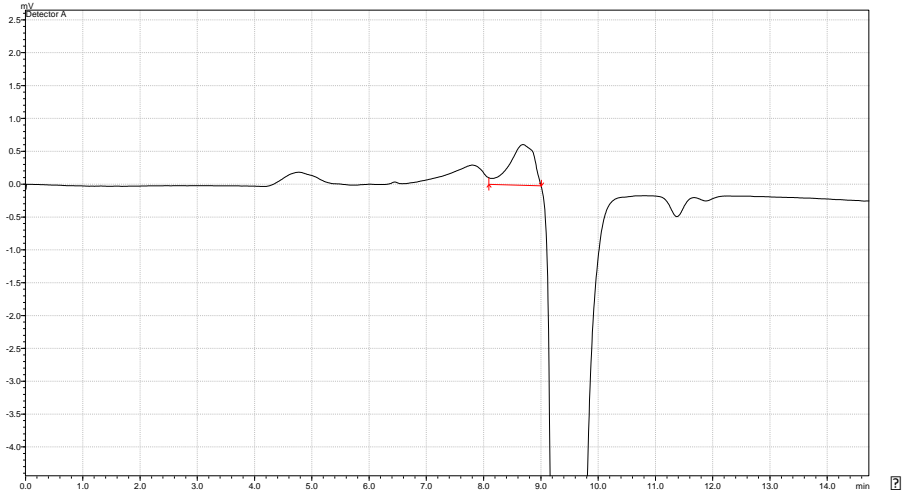
Şekil 4.71. Polimer 4.3'ün DSC termogramı

Ek6. GPC Kromatogramları



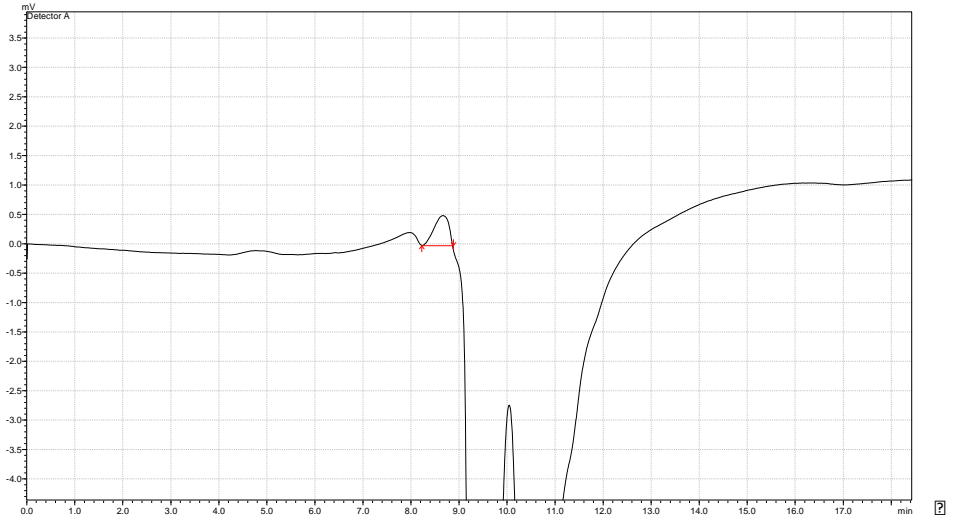
#	Number Ave. M	Weight Ave. M.	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (t)	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	8267	8758	9327	9959	0	1.05949	0.00000	1.06495	1.00000	100.0000
1	8267	8758	9327	9959	0	1.05949	0.00000	1.06495	1.00000	100.0000

