



**T.C.
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SOYA YAĞI ESASLI BAZI YENİ GRAFT
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Emine TURAN

BURDUR, 2016

**T.C.
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SOYA YAĞI ESASLI BAZI YENİ GRAFT
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Emine TURAN

Danışman: Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI

BURDUR, 2016

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Emine TURAN tarafından **Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI** yönetiminde hazırlanan "**Soya Yağı Esaslı Bazı Yeni Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 22/04/2016

Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI (Başkan)

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

Prof. Dr. Baki HAZER (Jüri Üyesi)

Bülent Ecevit Üniversitesi

Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN (Jüri Üyesi)

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun _____ Tarih ve _____ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

.....
Yrd. Doç. Dr. İskender SOYASLAN

Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **"Soya Yağı Esaslı Bazı Yeni Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu"** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

22/ 04/ 2016

Emine TURAN

TEŞEKKÜR

Yalnızca bu tez çalışmamda değil, ihtiyaç duyduğum her anda desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarına önemli bilimsel katkı sağlayan, vaktini ve sabrını esirgemeyen değerli hocam Sayın **Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI**' ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışma süresince tezin planlanması ve değerlendirilmesinde her türlü imkan ve olanaklarını paylaşan değerli hocam **Prof. Dr. Baki HAZER**' e şükranlarımı sunarım.

Çalışmam süresince benim yanımda olan her türlü desteği veren arkadaşlarım **Diğdem TRAK, Ece MURAÇAL, Derya KILIÇ, Özge ERÖZDERİM** ve **Hümeysra KARUL**' a çok teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca yanımda her zaman var olan, tüm sıkıntımı paylaşan, geçirdiğim zorluklarda beni destekleyip cesaretlendiren ve hangi konu olursa olsun muhakkak ellerinden geleni en üst düzeyde yapan çok sevdiğim ailem; annem; **Bayram Ayşe TURAN**' a, babam; **Salih TURAN**' a, kardeşim; **Ezgi TURAN**' a ve kuzenim; **Fadime TURAN**' a sonsuz teşekkür ederim.

Nisan, 2016

Emine TURAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	i
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimerler.....	3
2.1.1. Polimerizasyon Yöntemleri.....	3
2.1.1.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyonu.....	3
2.1.1.2. Katılma Polimerizasyonu.....	4
2.2. Bitkisel Yağlar.....	5
2.2.1. Trigliserit Yağlarının Yapısı.....	6
2.2.2. Yağların Ootoksidasyonu.....	9
2.2.3. Ootoksidasyon Mekanizması.....	12
2.2.4. Ootoksidede Çoklu Doymamış Yağlar / Yağ Asitler.....	13
2.3. Yağ Bazlı Polimerler.....	13
2.3.1. Yağ/Yağ Asitlerinin Doğrudan Polimerizasyonu.....	14
2.3.2. Ootoksidede Yağlar Kullanılarak Elde Edilen Polimerler.....	15
2.4. Bitkisel Yağların Endüstriyel Uygulamaları.....	17
2.5. Poliüretanlar.....	18
2.6. Soya Yağı.....	20
2.6.1. Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri.....	20
2.6.2. Soya Yağ Bazlı Polimerler.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1. Materyal.....	28
3.2. Kullanılan Aletler.....	29
3.3. Yöntem.....	30
3.3.1. Ootoksidede Soya Yağının Dietanolamin İle Hidroksillenmesi.....	30
3.3.2. Hidroksil Numarası Tayini.....	30
3.3.3. Hidroksillenen Soya Yağı İle Metakriloil Klorür Sentezi (MSO).....	31
3.3.4. Metakriloil Soya Yağı ve Metakriloil Keten Tohumu Yağının Stiren Veya Metilmetakrilat İle Graft Kopolimerizasyonu.....	31
3.3.5. Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması.....	31
3.3.6. Poliüretan Sentezi.....	32
3.3.7. Şişme Testleri.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Ootoksidede Soya Yağının Dietanolamin İle Hidroksillenmesi.....	33
4.1.1. Hidroksil Numarası Tayini.....	35
4.2. PMSO-g-PMMA, PMSO-g-PS, PMLO-g-PMMA ve PMLO-g-PS Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	35
4.3. Poliüretan Sentezi.....	40
4.4. Kopolimerlerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.....	43
4.4.1. FTIR Analizleri.....	43
4.4.2. ¹ H NMR Analizleri.....	48

4.5. Kopolimerlerin Isıl Özellikleri.....	52
4.5.2. DSC Analizleri	54
4.5.3. Şişme Testleri.....	56
5. SONUÇ	58
KAYNAKLAR.....	61
EKLER	68
EK-1. IR Spektrumları.....	68
EK-2. NMR Spektrumları.....	76
EK-3. TGA Eğrileri	81
EK-4. DSC Termogramları.....	87
EK-5. GPC Kromatogramı	91
ÖZGEÇMİŞ.....	93



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyonla polimer molekül oluşumu	3
Şekil 2.2. Vinil monomeri için radikalik katılma polimerleşmesinin büyüme basamağı	5
Şekil 2.3. Yağ / yağ asitlerinin yapısı.....	7
Şekil 2.4. Trigliseritlerin yapısı.....	9
Şekil 2.5. Trigliseritlerin sentezi	9
Şekil 2.6. Polimerik yağ/yağ asidi peroksitleri ve polimerik yağ/yağ asit kopolimerleri oluşumu.....	10
Şekil 2.7. Otooksidasyon mekanizması	12
Şekil 2.8. Linoleik asit yapısı	20
Şekil 2.9. Oleik asit yapısı.....	21
Şekil 2.10. Linolenik asit yapısı	21
Şekil 2.11. Palmitik asit yapısı	21
Şekil 2.12. Stearik asit yapısı	22
Şekil 2.13. Otooksidasyon sırasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit ve epoksit oluşum mekanizması ve kopolimer oluşumu	25
Şekil 4.1. DEA kullanılarak polimerik otookside soya yağının hidroksillenme reaksiyonu	34
Şekil 4.2. Metakriloil soya yağı reaksiyonu	36
Şekil 4.3. Bitkisel yağ bazlı graft kopolimerlerin sentezi	37
Şekil 4.4. Poliüretan sentezi	42
Şekil 4.5. Elde edilen komonomerlerin FT-IR Spektrumları a) Metakriloil soya yağı b) Hidroksile soya yağı	44
Şekil 4.6. Elde edilen kopolimerlerin FT-IR Spektrumları a) ET-55 b) ET-57 c) MLO d) PLO.....	44
Şekil 4.7. Elde edilen kopolimerlerin FT-IR Spektrumları a) ET-20 b) ET-21 c) ET-22 d) ET-23	45
Şekil 4.8. Psy-OH/PEG-PPG/HMDI (ET-69/1) çapraz bağlı poliüretanların FT-IR Spektrumu	46

Şekil 4.9. Psy-OH/PEG-PPG/HMDI (ET-69/2) çözünebilir poliüretanların FT-IR Spektrumu	46
Şekil 4.10. Psy-OH/ PPG/HMDI (ET-70/1) çapraz bağlı poliüretanların FT-IR Spektrumu	47
Şekil 4.11. Psy-OH/ PPG/HMDI (ET-70/2) çözünebilir poliüretanların FT-IR Spektrumu	47
Şekil 4.12. Bazı polimerlerin ¹ H NMR Spektrumları a) Psy-OH b) MSO	49
Şekil 4.13. Bazı polimerlerin ¹ H NMR Spektrumları a) PMSO-g-PMMA b) PMSO-G-PS	50
Şekil 4.14. Metakriloil keten tohumu yağı (MLO) ¹ H NMR Spektrumu.....	51
Şekil 4.15. Soya yağı ve soya yağı esaslı kopolimerlerin TGA Eğrileri.....	53
Şekil 4.16. Keten tohumu yağı ve keten tohumu yağı esaslı kopolimerlerin TGA Eğrileri	53
Şekil 4.17. Bazı kopolimerlerin DSC Termogramları a) PMSO-g-PMMA b) PMSO-g-PS	54
Şekil 4.18. Bazı kopolimerlerin DSC Termogramları a) PMLO-g-PMMA b) PMLO-g-PS.....	55
Şekil 4.19. Poliüretanların sudaki şişme oranları	57
Şekil 4.20. Poliüretanların kloroformdaki şişme oranları	57
Ek 1-Şekil 4.1. Hidroksile Soya Yağı (Psy-OH) ve hidroksile soya yağı-metakriloil klorür (MSO) FT-IR Spektrumu	68
Ek 1-Şekil 4.2. PMSO-g-PMMA (ET-20) FT-IR Spektrumu	68
Ek 1-Şekil 4.3. PMSO-g-PMMA (ET-21) FT-IR Spektrumu	69
Ek 1-Şekil 4.4. PMSO-g-PS (ET-22) FT-IR Spektrumu	69
Ek 1-Şekil 4.5. PMSO-g-PS (ET-23) FT-IR Spektrumu	70
Ek 1-Şekil 4.6. PMLO-g-PMMA (ET-55) Kopolimerinin FT-IR Spektrumu	70
Ek 1-Şekil 4.7. PMLO-g-PS (ET-57) Kopolimerinin FT-IR Spektrumu	71
Ek 1-Şekil 4.8. Hidroksile keten tohumu yağı (PLO) FT-IR Spektrumu	71
Ek 1-Şekil 4.9. Metakriloil keten tohumu yağı (MLO) FT-IR Spektrumu.....	72
Ek 1-Şekil 4.10. ET-69/1 çapraz bağlı poliüretanların FT-IR Spektrumu.....	72
Ek 1-Şekil 4.11. ET-69/2 çözünen poliüretanların FT-IR Spektrumu.....	73
Ek 1-Şekil 4.12. ET-70/1 çapraz bağlı poliüretanların FT-IR Spektrumu.....	73
Ek 1-Şekil 4.13. ET-70/2 çözünen poliüretanların FT-IR Spektrumu.....	74
Ek 1-Şekil 4.14. ET-71/2 çözünen poliüretanların FT-IR Spektrumu.....	74
Ek 1-Şekil 4.15. ET-72/1 çapraz bağlı poliüretanların FT-IR Spektrumu.....	75

Ek 2-Şekil 4.16. Hidroksile soya yağı (Psy-OH) ¹ H NMR Spektrumu	76
Ek 2-Şekil 4.17. Metakriloil soya yağı (MSO) ¹ H NMR Spektrumu	77
Ek 2-Şekil 4.18. Hidroksile soya yağı –metakriloil klorür-polimetilmetakrilat (PMSO-g-PMMA) kopolimerleri ¹ H NMR Spektrumu.....	78
Ek 2-Şekil 4.19. Hidroksile soya yağı –metakriloil klorür-polistiren (PMSO-g-PS) kopolimerleri ¹ H NMR Spektrumu	79
Ek 2-Şekil 4.20. Metakriloil keten tohumu yağı (MLO) ¹ H NMR Spektrumu	80
Ek 3-Şekil 4.21. PMSO-g-PMMA(ET-21) kopolimerinin TGA Eğrileri.....	81
Ek 3-Şekil 4.22. PMSO-g-PS (ET-22) kopolimerinin TGA Eğrileri	82
Ek 3-Şekil 4.23. PMLO-g-PMMA (ET-55) kopolimerinin TGA Eğrileri	82
Ek 3-Şekil 4.24. PMLO-g-PS (ET-57) kopolimerinin TGA Eğrileri	83
Ek 3-Şekil 4.25. ET-69/1 blok kopolimerinin TGA Eğrileri.....	83
Ek 3-Şekil 4.26. ET-69/2 blok kopolimerinin TGA Eğrileri.....	84
Ek 3-Şekil 4.27. ET-70/1 blok kopolimerinin TGA Eğrileri.....	84
Ek 3-Şekil 4.28. ET-70/2 blok kopolimerinin TGA Eğrileri.....	85
Ek 3-Şekil 4.29. ET-71/2 blok kopolimerinin TGA Eğrileri.....	85
Ek 3-Şekil 4.30. ET-72/1 blok kopolimerinin TGA Eğrileri.....	86
Ek 4-Şekil 4.31. PMSO-g-PMMA (ET-21) kopolimerinin DSC Termogramları	87
Ek 4-Şekil 4.32. PMSO-g-PS (ET-22) kopolimerinin DSC Termogramları.....	87
Ek 4-Şekil 4.33. ET-55 kopolimerinin DSC Termogramları.....	88
Ek 4-Şekil 4.34. ET-57 kopolimerinin DSC Termogramları.....	88
Ek 4-Şekil 4.35. ET-69/1 blok kopolimerinin DSC Termogramları	89
Ek 4-Şekil 4.36. ET-69/2 blok kopolimerinin DSC Termogramları	89
Ek 4-Şekil 4.37. ET-70/1 blok kopolimerinin DSC Termogramları	89
Ek 4-Şekil 4.38. Et-70/2 blok kopolimerinin DSC Termogramları.....	90
Ek 5-Şekil 4.39. PMSO-g-PMMA(ET-21) kopolimerinin GPC Kromatogramı.....	91
Ek 5-Şekil 4.40. PMSO-g-PS (ET-23) kopolimerinin GPC Kromatogramı.....	91
Ek 5-Şekil 4.41. PMSO-g- PS (ET-22) kopolimerinin GPC Kromatogramı.....	91
Ek 5-Şekil 4.42. PMSO-g-PMMA (ET-20) kopolimerlerinin GPC Kromatogramı.....	92
Ek 5-Şekil 4.43. PMLO-g-PMMA (ET-59) kopolimerlerinin GPC Kromatogramı	92
Ek 5-Şekil 4.44. PMLO-g-PS (ET-62) kopolimerlerinin GPC Kromatogramı	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Doğada bulunan önemli yağ asitleri ve bazı özellikleri.....	6
Çizelge 2.2. Bazı sıvı yağların yağ asidi bileşimi	8
Çizelge 4.1. Dietanolamin ile oksitlenmiş polimerik soyayağı ve keten tohumu yağının hidroksillenmesi	33
Çizelge 4.2. Titrimetrik yöntemle hidroksil sayısı tayini	35
Çizelge 4.3. Kopolimerlerin reaksiyon şartları ve sonuçları	39
Çizelge 4.4. Poliüretanların reaksiyon şartları ve sonuçları	41
Çizelge 4.5. Graft kopolimerlerin TGA sonuçları.....	52
Çizelge 4.6. Poliüretanların su ve kloroformdaki % şişme oranları.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FT-IR	: Flourier Transform Infrared Spektrometre
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrometresi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permission Chromatography)
J	: ¹ H NMR spektrumunda sinyal yarıma sabiti
kDa	: Kilodalton
MeOH	: Metanol
MMA	: Metil metakrilat
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
MSO	: Metakriloil Soya yağı
M_v	: Viskoziye ortalama molekül ağırlığı
M_w / M_n	: Molekül ağırlığı dağılımı
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_z	: Z ortalama molekül ağırlığı
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
PHA	: Poli(3-hidroksialkanoat)
PLO	: Keten tohumu yağı
PMLO-g-PMMA	: Polimetakriloil keten tohumu yağı-g-polimetil metakrilat
PMLO-g-PS	: Polimetakriloil keten tohumu yağı-g-polistiren
PMSO-g-PMMA	: Polimetakriloil soya yağı-g-polimetil metakrilat
PMSO-g-PS	: Polimetakriloil soya yağı-g-polistiren
Psy-OH	: Hidroksile Soya Yağı
PU	: Poliüretan
PUFA	: Çoklu Doymamış Yağ Asidi
S	: Stiren
T_c	: Kristallenme sıcaklığı
T_d	: Bozunma sıcaklığı
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Soya Yağı Esaslı Bazı Yeni Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Emine TURAN

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Birten ÇAKMAKLI

Nisan, 2016

Bu çalışmada; doymamış yağların otooksidasyon ile hidroksillenmesinden PPG, PPG/PEG ile poliüretan eldesi ve vinil monomerleri (MMA, S) ile kopolimer eldesini içermektedir.

Kopolimerlerin eldesi için; otookside soya yağı ve otookside keten tohumu yağı polimerik peroksitler dietanolamin tepkimesinden soğuk suda çözünebilir hidroksillenen soya yağı ve hidroksillenen keten tohumu yağı polimerleri elde edildi. Hidroksillenen soya yağı ve hidroksillenen keten tohumu yağı ile metakrilol klorürün reaksiyonundan metakrilol soya yağı (MSO) ve metakrilol keten tohumu yağı (MLO) komonomerleri sentezlendi. Bu komonomerlerin metil metakrilat (MMA) ve stiren (S) gibi vinil monomerler ile serbest radikal polimerizasyonu sonucunda PMSO-g-PMMA, PMSO-g-PS, PMLO-g-PMMA ve PMLO-g-PS elde edildi. Bu kopolimerlerin yapısındaki soya yağı ve keten tohumu yağı plastikleştirici olarak hareket eder. İlave olarak, otookside soya yağından sentezlenen çeşitli oranlardaki hidroksile soya yağı ve polipropilen glikol (PPG) veya polipropilen glikol-poliyeten glikol (PPG/PEG) ile heksametilen diizosiyanatın (HMDI) reaksiyonundan elde edildi. Yapısal farklılıklarından dolayı sert ve yumuşak blokların bulunduğu poliüretan elastomerler blok kopolimerlerdir. Elde edilen kopolimer ve poliüretanların yapısı FTIR, ¹H NMR, elementel Analiz, molekül ağırlığı GPC, termal karakterizasyonu TGA ve DSC teknikleri kullanılarak yapıldı ve çapraz bağlı polimerlerin sudaki % şişme oranları belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Polimer, Soya Yağı, Kopolimer, Poliüretan,

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ YÖNETİM BİRİMİ tarafından 0224-YL-14 proje numarası ile desteklenmiştir.

SUMMARY

M. Sc. Thesis

Synthesis and Characterization of Some Novel Graft Copolymers based on Soybean Oils

Emine TURAN

**Mehmet Akif Ersoy Universty
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Birten ÇAKMAKLI

April, 2016

This study involved the copolymer obtained with vinly monomers (MMA, S) and the polyurethane obtained with PPG, PPG/PEG by hydroxylation with autooxidation of unsaturated fats.

For obtaining copolymers; autoxidized soya oil and autoxidized linseed oil polymeric peroxides were reacted with diethanol amine to obtain a cold water soluble hydroxylated soya oil or hydroxylated linseed oil polymers. The methacryloyl soybean oil (MSO) and methacryloyl linseed oil (MLO) comonomers were synthesized using the reaction between methacryloyl chloride with hydroxylated soybean oil and hydroxylated linseed oil respectively. PMSO-g-PMMA and PMSO-g-PS, PMMA-g-PMMA and PMLO-g-PS were synthesized by radical polymerization of MSO and MLO with methyl methacrylate (MMA) and styrene (S). Soybean oil and linseed oil acts as a plasticizer in these copolymers. In addition, Polyurethane (PUR) were prepared by reacting, in various proportions hydroxylated polymeric soybean oil (PSyOH) synthesized from autoxidized soybean oil with polypropylene glycol (PPG) or polypropylene glycol-polyethylene glycol (PPG/PEG) in the presence of hexamethylene diisocyanate (HMDI). Segmented polyurethane elastomers are block copolymers with alternating soft and hard blocks that, due to structural differences. The polymers obtained were characterized by ¹H NMR, FTIR technique, elemental analysis thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC) techniques and swelling rate % measurements.

Key Words: Polymer, Soybean Oil, Copolymers, Polyurethane

The present M.Sc. Thesis was supported by Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Commission Under the Project number of 0224-YL-14.

1. GİRİŞ

Günümüzde en geniş alanda kullanım alanına sahip polimerler ve metal malzemeler en çok üretilen modern endüstriyel malzemelerdir. Teknolojik uygulamalarda, polimerik malzemeler metallerin yerini almaya başlanmıştır. Polimerlerin ve polimer türevlerinin çok fazla kullanım alanı bulunmalarının sebebi, düşük yoğunluğa sahip olmaları ile birlikte yüksek mekanik dayanıma ve esnekliğe, düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, düşük işleme maliyetine ve birçok önemli teknolojik özelliklere sahip olmasıdır (Zengin vd., 2005).

Polimerlerin petrol türevli atıkları çevreyi tehdit etmektedir. Her yıl 100 milyon tondan fazla üretilmekle olan polipropilen, polistiren, polivinil klorür, polimetilmetakrilat ve polietilen miktarlarının yaklaşık yarısı ambalaj malzemesi kullanılmaktadır. Bu ambalaj malzemeleri kısa sürede atık olarak oluşur ve doğada çok uzun zamanda bozunduğundan dolayı canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir (Hazer, 2006).

Polimer atıklarının bozunma sürelerinin yüksek olması çevre kirliliğinin artmasına neden olması günümüzün önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. Bu sebeple çevreye herhangi bir etkisi olmayan biyobozunur ve biyoyumlu malzemeye duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Biyobozunur malzemeler farklı birçok kaynaktan elde edilebilmektedir (Hazer vd., 1998; Park vd., 1998; Hany vd., 2004). Yenilebilir kaynak olarak doğal bitkilerden elde edilen keten tohumu yağı, soya yağı, hint yağı ve ayçiçeği yağı gibi yağlar biyopolimer eldesi için daha düşük maliyetli olması bakımından uygun kaynaklardandır (Li vd., 2000).

Soya yağı, %51 linoleik asit, %25 oleik asit, %11 palmitik asit, %9 linolenik asit, %4 stearik asit içermekte ve molekül başına ikili bağların ortalama sayısı 4,6 olan bir trigliserittir. Soya yağı, güneş ışığı altında ve havada bulunan oksijenle epoksidasyon, peroksidasyon ve pereoksidasyon yoluyla polimerik yağ/ yağ peroksidi oluşturmak üzere polimerleştirilebilmektedir. Çoklu doymamış yağ zincirlerinde, iki çift bağ arasındaki metilen gruplarından hidrojenin tutulmasıyla polimerik yağ peroksitleri oluşmaktadır. Oluşan polimerik yağ peroksiti, biyobozunur yeni malzeme elde etmek için vinil monomerleri ile polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Biyoyumlu olan biyobozunur malzemelerin medikal uygulama alanları bulunmaktadır. Bitkisel yağların modifiye edilmesiyle bakteri ve protein yapışması incelenerek doku mühendisliği, ilaç salınımlarında etkinliğini belirleme üzerine malzeme üretimi araştırılmıştır (Çakmaklı vd., 2005).

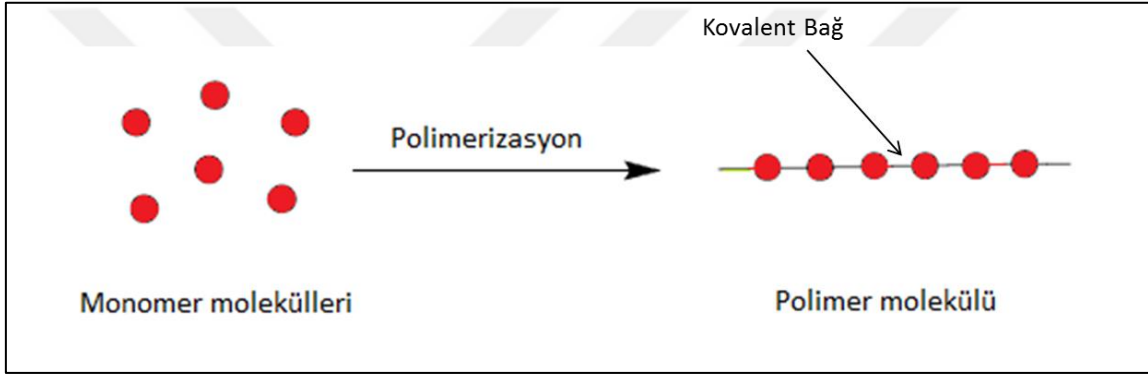
Bu çalışmada soya yağı ve keten tohumu yağında buluna trigliseritlerin hidrofobik yapılarının dietanolamin (DEA) kullanılarak hidroksillenmesi, yeni kopolimerler ve poliüretanların yapısına hidrofobik-hidrofilik özellikler kazandırması ile hidrolitik ve termal kararlılık gibi mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan polimerik malzemeler sentezi amaçlanmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

Monomer; birbirlerine kovalent bağlarla bağlanan reaksiyona girdiklerinde polimerleri oluşturan küçük molekül kimyasal maddelerdir. Polimer; kovalent bağlarla birbirlerine bağlanan çok sayıda monomerin oluşturduğu büyük moleküle verilen addır. Polimerler; kolay şekillendirilebilen, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, hafif, ucuz, değişik amaçlarda kullanıma uygun, korozyona uğramayan ve kimyasal açıdan inert olan maddelerdir. Bu üstün özellikleri kimya, makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların ilgisini çeken malzemelerdir (Saçak, 2002).



Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyonla polimer molekül oluşumu

2.1.1. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerler oluşum tepkimelerine göre iki ana başlıkta toplanmaktadır. Bunlar; katılma ve basamaklı (kondenzasyon) polimerleridir (Yeşilyurt, 2007). Karboksilli asit, hidroksil, amin gibi en az iki reaktif grup içeren bir ya da iki ayrı monomerden çıkılarak basamaklı büyüme polimerleşmesi ile elde edilen polimerlere kondenzasyon polimerleri denir. Katılma polimerleri de aktif merkez oluşturulup bir katalizör yardımıyla bir bu merkez üzerinden yürüyen zincir reaksiyonu ile elde edilen polimerlere denir (Baysal, 1994).

2.1.1.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyonu

Benzer ya da farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin, küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir (Çetin, 2013). Basamaklı polimerler (kondenzasyon); Friedel-Crafts tepkimesi, Michael katılması, Diels-Alder katılması ve

kondensasyon tepkimeleri ile sentezlenebilir (Beşergil, 2008). Basamaklı polimerizasyonda genel olarak bifonksiyonel grup olan –OH, –COOH, –NH₂ gibi monomerler kullanılır. Polimerizasyon fonksiyonel gruplar bulunduran monomerler arasında adım adım ilerler. Monomer birbiriyle birleşmesi sonucu dimerleri, dimerler farklı monomerlerle birleşmesi trimerleri ve tetramerleri oluştururlar. Bu şekilde zincirler büyür ve oluşan polimerin molekül ağırlığı yavaş yavaş artar. Bu tepkime sonuna kadar devam eder.

Poliüretanlar, poliimitletler, poliesterler, poliamitletler, amino reçineler, fenolik reçineler, basamaklı polimerizasyonu ile sentezlenir (Saçak, 2002).

2.1.1.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu, monomerde bulunan çift bağlarının basınç, belirli sıcaklık ve katalitik etki koşullarında açılmasıyla oluşan ürünün mol kütlesine bağlı oranlarda birleşmesiyle oluşmaktadır (Ekşi, 2007). Katılma polimerizasyonunda doymamış yapıda olan vinil bileşikler (CH₂=CHR) en uygun monomerlerdir. Çift bağ bulunduran bileşikler π -bağlarının özelliği sebebiyle iyonik başlatıcılarla ya da serbest radikalik başlatıcılarla rahat bir şekilde etkileşmesiyle polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler oluştururlar. Bu polimerizasyonunda monomerler giderek büyüyen polimer zincirine birer birer ve hızla katılırlar. Asetilenler, olefinler (alkenler), aldehyitler vb. moleküller katılma polimerizasyonuna yatkın kimyasallardandır (Yeşilyurt, 2007).

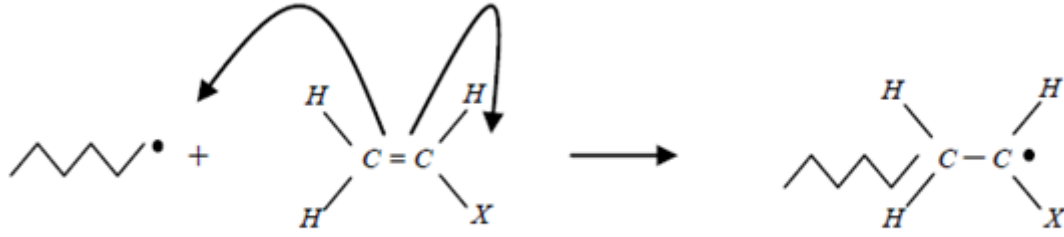
Katılma polimerizasyonun iki çeşit başlatma yöntemi vardır. Bunlar;

- Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu
- İyonik Katılma Polimerizasyonu

Serbest Radikalik Polimerizasyon

Radikalik katılma polimerizasyonunda polimer zincirlerinin aktif uçlarında bulunan ortaklanmamış elektronlar yani radikallerdir. Büyümekte olan polimer zincirine yeni monomerin katılması ile zincir ucuna bu elektron yeniden aktarılır ve zincir büyümesini devam eder (Yeşilyurt, 2007). Radikalik polimerizasyon başlama, ilerleme ve sonlanma adımları üzerinden ilerler (Allı, 2014). Bu sebeple polimerizasyonunun başlatılabilmesi için monomer bulunduğu sistemde serbest radikal oluşturabilen bir etken kullanılmalıdır. Polimerizasyonu başlatabilecek olan serbest radikaller; bazı fiziksel etkenler (ısı, ışık ve UV ışınları, yüksek enerjili ışınlar, elektrokimyasal yöntemler) ya da azo bileşikleri,

organik peroksitler, organometalik bileşikler, redoks başlatıcılar gibi kimyasal maddelerden yararlanılarak üretilir (Yeşilyurt, 2007).



Şekil 2.2. Vinil Monomeri İçin Radikalik Katılma Polimerleşmesinin Büyüme Basamağı (Çetin,2013)

İyonik Katılma Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda süstitüe grupların etkisi ile çift bağıın etrafında yüklü biryapı oluşmaktadır. Zincir polimerizasyasyonu radikalik katyonik veya anyonik olarakgerçekleşebilmektedir. Zincirpolimerizasyonu koordinasyonkompleks yapıcı ajanlar ve iyonlar üzerinden yürüyebilir. İyonik katılma polimerizasyonu genel olarak katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojensistemleri içermektedir. Radikal polimerizasyonuna göre reaksiyon hızı çok hızlıdır. Bazı durumlarda polimerizasyon işlemi reaksiyon hızını kontrol etmek için çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir (Deligönül, 2006).

2.2. Bitkisel Yağlar

Yağlar, canlı yapısının temel birimi sayılan hücrelerin oluşmasında ana bileşenlerden biridir. Yağlar genel olarak hayvansal ve bitkisel kaynaklı olmak üzere iki ana gruptur. Yemelik yağların yaklaşık olarak % 71'i bitkisel kaynaklı yağlardır (Uluata, 2010). Bitkisel yağlar, bitkilerin çekirdek, meyve, tohum taneleri ve filiz içinde biriken yağ asitlerinin gliserinle birlikte oluşturdukları esterlerdir ve normal oda sıcaklığı altında sıvı yağ halindedir (Balo, 2008). Trigliserit denilen esterler yağların yapıtaşını oluşturmaktadır. Trigliserit moleküllerinde de reaktif grupları büyük bir oranda yağ asidi radikallerini oluşturmaktadır ve gliseritlerin, yağların karakterlerini büyük ölçüde yağ asitlerinin etkiledikleri bilinmektedir (Danışman, 2008).

Çizelge 2.1. Doğada bulunan önemli yağ asitleri ve bazı özellikleri.

Yağ asidi	Karbon atomlarının sayısı	Çift bağların sayısı	Formül	Yapı
Miristik asit			$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmitik asit			$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Palmitoleik asit	16	1	$C_{16}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
Stearik asit			$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Oleik asit	18	1	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linoleik asit	18	2	$C_{18}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linolenik asit	18	3	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3CH_2CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
α -Eleostearik asit		3	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_3CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Risinoleik asit	18	1	$C_{18}H_{33}O_3$	$CH_3(CH_2)_4CH-CH(CH_2)-CH=CH(CH_2)_7COOH$ O
Vernolic asit			$C_{18}H_{32}O_3$	$CH_3(CH_2)_4-CH-CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$ O
Likanik asit	18	3	$C_{18}H_{28}O_3$	$CH_3(CH_2)_3CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-C(=O)OH$ O

2.2.1. Trigliserit Yağlarının Yapısı

Bitkisel yağlar, kaynak ve bileşimi açısından çeşitlidir. Bitkisel yağlar tohumlar, fındık, tahıl tohumu, meyve mezokarbu vb. kaynaklardan üretilmiştir. Bitkisel yağlar başlıca triaçilgliseroller, stereol, yağda çözünen vitaminler, klorofil içeren pigmentler ve karotenoidler, lignin, fosfolipid, serbest yağ asitleri, mono ve diaçilgliserol içeren fenolik bileşikler içermektedir (Kamal-Eldin, 2006).

'Yağ' kelimesi normal sıcaklıklarda sıvı olan trigliseritler için kullanılmaktadır. Bitkilerin suda çözünmeyen ürünleri ikiye ayrılır:

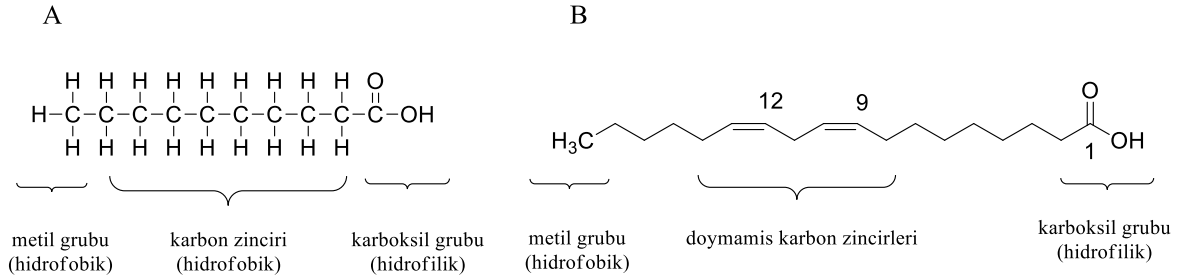
1. Basit lipidler: Çeşitli alkollerin yağ asidi esterleri.

a) Yağlar: gliserol yağ asidi esterleri ve yağlar, sıvı halde yağlar.

b) Mumlar: yüksek moleküler ağırlıklı monohidrik alkoller ile yağ asitlerinin esterleri.

2. Karmaşık lipidler: bir alkol ve bir yağ asit grubu içeren ester.

Yağ asitleri, başlıca doğal katı ve sıvı yağlar içinde esterler olarak meydana gelebilir, ancak serbest yağ asitleri, plazmada bulunan bir iletim şekli olarak esterlenmiş bir şekilde ortaya çıkabilir.



Şekil 2.3. Yağ / yağ asitlerinin yapısı

Yağ/yağ asit grubu yapısı Şekil 2.3' de trigliserit yapısını Şekil 2.5' de görülmektedir. Çizelge 2.2'de ise sıvı yağların yağ asit bileşimleri görülmektedir.

Şekil 2.3' de A ile belirtilen karbon zincirinde 10 karbon atomuna sahip doymuş serbest yağ asidi (FFA) olan kaprik asittir (C10: 0). Karbon zincir uzunluğu ancak diğer ucunda metil grubu (CH₃) bulunurken zincir sonunda karboksil grubu olmasıyla değişebilir. Karboksil grubu molekülü amfipatik yapan, karbon zinciri ve bağlantı grubu metil hidrofobik iken su içerisinde çözüldüğü zaman hidrofilik olmasıdır. Trigliseritlerin yapısı aşağıdaki gibidir:

- CH₂–CH₂–CH₂–CH₂– (doymuş)
- CH₂–CH=CH–CH₂– (doymamış)
- CH₂–CH=CH–CH₂–CH=CH–CH₂– (izole edilen)
- CH₂–CH=CH–CH=CH–CH₂–CH₂– (konjuge)

Çizelge 2.2. Bazı sıvı yağların yağ asidi bileşimi

Yağ asidi Yağ	Palmitik asit %	Stearik asit %	Oleik asit %	Linoleik asit %	Linolenik asit %	Risinoleik asit %	Likanik asit %	Diğer %
Hint Yağı	1.5	0.5	5	4	0.5	87.5	-	-
Keten Tohumu Yağı	5	4	22	17	52	-	-	-
Oitikika Yağı	6	4	8	8	-	-	74	-
Palmiye Yağı	39	5	45	9	-	-	-	2
Kanola Yağı	4	2	56	26	10	-	-	2
Rafine çam sakızı Yağı	4	3	46	35	12	-	-	-
Soya Yağı	12	4	24	53	7	-	-	-
Ayçiçek Yağı	6	4	42	47	1	-	-	-

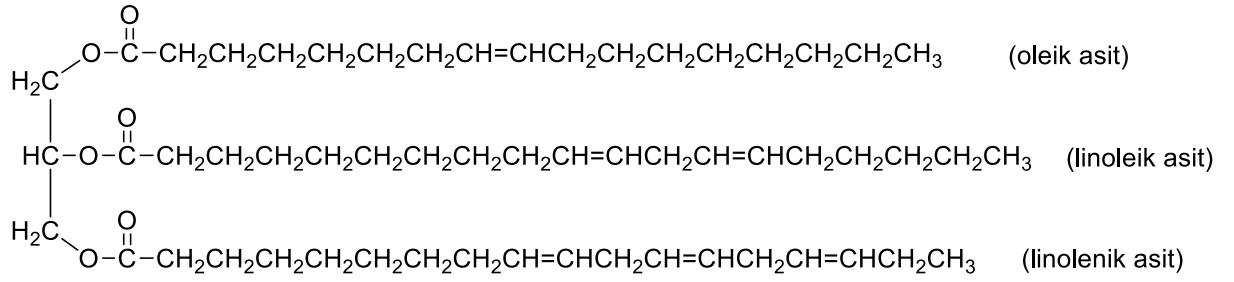
Yağ asitlerin dağılımına bağlı olarak, yağın her bir türü özel bir fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Yağ asidi ve yağ özelliklerini etkileyen en baskın parametre bir doymamışlık derecesidir (Güner vd., 2006). Doğal yağlardan oluşan yağ asitleri genellikle karbon atomlarının bir çift sayı içeren düz zincirli türevleridir. Zincir doymuş (çift bağ içermeyen) ya da doymamış (bir ya da daha fazla çift bağ içeren), olabilir. Yağ asitleri aşağıdaki alt bölümlere ayrılabilir;

1. Bir çift bağ içeren tekli doymamış asitler (monoetil, monoenoik).
2. İki ya da daha fazla çift bağ içeren çoklu doymamış asitler (polieten, polienoik).
3. Eikosanoidler, prostanoidler, lökotrienler (LT) ve lipoksinleri (LXS) içeren eicosa- (20 karbon) polienoik yağ asitlerinden türetilmiş bileşikler. Prostanoidler, prostaglandinler (PGs), prostasilin (PGIs) ve tromboksanlar (Txs) içerir (Robert vd., 2003).

