

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMFİFİLİK POLİSTİREN ESASLI GRAFT KOPOLİMER SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGE İNCE

OCAK 2016

**AMFİFİLİK POLİSTİREN ESASLI GRAFT KOPOLİMER SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Özge İNCE

**Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK
Ocak 2016**

KABUL:

Özge İNCE tarafından hazırlanan “AMFİFİLİK POLİSTİREN ESASLI GRAFT KOPOLİMER 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. 07.01.2016

Başkan : Prof. Dr. Baki HAZER

BEÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye : Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI

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

Üye : Yrd. Doç. Dr. Abdülkadir ALLI

Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2016

Prof. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL
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.”



Özge İNCE

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AMFİFİLİK POLİSTİREN ESASLI GRAFT KOPOLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Özge İNCE

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Ocak 2016, 81 sayfa

Bu çalışmada soya yağı oda sıcaklığında 4 hafta süreyle hava oksijenine maruz bırakılarak otookside soya yağı polimeri (PSy ox) elde edildi. Peroksit grupları içeren PSyox, stirenin polimerizasyonunda makroperoksit başlatıcı olarak kullanıldı. Stirenin serbest radikal polimerizasyonu vasıtasıyla kısmen biyobozunur PS-g-PSyox graft kopolimerleri serisi elde edildi.

Çalışmanın ikinci kısmında PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin trigliserit uçlarına, 95 °C'de amitleşme yer değiştirme reaksiyonu ile DEA ve Im bağlanarak PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin DEA ve Im türevleri serisi sentezlendi.

Çalışmanın üçüncü kısmında PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin trigliserit uçlarına, 95 °C' de amitleşme yer değiştirme reaksiyonuyla amin uçlu PEG bağlanarak PS-g-PSyox-g-PEGNH₂ çubuk-yumak amfifilik graft kopolimerleri sentezlendi.

ÖZET (devam ediyor)

Çalışmanın son kısmında PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin trigliserit uçlarına, 95 °C’de amitleşme yer değiştirme reaksiyonu ile PDMS4400 bağlanarak çubuk yumak çift uçlu hidrofobik graft kopolimerleri sentezlendi.

Sonuç olarak bu çalışmada PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin, amin uçlu hidrofilik ve hidrofobik oligomerlerle reaksiyonundan, çubuk yumak amfifilik graft kopolimerleri ve çubuk yumak çift uçlu hidrofobik graft kopolimerleri sentezlendi.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonlarında ¹H NMR, FT-IR, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ve su çekicilik yöntemleri kullanıldı.

Anahtar Sözcükler: Soya yağı, makroperoksit başlatıcı, otooksidasyon, amfifilik polimer

Bilim Kodu: 405.04.02

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

AMPHIPHILIC POLYSTYRENE-BASED GRAFT COPOLYMER SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Özge İNCE

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

Thesis Advisor: Prof. Dr. Baki HAZER

January 2016, 81 pages

In this study, soybean oil was exposed to air at room temperature for 4 weeks in order to obtain polymeric soya oil peroxide (PSyox). PSy-ox was used as a macroinitiator in the polymerization of styrene to prepare polystyrene PS-g-PSy graft copolymer. Partially biodegradable PS-g-PSyox graft copolymers series were obtained by free radical polymerization of styrene.

In the second part of the study, DEA and Im were attached to triglyceride ends of PS-g-PSyox graft copolymers at 95°C by trans amidation reaction. DEA and Im derivated series of PS-g-PSyox graft copolymers were synthesized.

ABSTRACT (continued)

In the third part of the study, PS-g-PSyox-g-PEGNH₂ rod-coil tadpole amphiphilic graft copolymers were synthesized by amine includes PEG bonded PS-g-PSyox graft copolymers at 95 °C by trans amidation reaction.

At the end of this study, PS-g-PSyox-g-PDMS rod-coil tadpole double hydrophobic graft copolymers were synthesized by PDMS bonded PS-g-PSyox graft copolymers at 95 °C by trans amidation reaction.

In conclusion, rod-coil tadpole amphiphilic graft copolymers and rod-coil tadpole double hydrophobic graft copolymers were synthesized by the reaction of amine includes hydrophilic and hydrophobic oligomers of PS-g-PSyox graft copolymers.

The methods of ¹H NMR, FT-IR, Gel Permeation Chromatography (GPC) and water attractiveness methods were used for the characterization of the products.

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

Science Code: 405.04.02

TEŞEKKÜR

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

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

Deneysel çalıřmalarım sűresince bana her anda yardım eden, yanımda olan arkadařım Dr. Elvan SULU'ya ayrıca teőekkűr ederim.

Çalıřmalarım boyunca bana verdięi moral ve destekten dolayı arkadařım Uzman Dr. Zekeriya DOęAN'a teőekkűr ederim.

Teknik desteklerinden dolayı aile dostumuz Uęur ALACA'ya teőekkűr ederim.

Sevgilerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme; Annem Atika İNCE'ye, Babam Őemsi İNCE'ye ve Kardeřim Ezgi İNCE BAYAT'a teőekkűrlerimi sunarım.

Bu çalıřmadaki destekleri için ARTA KİMYA LTD. İřvereni Kimya Műhendisi sayın Nurhan OęUZ'a yine kaynak olarak teknik ve ticari yayınlara eriřimimi saęlayan tűm meslektařlarıma, KİMYA paydařlarıma teőekkűrlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 POLİMERLER	3
2.1. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	3
2.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	3
2.1.2. Katılma Polimerizasyonu.....	3
2.1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	4
2.1.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu	4
2.2. BLOK KOPOLİMERLER	5
2.3. GRAFT (AŞI) KOPOLİMERLER.....	5
2.4. AMFİFİLİK KOPOLİMERLER	6
BÖLÜM 3 BİTKİSEL YAĞLAR	7
3.1 YAĞ ASİTLERİ	8
3.1.1 Doymuş yağ asitleri.....	9
3.1.2 Doymamış yağ asitleri.....	9
3.2 SOYA YAĞI	11

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.2.1 Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri.....	12
3.2.1.1 Oleik Asit	12
3.2.1.2 Linoleik Asit.....	13
3.2.1.3 Linolenik Asit.....	13
3.3 BİTKİSEL YAĞLARIN POLİMERİZASYONU VE KİMYASAL MODİFİKASYONU	13
3.3.1 Yağların Otooksidasyonu	14
3.3.2 Otooksidasyon Mekanizması	15
BÖLÜM 4 DENEYSEL KISIM.....	19
4.1 KULLANILAN MADDELER	19
4.2. KULLANILAN CİHAZLAR	20
4.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR)	20
4.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)	20
4.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	20
4.2.4. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı ve Kontakt Termometre.....	20
4.2.5. Vakumlu Etüv	21
4.2.6. Magnetik Karıştırıcı.....	21
4.2.7. Terazî	21
4.3. DENEYLERİN YAPILIŞI	21
4.3.1. Soya Yağı / Yağ Asitlerinin Otooksidasyonu	21
4.3.2. Otookside Polimerik Soya Yağının Stiren İle Graft Kopolimerizasyonu (PS-g- PSyox Sentezi).....	22
4.3.3.PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin DEA Türevlerinin Sentezi	23
4.3.4. PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin İmidazol Türevlerinin Sentezi	26
4.3.4. PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ Amfifilik Graft Kopolimerlerinin Sentezi	28
4.3.6. PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin PDMS Türevlerinin Sentezi	30
4.3.7. Elde Edilen Graft Kopolimerlerin GPC Analizi İçin Hazırlanması	32
4.3.8. Elde Edilen Graft Kopolimerlerin Film Yapılarının Hazırlanması	32
4.3.9. Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması	33

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.3.10. Şişme Oranının Ölçülmesi	33
BÖLÜM 5 BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5.1. SOYA YAĞI / YAĞ ASİTLERİNİN OTOOKSİDASYONU	35
5.2. PS-g-PSyox GRAFT KOPOLİMERLERİNİN DEA TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI	36
5.3 PS-g-PSyox GRAFT KOPOLİMERİNİN İMİDAZOL TÜREVİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI	36
5.4 PS-g-PSy-g-PEGNH ₂ AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİ SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI	37
5.5 PS-g-PSyox GRAFT KOPOLİMERİNİN PDMS TÜREVİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI	38
5.6 FT-IR ANALİZ SONUÇLARI.....	38
5.7 ¹ H NMR ANALİZ SONUÇLARI.....	40
5.8 GPC ANALİZ SONUÇLARI.....	41
5.9 SU DAMLACIĞI ÇEKME KABİLİYETLERİ	43
BÖLÜM 6 SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR	47
EK AÇIKLAMALAR A ¹H NMR ANALİZLERİ	51
EK AÇIKLAMALAR B FT-IR ANALİZLERİ	59
ÖZGEÇMİŞ	81



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Şekil</u>
Şekil 3.1 Yağ asidi zincir çeşitleri; (a) doymuş , (b) doymamış , (c) tekli (c) ve (d) konjüge.....	8
Şekil 3.2 Epoksit oluşumu	10
Şekil 3.3 Soya yağının kimyasal yapısı.....	11
Şekil 3.4 Oleik asit	12
Şekil 3.5 Linoleik asit.....	13
Şekil 3.6 Linolenik asit.....	13
Şekil 3.7 Yağ asidi ve esterlerin otooksidasyon açısından reaktiviteleri	14
Şekil 3.8 Otooksidasyon mekanizması (Nawar et al. 1996).....	15
Şekil 4.1 Soya Yağının Otooksidasyon Reaksiyonu	22
Şekil 4.2 PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin Sentez Reaksiyonu	23
Şekil 4.3 PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin DEA Türevinin Sentez Reaksiyonu	25
Şekil 4.4 PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin İmidazol Türevinin Sentez Reaksiyonu.....	27
Şekil 4.5 PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ Graft Kopolimerinin Sentez Reaksiyonu	29
Şekil 4.6 PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin PDMS Türevinin Sentez Reaksiyonu.....	31
Şekil 4.7 Deney Düzenegi	32
Şekil 5.1 FT-IR spektrumları (a) Soya yağı; (b) Otookside olmuş soya yağı (PSyox).....	39
Şekil 5.2 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.....	39
Şekil 5.3 PS-g-PSy-g-DEA1010 graft kopolimerinin ¹ HNMR spektrumu	40
Şekil 5.4 PS-g-PSy-g-PEGNH ₂ 107 graft kopolimerinin ¹ HNMR spektrumu.....	41
Şekil 5.5 GPC eğrileri 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	43
Şekil 5.6 PS-g-PSyox-g-DEA1010, PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 1010, PS-g-PSyox-g-Im1010 ve PS-g-PSyox-g-PDMS1010 graft kopolimerler film yüzeyleri üzerindeki su damlası fotoğrafları (2 dakika)	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Şekil</u>
Şekil A1. PS-g-PSy-g-DEA102 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.2)	52
Şekil A2. PS-g-PSy-g-DEA104 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.2)	52
Şekil A3. PS-g-PSy-g-DEA107 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.2)	53
Şekil A4. PS-g-PSy-g-Im102 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.3)	53
Şekil A5. PS-g-PSy-g-Im104 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.3)	54
Şekil A6. PS-g-PSy-g-Im107 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.3)	54
Şekil A7. PS-g-PSy-g-Im1010 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.3)	55
Şekil A8. PS-g-PSy-g-PEGNH ₂ 102 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.4)	55
Şekil A9. PS-g-PSy-g-PEGNH ₂ 104 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.4)	56
Şekil A10. PS-g-PSy-g-PEGNH ₂ 1010 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.4)	56
Şekil A11. PS-g-PSy-g-PDMS102 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.5)	57
Şekil A12. PS-g-PSy-g-PDMS104 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.5)	57
Şekil A13. PS-g-PSy-g-PDMS107 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.5)	58
Şekil A14. PS-g-PSy-g-PDMS1010 graft kopolimerine ait ¹ HNMR spektrumu (Çizelge 5.5)	58
Şekil B1. PS-g-PSyox102 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.1)	60
Şekil B2. PS-g-PSyox104 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.1)	61
Şekil B3. PS-g-PSyox107 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.1)	62
Şekil B4. PS-g-PSyox1010 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.1)	63
Şekil B5. PS-g-PSyox-g-DEA102 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.2)	64
Şekil B6. PS-g-PSyox-g-DEA104 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.2)	65
Şekil B7. PS-g-PSyox-g-DEA107 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.2)	66
Şekil B8. PS-g-PSyox-g-DEA1010 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.2)	67
Şekil B9. PS-g-PSyox-g-Im102 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.3)	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Şekil</u>
Şekil B10. PS-g-PSyox-g-Im104 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.3).....	69
Şekil B11. PS-g-PSyox-g-Im107 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.3).....	70
Şekil B12. PS-g-PSyox-g-Im1010 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.3).....	71
Şekil B13. PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 102 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.4).....	72
Şekil B14. PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 104 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.4).....	73
Şekil B15. PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 107 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.4).....	74
Şekil B16. PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 1010 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.4).....	75
Şekil B17. PS-g-PSyox-g-PDMS102 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.5).....	76
Şekil B18. PS-g-PSyox-g-PDMS104 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.5).....	77
Şekil B19. PS-g-PSyox-g-PDMS107 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.5).....	78
Şekil B20. PS-g-PSyox-g-PDMS1010 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.5).....	79



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Şekil</u>
Çizelge 3.1 Doğal yağlarda bulunan yağ asitleri.....	8
Çizelge 3.2 Soya yağının yağ asitleri kompozisyonu.....	12
Çizelge 5.1 PS-g-PSyox Graft Kopolimerler Serisinin Sentezinin Reaksiyon Şartları ve Sentez Sonuçları (95 °C’de, 5 saat, 5 mL toluen içerisinde, Argon gazı altında).....	35
Çizelge 5.2 PS-g-PSyox Graft Kopolimerler DEA Türevleri Serisinin Sentezinin Reaksiyon Şartları ve Sentez Sonuçları (95°C, 5 saat, 8 mL toluen içerisinde, Argon gazı altında).....	36
Çizelge 5.3 PS-g-PSyox Graft Kopolimerlerinin İmidazol Türevleri Serisinin Sentezinin Reaksiyon Şartları ve Sentez Sonuçları (95°C, 5 saat, 8 mL toluen içerisinde, Ar gazı altında)	37
Çizelge 5.4 PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ Graft Kopolimerler Serisinin Sentezinin Reaksiyon Şartları ve Sentez Sonuçları (95°C, 5 saat, 8 mL toluen içerisinde, Ar gazı altında).....	37
Çizelge 5.5 PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin PDMS Türevleri Serisinin Sentezinin Reaksiyon Şartları ve Sentez Sonuçları (95°C, 5 saat, 8 mL toluen içerisinde, Ar gazı altında)	38
Çizelge 5.6 GPC analiz sonuçları.....	42



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	: santigrat derece
%T	: geçirgenlik
G	: gram
mL	: mililitre
M _n	: molekül ağırlığı sayıca ortalaması
M _w	: molekül ağırlığı ağırlıkça ortalaması
MWD	: heterojenlik indeksi

KISALTMALAR:

PSy	: polimerik soya yağı
PSyox	: otookside soya yağı
PS	: polistiren
FT-IR	: fourier transformlu infrared spektrofotometre
NMR	: nükleer manyetik rezonans
GPC	: jel geçirgenlik kromatografisi
DEA	: dietanol amin
Im	: imidazol
PEGNH ₂	: polietilen glikol amin
PDMS4400	: polidimetil siloksan



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Petrol kökenli polimerler ucuz maliyeti ve işlenme kolaylığından dolayı sanayide sıkça tercih edilen malzemelerdir. Ancak, çevreye verdikleri zararlardan ve bozunma sürelerinin çok uzun olmasından dolayı, son yıllarda yerini biyobozunur olan yenilebilir kaynaklara bırakmışlardır. Biyobozunur polimerler, doğada doğal yollarla bozunabilen ve çevre kirliliğini önemli ölçüde azaltan polimerlerdir. Bunun için bitkisel yağlar önem kazanmıştır. Bitkisel yağların hem yenilebilir bir malzeme olması hem de fosil kaynaklı bazı hammaddelere alternatif olacak şekilde yeni hammaddeler hazırlamaya elverişli bir kaynak olması son yıllarda bu tip kaynakların değerlendirilmesine yönelik çalışmaları artırmıştır (Can et al. 2000).

Bitkisel yağlardan soya yağı, petrole dayalı monomerlere alternatif, yenilebilir kaynak olarak ilgi çekicidir (Hazer et al. 2003). Soya yağı, oleik asit (%25), linoleik asit (%51) ve linolenik asit (%9) gibi polidoymamış yağ asitlerinden oluşan bir trigliserittir. Trigliseritte çift bağlar, allilik karbon ve ester grupları gibi farklı fonksiyonel grupların bulunması, bunları kimyasal reaksiyonlar için uygun yapmaktadır. Soya yağı, hava oksijeni ve güneş ışığı altında peroksidasyon, epoksidasyon ve perezoksidasyon yoluyla polimerik yağ/ yağ peroksidi vermek üzere polimerleştirilebilir. Doymamış yağların otooksidasyonu, iki çift bağ arasındaki metilen grubundan hidrojenin tutulması sonucu, polimerik yağ peroksitleri meydana gelir. Bu polimerik yağ peroksitleri, özellikle polimerik soya yağı ve polimerik soya yağı parçaları içeren bazı vinil polimerlerin blok/graft kopolimerlerini elde etmek için metil metakrilatın ve n-butil metakrilatın serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır (Çakmaklı et al. 2005).

Blok/graft kopolimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre amfifilik, elastomer ve/veya biyobozunur özellik kazanırlar. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yer almaktadır (Hazer et al. 2001).

Amfifilik kopolimerler hidrofobik ve hidrofilik polimerlerden ibaret hem polar hem non-polar fazlara ilgi duyan kopolimerlerdir. Çözücü veya yüzey ortamlarında hidrofilik ve hidrofobik bloklar birbirine yapışarak misel, mikroemülsiyon ve adsorblanmış polimer tabakaları oluştururlar. Amfifilik kopolimerler çok geniş bir bileşim aralığı, morfolojileri ve sahip oldukları özelliklerinden dolayı literatürde dikkate değer bir ilgi odağı olmaya devam etmektedirler. Özellikle hidrofilik segment olarak polietilen glikol içeren amfifilik kopolimerler, yüksek oranda düzenle kendi içinde büzülen (self-assembly), faz oluşumu eğilimi ve biyo uyumluluklarından dolayı büyük öneme sahiptirler (Wessln et al. 1992; Gitsov et al. 1992).

Biyobozunur polimerlerin ayrıca biyoyumluluklarından dolayı medikal uygulama alanları vardır. Yağları modifiye ederek hücre büyüme tabana bakteri yapışması protein yapışması gibi özellikler incelenip yeni türden doku mühendisliğine uygun malzeme üretim seçenekleri araştırılmıştır (Çakmaklı et al. 2005). Bu çalışmamızda yeni ürünler sentezlenerek, suya karşı olan davranışları fizikokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Bunun için PS-g-PSyox graft kopolimerlerin trigliserit uçları, amin grubu içeren oligomerlerle tepkimeye sokularak PSyox amfifilik graft kopolimer serileri hazırlanmıştır. Hazırlanan amfifilik kopolimer serilerinin karakterizasyonları için spektroskopik ve fiziksel yöntemler kullanılmıştır.

BÖLÜM 2

POLİMERLER

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Saçak 2002).

2.1. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından kondenzasyon ve katılma polimerizasyonudur. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirlerine katılırlar. Kondenzasyon polimerizasyonu üzerinden elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimeri denir.

2.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, küçük bir molekülün çıkması ile benzer veya farklı yapıdaki monomerlerin reaksiyona girmesi sonucu elde edilir.

Burada en önemli koşul; OH, NH₃, CO₃ vb. gibi küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluşturmaktır.

2.1.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomerler aktif merkeze birer birer katılarak polimer zincirini büyütürler. Polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü çok değişmez.

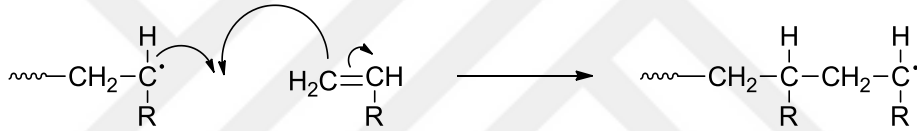
Katılma polimerizasyonunun iki çeşit başlatma yöntemi vardır. Bunlar;

- Radikalik Katılma Polimerizasyonu
- İyonik Katılma Polimerizasyonu

2.1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir.

Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar. Diğer π -elektronu zincir ucuna aktarılır.



Şekil 2.1 Serbest radikal polimerizasyonu büyüme basamağı.

2.1.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

Radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden gerçekleştirilmesi sonucu oluşur. İyonik katılma polimerizasyonunda zincir büyümesini sağlayan aktif merkez anyon ya da kation olabilir. Katyonik polimerizasyonda, zincir büyümesinden kation merkezi sorumludur. Anyonik polimerizasyonda ise zincirler anyonik merkezler üzerinden ilerler.

2.2. BLOK KOPOLİMERLER

İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi ile blok kopolimer yapısı oluşur. Blok kopolimerlerin ana zincirlerinde farklı monomerlerden oluşan homopolimerik bloklar yer alır. Doğal blok kopolimerlerle karşılaşılmamıştır. Sentetik blok kopolimerler çeşitli polimerizasyon yöntemleriyle hazırlanabilir.

2.3. GRAFT (AŞI) KOPOLİMERLER

Graft kopolimerlerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının (aşılama noktaları) sayısı az ya da çok olabilir. Aşı kopolimerlerin özellikleri, genelde, homopolimerlerinin özellikleri arasına düşer. Aşı kopolimerler çok değişik yollardan sentezlenebilir.

Dallanmış yapılarından dolayı genellikle proses için avantajlı olan düşük erime vizkozitesine sahiptirler. Graft kopolimerler yapısal olarak çeşitlilik (ana zincir uzunluğu, bileşim, yan dal uzunlukları vb.) gösterebildikleri için birçok farklı özellik gösterebilecek potansiyele sahip oldukları düşünülmektedir (Miller et al. 2001).

İyi faz ayrımları sergilediklerinden dolayı termoplastik elastomerlerin eldesinde kullanılırlar. Ayrıca günümüzde kullanılan uygulama alanlarına örnekler verecek olursak; graft kopolimerler karbon nanotüplerde, ilaç salınım sistemlerinde, çeşitli sensörlerin hazırlanmasında, doku mühendisliği vb. alanları söyleyebiliriz. Pamuk, nişasta, jelatin, selüloz ve jüt gibi doğal polimerler üzerine de yoğun aşılama çalışmaları yapılmıştır.

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 (Hazer 2003). Özellikle biyobozunur olmayan sentetik polimerler, polistiren ve polimetil metakrilata; polipropilen glikol, polietilen glikol gibi hidrofilik polimerler blok kopolimere amfifilik özellik kazandırır. Ayrıca yenebilir yağlar, bakteriyel polyesterler yine bu sentetik polimerlere biyobozunur özellik kazandırır. Son yıllarda sıcaklığa duyarlı polimerler alanındaki çalışmalar güncel araştırma konularının başında gelmektedir.

2.4. AMFİFİLİK KOPOLİMERLER

Hidrofilik ve hidrofobik özelliklere sahip polimer blokları içeren polimerlere amfifilik polimerler denir. Son yıllarda, amfifilik blok kopolimerler oldukça önem kazanmıştır. Bu polimerler, bloklarının farklı çözünme özelliklerinden dolayı özellikle çözelti fazında miseller oluşturabilir veya kümelenme yapabilirler (Yuanli et al. 2004). Aynı zamanda bu polimerler kendiliğinden bir araya gelerek toplanabilme özelliğine de sahiptirler. Tek moleküllü merkez kabuk yapılar da özellikle misel özellik göstermelerinden dolayı son yıllarda üzerinde fazlaca çalışılan konulardan biri olmuştur (Ranger et al. 2001).

Amfifilik polimerde temel ilke suda ve yağda çözülen iki farklı polimeri birbirlerine kovalent bağlarla bağlamaktır. Moleküller ve makromoleküller bu nedenle self assembly şeklinde kullanılması için termodinamik olarak çözülen ve çözülmeyen bloklar arasındaki uzaklık azaltmak için bir araya toplanır.

Seçimli ortam varlığında, çözücü içinde veya yüzeylerde, kendi içlerinde düzenlenmeleri, bir bloka göre çözücü ortamında diğer blok çökeceğinden dolayı koloidal dağılım halini alır ve böylece miseller şeklinde yığılımlara, mikroemülsiyonlara ve absorplanmış polimer tabakalarının oluşmasına sebep olurlar. Miselin ortasında çökmüş blok, dış çeperde çözünen bloklar saçılmış halde bulunurlar (Casini et al. 1997).

Tarak şeklinde amfifilik graft kopolimerler genel olarak başlıca ana zincir üzerindeki bir aktif merkezden polimerizasyon gerçekleştirilerek (grafting from) veya büyüyen bir zincir ana zincir üzerine atak yaptırılarak (grafting to) ya da bir makromonomer yanında bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilir (Wesslen et al. 1992).

Misel oluşumları nedeniyle amfifilik kopolimerler özellikle boya endüstrisinde lateks olarak, yüzey örtücü ve yapıştırıcı olarak; biyoteknolojide ilaçların kaplanmasında ve yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadırlar (Gitsov et al. 1992, Lande et al. 2007, Wesslen et al. 1989, Wesslen et al. 1992).

Dış uyarılara cevap veren akıllı polimerler endüstri ve tıp alanında özellikle kontrollü ilaç salınımında büyük oranda ilgi çekicidir ve geniş bir uygulama alanına sahiptir.

BÖLÜM 3

BİTKİSEL YAĞLAR

Bitkisel yağlar, bitkilerin genellikle içyapılarında oluşan, suda çözünmeyen ve ana komponenti 'trigliserid' olan doğal maddelerdir. Trigliserid, 3 molekül yağ asidi ve bir molekül gliserolden oluşan bir esterdir. Yüksek vizkoziteye sahiptirler.

Bu bileşikler suda çözünmezler. Eter, kloroform, benzen ve aseton gibi organik çözücülerde çözünürler.

Bitkisel yağlar çeşitli yollarla biyobozunur polimer sentezinde, petrole karşı ekonomik ve çevre dostu alternatiflerdir.

Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler.

Kuruma özelliği hava oksijeni tutma yeteneğine bağlıdır. Bu durum da doymamışlık derecesiyle ilgilidir. Yağ asitlerinin etkisini gösteren en önemli parametre doymamışlık derecesidir. Doymamışlık derecesi iyot indeksiyle ölçülür. Trigliserit yağlar iyot indeksine bağlı olarak üç grupta toplanır.

- 1- Kuruyan yağlar: Havada bekledikçe katı görünüm alan sıvı yağlara denir. Kuruma özelliğinin sebebi trigliseriti teşkil eden yağ asitlerinin çoğunun iki veya daha fazla çift bağa sahip oluşudur, dolayısıyla iyot indeksi yüksektir. Konjuge çift bağa sahip yağlar izole yağlardan daha çabuk polimerize olup kururlar. Ayçiçeği, haşhaş, ceviz kuruyan yağların örneklerindedir.
- 2- Yarı kuruyan yağlar: Havada bekletildiklerinde kuruyan yağlara göre daha uzun sürede katı hale gelirler. Bu yağların doymamışlık derecesi, kuruyan yağlardan daha düşüktür. Pamuk, mısır, hardal yağı bu grubun örneklerindedir.
- 3- Kurumayan yağlar: Havada film tabakası oluşturmazlar yani kurumazlar. İyot indeksi en düşüktür. Zeytin, hint, koko gibi yağlar örnek olarak verilebilir.

Çizelge 3.1 Doğal yağlarda bulunan yağ asitleri

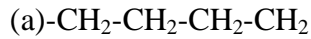
Yağ Asitleri	Formül	Çift Bağ Sayısı	Bulunduğu Yağlar
Miristik asit	$C_{14}H_{28}O_2$	Yok	Kurumayan yağlar. Kuruyan ve az kuruyan yağlarda az miktarda bulunur.
Palmitik asit	$C_{16}H_{32}O_2$	Yok	
Srearik asit	$C_{18}H_{36}O_2$	Yok	
Oleik asit	$C_{18}H_{34}O_2$	1	Bitkisel yağların çoğunda
Risinoleik asit	$C_{18}H_{33}O_3$	1	Hint yağı
Linoleik asit	$C_{18}H_{32}O_2$	2	Soya yağı, Ayçiçek yağı, keten tohumu yağı, az miktarda hint yağı ve hurma yağında bulunur.
Linolenik asit	$C_{18}H_{30}O_2$	3	Keten tohumu yağı
Elostearik asit	$C_{18}H_{30}O_2$	3	Tung yağı
Lisanik asit	$C_{18}H_{28}O_3$	3	Oiticica yağı

Soya yağı trigliseritleri ağırlıklı olarak %7 alfa-linolenik asit (C-18:3); %51 linoleik asit (C-18:2) ve %23 oleik asit (C-18:1) doymamış yağ asitlerini içermektedir. Aynı zamanda doymuş yağ asitleri olarak %4 stearik asit ve %10 palmitik asit de bulunmaktadır.

