

**YENİ BAZI AMFİFİLİK BİYOBOZUNUR GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Sema ALLI

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

**ZONGULDAK
Haziran 2014**

KABUL:

Sema ALLI tarafından hazırlanan "YENİ BAZI AMFİFİLİK BİYOBOZUNUR GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 11/06/2014

Başkan: Prof. Dr. Baki HAZER
Bülent Ecevit Üniversitesi



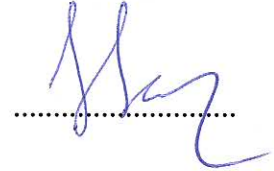
Üye : Prof. Dr. Şadi ŞEN
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye : Prof. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU
Gazi Üniversitesi



Üye : Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ
Karadeniz Teknik Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir ALLI
Düzce Üniversitesi



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2014



Prof. Dr. Şadi ŞEN

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.”


Sema ALLI

ÖZET

Doktora Tezi

YENİ BAZI AMFİFİLİK BİYOBOZUNUR GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sema ALLI

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Eş Tez Danışmanı: Doç. Dr. Seda TIĞLI AYDIN

Haziran 2014, 207 sayfa

Bu çalışmada, linoleik asit (Lina) otooksidasyonu ile polimerik linoleik asit peroksit (PLina) elde edildi. Lina'nın otooksidasyonu havada oda sıcaklığında gerçekleştirilerek % 1.10 peroksit içeren, % 98 çözünür kısma sahip yapı elde edildi.

Bu polimerik yağ asiti, hem peroksit gruplarına hem de karboksilik asit gruplarına sahip oldukları için, serbest radikal polimerizasyon (SRP) ve halka açılma polimerizasyon da (HAP) kullanılmıştır. Her iki yöntemle de graft kopolimerler sentezlenmiştir. Aynı zamanda, her iki polimerizasyon yöntemini de bir arada kullanarak (tek adımda polimerizasyon) yeni graft kopolimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Halka açılma polimerizasyonu kullanarak İki bloklu PLina-g-Poli(kaprolakton) graft kopolimer, serbest radikal polimerizasyonu kullanarak iki bloklu PLina-g-Poli (metil metakrilat), PLina-g-Poli (stiren) graft kopolimerler, serbest radikal polimerizasyon (SRP) ve halka açılma polimerizasyon (HAP) yöntemleri birlikte (tek

ÖZET (devam ediyor)

adımında polimerizasyon) kullanılarak PLina-g-Poli (stiren)-g-Poli (kaprolakton) ve PLina-g-Poli (laktid)-g-Poli (metil metakrilat) üç bloklu graft kopolimerler sentezlenmiştir. Polimerizasyon süresi, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer konsantrasyonu gibi temel parametreler incelenmiştir.

Tez çalışmamın diğer bir kısmında, polimerik yağ asidinin 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) varlığında kontrollü polimerizasyonda kullanımı araştırılmıştır. Böylece, PLina-g-Poli (stiren) iki bloklu ve PLina-g-Poli (stiren)-g-Poli (pentaflorostiren) üç bloklu graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Ayrıca, TEMPO kullanarak elde edilen PLina-g-Poli (stiren) graft kopolimerin zincir uzama polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon mekanizması ve kinetiği incelenmiştir.

Tez çalışmamın başka bir kısmında, elde edilen polimerik linoleik yağ asidi dietanol aminle sentezlenerek hidroksillenmiş yağ asidi polimerleri elde edildi. Hidroksillenmiş linoleik yağ asidi polimeri ϵ -kaprolakton monomeri ile halka açılma polimerizasyon yöntemi kullanarak hidroksillenmiş yağ asidi-g-Poli (kaprolakton) graft kopolimeri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bazı graft kopolimerlerin lipaz çözeltisi içinde biyobozunurlukları incelenmiştir. Bazı graft kopolimerlerin nano-fiber ve cast film yapıları hazırlanmıştır. Cast filmlere gümüş nanoparçacıklar emdirilmiştir. Bütün graft kopolimerlerin karakterizasyonları nükleer manyetik rezonans (^1H NMR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kromatografi (DSC), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Linoleik asit, otooksidasyon, hidroksilasyon, biyobozunur, halka açılma polimerizasyon tek adım (one-pot) polimerizasyon, ϵ -kaprolakton, D,L-laktid, TEMPO.

Bilim Kodu: 10040081

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS OF SOME NEW AMPHIPHILIC BIODEGRADABLE GRAFT COPOLYMERS, CHARACTERIZATION AND EXAMINATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

Sema ALLI

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

Thesis Advisor: Prof. Baki HAZER

Thesis Co-Advisor: Assoc. Prof. Seda TIĞLI AYDIN

June 2014, 207 pages

Polymeric linoleic acid (PLina) peroxide was obtained by the auto-oxidation of linoleic acid (Lina). The autooxidation of Lina under air at room temperature rendered waxy soluble polymeric peroxide, having soluble fraction more than 98 weight percent (wt %) containing up to 1.10 wt % of peroxide.

This polymeric fatty acid which has peroxide and carboxylic acid groups was used as free radical polymerization (SRP) and the ring opening polymerization (ROP). The graft copolymers were synthesized by both methods. Also, the polymerization process using a combination of both (one- pot polymerization) of the new graft copolymers were synthesized. Using a ring opening polymerization, two block graft copolymers were synthesized as PLina-g-Poli (caprolactone), graft copolymers, using a free radical polymerization, two block graft copolymers were synthesized as PLina-g-Poly (styrene), PLina-g-Poly (methyl methacrylate)

ABSTRACT (continued)

graft copolymers and using a free radical polymerization with ring opening polymerization (one-pot polymerization), three block graft copolymers were synthesized as PLina-g-Poly(styrene)-g-Poly(caprolactone) and PLina-g-Poly (lactide)-g-Poly (methyl methacrylate) graft copolymers, respectively. Polymerization time, monomer concentration, initiator concentration, and basic parameters were determined.

In other part of my thesis the polymeric the polymeric fatty acids for use in controlled polymerization in the presence of 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxy (TEMPO) was investigated. Thus, two block graft copolymers PLina-g-Poly (styrene) and three block graft copolymers PLina-g-Poly (styrene)-g-Poly (pentafluorostyrene) were synthesized. Also, obtained using TEMPO PLina-g-Poly (styrene) of graft copolymer chain extension was performed polymerization. The reaction mechanisms and kinetics were examined.

In another part of my thesis, hydroxylated polymers of fatty acid were obtained resulting polymeric Linoleic fatty acid synthesized amine diethanolamine. Hydroxylated polymer linoleic fatty acid with ϵ -caprolactone monomer ring-opening polymerization method using graft copolymer, hydroxylated polymer linoleic fatty acid-g-Poly (caprolactone) was synthesized.

Biodegradability of synthesized some of graft copolymers were examined in lipase solutions. The resulting nano-fibers and cast film structure, some of graft copolymers were prepared. Cast films were impregnated with silver nanoparticles. The all graft copolymers obtained were characterized by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), gel permeation chromatography (GPC), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) techniques, scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Linoleic acid, autoxidation, hydroxylation, biodegradable, ring opening polymerization, one-pot polymerization, ϵ -caprolactone, D, L-lactide, TEMPO.

Science Code: 10040081

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince benden değerli bilgi birikimini, vaktini, sabrını esirgemeyen, desteğini her zaman hissettiğim çalışmalarım konusunda kazandığım tüm bilgi birikimin kaynağı ve kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum, değerli hocam sayın Prof. Dr. Baki HAZER'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım ve tüm hayatım süresince benden maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen ağabeyim Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir ALLI' ya (Düzce Üniversitesi) sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımın bir bölümünü gerçekleştirdiğim İngiltere Warwick Üniversitesi'nde ilgi, desteklerini benden esirgemeyen ve bilimsel katkılarıyla yol gösteren sayın Dr. C. Remzi BECER'e (Queen Mary University, UK) teşekkürlerimi sunarım.

Biyobozunurluk çalışmalarımda benden yardımlarını esirgemeyen eş danışmanım sayın Doç. Dr. Seda TIĞLI AYDIN'a (Bülent Ecevit Üniversitesi) teşekkürlerimi sunarım.

Elektrospin çalışmalarımda benden yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Muharrem GÖKÇEN'e (Düzce Üniversitesi) teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden yararlandığım TÜBİTAK araştırma projelerinden dolayı 110T884 nolu araştırma projesi ve 211T016 nolu araştırma projeleri için TÜBİTAK'a, araştırmacı olarak yer aldığım Bülent Ecevit Üniversitesi BAP Proje No: 2012-10-03-03 ve BAP Proje No: 2012-17-21-03 Araştırma projesi için teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında varlığını hissettiren, bana inanan, hayatım boyunca tüm sıkıntılarımı paylaşan, her zaman, her koşulda desteğini hiç esirgemeyen tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmam için ellerinden geleni en üst düzeyde yapan, değerlerini kelimelerle ifade edemeyeceğim sevgili ailem; annem; Semra ALLI, babam; Mehmet Tahsin ALLI kardeşlerim; Serdar ALLI, Yusuf ALLI' ya, çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxix
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xxxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxxv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 YAĞLARIN KİMYASAL YAPISI.....	7
2.1 YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI	7
2.2 BİTKİSEL YAĞLARIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	8
2.3 YAĞ ASİTLERİNİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	9
2.3.1 Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması	10
2.3.1.1 Doymuş Yağ Asitleri	10
2.3.1.2 Doymamış Yağ Asitleri	11
2.3.2 Yağ Asidinin Otooksidasyonu	12
2.3.3 Otooksidasyon Mekanizması	12
BÖLÜM 3 POLİMERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	15
3.1 BASAMAKLI (KONDENSASYON) POLİMERİZASYON.....	16
3.2 KATILMA (ZİNCİR) POLİMERİZASYONU.....	16
3.2.1 Serbest Radikal (Zincir) Polimerizasyonu	17

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.2.2 İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	18
3.2.3 Koordinasyon Polimerizasyonu	19
3.3 HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU	19
3.3.1 Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması	20
3.4 YAŞAYAN/KONTROLLÜ RADİKAL POLİMERİZASYON	21
3.4.2 Nitroksit-Vasıtasıyla Radikal Polimerizasyonu (NVRP).....	22
BÖLÜM 4 BİYOBOZUNUR POLİMERLER	25
4.1 SENTETİK BİYOBOZUNUR POLİMERLER	27
4.1.1 Polilaktik Asit.....	27
4.1.2 Polikaprolakton (PCL)	29
BÖLÜM 5 ELEKTROSPİN İLE NANO-FİBER ÜRETİMİ	31
BÖLÜM 6 DENEYSEL KISIM	33
6.1 KULLANILAN MADDELER	33
6.2 KULLANILAN CİHAZLAR	34
6.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	34
6.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)	34
6.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)	34
6.2.4 Elementel Analiz	35
6.2.5 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	35
6.2.6 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	35
6.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	35
6.2.8 Vakumlu Etüv	35
6.2.9 Magnetik Karıştırıcı	36
6.2.10 Dijital Hassas Terazi	36
6.3 DENEYLERİN YAPILIŞI	36

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
6.3.1 Linoleik Asit'in Laboratuar Koşullarında Ootoksidasyonu	36
6.3.2 Peroksit Tayini	36
6.3.3 Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması.....	37
6.3.4 Halka Açılma Polimerizasyonu ile PLina-g-PCL Amfifilik Biyobozunur Graft Kopolimer Sentezi	37
6.3.5 Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi	37
6.3.6 Serbest Radikal Polimerizasyon ve Halka Açılma Polimerizasyon Yöntemi ile PLina-g-PCL-g- PSty- Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi.....	38
6.3.6.1 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine ϵ -CL Oranın Etkisi	38
6.3.6.2 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Stiren Oranın Etkisi.....	38
6.3.6.3 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine PLina Oranın Etkisi.....	39
6.3.6.4 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Zamanın Etkisi	39
6.3.7 Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PMMA Graft Kopolimer Sentezi...	39
6.3.8 Halka Açılma ve Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PLA-g-PMMA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi	40
6.3.8.1 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Laktid Oranın Etkisi.....	40
6.3.8.2 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Metil Metakrilat Oranın Etkisi.....	40
6.3.8.3 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine PLina Oranın Etkisi.....	41
6.3.8.4 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Zamanın Etkisi	41
6.3.9 TEMPO kullanarak PLina-g-PSty graft kopolimer sentezi.....	41
6.3.10 TEMPO kullanarak elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerin zincir uzama polimerizasyonu.....	42
6.3.11 TEMPO kullanarak PLina-g-PF ₅ Sty-g-PSty graft kopolimerin Sentezi.....	42
6.3.12 Polimerik Yağ Asitinin (PLina-ox) Hidroksilasyon Reaksiyonu.....	42
6.3.13 Halka Açılma Polimerizasyonu ile NPLina-g-PCL Biyobozunur Graft Kopolimer Sentezi	43
6.3.14 Graft Kopolimerlerin Nano-Fiber Yapılarının Hazırlanması.....	43
6.3.15 Gümüş Nanoparçacıklarının Dağılımı ve Karakterizasyonu	43
6.3.16 Sentezlenen Biyobozunur Bazı Polimerlerin Lipaz Çözeltisinde Bozunması	43

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 7 BULGULAR VE SONUÇLAR.....	45
7.1 DENEYLERİN SONUÇLARI.....	45
7.1.1 Linoleik Yağ Asidi Otooksidasyonu	45
7.1.2 PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi	48
7.1.3 PLina-g-PCL Graft Kopolimer Sentezi.....	48
7.1.4 PLina-g-PSty-g-PCL Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi.....	49
7.1.5 Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PMMA İki Bloklü Graft Kopolimer Sentezi.....	65
7.1.6 Halka Açılma ve Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PLA-g-PMMA Üç Bloklü Graft Kopolimer Sentezi	67
7.1.7 Nitroksit Vasıtasıyla Polimerizasyon Mekanizması ile Plina Bazlı Polimerlerin Sentezi.....	83
7.1.7.1 TEMPO kullanarak PLina-g-PSty graft kopolimer sentezi	84
7.1.7.2 TEMPO kullanarak elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerin zincir uzama polimerizasyonu.....	87
7.1.8 PLina-g-PF ₅ Sty-g-PSty graft kopolimerin Sentezi	90
7.1.9 Polimerik Yağ Asitinin Hidroksilasyon Reaksiyonu	96
7.1.10 Halka Açılma Polimerizasyonu ile NPLina-g-PCL Biyobozunur Graft Kopolimer Sentezi	99
7.1.11 Graft Kopolimerlerin Nano-Fiber Yapılarının Hazırlanması.....	102
7.1.12 Gümüş Nanoparçacıkların Dağılımı Ve Karakterizasyonu.....	104
7.1.13 Sentezlenen Bazı Homo ve Graft Kopolimer Biyobozunurluk Değerlendirmesi.....	107
7.1.14 Sentezlenen PCL Homo Polimerin Lipaz Çözeltisi İçinde Bozunması	107
7.1.15 Sentezlenen PLina-g-PCL Graft Kopolimerin Lipaz Çözeltisi İçinde Bozunması.....	110
7.1.16 Sentezlenen PLina-g-PCL-g-PSty (PLiStCL-3) Graft Kopolimerin Lipaz Çözeltisi İçinde Bozunması	116
7.1.17 Sentezlenen PLina-g-PCL-g-PSty (PLiStCL-4) Graft Kopolimerin Lipaz Çözeltisi İçinde Bozunması	122

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 8 SONUÇLAR.....	129
KAYNAKLAR.....	135
EK AÇIKLAMALAR A FTIR SPEKTRUMLARI	147
EK AÇIKLAMALAR B NMR SPEKTRUMLARI.....	161
EK AÇIKLAMALAR C DSC, TGA DİYAGRAMLARI	177
EK AÇIKLAMALAR D SEM FOTOĞRAFLARI	191
ÖZGEÇMİŞ	207

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	ϵ -kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonuna uğraması ile PCL sentezi.	4
2.1	Trigliserid molekülü reaksiyon şeması R_1 , R_2 , R_3 , yağ asidi zinciri.	7
2.2	Basit trigliserid.....	8
2.3	Karmaşık trigliserid	8
2.4	Dehidrasyon olmuş hint yağı	11
2.5	Doymamış linoleik yağ asidi otooksidasyon yoluyla peroksidasyonu	12
2.6	Yağ asidi ve esterlerin otooksidasyon açısından reaktiviteleri.	12
2.7	Otooksidasyon esnasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit ve epoksit oluşması	14
3.1	Bazı serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları.....	18
3.2	Katalizör kullanarak laktidin halka açılma polimerizasyon reaksiyonu. L: ligand, M: metal, X: başlatıcı grup	21
3.3	NVP yönteminin genel reaksiyon mekanizması.	23
4.1	PLA'nın halka açılması polimerleşmesi ile sentezi.	28
4.2	PCL'nin halka açılması polimerleşmesi ile sentezi.	29
5.1	Elektrospin oluşumunun şematik gösterimi.....	31
7.1	Linoleik asit'in otooksidasyon şeması.	46
7.2	Polimerik linoleik asit (PLina) GPC diyagramı.....	46
7.3	Polimerik linoleik asit (PLina) ve 1H NMR spektrumları.	47
7.4	Polimerik linoleik asit (PLina) FT-IR spektrumu.....	47
7.5	Halka açılma polimerizasyonu ile PLina-g-PCL graft kopolimer sentezi.	48
7.6	Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PLina-g-PCL kopolimer'in ve PCL homo polimerin 1H NMR spektrumları.	49
7.7	Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonu ile PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimer sentezi reaksiyon şeması.	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.8 PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerizasyondaki poli(kaprolakton) yüzdesine karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişim grafiği (Çizelge 7.2).....	52
7.9 PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerdeki PLina miktarına karşı graft kopolimerdeki PLina yüzdesi ve polimer dönüşümündeki değişim.....	54
7.10 PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerdeki PLina miktarına karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişim grafiği (Çizelge 7.4).....	54
7.11 Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerin zamana karşı polimer dönüşümündeki değişim (Çizelge 7.5).....	55
7.12 Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerin zamana karşı molekül ağırlığı değişim grafiği (Çizelge 7.5).....	56
7.13 Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerin ve PLina'nın GPC diyagramları (Çizelge 7.5).....	56
7.14 PLina-g-PSty graft kopolimer (PLiSt) ve PLina-g-PSty-g-PCL (PLiStCL-1) graft kopolimerlerin ¹ H NMR spektrumu (Çizelge 7.2 Deney: PLiSt, PLiStCL-1).	57
7.15 a) PLina-g-Polystyrene (PLiSt), b) PLina-g-Poly (ϵ -caprolactone) (PLiCL) ve c) PLina-g-Polystyrene-g-Poly (ϵ -caprolactone) (PLiStCL-1) graft kopolimerlerin ¹ H DOSY spekturumları (Çizelge 7.2, Deney: PLiSt, PLiCL, PLiStCL-1).	58
7.16 PLina-g-PCL (PLiCL) graft kopolimer, polikaprolakton (PCL) ve polimerik linoleik asit (PLina) FTIR spektrumu (Çizelge 7.2, Deney: PLiCL).....	59
7.17 PLina-g-PSty graft kopolimer (PLiSt) ve PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerin farklı miktarlardaki kaprolaktonun FTIR spektrumu (Çizelge 7.2 Deney: PLiS, PLiStCL-1, PLiStCL-2, PLiStCL-3, PLiStCL-4).....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.18 Poli (kaprolakton) (PCL), PLina-g-PCL (PLiCL), PLina-g-PSt (PLiSt) iki bloklu ve PLina-g-PCL-g-PCL (PLiStCL) üç bloklu graft kopolimerin DSC diyagramları özellikleri (Çizelge 7.2 Deney :PLiCL, PLiSt, PLiStCL-2. Çizelge 7.3 Deney: PLiStCL-7. Çizelge 7.4 Deney: PLiStCL-14).	62
7.19 Poli (kaprolakton) (PCL), PLina-g-PCL (PLiCL) iki bloklu, PLina-g-PSt (PLiSt) iki bloklu ve PLina-g-PCL-g-PCL (PLiStCL) üç bloklu graft kopolimerlerin TGA diyagramları(Çizelge 7.2 Deney: PLiS, PLiCL, PLiStCL-2).	63
7.20 PLina-g-PCL-g-PSty (PLiStCL-7 ve PLiStCL-14) üç bloklu graft kopolimerlerin TGA diyagramları (Çizelge 7.3 Deney: PLiStCL-7, Çizelge 7.4 Deney: PLiStCL-14).	64
7.21 PLina-g-PMMA graft kopolimerin reaksiyon şeması.	65
7.22 PLina-g-PMMA PLiMMA graft kopolimerin ¹ H NMR spektrumu.	65
7.23 PLina-g-PMMA (PLiMMA) iki bloklu graft kopolimerin DSC diyagramı.	66
7.24 PLina-g-PMMA (PLiMMA) iki bloklu graft kopolimerin TGA diyagramı.	66
7.25 PLina-g-PMMA-g-PLA üç bloklu graft kopolimerin reaksiyon şeması.	68
7.26 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki laktid miktarına karşı % PLA (Çizelge 7.8).	69
7.27 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki poli (laktid) yüzdesine karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişim grafiği	69
7.28 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki laktid miktarına karşı polimer dönüşümündeki değişim.	70
7.29 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki ¹ H NMR spektrumu (Çizelge 7.8 Deney: PLiMALA-1 ve PLiMALA-4)	71

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.30 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin DSC diyagramı (Çizelge 7.8 Deney: PLiMALA-2 ve PLiMALA-3).....	72
7.31 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin TGA diyagramı (Çizelge 7.8 Deney: a) PLiMALA-2, b) PLiMALA-3 ve c) PLiMALA-3).....	72
7.32 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki artan metil metakrilat miktarına karşı polimer dönüşümündeki değişim.....	74
7.33 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki poli (metil metakrilat) yüzdesine karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişim grafiği.....	74
7.34 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki ¹ H NMR spektrumu (Çizelge 7.9 Deney: PLiLAMA-1 ve PLiLAMA-4).....	75
7.35 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki artan metil metakrilat miktarına karşı yüzde (%) poli (metil metakrilat) grafiği (Çizelge 7.9).....	76
7.36 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerlerin PLiLAMA-2, PLiLAMA-3 ve PLiLAMA-4'ün TGA diyagramı (Çizelge 7.9).....	76
7.37 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerlerin (PLiLAMA-2, PLiLAMA-3 ve PLiLAMA-4) DSC diyagramı (Çizelge 7.9).....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.38 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g- PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine PLina miktarının polimer dömüşüm değışimi.	78
7.39 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin ¹ H NMR spektrumu.....	79
7.40 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerde artan PLina miktarının graft kopolimerdeki % PLina dönüşümü.....	80
7.41 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g- PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine PLina etkisinin graft kopolimerdeki molekül ağırlığı değışimi.....	80
7.42 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C'de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine polimerizasyon zamanının polimer dönüşümündeki değışimi.	81
7.43 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C'de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine polimerizasyon zamanına göre molekül ağırlığı (Mw) değışimi.....	82
7.44 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C'de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimeri polimerizasyon kinetiği GPC diyagramları.....	82
7.45 TEMPO'nun kimyasal yapısı.....	83
7.46 Bir vinil monomerinin benzoil peroksit ve TEMPO kullanılarak polimerleşme şeması.....	83
7.47 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin GPC diyagramları (Çizelge 7.14).	85
7.48 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin PL-Sty serisi ve homo polistirenin H-Sty serisi zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.	85

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.49 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin ve homo polistirenin zamana karşı polimer dönüşüm grafiği.....	86
7.50 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin ve homo polistirenin zamana karşı ln (Mo/M) grafiği.....	86
7.51 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin ¹ H NMR spektrumu.	87
7.52 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin stiren monomeri ile zincir uzama polimerizasyon ile elde edilen graft kopolimerlerin GPC diyagramları (Çizelge 7.15).....	89
7.53 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin stiren monomeri ile zincir uzama polimerizasyon ile elde edilen molekül ağırlığının (Mn) ve polidispersitenin polimerizasyon zamanına karşı grafiği.....	89
7.54 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin stiren monomeri ile zincir uzama polimerizasyon ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerin ¹ H NMR spektrumu.....	90
7.55 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PF ₅ Sty-g-PSty graft kopolimerlerin GPC diyagramları (Çizelge 7.16).....	91
7.56 PLina-g-PF ₅ Sty-g-PSty graft kopolimerlerin sentezi sırasında reaksiyon ortamından belli zaman aralıklarında alınan örneklerdeki pentafloro stiren ve stiren monomerleri vinil gruplarının ¹ H NMR spektrumu.	92
7.57 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PF ₅ Sty-g-PSty graft kopolimerlerin ¹ H NMR spektrumu.	93

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.58 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PF ₅ Sty-g-PSty graft kopolimerlerin ¹⁹ F NMR spektrumu.....	94
7.59 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PF ₅ Sty-g-PSty'nin polimerizasyonunda elde edilen molekül ağırlığının ve polidispersite'nin polimerizasyon zamanına karşı grafiği.	94
7.60 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PF ₅ Sty-g-PSty graft kopolimerlerin zamana bağlı % polimer dönüşüm grafiği.	95
7.61 Hidroksillenmiş linoleik yağ asiti polimeri reaksiyon şeması.	96
7.62 PLina ve hidroksillenmiş polimerik yağ asitleri GPC diyagramları.	97
7.63 Linoleik yağ asiti polimerin FTIR spekturumu. (a) Polimerik yağ asiti (PLina-ox), (b) dietanol aminle hidroksillenmiş yağ asiti polimeri.	97
7.64 Linoleik yağ asiti polimerin ¹ H-NMR spekturumu. (I) Polimerik yağ asiti (PLina-ox), (II) dietanol aminle hidroksillenmiş yağ asiti polimeri.	98
7.65 Polimerik linoleik asit (NPLina-1) ile ε-kaprolakton monomerinin reaksiyon şeması.....	99
7.66 PLina-g-PCL graft kopolimerin ε-CL miktarına karşı polimer dönüşümündeki değişim.	100
7.67 Polimerik hidroksillenmiş linoleik asit (NPLina-1), Polikaprolakton (PCL) ve NPLina-g-PCL graft kopolimerin ¹ H NMR spektrumu.....	101
7.68 NPLina-g-PCL iki bloklu graft kopolimerlerin GPC diyagramı.	102
7.69 NPLina-g-PCL iki bloklu graft kopolimerlerin ε-CL miktarına karşı molekül ağırlığı grafiği.	102
7.70 PLina-g-PMMA PLiMMA iki bloklu graft kopolimerden hazırlanan nano fiberlerin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.8 Deney: PLiMMA).	103
7.71 PLina-g-PMMA PLiMMA iki bloklu graft kopolimerden hazırlanan nano fiberlerin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.8 Deney: PLiMMA).	103
7.72 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-4 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan nano fiberlerin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-4).	104

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.73 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-4 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan nano fiberlerin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-4).....	104
7.74 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç blolu graft kopolimerden hazırlanan polimerik nanokompozit filimin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiAMA-2).....	105
7.75 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan polimerik nanokompozit filimin mikroskoptaki kesit alanı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	105
7.76 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan polimerik nanokompozit filimin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	106
7.77 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan polimerik nanokompozit filimin mikroskoptaki kesit alanı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	106
7.78 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan polimerik nanokompozit filimin EDS analizi (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	107
7.79 Lipaz çözeltisi içinde PCL'nun biyobozunurluk sonucu zamana karşı % ağırlık kaybı grafiği.....	108
7.80 Lipaz çözeltisi içinde PCL'nun biyobozunurluk sonucu zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.....	109
7.81 Lipaz çözeltisi içinde PCL'nun biyobozunurluk sonucu GPC diyagramları.....	109
7.82 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL PLiCL'nin biyobozunurluk sonucu zamana karşı % ağırlık kaybı grafiği.....	111
7.83 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL PLiCL'nin biyobozunurluk sonucu zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.....	111
7.84 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL PLiCL'nin biyobozunurluk sonucu zamana karşı % PCL.....	111
7.85 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL PLiCL'nun biyobozunurluk sonucu GPC diyagramları.....	112
7.86 PLina-g-PCL graft kopolimer PLiCL'nin ¹ H NMR spektrumu.....	113

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.87 Lipaz çözeltisi içinde bozunan 1 günlük PLina-g-PCL graft kopolimer PLiCL'nin ¹ H NMR.....	113
7.88 Lipaz çözeltisi içinde bozunan 3 günlük PLina-g-PCL graft kopolimer PLiCL'nin ¹ H NMR spektrumu.....	114
7.89 Lipaz çözeltisi içinde bozunan 5 günlük PLina-g-PCL graft kopolimer PLiCL'nin ¹ H NMR spektrumu.....	114
7.90 Lipaz çözeltisi içinde bozunan 18 günlük PLina-g-PCL graft kopolimer PLiCL'nin ¹ H NMR spektrumu.....	115
7.91 Lipaz çözeltisi içinde bozunan 30 günlük PLina-g-PCL graft kopolimer PLiCL'nin ¹ H NMR spektrumu.....	115
7.92 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı % ağırlık kaybı grafiği.....	116
7.93 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı % PCL.....	117
7.94 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.....	117
7.95 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün biyobozunurluk sonucu GPC diyagramları.....	118
7.96 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ¹ H NMR spektrumu.....	119
7.97 Lipaz çözeltisi içinde 1 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ¹ H NMR spektrumu.....	119
7.98 Lipaz çözeltisi içinde 3 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ¹ H NMR spektrumu.....	120
7.99 Lipaz çözeltisi içinde 5 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ¹ H NMR spektrumu.....	120
7.100 Lipaz çözeltisi içinde 18 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ¹ H NMR spektrumu.....	121
7.101 Lipaz çözeltisi içinde 30 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ¹ H NMR spektrumu.....	121
7.102 Lipaz çözeltisi içinde bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı % ağırlık kaybı grafiği.....	122

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.103 Lipaz çözeltisi içinde bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı % PCL.	123
7.104 Lipaz çözeltisi içinde bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.	123
7.105 Lipaz çözeltisi içinde bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün biyobozunurluk sonucu GPC diyagramları.	124
7.106 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün ¹ H NMR spektrumu.	125
7.107 Lipaz çözeltisi içinde 1 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün ¹ H NMR spektrumu.	125
7.108 Lipaz çözeltisi içinde 3 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün ¹ H NMR spektrumu.	126
7.109 Lipaz çözeltisi içinde 5 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün ¹ H NMR spektrumu.	126
7.110 Lipaz çözeltisi içinde 18 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün ¹ H NMR spektrumu.	127
7.111 Lipaz çözeltisi içinde 30 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün ¹ H NMR spektrumu.	127
B.1 Poli (kaprolakton) ¹ H NMR spektrumu (PCL).	163
B.1a Poli (kaprolakton) ¹ H NMR spektrumu (PCL).	163
B.2 Ootokside olmuş linoleik asitin ¹ H NMR spektrumu.	164
B.2a Ootokside olmuş linoleik asitin ¹ H NMR spektrumu.	164
B.3 PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiSt).	165
B.4 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiStCL-1).	165
B.5 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiStCL-2).	166
B.6 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiStCL-3).	166
B.7 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiStCL-4).	167
B.8 PLina-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiMMA).	167
B.9 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiMALA-1).	168
B.10 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiMALA-2).	168
B.11 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiMALA-3).	169
B.12 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiMALA-4).	169

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
B.13 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiLAMA-1).	170
B.14 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiLAMA-2).	170
B.15 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiLAMA-3).	171
B.16 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiLAMA-4).	171
B.17 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (LAMAPLi-1).	172
B.18 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (LAMAPLi-3).	172
B.19 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (LAMAPLi-4).	173
B.20 PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu.	173
B.21 (PLina-g-PSty)-g-PSty graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu.	174
B.22 PLina-g-PSty-PF ₅ Sty graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu.	174
B.23 PLina-g-PSty-g-F5Sty graft kopolimerin ¹⁹ F NMR spektrumu.	175
C.1 Poli (kaprolakton) DSC diyagramı.	179
C.2 PLina-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PLiCL)	179
C.3 PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLiSt).	180
C.4 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLiStCL-2).	180
C.5 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLiStCL-7).	181
C.6 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLiStCL-14).	181
C.7 Poli (kaprolakton) TGA diyagramı.	182
C.8 PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLiSt).	182
C.9 PLina-g-PCL graft kopolimer TGA diyagramı (PLiCL).	183
C.10 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLiStCL-2).	183
C.11 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLiStCL-7).	184
C.12 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLiStCL-14).	184
C.13 PLina-g-PMMA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiMMA).	185
C.14 PLina-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiMMA).	185
C.15 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAMA-2).	186
C.16 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAMA-2).	186
C.17 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAMA-3).	187
C.18 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAMA-4).	187
C.19 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAMA-4).	188
C.20 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAMA-4).	188

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
C.21 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiMALA-3).	189
C.22 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiMALA-3).....	189
C.23 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiMALA-4).....	190
D.1 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 50 µm 1000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).	193
D.2 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 40 µm 2000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).	193
D.3 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 20 µm 4000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).	194
D.4 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 10 µm 5000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).	194
D.5 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 200 µm 400 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	195
D.6 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 300 µm 240 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	195
D.7 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 100 µm 500 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	196
D.8 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 100 µm 500 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	196
D.9 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 100 µm 500 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	197

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
D.10 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 300 µm 125 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	197
D.11 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 100 µm 500 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	198
D.12 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 200 µm 400 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	198
D.13 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 400 µm 240 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).	199
D.14 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 200 µm 500 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).	199
D.15 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 50 µm 1000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).	200
D.16 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 40 µm 2000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).	200
D.17 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 20 µm 4000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).	201
D.18 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 10 µm 5000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).	201
D.19 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 100 µm 800 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	202

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
D.20 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 200 µm 400 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	202
D.21 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 200 µm 400 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	203
D.22 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 100 µm 800 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	203
D.23 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan filimin EDS analizi (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).....	204
D.24 PLina-g-PMMA PLiMMA iki bloklu graft kopolimerden hazırlanan fiberlerin 100 µm 800 büyütme mikroskoptaki mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.8 Deney: PLiMMA).	205
D.24 PLina-g-PMMA PLiMMA iki bloklu graft kopolimerden hazırlanan fiberlerin 1 µm 60000 büyütme mikroskoptaki mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.8 Deney: PLiMMA).	205
D.25 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-4 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan fiberlerin 3 µm 25000 büyütme mikroskoptaki mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-4).....	206
D.26 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-4 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan fiberlerin 1 µm 50000 büyütme mikroskoptaki mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA)	206

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.1	Biyobozunur ve Bozunmayan Polimerler..... 26
7.1	Linoleik asidin havanın oksijeni ile otooksidasyonu ve karakterizasyonu 45
7.2	PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine ϵ -CL'nun miktarının etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) /Monomer: 1/100). PLina: 0.50 g; Sty: 2.00 g..... 51
7.3	PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine sitiren miktarının etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer : 1/100). PLina : 0.50 g; ϵ -CL: 1.00 g. 52
7.4	PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine PLina miktarının etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer : 1/100). Sty: 1.00 g; ϵ -CL: 1.00 53
7.5	PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C'de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine zamanının etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer :1/100 PLina: 0.50 g; Sty: 1.82 g; ϵ -CL: 1.03 g..... 55
7.6	PLina, Poli (ϵ -kaprolakton) (PCL), PLina-g-PCL (PLiCL), PLina-g-PSt (PLiSt) ve PLina-g-PCL-g-PCL (PLiStCL) greft kopolimerin termal özellikleri (Çizelge 7.2 Deney: PLiCL, PLiSt, PLiStCL-2. Çizelge 7.3 Deney: PLiStCL-7. Çizelge 7.4 Deney: PLiStCL-14). 61
7.7	PLina, PMMA ve PLina-g-PMMA iki bloklu graft kopolimer PLiMMA'nın DSC ve TGA verileri..... 67

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.8 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine laktid miktarının etkisi. Katalizör (kalay(II)-etil hegzanoat / Monomer: 1/100). PLina: 0.50 g, MMA: 1.00 g	68
7.9 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin artan laktid miktarının DSC ve TGA verileri (Çizelge 7.8 Deney: PLiMALA-2, PLiMALA-3 ve PLiMALA-4).....	73
7.10 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine metil metakrilat miktarının etkisi. Katalizör (kalay(II)-etil hegzanoat / Monomer:1/100) PLina: 0.50 g, LA: 1.00 g.....	73
7.11 PLina, PLA, PMMA ve PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerlerin (PLiLAMA-2, PLiLAMA-3 ve PLiLAMA-4) DSC ve TGA verileri.	77
7.12 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine PLina miktarının etkisi. Katalizör (kalay(II)-etil hegzanoat / Monomer:1/100). LA: 1.00 g, MMA: 1.00 g.....	78
7.13 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C'de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine polimerizasyon zamanının etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer : 1/100. PLina: 0.50 g, PMMA: 1.00 g, PLA: 1.00 g	81
7.14 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) PLina-g-PSty graftkopolimerin ve stirenin homopolimerizasyonu. Verim: 0.8 g [PLina]:[TEMPO]:[Sty]:[1]:[1]:[100]. Çözücü: Anizol, PSty: 2.78 g,.....	84
7.15 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin stiren monomeri ile zincir uzama polimerizasyon koşulları.....	88
7.16 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP). [PLina]:[TEMPO]:[Sty]:[F ₅ PSty][1]:[1]:[50]:[50] Çözücü: Anizol, PLina: 0.50 g, Sty: 1.51 g, F ₅ Sty: 1.80 g, Verim: 0.8g.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.17 Dietanol amin kullanılarak okside edilmiş polimerik linoleik yağı asidinin hidrosillenmesi ve karakterizasyonu.....	96
7.18 NPLina-1 ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 24 saat halka açılma polimerizasyonu ve karakterizasyonu. (Kalay (II)-etil hegzanoat) / Monomer :1/100. NPLina-1: 0.50 g.....	99
7.19 Lipaz çözeltisi içinde PCL'nun biyobozunurluk sonucu % ağırlık kaybı ve moleküler ağırlık dağılımı.	108
7.20 Lipaz çözeltisi içinde (PLina-g-PCL) PLiCL'nin % ağırlık kaybı ve moleküler ağırlık dağılımı.....	110
7.21 Lipaz çözeltisi içinde (PLina-g-PCL-g-PSty) PLiStCL-3 graft kopolimerin moleküler ağırlık dağılımı ve % ağırlık kaybı.	116
7.22 Lipaz çözeltisi içinde bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün moleküler ağırlık dağılımı ve % ağırlık kaybı.....	122

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
EK A FTIR Spektrumları.....	147
EK B NMR Spektrumları	161
EK C DSC, TGA Diyagramları.....	177
EK D SEM Fotoğrafları.....	191

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M_w	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
% T	: Geçirgenlik
g	: Gram
kDa	: Kilo Dalton
μm	: Mikrometre
mL	: Mililitre
PDI	: Polidispersite İndeksi
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat Derece
M_n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	: Flourier Transformlu Infrared Spektrofotometre
NPLina	: Hidroksillenmiş Polimerik Linoleik Asit
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PCL	: Polikaprolakton
PLA	: Polilaktid
PLina	: Polimerik Linoleik Asit
PMMA	: Polimetil metakrilat
PF ₅ Sty	: Polipentaflorostiren
PSty	: Polistiren
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Biyolojik olarak parçalanmayan petrokimya bazlı biyobozunur olmayan polimerik malzemelerin neden olduğu çevresel atık, birçok çevre sorununu da beraberinde getirmektedir (Rhim and Ng 2007). Son yıllarda, polimerlere olan büyük talep petrol kaynaklarının kısıtlı olması ve çevresel dezavantajlarından dolayı bu malzemelere alternatif yenilenebilir kaynakların önemini arttırmaktadır (Can et.al. 2006).

Biyobozunur, yani doğada bozunan plastikler; nişasta, selüloz, protein gibi doğal polimerlerden üretilmektedir. Doğada bozunabildikleri için çevreyi daha az kirletmekte, atık sorununu azalttığı için tercih edilmektedirler (Ayyıldız 2008). Biyobozunur polimerler biyolojik olarak parçalanması ve yenilenebilir olduğu için de sentetik polimerlerin üzerinde avantajlara sahiptir (Rhim and Ng 2007).

Son yıllarda bitkisel ve hayvansal yağlar, biyobozunur polimer üretimi için yenilenebilir kaynakların en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Hayvansal yağlar doymuş yağ asitlerinden oluşur. Bitkisel yağlar tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşur. Çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşan bitkisel yağlar; mısır, ayçiçek, soya, susam, fındık, keten tohumu yağları bu gruba girer. Bitkisel yağlardan soya yağı, petrole dayalı monomerlere alternatif, yenilenebilir kaynak olarak ilgi çekicidir (Shogren et al. 2004). Yağlar ve yağ asitleri hava oksijeni ve güneş ışığı altında peroksidasyon, epoksidasyon ve propoksidasyon yoluyla polimerik yağ/yağ peroksidi vermek üzere polimerleştirilebilir. Doymamış yağ/yağ asidi otoksidasyonu, iki çift bağ arasındaki metilen grubundan hidrojenin tutulması sonucu, polimerik yağ /yağ asidi peroksitleri meydana gelir ve hiçbir katalizör kullanılmaksızın direk vinil monomerleriyle polimerizasyona uğrattılırlar. Özellikle, polimerik soya yağı, linoleik asit ve linolenik asit, polimerik yağ parçaları içeren bazı vinil polimerlerin blok/graft kopolimerlerini elde etmek için stirenin, metil metakrilatın, n-bütül metakrilatın ve *N*-isopropilakrilamitin serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır (Çakmaklı et al. 2004, 2005, 2007 Allı and Hazer 2007, 2008, 2010). Otokside olan bu

polimerik yağların ve yağ asitlerinin polimerizasyonu tıbbi uygulamalara ışık tutan yeni polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır (Çakmaklı et al. 2005, 2007). Tıbbi uygulamalara yönelik tercih edilen sentetik biyobozunur polimerler ise silikon, poliüretan (PU), poli (glikolik asit) (PGA), poli (D,L-laktik asit) (PLA), poli (laktik-ko-glikolik asit) (PLGA), polikaprolakton (PCL) ve kopolimerleri olarak sıralanabilir (Kohn and Langer 1996). Sentetik biyobozunur polimerler, kontrollü koşullarda üretilen ve bu nedenle genel olarak sergileyeceği davranışlar tahmin edilebilen; bozunma hızı, gerilme dayanımı, elastik modülü vb. gibi fiziksel ve mekanik özellikleri tekrarlanabilen malzemelerdir. Sentetik polimerlerde malzeme safsızlığı da kontrol edilebilir.

Polimerik soya yağı stiren monomeri ile (PSO-g-PSty) graft kopolimeri sentezlenmiştir. Farklı soya yağı bileşime sahip kopolimer membranların MC3T3-E1 hücrelerinin osteoblastik hücrel aktivite üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Yeni bir biyoyumlu kopolimer membran sentezlenmiştir (Tıǧlı et al. 2013).

Polimerik soya yağı ve polimerik linoleik asit peroksit başlatıcıları poli(3-hidroksi alkanoat), metil metakrilat, sitiren ve n-bütül metakrilat ile (PLO-g-PMMA), (PLO-g-PS), (PSB-g-PMMA), (PLina-g-PMMA), (PLina-g-PS), (PLina-g-PnBMA), (PHA-g-PSB-g-PMMA), (PHA-g-PLina-g-PMMA) graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu polimerik yağ/yağ asit kopolimerlerinin dinamik mekanik analizi ve DNA adsorpsiyonu değerlendirilmiştir (Çakmaklı et al. 2013).

Polimerik yağ/yağ asiti metil metakrilatla graft kopolimerleri sentezlenmiş. Sentezlenen bu graft kopolimerlerin mikropartikülleri hazırlanıp hidrofilik bir ilaç için mümkün olan taşıyıcı olarak kullanımı fizibilite için araştırıldı (Kılıçay et al. 2013). Polimerik soya yağı ile dietanol amin reaksiyonu yapılarak hidroksile soya yağı elde edilmiştir (Acar et al. 2013). Sıcaklığa duyarlı NIPAM'ın yağ asitleri ile polimerleştirilerek, sıcaklığa duyarlı ve biyobozunur özelliğe sahip yeni kopolimer elde edilmiştir (Allı et al. 2011).

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 metakrilat; polipropilen glikol, polietilen glikol gibi hidrofilik polimerler blok kopolimere amfifilik özellik kazandırır. Ayrıca yenebilir

yağlar, bakteriyel polyesterler yine bu sentetik polimerlere biyobozunur özellik kazandırır. Bakteriyel polyesterlerin PMMA ve PEG ile graft kopolimerleri (Hazer et al. 1999, 2001) ilaç salınım sistemlerinde; doğrudan soya yağından elde edilen polimer filmleri hücre büyütmede (Çakmaklı et al. 2004, 2005) kullanılarak doku mühendisliği malzemelerine çeşitlilik verirler.

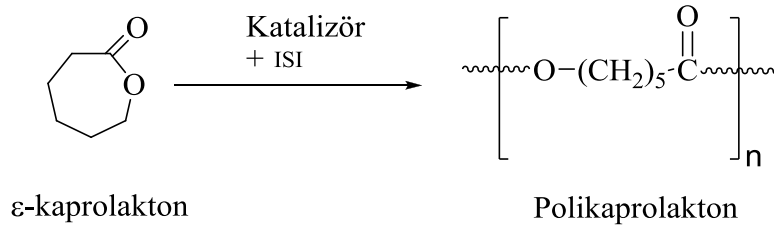
Son zamanlarda, malzeme uygulamaları için uygun olan, üzerinde en çok çalışılan biyobozunur nanokompozitler nişasta, polilaktik asit (PLA), poli (bütilen süksinat) (PBS), polihidroksibütirat (PHB) ve polikaprolakton (PCL) gibi alifatik polyesterlerdir (Sorrentino et al. 2007). Özellikle nişasta, soya yağı ve polilaktik asitten (PLA) geliştirilen biyonanokompozitlerin bariyer ve mekanik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir (Ayyıldız 2008).

Poli (glikolik asit) (PGA), poli (laktik asit) (PLA) ve bunların kopolimerleri polyester sınıfına girmekte ve doku mühendisliği uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar.

Bu polimerler ester bağlarının hidrolizi sonucu çözünmektedir. Hidrofilik yapıları nedeniyle sulu ortamda veya hücre içi koşullarda hızla çözünmekte ve mekanik bütünlüğünü 2 - 4 hafta arasında kaybetmektedirler. Poli (laktik asit) PLA, poli (glikolik asit) PGA ile kimyasal yapı olarak karşılaştırıldığında; poli (laktik asit) PLA'nın tekrar eden birimlerinde ekstra bir metil grubu bulunmakta, bu ekstra metil grubu onu daha hidrofobik yapmakta, suya karşı afinitesini azaltmakta ve hidroliz oranını yavaşlatmaktadır. Hücre içi veya hücre dışına implante edilen PLA yapının çözünüp yok olması birkaç aydan birkaç yıla kadar sürebilmektedir. Doku iskelelerinin istenilen sürelerde çözünüp yok olmaları, poli (glikolik asit) PGA ve poli (laktik asit) PLA'nın farklı oranlarda sentezlenip poli (laktik-ko-glikolik asit) PLGA'ların elde edilmesi ile sağlanabilmektedir. Doku mühendisliği uygulamalarında araştırılmakta olan diğer lineer alifatik poliesterler; poli (kaprolakton) (PCL) ve poli(hidroksi bütirat) (PHB)'dir. PCL ve PHB'nin çözünürlükleri, hidrofobik yapıları nedeniyle, PLA, PGA ve PLGA'ya nazaran daha yavaştır. Poli(α -hidroksi ester) ailesinin bir üyesi olan PCL, yarı kristalin yapısal özelliğe sahip biyobozunur bir sentetik polimerdir. Polyester ailesine mensup PLA, PGA ve PLGA ile karşılaştırıldığında PCL, düşük degradasyon hızına sahiptir (Pitt 1990). PCL birçok farklı polimerle uyumlu karışım oluşturma eğilimindedir. Bu özellikleri sayesinde PCL, doku mühendisliği çalışmalarında hem tek başına, hem de diğer polimerlerle birlikte görev alabilmektedir (Guarino et al. 2008).

PLA, PGA ve PCL, lakton monomerlerinin, 170°C’de, azot atmosferinde, dibütil kalay oksit (Bu₂SnO) katalizörü varlığında gerçekleşen, halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmektedirler (Iroh 1999).

ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonuna uğraması ile PCL sentezi görülmektedir (Şekil 1.1). ε-kaprolakton, çok sayıda farklı monomerle de (etilen oksit, stiren, metil metakrilat, vinil asetat vb.) kopolimerleştirilebilmektedir.



Şekil 1.1 ε-kaprolakton’un halka açılma polimerizasyonuna uğraması ile PCL sentezi.

Amfifilik polimerlerin sentezi anyonik polimerizasyon, halka açılma polimerizasyonu, ATRP ve CLICK reaksiyonları ile zincir boyu iyi belirlenmiş olarak elde edilmektedir. Birçok amfifilik Poli (kaprolakton), poli (glikolik asit), poli (laktik asit) ve kopolimerleri anyonik halka açılma ile atom transfer radikal polimerizasyon yöntemlerinin beraber kullanılmasıyla gerçekleşmektedir (Fujimoto et al. 1992, Parrish et al. 2005, Sha et al. 2005, Tamura et al. 2005, Yuan and Huang 2005, Mespouille et al. 2008)

Son yıllarda, one- pot yöntemi diğer yaygın olarak kullanılan yöntemlere göre bazı avantajları olan farklı teknikler kullanılarak blok veya graft kopolimerlerin sentezinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Le Hellaye et al. 2008, Öztürk et al. 2011, Yu et al 2012). Aynı anda en az iki dönüşüm aşamalarının uygulanabilirliği nedeniyle, homopolimer oluşumuna yol açan yan reaksiyonları en aza indiren bir yöntemdir (Mahanthappa et al. 2005, Liu and Pan 2005, Xu and Huang 2006, Han and Pan 2007, Mori et al. 2008). Halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve tersinir katılma-ayırışma zincir transferi (RAFT) polimerizasyonu siyanoizopropil ditiyobenzoat ve kalay (II) etil-hekzanoat varlığında çözücü olarak toluen kullanılarak polimerizasyonun one-pot kombinasyonu ile poli (2-hidroksietil metakrilat-g-ε-kaprolakton) graft kopolimerleri sentezlenmiştir (Le Hellaye et al. 2008).

One pot polimerizasyonunda, çeşitli kopolimerlerin sentezi için stiren (Mahanthappa et al. 2005, Hong et al. 2006, Cheng et al. 2007), N-izopropilakrilamid (You 2004, Chang et al. 2008), laktid (Shi et al. 2004, Luan et al. 2006, Han and Pan 2007), ε-kaprolakton (Xu et al. 2006, Xu and Huang 2006, Chang et al. 2008), 2-hidroksietil metakrilat kaprolakton (Xu et al. 2006, Xu and Huang 2006), metil akrilat (Luan et al. 2006), 2-hidroksietil akrilat (Luan et al. 2006) ve metil metakrilat (Li et al. 2003) içeren monomerler kullanılarak ROP ve RAFT polimerizasyon teknikleri kombinasyonu kullanılmıştır.

Metal nanoparçacıkların polimer malzeme içine sokulması yeni mekanik, termal, optik, magnetik ve elektronik özelliklere sahip olma fırsatını verecektir (Schimid 1992). Altın, gümüş, palladyum, platin gibi metal nanoparçacıkları kopolimer yapısı içine sokularak yeni özelliklere sahip malzemeler elde edilmektedir. Bunlar arasında altın nanoparçacıkları tıbbi ve biyolojik uygulamalarından dolayı büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir. Metal nano parçacıklar, merkapto gruplarına, karboksilli asit gruplarına, amin gruplarına ve hidroksil gruplarına metal tuzunun tutunması ve sonra NaBH₄ ile metale indirgenmesi şeklinde hazırlanmaktadır (Hostetler et al. 1998, Schmid and Chi 1999, Huang and Murray 2002, Zheng and Dickson 2002, Daniel and Astruc 2004, Nolan S P 2007, Bai et al. 2008, Hansen et al. 2008, Umeda et al. 2008, Jeon et al. 2008, Chen et al. 2008).

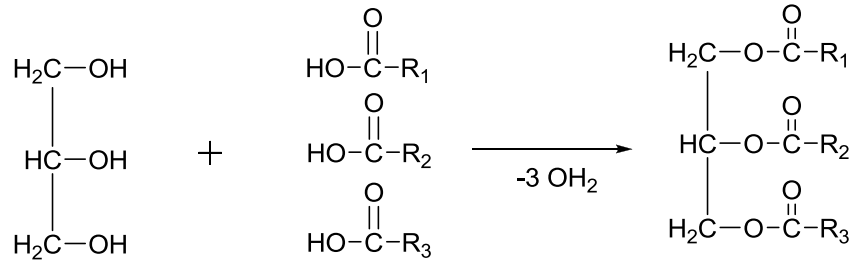
Bu çalışmada, literatürde olmayan yeni biyobozunur graft kopolimerler sentezlendi. Bu yeni biyobozunur graft kopolimerler sentezi için polimerik linoleik asit peroksit başlatıcısı, stiren, pentaflorostiren, metil metakrilat gibi vinil monomeleri, D,L-laktik asit ve ε-kaprolakton gibi biyobozunur monomerler kullanarak biyobozunur graft kopolimerler sentezlendi. Bu sentezlenen graft kopolimerler için serbest radikal polimerizasyonu (SRP), halka açılma polimerizasyonu (HAP) ve nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP) yöntemleri kullanılarak polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yeni biyobozunur özelliğe sahip graft kopolimerler elde edilmiştir. Bu graft kopolimerlerin yapısal ve termal karakterizasyonları ve bazı biyobozunur graft kopolimerler için enzim çözeltisi içerisindeki biyobozunurlukları incelenmiştir.

BÖLÜM 2

YAĞLARIN KİMYASAL YAPISI

Yağlar, çift karbon sayılı (4-24) doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin triesterleridir. Yağ asitleri, uzun, düz zincirli ve çift karbonlu monokarboksilli asitlerdir. Gliserin üç değerli bir alkol olduğundan üç mol yağ asidiyle birleşerek esterleşir. Yağ oluşumunda gliserin kullanıldığı için bunlara gliserit de denir.

Saf yağın bileşiminde C, H, ve O elementleri bulunur. Bu bileşikler suda çözünmediği halde pek çok organik çözücüde çözünürler. Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler.



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

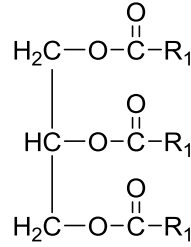
2.1 YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI

Yağlar çok değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Bunları basitten karmaşığa doğru şöyle inceleyebiliriz. Yağların tümüne organik kimyada genel olarak lipit adı verilir. Lipitler kaynakları göz önünde tutularak bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, madeni yağlar, eteri yağlar ve mumlar şeklinde sınıflandırılır.

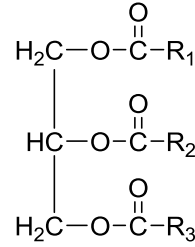
Bitkisel yağlar sıvı veya katı olarak bitkilerin çekirdek veya meyvelerinde bulunur. Zeytin, ayçiçeği, soya fasulyesi, pamuk çekirdeği, badem, yer fıstığı ve hindistan cevizi en önemli bitkisel yağ kaynaklarıdır.

Hayvansal yağlar daha çok koyun, sığır ve balıklardan (özellikle balinadan) elde edilir. Sütten yapılan tereyağı da hayvansal yağdır. Hayvansal yağlar da katı veya sıvı olabilirler. Makina parçalarını yağlamada kullanılan madeni yağlar ester değil, parafin hidrokarbonların karışımıdır. Genellikle petrol ve kömürden elde edilirler ve katı ya da sıvıdırlar. Eteri yağlar veya esans yağları şeklinde adlandırılan yağlar, gliserinden oluşmadığı gibi belirli bir gruba da girmezler. Genellikle karma bileşimlidirler ve karbonlu hidrojenler, alkol, aldehit, keton, fenol, organik asit vb. gruplardan oluşurlar. Doğal olarak bazı bitkilerde bulunan eteri yağlar keskin kokulu ve uçucu sıvılardır.

Yağları oluşturan trigliseritlerin aynı veya farklı olmasına göre; trigliseritleri aynı olan yağlara homojen yağlar, farklı olanlara ise heterojen yağlar denir.



Şekil 2.2 Basit trigliserid.



Şekil 2.3 Karmaşık trigliserid.

Basit gliseritlerin bütün alkil grupları aynıdır. Doğal yağlar değişik yağ asitlerinin teşkil ettikleri karışık gliseritlerdir.

2.2 BİTKİSEL YAĞLARIN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Bitkisel yağlar gliserol'ün (HOCH₂CHOHCH₂OH) uzun zincirli yağ asidi esterlerini içeren bitkisel kökenli suda çözünür olmayan maddelerdir ve 'gliseridler' olarak bilinir. Yağlar oda sıcaklığında katı ya da sıvı halde bulunur. Yağların fiziksel halindeki bu farklılık kimyasal bileşiminden ortaya çıkar.

Sıvı yağlar çoğunlukla doymamış yağ asitlerinden oluşur ve düşük erime noktasına sahiptir. Örneğin oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit gibi. Katı yağlar ise çoğunlukla doymuş yağ asitlerinden oluşur ve yüksek erime noktasına sahiptir. Örneğin laurik asit, palmitik asit ve stearik asit gibi.

Farklı yağların özelliklerindeki farklar büyük ölçüde yağlı asit yapısındaki değişimler tarafından belirlenir ki bitkisel yağların hepsi gliserol miktarından yana aynıdır. Katı ve sıvı yağların ağırlığının % 95'ten fazlasını trigliseridler oluşturur. Diğer % 5'lik kısmı da minor bileşikler olarak adlandırılan mono ve digliseridler, serbest yağ asitleri, fosfatidler, steroller, yağ asitleri, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler bulunur. Bu bileşenler renk, koku ve yağın diğer niteliklerini etkiler.

2.3 YAĞ ASİTLERİNİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Yağ asitleri, genellikle çift sayıda karbon atomu içeren, düz zincirli ve değişik zincir uzunluğuna sahip mono bazik organik asitler şeklinde tanımlanabilir. Doğada bulunan ve yapıları bugüne değin açıklığa kavuşturulabilen yağ asitlerinin sayısı 200'den fazladır. Ancak bu doğal yağ asitleri yanında, bunların çeşitli kimyasal tepkimelere uğramaları sonucu yapıları ile fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen farklı yağ asitleri de, yağların yapısında bulunabilmektedir. Ayrıca doğada bulunan bütün yağ asitlerinin sayı ve yapıları hakkında tam bir bilgiye sahip olunduğu da söylenemez. Özellikle yeni keşfedilen kimi yağ ham maddelerine bağlı olarak, üzerinde yeni çalışılmaya başlanan yağlarda, yapısal farklılık gösteren yeni yağ asitlerine rastlanmaktadır.

İlk çift karbonlu organik asit asetik asittir, fakat yağlarda bulunmaz. Bundan sonra gelen bütanik asit tereyağında bulunur. Eğer yağlar sabunlaştırılırsa yağ asitlerinin tuzları elde edilir. Bu tuzların asitlerle reaksiyonundan yağ asitleri elde edilir.

Yağ asidinin alkil grubundaki bütün bağlar, sigma bağı yani tek bağ ise buna doymuş yağ asidi denir. Bu asitler oda sıcaklığında katı hâlde bulunur.

$C_{15}H_{31} - COOH$ palmitik asit

$C_{17}H_{35} - COOH$ stearik asit

Yağ asidinin alkil grubunda bir veya daha fazla sayıda çift bağ varsa buna doymamış yağ asidi denir. Bu asitler oda sıcaklığında sıvı hâldedirler.

$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$ Linoleik asit

Genel olarak yağ asitlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimi ile molekül ağırlıkları, dolayısı ile zincir uzunlukları arasında çok yakın bir ilişki söz konusudur. Bütün yağ asitleri zayıf asitler olup sudaki çözünürlükleri zincir uzunluğu ile ters orantılı olarak azalan tuzları oluşturur. Yüksek molekülü yağ asitlerinin alkali tuzları yüzey aktif maddelerdir ve sulu ortamda hidrolize olur. Yağ asitlerinin toprak alkali metalleri ve ağır metallerle verdikleri tuzların sudaki çözünürlükleri ise, zincir uzunlukları ile ters orantılı olarak değişim gösterir.

2.3.1 Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması

Doğada bulunan yağ asitlerinin farklı yapılar sergilemesine karşın belirli gruplar halinde incelendiğinde, kendi aralarında aynı seriler oluşturdukları görülür. Ayrıca genel bir görüş olarak, zincir yapısı dallanma göstermeyen, ya da düz zincirli yağ asitleri şeklinde adlandırılan yağ asitleri, yapılarında çift sayıda karbon atomu içerirlerken, zincir yapısı dallanma gösteren izo-yağ asitlerinin içerdiği karbon atomu sayısı, çift ya da tek sayıda olabilmektedir. Ancak yağ asitlerinin zincir yapısındaki farklılıklar, yalnızca düz ya da dallanmış yapıda olmaları ile sınırlı değildir. Bunun yanında substitüe, doymuş, doymamış veya halkalı yapıda olup olmamalarına göre de, bu farklılıklar ortaya çıkabilmektedir.

2.3.1.1 Doymuş Yağ Asitleri

Bütün yağların doğal yapılarında, çift sayıda karbon atomlarından oluşan doymuş yağ asitlerinin yer aldığı bilinmektedir. Genel formülleri, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ya da çok daha genel bir yaklaşımla, R-COOH şeklindedir.

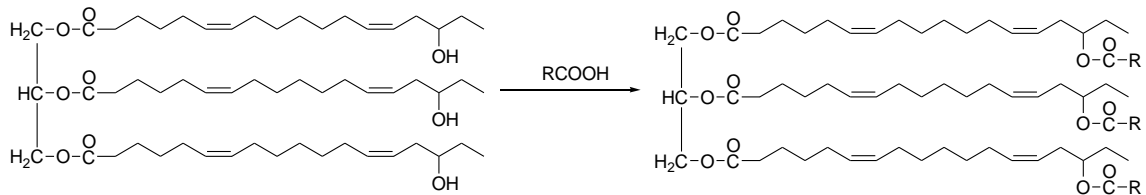
Doğadaki yağların yapısında gliserit formunda olmak üzere en küçük üye olarak, bütirik aside $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-COOH}]$ rastlanmıştır. Bu grubun doğadaki yağlarda rastlanan en uzun zincirli üyesi lignoserik (tetrakosanoik) asittir. Doğada bulunan daha uzun zincirli doymuş asitler, mumların yapısında serbest veya ester formunda bulduklarından, mum asitleri olarak adlandırılırlar.

Doymuş yağ asitleri yukarıda da değinildiği gibi, büyük bir çoğunlukla çift sayıda karbon atomundan oluşmalarına karşın, margarin asidi ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) gibi, yapılarında tek sayıda karbon atomu içeren yağ asitlerine de rastlanabilmektedir. Aynı şekilde insan saçından izole edilen yağda, 7, 9, 11 ve 13 adet karbon atomundan oluşmuş doymuş yağ asitlerinin varlığı da saptanmıştır.

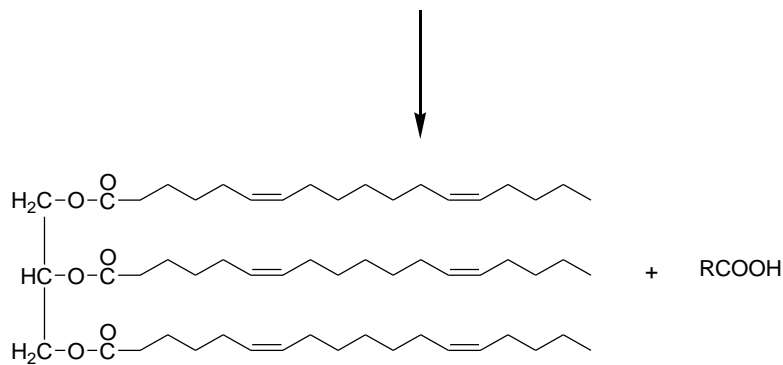
2.3.1.2 Doymamış Yağ Asitleri

Doğal yağlarda bulunan doymamış yağ asitleri, zincir yapısında bir veya birkaç çift bağ, ya da üçlü doymamış bağın yer alması ile karakterize edilir. Yüksek molekül yapısında ve kuvvetli doymamışlık gösteren yağ asitleri üzerinde yapılan çalışmalar, izomerizasyon ve polimerizasyon tepkimelerine çok yatkın olduklarını ortaya koymuştur. Doğada rastlanan tüm doymamış yağ asitleri de, zincir yapıları dallanma göstermediği takdirde, çift sayıda karbon atomu içerir ve aynı sayıda karbon atomundan oluşan doymuş yağ asitlerine kıyasla bilinen çözgenlerde daha kolaylıkla çözünür. Diğer yandan kimi konjuge yapıdaki yağ asitleri ile trans formdaki yağ asitleri dışındaki doymamış yağ asitlerinin erime ve donma noktaları, aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine kıyasla daha düşüktür. Buna karşın kaynama noktaları ile buhar basınçları, aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitleri ile kıyaslandığında, önemli bir farklılık söz konusu değildir. Bu arada doymamış yağ asitlerinin yoğunlukları ile kırılma indisleri aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine kıyasla daha yüksektir.

Hint yağı modifiye edildiğinde hint yağı ikincil ester haline getirilir daha sonra termal ayrılmayla dehidrasyon olmuş hint yağı elde edilebilir. Modifiye olan hint yağı kaplama polimerlerinde kullanılır (Güner et al. 2000).



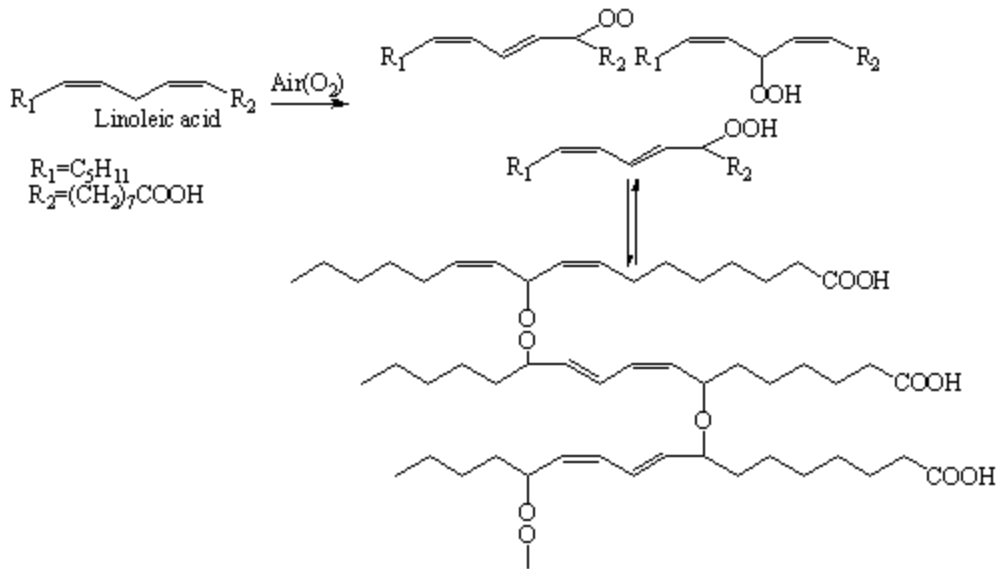
Hint yağının ikincil esterleri



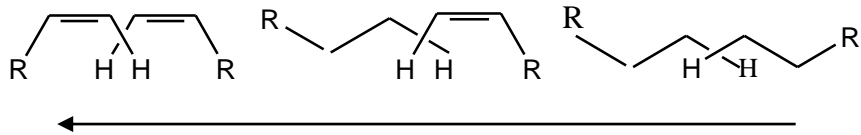
Şekil 2.4 Dehidrasyon olmuş hint yağı (Güner et al. 2000).

2.3.2 Yağ Asidinin Otoksidasyonu

Doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile serbest radikal zincir mekanizması ile otooksidasyona uğrarlar. 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 2.5 Doymamış linoleik yağ asidi otooksidasyon yoluyla peroksidasyonu (Allı and Hazer 2008).



Şekil 2.6 Yağ asidi ve esterlerin otooksidasyon açısından reaktiviteleri (Haward et al. 1967).

Sağdan sola gidildikçe C-H bağının kuvveti azalırken havanın oksijeni ile reaksiyon artar (Haward et al. 1967).

2.3.3 Otoksidasyon Mekanizması

Otoksidasyon mekanizması başlama büyüme ve sonlanma şeklinde olur. Başlama basamağı allil metil grubu içeren doymamış yağ asitinden hidrojen atomu ayrılması ile başlar. Büyüme basamağında, serbest radikal oksijenle reaksiyona girerek peroksi radikaller oluşturur (ROO^\bullet). Bu reaksiyon sonlanma oluncaya kadar devam eder sonlanma basamağında iki

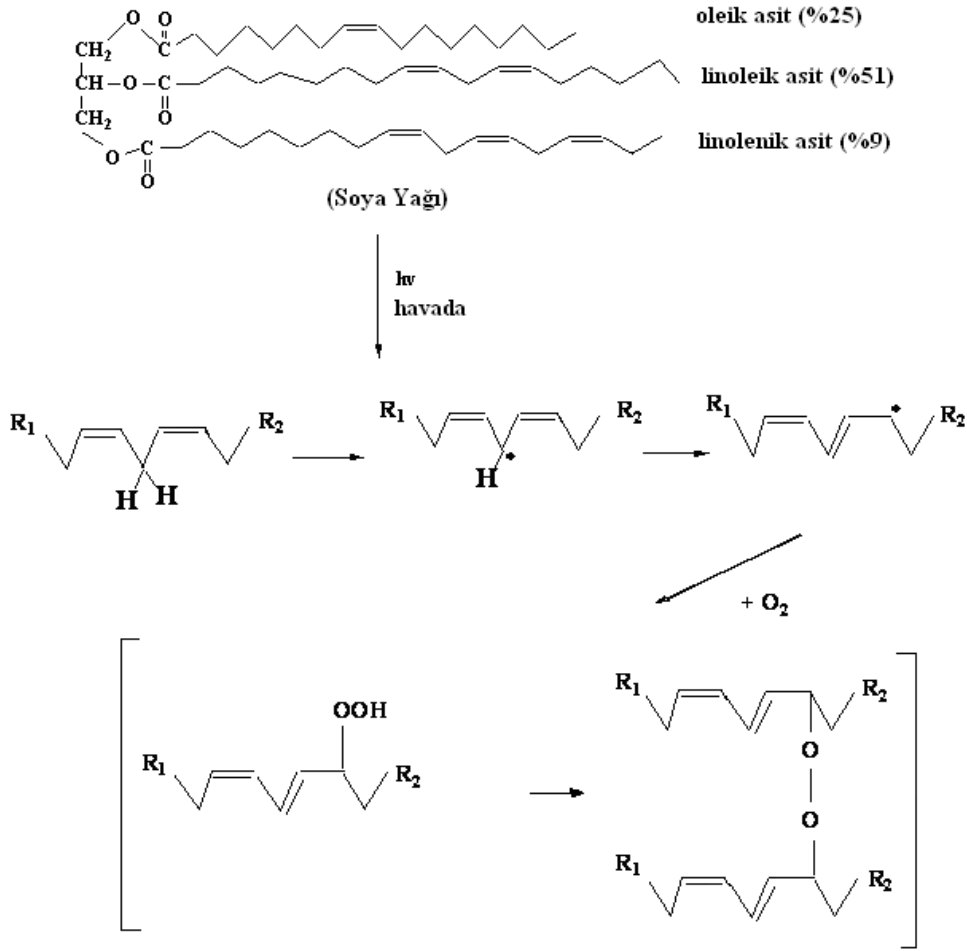
radikal birleşir (Nawar 1996, Güner et.al. 2006). Okside edilmiş yağlar yüksek viskozite ve iyi film oluşturma gibi özelliklerinden dolayı genelde yağ esaslı bağlayıcılarda kullanılır (Bailey et al. 1996).

Otookside olmuş yağ asitleri peroksit içeriklerinden dolayı, serbest radikal polimerizasyonda makroperoksi başlatıcısı olarak kullanılmış ve bazı yeni graft kopolimerler sentezlenmiştir (Allı and Hazer 2008). Otooksidasyonla elde edilmiş polimerik soya yağı NIPAM ile polimerleştirilerek, yeni sıcaklığa duyarlı polimerler elde edilmiştir ve bu kopolimerdeki soya yağı bloklarının yüksek pH aralıklarında hidroliz olduğu gözlenmiştir (Allı and Hazer 2011). Soya yağı peroksitlerinin Fe (III) katalizörü ile hidrosillenmesi sonucu suda şişebilen yeni polimerik malzemeler elde edilmiştir (Keleş and Hazer 2008).

Tıbbi uygulamalara yönelik tercih edilen sentetik biyobozunur polimerler ise silikon, poliüretan (PU), poli(glikolik asit) (PGA), poli (D,L-laktik asit) (PLA), poli (laktik-ko-glikolik asit) (PLGA), polikaprolakton (PCL) ve kopolimerleri olarak sıralanabilir.

Kuruyan yağların otooksidasyonu yöntemiyle çapraz bağlı ve çözünen yağ polimerler elde edildi. Otooksidasyon esnasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit ve epoksitler oluştu (Çakmaklı et al. 2004). Doğal biyobozunur polimerler elde etmek için otooksidasyon sadece havanın oksijeni ile yapıldı.

Bizim laboratuvarlarımızda kuruyan yağların otooksidasyonu yöntemiyle çapraz bağlı ve çözünen yağ polimerler elde edildi. Otooksidasyon esnasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit ve epoksitler oluştu (Çakmaklı et al. 2004) (Şekil 4.6). Doğal biyobozunur polimerler elde etmek için otooksidasyon sadece havanın oksijeni ile yapıldı.



Şekil 2.7 Otoksidasyon esnasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit ve epoksit oluşması (Çakmaklı et al. 2005).

Yağ polimerlerin içerdiği peroksitler nedeniyle, makrobisperoksit başlatıcısı olarak metil-butil-metakrilat ve stiren polimerizasyonda kullanıldı ve böylece polimerik yağ-PMMA-(PSty veya PNBA) blok/ graft kopolimerleri elde edildi. Elde edilen bu polimerlerin tıpta uygulamaları açısından hücre büyüme tabana bakteri yapışması protein yapışması gibi özellikler incelenerek yeni türden doku mühendisliğine uygun malzeme üretim seçenekleri araştırıldı (Çakmaklı et al. 2005, 2007)

BÖLÜM 3

POLİMERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Monomer moleküllerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan tepkimelere polimerizasyon (polimerleşme) denir. Bir polimerizasyon reaksiyonu için her bir monomer molekülünün kimyasal bir reaksiyon sonucunda iki ya da daha fazla bağla diğer monomer molekülüne bağlanabilmesidir. Monomer molekülleri iki ya da daha fazla fonksiyonelliğe sahip olmalıdır. Polimerizasyonu monomerin çeşidi de etkilemektedir. Polimerizasyon yöntemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Bunların arasında en eski metot Carothers'in sınıflandırmasıdır. Buna göre polimerizasyon yöntemleri kondensasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu adı altında ikiye ayrılır. Carothers'in sınıflandırma yöntemi daha sonraları yeterli görülmemeye başlanmıştır, çünkü bazı kondensasyon reaksiyonlarının katılma polimerizasyonunun bazı karakteristik özelliklerini ve katılma polimerizasyonlarının da kondensasyon polimerizasyonunun bazı karakteristik özelliklerini içerdiği anlaşılmıştır. Polimerizasyon yöntemleriyle ilgili en iyi sınıflandırma, polimerizasyon yöntemlerini yine iki ana sınıfa ayıran, polimerizasyon mekanizmalarını esas alan yöntemdir. Bu iki yöntemden biri basamaklı (kondensasyon) büyüme polimerizasyonu ikincisi katılma (zincir büyüme) polimerizasyonudur (Young and Lovell 1991).

Ayrıca, polimerler polimerleşme durumuna göre kontrollü / yaşayan radikal polimerizasyonu olarak da sınıflandırılırlar. Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu, serbest radikal polimerizasyonun uygun reaksiyon şartları altında yürümesi, fonksiyonel monomerlerle çalışılabilme kolaylığı ve çeşitli safsızlıkları tolere edebilme özellikleri ile yaşayan polimerizasyonun zincir uzunluğu kontrolü, dar polidispersite ve iyi tanımlanmış polimerlerin sentez edilebilmesi özelliklerini bir araya getirerek geniş uygulama alanlarına sahip, yeni polimer türlerinin sentezini mümkün kılmaktadır. Bilinmesi gereken, en yaygın kullanılan, kontrollü büyüme mekanizmaları; (a) Atom Transferi ile Tersinir Deaktivasyon-Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) (Matyjaszewski and Xia 2001), (b) Eşleşme ile Tersinir Deaktivasyon Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (Nitroksit Aracılıklı

Polimerizasyon) (Hawker et al. 2001), (c) Dejeneratif Transfer-Tersinir Katılma-Ayrışma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) (Mayadunne et al. 1999).

3.1 BASAMAKLI (KONDENSASYON) POLİMERİZASYON

Basamaklı polimerler; kondensasyon, Micheal Katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu türü organik tepkimelerle hızlandırılabilir. Bu tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondensasyon tepkimeleridir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez “kondensasyon polimerizasyonu” kavramı kullanılır. Bu yöntemde herhangi iki molekül türü arasında adım adım reaksiyon meydana gelerek polimer zinciri büyür. Basamaklı polimerizasyonunda polimerizasyon derecesi reaksiyon süresince sürekli olarak artar ama monomer derişimi polimerizasyonun daha ilk anlarında hızla azalır. Polimerlerin molekül ağırlığı zamanla artar.

Kondensasyon polimerizasyonu en az iki tane fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır.

3.2 KATILMA (ZİNCİR) POLİMERİZASYONU

Katılma (zincir büyüme) polimerizasyonunda büyüyen zincir üzerinde reaktif bir uç grup bulunduran monomerin reaksiyonu ile polimer zincirinin büyümesini sağlayan polimerizasyon tekniğidir. Katılma (zincir büyüme) polimerizasyon reaksiyonu, monomer ve zincirin büyümesini sağlayan başlatıcının reaksiyonuyla yürür. Katılma (zincir büyüme) polimerizasyonunda düşük monomer dönüşümlerinde yüksek polimerizasyon derecesi elde edilir ve monomer derişimi reaksiyon süresince çok fazla değişmez Katılma polimerleri, çoğunlukla doymamış bağlar içeren ya da halkalı monomerlerden başlanarak sentezlenirler. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini oluştururlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütelli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

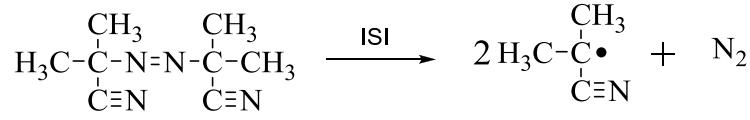
Oluşan aktif merkezin cinsine göre de; serbest radikal, anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılma polimerizasyonu olarak sınıflandırılırlar (Lenz 1968).

Halka açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer moleküller arasında tepkime gözlenir ve monomerden büyük iki molekül tepkimeye giremez. Bu özellikleri açısından halka açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemekte ancak bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılmaktadır.

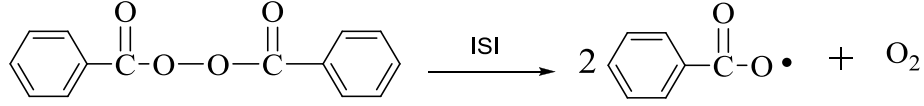
3.2.1 Serbest Radikal (Zincir) Polimerizasyonu

Zincir polimerleşmesinin radikalleri üzerinden yürüten polimerleşme yöntemine serbest radikal polimerizasyonu denir. Serbest radikal, eşlenmemiş elektronlara sahip reaksiyona yatkın, ara üründür. Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları serbest radikal polimerizasyonda gerçekleşen adımlardır. Serbest radikal polimerizasyon, ısı veya ışık yardımıyla parçalanarak radikal üreten başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yolla genellikle doymamış monomerler polimerleştirilir. Serbest radikal polimerizasyonları, bir serbest radikali bulunan aktif merkez uca monomerin eklenmesiyle büyür. Her yeni monomerin polimer molekülüne ilavesiyle aktif merkez yeni oluşan zincir ucuna transfer olur. Zincir reaksiyonları böyle devam eder. Sonlanma adımında, polimer radikalinin uçtaki tek elektronunu vermesi nedeniyle bu sonlanma reaksiyonlarına 'transfer reaksiyonları' da denir. Zincir transferleri monomere, başlatıcıya çözücüye veya polimere olabilir (Saçak 2002).

2,2'-Azobisisobütironitril (AIBN) ve benzoil peroksit serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan en önemli başlatıcılardır. Aşağıdaki tepkimeye göre parçalanırlar. 2-siyonopropil radikali ve benzoil oksi radikali verirler.



2,2'-azobisizobütironitril 2-siyonopropil radikali
(AIBN)



benzoil peroksit benzoil oks radikali

Şekil 3.1 Bazı serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları.

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

3.2.2 İyonik Katılma Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağın bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir. İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin etkisi serbest radikal polimerizasyonundan farklı olarak sadece monomer moleküllerinin aktifleşmesi ile sınırlı kalmaz, diğer basit tepkimelerin gidişini de etkilerler. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir. Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler (genellikle karbanyon). İyonik polimerizasyonlarda başlama ve sonlanma reaksiyonları çok çeşitli yollar üzerinden ilerlemektedir. Polimer zincirlerinin aynı yüklü son grupları arasında bimoleküler bir reaksiyon görülmeyip, genellikle sonlanma, büyüyen zincirin mono moleküler bir reaksiyonuyla ya da monomer veya çözücüye transferiyle gerçekleşmektedir (Kumar and Gupta 1998).

3.2.3 Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerleri koordinasyon bağları ve zayıf kimyasal bağlardan meydana gelen metal iyonu ve organik ligandların oluşturduğu sistemlerdir (Bailar et al. 1964). Koordinasyon polimerizasyonu 1950'lerde Ziegler ve Natta tarafından kendi adlarıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin (stereo spesifik katalizörler) polimer sentezinde kullanılmasıdır (Saçak 2002). Bu polimerizasyonla radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilmeyen polimerik yapılar çok daha ılımlı koşullarda elde edilebilmektedir. Koordinasyon polimerizasyonu dışında iyonik polimerizasyon yöntemi de belli stereo düzende polimerler verebilmektedir. Radikal polimerizasyonda, polimer taktisitesi kontrol edilemez ve her zaman analitik polimerler elde edilebilir. Koordinasyon polimerizasyonuna stereo spesifik polimerizasyon, bu yöntemle elde edilen polimerlere ise stereo spesifik polimer denir (Saçak 2002).

3.3 HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU

Halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonu (ROP) biyobozunur ve yenilenebilir türetilmiş malzemelerin sentezi için önemli bir yöntemdir (Jianming et al. 2014). Halkalı bileşiklerin polimerizasyonunda kullanılan bir tekniktir. Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli (bütilen oksit), poli (etilen oksit), poli (etilen imin), poli (kaprolaktam) halka açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir (Saçak 2002).

Halka açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer moleküller arasında tepkime gözlenir ve monomerden büyük iki molekül tepkimeye giremez. Bu özellikleri açısından halka açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir (Saçak 2002).

Halka Açılma polimerizasyonu bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılır. Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur. Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere

ulasılır, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemlerinde basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son asamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir. Katılma polimerizasyonunda herhangi bir denge tepkimesi söz konusu değil iken bazı halka açılma polimerizasyonu sistemleri basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler (Saçak 2002).

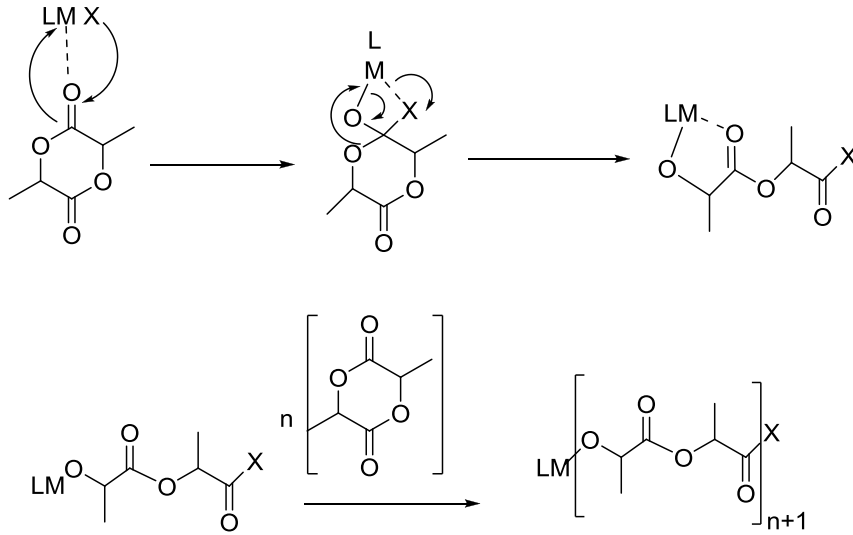
3.3.1 Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

Halka açılma polimerizasyonu halkalı ester için mekanizmanın keşfedilmesi polimerizasyon sürecini kontrol eden katalizörün tasarımı ve sentezlenmesi için teorik rehberlik sağlar (R. Jianming et al. 2014). Halkalı bileşiklerin bazıları metatez, katalizörsüz halka açılma veya radikalik halka açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de, halka açılma polimerizasyonu genel olarak anyonik veya katyonik mekanizmayı izler. Polimerizasyonun başlamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmiştir. Mekanizmaların birisinde halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürünün genellikle bir oksonyum iyonu oluştuğu öne sürülür.

Önerilen diğer mekanizmada, katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, bir başka monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler.