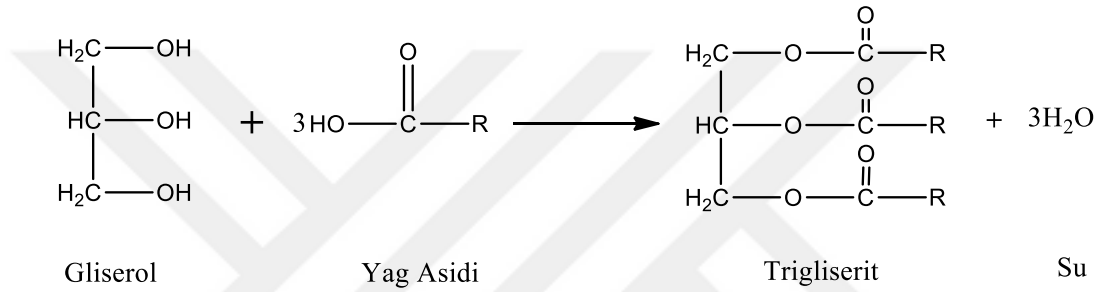
Yağlarda, doymamışlık derecesi sabunlaşamayan bileşenlerinden bileşiklerin miktarı ve kalitesinin yanı sıra kendi triaçilgliserollerini oluşturan yağ asitlerin miktarları açısından farklıdır. Bileşimlerdeki bu farklılıklar, kararlılık duyuşsal ve teknik kalitelerdeki farklılıkları da belirler (Kamal-Eldin, 2006).

Yağ asitleri bir molekül trigliserit yağının toplam ağırlığına 94-96% arasında gliserol ve üç molekül yağ asitlerinden elde edilen bir ester ürünüdür (Güner vd., 2006).

Trigliserit iki yolla yapay üretilebilir: ya gliserol ve yağ asitlerinin reaksiyonuyla ya da yaklaşan bakteriyel üretim yoluyla yapılabilir.



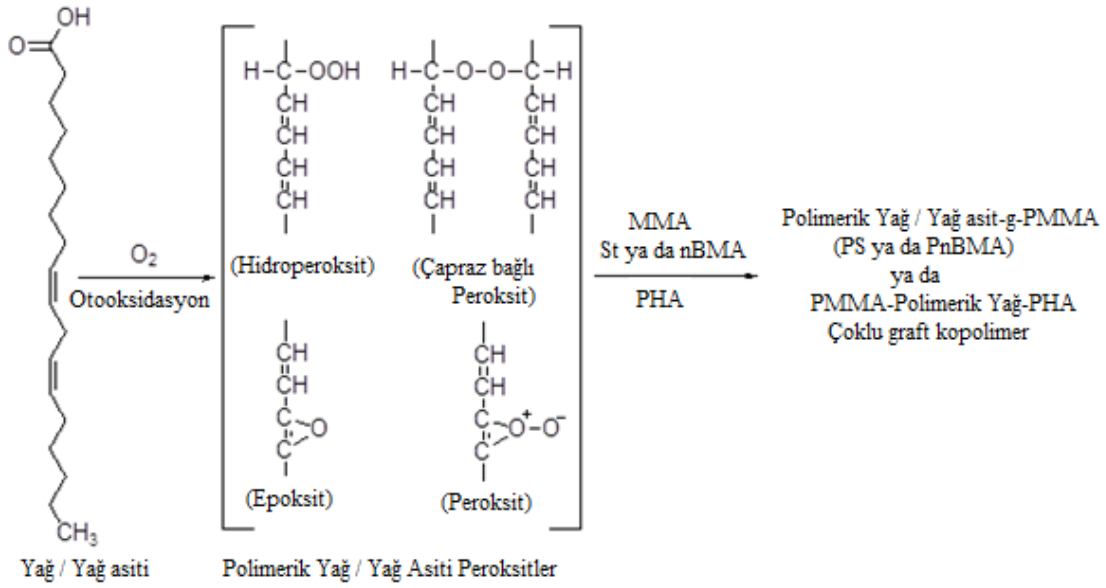
Şekil 2.4. Trigliseritlerin Yapısı



Şekil 2.5. Trigliseritlerin Sentezi

2.2.2. Yağların Otooksidasyonu

Otooksidasyon, açık havada veya oksijen ve/veya UV radyasyonu varlığında meydana gelen otooksidasyonla peroksit ve hidroperoksitler oluşur. Otooksidasyonun klasik bir örneği, dietil eter gibi basit eterlerin olmasıdır ve bunların peroksitleri tehlikeli patlayıcı olabilir. Oksijen ile reaksiyona sokularak malzemenin yavaş alevsiz olarak yakma kabul edilebilir. Bileşiklerin oksijenli türevlerine dönüştürülmesi için yararlı bir reaksiyon ve aynı zamanda arzu edilmediği zamanlarda oluştuğu için otooksidasyon önemlidir (otomobil lastikleri kauçuk yıkıcı çatlama gibi) (Robert vd., 2003).



Şekil 2.6. Polimerik yağ / yağ asidi peroksitleri ve polimerik yağ / yağ asit kopolimerleri oluşumu.

Oksijen varlığında, bunlar alkoksi ya da peroksit radikalleri olacaktır ve çapraz bağlanmış bir eter veya peroksit üretmeye orantısıyla değil birleştirilmesi yolu ile tepki vermelidir. Bu nedenle, iki veya daha fazla peroksit bağlarının parçalanması, genellikle bir çapraz bağ üretmek için gereklidir (Mayo vd., 1960). Yağların çapraz bağlamasında oksijen ve doymamış bileşiklerin serbest radikal polimerizasyonu peroksit radikalleri ile doymamış bileşiklerin transfer reaksiyonu (hidrojen atomlarının) ya da ilave edilmesini içerir.

Zincir reaksiyonları ile ekleme işlemleri çapraz bağlama mekanizmalarında çok etkilidir. Kendileri tarafından yapılan transfer işlemi çapraz bağlama, jelatin ve kurumaya neden olmaz. Radikaller tarafından çapraz bağlanma için tek mekanizma, eklenmesi dışında, radikal bir kombinasyonudur. İkinci işlem farklı moleküllerden gelmek zorunda olan her bir çapraz bağlama için iki radikal gerektirdiğinden verimsizdir. Oksijen en serbest radikal ile hızlı reaksiyonu bu radikallerin diğer reaksiyonları pratikte hariç oksijen varlığında çok daha hızlı gerçekleşir. Bu koşullar altında, serbest radikal mekanizma ile karbon-karbon bağı oluşumu, vinil polimerleştirmelerinde, yağların kurutulmasında, polimerlerin çapraz bağlanmasında, kauçuk ve benzin yaşlanmasında büyük ölçüde engellenir. Çapraz bağlama 50 °C altında yağların havayla kurutulması ile olur. Oksijen ile konjuge doymamış grupların kopolimerizasyonundan çok ortaya çıkar. Orijinal bir yağda

küçük konjugasyon varsa, oksidasyon sırasında izomerizasyon kurutma için gerekli bir ön hazırlıktır. Poliperoksitler ısı, ışık ve yaşlanma etkisi ile bozulabilir ve alkoksi radikalleri üretir. Eter çapraz bağlar ve filmin ileri oksidasyonu çift bağların eklenmesiyle üretilir. Onların daha fazla oksidasyon üretmesi yalnızca hidrojen transfer tepkimesiyle olur. Alkoksi radikallerin birçoğu peroksit grupları arasındaki karbon zincirinde 1,2-poliperoksitlerin parçalanması gerekir. Alkoksi radikalleri ile ikili bağların reaksiyonlarında, katılan konjuge sistemleri ile diğer hidrojen transferi tercih edilecektir. Bu nedenle kuruyan yağlardan filmler, ilk peroksit bağları daha sonra eter bağları ile birlikte tutulmalıdır (Mayo vd., 1960).

Çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) ve esterlerinin otooksidasyonunda yenilenen araştırmalar ilgi çekmiştir. PUFA ve esterleri oksidatif strese maruz kaldıklarında, birincil ürünlerin hidroperoksitler bulunmaktadır. Oksidasyon işlemi, çoklu yağ asitlerinin konjuge olmayan dien kısımlarının hedeflediği bir serbest radikal zincir reaksiyonudur. Oksidasyon pentadienil radikali üreten her iki ucun tuzakla kaplanması ya da merkezi (bis-allilik) konumunda bis-allilik hidrojen atomunun çıkarılması ile başlatılır (Porter vd., 1983). Birden fazla çift bağ olduğu zaman tek bir metilen ya da bis-allilik karbon ile ayrılmış alil konfigürasyonundadır. C18 esterleri için oksidasyon oranları otooksidasyon zincir reaksiyon dizisinin başlatılması için en reaktif bölgelerde iki ve üç-doymamış yağ asitleri içerdiği için C18:3 >> C18:2 >> C18:13 olarak bulunmaktadır. Oksidasyon oranı tüm çift bağların sayısı ile değil, bis-allilik bölgelerinin sayısı ile ilişkilidir (Ashby vd., 1998). Allilik konumu oleik asit esterlerinde çok daha düşük oksidasyon oranı açıklama daha az reaktiftir. Bis allilik bölgeleri peroksit radikalleri oluşturmak üzere oksijen ile doğrudan reaksiyona girebilen ve direkt olarak izomerize daha kararlı konjuge yapının oluşmasında serbest radikal oluşumu için yüksek reaktiviteye sahiptir. Peroksit ortam sıcaklığında bu yolla meydana gelebilir. Peroksit radikalleri, asitler ve aldehitler oluşturmak üzere parçalanabilir ya da dimer oluşturmak üzere diğer bir yağ asit zinciri ile reaksiyona girebilir. Böylece, peroksit ve asitler oluşturmada sıralı bir işlemde oligomerleri yavaş, çok aşamalı bir süreç yoluyla asit oluşumuna paralel olarak oluştururlar (Cosgrove vd., 1987; McCormick vd., 2010).

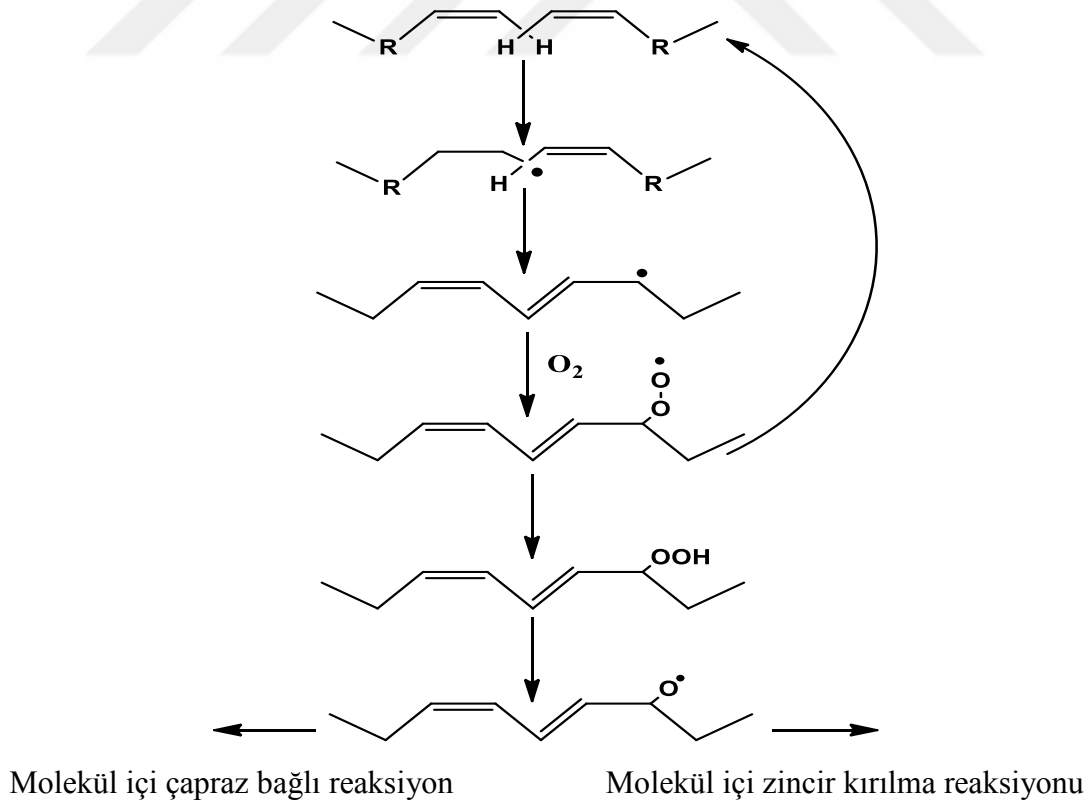
Farklı doymamışlık derecesi ile yağlar arasında okside edilebilir belirgin farklılıklar oksidasyon sıcaklığı arttıkça minimize edilebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon oranındaki artışın çok daha büyük olması oleat ve linoleat arasındaki oksidize farkından ve özellikle oleat oksidasyonu için başlatma maddeleri olarak oksitlenmiş linoleat radikallerinin işlevindedir. Triaçilgliserolün doymamışlık derecesinin yanı sıra, gliserol

kısımının yağ asidi konumu, düşük sıcaklıklarda oksidabilitesini etkileyebilir (Milas vd., 1929; Milas vd., 1932; Porter vd., 1980; Porter vd., 1981; Porter vd., 1994; Tallman vd., 2004).

2.2.3. Otooksidasyon Mekanizması

Çoklu doymamış yağ asitleri ve esterlerinin otooksidasyonu yenilenen araştırmaları ilgi çekmektedir. Yağ peroksidasyonu çeşitli biyolojik sistemlerde ilginç ve benzersiz özelliklere sahip peroksit ürünlerine yol açar (Porter vd., 1980). Konjuge olmayan linoleik esterlerin oksidasyonu ile konjüge hidroperoksitler üretilir (Mayo vd., 1960).

Otooksidasyon mekanizması başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşur. Başlama basamağında; doymamış yağ asidinden alil metil gurubundaki hidrojenin ayrılmasıyla başlar. Büyüme safhasında (ROO.); serbest radikal oksijenle tepkimeye girerek peroksit radikalleri oluşturmaktadır. Bu reaksiyonda işlem bitinceye kadar devam eder (Şekil 2.16). Sonlanma basamağında; iki radikal birleşir (Nawar vd., 1996; Güner vd., 2006). Okside edilmiş yağlar, genellikle iyi film oluşturma ve yüksek viskozite gibi özelliklerinden dolayı yağ esaslı bağlayıcılarda kullanılmaktadır (Bailey vd., 1996).



Şekil 2.7. Otooksidasyon mekanizması (Nawar vd., 1996)

2.2.4. Ootokside Çoklu Doymamış Yağlar / Yağ Asitler

Trigliserit yağlarının modifikasyonu için, oksipolimerizasyon yaygın yöntemlerden biridir. Çift bağ olan yağlar polimerizasyona uğradığında oksitlenir. Reaksiyon sırasında, çift bağlar harcanmıştır. Kuruyan yağlar ve oksitlenmiş numunelerin analizi için yeni yöntemler oksipolimerizasyon mekanizması ile incelenmiştir (Mallegol vd., 2000; Mallegol vd., 2000; Güner vd., 2006). Okside yağlar yağ bazlı bağlayıcıların üretiminde yüksek viskozite ve iyi bir film özelliklerine sahip nihai ürün vermek için yaygın bir şekilde kullanıldı. Böyle viskozite ve yoğunluk gibi bazı fiziksel özelliklerinin bilgileri tasarım ve proses kontrol noktasında gereklidir. Bu özelliklerin reaksiyon sırasında nasıl değişeceği takip edilmelidir. Ayrıca, bir kinetik incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırası ve hız sabiti belirlenmiştir (Güner vd., 2006).

2.3. Yağ Bazlı Polimerler

Son yıllarda, doğal yağlar, yağ asitler ve bunların türevleri daha çok çevre dostu hammaddelerin monomer ve polimer malzemeler hazırlanması için hammadde olarak önemli bir ilgi çekmektedirler (Meier vd., 2007; Allı vd., 2010).

Yağların mekanik, termal, kimyasal ve fiziksel özellikleri değiştirilerek yeni polimerler elde etmek için yağlara modifikasyonlar uygulanılmaktadır ve doğal yağlardan türetilen polimerik malzemeler üzerindeki çalışmaların çoğu fonksiyonelleştirilmiş yağlar içerisinde yer alır.

Trigliserit yağların yapısında yağ asitlerin bağlı fiziksel özellikleri yaygın olarak değişiklik gösterdiğinden trigliserit yağının seçimi, polimer özelliklerinde önemli bir rol oynar (Cakmaklı vd., 2004; Cakmaklı vd., 2005; Cakmaklı vd., 2007; Cakmaklı vd., 2007). Doymamış yağlarda bulunan çift bağlar yağları kaplama malzemesi olarak kullanışlı yapmaktadır. Ancak yağlarda bulunan hidroksil, epoksi veya karboksil grupları gibi daha reaktif grupların olmaması yüzünden yüksek molekül ağırlıklı maddelere dönüştürülemezler (Lligadas vd., 2006). Bu sebepten dolayı yağlara oksidasyon ve hidroksilleme gibi modifikasyon işlemleriyle fonksiyonellik katarak poliamitler, poliesterler, akrilik reçineler, epoksi reçineler, poliesteramitler ve poliüretanlar hazırlanabilir. Polidoymamış yağlar otoksidasyon yoluyla modifikasyona uğratılmasıyla polimerik yağ peroksitleri elde edilebilmektedir (Acar, 2011).

Polimer malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri onların morfolojisi, yapısı ve iç değişiklikler ve moleküler hareketlerine karşılık gelen gevşeme süreçlerine son derece

bağlıdır. Geniş bir sıcaklık aralığında dinamik mekanik ölçümler, bu gibi malzemelerin yapısı, morfoloji ve polimerik malzemelerin muhtemel uygulamalar arasındaki ilişkiyi ve viskoelastik davranışını anlamada yararlı bilgiler sağlar (Li vd., 2000). Bitkisel yağlar boya ve baskı mürekkepleri için genellikle termal olarak bir aracı sağlamak üzere polimerize edilir. İzomerizasyon oluşumları, ısı işleminde molekül içi ve moleküller arası bağlar içeren uygun özelliklere sahip bir ürün tasarımında önemlidir. Diferansiyel tarama kalorimetresi ile bulunmuştur. Çeşitli bitkisel yağların termal polimerizasyonda metalik katalizörler varlığında ve/veya düşük sıcaklıklarda kuru hava ile temizleme altında aktif hale getirilebilir. Fırınlanmış bitkisel yağ sistemlerinin sertlik testi de niteliksel çapraz bağlanma derecesini belirlemek amacıyla yürütülmüştür (Wang vd., 1999).

Doymamış yağ bazlı polimerler ve kopolimerler birçok polimerizasyon teknikleri kullanılarak elde edilebilir. Biyolojik olarak parçalanabilir polimerler, iki yöntem ile üretilebilir.

1) Bitki ve balık yağları kullanılarak bazı mikroorganizmalar tarafından enerji rezervi malzemesi olarak poli (3-hidroksialkanoat)(PHA)'ların üretimidir (Ashby vd., 1998, Hazer vd., 1998).

2) Yağ/Yağ asitlerinin doğrudan polimerizasyonu: Bitkisel yağların doğrudan polimerizasyonu, divinilbenzen ve stiren kopolimerizasyonu ile termoset kopolimerleri neden olur.

Yağ/yağ asitlerinin peroksidasyon, epoksidasyon ve pereoksidasyon ile birlikte hidroperoksidasyon yoluyla hava, oksijen ve güneş ışığı altında çoklu doymamış yağların otooksidasyonu ile polimer elde edilir (Allı vd., 2010, Tallmal vd., 2001, Weenen vd., 1982). Makroperoksi başlatıcılar olmasına karşın serbest radikal mekanizmalar yoluyla blok/aşı kopolimerleri elde etmek için çok yararlı araçlardır. Makroperoksi başlatıcılar, bu yöntem ile çoklu doymamış yağ/ yağ asitlerinden elde edilir.

2.3.1. Yağ/Yağ Asitlerinin Doğrudan Polimerizasyonu

Biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin sentezi ve kullanımı son on yıl içinde çok popüler olmuştur. En büyük kullanım alanı kaplama sanayiinde olmasına rağmen, son on yıl içinde trigliserit yağ bazlı polimerler çok çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Örneğin; poliestерler, poliüretanlar (üretan yağları), poliamidler, akrilik reçineler, epoksi reçineler ve poliestерamidler içeren trigliserit yağlarından hazırlanmıştır. Poliestерler, hidroksil asitlerin polikondenzasyon veya diasit ve diollerin ya da laktonların halka açılma

polimerizasyonu ile sentezlenebilirler. Biyolojik olarak parçalanabilir poliesterler tıbbi amaçlar için kullanışlı malzemelerdir. Diğer bir örnek ise sebasik asit ve risinoleik asit esaslı polimerler, başarılı bir şekilde hazırlanmış ve karakterize edilmiştir (Teomim vd., 2001, Shikanov vd., 2006).

Bazı önceden oluşmuş blok ya da graft kopolimerler genellikle platikleştirici olarak katılır. Bu kopolimerler fonksiyonize polimerler kullanılarak polimer-polimer aşılama reaksiyonları yüzünden karıştırılma sırasında sentezlenir. Aşı monomerleri gibi uzun zincirli doymamış yağ asitleri hakkında bir dizi çalışma bildirilmiştir. Bu çalışmalarda, akrilonitril-butadien-stiren (ABS) terpolimer üzerine uzun zincirli karboksilik asitlerin aşılama mekanizması, kinetiği ve reaktivitesi çalışılmıştır (Allı vd., 2010; Sharma vd., 2010; Grishchuk vd., 2011).

Petrovic vd. (2000), epoksitlenmiş sıvı yağların oksiran halkası açılması ardından poliüretanlar üretmek için izosiyanatlarla kondensasyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Güner vd. (2006), soya fasulyesi yağı, mısır yağı, keten tohumu yağı, odun yağı, balık yağı gibi fonksiyonize edilmemiş doğal yağlardan ve katyonik serbest radikal ve termal polimerizasyon yoluyla diğer doğal yağlarından bir dizi termoset reçinelerin geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır.

Sıvı fazda meydana gelebilecek bir dizi reaksiyon vardır. Dikkat edilmesi gereken alkoksi radikalleri ile oleik asitin çift bağına bir eklenen H atomunun (alkilperoksitler radikalleri için doymamış bileşiklerde allilik C-H bağları olarak rezonans-zayıflamış bağlarından gelmelidir) soyutlanmasıdır. Bu reaksiyonlar sırasıyla, hidroperoksitler ve peroksit polimerleri oluşturacaktır. Peroksit polimerizasyonu aynı zamanda alkoksi radikallerin oluşması için peroksit polimerlerin içinde eter bağları eklenmesiyle yeni yollar açacaktır. Daha sonra diğer alkoksi radikaller için benzer ayrışma reaksiyonları ile karboniller oluşturmak üzere polimerize olabilir (Docherty vd., 2006).

Zhou vd. (2001), akrilonitril-butadien-stiren (ABS) terpolimer üzerine oleik asitin aşı kopolimerizasyonu, radikal graft reaksiyonların mekanizması ve kinetiğini ve incelemek amacıyla 1,2-dikloro etan çözeltisi içinde benzoil peroksit (BPO) tarafından başlatıldı.

2.3.2. Otookside Yağlar Kullanılarak Elde Edilen Polimerler

Doğal biyobozunur polimerler sentezlemek için otooksidasyon yalnızca havanın oksijeni ile yapılır (Çakmaklı vd., 2005). Soya yağı, susam yağı, linoleik asit ve linolenik asit yeni malzemeler elde etmek için oda sıcaklığında, hava, oksijen ve güneş ışığı altında

otooksidasyon ile epoksit, peroksit ve hidroperoksitlendi. Polimer linoleik ve polimerik linolenik asitler tamamen çözünebilirken Polimer soya yağı peroksit ve susam yağı peroksitinin % 40 çapraz bağlanmış kısmı ile birlikte % 60 çözülebilir kısmı elde edildi.

Yağ/yağ asitlerin türevlerinden stiren, metil metakrilat ve n-bütül metakrilat ile kopolimer ve aşırı kopolimerleri hazırlanmıştır (Çakmaklı vd., 2004; Çakmaklı vd., 2005; Çakmaklı vd., 2007; Çakmaklı vd., 2009). Son zamanlarda, polimerik yağ peroksi başlatıcıların (LO, PSB ve PLina) hazırlanması için keten tohumu yağı (LO), linoleik asit (Lina), soya yağı (SB) gibi doymamış yenilebilir alifatik yağların otooksidasyonu bildirilmiştir. Örneğin, peroksit grupları içeren polimer keten tohumu yağı, iki tip (PLO) peroksidasyonu, epoksitlenmesi ile elde edilmiş ve / veya keten tohumu yağı epoksidasyon reaksiyonları ya hava (PLO hava) ya da oksijen akışı (PLO ofl) altında oda sıcaklığında gecelik polimerik peroksitler ile sonuçlanmıştır. Elde edilen polimer peroksit değerleri ağırlık % 1,3 ve 3,5 içeren peroksit PLO-hava ve PLO-ofl, sırasıyla, 2100 ve 3780 moleküler ağırlığına sahiptir. PLO hava mumsu ile ilgili, 60 Da reaksiyon süresinden sonra, ağırlıkça % 46,1 çapraz bağlanmış film kadar ihtiva etmiştir. PLO-ofl görebilir ışığa ve oksijen akışı altında 24 kDa sonunda herhangi bir çapraz kısmı olmayan bir mumsu, viskoz bir sıvı olarak elde edildi. Serbest radikal polimerizasyonu ile başlatılan PLO hava-s ve PLO-ofl polimer peroksitler, 80 ° C'de her ikisinde metil metakrilat (MMA) ve stiren (S), 37'den 470 kDa arasında değişen molekül ağırlık ile yüksek verimde PMMA-graft-PLO ve PS-graft-PLO kopolimerleri elde edilmiştir (Çakmaklı vd., 2004).

Diğer çalışmalar arasında Hazer vd.'nin yaptığı polimerik linoleik asit (PLina) peroksit vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanım için bir basit bir şekilde linoleik asitin otooksidasyon ile elde edilmiştir. Peroksidasyon, epoksidasyon ve pereoksidasyon reaksiyonları 8 hafta sonunda sonuçlanan polimerik linoleik asitin (PLina) çözülebilir bir kısmını sahip olması, ağırlıkça % 91'den daha fazla 1.644 den 2.763 Da arasında değişen molekül ağırlıklarında olan peroksit ağırlığın% 1.0'ı kadar ihtiva etmektedir. PLina eter, stiren, metil metakrilat ya da n-bütül metaakrilat, serbest radikal polimerizasyon işlemi ile PLina-g-polistiren, PLina-g-poli-MMA ve PLina-g-poli-nBMA graft kopolimerleri elde etmek başlatılmıştır (Çakmaklı vd., 2009). Multi graft kopolimerleri Polimer yağ / yağ asit peroksitler kullanılarak elde edildi. Polimer yağ / yağ asit peroksitler MMA ve doymamış PHA soya kopolimerizasyonu ile PMMA-PLO-PHA, PMMA-PSB-PHA ve PMMA-PLina-PHA multi graft kopolimerleri vermek için başlatıldı. PMMA-PSB-PHA ve PMMA-PLO-PHA multigraft kopolimerlerin kısmen çapraz bağlı iken PMMA-PLina-PHA multigraft kopolimerlerin

tamamen çözümlür (Cakmaklı vd., 2007). Bu graft kopolimer film numuneleri, doku mühendisliği için önemlidir. Aynı zamanda hücre kültür çalışmalarında (fibroblast, makrofaj hücreleri) kullanılmıştır. Ayrıca, bu kopolimerlerin inceleme ve referansları aşağıda belirtildiği gibi bakteriyel yapışma (*Staphylococcus epidermidis* ve *Escherichia coli*), protein adsorpsiyon (albumin, globulin ve fibrinojen) ve DNA adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır (Cakmaklı vd., 2004; Cakmaklı vd., 2005; Cakmaklı vd., 2007; Cakmaklı vd., 2009).

Yenilebilir yağ çeşitlendirmesi ısıya duyarlı polimerik linoleik asit peroksit (PLina), polimerik linolenik asit peroksit (PLinl) ve polimer kompozitlerinin linoleik asit ve linolenik asit otooksidasyonu ile elde edilmiştir. Daha sonra çözümlür polimerik yağ makro peroksit PLina-g-PNIPAM ve PLina-g-PNIPAM aş kopolimerleri ile sonuçlanan N-izopropilakrilamit (PNIPAM) serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için kullanıldı. Bu kopolimerler saf PNIPAM'ın daha düşük bir hacim faz geçişi göstermesini ve ısıya duyarlı bir karakter sergilenmesine sahiptir. Graft kopolimerlerinde PLina ve PLina'nın plastikleştirici etkisi, saf PNIPAM' dan daha düşük camsı geçiş sıcaklığını belirttiği gözlemlenmiştir (Allı vd., 2010).

Yağ asit otooksidasyon kinetiği oksidatif dekarboksilasyon içeren reaksiyonlar için karmaşıktır ve polimerizasyon meydana gelir (Wang vd., 1999; Keles vd., 2008). Dimerleri ve trimer oluşumu için linoleik asit aktivasyon enerjisi belirlenmesinde teknik amaçlarının termal oligomerizasyon kinetiği su ve hava etkisi altındaki etkisi geniş bir sıcaklık aralığı üzerinde incelenmiştir. Teknik dereceli linoleik asitin oligomerizasyonu monomer ortadan kalkması için aktivasyon enerjisi ve sıcaklığa bağlı olarak değiştii görülmüştür. Suyun varlığı oligomerizasyonreaksiyonunu engellemiştir.Hava darbelerinin getirilmesiyle trimerizasyonun sadece küçük bir kuvvetlendirmesinde sonuçlanmasına karşın geniş dimerizasyon ve trimerizasyonsürekli bir hava akımı altında meydana geldi (Tolvaven vd., 2008).

2.4. Bitkisel Yağların Endüstriyel Uygulamaları

Bitkisel yağlar, büyük miktarlarda, en ucuz ve en bol bulunan biyolojik kaynaklardan biridir. Bitkisel yağların başlangıç malzemesi olarak kullanımı, düşük toksisite, doğal biyobozunurluk ve yüksek saflık gibi çok sayıda avantajları vardır. Bunlar biyobazlı termoset üretimi için yenilenebilir kaynakların en önemli sınıflarından biri olarak kabul edilir. Günümüzde, biyopolimerlerin üretiminde giderek artan bir ilgi vardır (Lligadas vd., 2006). Trigliserit yağlar biyopolimerlerin için en önemli kaynaklardan

biridir. Yağ bazlı polimerler, petrol bazlı monomerlerden hazırlanan polimerler ile karşılaştırıldığında birçok avantajı vardır. Bunlar petrol polimerlere göre daha ucuz pek çok durumda, biyolojik olarak bozunur. Bilindiği kadarıyla çevre ve enerji konularında kabul edilir. Trigliserit yağlar, yenilenebilir kaynaklardan polimerlerin sentezinde 21. yüzyılda önemli bir rol oynaması beklenmektedir. Trigliserit yağlardan polimerler çeşitli stratejiler kullanarak hazırlanabilir. Strateji seçimi polimerizasyonu başarısı için önemlidir. Bu seçim yağ ve monomerin yapısı ile ilgilidir. Polimer yapısındaki yağ / yağ asiti zincirlerinin varlığında polimerin bazı fiziksel özelliklerini su ve kimyasallara karşı esneklik, yapışma ve dayanıklılık açısından iyileştirir. Doğal yapısı ve kaynağından dolayı trigliserit yağlar, kendileri olarak geniş ölçüde kullanılabilir. Biyolojik uygulamalarında, biyoyumluluk ve / veya biyobozunurluğunda önemli bir rol oynamaktadır. Bu faktörler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir olması trigliserit yağları temel hammaddeler olmasını sağlamaktadır. Aşağıda verilen bitkisel yağların bazı uygulama alanları:

- * Yağ / yağ asitlerinin plastikleştirici etkisi
- * Nanokompozit
- * Ceramer kaplama
- * Biyodizel
- * Kontrollü ilaç salımı
- * Poliüretanlar olmak üzere sınıflandırılmıştır.

2.5. Poliüretanlar

Petrol bazlı polioller ile izosiyanatlardan imal edilen sert yüksek performanslı elastomerler arasında değişen poliüretanlar;otomativ parçaları, mobilya, medikal kullanım, kaplamalar ve diğer alt yapı uygulamalarında yaygın olarak kullanılır (Dwan'lsa vd., 2003). Poliüretanlar polimerik malzemelerin özelliklerine bağlı olarak biyomedikal uygulamalarda kullanılan en önemli sınıflarından birisidir. Bunların polimerik karakterleri (sert ve yumuşak) temel olarak mekanik ve fiziksel özelliklerini belirleyen bir zincir uzatıcı kullanılarak elde edilir (Gultekin vd., 2009).Poliüretan ayrıca biyoyumluluk ve biyolojik parçalanma özellikleri açısından kabul görmektedir. Hidroksil değerine ve poliölün diğer özelliklerine bağlı olarak yapıştırıcı, kaplama ve esnek veya sert köpüklerin geliştirilmesinde uygulanabilir (Lligadas vd., 2006). İzosiyanatlar ile birlikte bitkisel yağ bazlı polyoller petrokimyasal polioller arasında rekabet üretir. Üstelik trigliserit hidrofobik özelliğinden dolayı bitkisel yağlar geliştirilmiş hidrolitik ve termal stabilite gibi fiziksel özelliklere sahip poliüretan üretilir (Petrovic vd., 2000; Lligadas vd., 2006).

Doğal yağlar poliöl üretimi için hammadde olarak kullanılmak üzere birden fazla hidroksil işlevselliği gereklidir. Bitkisel yağ bazlı poliollerin hazırlanması iki farklı şekilde geliştirilmiştir. İlk olarak polioller doymamış çift bağlı yağ reaksiyonu ile oluşturulmaktadır. Örneğin çift bağ ve karboksil grubunun birbiri arkasından kombine indirgeme reaksiyonları ile hidroksil kısımları elde edilir (Lligadas vd., 2006).

Yağ asidi bazlı poliüretan filmler potansiyel yara pansuman malzemesi olarak hazırlanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu katalizör olmadan gerçekleştirilmiştir. Polimer filmler döküm-buharlaştırma tekniği ile çapraz-katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Bir katalizli çapraz bağlanma ile hazırlanan bir film katalizörsüz reaksiyon ürününden hazırlanan bir filme göre daha fazla çapraz bağlanma yoğunluğuna sahiptir. Çapraz bağlanma derecesinin artışı ile birlikte filmde uygulanan mekanik testlerde kopma uzama gerilme kısalma mukavemetlerinin arttığını göstermiştir. Tüm filmler esnek ve sit çözeltisine direnç göstermiştir. Çapraz bağlayıcı katalizör olmadan hazırlanan filmler daha hidrofiliktir ve daha fazla su emer. En yüksek geçirgenlik değerleri genellikle çapraz bağlayıcı katalizör kullanılmadan hazırlanan filmlerden elde edilmiştir. Doğrudan temas yöntemi ve MMT testi her iki polimer filmlerin sitotoksitesinin belirlenmesi için uygulanmış ve çapraz bağlayıcı katalizör olmadan katalizörsüz olarak hazırlanan poliüretan film ticari ürünler için daha yakın biyo uyumluluk gösterdi (Gultekin vd., 2009).

Bromlu ve klorlu polioller ile poliüretan metoksi içerikli poliöl bazlı poliüretan, biraz daha yüksek benzer bir cam geçiş ve güce sahiptir. Oda sıcaklığında hidrojene poliöl içeren poliüretan daha düşük bir cam geçiş ve mekanik özelliklere sahiptir. Süper kritik koşullar altında yoğun bir CO₂ metil oleat ve soya yağ çift bağların hidrobrominasyonu ve hidroksi klorinleme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Ürünün polimerizasyonu 40 °C sıcaklıkta toluen diizosiyanat ile üretan oluşumu ile gerçekleştirilmiştir.

Biyobazlı polioller poliüretan filmlere karşılık gelen termal ve mekanik özelliklerin yanı sıra OH fonksiyonellik dispersiyonlarının partikül boyutunu kontrol etmede önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir ve elastomerik polimerlerden iletken plastikler arasında değişen germe-çekme davranışını sergilemektedir. CO-PU film ve MSOL-149-PHU karşılaştırıldığında, benzer bir OH işlevselliğine sahip hint yağından elde edilen CO-PU filmde homojen ağ yapısından kaynaklanan kopmada uzamanın çok daha yüksek yüzdesini sergiler. Bitkisel yağ bazlı poliüretan filmlerin, termal ve mekanik özellikleri karşılaştırıldığında petrol-esaslı poliollere göre daha iyidir (Melo vd., 1988). Bu nedenle, bu çalışma kaplama ve yapıştırıcı uygulamalar için yüksek performans ile çevre dostu,

biyolojik bazlı polimerler hazırlamada kullanılan yenilenebilir kaynaklar yeni bir yol sağlar (Lu vd., 2010).