3.1 YAĞ ASİTLERİ

Yağ asitleri trigliserid molekülünün en büyük kısmını oluşturduklarından bir yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, büyük ölçüde bünyesinde içerdiği yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır. Bu uzun zincirli alifatik karboksilli asitler, yiyeceklerdeki lipitlerin en temel parçaları olan triaçilgliseroller ve fosfolgliseritlerdir.

Yağ asitleri doymuş ve doymamış olabilir. Doymuş yağlarda çift bağ yoktur. Doymamış yağlarda ise en az bir adet çift bağ vardır.



Şekil 3.1 Yağ asidi zincir çeşitleri; (a) doymuş, (b) doymamış, (c) tekli (c) ve (d) konjüge

3.1.1 Doymuş yağ asitleri

Doymuş yağ asitlerinin zincirlerinde çift bağlar veya başka fonksiyonel gruplar bulunmaz. Doymuş terimi hidrojenle ilişkili olarak kullanılır, karboksilli asit [COOH] grubundaki karbon dışındaki diğer karbonların olabildiğince çok hidrojenle bağ kurmuş olduğu anlamını taşır.

Bazı doymuş yağ asitleri:

- Asetik asit (CH_3COOH)
- Propiyonik asit ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$)
- Bütirik asit: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
- Laurik asit: (dodekanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
- Miristik asit: (tetradekanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
- Palmitik asit: (hekzadekanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
- Stearik asit: (oktadekanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
- Araşidik asit: (eikozanoik asit): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$

3.1.2 Doymamış yağ asitleri

Doymamış yağ asitleri benzer şekillidir, ancak zincir üzerinde bir veya daha fazla alken grubu vardır. Bir alken grubunda, bir “-CH₂-CH₂-“ bağ yerine “-CH=CH-“, yani birbirine çift bağla bağlanmış iki karbon vardır. Zincirler arasında çok az bir etkileşim vardır. Ergime dereceleri düşüktür. Oda sıcaklığında sıvı haldedirler.

Bir alken grubunun iki yanında ona bağlı olan karbon atomları genellikle cis pozisyonunda olup, trans pozisyonunda da olabilir.

Cis

Cis konumunda bu iki komşu karbon, çift bağın aynı tarafındadırlar. Çift bağla birbirine bağlı atomlar bu bağın eksenini etrafında dönemediklerinden, *cis* izomeri durumunda yağ asidinin zinciri bu noktada bükük olur ve zincirin hareket serbestliği azalır. Eğer çift bağ cis konfigürasyonunda ise, düz hidrokarbon zincirine göre 30 derecelik bir açı yapar. Doymamış yağ asitleri cis formunda ise ısıtılarak ve belli katalistler kullanılarak trans konumuna

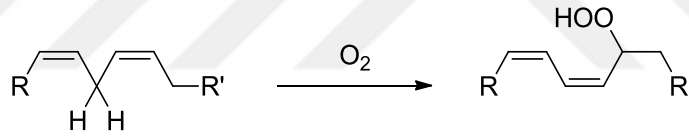
dönüştürülebilir. Bu yolla oleik asit ısıtılarak kendisinin trans formu olan elaidik aside dönüştürülebilir. Elaidik asidin ergime derecesi daha yüksektir ve doğada kendiliğinden meydana gelmez.

Doğada bulunan çoğu doymamış yağ asitleri cis konfigürasyonuna sahiptirler (Frankel 2006).

Trans

Trans konumda çift bağlı karbonlara komşu iki karbon çift bağın karşı taraflarında yer alırlar. Bu yüzden zincir fazla eğilmez ve bu tür yağ asitlerinin şekilleri doymuş yağ asitlerine benzerler. Eğer bu çift bağ trans konfigürasyonunda ise aşağı veya yukarı düz hidrokarbon zincirine benzer bir yapı gösterir.

Doymamış yağ asitlerinin çift bağları, oksidan etkiye göre sonuçta değişik ürünler meydana gelecek şekilde oksitlenirler. Çift bağlara O₂ girmesiyle peroksit, enodiol, epoksit, ketohidroksit gibi çeşitli gruplar ortaya çıkar.



Şekil 3.2 Epoksit oluşumu

Bazı doymamış yağ asitleri:

- Alfa-linolenik asit: CH₃CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH
- Linoleik asit: CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH
- Araşidonik asit: CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₃COOH
- Oleik asit: CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH

Doymamış yağ asitlerinin şekilleri arasındaki farklar, ayrıca doymuş ve doymamışlar arasındaki şekil farkları, biyolojik süreçler ve biyolojik yapıların (hücre zarları gibi) özelliklerini belirlemede önemli rol oynarlar.

Yağların modifikasyonu ile poliestерler, poliüretanlar, poliamidler, epoksi reçineleri, poliestерamidler ve polinaftoller oluşturulmaktadır.

Genel olarak az kuruyan ve yarı kuruyan yağlardan ayçiçeği, soya yağı ve keten tohumu yağı gibi yağlar modifiye edilerek poliester yapılır. Biyobozunur poliesterlerin tıbbi aletlerde uygulama alanları vardır.

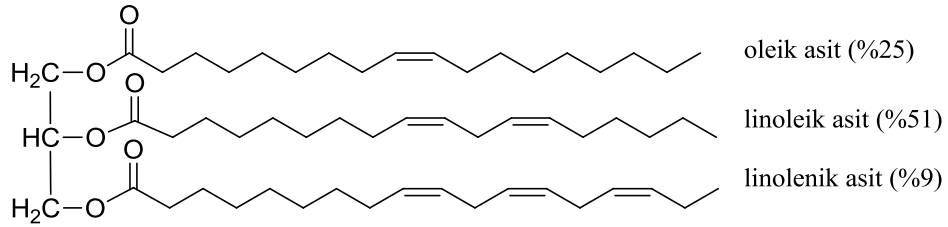
3.2 SOYA YAĞI

Soya yağı, soya fasulyesi tohumlarından ekstre bitkisel bir yağdır.

Soya yağı, doymuş ve % 80-85 oranında doymamış yağ asitleri içeren bir trigliserittir (Mihail 2011). Soya yağı 4.6 çift bağa sahiptir ve bütün çift bağlar cis konfigrasyonundadır (Mihail 2011). Doymuş yağ asitlerinden palmitik ve stearik, doymamış yağ asitlerinden oleik, linoleik, linolenik yağ asitlerini içerir (Mihail 2011). 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 (Kılıçay 2012).

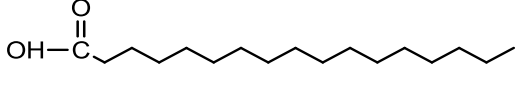
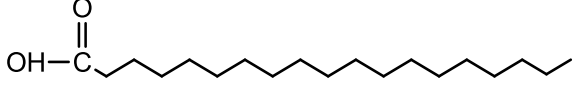
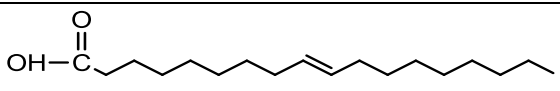
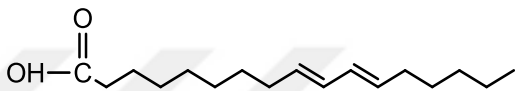
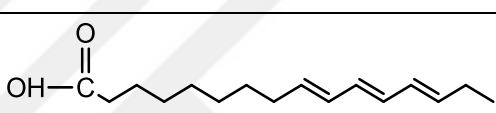
Soya yağının ortalama molekül ağırlığı $M = 874 \text{ g/mol}$ 'dür.

Titiz bilimsel ve klinik araştırmalar sonucunda, soya yağı bileşenlerinin faydalı sağlık etkileri olduğu ve hastalıkları önleyici bir etkisinin olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.3 Soya yağının kimyasal yapısı

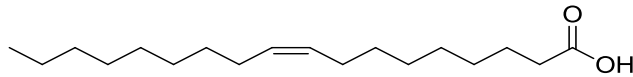
Çizelge 3.2 Soya yağının yağ asitleri kompozisyonu

	Yağ Asidi	Soya yağı içindeki %	C atomu numaraları: Çift bağ numaraları:	Yağ asidinin yapısı
1	Palmitik asit	10-11	C16: 0	
2	Stearik asit	4-6	C18: 0	
3	Oleik asit	23-25	C18: 1	
4	Linoleik asit	50-55	C18: 2	
5	Linolenik asit	6-9	C18: 3	

3.2.1 Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri

3.2.1.1 Oleik Asit

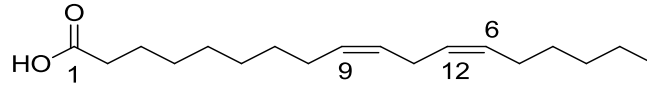
Oleik asit, doğada pek çok bitki yağında ve %30 oranında hayvansal yağlarda gliserin esteri olarak bulunan doymamış yağ asitidir. $C_{17}H_{33}COOH$ kimyasal formülü ile gösterilen, iki kristal yapıya sahip olan oleik asit, doymamış yağ asitlerinin en önemlisidir. Molekülün dokuzuncu ve onuncu karbonları 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.



Şekil 3.4 Oleik asit

3.2.1.2 Linoleik Asit

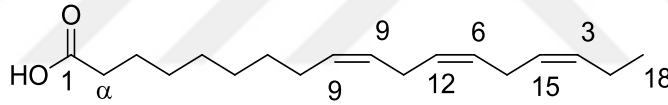
Omega 6 serisinden 18 karbonlu, iki çift bağı, çoklu doymamış esansiyel bir yağ asitidir. Yapısındaki çift bağlar cis konumundadır. Esansiyel yağ asitleri vücut tarafından sentezlenemez; bu nedenle dışarıdan takviyelerle veya besinler yoluyla alınmalıdır. Linoleik asit pamuk tohumu, keten tohumu, soya fasulyesi, mısır, aspur ve ayçiçeği yağlarında yüksek oranda bulunur. Ayrıca balık yağında ve hayvan dokularında da vardır.



Şekil 3.5 Linoleik asit

3.2.1.3 Linolenik Asit

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



Şekil 3.6 Linolenik asit

3.3 BİTKİSEL YAĞLARIN POLİMERİZASYONU VE KİMYASAL MODİFİKASYONU

Yağların fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal özelliklerini değiştirerek yeni polimerler elde etmek amacıyla yağlara modifikasyonlar yapılmaktadır. Doymamış yağlardaki reaktif çift bağlar yağları kaplama malzemesi olarak kullanışlı yapar. Fakat yağlar hidroksil, epoksi veya karboksil grupları gibi daha reaktif grupların olmamasından dolayı yüksek molekül ağırlıklı ürünlere dönüştürülemezler (Ligadas et al. 2006). Bu nedenle yağlara hidroksilleme, oksidasyon gibi modifikasyon işlemiyle fonksiyonellik kazandırılarak poliesterler, poliüretanlar, poliamitler, akrilik reçineler, epoksi reçineler, poliesteramitler hazırlanabilir. Polidoymamış yağlar otooksidasyon vasıtasıyla modifikasyona uğratarak polimerik yağ peroksitleri elde edilebilir.

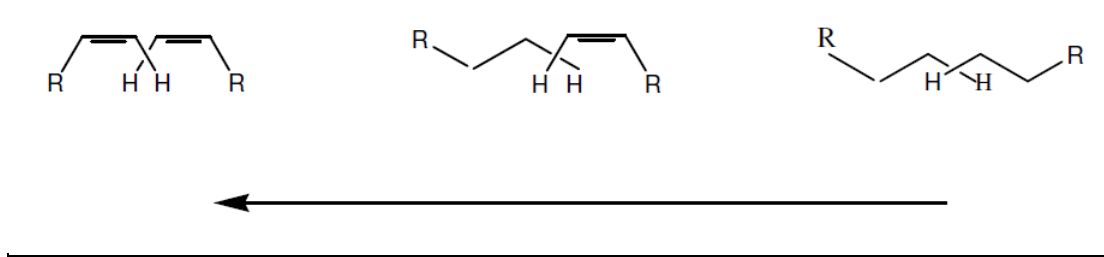
Yağların sertleşmesine yağların otooksidasyonu denir. Yağların sertleşmesi radikalik bir polimerizasyon olup polimerizasyonda oluşan ilk ürün kararsız bir hidroperoksittir. Kuruma diğer bir deyişle otoksidasyon yağın bir yüzeye sürülüp havayla temas etmesi sonucunda, yavaş yavaş sert ve yapışkan bir film oluşturmasıdır. Yağların doymamışlık derecesi arttıkça, kuruma özelliği de artar. Kurumada, çift bağ sayısı dışında çift bağların konumunda önemlidir. Konjuge çift bağlar izole çift bağlara göre çok daha hızlı kuruyup, polimerize olurlar. Kuruyan yağlara; ayçiçeği, haşhaş, ceviz, keten tohumu yağı yarı kuruyan yağlara; pamuk, mısır, susam, soya yağı, kurumayan yağlara; zeytin, hint, fındık yağı gibi yağlar örnek olarak verilebilir (Güner et al. 2006).

Doymamış yağlarla aşağıda belirtilen modifikasyon şekilleri uygulanarak istenilen özelliklerde malzemeler elde edilebilir:

1. Peroksitlerle çift bağların epoksidasyonu
2. Stiren ve divinil benzen karışımıyla polimerleşme
3. Maleik anhidrit reaksiyonları
4. Metatez reaksiyonları
5. Otooksidasyon

3.3.1 Yağların Otooksidasyonu

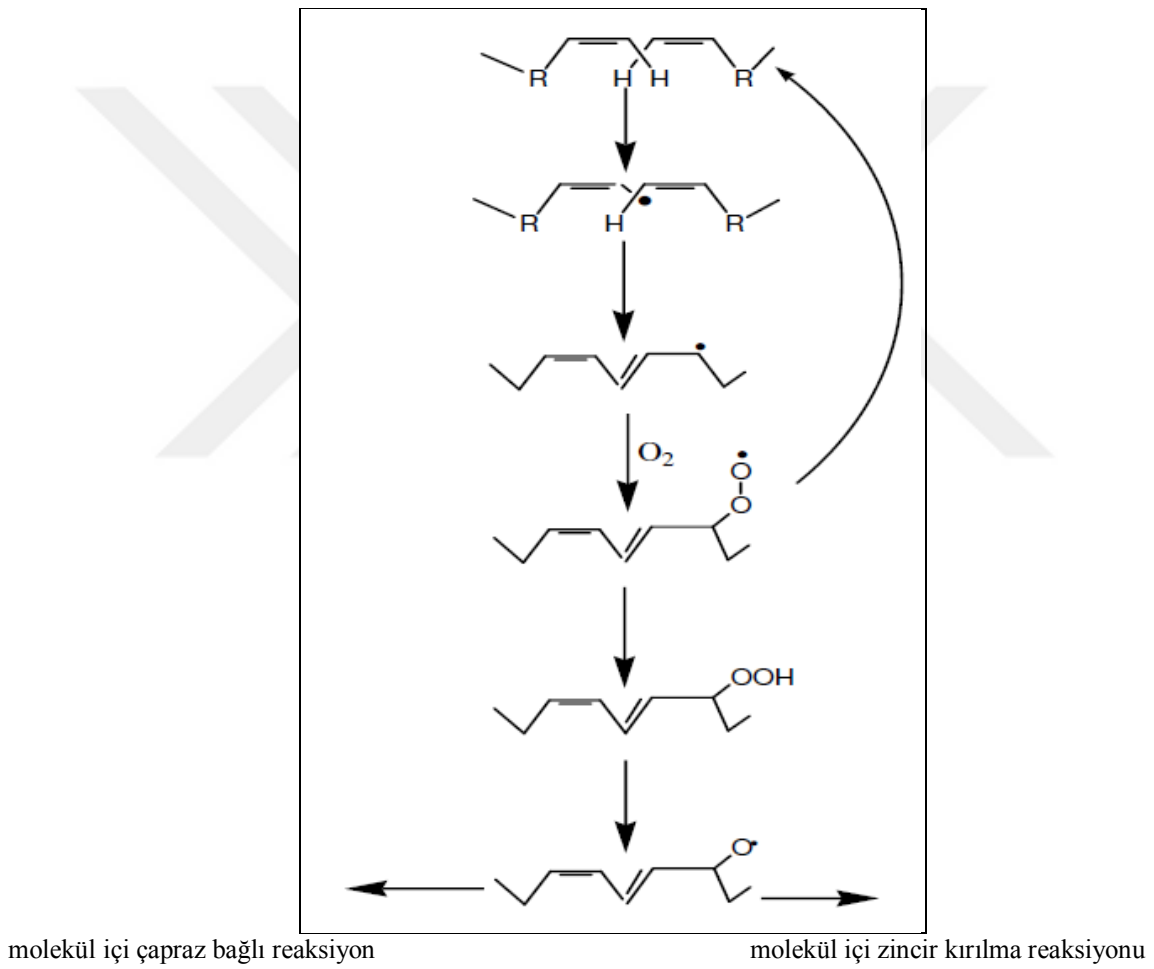
Doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile serbest radikal zincir mekanizmasıyla otooksidasyona uğrar. Tekli doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile çapraz bağlı filmleri daha az oluştururken çift bağların artmasıyla havanın oksijenine maruz bırakıldığında polimer filmleri oluşur (Solomon 1967). Şekil 3.7’de soldan sağa gidildikçe C-H bağının kuvveti azalırken havanın oksijeni ile reaksiyonu artar (Haward et al. 1967).



Şekil 3.7 Yağ asidi ve esterlerin otooksidasyon açısından reaktiviteleri (Haward et al. 1967).

3.3.2 Otoksidasyon Mekanizması

Otoksidasyon mekanizması başlama, büyüme ve sonlanma şeklinde olur. Başlama basamağında, allil metil gurubu içeren doymamış yağ asitinden hidrojen ayrılmasıyla başlar. Büyüme basamağında, serbest radikal oksijenle reaksiyona girerek peroksi radikalleri oluşturur (ROO \cdot). Bu reaksiyon sonlanma oluncaya kadar devam eder. Sonlanma basamağında iki radikal birleşir (Nawar et al. 1996, Güner et al. 2006). Okside edilmiş yağlar yüksek viskozite ve iyi film oluşturma gibi özelliklerinden dolayı genelde yağ esaslı bağlayıcılarda kullanılır (Bailey et al. 1996).



Şekil 3.8 Otoksidasyon mekanizması (Nawar et al. 1996).

Bizim laboratuvarlarımızda son yıllarda, otokside olmuş yağ/yağ asitleri peroksit içerdiklerinden dolayı, bazı akrilik polimerlerle serbest radikal kopolimerizasyonunda makroperoksi başlatıcı olarak kullanılmış ve bazı graft kopolimerler sentezlenmiştir. Soya yağı, oda sıcaklığında havada güneş ışığı altında epoksidasyon, perepoksidasyon ve peroksidasyon vasıtasıyla otoksidasyona uğrayarak polimerleştirilebilir (Çakmaklı et al.

2005). Soya yağı peroksitlerinin Fe(III) katalizörü ile hidroksillenmesi sonucu suda şişebilir yeni polimerik malzemeler sentezlenmiştir (Keleş et al. 2008).

Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek molekül ağırlıklı soya yağı esaslı polimerler hazırlamak için, soya yağına hidroksillenme gibi bazı modifikasyonlar uygulanmıştır. (Brazil et al.2007, Ligadas et al.2010, Tan et al.2011) Doymamış bitkisel yağlar, poliüretan sentezinde gerekli olan poliollerin(hidroksillenmiş polimerik yağ) hazırlanmasında kullanılan önemli kaynaklardır. Bizim laboratuvarımızda soya yağının dietanol amin ve amin uçlu polietilen glikol ile reaksiyonu sonucu, suda çözünebilir yeni hidroksil uçlu polimerler elde edilmiştir. (Hazer et al.2003) Hidroksil uçlu polimerin (poliollerin) izoforondiizosiyanat ile reaksiyonu sonucu poliüretan sentezlenmiştir (Keleş et al. 2009).

Poliesterler, hidroksi asitlerin, diasit ve diolün polikondenzasyonu, laktonların halka açılma polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Genel olarak yarı kuruyan ve az kuruyan yağlardan soya yağı, ayçiçeği yağı yağların modifikasyonu sonucu poliester sentezlenir. Sentezlenen bu reçineler baskı mürekkebinde kullanılır (Sabin et al. 1997).

Polamitler, hidroksil uçlu yağ asidinin dimer asidiyle aminin kondenzasyon polimerizasyonu sonucu elde edilir (Oldring et al.2000). Poliamitler, baskı mürekkebinde, korozif kaplamalarda ve çok yaygın olarak boya endüstrisinde kullanılırlar. Soya yağından elde edilen dimer asitleri boyadaki akışkanlığı modifiye etmek için kullanılır (Güner et al. 2006).

Trigliserit yağların modifikasyonunda kullanılan en bilinen metodlardan birisi de, kuruyan ve yarı kuruyan yağların stiren, α -metil stiren veya siklopentadien gibi vinil polimerlerle kopolimerizasyonudur. Elde edilen ürünler iyi film olabilme özelliklerinden dolayı yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılabilirler. Bu amaç için kullanılan en önemli polimer stirendir (Bailey 1996).

Stirenin yağlarla polimerizasyon reaksiyonu serbest radikal polimerizasyonu üzerinden olur ve yağın cinsine göre reaksiyon mekanizması değişir. (Hewitt et al. 1946) İzole çift bağ yapısına sahip yağların stiren ile reaksiyonunda peroksit başlatıcılar kullanılır veya yağlar ootoksidasyona uğratarak polimerik makroperoksit elde edilir. Başlatıcı kullanıldığı takdirde, başlatıcı üzerinden bir Polistiren radikali oluşur. Daha sonra stiren aktif merkeze katılmaya başlar. Reaksiyonun sonlanması zincir transferi veya birleşme ile olur. Ootoksidasyona

uğratılmış yağlarda ise oluşan hidroperoksit grubu koparak yağ asidi üzerinde serbest radikal merkez oluşur. Stiren bu radikal merkeze katılır. Sonlanma yine zincir transferi veya birleşme ile olur. Konjuge çift bağ yapısına sahip yağların stirenlenmesi reaksiyonunda başlatıcı kullanılmak zorunda değildir. Burada polimer radikali ve yağ asidi 1,4 katılmasına benzer bir reaksiyon sonucu kopolimer meydana gelir. Ve sonlanma diğer bir yağ asidinde bulunan metilen grubuyla veya iki trigliserid molekülünün çapraz bağlanmasıyla olur.

Yağların stirenleşmesi sonucu ürüne kazandırılan özellikler şunlardır;

1. Çözücünün uzaklaşması ile meydana gelen hızlı bir ilk kuruma,
2. Pigmentlerin ve düşük asit değeri sayesinde iyi bağlanma özellikleri,
3. Orta derecede ıslatma özelliği göstermelerine karşılık, pigmentler için iyi bir süspansiyon ortamının oluşması,
4. Oluşan filmin kir tutmaması,
5. Suya karşı dayanıklılığı,
6. İyi elektriksel özellikler

Vinil monomerlerle modifiye edilmiş trigliserid yağlar, boya endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Son yıllarda biyopolimer olarak kullanımı da önem kazanmıştır. Örnek verecek olursak, termal polimerizasyonla hazırlanmış tung oil-g-stiren-g-divinilbenzen kopolimerleri (Li et al.2000-2001) açık sarı renkte, şeffaf, sert, dayanıklı ve 300°C'nin altında termal olarak kararlıdır.

Bu çalışmada soya yağı atmosfer koşullarında otoksidasyona uğratarak, soya yağı makroperoksitleri elde edildi. Termal başlatıcı olan bu makroperoksit, stiren monomerinin serbest radikal polimerizasyonunu başlatarak, PS-g-PSy kopolimerleri sentezlendi. Soya yağı biyobozunur olduğundan soya yağının stiren ile graft kopolimerleri kısmen biyobozunur özellikte olmuşlardır. Ayrıca bu polimerleştirme işlemi hiçbir katalizör ve/veya çözücü kullanılmadığından yeşil kimya için önemli bir işlemdir.



BÖLÜM 4

DENEYSEL KISIM

4.1 KULLANILAN MADDELER

- 1. Soya Yağı:** Yemeklik olarak piyasada satılanlardan alınmıştır.
- 2. Otooksidasyona uğratılmış Yağ/Yağ Asitleri:** Laboratuvarda 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. Kalsiyum hidrür (CaH₂):** Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 9. Dietanol Amin (C₄H₁₁NO₂):** Merck firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 10. Polietilenglikol Amin (C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}NH₂):** Huntsman firmasından satın alınmıştır. Primer uçlu PEGNH₂ firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 11. İmidazol (C₃H₄N₂):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 12. Polidimetilsiloksan (C₂H₆OSi)_n:** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 13. Toluen (C₇H₈):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Sodyum (Na) üzerinden destillenerek kullanılmıştır.
- 14. Stiren (C₈H₈):** Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

4.2. 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.

4.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR)

Elde edilen polimerlerin NMR spektrumları Agilent 600/54 ASC marka 600 Mhz NMR spektrometre cihazı kullanılarak döterokloroform ($CDCl_3$) içinde alınmıştır. Standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

4.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

IR spektrumları; Perkin Elmer Pyris 1 model FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Polimer örneklerinin spektrumları kloroformda ($CHCl_3$) çözülerek KBr diskler arasında ince bir film haline getirilerek alınmıştır.

4.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

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

4.2.4. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı ve Kontakt Termometre

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

4.2.5. 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.

4.2.6. Magnetik Karıştırıcı

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

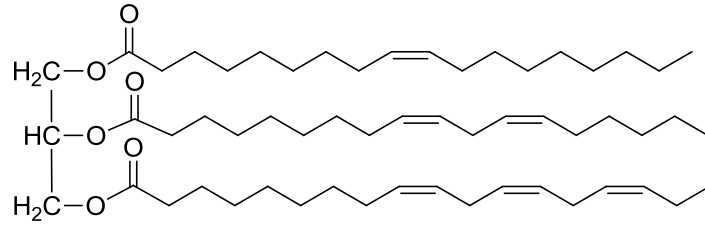
4.2.7. Terazi

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

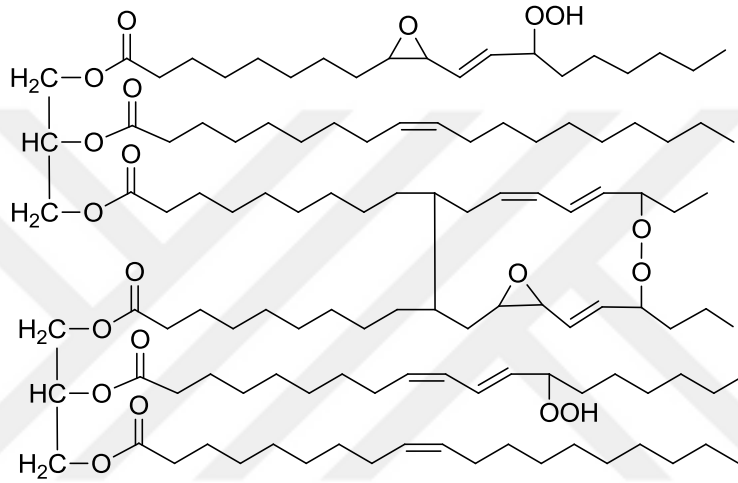
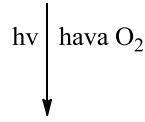
4.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

4.3.1. Soya Yağı / Yağ Asitlerinin Otooksidasyonu

Belirli miktarda soya yağı petri kabına döküldü ve oda sıcaklığında havada güneş ışığına maruz bırakıldı. P_{Sy} düz bir yüzey üzerinde 4 hafta süreyle otooksidasyona uğratıldı. Şekil 4.1'de soya yağının otooksidasyon reaksiyonu görülmektedir.



