

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BAZI STİREN ESASLI BLOK/GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ
VE
KARAKTERİZASYONU**



KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARUK BAHADIR

EKİM 2017

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BAZI STİREN ESASLI BLOK/GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ
VE
KARAKTERİZASYONU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARUK BAHADIR

DANIŞMAN: PROF. DR. BAKİ HAZER

ZONGULDAK

Ekim 2017

KABUL:

Faruk BAHADIR tarafından hazırlanan “YENİ BAZI STİREN ESASLI BLOK/GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 09/10/2017

Danışman: Prof. Dr. Baki HAZER

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye: Prof. Dr. Mahmut KÖSE

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye: Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Polimer Mühendisliği Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./.../2017

Doç. 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.”


Faruk BAHADIR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ BAZI STİREN ESASLI BLOK/GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Faruk BAHADIR

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Ekim 2017, 73 sayfa

Bu çalışmada, soya yağı, linoleik asit ve oleik asit oda sıcaklığında hava oksijenine maruz bırakılarak otooksidasyona uğratarak makroperoksit başlatıcılar elde edildi ve bunlarla stiren ve N-izopropil akril amit polimerizasyonu gerçekleştirilerek graft kopolimerler elde edildi.

Çalışmanın ilk kısmında soya yağından makroperoksit grupları oluşturarak stirenin serbest radikalik polimerizasyonu yöntemiyle graft kopolimerleri sentezlendi.

Çalışmanın ikinci kısmında tek adımlı polimerizasyon, dietanol amin (DEA) eklenerek graft kopolimerler sentezlendi.

Çalışmanın üçüncü kısmında oleik asit makroperoksidini başlatıcı olarak kullanıp tek adım (one-pot) yöntemiyle N-izopropilakrilamid (NIPAM) polimerizasyonu gerçekleştirildi.

ÖZET (devam ediyor)

Çalışmanın son kısmında GPC, ¹H NMR, FT-IR, DSC ve TGA teknikleri kullanılarak graft kopolimerlerin karakterizasyonları yapıldı.

Sonuç olarak, amfifilik ve ısıya duyarlı yeni biyomalzemeler sentezlenerek yapı özellikleri ortaya konuldu.

Anahtar Sözcükler: Oleik asit makro peroksit başlatıcı, Serbest radikal polimerizasyon, polietilen glikol, iki katlı hidrofilik polimer, tek adımlı polimerizasyon, N-izopropil akril amit.

Bilim Kodu: 405.04.02

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME NEW STYRENE BASED BLOCK / GRAFT COPOLYMERS

Faruk BAHADIR

**Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Baki HAZER

October 2017, 73 pages

The main object of this study is to obtain graft copolymers by macroperoxide initiators derived from autoxidized soybean oil and oleic acid.

In the first part of the study, free radical polymerization of styrene was initiated by soybean oil macroperoxide to obtain poly (styrene)-g-soybean oil. This copolymer was reacted with diethanol amine (DEA) to obtain partially hydroxylated polystyrene copolymer.

Then, a mixture of oleic acid macro peroxide, N-isopropylacrylamide (NIPAM) and amine terminated polyethylene glycol was polymerized in order to obtain double hydrophilic thermoresponsive polymer in view of the one-pot polymerization. Double hydrophilic thermoresponsive polymers containing higher polyethylene glycol units showed the aqueous critical solution temperature (T_{cp} or LCST) at body temperature (ca. 36 °C) which can be a promising biomaterial for the application of the drug delivery system.

ABSTRACT (continued)

In the last part of the work, the resulting polymers were characterized using GPC, ¹H NMR, FT-IR, DSC, UV-VIS and TGA instruments.

Key Words: Oleic acid macro peroxide initiator, free radical polymerization, polyethylene glycol, double hydrophilic polymer, one pot polymerization, N-isopropyl acryl amide.

Science Code: 405.04.02



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince öngörülerini, değerli bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, destek ve yardımları ile her zaman yanımda olan, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum hocam, sayın Prof. Dr. Baki HAZER' e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde maddi destek sağlayan Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerine (Proje No: 2016 721 184 96-09) teşekkür ederim.

İçinde çalışmaktan mutlu olduğum Polimer Teknolojisi Araştırma Gurubuna bana verdikleri moral ve desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince bana her anda yardım eden, yanımda olan arkadaşım Dr. Kimyager Elvan SULU'ya ayrıca teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen amcalarım Melik BAHADIR, Yakup BAHADIR ve abim Eyüp BAHADIR' a çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca değerli tecrübelerini ve desteklerini esirgemeyen, her daim moral ve motivasyonuyla yanımda olan ablam Semra ABAY' a çok teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca maddi ve manevi her alanda desteklerini esirgemeyen, emeklerini hiçbir zaman ödeyemeyeceğim; başta sevgili annem olmak üzere babam ve kardeşlerime en içten dileklerle teşekkür ederim



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL:	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 POLİMERLER	3
BÖLÜM 3 BİTKİSEL YAĞLAR	5
BÖLÜM 4 SOYA YAĞI.....	9
BÖLÜM 5 DENEYSEL KISIM.....	13
5.1 KULLANILAN MADDELER.....	13
5.2 KULLANILAN CİHAZLAR	14
5.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR)	14
5.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	14
5.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	14
5.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	15
5.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	15
5.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	15

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.2.7. Elementel Analiz.....	15
5.2.8. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı ve Kontakt Termometre.....	15
5.2.9. Vakumlu Etüv	15
5.2.10. Magnetik Karıştırıcı.....	16
5.2.11. Dijital Hassas Terazı.....	16
5.3 DENEYLERİN YAPILIŞI.....	16
5.3.1. Yağ/Yağ Asitlerinin Otooksidasyonu.....	16
5.3.2. Otookside Polimerik Soya Yağının Stiren İle Graft Kopolimerizasyonu (PS-g- PSyox Sentezi)	17
5.3.3.PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin DEA Türevlerinin Sentezi	18
5.3.4.PS-g-Psyox-g-PEG Graft kopolimerinin One-Pot Yöntemiyle Sentezi.....	19
5.3.5.Polimerik Oleik Asit Makroperoksidi İle NIPAM Polimerizasyonu	20
5.3.6.One-Pot Yöntemiyle POle-g-PNIPAM-g-PEG Graft Kopolimeri Sentezi	22
5.3.7.One-Pot Yöntemiyle POle-g-PNIPAM-g-PDMS Graft Kopolimeri Sentezi.....	23
5.3.8.One-Pot Yöntemiyle POle-g-PNIPAM-g-İmidazol Kopolimeri Sentezi	23
5.3.9.Elde Edilen Graft Kopolimerlerin GPC Analizi İçin Hazırlanması	24
5.3.10.Elde Edilen Graft Kopolimerlerin Film Yapılarının Hazırlanması	24
5.3.11.Şişme Oranının Öluçülmesi	25
BÖLÜM 6 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
6.1.SOYA YAĞI / YAĞ ASİTLERİNİN OTOOKSIDASYONU	27
6.2. PS-g-PSyox GRAFT KOPOLİMERLERİNİN DEA TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI.....	27
6.3. PS-g-PSyox GRAFT KOPOLİMERLERİNİN PEG TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI.....	28
6.4. PNIPAM-g-POle GRAFT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI.....	29
6.5. PNIPAM-g-POle-g-PEG KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI	31

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

6.6. PNIPAM-g-POle-g-PDMS KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI	31
6.7. PNIPAM-g-POle-g-İmidazol KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI	32
6.8.FT-IR ANALİZ SONUÇLARI	33
6.9. ¹ HNMR ANALİZ SONUÇLARI.....	34
6.10.GPC ANALİZ SONUÇLARI	35
6.11. TGA ANALİZ SONUÇLARI.....	37
6.12. SEM ANALİZ SONUÇLARI.....	38
BÖLÜM 7 SONUÇLAR.....	41
KAYNAKLAR.....	43
EK AÇIKLAMALAR A TABLOLAR.....	41
EK AÇIKLAMALAR B DSC ANALİZLERİ.....	47
EK AÇIKLAMALAR C FT-IR ANALİZLERİ.....	53
EK AÇIKLAMALAR D ¹ HNMR ANALİZLERİ.....	59
EK AÇIKLAMALAR E GPC ANALİZLERİ.....	65
ÖZGEÇMİŞ	73



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1 Trigliserit molekülü. R ₁ , R ₂ , R ₃ : yağ asidi zinciri.....	5
Şekil 3.2 Yağ asidi zincir çeşitleri; (a) doymuş, (b) doymamış, (c) tekli(isolated), (d) konjüge(conjugated).....	5
Şekil 4.1 Soya yağının kimyasal yapısı.....	9
Şekil 4.2 Oleik asidin kimyasal yapısı	10
Şekil 4.3 Linoleik asidin kimyasal yapısı.....	10
Şekil 4.4 Linolenik asidin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 5.1 Soya yağının otooksidasyonu	17
Şekil 5.2 Otookside polimerik soya yağının stiren ile graft polimerizasyonu	18
Şekil 5.3 PS-g-PSyox graft kopolimerinin DEA ile sentezi.....	19
Şekil 5.4 PS-g-PSyox graft kopolimerinin PEG ile sentezi	20
Şekil 5.5 Oleik asidin otooksidasyonu ve NIPAM ile kopolimerizasyonu	21
Şekil 5.6 Pole4m ve oleik asidin ¹ H NMR spektrumu	22
Şekil 5.7 POle-g-PNIPAM-g-PEG graft kopolimeri sentezi	23
Şekil 5.8 POle-g-PNIPAM-g-İmidazol kopolimeri sentezi	24
Şekil 6.1 Oleik asidin otooksidasyonu ve NIPAM ile kopolimerizasyonu.....	29
Şekil 6.2 Pole4m ve oleik asidin ¹ H NMR spektrumu.....	29
Şekil 6.3 Kopolimer örneklerinin LCST değerleri; (a) EPNole-PEG-11, (b) EPNole-PEG-18, (c) EPNole-PEG-20	30
Şekil 6.4 Soya yağının FT-IR spektrumları	33
Şekil 6.5 FT-IR spektrumları (a) PS-g-PSyox-g-DEA1010, (b) PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 1010, (c) PS-g-PSyox-g-Im1010, (d) PS-g-PSyox-g-PDMS1010	34
Şekil 6.6 PS-g-PSyox-g-DEA polimerizasyonu.....	34
Şekil 6.7 PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ polimerizasyonu	35

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.8 GPC eğrileri a) PS-g-PSyox-g-DEA105; b) PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 105; c) PS-g-PSyox-g-Im105; d) PS-g-PSyox-g-PDMS105	36
Şekil 6.9 Pole4m GPC kromatografisi	37
Şekil 6.10 Polimer örneklerinin TGA eğrileri; Pole4m, Pole-g-PNIPAM, Pole-g-PNIPAM-g-PEG.....	38
Şekil 6.11 Polimer örneklerinin SEM görüntüleri; (a) EPNole-PEG-20, (b) EPNole-PEG-17, (c) EPNole-PEG-22, (d) PNole-4	39
Şekil B-1 PEG-1 DSC analizi	47
Şekil B-2 PEG-1.5 DSC analizi	47
Şekil B-3 PEG-2 DSC analizi	48
Şekil B-4 PEG-3 DSC analizi	48
Şekil B-5 PNIPAM DSC analizi	48
Şekil B-6 PNIPAM DSC analizi	49
Şekil B-7 Im-0.55 DSC analizi	49
Şekil B-8 Im-0.55 DSC analizi	49
Şekil B-9 Im-1 DSC analizi	50
Şekil B-10 Im-2 DSC analizi	50
Şekil B-11 Im-2 DSC analizi	50
Şekil B-12 PDMS-2 DSC analizi	51
Şekil B-13 PDMS-2 DSC analizi	51
Şekil B-14 PDMS-3 DSC analizi	51
Şekil B-15 PDMS-4 DSC analizi	52
Şekil B-16 PDMS-5 DSC analizi	52
Şekil C-1 PNole-PDMS-2 FT-IR	53
Şekil C-2 PNole-PDMS-3 FT-IR	53
Şekil C-3 PNole-PDMS-4 FT-IR	54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil C-4 PNole-PDMS-5 FT-IR	54
Şekil C-5 PNole-PEG-2-1 FT-IR	54
Şekil C-6 PNole-PEG-4 FT-IR	55
Şekil C-7 PNole-PEG-3 FT-IR	55
Şekil C-8 PNole-PEG-5 FT-IR	55
Şekil C-9 PNole-2 FT-IR	56
Şekil C-10 PNole-3 FT-IR	56
Şekil C-11 PNole-4 FT-IR	56
Şekil C-12 PNole-5 FT-IR	57
Şekil D-1 P linas-82-PEG-1 1H NMR spektrumu	60
Şekil D-2 Poles-2-18-PEG-1 1H NMR spektrumu	60
Şekil D-3 Poles-6-14-PEG-1 1H NMR spektrumu	60
Şekil D-4 Poles-11-9-PEG-1 1H NMR spektrumu	61
Şekil D-5 Poles-25-14-PEG-1 1H NMR spektrumu	61
Şekil D-6 Poles-25-14-PEG-2 1H NMR spektrumu	61
Şekil D-7 Poles-25-14-PEG-3 1H NMR spektrumu	62
Şekil D-8 Poles-25-14-PEG-4 1H NMR spektrumu	62
Şekil D-9 Poles-25-14-PEG-5 1H NMR spektrumu	62
Şekil D-10 Poles-25-14-PEG-6 1H NMR spektrumu	63
Şekil D-11 Poles-25-14-PEG-7 1H NMR spektrumu	63
Şekil D-12 Poles-25-14-PEG-8 1H NMR spektrumu	63
Şekil E-1 Poles-1 GPC analizi	66
Şekil E-2 Poles-2 GPC analizi	66
Şekil E-3 Poles-3 GPC analizi	67

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E-4 Poles-4 GPC analizi	67
Şekil E-5 Poles-103 GPC analizi	68
Şekil E-6 Poles-105 GPC analizi	68
Şekil E-7 Poles-1010 GPC analizi	69
Şekil E-8 Poles-3179 GPC analizi	69
Şekil E-9 Oleik asit 116 B GPC analizi	70
Şekil E-10 PSG1M GPC analiz.....	70
Şekil E-11 PSG2M GPC analizi.....	71
Şekil E-12 PSG4M GPC analizi.....	71
Şekil E-13 PSG5M GPC analizi.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 Yağ asitleri kompozitleri.....	7
Çizelge 3.2 Yağ asitlerinin yapıları ve formülleri.....	7
Çizelge 4.1 Soya tohumunun bileşimi (%).....	9
Çizelge 6.1 PS-g-PSyox polimerizasyonu	27
Çizelge 6.2 PS-g-PSyox-g-DEA polimerizasyonu.....	28
Çizelge 6.3 PS-g-PSyox-g-PEG polimerizasyonu	28
Çizelge 6.4 PNIPAM-g-POle polimerizasyonu	30
Çizelge 6.5 PNole-PEG polimerizasyonu	31
Çizelge 6.6 PNole-g-PDMS polimerizasyonu	32
Çizelge 6.7 PNole-g-İMİDAZOL polimerizasyonu.....	32
Çizelge 6.8 GPC analiz sonuçları.....	36
Çizelge 6.9 Elde edilen polimerlerin TGA sonuçları.....	38



EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
EK AÇIKLAMALAR A DSC ANALİZLERİ.....	47
EK AÇIKLAMALAR B FT-IR ANALİZLERİ.....	53
EK AÇIKLAMALAR C ¹ H NMR ANALİZLERİ	59
EK AÇIKLAMALAR D GPC ANALİZLERİ.....	65





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	: santigrat derece
%T	: geçirgenlik
g	: gram
mL	: mililitre
Mn	: molekül ağırlığı sayıca ortalaması
Mw	: molekül ağırlığı ağırlıkça ortalaması
MWD (PDI)	: heterojenlik indeksi

KISALTMALAR:

PSy	: polimerik soya yağı
PSyox	: otookside soya yağı
PS	: polistiren
PNIPAM	: poli(N-izopropil akril amit)
PEG	: polietilen glikol
FT-IR	: fourier transform infrared spektrofotometre
NMR	: nükleer manyetik rezonans
GPC	: jel geçirgenlik kromatografisi
SEM	: taramalı elektron mikroskopu
DSC	: diferansiyel taramalı kalorimetri
TGA	: termo gravimetrik analiz
DEA	: dietanolamin
Im	: imidazol
PEGNH ₂	: amin uçlu polietilen glikol
PDMS4400NH ₂	: amin uçlu polidimetilsiloksan
Tcp	: çözeltinin kritik sıcaklığı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

PNole	: Poli(NIPAM-Oleik asit)
Psb	: Poli(Soybean Oil)
Pole	: Poli(Oleik asit)



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Plastiklerin çevre kirliliği son yıllarda gelişmiş ülkelerde önemli bir sorun olarak dikkat çekmekte ve buna çözümler aranmaktadır. Çevre kirliliği yaratan petrole dayalı sentetik polimerlerin yakılarak yok edilmesi veya atık plastiklerin geri kazanılıp yeniden şekil verilerek değerlendirilmesi yanında doğal olarak çevreye atık olarak bırakıldığında toprakta kendiliğinden biyobozunur olan plastik malzemelerin ambalaj malzemesi olarak kullanılması önemli oranda yoğunlukla üzerinde çalışılan bir konudur.

Biz bu çalışmada biyobozunurluk özelliğini öne çıkaran yeni kopolimerlerin sentezleri konusuna eğildik. Petrole dayalı polistiren ve poli (N-izopropil akrilamid) (PNIPAM) gibi polimerleri doğal bir ürün olan soya yağı ile kopolimerizasyona uğratarak bunlara biyobozunurluk kazandırma yolunu inceledik [1, 2, 3, 4]. Ayrıca yenabilir yağlar, bakteriyel polyesterler yine bu sentetik polimerlere biyobozunur özellik kazandırır. Bunun için doymamış gruplar içeren soya yağı doymamış yağ asitlerinin trigliseridi olan soya yağını seçtik. Soya yağı evlerde gıda maddesi olarak kullanımı çok fazla olmayan çoğunlukla endüstriyel olarak kimyasal madde hammaddesi ve polimer hammaddesi olarak kullanılan bir doğal üründür.

Polimer araştırma grubumuz 15 yıl önce başladığı doymamış bitkisel yağların otoksidasyonu üzerine yoğun çalışmalarını sürdürmektedir [4]. Doymamış bitkisel yağlar ekstra hiçbir enerji kullanmaksızın oksitlenebilir ve allilik metilen gruplarının hava oksijeni ile peroksidasyonu sonucunda peroksit, epoksit ve hidroperoksit grupları içeren yağ polimerleri oluştururlar. Aynı şekilde doymamış yağ asitlerinin de otoksidasyonu gerçekleştirilebilir.

Çoklu doymamış bitkisel yağlar ve yağ asitleri (örneğin, linoleik asit ve linolenik asit), daha önce otoksidasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır [5,6, 7, 8, 9].

Bu çalışmada, oleik asit makroperoksidi, yüksek polimerizasyon sıcaklıklarında (Örneğin 95 ° C) yüksek bir graft kopolimer verimine yol açtı. Çapraz bağlanma olmadan poli doymamış yağlı asitler düşük sıcaklıkta (Örneğin, 80 ° C) polimerize edilmişti. Oleik asidi kullanmanın diğer bir avantajı, daha basit otoksidasyondur ve peroksit oluşumu için sadece bir çift bağ ve iki alilik grubu varlığına bağlı graft kopolimerizasyonu gerçekleştirebilmesidir [10].

N-butilmetakrilat polimerizasyonunda kullanılarak soya yağı-g-N-butilmetakrilat graft kopolimerleri sentezlendi. Bu polimerler biyomalzeme olarak kullanılmak üzere mikrobiyolojik analizlere uğratıldı, hücre büyümesi yapıldı.

Daha sonra stiren polimerizasyonu yapıldı, polistiren elde edildi. Bunlarda da hücre büyümesi incelendi. Biyobozunur polimerlerin ayrıca biyoyumluluklarından dolayı medikal uygulama alanları vardır [11]. Yağları modifiye ederek hücre büyüme tabana bakteri yapışması protein yapışması gibi özellikler incelenip yeni türden doku mühendisliğine uygun malzeme üretim seçenekleri araştırılmıştır.

Bu çalışmada, soya yağı ve oleik asit otookside edilerek oluşan makroperoksi başlatıcısı ile stiren ve NIPAM polimerizasyonları gerçekleştirildi. Ayrıca soya yağı içeren polistiren kopolimeri dietanol amin ile reaksiyona sokularak yeni çeşitlendirilmiş hidrofilik polimer elde edildi. Ağırlıklı olarak oleik asit-g-NIPAM graft kopolimeri, oleik asit-g-stiren graft kopolimerleri sentezlendi. Bu polimerlerdeki karboksilik asit fonksiyonlu gruplarına daha sonra amin uçlu polietilenglikol (PEG) ve imidazol kondenzasyon reaksiyonları yaparak üç bloklü polimerlere eriştik.

BÖLÜM 2

POLİMERLER

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllerdir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir. Monomerler polimerizasyon reaksiyonları üzerinden birbirlerine bağlanırlar ve polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir.

Monomerlerden oluşan uzun polimer molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer molekülleri için büyüklüklerinden dolayı makromolekül adlandırması da sıkça yapılmaktadır.

Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar, yapıştırıcılar türü malzemelerin üretiminde yararlanılan temel girdilerdir. Günümüzde polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak farklı yapı ve özelliklerde polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerden yapılan ürünler hızla; metal ve seramik türü malzemelerin yerlerini almışlardır.

Son yıllarda sıcaklığa duyarlı polimerler alanındaki çalışmalar güncel araştırma konularının başında gelmektedir. Bu nedenle, biyobozunur blok/graft kopolimerlerin yapısına N-isopropilakrilamid polimerleri katılarak farklı fizikokimyasal özellik gösteren sıcaklığa duyarlı yeni polimerler sentezlenmektedir [1, 2, 3, 4].

Blok ve Graft kopolimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre amfifilik, elastomer ve/veya biyobozunur özellikler kazanır. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yer almaktadır [4].

Biyobozunur materyaller birçok maddeden ve kaynaktan yapılabilir. Örneğin soya, keten, ayçiçeği gibi doğal bitkilerden elde edilen doğal yağlar biyopolimerler için en önemli kaynaklardan biridir. Bu yağların içinde en çok trigliseritler bulunur. Trigliserit yağların çok çeşitli uygulama alanları olduğundan dolayı modifikasyonla fiziksel ve kimyasal özelliklerini dolayısıyla mekanik ve termal özelliklerini değiştirerek yeni polimerler elde edilir.

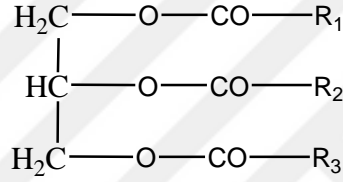
Ayrıca sentetik polimerlerin yerine geçebilecek bakteriyel polyesterler; bitki ve balık yağlarıyla bakterileri besleyerek poli-3-hidroksialkanoat elde edilebilir [12, 13]. Fakat yenilenebilir kaynaklardan biyobozunur malzeme elde etmek bakteriyel polyester elde etmekten daha düşük maliyetlidir.



BÖLÜM 3

BİTKİSEL YAĞLAR

Yağlar, bitki ve hayvanların genellikle içyapılarında oluşan, 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.



Şekil 3.1 Trigliserit molekülü. R₁, R₂, R₃: yağ asidi zinciri.

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-

Şekil 3.2 Yağ asidi zincir çeşitleri; (a) doymuş, (b) doymamış, (c) tekli(isolated), (d) konjüge(conjugated).

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 trigliseridi 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.

Aşağıda bazı doğal yağların içindeki yağ asitleri çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1 Yağ asitleri kompozitleri

Yağ asitleri	Myristik	Palmitik	Palmitoleik	Stearik	Oleik	Linoleik	Linoleik
Soya yağı	0.4	7-14	<0.5	1.4-5.5	19-30	44-62	4-11
Ayçiçek yağı	<0.5	3-10	<1.0	1-10	14-65	20-75	<0.7
Mısır yağı	<0.1	8-19	<0.5	0.5-4.0	19-50	34-52	<0.2
Zeytin yağı	≤0.05	7.5-20	0.3-3.5	0.5-5.0	58-83	3.5-21	≤0.9

Aşağıda bazı doğal yağların kimyasal formülleri ve yapıları çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.2 Yağ asitlerinin yapıları ve formülleri

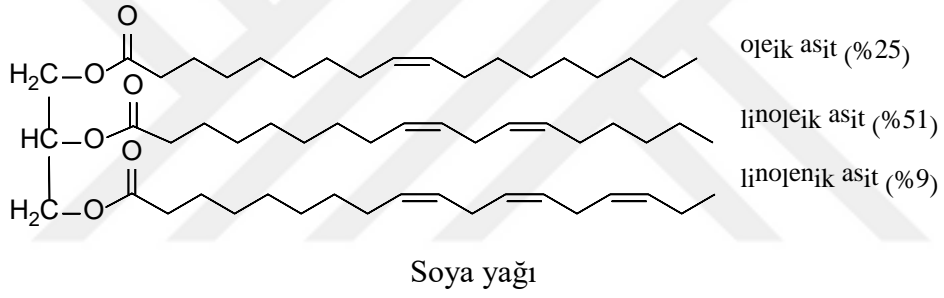
Yağ asitleri	Formül	Yapıları
Myristik asit	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Palmitik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Palmitoleik asit	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Stearik asit	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Oleik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Linoleik asit	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Linolenik asit	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-CH ₂ CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
α-elostearik asit	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ricinoleik asit	C ₁₈ H ₃₃ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH-CH(OH)-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Vernolik asit	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH-CH(O)-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH



BÖLÜM 4

SOYA YAĞI

Soya yağı, soya fasulyesi tohumlarının ekstraksiyonundan elde edilen bir bitkisel yağdır. Soya yağı, doymuş ve % 80-85 oranında doymamış yağ asitleri içeren bir trigliserittir. Doymuş yağ asitlerinden palmitik ve stearik, doymamış yağ asitlerinden oleik, linoleik, linolenik yağ asitlerini içerir. Ayrıca soya yağı yapısında yaklaşık olarak % 0.4 miristik asit, % 7-14 palmitik asit, % <0.5 palmitoleik asit, % 1.4-5.5 stearik asit ve % 19-30 oleik asit içerir [14].



Şekil 4.1 Soya yağının kimyasal yapısı

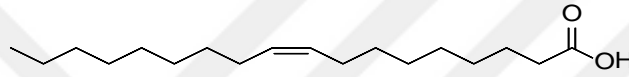
Çizelge 4.1 Soya tohumunun bileşimi (%)

Su	5.0-9.2
Yağ	18-20
Protein	30-40
Karbonhidrat	18.8-31.3
Ham lifler	4.7-6.3
Kül	3.3-6.5
Lesitin	0.6-1.5

Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri

1. Oleik Asit

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. Molekülün dokuzuncu ve onuncu karbonları arasında bir tane çift bağ bulunmaktadır. Açık sarı renkte, hücre zarı yapısında yeterince bulunan omega 9 serisinden 18 karbonlu tekli doymamış bir yağ asididir. Oleik asit zeytinyağının bileşiminde %71-91 oranında bulunmaktadır. Ayrıca fındık yağı, Ayçiçek yağı gibi bitkisel yağlarda da bulunmaktadır.

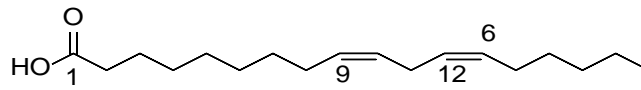


Oleik asit

Şekil 4.2 Oleik asidin kimyasal yapısı

2. 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 sentezlenemez; bu nedenle dışarıdan takviyelerle veya besinler yoluyla alınmalıdır. Linoleik asit; pamuk tohumu, keten tohumu, soya fasulyesi, mısır, aspur ve ayçiçeği yağlarında yüksek oranda bulunur. Ayrıca balık yağında ve hayvan dokularında da vardır.

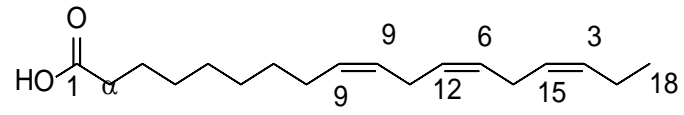


Linoleik asit

Şekil 4.3 Linoleik asidin kimyasal yapısı

3. Linolenik Asit

Yapısında 3 tane çift bağlı olan 18 karbonlu poliansatüre yağ asitidir. Keten tohumunda bulunur.



Linolenik asit

Şekil 4.4 Linolenik asidin kimyasal yapısı





BÖLÜM 5

DENEYSEL KISIM

5.1 KULLANILAN MADDELER

1. **Soya Yağı:** Yemelik olarak piyasada satılanlardan alınmıştır.
2. **Otooksidasyona uğratılmış Yağ/Yağ Asitleri:** Laboratuvarında hazırlanarak kullanılmıştır.
3. **Metanol (MeOH):** Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Fraksiyonlu çöktürme prosesinde çöktürücü olarak kullanılmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
4. **Tetrahidrofuran (THF):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Sodyum (Na) üzerinden destillenerek kullanılmıştır.
5. **Petrol eteri (40/60):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
6. **Hekzan (C₆H₁₄):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
7. **Kloroform (CHCl₃):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. CaH₂ üzerinden destillenerek kullanılmıştır.
8. **DietanolAmin (C₄H₁₁NO₂):** Merck firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
9. **PolietilenglikolAmin (C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}NH₂):** Huntsman firmasından satın alınmıştır. Primer uçlu PEGNH₂ firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
10. **İmidazol (C₃H₄N₂):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
11. **Polidimetilsiloksan (C₂H₆OSi)_n:** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
12. **Toluen (C₇H₈):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Sodyum (Na) üzerinden destillenerek kullanılmıştır.

- 13. Stiren (C₈H₈):** Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 14. Linoleik Asit(%70 wt):** Fluka AG firmasından temin edilmiştir. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 15. N-izopropilakrilamid (NIPAM):** Sigma-AldrichCo. ürünü olup hekzan üzerinden saflaştırılarak kullanılmıştır.
- 16. Oleik asit (%70 wt):** Fluka AG firmasından temin edilmiştir. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

5.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada sentezlenen maddeler bölümümüzde bulunan aletler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen maddelerin karakterizasyonları Çankırı Üniversitesi NMR Laboratuvarı, Merkez Araştırma Laboratuvarı ve bölümümüzde bulunan cihazlarla yapılmıştır. Analizlerin ve sentezlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

5.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR)

Elde edilen polimerlerin NMR spektrumları Agilent 600/54 ASC marka 600 Mhz NMR spektrometre cihazı kullanılarak dötero kloroform (CDCl₃) içinde alınmıştır. Standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

5.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

IR spektrumları; Perkin Elmer Spectrum 100 Model FTIR spektrometre ile yapılmıştır. Transmissive mode 4000 ile 650 cm⁻¹ arasındadır. Polimer örneklerinin spektrumları Katı polimer örneği doğrudan ATR sisteminde alınmıştır.

5.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Elde edilen çözünebilir graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları Merkez Araştırma Laboratuvarı Viscotek LT4000L Mixed Lowmarka, TGuard 10x4.6 mm kolon özelliğine sahip Jel Geçirgenlik Kromatografi cihazı ile ölçülmüştür. Taşıyıcı sıvı olarak THF kullanılmış ve akış hızı 1.0mL/dk. olarak ayarlanmıştır.

5.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Polimerlerin T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ve T_m (erime geçiş sıcaklığı)' nı gösteren termogramlar Perkin Elmer Diamond DSC cihazı ile alınmıştır. Ölçümler dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile -60 ile 120 °C arasında azot atmosferinde yapılmıştır.

5.2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen polimerlerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları, 20-600 °C sıcaklık aralığında, N₂ (azot) atmosferinde ve 10 °C/dk ısıtma hızında PERKIN ELMER/Pyris 1 Model termogravimetrik analiz cihazı ile incelenmiştir.

5.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektronların numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler aldık.

5.2.7. Elementel Analiz

Sentezlenen graft kopolimerdeki % N, % H, % C içerikleri CHNS-932 Model LECO marka elementel analiz cihazıyla bulunmuştur. Her bir graft kopolimerdeki %N miktarından kopolimer zincirinde bulunan % PSB ve % PNIPAM miktarları hesaplanmıştır.

5.2.8. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı ve Kontakt Termometre

IKA marka ısıtıcıli magnetik karıştırıcı ve IKA (-10 ve 300 °C arasında) marka kontakt termometre graft kopolimerin sentezi aşamasında sabit sıcaklıktaki yağ banyosunu elde etmek ve polimerizasyon süresince reaksiyon karışımının karışmasını sağlamak amacıyla kullanıldı.

5.2.9. Vakumlu Etüv

Elde edilen polimerleri belirli bir sıcaklıkta(40°C) kurutabilmek amacıyla bölümümüzdeki polimer araştırma laboratuvarına ait olan Nüve marka EV 018 model vakumlu kullanıldı. Basıncı 100 mBar'a kadar düşürebilmek için Edward marka vakum pompası kullanılmıştır.

5.2.10. Magnetik Karıştırıcı

IKA marka magnetik karıştırıcı ve IKA (-10 ve 300°C arasında) marka kontaktermometre 95°C' de yağ banyosu elde etmek ve reaksiyon karışımın karışmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

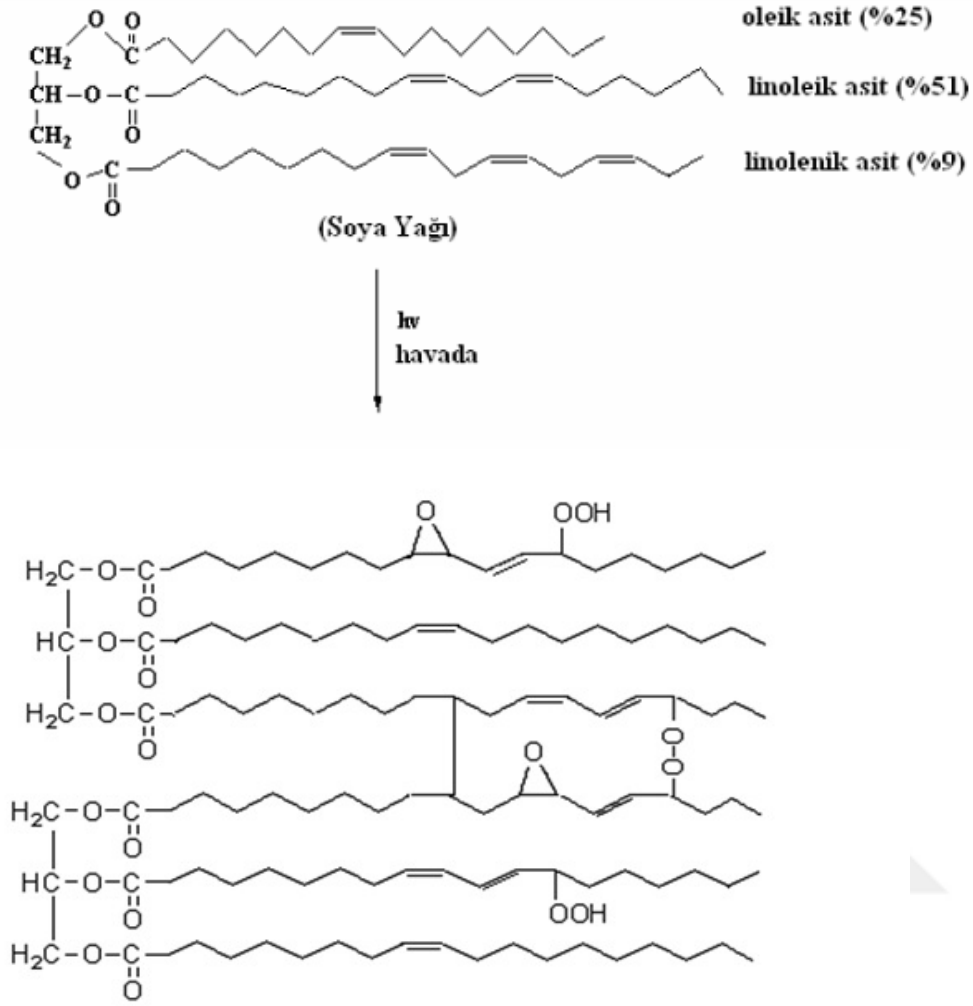
5.2.11. Dijital Hassas Terazî

Maksimum 220 g tartım yapabilen, 0.0001 g hassasiyette Radwag marka AS 220/C/2 model terazi kullanılmıştır.

5.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

5.3.1. Yağ/Yağ Asitlerinin Otooksidasyonu

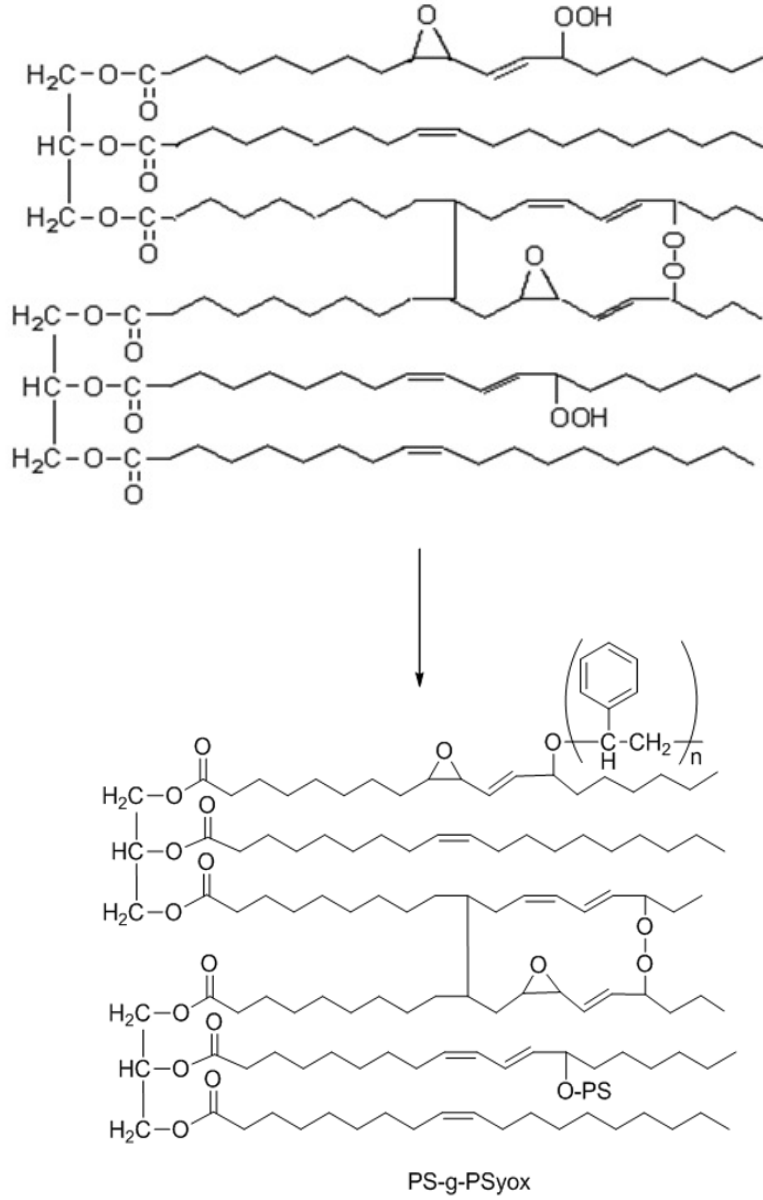
Belirli miktarlarda soya yağı, linoleik asit, linolenik asit, oleik asit petri kabına döküldü ve oda sıcaklığında belli sürelerde güneş ışığına maruz bırakılarak otooksidasyona uğratıldı.



Şekil 5.1 Soya yağının otooksidasyonu

5.3.2. Otookside Polimerik Soya Yağının Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu (PS-g-PSyox Sentezi)

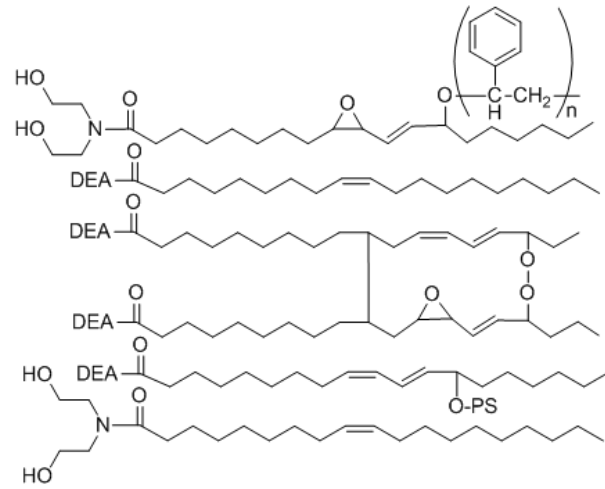
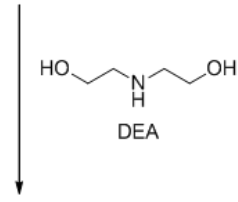
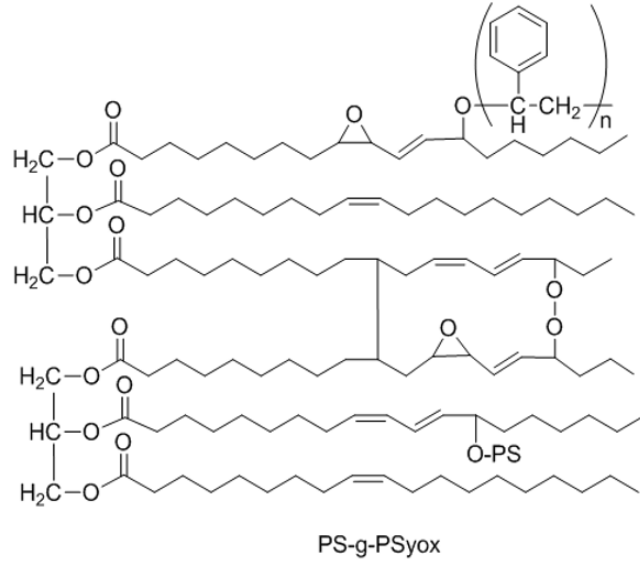
Belli oranlarda alınan otookside polimerik soya yağı/ yağ asitleri, stiren ile graft kopolimerleri elde edildi. Bu polimerizasyonları gerçekleştirirken çözücü olarak destillenmiş tolüen kullanıldı. Polimerizasyonun havasız ortamda gerçekleşmesi için argon gazı kullanıldı. Polimerizasyon süresince magnet yardımıyla karıştırılmak suretiyle 95 °C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler metanol ile çöktürülerek, kloroform ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde 40 °C’de kurutuldu.