Ayrıca, trigliserit hidrofobik doğası yüzünden, bitkisel yağlardan üretilen poliüretanlar mükemmel geliştirilmiş hidrolitik ve termal stabilite gibi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir (Petrovic vd., 2000).

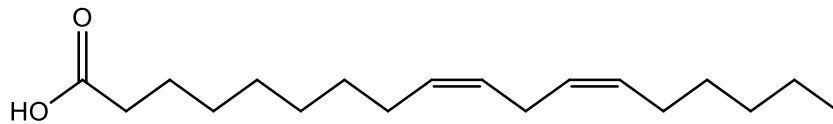
2.6. Soya Yağı

Soya fasulyesi yağı, hurma yağı ve kolza tohumu yağı gibi bitkisel yağlar, öncelikle bitki tohumundan ekstre edilmiştir vegeniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Allı vd., 2010, Williams vd., 2008). Soya yağı, molekül başına çift bağların ortalama sayısı 4,6 olan ve oleik asit ve linoleik asit, iki baskın yağ asit kalıntılarının eklenmesi ile oluşan bir trigliserittir. Soya yağının molekül ağırlığı ortalaması yaklaşık olarak 874 g/mol' dür. Soya yağı yaklaşık olarak doymamış yağ asitleri olarak; %51 linoleik asit, %25 oleik asit, %9 linolenik asit içerir. Doymuş yağlar olarak ise %11 palmitik asit ve %4 stearik asit kalıntıları içerir (Li vd., 2000; Ilter vd., 2001). Soya yağı içerdiği yüksek oranda linoleik ve linolenik asitler sayesinde doymamış yağ asidi içeriğinin diğer yağlara göre oldukça zengin olması soya yağının tüm yağlar içerisinde en iyi olanlardan biri haline getirmiştir (Hoşgün, 2008).

2.6.1. Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri

Linoleik Asit

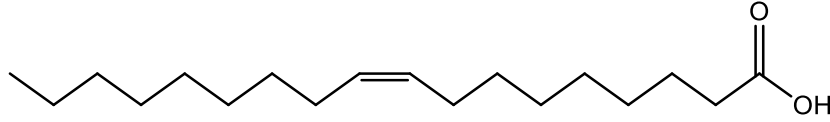
Linoleik asit (18:2, n-6) mısır, ayçiçeği ve soya yağında % 50' den yüksek, aspir yağında ise %70' den yüksek oranda olmak üzere çoğunlukla bütün bitkisel yağlarda bulunan bir yağ asididir. Vücuda dışarıdan alınması gereken esansiyel bir yağ asididir (Kavuncu, 2010).



Şekil 2.8. Linoleik asit yapısı

Oleik Asit

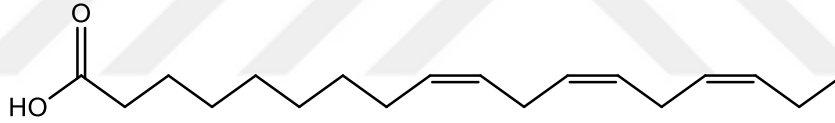
Oleik asit oda sıcaklığında sıvı, doymamış bir yağ asidi olup bitkisel veya hayvansal yağlardan elde edilen doymamış yağ asitlerinin en önemlisidir. Oleik asit iki farklı kristal yapıya sahiptir. Alfa oleik asit 13,4 °C'de, beta oleik asit ise 16,3 °C' de erir. Molekülde, dokuz ile onuncu karbonlar arasında bir tane çift bağ vardır (Kiriş, 2008).



Şekil 2.9. Oleik asit yapısı

Linolenik Asit

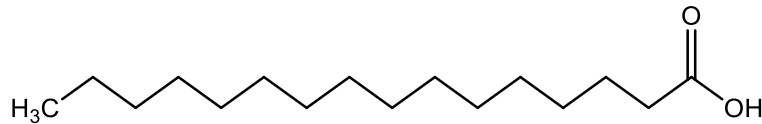
18 karbonlu yapısında 3 tane çift bağ bulunan çoklu doymamış yağ asitidir. Keten tohumunda bulunmaktadır.



Şekil 2.10. Linolenik asit yapısı

Palmitik Asit

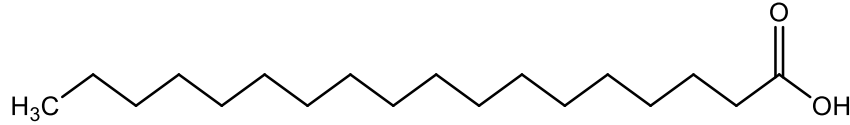
Hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalarda en yaygın bulunan doymuş yağ asiti palmitik asittir.



Şekil 2.11. Palmitik asit yapısı

Stearik Asit

18 karbon zincirine sahiptir. UIPAC adı Oktadekanoik asittir. Mumsu katı ve kimyasal formülü $C_{18}H_{36}O_2$ ' dir. Stearik asidin esterleri ve tuzlarına stearat denir. Ester olarak stearik asit doğada bulunan en yaygın doymuş yağ asitlerinden birisidir.



Şekil 2.12. Stearik asit yapısı

2.6.2. Soya Yağ Bazlı Polimerler

Bu tez kapsamında daha öncede belirtildiği gibi soya yağı kullanılarak elde edilen polimerler bakteriyel polyesterlerin üretiminde ve olduğu gibi kullanılabilir. Soya yağının kationik polimerizasyonunda, boron triflorit dietil eterat (BF₃zOEt₂) tarafından başlatılan stiren ve divinilbenzen ile konjüge LoSatSoy yağı ya da düşük doygunluk soya yağı (LoSatSoy oil) ya da yumuşak kauçuktan sert ya da kırılğan plastiğe kadar değişen modifiye başlatıcılar arasında uygun polimerler içerir. Stiren başlıca komonomer olarak kullanıldı. Divinilbenzen, norbornadien veya disiklopentadien komonomer az miktarda elde edilen polimerlerin çapraz bağlanma yoğunluğunu kontrol etmek için bir çapraz bağlama maddesi olarak hizmet vermektedir. Başarılı bir şekilde tek fonksiyonlu stiren kullanımı çapraz bağlama yapısının bütünselliğini azalttığı bulunmuştur. Bu nedenle, elde edilen plastiklerin mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirilmiştir (Li vd., 2000).

Yığın polimerler yaklaşık 0 °C'den 105 °C'e kadar camsı geçiş sıcaklıklarına sahiptirler (Larock, 2001). Soya yağı (SOY), düşük doygunluklu soya yağı (LoSatSoy yağı) ve CLS polimerlerin dinamik mekanik davranışı belirtildi. Bu çalışmada elde edilen çeşitli polimer malzemeleri oda sıcaklık modülü 63,106 °C' den 23,109 °C' ye kadar geniş bir yelpazeye sahiptir. Bu değerler, ticari olarak temin edilebilir kauçuk malzemeler ve geleneksel plastikler kıyaslanabilir. Yeni soya yağı polimerlerin termofiziksel özellikleri, yığın polimerlerin çapraz bağlanma yoğunluğundan büyük ölçüde etkilendi. Ancak, farklı soya yağları dayalı polimerler Tg sıcaklığına karşı çizildiği zaman aynı yönelimi izlemedi (Li vd., 2000). Bu yeni polimerik malzemeler nispeten eğilebilir kırılğan plastic ile yumuşak kauçuk arasında değişen çekme gerilme-deformasyon davranışı sergiledi.

Konjüge düşük doygunluklu soya yağı (LoSatSoy yağı) polimerleri, normal soya

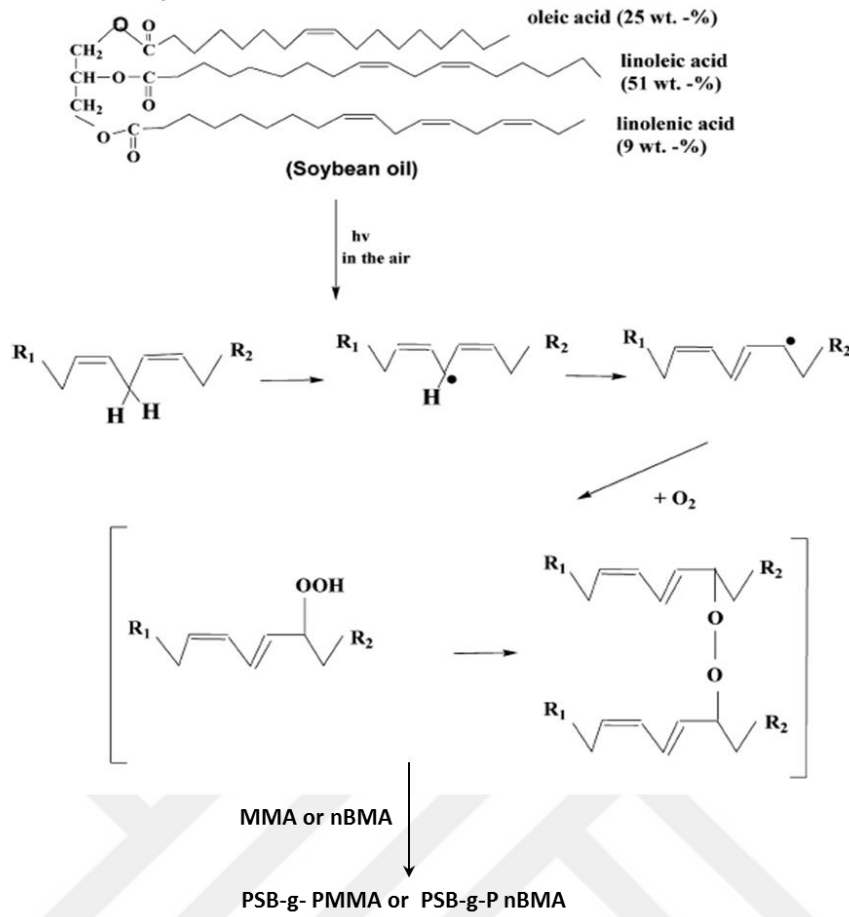
yağı polimeri ve düşük doymunluklu soya yağı (LoSatSoy yağı) aynı stokiyometriye karşılık geldiğinden yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Uygun stokiyometriyle bazı konjüge LoSatSoy yağı polimerleri çekme testi sürecinde verimli davranış gösterdi. Yeni soya yağı-St-DVB plastiğinin çekme mekanik özellikleri önemli ölçüde düzeldi (Li vd., 2001). Belirlenmiş yapıyı saklı tutan özellikleri yakın çapraz bağlantı yoğunluğu ve cam geçiş sıcaklıkları ile ilgilidir. Polimer zincir sertlik yapısal tasarımı sayesinde çapraz bağ yoğunlukları ve camsı geçiş sıcaklıklarının uygun kombinasyonu gerçekleştirilerek yüksek deformabilitesi, sabit deformasyon derecesi ve son şekil geri kazanımı sonuçları ile belirlenmiş yapıyı saklı tutan (şekil belleği) etkiyi gösteren soya yağı polimerleri hazırlanabilir. Ayrıca, bu yeni şekil belleği olan polimerler, aynı zamanda iyi tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir (Li vd., 2002).

Termoset reçineler Larock ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem, normal soya yağı (SOY), düşük doymunluklu soya yağı (LoSatSoy yağı) ya da konjüge LSS (CLS) ile bor trifluorür dietil eterat (BFE) veya bağlantılı modifiye başlatıcılar tarafından başlatılan çeşitli alken komonomerler katyonik bir polimerizasyona dayanır. Hepsi tamamen kürlenmiş termosetler önce oda sıcaklığında yapılır daha sonra yüksek sıcaklıklarda kürlenme sonrası işlemlere tabi tutulmuştur. Elde edilen termosetlerin dinamik mekanik davranışı ve ısıl özellikleri kür koşullarına karşı özellikle duyarlı değildi. Bununla birlikte, düşük ve yüksek sıcaklıklarda farklı kürlenme süreleri polimer omurgaları farklı yapısal özelliklere etkili olmuştur. Bu da şekil belleği özellikleri ve çekme mekanik özelliklerini etkiler. Bu sonuçlar istenen özelliklerini korurken, belirgin sertleşme sürelerini azaltmak gerekir (Lenz, 1992). Sonuçlar, bu yeni soya yağı polimerler uygulanabilir mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Böylece çok sayıda uygulama petrol-bazlı polimerik malzemeler için uygun olduğu ileri sürülmüştür (İlter vd., 2001; Li vd., 2001; Li vd., 2001).

Serbest radikal polimerizasyonu ağırlık olarak konjüge düşük doymun soya yağının (CLS) % 40-85' i, ve 9: 1 oranında akrilonitril (AN) ve divinilbenzen (DVB) ya da disiklopentan (DCP) şeffaf sarı örnekler başlatıcı olarak AIBN kullanılarak biraz sert kauçuğumsu arasında değişir. DCP aynı örnek kompozisyonla karşılaştırıldığı zaman DVB termosetlere göre daha yüksek değerler vermektedir. DCP örnekleri, uzun trigliserit moleküllerinin titreşimleri daha iyi dağılımdan beri geliştirilmiş titreşim sönümlenme polimer ağında CLS yağı yüksek kimyasal bileşimine sahiptir. Karşılaştırılabilir Tg değerlerinin DCP ve DVB sistemleri için bulundu. DVB ve DCP komonomerlerin Tg üzerinde fazla etkisi olmadığı gösterilmektedir (Valverde vd., 2008).

Katyonik polimerizasyonda normal soya yağı, düşük doyunluk soya yağı (LoSatSoy) ve konjuge LoSatSoy yağının divinilbenzen ile boron triflorür dietil eteratla başlatılan ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) ya da bağlantılı modifiye başlatıcılar yumuşak kauçuktan sert plastik arasında değişen polimerleri içerir. Reaktifler, stokiyometri ve başlatıcılara bağlı olarak değişir. Elde edilen polimerler, Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ve dinamik mekanik analiz (DMA) sonucunda tipik termosetler olduğunu göstermektedir. Yığın polimerlerin yapısı az doymuş serbest yağın belirli bir miktar ile karıştırılan yoğun çapraz bağının olmasıdır. Konjuge LoSatSoy polimerler, az girmemiş serbest yağ içerdiğinden termal kararlılığa ve en yüksek modüle sahiptir (Li vd., 2001).

Soya yağının polimer eldesinde diğer bir kullanımını ise; yağ/yağ asitlerinin otooksidasyonu uğratılarak polimer sentezinde kullanmasıdır. Otookside olan yağ/yağ asitlerinin peroksit içeriğinden akrilik polimerlere beraber serbest radikal kopolimerizasyonunda makroperoksi başlatıcısı olarak kullanılmış olup bu sayede bazı graft kopolimerler elde edilmiştir. Soya yağının oda sıcaklığında havanın oksijeni ile epoksidasyon, pereoksidasyon ve peroksidasyon yoluyla otooksidasyon geçirerek polimerleştirilebilmektedir (Çakmaklı vd., 2005).



Şekil 2.13. Otooksidasyon sırasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit ve epoksit oluşum mekanizması ve kopolimer oluşumu (Çakmaklı vd., 2005).

Oda sıcaklığında hava altında soya fasulyesi yağının peroksidasyon, epoksidasyon ve pereoksidasyon reaksiyonları ağırlıkça % 2,3 peroksit içeren, 4.690 olan bir molekül ağırlığına sahip, mumsu, çözünebilen, sPSB ile birlikte yüzey üzerinde çapraz bağlanmış polimerik soya fasulyesi yağı peroksitler ile sonuçlanmıştır. Bu çözünür polimerik yağ peroksit, sPSB, her iki metil metakrilat ya da n-bütül metakrilat' ın (nBMA) serbest radikal polimerizasyonu ile başlatılan PSB-g-PMMA ve PSB-g-PnBMA aşılı kopolimerleri verilmiştir (Cakmaklı vd., 2004).

Etanol, gliserol ve etilen glikolün varlığında Fe(NO₃)₃.4H₂O ile Otookside çözünebilen ürünlerin reaksiyonları aynı Mn değerlerine sahip hidroksi fonksiyonelleştirilmiş ürünler verdi ve yapışkan olmayan özellik gösterdi. Ticari epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı alkollerin varlığında Fe(NO₃)₃.4H₂O ile reaksiyona sokulduğu zaman hidroksil fonksiyonelize polimerik yağın Mn değerinin değişmediği bulunmuştur. Hidroksil fonksiyonelize polimerik ürünleri Çözücü dökme filmleri ortak

organik çözücü içinde çözünür ve yumuşaktır. Bunların yapışkan özellikleri nedeniyle otookside yağlar/ yağ asitleri Post-it yapıştırıcı olarak kullanılabilir. Ayrıca, otookside soya yağının yapışma gücü, ticari Post-it yapıştırıcı dört kat daha yüksek olduğu bulunmuştur (Keles vd., 2008).

Allı vd. (2008), PSB ve MIM-PPG yoluyla başlatılan yeni bir ısıya duyarlı NIPAM konjüгатlarının çözelti özelliklerini ve sentezi karakterizasyonu bildirmiştir PSB-g-PNIPAM PPG-g-PNIPAM ve PSB-g-PPG-g-PNIPAM ısıya duyarlı polimerin konjugelerine yol açar. Jeller, pH' ya duyarlı asidik aralıkta değildir. Buna ek olarak, daha yüksek bir pH aralıkları, PSB ester bağlarının hidrolizini ve çözünür çapraz bağlanmış aş kopolimerlerin yapılmasına neden olur. PPG segmentleri içeren PNIPAM konjüгатları LCST'nin saf PNIPAM'dan daha düşüktür.

Vinu vd. (2010), polimer peroksit oluşturmak üzere bir ultraviyole reaktör içinde ilk olarak soya yağı fotopolimerizasyon ile PSO-g-PMMA sentezlendi ve daha sonra soya yağının birimleri üzerine MMA zincirleri aşılanmıştır. Aynı zamanda farklı sıcaklıklarda dört lipazın (*Thermomyces lanuginosus* (*Lipolase 100T*, *LP*), *Candida rugosa* (*CR*), *Candida antarctica* (*Novzym 435*, *N435*) ve *Porcine pancreas* (*PP*)) varlığında bu kopolimerlerin enzimatik bozunması incelenmiştir. Bu enzimler kopolimerlerin zincir ucu kırılmasıyla bozuldu. PSO-g-PMMA için en aktif 50 °C iken CR, LP ve N435 60 °C maksimum etki gösterir. Kopolimerin termal parçalanabilirliğini aktivasyon enerjisi PMMA homopolimerinde daha azdır.

Soya fasulyesi yağı türevi poliöl ve polimer difenilmetan diizosiyanat (pMDI) biyobazlı poliüretanlar hazırlandı ve Termogravimetrik analiz (TGA) ile kanıtlandığı gibi, daha uzun maruz kalma süresi (~24 IH), termal bozunma neden olmuştur. Dinamik mekanik analizi (DMA) aynı zamanda geliştirilmiş özelliklere yol açan 24 saat aşan zamanlar için, 100 °C 'de duruş göstermiştir. Bununla birlikte, çapraz bağlama yoğunluğu daha düşük, 150 °C 'de gerçekleştirilen kür yayınlamak için karşılaştırılmıştır (Dwan'lsa vd., 2003).

Soya fasulyesi yağı, asetik asit ve çeşitli işlevleri, soya temelli poliollerini hazırlamak için, hidrojen peroksit ile hidroksile edilmiştir. Bu polioller, poliüretan ağları yapmak için modifiye edilmiş bir difenilmetan diizosiyanat ve farklı izosiyanatlar ile reaksiyona sokuldu. Çapraz doğası gereği, ağların germe-çekme davranışında ve cam geçiş sıcaklıklarını etkilediği gösterilmiştir. Son olarak, iki ayrı poliüretan ağları biri petrol esaslı diğeri soya yağı esaslı iki poliollerin harmanlanması ile hazırlanmıştır (Pechar vd., 2007).

Başlangıç hammadde olarak metoksilli epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı (MSOLs) kullanarak, 2.4 ile 4.0 arasında değişen hidroksil fonksiyonları ile bitkisel yağ bazlı sulu katyonik poliüretan dispersiyonlarını başarılı bir şekilde sentezlemiştir.

Biyobazlı polioller poliüretan filmlere karşılık gelen termal ve mekanik özelliklerin yanı sıra OH fonksiyonellik dispersiyonlarının partikül boyutunu kontrol etmede önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir ve elastomerik polimerlerden iletken plastikler arasında değişen germe-çekme davranışını sergilemektedir. CO-PU film ve MSOL-149-PHU karşılaştırıldığında, benzer bir OH işlevselliğine sahip hint yağından elde edilen CO-PU filmde homojen ağ yapısından kaynaklanan kopmada uzamanın çok daha yüksek yüzdesini sergiler (Lu vd., 2010).

Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek molekül ağırlıklı soya yağı esaslı polimerler hazırlamak için, soya yağına hidroksillenme gibi bazı kimyasal modifikasyonlar uygulanmıştır (Brasil vd., 2007; Lligadas vd., 2010; Tan vd., 2011). Doymamış bitkisel yağlar, poliüretan sentezinde gerekli olan poliollerin (hidroksillenmiş polimerik yağ) hazırlanmasında kullanılan önemli kaynaklardır. Farklı çalışma olarak, molekül ağırlığı 3800-5900 D ile suda çözünür hidroksile soya yağı polimerleri Dietanolamin kullanmasıyla okside soya yağı polimerden basit bir şekilde sentezlenmiştir. Soya yağı kalınlığında başlangıçta oradaki olayın gelişimi ve oksidasyon zamanın elde edilen soya yağı polimerinde molekül ağırlığı olumsuz şekilde etkilenmektedir. Hidroksile edilmiş soya yağı polimere dayalı su bazlı poliüretanlar aynı zamanda boya teknolojisi için önemli olabilir (Acar vd., 2013). Hazer ve grubu polimerik soya yağının dietanolamin ve amin uçlu polietilen glikol ile reaksiyonu sonucu, suda çözünebilen yeni hidroksil uçlu polimerler elde edilmiştir (Acar vd., 2013). Hidroksil uçlu polimerin (poliollerin) izoforondiizosiyanat ile reaksiyonu sonucu poliüretan sentezlenmiştir (Keles vd., 2009).

Bitkisel yağ bazlı poliüretan filmlerin, termal ve mekanik özellikleri karşılaştırıldığında petrol-esaslı poliollere göre daha iyidir (Lu vd., 2010). Bu nedenle, bu çalışma kaplama ve yapıştırıcı uygulamalar için yüksek performans ile çevre dostu, biyolojik bazlı polimerler hazırlamada kullanılan yenilenebilir kaynaklar yeni bir yol sağlar (Lu vd., 2010). Ayrıca, trigliserit hidrofobik doğası yüzünden, bitkisel yağlardan üretilen poliüretanlar mükemmel geliştirilmiş hidrolitik ve termal stabilite gibi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir (Eren vd., 2006).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Otooksidasyona uğratılmış yağlar: Laboratuvardan temin edildi.

Tetrahidrofuran (THF): Merck'den temin edilen medde distillenerek kullanıldı.

Karbontetraklorür (CCl₄): Soya yağının klorürlenmesinde kullanıldı.

Dietanolamin (DEA): Merck ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

Metanol (MeOH): Merck ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

Dietil Eter: Merck ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

Kloroform (CHCl₃): Sigma Aldrich'in ürünü olup distillenerek kullanıldı.

Metakriloil Klorid: Aldrich' den temin edilmiştir.

Trietil Amin (TEA): Merck ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

Stiren: Sigma Aldrich'den temin edilmiştir.

Metil Metakrilat (MMA): Sigma Aldrich'den temin edilmiştir.

Azobisisobutyronitrile (AIBN): Sigma Aldrich'den temin edilmiştir.

Hekzametilen Diizosiyanat (HMDI): Merck'den temin edilmiştir.

Tin (II) hegzametilen hegzonat (Kalay oktanoat): Sigma Aldrich'den temin edilmiştir.

Polietilen glikol/Polipropilen glikol (PEG/PPG): Jeffamin (ED-2003) ve (D-2000) Huntsman' dan alındı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

Potasyum Hidroksit (KOH): Merck ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

3.2. Kullanılan Aletler

Dijital Hassas Terazı

Sentezler boyunca tartımlar maksimum 220 g tartım yapabilen 0,01 g hassasiyetli Precisa marka XB220A model hassas terazi kullanılmıştır.

Magnetik Karıştırıcı

IKA marka ısıtıcılı magnetik karıştırıcı ve IKA (-10 ve 300 °C arasında) marka kontak termometre blok kopolimerin sentezi aşamasında sabit sıcaklıktaki su banyosunu elde etmek ve polimerizasyon süresince reaksiyon karışımının karışmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

Vakumlu Etüv

Sentezlenen blok kopolimerler bölümümüzdeki polimer araştırma laboratuvarına ait olan Nüve marka EV 018 model vakum etüvü ile kurutulmuştur. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve vakum metre vardır. Basıncı 100 mBar' a kadar düşürebilmek için Rocker marka vakum pompası kullanılmıştır.

Fourier Transformlı Infrared Spektrometre (FT-IR)

Bu çalışmada Perkin Elmer Frontier kullanılmıştır. Numunelerin bir kısmı KBr palet yapılarak katı halde alınmış, diğer bir kısım polimerlerin kloroformdaki çözeltileri KBr diskleri arasına temas ettirilerek film yapılarak alınmıştır.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

¹H NMR spektrumları; BRUCER AVANCE 500 NMR cihazı ile çözücü olarak CDCl₃, standart olarak tetrametilsilan(TMS) kullanılarak alınmıştır. Kimyasal kayma değerleri TMS rezonans frekansına göre aşağı alandan ppm(δ) cinsinden verilmiştir.

Termo Gravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen kopolimerlerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları 10-500 °C sıcaklık aralığında, N₂ (azot) atmosferinde ve 10 °C/dk ısıtma hızında termogravimetrik analiz cihazı olan Seiko SII TG/DTA 7200 de incelenmiştir.

Differential scanning calorimetry (DSC)

Polimerlerin T_g, T_m ve bozunma sıcaklıklarını (T_d) gösteren termogramlar Perkin Elmer DSC 400 cihazı ile belirlenmiştir.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimerlerin molekül ağırlık ölçümleri Malvern Viscotek marka Jel Geçirgenlik Kromatografi cihazı ile OmniSEC 4.7 Software versiyonu kullanılarak yapılmıştır. Sistem; OmniSEC kolon fırını (35 °C), OmniSEC TGuard, LT4000L, T2500 kodlu üç adet ayırma kolonu ve OmniSEC 3580 refraktif indeks dedektörü (35 °C) , OmniSEC 2500 UV dedektörü olmak üzere iki adet detektörden oluşmaktadır. Taşıyıcı sıvı olarak C₄H₈O (THF) kullanılmış, kolon sıcaklığı 35 °C ve akış hızı 1.0 mL /dk olarak ayarlanmıştır.

Elementel Analiz

Sentezlenen blok kopolimerdeki % N, % H, % C ve % O içerikleri Erciyes Üniversitesi teknoloji uygulama ve araştırma merkezi Laboratuvarında bulunan Leco Truspec Micromodel elementel analiz cihazıyla bulunmuştur.

3.3. Yöntem

3.3.1. Ootoksidede Soya Yağının Dietanolamin İle Hidroksillenmesi

Bu basamakta önceden hazır olan 130 gün 3mm kalınlığında ootoksidede (güneş ışığına maruz bırakılmış) soya yağı kullanıldı. Ootoksidede soya yağından 10 g balona alındı ve 1 mL dietanolamin ilave edildi. Önceden 90°C' ye ısıtılmış yağ banyosunda 3 saat boyunca karıştırıldı. Yağ banyosundan alındıktan sonra bu karışım kloroform da çözüldü ve dietileter de çöktürüldü. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Hazırlanan örnek vakum etüvde 24 saat kurutuldu.

3.3.2. Hidroksil Numarası Tayini

250 ml şilifli balona 0,1 g polimer tartıldı. Üzerine 1,5 ml asetik anhidrit ilave edilip geri soğutucu altında 1 saat kaynatılıp soğutulup 10 mL saf su eklenip 10 dakika daha kaynatma işlemi sürdürüldü. Elde edilen örnekten 1 mL alıp üzeri 10 mL saf su ile tamamlanmıştır ve içine 1-2 damla fenolftalein ilave edilip etanol içinde hazırlanan 0,5 M KOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı işlemler polimer konulmadan şahit deneme için tekrar edilmiştir. İşlem bittikten sonra hidroksil sayısı hesaplamasında (Eşitlik 3.1) verileri kullanılarak hidroksil sayısı bulunmuştur.

$$\text{Hidroksil numarası (mgKOH / gpolyol)} = \frac{(V_0 - V) \times 0,5 \times 56}{0,1} \quad (3.1)$$

$V_0 \rightarrow$ Şahit Denemede Sarf Edilen KOH Çözeltisi Hacmi (mL)

$V \rightarrow$ Örnek İle Yapılan Denemede Sarf Edilen KOH Çözeltisi Hacmi (mL)

3.3.3. Hidroksillenmiş Soya Yağı İle Metakriloil Klorür Sentezi (MSO)

Hidroksillenmiş soya yağından 5 g alındı ve 3 boyunlu balona koyuldu. Üzerine 700 µL trietilamin (TEA) ve 15 mL karbondioksit klorür (CCl_4) ilave edildi. Önceden hazırlanmış buz banyosuna alındı. 0 °C’ de 30 dakika boyunca N_2 gazı geçildi. Bu sırada balona belli aralıklarda azar azar 15 mL karbondioksit klorür ve 2,5 mL metakriloil klorür eklenildi. Bu işlemlerden sonra 30 dakika 0 °C’ de karıştırıldı ve 2 saat oda sıcaklığında bekletildi. En son olarak çözücü (CCl_4) evaporatörde uçuruldu. Sentezlenen kopolimerler vakum altında 1 gün kurumaya bırakıldı.

3.3.4. Metakriloil Soya Yağı ve Metakriloil Keten Tohumu Yağının Stiren Veya Metilmetakrilat İle Graft Kopolimerizasyonu

Bir pyrex tüp içerisine 2 g metakrillenmiş soya yağı (MSO) ile 4 g metilmetakrilat veya stiren ile 100 mg AIBN serbest radikal başlatıcısı konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 3 dk argon gazından geçirildi. Tüp 5 saat polimerizasyon süresince 70 °C’ de sabit su banyosunda konuldu. Bu polimerizasyon yöntemi metakriloil keten tohumu yağı kopolimerleri içinde uygulandı. Elde edilen Polimetakriloil soya yağı-g-Polimetilmetakrilat (PMSO-g-PMMA), Polimetakriloil soya yağı-g-Polistiren (PMSO-g-PS), Polimetakriloil keten tohumu yağı-g-Polimetilmetakrilat (PMLO-g-PMMA) ve Polimetakriloil keten tohumu yağı-g-polistiren (PMLO-g-PS) graft kopolimerleri 24 saat kloroformda bekletildi. Çapraz bağlı ve çözünebilir polimerler birbirinden ayrıldı. Çapraz bağlı ve çözünebilir polimerler çözücü uçurulduktan sonra 40 °C de vakum etüvde kurutuldu.

3.3.5. Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması

Serbest radikal polimerizasyonu yönteminde çözünebilir saf graft kopolimerler yanında ilgili homopolimerler de bulunabilir. Ayrımsal çöktürme yöntemiyle saf graft kopolimerler ile ilgili homopolimer karışımlarından ayrılabilir. Ayrımsal çöktürme

(Fraksiyonel çöktürme) polimer örneklerini bir çözücüde çözerek bir çöktürücü ile çöktürme yöntemidir. Bu amaçla elde edilen kopolimerlerin çözünen kısmından 1 g alındı. 5 ml kloroform (CHCl₃) içerisinde çözüldü ve metanol (MeOH) bu çözeltiye damla damla karıştırılarak polimer çökene kadar ilave edildi. Bu prosedür çökme sonlanana kadar aynen devam ettirildi. İlk fraksiyonu dekantasyon ile ayrıldı. İkinci fraksiyon çökene kadar MeOH eklenmeye devam edildi. Graft kopolimerlerin γ değerleri çökmenin meydana geldiği andaki çöktürücü (metanol) /çözücü (kloroform) hacimleri (mL) oranından hesaplandı. Fraksiyonlandırılmış polimerler vakum altında kurutuldu.

3.3.6. Poliüretan Sentezi

Poliüretanlar yumuşak ve sert blokların bir arada bulunduğu polimerlerdir. Yumuşak bloklar olarak 1 g hidroksil grubu taşıyan polimerik soya yağı (PSy-OH-6) ve 1 g PPG (Jeffamine D-2000) veya PEG-PPG (ED-2003) ile sert bloklar olarak 2 g heksametilen diizosiyanat üç boyunlu balonda karıştırıldı. Katalizör olarak üzerine iki damla kalay oktanoat eklendi. Vakum altında argon atmosferinde 110 °C' de 12 saat süresince polimerleştirildi. Elde edilen poliüretan örnekleri 40 °C' de 48 saat süresince vakum etüvde kurutuldu.

3.3.7. Şişme Testleri

Kopolimerlerin ve poliüretanların şişme oranı oda sıcaklığında 25 °C' de destillenmiş su ve kloroformda içerisinde bekletilen polimerlerin yüzeylerinde tutunan fazla suyun alınmasından sonra ağırlıkça ölçülerek hesaplandı. Kopolimerlerin ve poliüretanların şişme oranları belirli zaman aralıklarında (1, 2, 4, 6, 8, 24 saat) destillenmiş suda bekletildi. Şişme derecesi Eşitlik 3.2' den hesaplandı.

$$\text{Şişme Oranı (\%)} = 100 \times W_s / W_d \quad (3.2)$$

W_s =şişen polimerin ağırlığı

W_d =bir gece vakumda kurutulan polimerin kuru ağırlığı

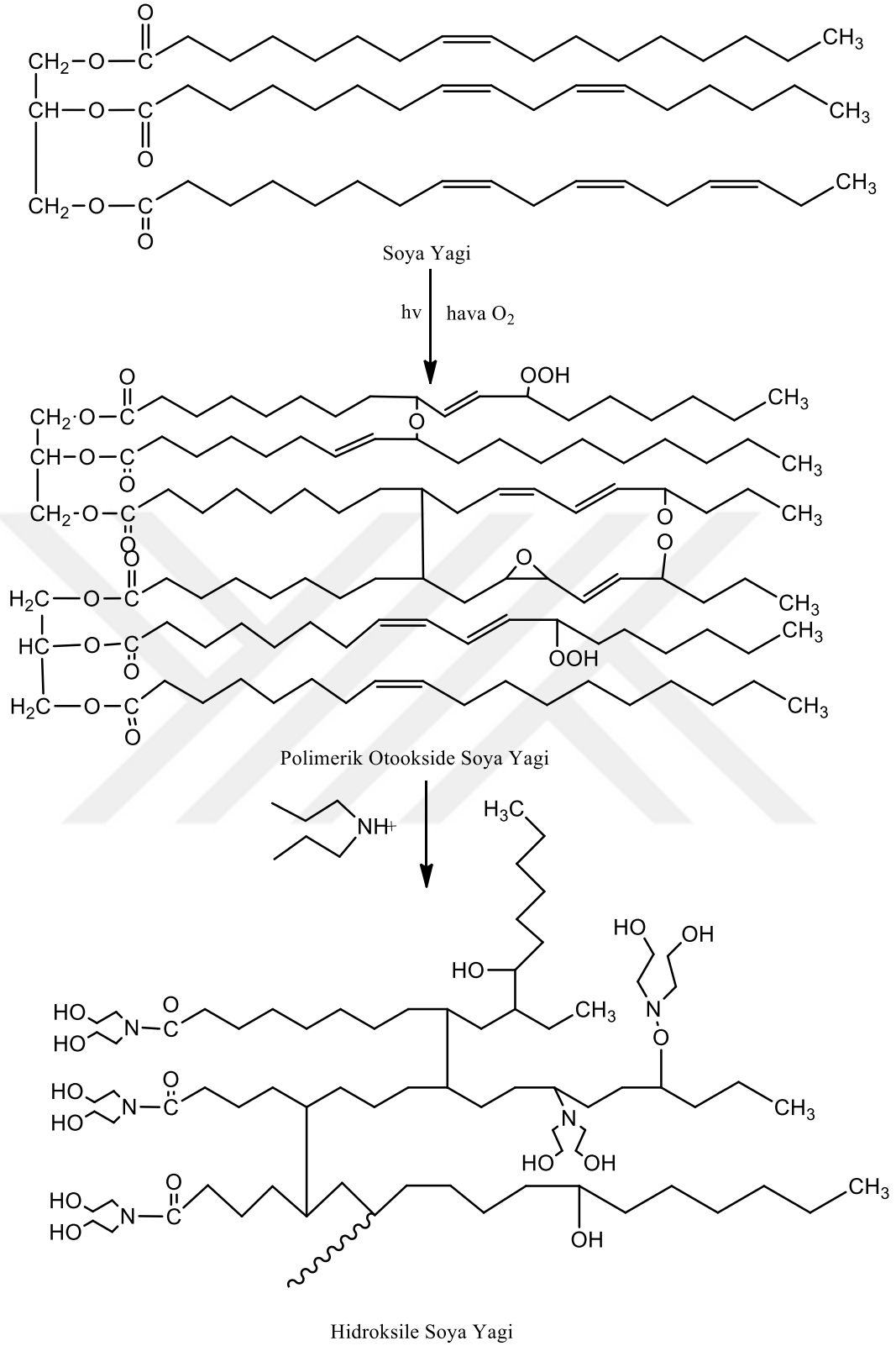
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Otookside Soya Yağının Dietanolamin İle Hidroksillenmesi

Polimerik yağların otooksidasyona uğratılmasıyla, benzer biçimde perokside soya yağında var olan peroksit gruplarının dietanolamin kullanılarak açılıp hidroksil ve amin uçlarına dönüştürülmüştür. Soya yağının hidroksillenme reaksiyonu Şekil 4.1' de gösterilmiştir. Otookside yağların reaksiyon sonuçları Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Dietanolamin İle Oksitlenmiş Polimerik Soyayağı ve Keten Tohumu yağının Hidroksillenmesi

Kod	Soya yağı (g)	Keten toh. yağı (g)	DEA (mL)	Verim (g)	Elementel Analiz			
					% C	% H	% N	% O
Psy-OH-1	10	-	1	6.93	-	-	-	-
Psy-OH-2	10	-	2	10.08	-	-	-	-
Psy-OH-3	10	-	3	12.58	46.01	10.72	11.71	31,56
Psy-OH-4	10	-	4	13.24	-	-	-	-
Psy-OH-5	10	-	5	14.10	-	-	-	-
Psy-OH-6	10	-	6	13.70	43.16	9.72	8.83	38.25
Psy-OH-7	10	-	7	14.29	-	-	-	-
PL-OH	-	30	30	56.45	46.77	10.69	6.54	36



Şekil 4.1. DEA kullanılarak polimerik otookside soya yağının hidroksillenme reaksiyonu

4.1.1. Hidroksil Numarası Tayini

Hidroksillenmiş soya yağı'nın hidroksil sayıları titrimetik yöntemle 112-168 arasında bulunmuştur. Hidroksillenen keten tohumu yağı'nın hidroksil sayısı ise titrimetik yöntemle 560 olarak bulunmuştur. Bulunan hidroksil sayıları Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.