Soya Yağı

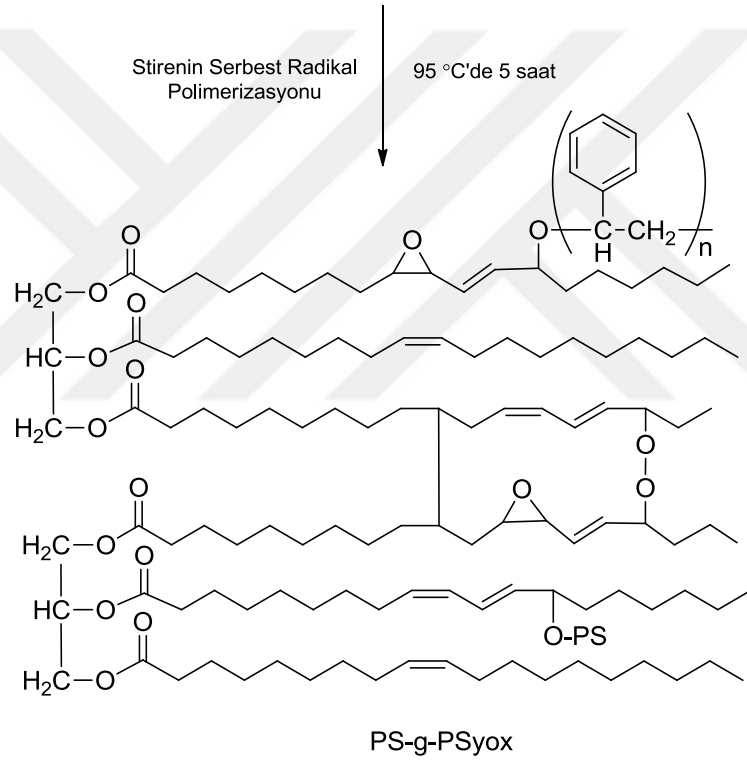
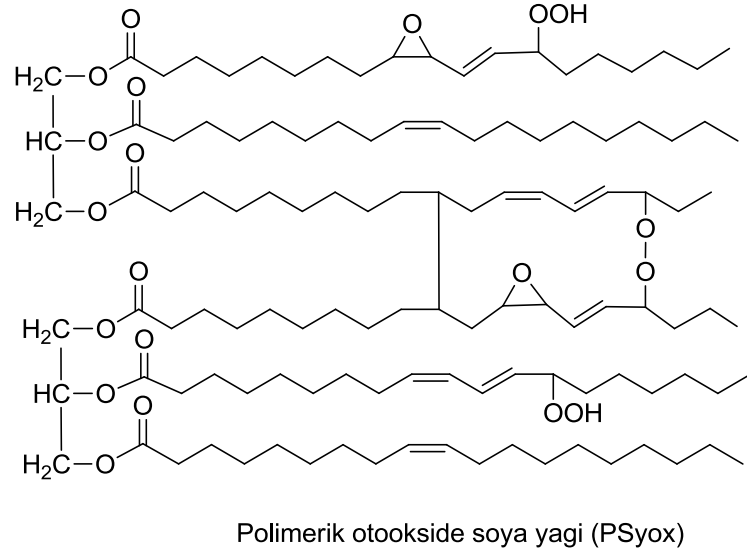


Polimerik otookside soya yağı (PSyox)

Şekil 4.1 Soya Yağının Otooksidasyon Reaksiyonu

4.3.2. Otookside Polimerik Soya Yağının Stiren İle Graft Kopolimerizasyonu (PS-g-PSyox Sentezi)

Deney tüpleri içerisine sırasıyla 2.0 g., 4.0g., 7.0 g., ve 10.0 g. otookside polimerik soya yağı ve 10.0 g. stiren konularak oda sıcaklığında 5 mL destillenmiş toluen içerisinde çözüldü. Karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk. argon gazı geçirildi. Tüpler polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 95°C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler hekzan ile çöktürülerek, petrol eteri ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde 40°C'de kurutuldu. Şekil 4.2'de PS-g-PSyox graft kopolimerinin sentez reaksiyonu görülmektedir.



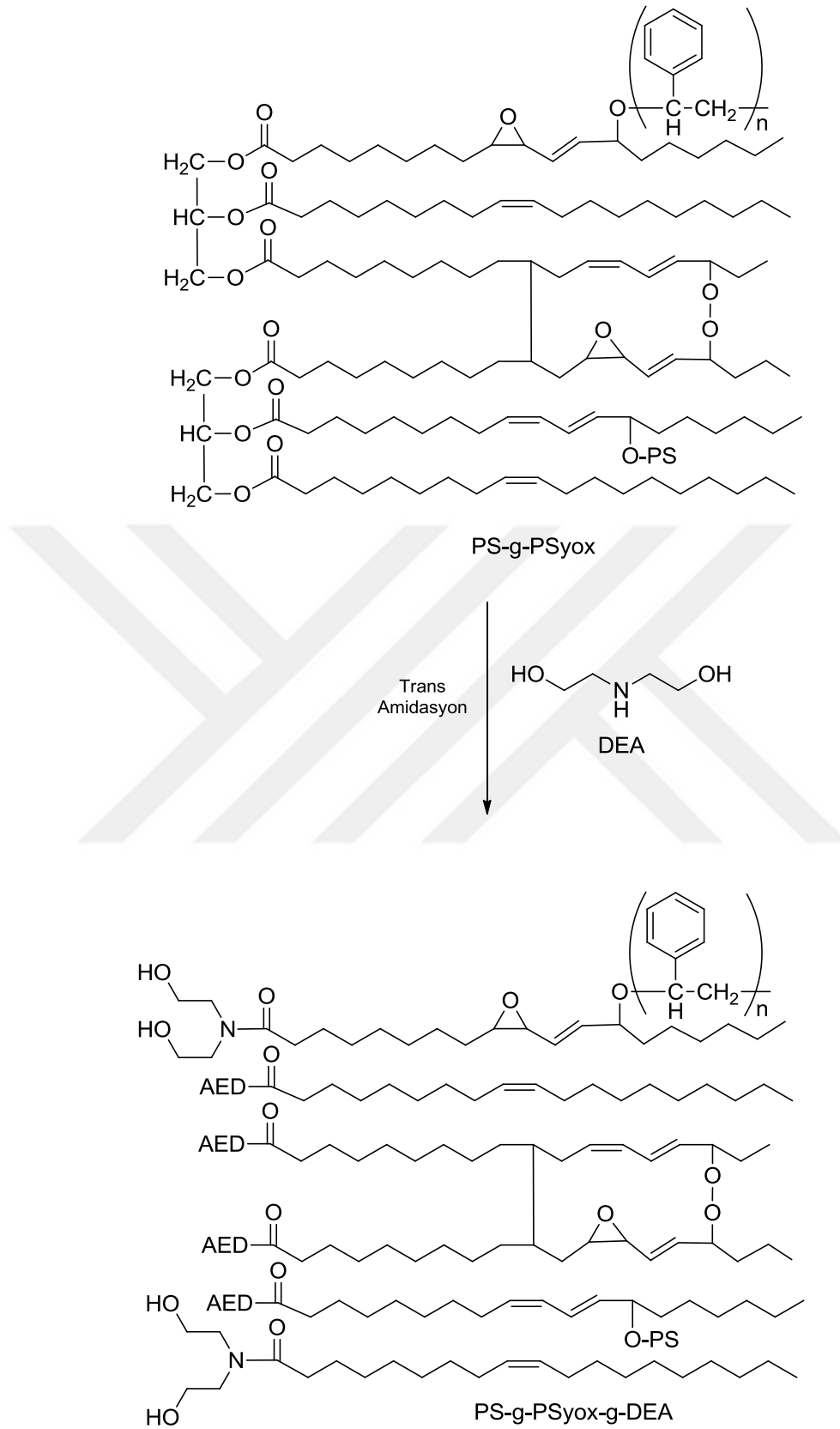
Şekil 4.2 PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin Sentez Reaksiyonu

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

Deney tüpleri içerisine sırasıyla önceden sentezlenen PS-g-PSyox102, PSy-g-PSyox104, PS-g-PSyox107 ve PS-g-PSyox1010 graft kopolimerlerinden 2 g. ve 4.0 g. DEA konularak oda sıcaklığında 8 mL. destillenmiş toluen içerisinde çözüldü. Karıştırma işleminin gerçekleştirilmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk. argon gazı geçirildi. Tüpler polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 95°C

yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen polimerler hekzan ile çöktürülerek, petrol eteri ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde 40°C’de kurutuldu. Şekil 4.3’de PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin DEA türevlerinin sentez reaksiyonu görölmektedir.



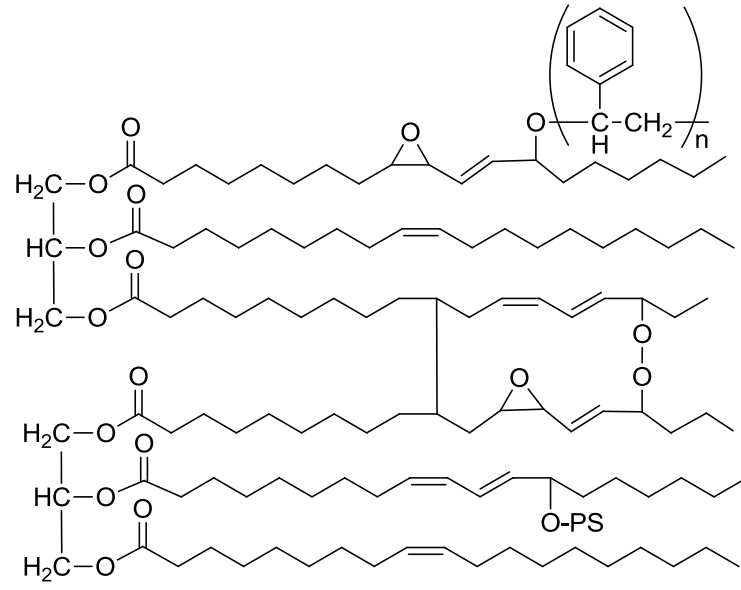


Şekil 4.3 PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin DEA Türevinin Sentez Reaksiyonu

4.3.4. PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin İmidazol Türevlerinin Sentezi

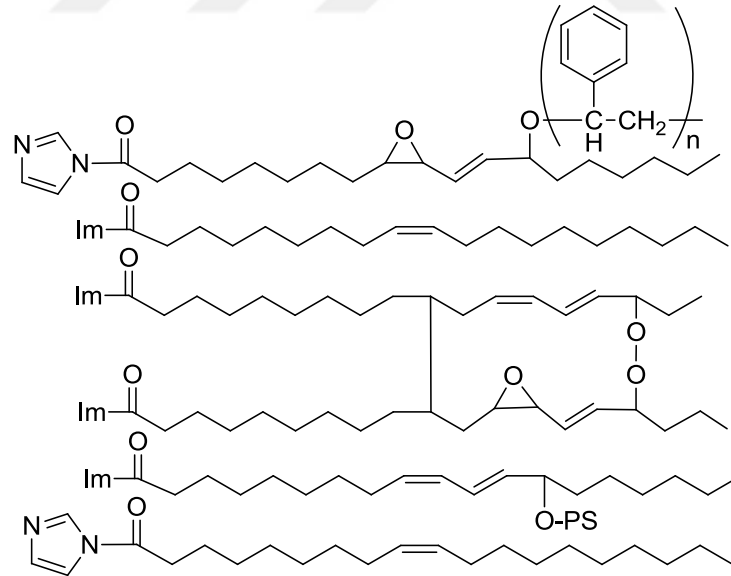
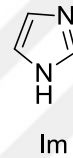
Deney tüpleri içerisine sırasıyla önceden sentezlenen PS-g-PSyox102, PS-g-PSyox104, Ps-g-PSyox107 ve PS-g-PSyox1010 graft kopolimerlerinden 2.0 g. ve 4.9 g. Im konularak oda sıcaklığında 8 mL destillenmiş toluende çözüldü. Karıştırma işleminin gerçekleştirilmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk. argon gazı geçirildi. Tüpler polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 95°C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen polimerler hegzanda çöktürülerek, petrol eteri ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde 40 °C'de kurutulmaya bırakıldı. Şekil 4.4'de PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin Im türevlerinin sentez reaksiyonu görülmektedir.





PS-g-PSyox

Trans
Amidasyon



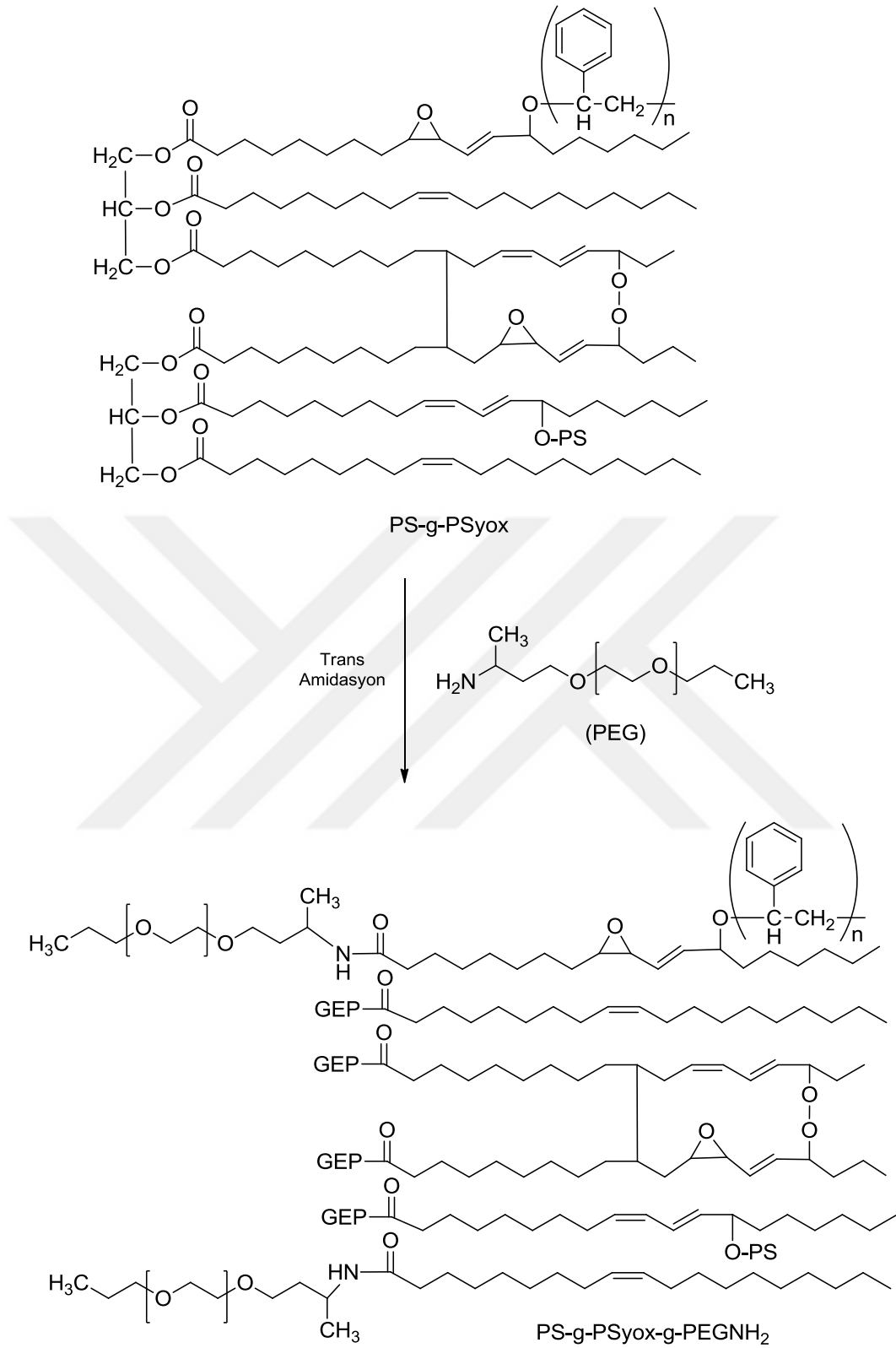
PS-g-PSyox-g-Im

Şekil 4.4 PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin İmidazol Türevinin Sentez Reaksiyonu

4.3.4. PS-g-PSyox-g-PEGNH₂ Amfifilik Graft Kopolimerlerinin Sentezi

Deney tüpleri içerisine sırasıyla önceden sentezlenen PS-g-PSyox102, PS-g-PSyox104, PS-g-PSyox107 ve PS-g-PSyox1010 graft kopolimerlerinden 2.0 g. ve 4.3 g. PEGNH₂ konularak oda sıcaklığında 8 mL. destillenmiş toluen içerisinde çözüldü. Karıştırma işleminin gerçekleştirilmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk. argon gazı geçirildi. Tüpler polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 95°C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen polimerler hekzan ile çöktürülerek, petrol eteri ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde 40 °C’de kurutuldu. Şekil 4.5’de PS-g-PSyox-g-PEGNH₂ amfifilik graft kopolimerlerinin sentez reaksiyonu görülmektedir.



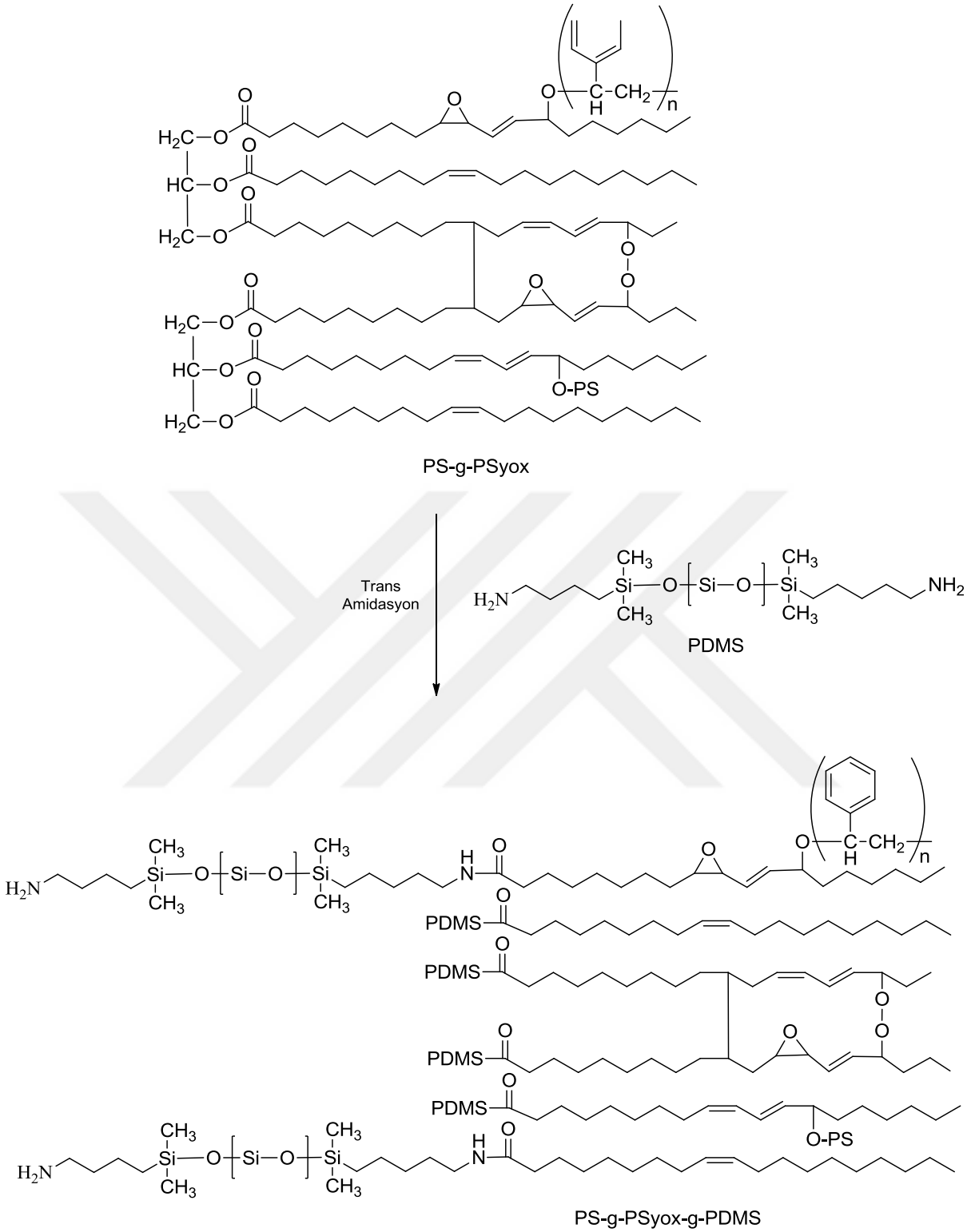


Şekil 4.5 PS-g-PSyox-g-PEGNH₂ Graft Kopolimerinin Sentez Reaksiyonu

4.3.6. PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin PDMS Türevlerinin Sentezi

Deney tüpleri içerisine sırasıyla önceden sentezlenen PS-g-PSyox102, Ps-g-PSyox104, PS-g-PSyox107 ve PS-g-PSyox1010 kopolimerlerinden 2.0 g. ve 3.8 g. PDMS konularak oda sıcaklığında 8 mL. destillenmiş toluen içerisinde çözüldü. Karıştırma işleminin gerçekleştirilmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk. argon gazı geçirildi. Tüpler polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 95°C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde edilen polimerler hekzan ile çöktürülerek, petrol eteri ile yıkandı ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, bir gün vakumlu etüvde 40 °C’de kurutuldu. Şekil 4.6’da PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin PDMS türevlerinin sentez reaksiyonu görülmektedir.





Şekil 4.6 PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin PDMS Türevinin Sentez Reaksiyonu



Şekil 4.7 Deney Düzenegi

4.3.7. Elde Edilen Graft Kopolimerlerin GPC Analizi İçin Hazırlanması

Elde edilen polimerlerin her birinden 35 mg tartılarak, tetrahidrofuranda (THF) çözüldü. İçine magnet konulup, 3 gün karıştırılmaya bırakıldı. Homojen şekilde çözünmesi sağlanınca 0.2 mikron filtre ile süzülüp, analiz için viallere konuldu.

4.3.8. Elde Edilen Graft Kopolimerlerin Film Yapılarının Hazırlanması

Graft kopolimerlerin FT-IR, suda şişme oranları ve su damlacığı çekme kabiliyeti deneyleri için film yapıları hazırlandı. Bu nedenle polimer örnekleri kloroformda (CHCl_3) çözüldü. Çözeltideki safsızlıkları gidermek amacıyla çözelti süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü petri kabına döküldü. Buharlaşmanın yavaş olması için kabın üzeri kısmen kapatıldı. Bir gün oda sıcaklığında bekletilip, iki gün vakumlu etüvde 40°C 'de kurutuldu. Pürüzsüz saydam polimer filmleri elde edildi.

4.3.9. Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması

Polimerizasyon karışımında saf graft kopolimer yanında ilgili safsızlıklar bulunabilir. Saf graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemi ile ilgili safsızlıklardan ayrılabilir. Fraksiyonlu çöktürme; polimer örneklerini uygun bir çözücüde çözüp, uygun bir çöktürücüde çöktürme yöntemidir. Bu amaçla, polimerler belirli bir hacimdeki kloroformda çözüldü ve metanol bu çözeltiye damla damla ve ilave edildi. Polimerin ilk fraksiyonu dekantasyon ile ayrıldı. Üstteki polimer çözeltisine ikinci fraksiyon çökene kadar metanol eklenmeye devam edildi. Bu prosedür çökme sonlanana kadar devam etti. γ değerleri, aşağıdaki eşitlikten hesaplandı. Fraksiyonlandırılmış polimerler vakum altında 40 °C’de kurutuldu.

$$\gamma = \frac{V_{\text{CH}_3\text{OH}}}{V_{\text{CHCl}_3}} \quad (5.1)$$

$V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ fraksiyonlandırma için kullanılan metanolün toplam hacmi ve V_{CHCl_3} polimerin çözünmesi için kullanılan kloroformun toplam hacmidir.

4.3.10. 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.

$$\text{Şişme Oranı (\%)} = 100 \times W_s / W_d \quad (5.2)$$

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



BÖLÜM 5

BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. SOYA YAĞI / YAĞ ASİTLERİNİN OTOOKSİDASYONU

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-PSyox graft kopolimerler serisi elde edilmiştir. Elde edilen graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırılmıştır. Bu graft kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Ek Açıklamalar B'de sunulmuştur.

Çizelge 5.1 PS-g-PSyox Graft Kopolimerler Serisinin Sentezinin Reaksiyon Şartları ve Sentez Sonuçları (95 °C'de, 5 saat, 5 mL toluen içerisinde, Argon gazı altında)

Kod	PSyox (g)	Stiren (g)	Verim		Fraksiyonlu Çöktürme	
			(g)	%	Y ₁	Y ₂
PS-g-PSyox102	2.00	10.00	9.30	77.50	0.80- 0.90	1.00- 1.28
PS-g-PSyox104	4.00	10.00	10.50	75.00	0.80- 1.00	1.20- 1.40
PS-g-PSyox107	7.00	10.00	12.00	70.00	0.66- 0.83	1.00- 1.16
PS-g-PSyox1010	10.00	10.00	15.70	78.50	0.83- 1.00	1.16- 1.33

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

Elde edilen PS-g-PSyox graft kopolimerleri DEA ile Çizelge 5.2’de belirtilen şartlarda reaksiyona sokularak PS-g-PSyox graft kopolimerinin DEA türevleri serisi sentezlenmiştir. Polimerler fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırılmıştır. Polimerlerin şişme oranlarına bakılmıştır. Şişme oranları (%), (5.2)’deki eşitlikten hesaplanmıştır. Bu graft kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR ve ¹HNMR ve GPC kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Ek Açıklamalar B’de, ¹HNMR spektrumları Ek Açıklamalar A’da sunulmuştur.

Çizelge 5.2 PS-g-PSyox Graft Kopolimerler DEA Türevleri Serisinin Sentezinin Reaksiyon Şartları ve Sentez Sonuçları (95°C, 5 saat, 8 mL toluen içerisinde, Argon gazı altında)

Kod	Kopolimer		DEA	Verim		Fraksiyonlu Çöktürme		Şişme Oranı
	Tip	(g)	(g)	(g)	(%)	Y ₁	Y ₂	%
PS-g-PSyox-g-DEA102	PS-g-PSyox102	2.00	4.00	2.00	33.00	0.57- 1.14	1.28- 1.57	5
PS-g-PSyox-g-DEA104	PS-g-PSyox104	2.00	4.00	2.10	35.00	0.57- 0.71	0.86- 1.14	14
PS-g-PSyox-g-DEA107	PS-g-PSyox107	2.00	4.00	2.00	33.00	0.66- 1.00	1.16- 1.33	30
PS-g-PSyox-g-DEA1010	PS-g-PSyox1010	2.00	4.00	1.60	26.00	0.83- 1.00	1.16- 1.33	63

5.3 PS-g-PSyox GRAFT KOPOLİMERİNİN İMİDAZOL TÜREVİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

Elde edilen PS-g-PSyox graft kopolimerleri Im ile Çizelge 5.3’de belirtilen şartlarda reaksiyona sokularak PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin Im türevleri serisi sentezlenmiştir. Polimerler fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırılmıştır. Polimerlerin şişme oranlarına bakılmıştır. Bu graft kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR ve ¹HNMR ve GPC kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Ek Açıklamalar B’de, ¹HNMR spektrumları Ek Açıklamalar A’da sunulmuştur.

Çizelge 5.3 PS-g-PSyox Graft Kopolimerlerinin İmidazol Türevleri Serisinin Sentezinin Reaksiyon Şartları ve Sentez Sonuçları (95°C, 5 saat, 8 mL toluen içerisinde, Ar gazı altında)

Kod	Kopolimer		Im	Verim		Fraksiyonlu Çöktürme		Şişme Oranı
	Tip	(g)		(g)	(g)	(%)	Y ₁	
PS-g-PSyox-g-Im102	PS-g-PSyox102	2.00	4.90	1.44	20.90	0.75- 1.00	1.20- 1.50	1
PS-g-PSyox-g-Im104	PS-g-PSyox104	2.00	4.90	1.26	18.00	0.75- 0.90	0.94- 1.20	8
PS-g-PSyox-g-Im107	PS-g-PSyox107	2.00	4.90	0.90	13.00	0.70- 1.00	1.20- 1.38	11
PS-g-PSyox-g-Im1010	PS-g-PSyox1010	2.00	4.90	0.70	10.00	0.85- 1.00	1.25- 1.40	25

5.4 PS-g-PSy-g-PEGNH₂ AMFİLİK GRAFT KOPOLİMERLERİ SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

Elde edilen PS-g-PSyox graft kopolimerleri primer amin uçlu PEG ile Çizelge 5.4’de belirtilen şartlarda reaksiyona sokularak PS-g-PSyox-g-PEGNH₂ çok bloklu amfilik graft kopolimerleri serisi sentezlenmiştir. Polimerler fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırılmıştır. Polimerlerin şişme oranlarına bakılmıştır. Bu graft kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR ve ¹HNMR ve GPC kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Ek Açıklamalar B’de, ¹HNMR spektrumları Ek Açıklamalar A’da sunulmuştur.