Çoğu halka açılma polimerizasyonu sisteminde polimerizasyonu hangi mekanizma üzerinden ilerlediği ayırt edilemez. Anyonik polimerizasyonunda kullanılan alkali metaller, metal alkiler gibi kimyasal veya katyonik katılma polimerizasyonunda kullanılan kuvvetli protonik asitlerdir. Lewis asitleri gibi kimyasallar halka açılma polimerizasyonunu başlatabilirler (Saçak 2002).

Bir metal oksit başlatıcıya bağlanabilen substrat halka açılma işleminde ilk adım olarak öngörülmektedir (Şekil 3.2). Laktid:metal kompleksi 1:1'lik yapısal karakterizasyon halka açılma tepkimesi ile gerçekleşen metal koordinasyonu makul olarak kabul edilebilir olsa da henüz tam olarak bilinmemektedir (Chisholm et al. 2008).



Şekil 3.2 Katalizör kullanarak laktidin halka açılma polimerizasyon reaksiyonu. L: ligand, M: metal, X: başlatıcı grup (Chisholm et al. 2008).

3.4 YAŞAYAN/KONTROLLÜ RADİKAL POLİMERİZASYON

Yaşayan kontrollü radikal polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyonudur. Bu tür polimerizasyonlarda, polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar devam ettiği gibi ekstra monomer ilavesinde de polimerizasyonun devamı söz konusu olmaktadır. Bu yaşayan özellik sayesinde başlangıç monomer / başlatıcı oranı değiştirilerek, sonuç polimerin tahmin edilebilir bir molekül ağırlığına ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahip olması sağlanabildiğinden mükemmel yapıli polimerlerin ve kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntemdir.

Yaşayan terimi ilk olarak M. Szwarc tarafından ortaya konulmuştur. M. Szwarc 1956 yılında sodyum ile naftalin tepkimesi yaparak elde ettiği bir tür başlatıcıyı (sodyum naftalin) ve stiren monomerini kullanarak oluşturduğu polimerizasyonun çok hızlı gerçekleştiğini, birkaç saniye içinde bittiğini gördü. Bundan sonra bir miktar daha stiren kattığında onun da polimerleşmenin devam ettiğini farkettil. Molekül ağırlıklarını ölçtüğünde ise ikinci işlem sonucunda bir artmanın var olduğu ortaya çıktı. Daha sonra bir miktar bütadien ekledi. Ve polimerleşmenin gerçekleştiğini ve ürünün tam bir düzenli polimer olduğu ortaya çıktı. Böylece bu tür polimerlere yaşayan polimerler adı verildi (Akar 1989).

Bir sistemin “yaşayan” olabilmesi için, başlangıç basamağının, ilerleme basamağından çok daha hızlı olması gerekmektedir. Bunun aksi gerçekleştiği takdirde, oluşacak ilk zincirler, sonraki aşamada oluşan zincirlerden ister istemez daha uzun olmaktadır.

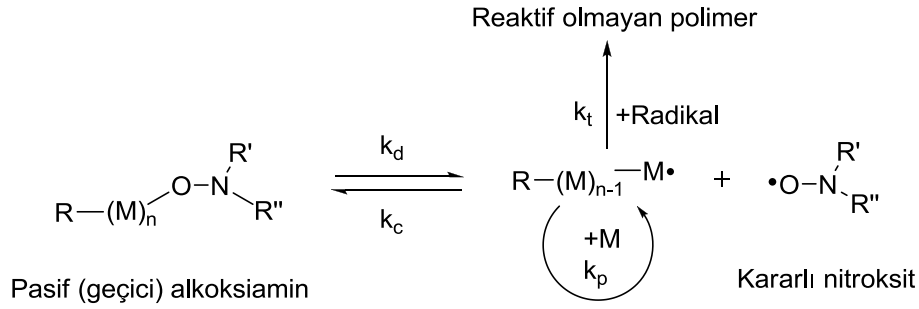
Yaşayan polimerizasyonlar, ortalama polimerleşme derecesinin ve değerinin monomer dönüşümüyle doğrusal olarak artması ve aktif merkezlerin ardışık olarak monomer katılmasına olanak vermek üzere yeterli kararlılığa sahip olması gibi kriterlerle gerçekleştirildiği takdirde, sonuçta dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimer ve kopolimer elde edilmesi gibi üstün özellik göstermelerinden dolayı klasik polimerizasyonlardan ayrılmaktadırlar. Yaşayan polimerizasyonların sahip oldukları bu avantajların yanında, başlıca dezavantajları da reaksiyon şartlarının çok büyük titizlik gerektiriyor olmasıdır. Kullanılan tüm cam malzemelerin neminin uzaklaştırılmış olması yanında kimyasalların da özenli bir şekilde saflaştırılıp susuz olmaları şartı aranmaktadır. Bu tür reaksiyonlar, genellikle inert atmosferde, yüksek vakum altında ön hazırlıklarla ve schlenk line teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Bütün 1999).

Son yıllarda birçok monomere başarıyla uygulanabilen etkili üç CRP yönteminden söz edilmektedir; Nitroksit Vasıtasıyla Radikal Polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Radical Polymerization, NMP) (Benoit et al. 1999; . Hawker et al. 1996). Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) (Matyjaszewski et al. 1997; Matyjaszewski et al. 1998; Angot et al. 1998) ve Tersinir Ekleme-Katılma Zincir Transfer (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT) (Chiefari et al. 1998; Chong et al. 1999; Mayadunne et al. 2000) yöntemi. Bu yöntemler arasındaki en önemli fark kullanılan deaktivatörlerdir. NMP için kullanılan deaktivatörler nitroksitlerdir (Benoit et al. 1999; Cuervo-Rodriguez et al. 2004). ATRP için halojen metal iyonu ($X = Br$ veya Cl) ve RAFT için ditiyoesterlerdir.

3.4.2 Nitroksit-Vasıtasıyla Radikal Polimerizasyonu (NVRP)

Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan Nitroksit-Vasıtasıyla Radikal Polimerizasyonu (NVRP) yönteminin genel mekanizması gösterilmektedir (Şekil 3.3). Çok aktif olmayan (pasif) polimerik alkoksiaminler k_d hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışırlar. Daha sonra nitroksitle tekrar birleşerek (k_c) denge reaksiyonunu oluştururlar. Bu denge reaksiyonu yavaşça büyüyen nitroksit ve yavaşça azalan çoğalan

radikal derişimi ile karakterize edilir. Aynı zamanda da monomerin ilavesiyle çoğalma adımı (k_p) gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük çoğunluğu reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma adımı (k_t) meydana gelir. Birçok durumda yüksek derecede nitroksit uç grup fonksiyonelliğine, başlangıçta kullanılan alkoksiamin derişimi ile orantılı molekül ağırlığına ve artan dönüşümle azalan heterojenliğe sahip polimerler elde edilmektedir. Polimerizasyonun ilk anlarında polimer ortamında oluşan radikallerin reaksiyona girmesi sterik olarak mümkündür ve reaksiyon ortamı viskoz değildir.



Şekil 3.3 NVP yönteminin genel reaksiyon mekanizması.

Nitroksit-vasıtasıyla polimerizasyon (NVP) genellikle stiren ve türevlerine uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Fakat şimdilerde, akrilatlar, 3-dienler ve akrilonitril gibi birçok monomere uygulanabilmekte ve böylece kontrollü bir molekül ağırlığı ile düşük heterojenlik indisine sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Değişik yapıdaki başlatıcıların kullanılması ile farklı yapılarda polimerler sentezlenebilmektedir. Örneğin, multi-reaktif başlatıcılar yıldız ve graft polimerler, çok-dallı polimerler ve dendrimer polimerler gibi karmaşık yapılara sahip moleküler yapıların sentezine olanak sağlar. Kütle (bulk) ya da çözelti polimerizasyonu gibi homojen şartların yanı sıra, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi heterojen şartlar altında da NVP reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca NVP, ATRP için gerekli olan ilave metal kompleksler kullanılmadığı için basit bir tekniktir. Bu nedenle ürünlerin saflaştırılması da kolaydır.

BÖLÜM 4

BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Biyobozunurluk, doğal yollarla kısa sürede bozunabilen polimerlere verilen isimdir. American Society for Testing Materials (ASTM) tarafında yapılan tanıma göre, biyobozunur polimerler, doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile çözünebilen polimerlere denir (Narayan and Schaaf 1992). Doğal biyobozunur polimerler ise, doğal polimerlere dayanıklılıklarını artırmak için sonradan eklenen birkaç monomerden oluşurlar. Biyobozunur malzemeler doğaya bırakıldıklarında mikroorganizmalar tarafından kolaylıkla parçalanırlar; böylece çevre kirliliğinin azalmasına önemli ölçüde katkı sağlarlar (Vasant and Hollinger 2004). Yapılan birçok araştırmada iletken polimerlerin fiziksel özelliklerini geliştirmek için aşırı kopolimerleri ve kompozitleri sentezlenmektedir (Schmidt et al. 2004). Plastik ve tekstil gibi alanlarda kullanılabilmesi için iletken polimerlerin petrol ürünleri ile birlikte değerlendirilmektedir. Bu yolla sentezlenen malzemeler biyobozunur olmadığı için çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Petersson and Oksman 2006). İnsanların giderek artan şekilde harcamalar yaparak çevreyi korumaya çalıştığı günümüzde doğal içerikli polimerik malzemelerin sentezlenmesi oldukça önemlidir. Bu sebeple günümüzde sentetik polimerlerin yerini biyobozunur polimerler almaya başlamıştır. Bu amaca yönelik önerilen sistemler; sentetik biyopolimerler, doğal biyopolimerler, sentetik/biyopolimer kompozitlerdir.

Sentetik biyopolimerler mekanik olarak oldukça yüksek performansa sahip olmaları ve doğada hızlı bir şekilde parçalanmalarına rağmen üretimleri oldukça zor ve maliyetlidir. Bu sebeple de kullanımları henüz yaygın hale gelmemiştir. Doğal polimerler ise ucuz ve yenilenebilen kaynaklara dayalı üretilmelerine rağmen işlenmeleri zor, mekanik özellikleri düşük olduğundan plastik yapımında doğrudan kullanılmaları bugüne dek mümkün olamamıştır. Bu sebeple günümüzde doğal biyopolimerlerin sentetik polimerlerle belirli oranlarda işlenmesiyle elde edilen sentetik/biyopolimer kompozitleriyle ilgili çalışmalar giderek artmaktadır.

Çizelge 4.1 Biyobozunur ve Bozunmayan Polimerler.

Sentetik Polimerler			Doğal Polimerler	
Biyobozunur Polimerler	Alifatik Poliesterler	Poli(L-Laktik Asit)	Polisakkaritler	Hyaluronan
		Poli(DL-Laktik Asit)		Aljinat
		Poli(Glikolik Asit)		Kitosan
		Poli(Laktik-ko-Glikolik Asit)		Nişasta
		Poli(ϵ -Kaprolakton)	Proteinler	Kollajen
		Poli(Hidroksialkonoat)		Jelatin
		Poli(Propilen Fumarat)		Fibrin
		Poli(1,3-Trimetilen Karbonat)		
		Poli(Ester-Üretan)		
Bozunmayan Polimerler	Poli(Tetrafloro Etilen)			
	Poli(Etilen Tereftalat)			
	Poli(Propilen)			
	Poli(Metil Metakrilat)			
	Poli(N-İsopropil Akrilamid)			

Doğal biyopolimerler biyolojik olarak parçalanması ve yenilenebilir olmasının yanında yenilebilir olduğu için de sentetik polimerlerin üzerinde avantajlara sahiptir (Dursun et al. 2010).

Polimerin bozunması, genellikle polimer moleküllerinin ana zincirlerin veya yan zincirlerin termal aktiviteler, oksidasyon fotoliz, radyoliz, hidroliz gibi etkiler ile gerçekleşir. Bazı polimerler, canlı hücreler veya mikroorganizmaların bulunduğu biyolojik çevre şartlarında bozunmaya uğrarlar. Bu biyolojik çevreler içerisine deniz, toprak, nehir, göl, insan ve hayvan bedeni girer (Chandra and Rustgi 1998, Amass 1998).

Biyopolimerler, bu biyolojik çevrelerde hem enzimatik hem de enzimatik olmayan yollarla parçalanabilir. Her ne kadar mikroorganizmalar tarafından hidrolitik veya oksidatif bozunan bu polimer biyopolimer olarak adlandırılrsa da bu tanımlama biyopolimerler kategorisinde bulunan PLA için tam anlamıyla geçerli değildir. Çünkü PLA, enzimatik olarak bozunabildiği gibi ortamda su buharı olduğunda oda sıcaklığında dahi enzim olmaksızın hidrolize uğrayarak parçalandığı bilinir. PLA, vücudumuzda monomerlerine ve oligomerlerine parçalanır ve polimerden hiçbir iz kalmaz. Yani enzimatik olmayan yollarla da olsa biyolojik çevrede kaybolur. Bu nedenle son olarak biyopolimerleri daha geniş anlamıyla; biyolojik çevrelerde,

insan vücudunda belli bir süre sonra tamamen kaybolan polimerler olarak tanımlanarak bir tanım karmaşasının oluşmaması sağlanmıştır (Ikada and Tsuji 2000).

4.1 SENTETİK BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Sentetik biyobozunur biyopolimerler poliortoesterler, polianhidritler, poliesteramidler, poliiminokarbonatlar, polisfosfenezler, alifatik poliesterler ve poli (alkil-2-siyanoakrilat)'dır. Günümüzde çok sayıda biyobozunur polimer biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılan poli (α -hidroksi) asitlerden poli (L-laktik asit) (PLLA), poli (glikolik asit) (PGA) ve bunların polikaprolakton (PCL) ile hazırlanan kopolimerlerdir. Poli (α -hidroksi) asitler istenilen biyobozunma hızında sentezlenebilmeleri, vücut ile mükemmel uyum göstermeleri, bozunma sonucu oluşan ürünlerin toksik olmaması ve istenilen mekanik özelliklerde ürün hazırlayabilme olanaklarından dolayı, yara örtü malzemeleri, ilaç salım sistemleri, implantlar ve ameliyat iplikleri gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılırlar (Langer and Chasin 1990, Bronzino 1990).

4.1.1 Polilaktik Asit

Polilaktik asit mısır, şeker pancarı gibi yenilenebilen kaynaklardan elde edilen çok yönlü alifatik poliesterdir. İyi özelliklere sahip polimer olmasına rağmen üretim maliyeti nedeniyle endüstriyel kullanımı sınırlıdır (Lipinsky and Sinclair 1986). PLA ilk kez 1932 yılında Carothers tarafından (Du Pont'da) bulunmuştur. İlk kullanımı ise Amerika'da 1974 yılında ameliyat dikişi malzemesi şeklinde olmuştur (Mehta et al. 2005). PLA'nın toksik olmadığı uzun yıllar süren araştırmalardan sonra kesinleşmiştir.

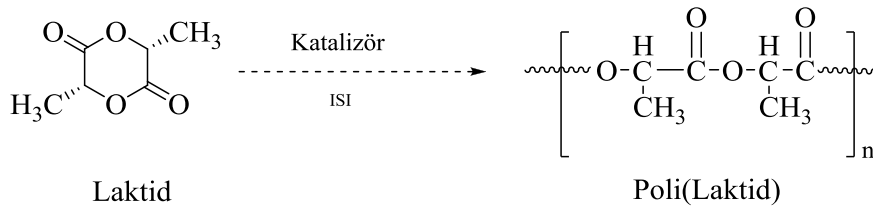
Poli(laktik asit) kiral bir moleküldür ve iki adet aktif forma sahiptir; L- ve D- laktik asit (Chen and Cheng 2008). Bu monomerlerin polimerizasyonu ile semi-kristalin bir yapı ele geçer. Rasemik (D,L)- laktik asit ve mezo laktik asit polimerizasyonu ile amorf polimer oluşur. Poli(L-laktik asit) kristalin (~% 37) bir polimer olup, camsı geçiş sıcaklığı 60-65 °C ve erime noktası da yaklaşık olarak 175 °C'dir. PLLA yüksek gerilme mukavemeti ve düşük uzama gösterirken, yüksek modüle sahiptirler. PGA'ya göre daha hidrofob olan PLLA daha düşük bozunma hızı sergiler. Bozunma hızı polimer kristalinite derecesine ve ağ yapının porozitesine bağlıdır. Poli(D,L- laktik asit) (PDLLA) amorf bir polimerdir ve camsı geçiş sıcaklığı 55-60 °C arasındadır. Amorf yapısı sebebiyle PLLA'ya göre daha düşük

mukavemete sahiptir (~1.9 GPa). PDDLÄ, mükemmel implant performansı sayesinde biyomedikal uygulamalarda özellikle ortopedik malzeme olarak kullanılmaktadır (Weng et al. 2008). Ayrıca PDLÄ in vivo uygulamalarda yüksek biyouyumluluk ve osteokondüktif potansiyel sergilemektedir. PLA hidrolitik bozunmaya uğrar. İnsan metabolizmasında bozunmaya uğrayan PLA yan ürün olarak laktik aside ve ardından da sitrik döngü ile su ve karbon dioksit dönuşür.

PLA'nın diğer biyopolimerlere göre yenilenebilir kaynaklardan oluşması, enerji tasarrufu sağlanması, hidroliz ve alkoliz yoluyla laktik aside parçalanması, toprağa karıştığında gübre etkisi yapması, kolay modifikasyonlar ile fiziksel özelliklerinin değiştirilebilmesi yönlerinde daha avantajlıdır (Dorgan et al. 2000).

Laktik asidin halkalı dimerine laktid denir. Laktid, L-laktid (LL-laktid), D-laktid (DD-laktid) ve mezo laktid (DL-laktid) olmak üzere 3 farklı izomerik yapılarda bulunabilir, D-laktid ve L-laktidin bir arada olduğu razemik karışım şeklinde de bulunabilir. Düşük moleköl ağırlıklı PLA'nın düşük basınçta depolimerizasyonu ile L, D ve mezo laktidler oluşur (Averous 2004).

Laktik asidin halkalı dimeri (3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione) gelişi güzel halka açılması polimerizasyonu ile sentezlenir (Şekil 4.1).

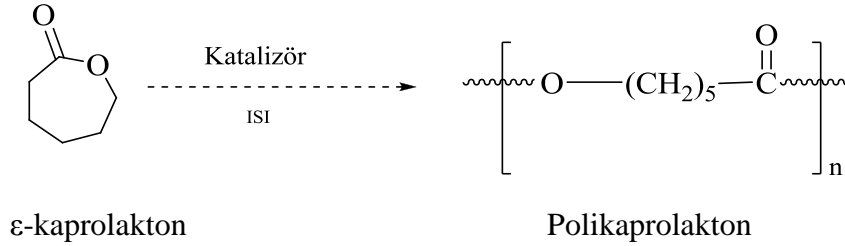


Şekil 4.1 PLA'nın halka açılması polimerleşmesi ile sentezi.

PLA da doku iskelesi üretiminde çok kullanılan bir polimerdir. PGA ile kimyasal yapı olarak karşılaştırıldığında; PLA'nın tekrar eden birimlerinde ekstra bir metil grubu bulunmakta, bu ekstra metil grubu onu daha hidrofobik yapmakta, suya karşı ilgisini azaltmakta ve hidroliz oranını yavaşlatmaktadır. Hücre içi veya hücre dışına implante edilen PLA yapısının parçalanıp yok olması birkaç aydan birkaç yıla kadar sürebilmektedir (Miller et al. 1977).

4.1.2 Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton biyobozunur bir polyesterdir. İlk olarak Carothers tarafından halka açılması polimerizasyonu ile ϵ -kaprolaktondan üretilmiştir (Şekil 4.2) (Middleton and Arthur 2000).



Şekil 4.2 PCL'nin halka açılması polimerleşmesi ile sentezi.

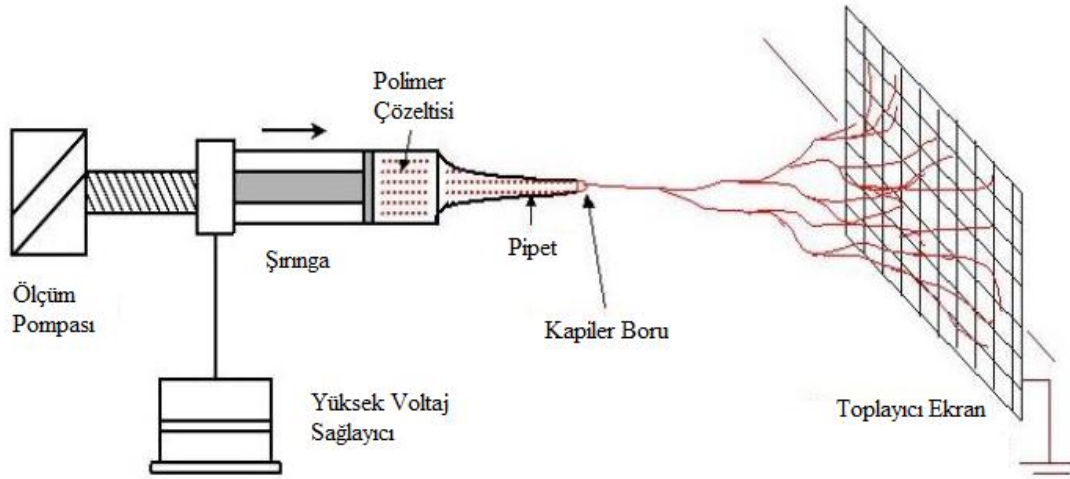
Erime sıcaklığı $58-63^{\circ}\text{C}$, camsı geçiş sıcaklığı ise -60°C civarındadır. Hidrofobik yapıdadır, oda sıcaklığında kauçuğumsu özellik gösterir. Yarı kristalindir ve kristalinitesi % 45 civarındadır. PCL ve kopolimerlerinin bozunma mekanizması PLA'ninkine benzer şekilde iki aşamada gerçekleşir. Önce hidrolitik esterler kırılır ve oligomerik türlerin difuzyonu nedeniyle de ağırlık kaybına uğrar. Yüksek molekül ağırlıklı PCL'nin ($M_n > 50000$) bozunumu oldukça yavaş olup dokudan tamamen ayrılması 3 yıl almaktadır (Gabelnick 1983).

Poli ϵ -kaprolakton laktat ile kopolimerleştirildiğinde camsı geçiş sıcaklığı yükselmektedir. Poli ϵ -kaprolaktonun biyobozunması son 30 yıldır yoğun olarak çalışılan bir konudur. Laktat polimerleri gibi PCL ve kopolimerleride *in vivo* ve *in vitro* ortamda yığın hidroliz ile bozunabilirler. Polimerlerin bozunma hızı oluşturulacak biyomalzemenin şeklini ve büyüklüğünü de etkilemektedir. Poli ϵ -kaprolakton 1970'den beri yara örtü malzemesi olması için çalışılan biyoyumlu bir malzemedir. PCL hem *in vivo* hem de *in vitro* biyoyumluluğundan ve etkinliğinden dolayı FDA tarafından medikal kullanımda onay almıştır. Toksik özellikleri çok düşük ve birçok ilaç için yüksek geçirgenliğe sahip olduğundan kontrollü ilaç salımında tercih edilen bir malzemedir. PCL hem yumuşak doku hem de sert doku ile uyumlu olduğu için doku iskelesi olarak da kullanılabilir (Abraham 1994).

BÖLÜM 5

ELEKTROSPİN İLE NANO-FİBER ÜRETİMİ

Bu işlemin patenti 1934 yılında Formhals tarafından alınmıştır. Bu yöntem ile elektrostatik güç kullanarak polimer liflerinin üretimi sağlanmaktadır. Elektros핀 işleminde yüksek voltaj polimer çözeltisinin yüklenen elektrığe tepki oluşturması için kullanılır. Böylece polimer çözeltisi kuruyarak katılaşır ve polimer lifleri ayrılır (Fang and Reneker 1997, Kim and Reneker 1999). Elektrodun biri kapiler tüp içerisinde bulunan polimer çözeltisine diğeri ise toplayıcı ekrana bağlanır. Kapiler tüpün sonuna elektrik alanı uygulanır. Bu da sıvının yüzeyinde bir yüklenmeye neden olur (Doshi and Reneker 1995). Elektrik alanı şiddeti arttırıldığı zaman kapiler tüpün ucunda sıvının yarıküre yüzeyi gerilerek uzar. Kapiler tüpün ucundan polimer çözeltisi katılaşarak dışarı atılır. Polimer lifleri metal ekran yüzeyinde toplanır.



Şekil 5.1 Elektros핀 oluşumunun şematik gösterimi.

Bu işlemi etkileyen iki genel parametre vardır. Bunlar sistem parametreleri ve işlem parametreleridir. Sistem parametreleri; Molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı, polimerin yapısı (doğrusal, dallanmış) ve çözeltinin viskosite, iletkenlik, yüzey gerilimi gibi özellikleridir. İşlem parametreleri; Elektrik potansiyeli, akış hızı, konsantrasyon, kapiler tüp

ile toplayıcı ekran arasındaki uzaklık, çevredeki parametreler (sıcaklık, nem) ve hedef ekranın hareketidir. Bu parametrelerin değişmesi ile fiberlerin çapı değişmektedir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL KISIM

6.1 KULLANILAN MADDELER

- 1. Linoleik asit:** ($C_{18}H_{32}O_2$) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.
- 2. ϵ -kaprolakton:** ($C_6H_{10}O_2$) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Vakumda destilleme işleminde orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır
- 3. D,L-Laktid (3,6Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione):** ($C_6H_8O_4$) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.
- 4. Kalay (II) etil-2 hekzanoat:** ($C_{16}H_{30}O_4Sn$) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.
- 5. Stiren:** Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Kullanılmadan önce bazik alümina kolonundan geçirilmiştir.
- 6. Pentaflorostiren:** Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Kullanılmadan önce bazik alümina kolonundan geçirilmiştir.
- 7. Metil metakrilat:** Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Kullanılmadan önce bazik alümina kolonundan geçirilmiştir.
- 8. Lipaz:** Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.
- 9. PBS:** Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.
- 10. Sodyum azid:** Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.
- 11. Kloroform:** ($CHCl_3$) Merck firmasından alınmıştır. Kalsiyum hidrür (CaH_2) üzerinden destile edilip kullanılmıştır.
- 12. Petrol eteri:** Merck firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.

13. Metanol (MeOH): (CH_3OH) Merck firmasından alınmıştır. % 99,9 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

14. Tetra hidrofuran: ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) Merck firmasından alınmıştır. Kalsiyum hidrür (CaH_2) üzerinden destilleme edilip kullanılmıştır.

15. Dietil eter: ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) Merck firmasından alınmıştır. % 99,6 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır

6.2 KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada elde edilen maddelerin karakterizasyonları Fatih Üniversitesi NMR LAB., Bülent Ecevit Üniversitesi kimya bölümünde bulunan cihazlar, Düzce Üniversitesi Analiz Laboratuvarı ve kimya bölümünde bulunan cihazlarla yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

6.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Elde edilen graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları Fatih Üniversitesi NMR Laboratuvarında bulunan Bruker marka, 400 MHz /54 mm Ultra Shield Plus, Ultra long hold time, cihazı ile elde edilmiştir, ölçümlerde çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır. Standart olarak ise tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

6.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Bu çalışmada Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Pyris 1 cihazı kullanılmıştır. Dalga boyu genişliği $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. Örnekler ATR yöntemiyle katı olarak ölçülmüştür.

6.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)

Bu çalışmada Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında bulunan GPC cihazı ile numunelerin molekül ağırlığı ölçümü yapılmıştır.

6.2.4 Elementel Analiz

Polimerik linoleik yağ asidi ürünlerinin elemental analizi, Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARTMER) Laboratuvarında bulunan MAKRO-CHNS Elementel Analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

6.2.5 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

TGA ölçümlerinde Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka DTG 60H-DSC 60 model TGA cihazı kullanılmıştır. Numunelerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları, 20-600°C sıcaklık aralığında incelenmiştir.

6.2.6 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC ölçümlerinde Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka DTG 60H-DSC 60 model DSC cihazı kullanılmıştır. Numunelerin termal bozunmaları, 20 - 300 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir.

6.2.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM ölçümlerinde Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarında bulunan FEI marka Quanta FEG 250 model SEM cihazı kullanılmıştır.

6.2.8 Vakumlu Etüv

Elde edilen polimerleri kurutabilmek amacıyla Nüve marka EV 018 model bir vakumlu etüv kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve vakummetre vardır. Basıncı 760 mmHg ya düşürmek için GAST marka (Model no: 0523-V3-G2IDX) vakum pompası kullanılmıştır.

6.2.9 Magnetik Karıştırıcı

İKARCT model ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar kullanıldı Buna bağlı temostat kontrol ünitesi de bulunmaktaydı.

6.2.10 Dijital Hassas Terazi

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

6.3 DENEYLERİN YAPILIŞI

6.3.1 Linoleik Asit'in Laboratuvar Koşullarında Otooksidasyonu

Polimerik yağ asiti oluşturmak için, 10 g yağ asidi 16 cm çapına sahip petri kabına konarak oda sıcaklığında 3 ay havada güneş ışığına maruz bırakıldı. 3 ay sonunda, yüzeyde polimer jel film tabakası bulunan viskoz bir sıvı elde edildi. Oluşan polimerik yağ asiti oda sıcaklığında 24 saat kloroformda bekletilip sonra süzüldü. Süzüntü evaporatörde uçuruldu. Elde edilen viskoz sıvı 25 °C vakumlu etüvde 5 saat kurutuldu. Elde edilen polimerik otookside yağ asidi daha sonra kullanılmak üzere buzdolabında saklandı.

6.3.2 Peroksit Tayini

500 ml şilifli balona 0,2 g civarında yağ asidi polimeri tartıldı. Üzerine 100 ml izopropil alkol, 20 ml buzlu asetik asit ve 2 ml doymuş KI çözeltisi ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 5 dakika kaynatıldı. Çözelti soğutulduktan sonra nişasta indikatör'ü kullanarak ayarlı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile titre edildi. Aynı işlemler polimer koyulmadan kör deneme için tekrar edildi. İşlem bittikten sonra % peroksit tayini hesaplamasında eşitlik (1) ve eşitlik (2) verileri kullanılarak peroksit miktarı bulundu.

$$\% \text{ Peroksit} = (\text{S.N.E}/100.\text{T}).100 \quad (1)$$

$$\text{S} = \text{Sçözelti-Skör} = \text{Harcanan tiyosülfat} \quad (2)$$

Burada N normalite, E eşdeğergram, T polimer miktarı (g), S sarfiyat (ml), S çözelti çözelti sarfiyatı ve S kör kör deneme sarfiyatıdır. Otooksidasyon sonunda elde edilen polimerik yağ asit peroksiti %2 den daha az çapraz bağ yoğunluğuna sahip viskoz sıvıdır. Polimerik linoleik asit peroksit (PLina) peroksijen içeriği % 1.10 bulundu.

6.3.3 Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması

Graft kopolimerlerin elde edilmesi sırasında ortamda polimerizasyon koşullarına bağlı olarak farklı büyüklüklerde zincirler içeren safsızlıklar bulunur. Bu nedenle graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme ile içlerindeki safsızlıklardan ayrılabilir. Fraksiyonlu çöktürme polimerlerin saflaştırılması için kullanılan bir yöntemdir. Bunun için polimer çözeltileri kloroformda çözülerek üzerine damla damla metanol damlatıldı ve büyük polimer molekülleri içlerindeki safsızlıklardan ayrıldı.

6.3.4 Halka Açılma Polimerizasyonu ile PLina-g-PCL Amfifilik Biyobozunur Graft Kopolimer Sentezi

Plina'nın -COOH gruplarının ϵ -kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLina-g-PCL graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir. Halka açılma polimerizasyonu inert ortamda argon gazı altında yapılmıştır. Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belli miktarda polimerik linoleik asit peroksit (PLina) ve ϵ -kaprolakton monomeri eklendi polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk argon gazı geçirildi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek 110 °C sıcaklık ve 5 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Reaksiyon soğuk kloroform ilavesiyle sonlandırıldı. Katalizör ortamdan süzülerek uzaklaştırılır. Elde edilen ürün kloroform da çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Ürün vakum altında kurutuldu ve tartıldı.

6.3.5 Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi

Bir deney tüpü içerisine polimerik linoleik yağ asiti (PLina) örneği ile belirli miktarda sitiren (Sty) monomeri ve karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk argon gazı geçirildi. Tüp polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 80 °C yağ banyosuna daldırılarak, 5 saat bekletildi. Elde

edilen graft kopolimerler belirli bir hacimdeki kloroformda çözüldü ve metanol bu çözeltiye damla damla ve karıştırılarak polimer çökene kadar eklendi saflaştırıldı. ¹H NMR, GPC, DSC ve TGA analizleri yapılmıştır.

6.3.6 Serbest Radikal Polimerizasyon ve Halka Açılma Polimerizasyon Yöntemi ile PLina-g-PCL-g-PSty Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi

Üç bloklü graft kopolimerler tek adımda sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLina yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerini polimerleştirirken aynı anda PLina'nın –COOH gruplarının ε-kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonunu gerçekleştirmektedir. Böylece PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir. Bu graft kopolimerlerin polimerleşme reaksiyonu üzerine zamana bağlı kinetikleri, monomerlerin konsantrasyonları ve başlatıcı konsantrasyonları dikkate alınarak incelenmiştir. Bu özelliklerin molekül ağırlığı üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen graft kopolimerler FT-IR, ¹H NMR, DSC ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir.

6.3.6.1 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine ε-CL Oranın Etkisi

Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine sabit miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina), sabit miktarlarda stiren monomeri ve farklı oranlarda ε-kaprolakton (ε-CL) monomeri argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 110 °C sıcaklık ve 5 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı Tetrahidrofurana (THF)'de çözülerek petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.6.2 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Stiren Oranın Etkisi

Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine sabit miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina), sabit miktarlarda ε-kaprolakton (ε-CL) monomeri ve farklı oranlarda stiren monomeri argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 110°C sıcaklık ve 5 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı Tetrahidrofurana

(THF)'de çözümlenerek petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen grafit kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.6.3 Tek Adımda Grafit Kopolimerizasyon Üzerine PLina Oranın Etkisi

Şilenc tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine sabit miktarlarda ε-kaprolakton (ε-CL), sabit miktarlarda stiren ve farklı oranlarda polimerik linoleik asit (PLina) monomeri argon gazı altında bu şilenc tüpüne ilave edildi. Yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 110 °C sıcaklık ve 5 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı Tetrahidrofuran (THF)'de çözümlenerek petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen grafit kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.6.4 Tek Adımda Grafit Kopolimerizasyon Üzerine Zamanın Etkisi

Şilenc tüpü içerisine argon gazı ortamında (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine sabit miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina), stiren ve ε-kaprolakton (ε-CL) monomeri eklenerek karışım yağ banyosuna yerleştirililip atmosfere kapalı bir şekilde 110 °C sıcaklıkta 1, 3, 5, 8 ve 12 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı Tetrahidrofuran (THF)'de çözümlenerek petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen grafit kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.7 Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PMMA Grafit Kopolimer Sentezi

Bir deney tüpü içerisine polimerik linoleik yağ asiti (PLina) örneği ile belirli miktarda metil metakrilat (MMA) monomeri ve karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk argon gazı geçirildi. Tüp polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 80 °C yağ banyosuna daldırılarak, 4 saat bekletildi. Elde edilen grafit kopolimerler belirli bir hacimdeki kloroformda çözüldü ve metanol bu çözeltiye damla damla ve karıştırılarak polimer çökene kadar eklendi saflaştırıldı. ¹H NMR, DSC ve TGA analizleri yapılmıştır.

6.3.8 Halka Açılma ve Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PLA-g-PMMA Üç Bloklı Graft Kopolimerlerin Sentezi

Üç bloklı graft kopolimerler bir basamakta one-step yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLina yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerini polimerleştirirken aynı anda PLina'nın –COOH gruplarının laktid ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir. Bu graft kopolimerlerin polimerleşme reaksiyonu üzerine zamana bağlı kinetikleri, monomerlerin konsantrasyonları ve başlatıcı konsantrasyonları dikkate alınarak incelenmiştir. Bu özelliklerin molekül ağırlığı üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen graft kopolimerler FT-IR, ¹H NMR, DSC ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir.

6.3.8.1 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Laktid Oranın Etkisi

Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 g laktid (LA), 1.00 g metil metakrilat (MMA), 0.50 g polimerik linoleik asit (PLina) monomeri argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 130 °C sıcaklık ve 3 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı Tetrahidrofuran (THF)'de çözülerek petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.8.2 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Metil Metakrilat Oranın Etkisi

Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine 1.00 g laktid (LA), 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 g metil metakrilat (MMA), 0.50 g polimerik linoleik asit (PLina) monomeri argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 130 °C sıcaklık ve 3 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı Tetrahidrofuran (THF)'de çözülerek petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.8.3 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine PLina Oranın Etkisi

Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine 1.00 g laktid (LA), 1.00 g metil metakrilat (MMA) 0.25, 0.50, 1.00, 1.51 g polimerik linoleik asit (PLina) monomeri argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 130°C sıcaklık ve 3 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı Tetrahidrofuran (THF)'de çözülerek petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.8.4 Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Zamanın Etkisi

Şilenk tüpü içerisine argon gazı ortamında (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine 0.50 g polimerik linoleik asit (PLina), 1.00 g metil metakrilat (MMA) ve 1.00 g laktid (LA), monomeri argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 130 °C sıcaklıkta 1, 3, 5, 8, 18 ve 24 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı Tetrahidrofuran (THF)'de çözülerek petrol eterinden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.9 TEMPO kullanarak PLina-g-PSty graft kopolimer sentezi

Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon yöntemiyle PLina-g-PSty graft kopolimeri sentezlendi. Bu sistemde polimerik linoleik asit peroksit başlatıcısının yanında 2,2,6,6-tetrametil-1 piperidiniloksi adlı kısa adı TEMPO olan kararlı nitroksit radikali kullanıldı. Sentezlenen graft kopolimerlerin reaksiyonları inert ortamda şilenk tüplerinde yapılmıştır. [PLina]:[TEMPO]:[Sty]:[1]:[1]:[100] oranlarında 0.50 g PLina ve hesaplanan miktarda TEMPO magnet ile beraber iyice kurutulmuş bir şilenk tüp içerisine kondu. Şilenk tüpünün havası vakumla alındı. Daha sonra, 2.78 g stiren argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Şilenk tüpü 130 °C lik bir yağ banyosuna yerleştirildi. Polimerizasyon istenen sürelerde gerçekleştirildi. Elde edilen polimer karışımı kloroform'da çözülerek metanolden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.10 TEMPO kullanarak elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerin zincir uzama polimerizasyonu

Graft kopolimerlerin stiren varlığında zincir uzama reaksiyonları inert ortamda şilenk tüplerinde yapılmıştır. 0.50 g PLina magnet ile beraber iyice kurutulmuş bir şilenk tüp içerisine kondu. Şilenk tüpünün havası vakumla alındı. Daha sonra, 1.73 g stiren argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Şilenk tüpü 130 °C lik bir yağ banyosuna yerleştirildi. Polimerizasyon istenen sürelerde gerçekleştirildi. Elde edilen polimer karışımı kloroform'da çözülerek metanolden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.11 TEMPO kullanarak PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerin Sentezi

PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin reaksiyonları inert ortamda şilenk tüplerinde yapılmıştır. [PLina]:[TEMPO]:[Sty]:[F₅Sty]:[1]:[1]:[50]:[50] oranlarında 0.50 g PLina ve hesaplanan miktarda TEMPO magnet ile beraber iyice kurutulmuş bir şilenk tüp içerisine kondu. Şilenk tüpünün havası vakumla alındı. Daha sonra, 1.51 g stiren ve 1.80 g pentaflorostiren argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Şilenk tüpü 130 °C lik bir yağ banyosuna yerleştirildi. Polimerizasyon istenen sürelerde gerçekleştirildi. Elde edilen polimer karışımı kloroform'da çözülerek metanolden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

6.3.12 Polimerik Yağ Asitinin (PLina-ox) Hidroksilasyon Reaksiyonu

Polimerik yağ asitinin hidroksilasyon reaksiyonu, dietanol amin ile cam bir balon içerisinde 90 °C de 24 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Hidroksillenmiş yağ asiti oluşturmak için 5 gr yağ asiti ve 5 ml dietanol amin 150 ml cam bir balon içerisine konularak 90 °C bir yağ banyosunda bir gün boyunca reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen ürün 20 ml aseton eklenerek çözüldü süzüldü ve 100 ml petrol eterinde çöktürüldü. Hidroksillenmiş yağ asiti bir gün boyunca vakumlu etüvde oda sıcaklığında kurutuldu.

6.3.13 Halka Açılma Polimerizasyonu ile NPLina-g-PCL Biyobozunur Graft Kopolimer Sentezi

Halka açılma polimerizasyonu inert ortamda argon gazı altında yapılmıştır. Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belli miktarda polimerik linoleik asit (NPLina-1) ve ϵ -kaprolakton monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek 110 °C sıcaklık ve 24 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen ürün tetrahidrafuran (THF) de çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Ürün vakum altında kurutuldu ve tartıldı.

6.3.14 Graft Kopolimerlerin Nano-Fiber Yapılarının Hazırlanması

Graft kopolimerin nano-fiber yapısını hazırlamak üzere kloroformda % 10'luk polimer çözeltisi hazırlandı. Polimer çözeltisi kapiler boruya yerleştirildi. Kapiler boru ile toplayıcı ekran arası uzaklık 10 cm'ye ayarlandı. Polimer çözeltisine başlangıçta 0.80 kV, daha sonra 1.2 kV gerilim uygulandı. Polimer çözeltisinden polimer lifleri spin yaparak toplayıcı ekran üzerinde toplandı. Elde edilen polimer liflerin çapı 1000-1500 nm boyutundaydı.

6.3.15 Gümüş Nanoparçacıklarının Dağılımı ve Karakterizasyonu

Elde edilmiş olan polimerlerin çözeltilerine kloroform (CHCl_3) da AgNO_3 ın sulu çözeltisi karıştırılıp NaBH_4 ile indirgenerek gümüş nanoparçacıkları polimer çözeltisinde dağılmış olarak elde edilmiştir. Gümüş nanoparçacıklar içeren koloidal dağılım soğutmalı vakumlu kurutucuda kurutulduktan sonra nanoparçacıkların boyut analizi için SEM analizleri yapılmıştır.

6.3.16 Sentezlenen Biyobozunur Bazı Polimerlerin Enzim Çözeltisinde Bozunması

PCL homo polimeri, PLina-g-PCL (PLiPCL) ve PLina-g-PCL-PSty (PLiStCL-3, PLiStCL-4) graft kopolimerin bozunma deneyleri yapılmıştır. Bozunma deneyi için % 1 lipaz ve bakteri büyümesi inhibitörü olarak % 0.5 sodyum azid içeren fosfat tuz tamponunda (PBS, pH 7.4) enzim çözeltisi hazırlanmıştır. Bozunma deneyleri 37°C ve pH 7,4'te gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler ^1H NMR ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile karakterize edilmiştir. Ağırlık kaybı biyobozunma deneyleri süresince periyodik olarak kaydedilmiştir.

BÖLÜM 7

BULGULAR VE SONUÇLAR

7.1 DENEYLERİN SONUÇLARI

7.1.1 Linoleik Yağ Asidi Otooksidasyonu

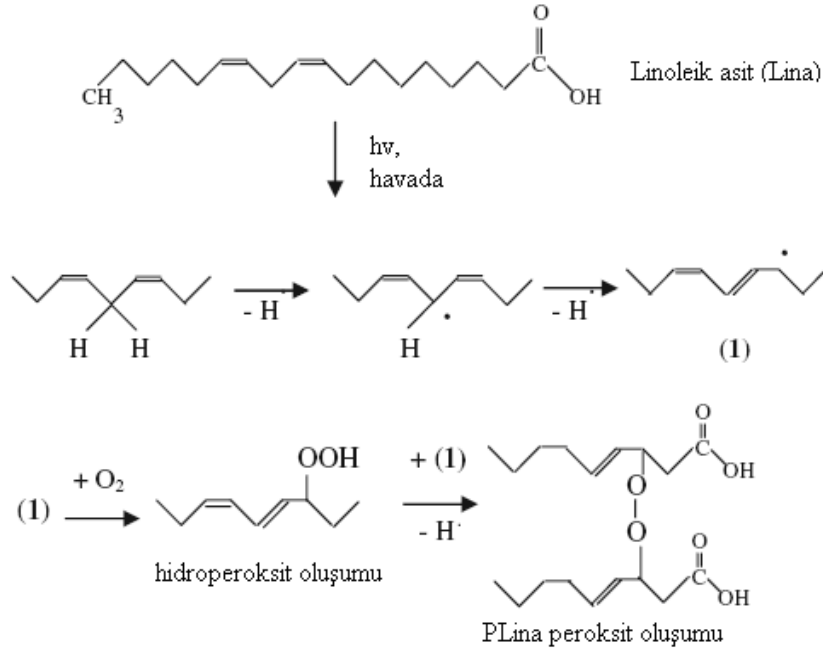
Bu çalışmada belirli miktardaki yağ asiti havanın oksijeni ile otookside edilerek polimerik otookside yağ asiti elde edilmiştir. Linoleik asit laboratuvar ortamında otooksidasyonu ve karakterizasyonu incelenmiştir (Çizelge 7.1).

Çizelge 7.1 Linoleik asidin havanın oksijeni ile otooksidasyonu ve karakterizasyonu.

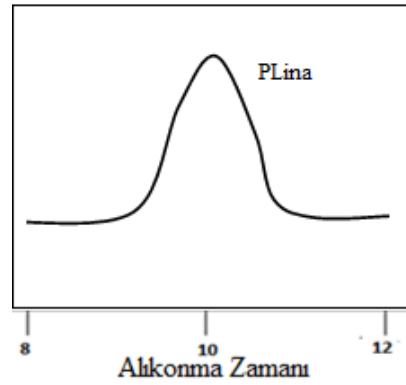
Linoleik asit (g)	Oksidasyon zamanı (gün)	Polimerik Linoleik asit (PLina) peroksit				
		Verim (g)	-O-O (%wt)	Molekül ağırlığı		
				Mn	Mw	PDI
10.01	90	9.95	1.10	1870	2800	1.49

-OO- peroksit grup; Mn sayıca ortalama molekül ağırlığı; PDI molekül ağırlığı dağılımı.

Otookside yağ asitleri; ¹H NMR, GPC ve peroksijen analiziyle karakterize edildi. Linoleik asidin laboratuvar ortamında otooksidasyonu verilmiştir (Çizelge 7.1). 90 günün sonunda linoleik asidin GPC molekül ağırlığı 1870 (g/mol) (PDI: 1.49) olarak bulunmuştur. Havada yağ asidinin otooksidasyonu poli-doymamış yağ asidi zincirindeki iki çift bağ arasındaki bir metilen grubundan hidrojen uzaklaşması ile gerçekleşmektedir. Elde edilen ürünler kloroformdan ekstrakte edildi ve % 2 den daha az çapraz bağlı yapı içeren viskoz sıvı yapı elde edildi. PLina'nın peroksijen içeriği ağırlıkça %1.10 bulundu.



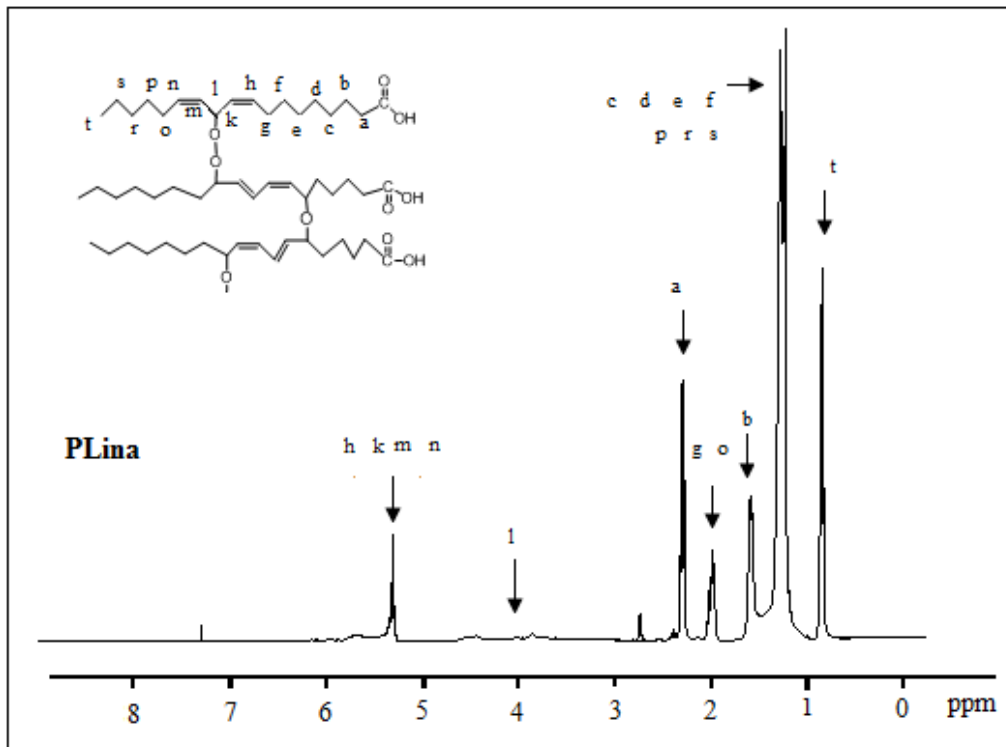
Şekil 7.1 Linoleik asit'in otooksidasyon şeması.



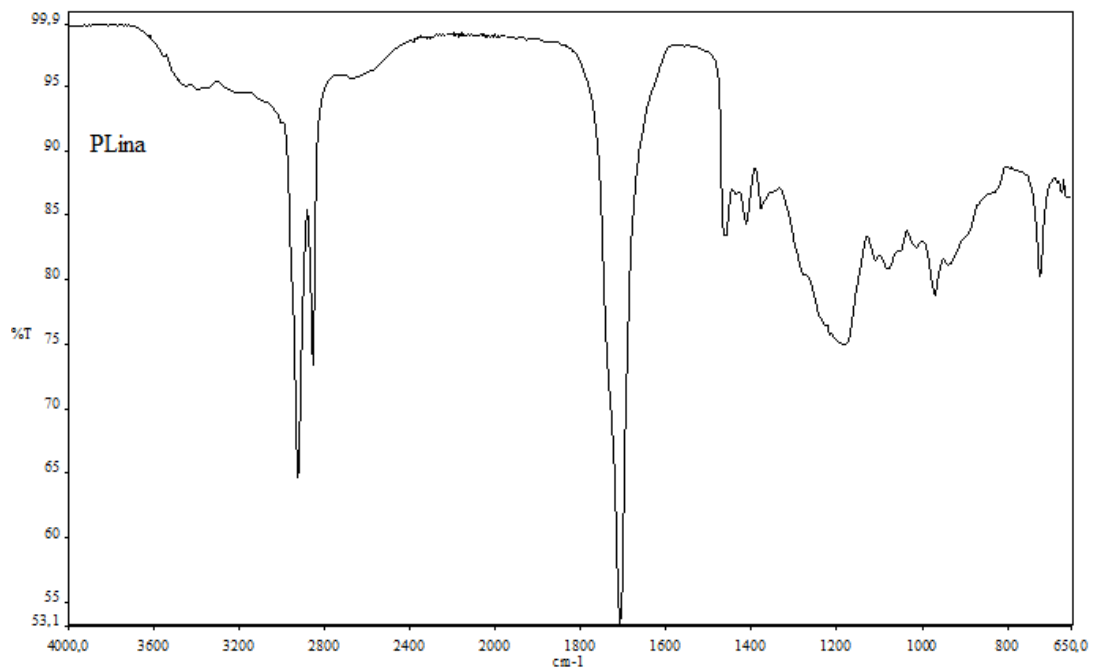
Şekil 7.2 Polimerik linoleik asit (PLina) GPC diyagramı.

Otookside linoleik aside ait karakteristik pikler ¹HNMR spektrumundan görülmektedir (Şekil 7.3). Otooksidasyonla oluşmuş polidoymamış yağ asitlerinin -CH-O- oksit grupları 3.4-3.8 ppm kimyasal kayma arasında görülmektedir. Ayrıca, yağ asitlerinin vinil protonları 5.6-6.3 ppm'de, -CH₂-COOH gruplarına ait protonlar 2.3 ppm'de görülmektedir.

Otookside polimerik linoleik yağ asit'in (PLina) FTIR spektrumunda gözlenen epoksit gruplarının 805 cm⁻¹ de, hidroperoksit gruplarının 3300 cm⁻¹ deki pikleri otoksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. PLina'ya ait 2950 cm⁻¹ de absorpsiyon bantlarına ait pik, 1720 cm⁻¹ de ester gruplarının karbonilleri ve 1180 cm⁻¹ de eter gruplarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 7.3 Polimerik linoleik asit (PLina) ve ¹H NMR spektrumları.



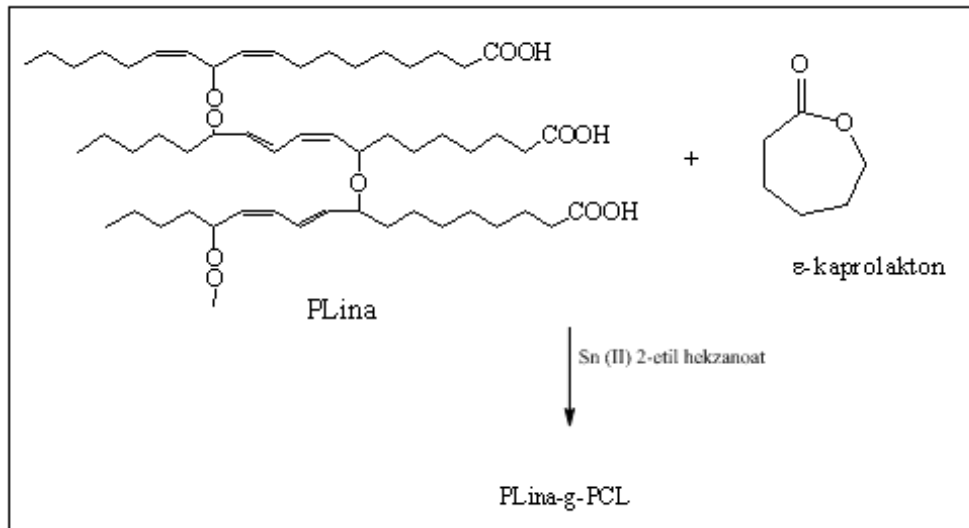
Şekil 7.4 Polimerik linoleik asit (PLina) FT-IR spektrumu.

7.1.2 PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi

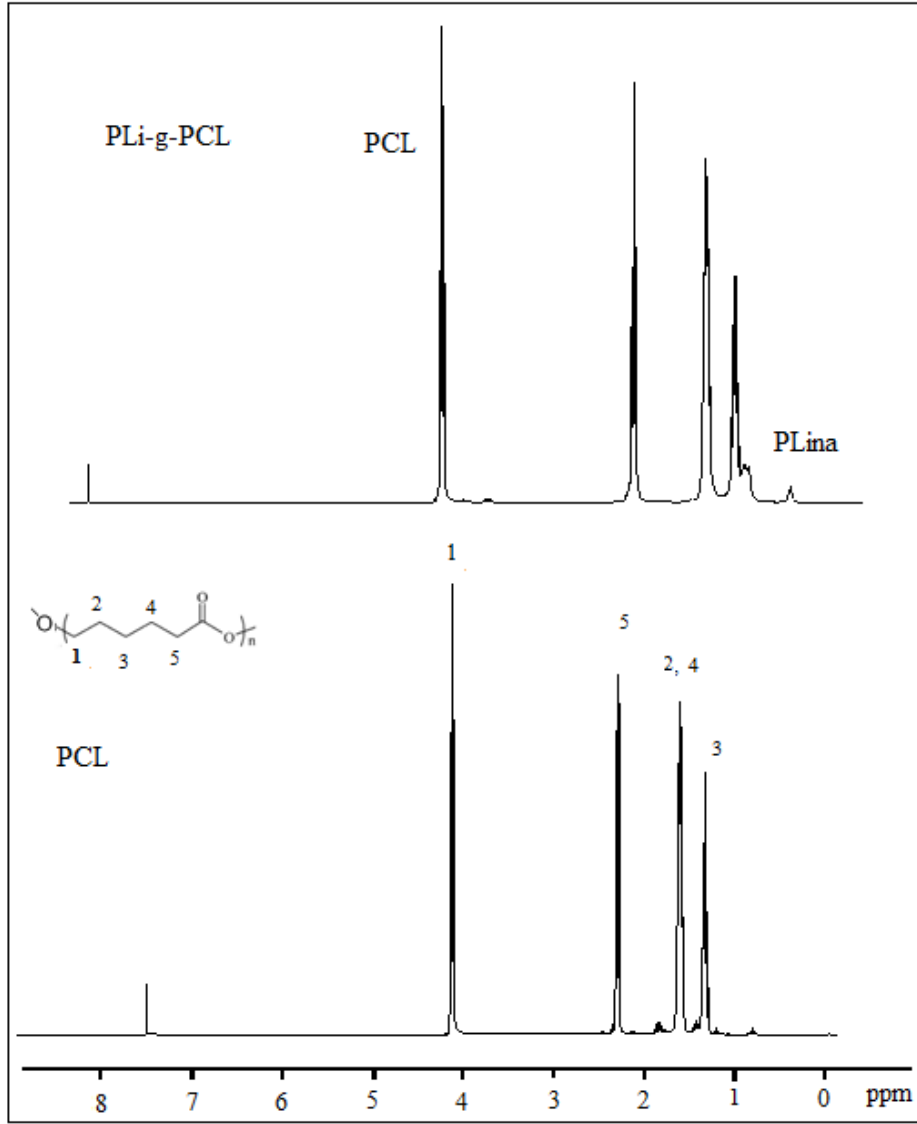
Elde edilen yağ asiti (PLina), serbest radikal polimerizasyonu ile katalizörsüz polimerik yağ asiti yapısında bulunan peroksit grupları stiren monomerini polimerleştirerek PLina-g-PSty graft kopolimeri sentezlendi.

7.1.3 PLina-g-PCL Graft Kopolimer Sentezi

Elde edilen yağ asiti, halka açılma polimerizasyonu ile kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü varlığında polimerik yağ asidinin karboksilli asit grupları ile lakton monomeri arasındaki reaksiyondan PLina-g-PCL graft kopolimerleri sentezlendi. Polimerizasyon koşulları gösterilmiştir (Çizelge 7.2).



Şekil 7.5 Halka açılma polimerizasyonu ile PLina-g-PCL graft kopolimer sentezi.



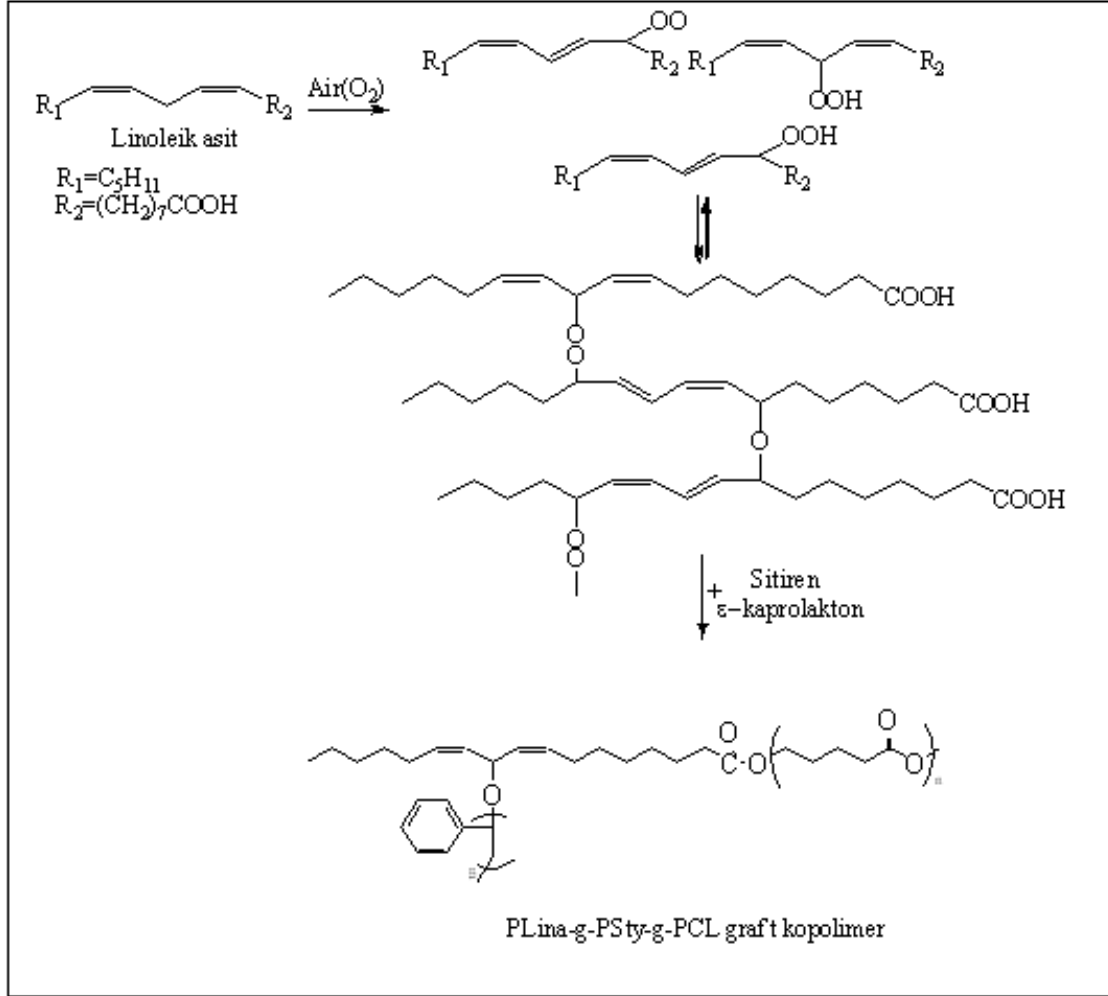
Şekil 7.6 Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PLi-g-PCL kopolimer'in ve PCL homo polimerin ¹H NMR spektrumları.

PCL ve PLi-g-PCL graft kopolimerin ¹H NMR spektrumu görülmektedir (Şekil 7.6). Spektrum üzerinde 0,8 ppm de PLi-g-PCL'ye ait –CH₃ piki; 4,0 ppm de PCL'ye ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir.

7.1.4 PLi-g-PSty-g-PCL Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi

Üç bloklü graft kopolimerler bir basamakta tek adım yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLi-g-PSty yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerini polimerleştirirken aynı anda PLi-g-PSty'nin –COOH gruplarının ε-kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonu

vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir (Şekil 7.7). Bu graft kopolimerlerin polimerleşme reaksiyonu üzerine zamana bağlı kinetikleri, monomerlerin konsantrasyonları ve başlatıcı konsantrasyonları dikkate alınarak incelenmiştir.



Şekil 7.7 Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonuyla PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimer sentezi reaksiyon şeması.

Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonu aynı anda kullanılarak tek adımda gerçekleştirilen polimerizasyon üzerine ϵ -CL miktarının etkisi araştırılmıştır (Çizelge 7.2). Bölüm 6.3.6.1 de anlatıldığı gibi reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7.2 PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine ϵ -CL'nun miktarının etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer : 1/100). PLina : 0.50 g; Sty : 2.00 g.

No	ϵ -CL (g)	Dönüşüm (wt %)	PLina* (wt %)	PSty* (wt %)	PCL* (wt %)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI
PLiSt ^a	-	71.00	14.00	86	-	22.7	59.8	2.76
PLiCL ^b	1.00	70.00	11.00	-	89	2.2	4.8	2.18
PLiStCL-1	1.00	61.41	13.30	61.3	25	48.69	133.23	2.74
PLiStCL-2	2.00	56.00	5.31	37.4	57	51.38	111.51	2.17
PLiStCL-3	3.00	61.82	4.87	23.1	72	63.97	140.43	2.19
PLiStCL-4	4.00	56.15	5.29	17.8	77	70.95	141.49	2.20

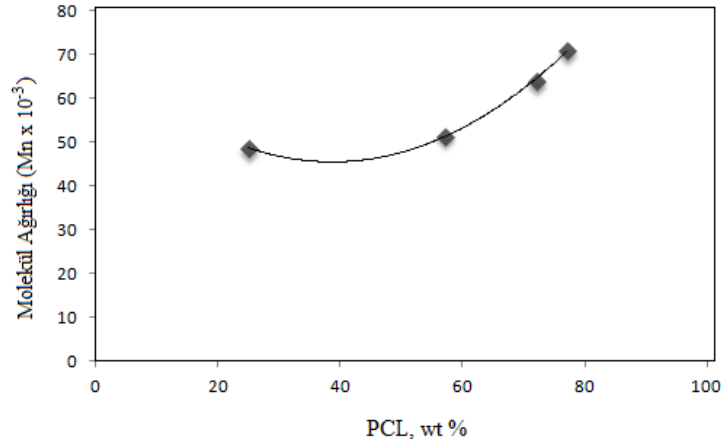
^a SRP PLina'nın stiren ile 80 °C'de 5 saat katalizörsüz reaksiyonu Sty:1.00 g.

^b HAP PLina'nın ϵ -CL ile 110 °C ve 5 saat reaksiyonu. Kalay(II)-etil hegzanoat/Monomer:1/100

* ¹H NMR dan hesaplandı.

PLina-g-PSty (PLiSt), PLina-g-PCL (PLCL) ve PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerlerin reaksiyon şartları verilmiştir (Çizelge 7.2). Üç bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLina ve stiren miktarları sabit tutulup ϵ -CL miktarları değiştirilmiştir. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan blokların % oranları ¹H NMR dan belirlenmiştir. PLiStCL-1'de % 25 PLiStCL-2'de % 57 PLiStCL-3'de % 72 ve PLiStCL-4'de ise % 77 PCL bulunduğu hesaplanmıştır. Bu sonuca göre; halka açılma polimerizasyonunun ilave edilen ϵ -CL miktarına bağlı olarak gerçekleştiği görülmektedir.

Elde edilen graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları da verilmiştir (Çizelge 7.2). Yalnızca serbest radikal polimerizasyon kullanılarak elde edilen İki bloklu PLina-g-PSty (PLiS) graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mw) 59800 Da iken, halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PLina-g-PCL (PLCL) graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mw) 4800 Da olmaktadır. PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen ϵ -CL'nin miktarının artmasıyla artmaktadır (Şekil 7.8). PLina-g-PSty-g-PCL üç bloklu graft kopolimerler mol kütlesi 48690 Da ve 70950 Da (Mn) arasında değişiyor. Bu halka açma polimerizasyonunun bu graft kopolimerizasyon sistemdeki serbest radikal polimerizasyonundan daha etkili olduğu açıktır.



Şekil 7.8 PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerizasyondaki poli(kaprolakton) yüzdesine karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişim grafiği (Çizelge 7.2).

Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonu ayna anda kullanılarak tek adımda gerçekleştirilen polimerizasyon üzerine sitiren miktarının etkisi araştırılmıştır (Çizelge 7.3). Bölüm 6.3.6.2 de anlatıldığı gibi reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7.3 PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine sitiren miktarının etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer : 1/100). PLina : 0.50 g; ϵ -CL : 1.00 g.

No	Sty (g)	Dönüşüm (wt %)	PLina* (wt %)	PSty* (wt %)	PCL* (wt %)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI
PLiStCL-6	0.50	63	8.3	18.4	73.3	-	-	-
PLiStCL-7	1.50	63	6.1	45.7	48.2	46	85	1.82
PLiStCL-8	2.50	69	-	-	-	-	-	-
PLiStCL-9	3.60	77	-	-	-	53	136	2.55

* ¹H NMR dan hesaplandı.

PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerlerin PLina ve ϵ -CL miktarları sabit tutulup stiren miktarı değiştirilmiştir (Çizelge 7.3). Stiren miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerdeki polistiren miktarı da artmaktadır. Miktar artışı ¹H NMR dan hesaplanmıştır. PLiStCL-6 graft kopolimerindeki PSty % 18.4 iken, PLiStCL-7 graft kopolimerde % 45.7 PSty bulunmaktadır. Graft kopolimerdeki PSty miktarı arttıkça polimerin molekül ağırlığı da artmaktadır (Çizelge 7.3). PLiStCL-7 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mw) 85000 Da iken PLiStCL-9 kodlu polimerin molekül ağırlığı 136000 Da GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

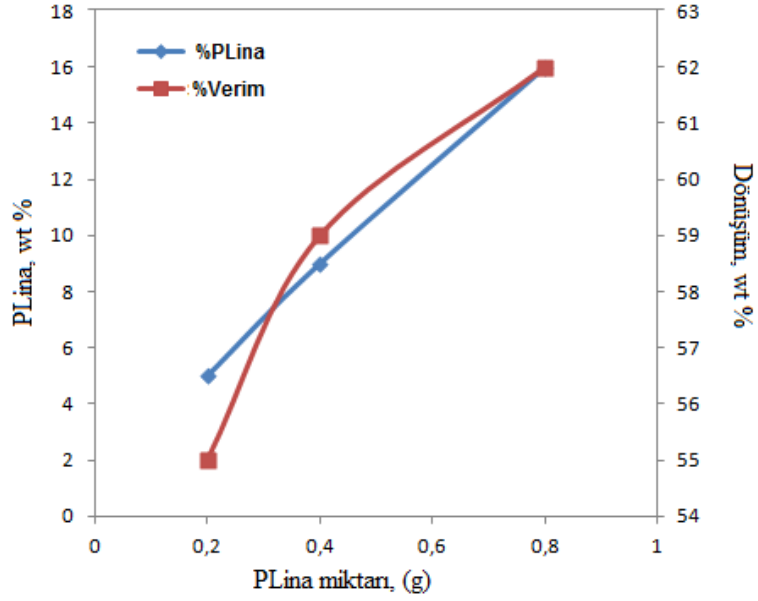
Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonu ayna anda kullanılarak tek adımda gerçekleştirilen polimerizasyon üzerine PLina miktarının etkisi araştırılmıştır (Çizelge 7.4). Bölüm 6.3.6.3 de anlatıldığı gibi reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7.4 PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine PLina miktarının etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer : 1/100). Sty : 1.00 g; ϵ -CL : 1.00

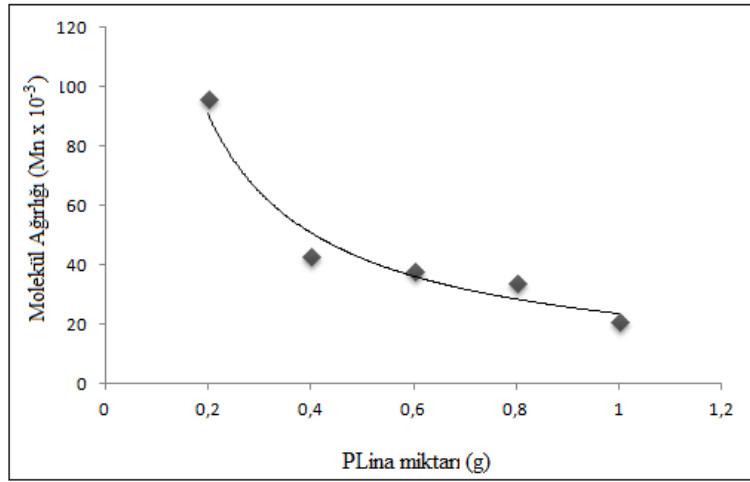
No	PLina (g)	Dönüşüm (wt %)	PLina* (wt %)	PSty* (wt %)	PCL* (wt %)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI
PLiStCL-10	0.20	55	5	12	83	96	126	1.31
PLiStCL-11	0.40	59	-	-	-	43	56	1.32
PLiStCL-12	0.60	53	9	23	68	38	53	1.40
PLiStCL-13	0.80	62	-	-	-	34	51	1.45
PLiStCL-14	1.00	59	16	27.5	6.5	29	46	1.59

* ¹H NMR dan hesaplandı.

PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerlerin stiren ve ϵ -CL miktarları sabit tutulup Plina miktarı değiştirilmiştir (Çizelge 7.4). PLina miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerdeki % PLina miktarı da artmaktadır (Şekil 7.9). Miktar artışı ¹H NMR dan hesaplanmıştır. PLiStCL-10 graft kopolimerindeki PLina % 5 iken, PLiStCL-12 graft kopolimerde % 9 ve PLiStCL-14 graft kopolimerde % 16 PLina bulunmaktadır.



Şekil 7.9 PLina, stiren ve ϵ -CL'nın 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerdeki PLina miktarına karşı graft kopolimerdeki PLina yüzdesi ve polimer dönüşümündeki değişim.



Şekil 7.10 PLina, stiren ve ϵ -CL'nın 110 °C ve 5 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerdeki PLina miktarına karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişim grafiği (Çizelge 7.4).

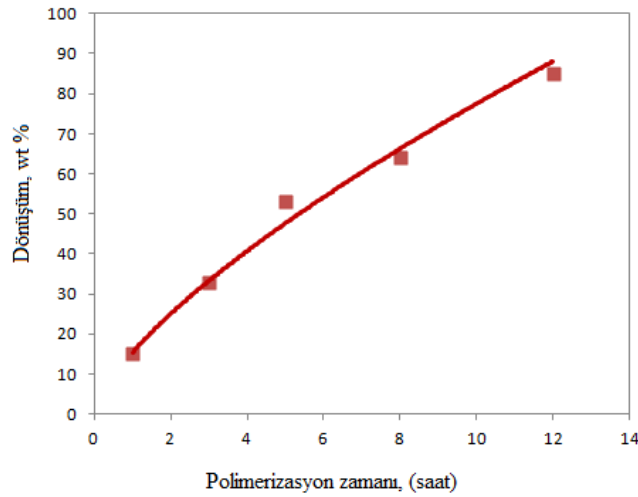
Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonu aynı anda kullanılarak tek adımda gerçekleştirilen polimerizasyon üzerine zamanın etkisi araştırılmıştır (Çizelge 7.5). Bölüm 6.3.6.4 de anlatıldığı gibi reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7.5 PLina, stiren ve ϵ -CL'nin 110 °C'de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine zamanının etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer :1/100 PLina :0.50 g; Sty :1.82 g; ϵ -CL :1.03 g.

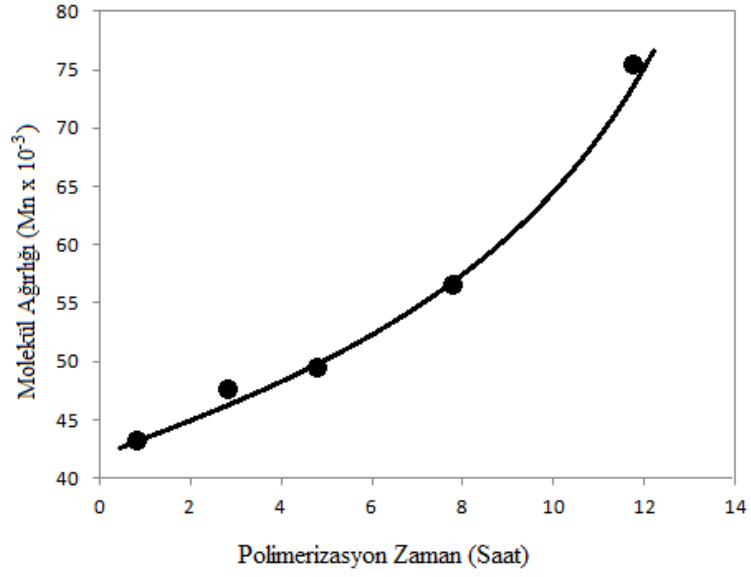
No	Zaman (saat)	Verim (g)	Dönüşüm (wt %)	γ^a	$M_{n,SEC}$ (kDa)	$M_{w,SEC}$ (kDa)	PDI
PLiStCL-15	1	0.50	15	1.2-1.4	43.4	85.1	1.96
PLiStCL-16	3	1.10	33	1.6-2.5	47.4	92.2	1.95
PLiStCL-17	5	1.77	53	1.7-2.4	49.2	96.7	1.96
PLiStCL-18	8	2.14	64	1.3-1.6	56.3	111.2	1.98
PLiStCL-19	12	2.83	85	1.2-1.4	75.3	197.1	2.6

^a Çöktürücü (Petrol eter,mL) / çözücü (THF,mL) PS ve PCL γ değerleri sırayla 2.5-3.2 ve 0.9-1.2 bulunmuştur.

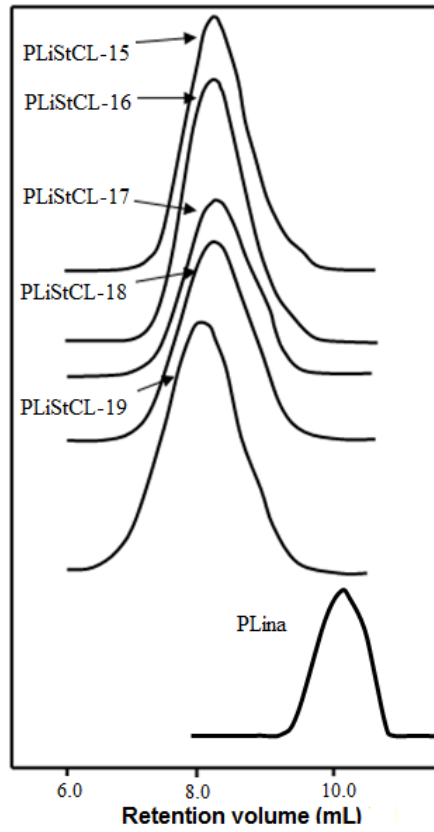
PLina-g-PSty-PCL üç bloklü graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir (Çizelge 7.5). Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. Polimerizasyon süresi arttıkça polimer dönüşümü de artmaktadır.1 saatin sonunda % 15 iken 12 saat sonunda % 85 polimer dönüşümü elde edilmelidir.



Şekil 7.11 Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerin zamana karşı polimer dönüşümündeki değişim (Çizelge 7.5).

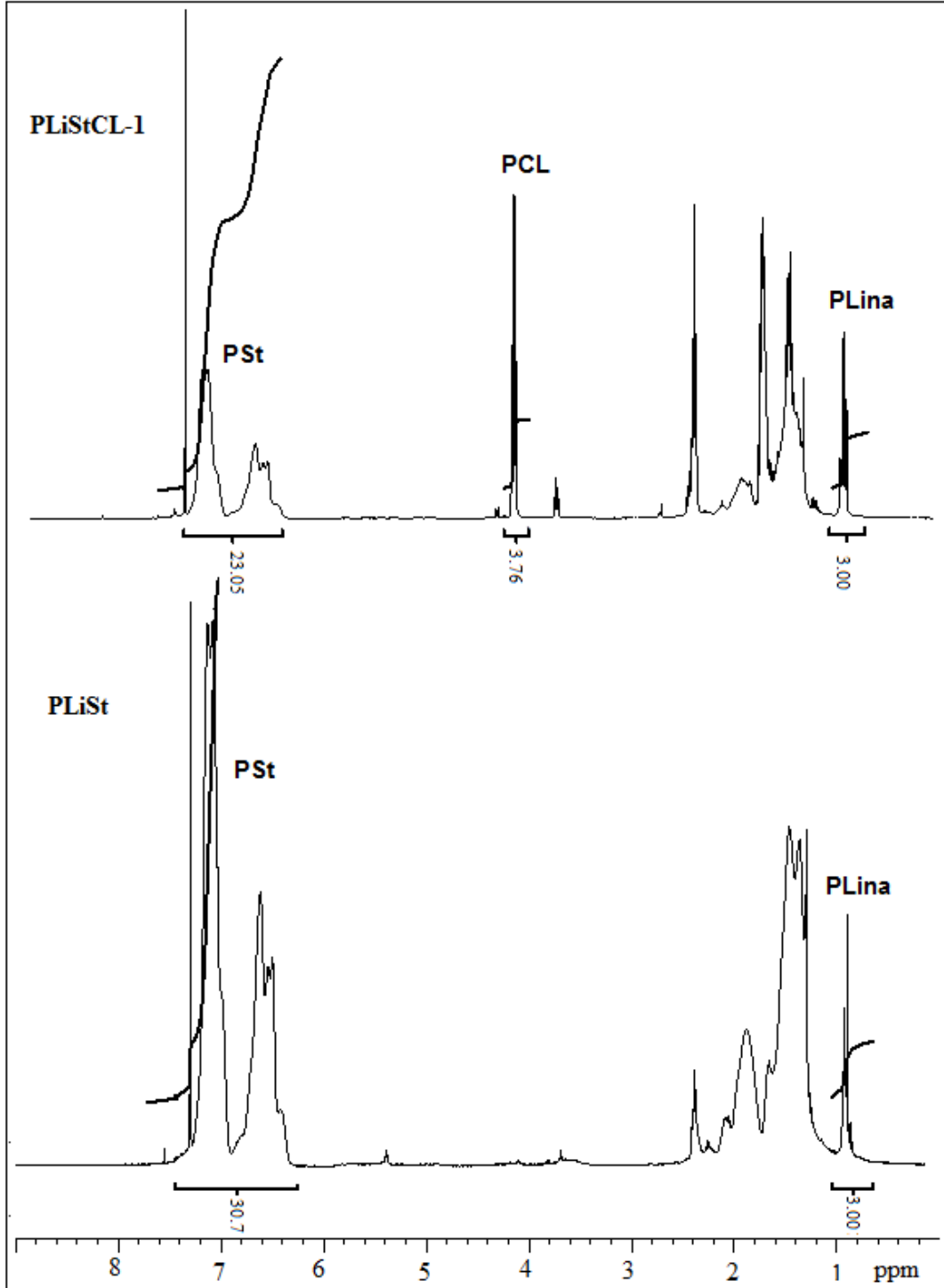


Şekil 7.12 Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerin zamana karşı molekül ağırlığı değişim grafiği (Çizelge 7.5).

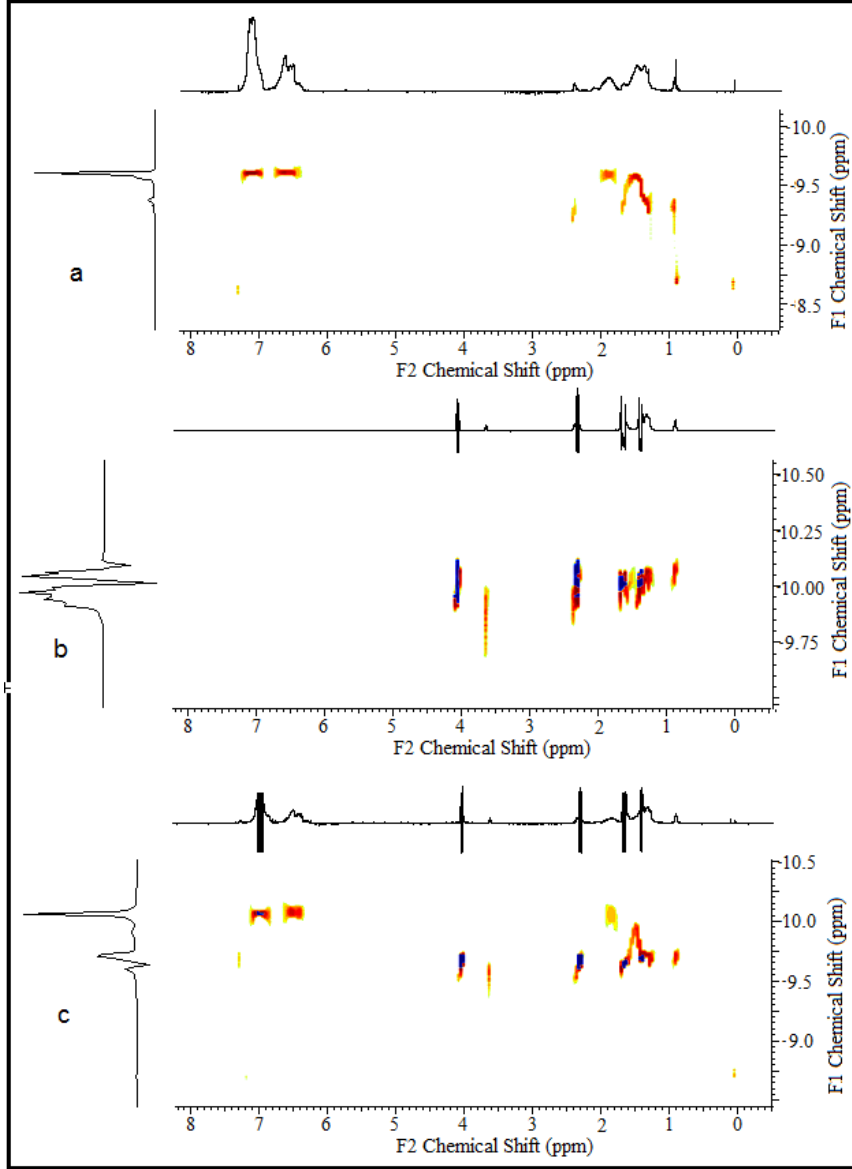


Şekil 7.13 Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerin ve PLina'nın GPC diyagramları (Çizelge 7.5).

PLiSt ve PLiStCL-1 graft kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumu görülmektedir (Şekil 7.14). Spektrum üzerinde 0.8 ppm de PLina'ya ait $-\text{CH}_3$ piki; 4.0 ppm de PCL'ye ait pik ve 6.5 - 7.2 ppm de ise PSty ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir.