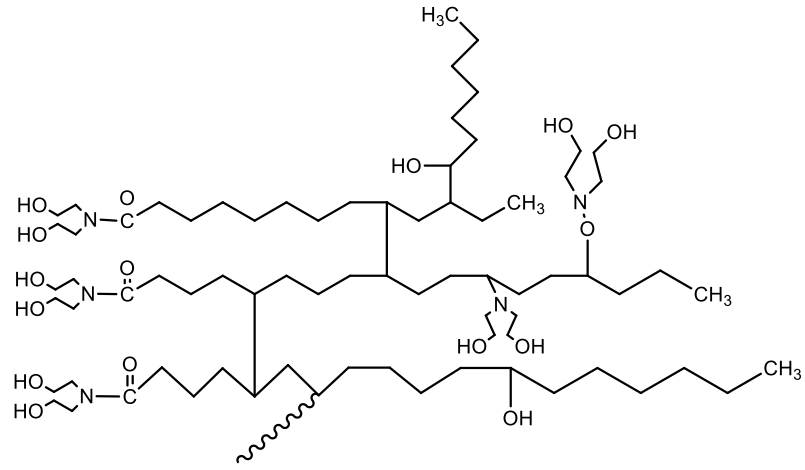
Çizelge 4.2.Titrimetik yöntemle hidroksil sayısı tayini

Kod	Örnek (g)	KOH		Hidroksil sayısı
		V(mL)	V ₀ (mL)	
Psy-OH-1	0.1	5.6	6.0	112
Psy-OH-3	0.1	5.4	6.0	168
Psy-OH-4	0.1	5.5	6.0	140
Psy-OH-6	0.1	5.5	6.0	140
PL-OH	0.1	4.0	6.0	560

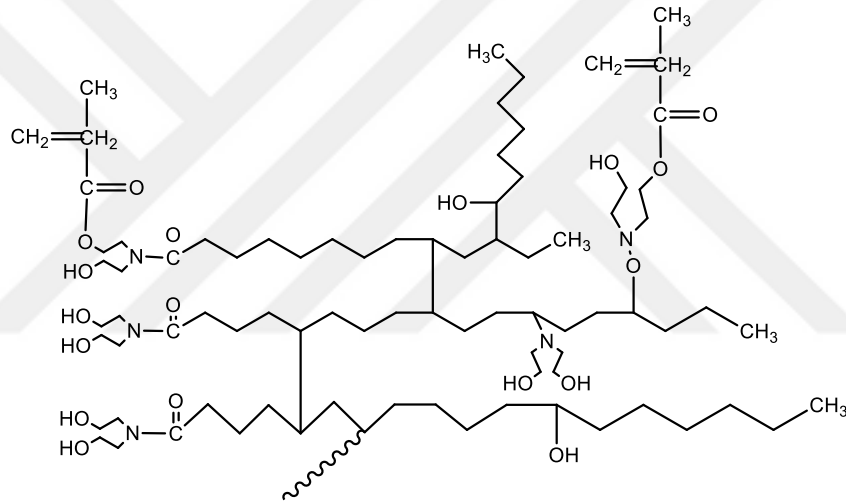
4.2. PMSO-g-PMMA, PMSO-g-PS, PMLO-g-PMMA ve PMLO-g-PS Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

DEA ile hidroksillenen soya yağı ve keten tohumu yağlarının metakrilol klorür ile reaksiyonu sonucunda metakrilol soya yağı ile metakrilol keten tohumu yağı komonomerleri elde edildi. Şekil 4.2' de hidroksillenen soya yağı ve keten tohumu yağlarının metakrilol klorür ile reaksiyonu görülmektedir. Elde edilen bitkisel yağ bazlı vinil monomerleri (S ve MMA) ile serbest radikal kopolimerizasyonu sonucunda graft kopolimerleri sentezlendi. Şekil 4.3' de bitkisel yağ bazlı graft kopolimerlerin sentezi verilmektedir.

Metakrilol soya yağı ve metakrilol keten tohumu yağının metilmetakrilat (MMA) ve stiren (S) ile 80 °C' de AIBN başlatıcılığında, serbest radikal polimerizasyonu sonucunda çapraz bağlı ve çözülebilir graft kopolimerleri elde edildi. Elde edilen PMSO-g-PMMA, PMSO-g-PS, PMLO-g-PMMA ve PMLO-g-PS graft kopolimerlerin reaksiyon şartları ve sonuçları Çizelge 4.3' de verildi. Elde edilen kopolimerler fraksiyonel çöktürme yöntemiyle saflaştırılmıştır.

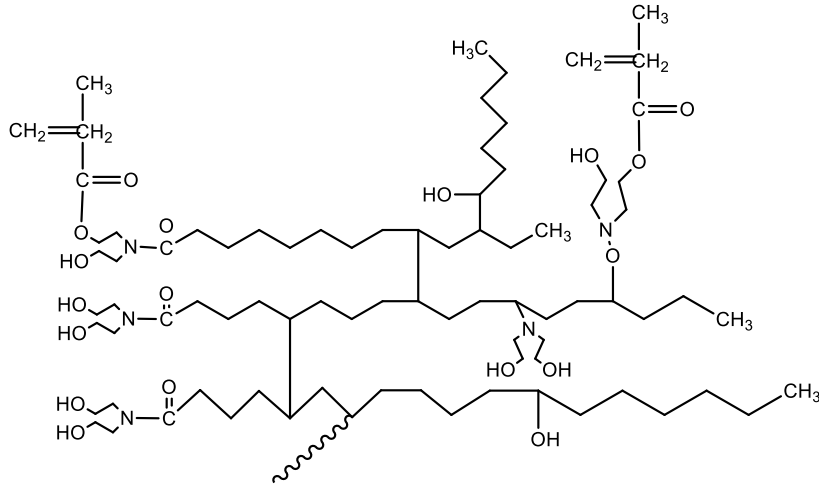


Hidroksile Soya Yağı

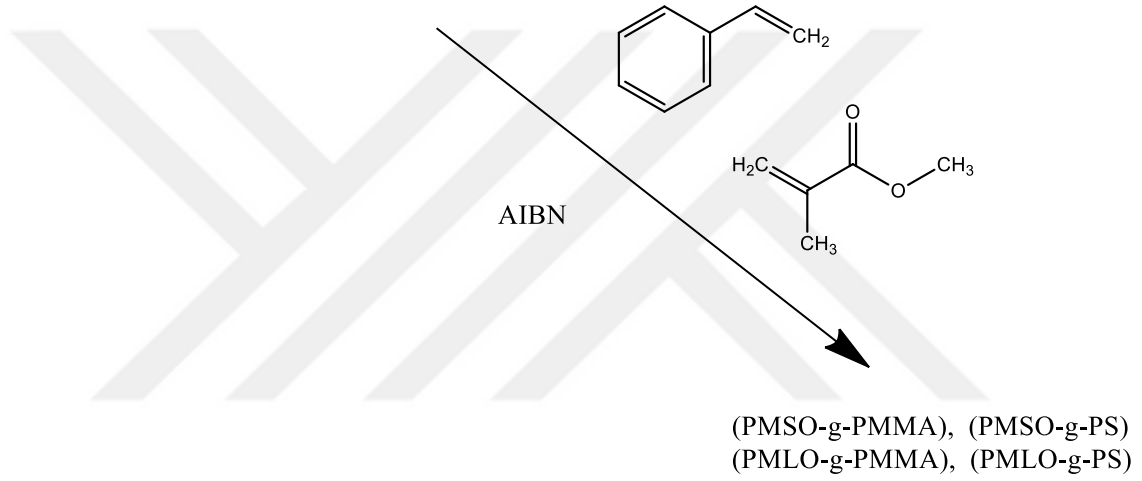


Metakriloil Soya Yağı

Şekil 4.2. Metakriloil soya yağı reaksiyonu



Metakriloil Soya Yağı



Şekil 4.3. Bitkisel yağ bazlı graft kopolimerlerin sentezi

Çizelge 4.3' e göre S ve MMA miktarları sabit MLO ve MSO miktarları artıka verim artmaktadır. Fakat MSO ve MLO miktarları artıka çözünen miktarlar azalmakta, çapraz bağı polimerlerin miktarları artmaktadır. Soya yağı yaklaşık olarak % 53 linoleik asit % 7 linolenik asit içermekte keten tohumu ise yaklaşık olarak % 17 linoleik asit % 52 linolenik asit içermektedir. Linoleik ve linolenik asit miktarlarına bağı olarak keten tohumu yağı kopolimerlerinin eldesinde daha fazla miktarlarda çapraz bağı polimerler elde edilmektedir.

Çapraz bağı polimerler PMSO-g-PMMA, PMSO-g-PS graft kopolimerlerinde % 58.98-74.16 arasında ve PMLO-g-PMMA ve PMLO-g-PS kopolimerlerinde ise % 89.00-97.20 arasında elde edildi.

Çözünebilir polimerlerin ve homopolimerler γ değerleri birbirine çok yakın olduğundan izole edilemedi. Homo PS γ değerleri 0,7-1,0 arasında homo PMMA' nın γ

değerleri 3,0-3,6 arasında bulundu. PMSO-g-PS kopolimerinin γ değerleri 0,6-1,5 ve PMSO-g-PMMA γ değerleri 3,5-6,0 arasında bulundu. Diğer keten tohumu ile yapılan PMLO-g-PS kopolimerinin γ değerleri 0,3-1,3 ve PMLO-g-PMMA γ değerleri 3,4-6,5 arasında bulundu.

Soya yağı kopolimerlerinin moleküler ağırlık sonuçlarını ve moleküler ağırlık dağılım değerleri Çizelge 4.3' de GPC termogramları ise Ek-5' de verilmektedir. Bu sonuçlara göre ET-22 kodlu PMSO-g-PMMA moleküler ağırlık dağılımı 4.8 ve ikili omuz pikinin de verdiği görülmektedir. Ayrımsal çöktürmede γ değerleri birbirine çok yakın olduğu için tam olarak ayrılamadığını da göstermektedir.

Elde edilen çapraz bağlı graft kopolimerlerin 24 saatteki yüzde şişme oranları Çizelge 4.3' de verilmektedir. Bu sonuçlara göre PMSO-g-PMMA kopolimerinde metakriloil soya yağı miktarı iki katına çıkartıldığında sudaki şişme oranı da iki katı artmaktadır. Kloroformda ise bu oran yaklaşık olarak sekiz kat artmaktadır. PMSO-g-PS kopolimerinde ise metakriloil soya yağı miktarı iki katına çıkartıldığında sudaki şişme oranları aynı kaldığı halde kloroformdaki yüzde şişme oranı yaklaşık 1211' den 671' e düşmektedir.

Keten tohumu yağı kopolimerleri ile karşılaştırıldığında: PMLO-g-PMMA kopolimerinde metakriloil keten tohumu yağı miktarı iki katına çıkartıldığında sudaki şişme oranı da yaklaşık yedi katı düşmektedir. Kloroformda ise bu oran yaklaşık olarak sekiz kat artmaktadır. PMLO-g-PS kopolimerinde ise metakriloil soya yağı miktarı iki katına çıkartıldığında sudaki şişme oranları on bir kat arttığı halde kloroformdaki yüzde şişme oranı yaklaşık 1958' den 1340' a düşmektedir.

Çizelge 4.3. Kopolimerlerin reaksiyon şartları ve sonuçları

Deney No	MSO g	MLO g	MMA g	Stiren g	Verim g	Çapraz bağlı Polimer wt- %	Çözünebilir Polimer wt- %	Şişme Oranı (24 h)		GPC		
								H ₂ O	CHCl ₃	Mnx10 ⁴	Mw x10 ⁴	MWD
PMSO-g-PMMA (ET-20)	1.00	-	4	-	3.34	58.98	41.02	22.38	87.20	33.28	76.45	2.3
PMSO-g-PMMA (ET-21 ^a)	2.01	-	4	-	3.61	63.16	36.84	42.35	671.32	39.69	87.25	2.2
PMSO-g-PS (ET-22 ^a)	1.00	-	-	4	4.79	81.21	18.79	7.20	1211.51	22.44	107.64	4.8
PMSO-g-PS (ET-23 ^b)	2.00	-	-	4	5.34	74.16	25.84	7.56	921.83	15.29	44.11	2.9
PMLO-g-PMMA (ET-59)	-	1	4	-	3.57	97.20	2.80	35.39	5868.33	90.49	15.75	1.74
PMLO-g-PMMA (ET-60)	-	2	4	-	4.50	89.00	11.00	5.37	6120.56	-	-	-
PMLO-g-PS (ET-61)	-	1	-	4	4.40	94.77	5.23	3.93	1958.32	-	-	-
PMLO-g-PS (ET-62)	-	2	-	4	3.10	96.45	3.55	35.75	1340.75	14.50	29.16	2.01

^{a)} % 2 oranında polimerizasyon başlatıcısı (AIBN) kullanıldı.

^{b)} % 1 oranında polimerizasyon başlatıcısı (AIBN) kullanıldı.

4.3. Poliüretan Sentezi

Hidroksil grubu taşıyan polimerik soya yağı, HMDI ile PPG veya PEG-PPG karışımının reaksiyonu sonucunda yumuşak ve sert blokların bir arada bulunduğu Psy-OH/PPG/HMDI ve Psy-OH/PEG-PPG/HMDI poliüretanlar sentezlendi. Reaksiyon şartları ve sonuçları Çizelge 4.4' de verilmektedir.

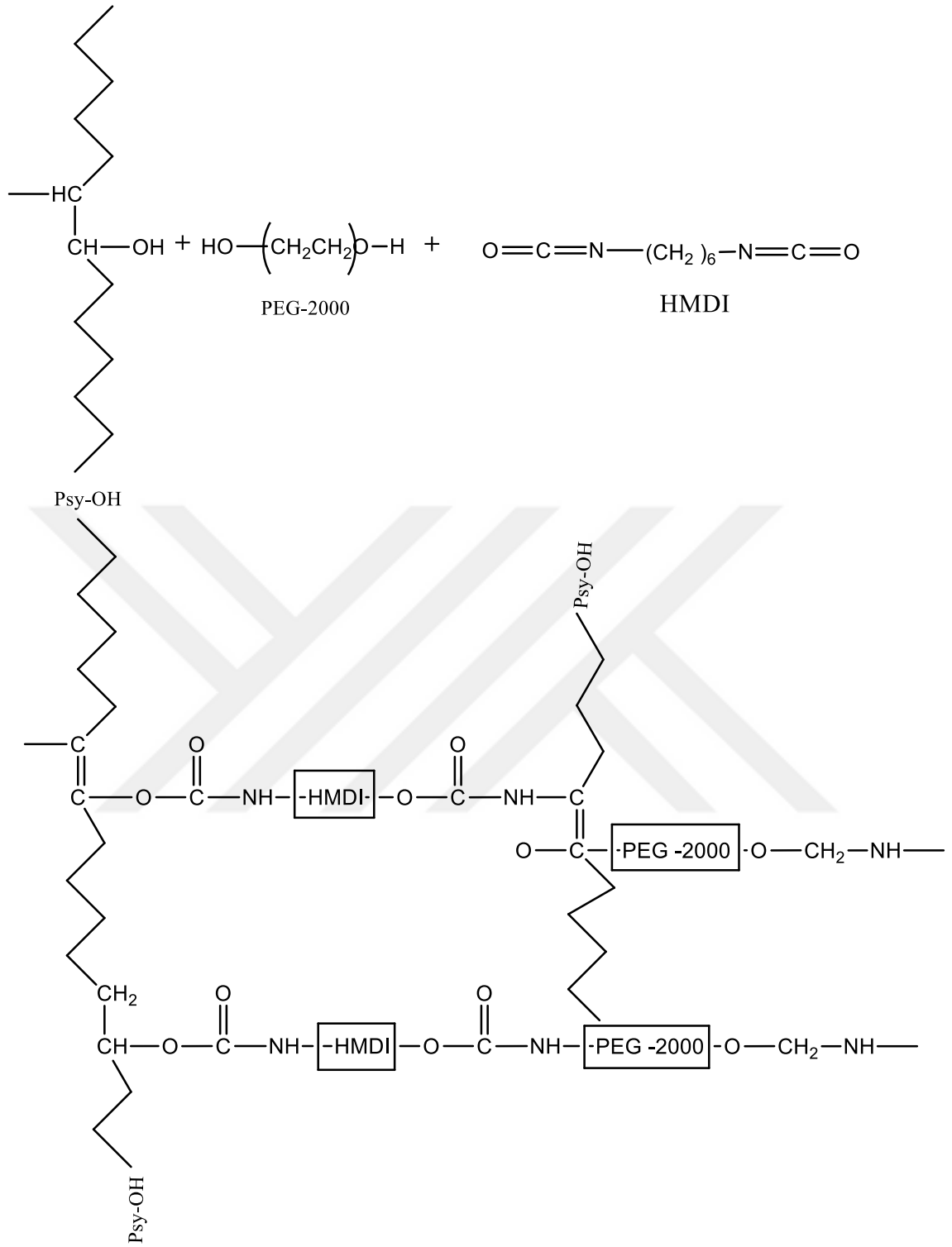
Elde edilen poliüretanların özellikleri karşılaştırıldığında; Psy-OH/PPG/HMDI sert özellikte ve yapısında PEG bulunan Psy-OH/PEG-PPG/HMDI ise yumuşak ve süngerimsidir.

ET-70 kodlu Psy-OH/ PPG/HMDI poliüretanı çözünabilir ve polimer olarak film olarak elde edildi. Çizelge 4.4' de belirtildiği üzere hidroksile yağ miktarları aynı PPG miktarı arttırıldığında toplam monomer miktarlarının yarısı kadar ve HMDI alındığında çok sert ve kırılkan özellikte çapraz bağlı blok kopolimerler elde edilmektedir. ET-69 kodlu Psy-OH/PEG-PPG/HMDI ile ET-71 kodlu Psy-OH/PEG-PPG/HMDI ile karşılaştırıldığında film haline gelmeyen çözünabilir ve sert özellikte çapraz bağlı blok kopolimerler elde edilmiştir. ET-75 (Psy-OH/PEG-PPG/HMDI) ve ET-77 (Psy-OH/PEG-PPG/HMDI) kodlu blok kopolimerlerde HMDI miktarı düştükçe çözünabilir polimerler artmaktadır.

Poliüretan yapısında bulunan PPG ve PEG-PPG miktarları attıkça kloroform ve sudaki şişme oranları artmaktadır. Çizelge 4.6' da belirtildiği üzere PEG-PPG içeren blok kopolimerler PPG' e göre daha fazla yüzde şişme oranı sahip ve çapraz bağ oranının daha az oluştuğunu göstermektedir. Çapraz bağın daha az oluşumu poliüretan yapısına daha kolay CHCl_3 ve H_2O girmesini kolaylaştırmaktadır.

Çizelge 4.4.Poliüretanların reaksiyon şartları ve sonuçları

Kod	Hidroksile yağ (Psy-OH-6) (g)	PEG-PPG (g)	PPG (g)	HMDI (g)	Verim		Fiziksel özellikler
					Çözünen polimer (g)	Jel (g)	
Psy-OH/ PPG/HMDI (ET-70)	1.05	-	1.0	1.0	0.72	1.85	Çok sert (film)
PsyOH/ PPG/HMDI (ET-73)	1.00	-	2.0	1.5	-	4.28	Çok sert- kırılgan
Psy-OH/ PPG/HMDI (ET-74)	1.04	-	4.0	2.5	-	6.10	Çok sert- kırılgan
Psy-OH/PEG-PPG/HMDI (ET-69)	2.08	2.08	-	2.0	2.53	2.70	Sert
Psy-OH/PEG-PPG/HMDI (ET-71)	1.01	1.01	-	0.5	2.26	-	Sert
Psy-OH/PEG-PPG/HMDI (ET-72)	1.01	2.00	-	1.5	-	4.18	Plastiğimsi Az sert
Psy-OH/PEG-PPG/HMDI (ET-76)	1.01	2.00	-	0.75	1.10	2.31	Yumuşak- süngerimsi
Psy-OH/PEG-PPG/HMDI (ET-75)	1.02	4.00	-	2.5	-	7.06	Plastik- süngerimsi (film)
Psy-OH/PEG-PPG/HMDI (ET-77)	1.00	1.50	-	0.6	1.37	1.45	Yumuşak- süngerimsi



Şekil 4.4. Poliüretan sentezi

4.4. Kopolimerlerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

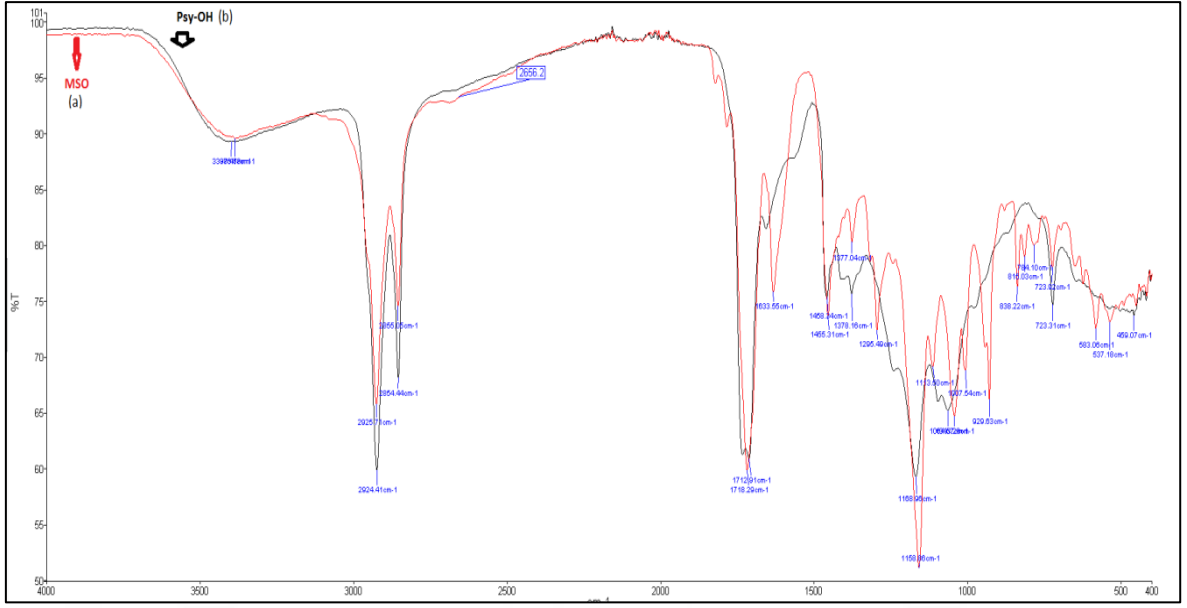
4.4.1. FTIR Analizleri

Şekil 4.5’ de FT-IR spektrumunda hidroksile soya yağında 3400 cm^{-1} dalga boyu olan -OH varlığını gösteren yayvan bir pik gözlenmiştir. 1640 cm^{-1} amit karbonilgrupları (N-C=O), 1064 cm^{-1} dalga boyunda karbon oksijen (C-O) bağı gösteren pik, 1720 cm^{-1} dalga boyunda karbonil (C=O) varlığını gösteren pik gözlenmiştir.

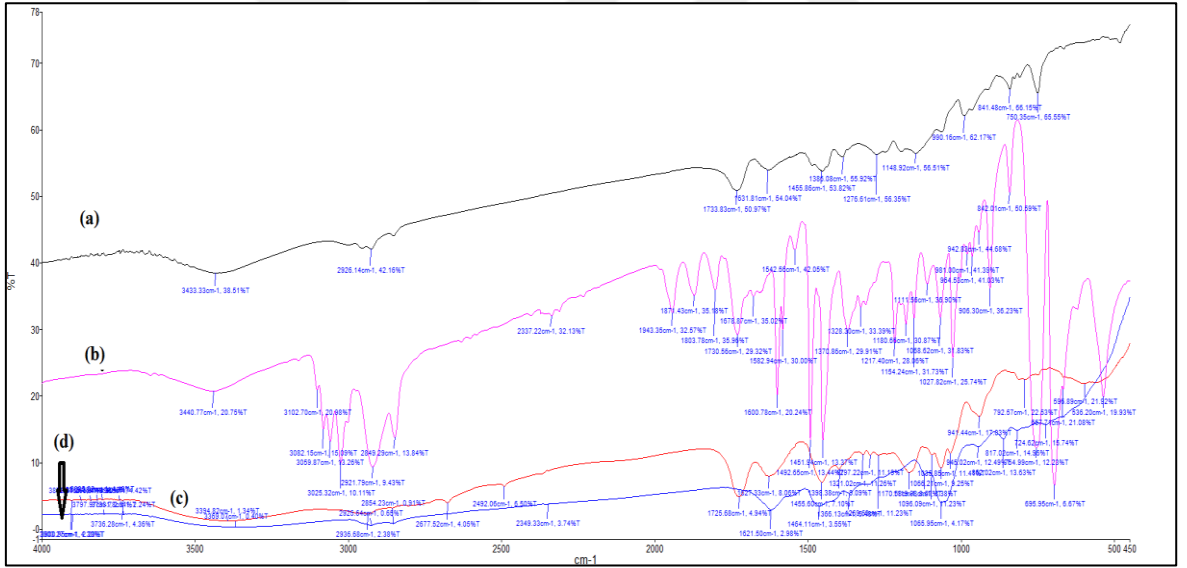
Metakriloil keten tohumu yağı ve metakriloil soya yağı FT-IR spektrumunda 3398 cm^{-1} dalga boyu olan -OH varlığını gösteren yayvan bir pik gözlenmiştir. Vinil gruplarına ait (C=C) piki 1633 cm^{-1} ’ de, 1158 cm^{-1} dalga boyunda karbon oksijen bağı gösteren pik, 1718 cm^{-1} dalga boyunda karbonil grubu (C=O), 929 cm^{-1} ’ de $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ varlığını gösteren pik gözlenmiştir (Şekil 4.5).

ET-57 (PMLO-g-PS) ve ET-23(PMSO-g-PS) kodlu örneklerin FTIR spektrumu Şekil 4.6 ve 4.7’ de verilmektedir. Bu örneklerin karakterizasyon pikleri sırasıyla fenil grupları 696 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} ’ de, PLO’ ya ait ikili bağ ise 2920 cm^{-1} , karbonil gerilmesi ise 1732 cm^{-1} ve 1703 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. FTIR spektrumundaki karakteristik pikler ise 1733 cm^{-1} (ester karboniller), $1142\text{-}1184\text{ cm}^{-1}$ (C-O gerilmesi), $1455\text{-}1480\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ (C-H), $2926\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$ (C-H bağı, -CH₂- grupları) görülmektedir.

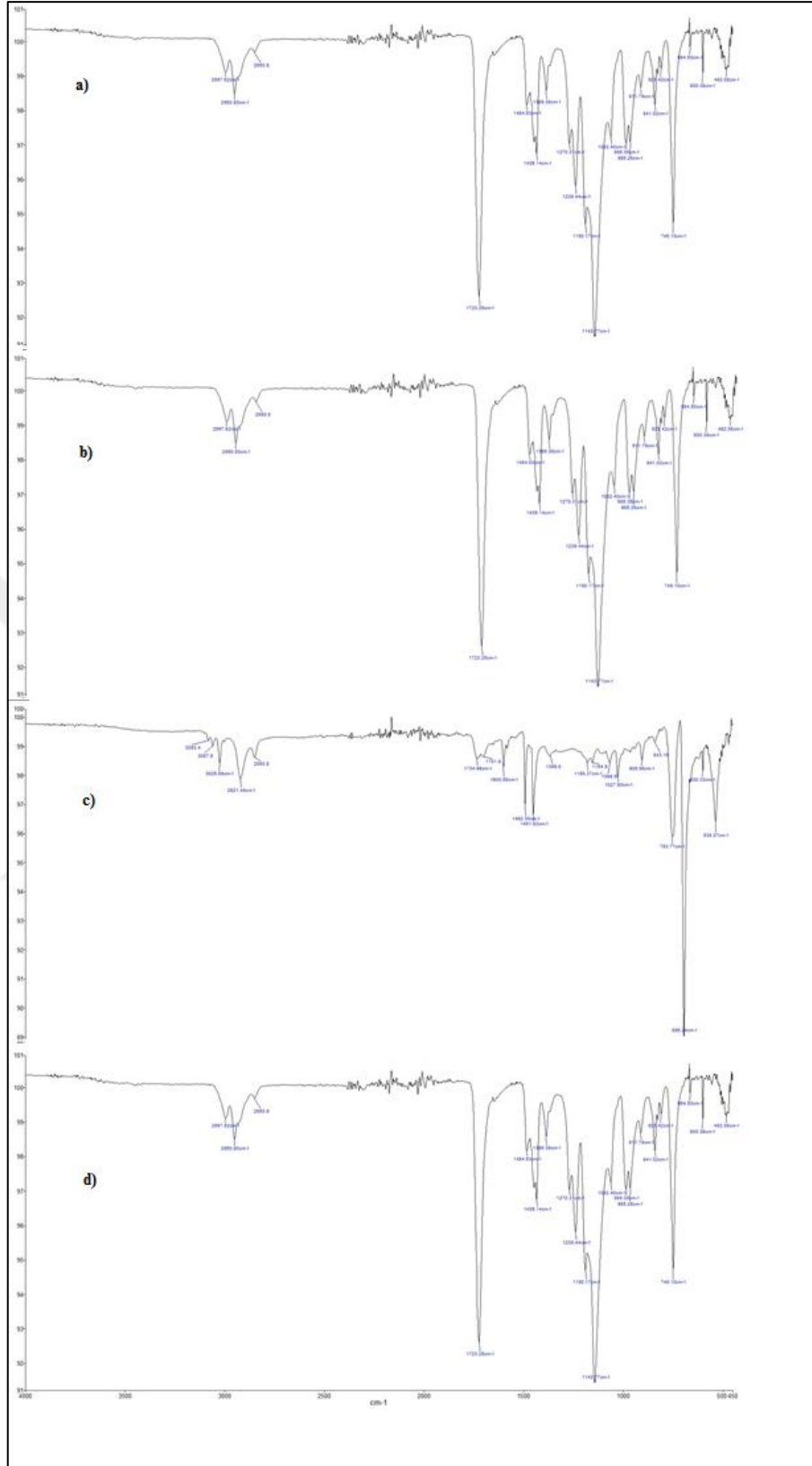
Elde edilen çapraz bağlı poliüretanların Psy-OH/ PPG/HMDI, Psy-OH/PEG PPG/HMDI kopolimerlerin FTIR analizleri yapıldı. Elde edilen poliüretan örneklerinde, 3347 cm^{-1} dalga boyunda -NH, 1723 cm^{-1} civarında dalga boyunda üretan yapısında bulunan -C=O (karbonil grubu), 1533 cm^{-1} civarında -NH bükülmesinden oluşan pikler görülmektedir. Karakteristik poliüretan pikleri bulundu. Psy-OH/PPG/HMDI polimerinde PPG’ den dolayı 1110 cm^{-1} ’ de, Psy-OH/PEG-PPG/HMDI blok kopolimerinde ise benzer olarak PPG ve PEG’ deki (-C-O-C-) den dolayı 1104 cm^{-1} karakteristik pik gözlendi (Şekil 4.8).