Çizelge 5.4 PS-g-PSyox-g-PEGNH₂ Graft Kopolimerler Serisinin Sentezinin Reaksiyon Şartları ve Sentez Sonuçları (95°C, 5 saat, 8 mL toluen içerisinde, Ar gazı altında)

Kod	Kopolimer		PEGNH ₂	Verim		Fraksiyonlu Çöktürme		Şişme Oranı
	Tip	(g)		(g)	(g)	(%)	Y ₁	
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 102	PS-g-PSyox102	2.00	4.30	1.70	27.00	0.65- 0.95	1.18- 1.35	2
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 104	PS-g-PSyox104	2.00	4.30	1.10	17.50	0.75- 0.90	0.94- 1.20	3
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 107	PS-g-PSyox107	2.00	4.30	0.90	14.50	0.70- 1.00	1.20- 1.38	20
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 1010	PS-g-PSyox1010	2.00	4.30	0.60	9.50	0.85- 1.00	1.15- 1.40	58

5.5 PS-g-PSyox GRAFT KOPOLİMERİNİN PDMS TÜREVİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

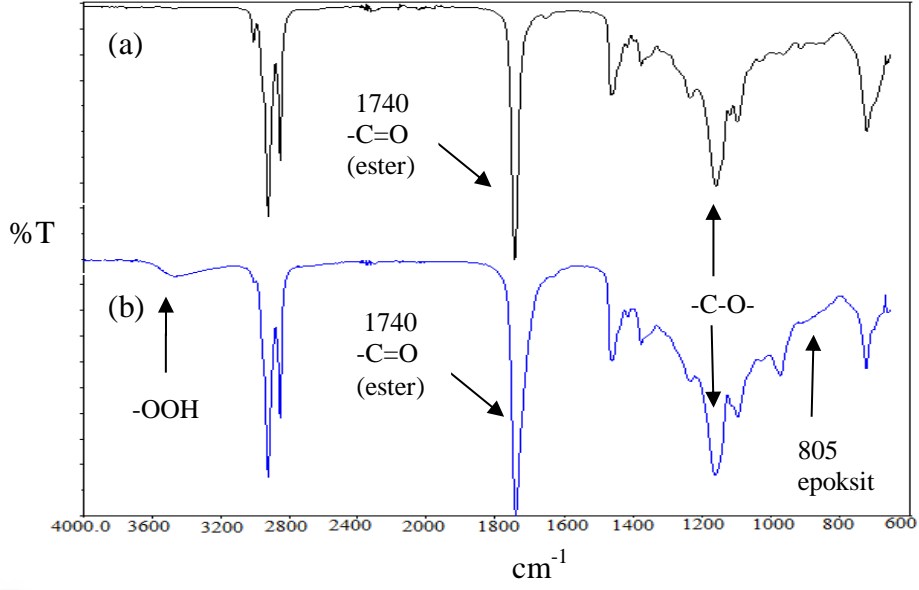
Elde edilen PS-g-PSyox graft kopolimerleri PDMS ile Çizelge 5.5’de belirtilen şartlarda reaksiyona sokularak PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin PDMS türevleri serisi sentezlenmiştir. Polimerler fraksiyonlu çöktürme metodu ile saflaştırılmıştır. Polimerlerin şişme oranlarına bakılmıştır. Bu graft kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR ve ¹HNMR, GPC kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Ek Açıklamalar B’de, ¹HNMR spektrumları Ek Açıklamalar A’da sunulmuştur.

Çizelge 5.5 PS-g-PSyox Graft Kopolimerinin PDMS Türevleri Serisinin Sentezinin Reaksiyon Şartları ve Sentez Sonuçları (95°C, 5 saat, 8 mL toluen içerisinde, Ar gazı altında)

Kod	Kopolimer		PDMS4400	Verim		Fraksiyonlu Çöktürme	
	Tip	(g)	(g)	(g)	(%)	Y ₁	Y ₂
PS-g-PSyox-g-PDMS102	PS-g-PSyox102	2.00	3.8	2.20	37.9	0.60- 0.80	0.90- 1.20
PS-g-PSyox-g-PDMS104	PS-g-PSyox104	2.0	3.8	1.97	34.0	0.75- 0.90	0.90- 1.25
PS-g-PSyox-g-PDMS107	PS-g-PSyox107	2.0	3.8	1.66	28.6	0.60- 0.80	0.88- 1.20
PS-g-PSyox-g-PDMS1010	PS-g-PSyox1010	2.0	3.8	1.21	20.8	0.80- 1.00	1.10- 1.35

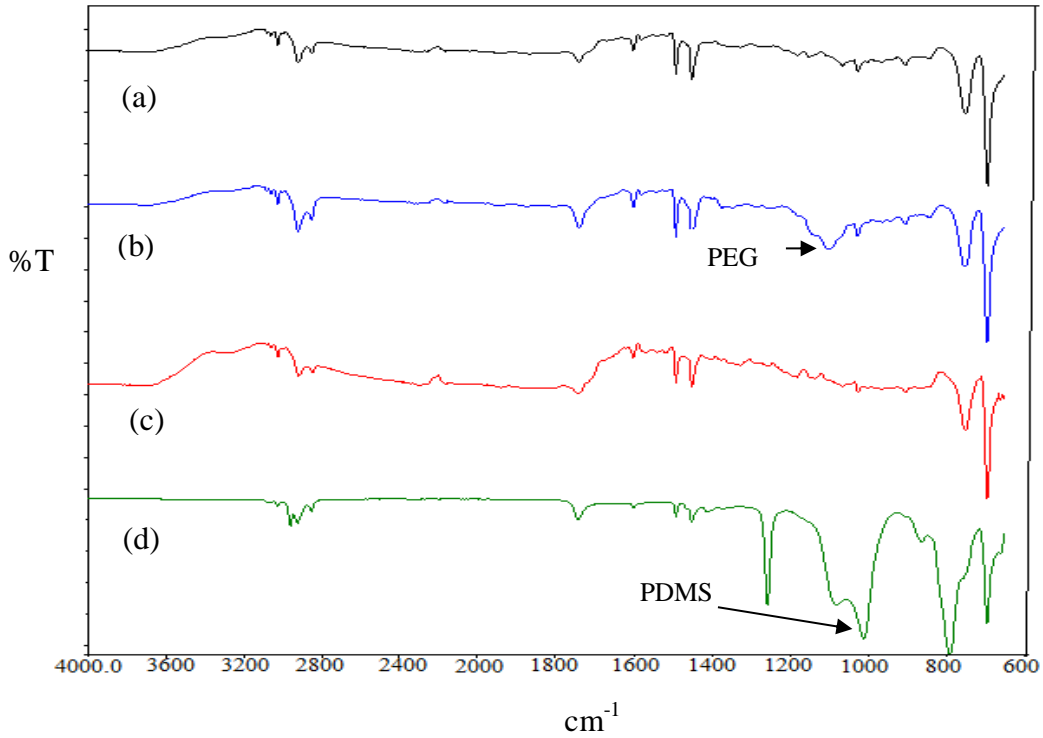
5.6 FT-IR ANALİZ SONUÇLARI

Otookside soya yağının spektrometrik karakterizasyonu FT-IR analizi ile gerçekleştirildi. Orijinal soya yağı ile otookside olmuş soya yağı polimerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Otookside soya yağının 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 B’de sunulmaktadır.



Şekil 5.1 FT-IR spektrumları (a) Soya yağı; (b) Otookside olmuş soya yağı (PSyox)

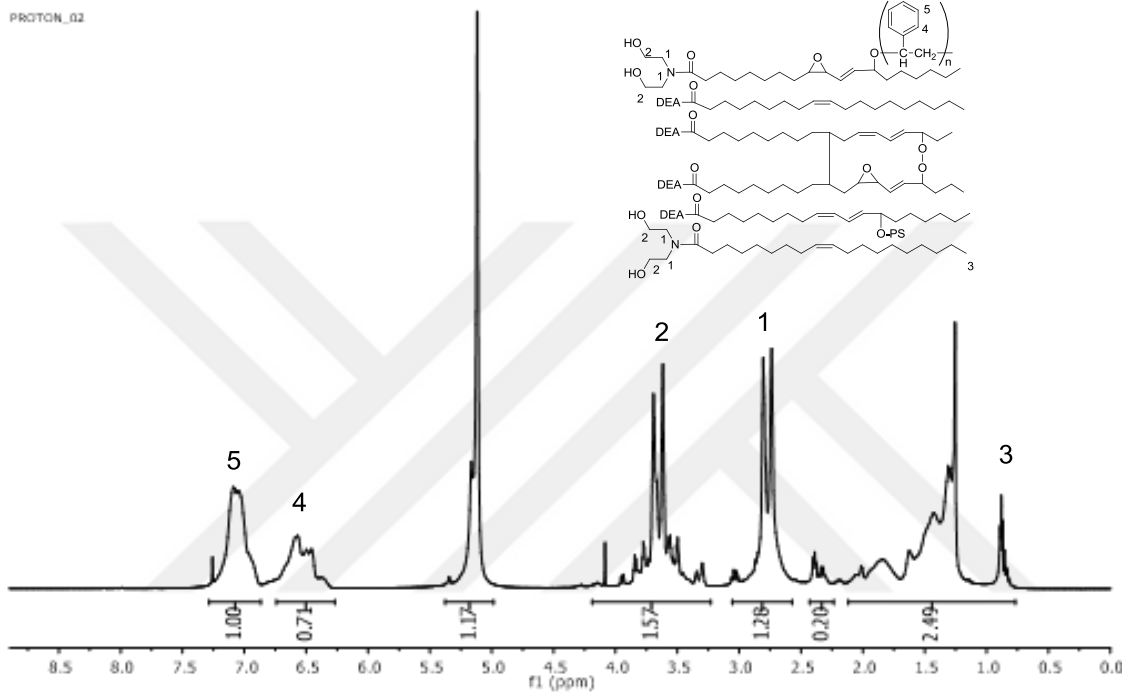
Graft kopolimerlerin FT-IR spektrumları Şekil 5.2'de gösterilmiştir. PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin, PSyox karboksilli asit gruplarına ait karakteristik pikler 1740 cm⁻¹'de ve PS'nin fenil grupları 1600 cm⁻¹'de görülmüştür. Ayrıca PEG'e ait pikler 1100 cm⁻¹'de ve PDMS'ye ait pikler 1088 cm⁻¹'de görülmüştür.



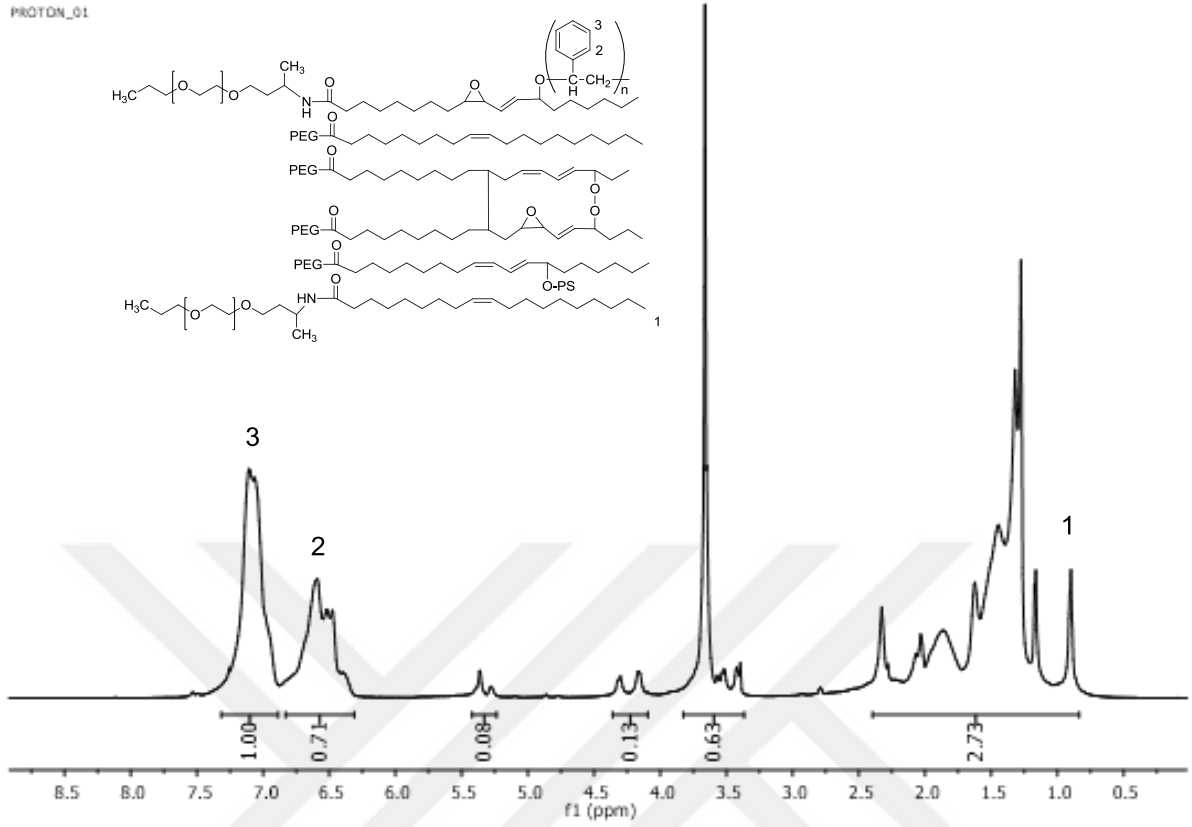
Şekil 5.2 FT-IR spektrumları (a) PS-g-PSyox-g-DEA1010; (b) PS-g-PSyox-g-PEGNH₂1010; (c) PS-g-PSyox-g-Im1010; (d) PS-g-PSyox-g-PDMS1010

5.7 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. Şekil 5.3'de PS-g-PSy-g-DEA1010, Şekil 5.4'de PS-g-PSy-g-PEGNH₂107 graft kopolimerlerine ait ¹H NMR spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 5.3 PS-g-PSy-g-DEA1010 graft kopolimerinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 5.4 PS-g-PSy-g-PEGNH₂107 graft kopolimerinin ¹H NMR spektrumu

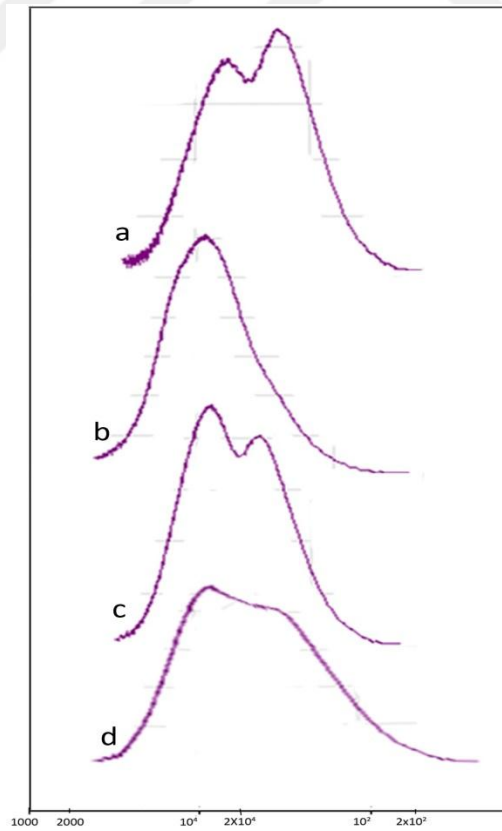
5.8 GPC ANALİZ SONUÇLARI

Graft kopolimerlerin molekül kütleleri GPC cihazı ile belirlendi. PS-g-PSyox graft kopolimerlerin tümünün GPC eğrilerinin bi-modal olduğu gözlemlendi. Şekil 5.6 graft kopolimerlerin GPC eğrilerini göstermektedir.

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

Çizelge 5.6 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-PSyox104	24.60	205.30	8.34
PS-g-PSyox107	24.80	195.90	7.89
PS-g-PSyox1010	18.80	190.10	10.10
PS-g-PSyox-g-DEA102	21.10	53.70	2.54
PS-g-PSyox-g-DEA104	14.20	39.40	2.77
PS-g-PSyox-g-DEA107	15.60	43.30	2.77
PS-g-PSyox-g-DEA1010	12.60	36.60	2.91
PS-g-PSyox-g-Im102	34.90	96.70	2.77
PS-g-PSyox-g-Im104	20.90	49.70	2.38
PS-g-PSyox-g-Im107	20.90	68.50	3.26
PS-g-PSyox-g-Im1010	14.20	36.60	2.58
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 102	26.20	38.10	1.45
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 104	11.40	21.40	1.88
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 107	9.70	22.60	2.33
PS-g-PSyox-g-PEGNH ₂ 1010	9.50	21.00	2.21
PS-g-PSyox-g-PDMS102	32.70	97.10	2.65
PS-g-PSyox-g-PDMS104	32.80	53.40	1.62
PS-g-PSyox-g-PDMS107	17.70	50.60	2.85
PS-g-PSyox-g-PDMS1010	14.50	32.90	2.27

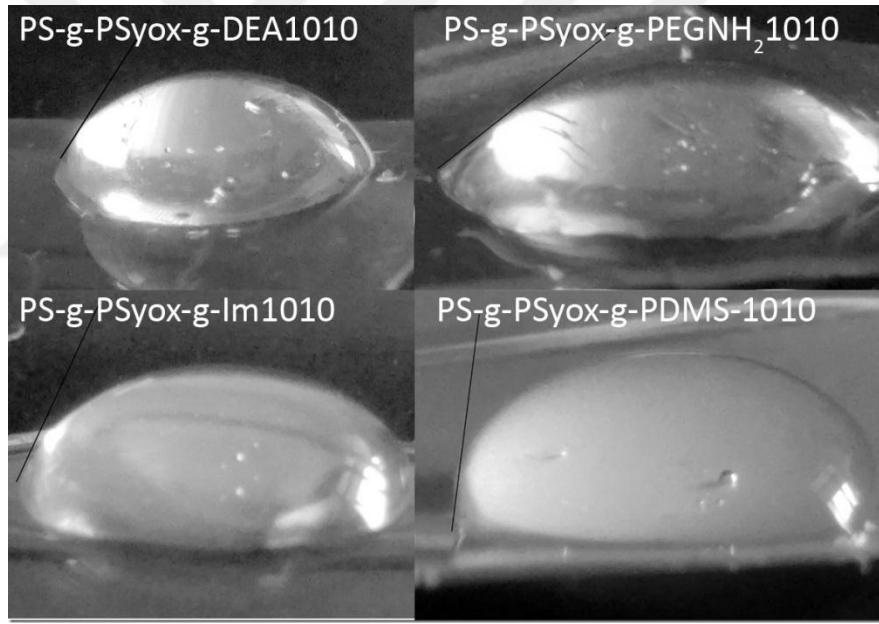


Şekil 5.5 GPC eğrileri a) PS-g-PSyox-g-DEA1010; b) PS-g-PSyox-g-PEGNH₂1010; c) PS-g-PSyox-g-Im1010; d) PS-g-PSyox-g-PDMS1010

5.9 SU DAMLACIĞI ÇEKME KABİLİYETLERİ

PS-g-PSyox-g-DEA, PS-g-PSyox-g-PEGNH₂, PS-g-PSy-g-Im ve PS-g-PSyox-PDMS graft kopolimerlerinin film yüzeyleri üzerinde su damlasının şekli incelenmiştir. Amfifilik graft kopolimer filmlerindeki ve hidrofobik şablonlardaki su damlasının fotoğrafları Şekil 5.6'de gösterilmektedir.

PS-g-PSy-g-PDMS graft kopolimerinin yüzeylerindeki su damlası damlatıldığı gibi kalırken, amfifilik PS-g-PSyox-g-PEGNH₂ kopolimerindeki PEG segmentleri polimer yüzeyinde su damlası şiddetli bir şekilde etkileşime girerek su damlasının genişlemesine sebep olmuşlardır.



Şekil 5.6 PS-g-PSyox-g-DEA1010, PS-g-PSyox-g-PEGNH₂1010, PS-g-PSyox-g-Im1010 ve PS-g-PSyox-g-PDMS1010 graft kopolimerler film yüzeyleri üzerindeki su damlası fotoğrafları (2 dakika)



BÖLÜM 6

SONUÇLAR

1. Polimerik soya yağı hava oksijeniyle otooksidasyona uğratarak, PSyox makro başlatıcısına dönüştürülmüştür. Makroperoksit başlatıcılar, makromoleküler yapıları arasında birkaç peroksit grubu içerirler. Peroksit gruplarından dolayı, vinil monomerlerinin, blok/graft kopolimerlerini elde etmek için, serbest radikal polimerizasyonunda kullanılırlar. Bu yöntemle PSyox graft kopolimerleri serisi elde edilmiştir.
2. PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin trigliserit uçlarına, 95 °C’de amitleşme yer değiştirme reaksiyonu yöntemiyle DEA ve Im bağlanarak, PS-g-Psyox graft kopolimerlerinin DEA ve Im türevleri serisi elde edilmiştir. Sentezlenen tüm graft kopolimerler, FT-IR, NMR ve GPC cihazları ile karakterize edilmiştir. Ürünlerin verimleri g. ve % cinsinden hesaplanmıştır. PSyox makro peroksit başlatıcısının arttıkça verimin düştüğü gözlemlenmiştir.
3. PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin trigliserit uçlarına, primer aminli PEG bağlanarak, PS-g-PSyox-PEGNH₂ çubuk yumak amfifilik graft kopolimerleri serisi elde edilmiştir. Graft kopolimerlerin film yüzeyleri üzerinde su damlasının davranışı incelenmiştir.
4. PS-g-PSyox graft kopolimerlerinin trigliserit uçlarına, PDMS bağlanarak, PS-g-Psyox-PDMS çubuk yumak çift uçlu hidrofobik graft kopolimerleri serisi elde edilmiştir.
5. Elde edilen tüm graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları GPC cihazı ile belirlenmiştir. M_n değerleri 9.500 g/mol ile 32.800 g/mol arasında bulunmuştur.



KAYNAKLAR

- Bailey A E** (1996) *Bailey's Industrial Oil And Fat Products*, Wiley
- Baysal B** (1981) "Polimer Kimyası Polimerizasyon Reaksiyonları", ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Yayınevi, Ankara, 1-33
- Beşergil B** (2003) "Polimer Kimyası", Gazi Kitapevi, Ankara, 1-468
- Brazil E H, Johnson T, King C L and Thames C** (2007) *In Speciality Monomers and Polymers*; Havelka, K.O., McCormik, C.L., Eds; *Oxford University Press*, 159-169.
- 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. *Journal Of Applied Polymer Science*, 69-77.
- Casini E, de Rijk T C, de Waard P and Eggink G** (1997) Synthesis of Poly(hydroxyalkanoate) from Hydrolyzed Linseed Oil. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 5(3): 153-158.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin Ö, Kizgıt S, Köksal M and Menciloğlu Y** (2004) Synthesis and Characterization of Polymeric Linseed Oil Grafted Methyl Methacrylate or Styrene. *Macromolecular Bioscience*, 4: 649-655.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin Ö and Cömert F B** (2005) Synthesis and Characterization of Polymeric Soybean Oil-g-Methyl Methacrylate (and n-butyl Methacrylate) Graft Copolymers: Biocompatibility and Bacterial Adhesion. *Biomacromolecules*, 6: 1750-1758.
- Esen H and Küsefoğlu S H** (2003) Photolytic and Free-Radical Polymerization of Cinnamate esters of Epoxidized Plant Oil Triglycerides. *Journal Of Applied Polymer Science*, 89: 3882-3888.
- Food Lipids Chemistry** (1998) Nutrition and Biotechnology Second Edition. *Revised and Expanded Casmir C. Akoh, David B. Min*, ISBN: 0-8247-0749-4
- Frankel E N** (1980) Lipid oxidation. *Prog. Lipid Res.*, 19: 1-22.
- Gitsov I Wooley K L and Frechet J M** (1992) Chemo-enzymatic synthesis of oligosaccharides using a dendritic soluble support. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31: 1200-1202.
- Güner F S, Erciyes A T, Kabasakal O S and Yagcı Y** (1998) New aspects on the modification of triglyceride oils. *Recent Res. In Oil Chem.*, 2: 31-51.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Güner F S, Usta S, Erciyes A T and Yagcı Y** (2000) Styrenation of triglyceride oils by macromonomer technique. *J. Coat. Technol.*, 72: 107–110.
- Güner F S, Yagcı Y and Erciyes A T** (2006) Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym. Sci.*, 31: 633-670.
- Haward, J A and Ingold K U** (1967) Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. UV. The hydroperoxy radical in chain propagation and termination. *Can. J. Chem.*, 45: 785-792.
- Hazer B** (1992) New macromonomeric initiators (macroinimers). II. Gelation in the bulk polymerization of styrene with macroinimers. *Makromol. Chem.*, 193: 1081-1086.
- Hazer B** (1995a) Graft copolymers by free radical coupling reactions: 1) Pol(methylmethacrylate)-polybutadiene graft copolymers. *Macromol. Reports*. 32 (4): 477-484.
- Hazer B** (1995b) Synthesis of macroazoinimers and their use in vinyl polymerization. *Macromol. Reports*, A32: 889-895.
- Hazer B** (1996) Macromonomeric initiators. *The polymeric Materials Encyclopedia (Ed: J.C. Salamone) CRC Press, Inc. Florida*. 6: 3911-3918.
- Hazer B** (1997) Macrointermediates for block and graft copolymers. *Handbook of Engineering Polymeric Materials (Ed: N.P. Cheremisinoff) Marcel Dekker, Inc. New York*. 47: 725-734.
- Hazer B, Demirel S, Borcaklı M, Eroglu M S, Cakmak M and Erman B** (2001) Free radical crosslinking of unsaturated bacterial polyester obtained from soybean oily acids. *Polymer Bulletin*, 46: 389-394.
- Hazer B** (2003) Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers. *Biopolymers*. 10 (6): 181-208.
- İnce Ö, Akyol E, Sulu E, Şanal T and Hazer B** (2016) Synthesis and characterization of novel rod-coil (tadpole) poly(linoleic acid) based graft copolymers. *J. Polym. Res.*, 23: 5
- Keleş E and Hazer B** (2008) Autooxidized Polyunsaturated Oils/Oily Acids: Post-it Applications and Reactions with Fe(III) and Adhesion Properties. *Macromol. Symp.* 269: 154–160
- Keleş E and Hazer B** (2009) Synthesis of Segmented Polyurethane Based on Polymeric Soybean Oil Polyol and Poly(Ethylene Glycol). *J. Polym. Environ.*, 17: 153-158.
- Kılıçay E, Çakmaklı B, Hazer B, Denkbas E B and Açıkgöz B** (2010a) Acetylsalicylic Acid loading and release studies of the PMMA-g-Polymeric oils/oily acids micro and nanospheres. *Journal of Applied Polymer Science*. 1-12.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kılıçay E, Hazer B, Çoban B and Scholz C** (2010b) Synthesis and Characterization of the Poly(ethylene glycol) Grafted Unsaturated Microbial Polyesters. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 38 (1): 9-17.
- Li F and Larock R C** (2000) Thermosetting Polymers From Cationic Copolymerization of tung oil: synthesis and Characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 78- 1044–1056.
- Li F and Larock R C** (2000) New soybean Oil-styrene-divinylbenzene Thermosetting copolymers. II. dynamic mechanical properties. *J. Polym. Sci B: Polym. Phys.*, 38: 2721–2738.
- Li F, Perrenoud A and Larock R C** (2001) Thermophysical and mechanical properties of novel polymers prepared by the cationic copolymerization of .fish oils, styrene and diviylbenzene. *Polymer*, 42: 10133–10145.
- Li F, Hanson M V and Larock R C** (2001) Soybean oil-divinlybenzene thermosetting polymers: synthesis, stucture, properties and their relationships. *Polymer*, 42: 1567-1579.
- Li F and Larock R C** (2001) New soybean Oil-styrene-divinylbenzene Thermosetting copolymers. III. Tensile stress–strain behavior. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 39: 60-77.
- Miller A H E, Yan D and Wulkow M** (2001) Molecular parameters of hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization.1.Molecular weight distribution. *Macromolecules*, 30 (23): 7015-7023.
- Nawar W W** (1996), In Food Chemistry, 3rd Ed., Fennema, O. R. (Ed.). *Lipids*, 225-319.
- Pişkin E** (1987) Polimer Teknolojisine Giriş, *İnkılap Kitapevi*, Ankara. 1-199
- Polymerization of Soybean Oil with Superacids** (2011) Ionescu Mihail and Petrović S. Zoran *Pittsburg State University. Kansas Polymer Research Center*, Pittsburg, KS, 66762, US
- Ranger M, Jones M C, Yessine M and Leroux J C** (2001) From Well-Defined Diblock Copolymers Prepared by a Versatile ATRP Method to Supramolecular Assemblies. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, 39: 3861-3874.
- Sabin P, Benjelloun-Mlayah B and Delmas M** (1997) Offset printinginks based on rapeseed and sunflower oil. Part II varnish and ink formulation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74: 481-489.
- Saçak M** (2002) Polimer Kimyası. Ankara Üniveritesi Kitabevi, 168-299.
- Solomon D H** (1967) The Chemistry of Organic Film Formers. *Wiley: New York*.
- Wesslen B and Wesslen K B** (1989) Preparation and properties of some water-soluble, combshaped, amphiphilic polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 27: 3915-3926.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Wesslen K B, Wesslen B and Bo G (1992) Synthesis of Poly(strene-graft-ethylene oxide) by Ethoxylation of Amide Group Containing Strene Copolymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 30: 1799-1808.