Şekil 4.72. Polimer 1.1'in GPC Kromatogramı



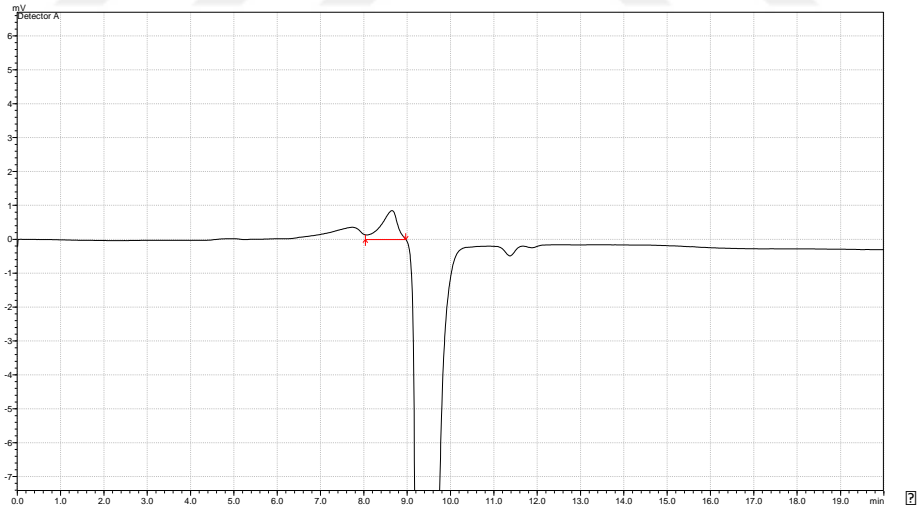
#	Number Ave. M	Weight Ave. M.	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (t)	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	7494	8405	9601	11033	0	1.12149	0.00000	1.14226	1.00000	100.0000
1	7494	8405	9601	11033	0	1.12149	0.00000	1.14226	1.00000	100.0000

Şekil 4.73. Polimer 1.2'in GPC Kromatogramı



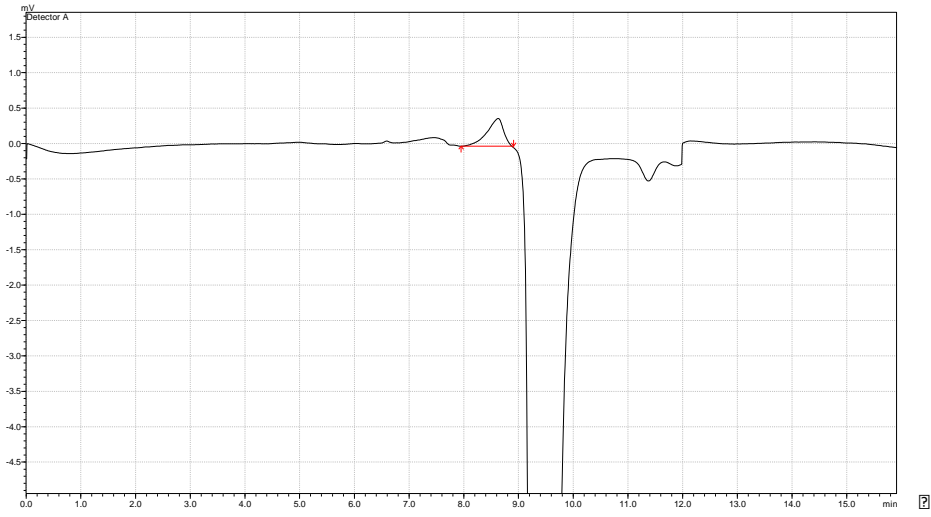
#	Number Ave. M	Weight Ave. M.	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (t)	Viscosity Ave.	Mw Mn	Mv Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	7938	8333	8777	9257	0	1.04980	0.00000	1.05322	1.00000	100.0000
1	7938	8333	8777	9257	0	1.04980	0.00000	1.05322	1.00000	100.0000

Şekil 4.74. Polimer 1.3'ün GPC Kromatogramı



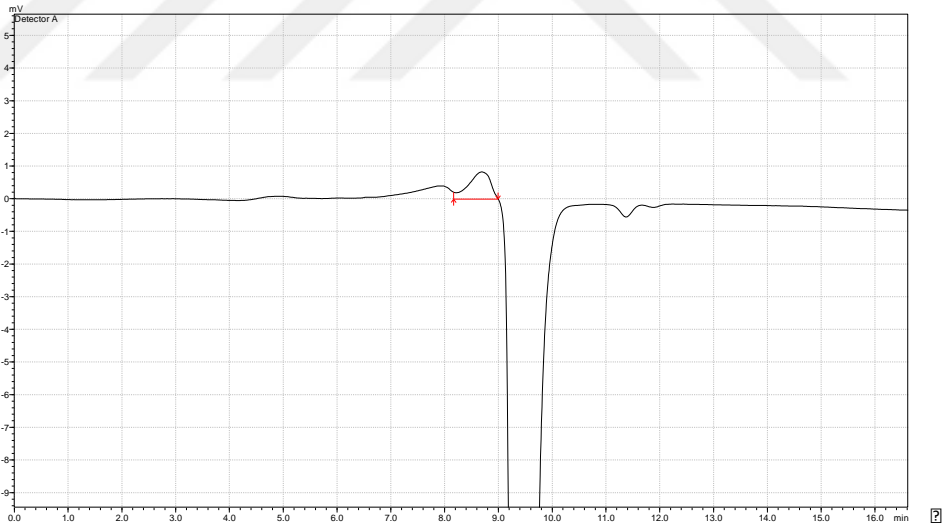
#	Number Ave. M	Weight Ave. M.	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (t)	Viscosity Ave.	Mw Mn	Mv Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	8736	9759	11076	12625	0	1.11712	0.00000	1.13496	1.00000	100.0000
1	8736	9759	11076	12625	0	1.11712	0.00000	1.13496	1.00000	100.0000