Şekil 5.2 Otookside polimerik soya yağının stiren ile graft polimerizasyonu

5.3.3. PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin DEA Türevlerinin Sentezi

Daha önceden farklı formülasyonlarda sentezlenen PS-g-PSyox graft kopolimerleri DEA konularak oda sıcaklığında destillenmiş aseton içerisinde çözüldü. Karıştırma işleminin gerçekleştirilmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için tekrar argon gazı geçirildi. Maddelerimiz polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 95°C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen polimerler petrol eteri ile çöktürülerek, kloroform ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde 40 °C’de kurutuldu.

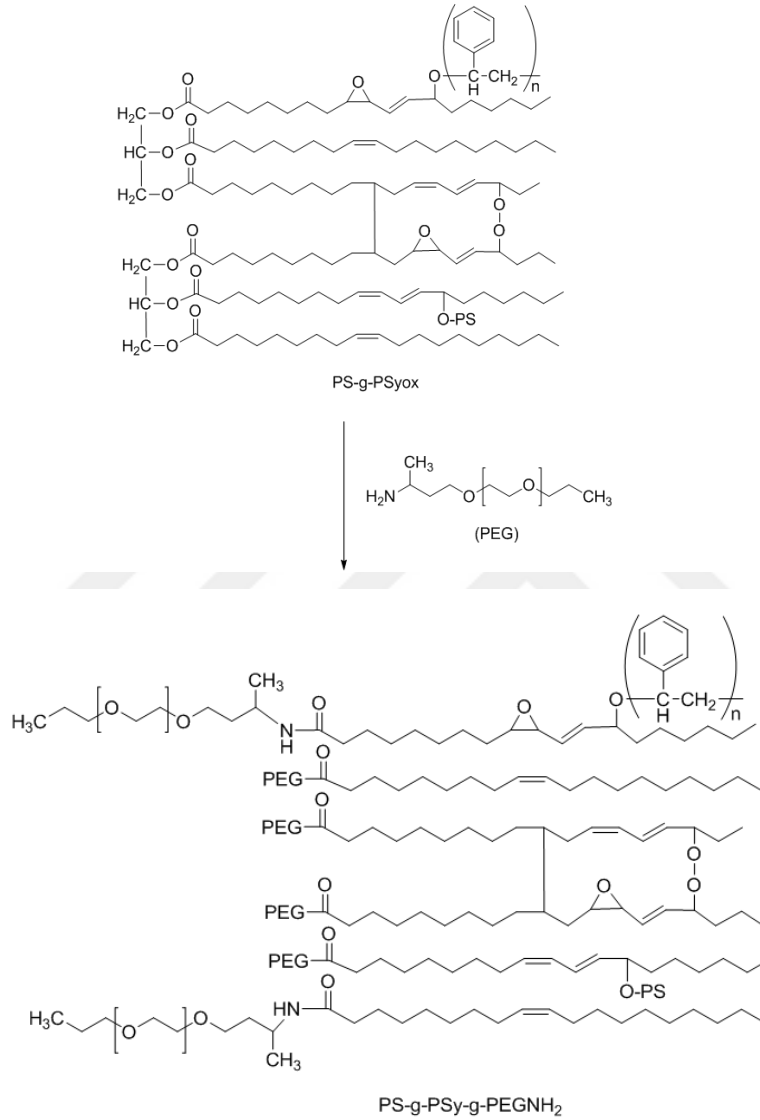


Şekil 5.3 PS-g-PSyox graft kopolimerinin DEA ile sentezi

5.3.4. PS-g-Psyox-g-PEG Graft kopolimerinin One-Pot Yöntemiyle Sentezi

Belli oranlarda alınan otookside polimerik soya yağının stiren ve amin uçlu polietilenglikol ile tek seferde aynı deney tüpü içerisinde graft kopolimerini sentezlendi. Bu polimerizasyonları gerçekleştirirken çözücü olarak destillenmiş toluen kullanıldı. Polimerizasyonun havasız

ortamda gerçekleşmesi için argon gazı kullanıldı. Polimerizasyon süresince magnet yardımıyla karıştırılmak suretiyle 95°C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler metanol ile çöktürülerek, kloroform ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde 40°C’de kurutuldu.



Şekil 5.4 PS-g-PSyox graft kopolimerinin PEG ile sentezi

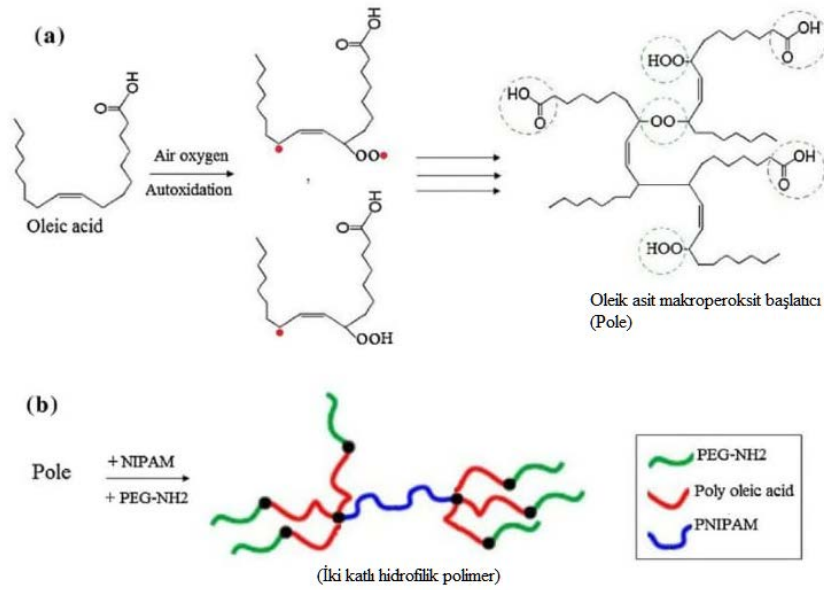
5.3.5. Polimerik Oleik Asit Makroperoksidi ile NIPAM Polimerizasyonu

Bu deneyde Oleik asit makroperoksidi başlatıcı olarak kullanılıp N-izopropilakrilamid (NIPAM) polimerizasyonu gerçekleştirildi. Belli oranlarda alınan polimerik oleik asidi makroperoksidi ve kristallendirilmiş NIPAM ile graft kopolimeri sentezlendi.

Bu polimerizasyonları gerçekleştirirken çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanıldı. Polimerizasyonun havasız ortamda gerçekleşmesi için argon gazı kullanıldı. Polimerizasyon süresince magnet yardımıyla karıştırılmak suretiyle 80°C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler hekzan ile çöktürülerek, kloroform ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde kurutuldu.

Oleik asit makroperoksidi, yüksek polimerizasyon sıcaklıklarında (Örneğin 95 ° C) yüksek bir graft kopolimer verimine yol açtı. Çapraz bağlanma olmadan poli doymamış yağlı asitler düşük sıcaklıkta (Örneğin, 80 ° C) polimerize edilmişti. Oleik asidi kullanmanın diğer bir avantajı, daha basit otoksidasyondur ve peroksit oluşumu için sadece bir çift bağ ve iki alilik grubu varlığına bağlı graft kopolimerizasyonu gerçekleştirebilmesidir. [15].

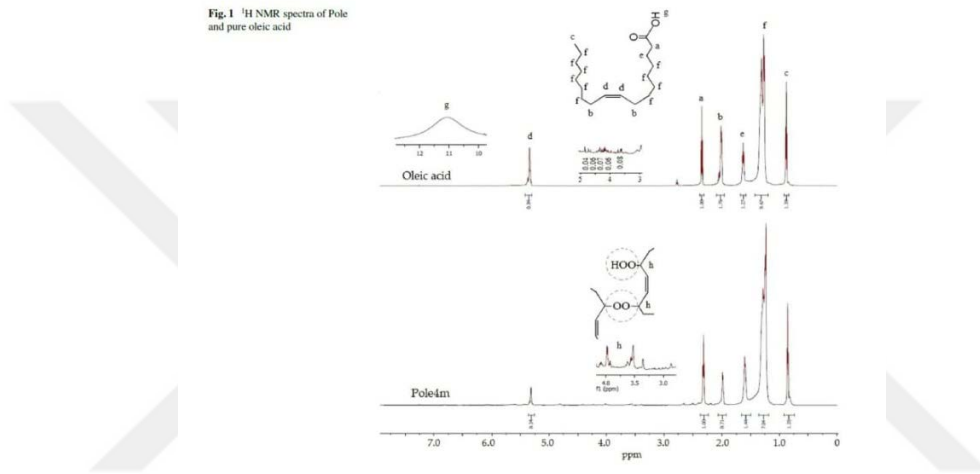
Bu çalışmada, oleik asit hava oksijeni ve gün ışığı altında oda sıcaklığında bırakılarak 2 ay ile 5 ay sürelerinde oksidasyona uğratıldı. Otoksidasyon esnasında oksijen alilik hidrojene saldırır, hidrojen koparılması ile karbon atomun üzerinde radikal oluşur ve daha sonra oksijen molekülü bu radikale bağlanarak hidroperoksitler ve peroksitler oluşur. Bu esnada oleik asit molekülleri birbirine bağlanarak peroksitler üzerinden polimerleşme de gerçekleşir. Oleik asit makroperoksitine yol açan otoksidasyon mekanizmaları ve NIPAM/PEGNH2 ile tek adımlı graft kopolimerizasyonu Şekil 5.5'de görülebilir [16].



Şekil 5.5 Oleik asidin otoksidasyonu ve NIPAM ile kopolimerizasyonu

Şekil 5.6 saf oleik asit ve Pole ait ^1H NMR spektrumunu karşılaştırma için göstermektedir. Saf oleik asidin karakteristik sinyalleri, Pole ile ^1H NMR spektrumuyla 3.5- 4.1 ppm'de -CH-OO- sinyalleri gözlemlendi. Allilik metilen protonlarının saf oleik asitinkilerle karşılaştırıldığında 2.0 ppm'de ve vinil protonların 5.3 ppm'de sinyallerinin yoğunluğu azaldı. 2.0 ppm'de alilik -CH = CH-CH₂- sinyalinin yoğunluğundaki azalma, bu allilik metilen grubu üzerindeki peroksit oluşumunu, otooksidasyon yoluyla doğrular. Vinil protonların 5.3 ppm'deki sinyaline gelince, sinyal yoğunluğundaki azalma, peroksit radikal siklizasyonu ve hekzanal oluşumu gibi çift bağın yan reaksiyonlarına bağlı olabilir [17,18,19, 20, 21, 22].

Fig. 1 ^1H NMR spectra of Pole and pure oleic acid



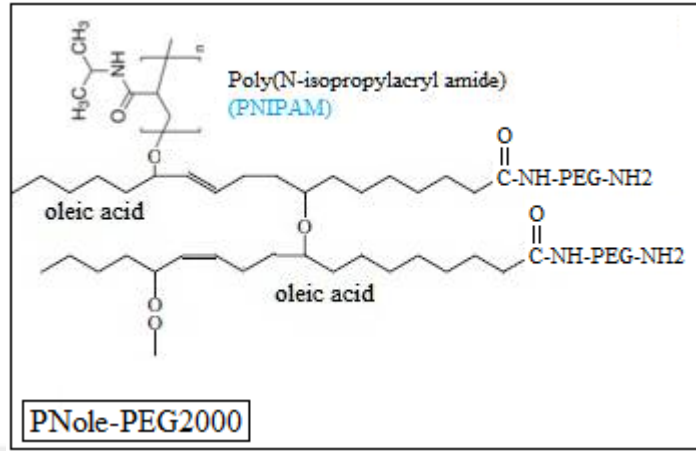
Şekil 5.6 Pole4m ve oleik asidin ^1H NMR spektrumu

5.3.6. One-Pot Yöntemiyle POle-g-PNIPAM-g-PEG Graft Kopolimeri Sentezi

Bu deneyde One-Pot yöntemini kullanarak aynı deney tüpü içerisinde tek basamakta Pole-g-PNIPAM-g-PEG graft kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Daha önceden oda sıcaklığında 4 ay süreyle otooksidasyona uğrattığımız oleik asidini başlatıcı olarak kullanıldı.

Belli oranlarda alınan polimerik oleik asidi makroperoksidi, kristallendirilmiş N-izopropil akrilamid (NIPAM) ve amin uçlu polietilenglikol (PEG) ile graft kopolimeri sentezlendi. Bu polimerizasyonları gerçekleştirirken çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanıldı. Polimerizasyonun havasız ortamda gerçekleşmesi için argon gazı kullanıldı. Polimerizasyon süresince magnet yardımıyla karıştırılmak suretiyle 80°C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler hekzan ile çöktürülerek, kloroform ile yıkandı ve

fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 5.7 POle-g-PNIPAM-g-PEG graft kopolimeri sentezi

5.3.7. One-Pot Yöntemiyle POle-g-PNIPAM-g-PDMS Graft Kopolimeri Sentezi

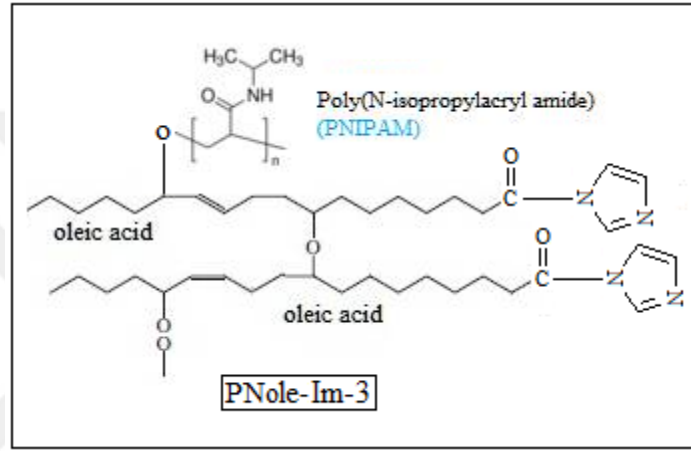
Bu deneyde One-Pot yöntemini kullanarak aynı deney tüpü içerisinde tek basamakta POle-g-PNIPAM-g-PDMS graft kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Daha önceden oda sıcaklığında 4ay boyunca otooksidasyona uğrattığımız oleik asidini başlatıcı olarak kullanıldı.

Belli oranlarda alınan polimerik oleik asidi makroperoksidi, kristallendirilmiş N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve Polidimetilsiloksan (PDMS) ile graft kopolimeri sentezlendi. Bu polimerizasyonları gerçekleştirirken çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanıldı. Polimerizasyonun havasız ortamda gerçekleşmesi için argon gazı kullanıldı. Polimerizasyon süresince magnet yardımıyla karıştırılmak suretiyle 80°C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler hekzan ile çöktürülerek, kloroform ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde kurutuldu.

5.3.8. One-Pot Yöntemiyle POle-g-PNIPAM-g-İmidazol Kopolimeri Sentezi

Bu deneyde One-Pot yöntemini kullanarak aynı deney tüpü içerisinde tek basamakta POle-g-PNIPAM-g-İmidazol graft kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Daha önceden oda sıcaklığında 4ay boyunca otooksidasyona uğrattığımız oleik asidini başlatıcı olarak kullanıldı.

Belli oranlarda alınan polimerik oleik asidi makroperoksidi, kristallendirilmiş N-izopropilakrilamid (NIPAM) ve İmidazol ile graft kopolimeri sentezlendi. Bu polimerizasyonları gerçekleştirirken çözücü olarak toluen kullanıldı. Polimerizasyonun havasız ortamda gerçekleşmesi için argon gazı kullanıldı. Polimerizasyon süresince magnet yardımıyla karıştırılmak suretiyle 80°C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler hekzan ile çöktürülerek, kloroform ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 5.8 POle-g-PNIPAM-g-İmidazol kopolimeri sentezi

5.3.9. Elde Edilen Graft Kopolimerlerin GPC Analizi İçin Hazırlanması

Elde edilen polimerlerin her birinden 30-50 mg arasında tartılarak 10 ml tetrahidrofuranda (THF) çözüldü. İçine magnet konulup, 3 gün karıştırılmaya bırakıldı. Homojen şekilde çözünmesi sağlanınca 0.2 mikron filtre ile süzülüp, analiz için viallere konuldu.

5.3.10. Elde Edilen Graft Kopolimerlerin Film Yapılarının Hazırlanması

Graft kopolimerlerin FT-IR, DSC, TGA. Suda şişme oranları deneyleri için film yapıları hazırlandı. Bunun için polimer örnekleri kloroformda (CHCl₃) çözüldü. Çözeltideki safsızlıkları gidermek amacıyla çözelti süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü petri kabına döküldü. Kloroformun petri kabından uçması için bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde kurutuldu. Pürüzsüz polimer filmleri elde edildi.

5.3.11. Şişme Oranının Ölçülmesi

Elde edilen polimerlerin şişme oranı, 25°C sıcaklıktaki destillenmiş su içerisinde bekletilen polimerlerin yüzeylerinde tutunan fazla suyun alınmasından sonra ağırlıkça ölçülerek hesaplandı. Polimerler şişme oranının hesaplanmasından önce 24 saat destillenmiş suda bekletildi. Şişme oranı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Şişme Oranı (\%)} = 100 \times W_s / W_d$$

W_s : şişmiş polimer içindeki suyun ağırlığı, W_d : bir gece vakumda kurutulan polimerin kuru ağırlığı



BÖLÜM 6

BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. SOYA YAĞI / YAĞ ASİTLERİNİN OTOOKSIDASYONU

Soya yağı otooksidasyon yoluyla polimerik PSyox makro peroksit başlatıcısına dönüştürüldü. Hava oksijeni soya yağındaki doymamış yağ asitleri ile etkileşerek PSy üzerinde peroksit oluşumuna yol açtı.

PSyox makro peroksit başlatıcısının belirli oranları aynı miktardaki stirenle Çizelge 5.1'deki görülen reaksiyon şartları uygulanarak, stirenin serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle PS-g-PSyoxgraft kopolimerler serisi elde edildi. Elde edilen graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bu graft kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR kullanılmıştır.

Çizelge 6.1 PS-g-PSyox polimerizasyonu

	PSyox	Stiren		Verim
Kod	(g)	(g)	(g)	%
PS-g-PSyox-1	2.00	6	3,00	62,25
PS-g-PSyox-2	4.00	6	5,20	52,00
PS-g-PSyox-3	6.00	6	7,30	60,83
PS-g-PSyox-4	8.00	6	9,40	67,14
PS-g-PSyox-5	10.00	6	10,50	65,62

6.2. PS-g-PSyox GRAFT KOPOLİMERLERİNİN DEA TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

Elde edilen PS-g-PSyox graft kopolimerleri DEA ile Çizelgede belirtilen şartlarda reaksiyona sokularak PS-g-PSyox graft kopolimerinin DEA türevleri serisi sentezlendi. Polimerler

fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bu graft kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR ve ¹HNMR ve GPC kullanılmıştır. FT-IR spektrumları, ¹HNMR spektrumları Ek Açıklamalar' da sunuldu.

Çizelge 6.2 PS-g-PSyox-g-DEA polimerizasyonu

Copolymers	PSyox (g)	Stiren (g)	PS-g-PSyox (g)	DEA (g)	Polymer Total (g) (afterprecipitationwithmethanol)
PS-g-PSyox-g-DEA101	1	8	1,40	0,25	1,55
PS-g-PSyox-g-DEA102	2	8	2,50	0,50	2,70
PS-g-PSyox-g-DEA103	4	8	4,80	1,00	5,20
PS-g-PSyox-g-DEA104	6	8	7,10	0,25	7,25
PS-g-PSyox-g-DEA105	8	8	9,20	0,50	9,50
PS-g-PSyox-g-DEA106	10	8	11,30	1,00	11,80

Çizelge 6.3 PS-g-PSyox-g-PEG polimerizasyonu

Copolymers	PSyox(g)	Stiren(g)	PS-g-PSyox(g)	PEG(g)	Ürün (g)
PS-g-PSyox-g-PEG101	1	8	1,40	0,25	1,55
PS-g-PSyox-g-PEG102	2	8	2,50	0,50	2,70
PS-g-PSyox-g-PEG103	4	8	4,80	1,00	5,20
PS-g-PSyox-g-PEG104	6	8	7,10	0,25	7,25
PS-g-PSyox-g-PEG105	8	8	9,20	0,50	9,50
PS-g-PSyox-g-PEG106	10	8	11,30	1,00	11,80

6.3. PS-g-PSyox GRAFT KOPOLİMERLERİNİN PEG TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

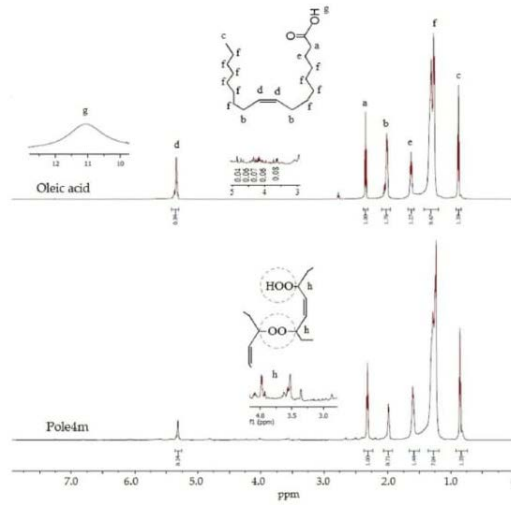
Elde edilen PS-g-PSyox graft kopolimerleri PEG ile Çizelgede belirtilen şartlarda reaksiyona sokularak PS-g-PSyox graft kopolimerinin PEG türevleri serisi sentezlendi. Polimerler fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bu graft kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR ve ¹HNMR ve GPC kullanıldı. FT-IR spektrumları, ¹HNMR spektrumları Ek Açıklamalar' da sunuldu.