Yuanli C and Armes S P and A Zwitterionic (2004) ABC Triblock Copolymer That Forms a "Trinity" of Micellar Aggregates in Aqueous Solution. *Macromolecules*, 37: 7116-7122.

Yuanli C, Tang Y and Armes S P (2004) Direct Synthesis and Stimulus-Responsive Micellization of Y-Shaped Hydrophilic Block Copolymers. *Macromolecules*, 37: 9728-9737.

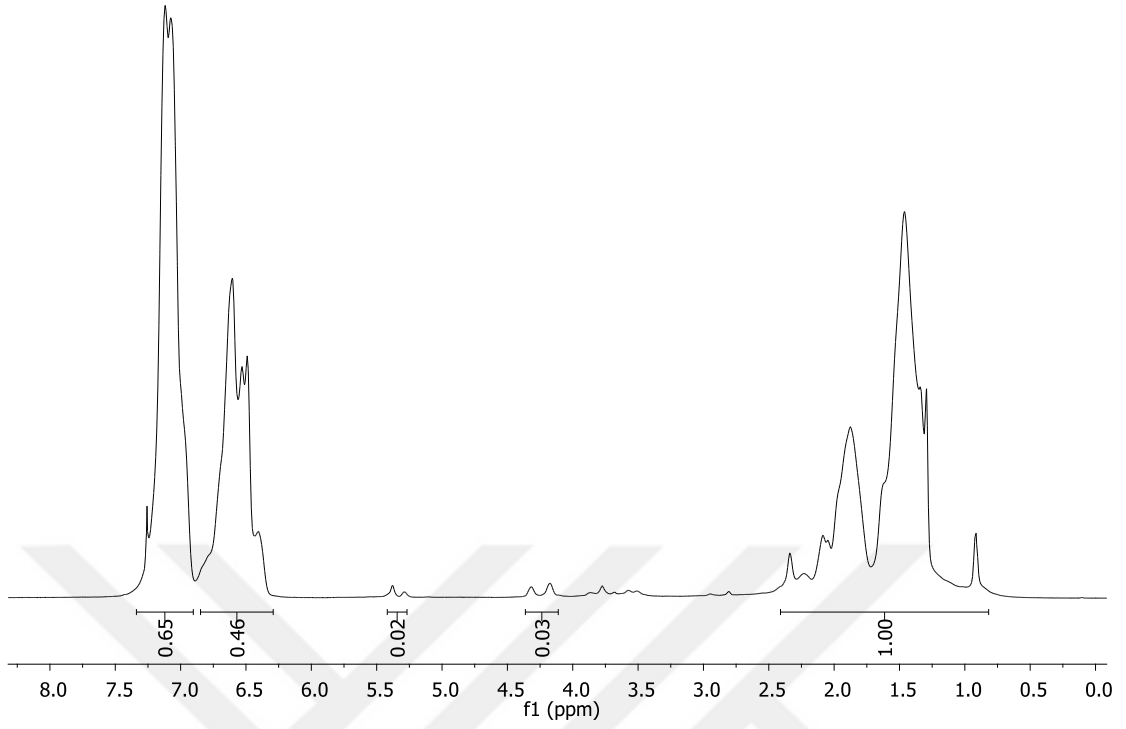




EK AÇIKLAMALAR A

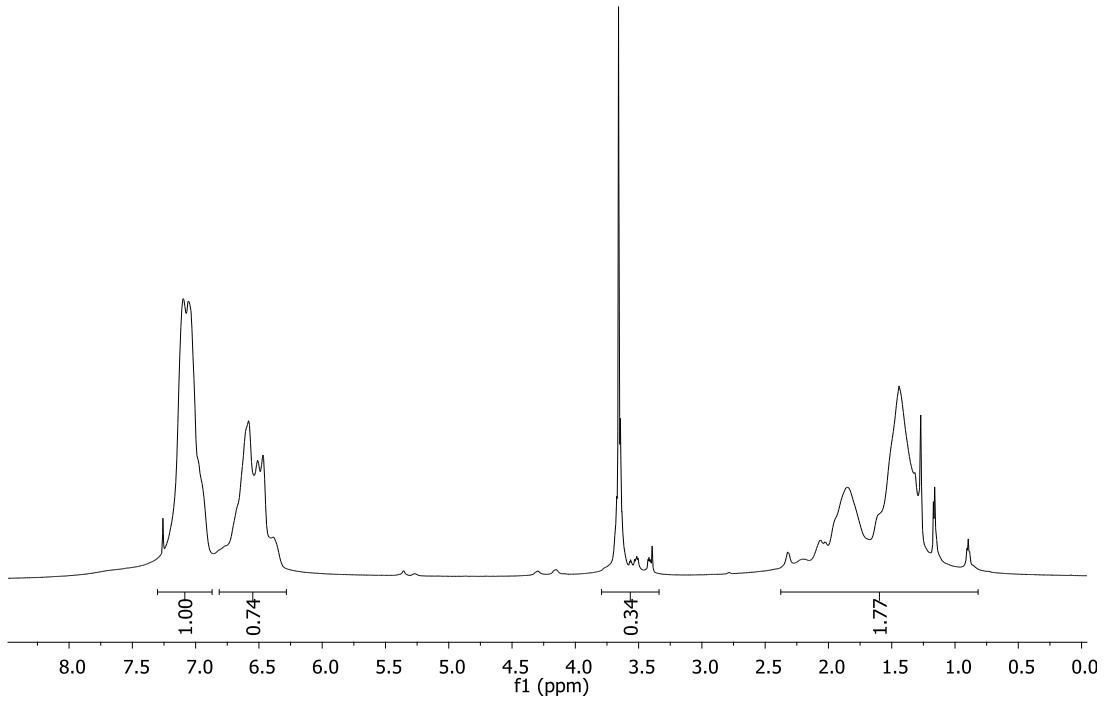
¹H NMR ANALİZLERİ

PROTON_01



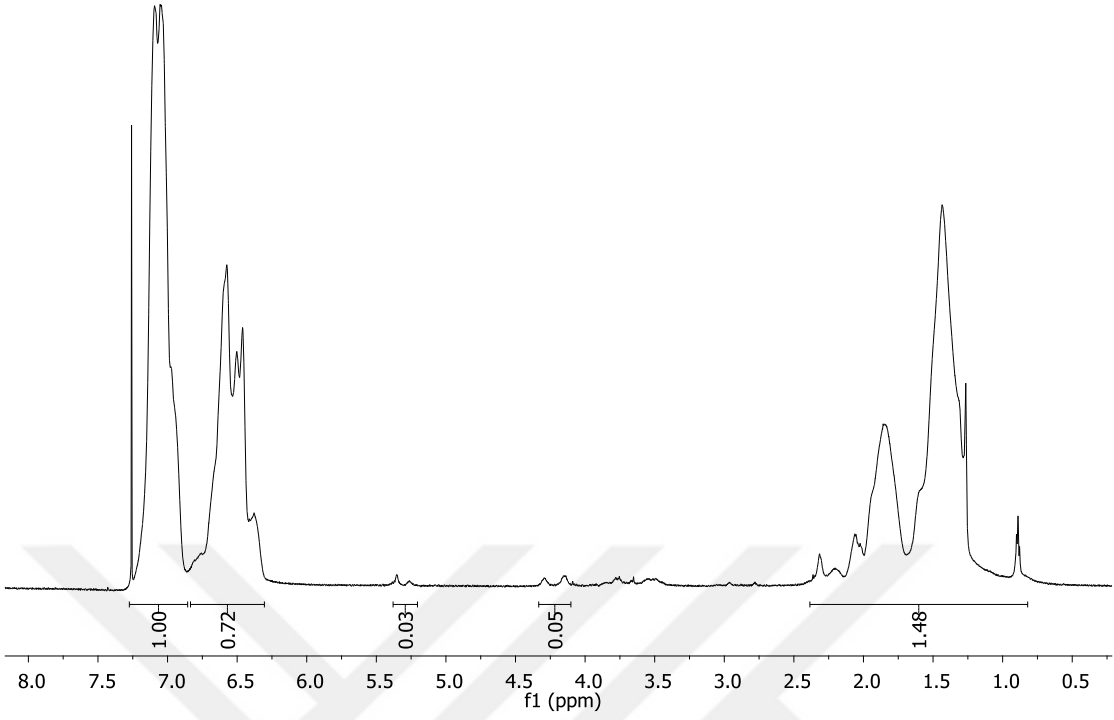
Şekil A1. PS-g-PSy-g-DEA102 graft kopolimerine ait ¹H NMR spektrumu (Çizelge 5.2)

PROTON_01



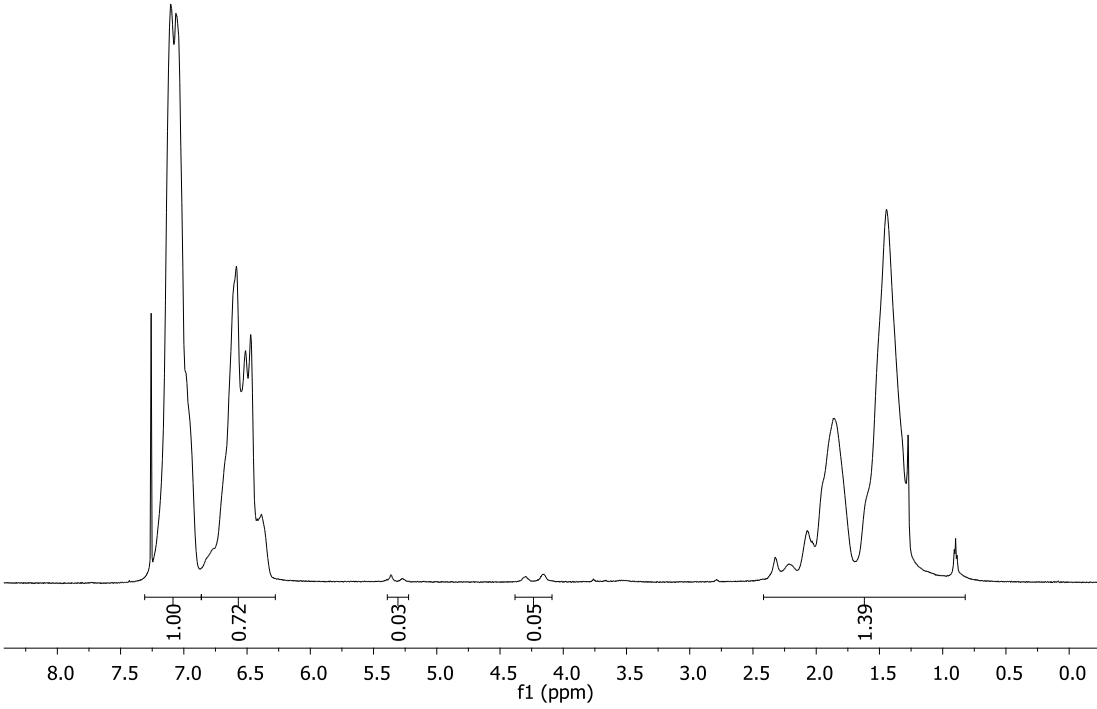
Şekil A2. PS-g-PSy-g-DEA104 graft kopolimerine ait ¹H NMR spektrumu (Çizelge 5.2)

PROTON_02



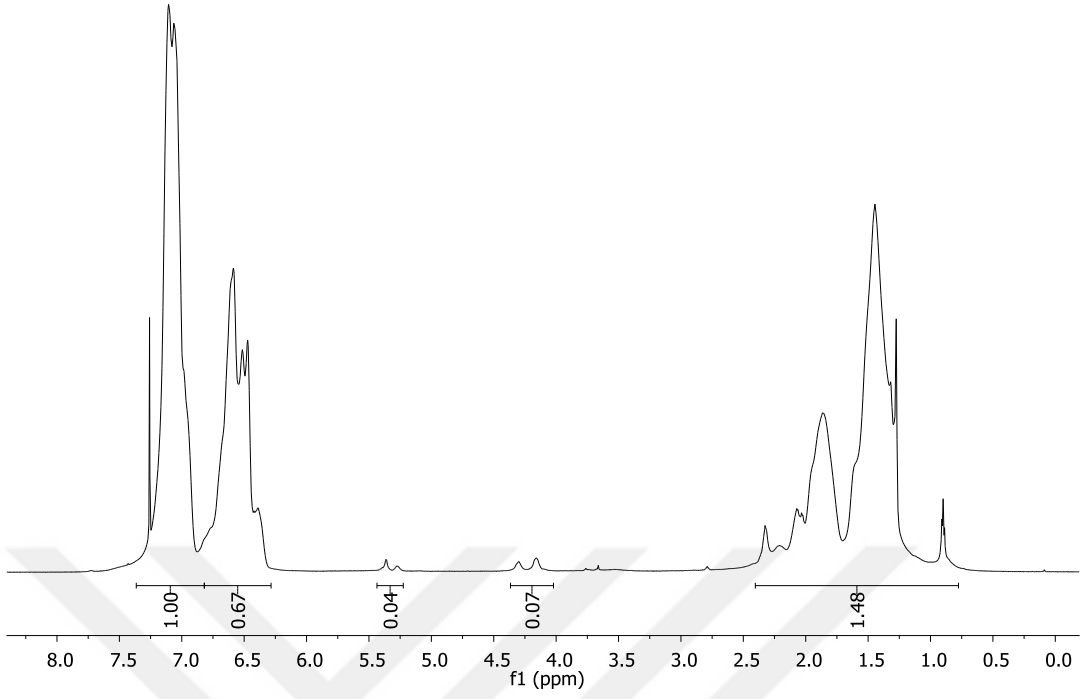
Şekil A3. PS-g-PSy-g-DEA107 graft kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu (Çizelge 5.2)

PROTON_02



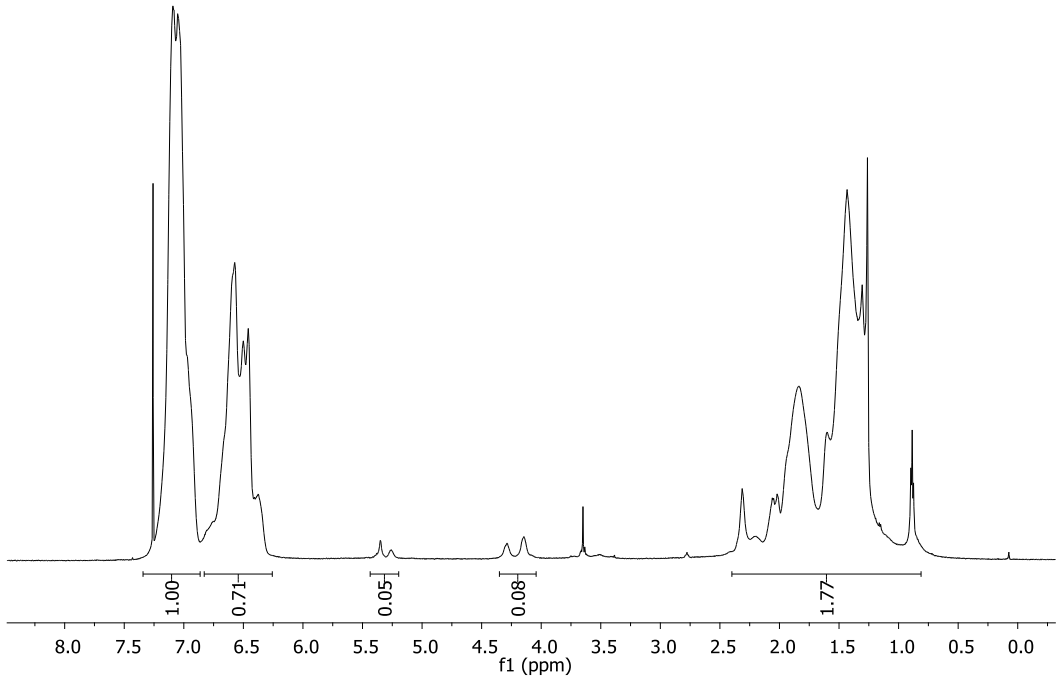
Şekil A4. PS-g-PSy-g-Im102 graft kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu (Çizelge 5.3)

PROTON_02



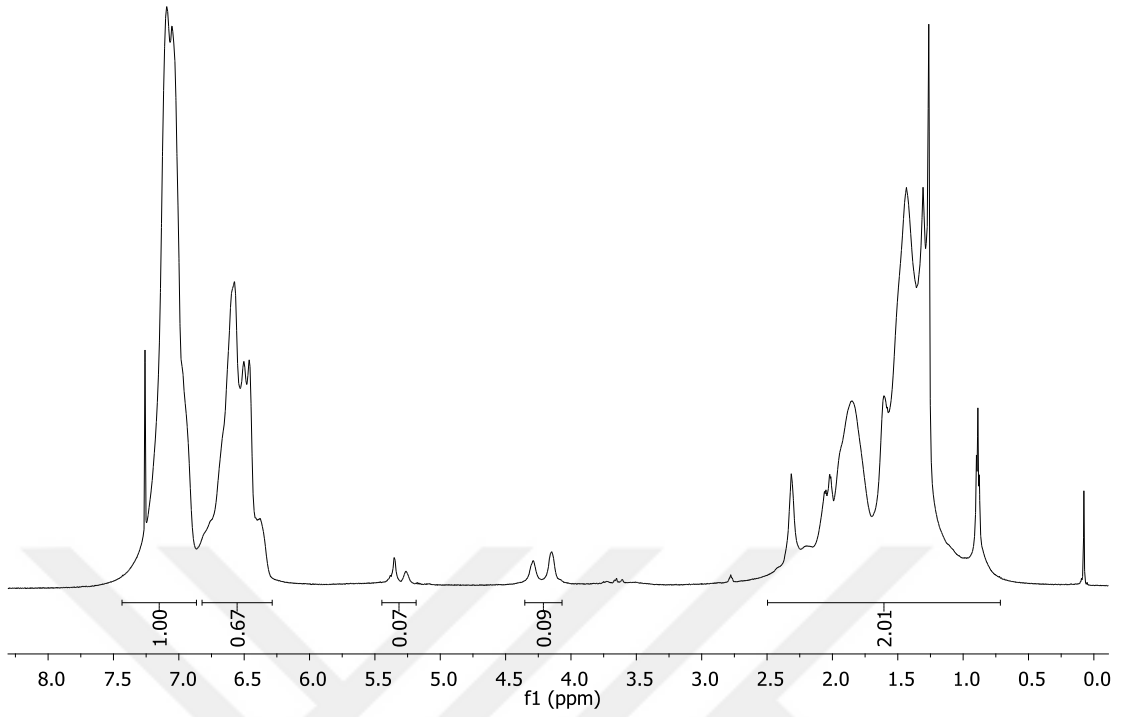
Şekil A5. PS-g-PSy-g-Im104 graft kopolimerine ait ¹H NMR spektrumu (Çizelge 5.3)

PROTON_01



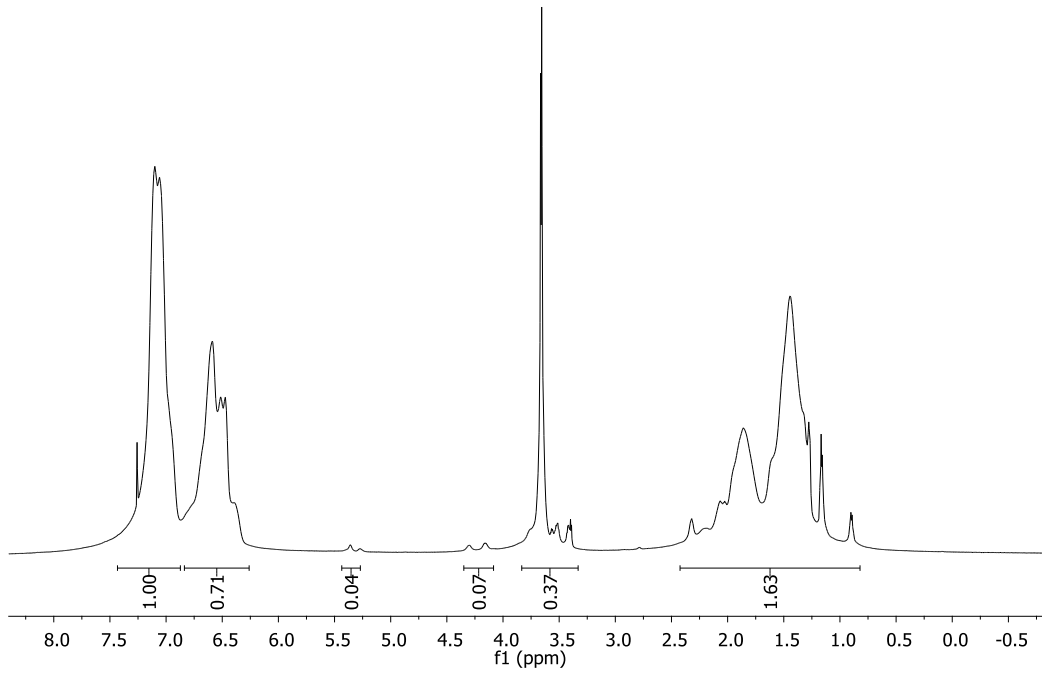
Şekil A6. PS-g-PSy-g-Im107 graft kopolimerine ait ¹H NMR spektrumu (Çizelge 5.3)

PROTON_01



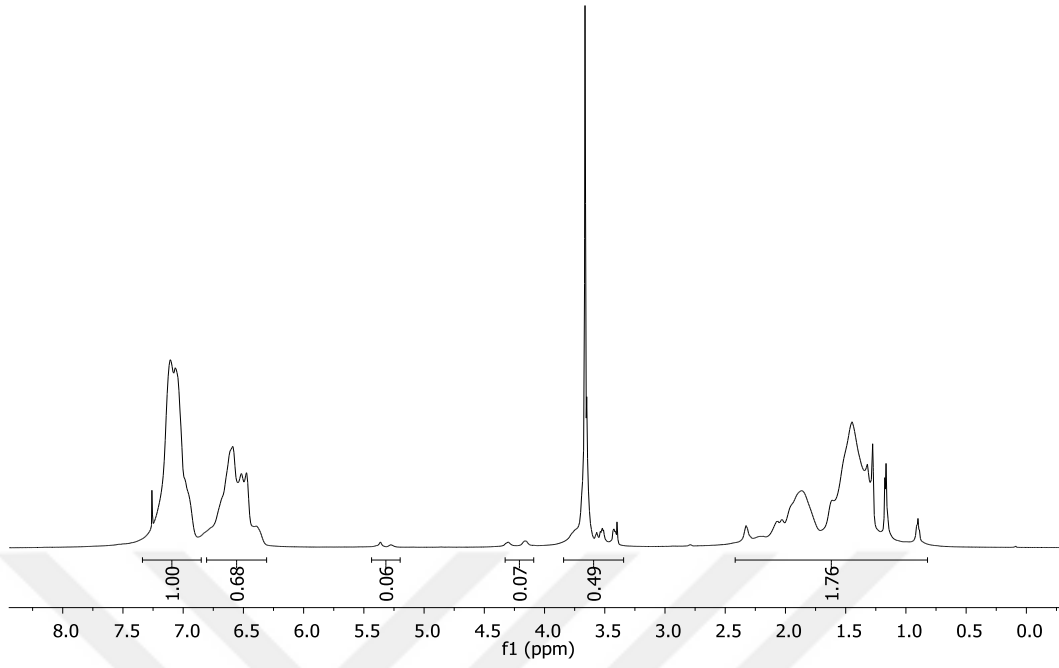
Şekil A7. PS-g-PSy-g-Im1010 graft kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu (Çizelge 5.3)

PROTON_01



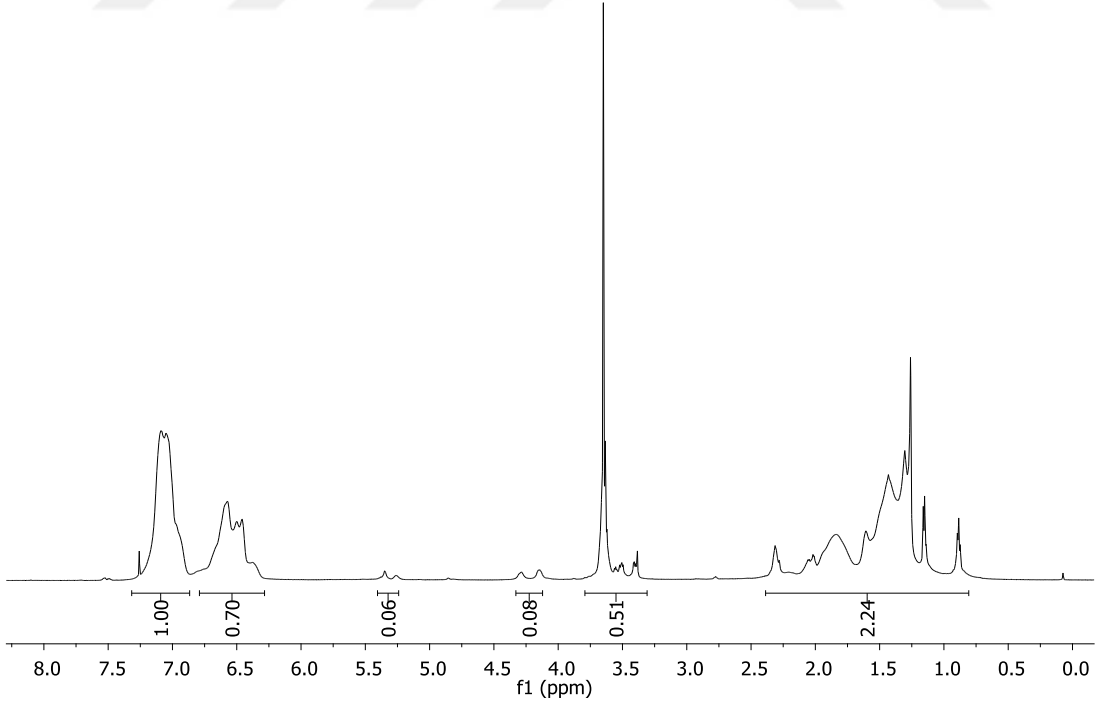
Şekil A8. PS-g-PSy-g-PEGNH₂102 graft kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu (Çizelge 5.4)

PROTON_01



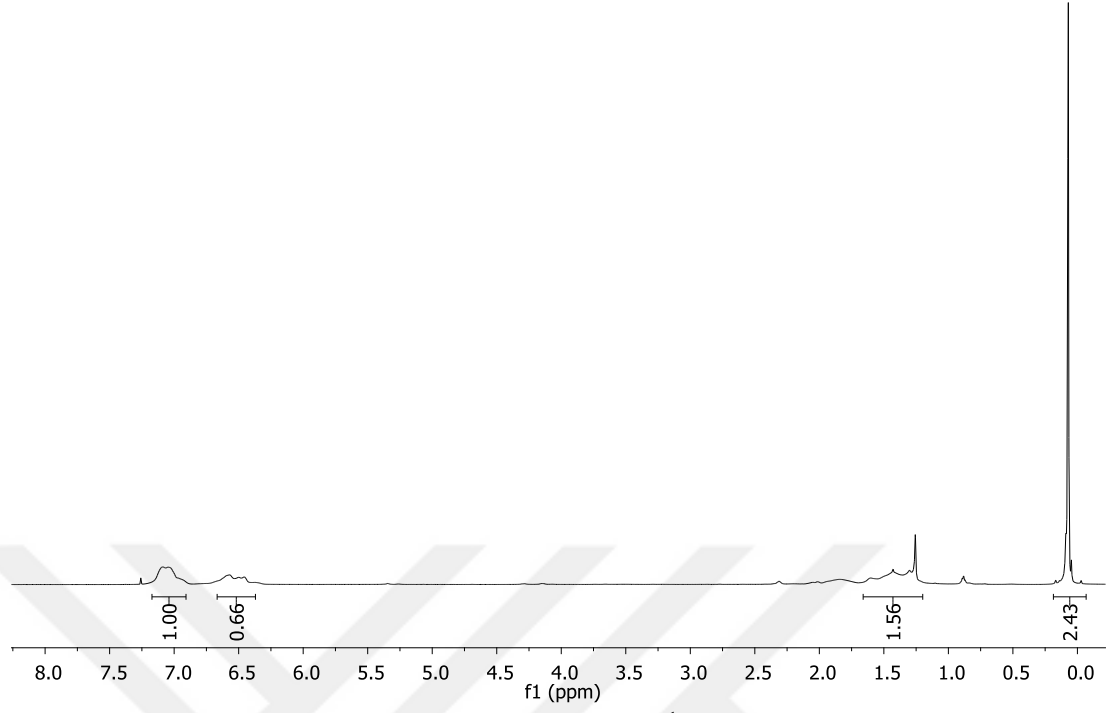
Şekil A9. PS-g-PSy-g-PEGNH₂104 graft kopolimerine ait ¹H NMR spektrumu (Çizelge 5.4)