Şekil 4.75. Polimer 2.1'in GPC Kromatogramı



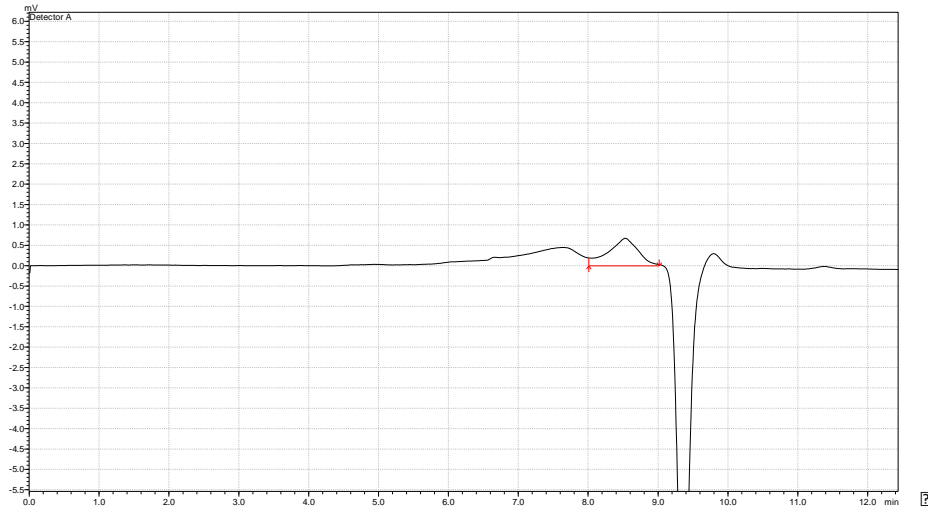
#	Number Ave. M	Weight Ave. M.	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (Z+1)	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	8923	9596	10449	11493	0	1.07540	0.00000	1.08692	1.00000	100.0000
1	8923	9596	10449	11493	0	1.07540	0.00000	1.08692	1.00000	100.0000

Şekil 4.76. Polimer 2.2'in GPC Kromatogramı



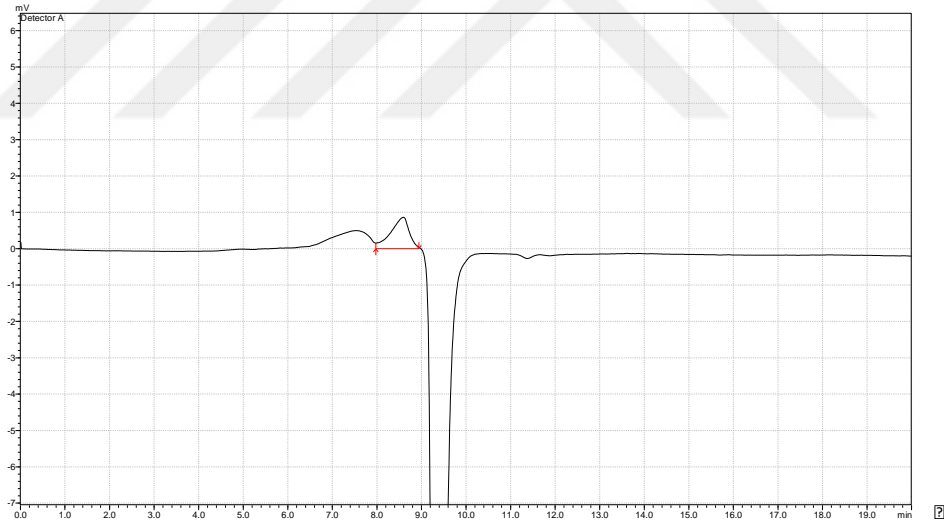
#	Number Ave. M	Weight Ave. M.	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (Z+1)	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	7736	8548	9536	10636	0	1.10504	0.00000	1.11552	1.00000	100.0000
1	7736	8548	9536	10636	0	1.10504	0.00000	1.11552	1.00000	100.0000