6.4. PNIPAM-g-Pole GRAFT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

Oleik asit makroperoksidine yol açan otoksidasyon mekanizmaları ve NIPAM/PEGNH₂ ile tek adımlı graft kopolimerizasyonu Şekil 5.5 de verilmişti [23].

Şekil 6.1 saf oleik asit ve Pole ait ¹H NMR spektrumunu karşılaştırmak için gösterildi. Saf oleik asidin karakteristik sinyalleri, Pole ile ¹H NMR spektrumuyla 3.5- 4.1 ppm'de -CH-OO- sinyalleri gözlemlendi. Allilik metilen protonlarının saf oleik asitinkilerle karşılaştırıldığında 2.0 ppm'de ve vinil protonların 5.3 ppm'de sinyallerinin yoğunluğu azaldı. 2.0 ppm'de alilik -CH = CH-CH₂- sinyalinin yoğunluğundaki azalma, bu allilik metilen grubu üzerindeki peroksit oluşumunu, otoksidasyon yoluyla doğrular. Vinil protonların 5.3 ppm'deki sinyaline gelince, sinyal yoğunluğundaki azalma, peroksit radikal siklizasyonu ve hekzanal oluşumu gibi çift bağın yan reaksiyonlarına bağlı olabilir [12,13,14, 15, 16, 17].

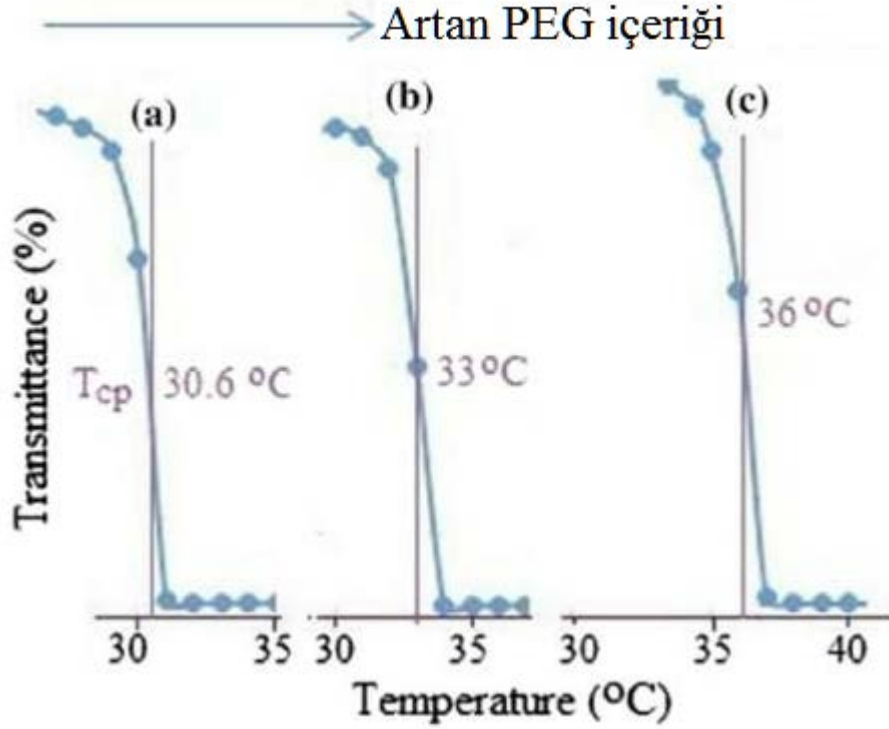
Fig.1 ¹H NMR spectra of Pole and pure oleic acid



Şekil 6.1 Pole4m ve oleik asidin ¹H NMR spektrumu

Oleik asit makroperoksit ile NIPAM polimerizasyonu gerçekleştirildi. Böylece oleik asit-g-NIPAM graft kopolimeri sentezlendi. Bu polimerlerdeki karboksilik asit fonksiyonlu gruplarına daha sonra amin uçlu polietilenglikol(PEG) ve imidazol kondenzasyon reaksiyonları yaparak üç bloklu polimerlere erişildi. Bu üç bloklu kopolimerlerin en önemli özelliği özellikle üç bloklu olması ve NIPAM'da en düşük kritik sıcaklığın değişimini belirgin bir şekilde gözlemlendi(Şekil 6.2) ve bu vücut sıcaklığı civarında olduğu için bu çalışmada

önerildi. PNIPAM, oleik asit, PEG-2003 üç bloklü kopolimeri LCST'si 35-36⁰ C civarı olan bir biyomalzeme olarak ortaya koymuş olundu [10].



Şekil 6.2 Kopolimer örneklerinin LCST değerleri; (a) EPNole-PEG-11, (b) EPNole-PEG-18, (c) EPNole-PEG-20

4 ay boyunca oda sıcaklığında otooksidasyona uğrattığımız oleik asit makroperoksidini başlatıcı olarak kullanılıp N-izopropilakrilamid (NIPAM) polimerizasyonu gerçekleştirildi. Belli oranlarda alınan polimerik oleik asidi makroperoksidi ve kristallendirilmiş NIPAM ile graft kopolimeri sentezlendi. Aşağıdaki çizelgede polimerin sentezlenişinin reaksiyon şartları ve sentez sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 6.4 PNIPAM-g-POle polimerizasyonu

Kod	NIPAM (g)	Pole4m (g)	THF (mL)	Ürün (g)
PNole-1	2.0	0.2	5	2,08
PNole-2	2.0	0.4	5	2,10
PNole-3	2.0	1.0	5	2,12
PNole-4	2.0	2.0	5	2,14
PNole-5	2.0	4.0	5	2,16

6.5. PNIPAM-g-POle-g-PEG KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

4 ay boyunca oda sıcaklığında otooksidasyona uğrattığımız oleik asit makroperoksidini başlatıcı olarak kullanılıp N-izopropilakrilamid (NIPAM) ile amin uçlu polietilenglikol (PEG) polimerizasyonu gerçekleştirildi. Belli oranlarda alınan polimerik oleik asidi makroperoksidi ve kristallendirilmiş NIPAM ile graft kopolimeri sentezlendi. Aşağıdaki çizelgede polimerin sentezlenişinin reaksiyon şartları ve sentez sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 6.5 PNole-PEG polimerizasyonu

Kod	NIPAM (g)	Pole4m (g)	PEG (g)	THF (mL)	Ürün (g)
PNole-PEG-1	2.0	0.2	0.2	5	2,09
PNole-PEG-2	2.0	0.4	0.4	5	2,11
PNole-PEG-3	2.0	1.0	1.0	5	2,13
PNole-PEG-4	2.0	2.0	2.0	5	2,15
PNole-PEG-5	2.0	4.0	4.0	5	2,17

6.6. PNIPAM-g-POle-g-PDMS KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

4 ay boyunca oda sıcaklığında otooksidasyona uğrattığımız oleik asit makroperoksidini başlatıcı olarak kullanılıp N-izopropilakrilamid (NIPAM) ile Polidimetilsiloksan (PDMS) polimerizasyonu gerçekleştirildi. Belli oranlarda alınan polimerik oleik asidi makroperoksidi ve kristallendirilmiş NIPAM ile graft kopolimeri sentezlendi. Aşağıdaki çizelgede polimerin sentezlenişinin reaksiyon şartları ve sentez sonuçları yer almaktadır (Çizelge 6.6).

Çizelge 6.6 PNole-g-PDMS polimerizasyonu

Kod	NIPAM (g)	Pole4m (g)	PDMS (g)	THF (mL)	Ürün (g)
PNole-PDMS-1	2.0	0.1	0.2	5	2,09
PNole-PDMS-2	2.0	0.2	0.4	5	2,11
PNole-PDMS-3	2.0	0.5	1.0	5	2,13
PNole-PDMS-4	2.0	1.0	2.0	5	2,15
PNole-PDMS-5	2.0	2.0	4.0	5	2,17

6.7. PNIPAM-g-POle-g-İmidazol KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

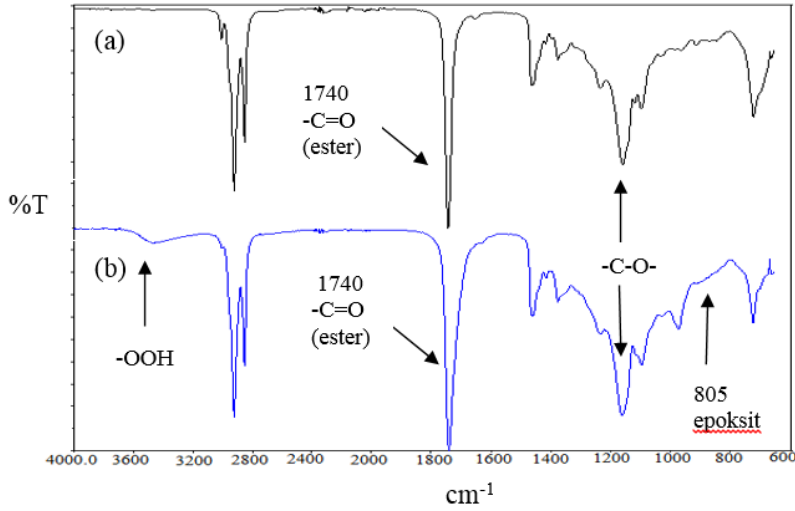
4 ay boyunca oda sıcaklığında otooksidasyona uğrattığımız oleik asit makroperoksidini başlatıcı olarak kullanılıp N-izopropilakrilamid (NIPAM) ile İmidazol polimerizasyonu gerçekleştirildi. Belli oranlarda alınan polimerik oleik asidi makroperoksidi ve kristallendirilmiş NIPAM ile graft kopolimeri sentezlendi. Aşağıdaki çizelgede polimerin sentezlenişinin reaksiyon şartları ve sentez sonuçları yer almaktadır (Çizelge 6.7).

Çizelge 6.7 PNole-g-İMİDAZOL polimerizasyonu

Kod	NIPAM (g)	Pole4m (g)	İmidazol (g)	THF (mL)	Ürün (g)
PNole-İMİDAZOL-1	2.0	0.2	0.3	5	2,10
PNole-İMİDAZOL-2	2.0	0.4	0.6	5	2,13
PNole-İMİDAZOL-3	2.0	0.6	0.9	5	2,16
PNole-İMİDAZOL-4	2.0	0.8	1.2	5	2,19
PNole-İMİDAZOL-5	2.0	1.0	1.5	5	2,22

6.8. FT-IR ANALİZ SONUÇLARI

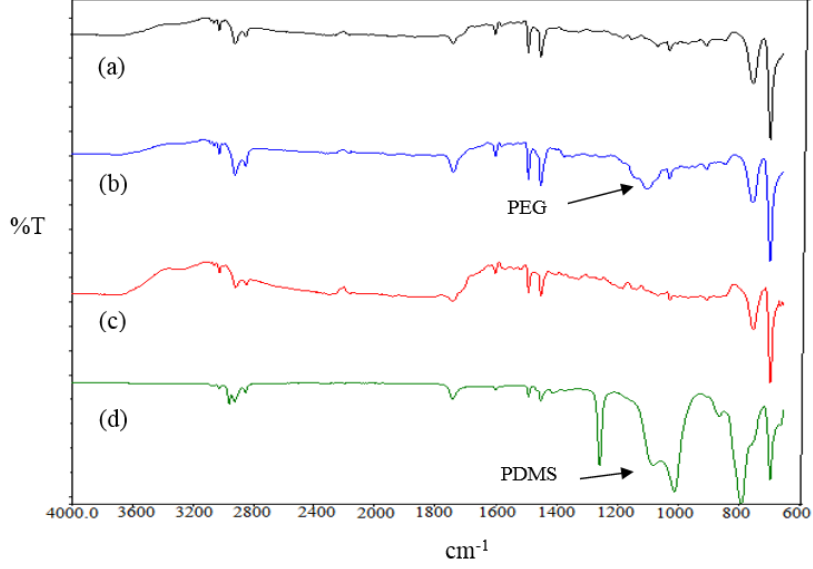
Otookside soya yağıının spektrometrik karakterizasyonu FT-IR analizi ile gerçekleştirildi. Orijinal soya yağı ile otookside olmuş soya yağı polimerinin FT-IR spektrumları Şekil aşağıda gösterilmiştir. Otookside soya yağıının FT-IR spektrumunda gözlenen epoksit gruplarının 805 cm^{-1} 'de, hidroperoksit gruplarının 3300 cm^{-1} 'deki pikleri otooksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen diğer graft kopolimerlere ait FT-IR spektrumları Ek Açıklamalar'da sunuldu.



FT-IR spektrumları (a) Soya yağı; (b) Otookside olmuş soya yağı (PSyox)

Şekil 6.3 Soya yağıının FT-IR spektrumları

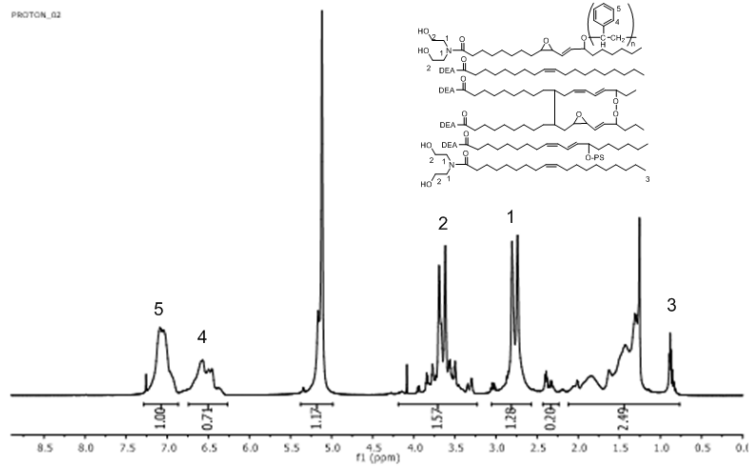
Graft kopolimerlerin FT-IR spektrumları aşağıda gösterilmiştir. PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin, PSyox karboksilli asit gruplarına ait karakteristik pikler 1740 cm^{-1} 'de ve PS'nin fenil grupları 1600 cm^{-1} 'de görüldü. Ayrıca PEG'e ait pikler 1100 cm^{-1} 'de ve PDMS'ye ait pikler 1088 cm^{-1} 'de görüldü.



Şekil 6.4 FT-IR spektrumları (a) PS-g-PSyox-g-DEA1010, (b) PS-g-PSyox-g-PEGNH₂1010, (c) PS-g-PSyox-g-Im1010, (d) PS-g-PSyox-g-PDMS1010

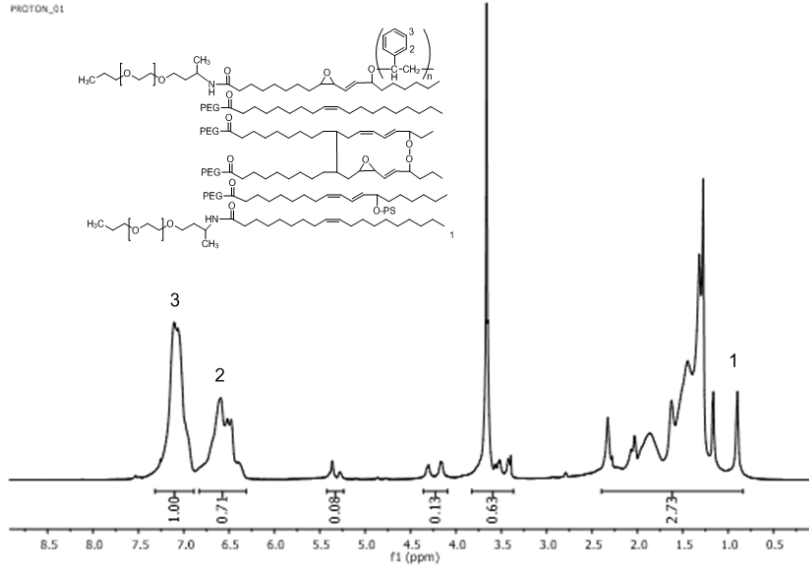
6.9. ¹H NMR ANALİZ SONUÇLARI

¹H NMR analizinde 6.5-7.5 ppm aralığında fenil gruplarına ait pikler, 5.2 ppm'de PSyox'un allilik gruplarının pikleri ve 3.6-4.1 ppm aralığında -C-H-O- grubunun pikleri görülmektedir. Aşağıda PS-g-PSy-g-DEA1010, Şekil 6.6'da PS-g-PSy-g-PEGNH₂107 graft kopolimerlerine ait ¹H NMR spektrumları gösterilmektedir.



PS-g-PSy-g-DEA1010 graft kopolimerinin ¹H NMR spektrumu

Şekil 6.5 PS-g-PSyox-g-DEA polimerizasyonu



PS-g-PSy-g-PEGNH₂107 graft kopolimerinin ¹H NMR spektrumu

Şekil 6.6 PS-g-PSyox-g-PEGNH₂ polimerizasyonu

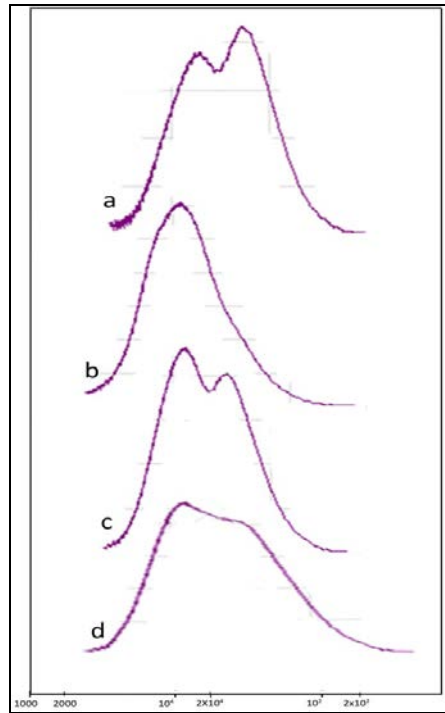
6.10. GPC ANALİZ SONUÇLARI

Graft kopolimerlerin molekül kütleleri GPC cihazı ile belirlendi. PS-g-PSyox graft kopolimerlerin tümünün GPC eğrilerinin bimodal olduğu gözlemlendi. Aşağıda graft kopolimerlerin GPC eğrileri gösterilmektedir.

PDMS (4400 g/mol) ve PEG (1000 g/mol) düşük molekül ağırlıklı oligomerlerdir. Bu yüzden graft kopolimerlerin molekül kütlelerini önemli ölçüde etkileyemezler.