PROTON_01



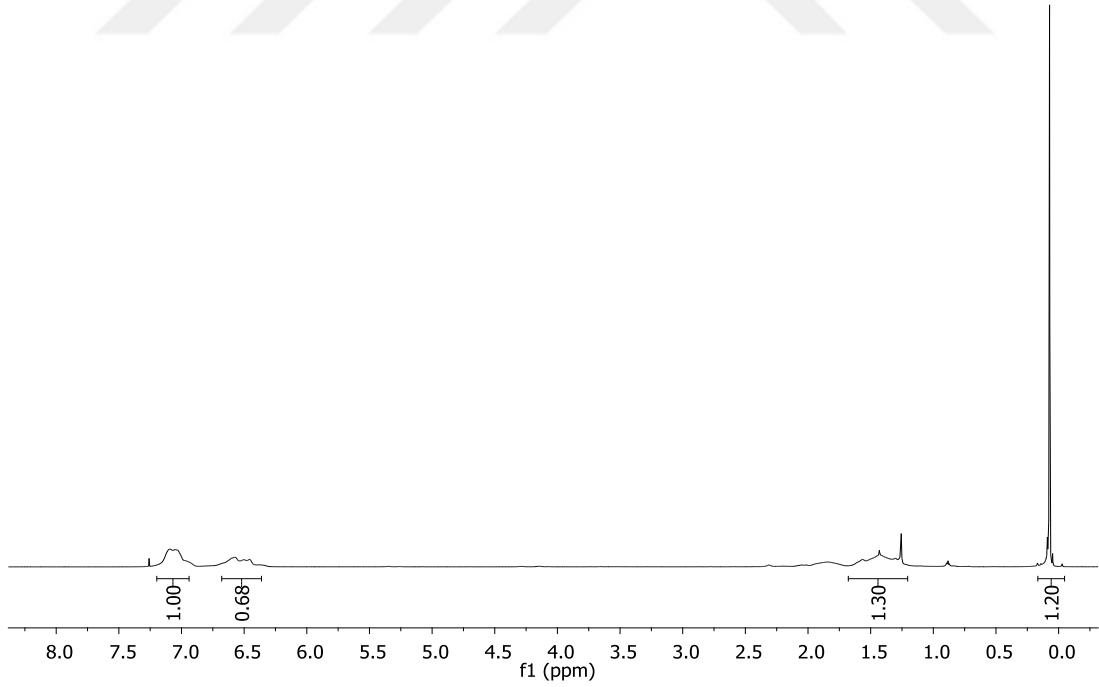
Şekil A10. PS-g-PSy-g-PEGNH₂1010 graft kopolimerine ait ¹H NMR spektrumu (Çizelge 5.4)

PROTON_01



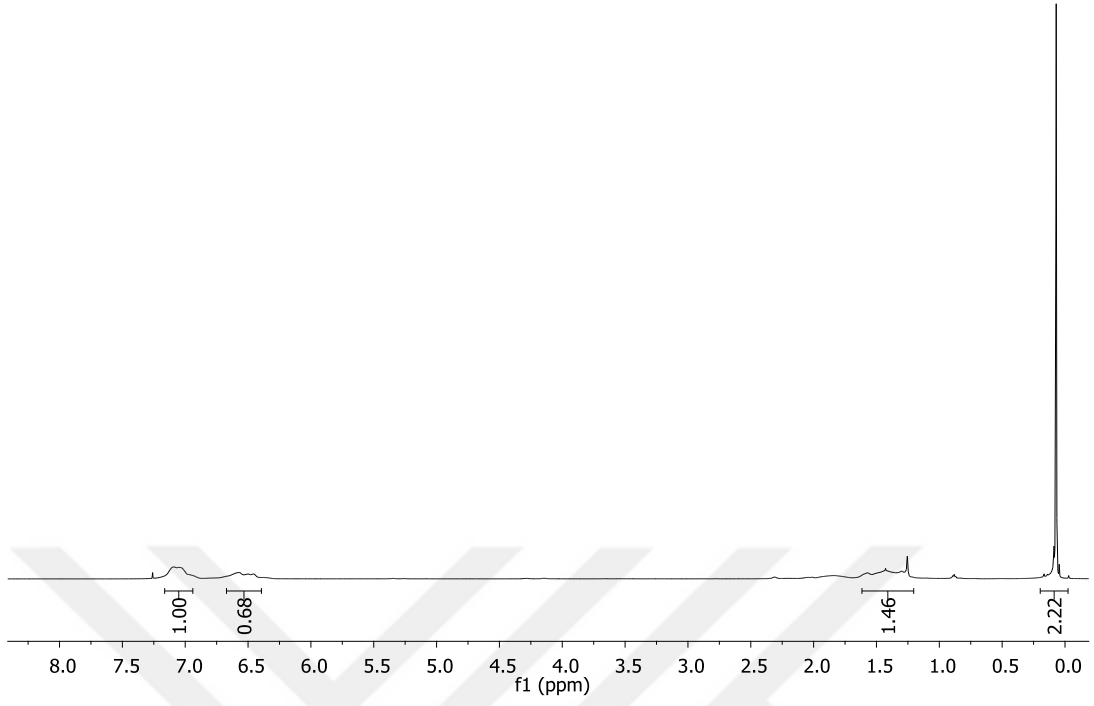
Şekil A11. PS-g-PSy-g-PDMS102 graft kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu (Çizelge 5.5)

PROTON_01



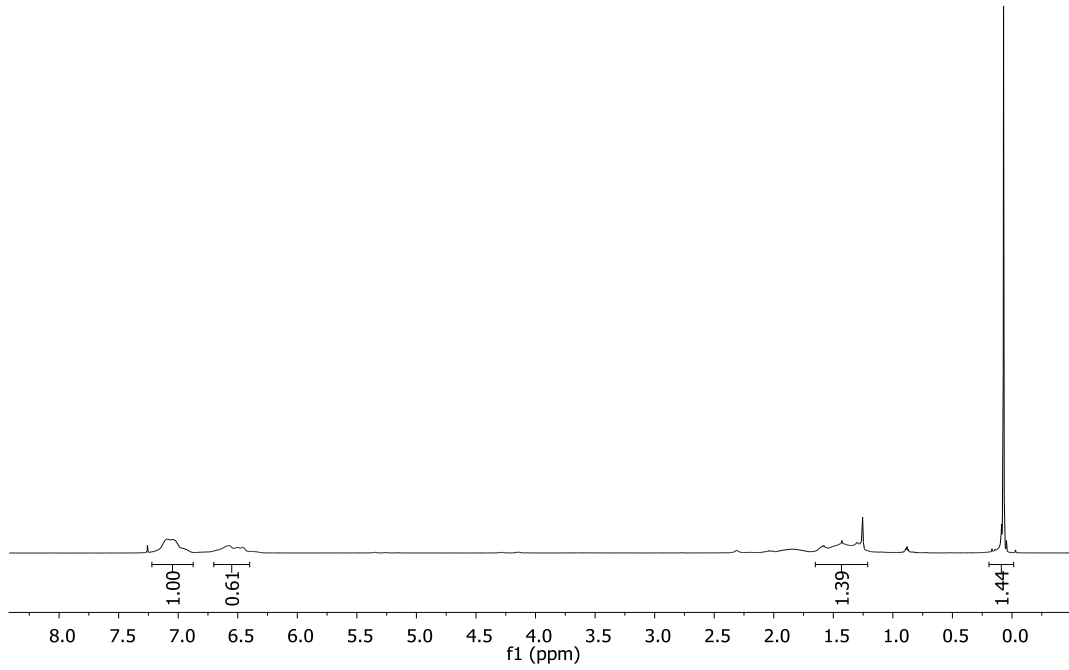
Şekil A12. PS-g-PSy-g-PDMS104 graft kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu (Çizelge 5.5)

PROTON_01



Şekil A13. PS-g-PSy-g-PDMS107 graft kopolimerine ait ¹H NMR spektrumu (Çizelge 5.5)

PROTON_01

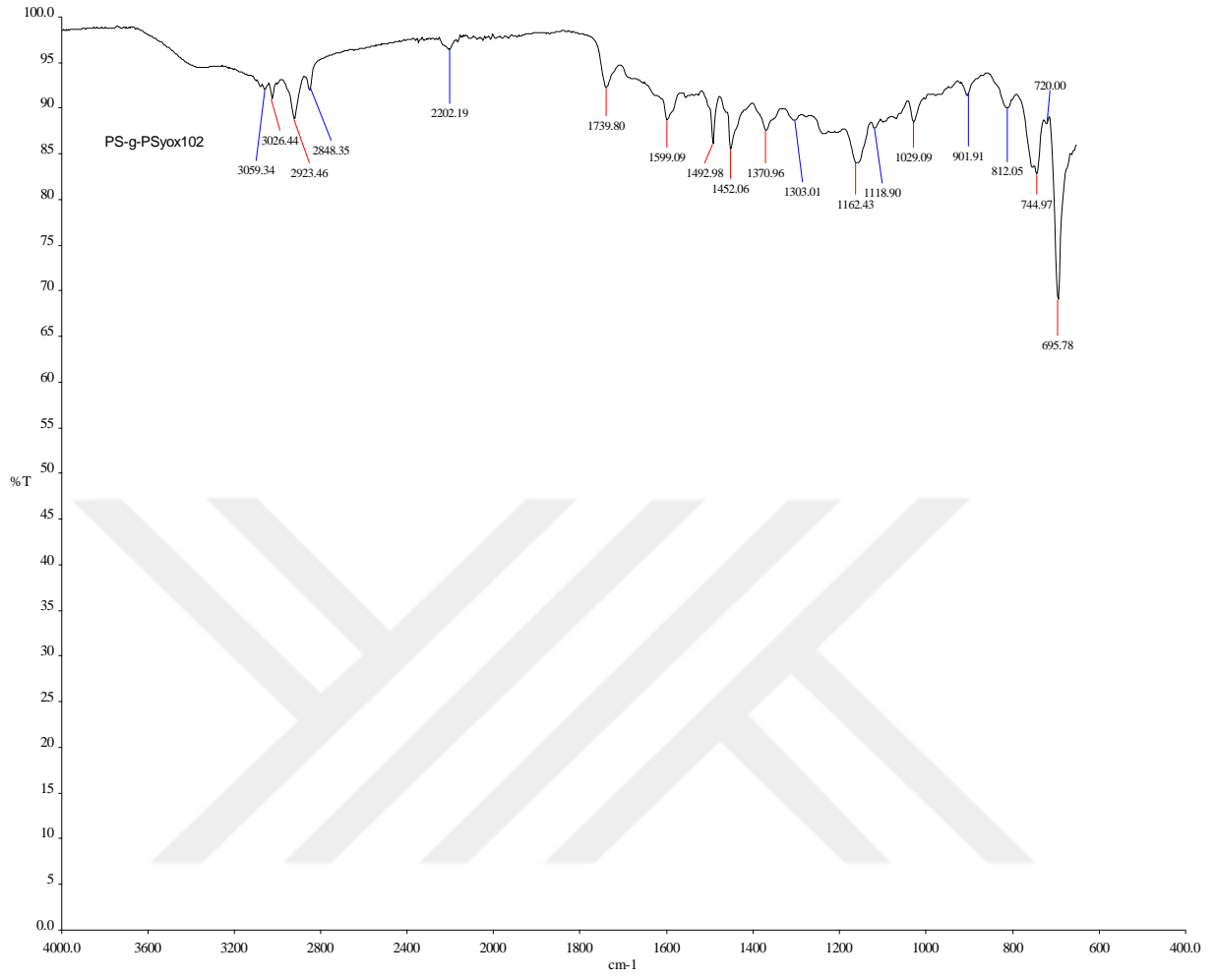


Şekil A14. PS-g-PSy-g-PDMS1010 graft kopolimerine ait ¹H NMR spektrumu (Çizelge 5.5)

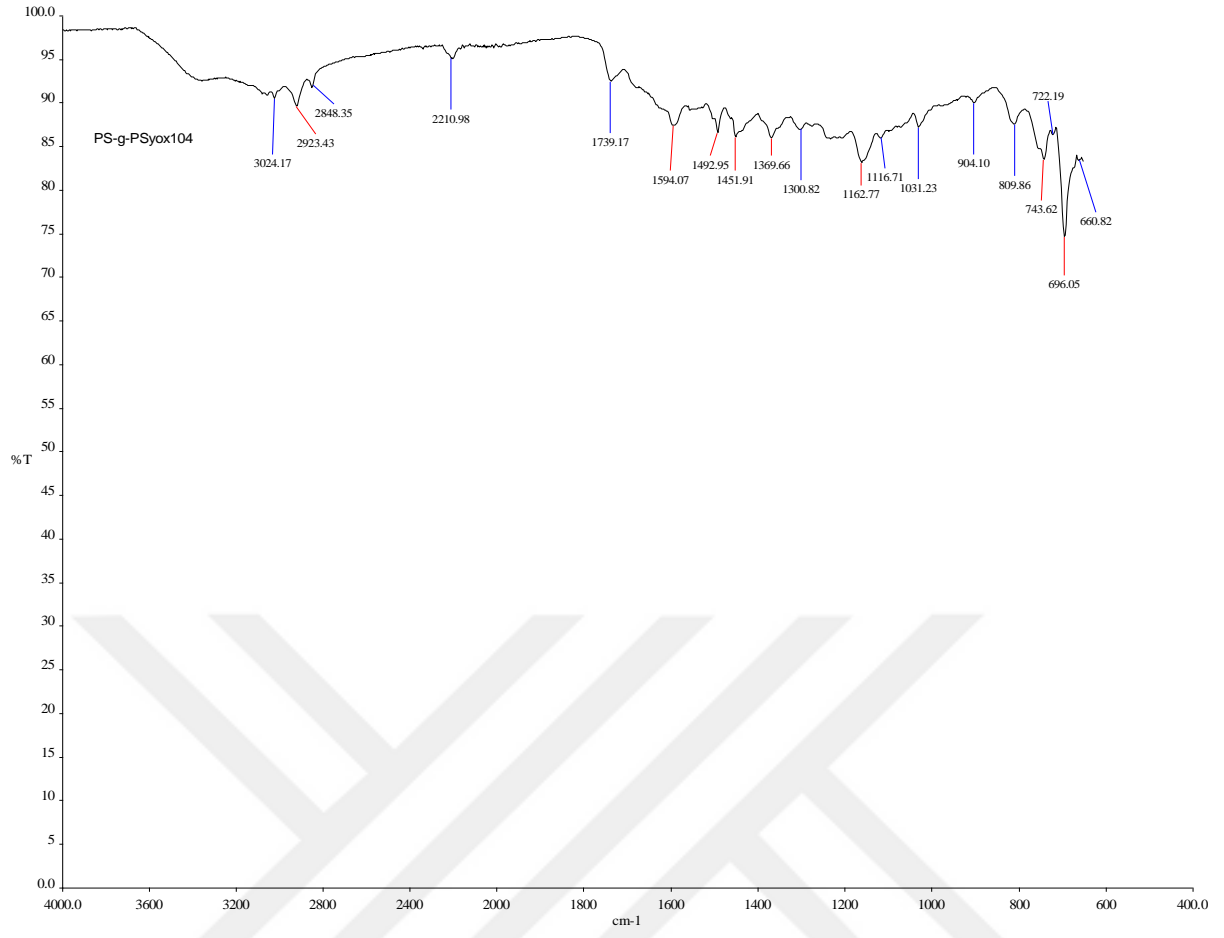


EK AÇIKLAMALAR B

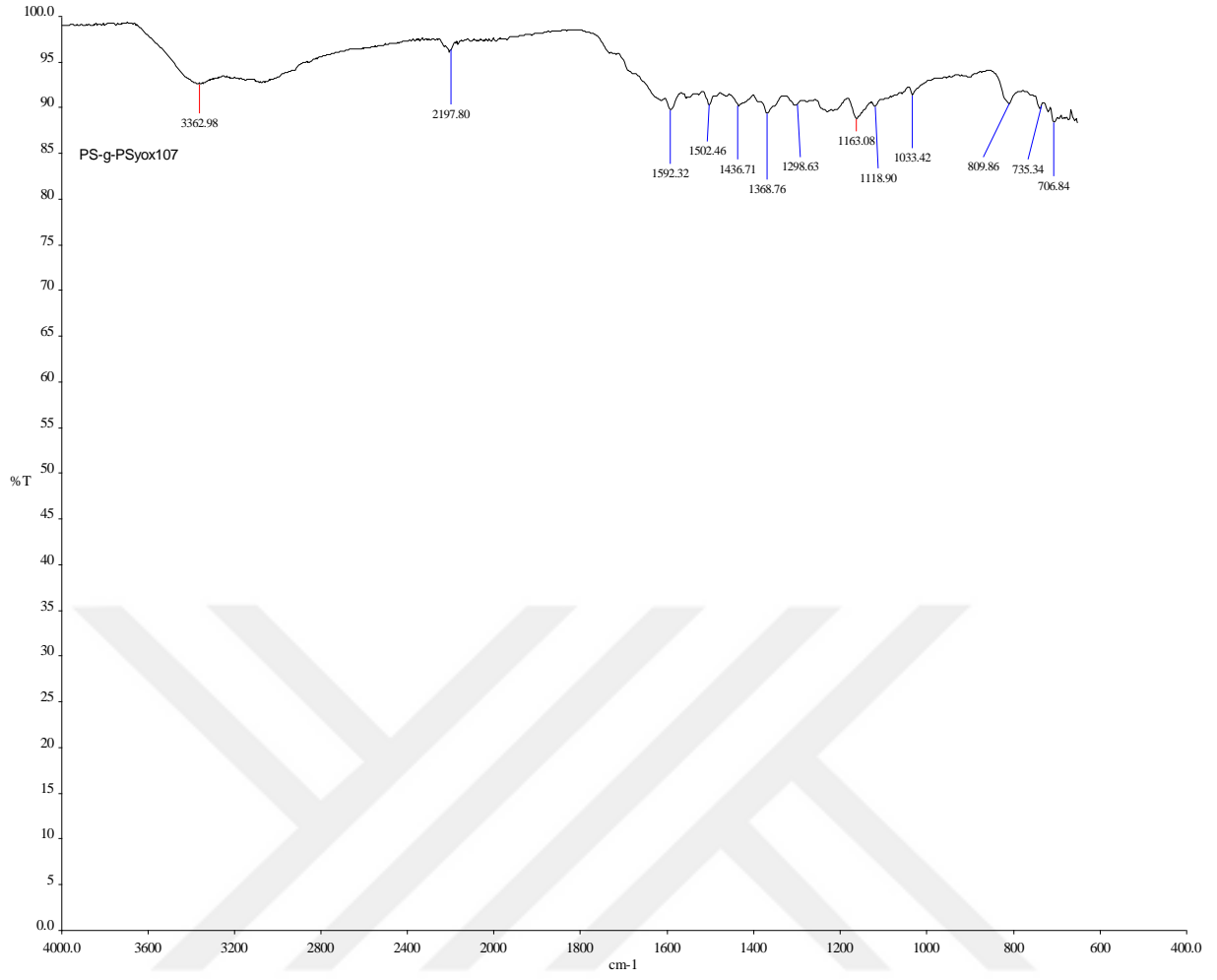
FT-IR ANALİZLERİ



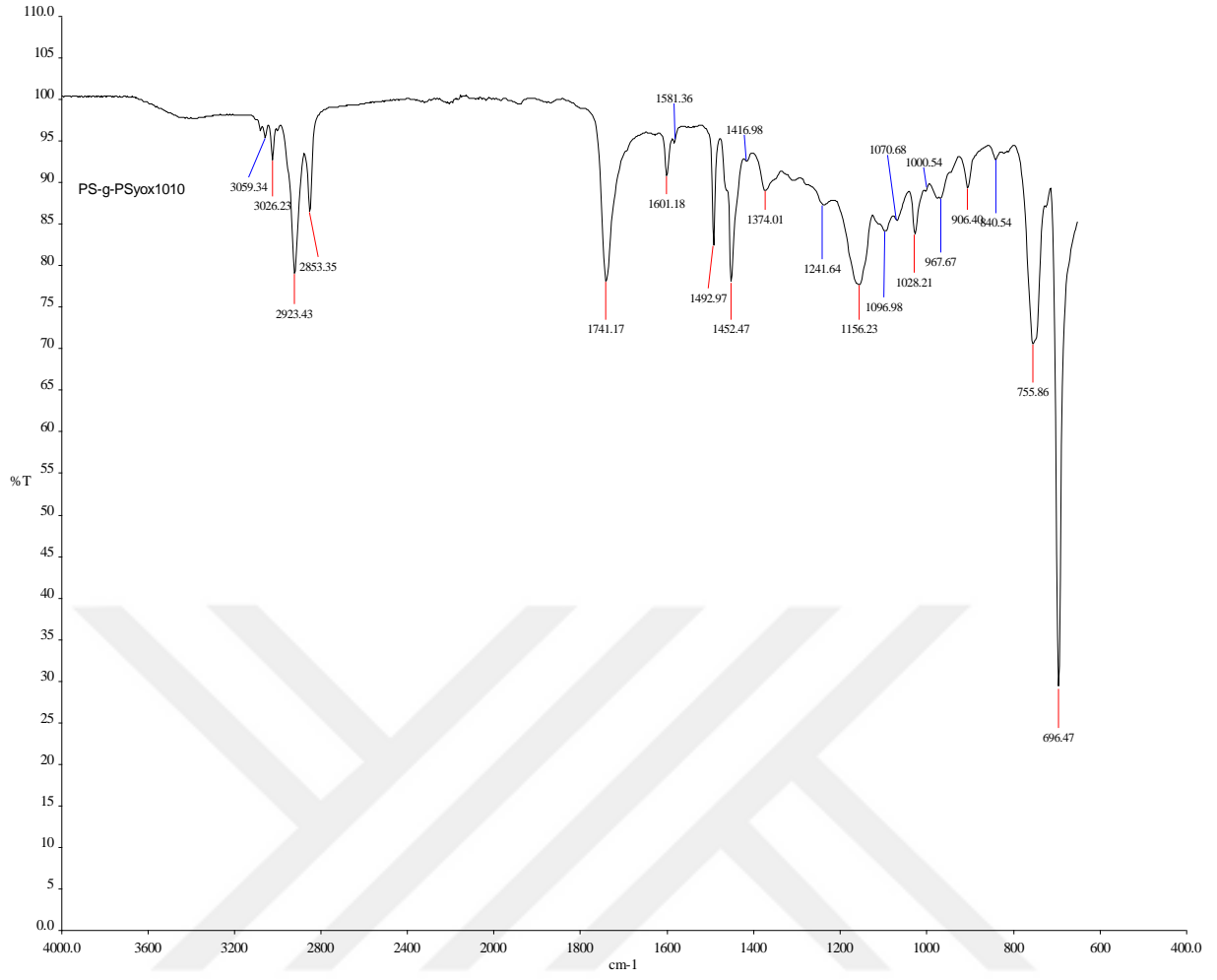
Şekil B1. PS-g-PSyox102 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.1)



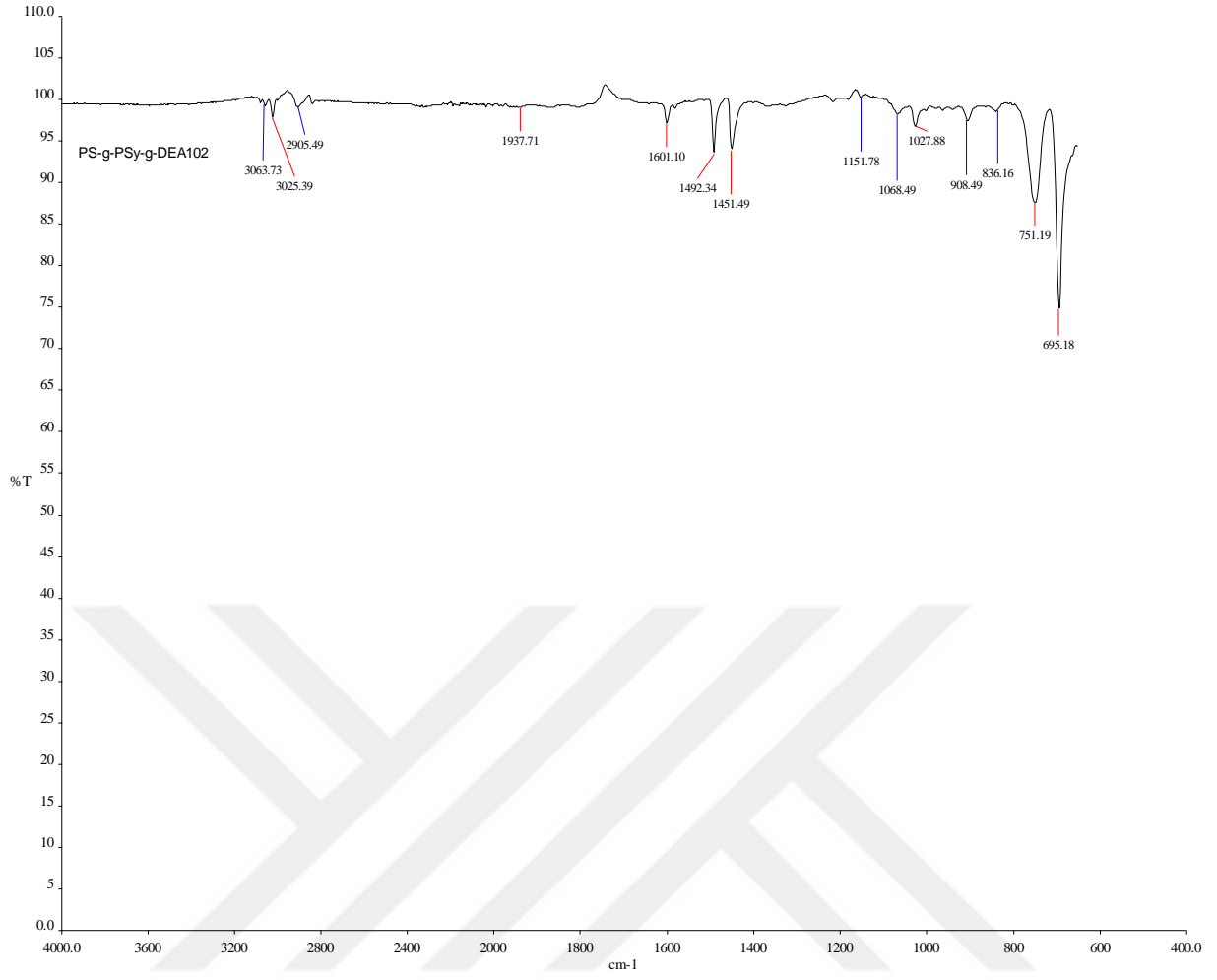
Şekil B2. PS-g-PSyox104 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.1)