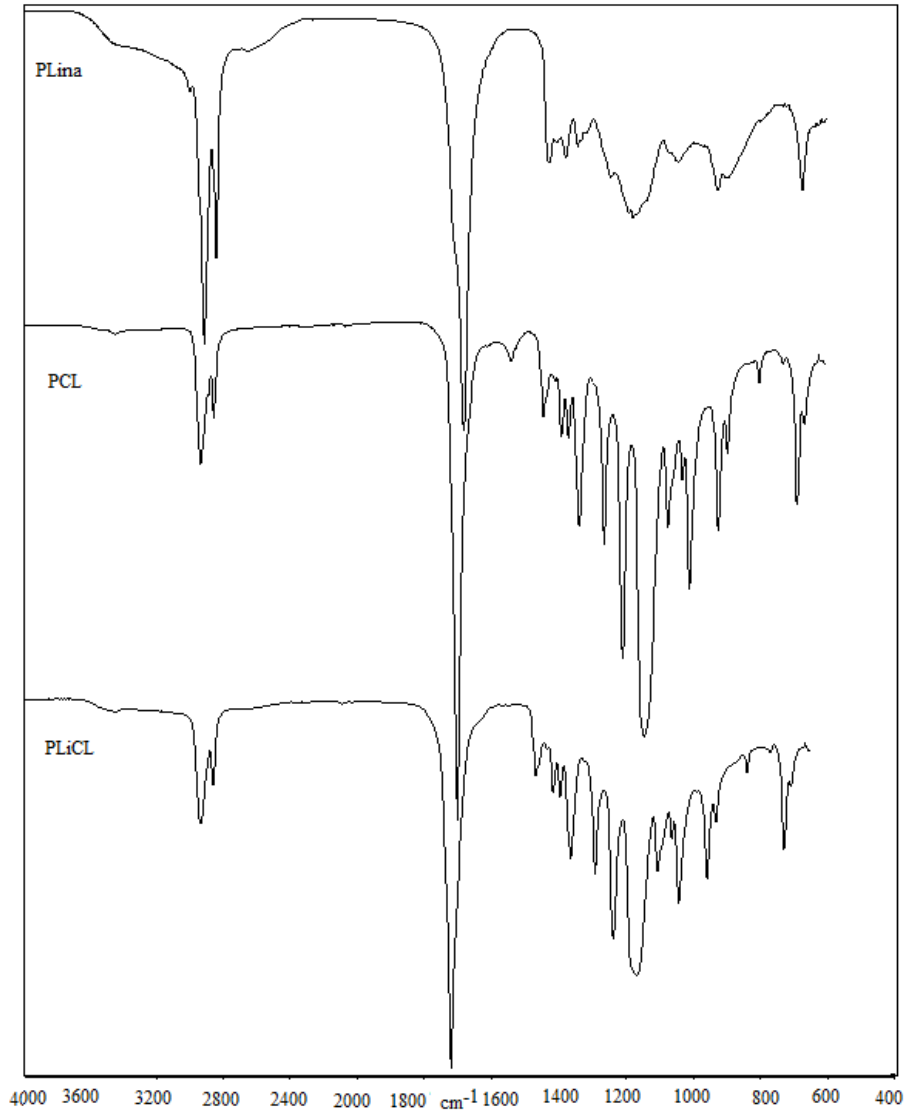
Şekil 7.14 PLina-g-PSty graft kopolimer (PLiSt) ve PLina-g-PSty-g-PCL (PLiStCL-1) graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumu (Çizelge 7.2 Deney: PLiSt, PLiStCL-1).



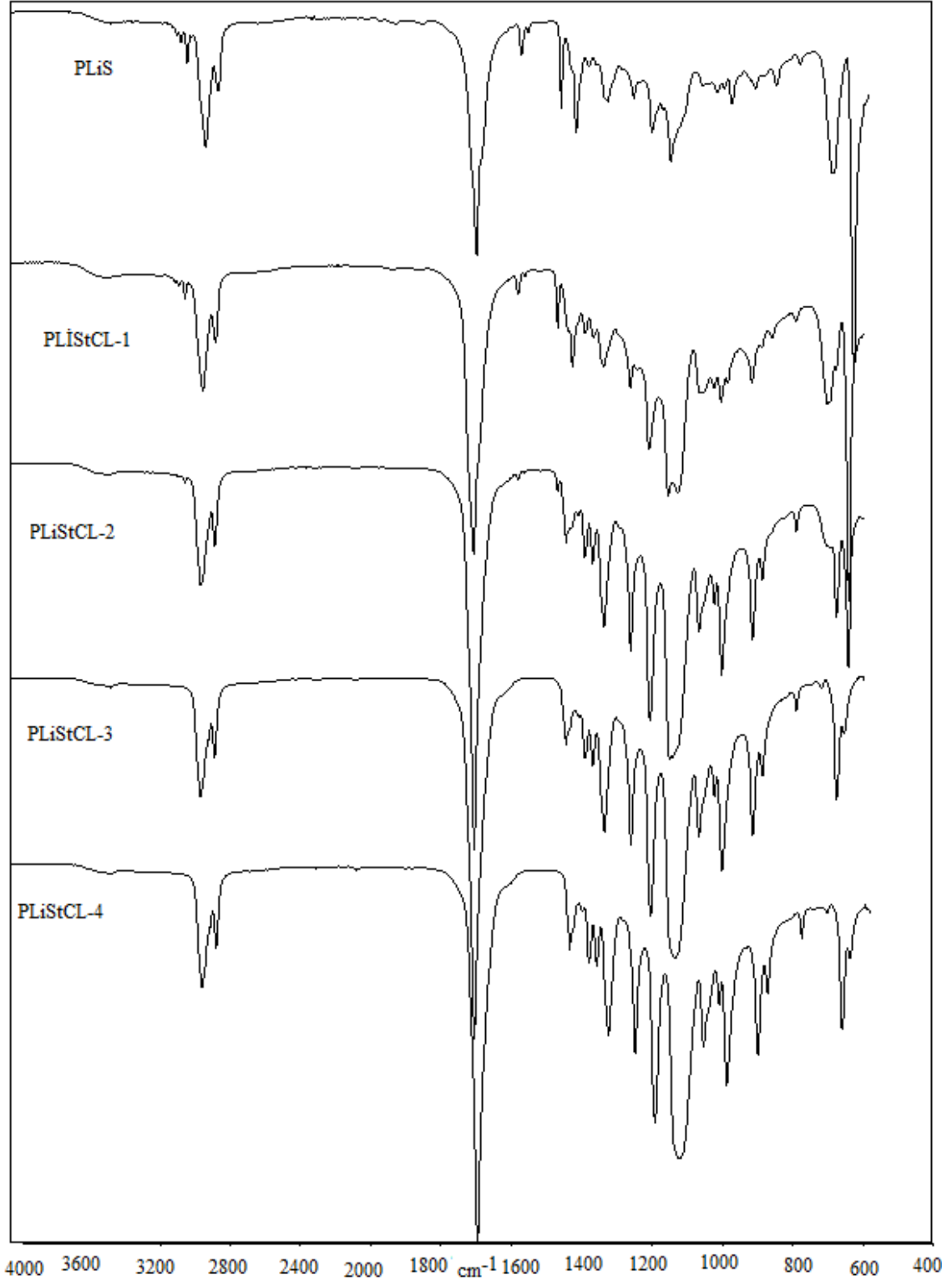
Şekil 7.15 a) PLina-g-Polystyrene (PLiSt), b) PLina-g-Poly (ϵ -caprolactone) (PLiCL) ve c) PLina-g-Polystyrene-g-Poly (ϵ -caprolactone) (PLiStCL-1) graft kopolimerlerin ^1H DOSY spektrumları (Çizelge 7.2, Deney: PLiSt, PLiCL, PLiStCL-1).

Aynı zamanda, ^1H DOSY NMR karakterizasyon için kullanıldı. PLina-g-PSt (PLiSt), PLina-g-PCL (PLiCL) ve PLina-g-PSt-g-PCL (PLiStCL-1) graft kopolimerlerini bir DOSY spektrumunu göstermektedir (Şekil 7.15). PSty işaretleri ($-\text{C}_6\text{H}_5-$) 6.6-7.2 ppm bölgesinde görülür (Şekil 7.15a). Ayrıca PLina sinyalleri ($-\text{CH}_3$), 0.9 ppm görülür. PCL işaretleri ise ($-\text{CH}_2-\text{O}$), 4.1 ppm görülür Şekil (7.15b). İyi ayrılmış DOSY spektrumun PLina-g-PSt-g-PCL (PLiStCL-1) graft kopolimeri örneği sunulmuştur (Şekil 7.15c). Bu üç bileşenleri ayırmak ve böylece büyük ölçüde farklı difüzyon katsayılarından dolayı her biri için ayrı spektrum elde etmek mümkündür.

Polimerik linoleik asit peroksit başlatıcı (PLina), Polikaprolakton (PCL), PLina-g-PCL (PLiCL) graft kopolimer, PLina-g-PSty (PLiSt) graft kopolimer ve PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerlere ait FTIR spektrumları görülmektedir (Şekil 7.16 ve Şekil 7.17). PLina'ya ait 2950 cm^{-1} de absorpsiyon bantlarına ait pik, 1720 cm^{-1} de ester gruplarının karbonilleri ve 1180 cm^{-1} de eter gruplarına ait pikler görülmektedir. PCL' ye ait ester gruplarının karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) piki 1750 cm^{-1} 'de ve eter grubuna ait pik 1160 cm^{-1} 'de görülmektedir. Polistirene ait $3026,11\text{ cm}^{-1}$ de $-\text{CH}$ absorpsiyon bantlarına ait pik, $2923,91\text{ cm}^{-1}$ de $-\text{CH}_2$ absorpsiyon bantlarına ait pik ve 1600 cm^{-1} de C-C absorpsiyon bantlarına ait pik görülmektedir.



Şekil 7.16 PLina-g-PCL (PLiCL) graft kopolimer, polikaprolakton (PCL) ve polimerik linoleik asit (PLina) FTIR spektrumu (Çizelge 7.2, Deney: PLiCL).

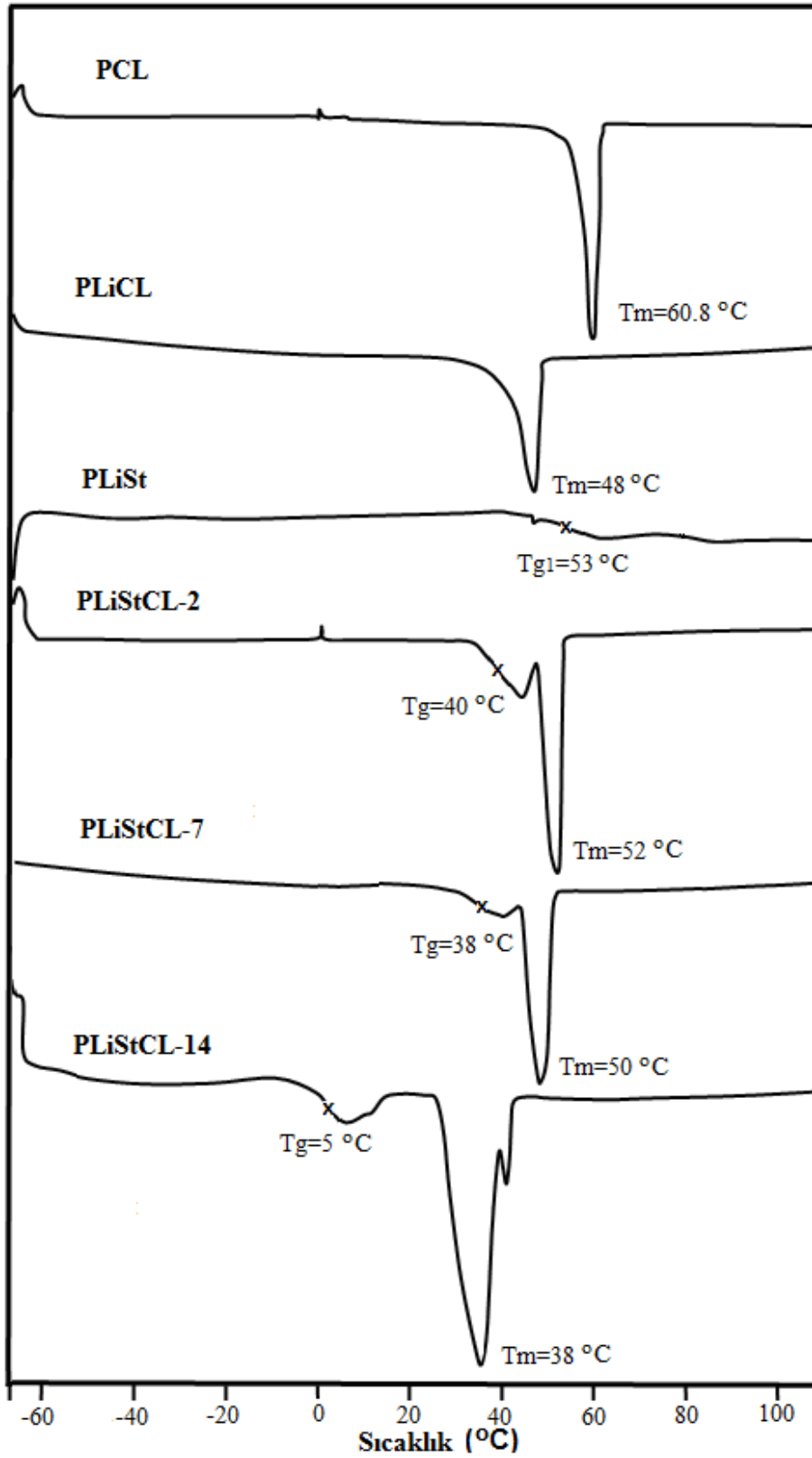


Şekil 7.17 PLiSt ve PLiStCL-1, PLiStCL-2, PLiStCL-3, PLiStCL-4) farlı miktarlardaki kaprolaktonun FTIR spektrumu (Çizelge 7.2 Deney: PLiSt, PLiStCL-1, PLiStCL-2, PLiStCL-3, PLiStCL-4).

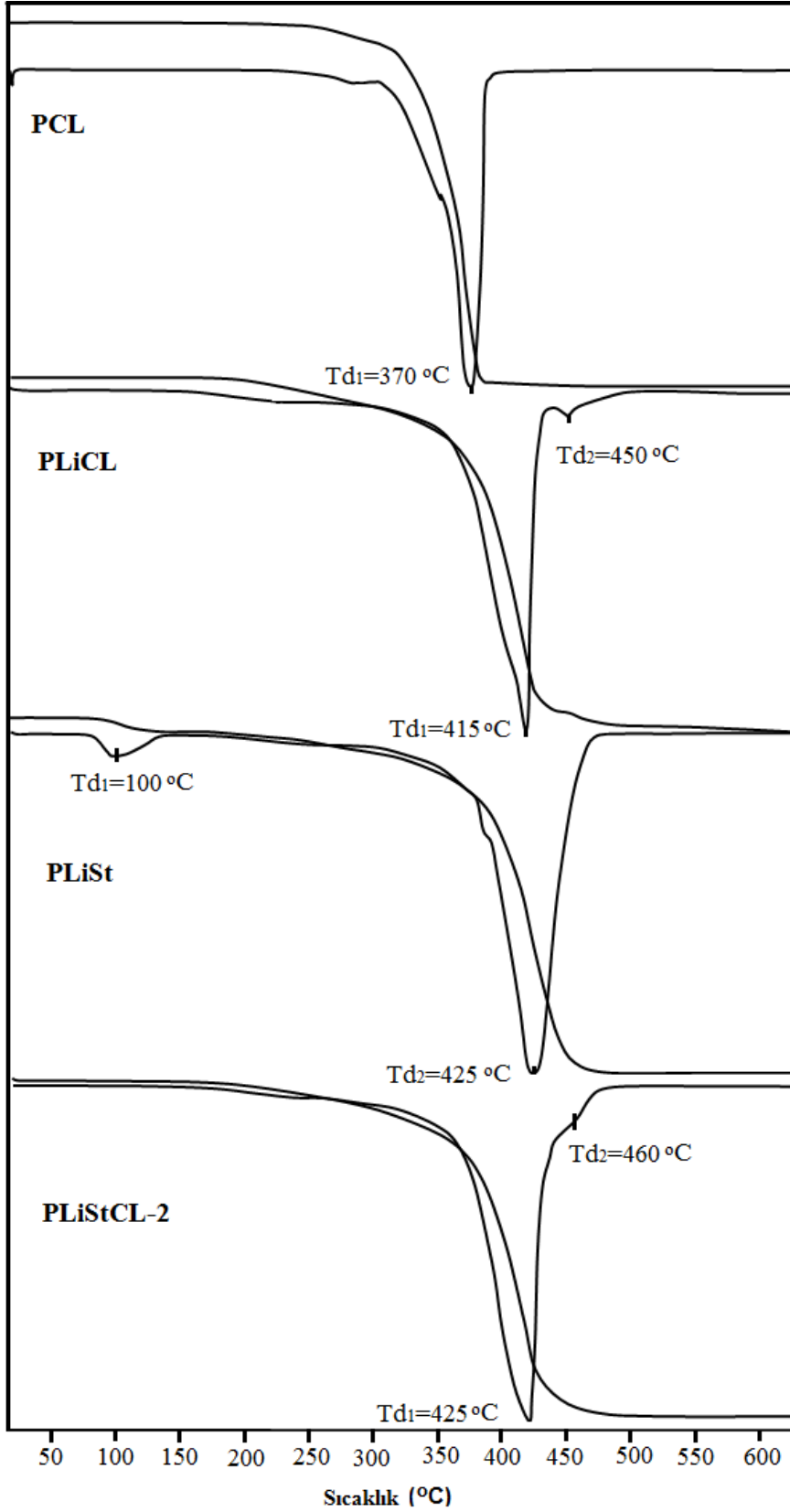
PCL, PLiCL, PLiSt ve üç bloklu graft kopolimerlerin TDSC diyagramları görülmektedir (Şekil 7.18). Homo polikaprolakton (PCL) 60.8 °C’de T_m göstermektedir. PLiCL graft kopolimeri % 11 PLina içeren PCL-g-PLina graft kopolimeridir. Bu graft kopolimer 48 °C’de T_m vermektedir. Yapı içindeki PLina’nın PCL’nin T_m’sini düşürdüğü görülmektedir. PLiSt graft kopolimeri % 14 PLina, % 86 PS içeren PLina-g-PS graft kopolimeridir. PLiSt 53 °C’de T_g göstermektedir. Diğer üç bloklu graft kopolimerler (PLiStCL-2, PLiStCL-7 ve PLiStCL-14) bir T_g ve bir T_m göstermektedirler.

Çizelge 7.6 PLina, Poli (ε-kaprolakton) (PCL), PLina-g-PCL (PLiCL), PLina-g-PSt (PLiSt) ve PLina-g-PSty-g-PCL (PLiStCL) graft kopolimerin termal özellikleri (Çizelge 7.2 Deney :PLiCL, PLiSt, PLiStCL-2. Çizelge 7.3 Deney: PLiStCL-7. Çizelge 7.4 Deney: PLiStCL-14).

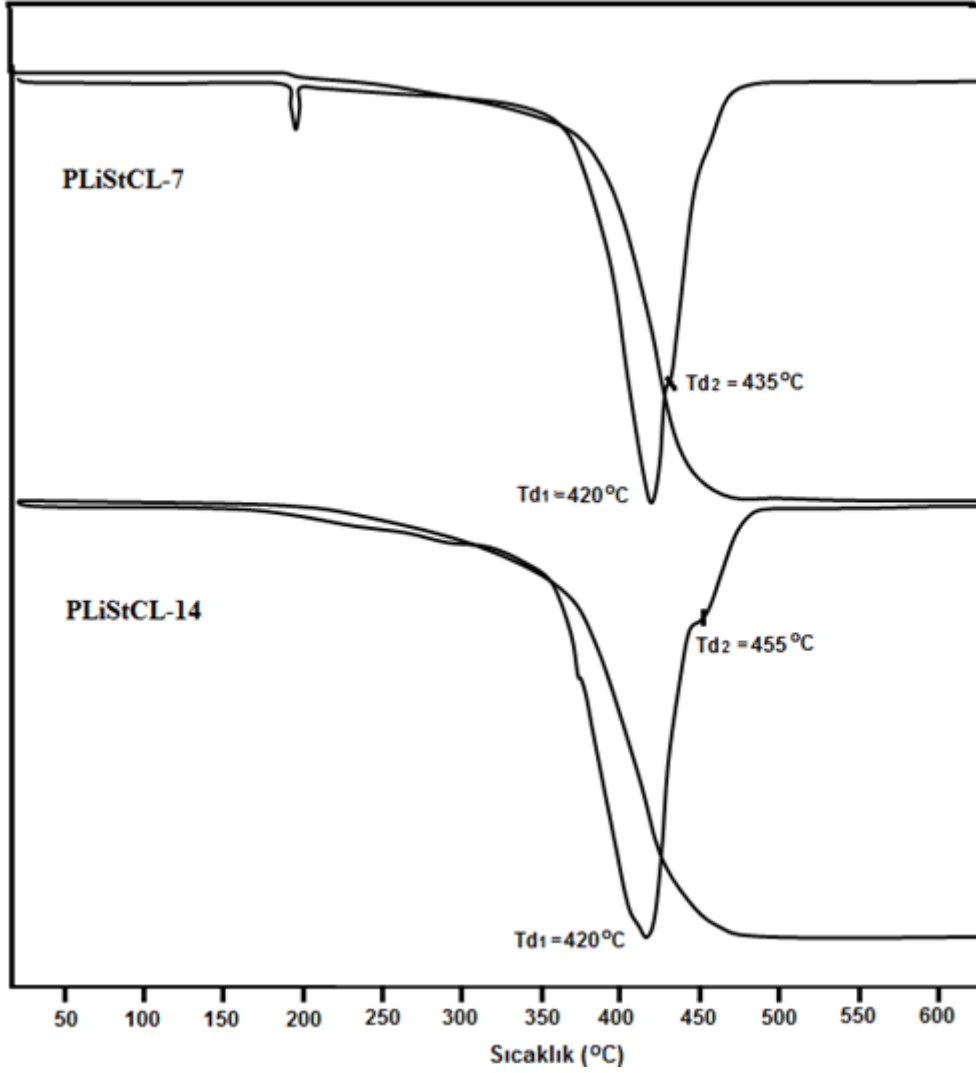
No	DSC (°C)		TGA(°C)		
	T _g	T _m	T _{d1}	T _{d2}	T _{d3}
PLina (Çakmaklı et.al 2005,2007)	-	29	170	353	463
PCL (Sriputtirat et.al 2012)	-	60.8	370	-	-
PSt (Zhang et al. 2012)	100		417	-	-
PLiCL	-	48	415	450	-
PLiSt	53	-	100	425	-
PLiStCL-2	40	52	425	460	-
PLiStCL-7	38	50	420	435	-
PLiStCL-14	5	38	420	455	-



Şekil 7.18 Poli (kaprolakton) (PCL), PLina-g-PCL (PLiCL), PLina-g-PSty (PLiSt) iki bloklu ve PLina-g-PSty-g-PCL (PLiStCL) üç bloklu graft kopolimerin DSC diyagramları özellikleri (Çizelge 7.2 Deney: PLiCL, PLiSt, PLiStCL-2. Çizelge 7.3 Deney: PLiStCL-7. Çizelge 7.4 Deney: PLiStCL-14).



Şekil 7.19 Poli (kaprolakton) (PCL), PLina-g-PCL (PLiCL) iki bloklü, PLina-g-PSty (PLiSt) iki bloklü ve PLina-g-PSty-g-PCL (PLiStCL) üç bloklü graft kopolimerlerin TGA diyagramları(Çizelge 7.2 Deney: PLiS, PLiCL, PLiStCL-2).

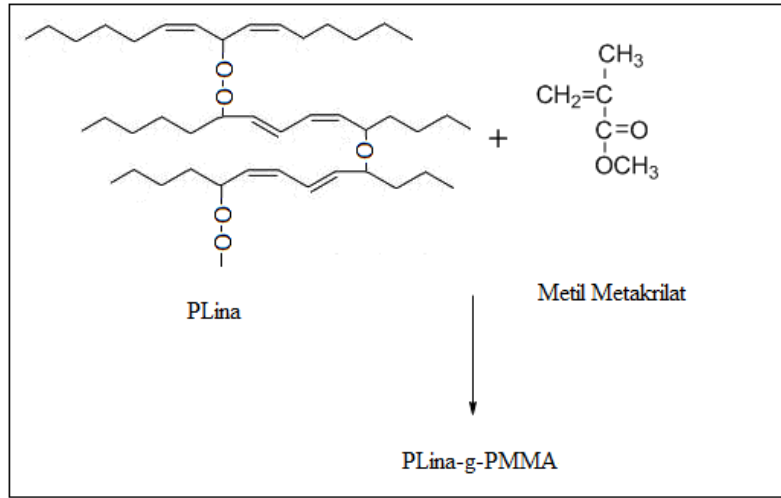


Şekil 7.20 PLiStCL-7 ve PLiStCL-14 üç bloklü graft kopolimerlerin TGA diyagramları (Çizelge 7.3 Deney: PLiStCL-7, Çizelge 7.4 Deney: PLiStCL-14).

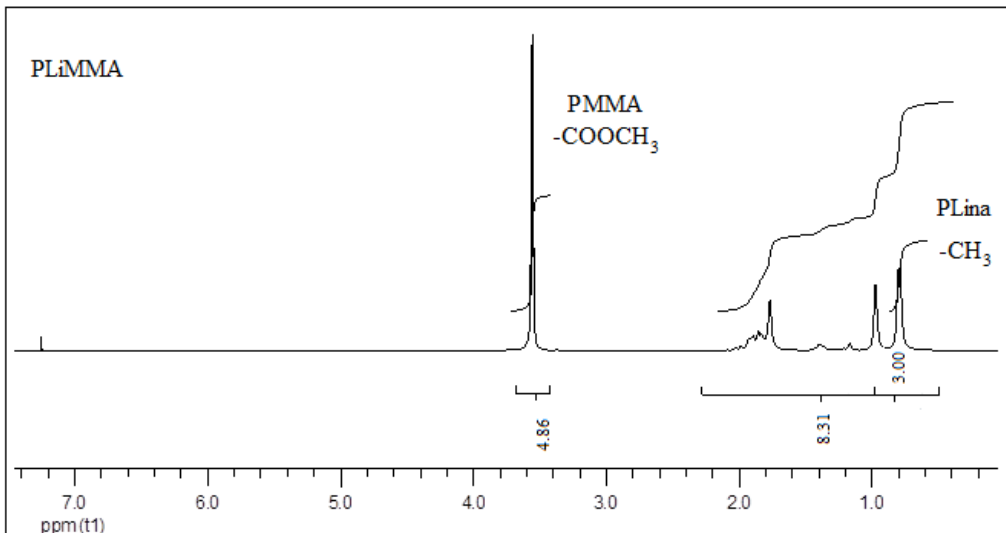
PCL, PLCL, PLiSt ve PLiStCL-2 graft kopolimerlerin TGA diyagramları verilmiştir (Şekil 7.19). Homo polikaprolakton bir bozunma sıcaklığı görülmektedir. $Td_1=370\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. PLCL 'de ise iki farklı bozunma sıcaklığı görülüyor. Bunlar $Td_1=415\text{ }^\circ\text{C}$ ve $Td_2=450\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. PLiSt de bozunma sıcaklığı $Td_1=100\text{ }^\circ\text{C}$ ve $Td_2=425\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. PLiStCL-2 $Td_1=425\text{ }^\circ\text{C}$ ve $Td_2=460\text{ }^\circ\text{C}$ bozunma gösterir. PLiStCL-7 ve PLiStCL-14 graft kopolimerlerin TGA diyagramları verilmiştir (Şekil 7.20). PLiStCL-7'de $Td_1=420\text{ }^\circ\text{C}$ ve $Td_2=435\text{ }^\circ\text{C}$ PLiStCL-14'de $Td_1=420\text{ }^\circ\text{C}$ ve $Td_2=455\text{ }^\circ\text{C}$ bozunma göstermektedirler.

7.1.5 Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PMMA İki Bloklı Graft Kopolimer Sentezi

İki bloklı graft kopolimerler serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLina yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerinin polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir (Şekil 7.21). Böylece PLina-g-PMMA graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir. Elde edilen graft kopolimerler, ^1H NMR, DSC ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir.

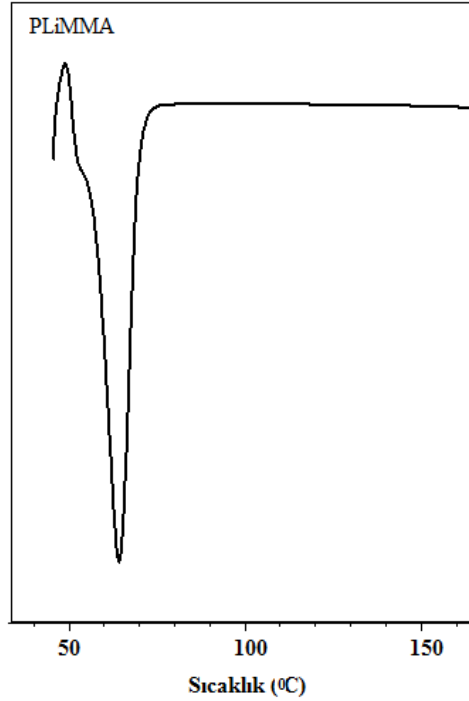


Şekil 7.21 PLina-g-PMMA graft kopolimerin reaksiyon şeması.

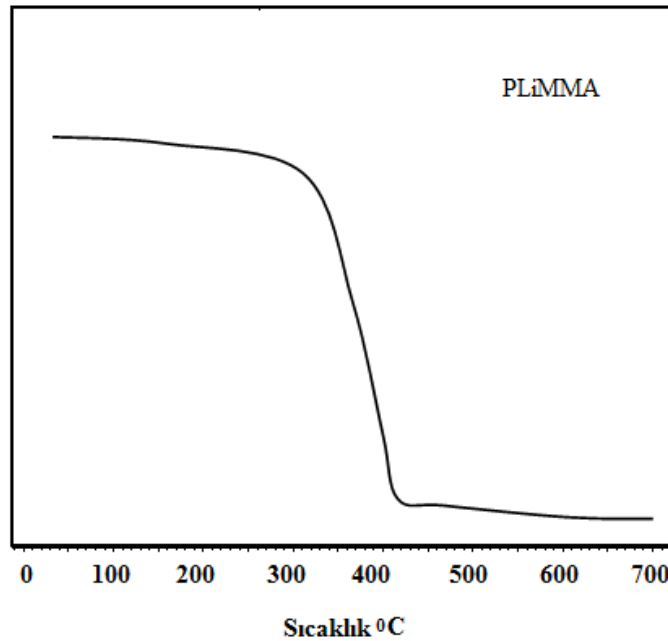


Şekil 7.22 PLina-g-PMMA PLiMMA graft kopolimerin ^1H NMR spektrumu.

PLiMMA graft kopolimerin ^1H NMR spektrumları görülmektedir (Şekil 7.22). Spektrum üzerinde 0.8-0.9 ppm ($-\text{CH}_3$) PLina'ya ait pik ve 3.7 ppm de ise ($-\text{COOCH}_3$) PMMA ait pik belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 7.23 PLina-g-PMMA (PLiMMA) iki bloklı graft kopolimerin DSC diyagramı.



Şekil 7.24 PLina-g-PMMA (PLiMMA) iki bloklı graft kopolimerin TGA diyagramı.

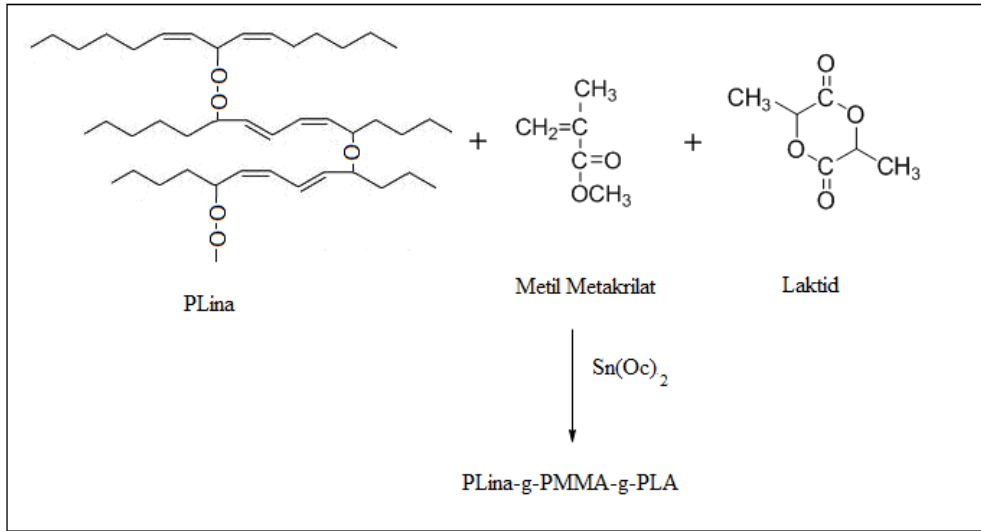
Çizelge 7.7 PLina, PMMA ve PLina-g-PMMA iki bloklu graft kopolimer PLiMMA'nın DSC ve TGA verileri.

No	DSC (°C)		TGA(°C)		
	Tg	Tm	Td ₁	Td ₂	Td ₃
PLina (Çakmaklı vd. 2005, 2007)		29	170	353	463
PMMA (Çakmaklı vd. 2005)	110	-	373	-	
PLiMMA	52.60	64.68	376.54	-	-

PLina-g-PMMA graft kopolimerin DSC diyagramı görülmektedir (Şekil 7.23). PLiMMA graft kopolimeri % 37 PLina içeren PLina-g-PMMA graft kopolimeridir. Bu graft kopolimer 65 °C'de Tm vermektedir. PLina 29 °C'de Tm ve PMMA 110 °C'de Tg göstermektedir (Çakmaklı vd. 2005, 2007). Yapı içindeki PLina'nın plastikleşme etkisinden PMMA'nin Tg'sini düşürdüğü görülmektedir. PLina-g-PMMA graft kopolimerin TGA diyagramı görülmektedir (Şekil 7.24). PLiMMA graft kopolimeri bir bozunma sıcaklığı göstermektedir 357.54 - 407.02 °C'de sıcaklıkları arasında % kütle kaybı 89.46'dır.

7.1.6 Halka Açılma ve Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PLA-g-PMMA Üç Bloklu Graft Kopolimer Sentezi

Üç bloklu graft kopolimerler tek adım da yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLina yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerini polimerleştirirken aynı anda PLina'nın -COOH gruplarının laktid ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir. Bu graft kopolimerlerin polimerleşme reaksiyonu üzerine zamana bağlı kinetikleri, monomerlerin konsantrasyonları ve başlatıcı konsantrasyonları dikkate alınarak incelenmiştir. Bu özelliklerin molekül ağırlığı üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen graft kopolimerler, ¹H NMR, DSC ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir.



Şekil 7.25 PLina-g-PMMA-g-PLA üç bloklü graft kopolimerin reaksiyon şeması.

Çizelge 7.8 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine laktid miktarının etkisi. Katalizör (kalay(II)-etil hegzanoat / Monomer: 1/100). PLina: 0.50 g, MMA: 1.00 g

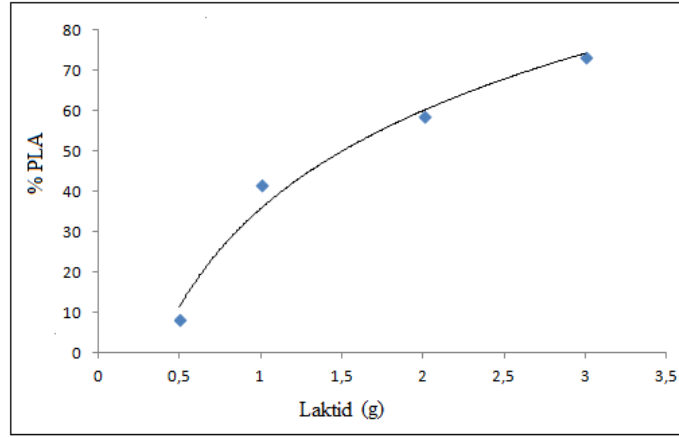
No	LA (g)	Dönüşüm (wt %)	PLina* (wt %)	PMMA* (wt %)	PLA* (wt %)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI
PLiMMA ^a	-	60	37.00	63.00	-	-	-	-
PLiMALA-1	0.50	41	33.67	58.25	8.08	-	-	-
PLiMALA-2	1.00	41	23.20	35.05	41.76	17.36	45.48	2.62
PLiMALA-3	1.50	75	19.96	21.57	58.48	20.39	44.68	2.19
PLiMALA-4	2.00	80	13.57	13.30	73.13	35.18	40.00	1.14

^a SRP PLina'nın sitiren ile 80 °C'de 24 saat katalizörsüz reaksiyonu MMA: 2.00g.

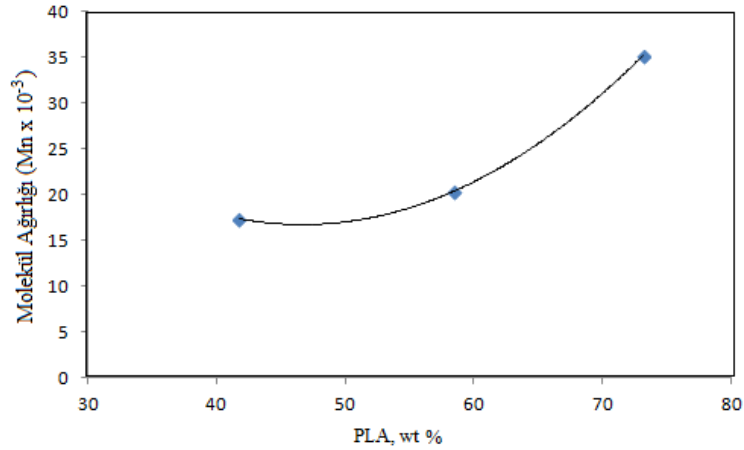
* ¹H NMR dan hesaplandı.

PLina-g-PMMA graft kopolimer PLiMMA için PLina 0.50 g ve MMA ise 2.00g kullanılmıştır ve PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerlerin reaksiyon şartları verilmiştir (Çizelge 7.8). Üç bloklü graft kopolimerlerin sentezi için PLina 0.50 g ve metil metakrilat 1.00 g miktarları sabit tutulup laktid miktarları değiştirilmiştir. Laktid besleme oranı arttıkça elde edilen graft kopolimerdeki laktid miktarı artmaktadır. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan blokların yüzde (%) oranları ¹H NMR dan belirlenmiştir. PLina-g-PMMA-g-PLA üç bloklü graft kopolimerlerdeki % PLA miktarı ¹H NMR spektrumundan hesaplanmıştır. % PLA miktarı eklenen laktid miktarına göre giderek artmıştır. Bu sonuca göre; halka açılma polimerizasyonunun, ilave edilen laktid miktarına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir.

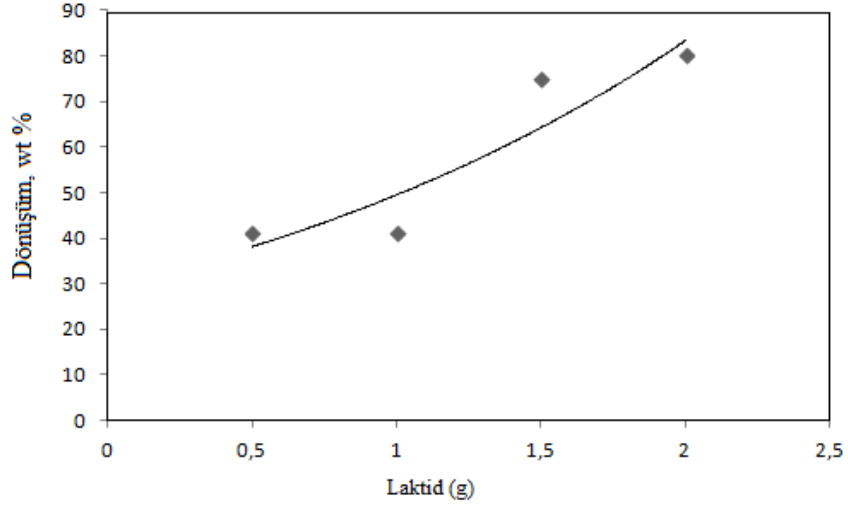
Laktid besleme oranı 0.50 g iken % 8.08 PLA, 1.00 g iken % 41.76 PLA, 2.00 g iken % 58.48 PLA, 3.00 g iken % 73.13 PLA olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.26). PLiMALA-2 graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 17360 g/mol iken PLiLAMA-4 ise molekül ağırlığı (Mn) 35180 g/mol olmaktadır (Şekil 7.27).



Şekil 7.26 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki laktid miktarına karşı % PLA (Çizelge 7.8).

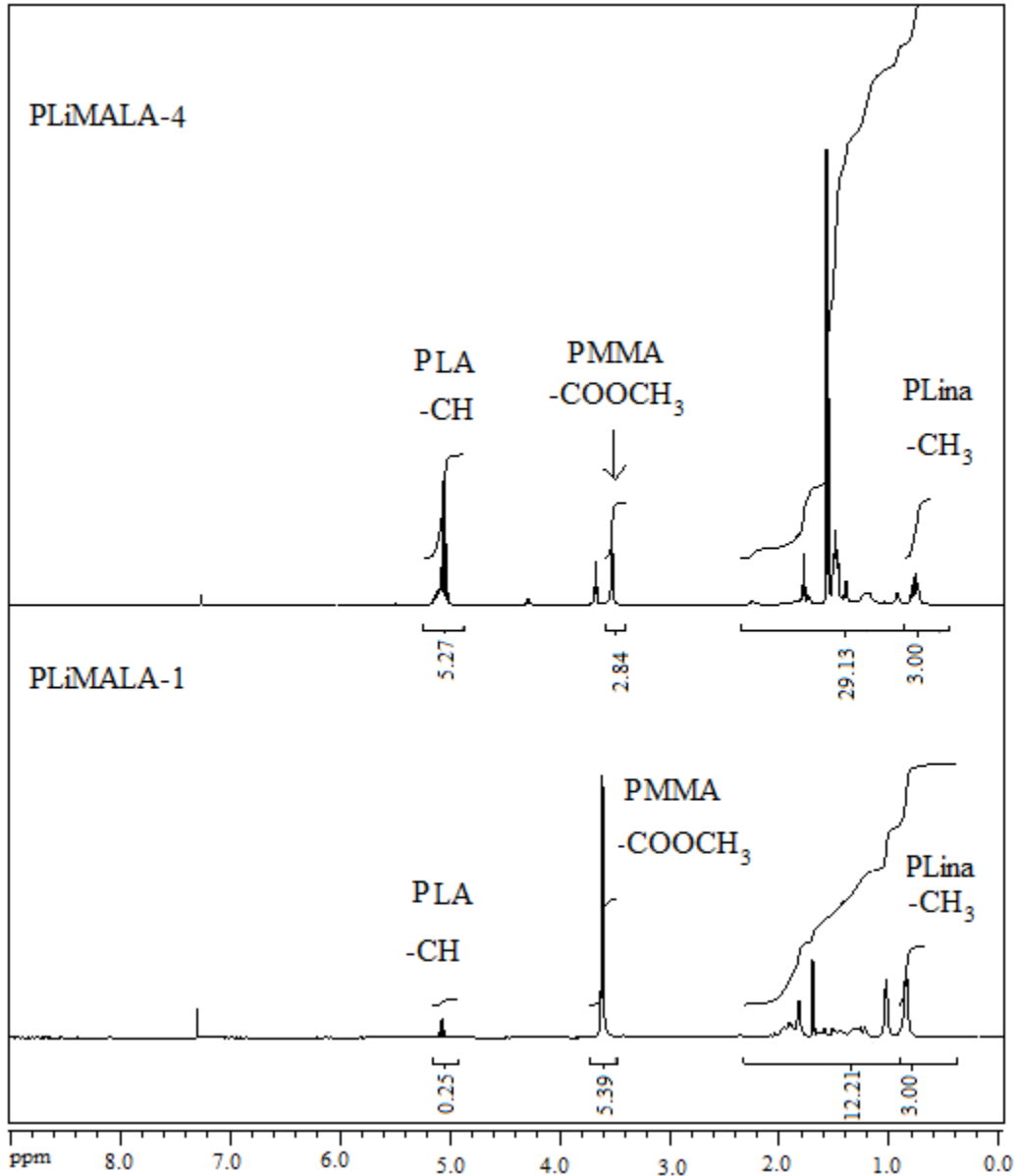


Şekil 7.27 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki poli (laktid) yüzdesine karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişim grafiği.



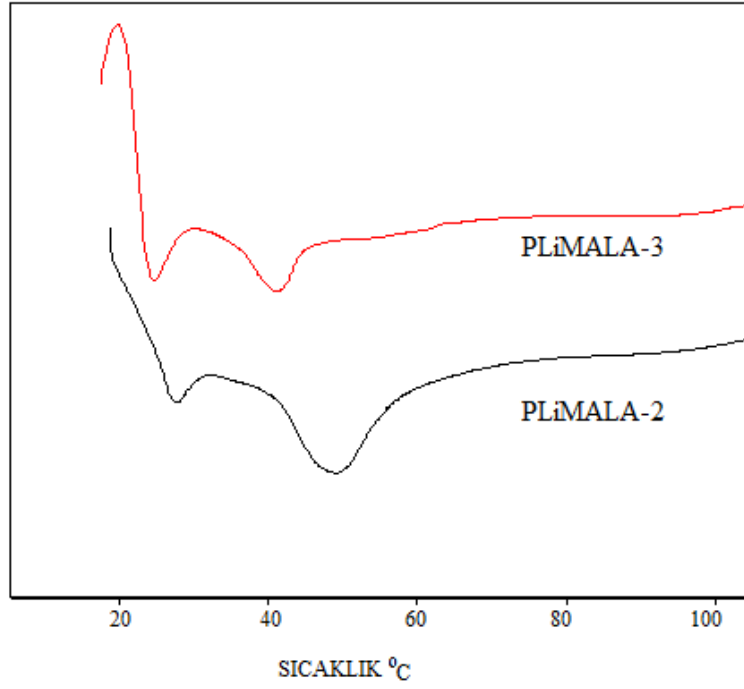
Şekil 7.28 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki laktid miktarına karşı polimer dönüşümündeki değişim.

Başlangıçta eklenen laktid miktarı arttıkça üç bloklü graft kopolimerlerin polimer dönüşümü yüzdesi giderek artmıştır (Şekil 7.28). Bu sonuca göre; halka açılma polimerizasyonunun ilave edilen laktid miktarına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Laktid besleme oranı 1.00 g iken % 41, 3.00 g iken % 80 olarak polimer verimi hesaplanmıştır.

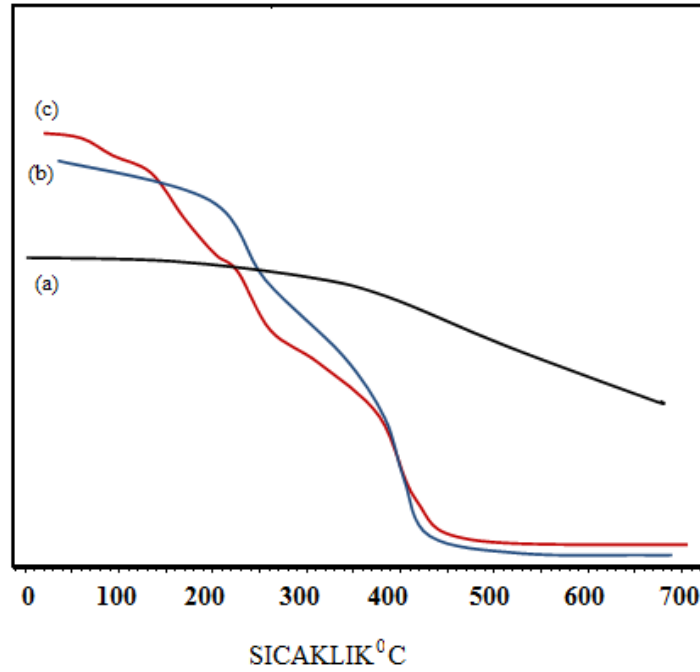


Şekil 7.29 PLiMA, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLiMA-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki ¹H NMR spektrumu (Çizelge 7.8 Deney: PLiMALA-1 ve PLiMALA-4)

PLiMALA-1 ve PLiMALA-4 graft kopolimerin ¹H NMR spektrumları görülmektedir (Şekil 7.29). Spektrum üzerinde PLA'ya ait karakteristik pik 5.0-5.2 ppm'lerde; 0.8 ppm de PLiMA'ya ait pik ve 3.7 ppm de ise PMMA ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir. PLiMALA-4'de bulunan PLA miktarının PLiMALA-1'den daha fazla olduğu daha fazla olduğu integralden anlaşılmaktadır.



Şekil 7.30 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin DSC diyagramı (Çizelge 7.8 Deney: PLiMALA-2 ve PLiMALA-3).



Şekil 7.31 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin TGA diyagramı (Çizelge 7.8 Deney: a) PLiMALA-2, b) PLiMALA-3 ve c) PLiMALA-3).

Çizelge 7.9 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin artan laktid miktarının DSC ve TGA verileri (Çizelge 7.8 Deney: PLiMALA-2, PLiMALA-3 ve PLiMALA-4).

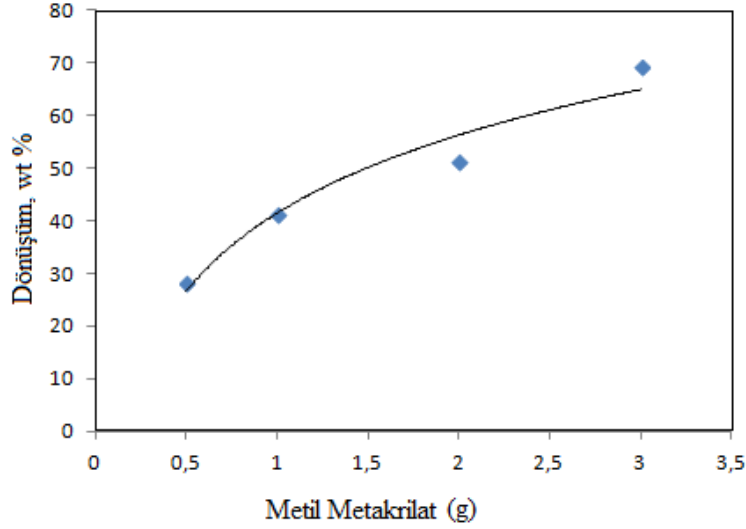
No	DSC (°C)			TGA(°C)	
	Tg	Tm	Td ₁	Td ₂	Td ₃
PLina (Çakmaklı vd. 2005, 2007)	-	29	170	353	463
PLA (Sriputtirat et. al 2012)	65	175	312		379
PMMA (Çakmaklı vd. 2005)	110	-	373	-	-
PLiMALA-2	-	48.28	200	-	-
PLiMALA-3	-	41.62	230	385	-
PLiMALA-4	-	-	155	240	389

PLiMALA-2 ve PLiMALA-4 graft kopolimerin DSC diyagramı görülmektedir (Şekil 7.30). PLina 29 °C'de Tm ve PMMA 110 °C'de Tg göstermektedir (Cakmakli vd. 2005, 2007). PLiMALA-2, PLiMALA-3 ve PLiMALA-4 graft kopolimerin TGA diyagramı görülmektedir (Şekil 7.31). PLiMALA-3 graft kopolimerin iki bozunma sıcaklığı göstermektedir. 212 °C - 261 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 31.12, 377 °C - 420 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 57.61'dir. PLiMALA-4 graft kopolimerin üç bozunma sıcaklığı göstermektedir. 147 °C – 188 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 26.72, 228 °C - 259 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 23.34, 378 °C - 419 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 40.18'dir.

Çizelge 7.10 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine metil metakrilat miktarının etkisi. Katalizör (kalay(II)-etil hegzanoat / Monomer:1/100) PLina: 0.50 g, LA: 1.00 g

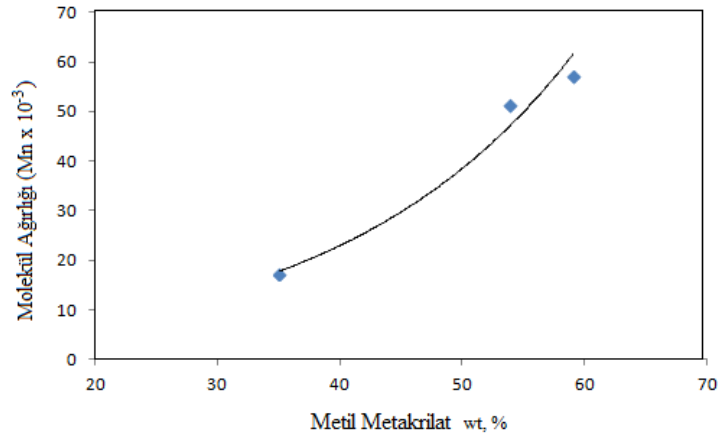
No	MMA (g)	Dönüşüm (wt %)	PLina* (wt %)	PMMA* (wt %)	PLA* (wt %)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI
PLiLAMA-1	0.50	28	17.20	23.01	59.30	-	-	-
PLiLAMA-2	1.00	41	23.20	35.04	41.76	17.36	45.48	2.62
PLiLAMA-3	1.50	51	33.67	53.87	13.10	51.60	127.97	2.48
PLiLAMA-4	2.00	69	35.09	59.05	5.97	57.17	87.69	1.53

* ¹H NMR dan hesaplandı.

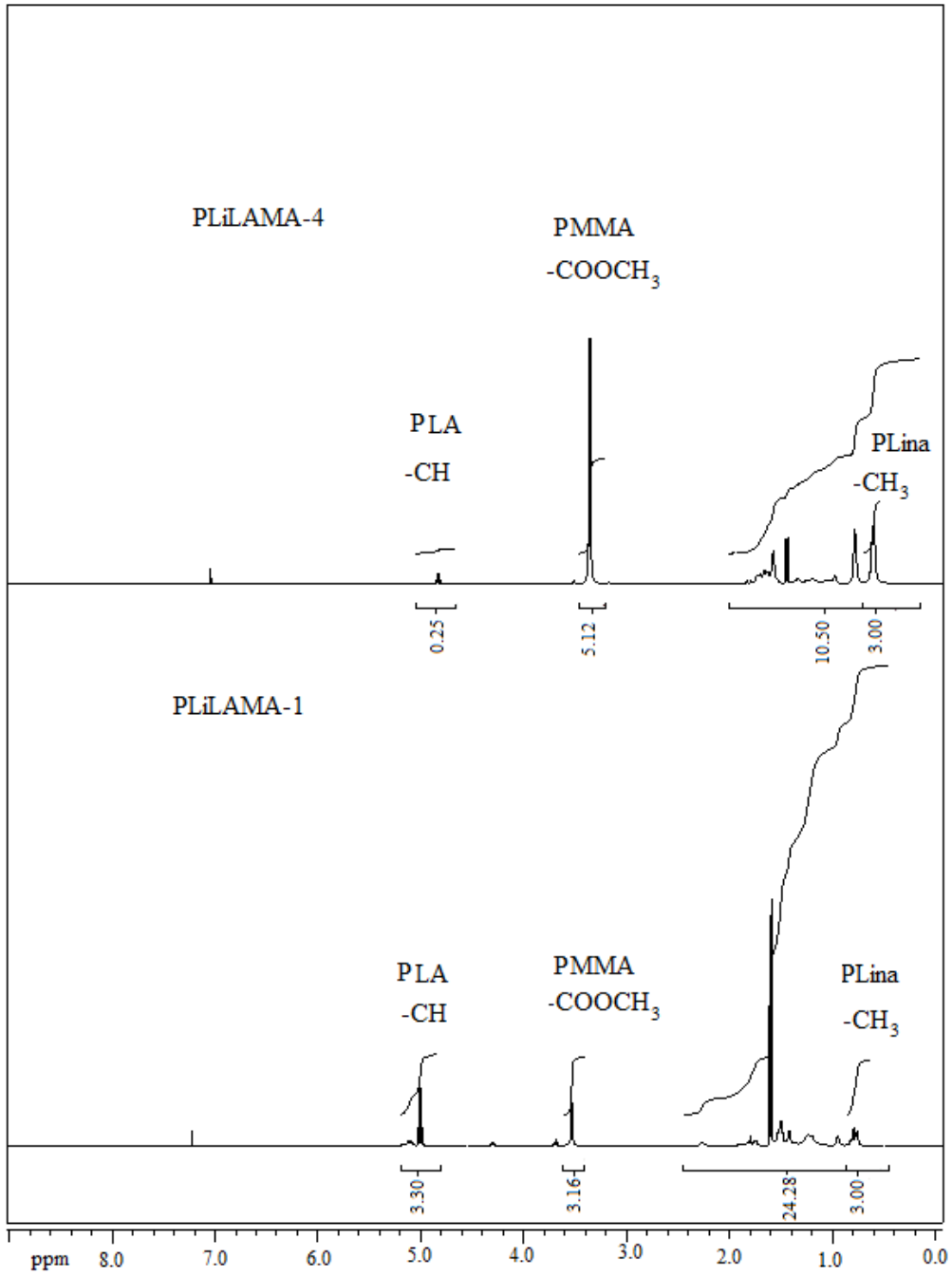


Şekil 7.32 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki artan metil metakrilat miktarına karşı polimer dönüşümündeki değişim.

PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki metil metakrilat miktarı arttıkça polimer dönüşüm yüzdesi artmaktadır (Şekil 7.32). Bu sonuca göre serbest radikal polimerizasyonu ilave edilen metil metakrilat miktarına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Metil metakrilat miktarı 0.50 g iken % 21; 1.00 g iken % 41; 2.00 g iken % 51 ve 3.00 g iken % 69 polimer dönüşümü olarak bulunmuştur.

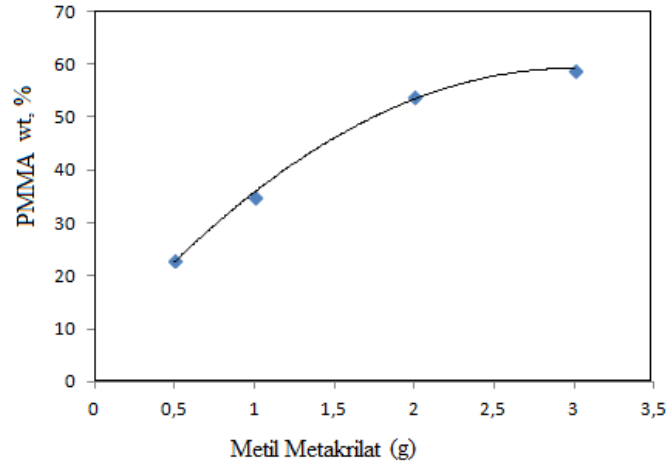


Şekil 7.33 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki poli (metil metakrilat) yüzdesine karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişim grafiği.



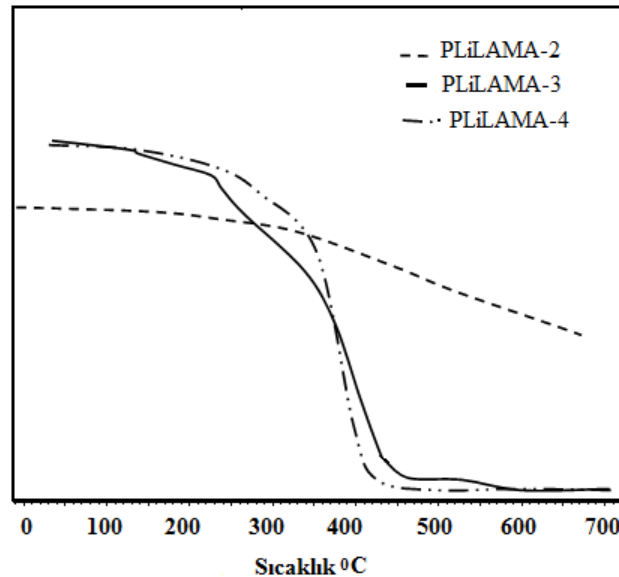
Şekil 7.34 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g- PLA-g-PMMA graft kopolimerdeki ¹H NMR spektrumu (Çizelge 7.9 Deney: PLiLAMA-1 ve PLiLAMA-4)

PLiLAMA-1 ve PLiLAMA-4 graft kopolimerin ¹H NMR spektrumları görülmektedir (Şekil 7.34). Spektrum üzerinde PLA'ya ait karakteristik pik 5.0-5.2 ppm'lerde; 0.8 ppm de PLina'ya ait pik ve 3.7 ppm de ise PMMA ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir. PLiLAMA-4'de bulunan PMMA miktarının PLiLAMA-1'den daha fazla olduğu integralden anlaşılmaktadır.

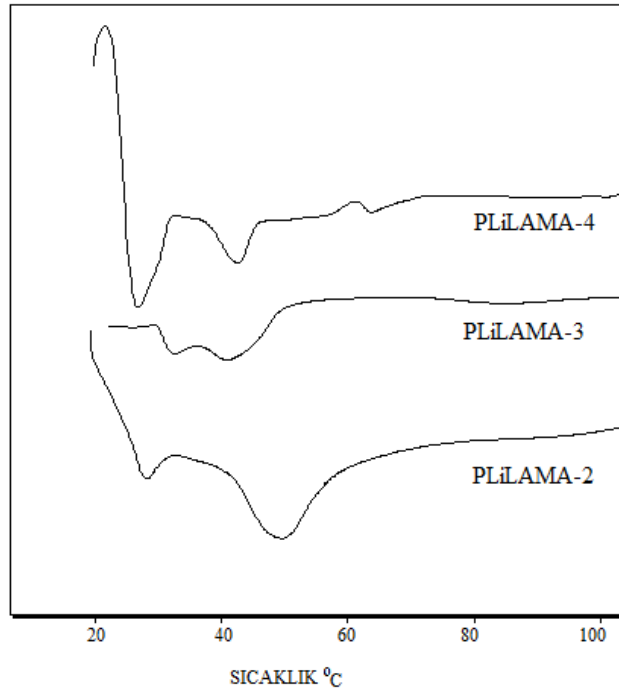


Şekil 7.35 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g- PMMA graft kopolimerdeki artan metil metakrilat miktarına karşı yüzde (%) poli (metil metakrilat) grafiği (Çizelge 7.9).

PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerde metil metakrilat miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin yapısındaki % poli (metil metakrilat) miktarı giderek artmıştır (Şekil 7.35). Metil metakrilat miktarı 0.50 g iken % 23.01; 1.00 g iken % 35.04; 2.00 g iken % 53.87; 3.00 g iken % 59.05 olarak polimerin yapısındaki poli (metil metakrilat) % miktarları ¹H NMR'dan hesaplanmıştır.



Şekil 7.36 PLina, metil metakrilat ve laktidin 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerlerin PLiLAMA-2, PLiLAMA-3 ve PLiLAMA- 4'ün TGA diyagramı (Çizelge 7.9).



Şekil 7.37 PLiLAMA-2, PLiLAMA-3 ve PLiLAMA-4 graft kopolimerlerin DSC diyagramı (Çizelge 7.9).

Çizelge 7.11 PLiLAMA-2, PLiLAMA-3 ve PLiLAMA-4 graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.

No	DSC (°C)		TGA(°C)		
	Tg	Tm	Td ₁	Td ₂	Td ₃
PLiLAMA-2	-	48.28	200	-	-
PLiLAMA-3	-	42.71	230	383	-
PLiLAMA-4	62	42.07	372	-	-

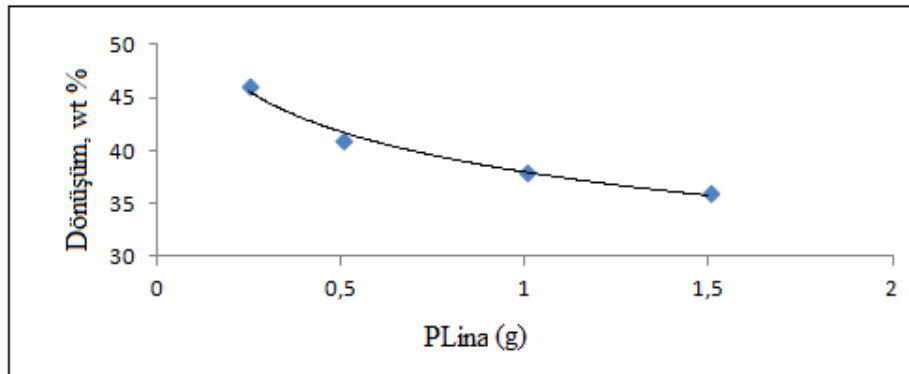
PLiLAMA-2, PLiLAMA-3 ve PLiLAMA-4 graft kopolimerlerin DSC diyagramı görülmektedir (Şekil 7.37). PLiLAMA-2 48.28 °C'de Tg ve PLiLAMA-3 42.71 °C'de Tg göstermektedir (Çakmaklı vd. 2005, 2007). PLiLAMA-3 graft kopolimerin iki bozunma sıcaklığı göstermektedir. 121 °C - 257 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 22.71, 359 °C – 422 °C

sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 71.82'dir. PLiLAMA-4 graft kopolimerin bir bozunma sıcaklığı göstermektedir. 378 °C - 405 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 93.41'dir.

Çizelge 7.12 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine PLina miktarının etkisi. Katalizör (kalay(II)-etil hegzanoat / Monomer:1/100). LA:1.00g, MMA:1.00 g.

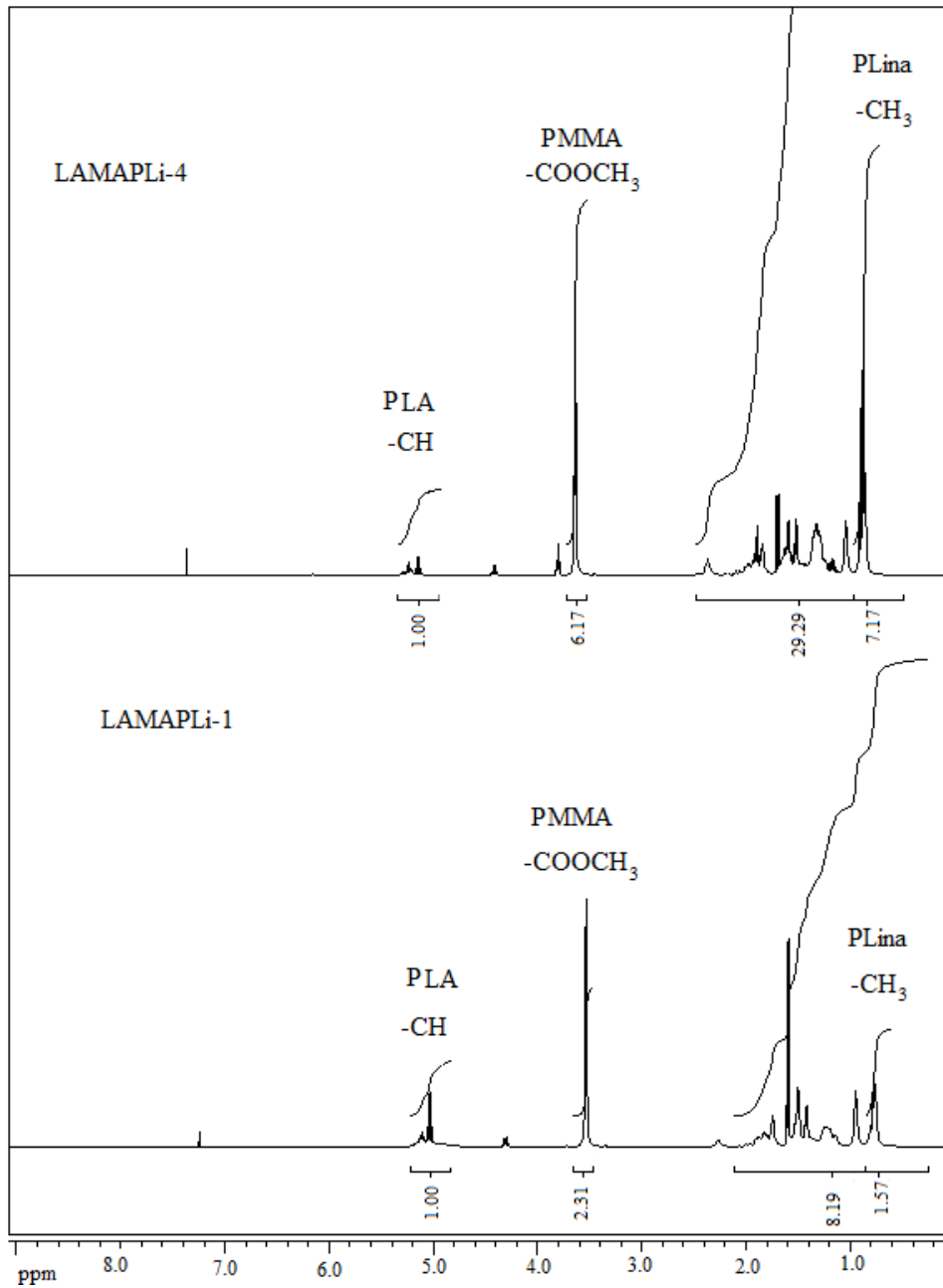
No	PLina (g)	Dönüşüm (wt %)	PLina* (wt %)	PMMA* (wt %)	PLA* (wt %)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI
LAMAPLi-1	0.25	46	22.83	37.39	43.38	-	-	-
LAMAPLi-2	0.50	41	23.20	35.05	41.76	17.36	45.48	2.62
LAMAPLi-3	1.00	38	32.80	40.00	27.21	14.37	24.03	1.67
LAMAPLi-4	1.51	36	44.44	38.67	16.89	12.05	21.40	1.78

*¹H NMR dan hesaplandı.



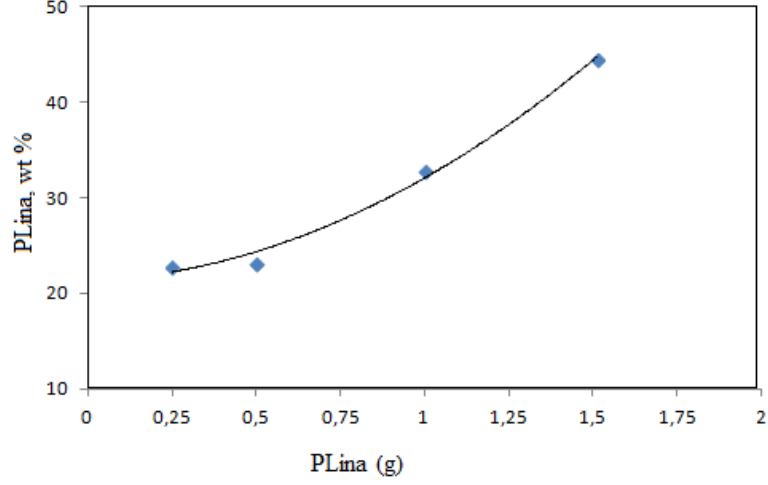
Şekil 7.38 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine PLina miktarının polimer dönüşüm değişimi.

PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerde PLina miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin polimer dönüşüm yüzdesi (%) giderek azalmıştır (Şekil 7.38). PLina miktarı 0.25 g iken % 46; 0.50 g iken % 41; 1.00 g iken % 38; 1.50 g iken % 36 olarak hesaplanmıştır.

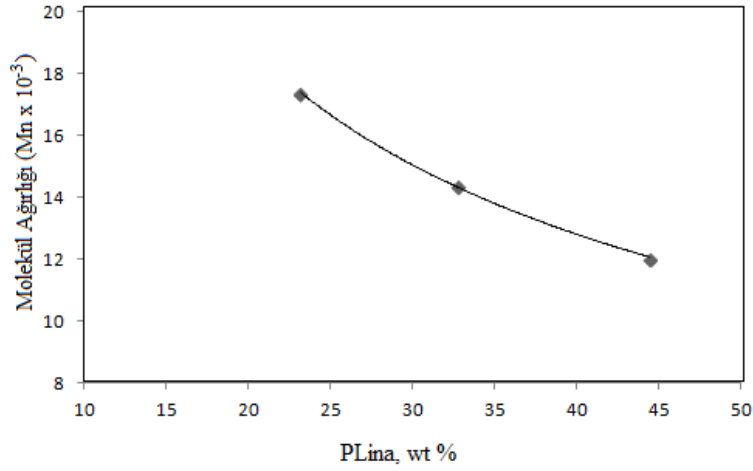


Şekil 7.39 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin ^1H NMR spektrumu.

LAMAPLi-1 ve LAMAPLi-4 graft kopolimerin ^1H NMR spektrumları görülmektedir (Şekil 7.39). Spektrum üzerinde PLA'ya ait karakteristik pik 5.0-5.2 ppm'lerde; 0.8 ppm de PLina'ya ait pik ve 3.7 ppm de ise PMMA ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir. PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin LAMAPLi-4'de bulunan PLina miktarının LAMAPLi-4'den daha fazla olduğu integralden anlaşılmaktadır.



Şekil 7.40 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerde artan PLina miktarının graft kopolimerdeki % PLina dönüşümü.



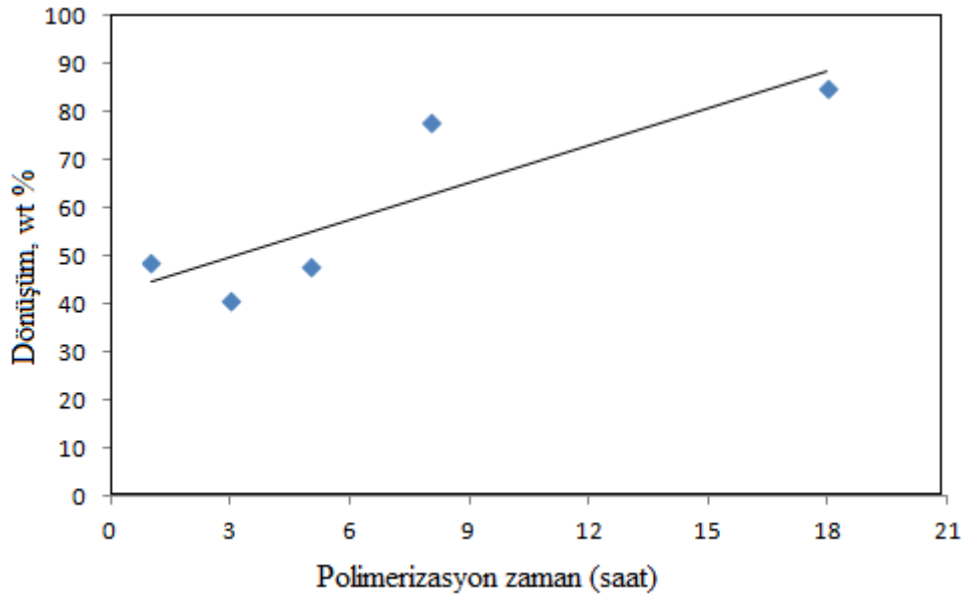
Şekil 7.41 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C ve 3 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine PLina etkisinin graft kopolimerdeki molekül ağırlığı değişimi.

Başlangıçta eklenen PLina miktarı arttıkça PLina-g-PLA-g-PMMA üç bloklu graft kopolimerlerin yapısında PLina % miktarı giderek artmıştır (Şekil 7.40). PLina miktarı 0.25 g iken % 22.83; 0.50 g iken % 23.20; 1.00 g iken % 32.80; 1.50 g iken % 44.44 olarak ¹H NMR'dan hesaplanmıştır.

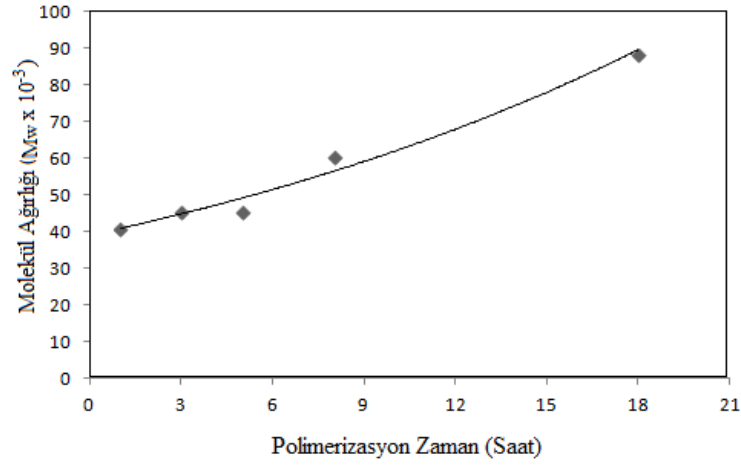
Çizelge 7.13 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C’de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine polimerizasyon zamanının etkisi. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer : 1/100. PLina: 0.50 g, PMMA: 1.00 g, PLA: 1.00 g.

No	Zaman (saat)	Verim (g)	Dönüşüm (wt %)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI
PLiLAMA-T1	1	1.22	49	15.58	40.87	2.62
PLiLAMA-T2	3	1.02	41	17.36	45.48	2.62
PLiLAMA-T3	5	1.20	48	22.65	45.67	2.02
PLiMALA-T4	8	1.94	78	33.25	60.66	1.83
PLiMALA-T5	18	2.13	85	28.65	88.33	1.87

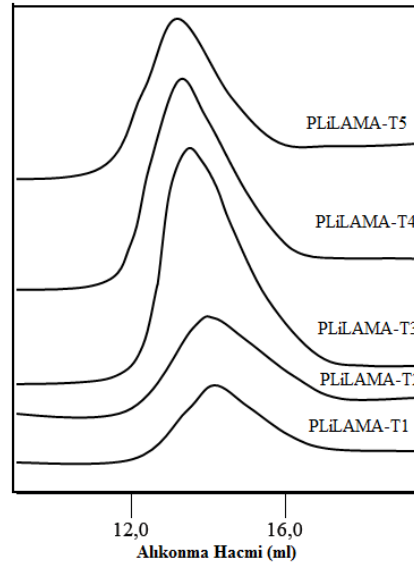
PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin zamana karşı polimer dönüşümündeki değişim incelenmiştir. 1, 3, 5, 8 ve 18 saatlik deneyler yapılmıştır (Şekil 7.42). Elde edilen sonuçlara göre polimerizasyon süresi arttıkça polimer dönüşümü artmaktadır. 1 saatte % 49 polimer dönüşümü olur iken 18 saatin sonunda % 85 dönüşüm olmaktadır.



Şekil 7.42 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C’de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine polimerizasyon zamanının polimer dönüşümündeki değişimi.



Şekil 7.43 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C’de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer üzerine polimerizasyon zamanına göre molekül ağırlığı (Mw) değişimi.



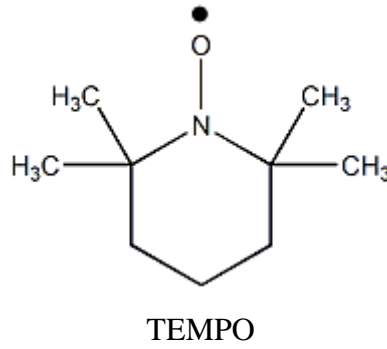
Şekil 7.44 PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C’de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimeri polimerizasyon kinetiği GPC diyagramları.

PLina, laktid, metal metakrilat 130 °C’de halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek adımda sentezlenen PLina-g-PLA-g-PMMA üç bloklü graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir (Çizelge 7.13). Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. 1 saatin sonunda 40870 g/mol molekül ağırlığına (Mw) ulaşılırken 18 saat sonunda 88330 g/mol molekül ağırlığına (Mw) ulaşılmıştır. Zamana karşı elde edilen graft kopolimerlerin GPC diyagramları verilmiştir (Şekil 7.44).

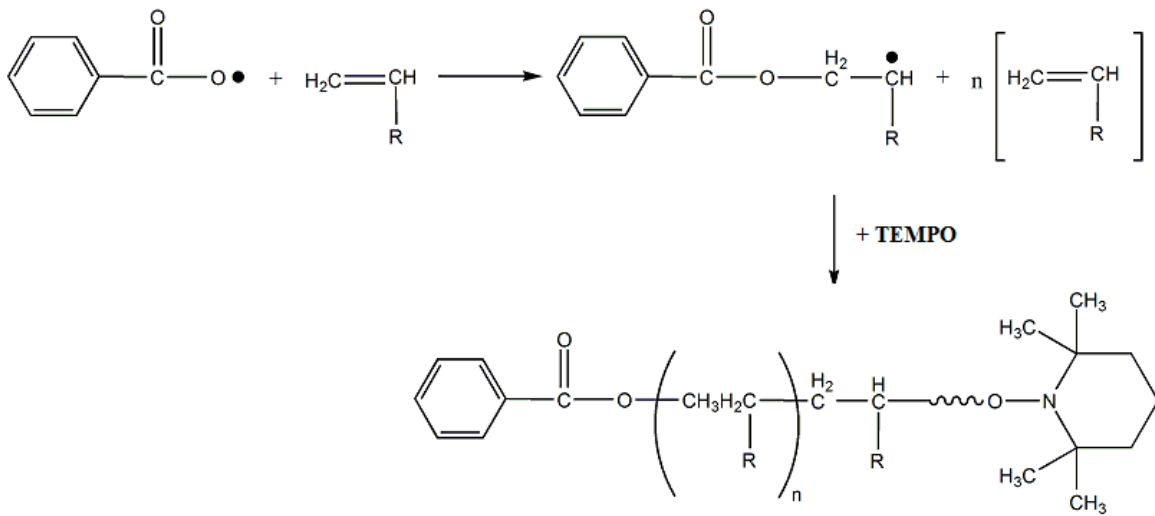
7.1.7 Nitroksit Vasıtasıyla Polimerizasyon Mekanizması ile Plina Bazlı Polimerlerin Sentezi

Nitroksit Vasıtasıyla Polymerization (NVP) ismiyle de bilinen Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon reaksiyonu eşleşme ile tersinir deaktivasyon mekanizmasını takip eden bir sentez yoludur.

Bu sistemde benzoil peroksit (BPO) başlatıcısının yanında 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi adlı kısa adı TEMPO olan kararlı nitroksit radikali kullanılır. TEMPO, polimer zincirinin büyüme adımını kontrol eden bileşiktir. TEMPO, aracı bir bileşik olup polimerizasyonun başlaması için BPO gibi bir başlatıcıya ihtiyaç duymaktadır. TEMPO'nun kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 7.45).



Şekil 7.45 TEMPO'nun kimyasal yapısı.



Şekil 7.46 Bir vinil monomerinin benzoil peroksit ve TEMPO kullanılarak polimerleşme şeması.

7.1.7.1 TEMPO kullanarak PLina-g-PSty graft kopolimer sentezi

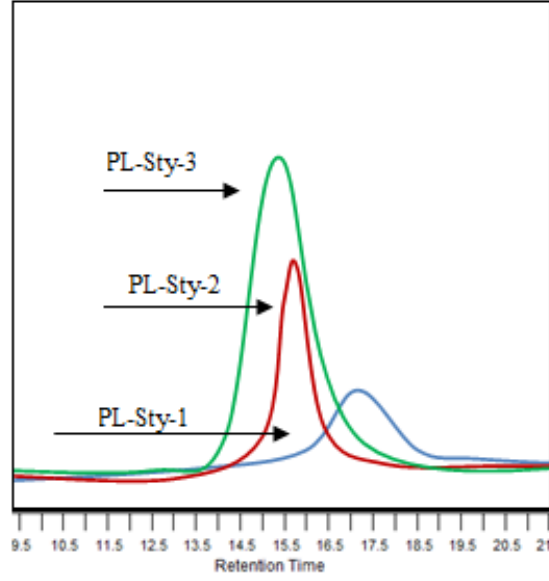
Sentezlenen graft kopolimerlerin reaksiyonları inert ortamda şilenk tüplerinde yapılmıştır. Genel polimerleşme reaksiyonu aşağıdaki gibidir. 0.50 g PLina ve hesaplanan miktarda TEMPO magnet ile beraber iyice kurutulmuş bir şilenk tüp içerisine kondu. Şilenk tüpünün havası vakumla alındı. Daha sonra, 2.78 g stiren argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Şilenk tüpü 130 °C lik bir yağ banyosuna yerleştirildi. Polimerizasyon istenen sürelerde gerçekleştirildi. Elde edilen polimer karışımı kloroform'da çözülerek metanolden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

Çizelge 7.14 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) PLina-g-PSty grafitkopolimerin ve stirenin homopolimerizasyonu. Verim: 0.8 g [PLina]:[TEMPO]:[Sty]:[1]:[1]:[100]. Çözücü: Anizole, PSty: 2.78 g.

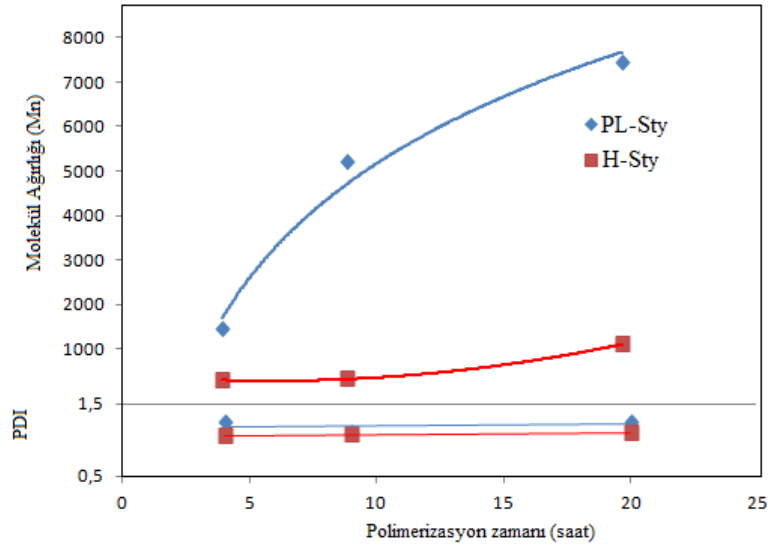
No	PLina (g)	Zaman (saat)	%PSty*	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI
PL-Sty-1	0.5	4	12.43	1.46	1.82	1.25
PL-Sty-2	0.5	9	24.35	5.21	5.77	1.11
PL-Sty-3	0.5	20	46.11	7.42	9.24	1.25
H-Sty-1	-	4	3.17	0.30	0.32	1.05
H-Sty-2	-	9	10.58	0.32	0.34	1.07
H-Sty-3	-	20	14.81	1.11	1.22	1.10

* ¹H NMR dan hesaplandı.