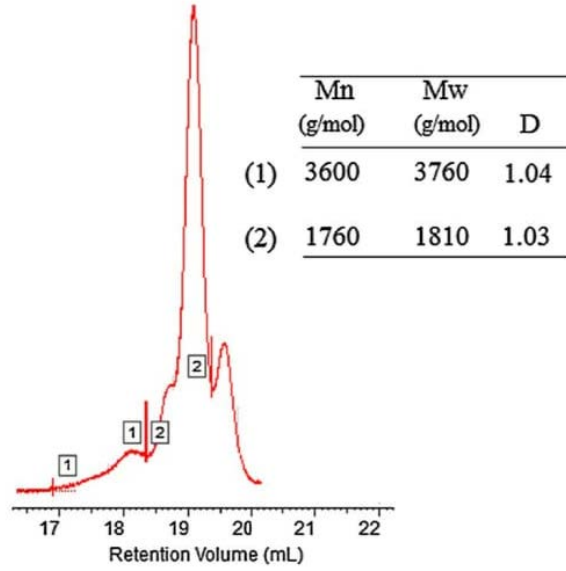
Çizelge 6.8 GPC analiz sonuçları

Kod	$M_n \times 10^3$ (g/mol)	$M_w \times 10^3$ (g/mol)	MWD
PS-g-PSyox102	78.80	141.10	1.79
PS-g-PSyox103	24.60	205.30	8.34
PS-g-PSyox104	24.80	195.90	7.89
PS-g-PSyox105	18.80	190.10	10.10
PS-g-PSyox-g-DEA102	21.10	53.70	2.54
PS-g-PSyox-g-DEA103	14.20	39.40	2.77
PS-g-PSyox-g-DEA104	15.60	43.30	2.77
PS-g-PSyox-g-DEA105	12.60	36.60	2.91
PS-g-PSyox-g-Im102	34.90	96.70	2.77
PS-g-PSyox-g-Im103	20.90	49.70	2.38
PS-g-PSyox-g-Im104	20.90	68.50	3.26
PS-g-PSyox-g-Im105	14.20	36.60	2.58
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 102	26.20	38.10	1.45
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 103	11.40	21.40	1.88
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 104	9.70	22.60	2.33
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 105	9.50	21.00	2.21
PS-g-PSyox-g-PDMS102	32.70	97.10	2.65
PS-g-PSyox-g-PDMS103	32.80	53.40	1.62
PS-g-PSyox-g-PDMS104	17.70	50.60	2.85
PS-g-PSyox-g-PDMS105	14.50	32.90	2.27



Şekil 6.7 GPC eğrileri a) PS-g-PSyox-g-DEA105; b) PS-g-PSyox-g-PEGNH₂105; c) PS-g-PSyox-g-Im105; d) PS-g-PSyox-g-PDMS105

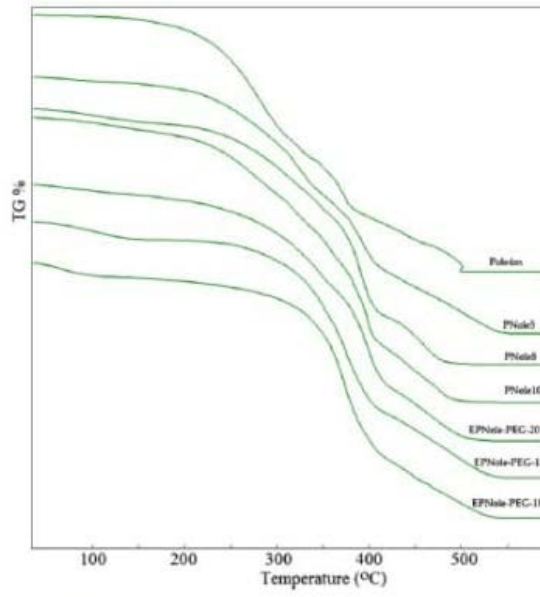
Oleik asit 4 ay boyunca oksitlendi. Oleik asit makroperoksidi (Pole4m) blok kopolimerler elde etmek için kullanıldı. Oleik asit makroperoksitlerinin molar kütleleri GPC ile belirlendi. Kromatogramları şekil 6.9’ da gösterildiği gibi multimodalı, kromatogramları analiz edildiğinde molar kütleler 1760 g/mol’den 3620 g/mol’e değişti. İki farklı molar kütle (1. Mn:3620 g/mol, Mw:3760 g/mol, D:1.04; 2. Mn:1760 g/mol, Mw:1800 g/mol, D:1.03) gözlemlendi [11].



Şekil 6.8 Pole4m GPC kromatografisi

6.11. TGA ANALİZ SONUÇLARI

Elde edilen polimer numunelerinin ağırlık kaybı şekil 6.10’de TGA eğrileri ile gösterildi. Okside edilmiş oleik asit makroperoksidi ilk aşamada 220 ° C’den 290 ° C’ye kadar ayrılmıştır. Peroksit 150 ° C ve 200 ° C arasında %1 oranında ağırlık kaybına uğramıştır. Çift hidrofilik kopolimerlerin termal stabilitesi, diblok kopolimerinkinden 250 ° C ile 290 ° C arasında daha yüksek çıkmıştır. 400 ° C ile 500 ° C arasında tüm polimer numunelerinde yaklaşık %10 oranında madde kaybı gözlemlendi. Polimer numunelerinin ayrışma sıcaklıkları çizelge 6.9’da toplanmıştır [11, 16].



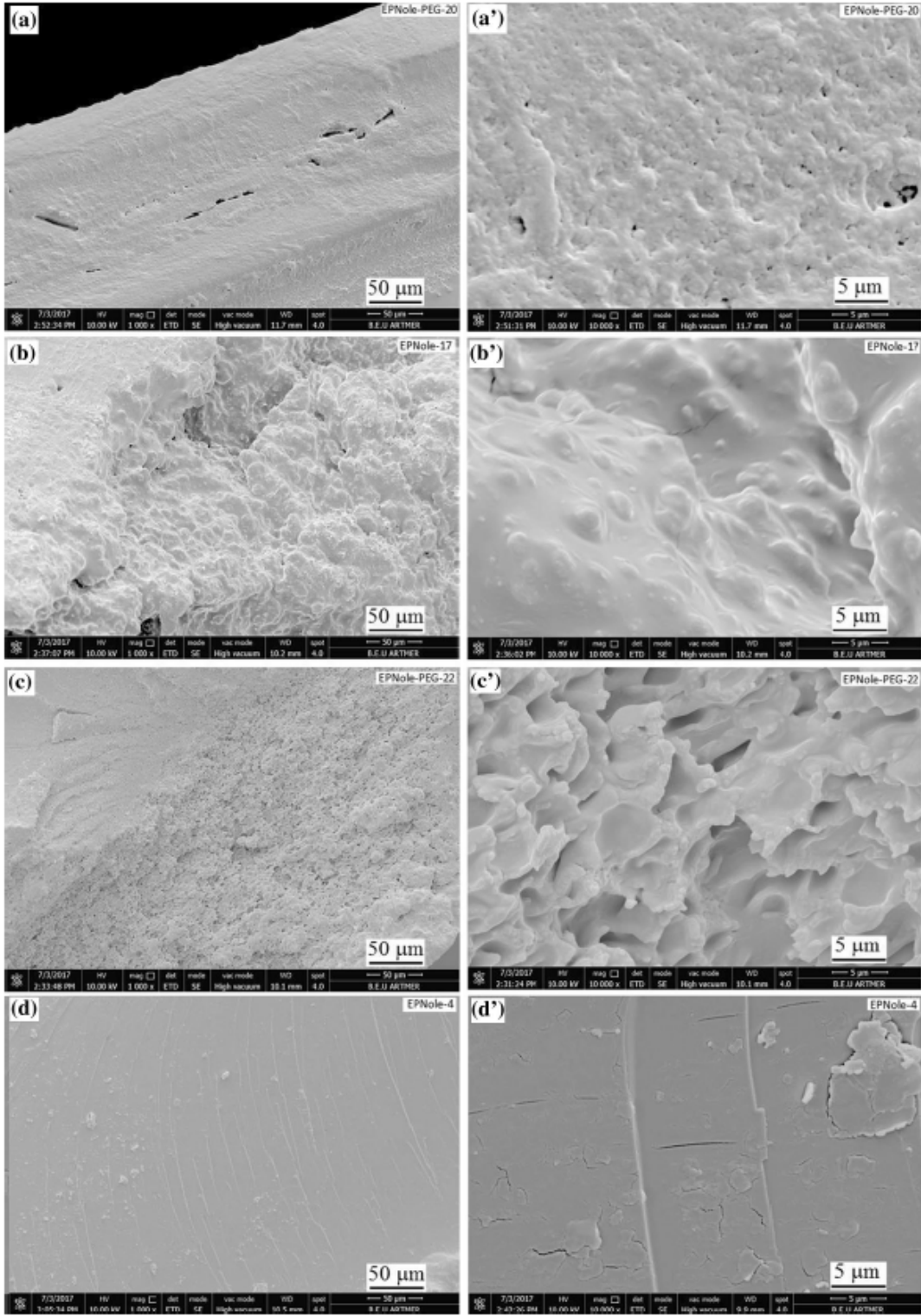
Şekil 6.9 Polimer örneklerinin TGA eğrileri; Pole4m, Pole-g-PNIPAM, Pole-g-PNIPAM-g-PEG

Çizelge 6.9 Elde edilen polimerlerin TGA sonuçları

Polymer sample	T_{d1} (°C)		T_{d2} (°C)		T_{d3} (°C)	
	Start	End	Start	End	Start	End
Pole-4 m	220	290	345	380	390	500
PNole-5	220	340	360	400	400	540
PNole-8	240	360	370	410	400	475
PNole-10	250	400	–	–	400	490
EPNole-PEG20	290	405	–	–	410	505
EPNole-PEG11	290	405	–	–	400	520
EPNole-PEG18	320	405	–	–	410	490

6.12. SEM ANALİZ SONUÇLARI

Çift hidrofilik polimerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında incelendi. Şekil 6.11 EPNole-PEG-20, EPNole-PEG-22, EPNole-PEG-17 ve PNole-4 numunelerinin kırık yüzey mikro fotoğraflarını göstermektedir. Çift hidrofilik polimerlerdeki PEG blokları yığılmalar oluştururken (Şekil 6.11a,b,c) PNole diblok kopolimerleri pürüzsüz yüzeylere sahiptir (Şekil 6.11d) [11].



Şekil 6.10 Polimer örneklerinin SEM görüntüleri; (a) EPNole-PEG-20, (b) EPNole-PEG-17, (c) EPNole-PEG-22, (d) PNole-4



BÖLÜM 7

SONUÇLAR

1. Graft kopolimerlerin sentezinde peroksitlenmiş soya yağı, linoleik asit ve oleik asit başlatıcı olarak kullanıldı.
2. PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin trigliserit uçlarına, 95 °C'de amitleşme yer değiştirme reaksiyonu yöntemiyle DEA ve PEG bağlanarak, PS-g-Psyox graft kopolimerlerinin DEA ve PEG türevleri serisi elde edildi.
3. One pot yöntemiyle yapılan oleik asit makro peroksidi başlatıcı olarak kullanılıp Pole-g-PNIPAM, Pole-g-PNIPAM-g-PEG, Pole-g-PNIPAM-g-PDMS, Pole-g-PNIPAM-g-İmidazol graft kopolimerleri serisi elde edildi.
4. Pole-g-PNIPAM-g-PEG polimer örneklerinin PEG içeriklerine bağlı olarak sulu çözeltilerinin kritik çözünme sıcaklıkları ölçüldü ve bunlardan vücut sıcaklığında, 36 °C, kritik sıcaklık gösteren çift katlı ısıya duyarlı yeni bir polimer örneği tespit edildi. Bu polimer ilaç salınım sistemleri için başarıyla kullanılabilceği ümit edilen bir polimer olabilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Hay D N T, Rickert P G, Seifert S and Firestone M A** (2004) Thermoresponsive Nanostructures by Self-assembly of a Poly(*N*-isopropylacrylamide)-lipid Conjugate. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (8): 2290-2291.
- [2] **Baki Hazer, Elif Ayyıldız, Faruk Bahadır** (2017) Synthesis of PNIPAM-PEG Double Hydrophilic Polymers Using Oleic Acid Macro Peroxide Initiator. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 94: 1141–1151.
- [3] **Çakmaklı B, Hazer B, Tekin Ö, Kizgut S, Köksal M and Menciloglu Y** (2004) Synthesis and Characterization of Polymeric Linseed Oil Grafted Methyl Methacrylate or Styrene. *Macromolecular Bioscience*, 4: 649-655.
- [4] **Hazer B** (2003) Chemical Modification of Synthetic and Biosynthetic Polymers. *Biopolymers*, 10 (6):181-208.
- [5] **Acar M, Coban S and Hazer B** (2013) Novel Water Soluble Soya Oil Polymer From Oxidized Soya Oil Polymer and Diethanol Amine. *J. Macromol Sci. A50*: 287–296.
- [6] **Hazer B** (2014) The Properties of PLA/oxidized Soybean Oil Polymer Blends. *J. Polym. Env.*, 22: 200-208.
- [7] **Hazer B and Kalaycı O A** (2017) High Fluorescence Emission Silver Nano Particles Coated With Poly (styrene-*g*-soybean oil) Graft Copolymers: Antibacterial Activity and Polymerization Kinetics. *Mater. Sci. Eng.*, C74: 259–269.
- [8] **Allı A, Allı S, Becer C R and Hazer B** (2016) Nitroxide Mediated Copolymerization of Styrene and Pentafluorostyrene Initiated by Polymeric Linoleic Acid. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, 118: 279–287.
- [9] **Allı A and Hazer B** (2011) Synthesis and Characterization of Poly (*N*-isopropyl acryl amide)-*g*-poly(linoleic acid)/poly (linolenic acid) Graft Copolymers. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 88: 255–263.
- [10] **Tirosh O, Shpaizer A and Kanner J** (2015) Lipid Peroxidation in a Stomach Medium is Affected by Dietary Oils (olive/fish) and Antioxidants: the Mediterranean Versus Western Diet. *J. Agric. Food. Chem.*, 63: 7016–7023.
- [11] **Biswas C S, Patel V K, Vishwakarma N K, Tiwari V K, Maiti B, Maiti P, Kamigaito M, Okamoto Y and Ray B** (2011) Effects of Tacticity and Molecular Weight of Poly (n-isopropyl acrylamide) on its Glass Transition Temperature. *Macromolecules* 44: 5822–5824.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [12] **Can E, Küsefoğlu S, and Wool R P** (2000) Thermosetting Liquid Molding Resins Form Renewable Resources. I. Synthesis and Polymerization of Soy Oil Monoglyceride Maleates *J. App. Polym. Sci.*, 69-77.
- [13] **Hazer B and Savaskan S** (1998) Cross-linked Multicomponent Copolymers with Macromonomer Peroxyinitiators (MMPI). *Eur. Polym. J.*, 34: 863-870.
- [14] **Saçak M** (2002) *Polimer Kimyası*. Ankara Üniversitesi Kitabevi, Ankara.
- [15] **Porter N A, Mills K A and Carter R L** (1994) A Mechanistic Study of Oleate Autoxidation: Competing Peroxyl H-atom Abstraction and Rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, 116 :6690–6696.
- [16] **Hazer B, Ayyıldız E and Bahadır F** (2017) Synthesis of PNIPAM–PEG Double Hydrophilic Polymers Using Oleic Acid Macro Peroxide Initiator. *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 94 :1141-1151.
- [17] **Porter N A** (2013) A Perspective on Free Radical Autoxidation: The Physical Organic Chemistry of Polyunsaturated Fatty Acid and Sterol Peroxidation. *J. Org. Chem.*, 78 :3511–3524.
- [18] **Allı A and Hazer B** (2011) Synthesis and Characterization of Poly (*N*-isopropyl acryl amide)-*g* Poly(linoleic acid)/poly (linolenic acid) Graft Copolymers. *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 88 :255–263.
- [19] **Ajiro H, Takahashi Y and Akashi M** (2012) Thermosensitive Biodegradable Homopolymer of Trimethylene Carbonate Derivative at Body Temperature. *Macromolecules*, 45 :2668–2674.
- [20] **Porter N A, Mills K A and Carter R L** (1994) A Mechanistic Study of Oleate Autoxidation: Competing Peroxyl H-atom Abstraction and Rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, 116 :6690–6696.
- [21] **Knothe G and Kenar J A** (2004) Determination of The Fatty Acid Profile by 1H-NMR Spectroscopy. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 106 :88–96.
- [22] **Koelsch C M, Downes T W and Labuza T P** (1991) Hexanal Formation Via Lipid Oxidation as a Function of Oxygen Concentration: Measurement and Kinetics. *J. Food. Sci.* 56 :816–820.
- [23] **Pakula T, Zhang Y, Matyjaszewski K, Lee H, Boerner H, Qin S and Berry G C** (2006) Molecular Brushes as Super-soft Elastomers. *Polymer*, 47: 7198.

EK AÇIKLAMALAR A

TABLolar

Pole4m, PEG-NH2 ve NIPAM karışımının tek adımlı polimerizasyonu. (Ar altında, 5 saat, 95 °C de).

<u>Code</u>	<u>NIPAM(g)</u>	<u>Pole4m(g)</u>	<u>PEG-2003(g)</u>	<u>Toluen(mL)</u>	<u>Ürün(g)</u>
PNole- PEG-1	2.0	0.2	0.3	5	0.36
PNole- PEG-1.5	2.0	0.3	0.45	5	0.45
PNole- PEG-2	2.0	0.4	0.6	5	0.51
PNole- PEG-3	2.0	1.0	1.5	5	0.95

Pole4m, imidazole ve NIPAM karışımının tek adımlı polimerizasyonu. (Ar altında, 5 saat, 95 °C de).

<u>Code</u>	<u>NIPAM(g)</u>	<u>Pole4m(g)</u>	<u>İmidazole(g)</u>	<u>Toluen(mL)</u>	<u>Ürün(g)</u>
PNole- Im-1	2.0	0.2	0.3	5	0.47
PNole- Im-2-2	2.0	0.4	0.6	5	1.04
PNole- Im-0.55	2.0	0.55	0.75	5	1.14

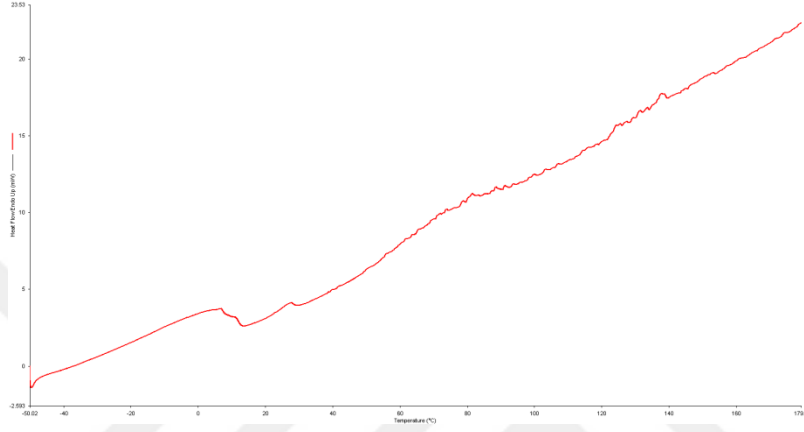
Pole4m, PDMS-NH2 ve NIPAM karışımının tek adımlı polimerizasyonu. (Ar altında, 5 saat, 95 °C de).

<u>Code</u>	<u>NIPAM(g)</u>	<u>Pole4m(g)</u>	<u>PDMS(g)</u>	<u>THF(mL)</u>	<u>Ürün(g)</u>
PNole- PDMS -2	2.0	0.2	0.4	5	0.40
PNole- PDMS -3	2.0	0.5	1.0	5	0.93
PNole- PDMS -4	2.0	1.0	2.0	5	1.95
PNole- PDMS -5	2.0	2.0	4.0	5	1.72