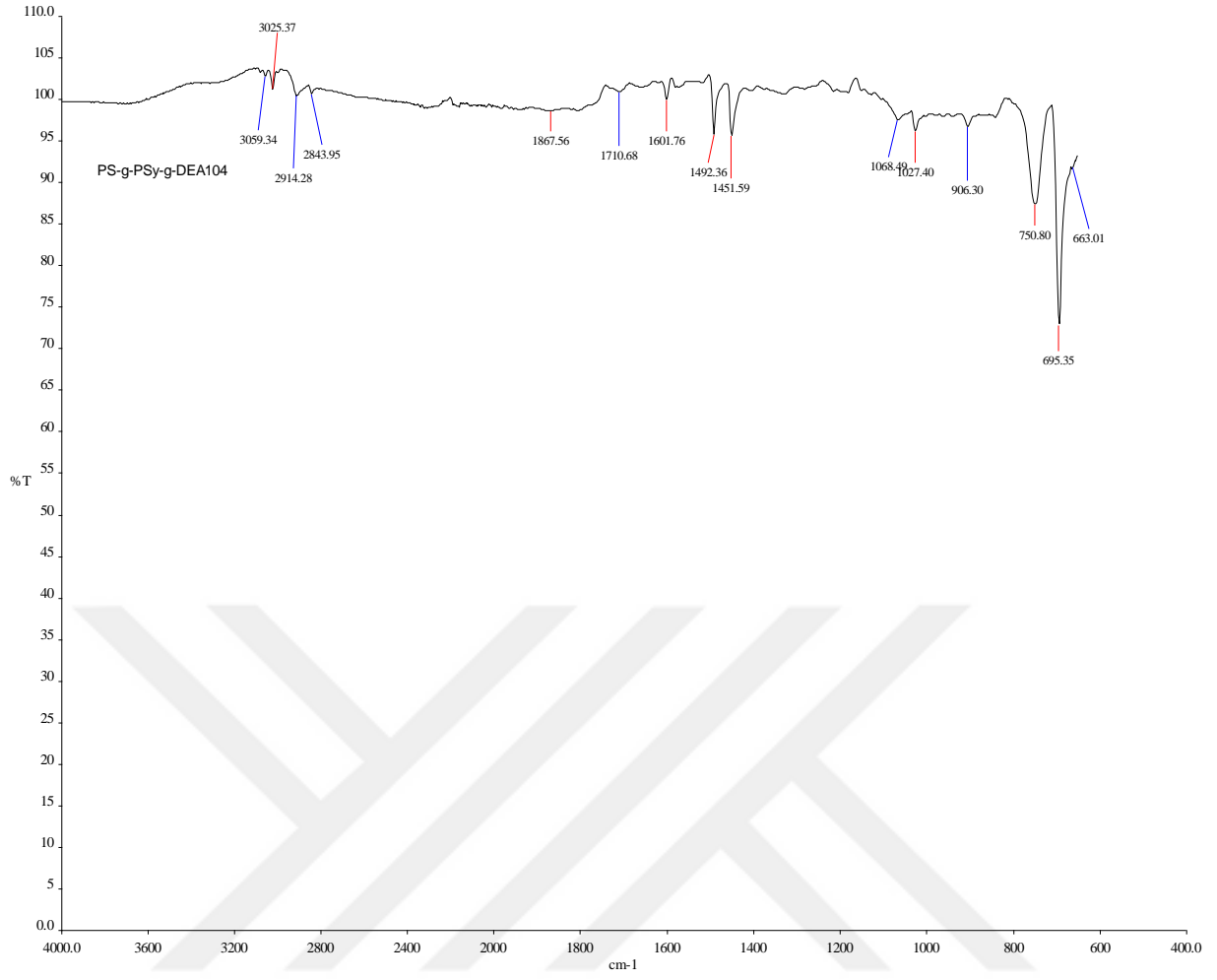
Şekil B3. PS-g-PSyox107 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.1)



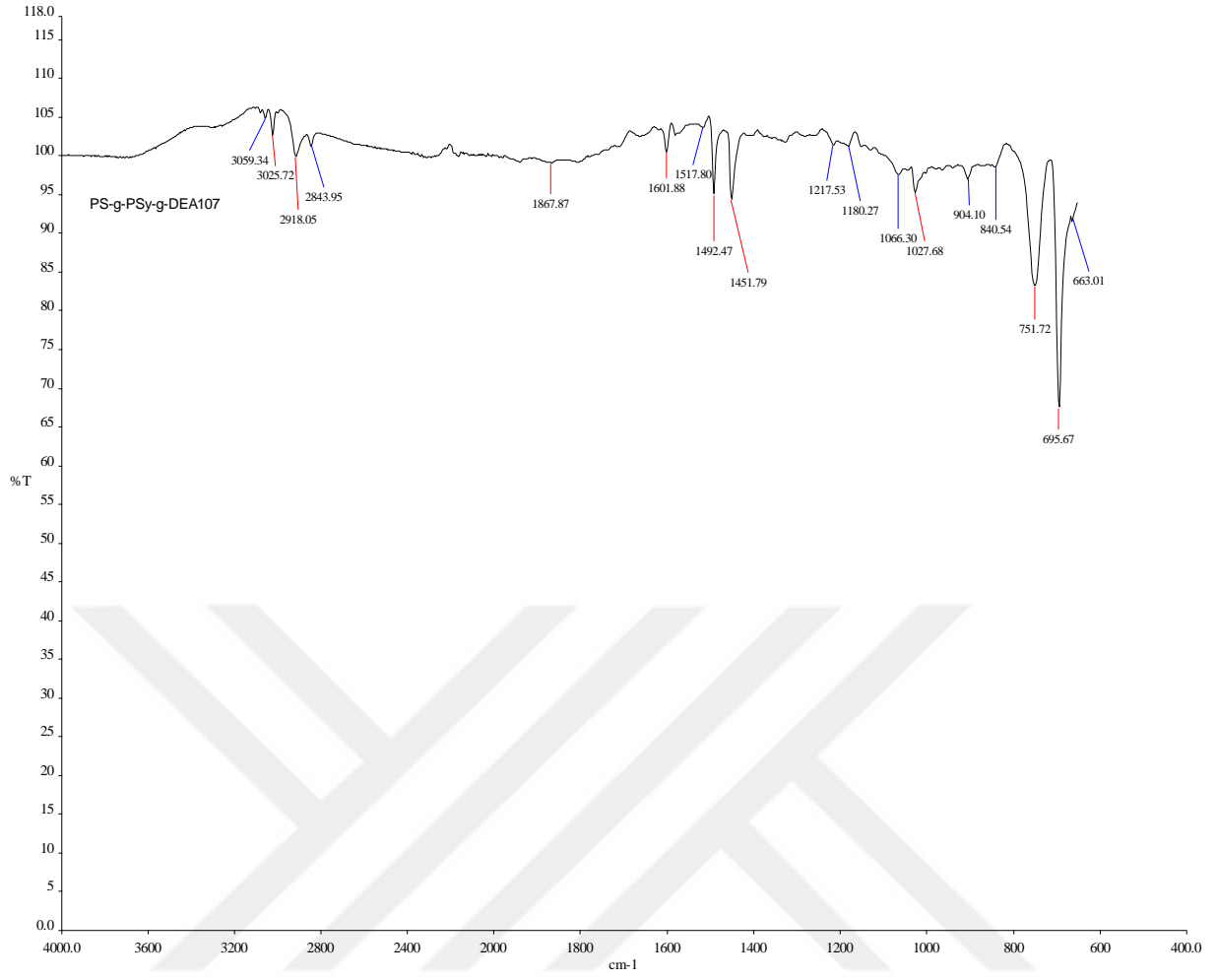
Şekil B4. PS-g-PSyox1010 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.1)



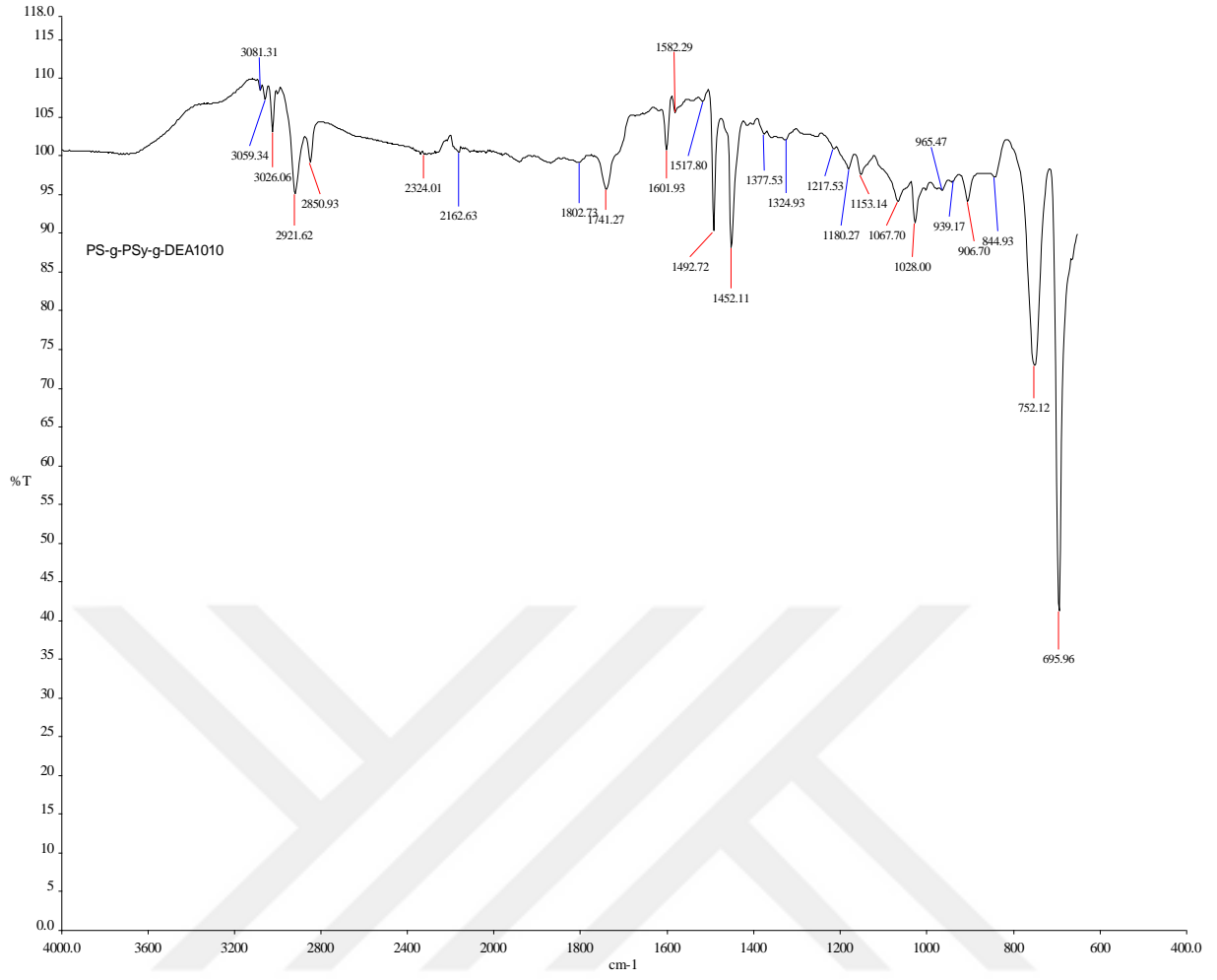
Şekil B5. PS-g-PSyox-g-DEA102 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.2)



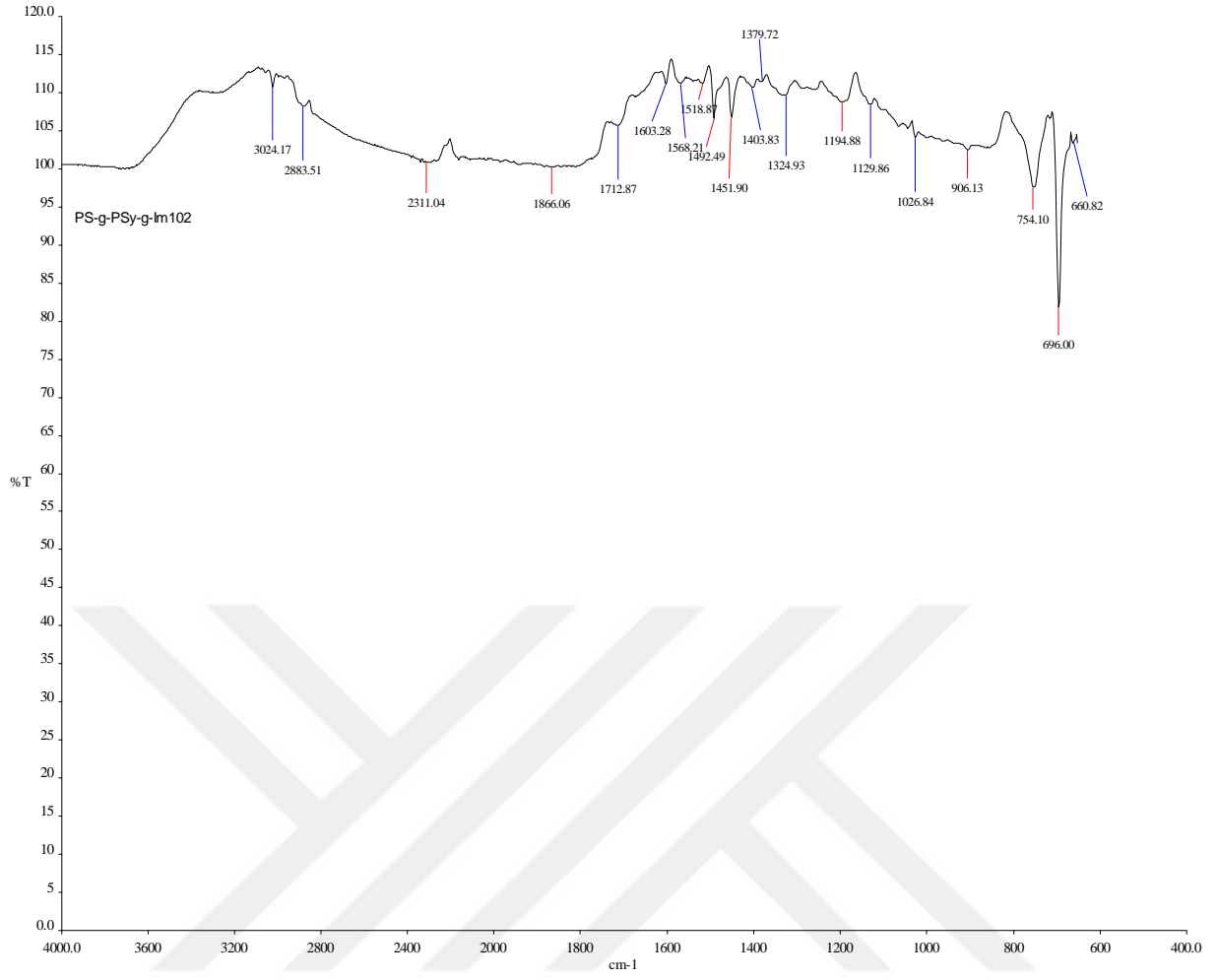
Şekil B6. PS-g-PSyox-g-DEA104 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.2)



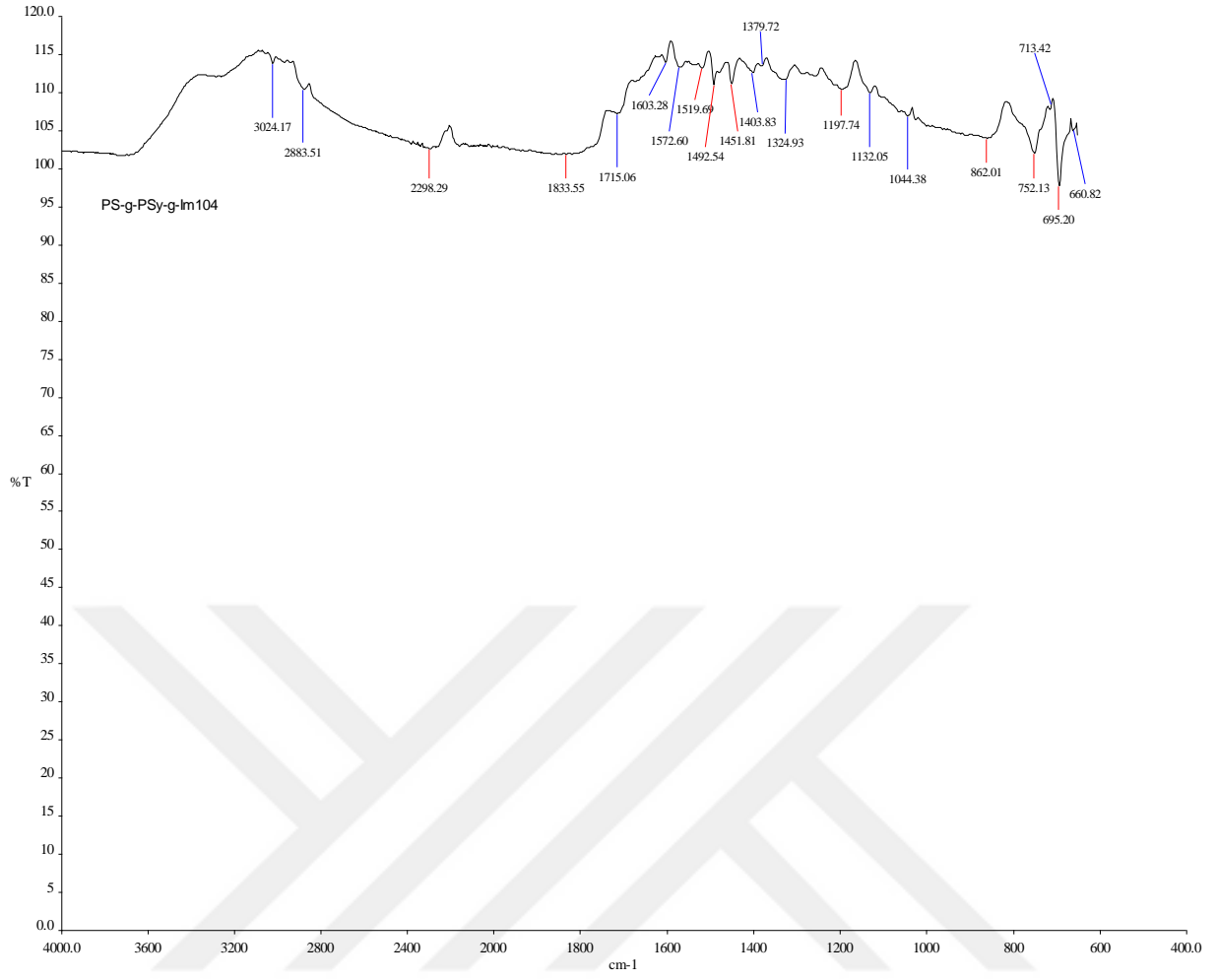
Şekil B7. PS-g-PSyox-g-DEA107 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.2)



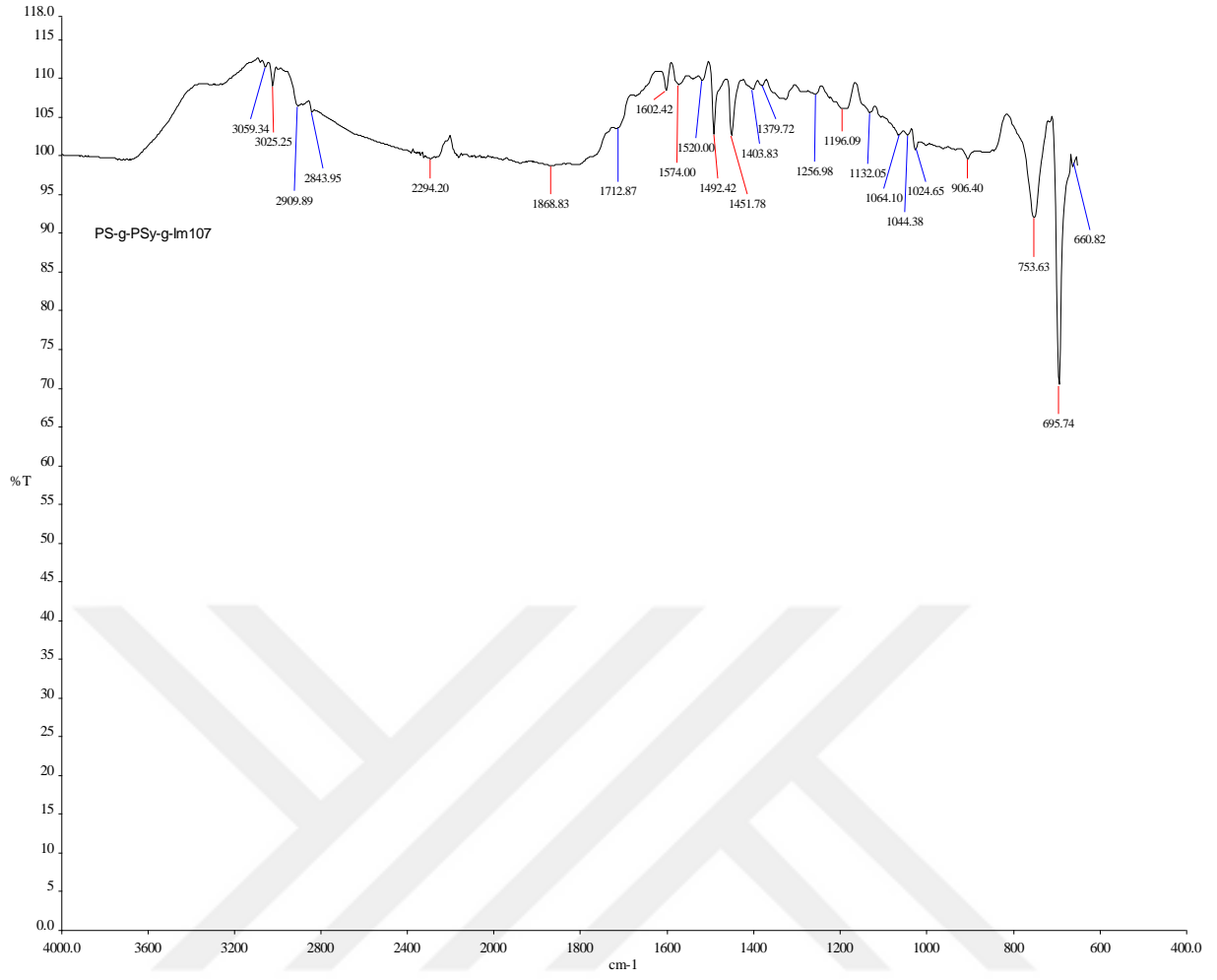
Şekil B8. PS-g-PSyox-g-DEA1010 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.2)



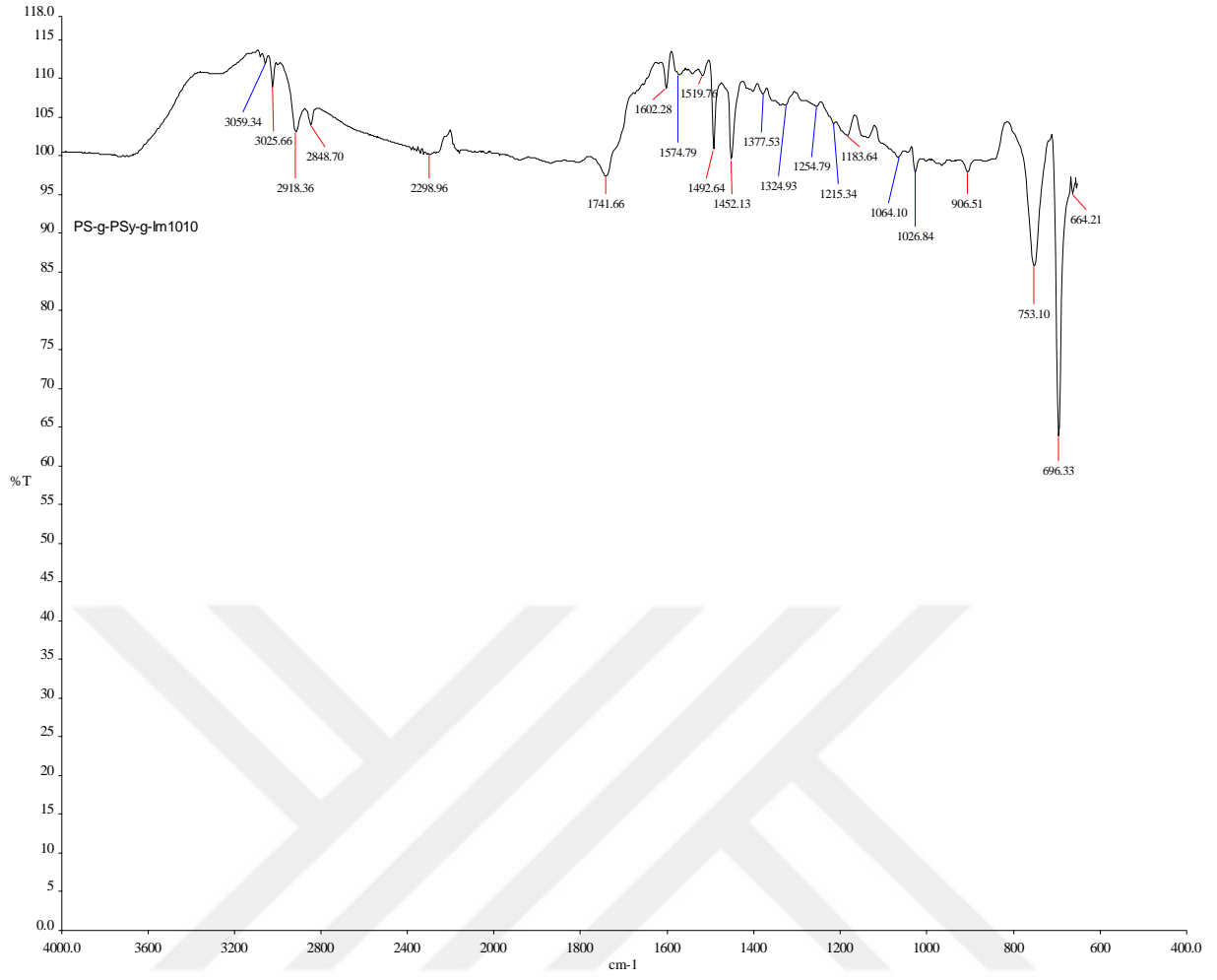
Şekil B9. PS-g-PSyox-g-Im102 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.3)



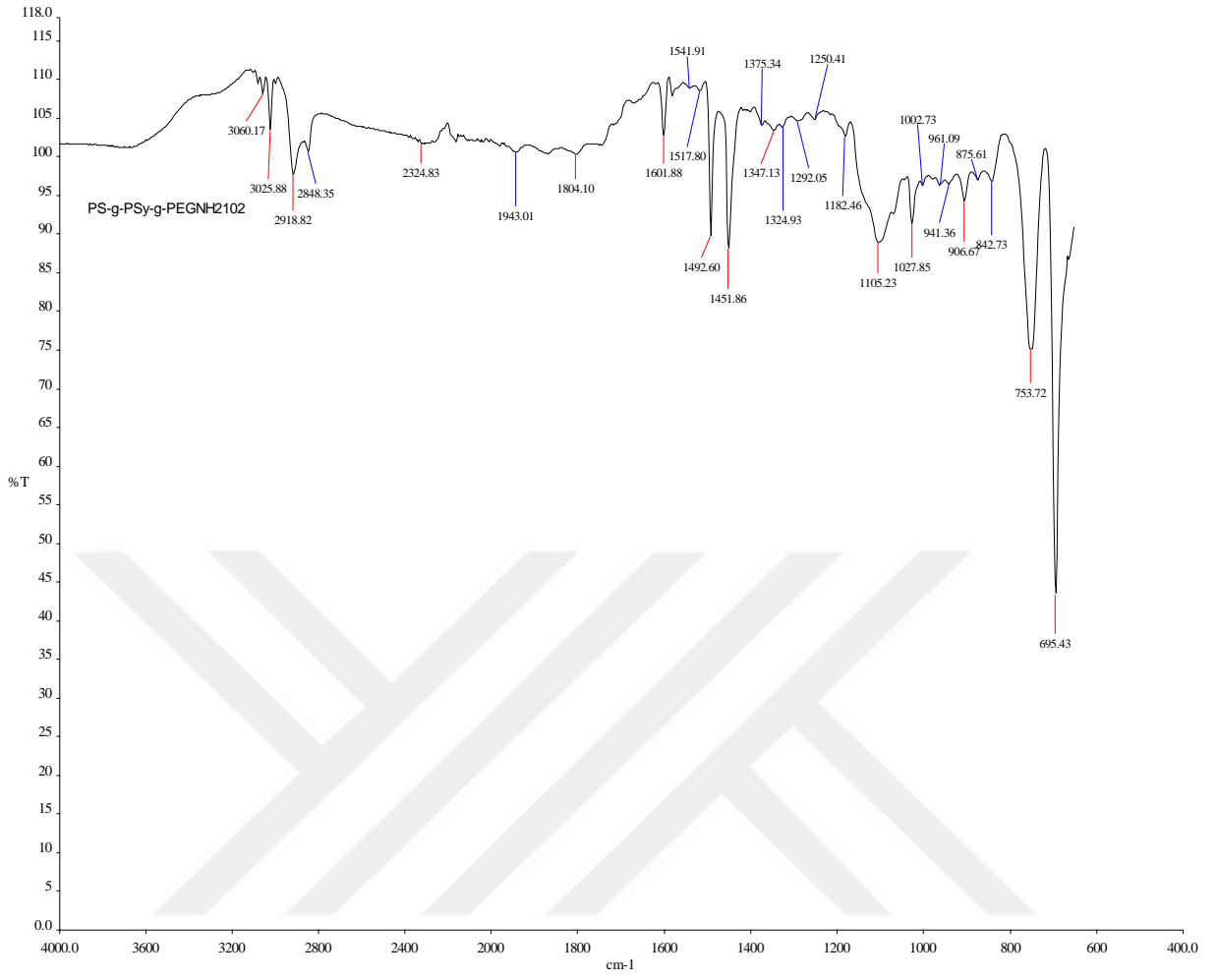
Şekil B10. PS-g-PSyox-g-Im104 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.3)