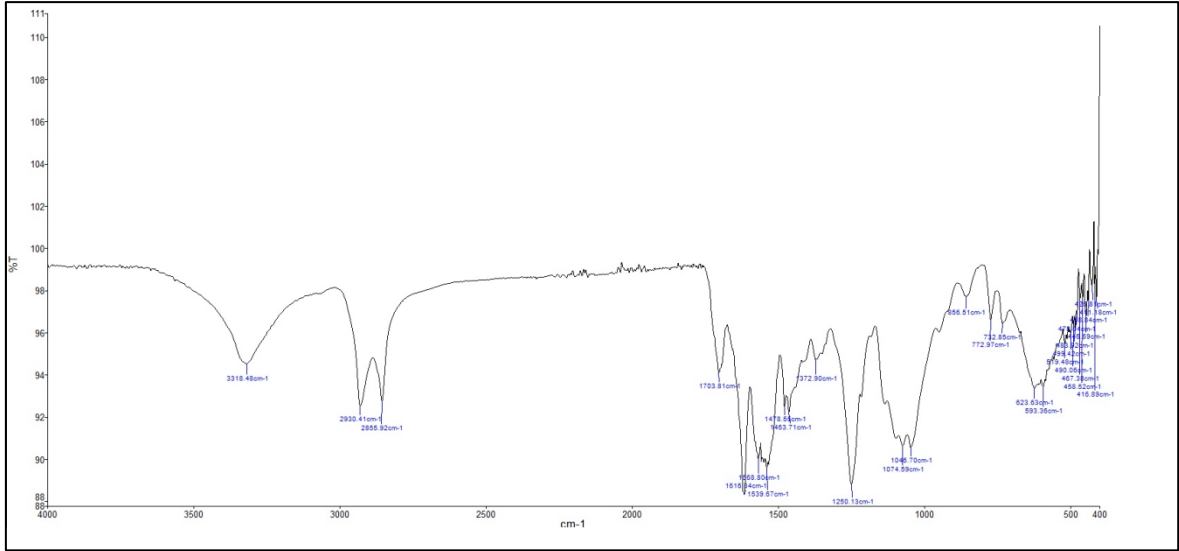
Şekil 4.5. Elde edilen komonomerlerin FTIR spektrumları a) Metakriloil soya yağı b) Hidroksile soya yağı



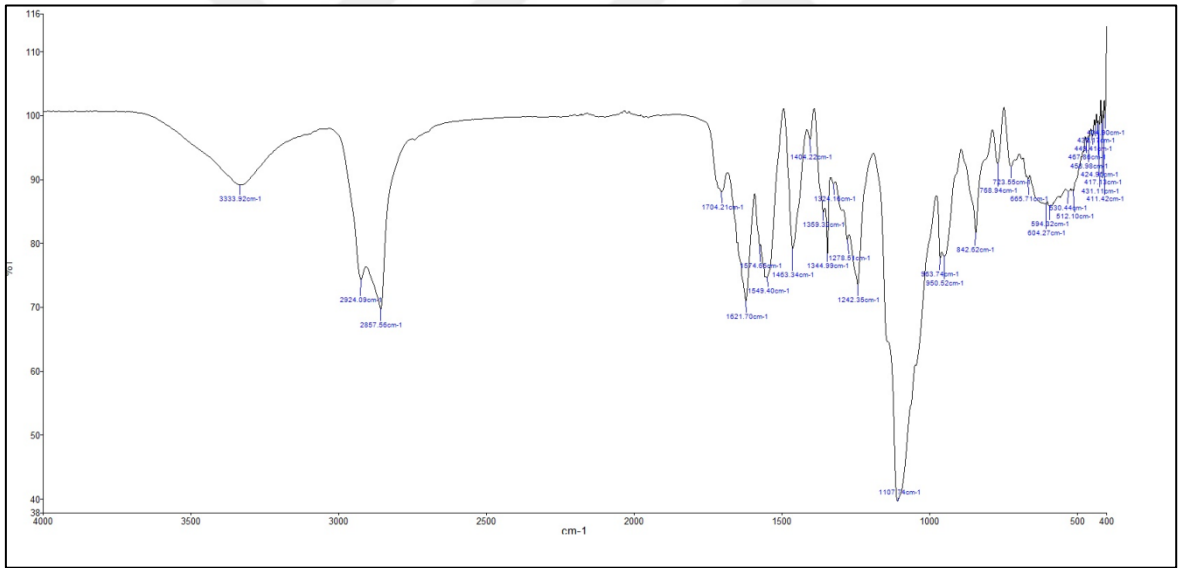
Şekil 4.6. Elde edilen kopolimerlerin FT-IR spektrumları a) ET-55 b) ET-57 c) MLO d) PLO



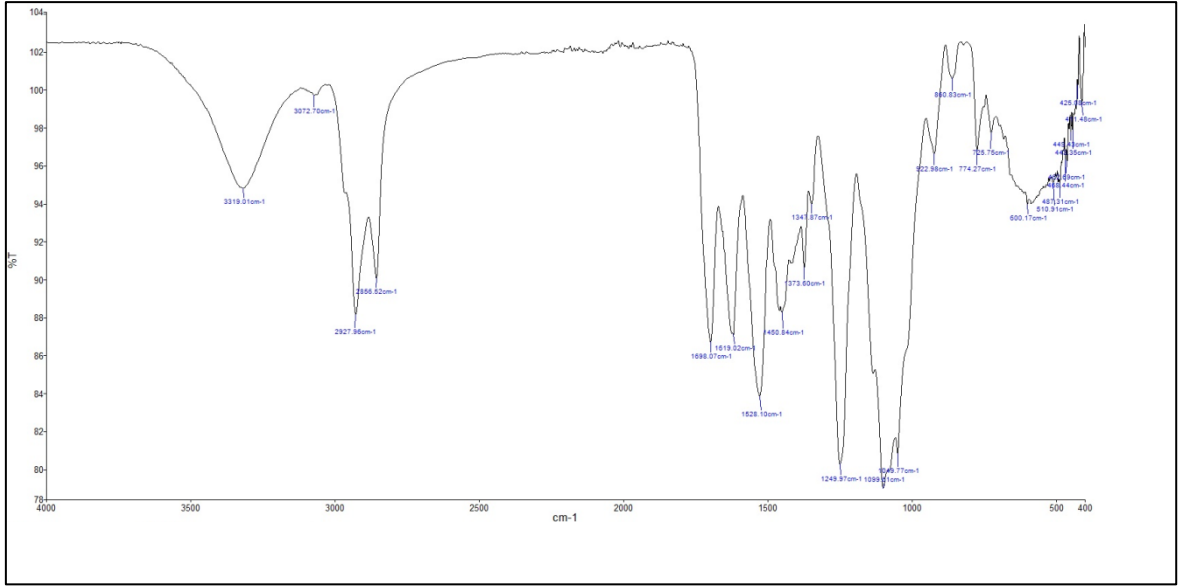
Şekil 4.7. Elde edilen kopolimerlerin FT-IR spektrumları a) ET-20 b) ET-21 c) ET-22 d) ET-23



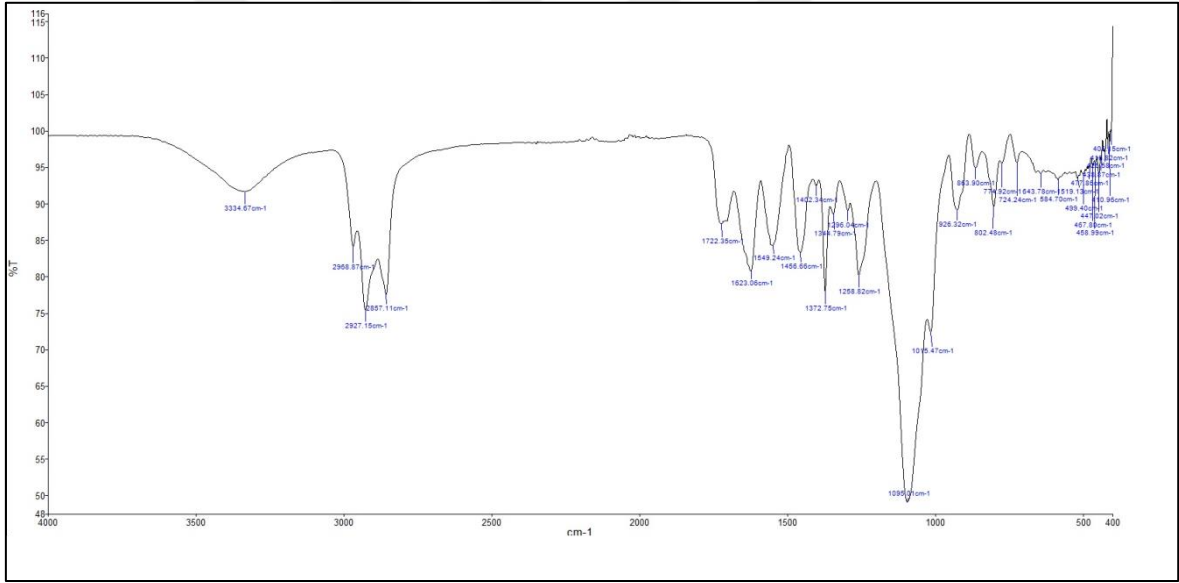
Şekil 4.8. Psy-OH/PEG-PPG/HMDI (ET-69/1) çapraz bağlı poliüretanların FT-IR Spektrumu



Şekil 4.9. Psy-OH/PEG-PPG/HMDI (ET-69/2) çözünebilir poliüretanların FT-IR Spektrumu



Şekil 4.10. Psy-OH/ PPG/HMDI (ET-70/1) çapraz bağlı poliüretanların FT-IR Spektrumu



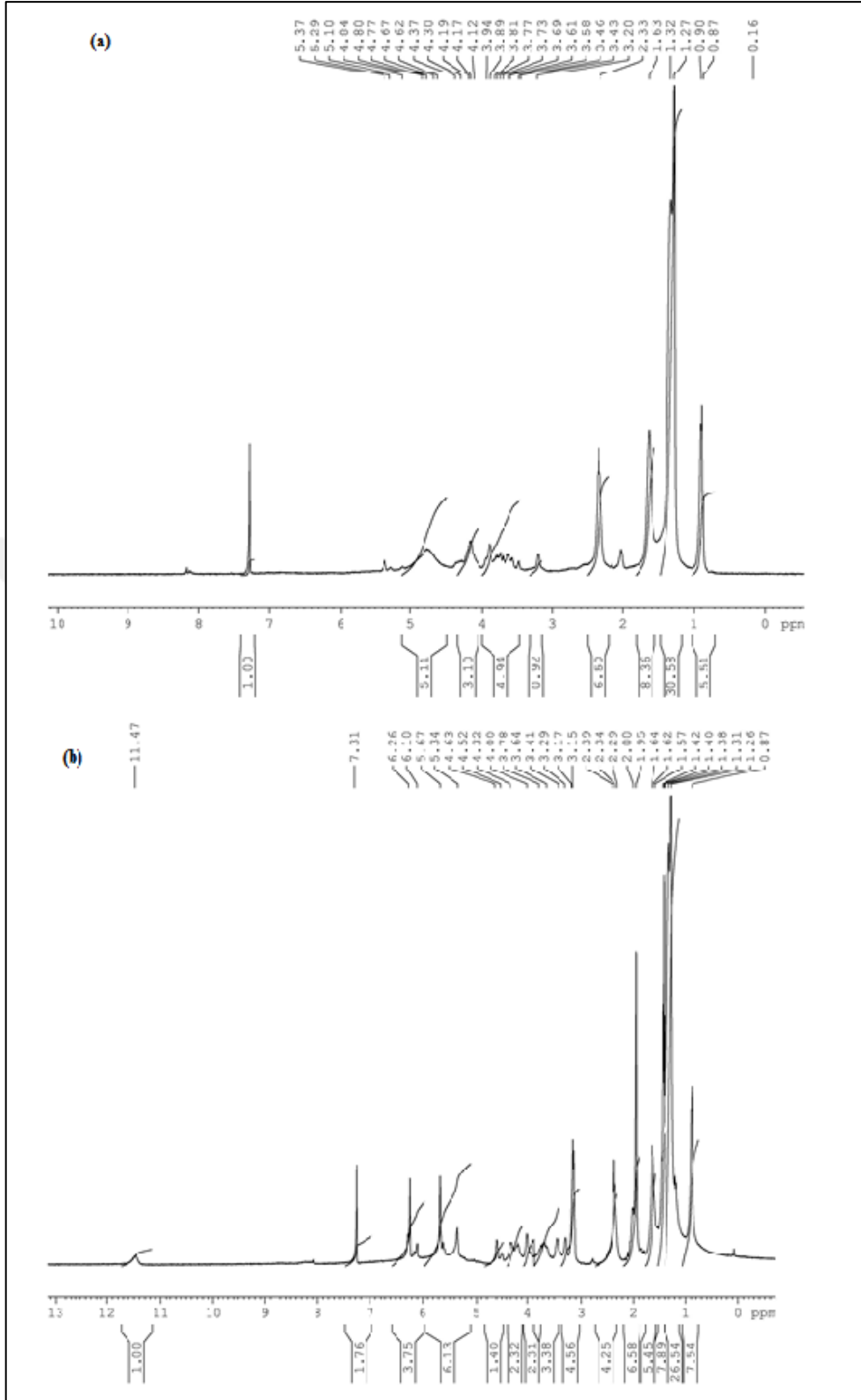
Şekil 4.11. Psy-OH/ PPG/HMDI (ET-70/2) çözünebilir poliüretanların FT-IR Spektrumu

4.4.2. ¹H NMR Analizleri

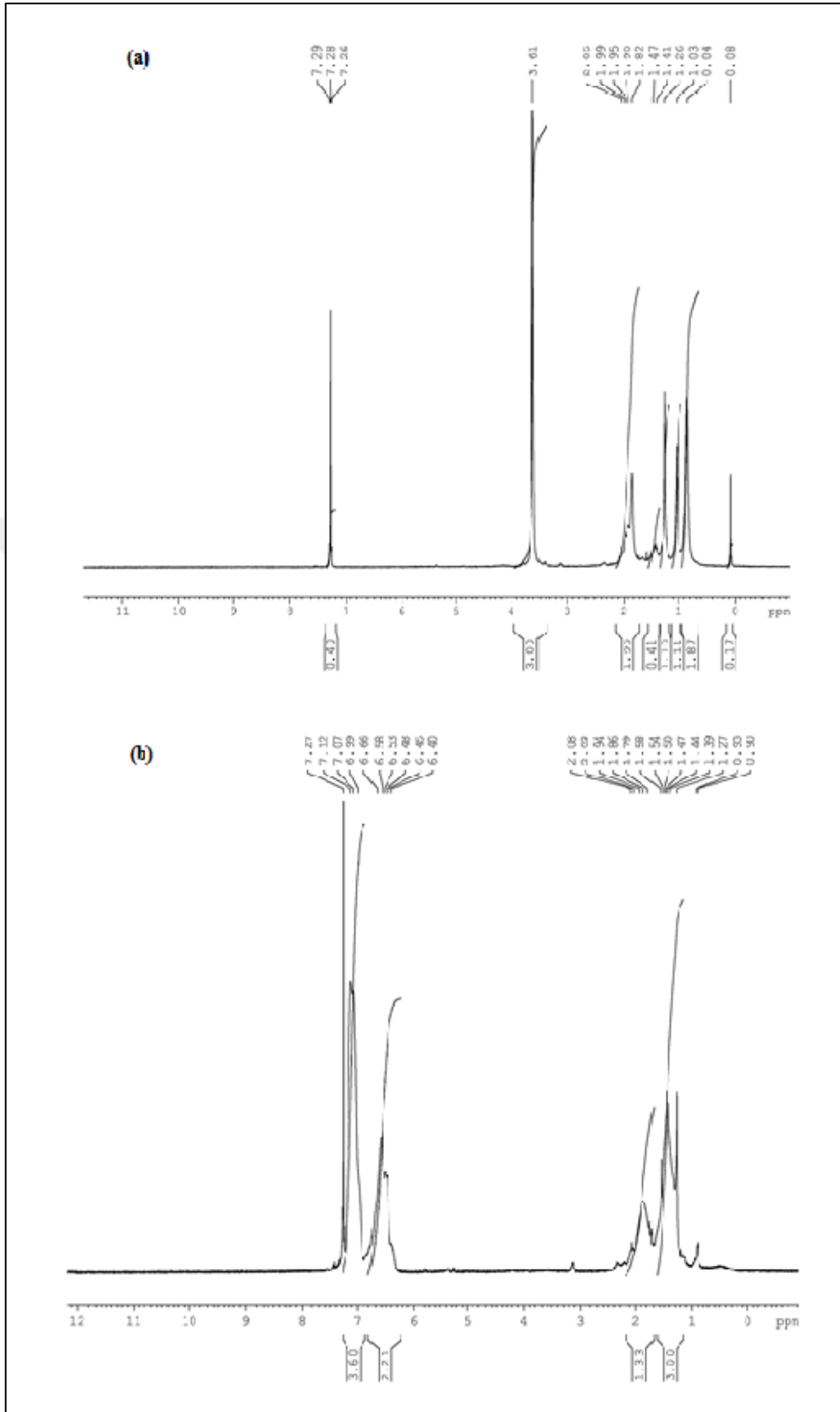
Otookside soya yağının ¹H NMR spektrumunda otookside soya yağ polimerlerinin ¹H NMR spektrumu saf soya yağının ¹H NMR spektrumu ile aynıdır. Oksitlenen soya yağ polimerlerinin ¹H NMR spektrumunda 5.4 ppm' de (-CH=CH-), 4.1–4.2 ppm' de CH₂O(OC-)-CHO(OC-) CH₂O(OC-), 2.7 ppm' de (-CH=CH-CH₂-CH-CH), 2.3 ppm' de (-CH₂-COO-), 2.0 ppm' de (-CH₂-CH₂-CH=CH-), 1.6 ppm' de (-CH₂-CH₂-COO-), 1.3 ppm' de (CH₂) n, 0.9 [CH₃(CH₂) n] (Acar vd., 2013).

Hidroksile soya yağı polimerinin DEA kullanılarak elde edilen hidroksile soya yağı polimerinin ¹H NMR spektrumunda (yeni pikler) 4.2 ppm' de ortaya çıkan pik (-N-CH₂-CH₂-OH) pikini, 3.2-3.9 ppm' de (C-O-C-OH) piki, 2.4 ppm' de (N-CH₂-CH₂-OH) piki, 4.1-4.2 ppm' de CH₂O(OC-)-CHO(OC-) CH₂O(OC-) piki gözlenmiştir (Şekil 4.12).

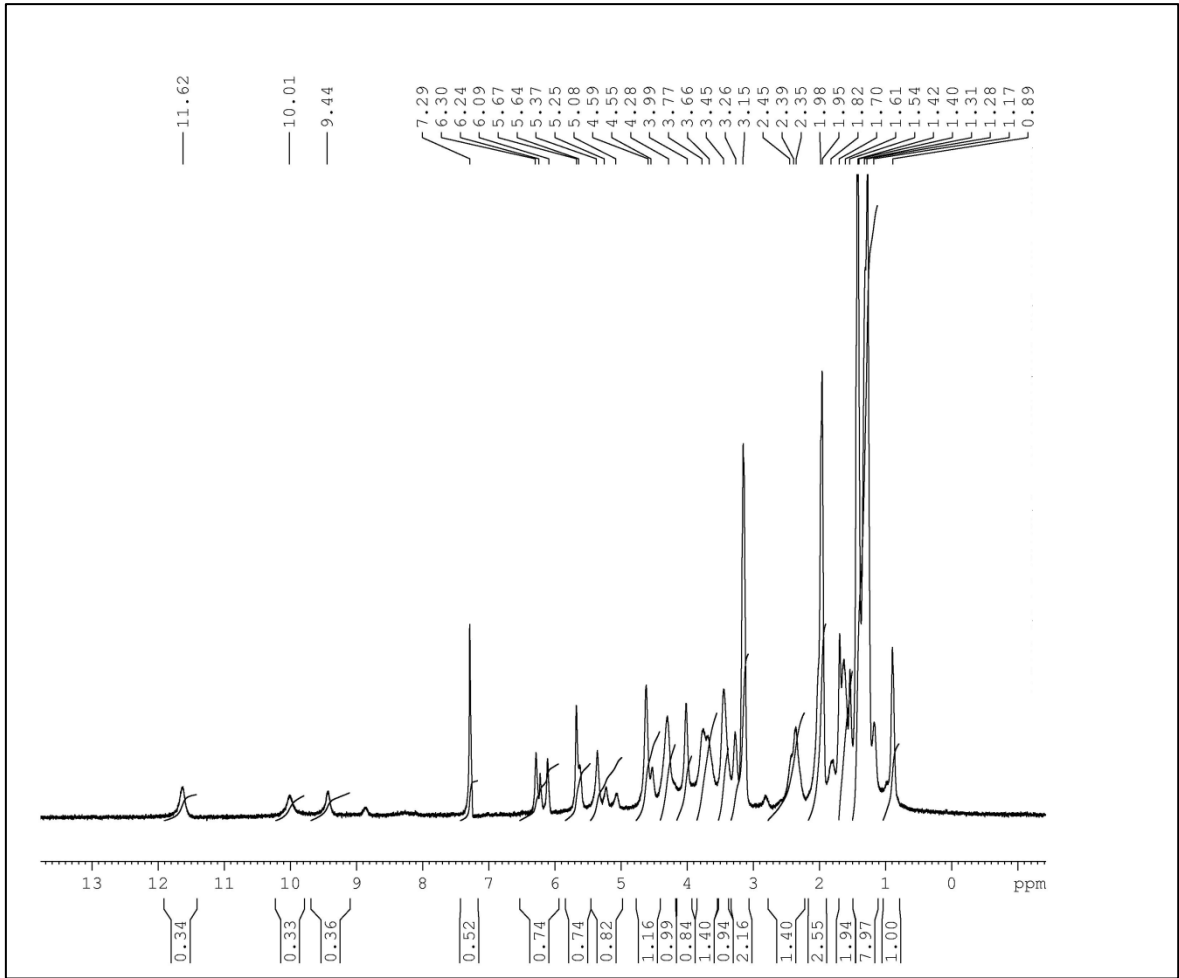
Şekil 4.13' de belirtildiği gibi metakrillenen komonomerlerin ¹H-NMRspektrumlarındaki 6.4, 6.13 ppm' de (CH₂-C=C-CH₃), 2.0 ppm' de (CH₂-C=C-CH₃), 3.7 ppm' de MMA (-COOCH₃)piki gözlenmiştir. PMSO-g-PS çözünebilir kopolimer örneklerindeki fenil gruplarına ait karakteristik pikler 6.4-6.6, 7.0-7.2 ppm' de gözlenmiştir. Vinilik protonlar metakriloil soya yağı ve metakriloil keten tohumu yağının kimyasal yapısında 6.0-6.4 ppm' de gözlenmemiştir. Vinilik protonların spektrumda gözlenmemesi polimerik yapının meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.12. Bazı polimerlerin ¹H NMR Spektrumları a) Psy-OH b) MSO



Şekil 4.13. Bazı polimerlerin ^1H NMR Spektrumları a) PMSO-g-PMMA b) PMSO-g-PS



Şekil 4.14. Metakriloil keten tohumu yağı (MLO) ^1H NMR spektrumu

4.5. Kopolimerlerin Isıl Özellikleri

4.5.1.TGA Analizleri

Çizelge 4.5. Graft kopolimerlerin TGA sonuçları

Kod	TGA (°C)					
	T _{d1}	Ağırlık kaybı %	T _{d2}	Ağırlık kaybı %	T _{d3}	Ağırlık kaybı %
PMMA	234	5	270	10	360	50
PS					400	
Psy-OH	125	3	125-200	9	250-480	86
MSO	90	3	117-325	42	363-467	33
MLO	140	3	140-340	57	340-470	34
PMSO-g-PMMA (ET-21)	92-170	14	180-296	11	296-451	73,1
PMSO-g-PS (ET-22)	190	3	190-356	8	356-455	85
PMLO-g-PMMA (ET-55)	85-170	6	170-302	21	302-441	67
PMSO-g-PS (ET-57)	85-173	15			320-450	80

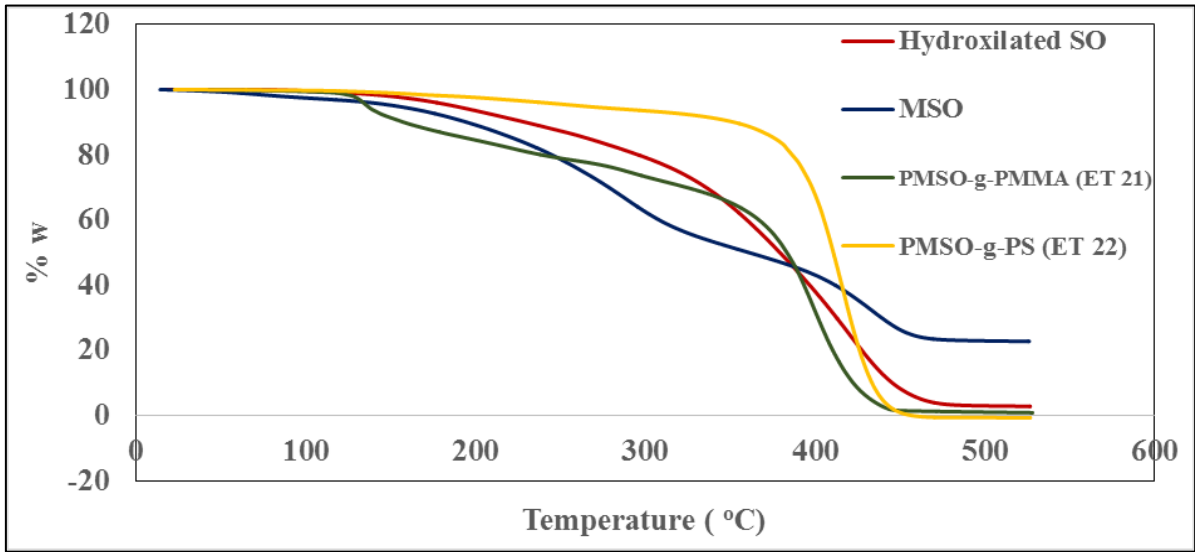
T_m: Erime sıcaklığı

T_d: Bozunma sıcaklığı

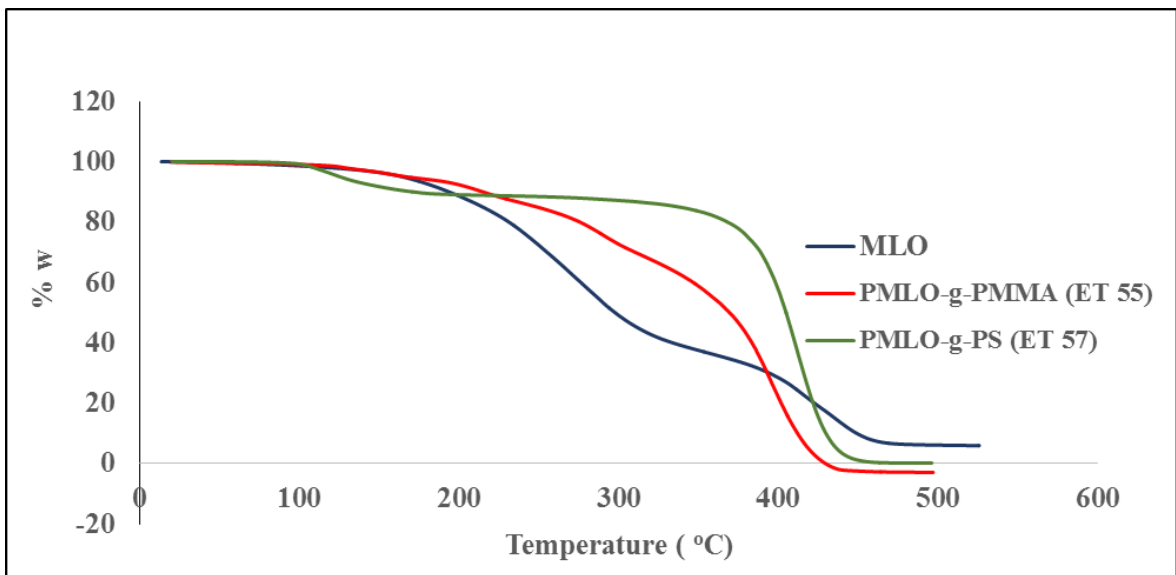
T_g: Camsı geçiş sıcaklığı

Çizelge 4.5’ de bozunma sıcaklıklarını göstermektedir. Homo PMMA ve homo PS 370-400 °C’ de bozunmaktadır. Bozunma sıcaklıkları Psy-OH ve MSO, MLO komonomerleri ve yağ bazlı kopolimerler üç farklı bozunma sıcaklığı göstermektedir. Birinci bozunma sıcaklıkları Psy-OH’ da 125 °C’ de iken MLO ve MSO’ da 120 °C’ de (ağırlık kaybı %3) bir ağırlık kaybı göstermektedir. Kopolimerlerde ise birinci bozunma sıcaklıkları 85-190 °C arasında değişmektedir. Ağırlık kayıpları ise %3-%15 arasında değişmektedir. Birinci bozunma sıcaklığı polimer içerisindeki suyun buharlaşması ve reaksiyona girmeyen yağların bozunması ile ilgilidir. Kopolimerler ve komonomerlerin İkinci bozunma sıcaklıkları 180-350 °C arasında ve üçüncü bozunma sıcaklıkları ise 296-455 °C arasında değişmektedir. 350 °C civarındaki ağırlık kayıpları eter ve ester bağlarının bozulmasından dolayı olabilir.

Poliüretanların TGA termogramları üç farklı bozunma sıcaklığı açıkça göstermektedir. Poliüretanların birinci bozunma sıcaklığı üretan bağlarının kırılması ile alkooller, karbondioksit oluşumuna karşılık gelebilir. İkinci bozunma sıcaklığı 350 °C civarındaki ağırlık kayıpları eter ve ester bağlarının bozulmasından dolayı olabilir. Soya yağı bazlı poliüretanların bozunmasında ana zincir bozunması, linoleik asitin sıcaklıkla bozunmasına kanıt olarak ile ondekonaik asit ve heptenalin oluşması ile meydana gelebilir (Ek 3-Şekil 4.25 ve Şekil 4.26).



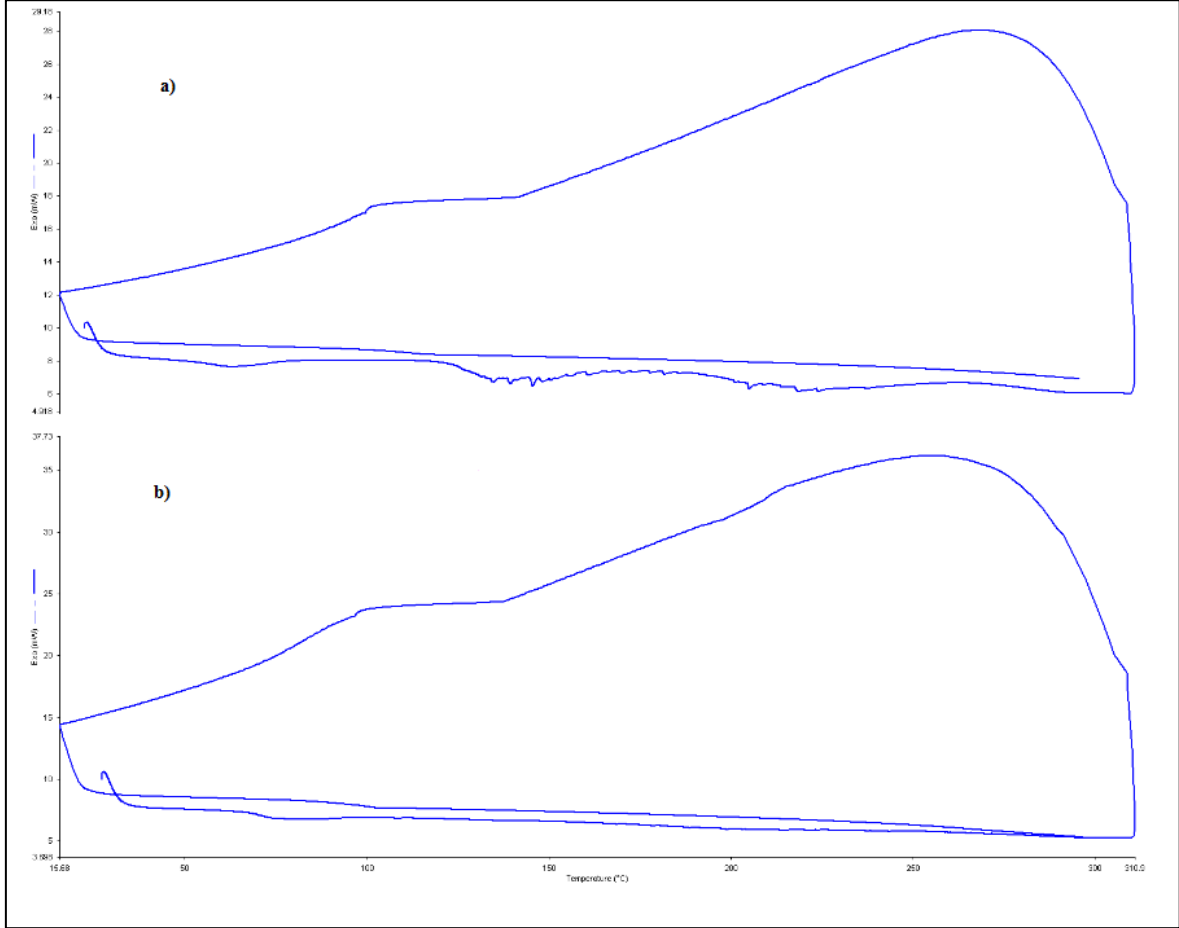
Şekil 4.15. Soya yağı ve soya yağı esaslı kopolimerlerin TGA eğrileri



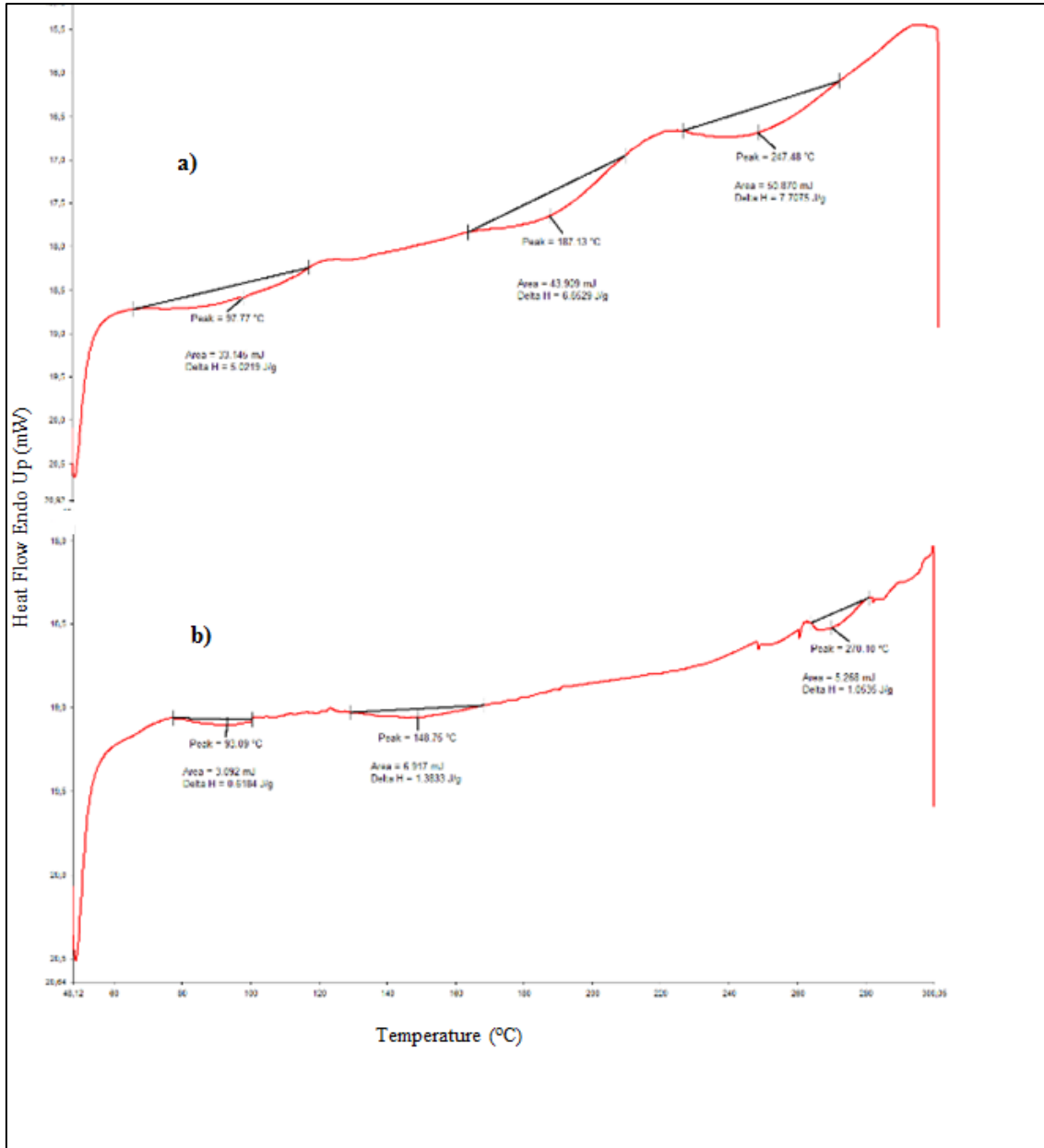
Şekil 4.16. Keten tohumu yağı ve keten tohumu yağı esaslı kopolimerlerin TGA eğrileri

4.5.2. DSC Analizleri

Kopolimerlerin ve poliüretanların DSC termogramları Ek 4' de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre soya yağının plastikleştirici etkisi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17. Bazı kopolimerlerin DSC termogramları a) PMSO-g-PMMA b) PMSO-g-PS

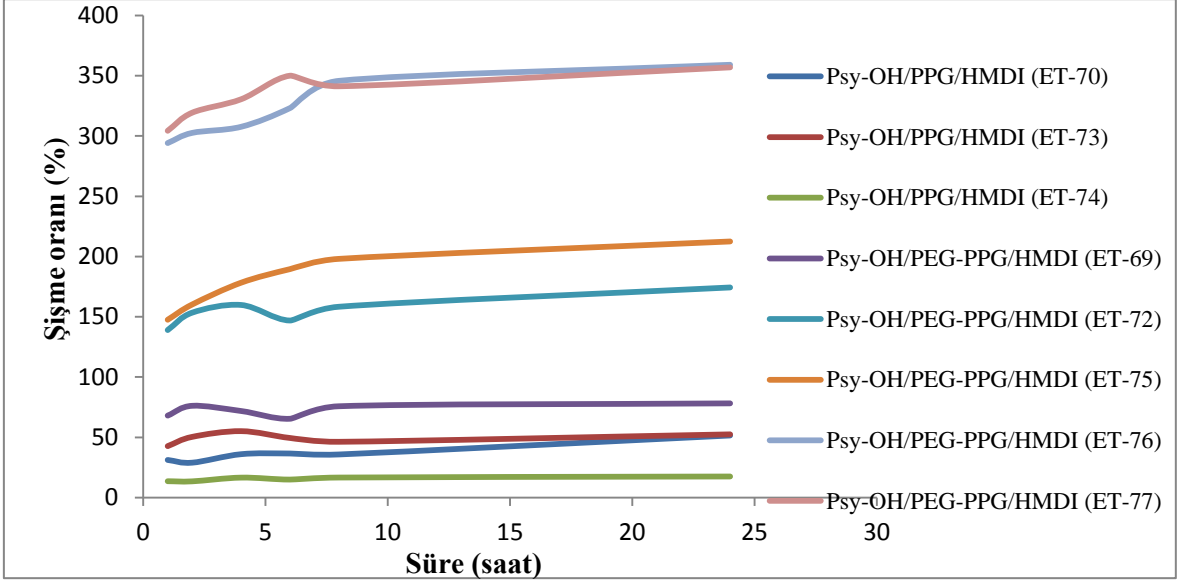


Şekil 4.18. Bazı kopolimerlerin DSC termogramları a) PMLO-g-PMMA b) PMLO-g-PS

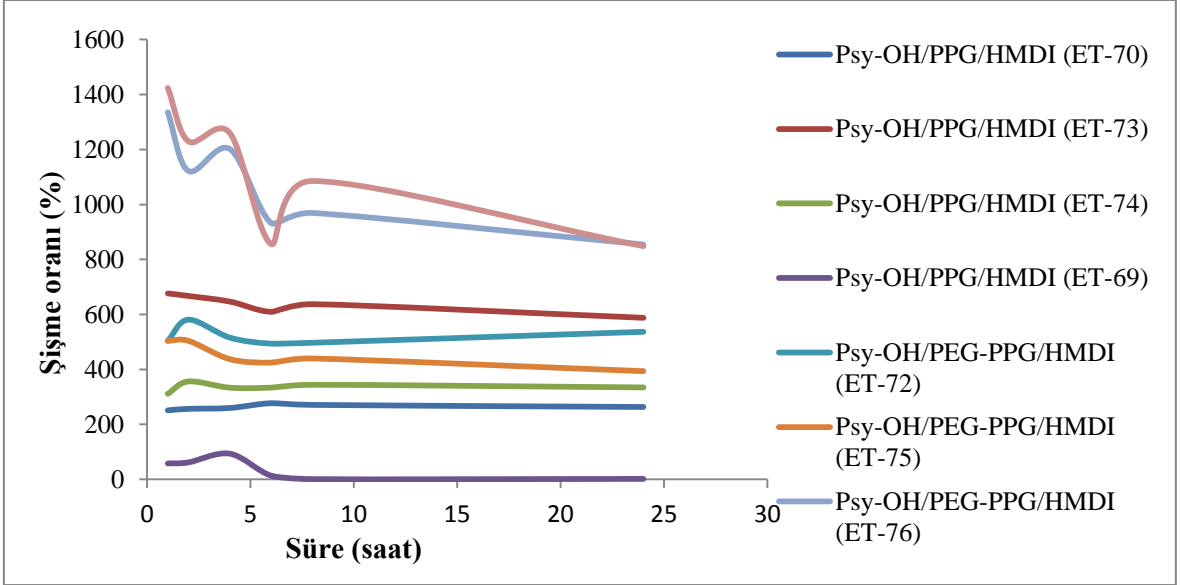
4.5.3. Şişme Testleri

Çizelge 4.6. Poliüretanların su ve kloroformdaki % şişme oranları

Kod	1 h		2 h		4 h		6 h		8 h		24 h	
	H ₂ O	CHCl ₃	H ₂ O	CHCl ₃	H ₂ O	CHCl ₃	H ₂ O	CHCl ₃	H ₂ O	CHCl ₃	H ₂ O	CHCl ₃
Psy-OH/ PPG/ HMDI ET-70	31.21	251.15	28.95	256.57	36.00	259.84	36.56	277.15	35.78	270.90	51.52	263.34
Psy-OH/ PPG/ HMDI ET-73	42.69	676.45	50.36	667.26	55.12	646.85	49.46	609.56	46.28	637.39	52.47	587.82
Psy-OH/ PPG/ HMDI ET-74	13.58	311.30	13.47	356.24	16.57	333.64	14.95	333.90	16.63	344.15	17.49	334.48
Psy-OH/ PEG-PPG/ HMDI ET-69	68.02	57.95	76.14	61.88	71.84	93.47	65.39	13.38	75.76	0.90	78.15	1.69
Psy-OH/ PEG-PPG/ HMDI ET-72	138.99	504.32	153.41	581.07	159.80	515.80	146.91	493.80	158.32	497.04	174.33	536.89
Psy-OH/ PEG-PPG/ HMDI ET-75	147.52	503.96	160.18	504.13	178.26	437.38	189.53	424.75	198.05	439.85	212.48	393.73
Psy-OH/ PEG-PPG/ HMDI ET-76	294.15	1335.24	302.57	1122.00	307.63	1202.04	323.14	932.42	345.75	969.13	359.08	854.43
Psy-OH/ PEG-PPG/ HMDI ET-77	304.30	1423.88	319.32	1229.77	330.46	1260.03	350.03	855.65	341.24	1085.50	356.93	848.41



Şekil 4.19. Poliüretanların sudaki şişme oranları



Şekil 4.20. Poliüretanların kloroformdaki şişme oranları

5. SONUÇ

Yenilenebilir kaynaklardan olan doymamış bitkisel yağlar kullanılması medikal ve endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek elastoplastik veya sert kauçuk malzemelerin elde edilmesinde kullanılabilir. Bu tez kapsamında; bitkisel yağ bazlı kopolimerin sentezi ve soya yağ bazlı poliüretan sentezi ve karakterizasyonu olmak üzere iki ayrı çalışma yapılmıştır.