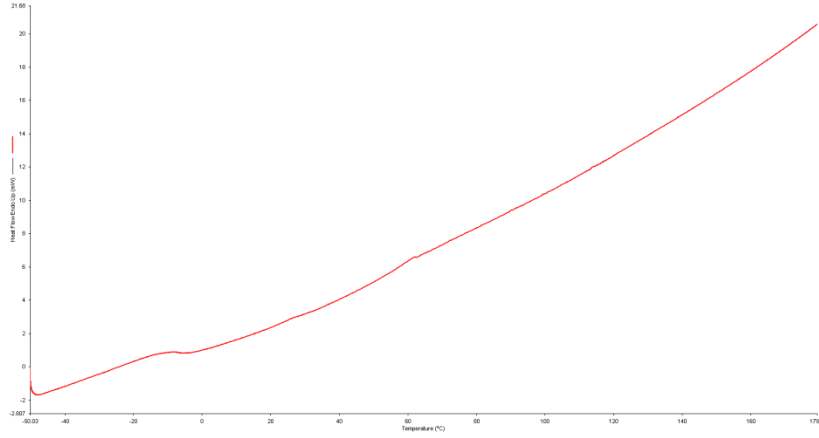


EK AÇIKLAMALAR B

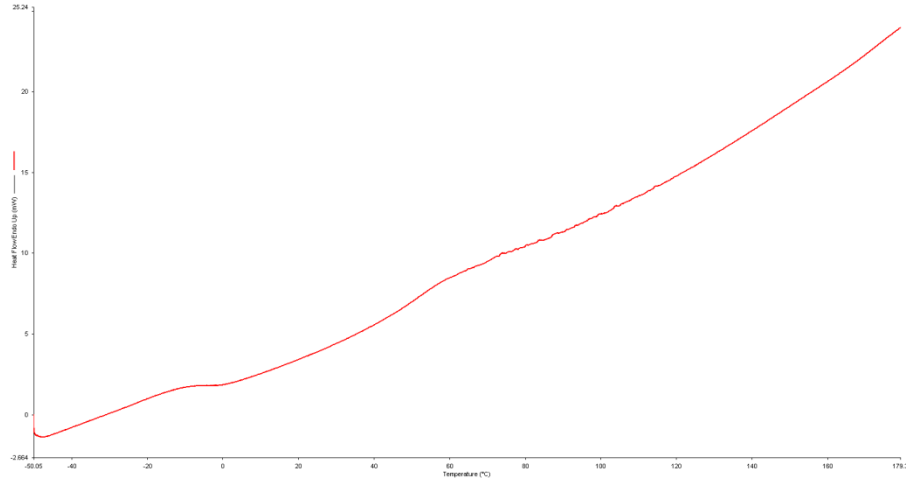
DSC ANALİZLERİ



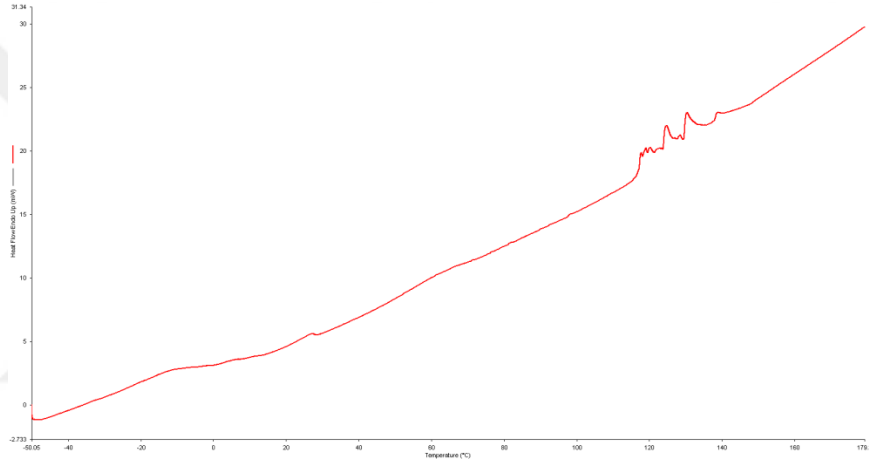
Şekil B-1 PEG-1 DSC analizi



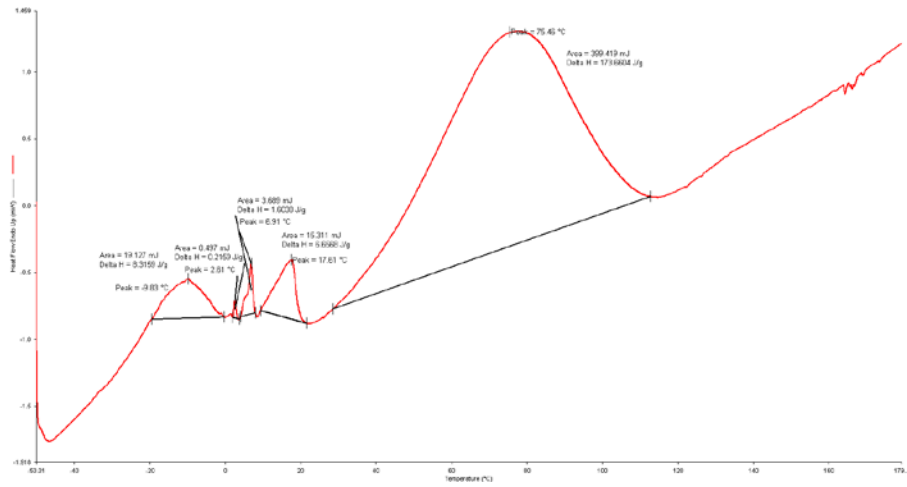
Şekil B-2 PEG-1.5 DSC analizi



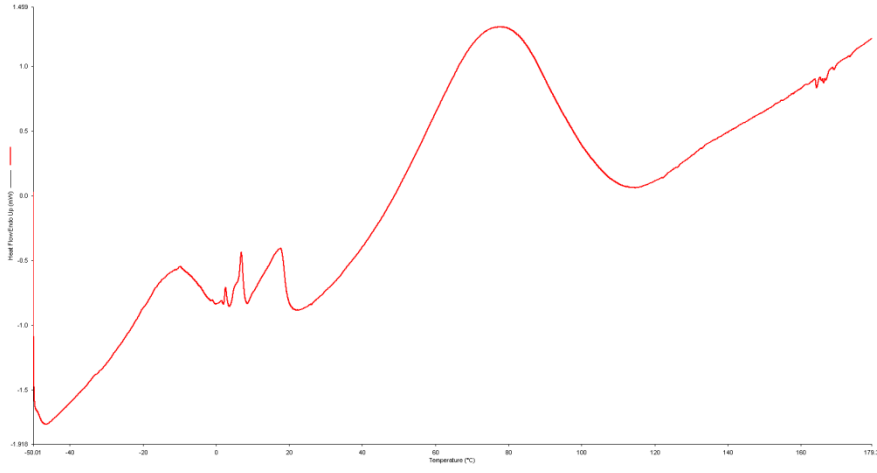
Şekil B-3 PEG-2 DSC analizi



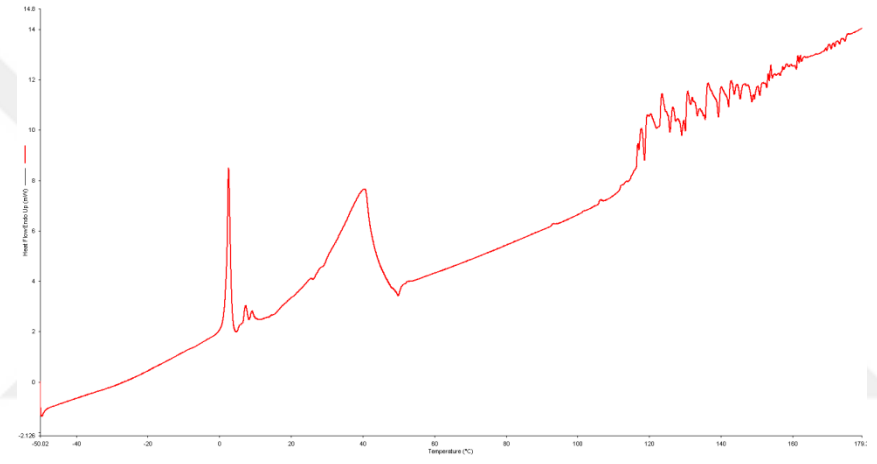
Şekil B-4 PEG-3 DSC analizi



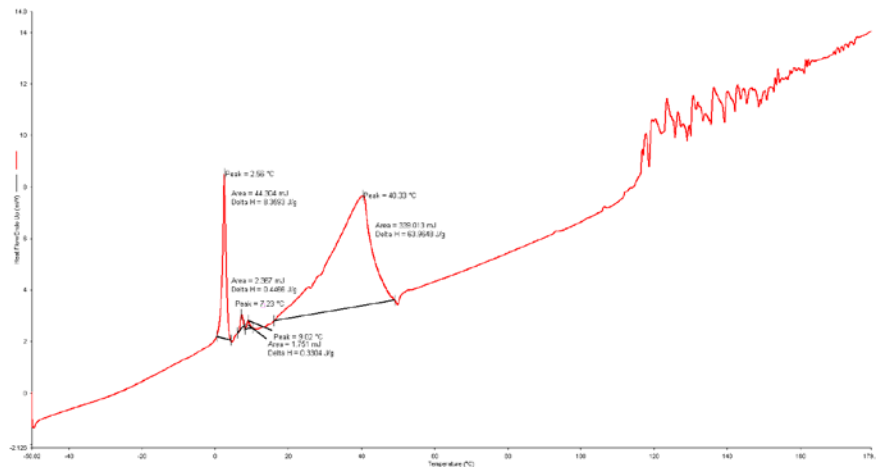
Şekil B-5 PNIPAM DSC analizi



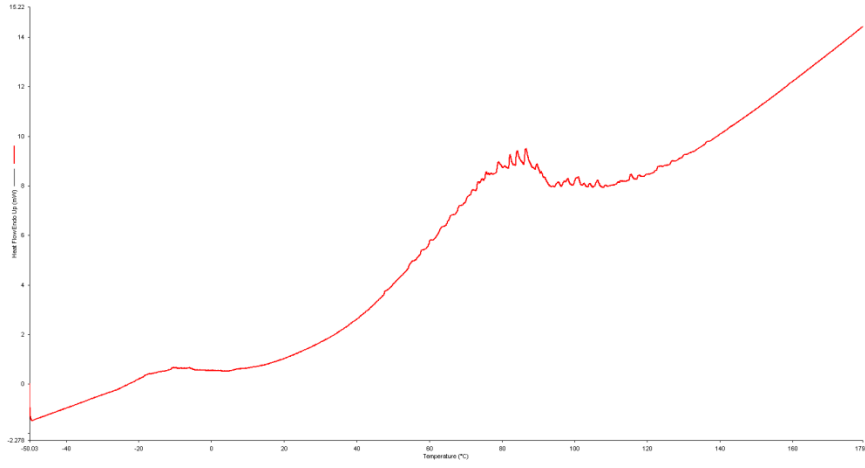
Şekil B-6 PNIPAM DSC analizi



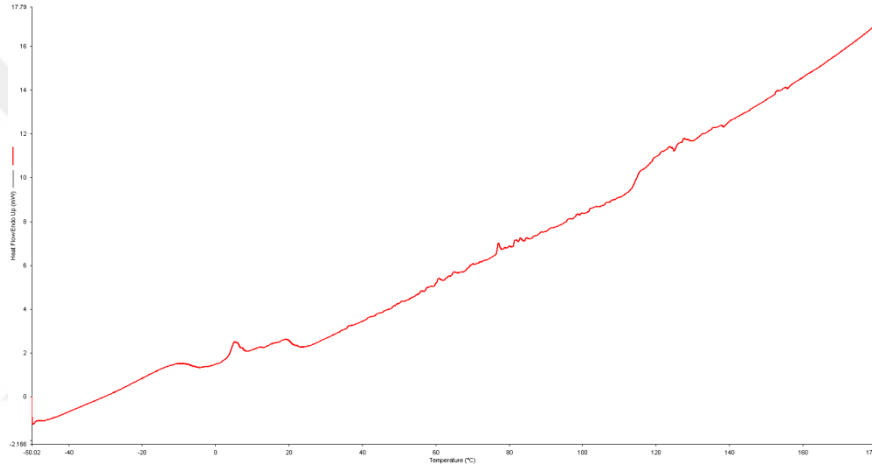
Şekil B-7 Im-0.55 DSC analizi



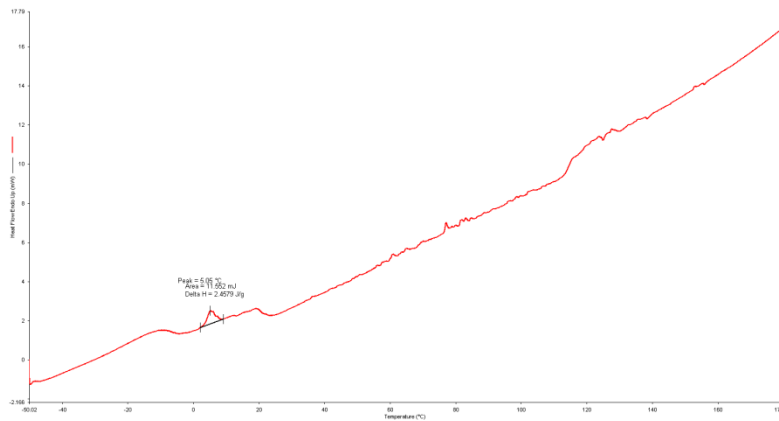
Şekil B-8 Im-0.55 DSC analizi



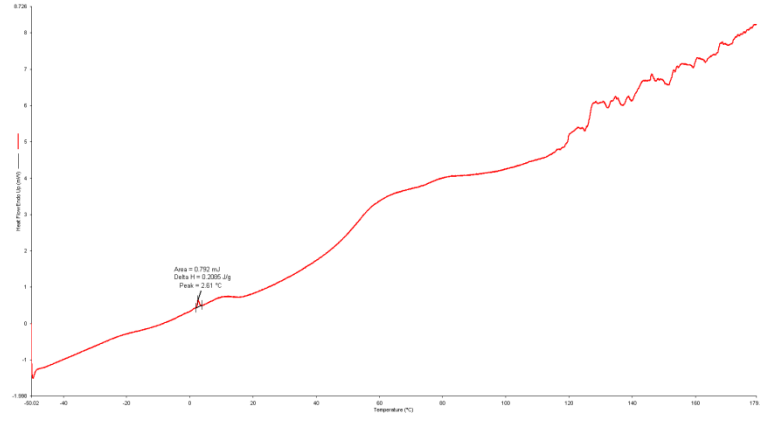
Şekil B-9 Im-1 DSC analizi



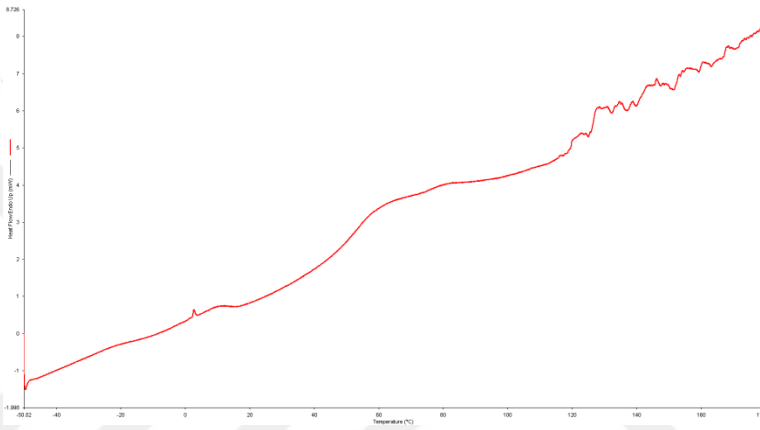
Şekil B-10 Im-2 DSC analizi



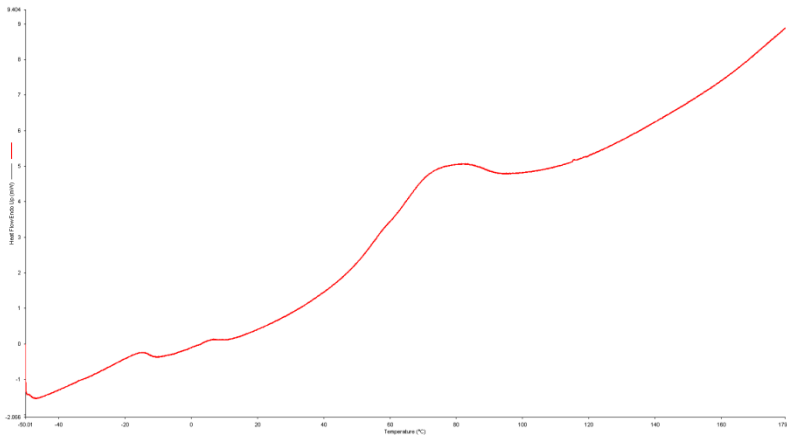
Şekil B-11 Im-2 DSC analizi



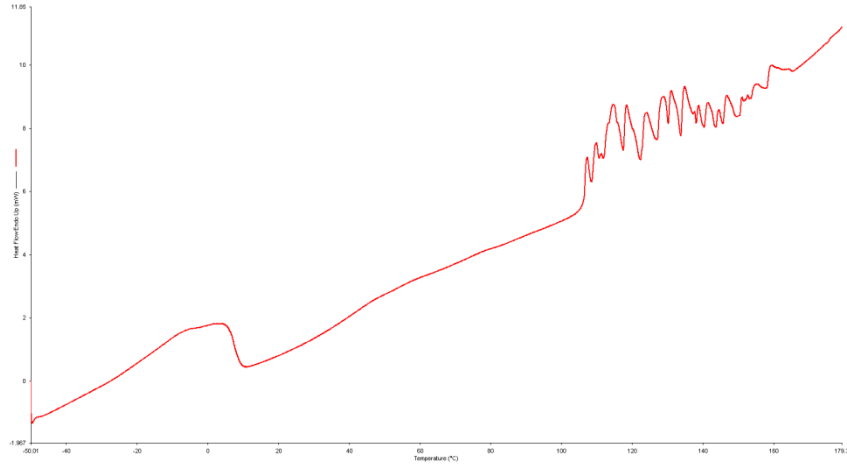
Şekil B-12 PDMS-2 DSC analizi



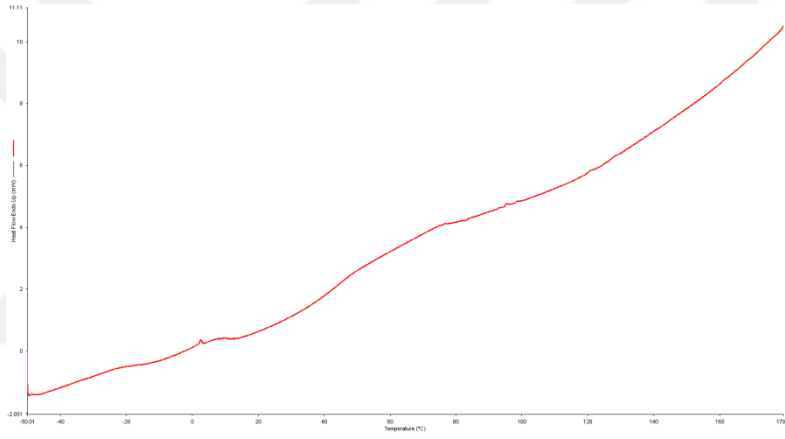
Şekil B-13 PDMS-2 DSC analizi



Şekil B-14 PDMS-3 DSC analizi



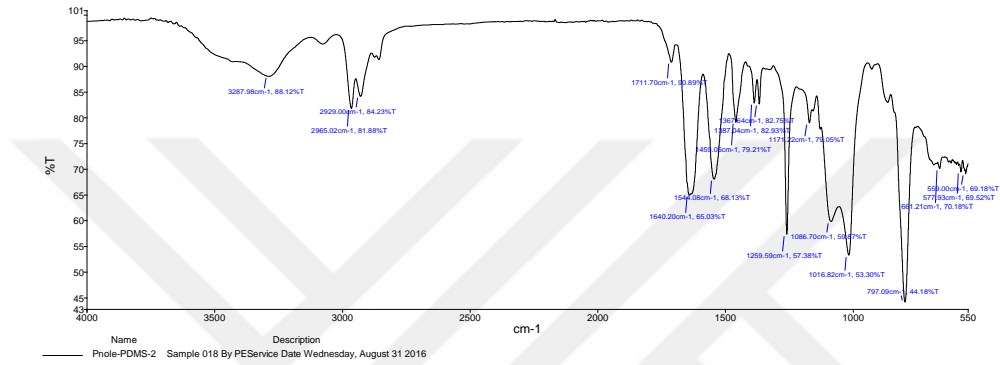
Şekil B-15 PDMS-4 DSC analizi



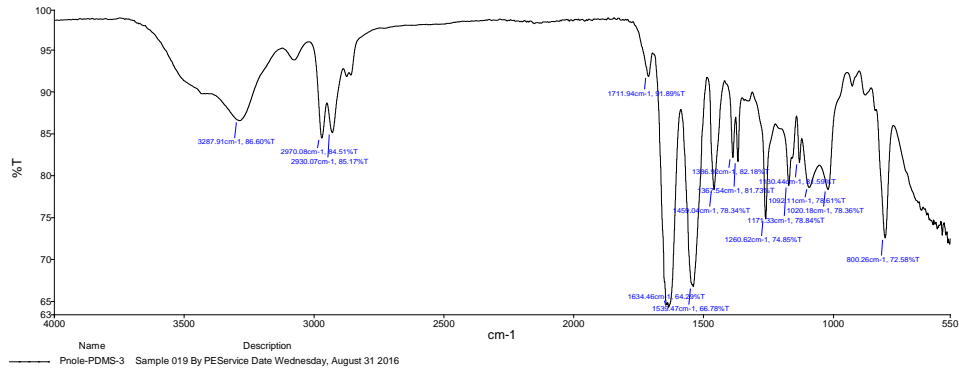
Şekil B-16 PDMS-5 DSC analizi

EK AÇIKLAMALAR C

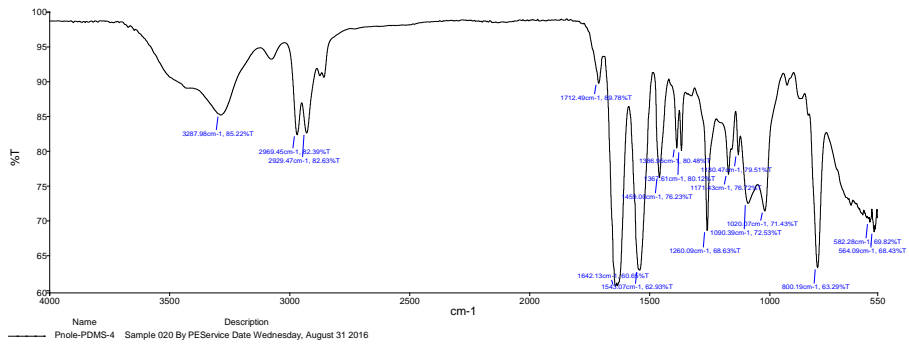
FT-IR ANALİZLERİ



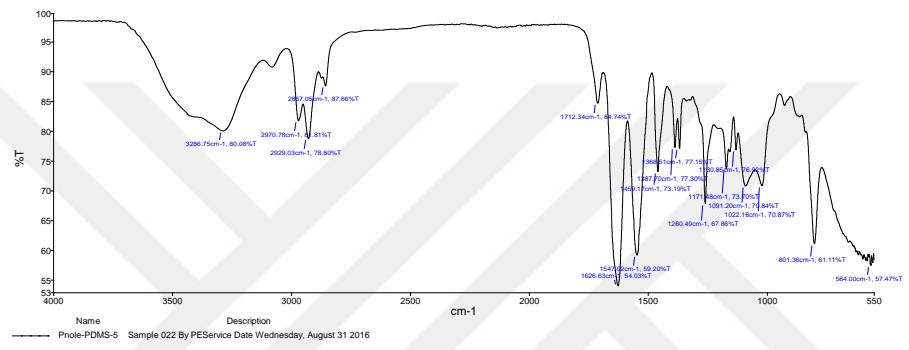
Şekil C-1 PNole-PDMS-2 FT-IR



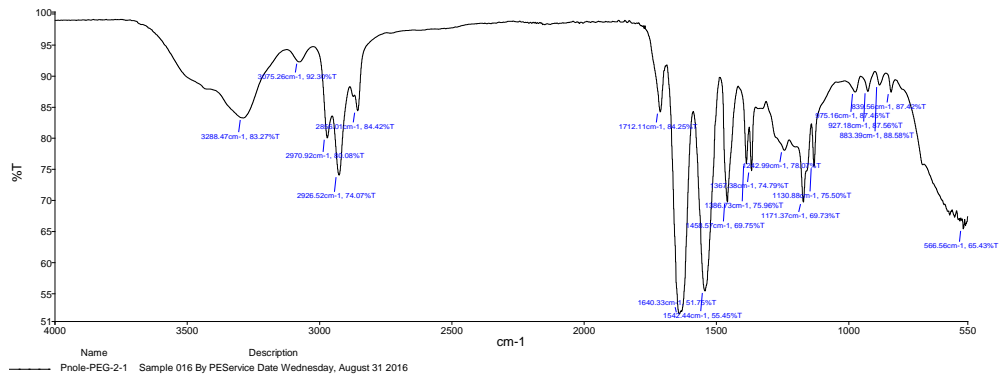
Şekil C-2 PNole-PDMS-3 FT-IR



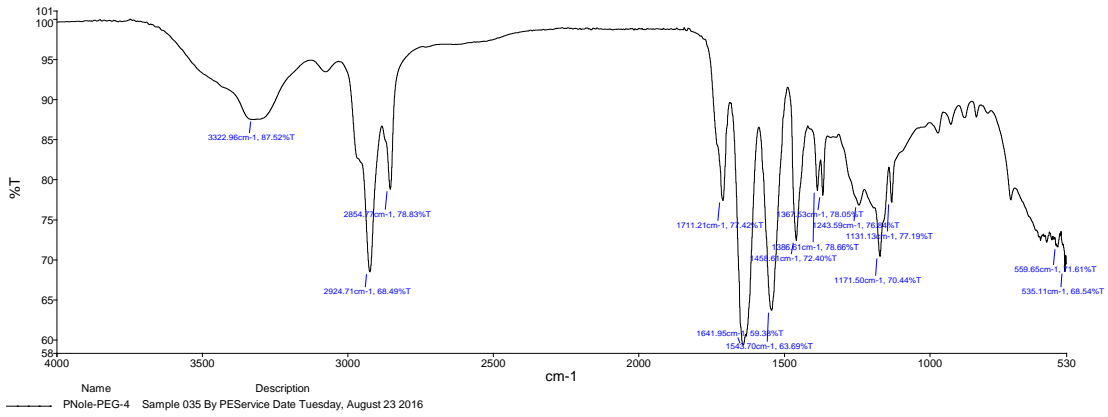
Şekil C-3 PNole-PDMS-4 FT-IR



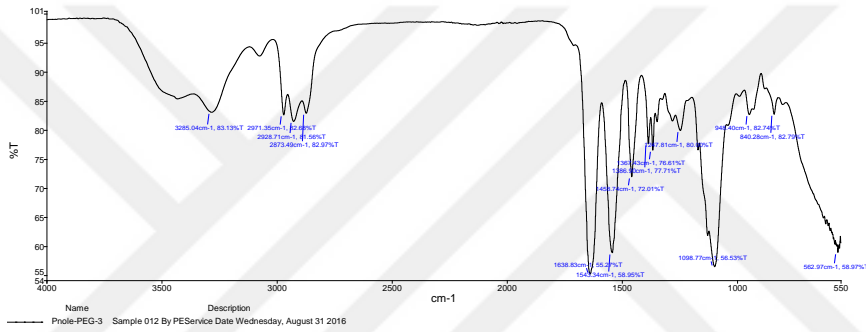
Şekil C-4 PNole-PDMS-5 FT-IR