Şekil 4.77. Polimer 2.3'in GPC Kromatogramı



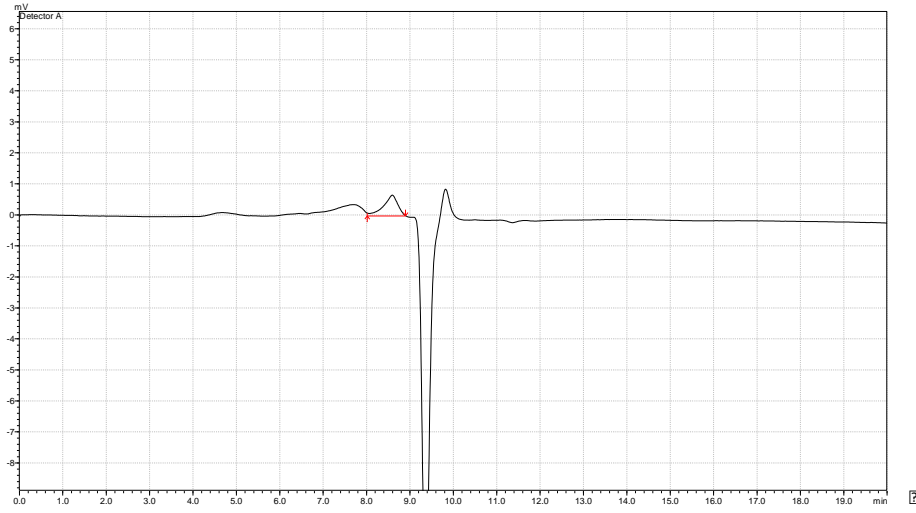
#	Number Ave. M	Weight Ave. M.	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (z)	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	9615	10965	12531	14188	0	1.14044	0.00000	1.14281	1.00000	100.0000
1	9615	10965	12531	14188	0	1.14044	0.00000	1.14281	1.00000	100.0000

Şekil 4.78. Polimer 3.1'in GPC Kromatogramı



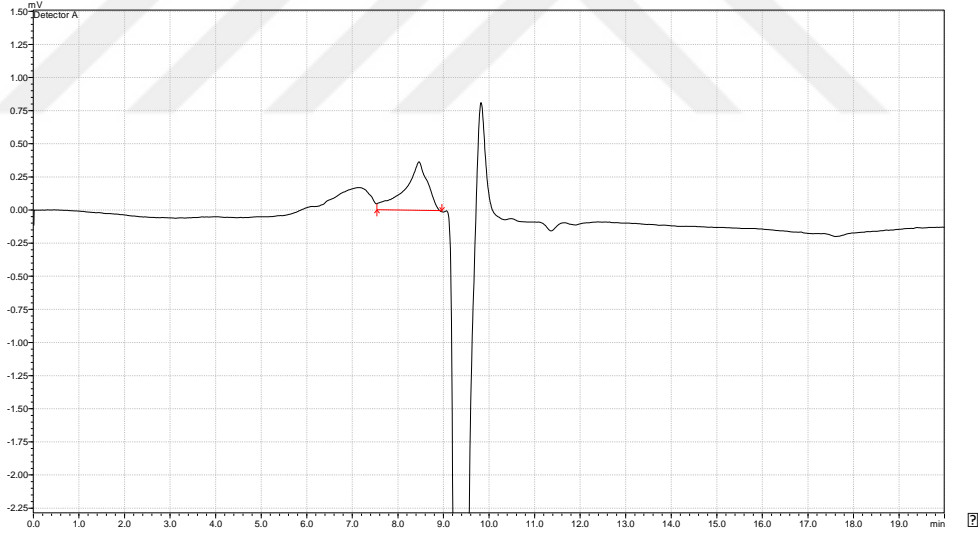
#	Number Ave. M	Weight Ave. M.	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (z)	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	9641	10893	12447	14196	0	1.12995	0.00000	1.14258	1.00000	100.0000
1	9641	10893	12447	14196	0	1.12995	0.00000	1.14258	1.00000	100.0000