PLina-g-PSty graft kopolimer sentezi yanında stirenin homopolimerizasyonu da gerçekleştirilmiştir. PL-Sty serisi olarak iki bloklü graft kopolimerler ve H-Sty homopolimer serilerinin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir (Çizelge 7.14). Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. PL-Sty serisi 4 saatin sonunda 1820 Da molekül ağırlığa (Mw) ulaşılırken 20 saat sonunda 9240 Da molekül ağırlığa (Mw) ulaşılmıştır.



Şekil 7.47 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin GPC diyagramları (Çizelge 7.14).

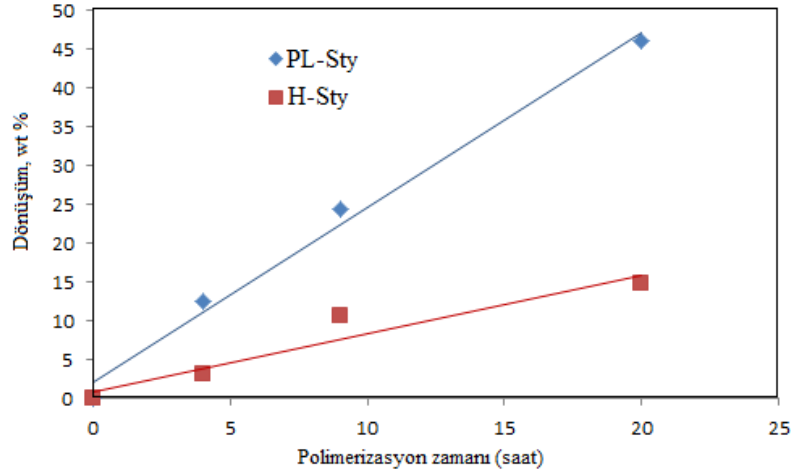


Şekil 7.48 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin PL-Sty serisi ve homo polistirenin H-Sty serisi zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.

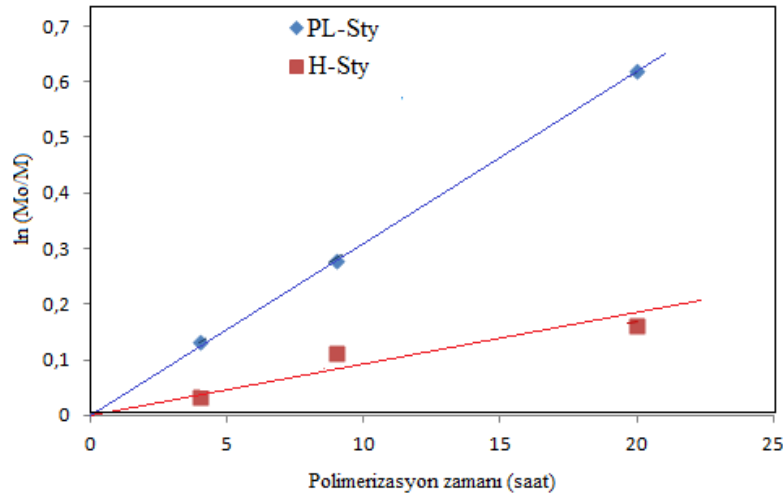
Polimerlerin molekül ağırlığı üstel olarak artmaktadır (Şekil 7.48). Polidispersiteleri 1.07 - 1.27 aralığında değişmektedir.

PLina-g-PSty graft kopolimerlerin ve homo polistirenin zamana karşı polimer verimi incelenmiştir. 4, 9 ve 20 saatlik deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; zamanla

polimer verimi linear olarak artmaktadır. PLina-g-PSt graft kopolimerler 4 saatte % 12.43 ürün elde edilirken 20 saatin sonunda % 46.11 ürün elde edilmiştir. Homo polistirenin 4 saatte % 3.17 ürün elde edilirken 20 saatin sonunda % 14.81 ürün elde edilmiştir. Polimerlerin zamana bağlı % dönüşüm grafiği çizilmiştir (Şekil 7.49).

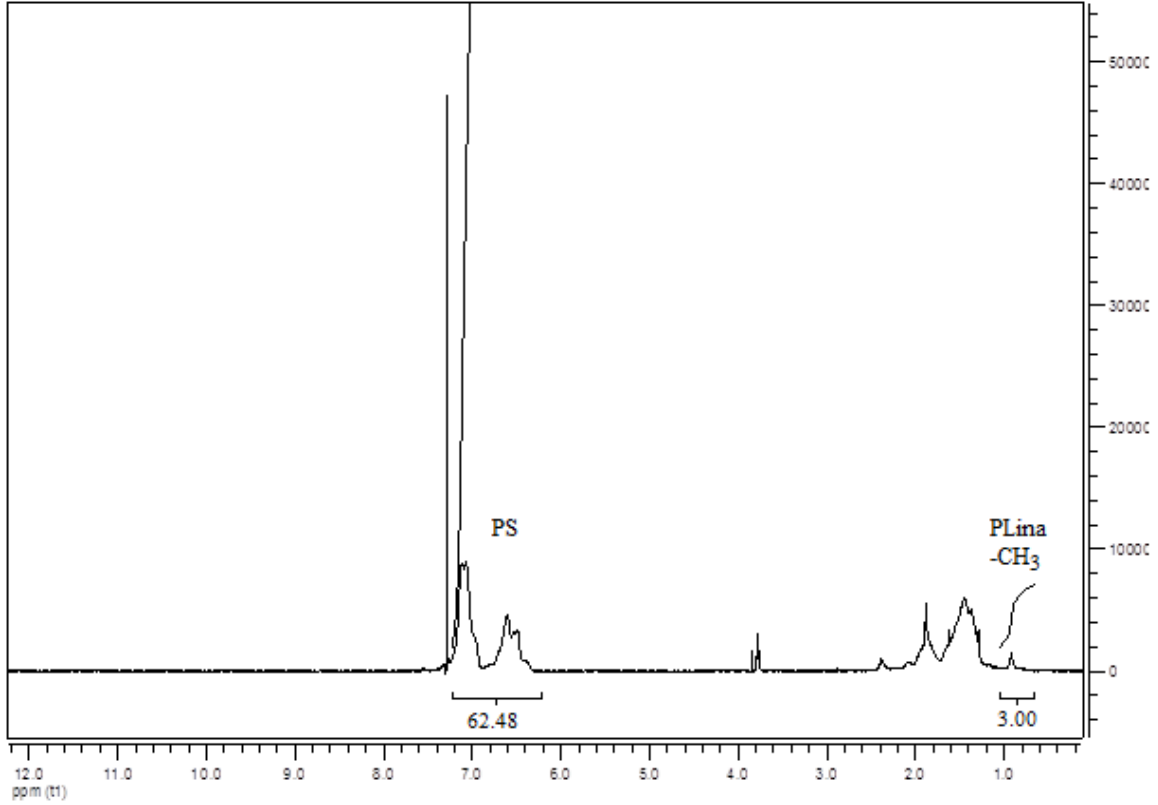


Şekil 7.49 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin ve homo polistirenin zamana karşı polimer dönüşüm grafiği.



Şekil 7.50 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin ve homo polistirenin zamana karşı ln(Mo/M) grafiği.

PLina-g-PSty graft kopolimerlerin ve homo polistirenin zamana karşı ln(Mo/M) grafiği çizilmiştir. Bu grafiğe göre tepkimenin 1. Dereceden gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 7.50).



Şekil 7.51 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumu.

PLina-g-PSty graft kopolimerin ^1H NMR spektrumları görülmektedir (Şekil 7.51). ^1H NMR spektrumunda; PLina'ya ait $-\text{CH}_3$ piki 0.9 ppm'de görülmektedir. PSty'ye ait fenil grupları protonu 6.5-7.2 ppm de belirgin şekilde görülmektedir.

7.1.7.2 TEMPO kullanarak elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerin zincir uzama polimerizasyonu

Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyon mekanizması kullanılarak PLina esaslı graft kopolimerlerin stiren varlığında zincir uzama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu graft kopolimerler ^1H NMR ve GPC analizleri ile karakterize edilmişlerdir.

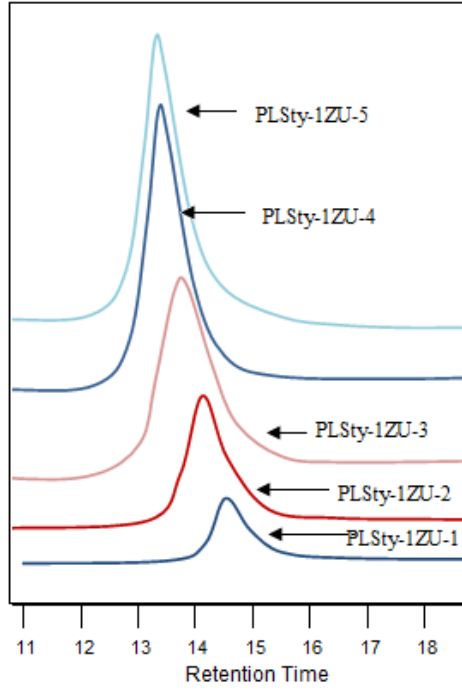
Graft kopolimerlerin stiren varlığında zincir uzama reaksiyonları inert ortamda şilenk tüplerinde yapılmıştır. Genel polimerleşme reaksiyonuna göre. 0.50 g PLina magnet ile beraber iyice kurutulmuş bir şilenk tüp içerisine kondu. Şilenk tüpünün havası vakumla alındı. Daha sonra, 1.73 g stiren argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Şilenk tüpü 130 °C lik bir yağ banyosuna yerleştirildi. Polimerizasyon istenen sürelerde gerçekleştirildi. Elde

edilen polimer karışımı kloroform'da çözülerek metanolden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

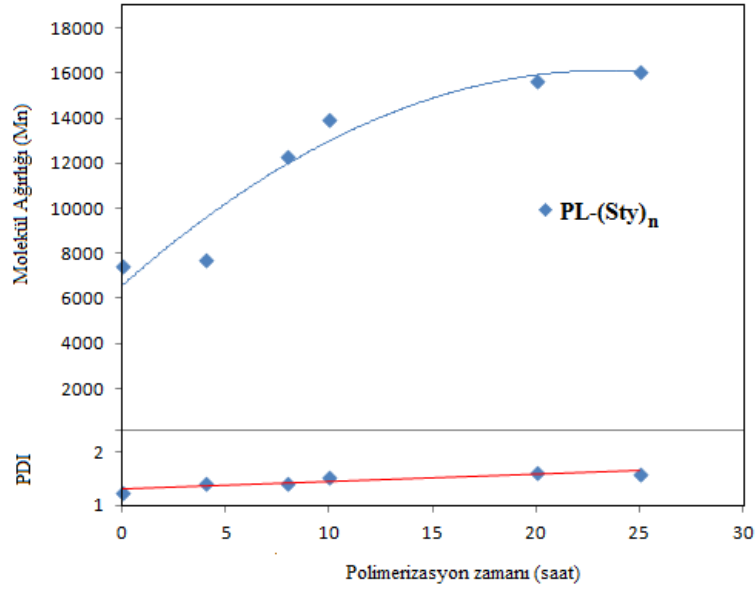
Çizelge 7.15 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin stiren monomeri ile zincir uzama polimerizasyon koşulları.

No	PLina-g-Sty (g)	Styrene (g)	Zaman (saat)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI
PLSty-1	0.5	-	0	7.42	9.24	1.25
PLSty-1ZU-1	0.5	1.73	4	7.70	10.81	1.40
PLSty-1ZU-2	0.5	1.73	8	12.28	17.26	1.41
PLSty-1ZU-3	0.5	1.73	10	13.92	21.38	1.53
PLSty-1ZU-4	0.5	1.73	20	15.69	25.38	1.62
PLSty-1ZU-5	0.5	1.73	25	16.08	25.64	1.59

Zincir uzama polimerizasyonu ile elde edilen graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir (Çizelge 7.15). Ayrıca, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. Başlangıçta PLina-g-PS'nin molekül ağırlığı (M_w) 9240 Da iken, ortama stiren monomeri ilavesiyle, 4 saatin sonunda 10810 Da molekül ağırlığına (M_w) ulaşılırken 25 saatin sonunda 25640 Da molekül ağırlığına (M_w) ulaşılmıştır. Zamana karşı elde edilen graft kopolimerlerin GPC diyagramları verilmiştir (Şekil 7.52).

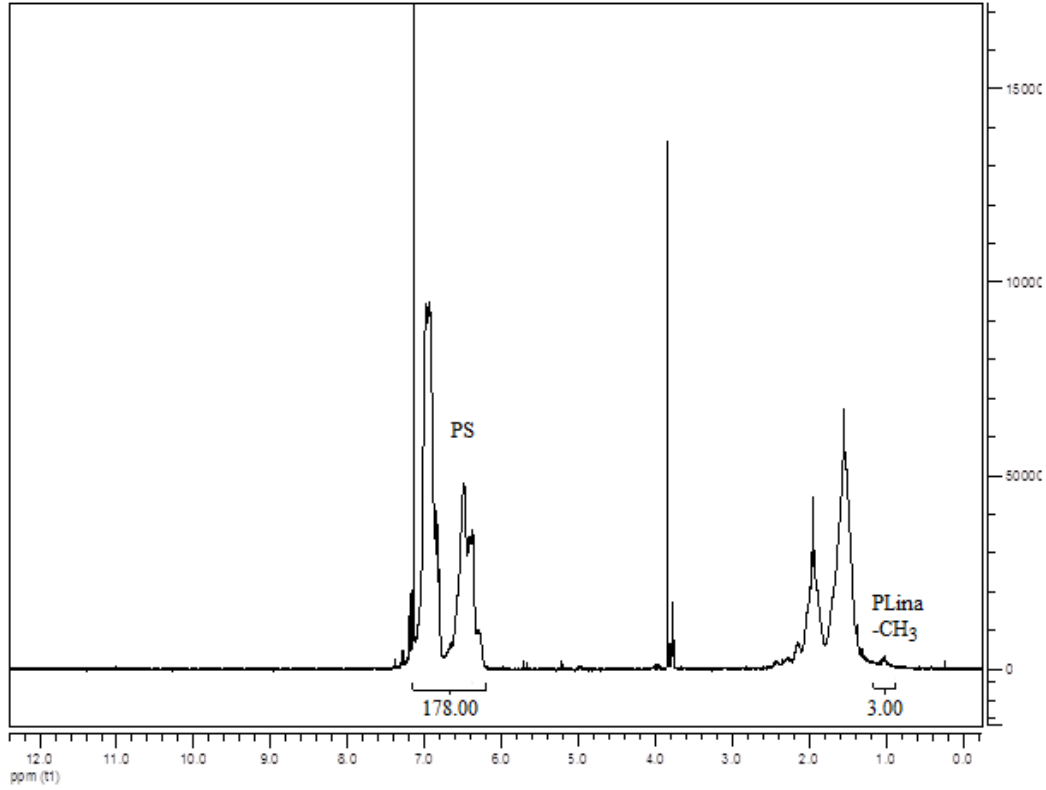


Şekil 7.52 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin stiren monomeri ile zincir uzama polimerizasyon ile elde edilen graft kopolimerlerin GPC diyagramları (Çizelge 7.15).



Şekil 7.53 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin stiren monomeri ile zincir uzama polimerizasyon ile elde edilen molekül ağırlığının (Mn) ve polidispersitenin polimerizasyon zamanına karşı grafiği.

Polimerlerin molekül ağırlığı üstel olarak artmaktadır (Şekil 7.53). Polidispersiteleri 1.25 - 1.62 aralığında değişmektedir.



Şekil 7.54 PLina ve Stirenin 130 °C Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin stiren monomeri ile zincir uzama polimerizasyonu ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerin ^1H NMR spektrumu.

Uzamış PLina-g-PSty graft kopolimerin ^1H NMR spektrumları görülmektedir (Şekil 7.54). ^1H NMR spektrumunda; PLina'ya ait $-\text{CH}_3$ piki 0.9 ppm'de görülmektedir. PSty'ye ait fenil grupları protonu 6.5-7.2 ppm de belirgin şekilde görülmektedir. Şekil 7.47'de PLina-g-PSty graft kopolimerin PLina'ya karşı PSty'nin integrali sırayla 3.00'a karşı 62.48 olurken; uzamış graft kopolimerin PLina'ya karşı PSty'nin integrali 3.00 'a karşı 178.00 olmaktadır (Şekil 7.54).

7.1.8 PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerin Sentezi

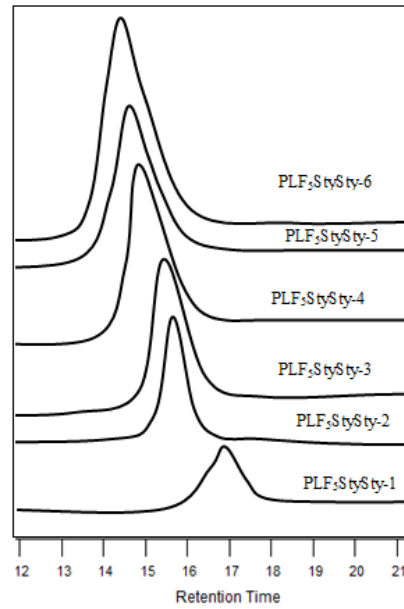
PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin reaksiyonları inert ortamda şilenk tüplerinde yapılmıştır. Genel polimerleşme reaksiyonu aşağıdaki gibidir. 0.50 g PLina ve hesaplanan miktarda TEMPO magnet ile beraber iyice kurutulmuş bir şilenk tüp içerisine kondu. Şilenk tüpünün havası vakumla alındı. Daha sonra, 1.51 g stiren ve 1.80 g pentaflorostiren argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi. Şilenk tüpü 130 °C lik bir yağ banyosuna yerleştirildi.

Polimerizasyon istenen sürelerde gerçekleştirildi. Elde edilen polimer karışımı kloroform'da çözülerek metanolden çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40 °C'lik vakumlu etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.

Çizelge 7.16 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP). [PLina]:[TEMPO]:[Sty]:[F₅PSty][1]:[1]:[50]:[50]
Çözücü: Anizol, PLina: 0.50 g, Sty: 1.51 g, F₅Sty: 1.80 g, Verim: 0.8g.

No	Zaman (saat)	%PF ₅ Sty*	%PSty*(g)	M _{n,SEC} (kDa)	M _{w,SEC} (kDa)	PDI
PLF ₅ StySty-1	4	4.16	2.82	1.27	1.49	1.18
PLF ₅ StySty-2	8	11.11	9.86	4.39	4.73	1.08
PLF ₅ StySty-3	10	19.44	15.49	5.96	6.62	1.11
PLF ₅ StySty-4	20	38.89	36.62	7.86	10.03	1.28
PLF ₅ StySty-5	25	47.22	47.89	8.75	11.52	1.32
PLF ₅ StySty-6	30	49.27	49.27	9.14	12.40	1.57

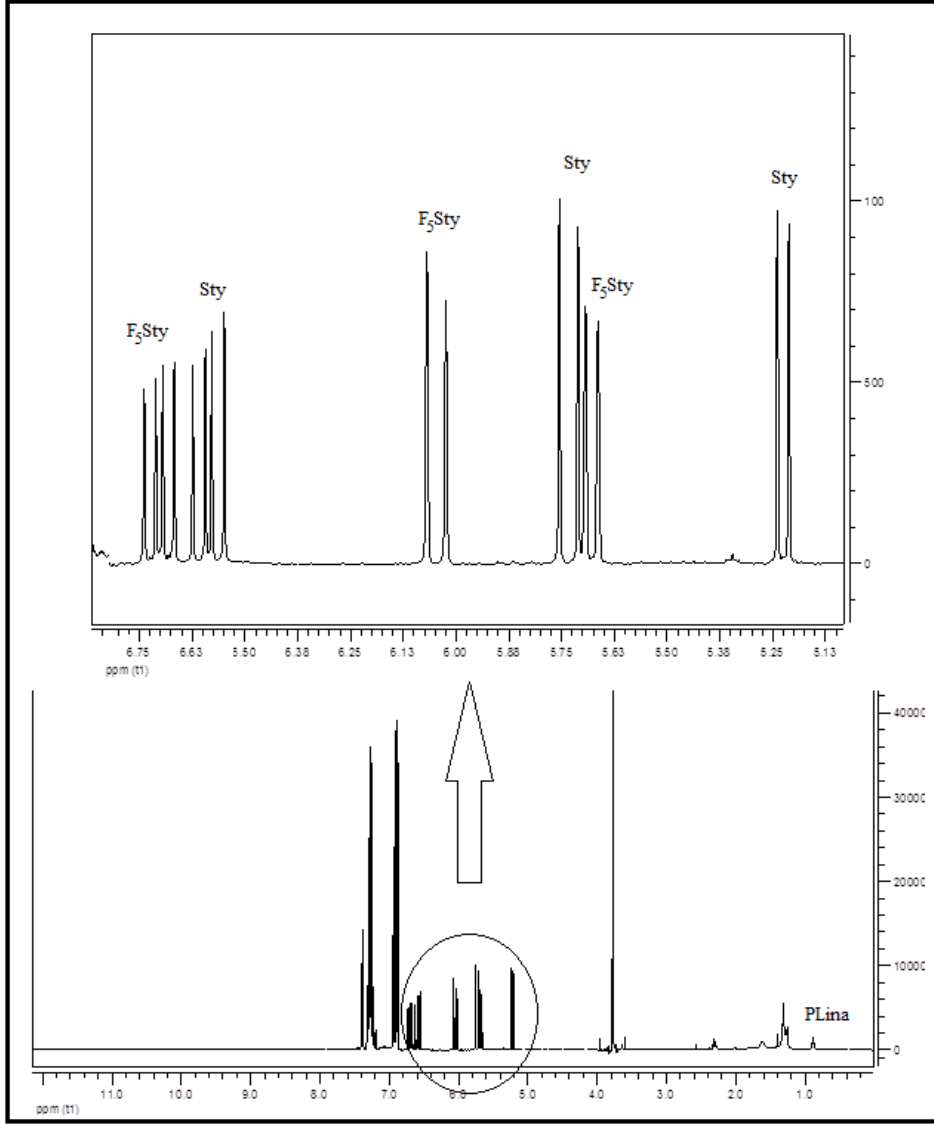
*¹H NMR spektrumundan hesaplandı.



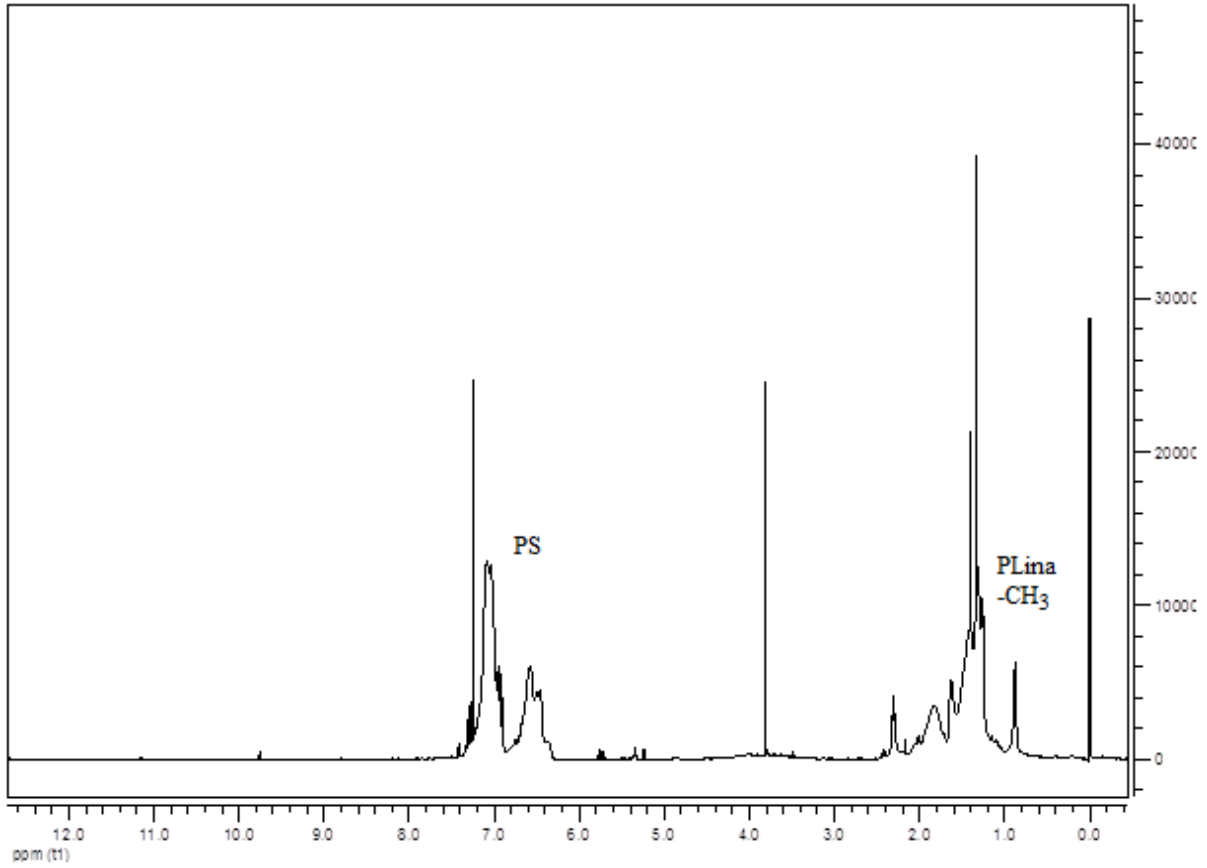
Şekil 7.55 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin GPC diyagramları (Çizelge 7.16).

Pentafloro stiren ve stiren monomerlerinin vinil gruplarına ait protonlar ¹H NMR spektrumunda farklı yerlerde gelmektedir. Bundan dolayı, PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft

kopolimerlerin sentezi sırasında reaksiyon ortamından belli zaman aralıklarında alınan örneklerdeki pentafloro stiren ve stiren monomerlerinin % miktarı vinil gruplarından hesaplanmıştır. ^1H NMR spektrumunda pentafloro stiren ve stiren monomerlerinin yeri gösterilmiştir (Şekil 7.56).



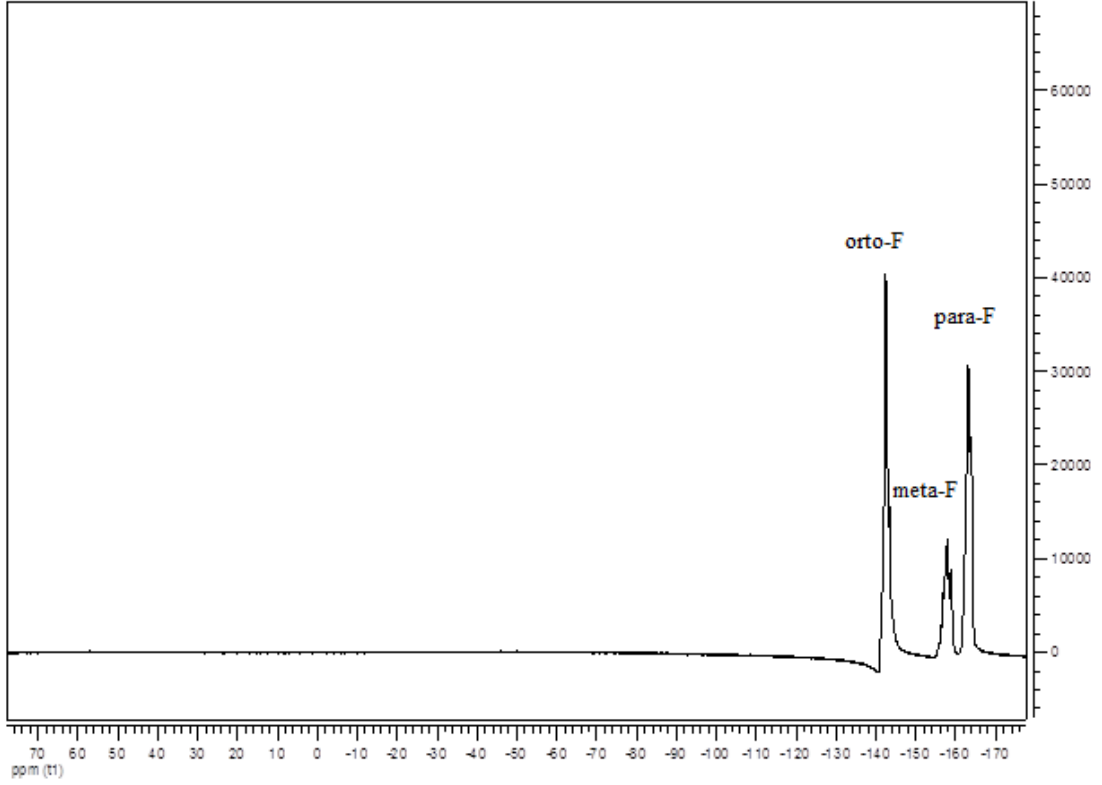
Şekil 7.56 PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin sentezi sırasında reaksiyon ortamından belli zaman aralıklarında alınan örneklerdeki pentafloro stiren ve stiren monomerleri vinil gruplarının ^1H NMR spektrumu.



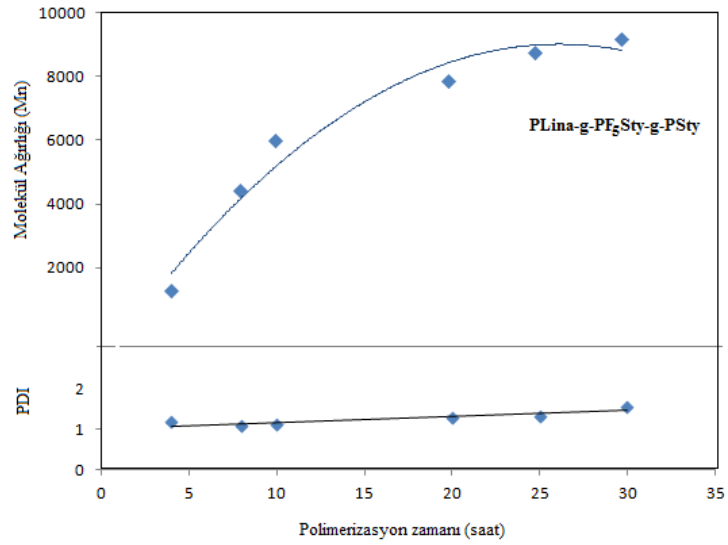
Şekil 7.57 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin ¹H NMR spektrumu.

PLina-g-PSty-g-F₅Sty graft kopolimerin ¹H NMR spektrumu verilmiştir (Şekil 7.57). Bu spektrumda, PLina'ya ait -CH₃ protonu 0.90 ppm'de görülmektedir. PSty'ne ait fenil protonları 6.5-7.2 ppm'de görülüyor. Ancak, graft kopolimerdeki PF₅Sty grubuna ait fenil grubunda proton olmadığı için Poli(pentafloro stiren) yapısı görülememektedir. Bundan dolayı Graft kopolimerin ¹⁹F NMR spektrumu çekilmiştir. PLina-g-PSty-g-F₅Sty graft kopolimerin ¹⁹F NMR spektrumu verilmiştir (Şekil 7.58).

¹⁹F NMR spektrumunda, PLina-g-PSty-g-PF₅Sty graft kopolimerin yapısında bulunan Poli(pentafloro stiren)'e ait fenil grubunda bulunan flor atomlarının konuma göre flor pikleri görülmektedir (Şekil 7.58). Orto-flor atomu 145 ppm'de pik verirken, meta-flor atomu 157 ppm ve para-flor atomu ise 165 ppm'de pik vermektedir.

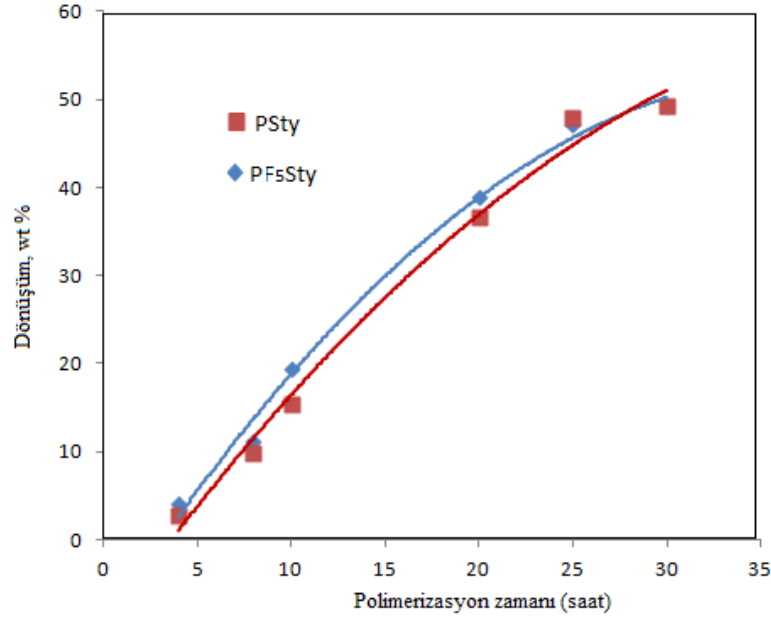


Şekil 7.58 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin ¹⁹F NMR spektrumu.



Şekil 7.59 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PF₅Sty-g-PSty'nin polimerizasyonunda elde edilen molekül ağırlığının ve polidispersite'nin polimerizasyon zamanına karşı grafiği.

PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. Bu graft kopolimer 4 saatin sonunda 1270 Da molekül ağırlığa (Mn) ulaşılırken 30 saat sonunda 9140 Da molekül ağırlığa (Mn) ulaşılmıştır. Polimerlerin molekül ağırlığı üstel olarak artmaktadır. Polidispersiteleri 1.08 - 1.57 aralığında değişmektedir.



Şekil 7.60 PLina, Stiren ve pentafloro stiren'in 130 °C'de Nitroksit vasıtasıyla polimerizasyonu (NVP) ile elde edilen PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin zamana bağlı % polimer dönüşüm grafiği.

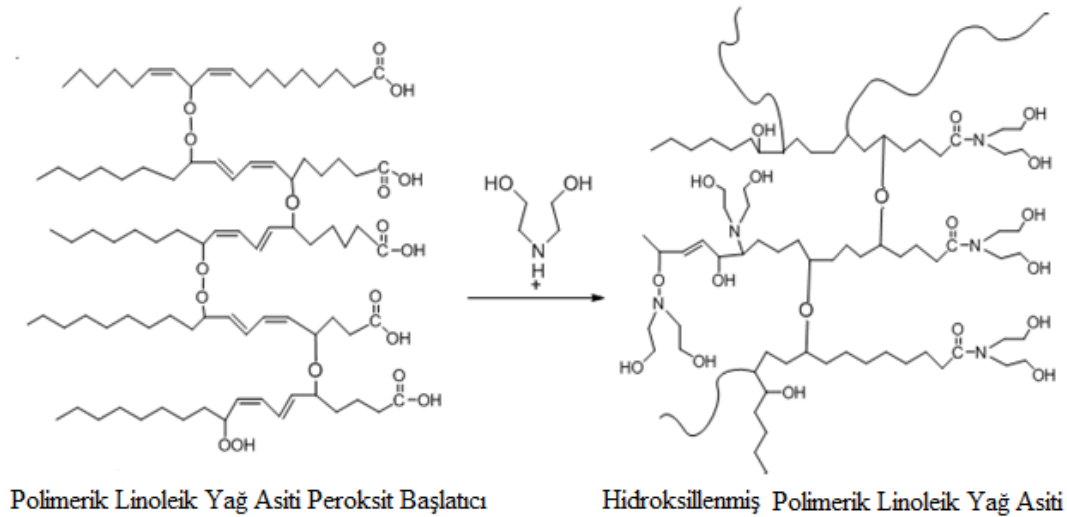
PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin zamana karşı % polimer dönüşüm (% PF₅Sty ve % PSty) incelenmiştir (Şekil 7.60). 4, 8, 10, 20, 25 ve 30 saatlik deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; zamanla polimer dönüşümü polinom olarak artmaktadır. PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerdeki % PF₅Sty 4 saatte % 4.16 olurken % PSty % 2.82 olmaktadır. 30 saatin sonunda % PF₅Sty % 49.27 olurken % PSty % 49.27 olmaktadır.

7.1.9 Polimerik Yağ Asitinin Hidroksilasyon Reaksiyonu

Elde edilen polimerik linoleik yağ asiti dietanol aminle sentezlenerek hidroksillenmiş yağ asidi polimerleri elde edildi. Polimerizasyon koşulları gösterilmiştir (Çizelge 7.17).

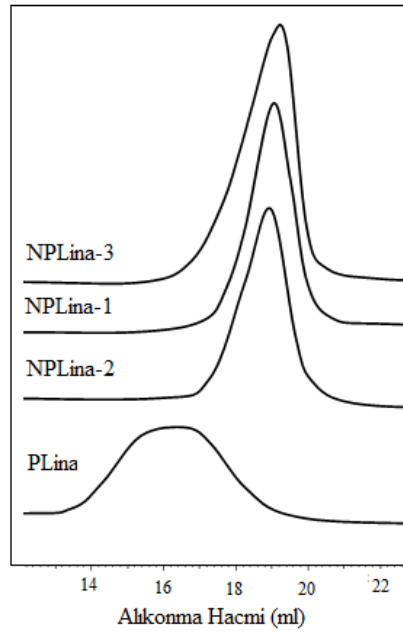
Çizelge 7.17 Dietanol amin kullanılarak okside edilmiş polimerik linoleik yağı asidinin hidroksillenmesi ve karakterizasyonu

No	PLina (g)	DEA (g)	Dönüşüm (wt %)	$M_{n,SEC}$ (kDa)	$M_{w,SEC}$ (kDa)	PDI	Elm. Analysis, (wt%)			
							C	H	N	O
PLina	5.0	-	99.50	1.87	2.80	1.49	37.12	7.04	-	55.84
NPLina-1	5.0	5.0	43.43	0.42	0.97	2.33	63.93	10.97	6.37	18.73
NPLina-2	5.0	10.0	27.30	0.39	0.81	2.06	55.56	11.05	7.54	25.85
NPLina-3	10.0	5.0	65.30	0.47	1.14	2.46	57.10	10.38	3.67	28.85

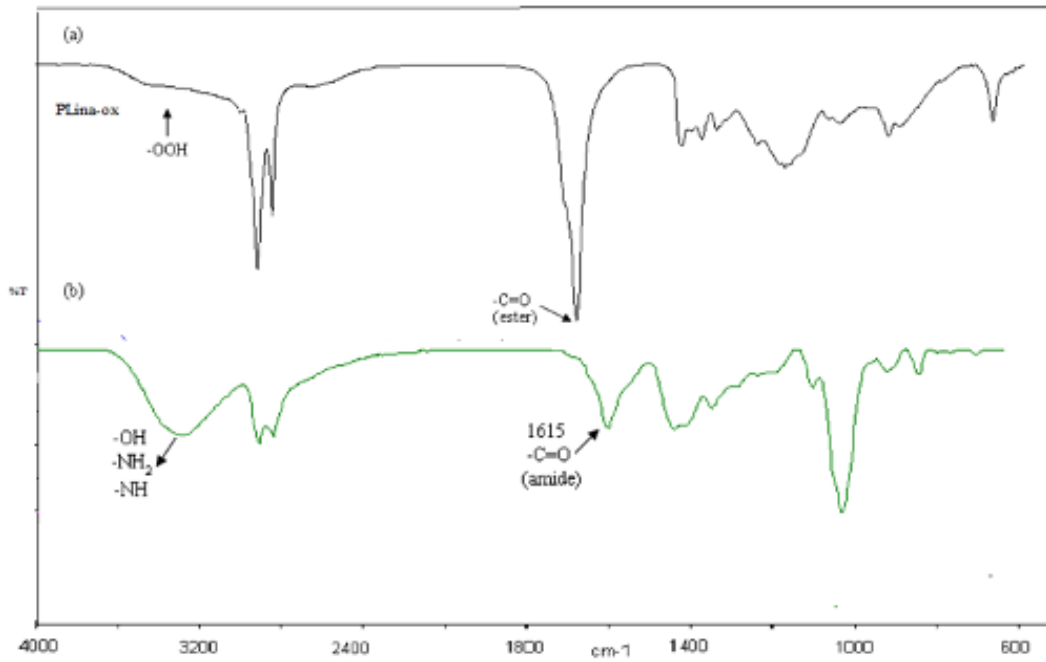


Şekil 7.61 Hidroksillenmiş linoleik yağ asiti polimeri reaksiyon şeması.

Hidroksillenmiş yağ asitlerinin 1H NMR, GPC, FTIR ve Elementel analizleri kullanılarak karakterize edildi. Dietanol amin kullanılarak otookside edilmiş yağ asiti polimerlerinin hidroksillenmesi reaksiyon koşulları ve karakterizasyonu verilmiştir (Çizelge 7.17). Hidroksillenmiş polimerik linoleik asidin molekül ağırlığı sırasıyla NPLina-1: 970 Da (PDI: 2.33), NPLina-2: 900 Da (PDI: 2.22) ve NPLina-3: 1140 Da (PDI: 2.50). Dietanol amin ile reaksiyonundan peroksit ve epoksit grublarının açılarak hidroksillenmesi gerçekleştirilmiştir. Dietanol amin yağ asidini parçalayarak en fazla iki yağ asidi tekrarlayan birime dönüştürülmüştür. Bundan dolayı molekül ağırlığı küçülmüştür.



Şekil 7.62 PLina ve hidroksillenmiş polimerik yağ asitleri GPC diyağramları.

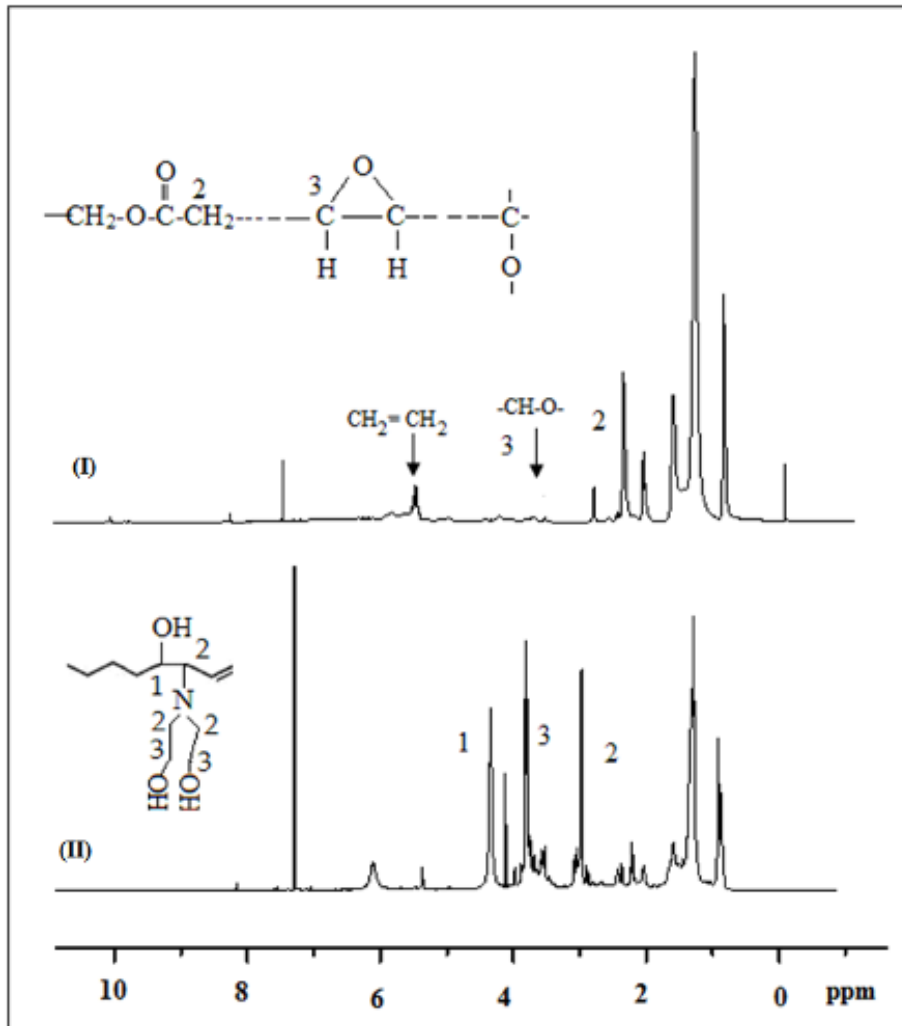


Şekil 7.63 Linoleik yağ asiti polimerin FTIR spektrumu. (a) Polimerik yağ asiti (PLina-ox), (b) dietonol aminle hidroksillenmiş yağ asiti polimeri.

Polimerik ootokside yağ asidinin (a) FTIR spektrumuna ait bantlar yukarıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 7.63) ve hidroperoksit gruplarına ait bant 3454cm^{-1} . Dietonol amin kullanılarak hidroksillenmiş yağ asiti polimerin (b) FTIR spektrumunda yeni bant 3300cm^{-1} (-OH, -NH₂, -NH) grupları, 1615cm^{-1} (-C=O) amid grununa bağlı karbonil ve 1046cm^{-1} (-C-

O) bağına ait bant görülmektedir. Polimerik linolik asite bağlı ester karbonil piki 1742 cm^{-1} ait pik ve 1160 cm^{-1} ve 1097 cm^{-1} görülen C-O bantları kaybolmuştur.

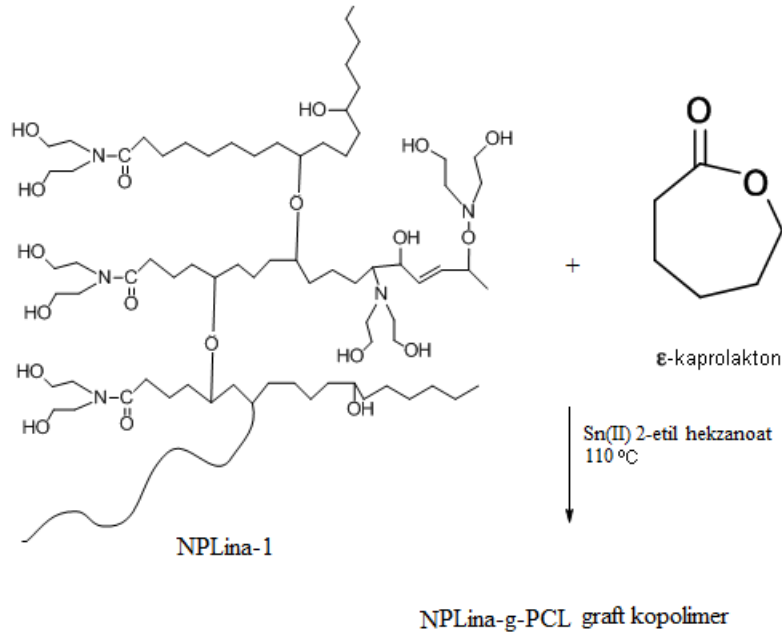
Otookside linoleik asit ve hidroksillenmemiş linoleik asidin $^1\text{H-NMR}$ sonuçları görülmektedir (Şekil 7.64). Otooksidasyonla oluşmuş polidoymamış yağ asiterinin $-\text{CH-O}-$ oksit grupları $3.4-3.8\text{ ppm}$ kimyasal kayma arasında görülmektedir. Ayrıca, yağ asitlerinin vinil protonları $5.6-6.3\text{ ppm}$ 'de, $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ gruplarına ait protonlar 2.3 ppm 'de görülmektedir. Hidroksillenmiş yağ asiti polimerinin $(-\text{N-CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})$ grupları 2.7 ppm 'de, $(-\text{C-O-})$ 4.1 ppm ve $(-\text{C-OH})$ $3.5-3.8\text{ ppm}$ 'de görülmektedir. $4.1-4.2\text{ ppm}$ 'de $\text{CH}_2\text{O(OC-)-CHO(OC-)-CH}_2\text{O(OC-)}$ ait pik kaybolmuştur.



Şekil 7.64 Linoleik yağ asiti polimerin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu. (I) Polimerik yağ asiti (PLin-ox), (II) dietanol aminle hidroksillenmiş yağ asiti polimeri.

7.1.10 Halka Açılma Polimerizasyonu ile NPLina-g-PCL Biyobozunur Graft Kopolimer Sentezi

Halka açılma polimerizasyon yöntemiyle hidroksillenmiş polimerik linoleik yağ asidi (NPLina-1) ve ϵ -kaprolakton reaksiyonu ile NPLina-g-PCL graft kopolimeri sentezlenmiştir (Şekil 7.65). Graft kopolimerlerin reaksiyon koşulları ve polimerizasyon sonuçları verilmiştir.

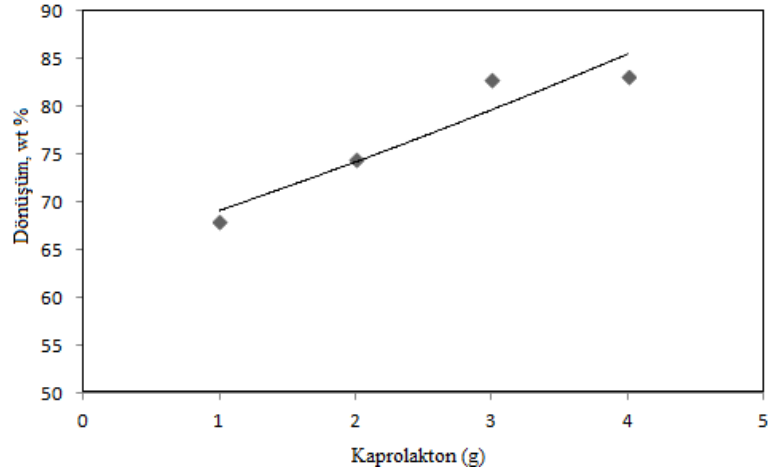


Şekil 7.65 Polimerik linoleik asit (NPLina-1) ile ϵ -kaprolakton monomerinin reaksiyon şeması

Çizelge 7.18 NPLina-1 ve ϵ -CL'nin 110 °C ve 24 saat halka açılma polimerizasyonu ve karakterizasyonu. (Kalay (II)-etil hegzanoat) / Monomer :1/100. NPLina-1: 0.50 g

No	ϵ -CL (g)	Dönüşüm (w t%)	NPLina-1* (wt %)	PCL* (wt %)	$M_{n,SEC}$ (kDa)	$M_{w,SEC}$ (kDa)	PDI
NPLina-CL -1	1.00	68.00	12.76	87.24	6.90	9.27	1.34
NPLina-CL -2	2.00	74.50	14.16	93.40	9.69	13.15	1.36
NPLina-CL -3	3.00	82.90	3.87	96.13	11.32	16.48	1.46
NPLina-CL -4	4.00	83.11	3.80	96.20	14.86	36.73	2.47

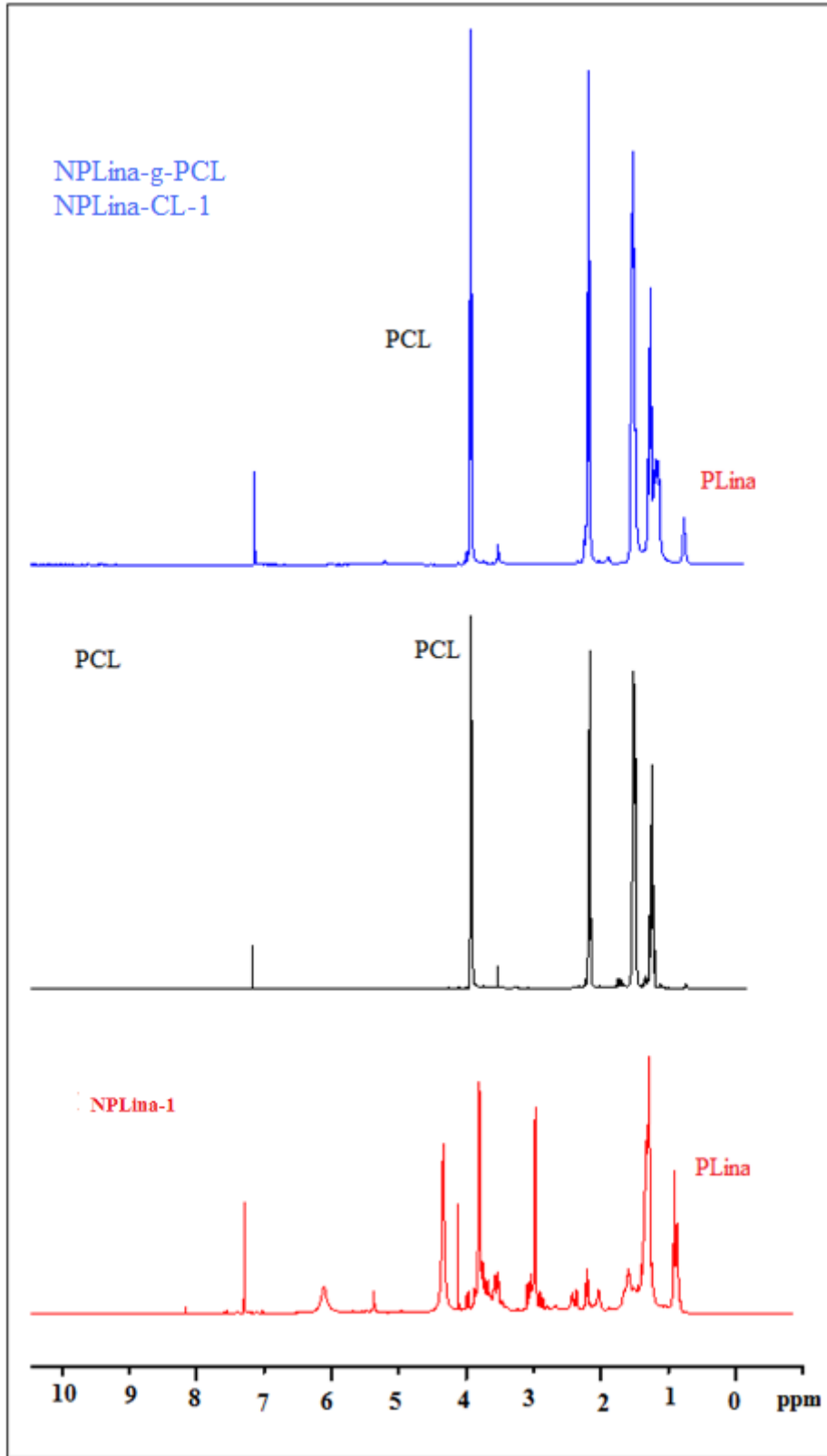
*¹H NMR dan hesaplandı.



Şekil 7.66 PLina-g-PCL graft kopolimerin ϵ -CL miktarına karşı polimer dönüşümündeki değişim.

Başlangıçta eklenen ϵ -CL miktarı arttıkça iki bloklu graft kopolimerlerin % polimer dönüşümü giderek artmıştır (Şekil 7.66). Bu sonuca göre; halka açılma polimerizasyonunun ilave edilen ϵ -CL miktarına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. ϵ -CL besleme oranı 1.0 g iken % polimer dönüşümü % 68.0; 2.0 g iken % 74.50; 3.0 g iken % 82.90; 4.0 g iken % 83.11 olarak hesaplanmıştır.

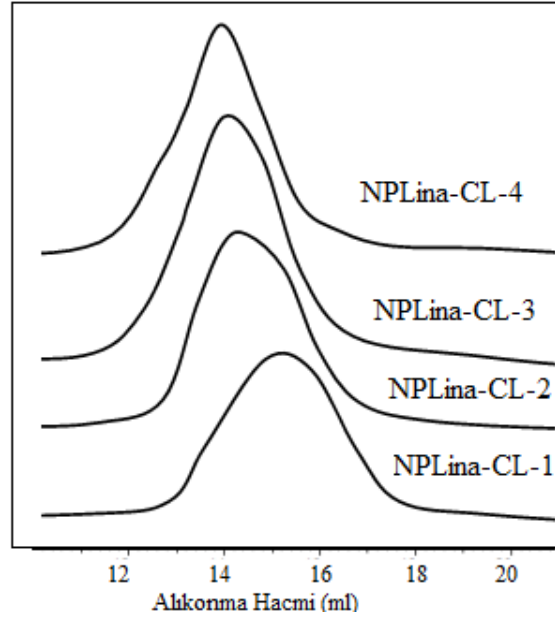
PLina-g-PCL graft kopolimerlerin reaksiyon şartları verilmiştir (Çizelge 7.18). İki bloklu graft kopolimerlerin sentezi için NPLina-1 miktarı sabit tutulup ϵ -CL miktarı değiştirilmiştir. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan blokların % oranları ^1H NMR dan belirlenmiştir. İki bloklu graft kopolimerlerde başlangıçta eklenen ϵ -CL miktarı arttıkça graft kopolimerde bulunan polikaprolakton (PCL) miktarı da giderek artmıştır. Bu sonuca göre; halka açılma polimerizasyonunun ilave edilen ϵ -CL miktarına bağlı olarak gerçekleştiği görülmektedir. NPLina-g-PCL ^1H NMR spektrumları görülmektedir (Şekil 7.67). NPLinaCL-1 nolu polimer PLina-g-PCL graft kopolimeridir. ^1H NMR spektrumunda; Hidroksillenmiş yağ asiti polimerinin ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) grupları 2.7 ppm'de, ($-\text{C}-\text{O}-$) 4.1 ppm, ($-\text{C}-\text{OH}$) 3.5 - 3.8 ppm'de ve ($-\text{CH}_3$) piki ise 0.9 ppm'de görülmektedir. PCL'ya ait karakteristik pik ($-\text{CH}_2$) 4 ppm'de görülmektedir.



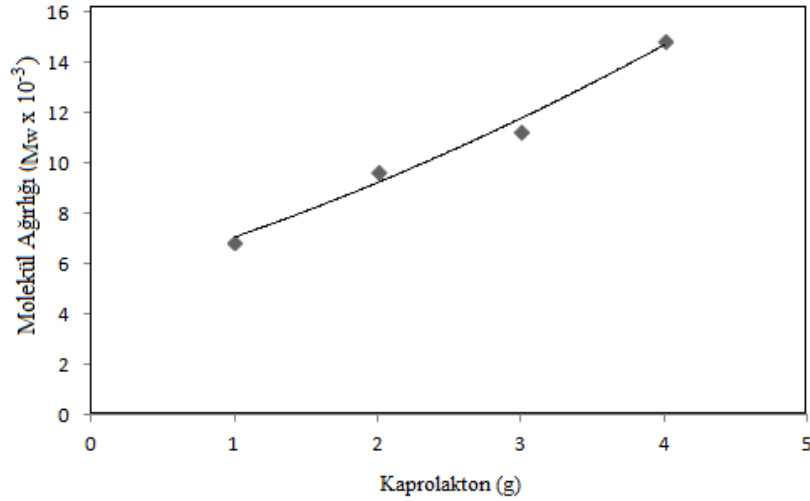
Şekil 7.67 Polimerik hidroksillenmiş linoleik asit (NPLina-1), Polikaprolakton (PCL) ve NPLina-g-PCL graft kopolimerin ¹H NMR spektrumu.

Elde edilen graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları yukarıda verilmiştir (Çizelge 7.19). Halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen NPLina-g-PCL graft kopolimerlerin molekül

ağırlıkları, ilave edilen ϵ -CL'nin miktarının artmasıyla artmaktadır. NPLina-CL-1: 6900 Da, NPLina-CL-2: 9690 Da, NPLina-CL-3: 11320 Da ve NPLina-CL-4: 14890 Da olmaktadır.



Şekil 7.68 NPLina-g-PCL iki bloklü graft kopolimerlerin GPC diyagramı.

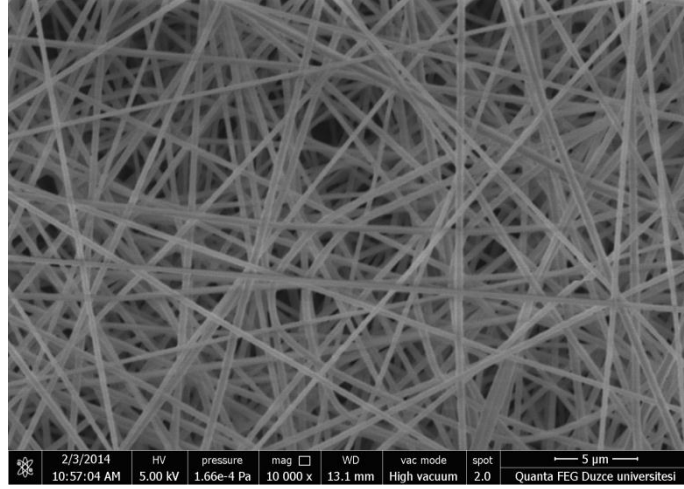


Şekil 7.69 NPLina-g-PCL iki bloklü graft kopolimerlerin ϵ -CL miktarına karşı molekül ağırlığı grafiği.

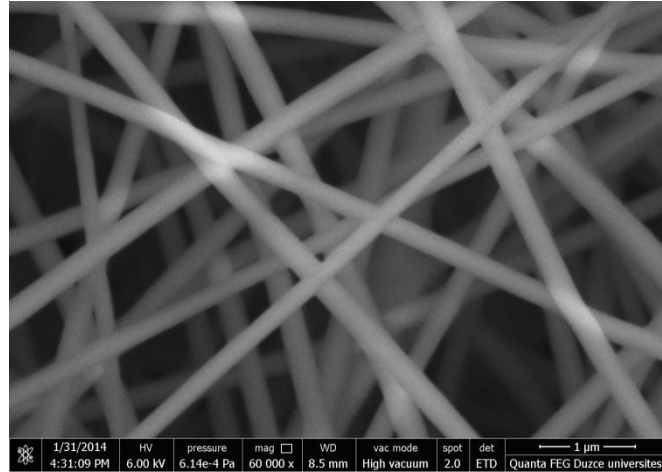
7.1.11 Graft Kopolimerlerin Nano-Fiber Yapılarının Hazırlanması

Graft kopolimerin nano-fiber yapısını hazırlamak üzere kloroformda en uygun derişimin %10'luk olduğu belirlendi. Polimer çözeltisi kapiler boruya yerleştirildi. Kapiler boru ile toplayıcı ekran arası uzaklık 10 cm'ye ayarlandı. Polimer çözeltisine başlangıçta 0.8 kV, daha

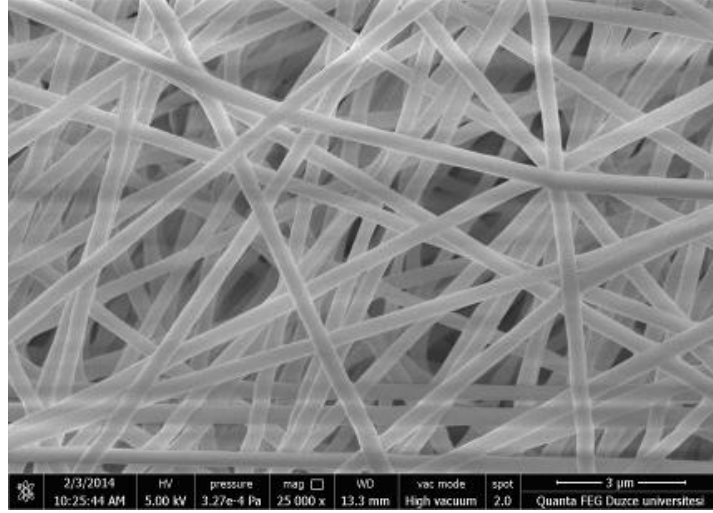
sonra 1.2 kV gerilim uygulandı. Polimer çözeltilisinden polimer lifleri spin yaparak toplayıcı ekran üzerinde toplandı. PLiMMA iki bloklu graft kopolimer ve PLiLAMA-4 üç bloklu graft kopolimerden elde edilen polimer lifleri aşağıda görülmektedir. Elde edilen polimer lifleri 1.0 - 1.5 μm boyutundadır.



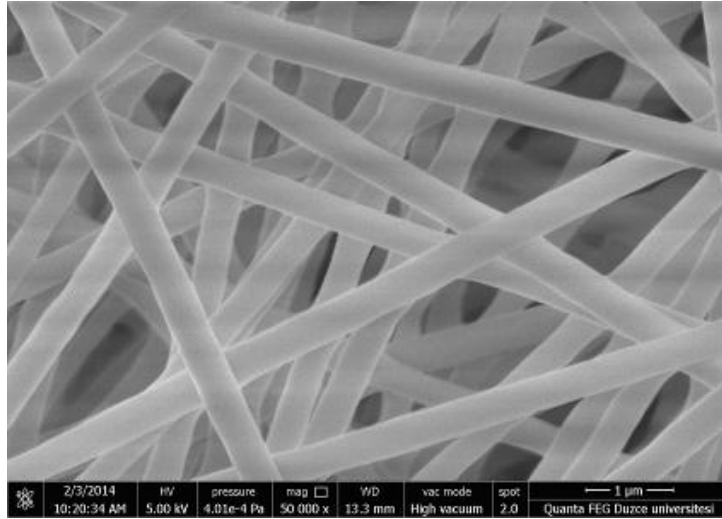
Şekil 7.70 PLina-g-PMMA PLiMMA iki bloklu graft kopolimerden hazırlanan polimerik nano fiberlerin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.8 Deney: PLiMMA).



Şekil 7.71 PLina-g-PMMA PLiMMA iki bloklu graft kopolimerden hazırlanan nano fiberlerin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.8 Deney: PLiMMA).



Şekil 7.72 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-4 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan nano fiberlerin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-4).

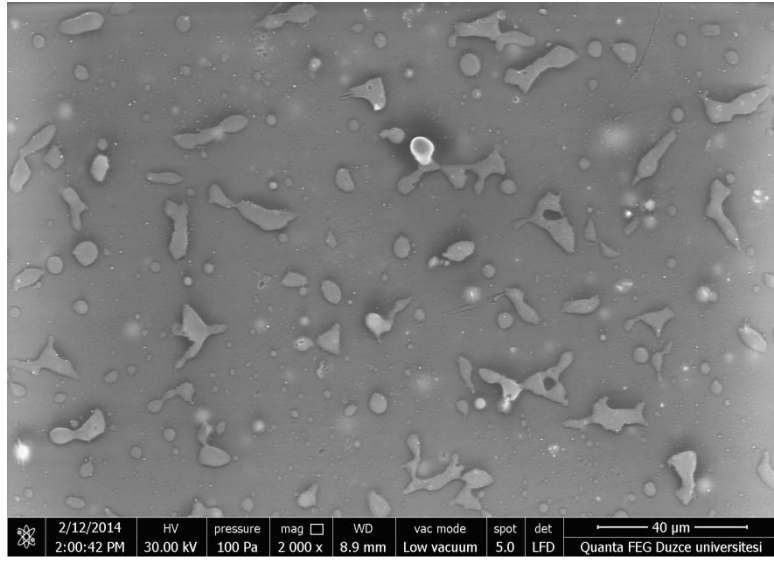


Şekil 7.73 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-4 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan nano fiberlerin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-4).

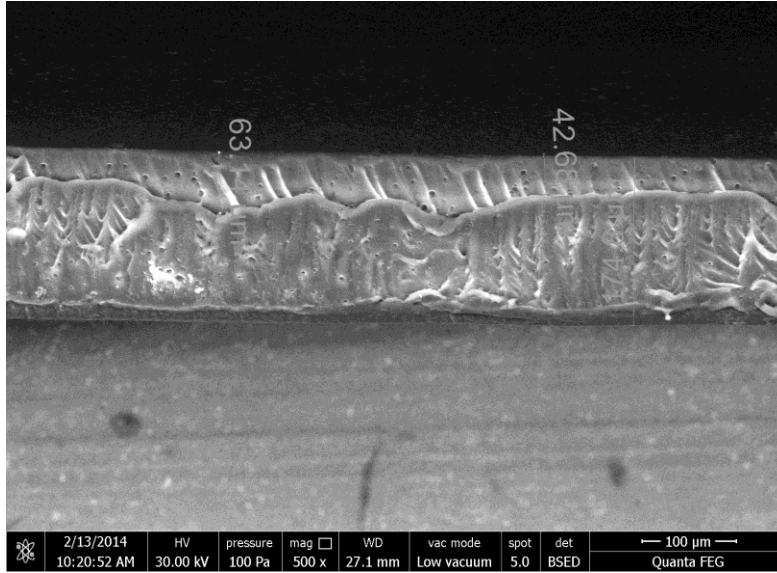
7.1.12 Gümüş Nanoparçacıkların Dağılımı Ve Karakterizasyonu

Elde edilmiş olan polimerlerin çözeltilerine (THF de) AgNO_3 'ün sulu çözeltisi karıştırılıp NaBH_4 ile indirgenerek gümüş nanoparçacıkları polimer çözeltisinde dağılmış olarak elde edilmiştir. Çözücü buharlaştırma sol-jel yöntemiyle polimer filmler hazırlanmıştır. Bu polimer nano kompozit filmlerin gümüşlü ve gümüşsüz yapıları her ne kadar TEM analizi ile ortaya konulsada SEM analizleri görüntüleri alınmıştır. Gümüş nanoparçacıkların dağılımı polimer nano kompozit filmlere antimikrobiyel ve iletkenlik özelliği kazandırmıştır.

Gümüşsüz Polimer Film

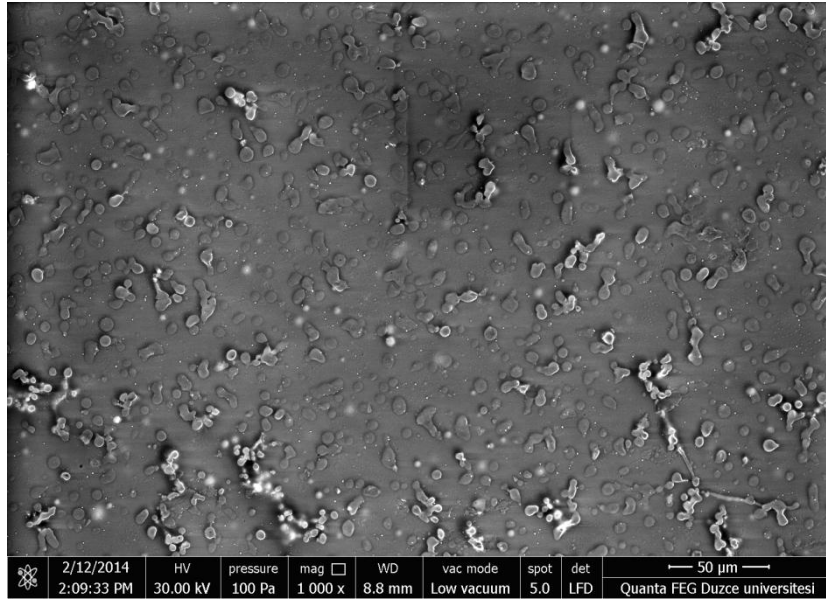


Şekil 7.74 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç blolu graft kopolimerden hazırlanan polimerik nanokompozit filimin mikroskoptaki görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiAMA-2).

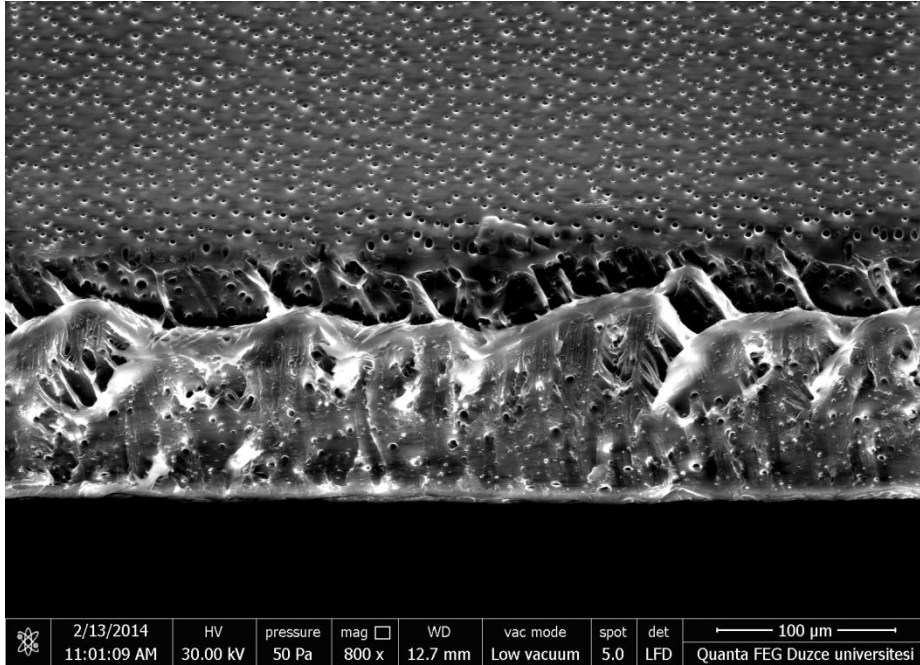


Şekil 7.75 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan polimerik nanokompozit filimin mikroskoptaki kesit alanı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).

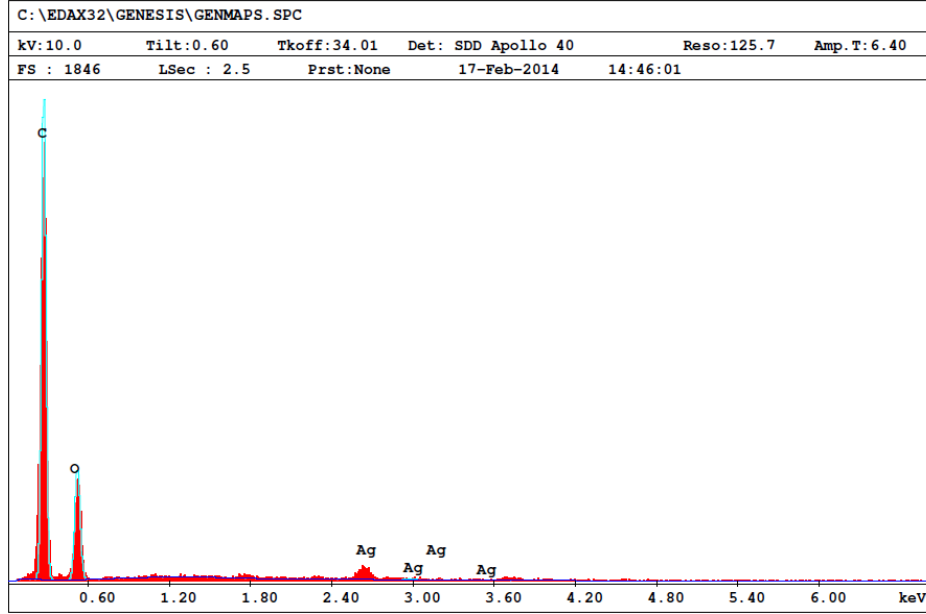
Gümüşlü Polimer Film



Şekil 7.76 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan polimerik nanokompozit filimin görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



Şekil 7.77 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan polimerik nanokompozit filimin mikroskoptaki kesit alanı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



Şekil 7.78 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklı graft kopolimerden hazırlanan polimerik nanokompozit filimin EDS analizi (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).

EDS analizinden polimer film yüzeyine gümüş nanoparçacıkların bağlandığı görölmektedir. Polimer film yüzeyinde % 1.86 değerinde gümüş bulunmuştur.

7.1.13 Sentezlenen Bazı Homo ve Graft Kopolimerin Biyobozunurluk Değerlendirmesi

Biyobozunur bir monomer olan ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) monomerinin hem homo hemde kopolimerleri sentezlendi. Sentezlenen homopolikaprolakton (PCL), PLina-g-PCL (PLiCL) ve PLina-g-PCL-g-PSty (PLiStCL-3, PLiStCL-4) polimelerinin lipaz çözeltisi içindeki kaprolaktonun bozunması belirli süreler boyunca incelenmiştir. Lipaz çözeltisi, PBS (pH 7.4, 0.033 M NaH_2PO_4 , 0.066 M Na_2HPO_4 , 0.056 M NaCl) % 0.1 lipaz ve bakteri büyüme inhibitörü olarak % 0.5 sodyum azid içerir. Başlangıçtaki polimer ağırlığı (W_o) ve belirli gün sonunda lipaz çözeltisinden alınan polimer örneği iyice kuruttuktan sonraki polimer ağırlığı (W_t) olarak ölçölmüştür. Aşağıdaki denkleme göre % ağırlık kaybı hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ağırlık Kaybı} = 100 - (W_o - W_t) / W_o \times 100\%$$

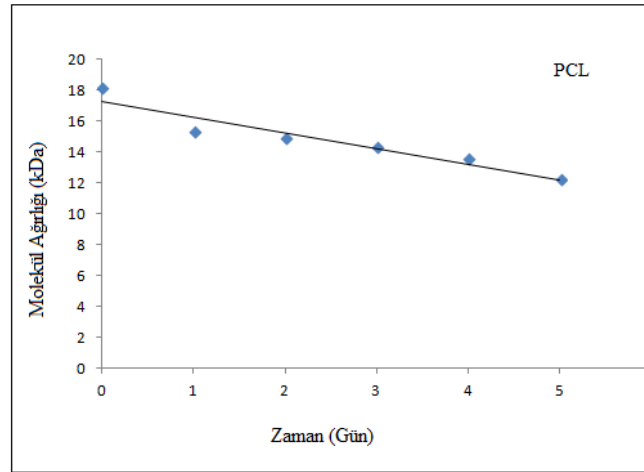
7.1.14 Sentezlenen PCL Homo Polimerin Lipaz Çözeltisindeki Bozunması

Halka açılma polimerizasyonu inert ortamda argon gazı altında yapılmıştır. Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belli miktarda

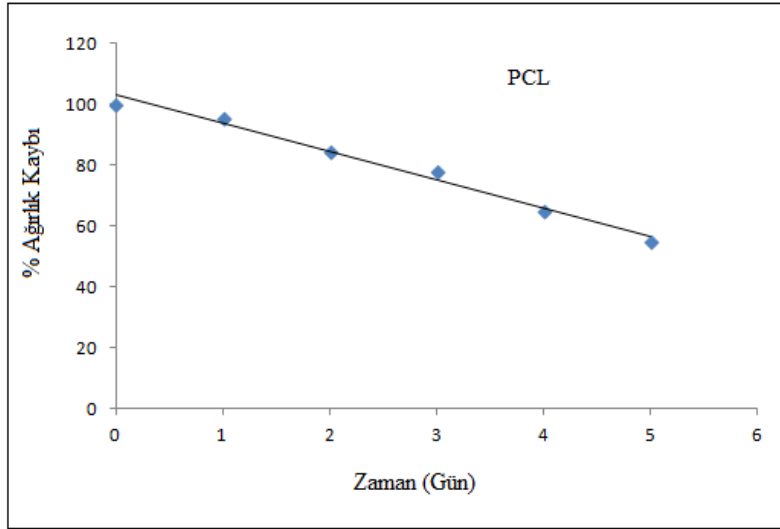
ϵ -kaprolakton monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek 110 °C sıcaklık ve 24 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Reaksiyon soğuk kloroform ilavesiyle sonlandırıldı. Katalizör ortamdan süzülerek uzaklaştırılır. Elde edilen ürün kloroform da çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Ürün vakum altında kurutuldu ve tartıldı. 20 mg PCL polimeri 5 ml lipaz çözeltisinde 37 °C de bir çalkalama düzeneği içindeki bozunurlukları 1, 2, 3, 4 ve 5 gün boyunca incelendi. Bozunan polimerlerin ¹H NMR ve GPC analizleri yapıldı.

Çizelge 7.19 Lipaz çözeltisi içinde PCL'nun biyobozunurluk sonucu % ağırlık kaybı ve moleküler ağırlık dağılımı.

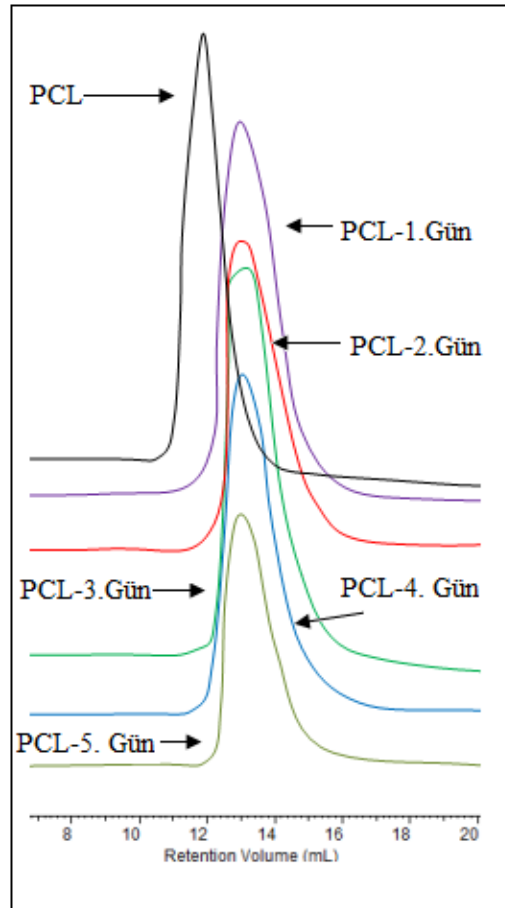
Zaman (Gün)	% Ağırlık Kaybı	Mn, _{SEC} kDa	Mw, _{SEC} kDa	PDI
0	100	18.11	23.87	1.32
1	95.8	15.33	24.42	1.59
2	84.8	14.87	23.73	1.60
3	78.0	14.34	25.02	1.75
4	65.0	13.53	25.23	1.87
5	55.0	12.20	22.71	186
6	0	0	0	-



Şekil 7.79 Lipaz çözeltisi içinde PCL'nun biyobozunurluk sonucu zamana karşı % ağırlık kaybı grafiği.



Şekil 7.80 Lipaz çözeltisi içinde PCL'nun biyobozunurluk sonucu zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.



Şekil 7.81 Lipaz çözeltisi içinde PCL'nun biyobozunurluk sonucu GPC diyagramları.

Homo PCL polimerin lipaz çözeltisi içindeki biyobozunurluğu incelenmiştir. PCL'nun biyobozunurluk sonucu zamana karşı % ağırlık kaybı (Şekil 7.80) grafiğinden görüldüğü gibi zamanla lipaz çözeltisi içinde polikaprolakton (PCL) bozunmuş ve 6. günün sonunda lipaz çözeltisinde tamamen bozunmuştur. Bozunma süresince molekül ağırlığı takibi GPC analiziyle yapılmıştır. Yapılan GPC karakterizasyonu sonucunda da PCL homo polimerin lipaz çözeltisi içinde bozunarak molekül ağırlığının zamanla azaldığı belirlenmiştir. Başlangıçtaki PCL graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 18110 Da iken 1. gün sonucunda bozulan graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 15330 Da, 2. gün sonunda molekül ağırlığı (Mn) 14870 Da, 3.gün sonunda 14340 Da, 4. gün sonunda molekül ağırlığı 13530 Da ve 5. gün sonunda 12200 Da'dır.

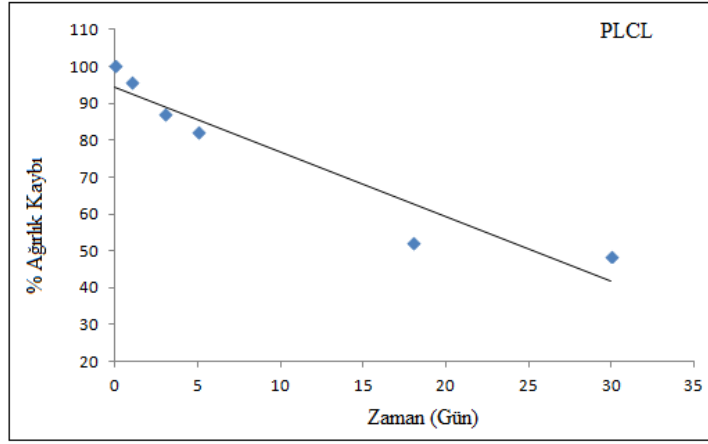
7.1.15 Sentezlenen PLina-g-PCL Graft Kopolimerin Lipaz Çözeltisindeki Bozunması

Halka açılma polimerizasyonu inert ortamda argon gazı altında yapılmıştır. Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belli miktarda PLina (0.50 g) ve ϵ -kaprolakton (4.00 g) monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek 110 °C sıcaklık ve 24 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Reaksiyon soğuk kloroform ilavesiyle sonlandırıldı. Katalizör ortamdan süzülerek uzaklaştırılır. Elde edilen ürün kloroform da çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Ürün vakum altında kurutuldu ve tartıldı. 20 mg PLiCL polimeri 5 ml lipaz çözeltisinde 37 °C de bir çalkalama düzeneği içindeki bozunurlukları 1, 3, 5, 18 ve 30 gün boyunca incelendi. Bozunan polimerlerin ¹H NMR ve GPC analizleri yapıldı.

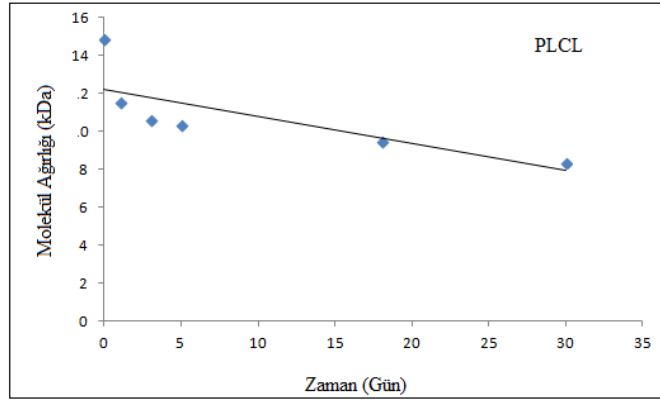
Çizelge 7.20 Lipaz çözeltisi içinde (PLina-g-PCL) PLiCL'nin % ağırlık kaybı ve moleküler ağırlık dağılımı

Zaman (Gün)	% Ağırlık Kaybı	Mn,SEC kDa	Mw,SEC kDa	PDI	Graft kopolimer (% wt)* PCL
0	100	14.860	36.731	2.472	96.97
1	95.533	11.541	24.606	2.132	96.86
3	87.774	10.652	24.595	2.309	96.00
5	81.796	10.383	23.257	2.240	95.71
18	52.304	9.494	19.664	2.071	94.96
30	48.472	8.375	16.142	1.927	92.65

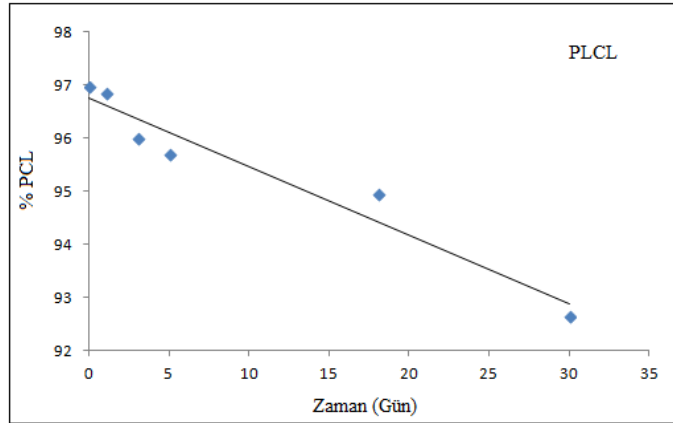
*¹H NMR dan hesaplandı.