İlk olarak, soya yağının metil metakrilat (MMA) ve stiren (S) gibi vinil monomerler ile serbest radikal polimerizasyonu sonucunda Polimetakriolil soya yağı-g-polimetil metakrilat (PMSO-g-PMMA) ve polimetakriolil soya yağı-g-polistiren (PMSO-g-PS) kopolimerleri elde edildi. Karşılaştırma amacı ile keten tohumu yağı kullanılarak Polimetakriolil keten tohumu yağı-g-polimetil metakrilat (PMLO-g-PMMA) ve polimetakriolil keten tohumu yağı-g-polistiren (PMLO-g-PS) sentezlendi.

PMSO-g-PS kopolimerinin γ değerleri 0,6-1,5 ve PMSO-g-PMMA γ değerleri 3,5-6,0 arasında bulundu. Keten tohumu ile yapılan PMLO-g-PS kopolimerinin γ değerleri 0,3-1,3 ve PMLO-g-PMMA γ değerleri 3,4-6,5 arasında bulundu.

Soya yağı kopolimerlerinin moleküler ağırlık sonuçları PMSO-g-PMMA kopolimerinde 76.450 g/mol ile 86.250 g/mol arasında PMSO-g-PS ise 44.110 g/mol ile 107.64 g/mol olarak değişmektedir.

Elde edilen çapraz bağlı graft kopolimerlerin 24 saatteki yüzde şişme oranları sonuçlarına göre PMSO-g-PMMA kopolimerinde metakriolil soya yağı miktarı iki katına çıktığında sudaki şişme oranı da iki katı artmaktadır. Kloroformda ise bu oran yaklaşık olarak sekiz kat artmaktadır. PMSO-g-PS kopolimerinde ise metakriolil soya yağı miktarı iki katına çıktığında sudaki şişme oranları aynı kaldığı halde kloroformdaki yüzde şişme oranı yaklaşık olarak yarıya düşmektedir.

Keten tohumu yağı kopolimerleri ile karşılaştırıldığında: PMLO-g-PMMA kopolimerinde metakriolil keten tohumu yağı miktarı iki katına çıktığında sudaki şişme oranı da yaklaşık yedi katı düşmektedir. Kloroformda ise bu oran yaklaşık olarak sekiz kat artmaktadır. PMLO-g-PS kopolimerinde ise metakriolil soya yağı miktarı iki katına çıktığında sudaki şişme oranları on bir kat arttığı halde kloroformdaki yüzde şişme oranı yaklaşık olarak 0.7 kat azalmaktadır.

Komonomerin FT-IR spektrumunda, bitkisel yağlara ait karakteristik piklerin yanında 3398 cm^{-1} dalga boyu olan -OH varlığını gösteren yayvan bir pik ve vinil gruplarına ait (C=C) piki 1633 cm^{-1} , de, MSO ve MLO komonomerlerinin yapısını

doğrulamaktadır. Kopolimerlerin FT-IR spektrumunda ise bitkisel yağlara ait karakteristik piklerin yanında stiren içeren kopolimerlerin spektrumunda, 696 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} 'de fenil grupları, PMMA içeren kopolimerlerin spektrumunda ise 1733 cm^{-1} 'de ester karbonillerine ait pikin görülmesi kopolimerlerin yapılarını doğrulamaktadır.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki polimerik yağlara ait karakteristik piklerin yanında; vinilik protonların $6.0-6.4\text{ ppm}$ ' de gözlenmesi MLO ve MSO komonomer yapısını doğrulamakta, PMSO-g-PMMA için 3.7 ppm ' de MMA ($-\text{COOCH}_3$) ait pik, PMSO-g-PS için $6.4-6.6$, $7.0-7.2\text{ ppm}$ ' de fenil gruplarına ait karakteristik piklerin gözlenmesi ile birlikte vinilik protonların gözlenmemesi polimerik yapının meydana geldiğini göstermektedir.

Yağ bazlı Kopolimerlerin TGA termogramlarında üç farklı bozunma sıcaklığı göstermektedir. $85-190\text{ }^\circ\text{C}$ 'de polimer içerisindeki suyun buharlaşması ve reaksiyona girmeyen yağların bozunması ile ilgilidir. İkinci bozunma sıcaklıkları $180-350\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ve üçüncü bozunma sıcaklıkları ise $296-455\text{ }^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. $350\text{ }^\circ\text{C}$ civarındaki ağırlık kayıpları eter ve ester bağlarının bozulmasından dolayı olabilir.

İkinci çalışma olarak hidroksil grubu taşıyan polimerik soya yağı, HMDI ile PPG veya PEG-PPG karışımının reaksiyonu sonucunda yumuşak ve sert blokların bir arada bulunduğu Psy-OH/ PPG/HMDI ve Psy-OH/PEG-PPG/HMDI poliüretanları sentezlendi ve karakterizasyonları yapıldı. Elde edilen poliüretanların özellikleri karşılaştırıldığında; Psy-OH/PPG/HMDI sert özellikte ve yapısında PEG bulunan Psy-OH/PEG-PPG/HMDI ise yumuşak ve süngerimsidir.

Şişme testleri sonucunda poliüretan yapısında bulunan PPG ve PEG-PPG miktarları attıkça kloroform ve sudaki şişme oranları artmaktadır. PEG-PPG içeren blok kopolimerler PPG' e göre daha fazla yüzde şişme oranı sahip ve çapraz bağ oranının daha az oluştuğunu göstermektedir.

Elde edilen Psy-OH/PPG/HMDI, Psy-OH/PEG-PPG/HMDI çapraz bağlı poliüretanların FTIR analizleri sonucunda, 3347 cm^{-1} dalga boyunda $-\text{NH}$, 1723 cm^{-1} civarında dalga boyunda üretan yapısında bulunan $-\text{C}=\text{O}$ (karbonil grubu), 1533 cm^{-1} civarında $-\text{NH}$ bükülmesinden oluşan karakteristik poliüretan pikleri bulundu. Psy-OH/PPG/HMDI polimerinde PPG' den dolayı 1110 cm^{-1} ' de, Psy-OH/PEG-PPG/HMDI blok kopolimerinde ise benzer olarak PPG piki ile birlikte PEG' deki ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) den dolayı 1104 cm^{-1} karakteristik pikin gözlenmesi poliüretanların sentezlendiğini göstermektedir. .

Poliüretanların TGA termogramlarında da benzer olarak üç farklı bozunma sıcaklığı göstermektedir. Poliüretanların birinci bozunma sıcaklığı üretan bağlarının

kırılması ile alkoller, karbondioksit oluşumuna karşılık gelebilir. İkinci bozunma sıcaklığı 350 °C civarındaki ağırlık kayıpları eter ve ester bağlarının bozulmasından dolayı olabilir. Soya yağı bazlı poliüretanların bozunmasında ana zincir bozunması, linoleik asitin sıcaklıkla bozunmasına kanıt olarak ile ondekonaik asit ve heptenalin oluşması ile meydana gelebilir.

Sonuç olarak; bu çalışmada doymamış bitkisel yağlar içeren kopolimerler ve elastoplastik, daha çok amfifilik ve daha çok elastomerik PEG birimler içeren poliüretanlar elde edildi.



KAYNAKLAR

- Acar, M., 2011. Polistiren-g-soya polimerlerden gözenekli polistiren makrokürelerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, Türkiye
- Acar, M., Çoban, S., Hazer, B., 2013. Novel water soluble soya oil polymer from oxidized soya oil polymer and diethanol amine. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 50(3), 287-296.
- Allı S., 2014. Yeni Bazı Amfifilik Biyobozunur Graft Kopolimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi. Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye
- Allı, A., Hazer, B. 2011. Synthesis and characterization of poly (N-isopropyl acryl amide)-g-poly (linoleic acid)/poly (linolenic acid) graft copolymers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(2), 255-263.
- Allı, A., Hazer, B., 2008. Poly (N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol. *European Polymer Journal*, 44(6), 1701-1713.
- Andjelkovic, D. D., Larock, R. C., 2006. Novel rubbers from cationic copolymerization of soybean oils and dicyclopentadiene. 1. Synthesis and characterization. *Biomacromolecules*, 7(3), 927-936.
- Ashby, R.D., Foglia, T.A., 1998. Poly (hydroxyalkanoate) biosynthesis from triglyceride substrates. *Applied Microbiol Biotechnology*, 49, 431-437.
- Balo F., 2008. Bitkisel Yağların Kompozit Malzeme Yapımında Kullanılması, Doktora Tezi.Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye
- Baysal, B., 1994, *Polimer Kimyası*, Genişletilmiş 2. Baskı Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Bernaerts, K. V., Du Prez, F. E., 2006. Dual/heterofunctional initiators for the combination of mechanistically distinct polymerization techniques. *Progress in Polymer Science*, 31(8), 671-722.
- Beşergil, B., 2008. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi , Ankara, 490.
- Cakmakli, B., Hazer, B., Tekin, I. O., Kizgut, S., Koksall, M., Menciloglu, Y. 2004. Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene. *Macromolecular Bioscience*, 4(7), 649-655.
- Cosgrove, J. P., Church, D. F., Pryor, W. A., 1987. The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Lipids*, 22(5), 299-304.

- Çakmaklı, B., Hazer, B., Açıkgöz, Ş., Can, M., Cömert, F. B., 2007. PMMA-multigraft copolymers derived from linseed oil, soybean oil, and linoleic acid: Protein adsorption and bacterial adherence. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(6), 3448-3457.
- Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin, İ. Ö., Cömert, F. B., 2005. Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) graft copolymers: biocompatibility and bacterial adhesion. *Biomacromolecules*, 6(3), 1750-1758.
- Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin, İ. Ö., Açıkgöz, Ş., Can, M., 2007. Polymeric linoleic acid–polyolefin conjugates: cell adhesion and biocompatibility. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(1), 73-81.
- Çetin G., 2013. Akrilamid Esaslı Yeni Katyonik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Soğurum Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, Türkiye
- Danışman A., 2008. Bitkisel Yağlardan Değerli Kimyasallar Ve Biyodizel Üretimi, Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye
- Deligönül N., 2006. Schiff Bazı Esaslı Polimerik Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik, Antimikrobial ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye
- Docherty, K. S., Ziemann, P. J., 2006. Reaction of oleic acid particles with NO₃ radicals: Products, mechanism, and implications for radical-initiated organic aerosol oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(10), 3567-3577.
- Dwan'Isa, J. P. L., Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T., Kazemizadeh, M. (2003). Novel biobased polyurethanes synthesized from soybean phosphate ester polyols: thermomechanical properties evaluations. *Journal of Polymers and the Environment*, 11(4), 161-168.
- Ekşi, O., 2007. Plastik Esaslı Malzemelerin Isıl Şekil Verme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi, Edirne, Türkiye
- Eren, T., Çolak, S., Küsefoğlu, S. H., 2006. Simultaneous interpenetrating polymer networks based on bromoacrylated castor oil polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(4), 2947-2955.
- Grishchuk, S., Karger-Kocsis, J., 2011. Hybrid thermosets from vinyl ester resin and acrylated epoxidized soybean oil (AESO). *Express Polymer Letters*, 5(1), 2-11.
- Gultekin, G., Atalay-Oral, C., Erkal, S., Sahin, F., Karastova, D., Tantekin-Ersolmaz, S. B., Güner, F. S., 2009. Fatty acid-based polyurethane films for wound dressing applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(1), 421-431.

- Güner, F. S., Yağcı, Y., Erciyes, A. T., 2006. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 633-670.
- Hany, R., Böhlen, C., Geiger, T., Hartmann, R., Kawada, J., Schmid, M., Marchessault, R. H., 2004. Chemical synthesis of crystalline comb polymers from olefinic medium-chain-length poly [3-hydroxyalkanoates]. *Macromolecules*, 37(2), 385-389.
- Harper, H. A., Murray, R. K., Granner, D. K., Rodwell, V. W. 2003. *Harper's Illustrated Biochemistry*. Lange Medical Books/McGraw-Hill.
- Hazer B., 2003. Chemical Modification Of Synthesis And Biosynthetic Polymers, *Biopolymers*, 10(6):181-208.
- Hazer B., 2006. Çevre dostu plastikler, *Ulusal Mühendislik Kongresi*, 11-13 Mayıs 2006
- Hazer, B., 1990. Cationic polymerization of tetrahydrofuran initiated by difunctional initiators. Synthesis of block copolymers. *European Polymer Journal*, 26(11), 1167-1170.
- Hazer, B., Torul, O., Borcakli, M., Lenz, R. W., Fuller, R. C., Goodwin, S. D., 1998. Bacterial production of polyesters from free fatty acids obtained from natural oils by *Pseudomonas oleovorans*. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 6(2), 109-113.
- Hazer, B., 1996. Poly (β -hydroxynonanoate) and polystyrene or poly (methyl methacrylate) graft copolymers: microstructure characteristics and mechanical and thermal behavior. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197(2), 431-441.
- Hojabri, L., Kong, X., Narine, S. S., 2010. Functional thermoplastics from linear diols and diisocyanates produced entirely from renewable lipid sources. *Biomacromolecules*, 11(4), 911-918.
- Hoşgün E. Z., 2008. Farklı Yöntemlerle Soya Yağı Ekstraksiyonu Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye
- İter, S., Hazer, B., Borcakli, M., Atici, O., 2001. Graft copolymerisation of methyl methacrylate onto a bacterial polyester containing unsaturated side chains. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(11), 2281-2286.
- Kamal-Eldin, A., 2006. Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(12), 1051-1061.
- Keleş, E., 2007. Doymamış yağ / yağ asitlerinin otooksidasyonu, Fe (III) ile reaksiyonu ve yapışma özelliklerinin incelenmesi, Bilim uzmanlığı tezi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, Türkiye

- Keleş, E., Hazer, B. 2008. Autooxidized Polyunsaturated Oils/Oily Acids: Post-it Applications and Reactions with Fe (III) and Adhesion Properties. In *Macromolecular Symposia*, 269(1), 154-160.
- Keleş, E., Hazer, B., 2009. Synthesis of segmented polyurethane based on polymeric soybean oil polyol and poly (ethylene glycol). *Journal of Polymers and the Environment*, 17(3), 153-158.
- Li, F., Larock, R. C., 2002. New soybean oil–styrene–divinylbenzene thermosetting copolymers. v. shape memory effect. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(8), 1533-1543.
- Li, F., Hanson, M. V., Larock, R. C., 2001. Soybean oil–divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships. *Polymer*, 42(4), 1567-1579.
- Li, F., Larock, R. C. 2001. New soybean oil–styrene–divinylbenzene thermosetting copolymers. I. Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(4), 658-670.
- Li, F., Larock, R. C., 2000. New soybean oil–styrene–divinylbenzene thermosetting copolymers. II. Dynamic mechanical properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(21), 2721-2738.
- Li, F., Larock, R. C., 2001. New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. III. Tensile stress–strain behavior. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39(1), 60-77.
- Litwinienko, G., Kasprzycka-Guttman, T., 2000. Study on the autoxidation kinetics of fat components by differential scanning calorimetry. 2. Unsaturated fatty acids and their esters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(1), 13-17.
- Lligadas, G., Ronda, J. C., Galia, M., Cádiz, V., 2006. Novel silicon-containing polyurethanes from vegetable oils as renewable resources. Synthesis and properties. *Biomacromolecules*, 7(8), 2420-2426.
- Lu, Y., Larock, R. C., 2010. Soybean oil-based, aqueous cationic polyurethane dispersions: Synthesis and properties. *Progress in Organic Coatings*. 69, 31–37.
- Lu, Y., Larock, R. C., 2007. New hybrid latexes from a soybean oil-based waterborne polyurethane and acrylics via emulsion polymerization. *Biomacromolecules*, 8(10), 3108-3114.
- Lu, Y., Larock, R. C., 2010. Soybean oil-based, aqueous cationic polyurethane dispersions: Synthesis and properties. *Progress in Organic Coatings*, 69(1), 31-37.
- Mallégol, J., Gardette, J. L., Lemaire, J., 2000. Long-term behavior of oil-based varnishes and paints. Fate of hydroperoxides in drying oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(3), 249-255.

- Mallécol, J., Lemaire, J., Gardette, J. L., 2000. Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings*, 39(2), 107-113.
- Mayo, F. R., 1960. Some new ideas on oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry*, 52(7), 614-618.
- McCormick, R. L., Westbrook, S. R., 2009. Storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Energy & Fuels*, 24(1), 690-698.
- Meier, M. A., Metzger, J. O., Schubert, U. S., 2007. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews*, 36(11), 1788-1802.
- Melø, T. B., Mahmoud, G. S., 1988. Radicals induced by illumination of a mixture of unsaturated fatty acids with ultraviolet light at 77 K. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 26(11), 947-954.
- Milas, N. A., 1929. New views on Autoxidation. *The Journal of Physical Chemistry*, 33(8), 1204-1216.
- Milas, N. A., 1932. Auto-oxidation. *Chemical Reviews*, 10(2), 295-364.
- Miller A. H. E., Yan D. And Wulkow M., 2001. Molecular Parameters Of Hyperbranched Polymers Made By Self-Condensing Vinyl Polymerization, 1. Molecular Weight Distribution, *Macromolecules*, 30(23): 7015-7023.
- Nawar, W. W., 1996. In Food Chemistry, 3rd Ed., Fennema, O. R. (Ed.), *Lipids*, pp. 225-319.
- Özbakan Karaca S., 2010. Hidroksillenmiş Soya Yağı ve Polimerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi. Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, Türkiye
- Özbay S., 2010. Perfloro Akrilat, Metil Metakrilat Ve Butil Akrilatın Çözelti İçinde Katılma Polimerizasyonu, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye
- Park, W. H., Lenz, R. W., Goodwin, S., 1998. Epoxidation of bacterial polyesters with unsaturated side chains. I. Production and epoxidation of polyesters from 10-undecenoic acid. *Macromolecules*, 31(5), 1480-1486.
- Pechar, T. W., Wilkes, G. L., Zhou, B., Luo, N. 2007. Characterization of soy-based polyurethane networks prepared with different diisocyanates and their blends with petroleum-based polyols. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(4), 2350-2362.
- Petrović, Z. S., Guo, A., Zhang, W. 2000. Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(22), 4062-4069.
- Porter, N. A., Lehman, L. S., Weber, B. A., Smith, K. J., 1981. Unified mechanism for polyunsaturated fatty acid autoxidation. Competition of peroxy radical hydrogen

atom abstraction, beta-scission, and cyclization. *Journal of the American Chemical Society*, 103(21), 6447-6455.

Porter, N. A., Mills, K. A., Carter, R. L., 1994. A mechanistic study of oleate autoxidation: competing peroxy H-atom abstraction and rearrangement. *Journal of the American Chemical Society*, 116(15), 6690-6696.

Porter, N. A., Weber, B. A., Weenen, H., Khan, J. A., 1980. Autoxidation of polyunsaturated lipids. Factors controlling the stereochemistry of product hydroperoxides. *Journal of the American Chemical Society*, 102(17), 5597-5601.

Porter, N. A., Wujek, D. G., 1984. Autoxidation of polyunsaturated fatty acids, an expanded mechanistic study. *Journal of the American Chemical Society*, 106(9), 2626-2629.

Saçak, M., 2002. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 525 S.

Savaskan, S., Hazer, B., 1996. Synthesis of a new macromonomeric peroxyinitiator having poly (tetrahydrofuran) units. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 239(1), 13-26.

Saygı, Ö., Küsefoğlu, S., Akman, U., Hortaçsu, Ö. 2006. Polymerizable oil synthesis by hydroxyhalogenation of soybean oil in dense CO₂. *The Journal of supercritical fluids*, 38(1), 70-79.

Sharma, V., Banait, J. S., Larock, R. C., Kundu, P. P., 2010. Synthesis and characterization of linseed oil-based nanocomposites. *Polymer Composites*, 31(4), 630-637.

Shikanov, A., Domb, A. J., 2006. Poly (sebacic acid-co-ricinoleic acid) biodegradable injectable in situ gelling polymer. *Biomacromolecules*, 7(1), 288-296.

Tallman, K. A., Roschek, B., Porter, N. A., 2004. Factors influencing the autoxidation of fatty acids: effect of olefin geometry of the nonconjugated diene. *Journal of the American Chemical Society*, 126(30), 9240-9247.

Teomim, D., Domb, A. J., 2001. Nonlinear fatty acid terminated polyanhydrides. *Biomacromolecules*, 2(1), 37-44.

Tolvanen, P., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Wärnå, J., Holmbom, B., Salmi, T., Murzin, D. Y., 2008. Thermal polymerisation and autoxidation of technical grade linoleic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(6), 567-572.

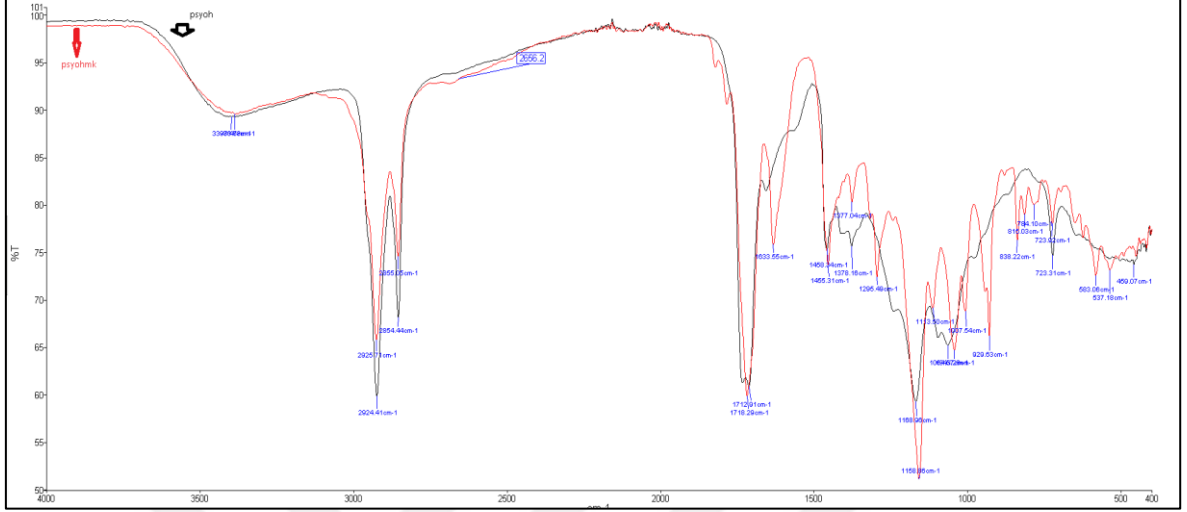
Uluata S., 2010. Bazı Bitkisel Yağların Karakterizasyonu, Doktora Tezi. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye

Valverde, M., Andjelkovic, D., Kundu, P. P., Larock, R. C., 2008. Conjugated low-saturation soybean oil thermosets: Free-radical copolymerization with dicyclopentadiene and divinylbenzene. *Journal of applied polymer science*, 107(1), 423-430.

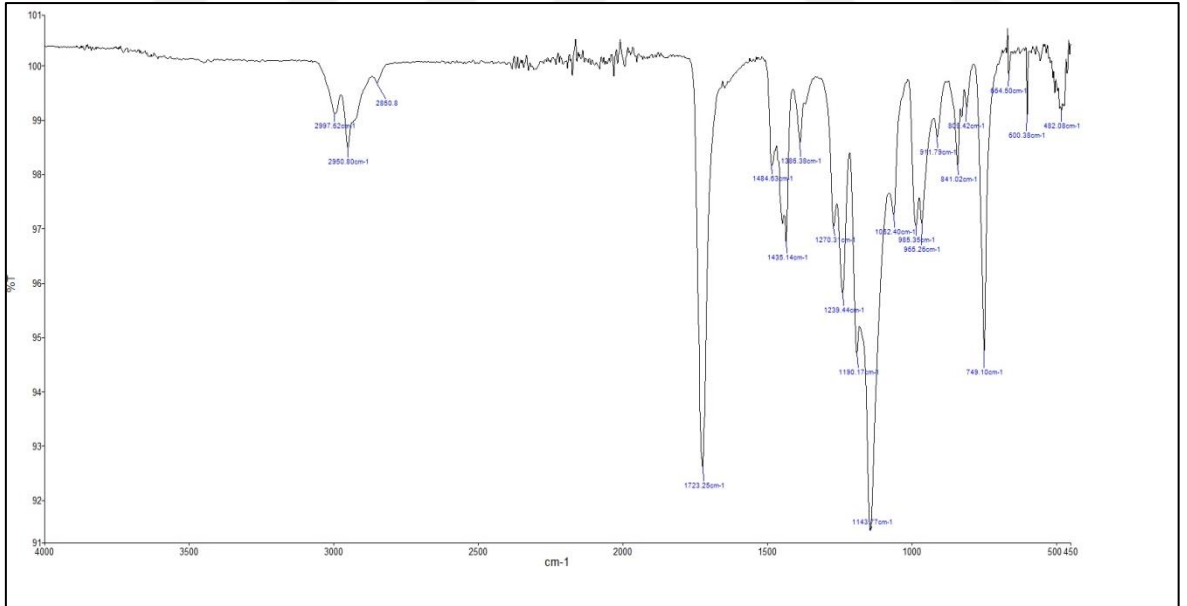
- Vinu, R., Marimuthu, A., Madras, G., 2010. Enzymatic degradation of poly (soybean oil-g-methyl methacrylate). *Journal of Polymer Engineering*, 30(1), 57-76.
- Wang, C., Erhan, S., 1999. Studies of thermal polymerization of vegetable oils with a differential scanning calorimeter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(10), 1211-1216.
- Weenen, H., Porter, N. A., 1982. Autoxidation of model membrane systems: cooxidation of polyunsaturated lecithins with steroids, fatty acids, and. alpha.-tocopherol. *Journal of the American Chemical Society*, 104(19), 5216-5221.
- Williams, C. K., Hillmyer, M. A., 2008. Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews. *Polymer Reviews*, 48(1), 1-10.
- Yeşilyurt N., 2007. Fırça Tipi Poli(3-Hidroksialkanoat)-G-Polimetilmetakrilat Graft Kopolimerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi İle Sentezi ve Karakterizasyonu, Bilim Uzmanlığı Tezi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, Türkiye
- Zengin, H.B., Basan, S., O.H., Ekberov., 2005. Maleik Anhidrit–Stiren Kopolimerinin Amid Ve İmid Türevlerinin Sentezi Ve Isısal Davranışları, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, *Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 26, Sayı 2
- Zhou, Z. F., Huang, H., Liu, N. C., 2001. Kinetics and mechanism of grafting of oleic acid onto acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer. *European Polymer Journal*, 37(10), 1967-1974.

EKLER

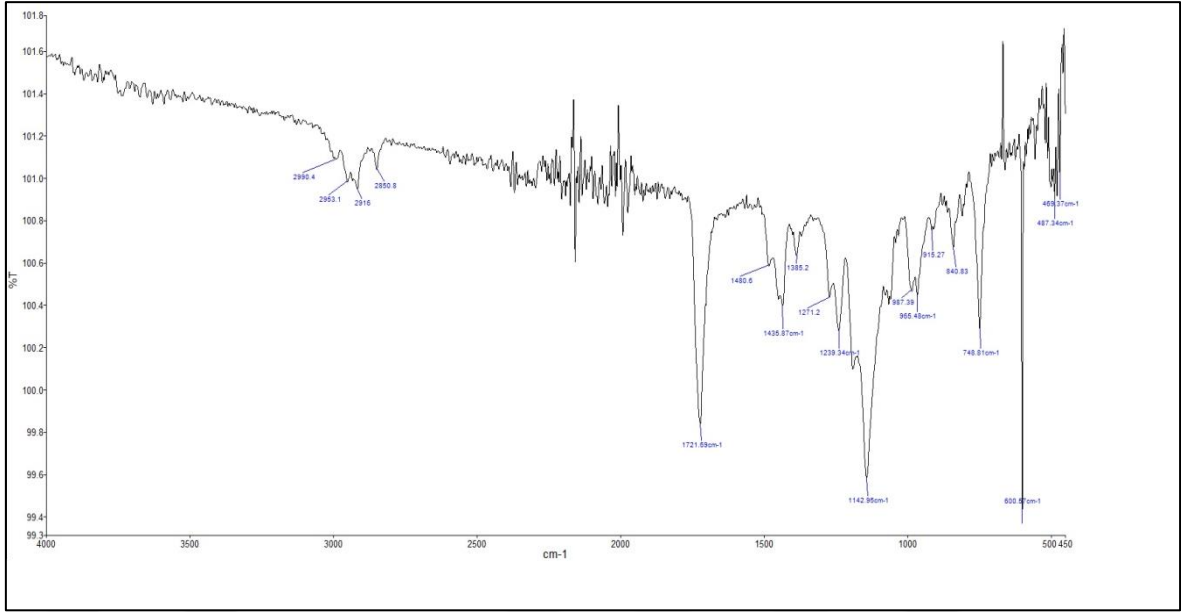
EK- 1. IR Spektrumları



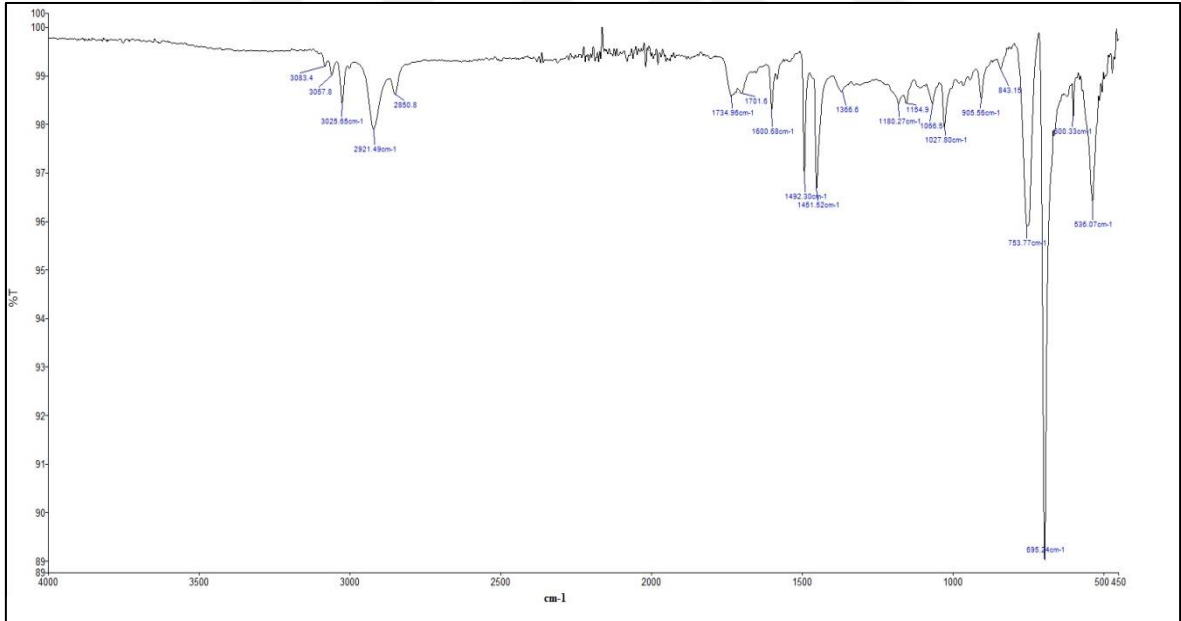
Ek 1-Şekil 4.1. Hidroksile soya yağı (Psy-OH) ve Hidroksile Soya Yağı-Metakriloil Klorür (MSO) FT-IR Spektrumu



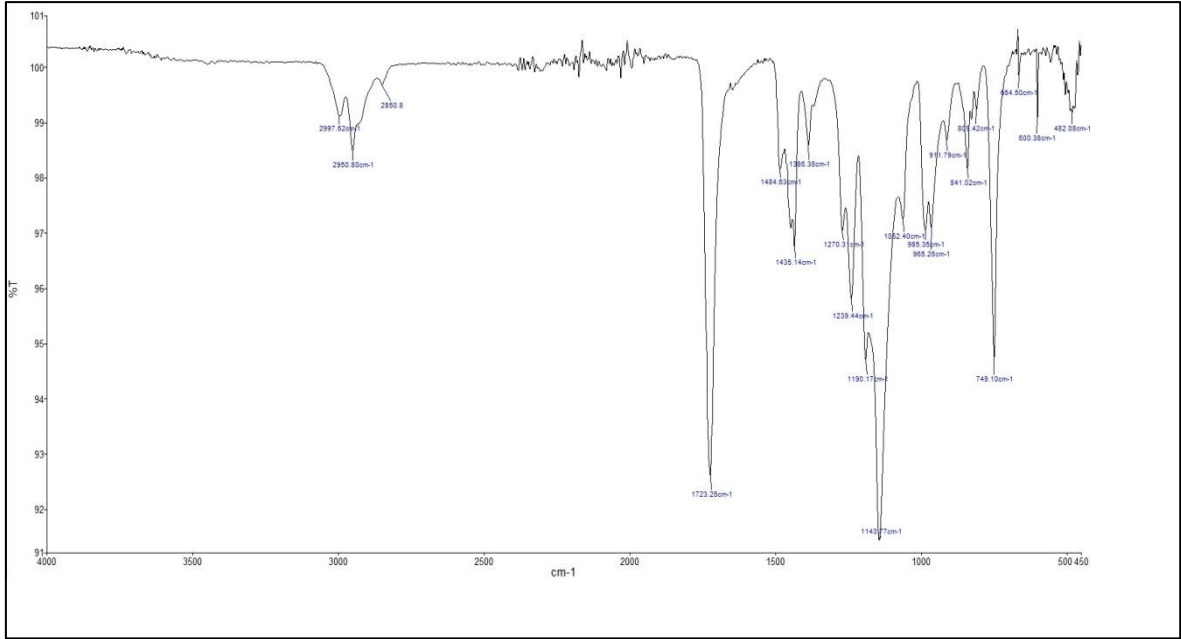
Ek 1-Şekil 4.2. PMSO-g-PMMA (ET-20) FT-IR Spektrumu