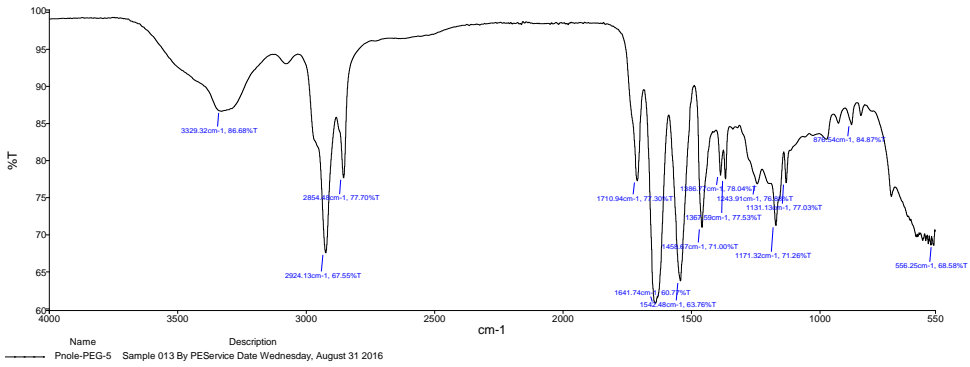
Şekil C-5 PNole-PEG-2-1 FT-IR



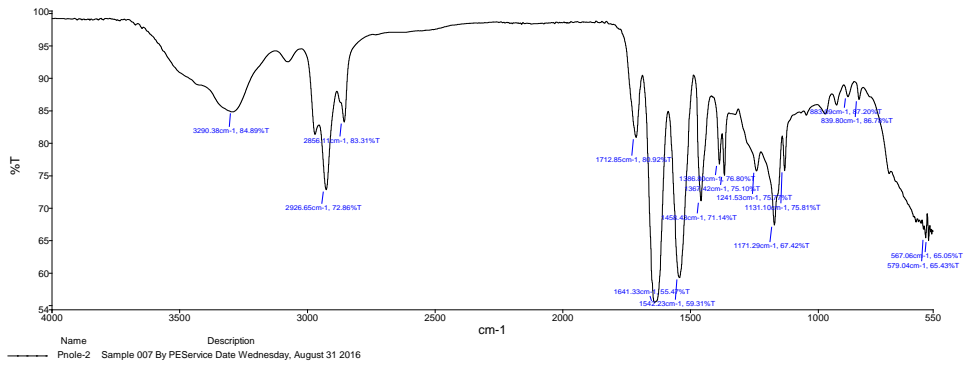
Şekil C-6 PNole-PEG-4 FT-IR



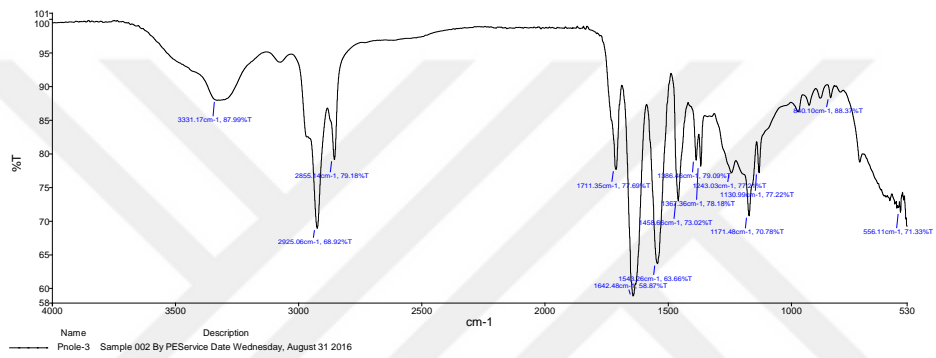
Şekil C-7 PNole-PEG-3 FT-IR



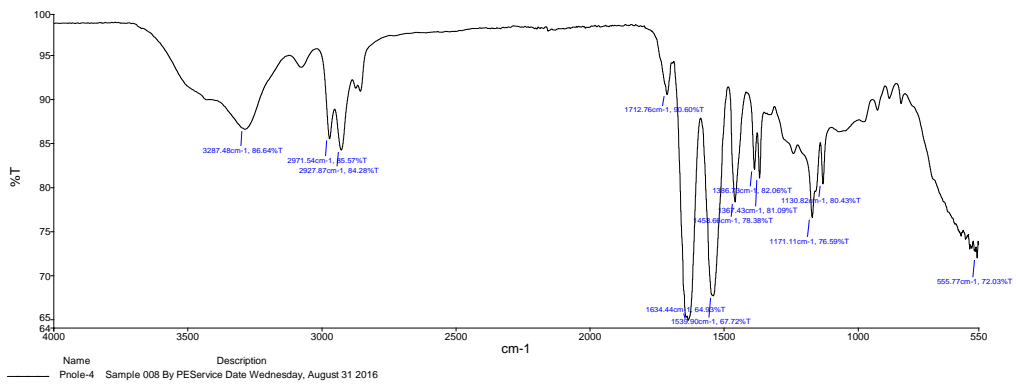
Şekil C-8 PNole-PEG-5 FT-IR



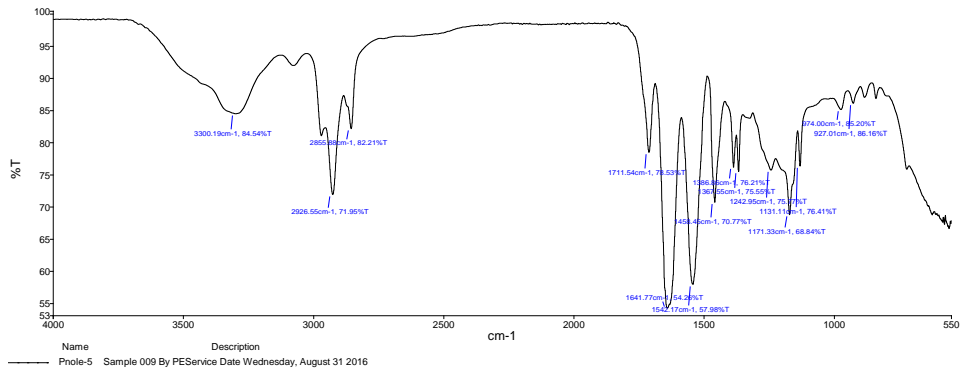
Şekil C-9 PNole-2 FT-IR



Şekil C-10 PNole-3 FT-IR



Şekil C-11 PNole-4 FT-IR



Şekil C-12 PNole-5 FT-IR

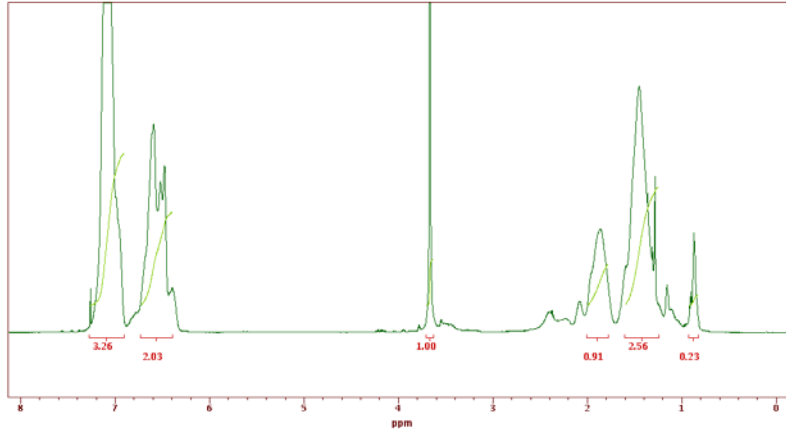




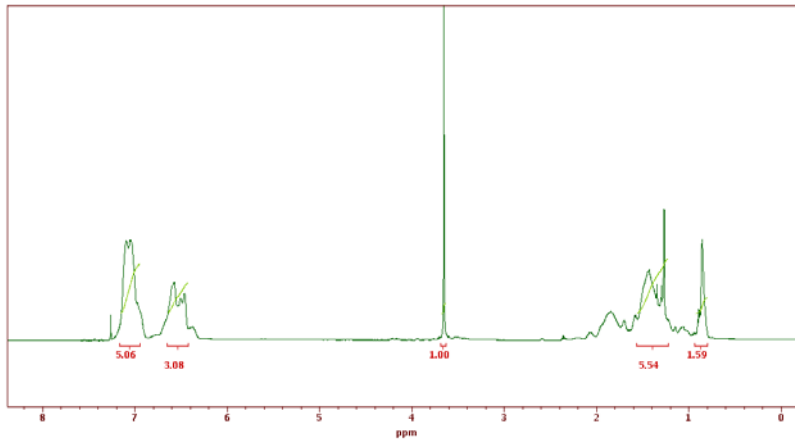
EK AÇIKLAMALAR D

¹H NMR ANALİZLERİ

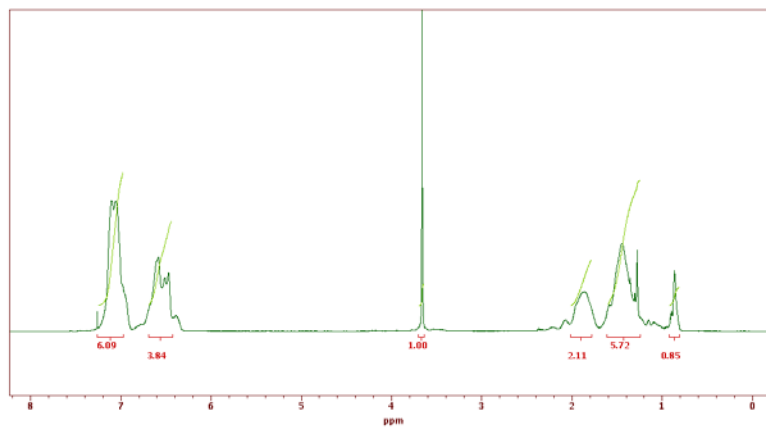
Kod	PoleS (g)	ED2003 (g)	Yield (g)	¹ H NMR
PoleS-25-14-PEG-6	1.06	0.020	1.06	1.89
PoleS-25-14-PEG-3	1.06	0.053	0.98	3.09
PoleS-25-14-PEG-2	1.06	0.127	1.00	3.69
PoleS-25-14-PEG-4	1.06	0.250	1.05	9.01
PoleS-25-14-PEG-7	1.03	0.563	1.01	15.4
PoleS-25-14-PEG-8	1.04	0.843	0.75	13.5
PoleS-25-14-PEG-5	1.06	1.12	1.02	4.72
PoleS-25-14-PEG-1	1.26	1.31	0.27	11.5
PoleS-11-9-PEG-1	1.23	1.15	0.96	6.06
PoleS-6-14-PEG-1	1.23	1.25	0.97	5.13
PlinaS-82-PEG-1	1.27	1.21	1.21	10.0
PoleS-2-18-PEG-1	1.28	1.22	1.10	6.06



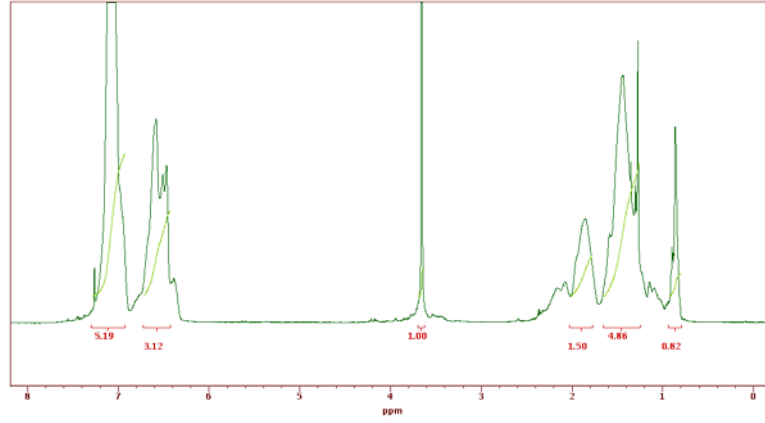
Şekil D-1 P linas-82-PEG-1 1H NMR spektrumu



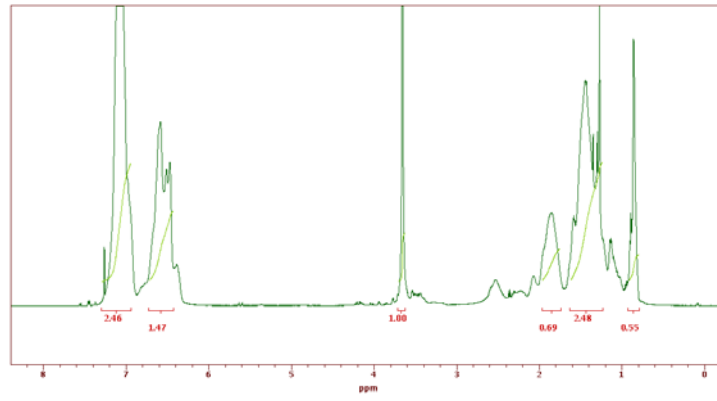
Şekil D-2 Poles-2-18-PEG-1 1H NMR spektrumu



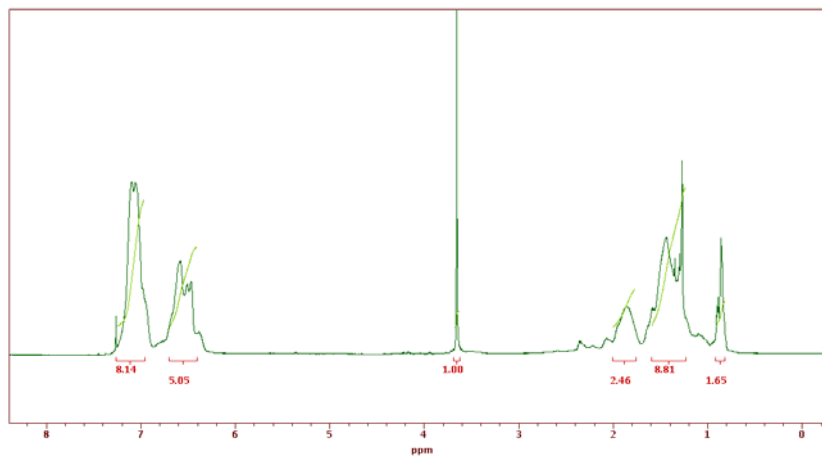
Şekil D-3 Poles-6-14-PEG-1 1H NMR spektrumu



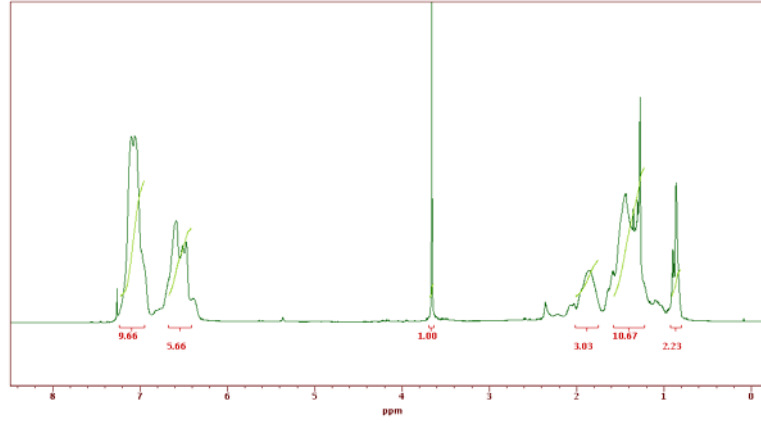
Şekil D-4 Poles-11-9-PEG-1 1H NMR spektrumu



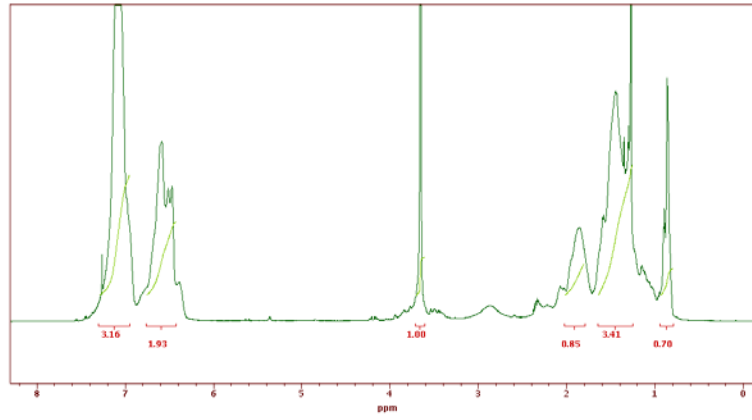
Şekil D-5 Poles-25-14-PEG-1 1H NMR spektrumu



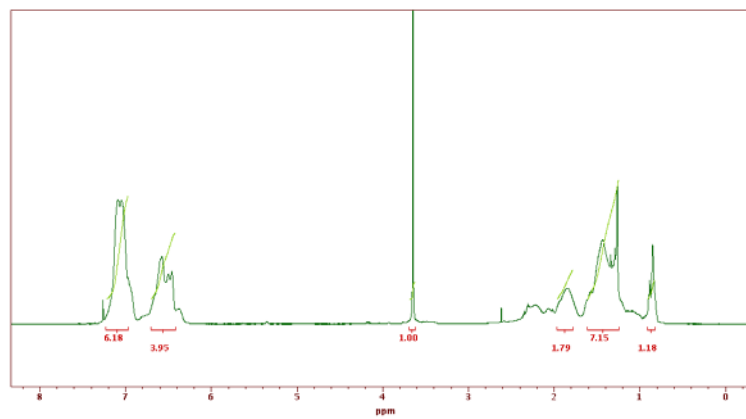
Şekil D-6 Poles-25-14-PEG-2 1H NMR spektrumu