Şekil 4.79. Polimer 3.2'in GPC Kromatogramı



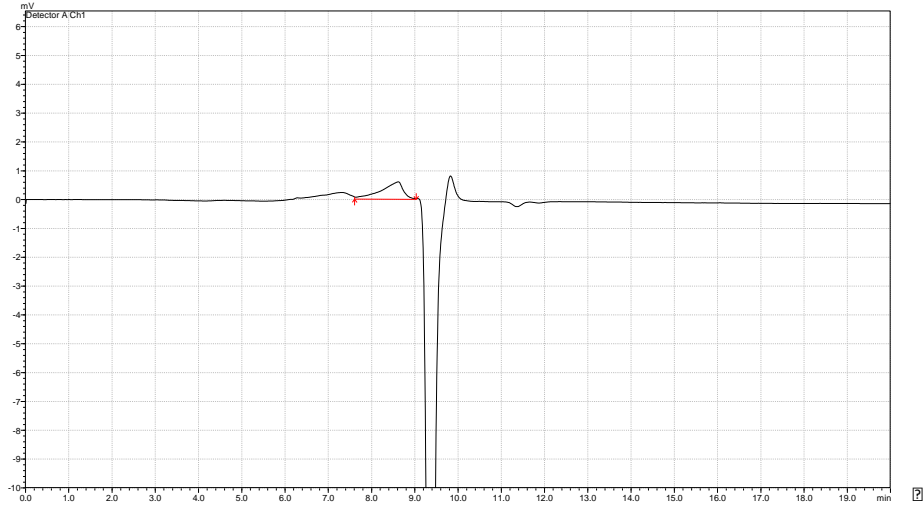
#	Number Ave. M	Weight Ave. M.	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (t)	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	9196	10099	11270	12691	0	1.09816	0.00000	1.11596	1.00000	100.0000
1	9196	10099	11270	12691	0	1.09816	0.00000	1.11596	1.00000	100.0000

Şekil 4.80. Polimer 3.3'ün GPC Kromatogramı



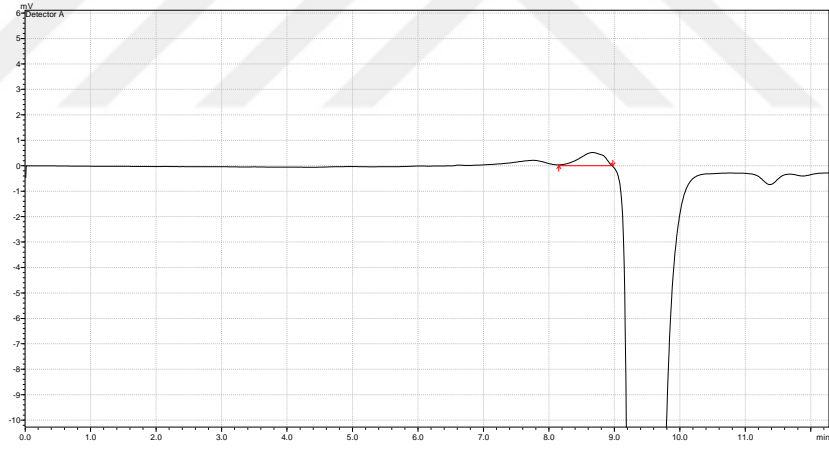
#	Number Ave. M	Weight Ave. M.	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (t)	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	11945	15530	21321	28304	0	1.30011	0.00000	1.37292	1.00000	100.0000
1	11945	15530	21321	28304	0	1.30011	0.00000	1.37292	1.00000	100.0000

Şekil 4.81. Polimer 4.1'in GPC Kromatogramı



#	Number Ave. M	Weight Ave. M	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (t)	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	10619	13634	18360	24140	0	1.28390	0.00000	1.34668	1.00000	100.0000
1	10619	13634	18360	24140	0	1.28390	0.00000	1.34668	1.00000	100.0000

Şekil 4.82. Polimer 4.2'in GPC Kromatogramı



#	Number Ave. M	Weight Ave. M	Z Ave. M.W. (Mz)	Z+1 Ave. M.W. (t)	Viscosity Ave.	Mw/Mn	Mv/Mn	Mz/Mw	Intrinsic Viscos	%
Total	7617	8267	9047	9932	0	1.08535	0.00000	1.09425	1.00000	100.0000
1	7617	8267	9047	9932	0	1.08535	0.00000	1.09425	1.00000	100.0000

Şekil 4.83. Polimer 4.3'ün GPC Kromatogramı