Şekil 7.82 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL PLiCL'nin biyobozunurluk sonucu zamana karşı % ağırlık kaybı grafiği.

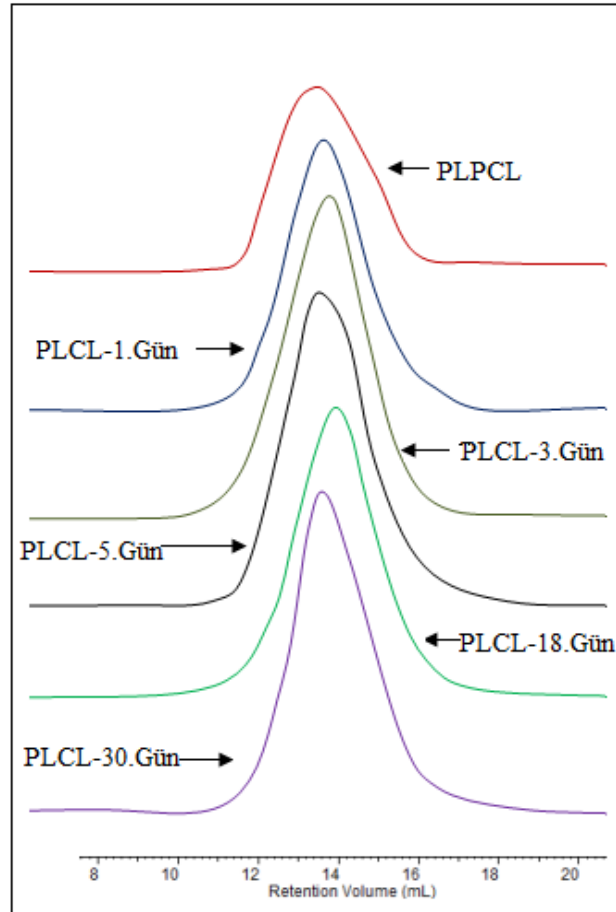


Şekil 7.83 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL PLiCL'nin biyobozunurluk sonucu zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.

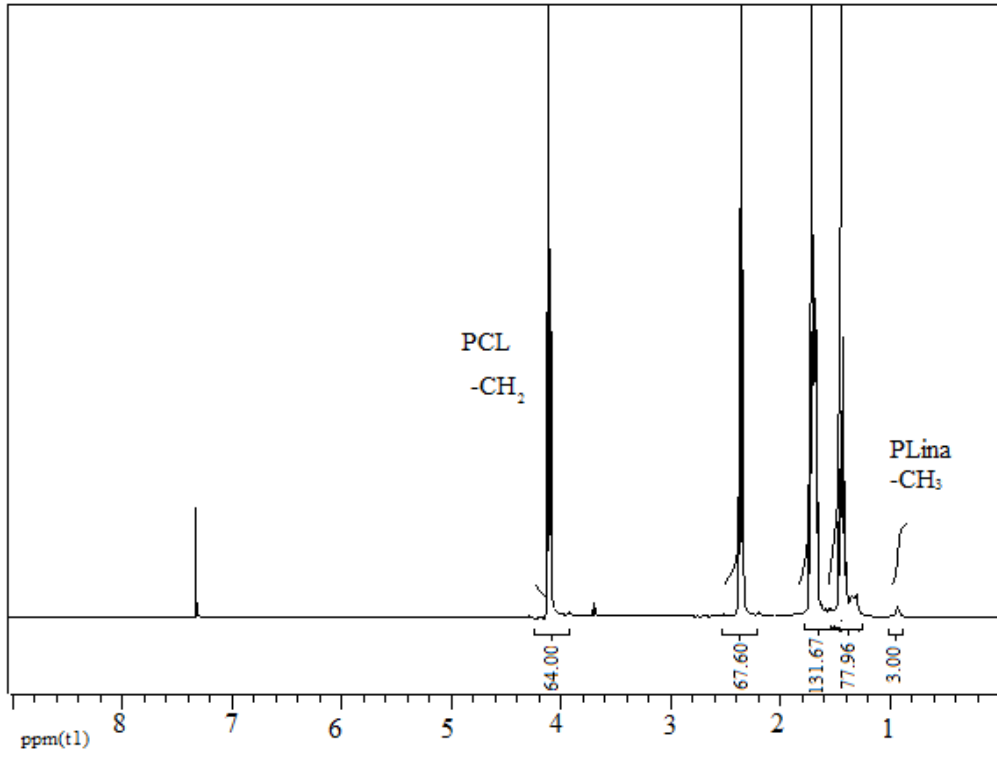


Şekil 7.84 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL PLiCL'nin biyobozunurluk sonucu zamana karşı % PCL.

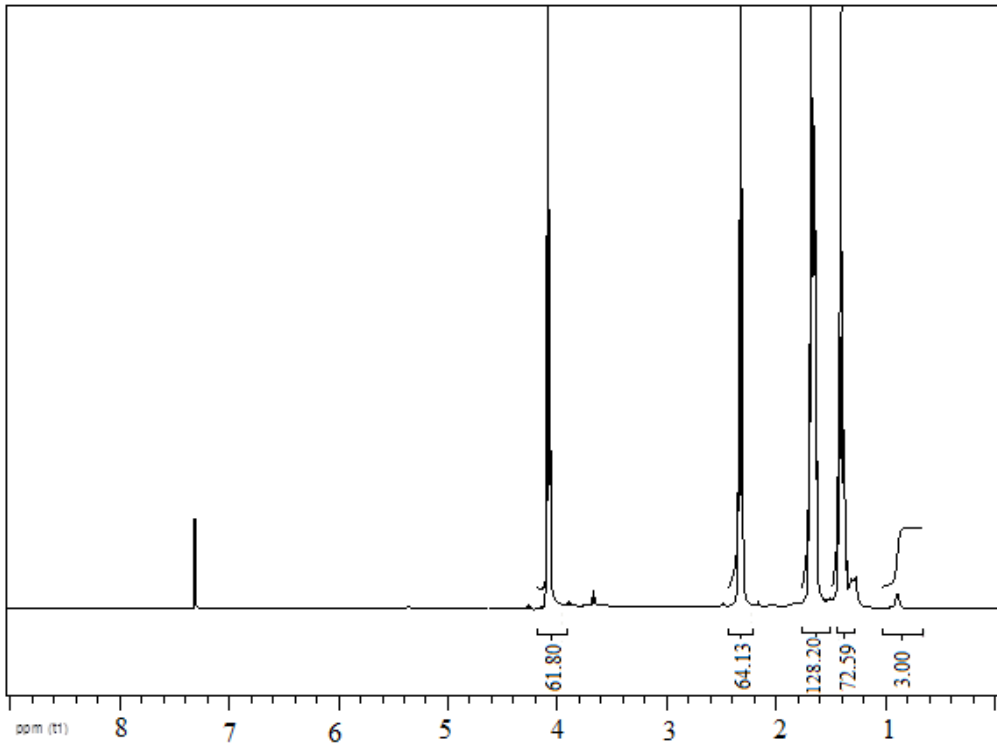
PLina-g-PCL (PLiCL) graft kopolimerin lipaz çözeltisi içindeki biyobozunurluğu incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda graft kopolimer yapı içindeki PCL zamanla azaldığı ^1H NMR'dan belirlenmiştir. Başlangıçtaki PCL miktarı % 96.97 iken 1.gün sonunda % 96.86, 3.gün sonunda % 96, 5. gün sonunda % 95.71, 18. gün sonunda % 94.96 ve 30. gün sonunda % 92.65'dir. Yapılan GPC karakterizasyonu sonucunda da PLina-g-PCL graft kopolimerin lipaz çözeltisi içinde bozunarak molekül ağırlığının zamanla azaldığı belirlenmiştir. Başlangıçtaki PLCL graft kopolimerin molekül ağırlığı (M_n) 14860 Da iken 1. gün sonucunda bozunan graft kopolimerin molekül ağırlığı (M_n) 11541 Da, 3. gün sonunda molekül ağırlığı (M_n) 11541 Da, 5.gün sonunda 10652 Da, 18. gün sonunda molekül ağırlığı 9494 Da ve 30. gün sonunda 8375 Da olduğu ve zamanla molekül ağırlığı azalması sonucu yapı içindeki PCL zamanla bozunduğu hem ^1H NMR'dan hemde GPC ölçümü ile belirlenmiştir.



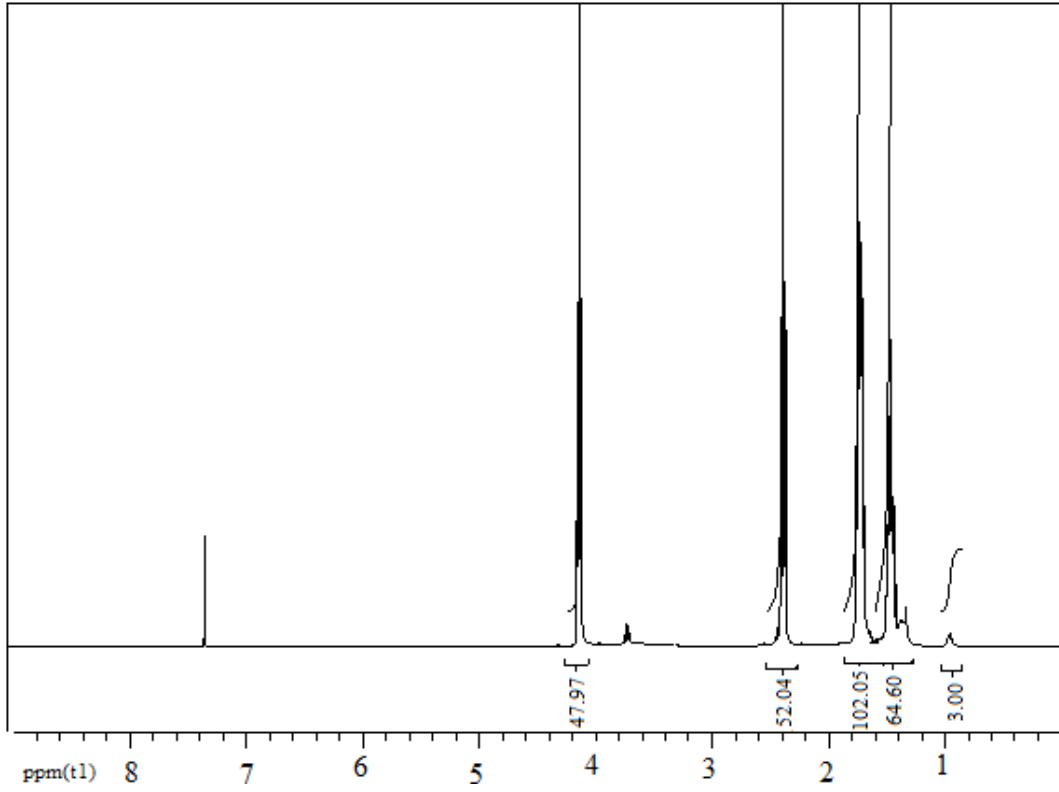
Şekil 7.85 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL PLiCL'nun biyobozunurluk sonucu GPC diyagramları.



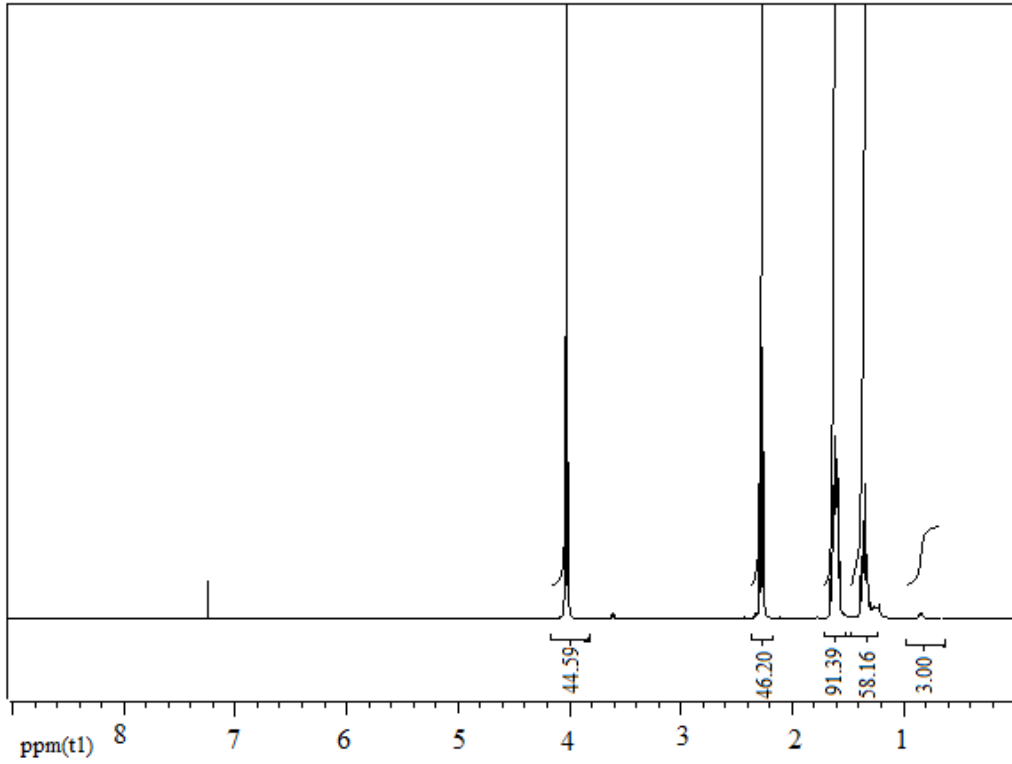
Şekil 7.86 PLina-g-PCL graft kopolimer PLiCL'nin ¹H NMR spektrumu.



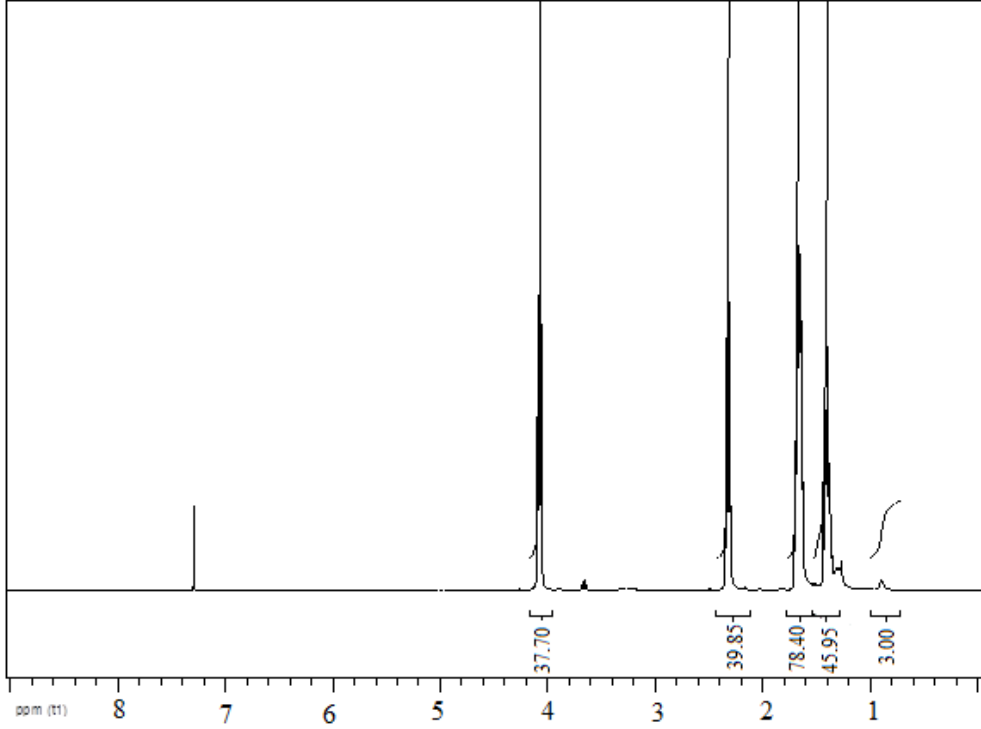
Şekil 7.87 Lipaz çözeltisi içinde bozulan 1 günlük PLina-g-PCL graft kopolimer PLiCL'nin ¹H NMR



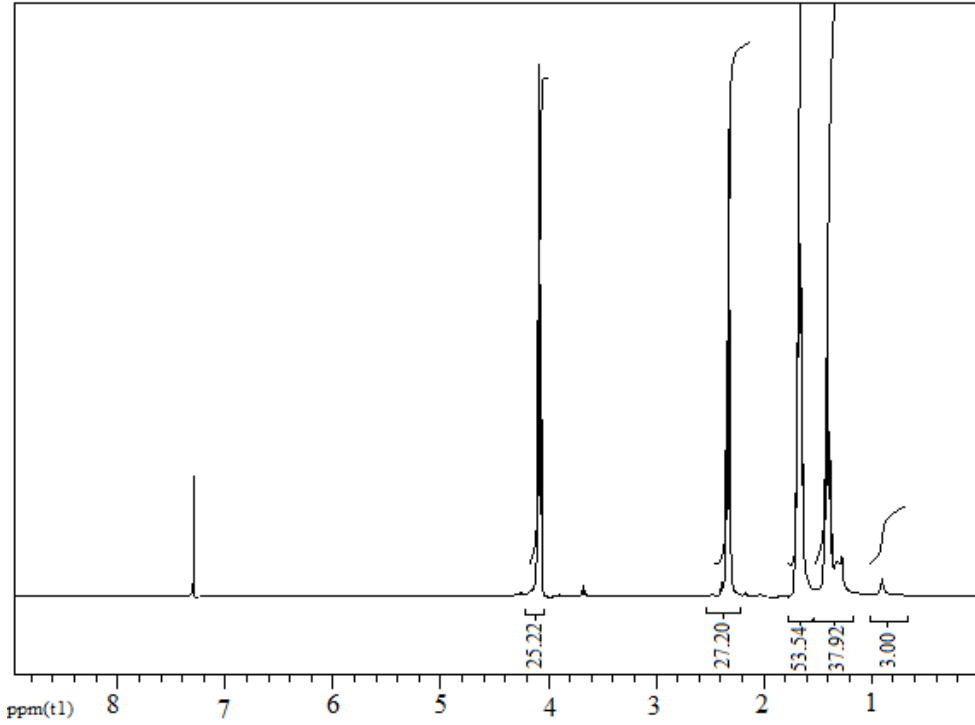
Şekil 7.88 Lipaz çözeltisi içinde bozunan 3 günlük PLina-g-PCL graft kopolimer PLiCL'nin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 7.89 Lipaz çözeltisi içinde bozunan 5 günlük PLina-g-PCL graft kopolimer PLiCL'nin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 7.90 Lipaz çözeltisi içinde bozunan 18 günlük PLina-g-PCL graft kopolymer PLiCL'nin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 7.91 Lipaz çözeltisi içinde bozunan 30 günlük PLina-g-PCL graft kopolymer PLiCL'nin ^1H NMR spektrumu.

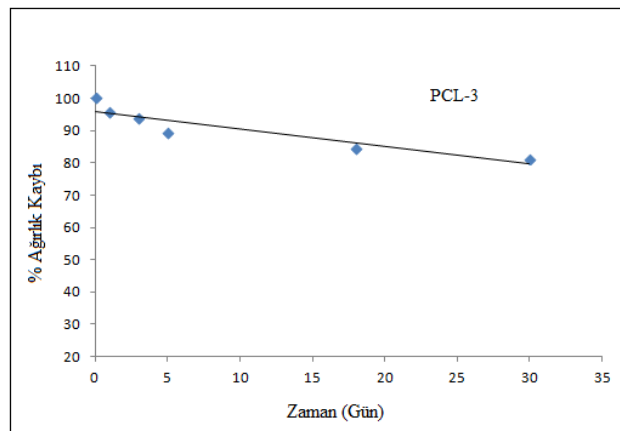
7.1.16 Sentezlenen PLina-g-PCL-g-PSty (PLiStCL-3) Graft Kopolimerin Lipaz Çözeltisi İçinde Bozunması

Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonu inert ortamda argon gazı altında yapılmıştır. Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belli miktarda 0.50 g PLina 2.00 g stiren ve 3.00 g ε-kaprolakton monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek 110 °C sıcaklık ve 5 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Reaksiyon soğuk kloroform ilavesiyle sonlandırıldı. Katalizör ortamdan süzülerek uzaklaştırılır. Elde edilen ürün kloroform da çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Ürün vakum altında kurutuldu ve tartıldı. 20 mg PLiStCL-3 polimeri 5 mL lipaz çözeltisinde 37 °C de bir çalkalama düzeneği içindeki bozunurlukları 1, 3, 5, 18 ve 30 gün boyunca incelendi. Bozunan polimerlerin ¹H NMR ve GPC analizleri yapıldı.

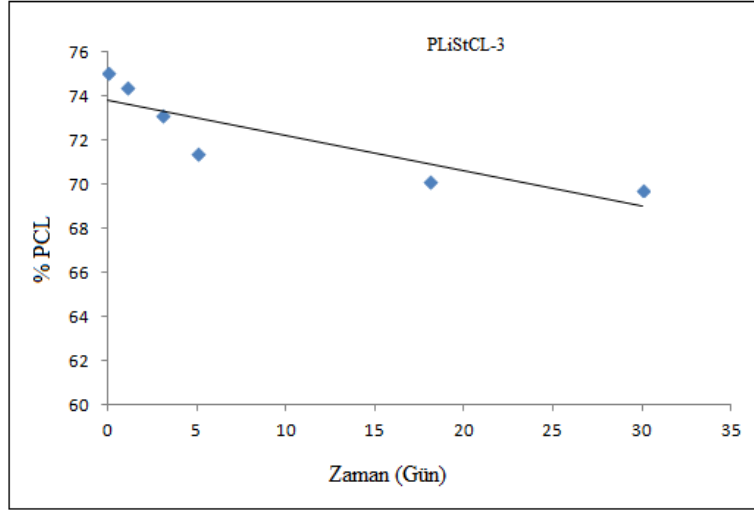
Çizelge 7.21 Lipaz çözeltisi içinde (PLina-g-PCL-g-PSty) PLiStCL-3 graft kopolimerin moleküler ağırlık dağılımı ve % ağırlık kaybı.

Zaman (Gün)	% Ağırlık Kaybı	Mn,SEC kDa	Mw,SEC kDa	PDI	graft kopolimer (% wt)* PCL
0	100	63.97	140.43	2.19	75.04
1	95.679	62.27	119.26	1.92	74.38
3	93.676	60.15	118.48	1.97	73.17
5	89.486	57.91	95.46	1.65	71.42
18	84.487	54.60	83.74	1.55	70.11
30	81.166	52.51	83.22	1.59	69.75

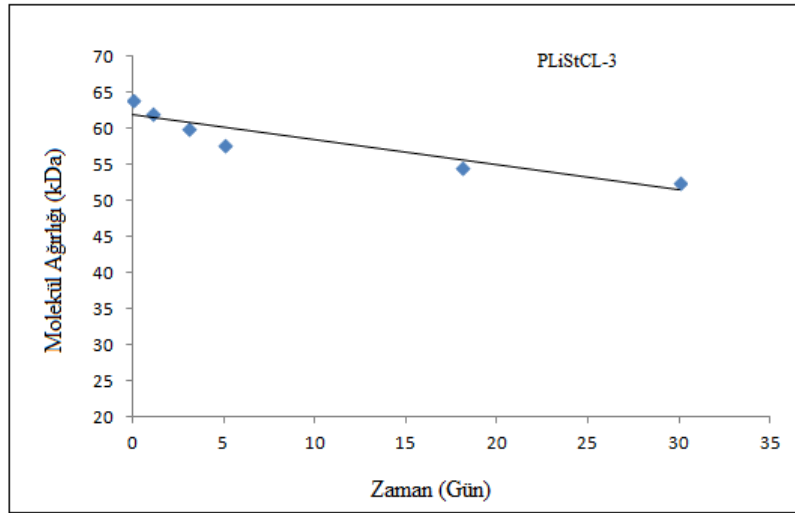
*¹H NMR dan hesaplandı



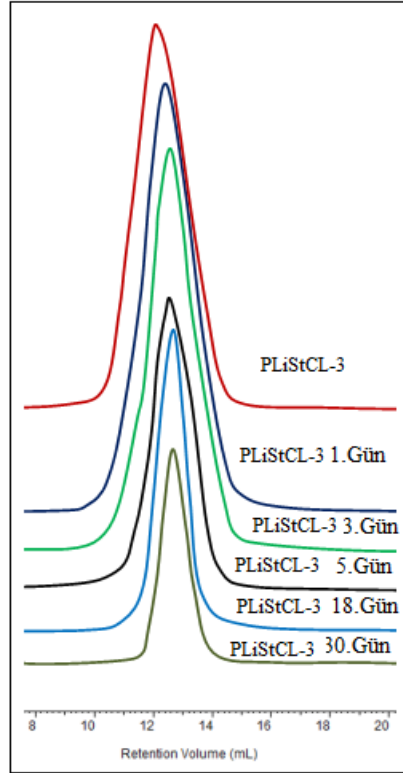
Şekil 7.92 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı % ağırlık kaybı grafiği.



Şekil 7.93 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı % PCL.

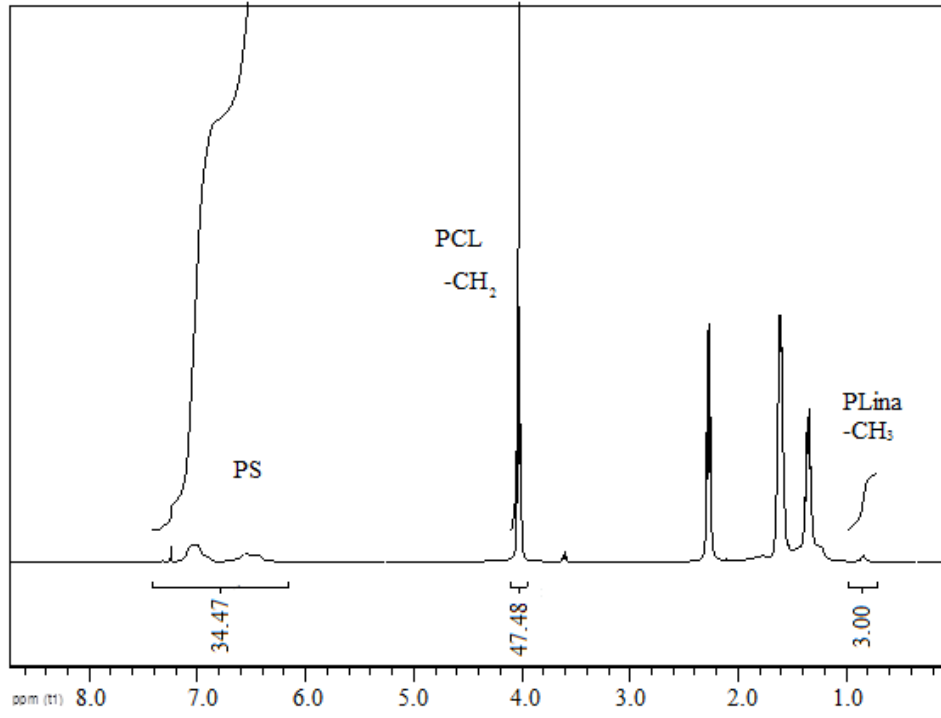


Şekil 7.94 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.

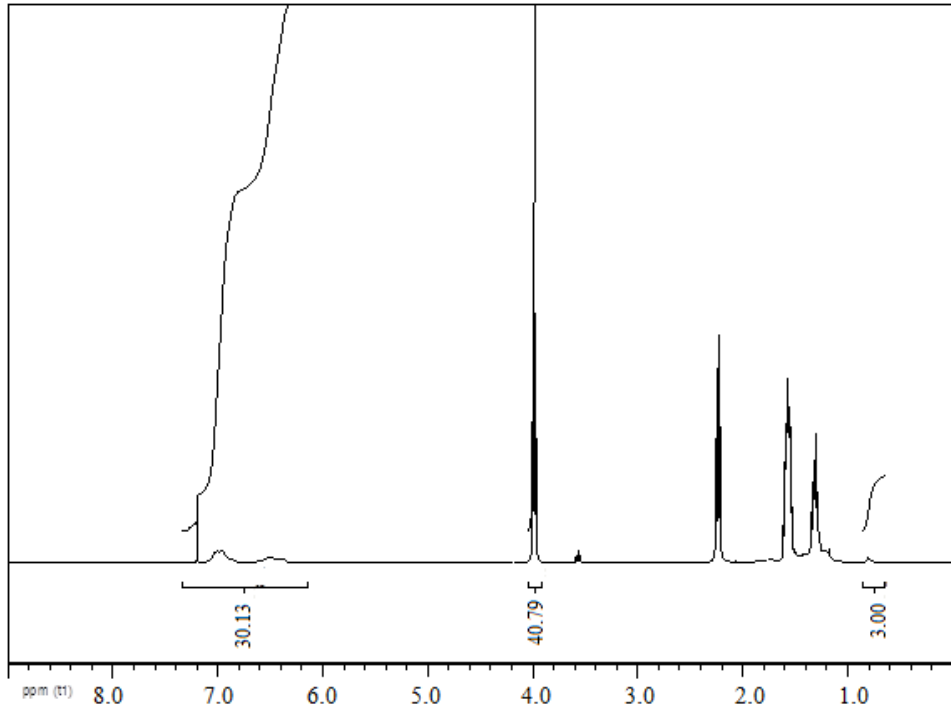


Şekil 7.95 Lipaz çözeltisi içinde PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün biyobozunurluk sonucu GPC diyagramları.

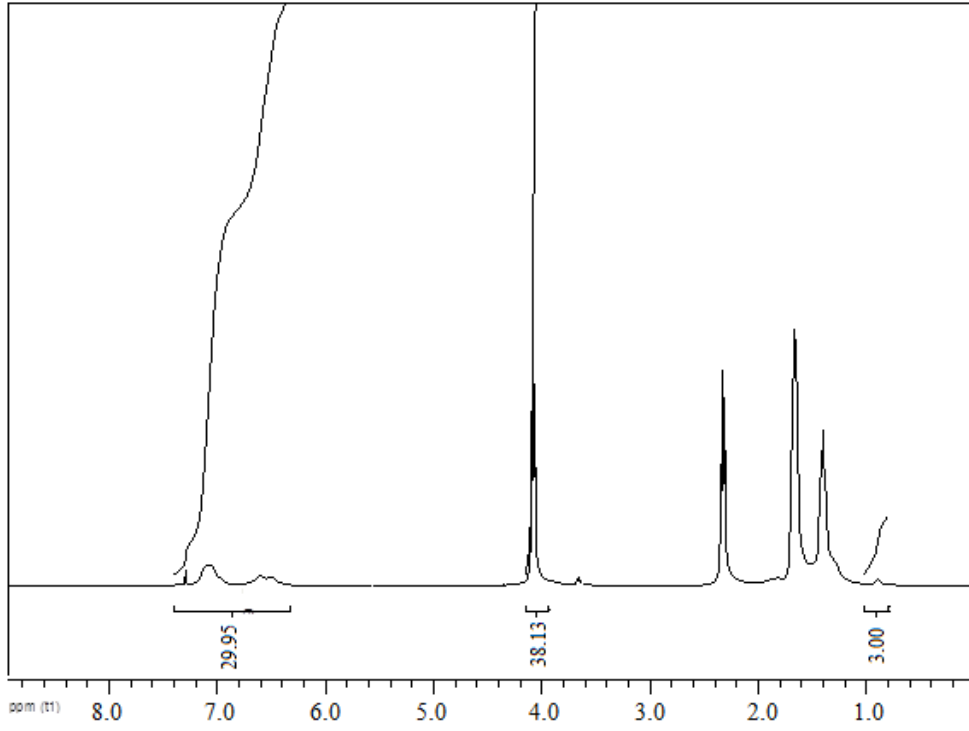
PLina-g-PCL-g-PSty (PLiStCL-3) graft kopolimerin lipaz çözeltisi içindeki biyobozunurluğu incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda graft kopolimer yapı içindeki PCL zamanla azaldığı ^1H NMR dan belirlenmiştir. Başlangıçtaki PCL miktarı % 75.04 iken 1.gün sonunda % 74.38, 3.gün sonunda % 73.17, 5. gün sonunda % 71.42, 18. gün sonunda % 70.11 ve 30. gün sonunda % 69.75'dir. Yapılan GPC karakterizasyonu sonucunda da PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimerin lipaz çözeltisi içinde bozularak molekül ağırlığının zamanla azaldığı belirlenmiştir. Başlangıçtaki PLiStCL-3 graft kopolimerin molekül ağırlığı (M_n) 63970 Da iken 1. gün sonucunda bozunan graft kopolimerin molekül ağırlığı (M_n) 62270, Da 3. gün sonunda molekül ağırlığı (M_n) 60150 Da, 5.gün sonunda 57910 Da, 18. gün sonunda molekül ağırlığı 54600 Da ve 30. gün sonunda 52510 Da olduğu ve zamanla molekül ağırlığı azalması sonucu yapı içindeki PCL zamanla bozunduğu hem ^1H NMR'dan hemde GPC ölçümü ile belirlenmiştir.



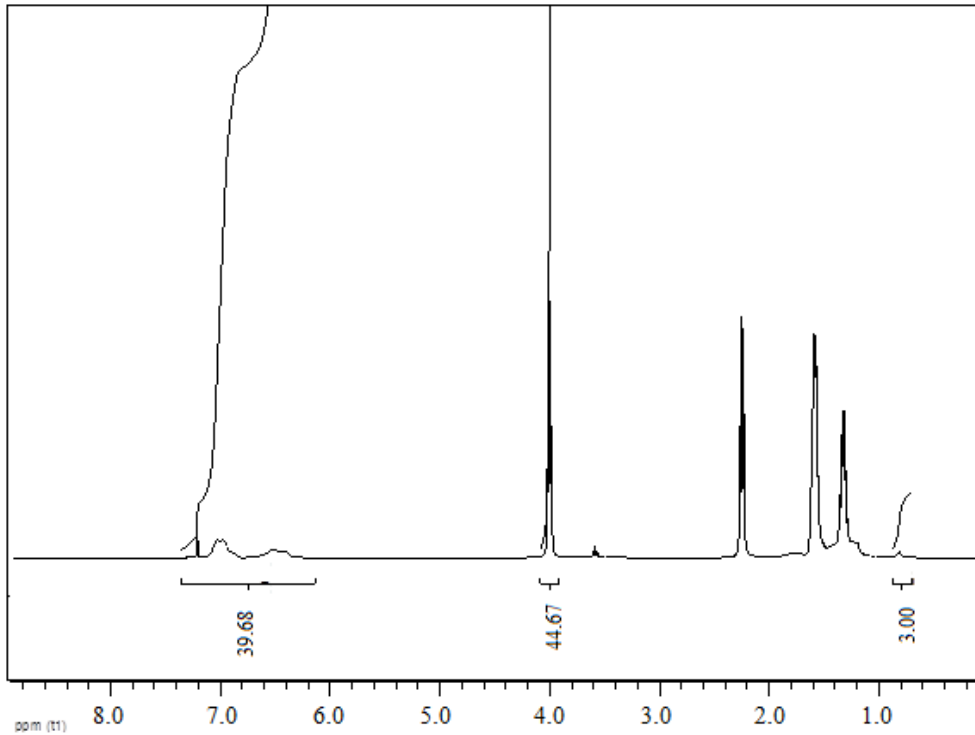
Şekil 7.96 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ¹H NMR spektrumu.



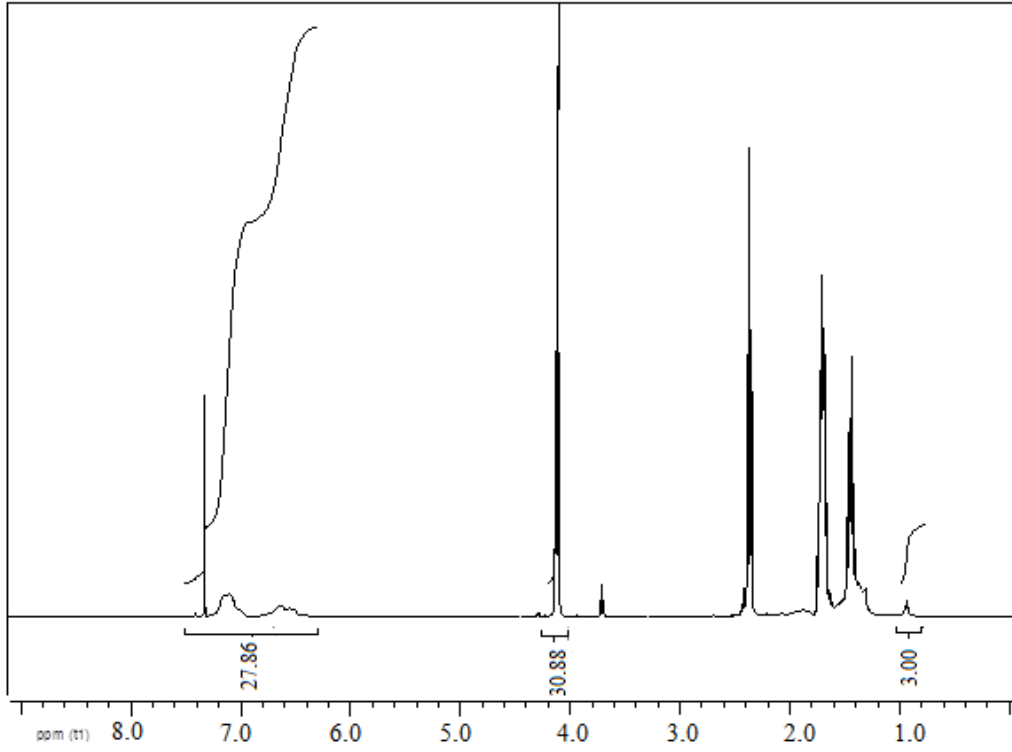
Şekil 7.97 Lipaz çözeltisi içinde 1 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ¹H NMR spektrumu.



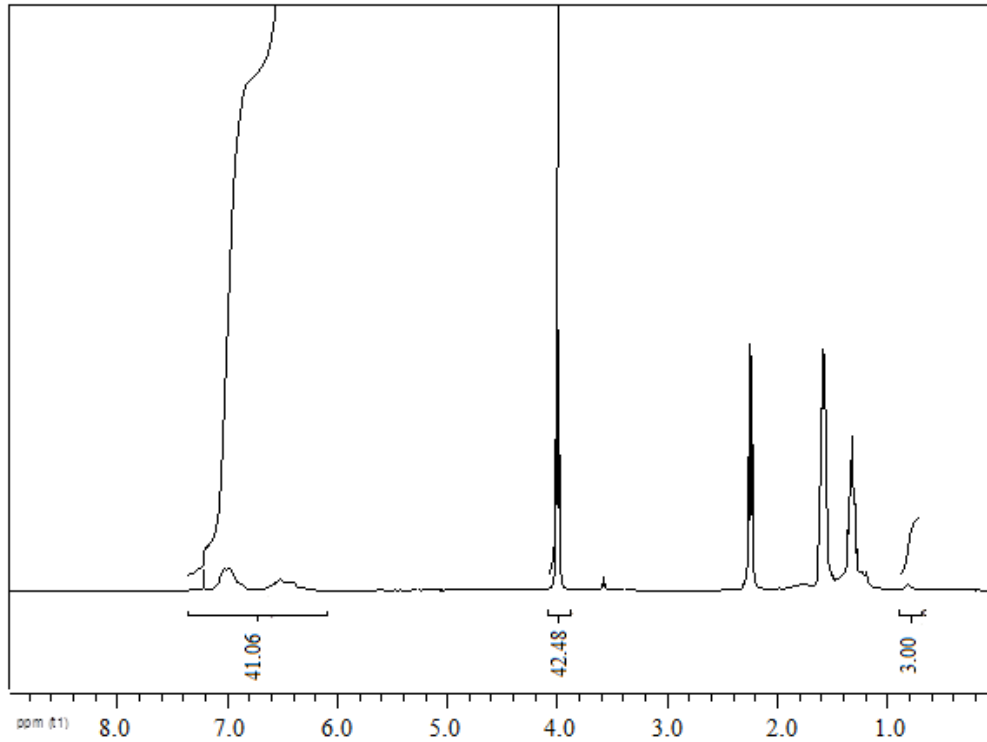
Şekil 7.98 Lipaz çözeltisi içinde 3 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ^1H NMR spektrumu.



Şekil 7.99 Lipaz çözeltisi içinde 5 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ^1H NMR spektrumu.



Şekil 7.100 Lipaz çözeltisi içinde 18 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ^1H NMR spektrumu.



Şekil 7.101 Lipaz çözeltisi içinde 30 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-3'ün ^1H NMR spektrumu.

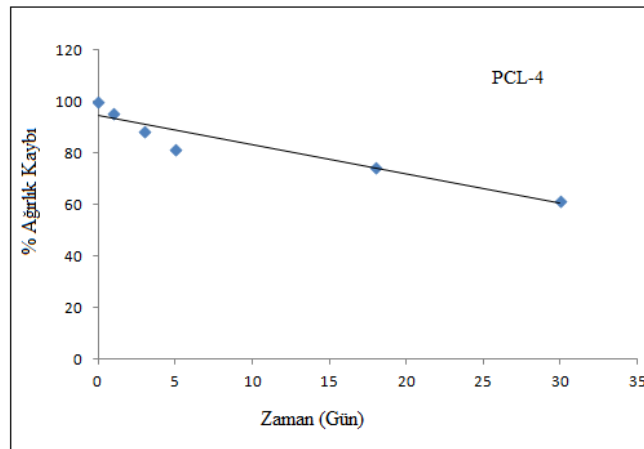
7.1.17 Sentezlenen PLina-g-PCL-g-PSty (PLiStCL-4) Graft Kopolimerin Lipaz Çözeltisi İçinde Bozunması

Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonu inert ortamda argon gazı altında yapılmıştır. Schlenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belli miktarda 0.50 g PLina 2.00 g stiren ve 4.00 g ε-kaprolakton monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek 110 °C sıcaklık ve 5 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Reaksiyon soğuk kloroform ilavesiyle sonlandırıldı. Katalizör ortamdan süzülerek uzaklaştırılır. Elde edilen ürün kloroform da çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Ürün vakum altında kurutuldu ve tartıldı. 20 mg PLiStCL-4 polimeri 5 mL lipaz çözeltisinde 37 °C de bir çalkalama düzeneği içindeki bozunurlukları 1, 3, 5, 18 ve 30 gün boyunca incelendi. Bozunan polimerlerin ¹H NMR ve GPC analizleri yapıldı.

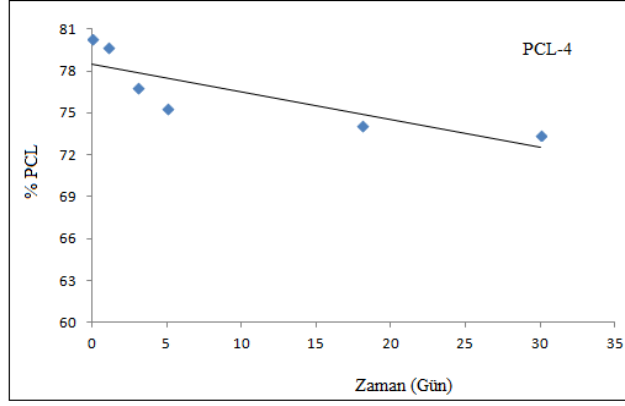
Çizelge 7.22 Lipaz çözeltisi içinde bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün moleküler ağırlık dağılımı ve % ağırlık kaybı.

Zaman (Gün)	% Ağırlık Kaybı	Mn,SEC kDa	Mw,SEC kDa	PDI	graft kopolimer (% wt)* PCL
0	100	70.95	141.49	2.20	80.30
1	95.766	69.56	109.72	1.58	79.77
3	88.849	63.03	86.55	1.37	76.80
5	81.679	61.33	85.14	1.38	75.31
18	74.569	55.29	80.74	1.46	74.14
30	61.557	51.53	70.60	1.37	73.43

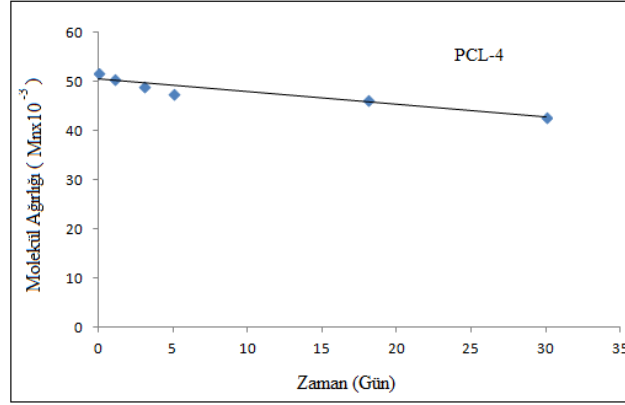
*¹H NMR dan hesaplandı.



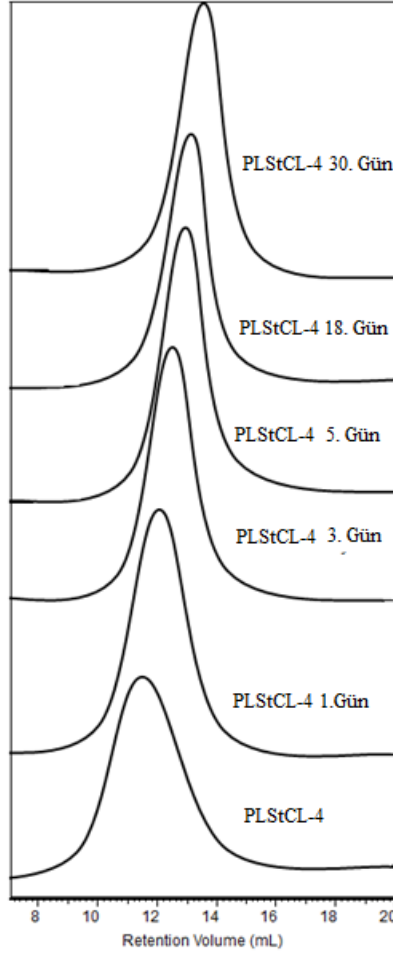
Şekil 7.102 Lipaz çözeltisi içinde bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı % ağırlık kaybı grafiği.



Şekil 7.103 Lipaz çözeltisi içinde bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı % PCL.

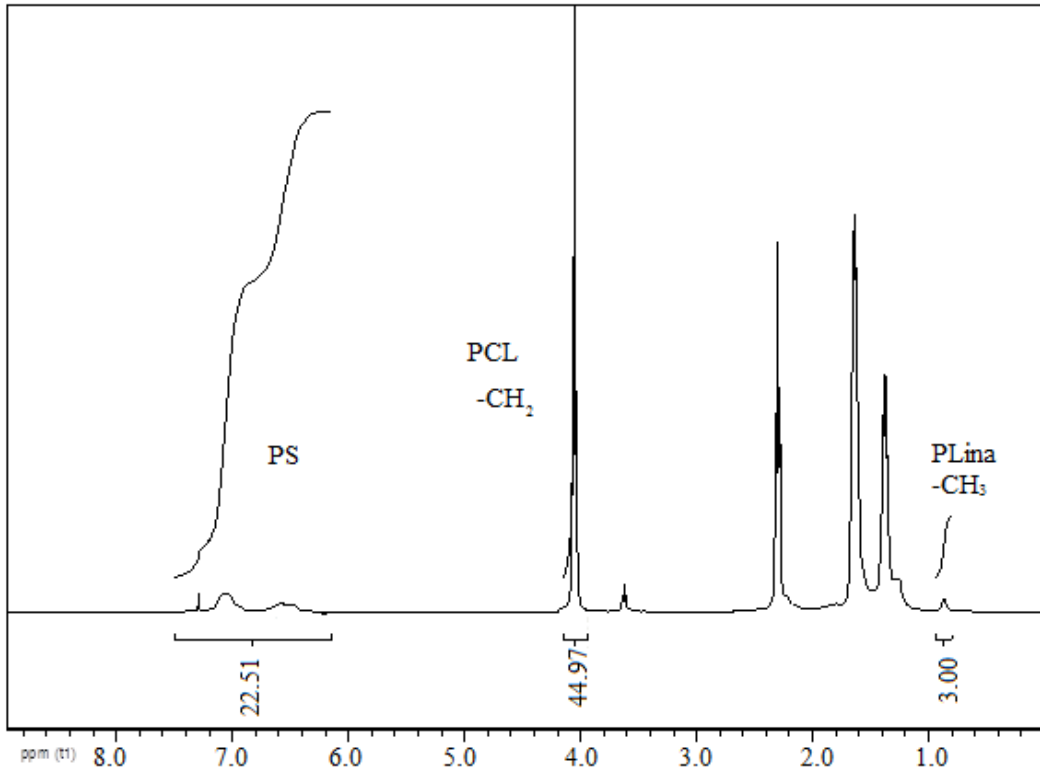


Şekil 7.104 Lipaz çözeltisi içinde bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün biyobozunurluk sonucu zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.

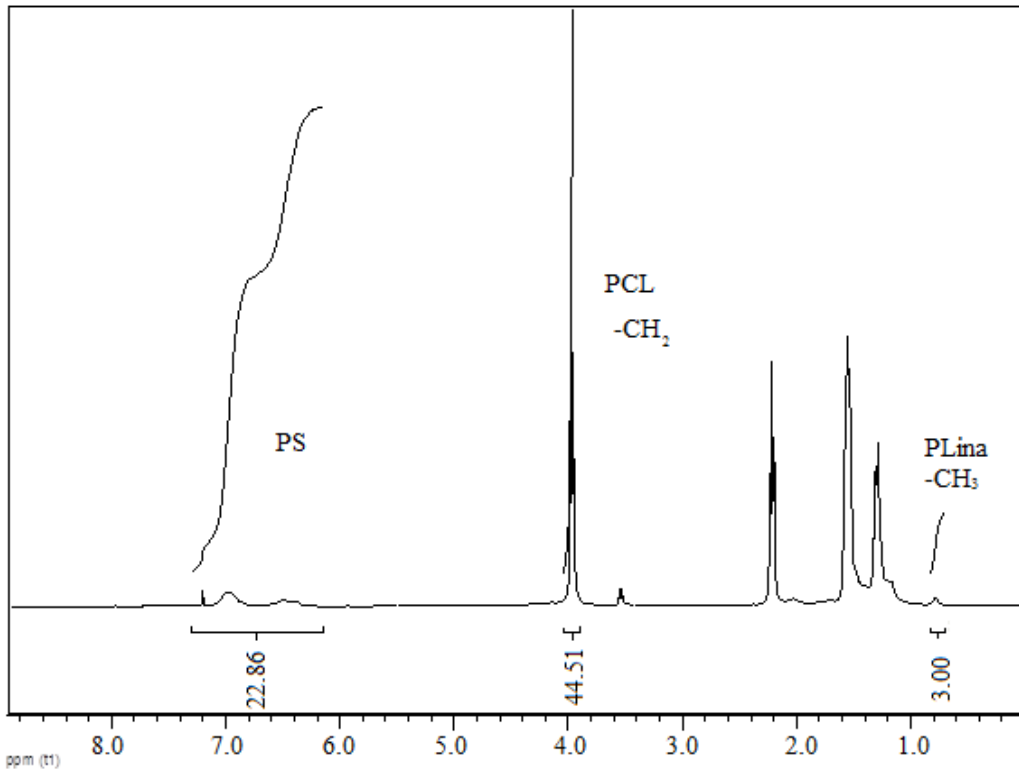


Şekil 7.105 Lipaz çözeltisi içinde bozulan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün biyobozunurluk sonucu GPC diyagramları.

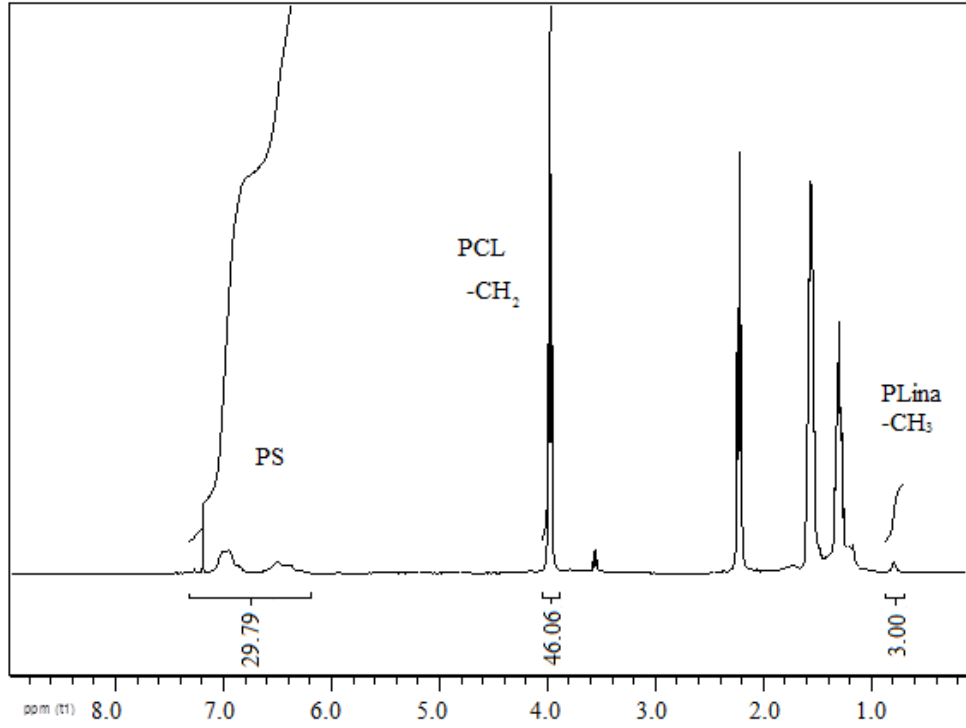
PLina-g-PCL-g-PSty (PLiStCL-4) graft kopolimerin lipaz çözeltisi içindeki biyobozunurluğu incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda graft kopolimer yapı içindeki PCL zamanla azaldığı ^1H NMR dan belirlenmiştir. Başlangıçtaki PCL miktarı % 80.30 iken 1.gün sonunda % 79.77, 3.gün sonunda % 76.80, 5. gün sonunda % 75.31, 18. gün sonunda % 74.14 ve 30. gün sonunda % 73.43'dir. Yapılan GPC karakterizasyonu sonucunda da PLina-g-PCL-PSty graft kopolimerin lipaz çözeltisi içinde bozularak molekül ağırlığının zamanla azaldığı belirlenmiştir. Başlangıçtaki PLiStCL-4 graft kopolimerin molekül ağırlığı (M_n) 70950 Da iken 1. gün sonucunda bozulan graft kopolimerin molekül ağırlığı (M_n) 69560 Da, 3. gün sonunda molekül ağırlığı (M_n) 63030 Da, 5.gün sonunda 61330 Da, 18. gün sonunda molekül ağırlığı 55290 Da ve 30. gün sonunda 51530 Da olduğu ve zamanla molekül ağırlığı azalması sonucu yapı içindeki PCL zamanla bozunduğu hem ^1H NMR'dan hemde GPC ölçümü ile belirlenmiştir.



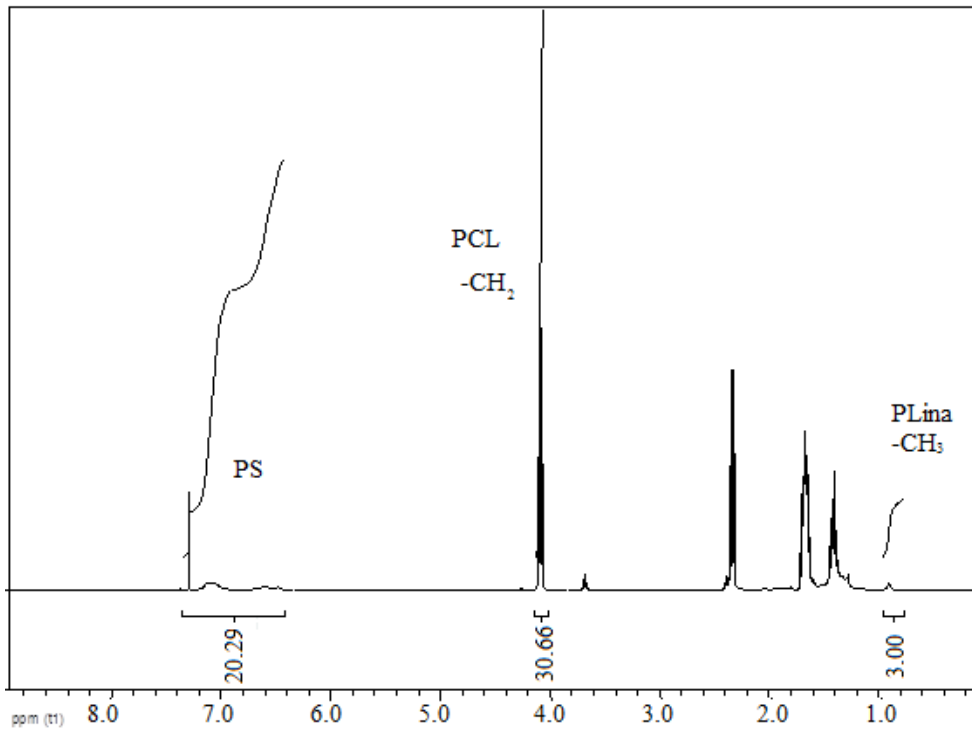
Şekil 7.106 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün ^1H NMR spektrumu.



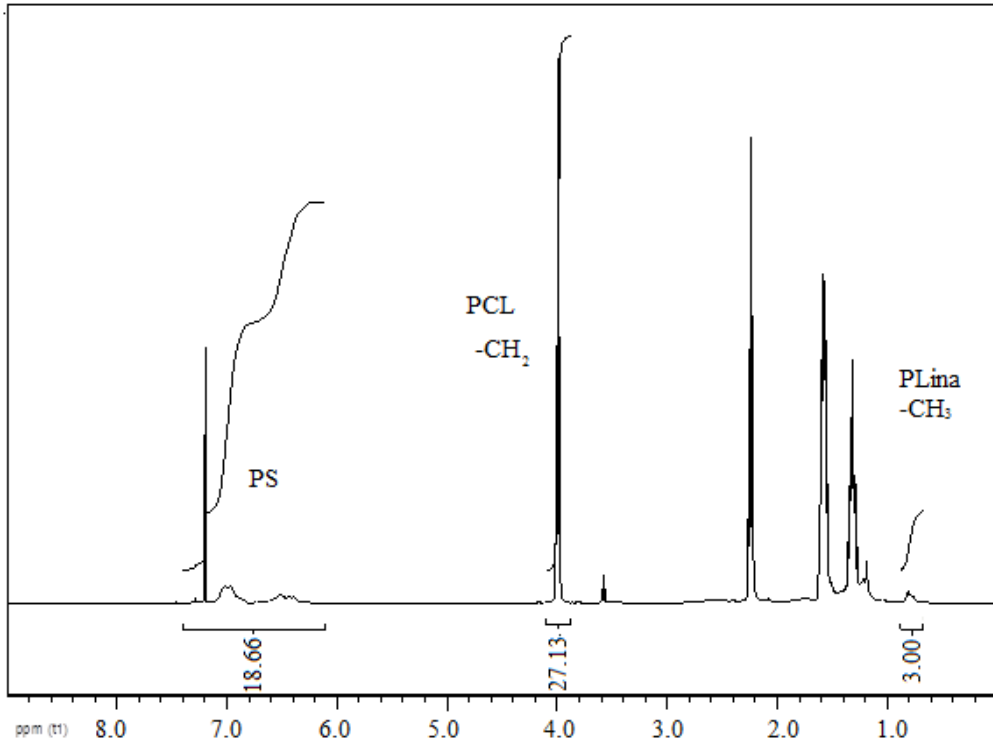
Şekil 7.107 Lipaz çözeltisi içinde 1 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün ^1H NMR spektrumu.



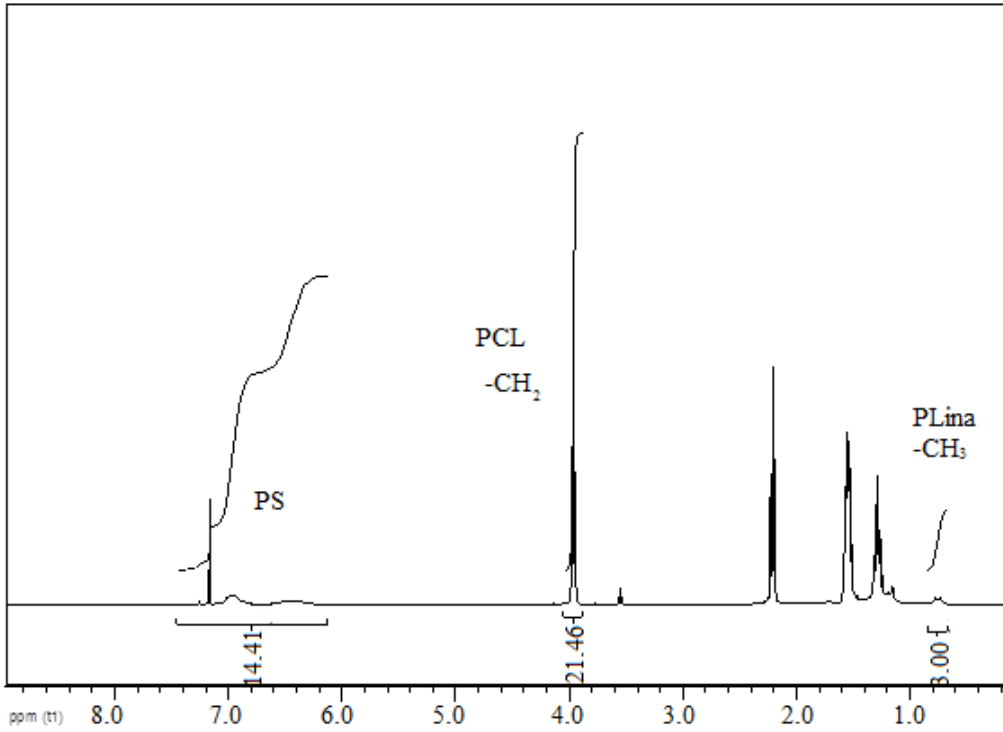
Şekil 7.108 Lipaz çözeltisi içinde 3 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün ^1H NMR spektrumu.



Şekil 7.109 Lipaz çözeltisi içinde 5 günlük bozunan PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer PLiStCL-4'ün ^1H NMR spektrumu.



Şekil 7.110 Lipaz çözeltisi içinde 18 günlük bozunan PLiStCL-4'ün ^1H NMR spektrumu.



Şekil 7.111 Lipaz çözeltisi içinde 30 günlük bozunan PLiStCL-4'ün ^1H NMR spektrumu.

BÖLÜM 8

SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, linoleik asit (Lina) otooksidasyonu ile polimerik linoleik asit peroksit (PLina) elde edilmiştir. Linoleik asit (Lina) otooksidasyonu oda sıcaklığında atmosfer koşullarında hava oksijeniyle gerçekleştirilmiş olup % 1.10 peroksit içeren, % 98 çözünür kısımlarına sahip yapıları elde edilmiştir.

Bu polimerik yağ asitler, hem peroksit gruplarına hem de karboksilik asit gruplarına sahip oldukları için, serbest radikal polimerizasyon (SRP) ve halka açılma polimerizasyonu da (HAP) kullanılmıştır. Halka açılma polimerizasyonu kullanarak iki bloklu PLina-g-PCL graft kopolimerler, serbest radikal polimerizasyonu kullanarak iki bloklu PLina-g-Poli (metil metakrilat) graft kopolimerler sentezlenmiştir. Her iki yöntemle de graft kopolimerler sentezlenmiştir üç bloklu graft kopolimerler bir basamakta yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLina yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerini polimerleştirirken aynı anda PLina'nın -COOH gruplarının ϵ -kaprolakton ve laktid monomerleri ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLina-g-PSty-g-PCL ve PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir. Polimerizasyon süresi, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer konsantrasyonu gibi temel parametreler incelenmiştir.

PLina-g-PSty-g-PCL üç bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLina ve stiren miktarları sabit tutulup ϵ -CL miktarları değiştirilmiştir. Üç bloklu graft kopolimerlerde başlangıçta eklenen ϵ -CL miktarı arttıkça graft kopolimerde bulunan polikaprolakton (PCL) miktarı da giderek artmıştır. Yalnızca serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak elde edilen İki bloklu PLina-g-PSty (PLiS) graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mw) 59800 Da iken, halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PLina-g-PCL (PLiCL) graft kopolimerin molekül ağırlığı 4800 Da olmaktadır.

PLina-g-PSty-PCL graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen ϵ -CL'nin miktarının artmasıyla artmaktadır. PLina-g-PSty-g-PCL üç bloklu graft kopolimerler mol kütlesi 48690 Da ve 70950 Da (Mn) arasında değişiyor. Bu halka açma polimerizasyonun bu graft kopolimerizasyon sistemdeki serbest radikal polimerizasyonundan daha etkili olduğu açıktır.

PLina-g-PS-gPCL graft kopolimerlerin PLina ve ϵ -CL miktarları sabit tutulup stiren miktarı değiştirilmiştir. Stirenin miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerdeki stiren miktarı da artmaktadır. PLiStCL-6 graft kopolimerindeki PSty % 18.4 iken, PLiStCL-7 graft kopolimerde % 45.7 PSty bulunmaktadır. Graft kopolimerdeki PSty miktarı arttıkça polimerin molekül ağırlığı artmaktadır. PLiStCL-7 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mw) 85000 Da iken PLiStCL-9 kodlu polimerin molekül ağırlığı 136000 Da bulunmuştur.

PLina-g-PSty-gPCL graft kopolimerlerin Stiren ve ϵ -CL miktarları sabit tutulup PLina miktarı değiştirilmiştir. PLina miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerdeki % PLina miktarı da artmaktadır. Miktar artışı ^1H NMR dan hesaplanmıştır. PLiStCL-10 graft kopolimerindeki PLina % 5 iken, PLiStCL-12 graft kopolimerde % 9 ve PLiStCL-14 graft kopolimerde % 16 PLina bulunmaktadır. PLina-g-PSty-g-PCL graft kopolimerdeki PLina miktarı arttıkça polimerin molekül ağırlığı azalmaktadır PLiStCL-10 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 96000 Da, PLiStCL-11 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 43000 Da ve PLiStCL-14 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 34000 Da bulunmuştur.

PLina-g-PSty-g-PCL üç bloklu graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. 1 saatin sonunda 43400 Da molekül ağırlığa ulaşılırken 12 saat sonunda 75300 Da molekül ağırlığa ulaşılmıştır. Zamana karşı polimer dönüşümü incelenmiştir. 1, 3, 5, 8 ve 12 saatlik deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; zamanla polimer dönüşümü artmaktadır. 1 saatte % 15 polimer dönüşümü elde edilirken 12 saatin sonunda % 85 polimer dönüşümü elde edilmiştir.

Homo polikaprolakton (PCL) 60.8 °C'de Tm göstermektedir. PLiCL graft kopolimeri % 11 PLina içeren PCL-g-PLina graft kopolimeridir. Bu graft kopolimer 48 °C'de Tm vermektedir. Yapı içindeki PLina'nın PCL'nin Tm'sini düşürdüğü görülmektedir. PLiSt graft kopolimeri % 14 PLina, % 86 PS içeren PLina-g-PS graft kopolimeridir. PLiSt 53 °C'de Tg göstermektedir. Diğer üç bloklu graft kopolimerler (PLiStCL-2, PLiStCL-7 ve PLiStCL-14) bir Tg ve bir Tm göstermektedirler. Homo polikaprolakton bir bozunma sıcaklığı

görülmektedir. $T_{d1}=370$ °C'dir. PLCL 'de ise iki farklı bozunma sıcaklığı görülüyor. Bunlar $T_{d1}=415$ °C ve $T_{d2}=450$ °C'dir. PLiS de bozunma sıcaklığı $T_{d1}=100$ °C ve $T_{d2}=425$ °C'dir. PLiStCL-2 $T_{d1}=425$ °C ve $T_{d2}=460$ °C bozunma gösterir. PLiStCL-7 ve PLiStCL-14 graft kopolimerlerin TGA diyagramları verilmiştir (Şekil 7.20). PLiStCL-7'de $T_{d1}=420$ °C ve $T_{d2}=435$ °C PLiStCL-14'de $T_{d1}=420$ °C ve $T_{d2}=455$ °C bozunma göstermektedirler.

PLina-g-PLA-g-PMMA üç bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLina ve metil metakrilat miktarları sabit tutulup laktid miktarları değiştirilmiştir. Üç bloklu graft kopolimerlerde başlangıçta eklenen laktid miktarı arttıkça graft kopolimerde bulunan polilaktid (PLA) miktarı da giderek artmıştır. PLiMALA-1 graft kopolimerindeki % 8.08 PLA iken, PLiMALA-4 graft kopolimerde % 73.13 PLA bulunmaktadır. Laktid miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerin molekül ağırlığıda artmaktadır. PLiMALA-2 graft kopolimerin molekül ağırlığı (M_n) 17360 Da iken PLiMALA-4 ise molekül ağırlığı (M_n) 35180 Da olmaktadır. Bu sonuca göre; halka açılma polimerizasyonunun ilave edilen laktid miktarına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Başlangıçta eklenen laktid miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin % Polimer dönüşümü giderek artmıştır. Laktid miktarı 1.00 g iken % 41, 3.00 g iken % 80 olarak polimer dönüşümü hesaplanmıştır.

PLina-g-PLA-g-PMMA üç bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLina ve laktid miktarları sabit tutulup metil metakrilat miktarları değiştirilmiştir. Metil metakrilat miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerin molekül ağırlığıda artmaktadır. PLiLAMA-2 graft kopolimerin molekül ağırlığı (M_n) 17360 Da, PLiLAMA-3'ün molekül ağırlığı (M_n) 51600 Da iken PLiLAMA-4 ise molekül ağırlığı (M_n) 57170 Da olmaktadır. Bu sonuca göre, serbest radikal polimerizasyonu, ilave edilen metil metakrilat miktarına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Başlangıçta eklenen metil metakrilat miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin % polimer dönüşümü de giderek artmıştır. Metil metakrilat miktarı 0.50 g iken % 28; 1.00 g iken % 41; 2.00 g iken % 51; 3.00 g iken % 69 polimer dönüşümü olarak hesaplanmıştır. Başlangıçta eklenen metil metakrilat miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin yapısındaki % poli (metil metakrilat) miktarı da giderek artmıştır. Metil metakrilat miktarı 0.50 g iken % 23.01; 1.00 g iken % 35.04; 2.00 g iken % 53.87; 3.00 g iken % 59.05 olarak polimerin yapısındaki poli (metil metakrilat) % miktarları 1H NMR'dan hesaplanmıştır.

PLina-g-PLA-g-PMMA üç bloklu graft kopolimerlerin sentezi için metil metakrilat ve laktid miktarları sabit tutulup PLina miktarları değiştirilmiştir. PLina miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerin molekül ağırlığında azalmaktadır. LAMAPLi-2 graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mn) 17360 Da, LAMAPLi-3'ün molekül ağırlığı (Mn) 14370 Da iken LAMAPLi-4 ise molekül ağırlığı (Mn) 12050 Da olmaktadır. Başlangıçta eklenen PLina miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin % polimer dönüşümü de giderek azalmıştır. PLina miktarı 0.25 g iken % 46; 0.50 g iken % 41; 1.00 g iken % 38; 1.50 g iken % 36 olarak hesaplanmıştır. Başlangıçta eklenen PLina miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin yapısında PLina % miktarı giderek artmıştır. PLina miktarı 0.25 g iken % 22.83; 0.50 g iken % 23.20; 1.00 g iken % 32.80; 1.50 g iken % 44.44 olarak ¹H NMR'dan hesaplanmıştır.

PLina-g-PLA-g-PMMA üç bloklu graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. üç bloklu graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. 3 saatin sonunda 45670 Da molekül ağırlığı (Mw) ulaşılırken 18 saat sonunda 88330 Da molekül ağırlığı (Mw) ulaşılmıştır. Zamana karşı elde edilen graft kopolimerlerin GPC diyagramları verilmiştir, Zamana karşı polimer dönüşümü incelenmiştir. 1, 3, 5, 8 ve 18 saatlik deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; zamanla polimer dönüşümü artmaktadır. 1 saatte % 49 ürün elde edilirken 18 saatin sonunda % 85 ürün elde edilmiştir.

PLina-g-PMMA graft kopolimeridir. Bu graft kopolimer 52.60 °C'de Tg, 64.68 °C'de Tm ve PLiMAA graft kopolimeri bir bozunma sıcaklığı göstermektedir 357.54-407.02 °C'de sıcaklıkları arasında % kütle kaybı 89.46'dır. PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimerin termal analizleri yapılmıştır. PLA ve PMMA homopolimerleri için Tg değerleri sırasıyla 65 °C ve 110 °C'dir. PLina 29 °C'de Tm ve PLA 175 °C'de Tm göstermektedir (Sriputtirat et.al 2012 Çakmaklı et.al 2005, 2007). PLiMALA-2 graft kopolimerin bir Tm 48.28 °C de ve bir bozunma sıcaklığı göstermektedir. PLiMALA-3 graft kopolimerin bir Tm 41.62 °C de ve iki bozunma sıcaklığı göstermektedir. 212 °C - 261 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 31.12, 377 °C – 420 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 57.61'dir. PLiMALA-4 graft kopolimerin üç bozunma sıcaklığı göstermektedir. 147 °C – 188 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 26.72, 228 °C – 259 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 23.34, 378 °C – 419 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 40.18'dir. PLiLAMA-3 graft kopolimerin bir Tm 42.71 °C de ve iki bozunma sıcaklığı göstermektedir. 121 °C - 257 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 22.71, 359 °C – 422 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 71.82'dir.

PLiLAMA-4 graft kopolimerin bir T_m 42.07 °C de ve bir bozunma sıcaklığı göstermektedir. 378 °C - 405 °C sıcaklıkları arasındaki % kütle kaybı 93.41'dir.

Polimerik yağ asitlerinin TEMPO varlığında kontrollü polimerizasyonda kullanımı araştırılmıştır. Böylece, PLina-g-Polistiren, (PLina-g-Polistiren)-g-Poli (stiren) iki bloklu ve PLina-g-Poli (stiren)-g-Poli (pentaflorostiren) üç bloklu graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Reaksiyon mekanizması ve kinetiği incelenmiştir.

PLina-g-PSt graft kopolimerlerin ve homo polistirenin zamana karşı polimer dönüşümü incelenmiştir. 4, 9 ve 20 saatlik deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; zamanla polimer dönüşümü lineer olarak artmaktadır. PLina-g-PSty graft kopolimerler 4 saatte % 13 elde edilirken 20 saatin sonunda % 45 polimer dönüşümü elde edilmiştir. Homo polistirenin 4 saatte % 3 elde edilirken 20 saatin sonunda % 12 polimer dönüşümü elde edilmiştir.

Zincir uzama polimerizasyonu ile elde edilen graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Ayrıca, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. Başlangıçta PLina-g-PS'nin molekül ağırlığı (Mw) 9240 Da iken, ortama stiren monomeri ilavesiyle, 4 saatin sonunda 10810 Da molekül ağırlığa (Mw) ulaşılırken 25 saatin sonunda 25640 Da molekül ağırlığa (Mw) ulaşılmıştır.

PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. Bu graft kopolimer 4 saatin sonunda 1270 Da molekül ağırlığa (Mn) ulaşılırken 30 saat sonunda 9140 Da molekül ağırlığa (Mn) ulaşılmıştır. Polimerlerin molekül ağırlığı üstel olarak artmaktadır. Polidispersiteleri 1.08 - 1.57 aralığında değişmektedir.

PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerin zamana karşı % polimer dönüşüm (% PF₅Sty ve % PSty) incelenmiştir. 4, 8, 10, 20, 25 ve 30 saatlik deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; zamanla polimer dönüşümü polinom olarak artmaktadır. PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerlerdeki % PF₅Sty 4 saatte % 4.16 olurken % PSty % 2.82 olmaktadır. 30 saatin sonunda % PF₅Sty % 49.27 olurken % PSty % 49.27 olmaktadır.

Yapılan bu çalışmada sentezlenen biyobozunur bir monomer olan ϵ -CL'nun homo polimeri (PCL), iki bloklu graft kopolimeri PLina-g-PCL ve üç bloklu graft PLina-g-PCL-g-PSty kopolimerlerin lipaz çözeltisindeki biyobozunur özelliği araştırılmıştır. PCL homo polimeri, PLina-g-PCL (PLiCL) iki bloklu ve PLina-g-PCL-g-PSty (PLiStCL-3, PLiStCL-4) üç bloklu graft kopolimerin bozunma deneyleri yapıldı. PCL homo polimeri lipaz çözeltisinde 6 günün sonunda tamamen bozunması gerçekleşirken graft kopolimer yapı içindeki PCL'nun bozunması daha uzun sürmektedir. İki bloklu PLina-g-PCL graft kopolimeri 30 günün sonunda % ağırlık kaybı 30 günün sonunda % 48.47 olurken başlangıçtaki molekül ağırlığı (Mn) 14860 Da iken 30 günün sonunda 8375 Da molekül ağırlığına düşmüştür ve yapı içerisinde PCL bozunmuştur. Üç bloklu PLina-g-PSty-PCL PLStCL-3 graft kopolimerin 30 gün sonundaki bozunma sonucu % ağırlık kaybı 81.17 olurken PLStCL-4'ün 30 gün sonundaki % ağırlık kaybı 61.56 olmaktadır. PLStCL-3'ün başlangıçtaki molekül ağırlığı (Mn) 63970 Da iken 30 günün sonunda ise 42830 Da'a düşmektedir. PLStCL-4'ün başlangıçtaki molekül ağırlığı (Mn) 70950 Da iken 30 günün sonunda ise 51530 Da'a düşmektedir. Zamanla molekül ağırlığı azalması sonucu yapı içerisindeki PCL zamanla bozunduğu GPC ölçümü ile belirlenmiştir. Graft kopolimer yapısındaki PCL miktarı artıkça graft kopolimerin bozunurluğuda artmaktadır.

Biyobozunur esaslı graft kopolimerlerin nanoliflerinin elde edilmesi ve nanokompozitlerinin oluşturulması daha detaylı çalışmalar gerektirmekte, bu detaylı çalışmalara doku mühendisliği çalışmaları da eklenerek tıbbi uygulamalarda başarıyla kullanım imkanları ortaya çıkacaktır.