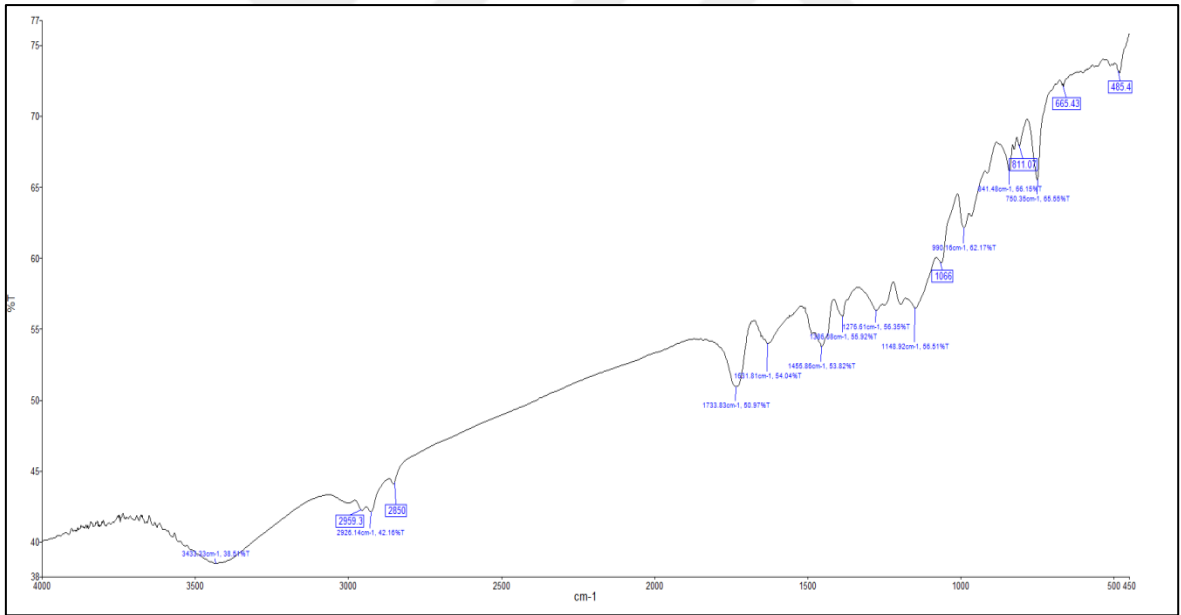
Ek 1-Şekil 4.3. PMSO-g-PMMA (ET-21) FT-IR Spektrumu



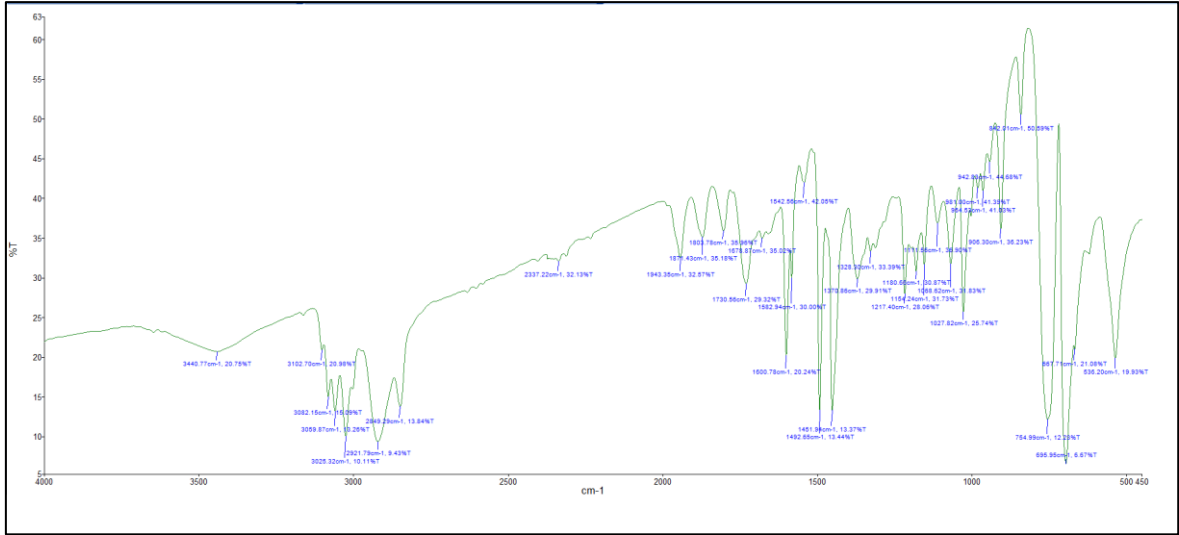
Ek 1-Şekil 4.4. PMSO-g-PS (ET-22) FT-IR Spektrumu



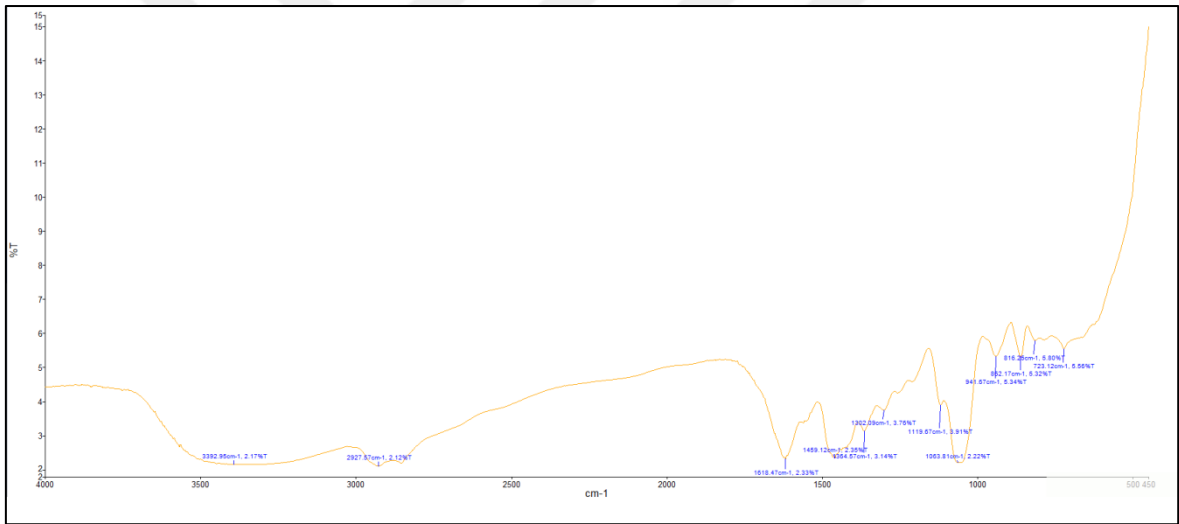
Ek 1-Şekil 4.5. PMSO-g-PS (ET-23) FT-IR Spektrumu



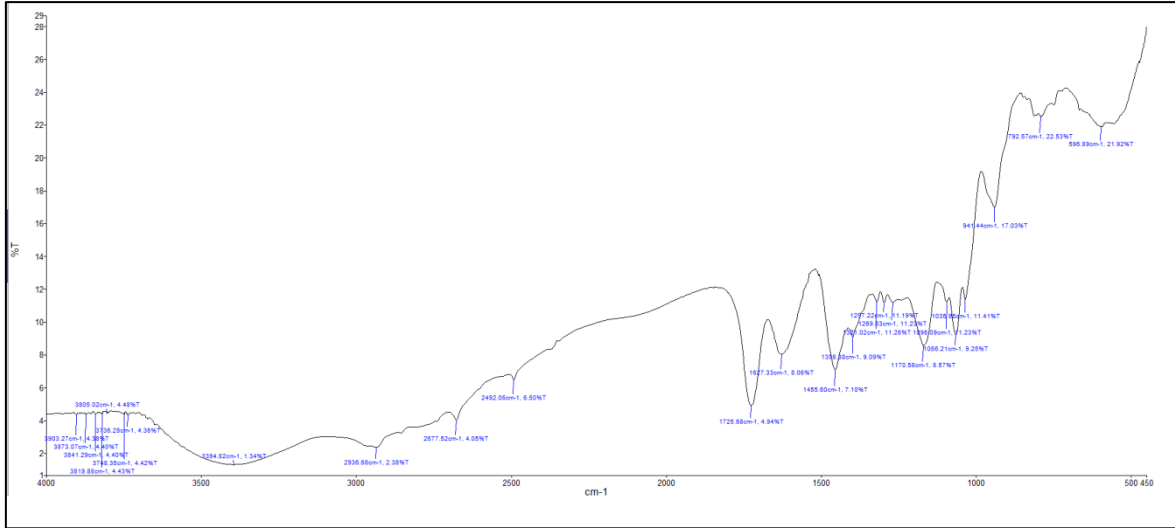
Ek 1-Şekil 4.6. PMLO-g-PMMA (ET-55) kopolimerinin FT-IR Spektrumu



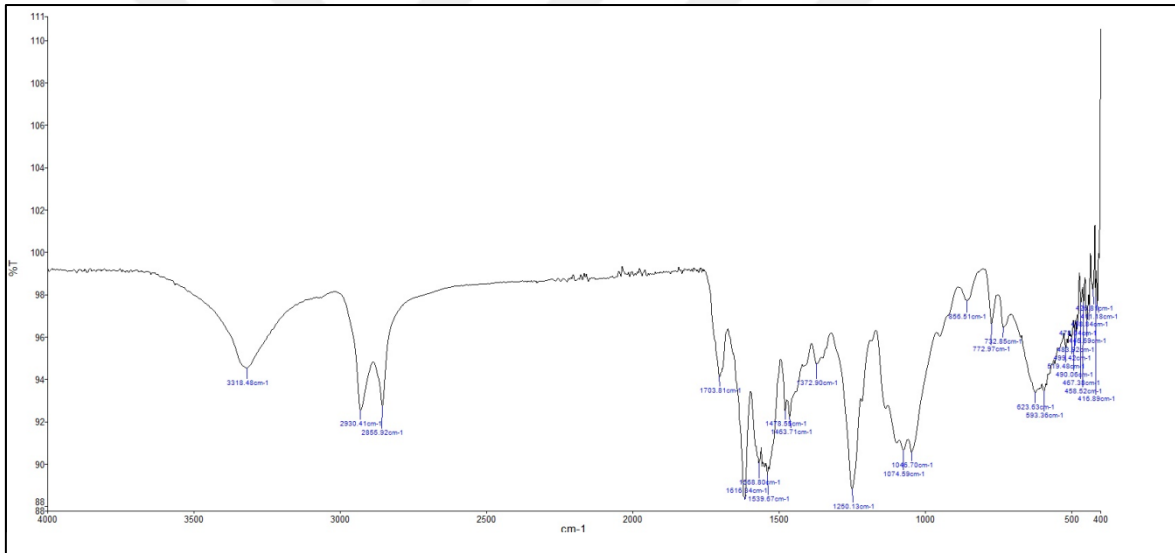
Ek 1-Şekil 4.7. PMLO-g-PS (ET-57) kopolimerinin FT-IR Spektrumu



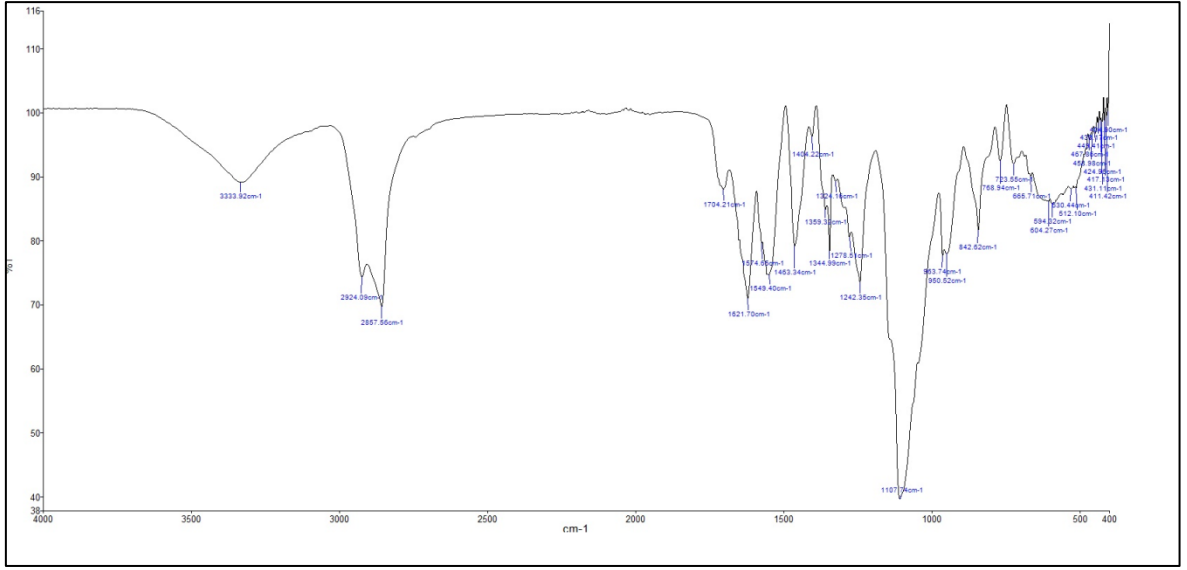
Ek 1-Şekil 4.8. Hidroksile keten tohumu yağı (PLO) FT-IR Spektrumu



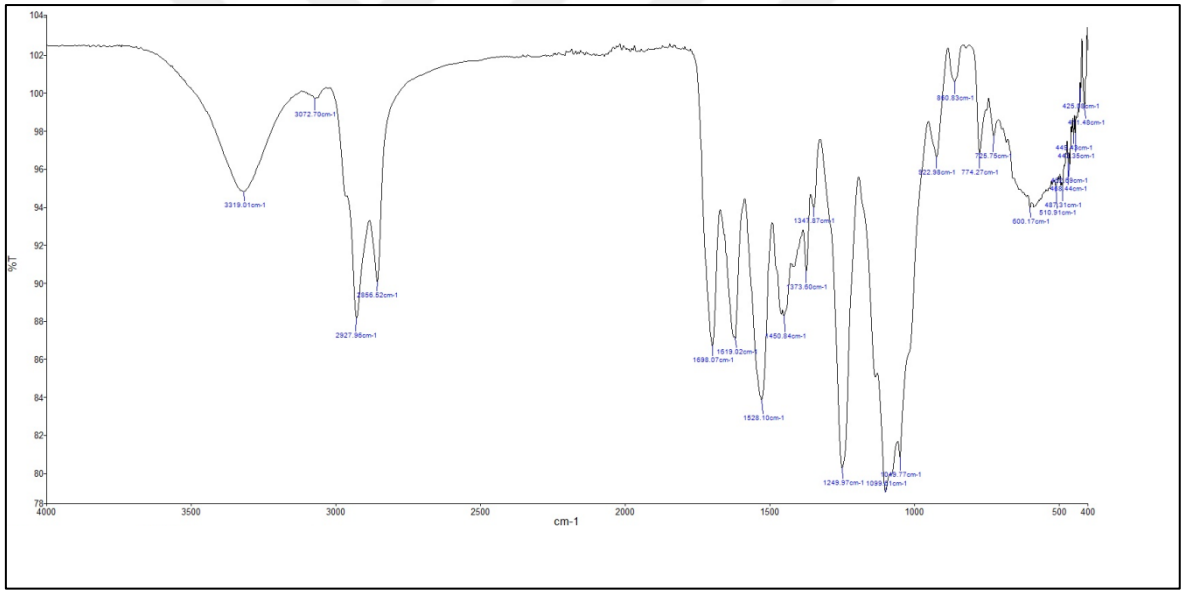
Ek 1-Şekil 4.9. Metakriloil keten tohumu yağı (MLO) FT-IR Spektrumu



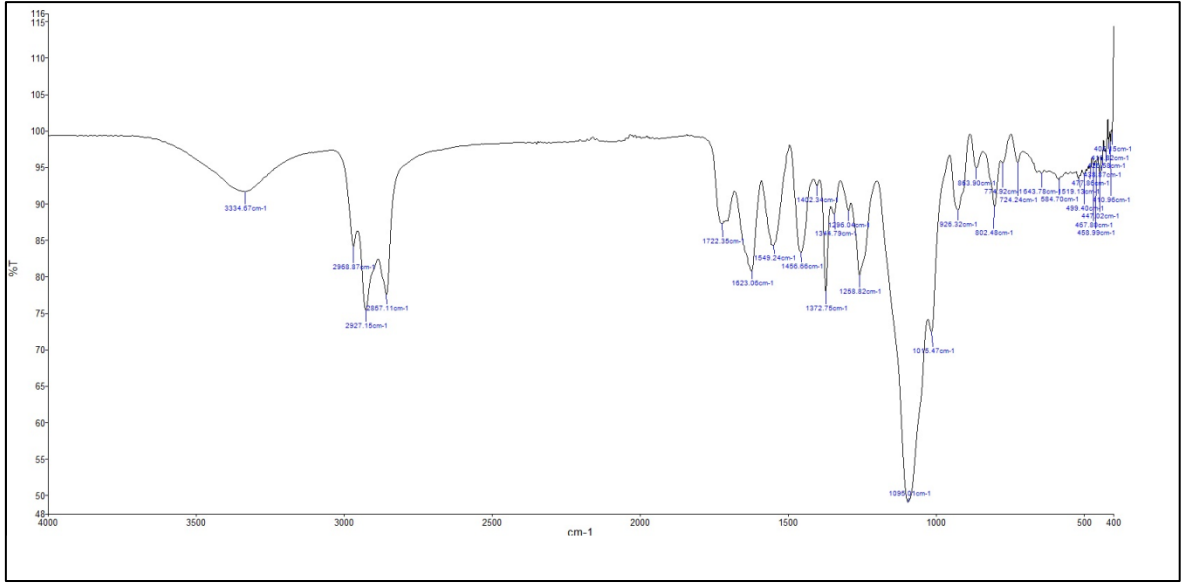
Ek 1-Şekil 4.10. ET-69/1 çapraz bağlı poliüretanların FT-IR Spektrumu



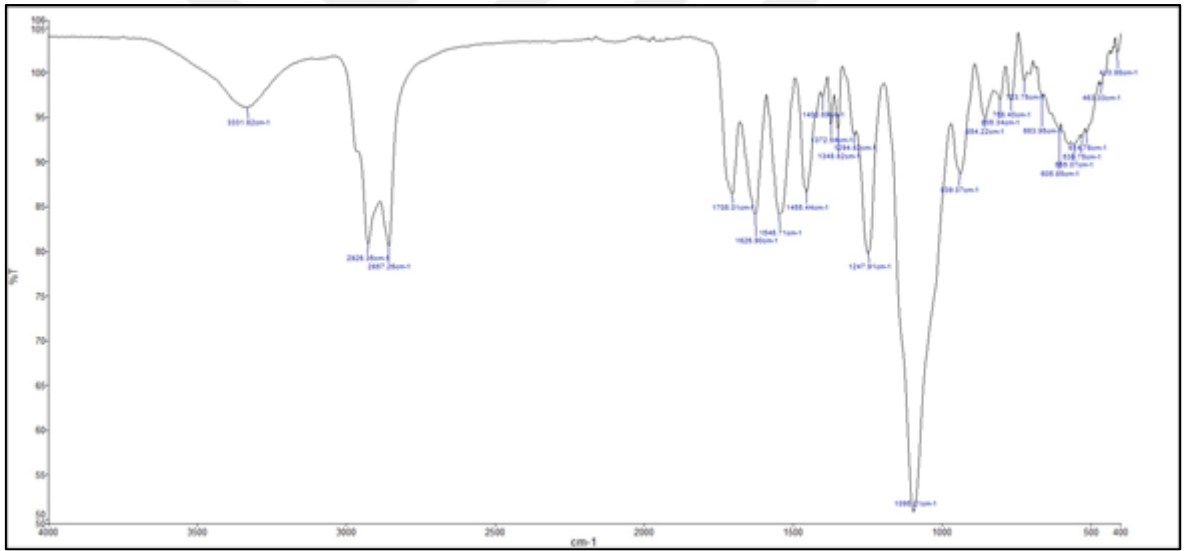
Ek 1-Şekil 4.11. ET-69/2 çözünen poliüretanların FT-IR Spektrumu



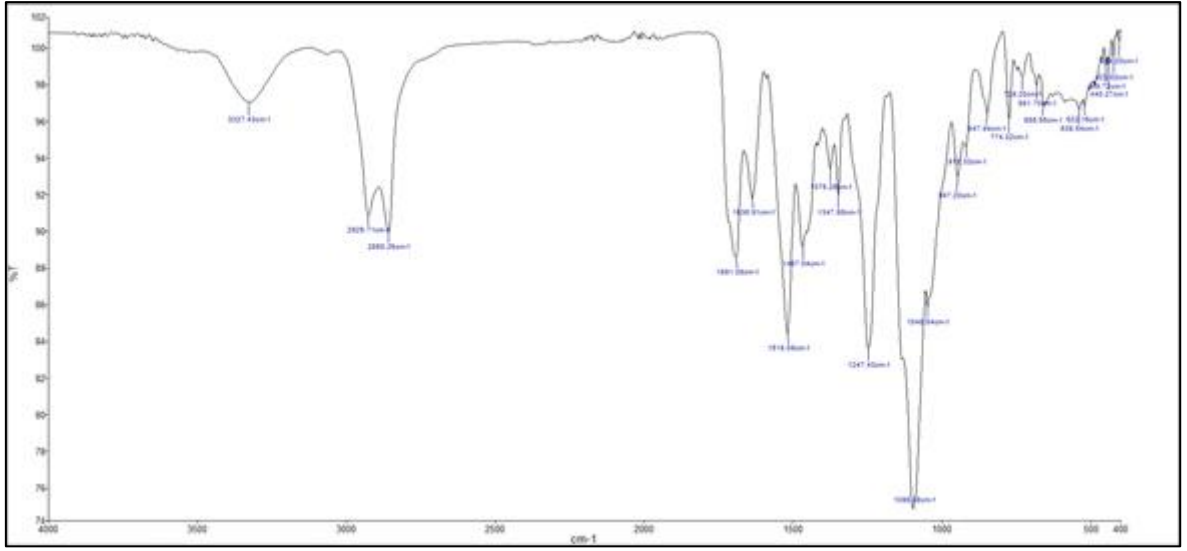
Ek 1-Şekil 4.12. ET-70/1 çapraz bağlı poliüretanların FT-IR Spektrumu



Ek 1-Şekil 4.13. ET-70/2 çözünen poliüretanların FT-IR Spektrumu

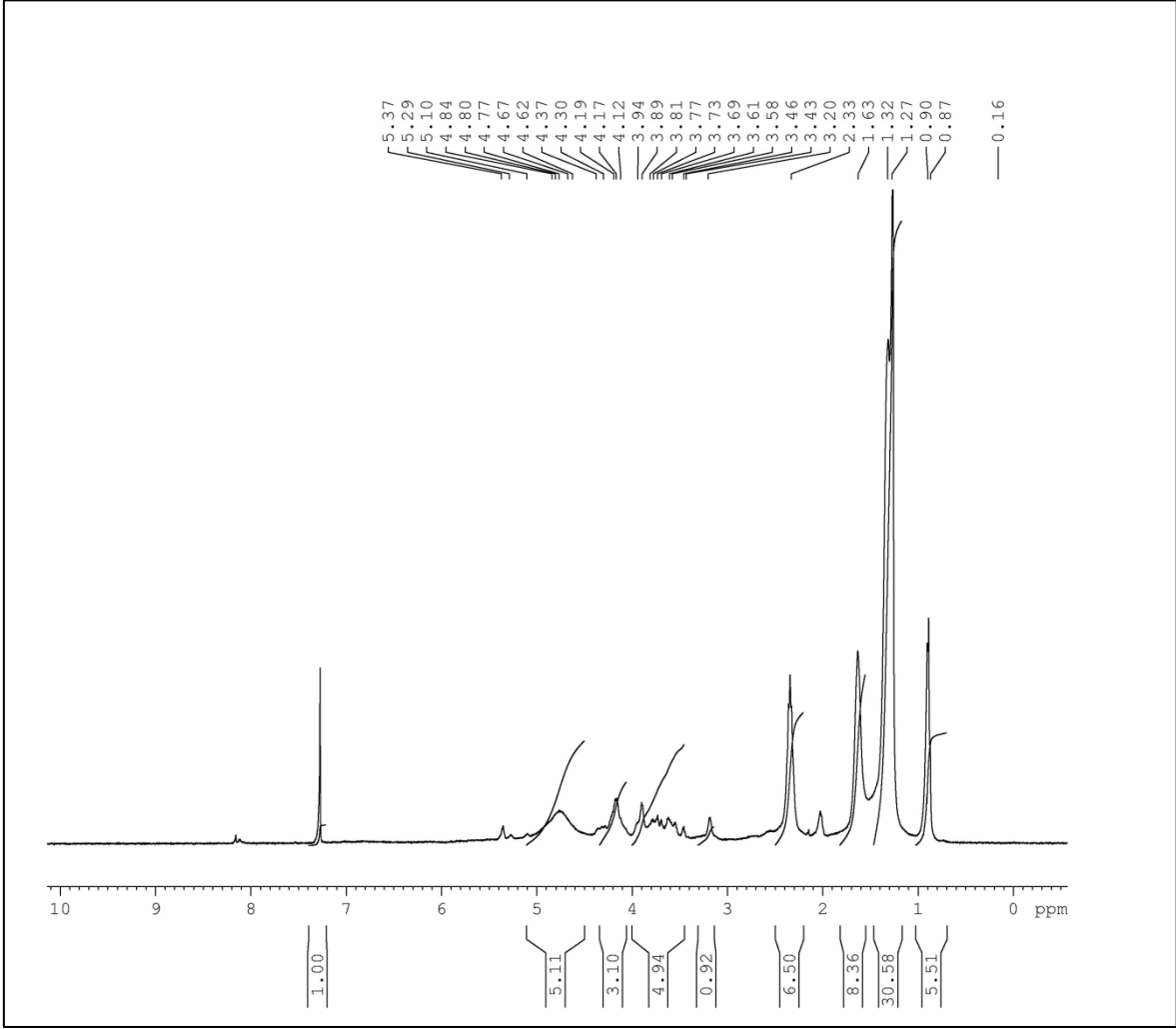


Ek 1-Şekil 4.14. ET-71/2 çözünen polimerlerin FT-IR Spektrumu

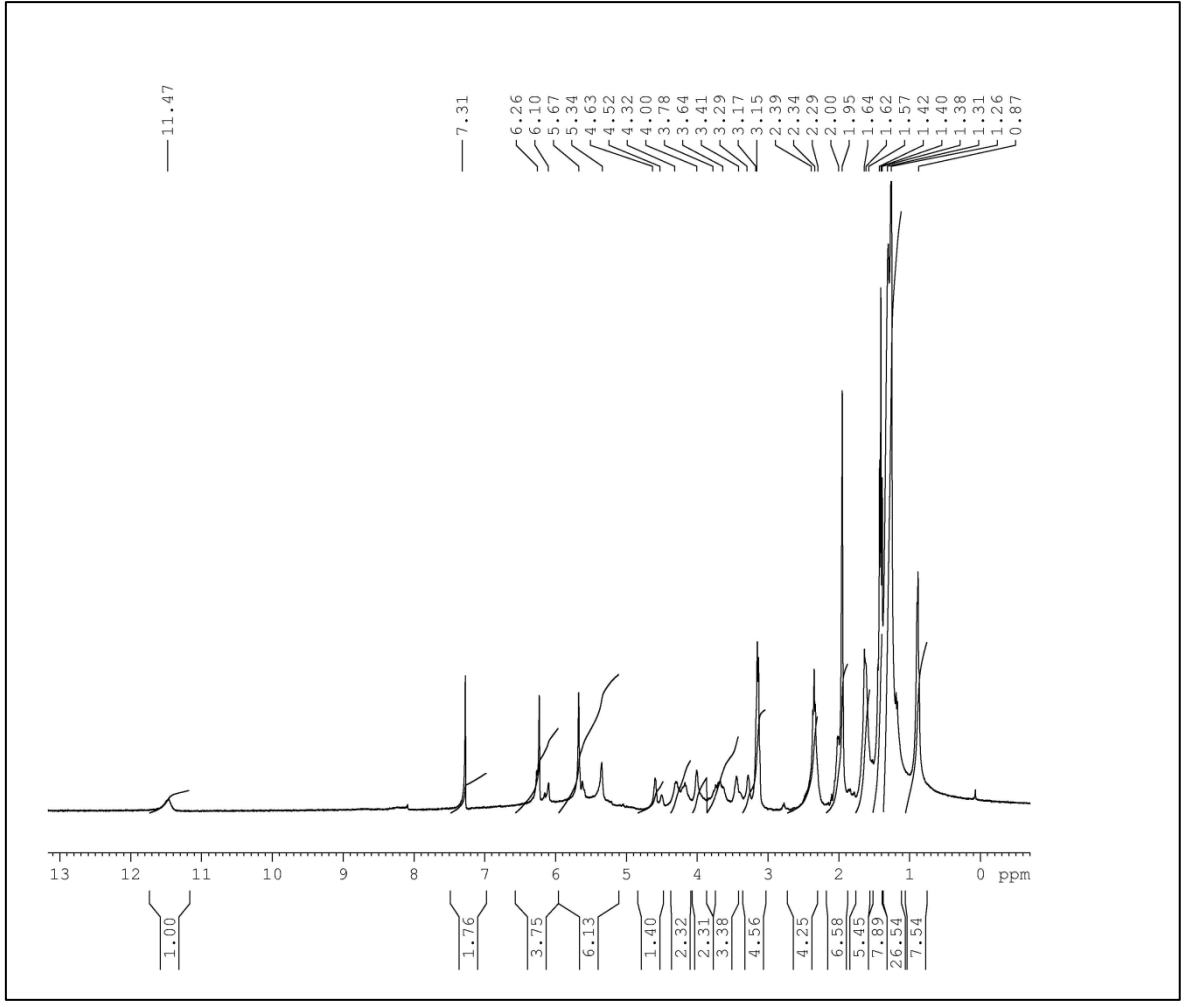


Ek 1-Şekil 4.15. ET-72/1 Çapraz bağlı poliüretanların FT-IR Spektrumu

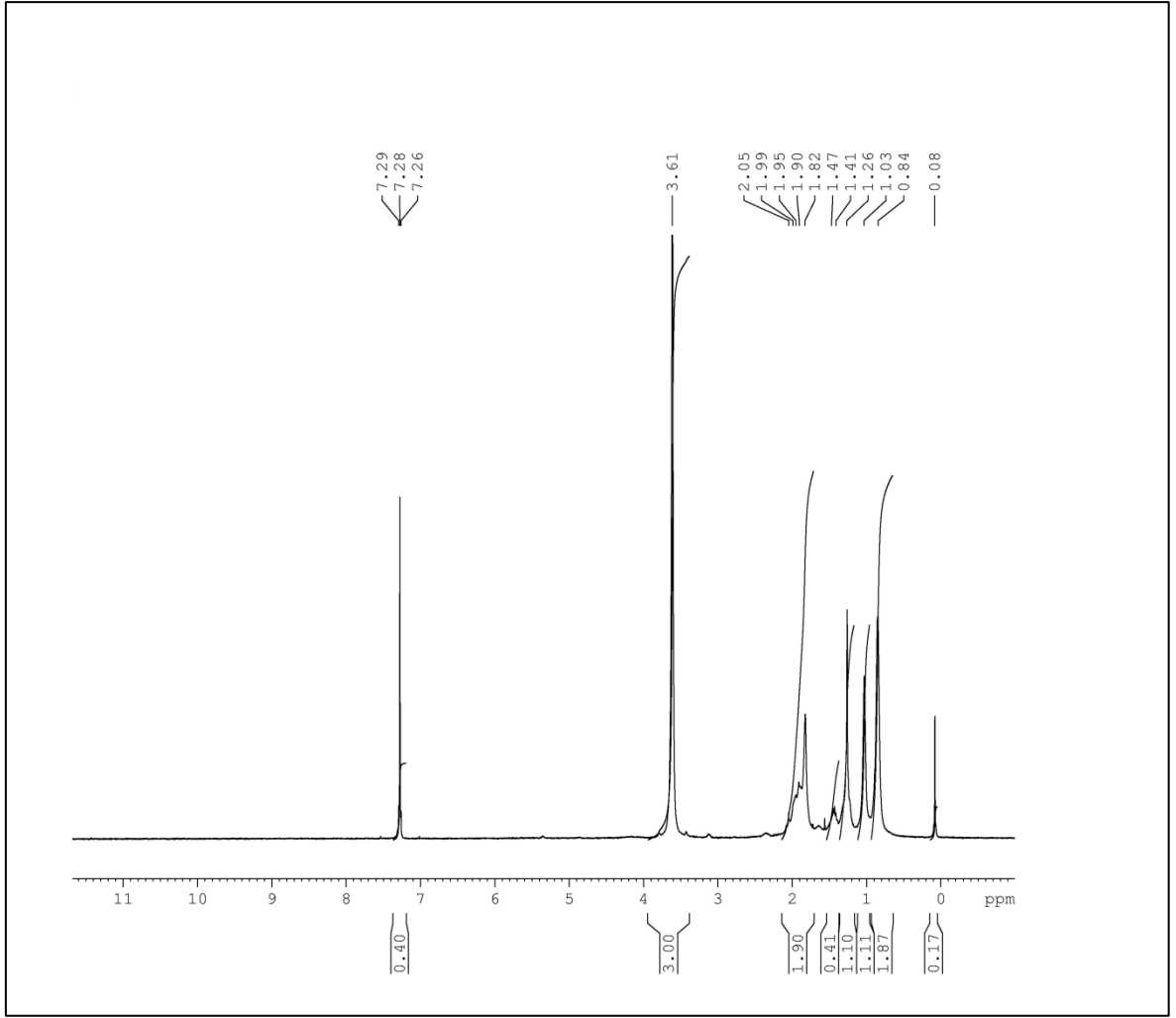
EK-2. NMR Spektrumları



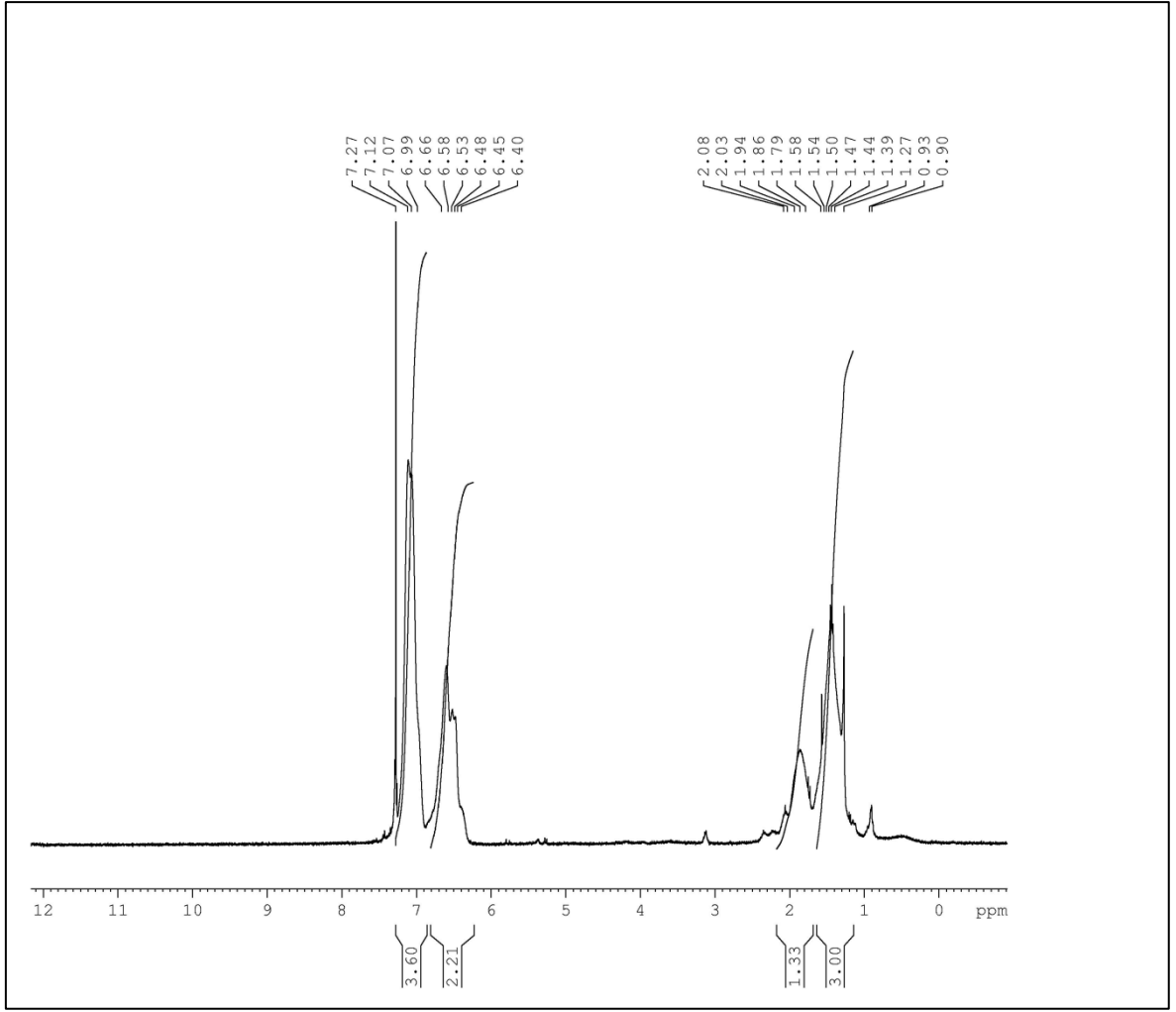
Ek 2-Şekil 4.16. Hidroksile Soya Yağı (Psy-OH) ^1H NMR Spektrumu