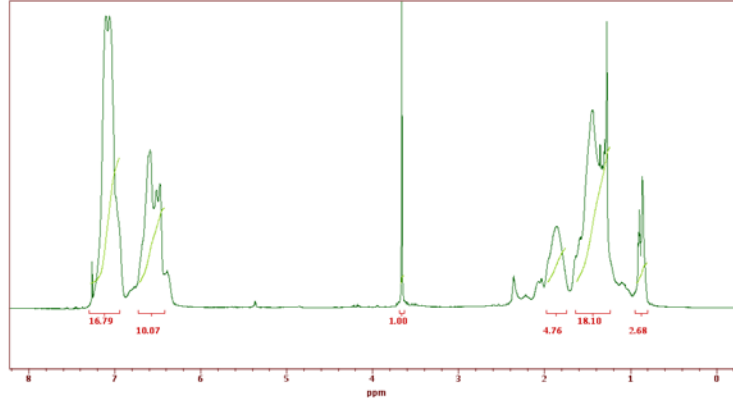
Şekil D-7 Poles-25-14-PEG-3 1H NMR spektrumu



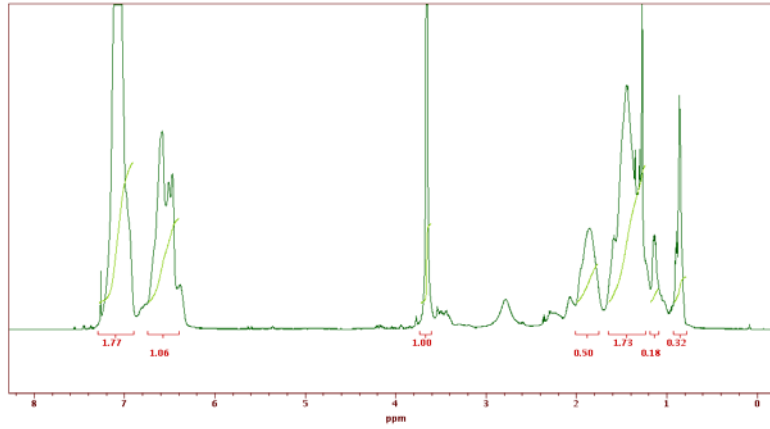
Şekil D-8 Poles-25-14-PEG-4 1H NMR spektrumu



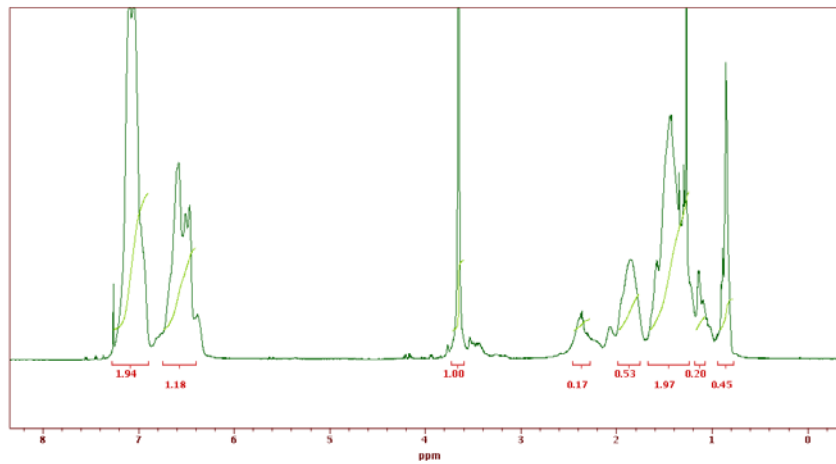
Şekil D-9 Poles-25-14-PEG-5 1H NMR spektrumu



Şekil D-10 Poles-25-14-PEG-6 1H NMR spektrumu



Şekil D-11 Poles-25-14-PEG-7 1H NMR spektrumu



Şekil D- 12 Poles-25-14-PEG-8 1H NMR spektrumu



EK AÇIKLAMALAR E

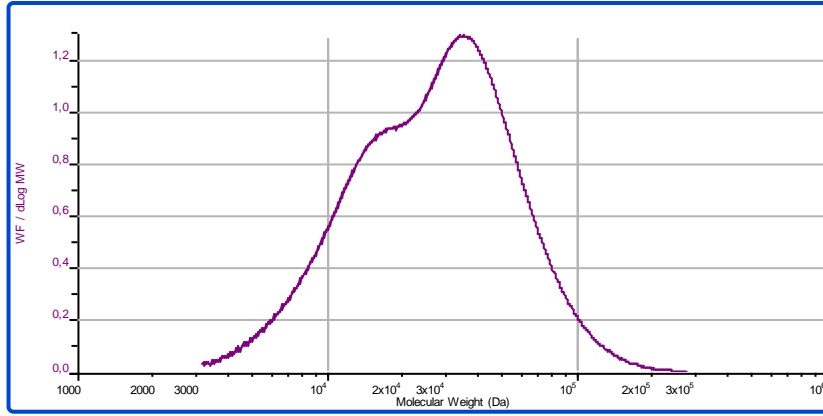
GPC ANALİZLERİ

Sample	Mn	Mw	PDI
PSG1M	20.935	31.893	1.523

Sample	Mn	Mw	PDI
PSG2M	17.684	26.116	1.477

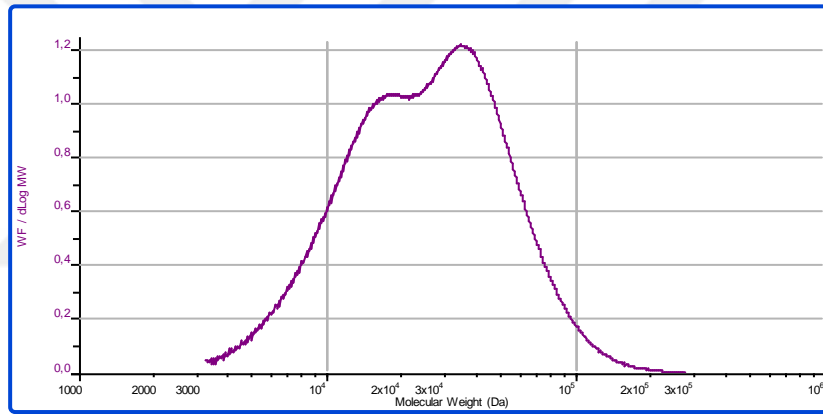
Sample	Mn	Mw	PDI
PSG4M	6.031	10.956	1.817
Sample	Mn	Mw	PDI
PSG4M	21.699	22.886	1.055
	7.715	9.079	1.177
	1.084	1.655	1.525

Sample	Mn	Mw	PDI
PSG5M	29.875	55.612	1.861



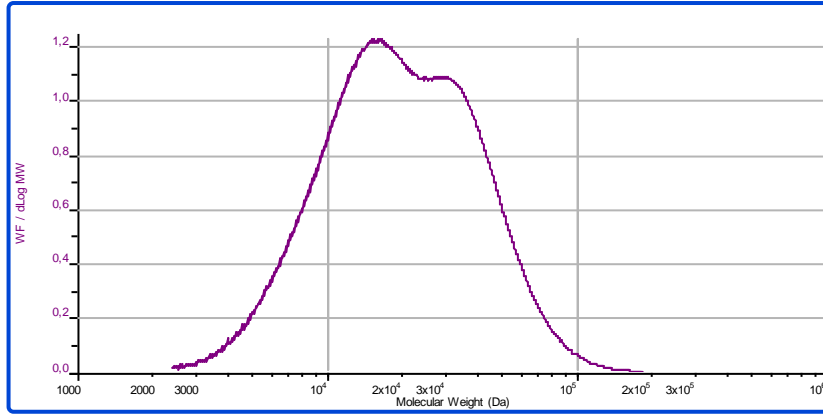
Sample	Mn	Mw	PDI
Poles-1	19.639	33.551	1.708

Şekil E-1 Poles-1 GPC analizi



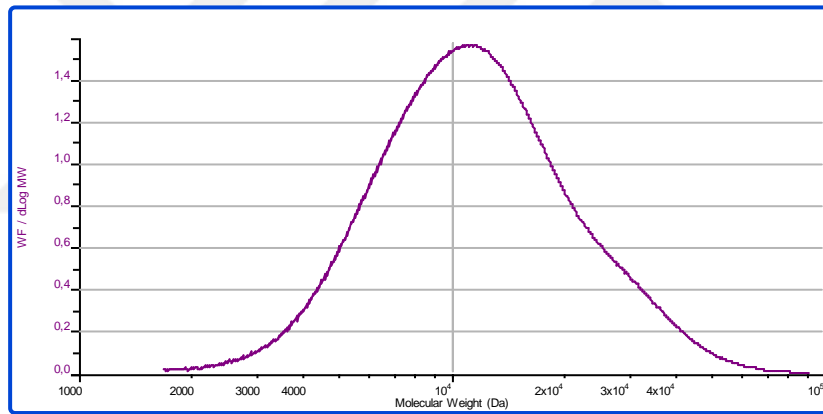
Sample	Mn	Mw	PDI
Poles-2	18.446	31.229	1.693

Şekil E-2 Poles-2 GPC analizi



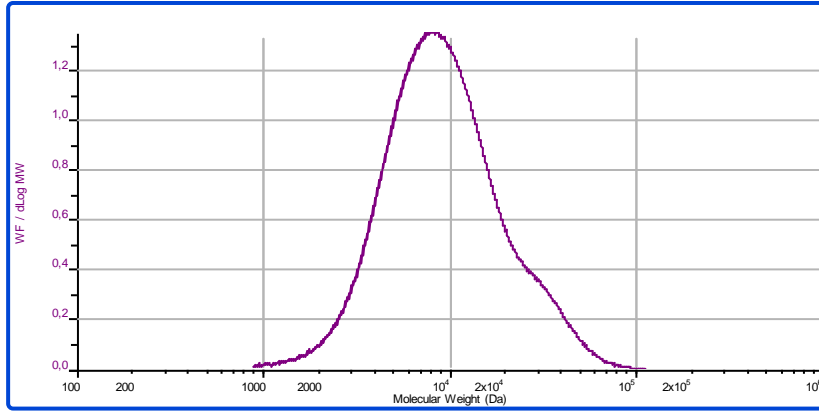
Sample	Mn	Mw	PDI
Poles-3	14.984	24.302	1.622

Şekil E-3 Poles-3 GPC analizi



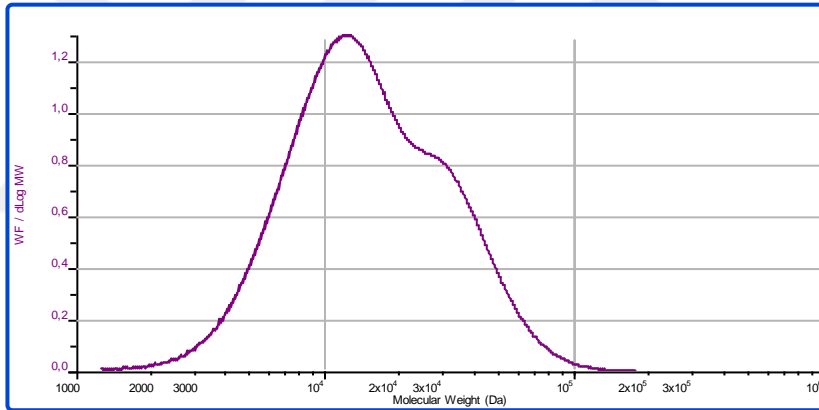
Sample	Mn	Mw	PDI
Poles-4	9.511	13.711	1.442

Şekil E-4 Poles-4 GPC analizi



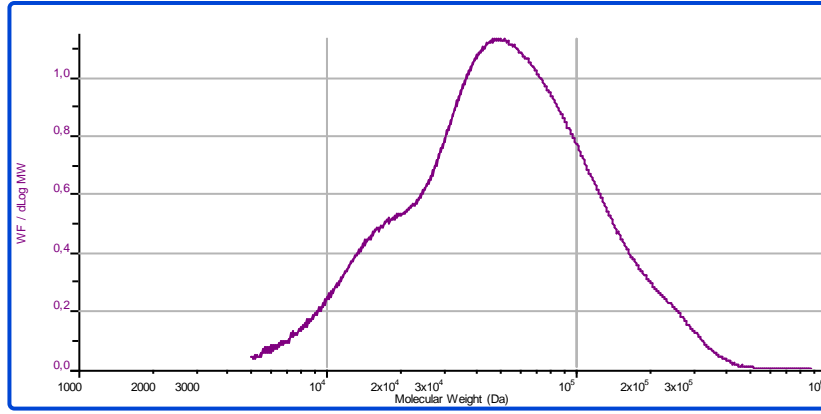
Sample	Mn	Mw	PDI
Poles-103	6.981	11.736	1.681

Şekil E-5 Poles-103 GPC analizi



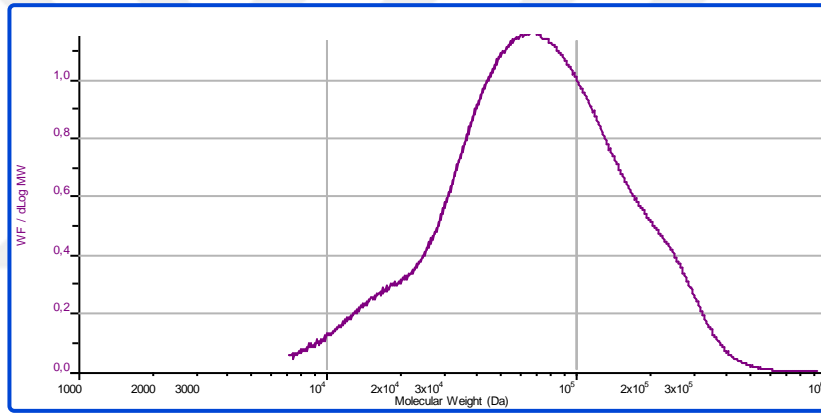
Sample	Mn	Mw	PDI
Poles-105	11.221	18.866	1.681

Şekil E-6 Poles-105 GPC analizi



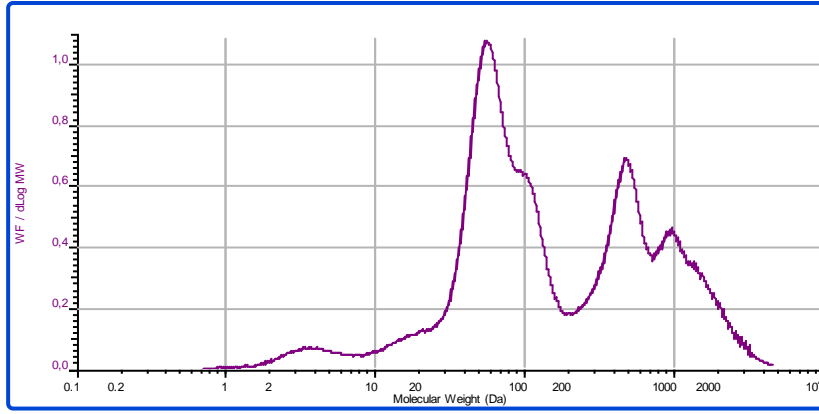
Sample	Mn	Mw	PDI
Poles-1010	33.364	68.045	2.039

Şekil E-7 Poles-1010 GPC analizi



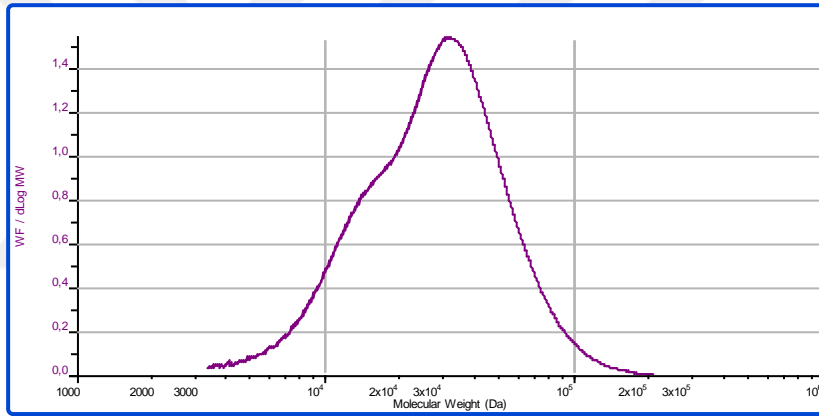
Sample	Mn	Mw	PDI
Poles-3179	47.158	90.424	1.917

Şekil E-8 Poles-3179 GPC analizi



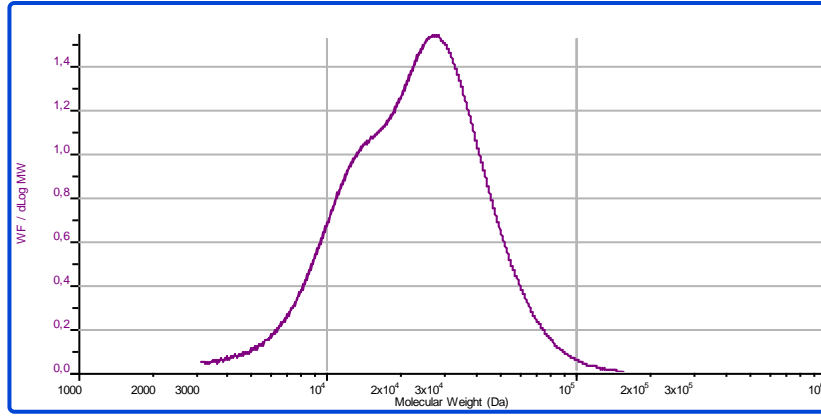
Sample	Mn	Mw	PDI
Oleic a. 116 B	41	399	9.840

Şekil E-9 Oleik asit 116 B GPC analizi



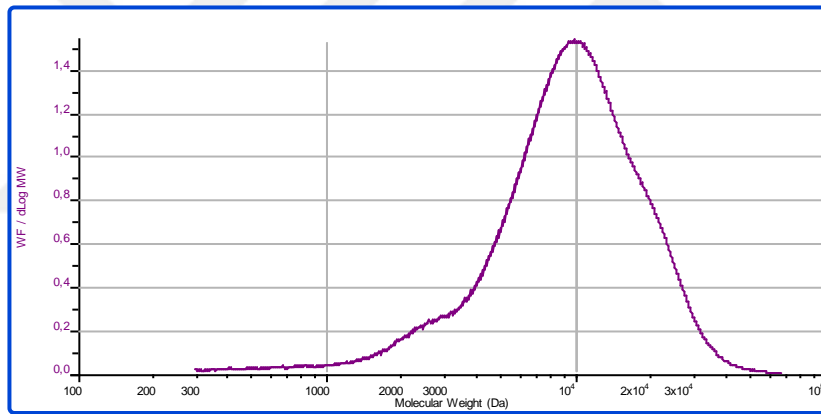
Sample	Mn	Mw	PDI
PSG1M	20.935	31.893	1.523

Şekil E-10 PSG1M GPC analiz



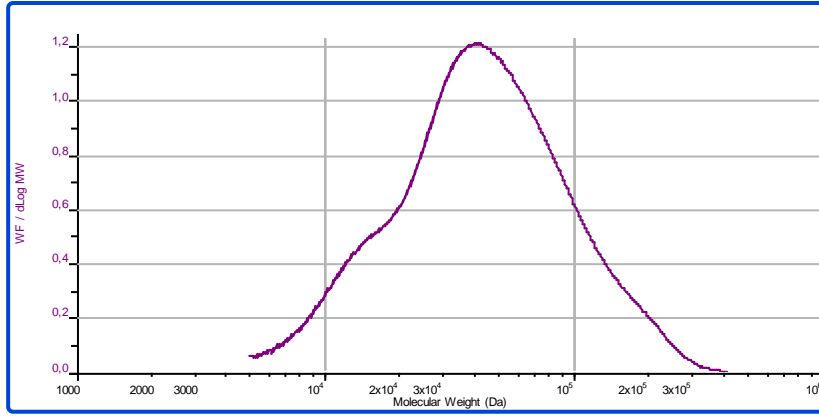
Sample	Mn	Mw	PDI
PSG2M	17.684	26.116	1.477

Şekil E-11 PSG2M GPC analizi



Sample	Mn	Mw	PDI
PSG4M	6.031	10.956	1.817

Şekil E-12 PSG4M GPC analizi



Sample	Mn	Mw	PDI
PSG5M	29.875	55.612	1.861

Şekil E-13 PSG5M GPC analizi

ÖZGEÇMİŞ

Faruk BAHADIR, 1991 yılında Tekirdağ'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladıktan sonra 2009 yılında üniversite eğitimi için gittiği Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2015 yılında aynı üniversitede başladığı pedagojik formasyon eğitimini tamamlayıp, yüksek lisans eğitimine ve bilimsel çalışmalarına halen Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında devam etmektedir.

Bilimsel Yayınları

Hazer B, Ayyıldız E, Bahadır F (2017) Synthesis of PNIPAM-PEG Double Hydrophilic Polymers Using Oleic Acid Macro Peroxide Initiator. J Amer Oil Chem Soc 94:1141-1151

Araştırma Projeleri

Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (Proje No: 2016 721 184 96-09)

ADRES BİLGİLERİ

_Adres: Yavuz Mahallesi Zarif Sokak

No: 1 Daire: 6

Süleymanpaşa / TEKİRDAĞ

Tel: 0 507 029 59 06

E-posta : farukbahadir59@gmail.com