KAYNAKLAR

- Acar M, Çoban S and Hazer B** (2013) Novel Water Soluble Soya Oil Polymer from Oxidized Soya Oil Polymer and Diethanol Amine. *J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem.*, 50: 287-296ç
- Akar A** (1982) Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Matbaası, İstanbul, 102ç
- Allı A, Allı S, Becer C R and Hazer B** (2014) One-pot synthesis of poly(linoleic acid)-g-poly(styrene)-g-poly(ϵ -caprolactone) graft copolymers. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 91: 849–858.
- 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.
- Allı A, Hazer B, Menceloğlu Y and Süzer Ş** (2006a) Synthesis, characterization and surface properties of amphiphilic polystyrene-b-polypropylene glycol block copolymers. *Eurn. Polym. J.*, 42 (11): 3024-3031.
- Allı A, Hazer B and Baysal B M** (2006b) Determination of solubility parameters of cross-linked macromonomeric initiators based on polypropylene glycol. *Eur. Polym. J.*, 42 (4): 740-750.
- Amass W and Amass A** (1998) A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in The Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. *Polym. Inter.*, 47: 89-144.
- Aseyev V O, Tenhu H and Winnik F M** (2006) Temperature dependence of the colloidal stability of neutral amphiphilic polymers in water. *Adv. Polym. Sci.*, 196 (1): 1-85.
- Aydın S T, Hazer B, Acar M and Gümüşderelioğlu M** (2013) Osteogenic Activities of Polymeric Soybean Oil-g-Polystyrene Membranes. *Polym. Bull.*, 70 (7): 2065-2082.
- Bai J, Li Y, Li M, Gao J, Zhang X Wang S, Zhang C and Yang Q** (2008) A novel approach to prepare AgCl/PVP nanocomposite microspheres via electrospinning with sol–gel method. *Collad. & Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 318: 259–262.
- Bailey A E** (1996) Bailey' s industrial oil and fat products. New York: Wiley.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Bamford C H and Jenkins A D** (1955) Termination reaction in vinyl polymerization *Nature*.176: 78.
- Benoit D, Chaplinski V, Braslau R and Hawker C J** (1999) Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.*, 121: 3904-3920.
- Brasil M C, Gerbase A E, Augusta de Luca M and Gregorio J R** (2007) Organic–Inorganic Hybrid Films Based on Hydroxylated Soybean Oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 84: 289–295.
- Bernaerts K V, Willet N, Camp W V, Jerome R and Du Prez F E** (2006) pH- Responsive diblock copolymers prepared by the dual initiator strategy. *Macromol.* 39: 3760-3769.
- Brannon-Peppas L** (1997) Polymers in controlled drug delivery. *Medicinal Plastics and Biomaterials*, 4: 34-44.
- Benoit D, Hawker C J, Huang E E, Lin Z and Russel T P** (2000) One-step formation of functionalized block copolymers. *Macromol.*, 33: 1505-1507.
- Bütün V** (1999) Synthesis, Characterisation and Evolution of Novel Methacrylate-Based Water Soluble Blok Copolymers. Doktora Tezi, Sussex Üniversitesi, İngiltere.
- Can E, Wool R P and Küsefoğlu S** (2006) Soybean and castor oil based monomers, synthesis and copolymerization with styrene. *J.Appl. Polym. Sci.*, 102: 2433-2477.
- Capek I and Akashi M J M S** (1993) On the kinetics of free radical. polymerization of macromonomers. *Rev. Macromol.Chem.Phys.*, Vol. C 33: 369.
- Ceresa R J** (1960) The Physico – chemical synthesis of block copolymers. *Polym.*, 1: 397-399.
- Chang C, Wei H, Quan C Y, Li Y Y, Liu J, Wang Z C, Cheng S X, Zhang X Z, Zhuo R X** (2008) Fabrication of thermosensitive PCL-PNIPAAm-PCL triblock copolymeric micelles for drug delivery. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 46: 3048-3057.
- Chandra R and Rustgi R** (1998) Biodegradable polymers. *Prog. in Polym. Sci.*, 23: 1273-1335.
- Cheng C, Khoshdel E and Wooley K L** (2007) One-pot tandem synthesis of a core - Shell brush copolymer from small molecule reactants by ring-opening metathesis and reversible addition-fragmentation chain transfer (co) polymerizations. *Macromol.*, 4: 2289-2292.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chen J A and Cheng T H** (2008) Functionalized temperature-sensitive copolymer for tissue engineering of articular cartilage and meniscus. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 313: 254-259.
- Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E and Thang S H** (1998) Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromol.*, 31: 5559-5562.
- Chisholm H Malcolm J, Gallucci C, Keith T Quisenberry and Zhiping Zhou** (2008) Complexities in the Ring-Opening Polymerization of Lactide by Chiral Salen Aluminum Initiators. *Inorg. Chem.*, 47 (7): 2613-2624.
- Ching C, Kaplan D L and Thomas E L** (1993) eds. Fundamentals of Biodegradable Polymers, in: *Biodegradable Polymers and Packaging*. Technomic Publishing Company, Inc., Basel, pp. 1-42.
- Choi Y D, Byun Y and Kim S Y** (2001) Long-term delivery of all-*trans*-retinoic acid using biodegradable PLLA:PEG-PLLA blended microspheres. *Int. J. Pharm.*, 215: 67-81.
- Chong Y K, Le T P T, Moad G, Rizzardo E and Thang S H** (1999) A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process. *Macromolecules*, 32: 2071-2074.
- Cuervo-Rodriguez R, Bordegé V, Fernández-Monreal M C, Fernández-García M and Madruga E L** (2004) Nitroxide-Mediated Free-Radical Copolymerization of Styrene with Butyl Acrylate. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 42: 4168-4176.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin I O, Açıkgöz Ş and Can M** (2007) Polymeric linoleic acid polyolefin conjugates: Cell adhesion and biocompatibility. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84: 73-81.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin I O and Cömert F B** (2005) Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) grafted copolymers: Biocompatibility and bacterial adhesion. *Biomacromolecules*, 6: 1750-1758.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin I O, Kızıgut S, Köksal M and Menceloğlu Y** (2004) Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene. *Macromol. Biosci.*, 4: 649-655.
- Daniel M C and Astruc D** (2004) Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.*, 104: 293-346.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Dursun S, Erkan N and Yeşiltaş M** (2010) Doğal Biyopolimer Bazlı (Biyobozunur) Nanokompozit Filmler ve Su Ürünlerindeki Uygulamaları.
- Gabelnick H L** (1983) *Biodegradable Implants: Alternative Approaches. Raven. Pres.*, vol. 2, New York.
- Geus M D, Schormans L, Palmans A R A, Koning C E and Heise A** (2006) Block copolymers by chemoenzymatic cascade polymerization: A comparison of consecutive and simultaneous reactions. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 44: 4290-4297.
- Grubbs R T and Tumas W** (1989) Polymer Synthesis and Organotransition Metal. *Chem. Sci.*, 243: 907-915.
- Guarino V, Causa F, Taddei P, Foggia M, Ciapetti G, Martini D, Fagnano C, Baldini N and Ambrosio L** (2008) Polylactic acid fibre-reinforced polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 29: 3662– 3670.
- Güner F S, Yağcı Y and Erciyes A T** (2006) Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym. Sci. Rev.*, 31: 633-670.
- Ikada Y and Tsuji H** (2000) Biodegradable Polyesters for Medical and Ecological Appl. *Macromol. Rap. Comm.*, 21: 117–132.
- Hadjichristidis N, Iatrou H, Pispas S and Pistikalis M** (2000) Anionic polymerization: High vacuum techniques. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* , 38: 3211-3234.
- Han D H and Pan C Y** (2007) Preparation and characterization of heteroarm H-shaped terpolymers by combination of reversible addition-fragmentation transfer polymerization and ring-opening polymerization. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 45: 789-799.
- Hansen C R, Westerlund F, Moth-Poulsen K, Ravindranath R, Valiyaveetil S and Bjørnholm T** (2008) Polymer-Templated Self-Assembly of a 2-Dimensional Gold Nanoparticle Network. *Langmuir*, 24: 3905-3910.
- Hawker CJ, Bosman AW and Harth E** (2001) New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chem. Rev.*, 101: 3661-3688.
- Hawker C J, Barclay G G and Dao J** (1996) Radical Crossover in Nitroxide Mediated "Living" Free Radical Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 11467-11471.
- Hawker C J, Barclay G G, Orellana A, Dao J and Devonport W** (1996) Initiating Systems for Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation. *Macromolecules*, 29: 5245-5254.
- Hazer B** (1985) Multi block copolymers by polymeric initiators via-free radical mechanism. *Agnew. Macrom. Chem.*, 129: 31.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hazer B and Baysal B M** (1986) Preparation of block copolymers using a new polymeric peroxy carbamate. *Polymer*, 27: 961–986.
- Hazer B** (1995a) Graft copolymers by free radical coupling reactions:1) Polystyrene polybutadiene graft copolymers. *Macromol. Reports*, 32 (1&2): 81-90.
- Hazer B** (1995b) Graft copolymers by free radical coupling reactions:1) Pol(methyl methacrylate)-polybutadiene graft copolymers. *Macromol. Reports*, 32 (4): 477-484.
- Hazer B, Lenz R W, Çakmaklı Ç, Borcaklı M and Koçer H** (1999) Preparation of poly(ethylene glycol) grafted poly(3-hydroxylalkanoate)s. *Macromol.Chem.Phys.*, 200: 903-1907.
- Hazer B, Demirel S İ, 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, Besirli N, Ayas A and Baysal B M** (1989) Preparation of ABCBA-type block copolymers by use of macro-initiators containing peroxy and azo groups. *Makromol. Chem. Phys.*, 190: 1987-1996.
- Hazer B** (2003) Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers. *Biopolymers*, 10 (6): 181-208.
- Hewitt P A and Armitage F** (1946) Styrene copolymers in surface coatings. *Oil and Colour Chemists' Assoc.*, 29 (312): 109-128.
- Hong J, Wang Q and Fan Z** (2006) Synthesis of multiblock polymer containing narrow polydispersity blocks. *Macromol Rapid Commun*, 27: 57-62.
- Huang C F, Kuo S W, Lee H F and Chang F C** (2005) A new strategy for the one-step synthesis of block copolymers through simultaneous free radical and ring opening polymerizations using a dual-functional initiator. *Polymer*, 46: 1561-1565.
- Huang T and Murray R W** (2002) Quenching of [Ru(bpy)₃]²⁺ fluorescence by binding to Au nanoparticles. *Langmuir*, 18 (18): 7077–7081.
- İlter S, Hazer B, Borcaklı M and Atıcı O** (2001) Graft copolymerization of methyl methacrylate onto a bacterial polyester containing unsaturated side chains. *Macromol. Chem. Phys.*, 202: 2281-2286.
- Iroh J O** (1999) Poly-ε-caprolactone. *Polymer Data Handbook*, Mark J E (ed.) Oxford University Press, USA, 361-362.
- Ionescu M** (2005) Polyols from renewable resources. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*, pp. 435-470.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Jeon H J, Go D H, Choi S Y, Kim K M, Lee J Y, Choo D J, Yoo H O, Kim J M and Kim J** (2008) Synthesis of poly(ethylene oxide)-based thermoresponsive block copolymers by RAFT radical polymerization and their uses for preparation of gold nanoparticles. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 317: 496–503.
- Kamigaito M, Ando T and Sawamoto M** (2001) Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Chem. Rev.*, 101: 3689-3746.
- Kaplan D L, Mayer J M, Ball D, McCassie J, Allen A L and Stenhouse P** (1993) Fundamentals of Biodegradable Polymers, in: Biodegradable Polymers and Packaging.
- Kohn J and Langer R** (1996) Bioresorbable and bioerodible materials In: Ratner B D, Hoffman A S, Schoen F J and Lemons J E (eds.) Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. *Academic Press, New York*, s. 64–72.
- Kotani Y, Kamigaito M and Sawamoto M** (1998) Living random copolymerization of styrene and methyl methacrylate with a Ru(II) complex and synthesis of ABC-Type Block-Random copolymers. *Macromolecules*, 31: 5582-5587.
- 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** (2011) Acetylsalicylic Acid loading and release studies of the PMMA-g-Polymeric oils/oily acids micro and nanospheres. *J. Appl. Polym. Sci.*, 119(3): 1610-1618.
- Langer R and Chasin M** (1990) Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems, Marcel Dekker, New York.
- Le Hellaye M, Lefay C, Davis TP, Stenzel M H and Barner-Kowollik C J** (2008) Simultaneous reversible addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 46: 3058-3067.
- 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 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.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Li Y G, Wang Y M and Pan C Y** (2003) Block and star block copolymers by mechanism transformation: Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/poly(1,3-dioxepane)/polystyrene ABC miktoarm star copolymers by combination of reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization and cationic ring-opening polymerization. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 41: 1243-1250.
- Liu J and Pan C Y** (2005) Synthesis and characterization of H-shaped copolymers by combination of RAFT polymerization and CROP. *Polymer*, 46: 11133-11141.
- Lligadas G, Ronda J C and Galia M** (2006) Synthesis and Characterization of Polyurethane from Epoxidized Methyl Oleate Based Polyether Polyols as Renewable Resources. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 44: 634-645.
- Lligadas G, Ronda J C, Galia M and Cadiz V** (2010) Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art. *Biomacromolecules*, 11: 2825–2835.
- Luan B, Zhang B Q and Pan C Y** (2006) Synthesis and characterizations of well-defined branched polymers with AB(2) branches by combination of RAFT polymerization and ROP as well as ATRP. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 44: 549-560.
- Mahanthappa M K, Bates F S and Hillmyer M A** (2005) Synthesis of ABA triblock copolymers by a tandem ROMP-RAFT strategy. *Macromolecules*, 38:7890-7894.
- Mardare D and Matyjaszewski K** (1994) Living radical polymerization of vinyl-acetate. *Macromolecules*, 27: 645-649.
- Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, Chong Y K, Moad G and Thang S H** (1999) Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) using dithiocarbamates as chain transfer agents. *Macromolecules*, 32 (21): 6977-6980.
- Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, Krstina J, Moad G, Postma A and Thang S H** (2000) Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps. *Macromolecules*, 33: 243-245.
- Matyjaszewski K, Coca S, Gaynor S G, Wei M and Woodworth B E** (1998) Controlled Radical Polymerization in the Presence of Oxygen. *Macromolecules*, 31 5967-5969.
- Matyjaszewski K, Coca S, Gaynor S G, Wei M and Woodworth B E** (1997) Zerovalent Metals in Controlled/"Living" Radical Polymerization. *Macromolecules*, 30: 7348-7350.
- Mehta R, Kumar V, Bhunia H and Upahyay S N** (2005) Synthesis of Poly(lactic acid): A Review. *J. Macromol. Sci, Polym. Rev.*, 45: 325–349.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mespouille L, Coulembier O, Paneva D, Dege'e E, Rashkov I and Dubois P** (2008) Synthesis of adaptative and amphiphilic polymer model conetworks by versatile combination of ATRP, ROP and "click chemistry". *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 46: 4997–5013.
- Middleton J and Arthur J** (2000) Synthetic Biodegradable Polymers as Orthopedic Devices. *Polymers Inc.*, 21: 2335-2346.
- Miller R, Brady J M, Cutright D and Biome J** (1977) Degradation rates of oral resorbable implants (polylactates and polyglycolates): Rate modification with change in PLA/PGA copolymer ratios, 11, 711.
- Mori H, Masuda S and Endo T** (2008) Ring-opening copolymerization of 10-methylene-9,10 dihydroanthryl-9-spirophenylcyclopropane via free radical and RAFT processes. *Macromolecules*, 41: 632–639.
- Muller A H E, Yan D and Wulkow M** (1997) Molecular parameters of hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization.1.Molecular weight distribution. *Macromolecules*, 30 (23): 7015-7023.
- Narayan R and Schaaf K** (1992) Plastics Subcommittee Establishing New Criteria for Materials Degradability. *ASTM Standardization News*, July, pp. 23-26
- Nolan S P** (2007) Despite gold's reputation as an inert element, chemists have mined a rich seam of catalytic reactions that use this metal. The latest example stakes out gold's claim as a versatile catalyst. *Nature*, 445: 496-497.
- O'Donnel P B and Mcginity J W** (1997) Preparation of microspheres by the solvent evaporation technique. *Adv. Drug. Del. Rev.*, 28: 25-42.
- Oldring P K T and Turk N** (2000) Polyamides, Resins for Surface Coatings. *Wiley*, 3: 131–197.
- Öztürk T, Göktaş M and Hazer B** (2010) One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 117: 1638–1645.
- Öztürk T and Cakmak İ** (2008) One-step synthesis of multiphase block copolymers via simultaneous free radical and ring opening polymerization using poly(ethylene oxide) possessing azo group. *J. Macromol. Sci. Part A. Pure and Appl. Chem.*, 45: 572–577.
- Parrish B, Breitenkamp R B, and Emrick T** (2005) PEG and peptide-grafted aliphatic polyesters by click chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 7404–10.
- Petersson L and Oksman K** (2006) Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Comp. Sci. and Technol.*, 66: 2187-2188.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Pitt C G** (1990) Poly-epsilon-caprolactone and its copolymers. In: Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems. Chasin M and Langer R (Eds.) Marcel Dekker, New York, s.71-120.
- Young R A, Malins Edward L and Becer C R** (2012) Investigations on the Combination of Cationic Ring Opening Polymerization and Single Electron Transfer Living Radical Polymerization to Synthesize 2-Ethyl-2-Oxazoline Block Copolymers. *Aust. J. Chem.*, 65: 1132–1138.
- Rhim J W and Ng P K W** (2007) Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4): 411-433. doi:10.1080/10408390600846366.
- Rzayev J and Hillmyer M A** (2005) Nanoporous polystyrene containing hydrophilic pores from an ABC triblock copolymer precursor. *Macromolecules*, 38: 3-5.
- 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, 975-8640-27-5, Kitap: Fersa Matbaacılık San ve Tic Ltd Şti, 483.
- Ayyıldız S** (2008) Ambalaj ve Nanoteknoloji [http://www.gidabilimi.com/index.php?option=com_content&task=view &id=1553&Itemid=57](http://www.gidabilimi.com/index.php?option=com_content&task=view&id=1553&Itemid=57).
- Schmid C, Falkenhagen J and Barner-Kowollik C J** (2011) An Efficient Avenue to Poly(styrene)-block-poly(epsilon-caprolactone) Polymers via Switching from RAFT to Hydroxyl Functionality: Synthesis and Characterization. *Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 49: 1-10.
- Schimid G** (1992) Large clusters and colloids, Metals in the embryonic state. *Chem. Rev.*, 92: 1709.
- Schmid G and Chi L F** (1999) Metal Clusters and Colloids. *Adv. Mater*, 10: 515-526.
- Schmidt V, Domenech S C, Soldi M S, Pinheiro E A and Soldi V** (2004) Thermal stability of polyaniline/ethylene propylene diene rubber blends prepared by solvent casting. *Polymer Degradation And Stability*, 83, 519-527.
- Sha K, Qin L, Li D S, Liu X T and Wang J Y** (2005) Synthesis and characterization of diblock and triblockcopolymer by enzymatic ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone and ATRP of styrene. *Poly. Bull.*, 54 (1-2): 1-9.
- Shi P J, Li Y G and Pan C Y** (2004) Block and star block copolymers by mechanism transformation-X.Synthesis of poly(ethylene oxide) methyl ether/polystyrene/poly(L-lactide) ABC miktoarm star copolymers of by combination of RAFT and ROP. *Eur. Polym. J.*, 40: 1283-1290.

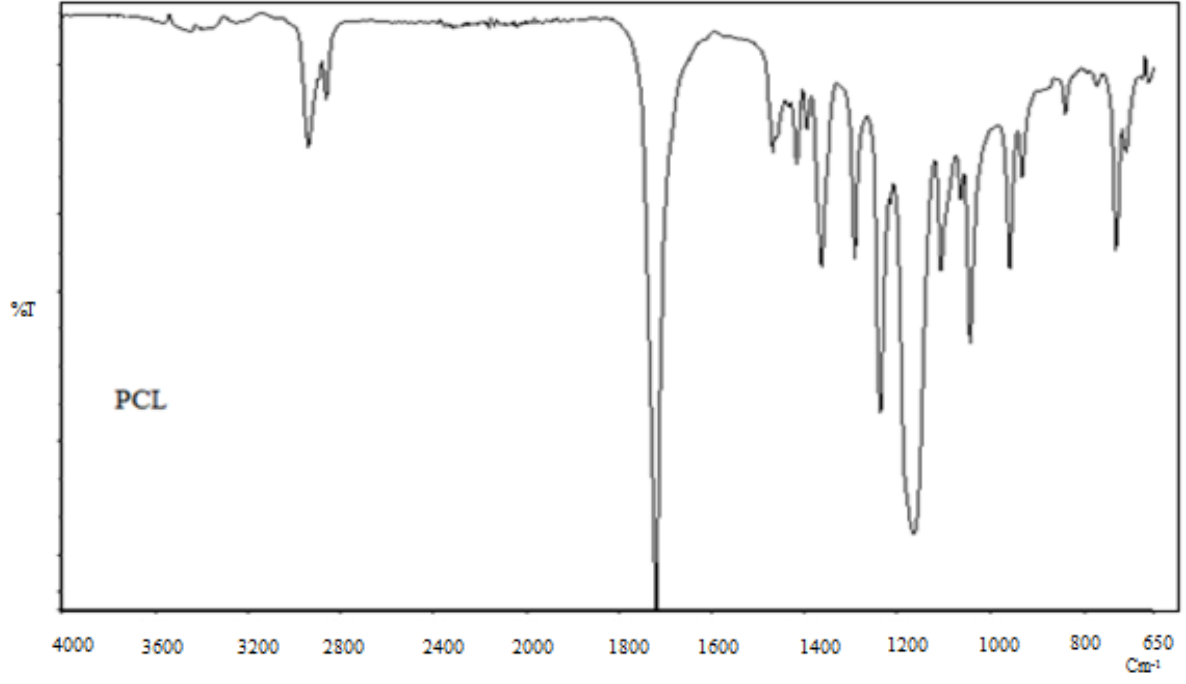
KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Shogren R L, Petrovic, Liu Z and Erhan S Z** (2004) Biodegradation of some vegetable oil-based polymers. *J. Polym. and Env.*, 12 (3): 173-178.
- Slivniak R and Domb A J** (2005) Macrolactone and polyesters from ricinoleic acid *Biomacromolecules*, 6: 1679.
- Slivniak R, Ezra R A and Domb A J** (2006) Hydrolytic degradation and drug release of ricinoleic acid-lactic acid copolyesters. *Pharmaceutical Research*, 23: 6: 1306.
- Sogah D Y and Di J** (2006) Exfoliated block copolymer/silicate nanocomposites by one-pot, one-step in-situ living polymerization from silicate-anchored multifunctional initiator. *Macromolecules*, 39: 5052-5057.
- Tallman K A, Pratt D A and Porter N A** (2001) Kinetic products of linoleate peroxidation: Rapid beta-fragmentation of nonconjugated peroxy radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 123: 11827-11828.
- Tamura N, Ban K, Takahashi S and Kasemura T** (2005) Synthesis of poly(methylacrylate-b-ε-caprolactone) and application to compatibilizer for poly(L-lactide)/poly(ε-caprolactone) blend system. *Materials Transactions*, 46: 2668-2672.
- Tan S G and Chow W S** (2011) Thermal properties, curing characteristics and water absorption of soybean oil-based thermoset. *Express Polymer Letters*, 5(6): 480-492.
- Tuncay M ve Çalış S** (1999) İlaç taşıyıcı sistemlerde kullanılan biyoparçalanabilir sentetik ve doğal polimerler. *FABAD- Farmostatik Bilimler Dergisi*, 24: 109-123.
- Umeda R, Awaji H, Nakahodo T and Fujihara H** (2008) Nanotube composites consisting of metal nanoparticles and polythiophene from electropolymerization of terthiophene-functionalized metal (Au, Pd) nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (11): 3240 -3241.
- Vasant V R and Hollinger R M A** (2004) Drug Delivery Systems. Second edition, CRC Press, 79 p, Washington.
- Young R J and Lovell P A** (1991) Introduction to Polymers, Chapman & Hall, Cambridge.
- You Y, Hong C, Wang W, Lu W and Pan CY** (2004) Preparation and characterization of thermally responsive and biodegradable block copolymer comprised of PNIPAAm and PLA by combination of ROP and RAFT methods. *Macromolecules*, 37: 9761-9797.
- Yuan W, Huang X and Tang X** (2005) Synthesis of star-shaped PCL-b-PMMA/PSt from cyclotriphosphazene initiator by ring-opening polymerization and atom transfer radical polymerization. *Polym. Bull.*, 55: 225-233.

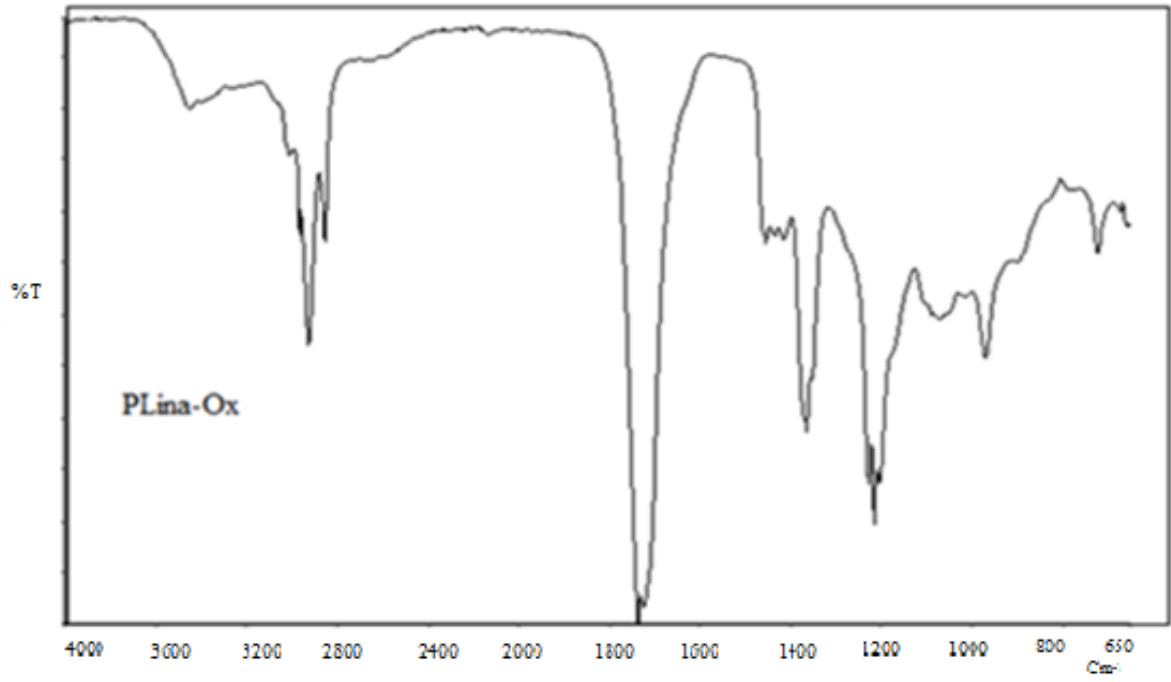
KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Yu Y C, Li G, Kang H U and Youk J U** (2012) One-step synthesis of poly(alkyl methacrylate)-b-polyester block copolymers via a dual initiator route combining RAFT polymerization and ROP. *Coll. Polym. Sci.*, 290: 1707-1712.
- Wang W P, You Y Z, Hong C Y, Xu J and Pan C Y** (2005) Synthesis of comb-shaped copolymers by combination of reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and cationic ring-opening polymerization. *Polymer*, 46: 9489-9494.
- Wang X S, Luo N and Ying S K** (2000) The synthesis of ABA block copolymers by means of 'living'/controlled radical polymerization using hydroxy-terminated oligomers as precursor. *Eur. Polym. J.*, 36: 149-156.
- Wang X S, Luo N and Ying S K** (1999) Controlled radical polymerization of methacrylates at ambient temperature and the synthesis of block copolymers containing methacrylates. *Polymer*, 40: 4157-4161.
- Watts P J, Davies M C and Melia C D** (2001) Microencapsulation using emulsification/solvent evaporation: an overview of techniques and applications.. *Critical Reviews Therapeutic Drug Carrier Systems*, 7: 23-259.
- Weenen H and Porter N A** (1982) Autoxidation of model membrane systems-co-oxidation of poly-unsaturated lecithins with steroids, fatty-acids, and alpha-tocopherol. *J. Am. Chem. Soc.*, 104: 5216-5221.
- Weng L, Romanov A, Rooney J and Chen W** (2008) Non-cytotoxic, in situ gelable hydrogels composed of N-carboxyethyl chitosan and oxidized dextran. *Biomaterials*, 29: 3905-3913.
- Lipinsky E S and R G Sinclair** (1986) Is Lactic Acid a Commodity Chemical? *Chem. Eng. Prog.*, 82(8): 26-32.
- Wold C R, Ni H and Soucek M D** (2001) Model reaction study on the interaction between the inorganic and organic phases in drying oil based ceramer coatings. *Chem. Mater.* 13: 3032-3037.
- Xu X Q, Jia Z F, Sun R M and Huang J L** (2006) Synthesis of well-defined, brush-type, amphiphilic [poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(epsilon-caprolactone)]-b-poly(ethyleneoxide)-b-[poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(epsilon-caprolactone)] and its aggregation behavior in aqueous media. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 44: 4396-4408.
- Xu X W and Huang J L** (2006) Synthesis and characterization of amphiphilic copolymer of linear poly(ethylene oxide) linked with [poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(epsilon-caprolactone)] using sequential controlled polymerization. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 44: 467-476.
- Zheng J and Dickson R M** (2002) Individual Water-Soluble Dendrimer-Encapsulated Silver Nanodot Fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 13982-13983.

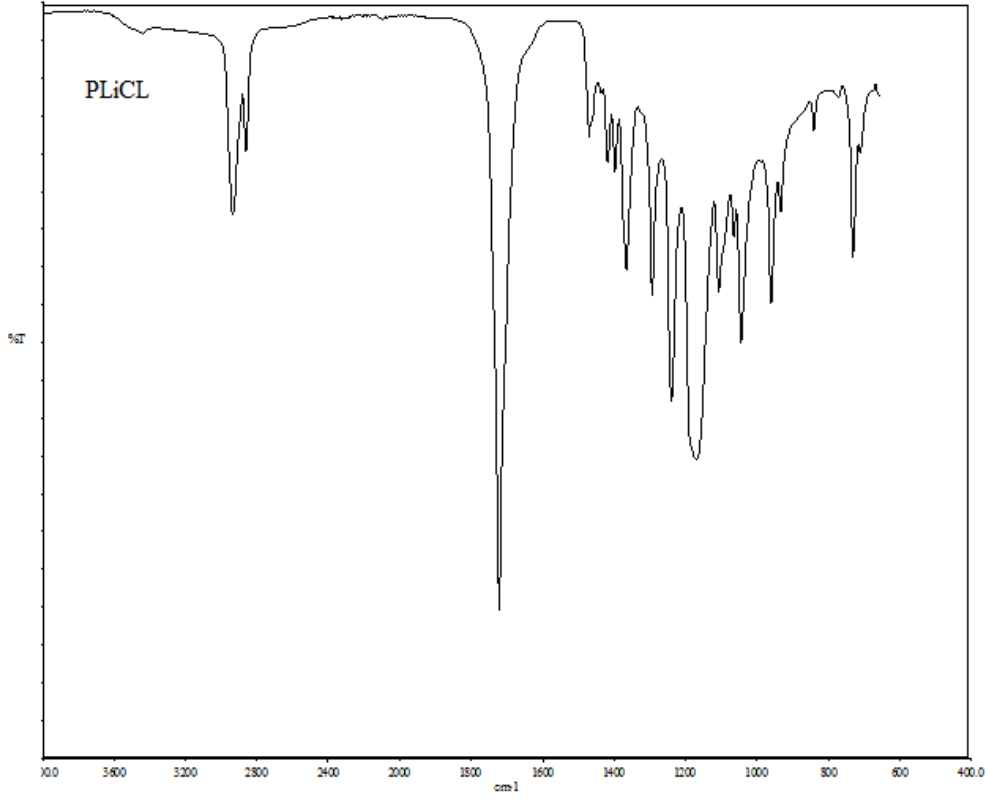
EK AÇIKLAMAR A
FTIR SPEKTRUMLARI



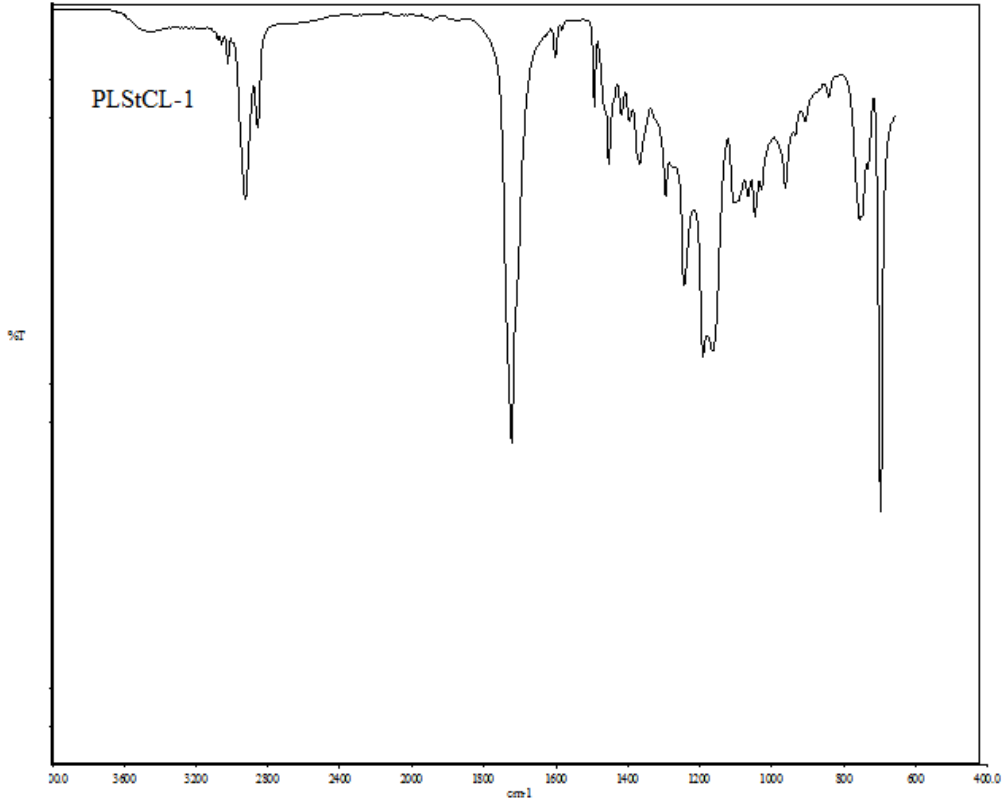
Şekil A.1 Poli (kaprolakton)'un FTIR spektrumu.



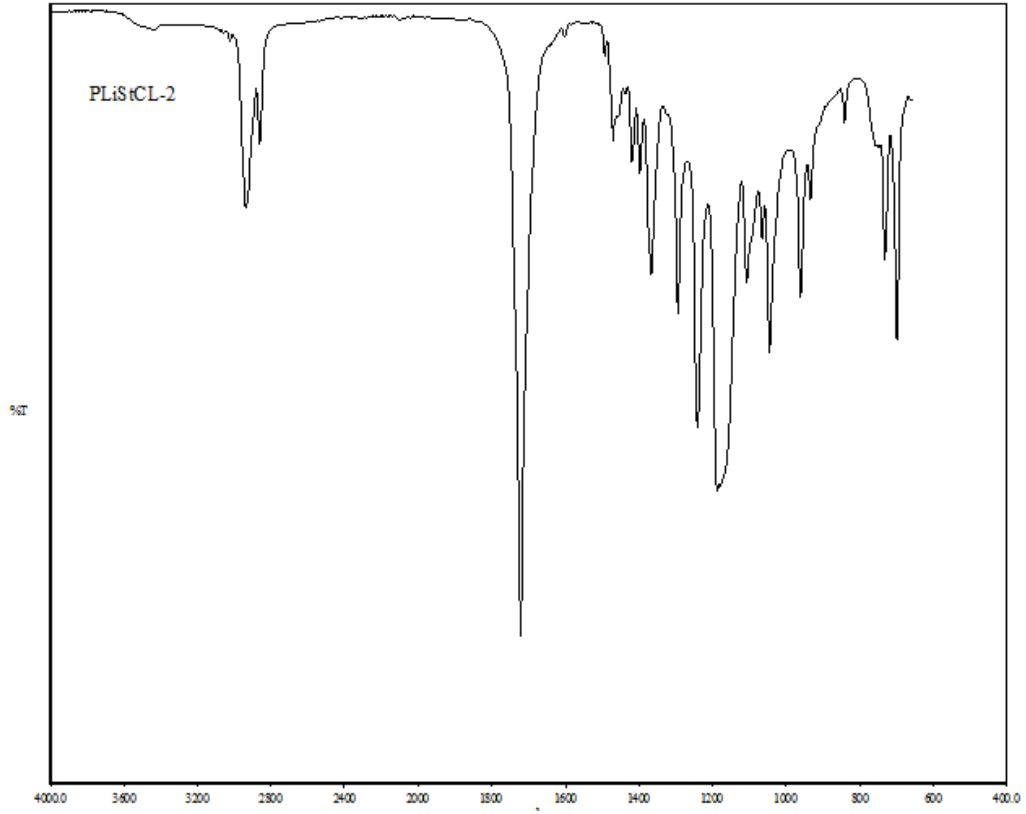
Şekil A.2 Otookside olmuş linoleik asitin FTIR spektrumu.



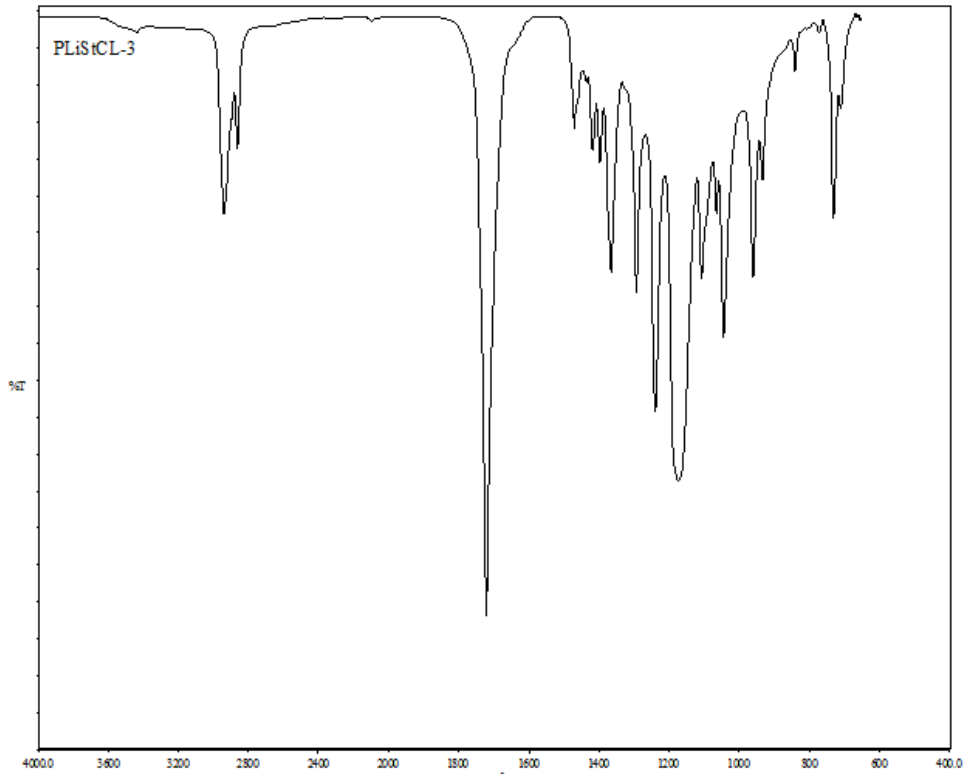
Şekil A.3 PLina-g-PCL (PLiCL) graft kopolimerin FTIR spektrumu.



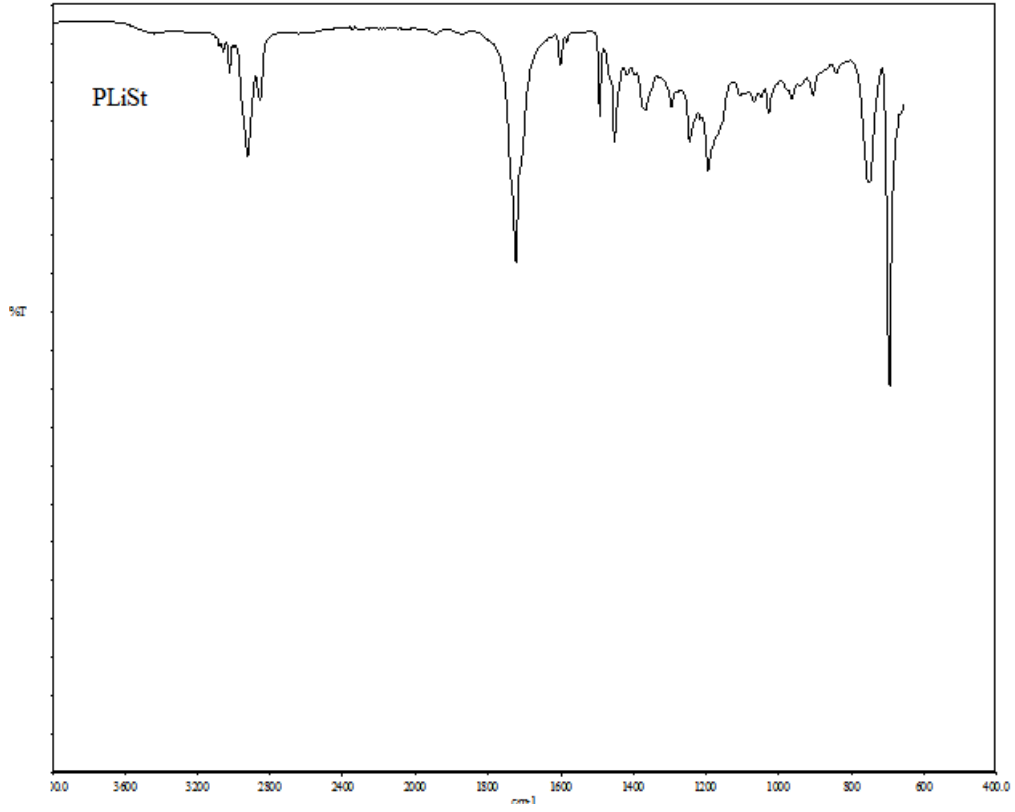
Şekil A.4 PLina-g-PCL-g-PSty PLStCL-1 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



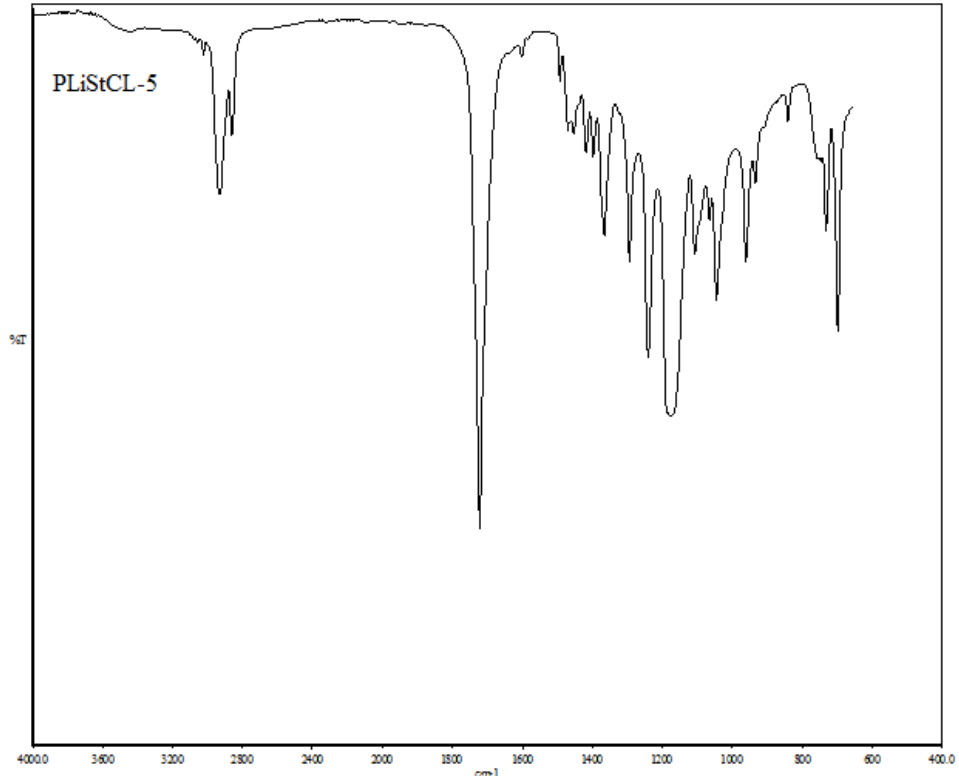
Şekil A.5 PLina-g-PCL-g-PSty PLStCL-2 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



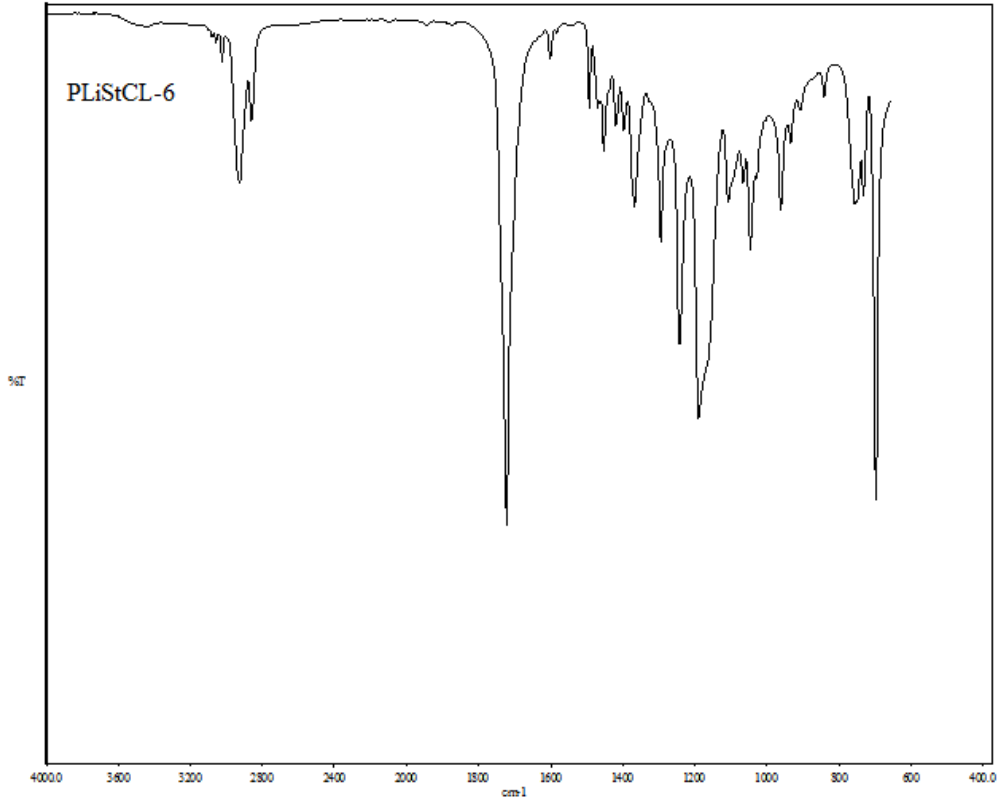
Şekil A.6 PLina-g-PCL-g-PSty PLStCL-3graft kopolimerin FTIR spektrumu.



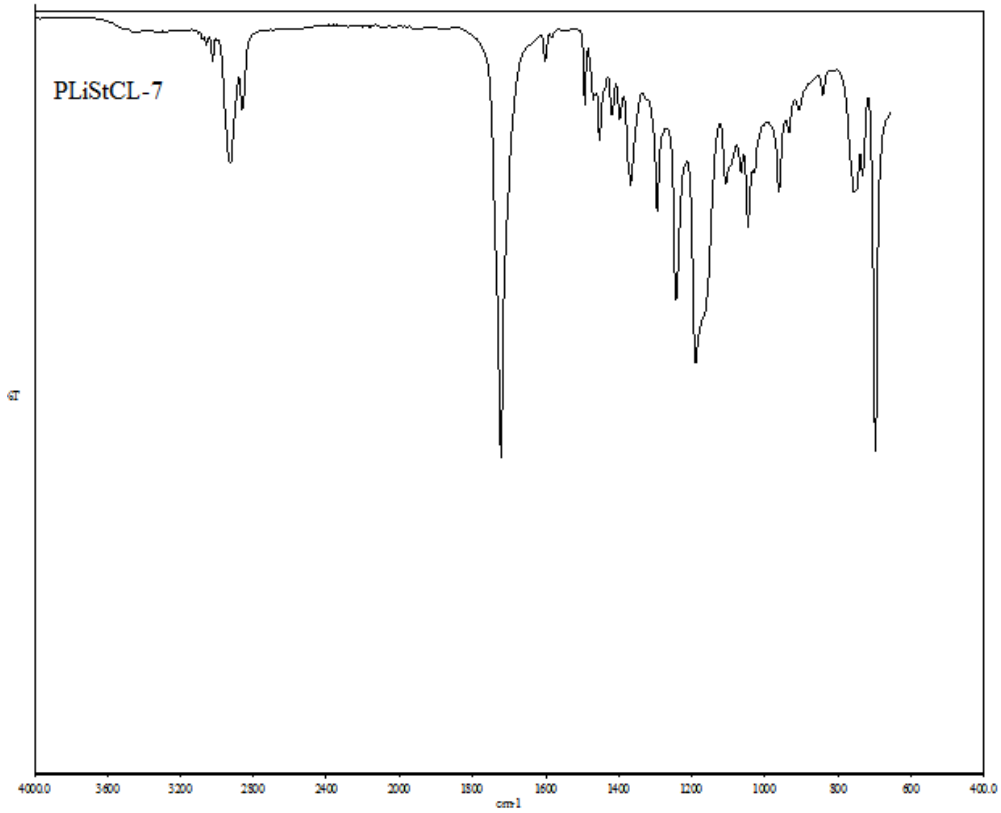
Şekil A.7 PLina-g-PSty PLiSt graft kopolimerin FTIR spektrumu.



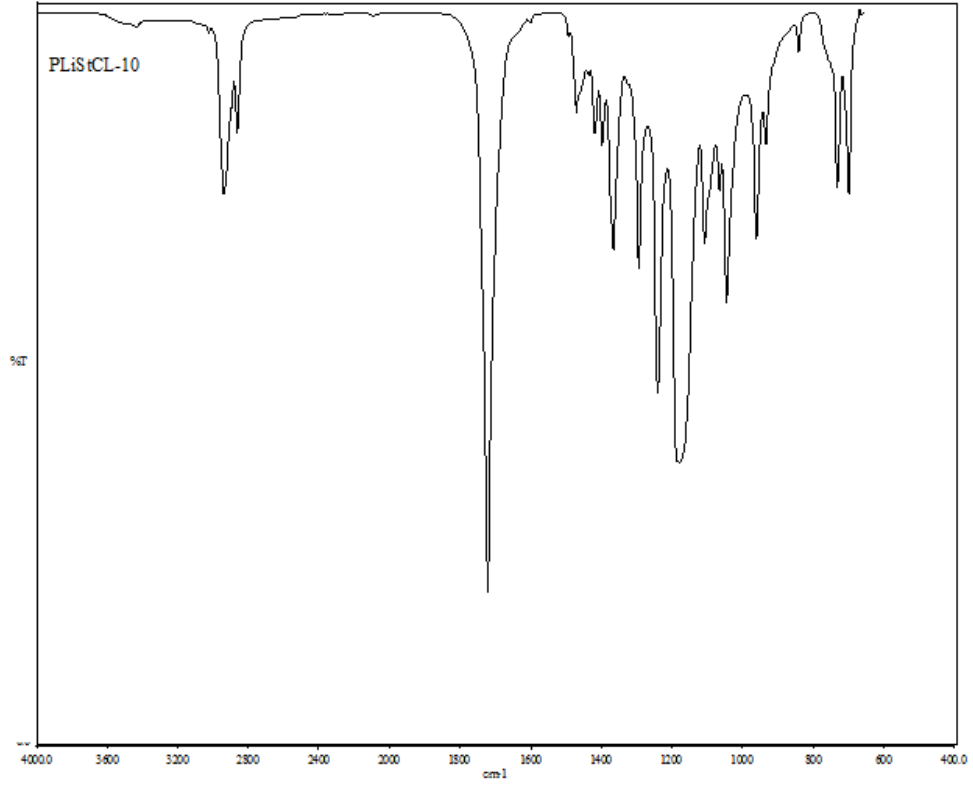
Şekil A.8 PLina-g-PCL-g-PSty PLStCL-5 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



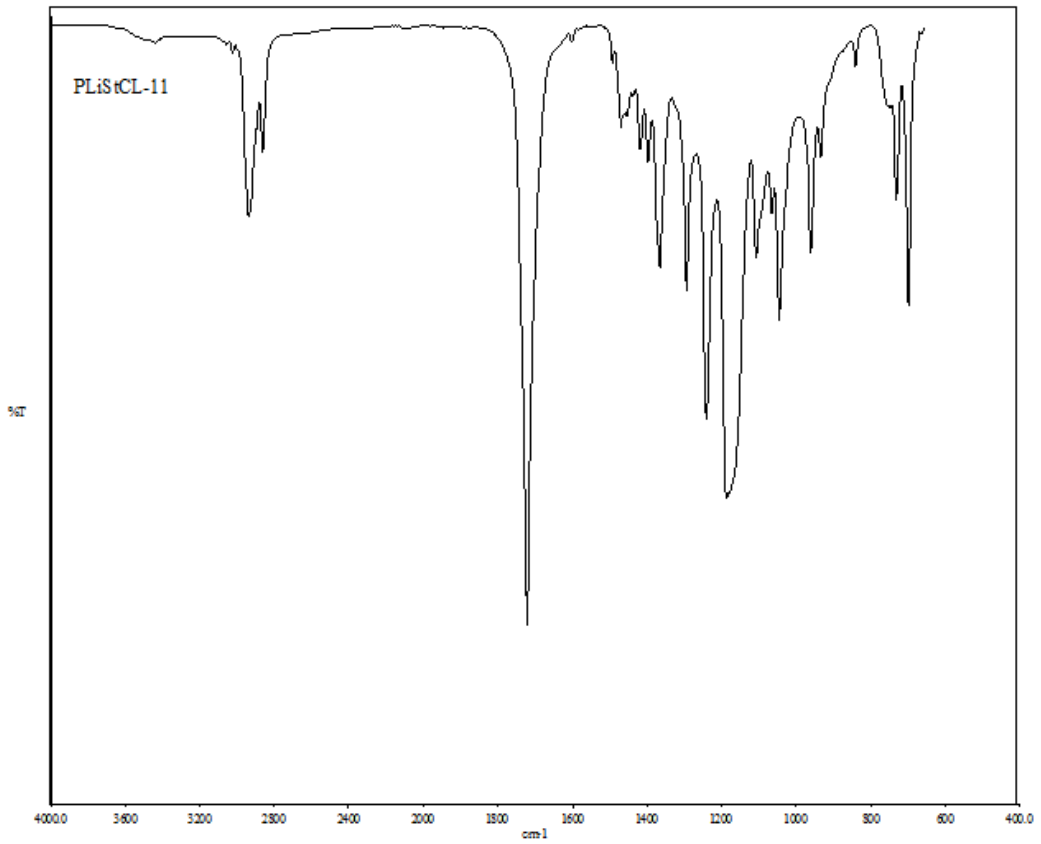
Şekil A.9 PLiNa-g-PCL-g-PSty PLStCL-6 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



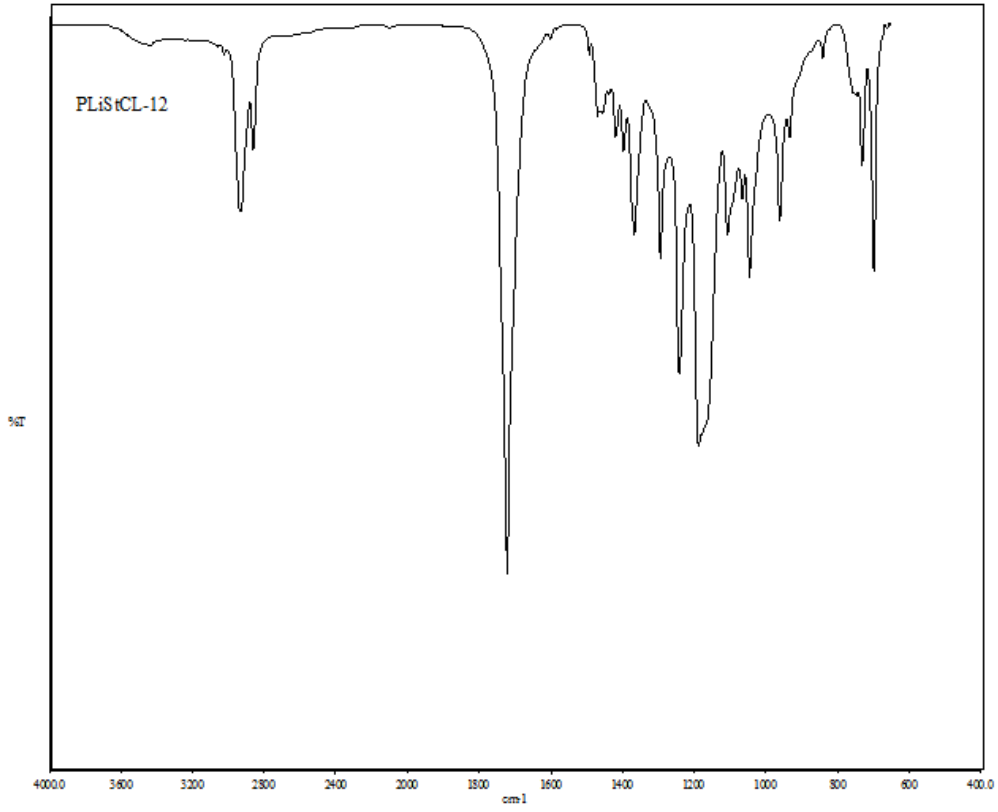
Şekil A.10 PLiNa-g-PCL-g-PSty PLStCL-7 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



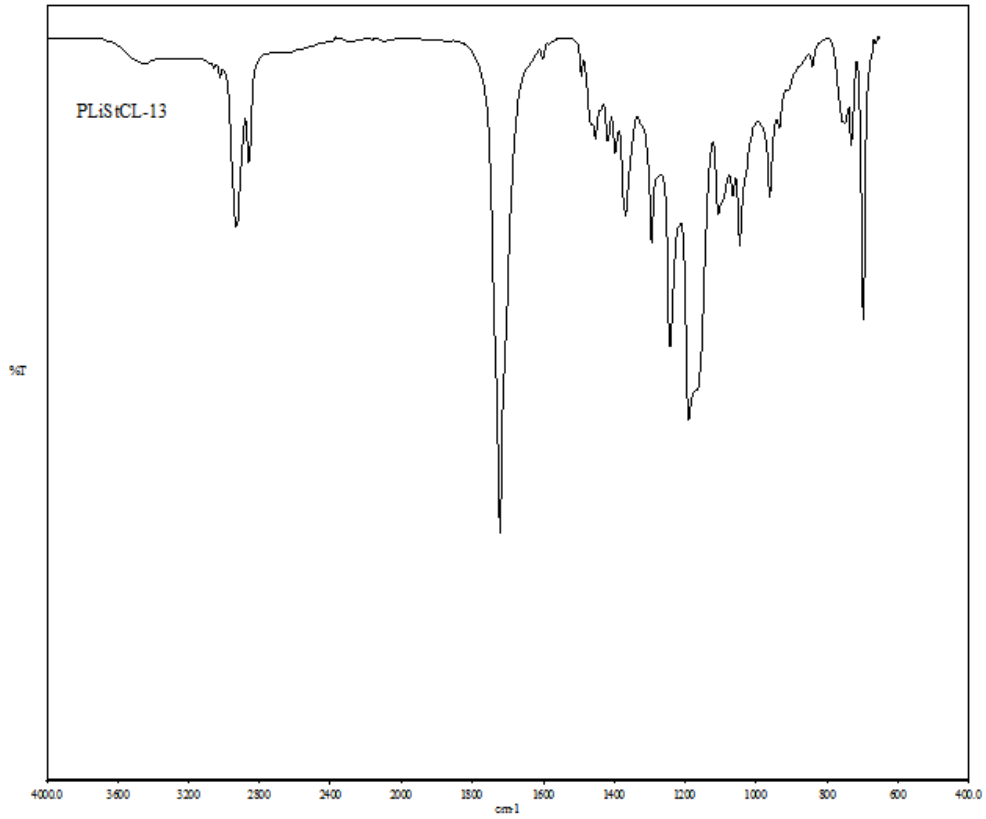
Şekil A.11 PLina-g-PCL-g-PSty PLStCL-10 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



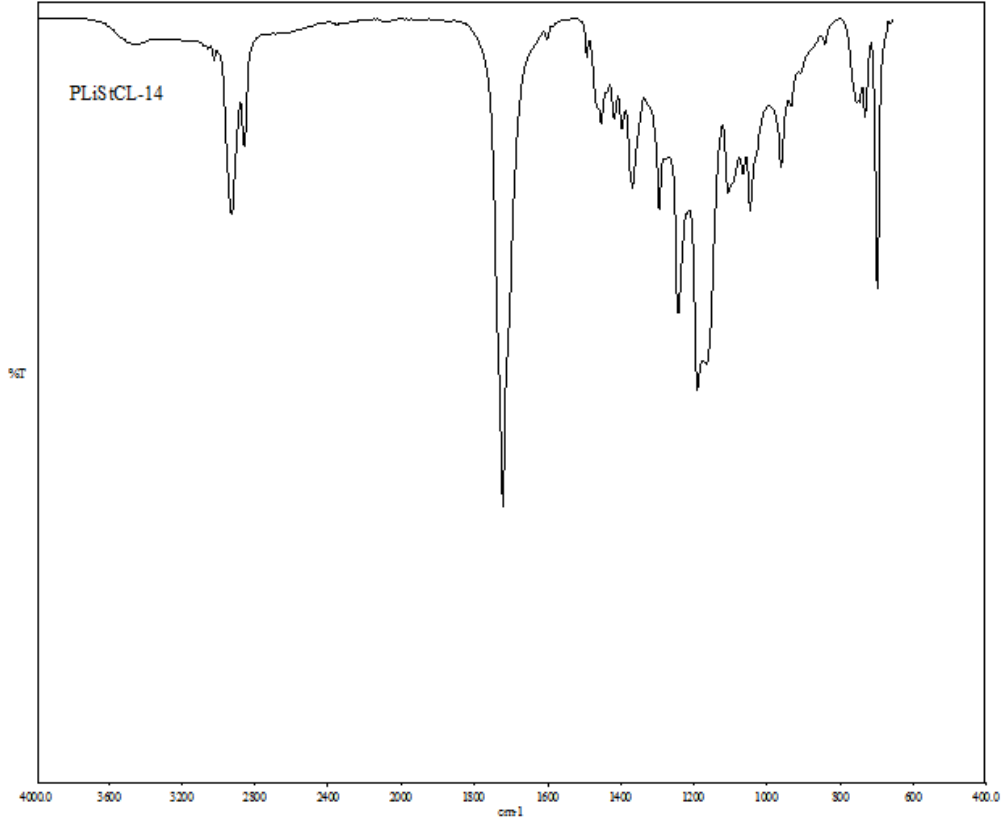
Şekil A.12 PLina-g-PCL-g-PSty PLStCL-11 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



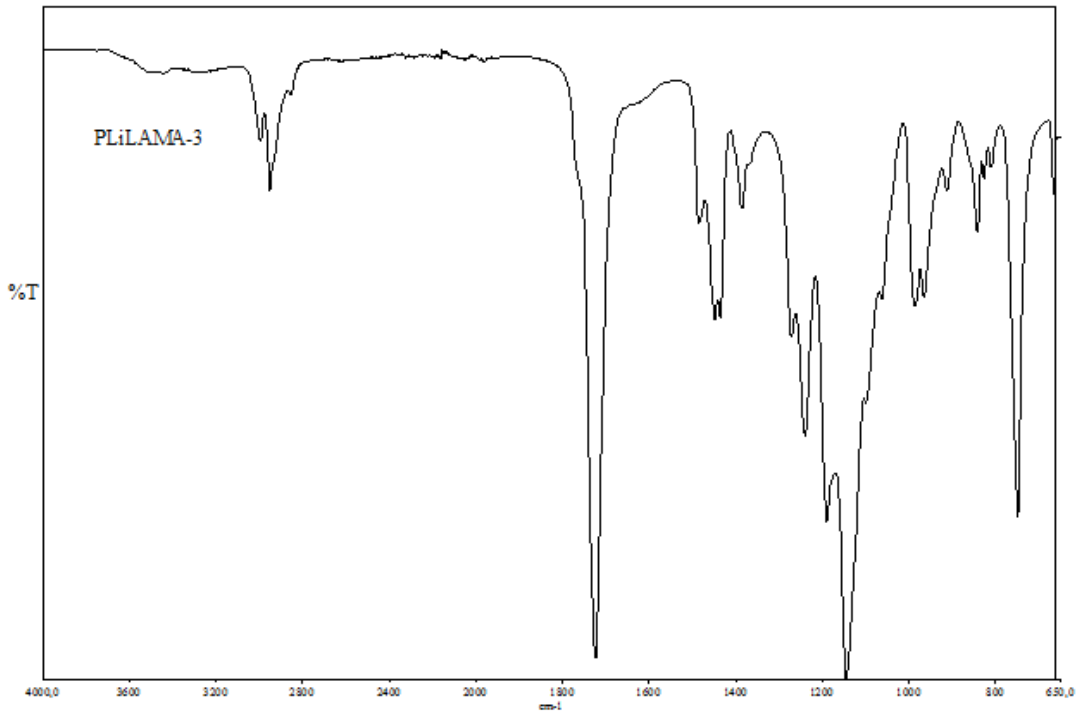
Şekil A.13 PLina-g-PCL-g-PSty PLStCL-12 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



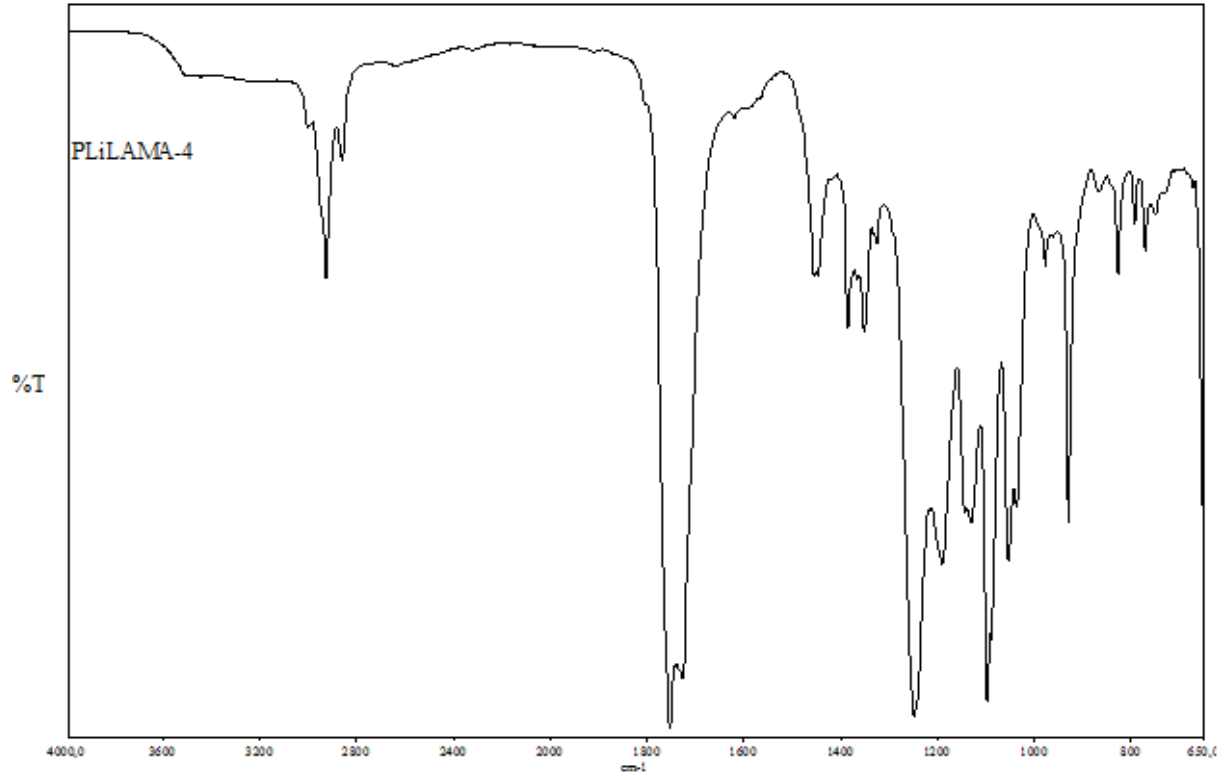
Şekil A.14 PLina-g-PCL-g-PSty PLStCL-13 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



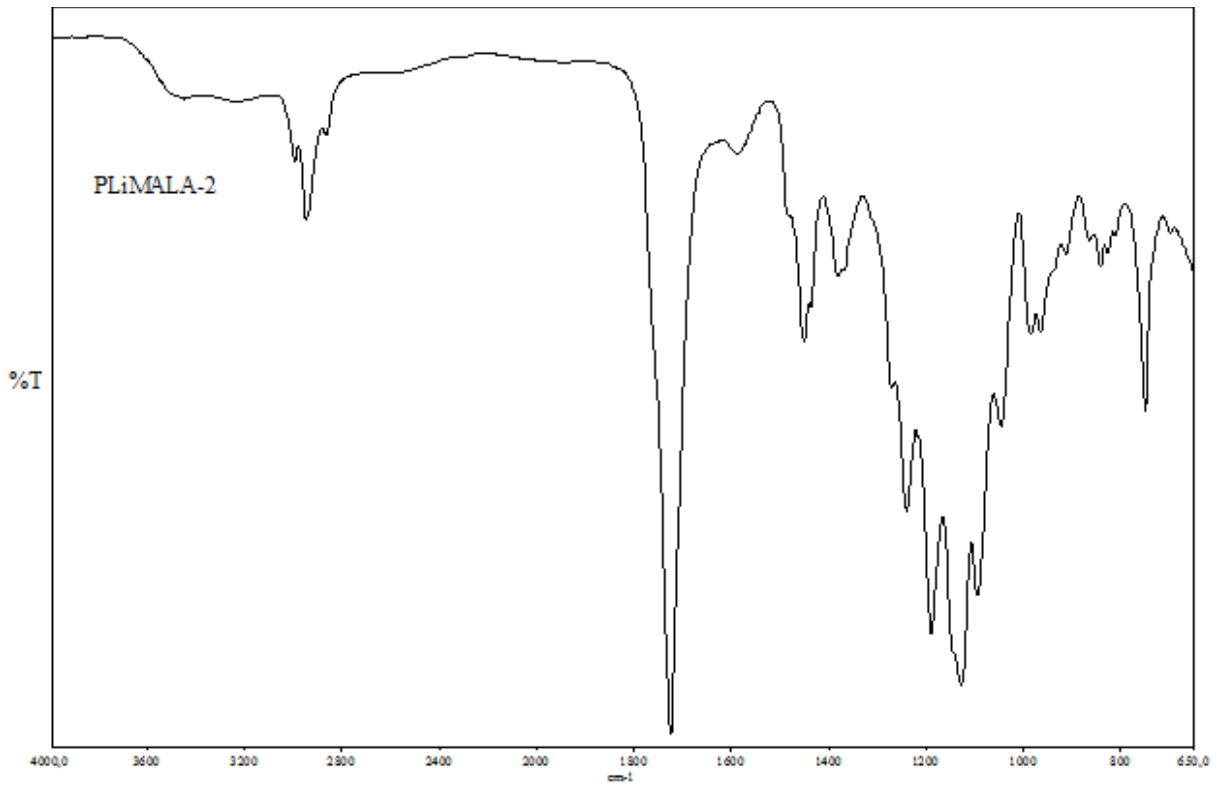
Şekil A.15 PLina-g-PCL-g-PSty PLiStCL-14 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



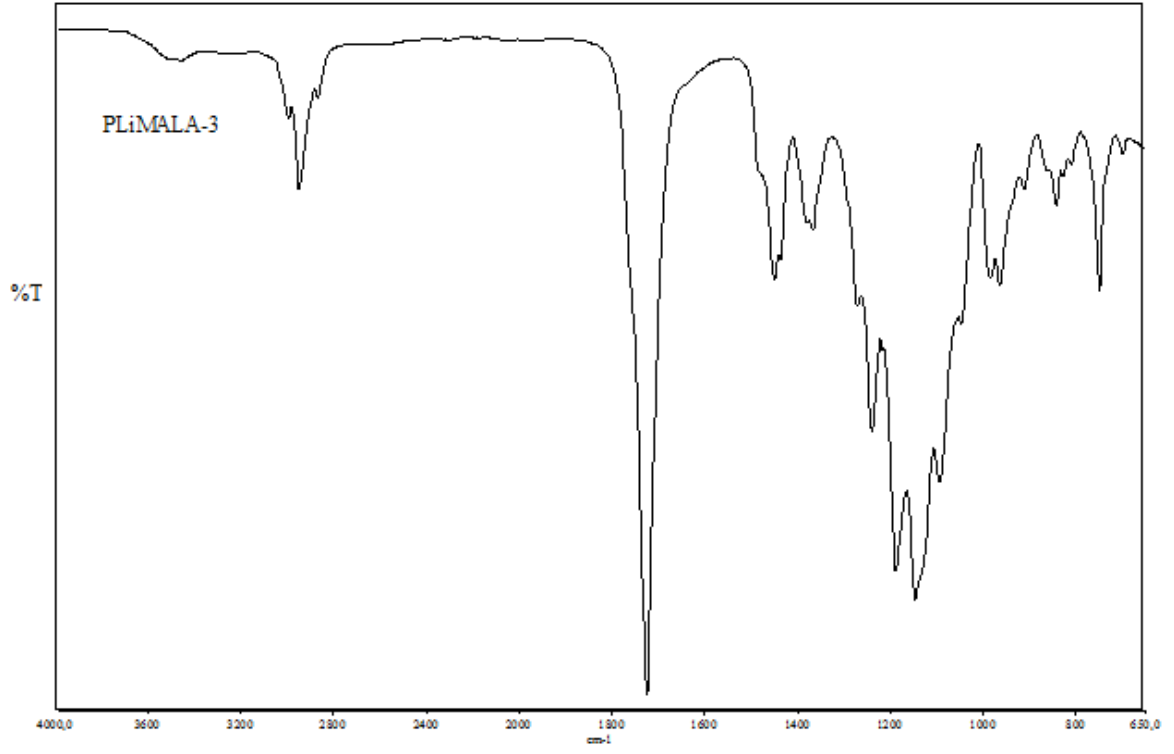
Şekil A.16 PLina-g-PLA-g-PMA PLiLAMA-3 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



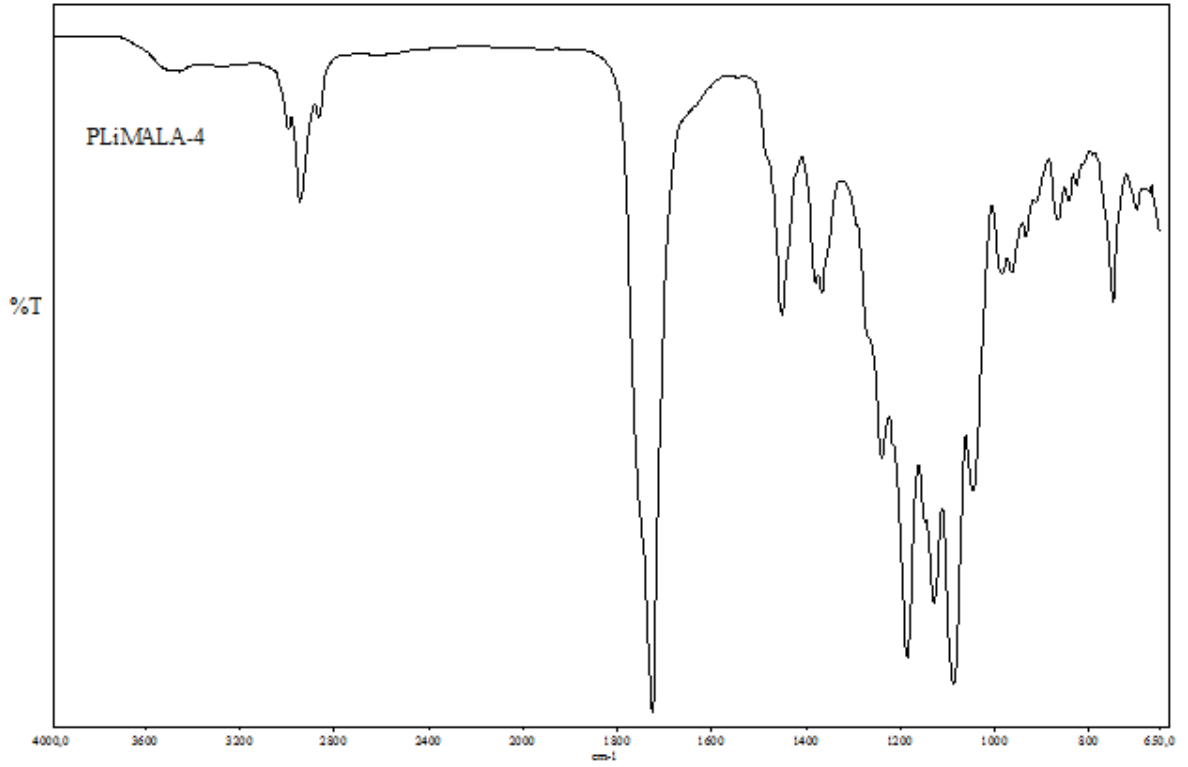
Şekil A.17 PLina-g-PLA-g-PMA PLiLAMA-4 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



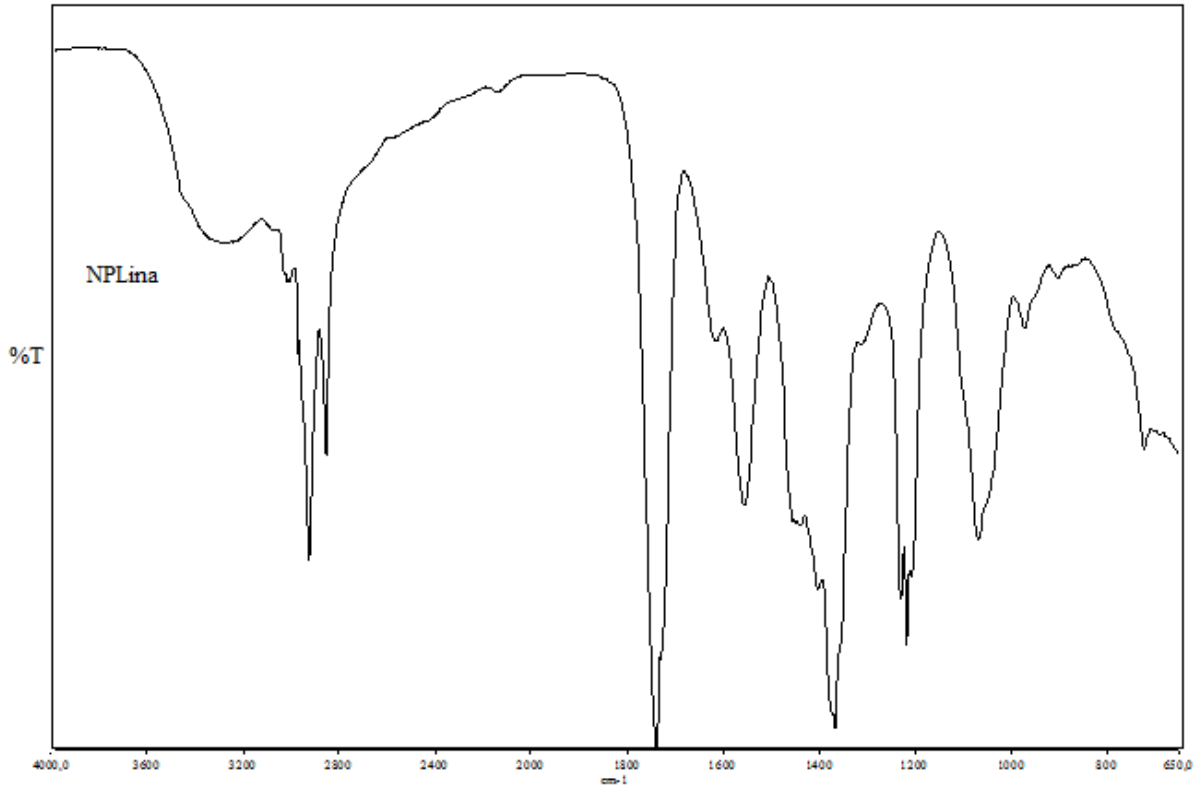
Şekil A.18 PLina-g-PLA-g-PMA PLiMALA-2 graft kopolimerin FTIR spektrumu.



Şekil A.19 PLina-g-PLA-g-PMA PLiMALA-3 graft kopolimerin FTIR spektrumu.

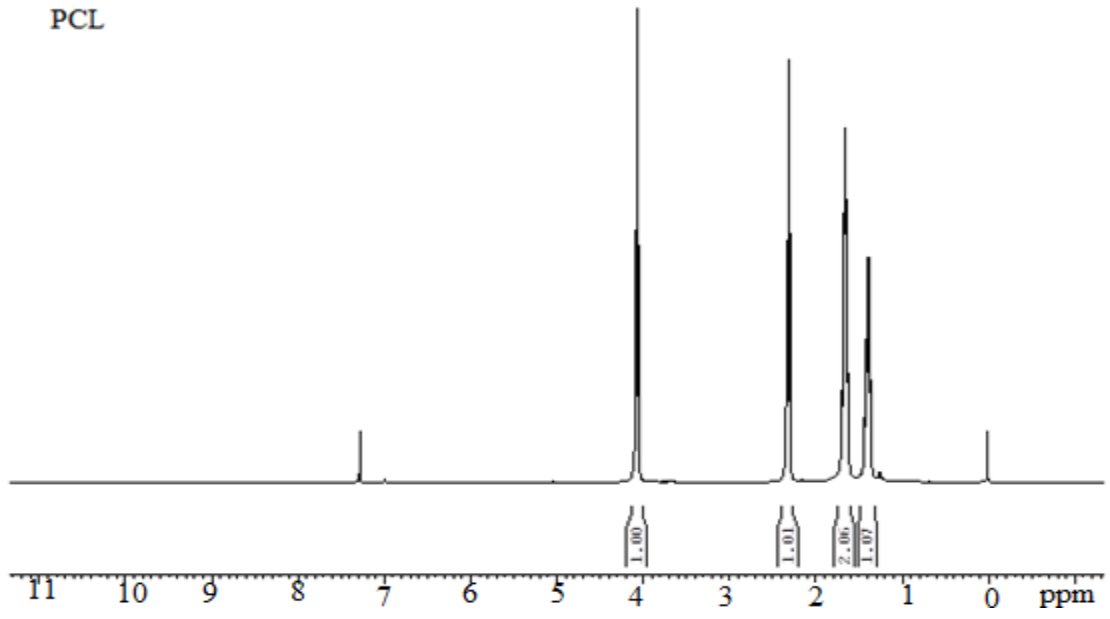


Şekil A.20 PLina-g-PLA-g-PMA PLiMALA-4 graft kopolimerin FTIR spektrumu.

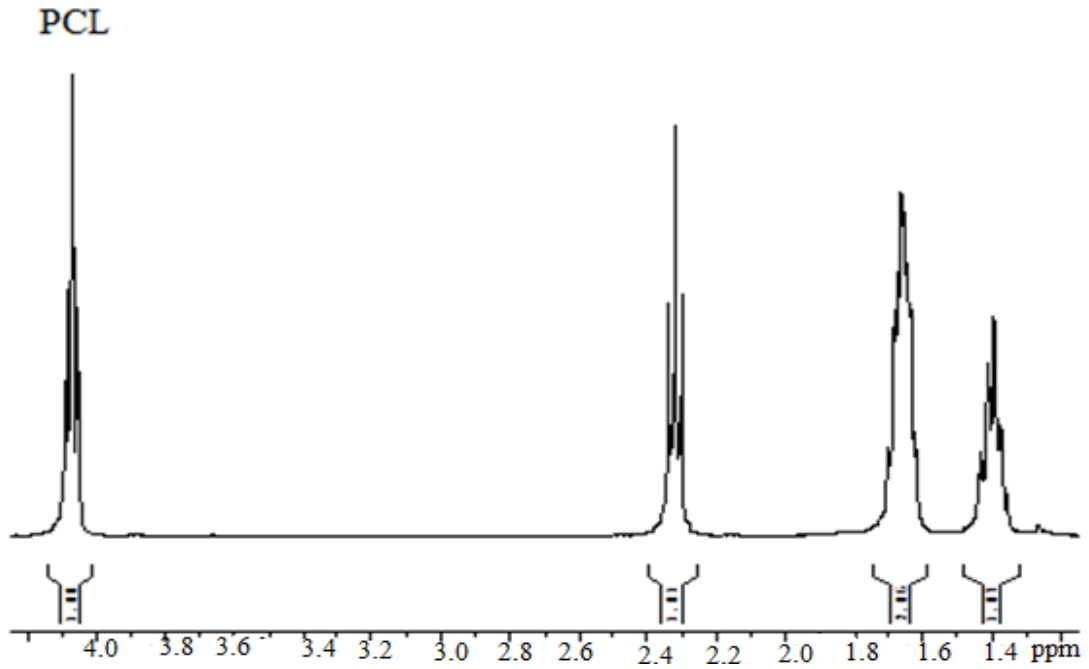


Şekil A.21 Hidroksillenmiş linoleik asitin (NPLina-1) FTIR spektrumu.

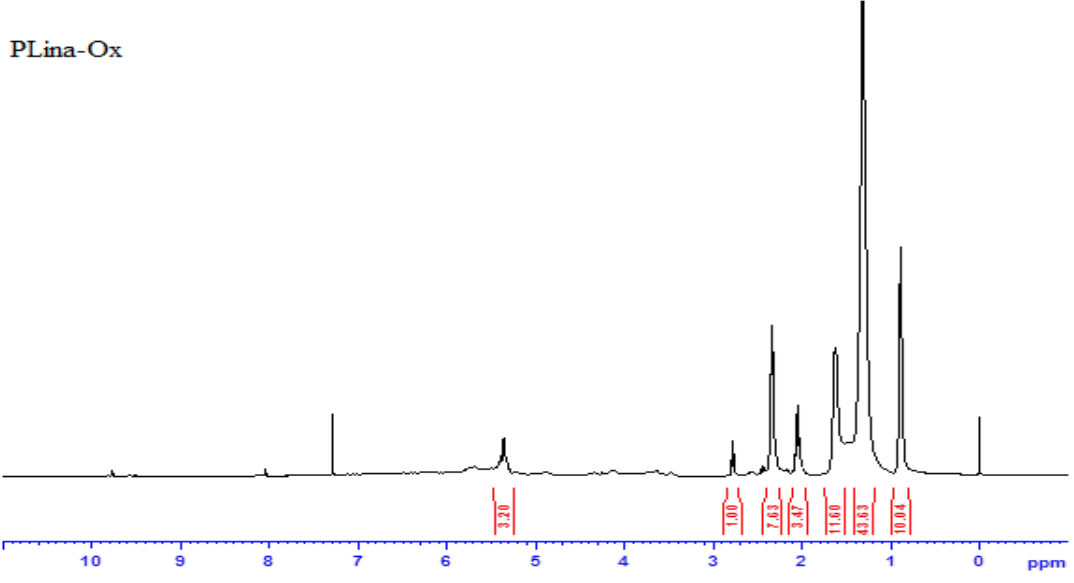
EK AÇIKLAMALAR B
NMR SPEKTRUMLARI



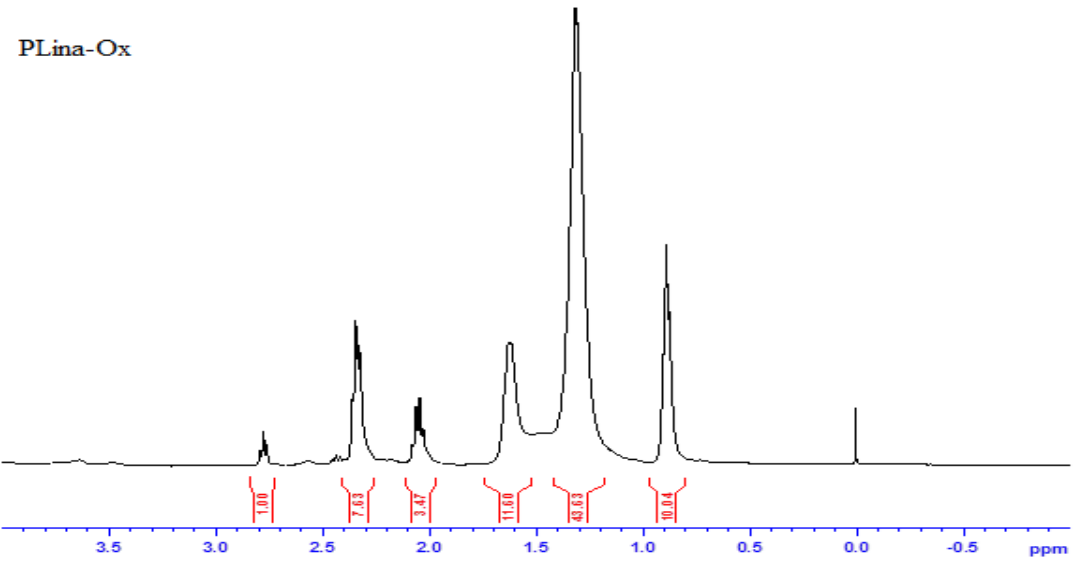
Şekil B.1 Poli (kaprolakton) ^1H NMR spektrumu (PCL).



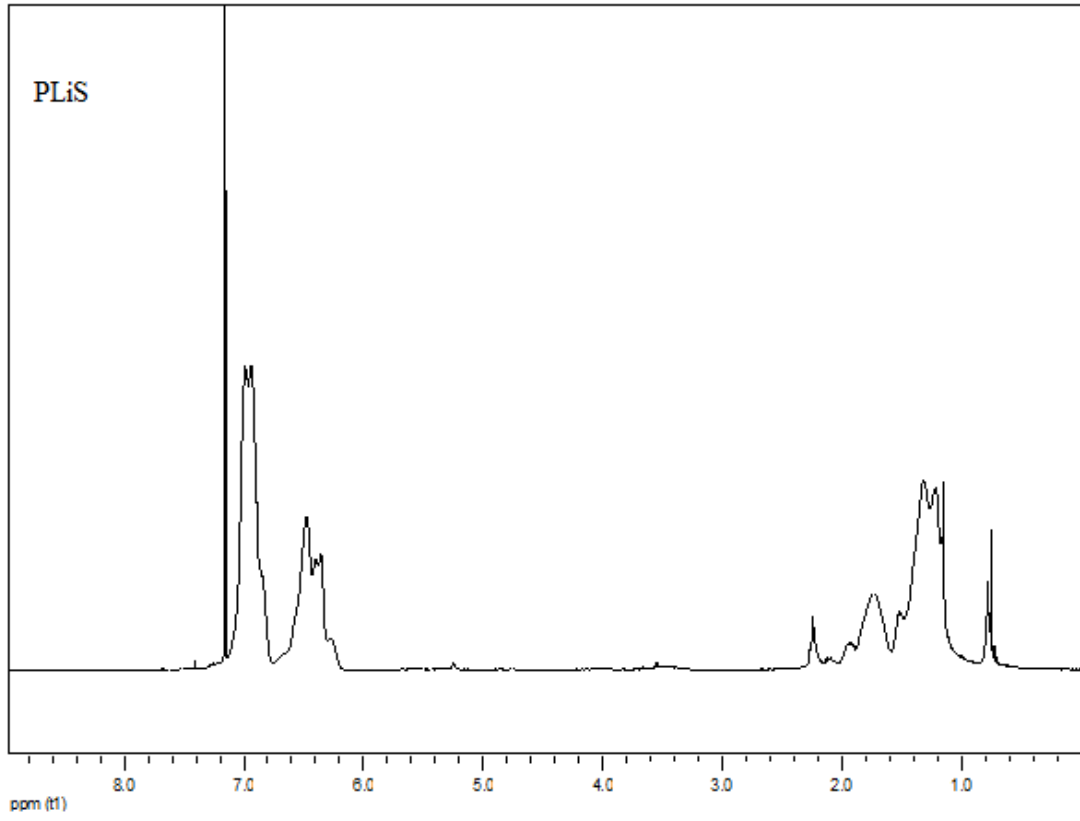
Şekil B.1a Poli (kaprolakton) ^1H NMR spektrumu (PCL).