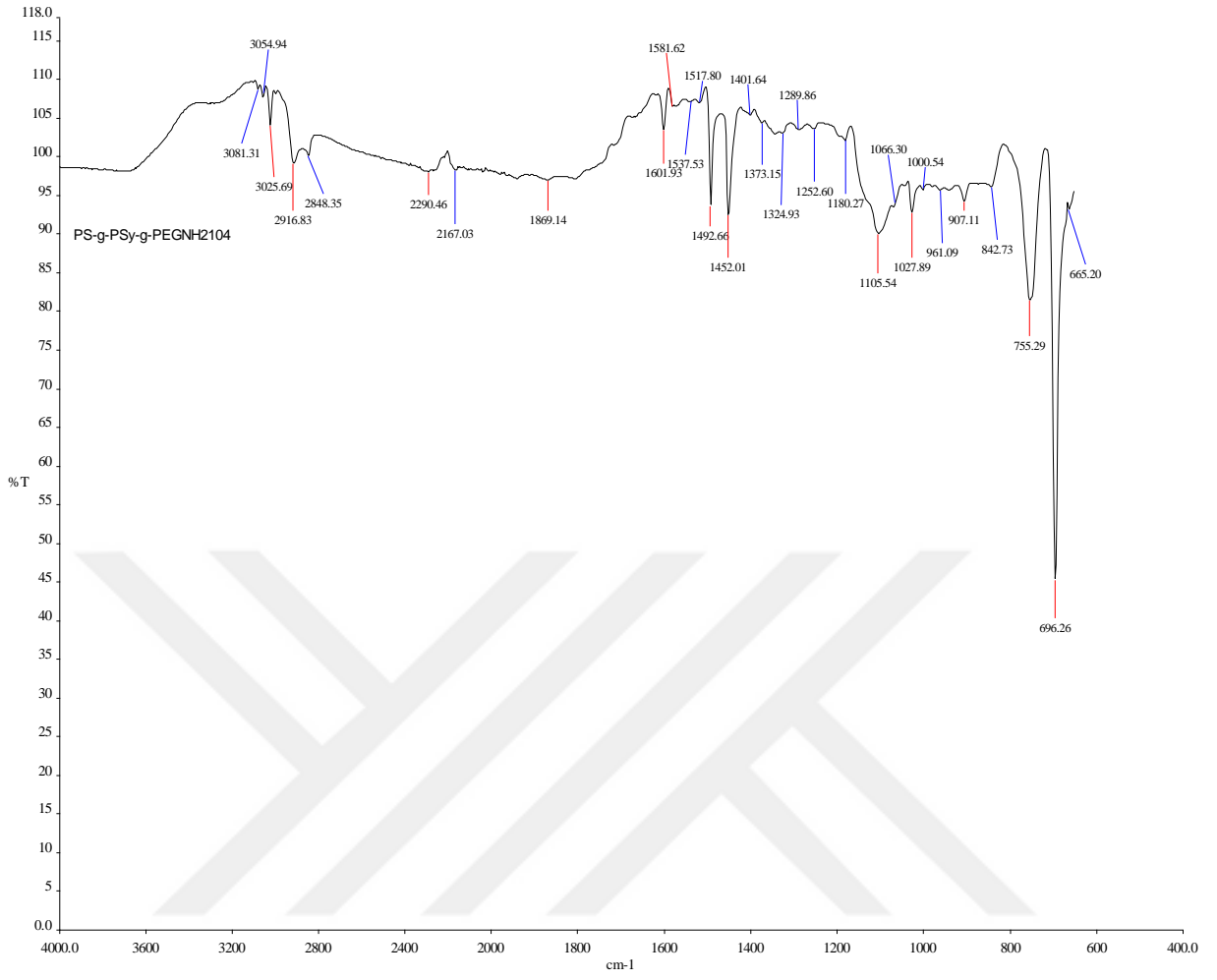
Şekil B11. PS-g-PSyox-g-Im107 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.3)



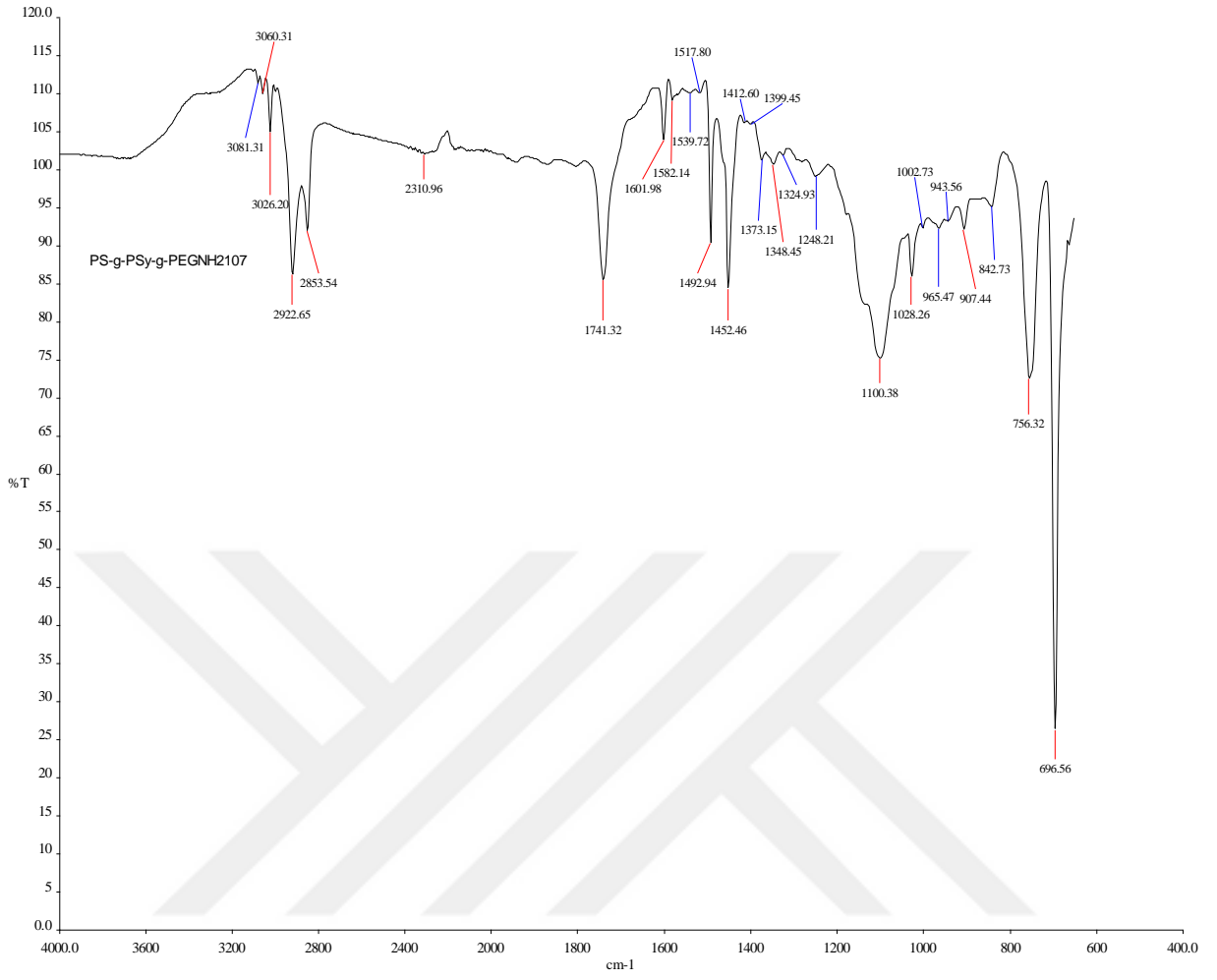
Şekil B12. PS-g-PSyox-g-Im1010 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.3)



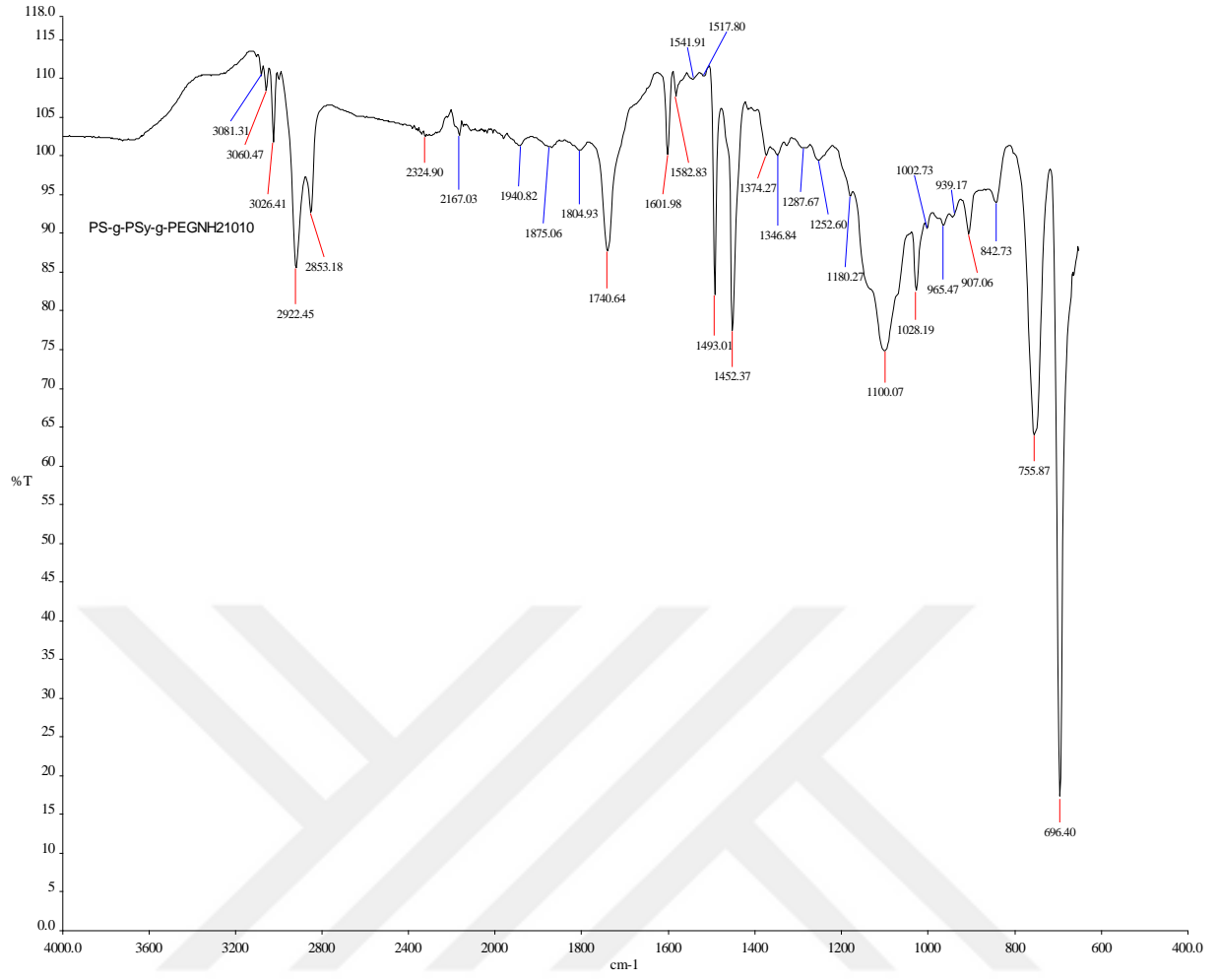
Şekil B13. PS-g-PSyox-g-PEGNH₂102 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.4)



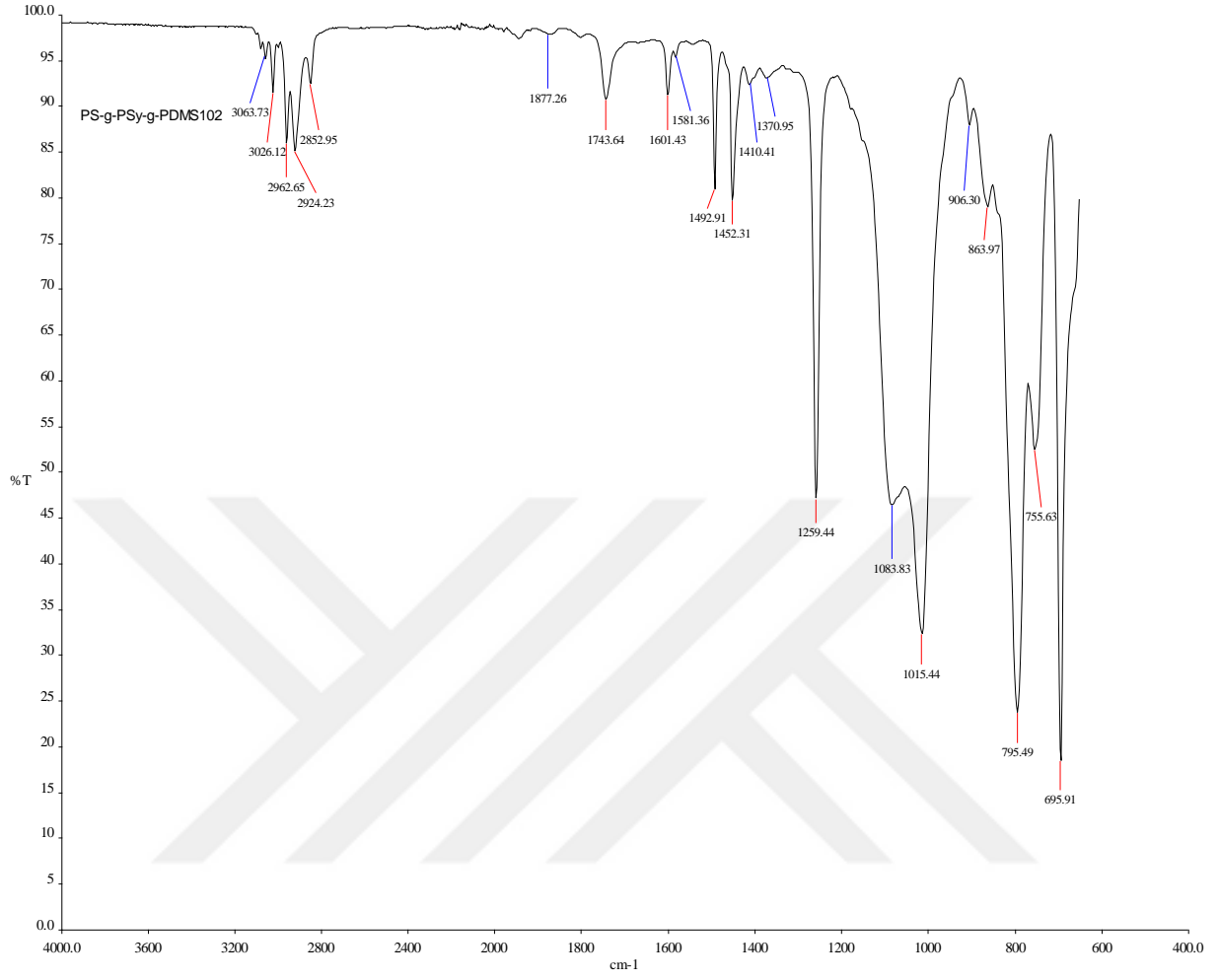
Şekil B14. PS-g-PSyox-g-PEGNH₂104 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.4)



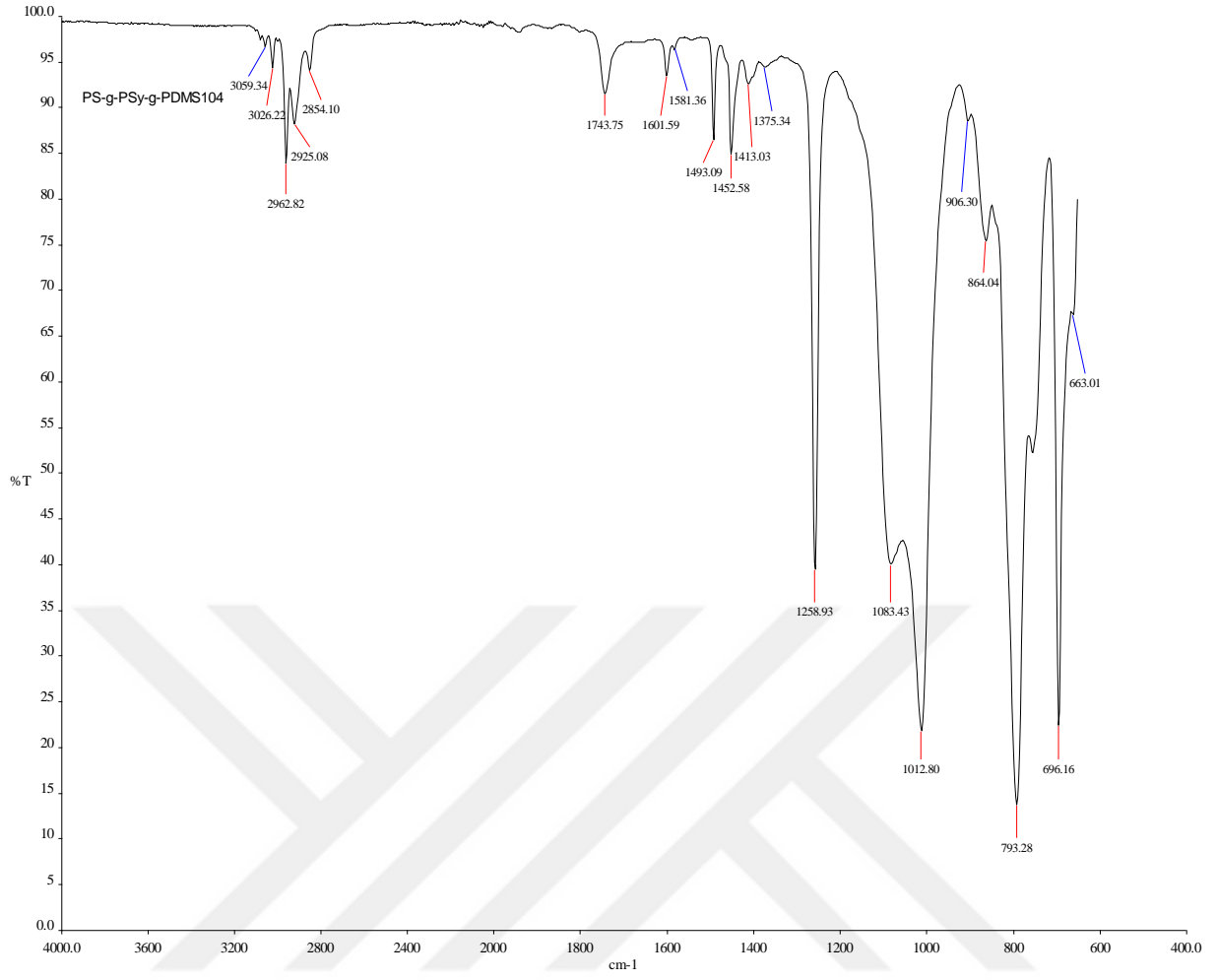
Şekil B15. PS-g-PSyox-g-PEGNH₂107 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.4)



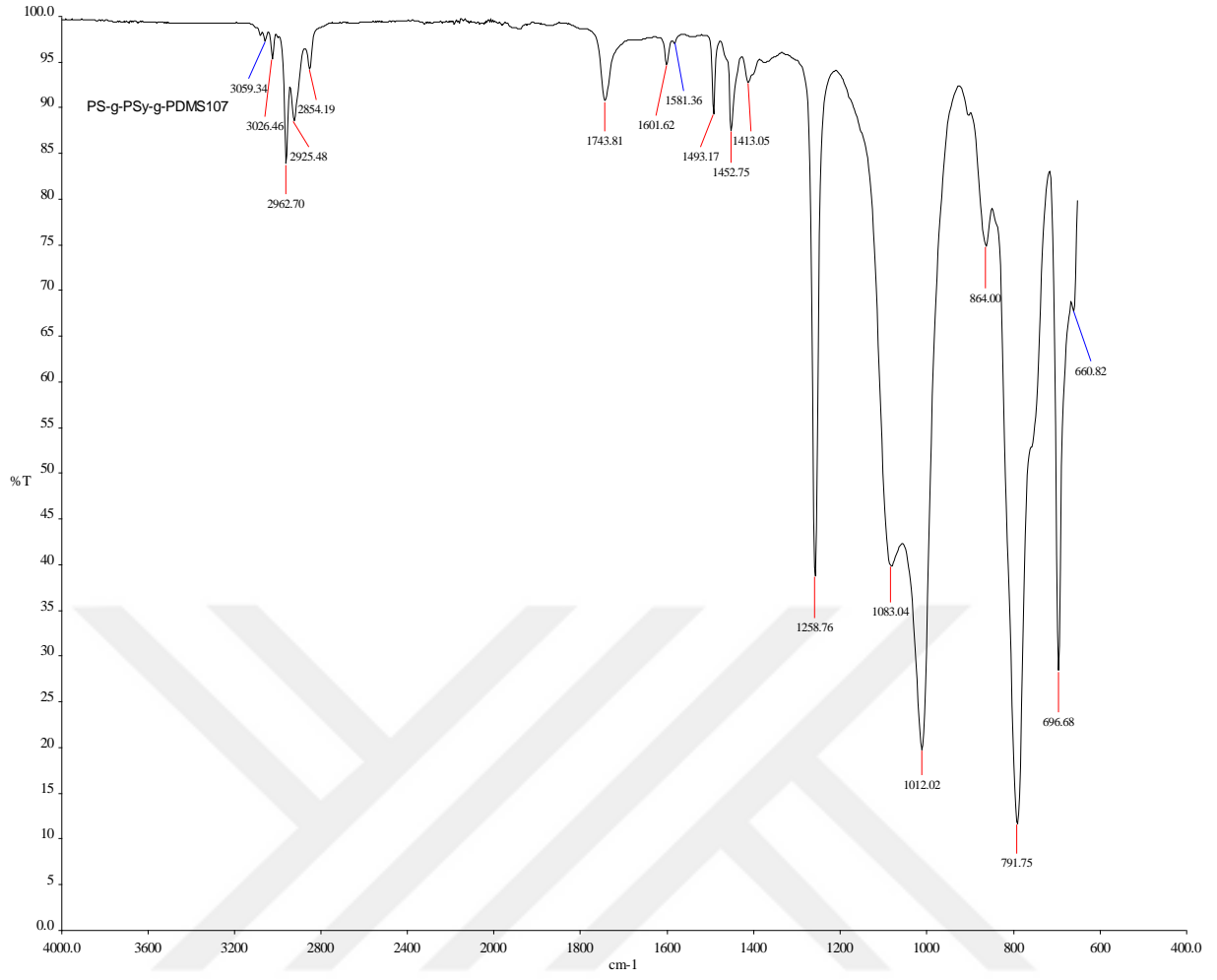
Şekil B16. PS-g-PSyox-g-PEGNH₂1010 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.4)



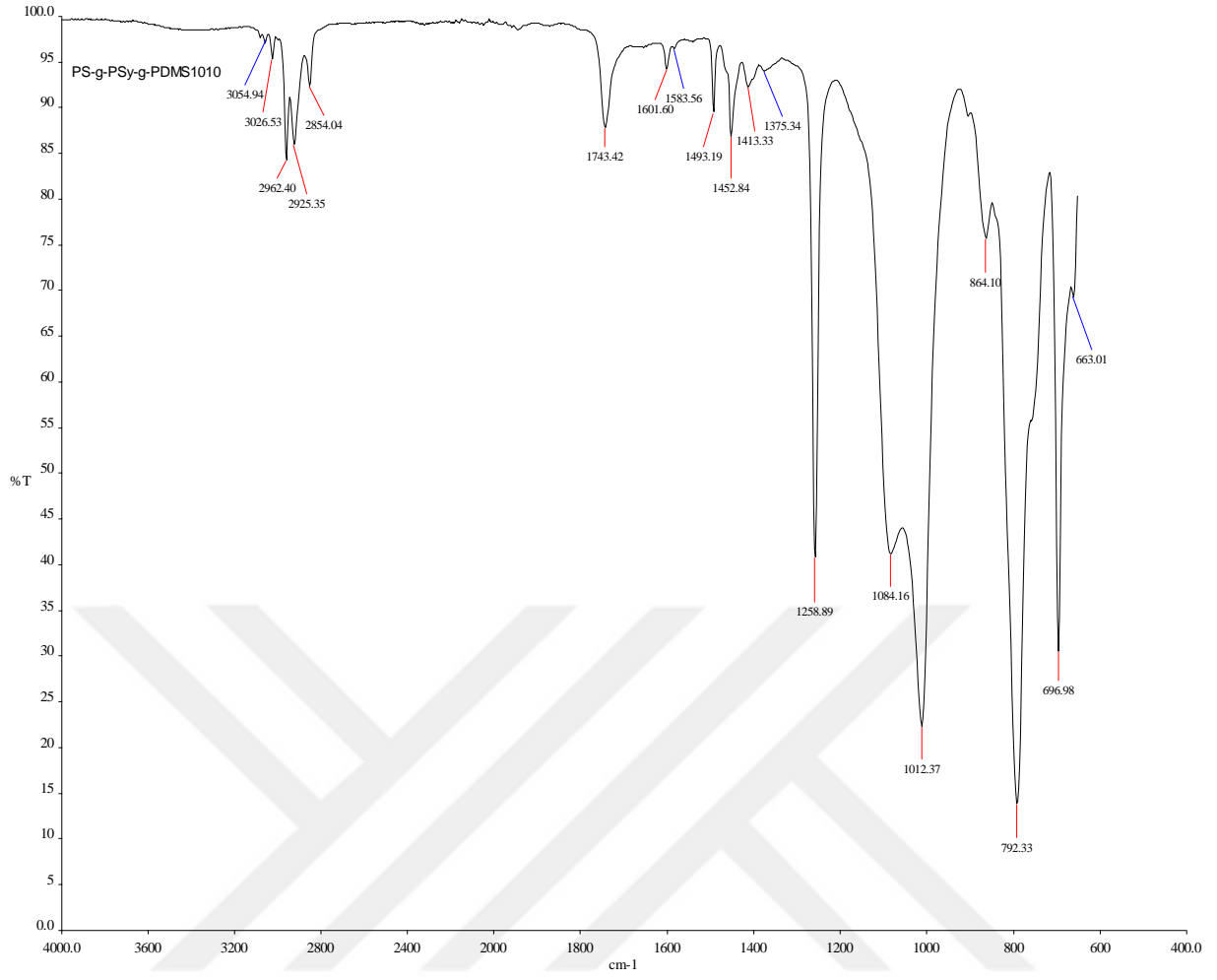
Şekil B17. PS-g-PSyox-g-PDMS102 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.5)



Şekil B18. PS-g-PSyox-g-PDMS104 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.5)



Şekil B19. PS-g-PSyox-g-PDMS107 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.5)



Şekil B20. PS-g-PSyox-g-PDMS1010 FT-IR Spektrumu (Çizelge 5.5)



ÖZGEÇMİŞ

Özge İnce 1980 yılında Zonguldak'ta doğdu, ilk, orta ve lise öğrenimini Zonguldak'ta tamamladı. 1998 yılındaki ÖSS ile Karaelmas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girmeye hak kazandı. 2003 yılında Kimyager olarak mezun oldu.

Aynı yıl başladığı Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans programına ara vererek, sanayiye geçti.

Tekstil Terbiyesi alanında Laborant olarak başladığı görevine Laboratuvar Şefi olarak devam etti. Bu süreç içerisinde, Tekstil Terbiyesi alanında BM.lerin yapısı, Elyaf-BM. bağının oluşum tepkimesini, Boyama Kinetiğini, Analitik değişimleri (nicelik ve nitelik), Sıcaklığa bağlı değişimlerin irdelemeleri ve muhtelif POLİMERLER ile çalışmalar yaptı. Bu birikimlerin, bilimsel düzeyde yükseltilmesi gereğine inanarak, detaylı araştırmacı kimliğine ihtiyaç duyduğunu düşündü. Bu nedenle, 2003 yılında ara verdiği Master çalışmasına geri dönerek, POLİMERLERİN sanayideki uygulamaları hakkında, çalışmaya karar verdi.

Bu çalışma, sınai deneyimlerimin ışığındaki parlaklığı arttırmak amacı ile yapılmıştır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Çamlık Öğretmen Yapı Koop. D Blok Kat: 2 Daire :4 67500
Kilimli/ZONGULDAK
Tel : 0372 265 03 73
e-posta : ozge-ince67@hotmail.com