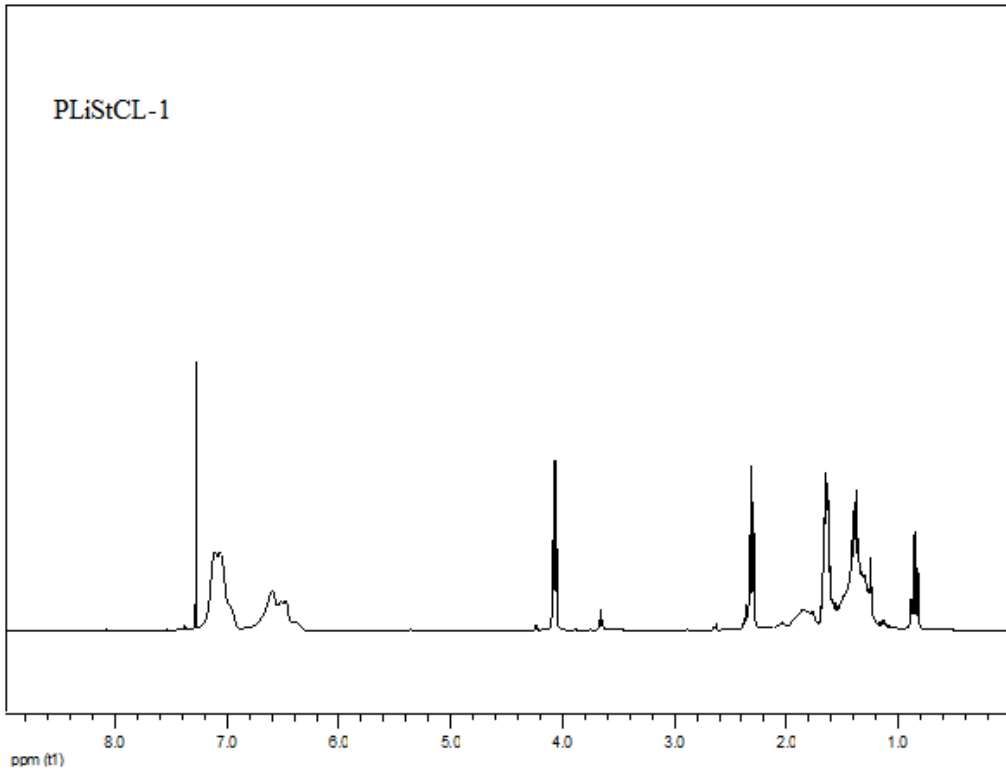
Şekil B.2 Otokside olmuş linoleik asitin ¹H NMR spektrumu.



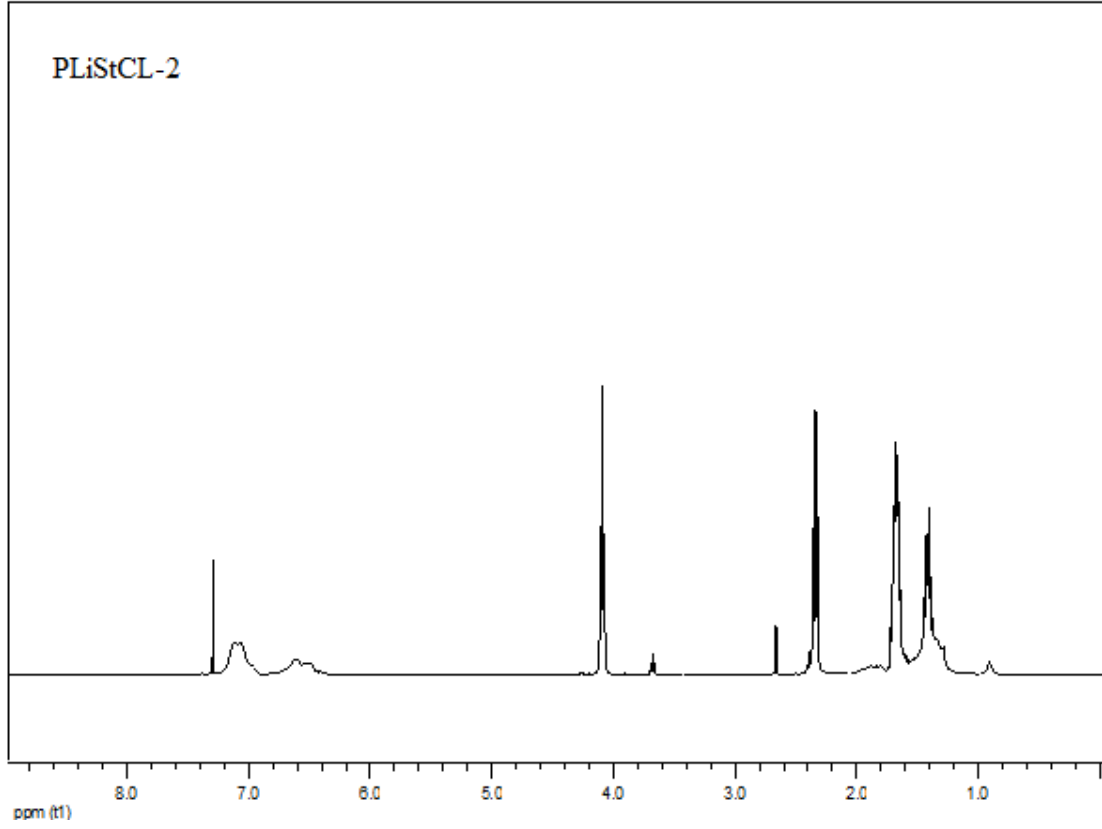
Şekil B.2a Otokside olmuş linoleik asitin ¹H NMR spektrumu.



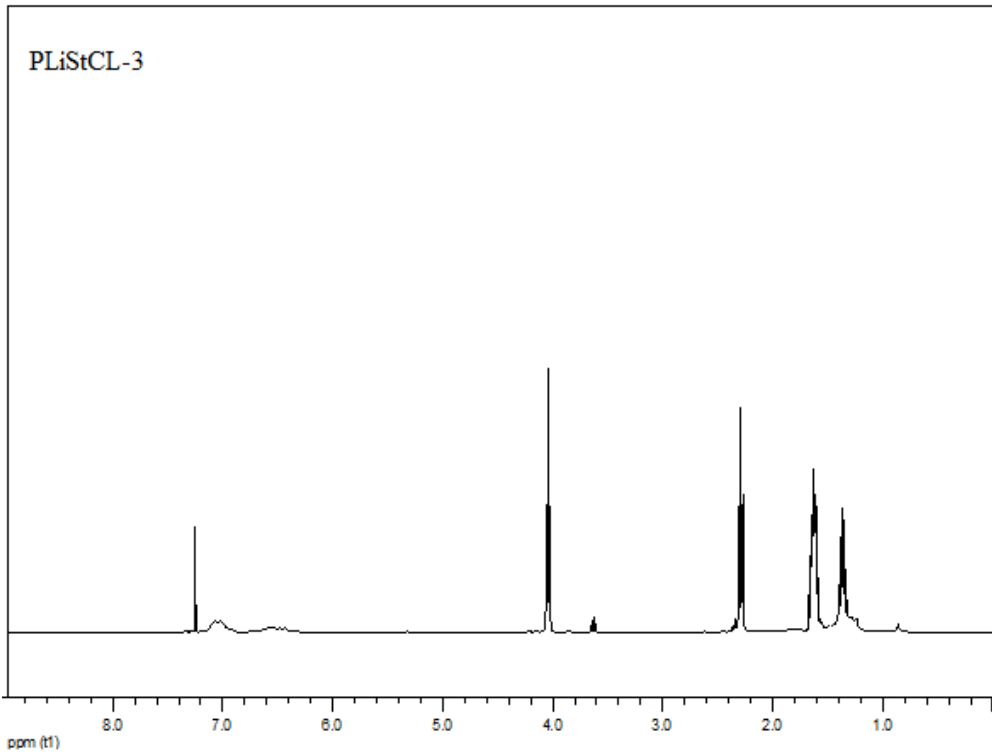
Şekil B.3 PLiNa-g-PSty graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiSt).



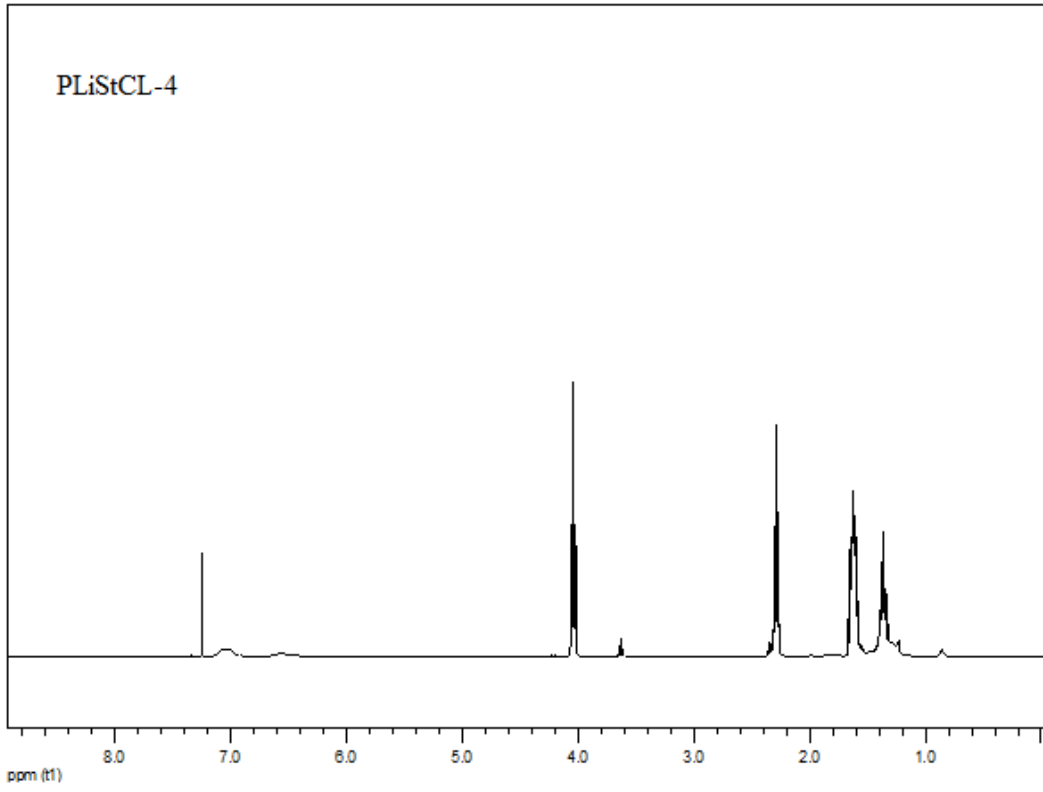
Şekil B.4 PLiNa-g-PCL-g-PSty graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiStCL-1).



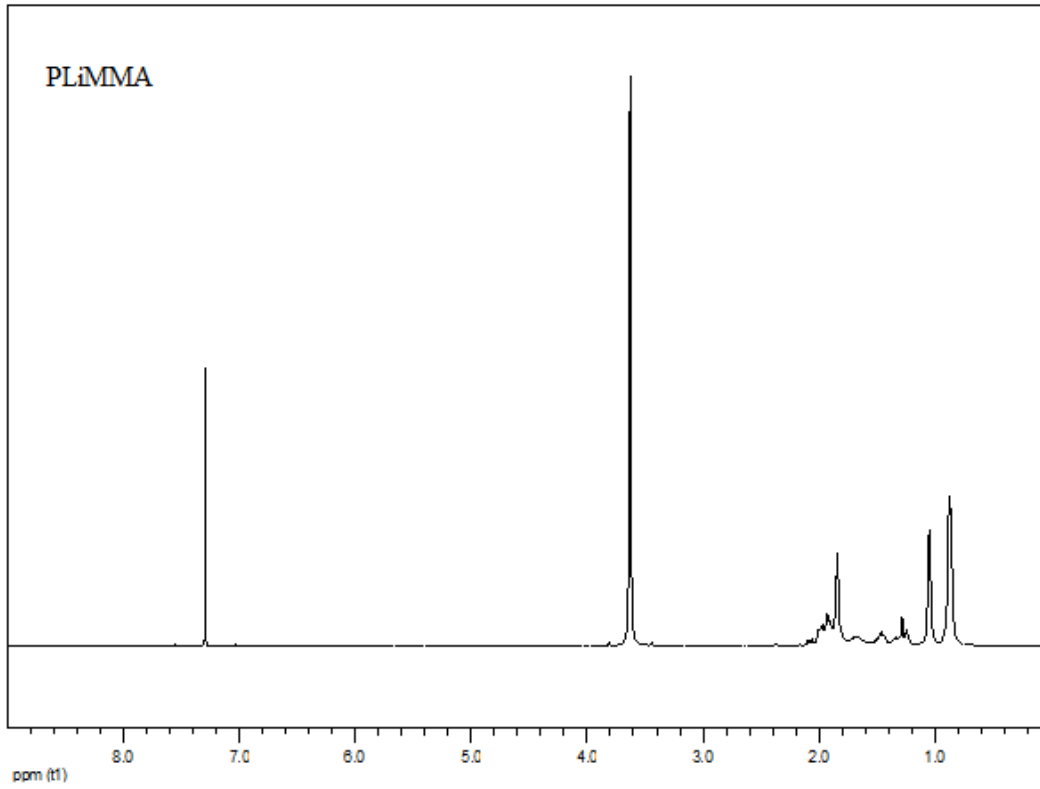
Şekil B.5 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiStCL-2).



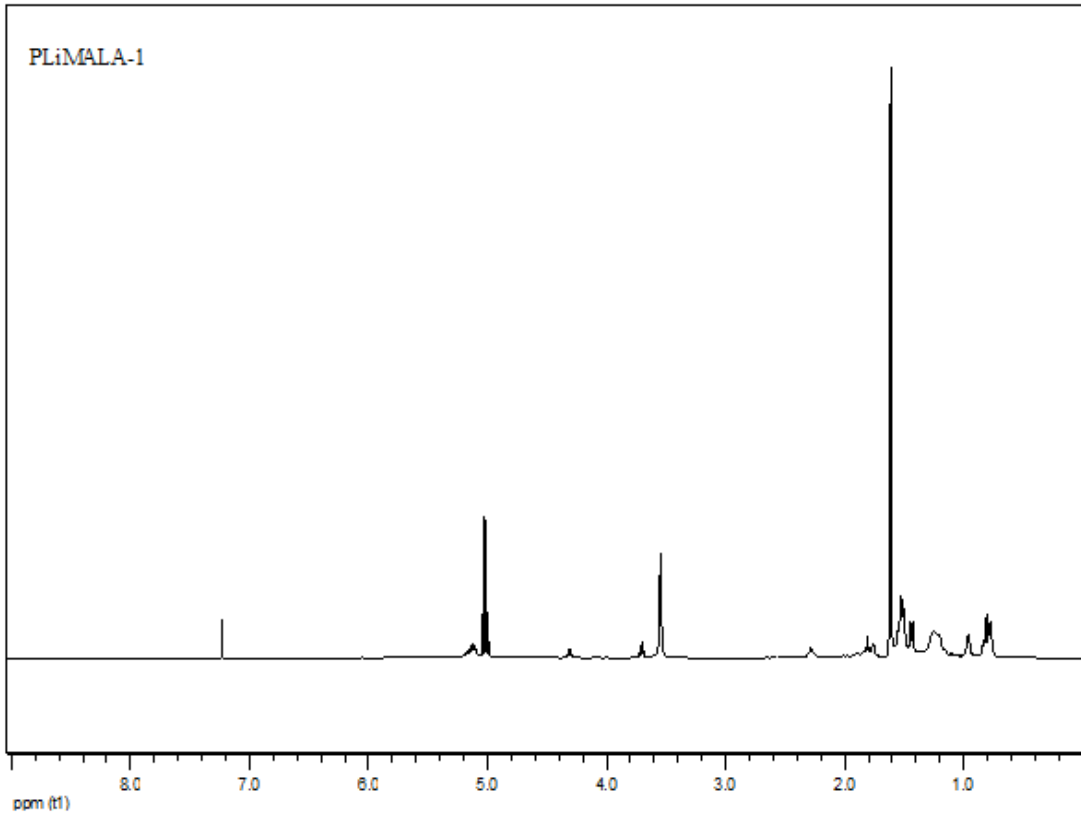
Şekil B.6 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiStCL-3).



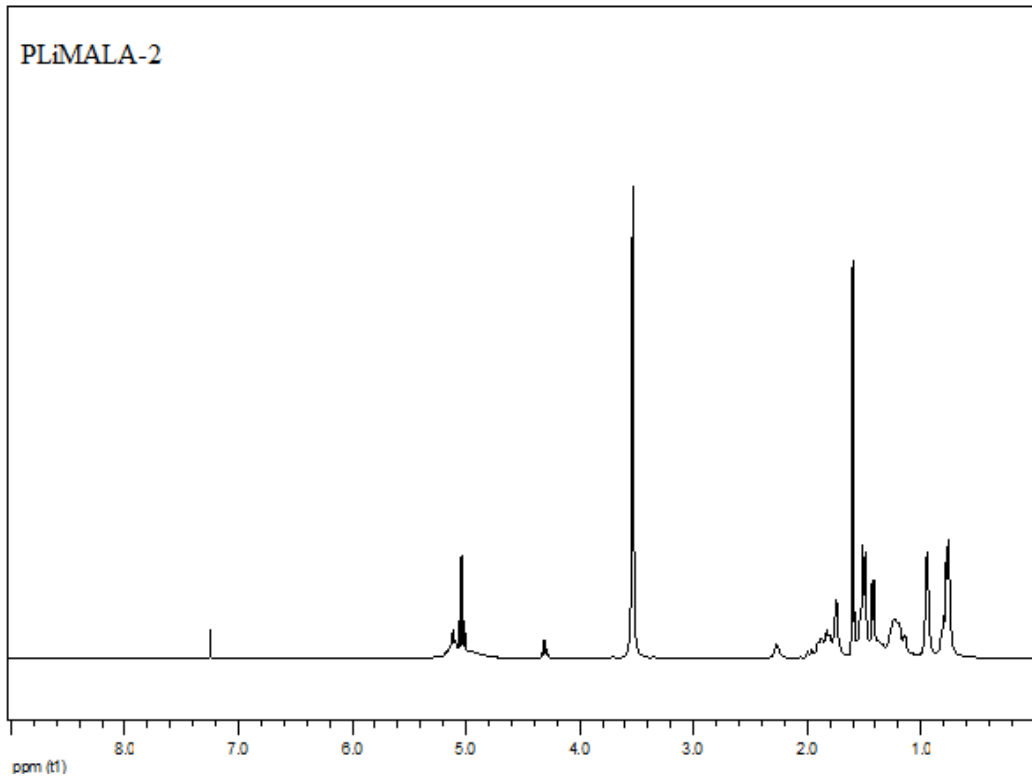
Şekil B.7 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiStCL-4).



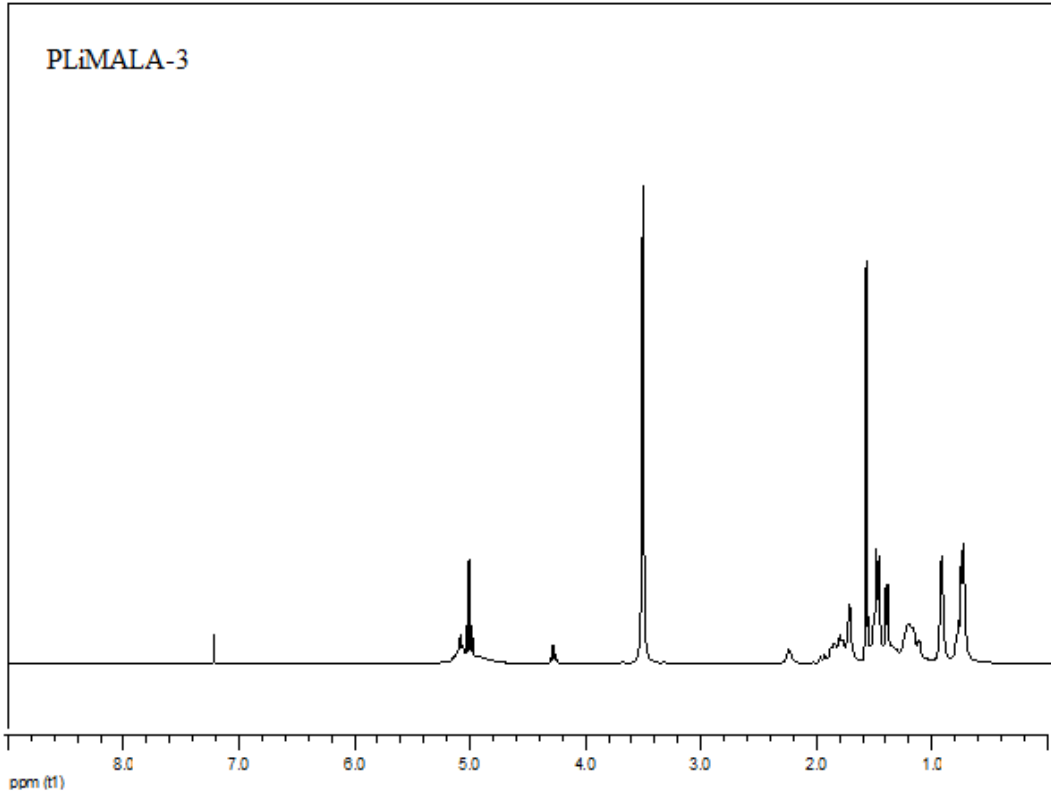
Şekil B.8 PLina-g-PMMA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiMMA).



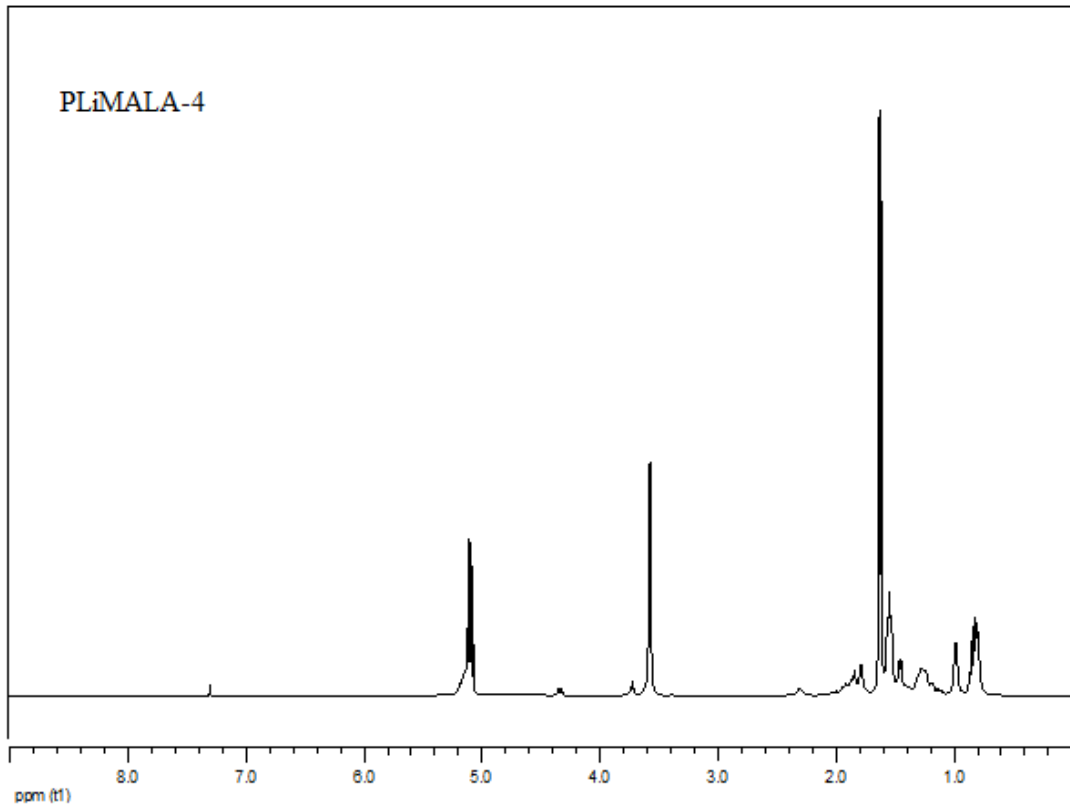
Şekil B.9 PLiMALA-1 g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiMALA-1).



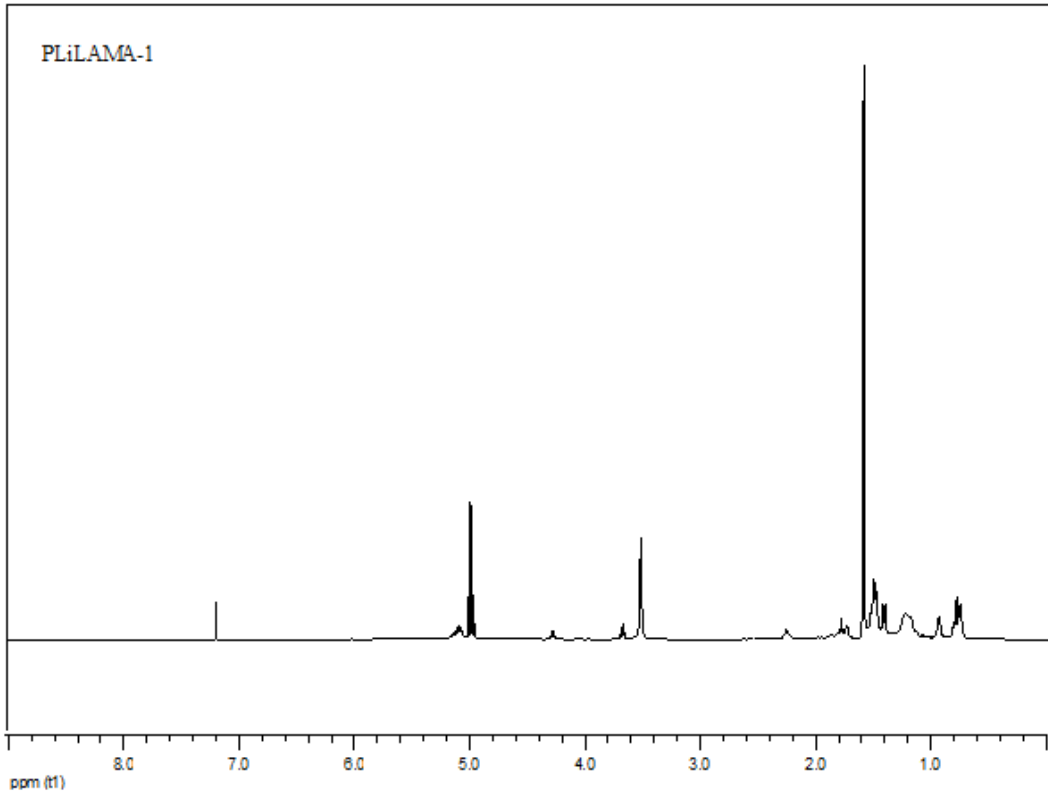
Şekil B.10 PLiMALA-2 g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiMALA-2).



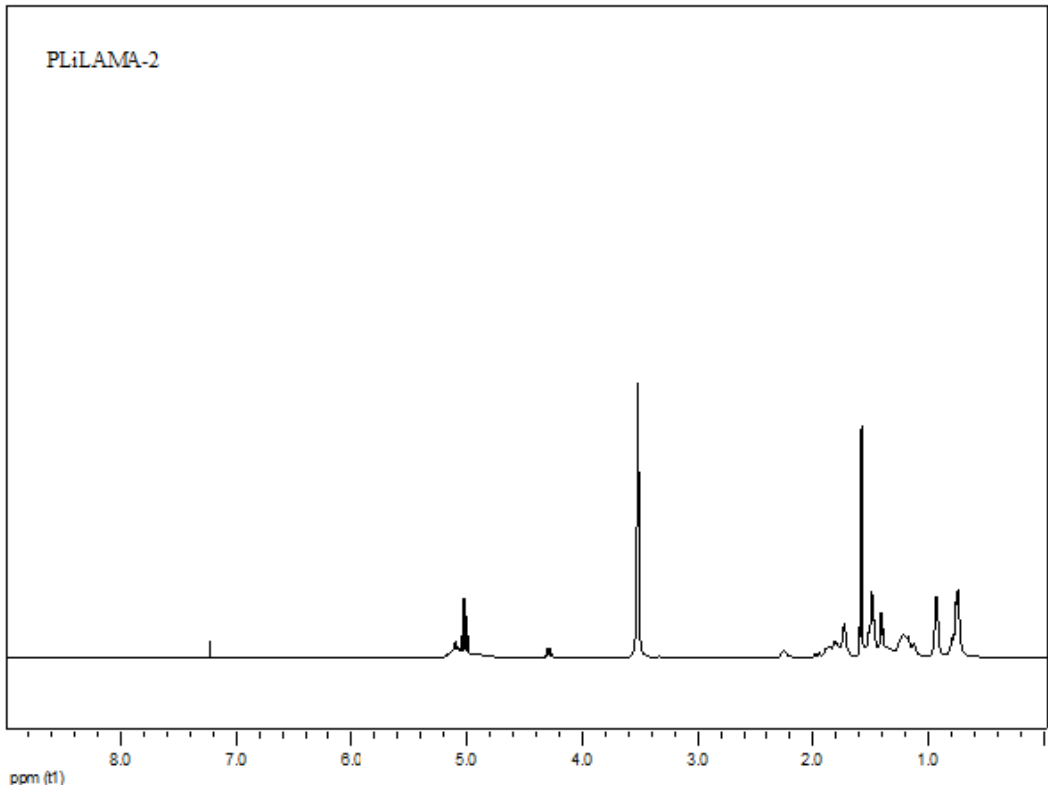
Şekil B.11 PLiMALA-3 g-PLA-g-PLiMALA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiMALA-3).



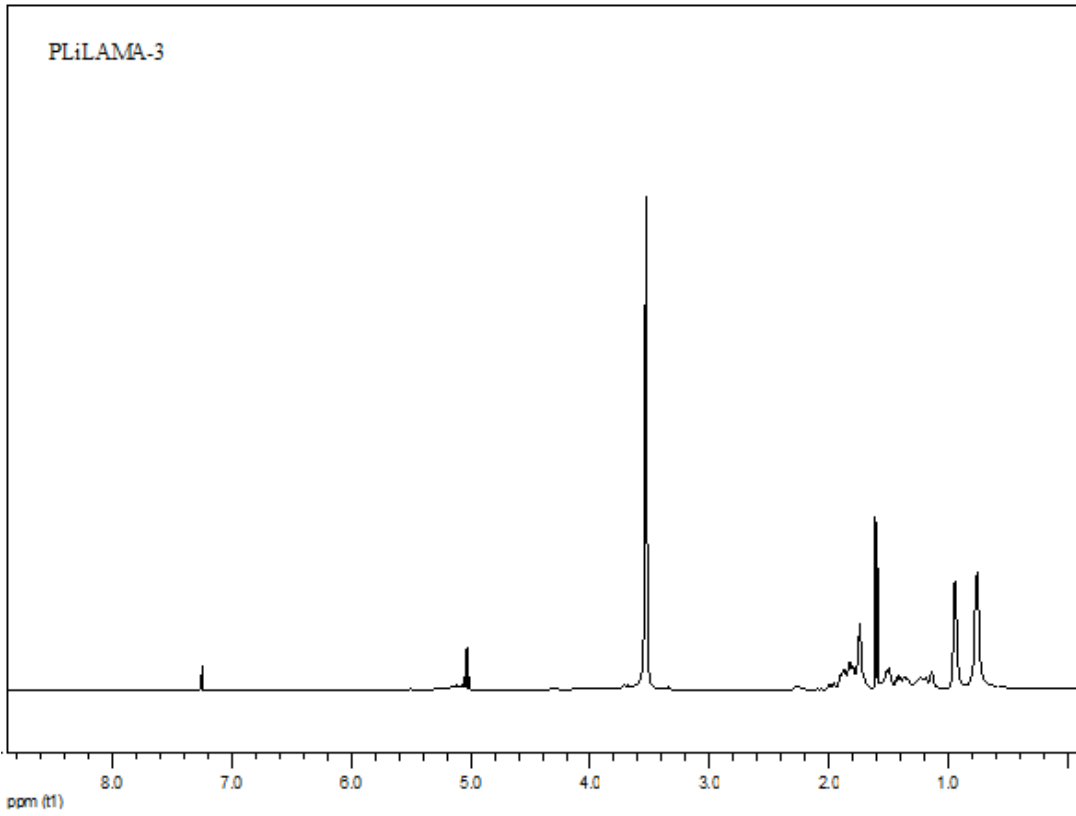
Şekil B.12 PLiMALA-4 g-PLA-g-PLiMALA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiMALA-4).



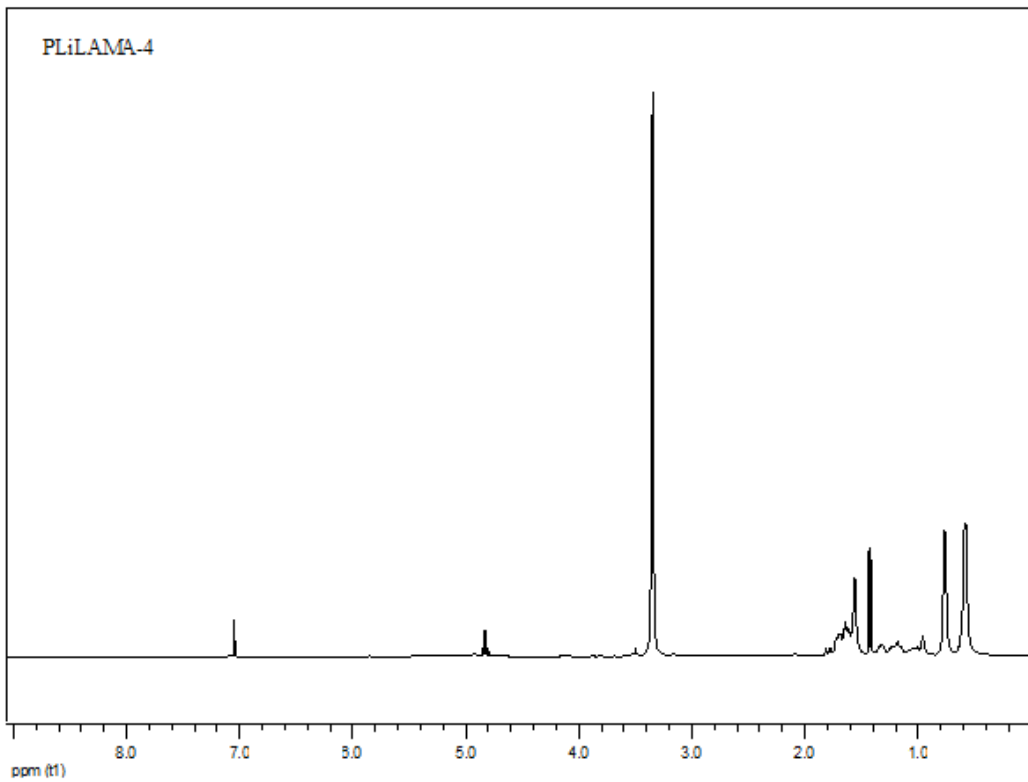
Şekil B.13 PLiLAMA-1 g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiLAMA-1).



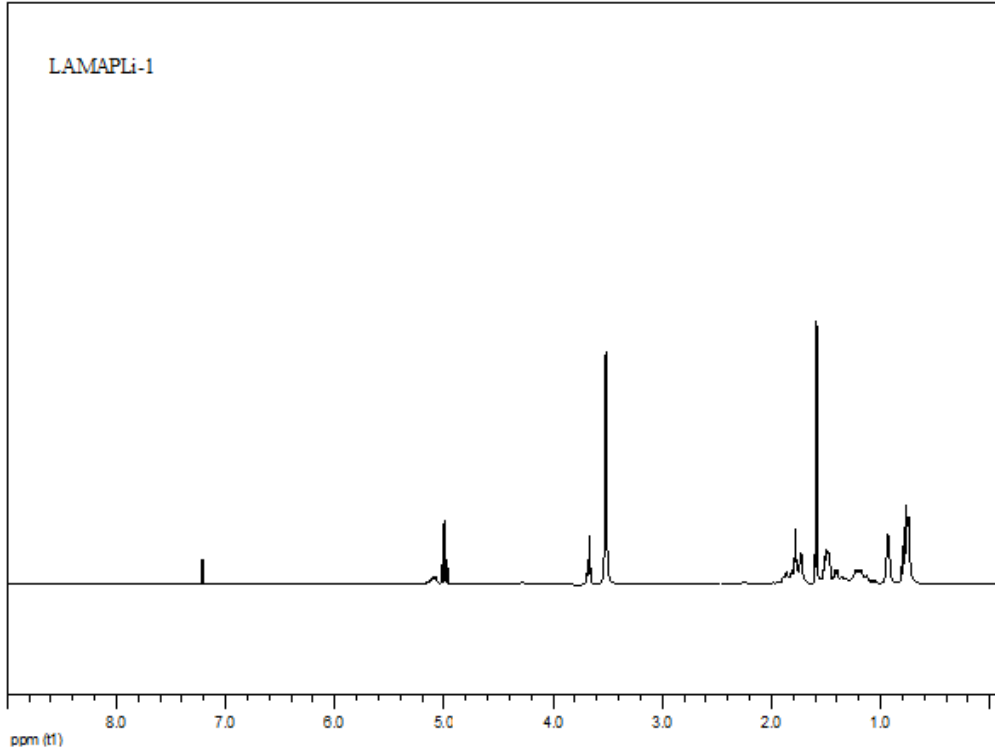
Şekil B.14 PLiLAMA-2 g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiLAMA-2).



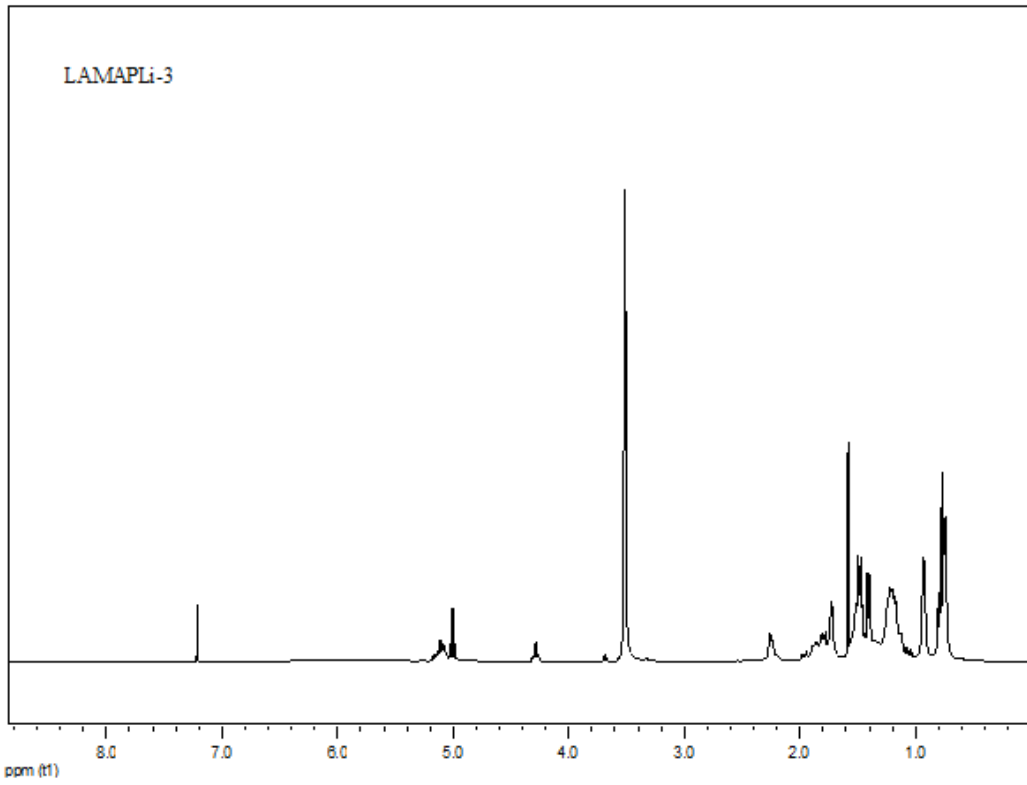
Şekil B.15 PLiLAMA-3 PLiLAMA-3 graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiLAMA-3).



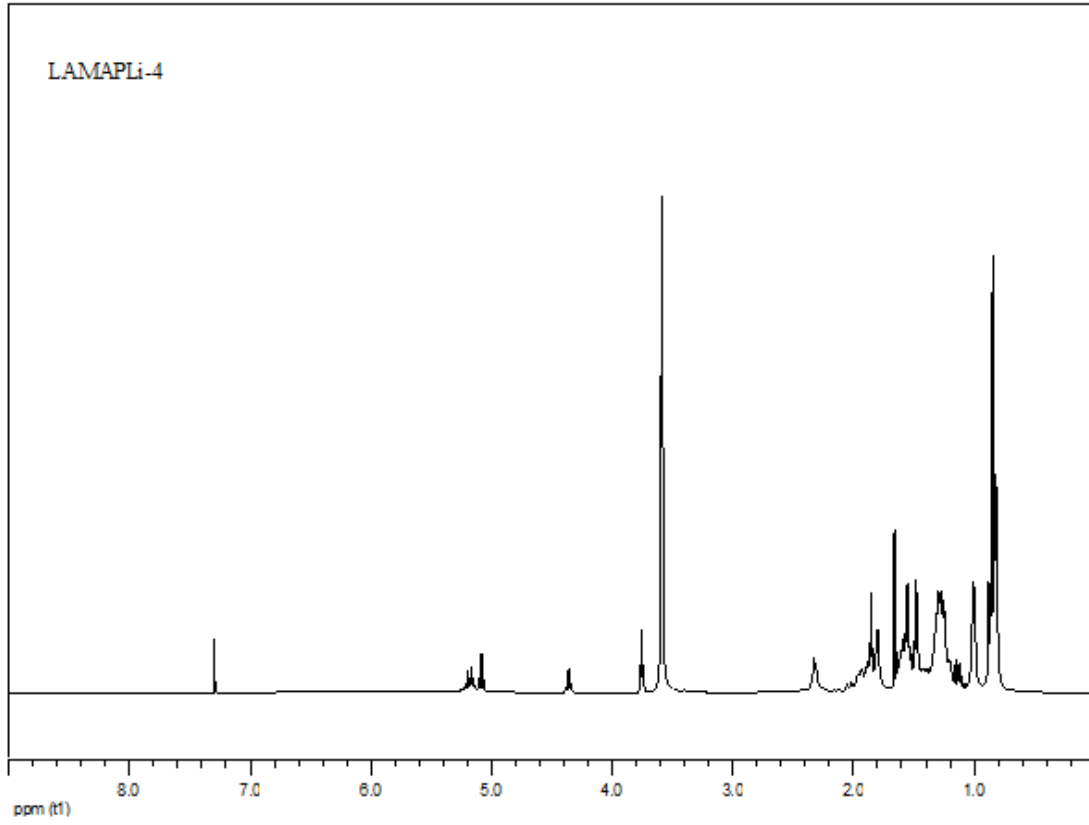
Şekil B.16 PLiLAMA-4 PLiLAMA-4 graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiLAMA-4).



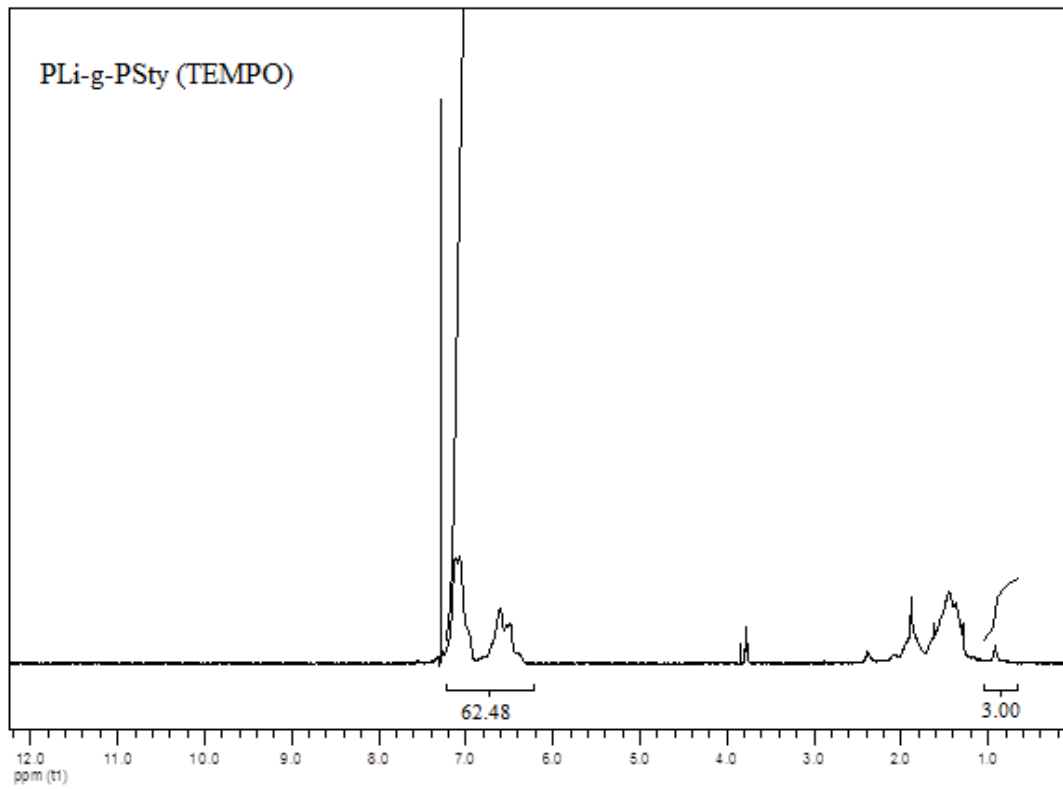
Şekil B.17 PLIna-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (LAMAPLi-1).



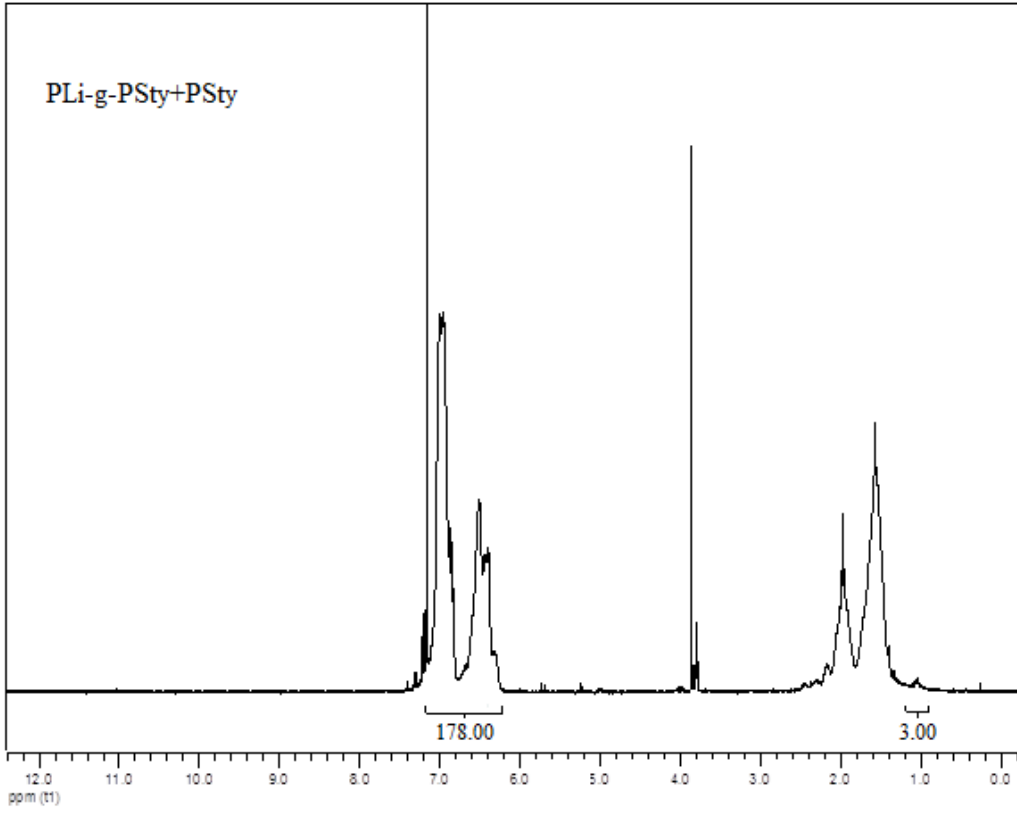
Şekil B.18 PLIna-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (LAMAPLi-3).



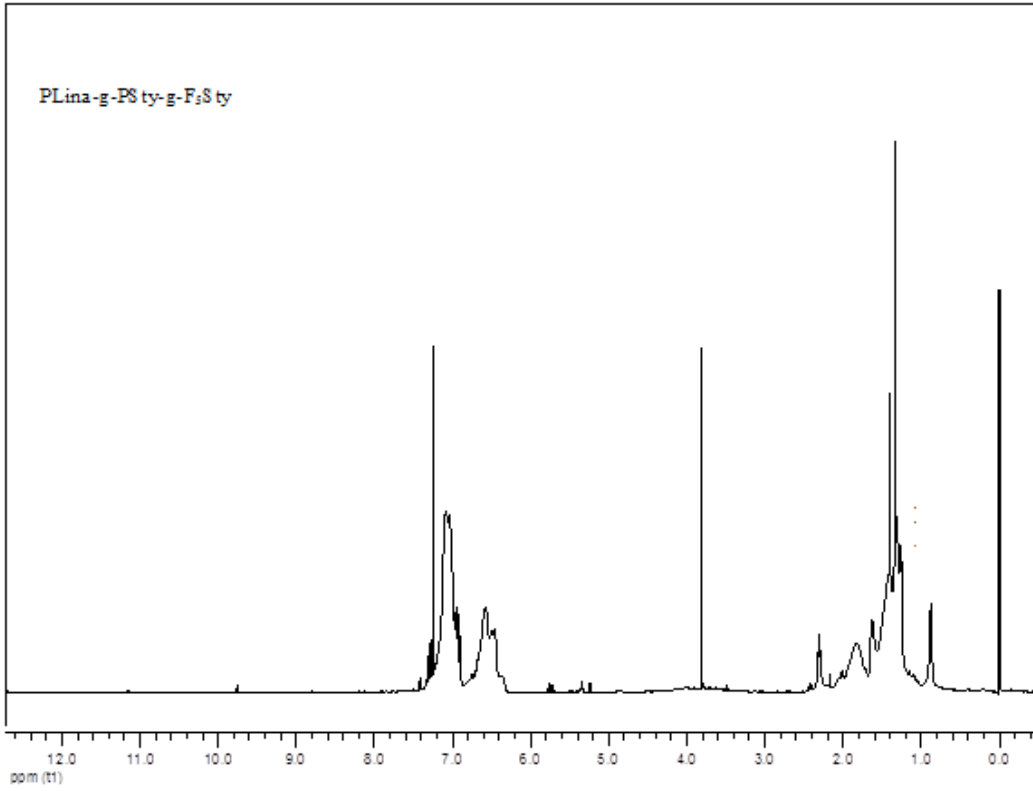
Şekil B.19 PLi-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (LAMAPl-4).



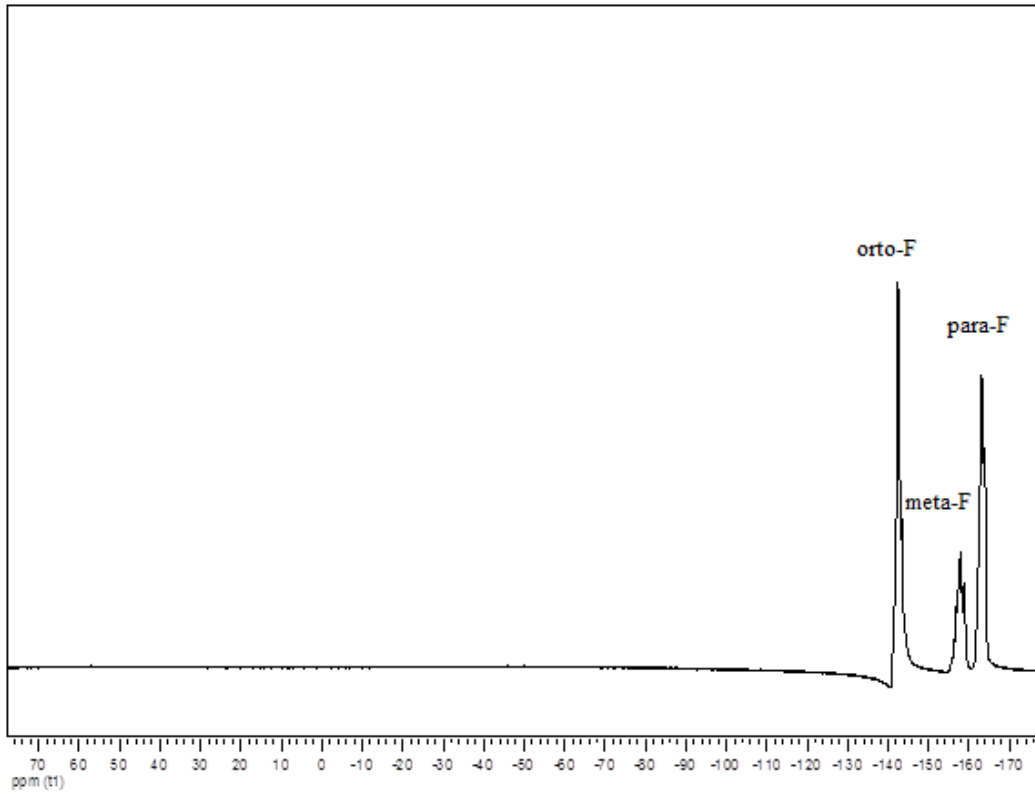
Şekil B.20 PLi-g-PSty graft kopolimer ^1H NMR spektrumu.



Şekil B.21 (PLina-g-PSty)-g-PSty graft kopolimer ^1H NMR spektrumu.

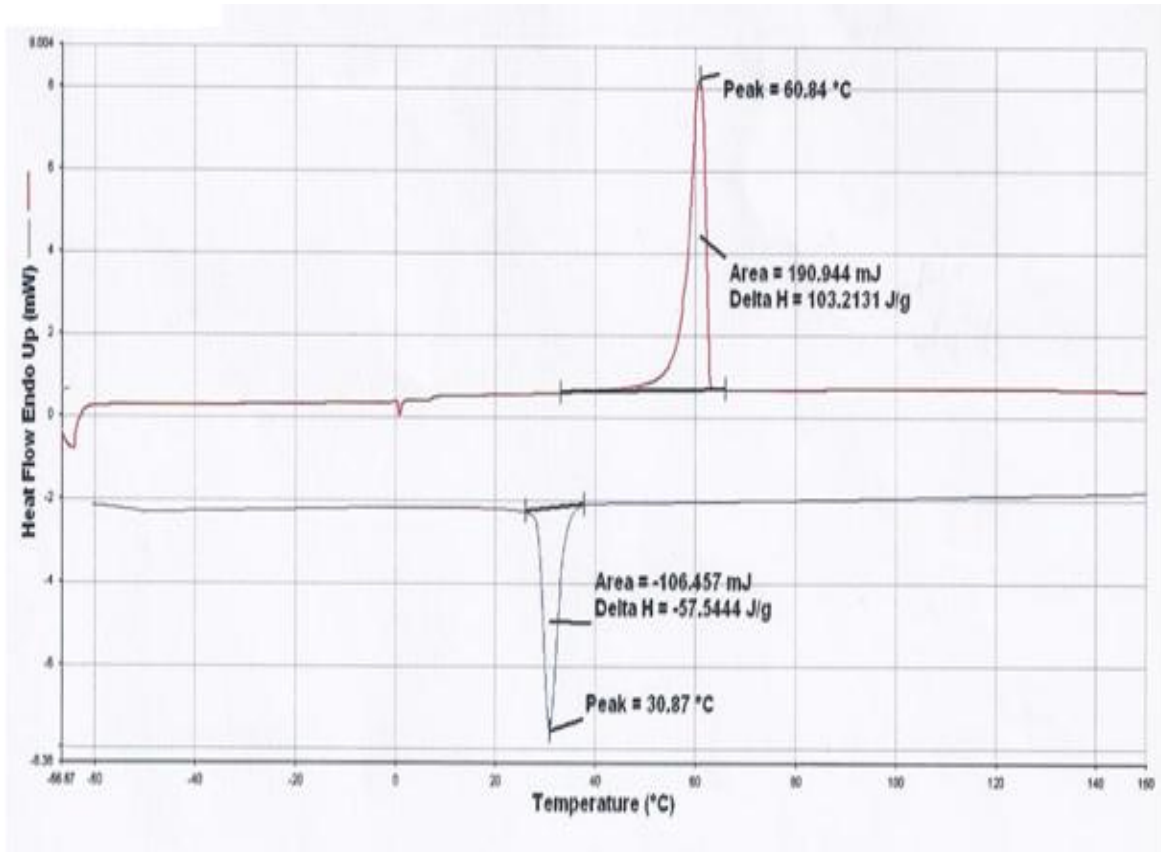


Şekil B.22 PLina-g-PSty-PF₅Sty graft kopolimer ^1H NMR spektrumu.

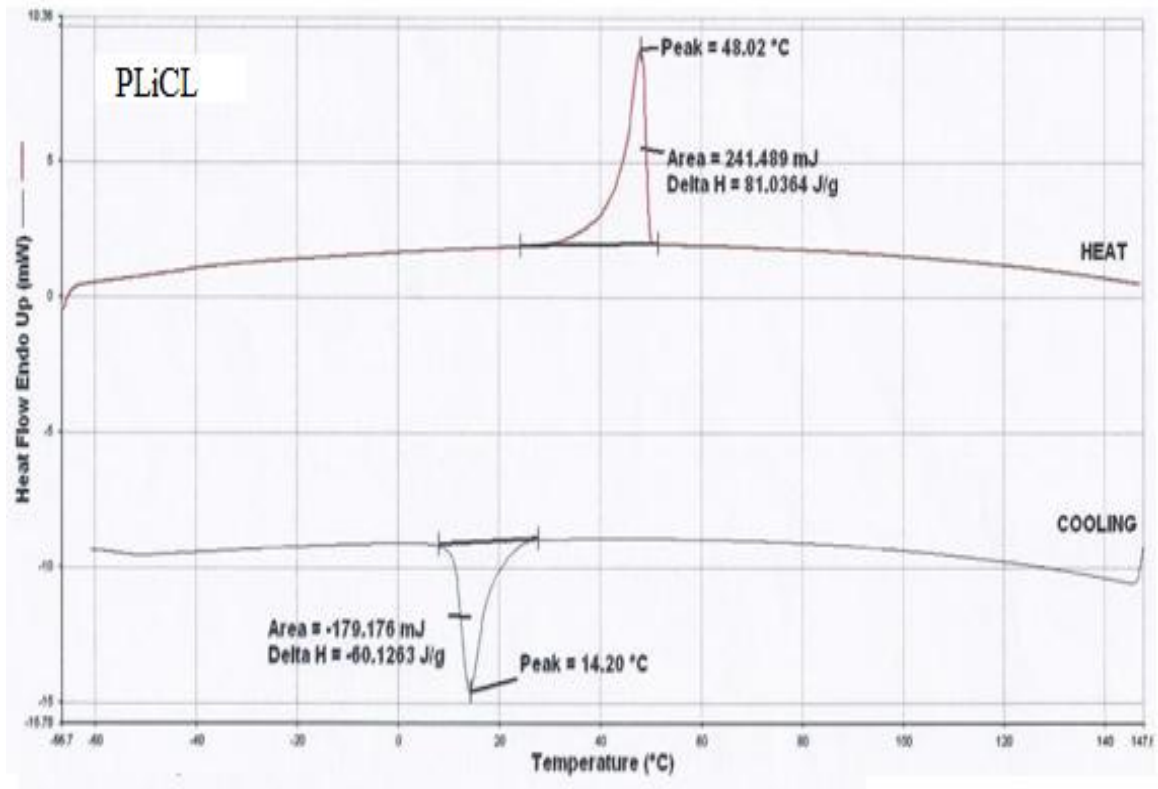


Şekil B.23 PLina-g-PSty-g-F₅Sty graft kopolimerin ^{19}F NMR spektrumu.

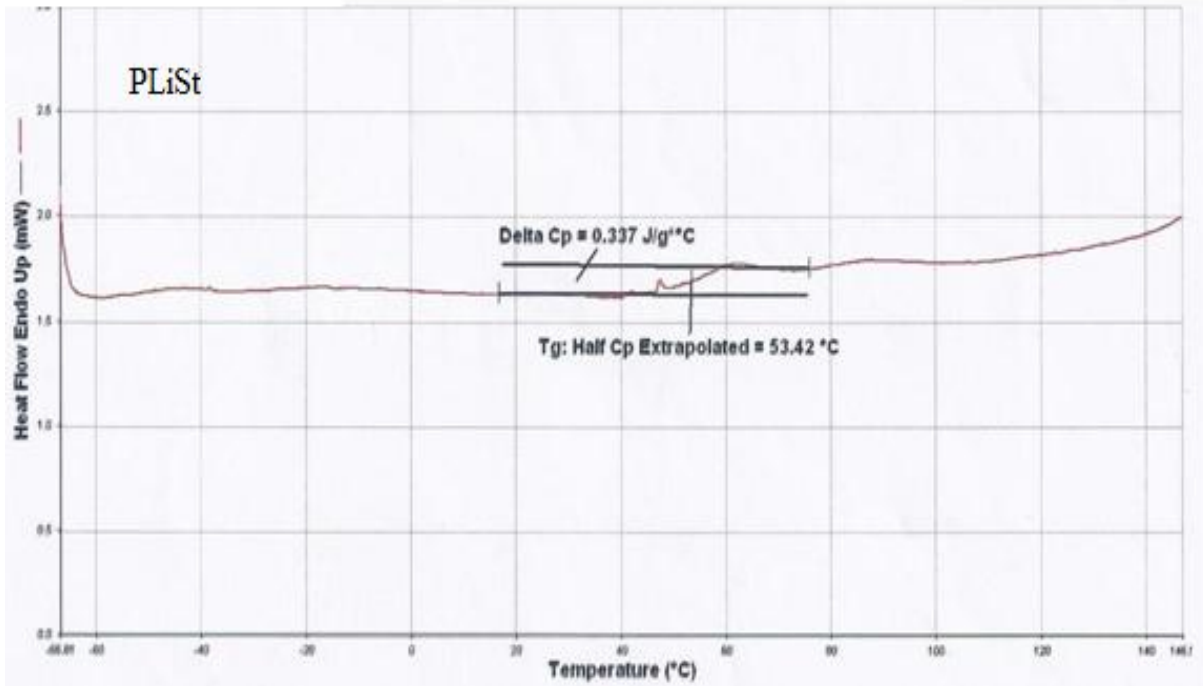
EK AÇIKLAMALAR C
DSC, TGA DİYAGRAMLARI



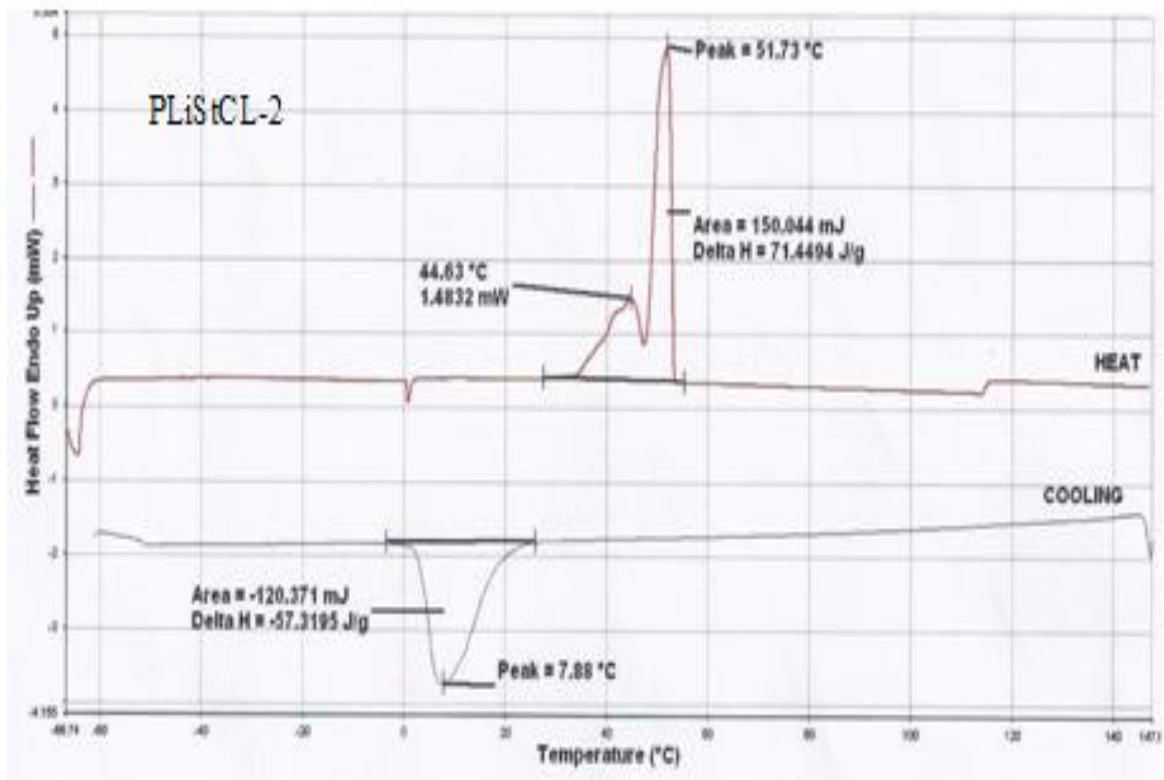
Şekil C.1 Poli (kaprolakton) DSC diyagramı.



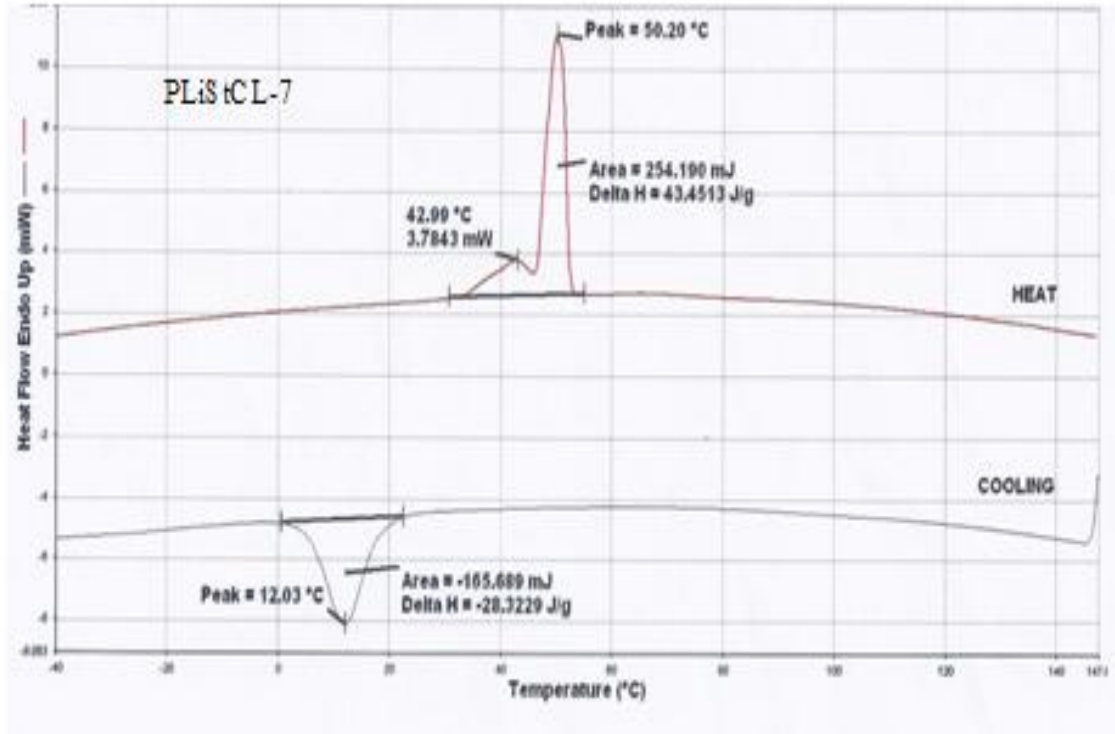
Şekil C.2 PLiCL-g-PCL graft kopolimer DSC diyagramı (PLiCL).



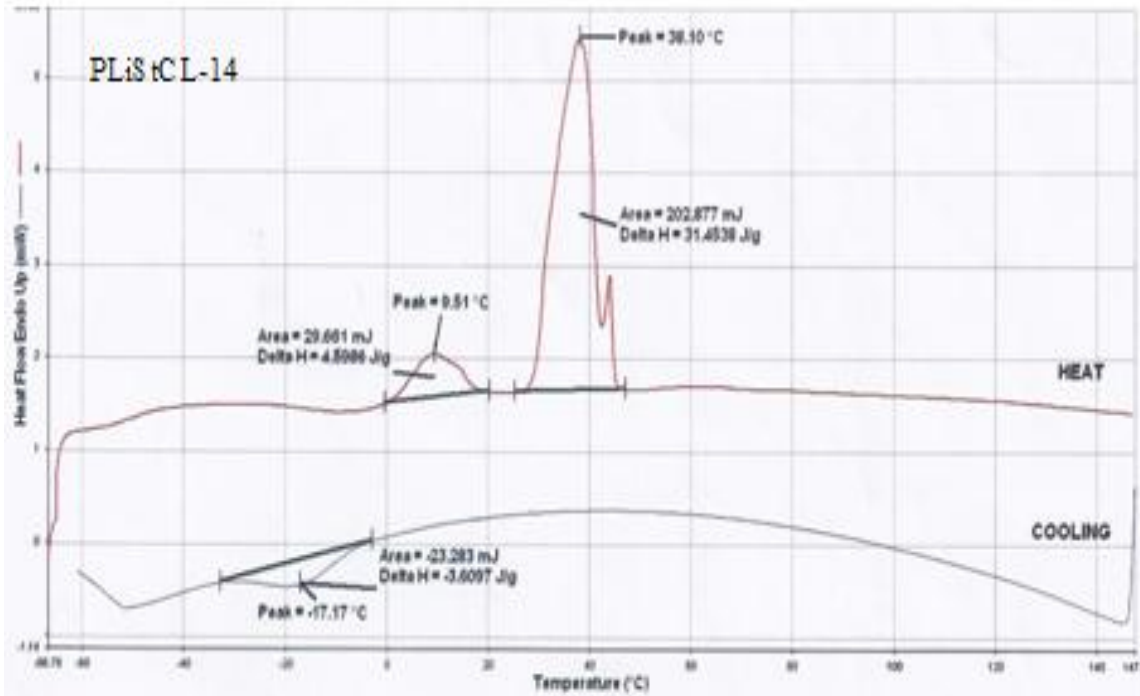
Şekil C.3 PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLiSt).



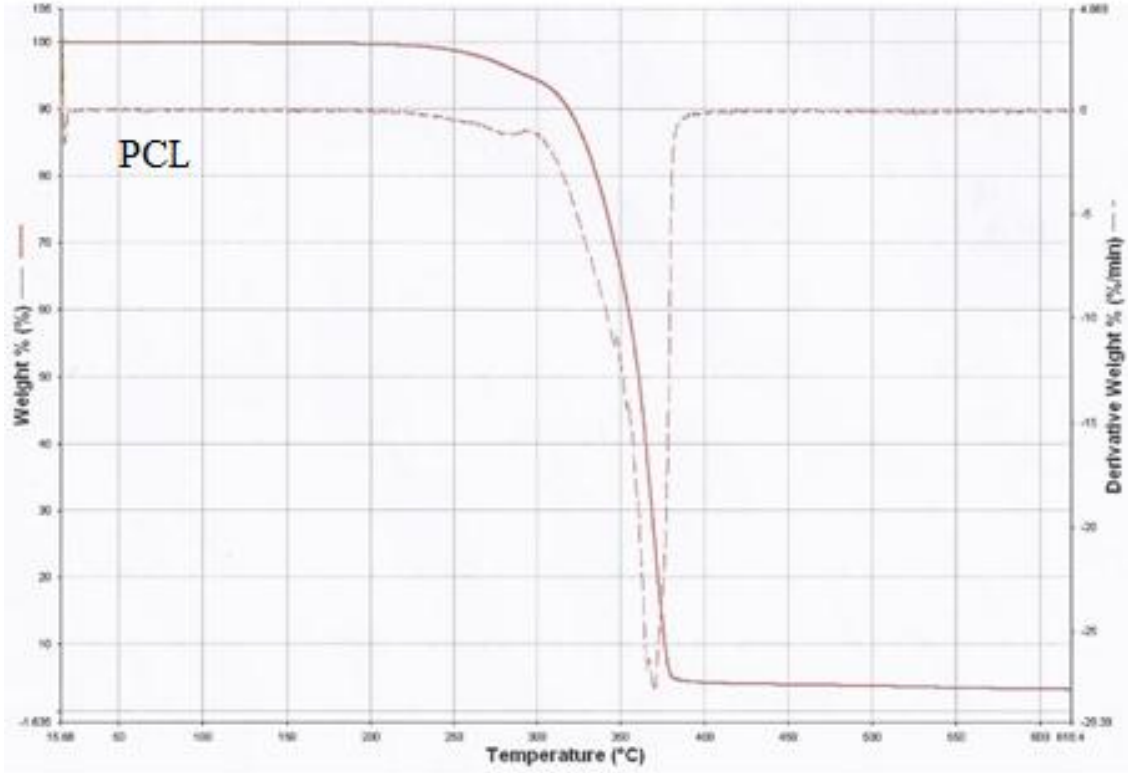
Şekil C.4 PLina-g-PCL-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLiStCL-2).



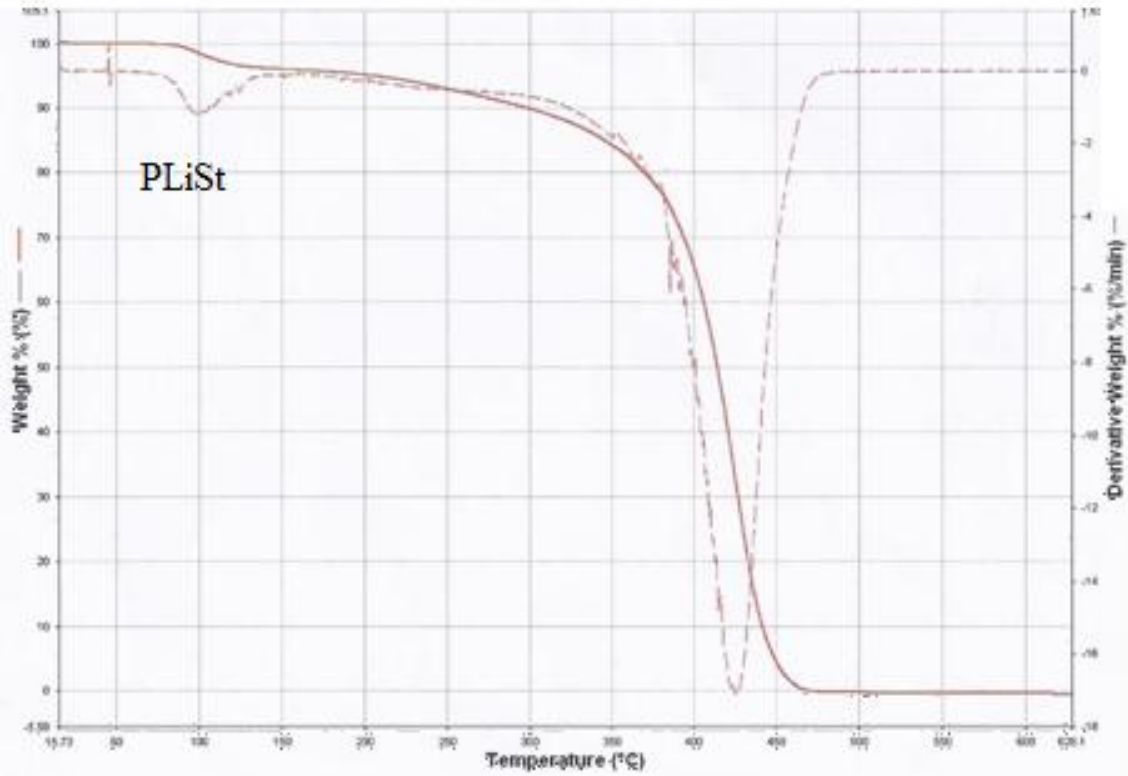
Şekil C.5 PLiNa-g-PCL-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLiStCL-7).



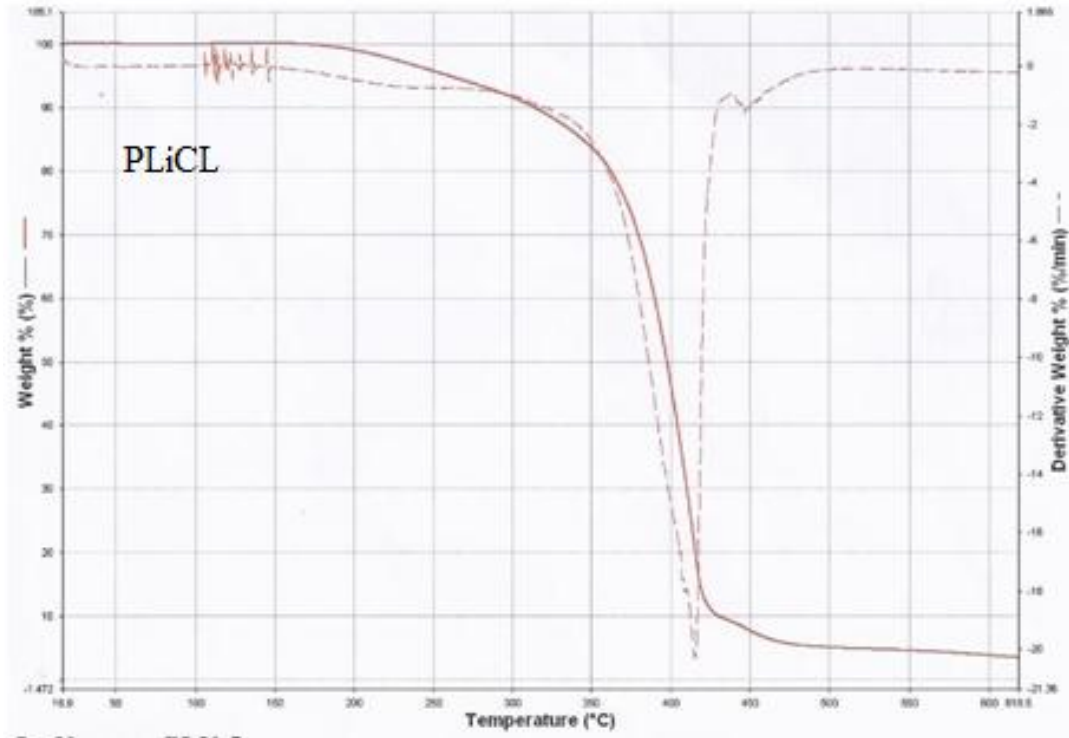
Şekil C.6 PLiNa-g-PCL-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLiStCL-14).



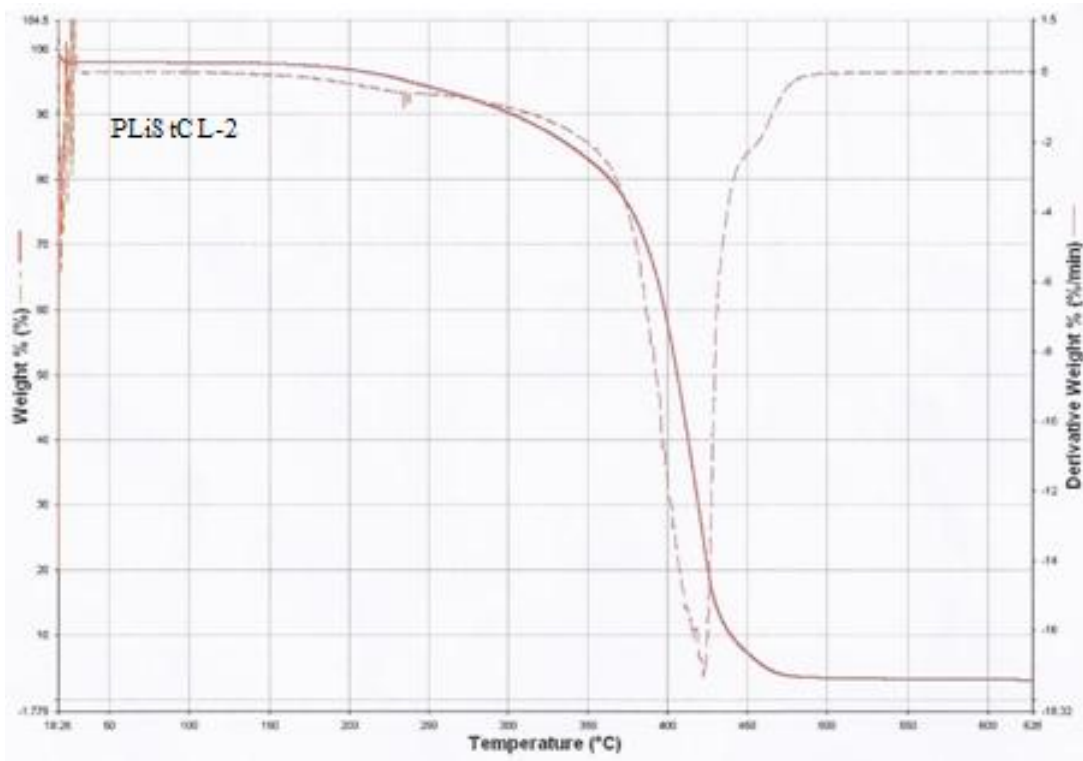
Şekil C.7 Poli (kaprolakton) TGA diyagramı.



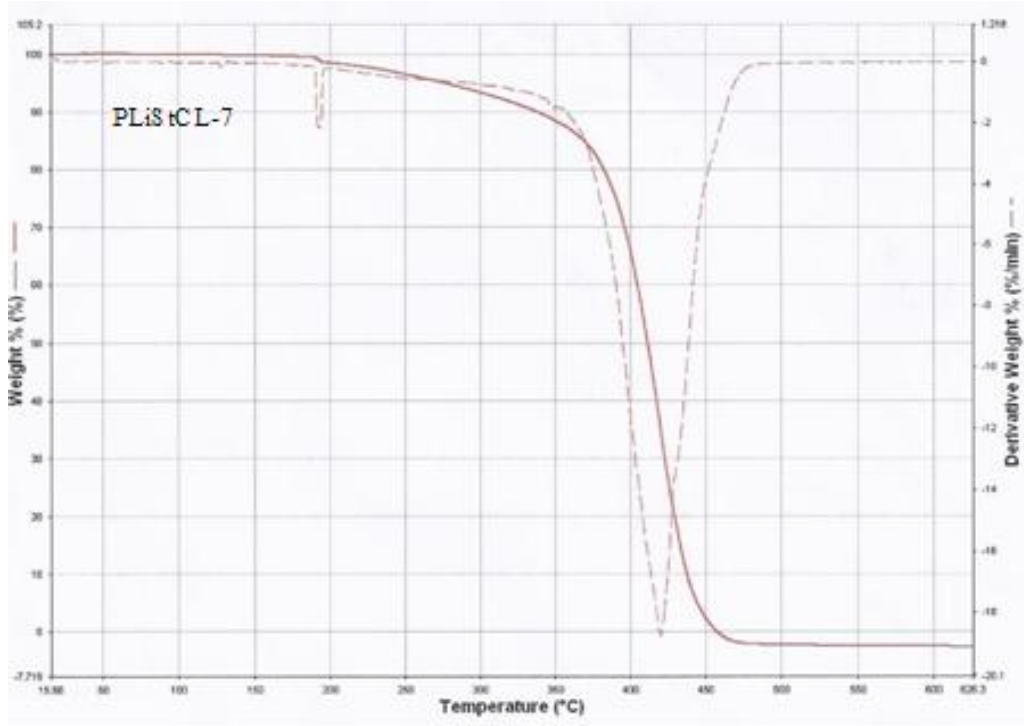
Şekil C.8 PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLiSt).



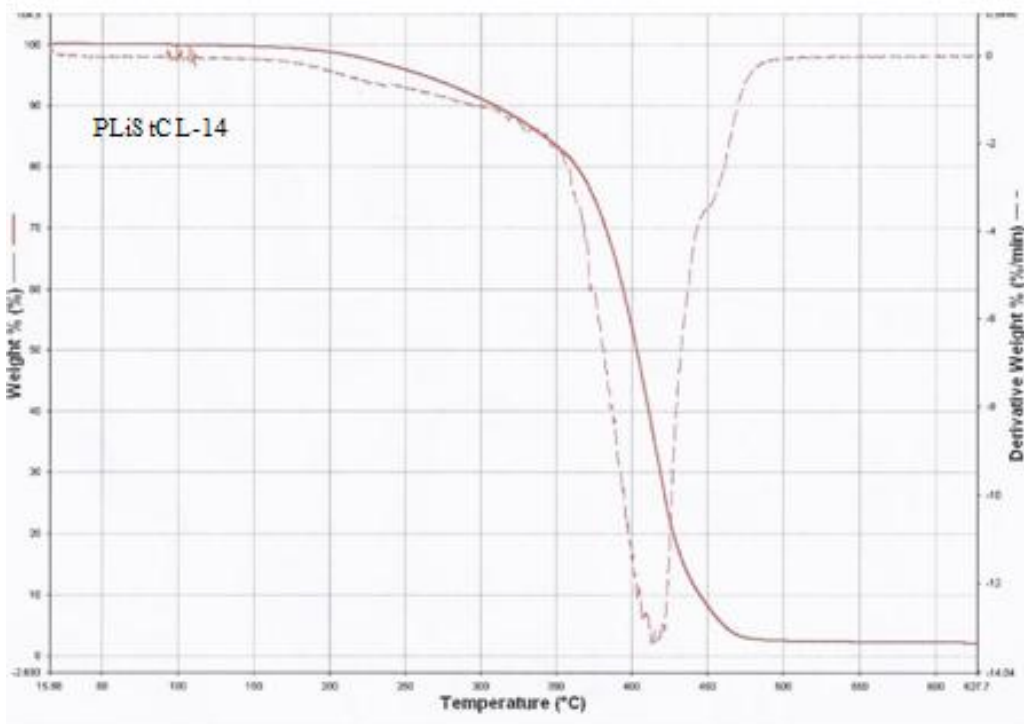
Şekil C.9 PLiNa-g-PCL graft kopolimer TGA diyagramı (PLiCL).



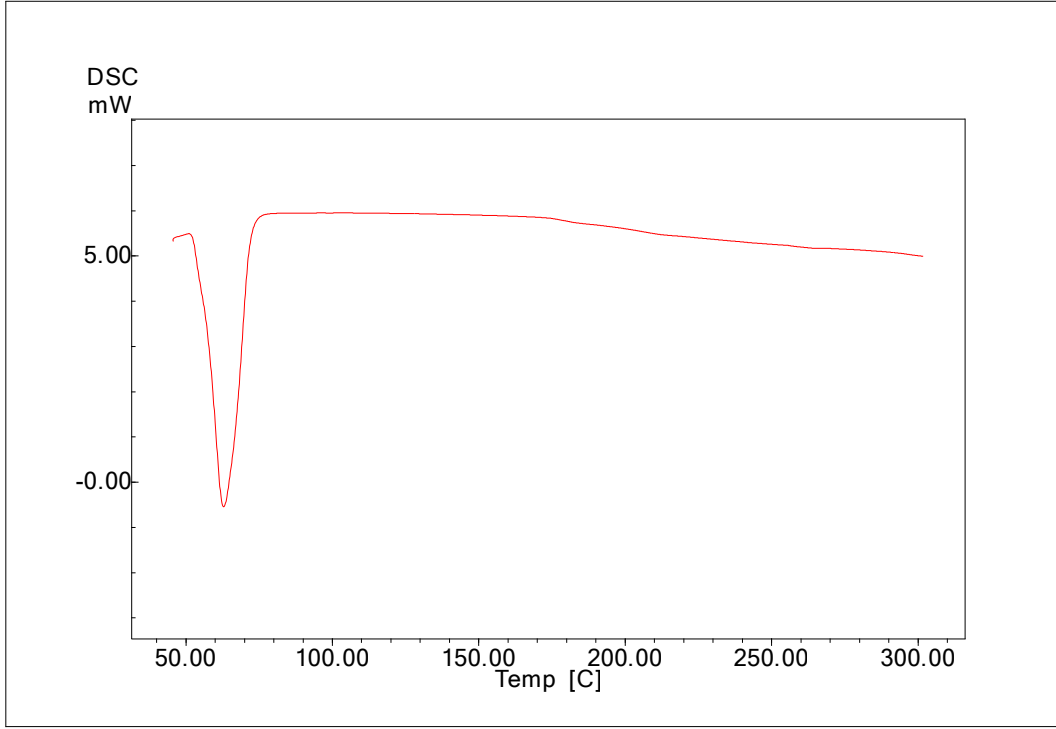
Şekil C.10 PLiNa-g-PCL-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLiStCL-2).



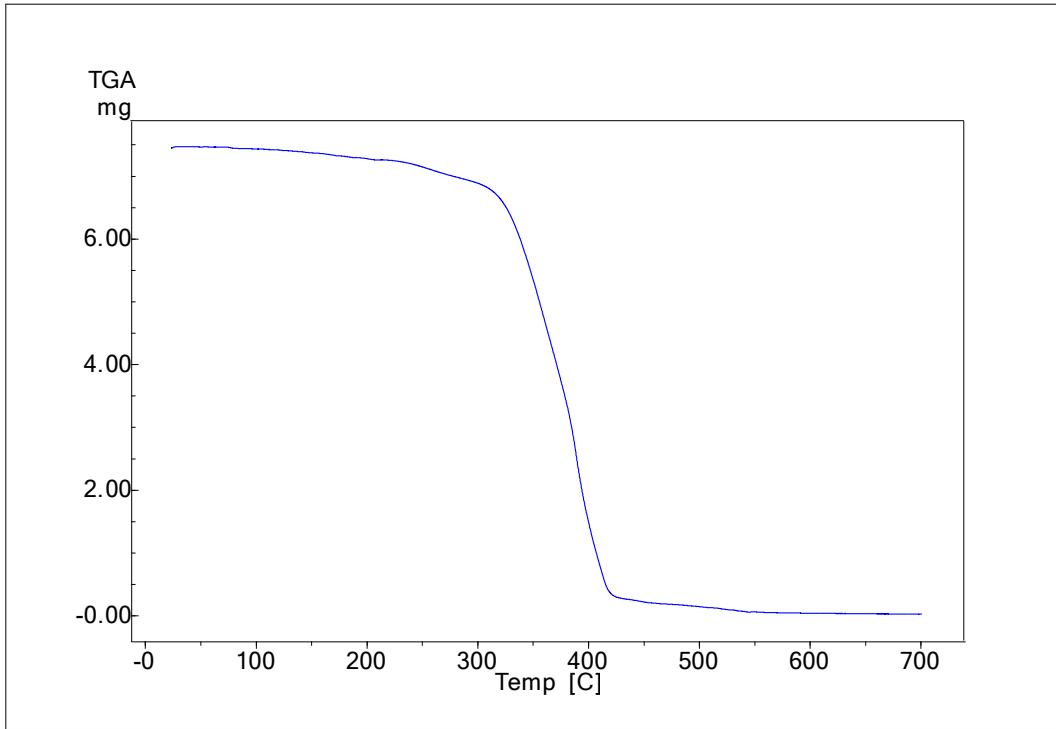
Şekil C.11 PLiNa-g-PCL-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLiStCL-7).



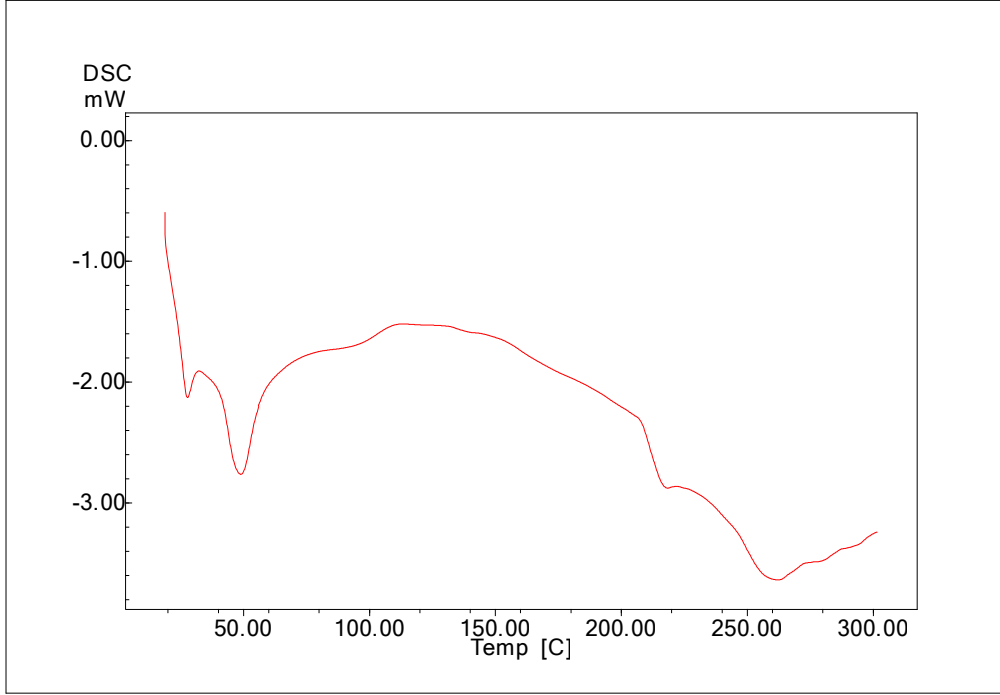
Şekil C.12 PLiNa-g-PCL-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLiStCL-14).



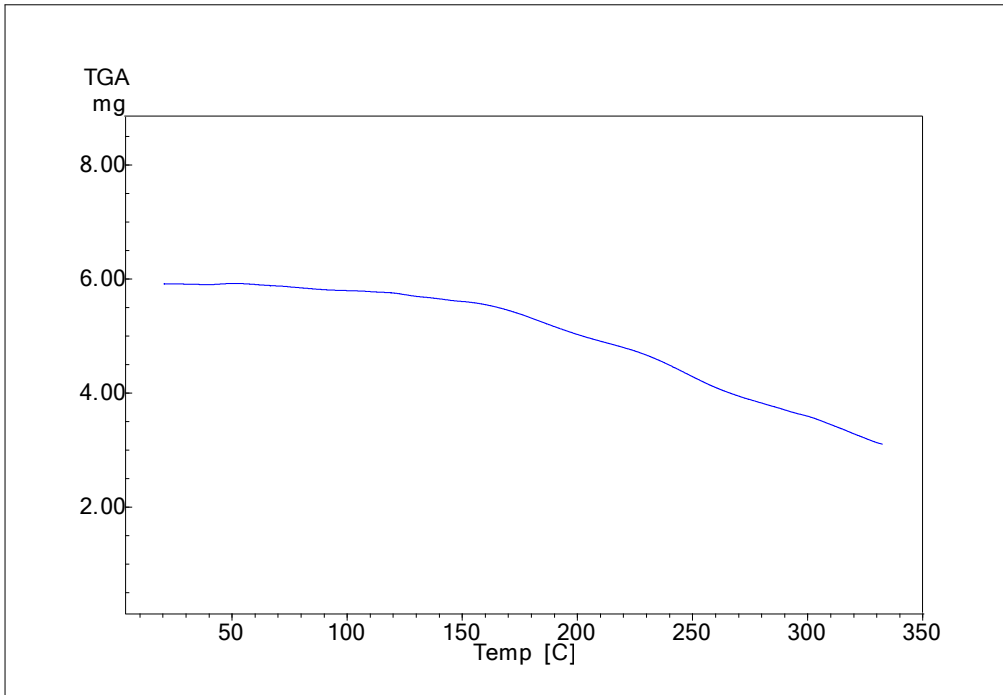
Şekil C.13 PLina-g-PMMA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiMMA).



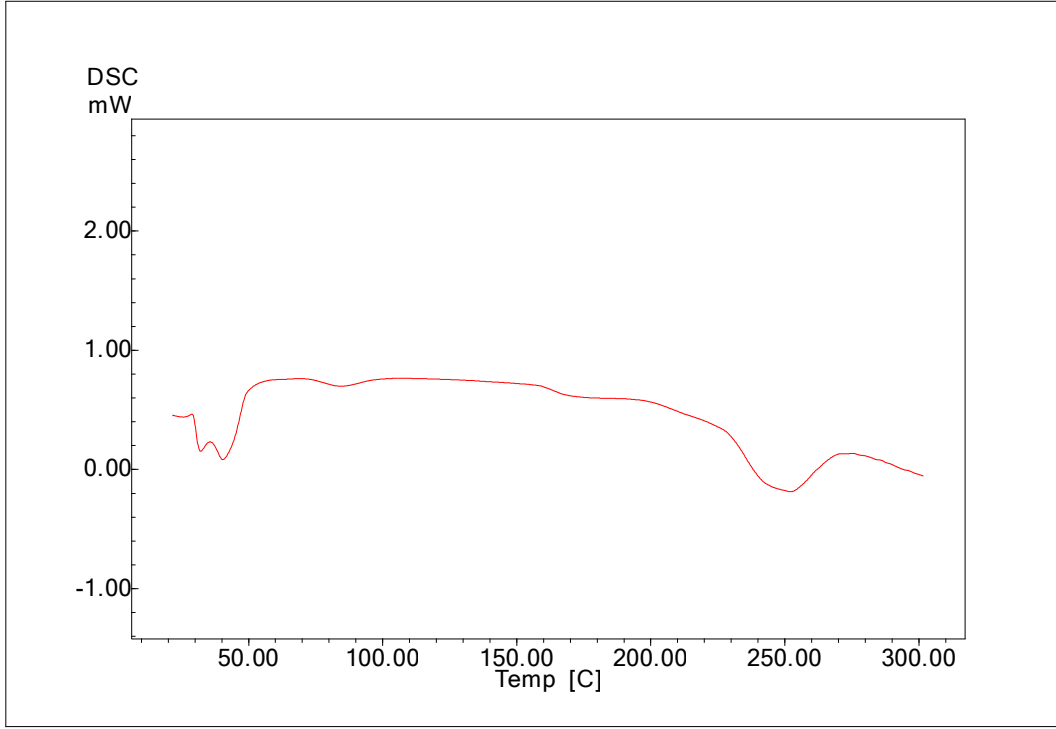
Şekil C.14 PLina-g-PMMA graft kopolimerTGA diyagramı (PLiMMA).



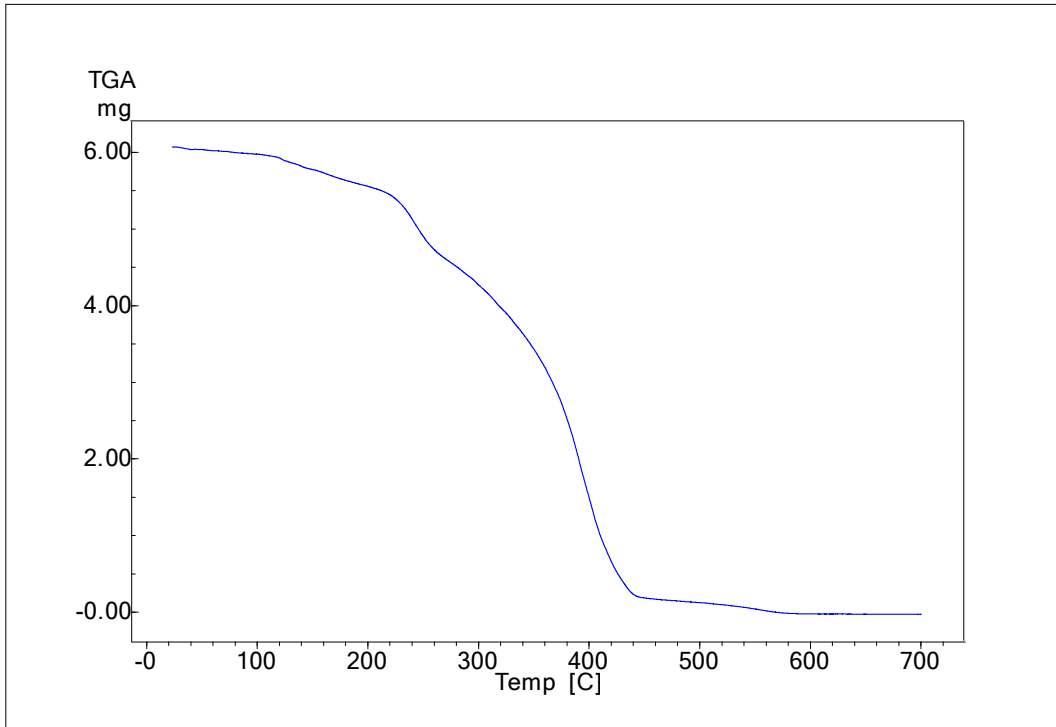
Şekil C.15 PLIna-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAMA-2).



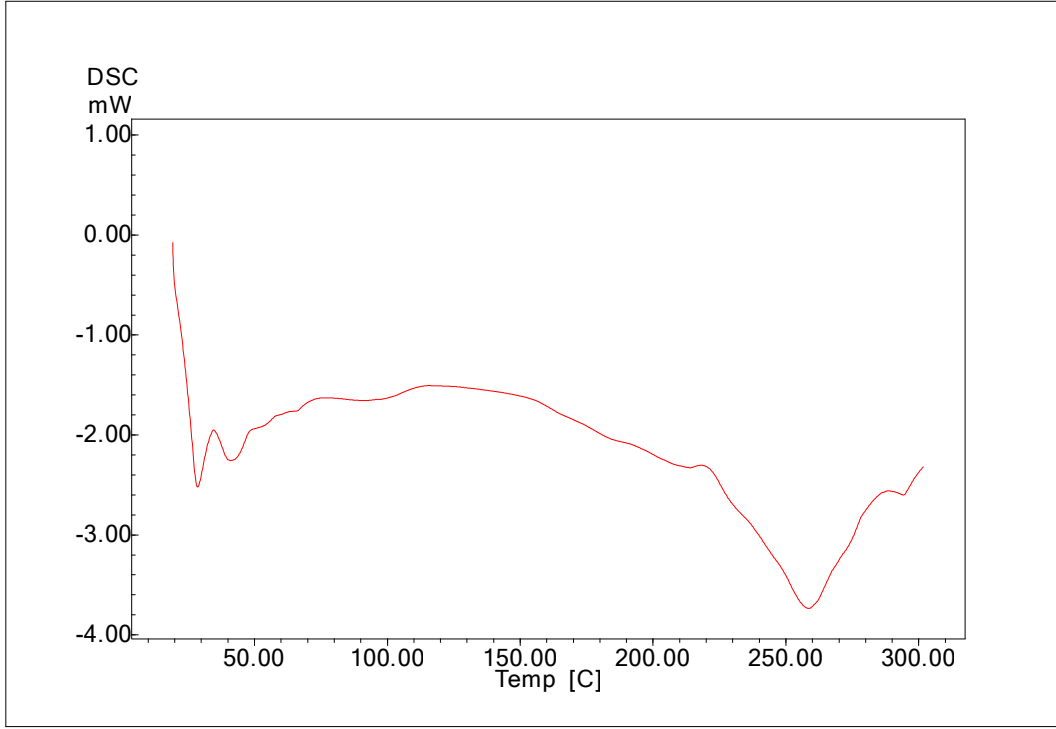
Şekil C.16 PLIna-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAMA-2)



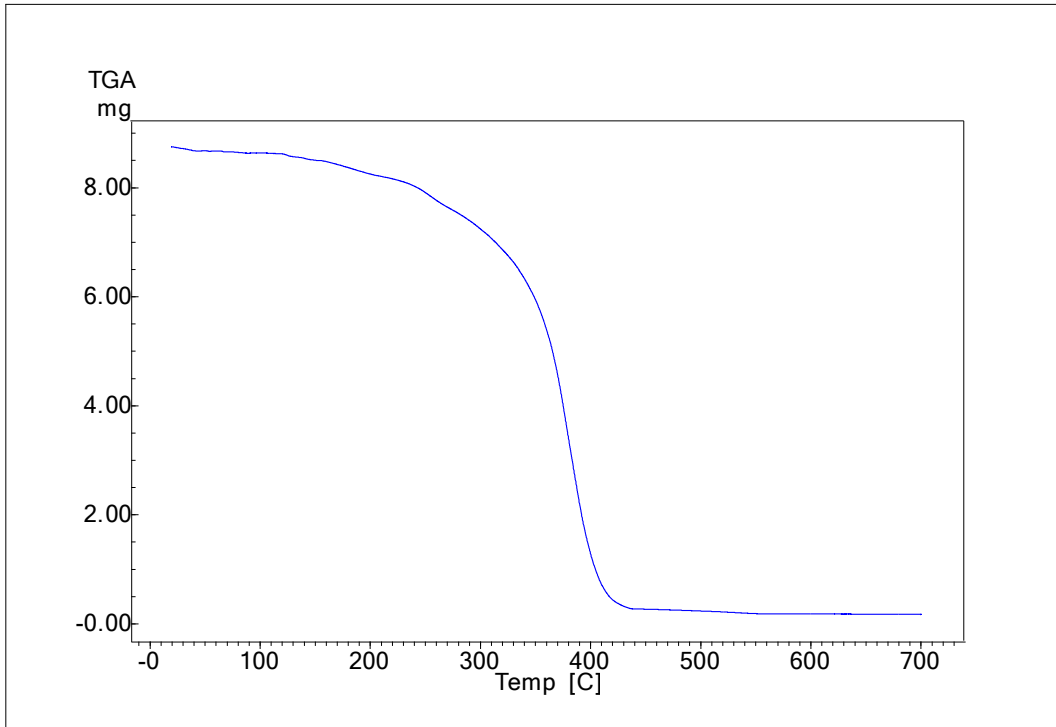
Şekil C.17 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAMA-3).



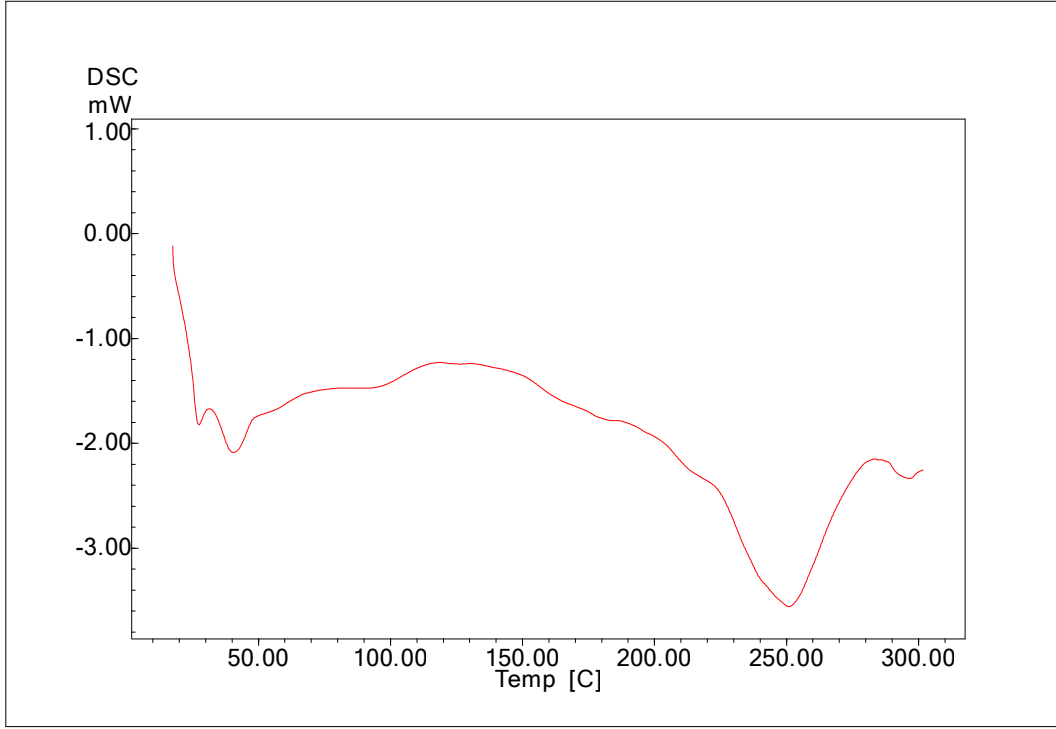
Şekil C.18 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAMA-4).



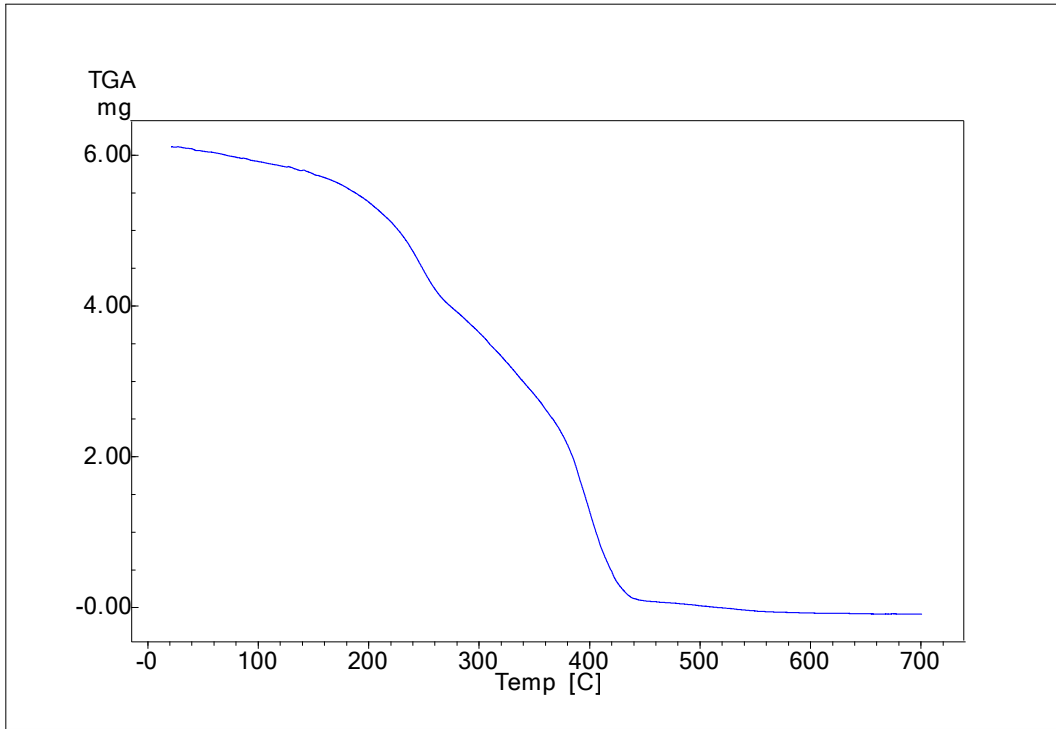
Şekil C.19 PLIna-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAMA-4).



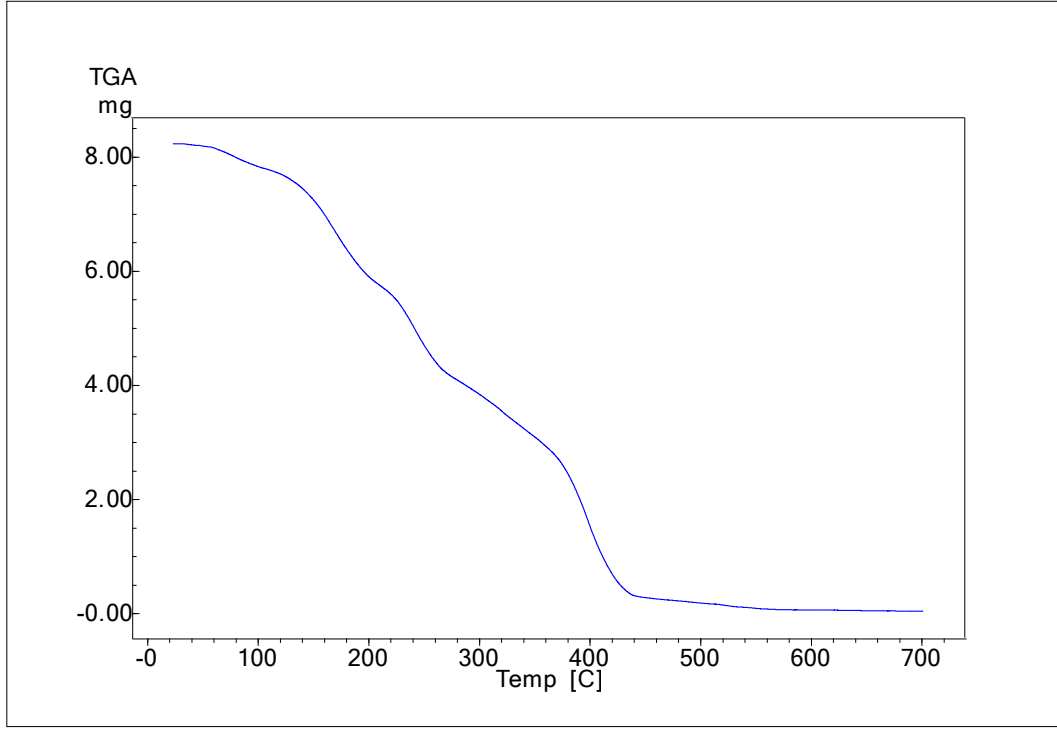
Şekil C.20 PLIna-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAMA-4).



Şekil C.21 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiMALA-3).

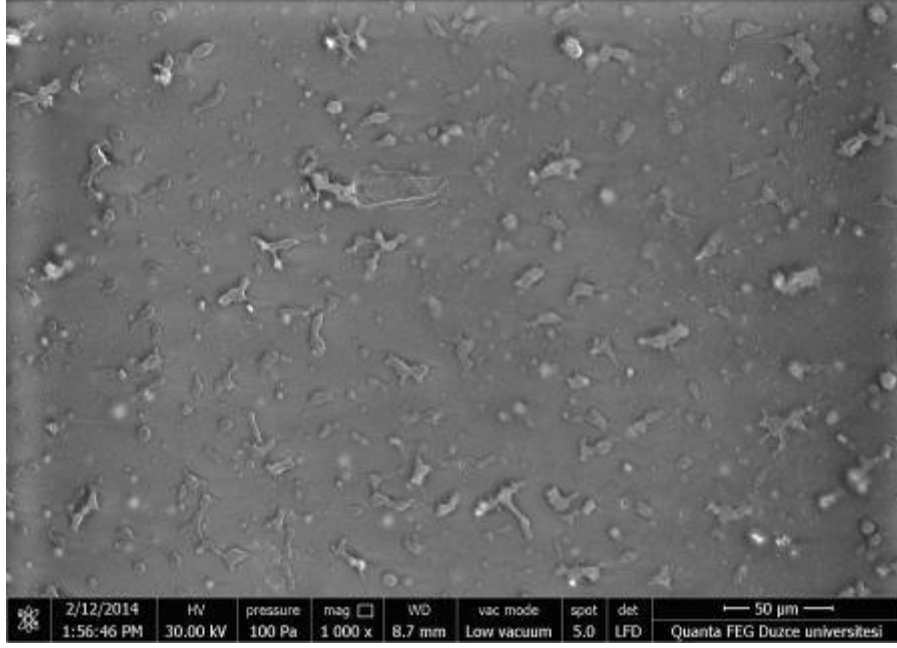


Şekil C.22 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiMALA-3).

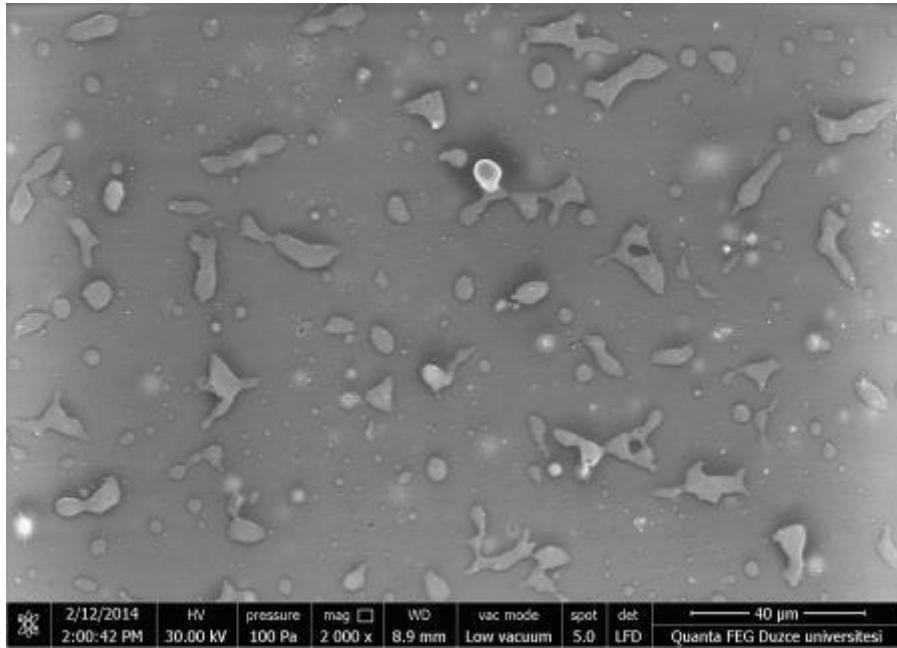


Şekil C.23 PLina-g-PLA-g-PMMA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiMALA-4).

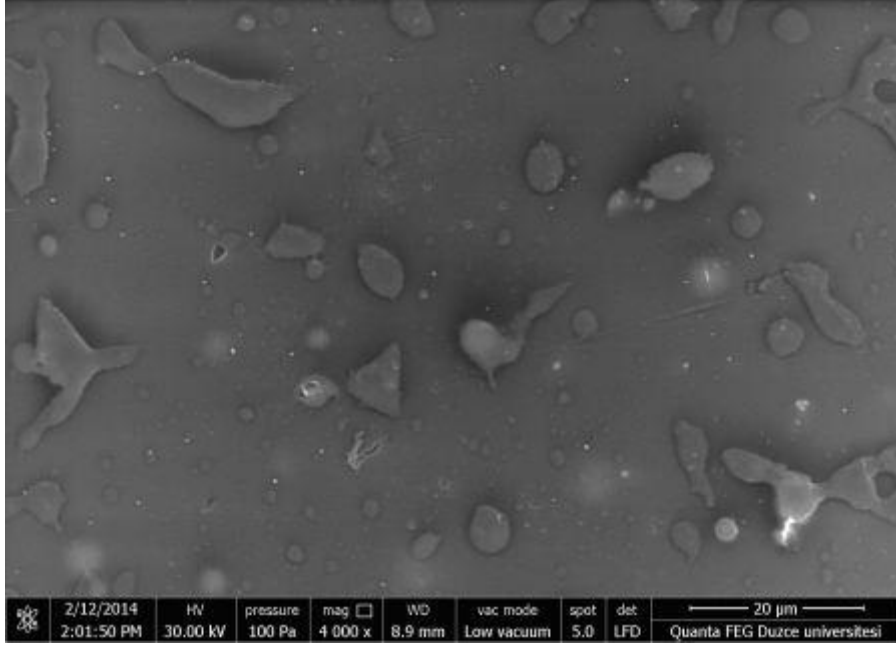
**EK AÇIKLAMALAR D
SEM FOTOĞRAFLARI**



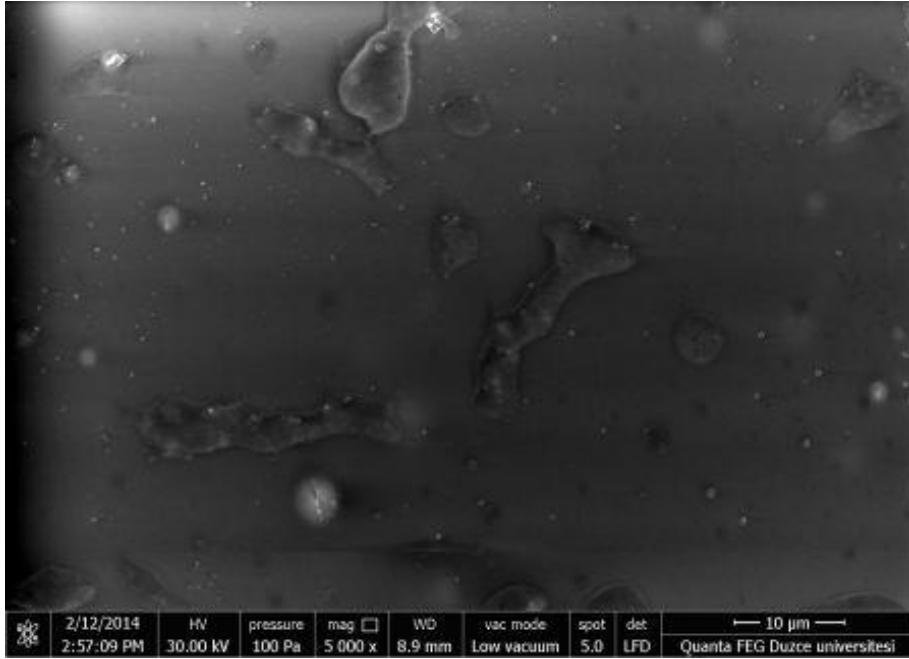
Şekil D.1 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 50 µm 1000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



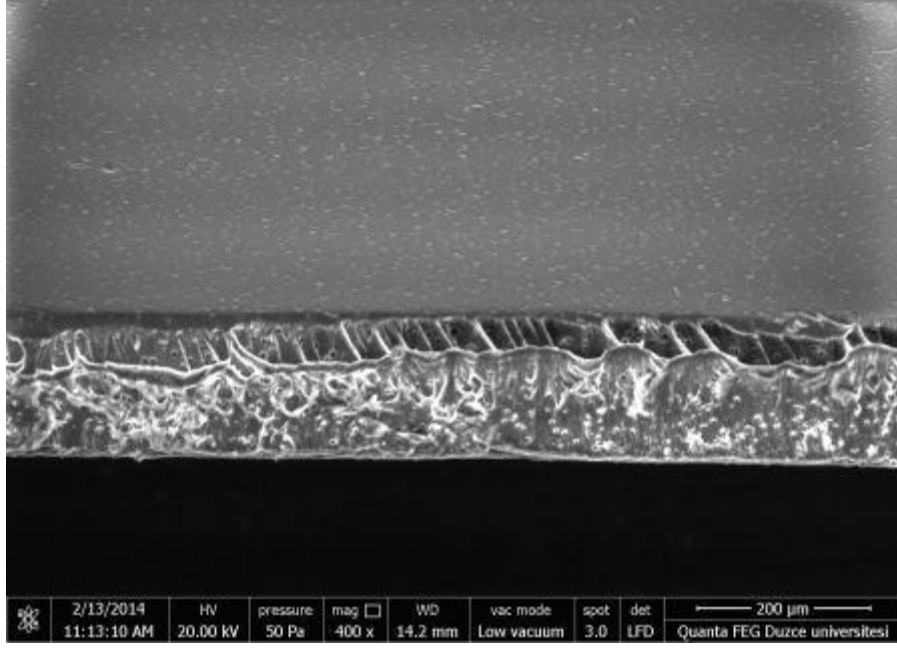
Şekil D.2 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 40 µm 2000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



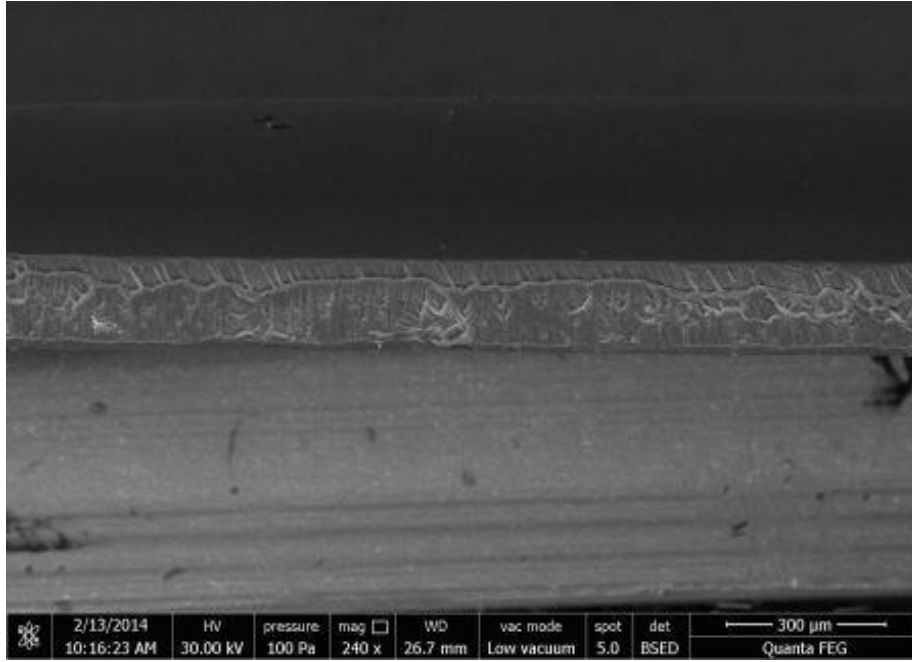
Şekil D.3 PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 20 µm 4000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



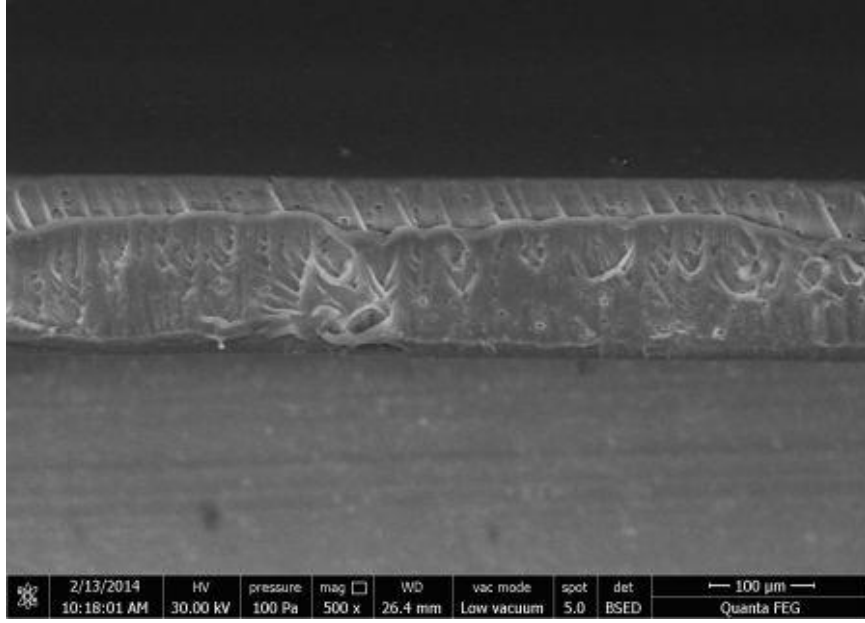
Şekil D.4 PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 10 µm 5000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



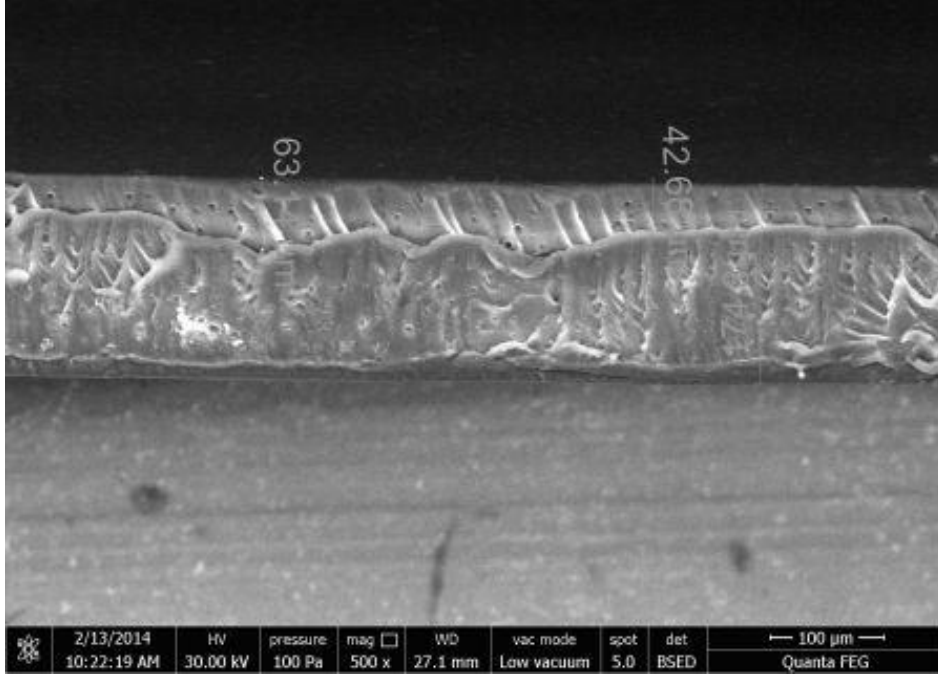
Şekil D.5 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 200 µm 400 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



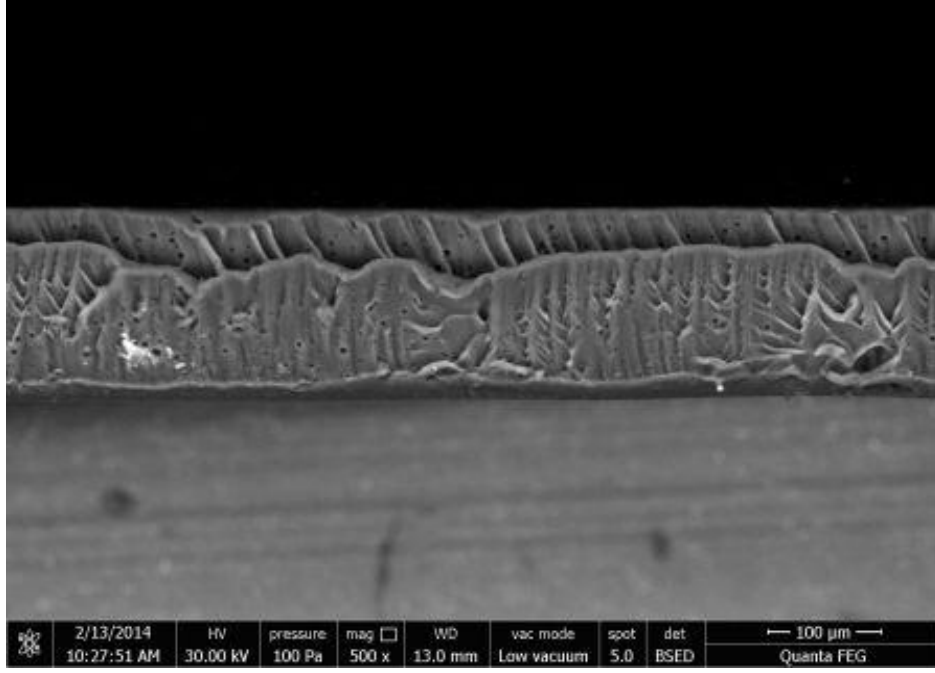
Şekil D.6 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 300 µm 240 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



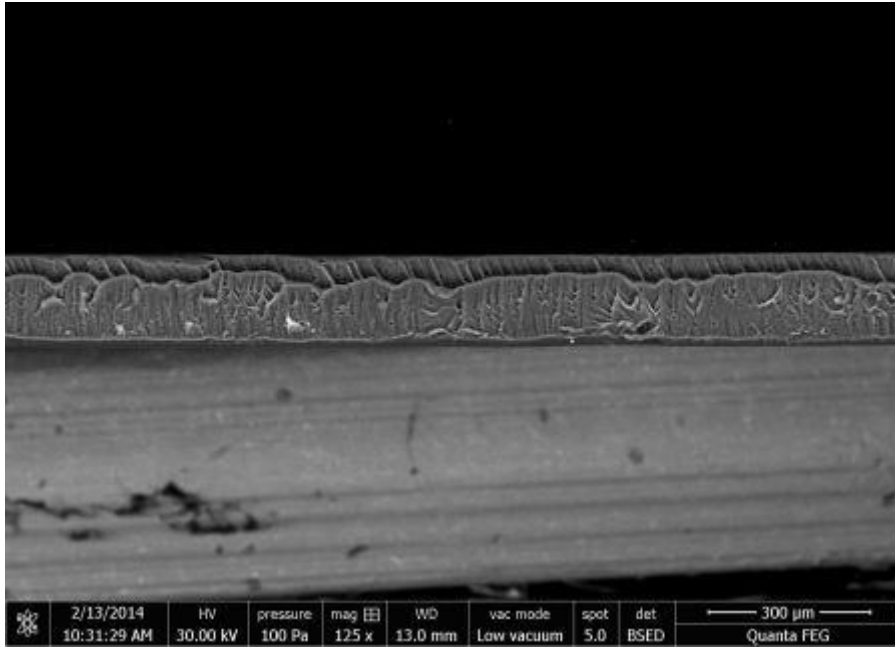
Şekil D.7 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 100 µm 500 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



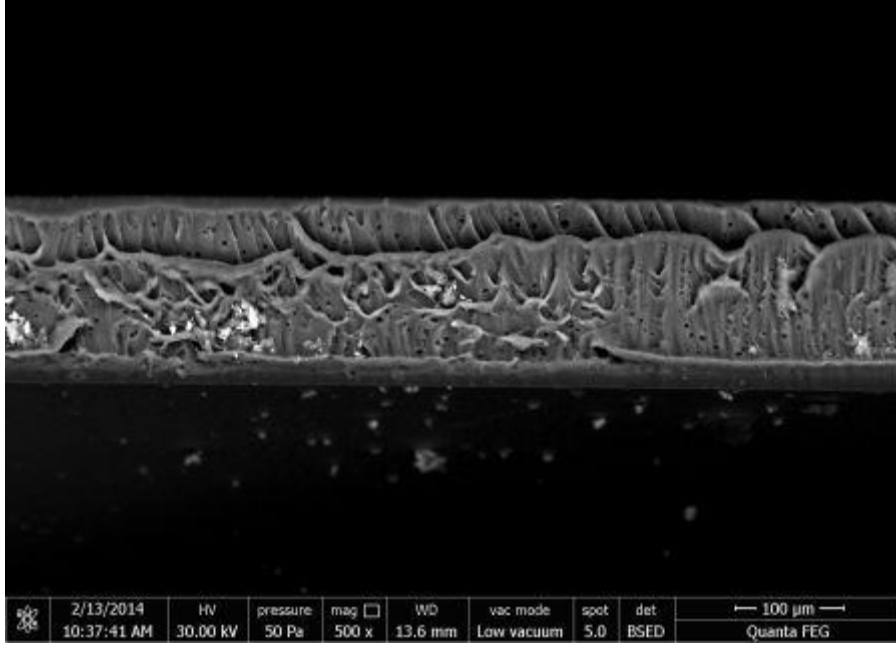
Şekil D.8 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 100 µm 500 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



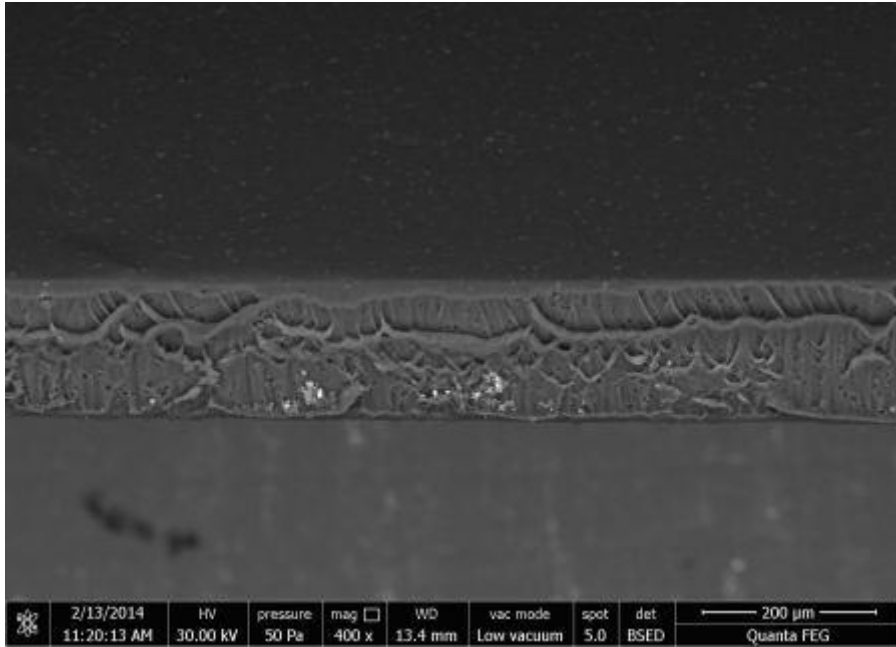
Şekil D.9 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 100 µm 500 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



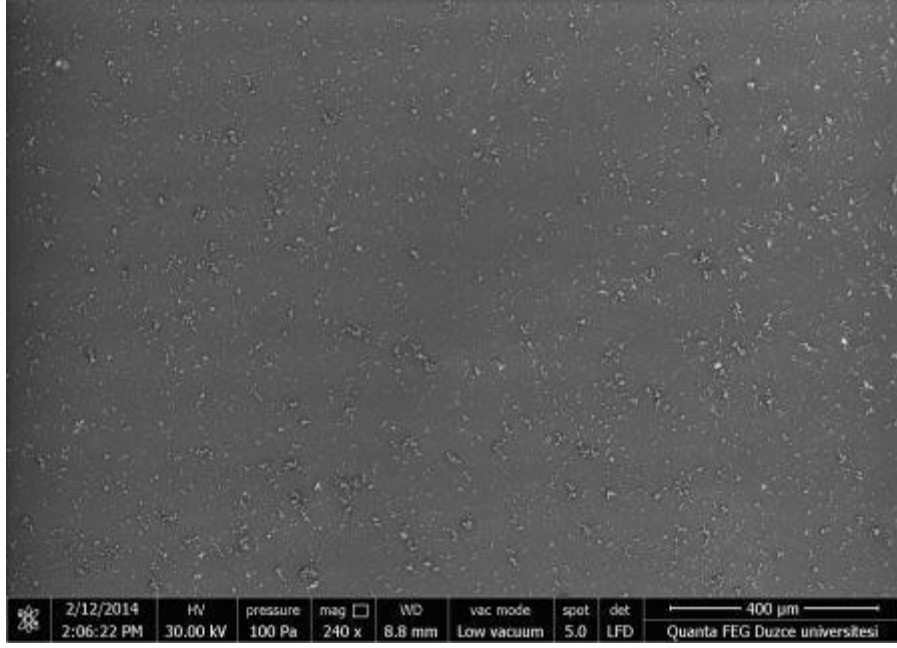
Şekil D.10 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 300 µm 125 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



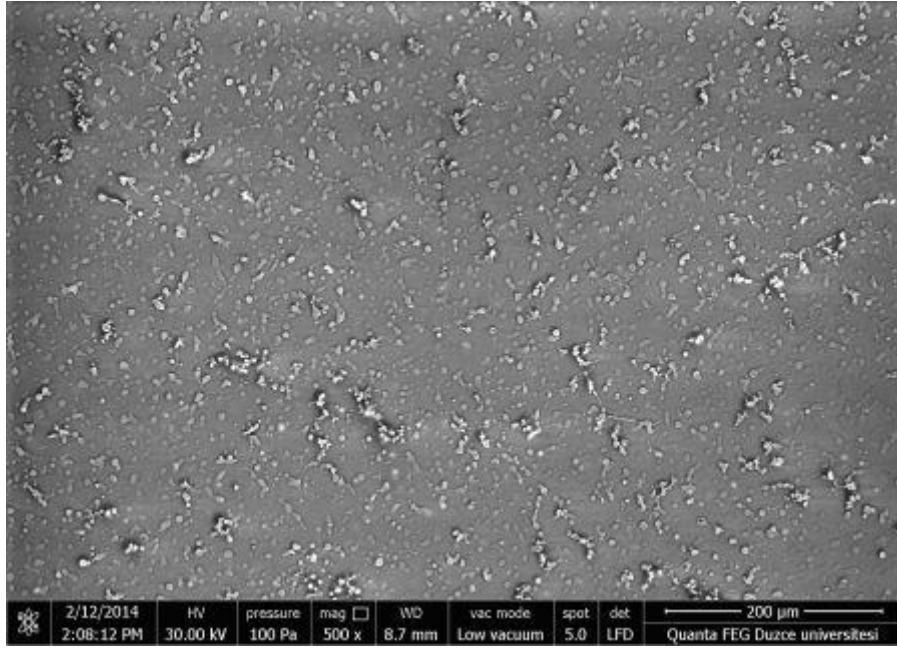
Şekil D.11 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklı graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 100 µm 500 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



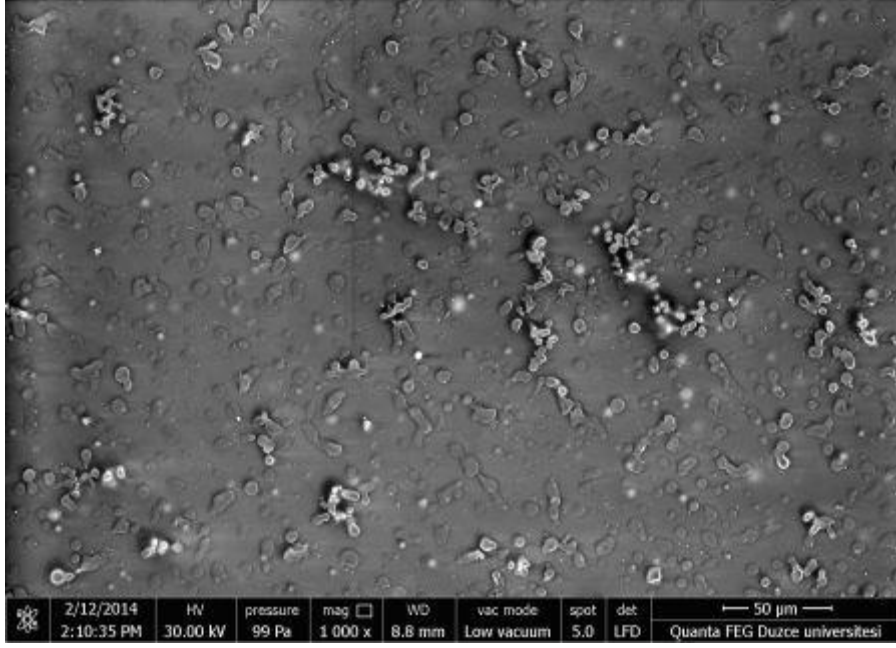
Şekil D.12 PLIna-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklı graft kopolimerden hazırlanan gümüşsüz filimin 200 µm 400 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



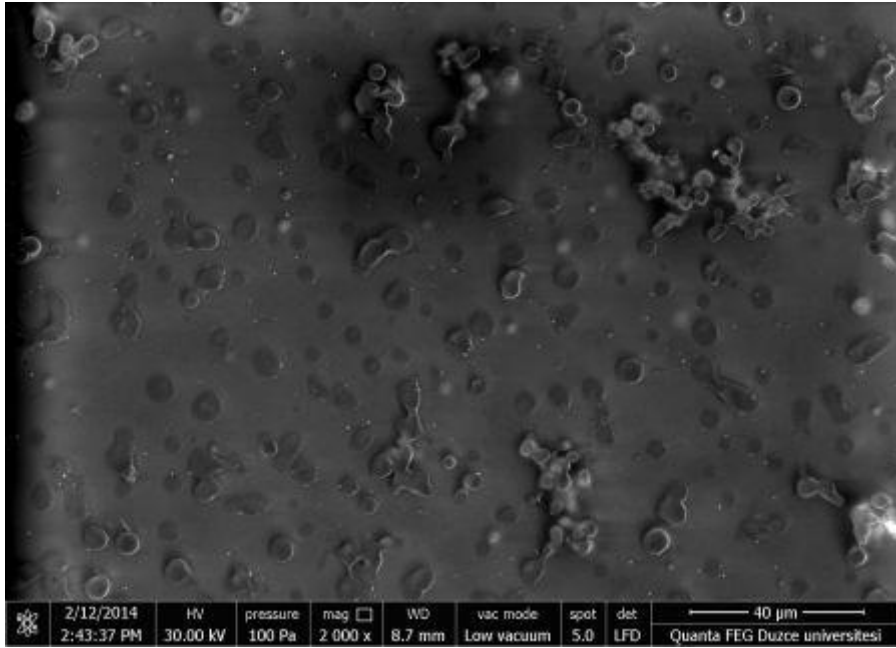
Şekil D.13 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 400 µm 240 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



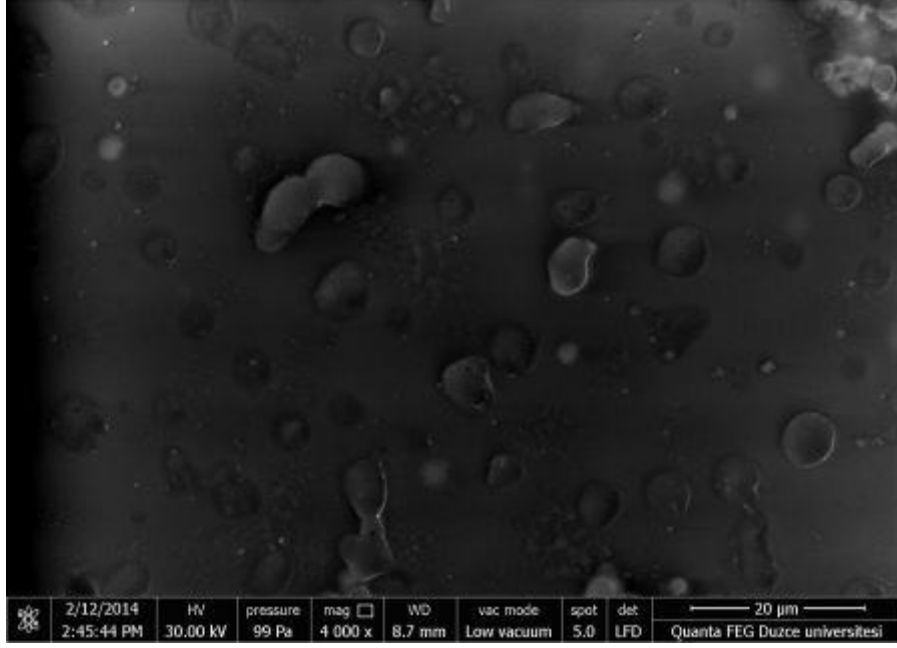
Şekil D.14 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 200 µm 500 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



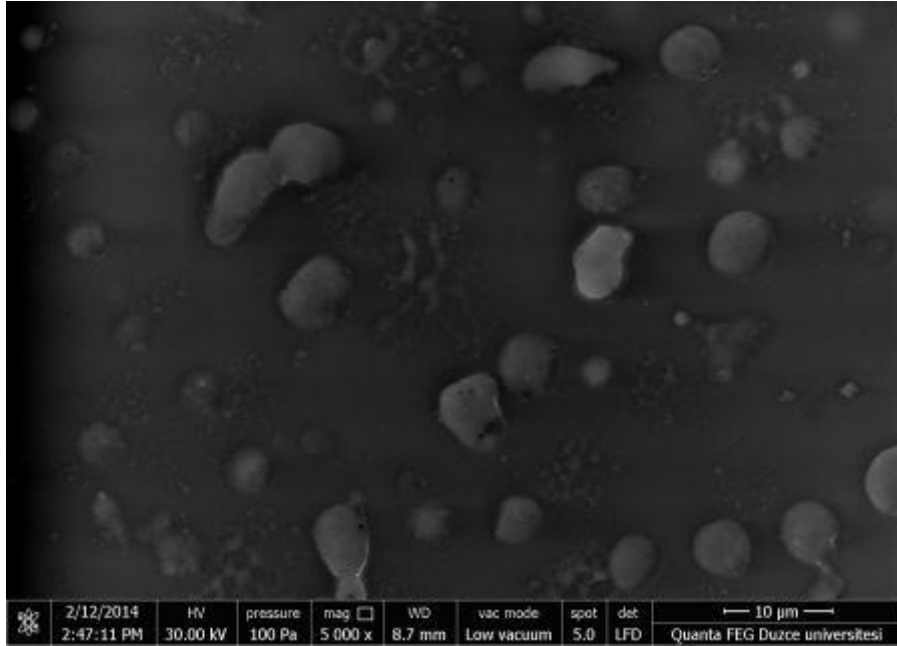
Şekil D.15 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklı graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 50 µm 1000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



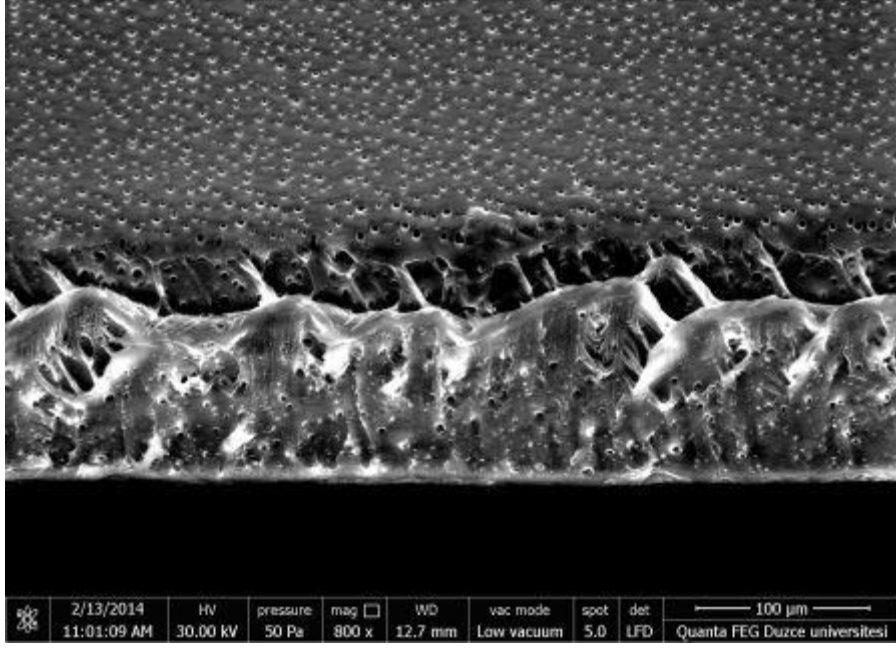
Şekil D.16 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklı graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 40 µm 2000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



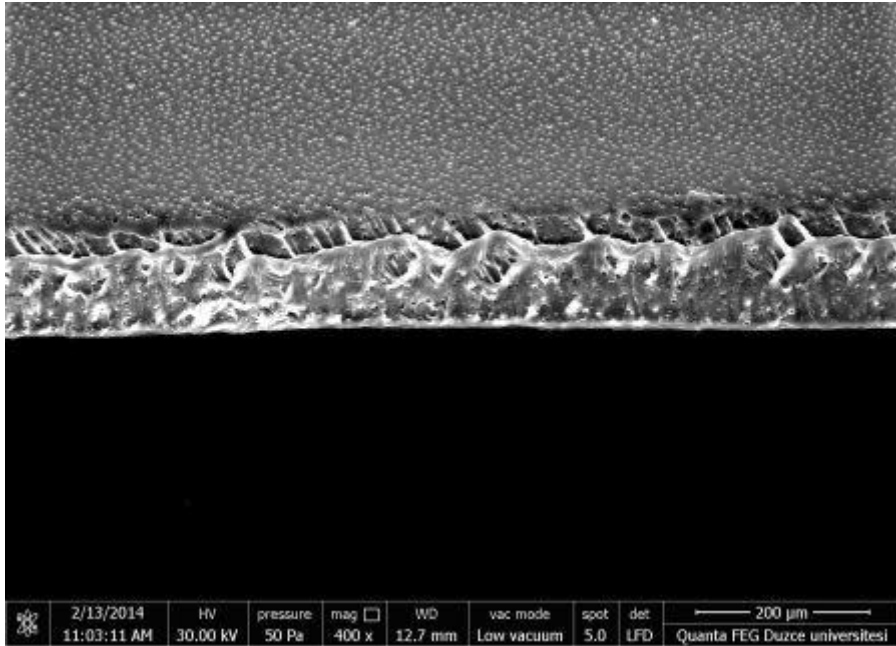
Şekil D.17 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 20 µm 4000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



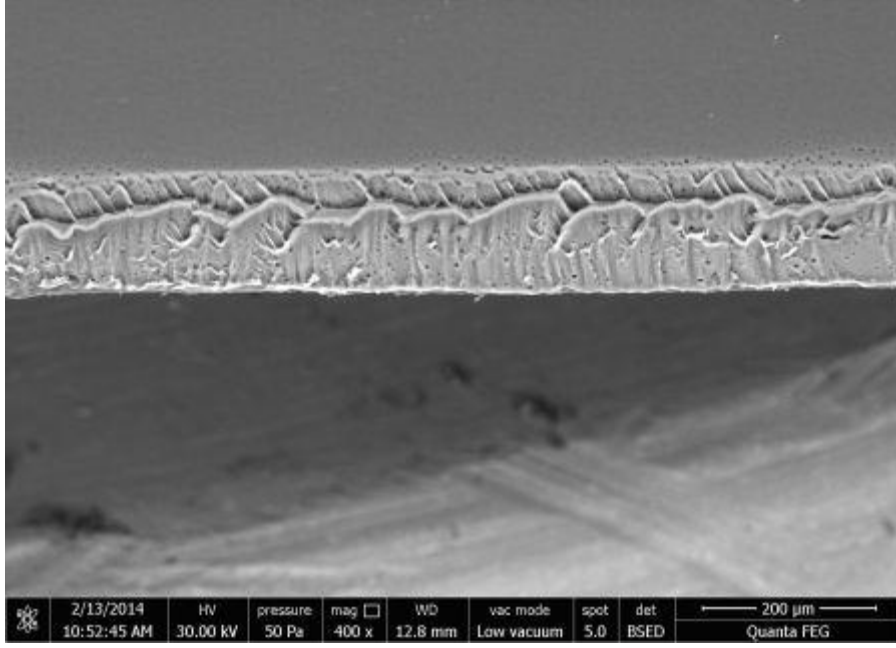
Şekil D.18 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 10 µm 5000 büyütme mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



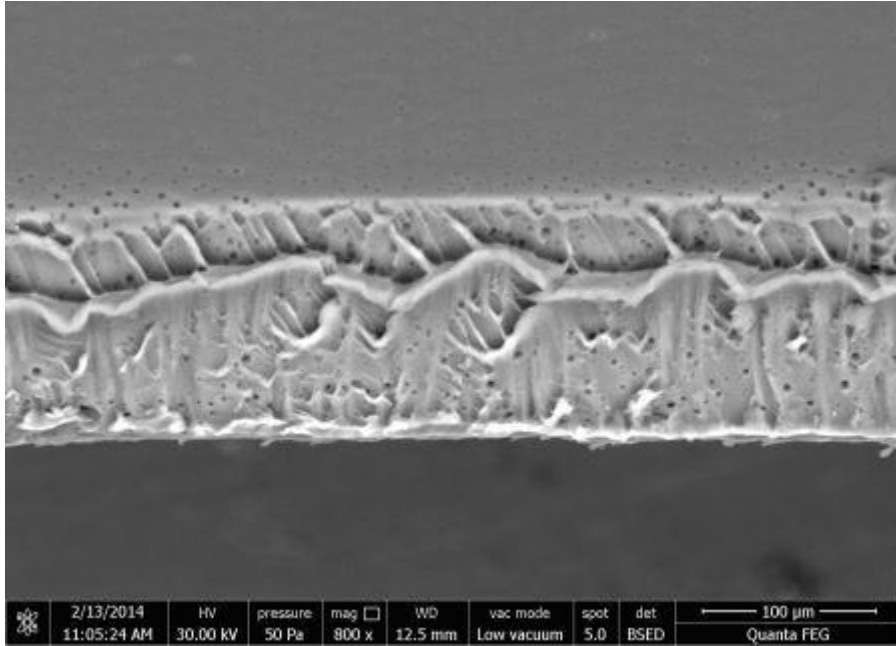
Şekil D.19 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 100 µm 800 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



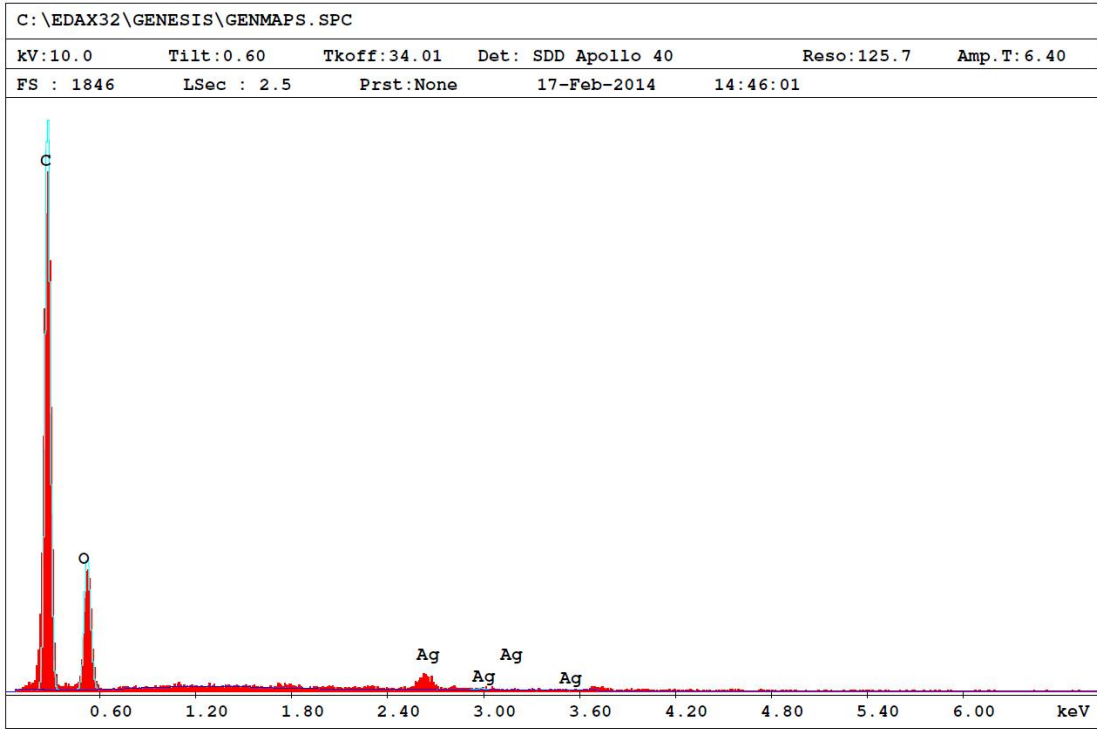
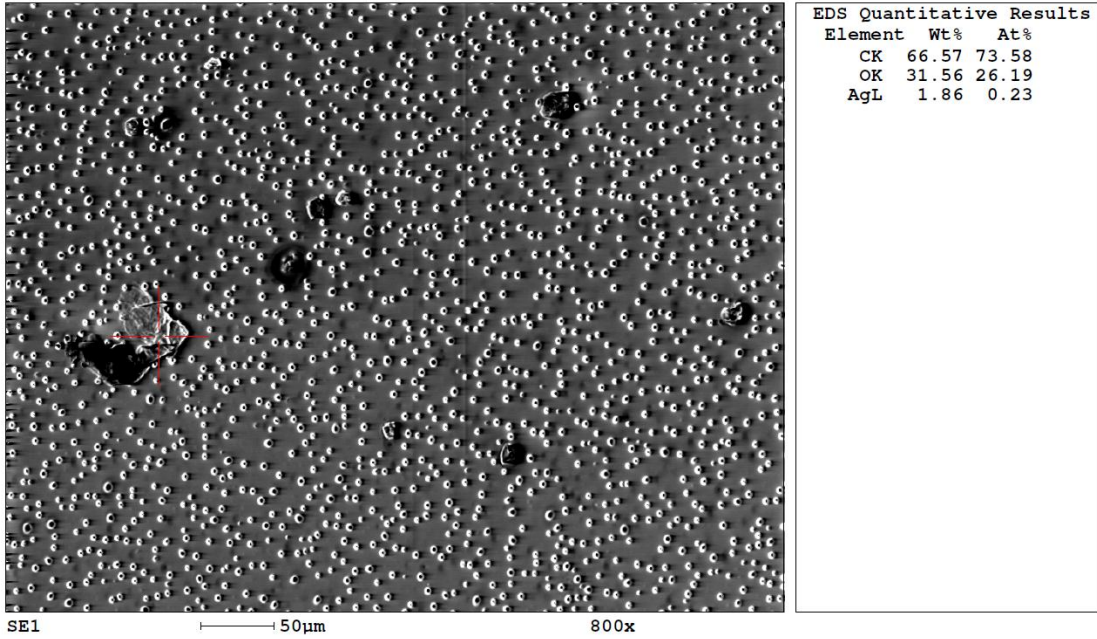
Şekil D.20 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 200 µm 400 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



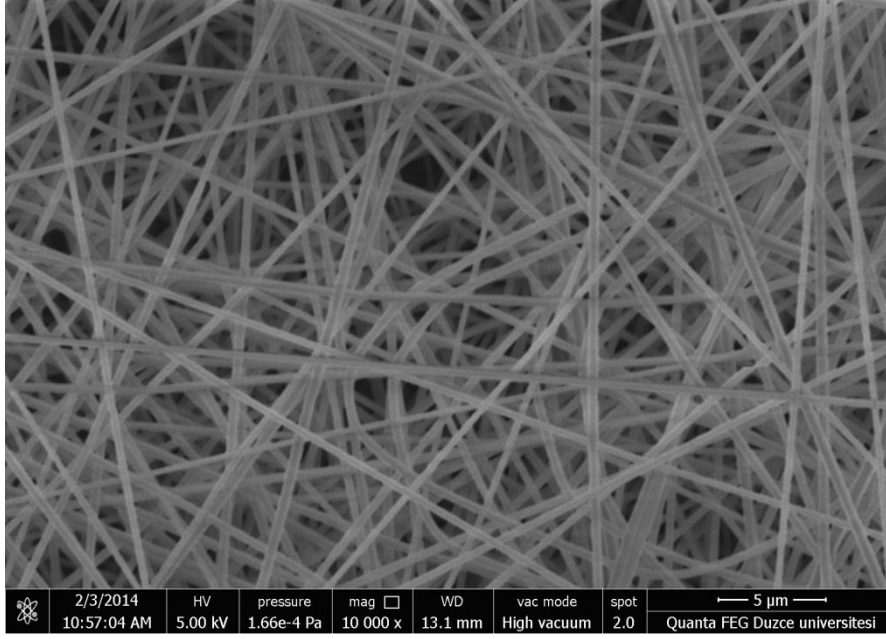
Şekil D.21 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklı graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 200 µm 400 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



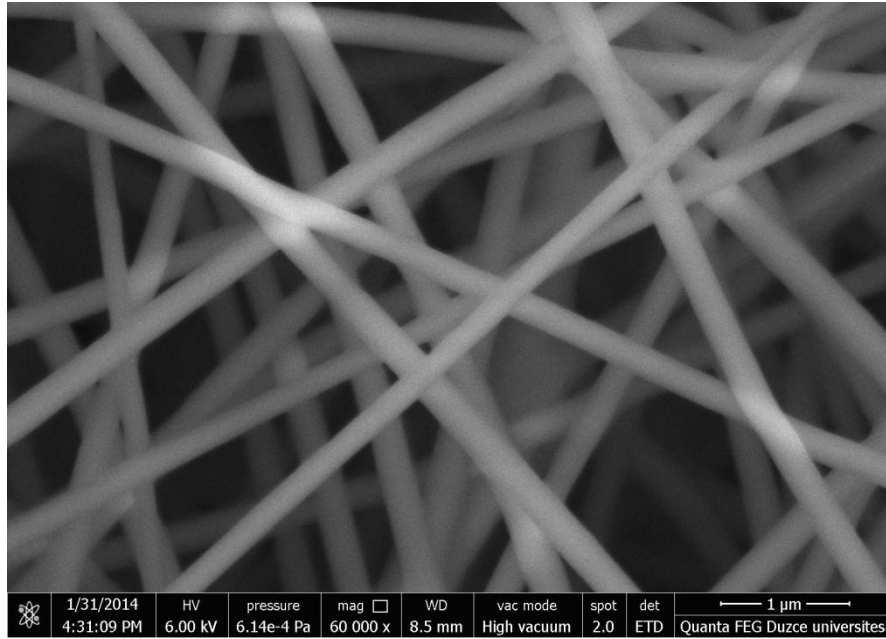
Şekil D.22 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklı graft kopolimerden hazırlanan gümüşlü filimin 100 µm 800 büyütme mikroskoptaki kesit alanı SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



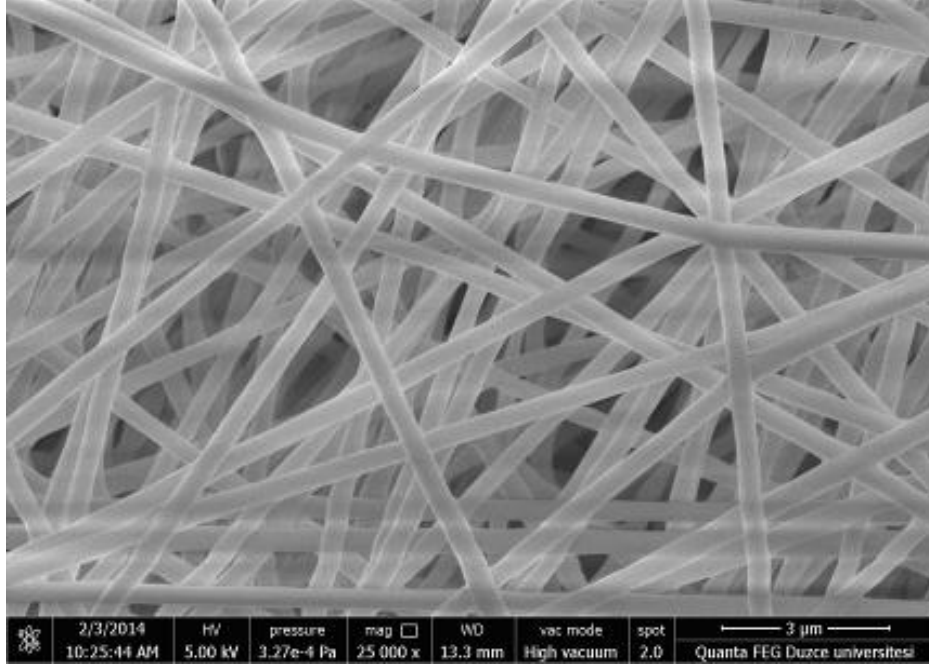
Şekil D.23 PLina-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-2 üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan filimin EDS analizi (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-2).



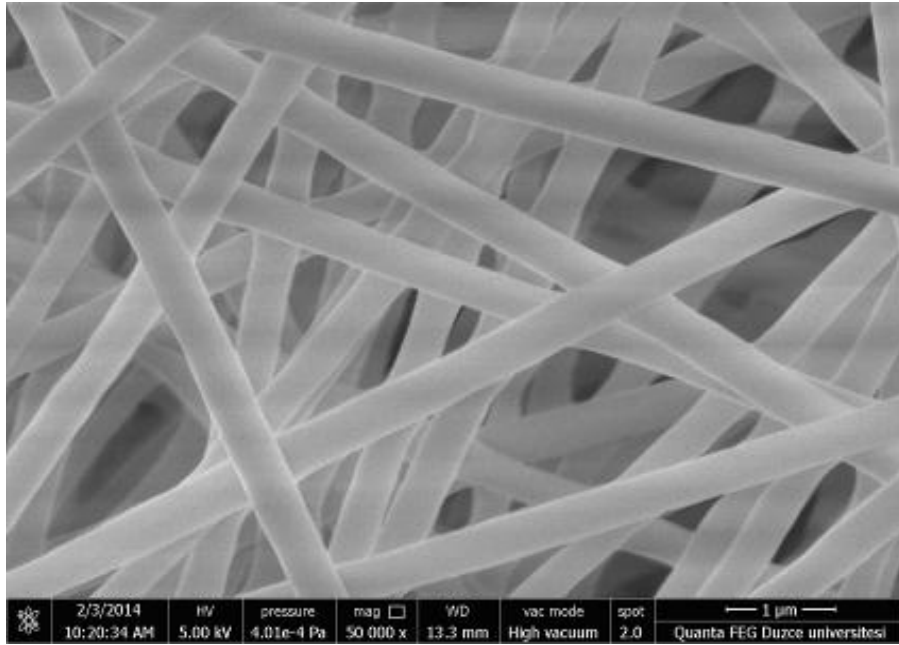
Şekil D.24 PLina-g-PMMA PLiMMA iki bloklü graft kopolimerden hazırlanan fiberlerin 100 μm 800 büyütme mikroskobundaki mikroskobundaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.8 Deney: PLiMMA).



Şekil D.24 PLina-g-PMMA PLiMMA iki bloklü graft kopolimerden hazırlanan fiberlerin 1 μm 60000 büyütme mikroskobundaki mikroskobundaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.8 Deney: PLiMMA).



Şekil D.25 PLiNa-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-4 üç bloklı graft kopolimerden hazırlanan fiberlerin 3 µm 25000 büyütme mikroskoptaki mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA-4).



Şekil D.26 PLiNa-g-PLA-g-PMMA PLiLAMA-4 üç bloklı graft kopolimerden hazırlanan fiberlerin 1 µm 50000 büyütme mikroskoptaki mikroskoptaki SEM fotoğrafı görünümü (Çizelge 7.10 Deney: PLiLAMA).

ÖZGEÇMİŞ

Sema ALLI, 12.09.1980 yılında Gaziantep’te doğdu. İlk öğrenimini Gaziantep Sakarya İlkokulunda, orta öğrenimini Gaziantep 100.Yıl Ortaokulunda ve lise öğrenimini de Gaziantep 19 Mayıs Lisesinde tamamladı. 1998 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 2002 yılında Kimya Bölümünden mezun oldu. 2010 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Programından mezun oldu.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Dünya Bankası Konutları. Demetevler Mah.
7.Ada 7G/10 Apt. No 2/4
81100 DÜZCE

Tel : (555) 3979686

E-posta : semaalli@gmail.com