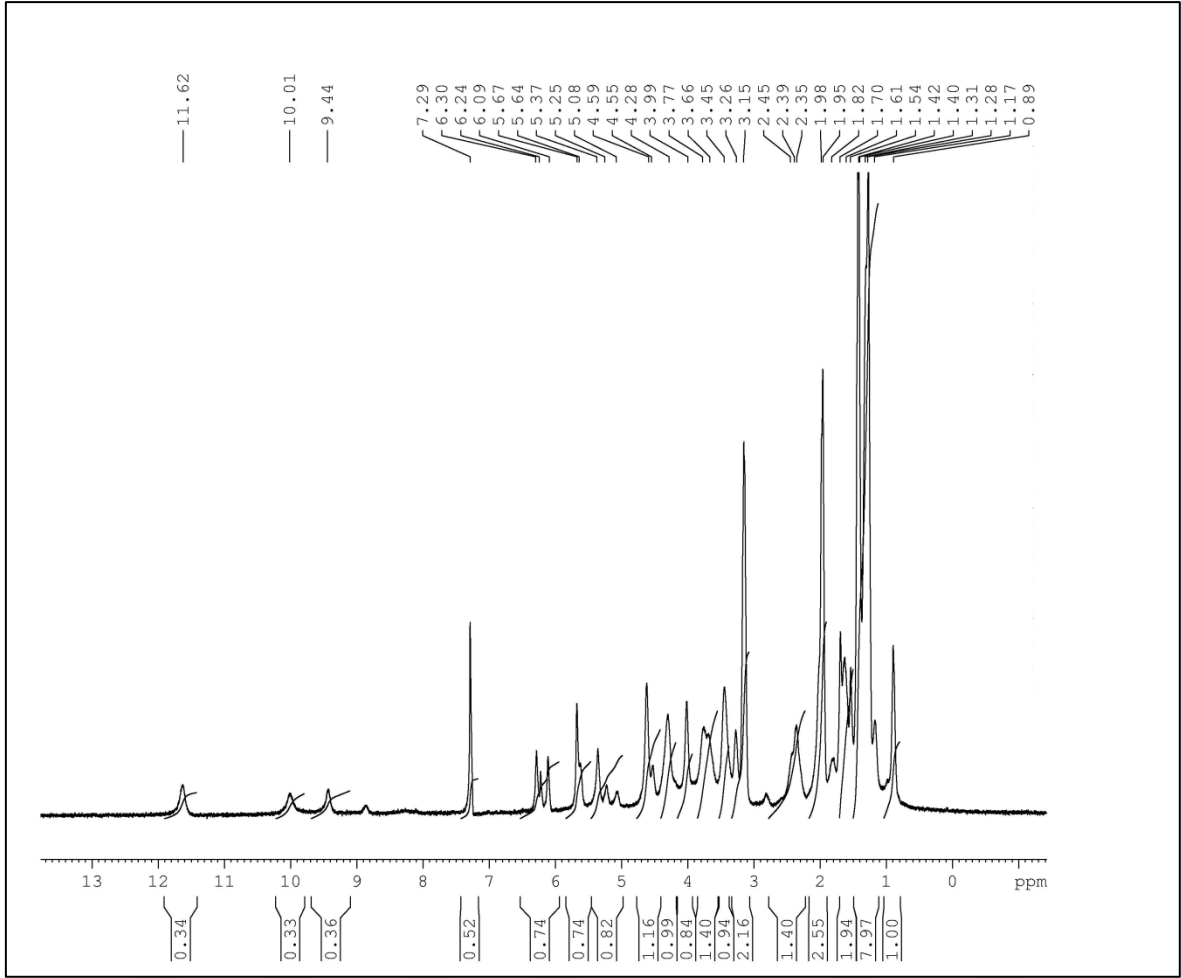
Ek 2-Şekil 4.17. Metakriloil Soya Yağı (MSO) ¹H NMR Spektrumu



Ek 2-Şekil 4.18. Hidroksile soya yağı –metakriloil klorür-Polimetilmetakrilat (PMSO-g-PMMA) kopolimerleri ^1H NMR Spektrumu

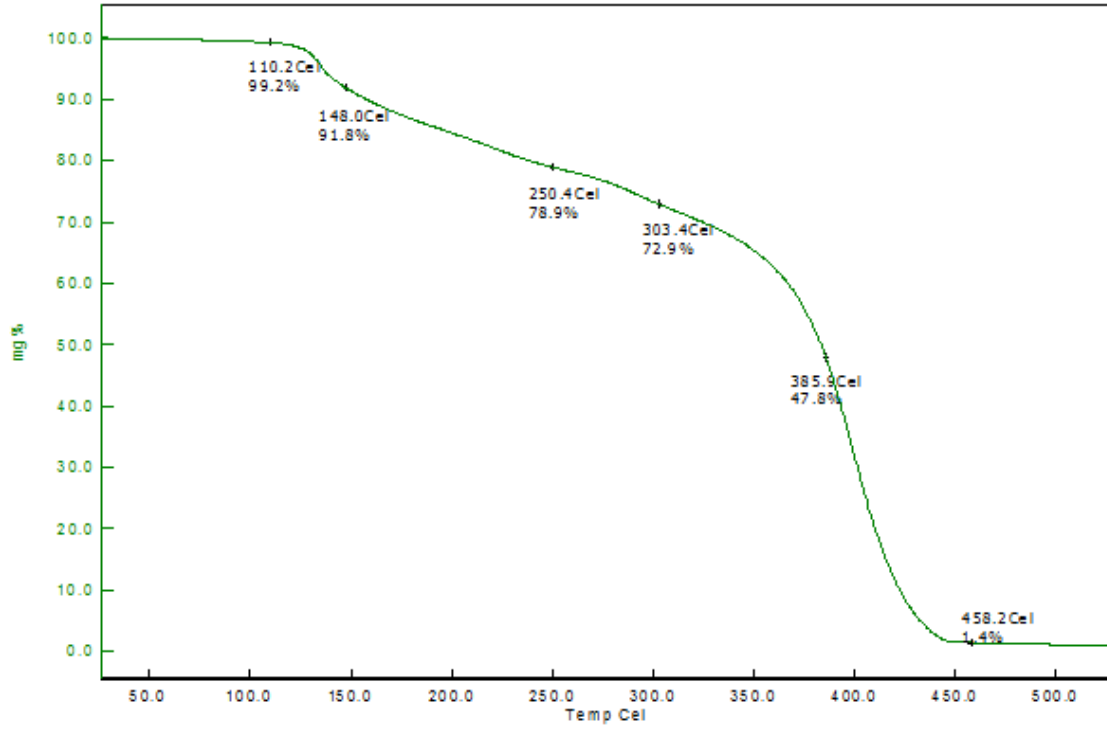


Ek 2-Şekil 4.19. Hidroksile soya yağı –metakriloil klorür-Polistiren (PMSO-g-PS) kopolimerleri ^1H NMR Spektrumu

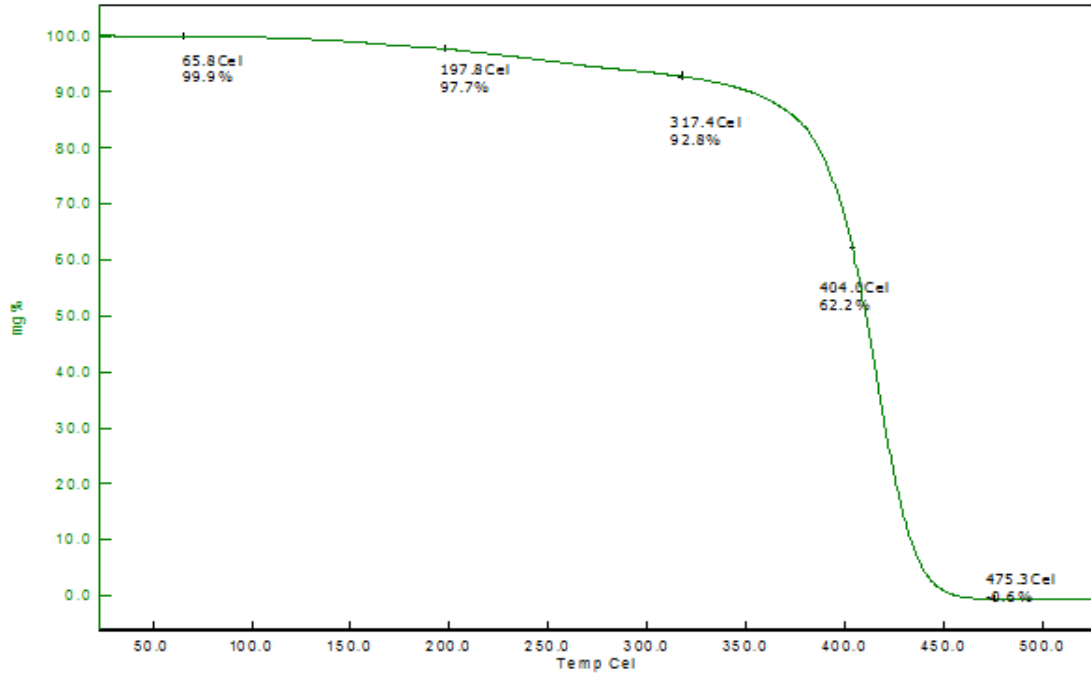


Ek 2-Şekil 4.20. Metakriloil keten tohumu yağı (MLO) ^1H NMR Spektrumu

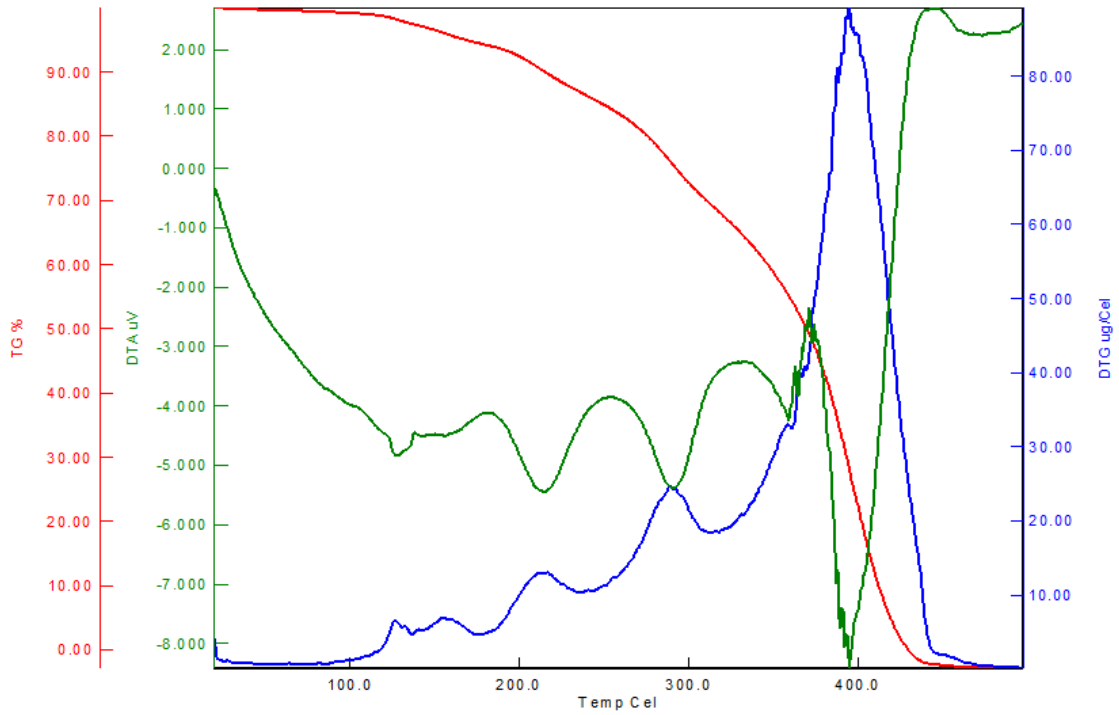
EK-3. TGA Eğrileri



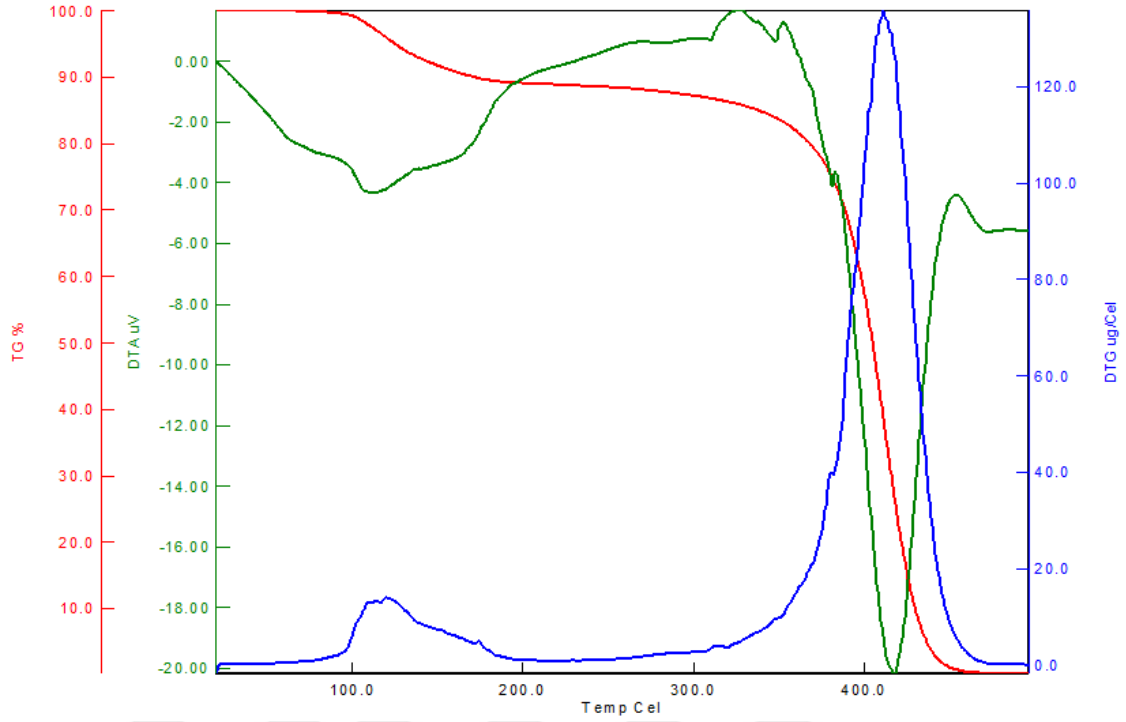
Ek 3-Şekil 4.21. PMSO-g-PMMA(ET-21) kopolimerinin TGA eğrileri



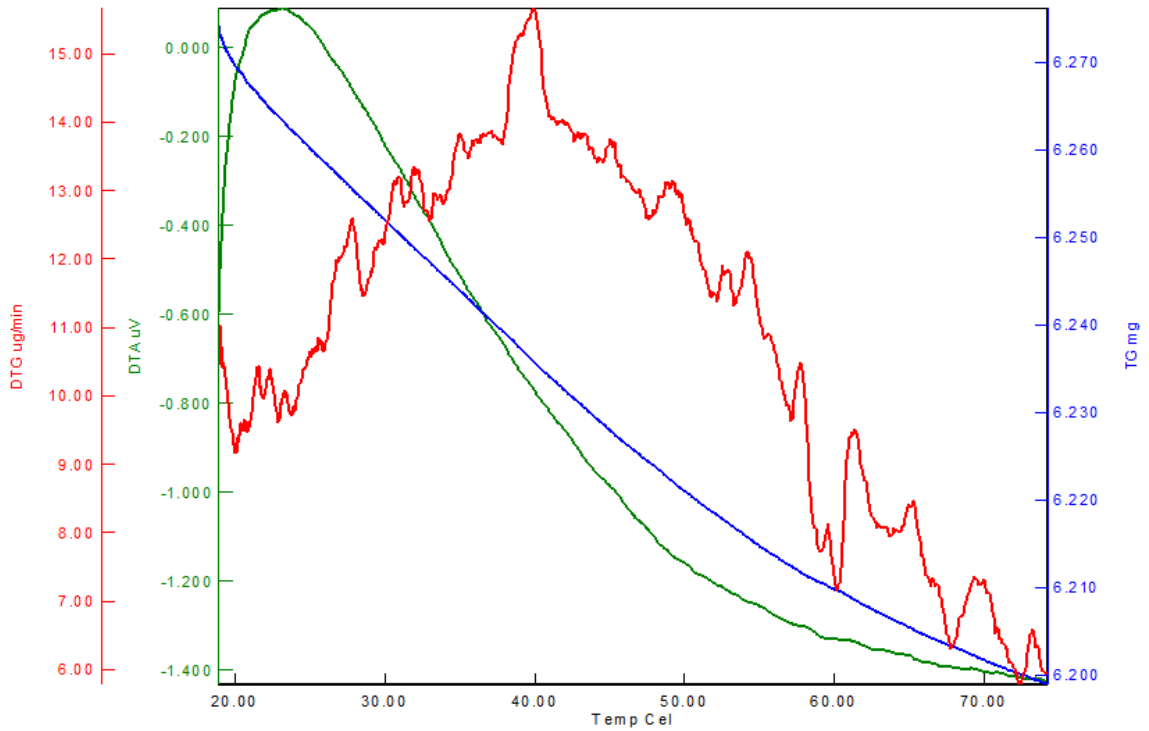
Ek 3-Şekil 4.22. PMSO-g-PS (ET-22) kopolimerinin TGA eğrileri



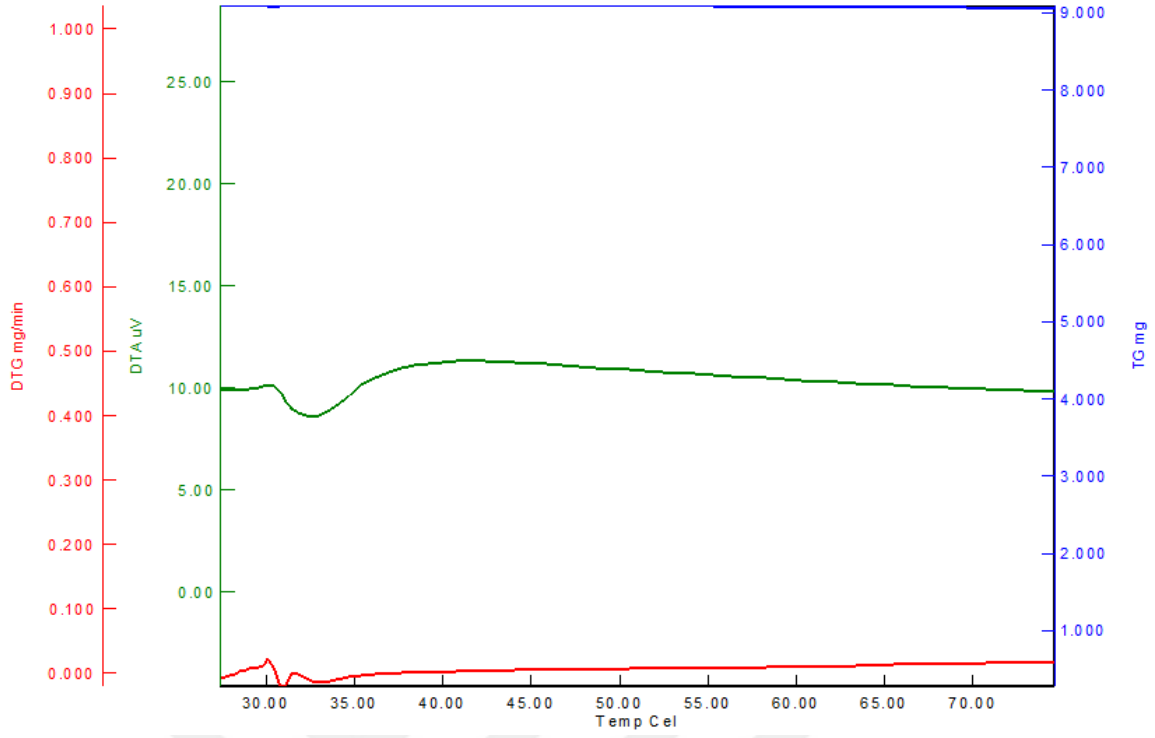
Ek 3-Şekil 4.23. PMLO-g-PMMA (ET-55) kopolimerinin TGA eğrileri



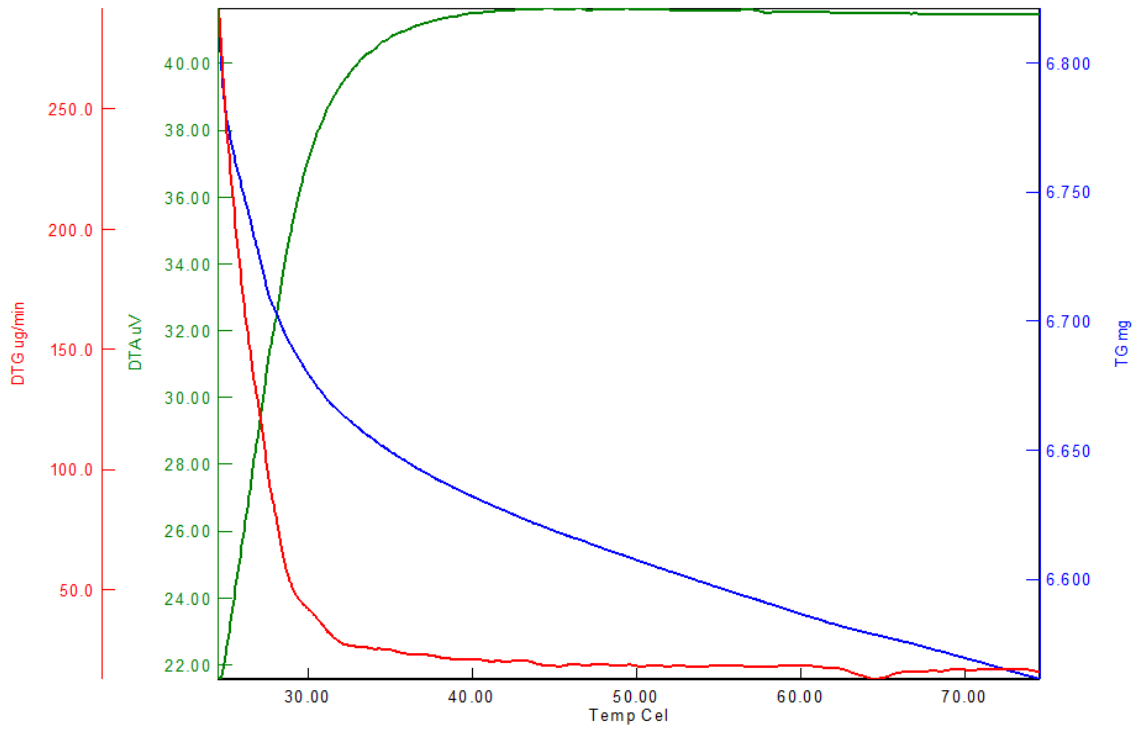
Ek 3-Şekil 4.24. PMLO-g-PS (ET-57) kopolimerinin TGA eğrileri



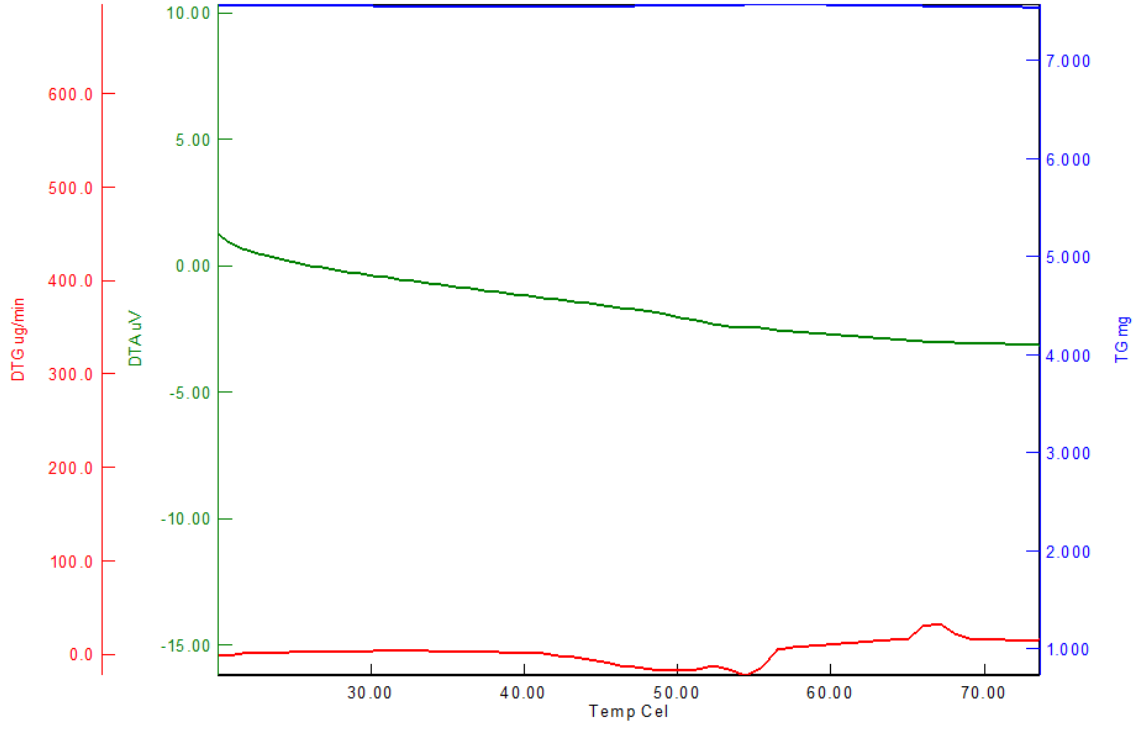
Ek 3-Şekil 4.25. ET-69/1 blok kopolimerinin TGA eğrileri



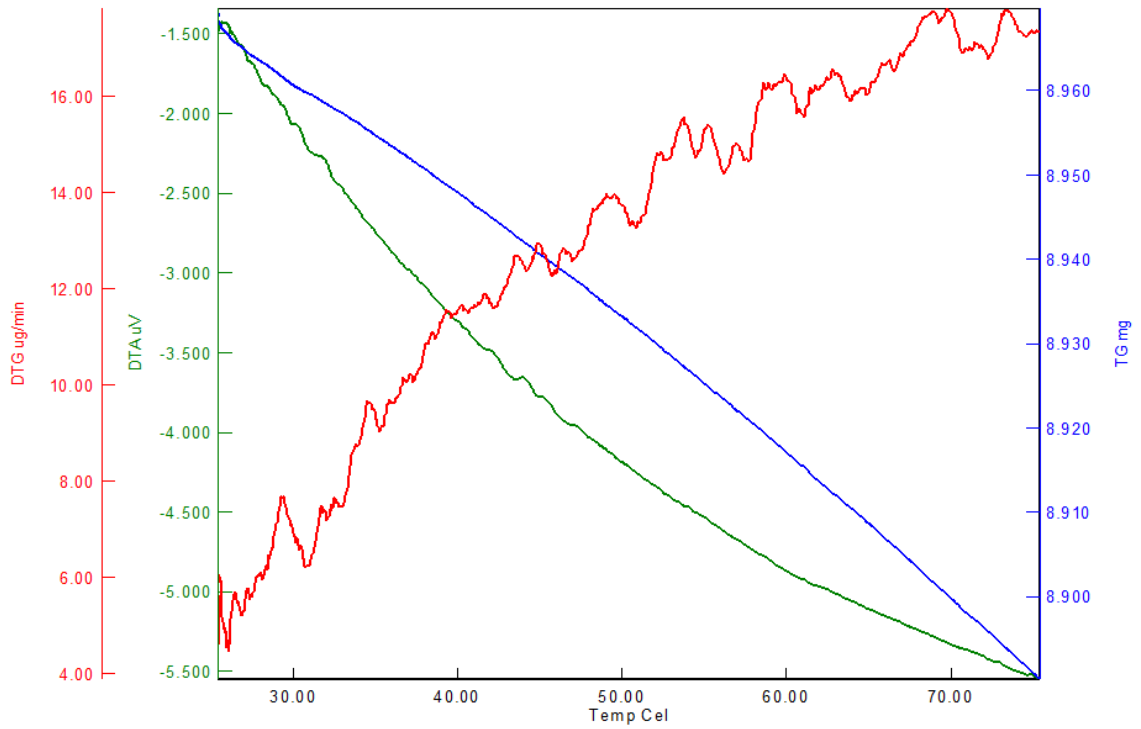
Ek 3-Şekil 4.26. ET-69/2 blok kopolimerinin TGA eğrileri



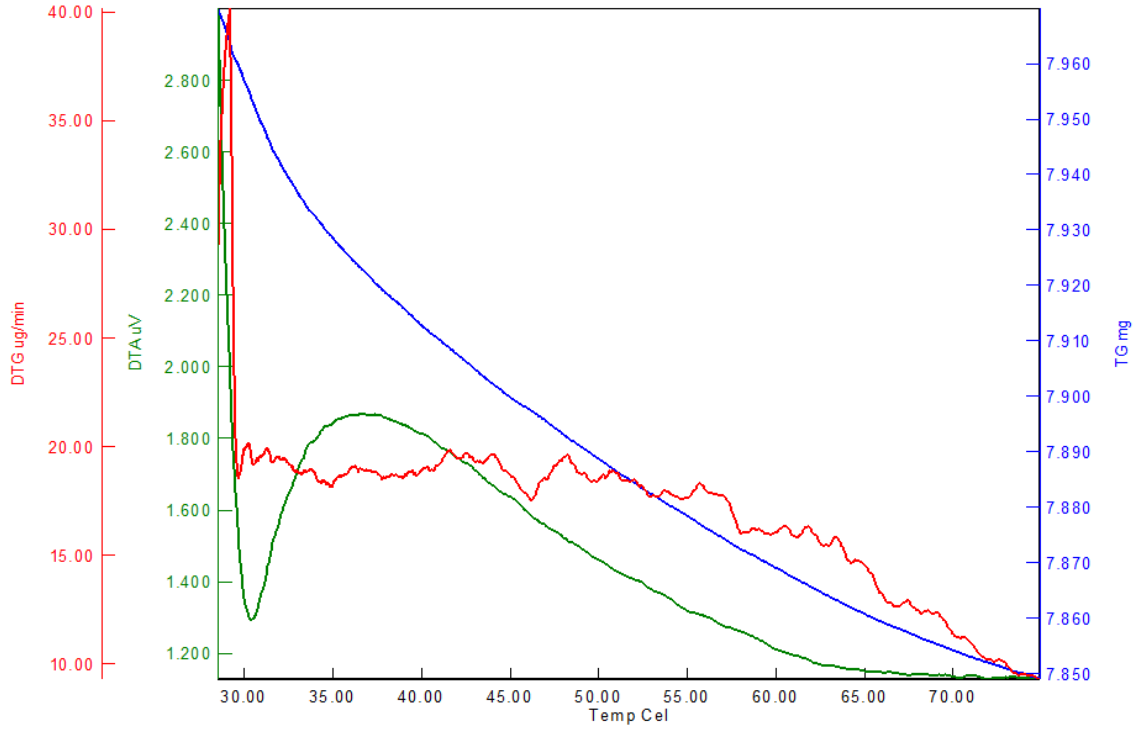
Ek 3-Şekil 4.27. ET-70/1 blok kopolimerinin TGA eğrileri



Ek 3-Şekil 4.28. ET-70/2 blok kopolimerinin TGA eğrileri

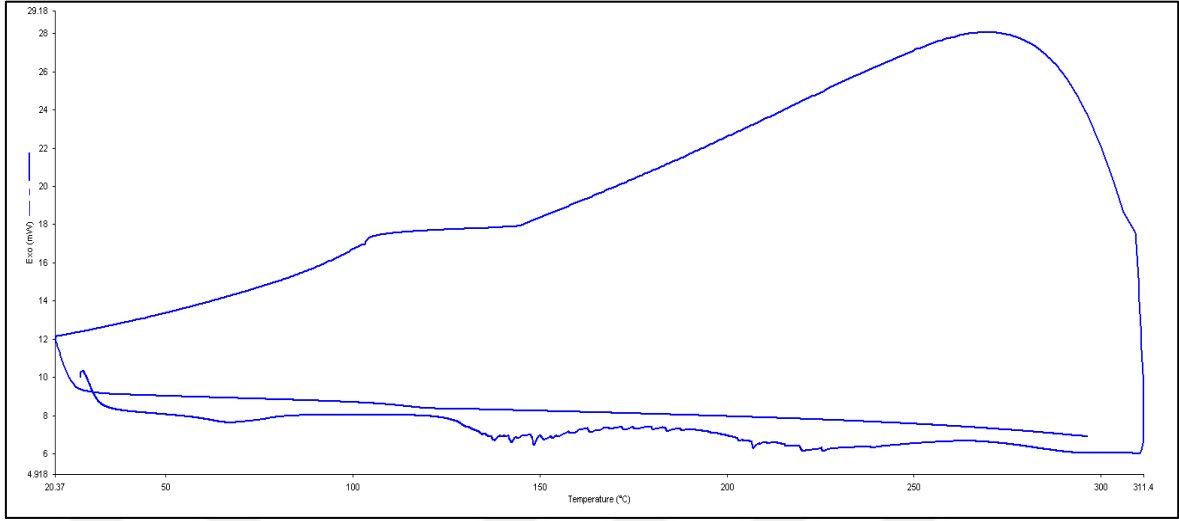


Ek 3-Şekil 4.29. ET-71/2 blok kopolimerinin TGA eğrileri

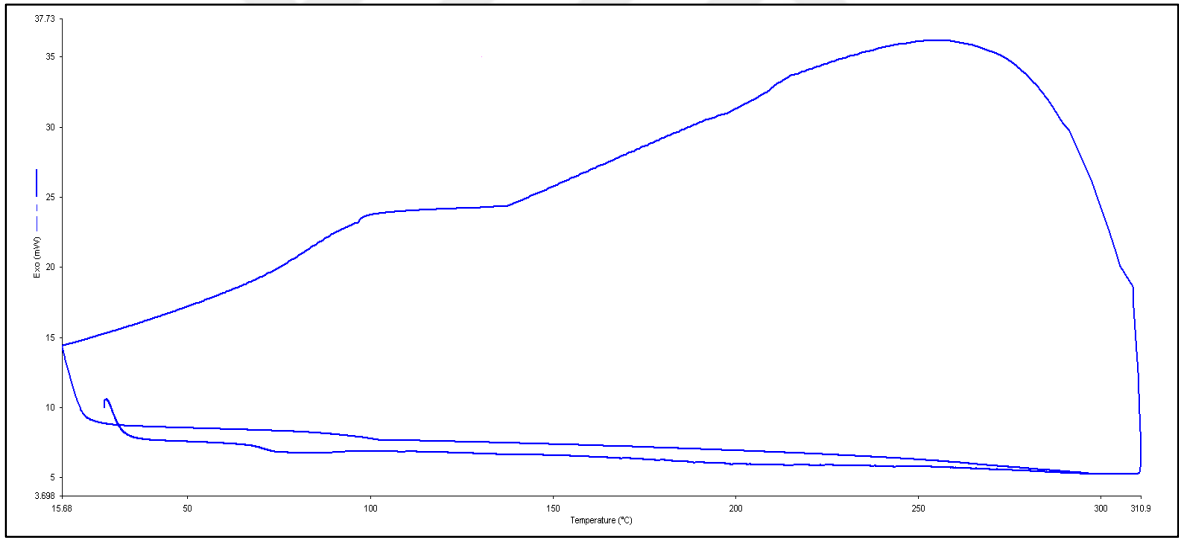


Ek 3-Şekil 4.30. ET-72/1 blok kopolimerinin TGA eğrileri

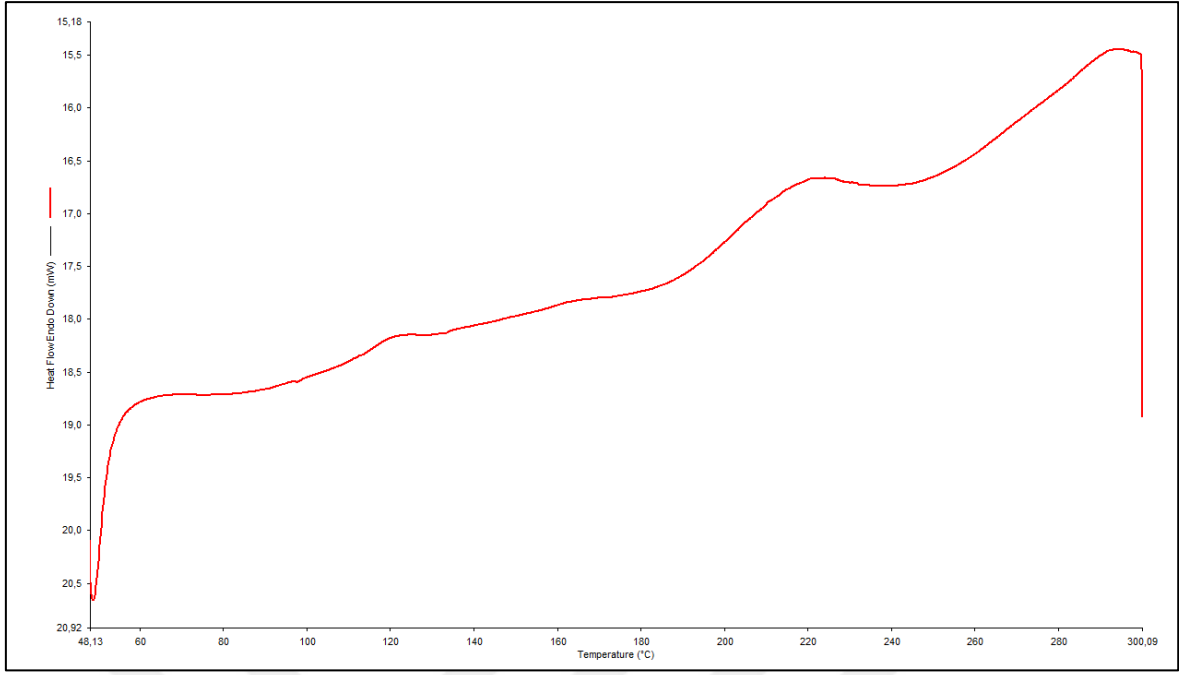
EK-4. DSC Termogramları



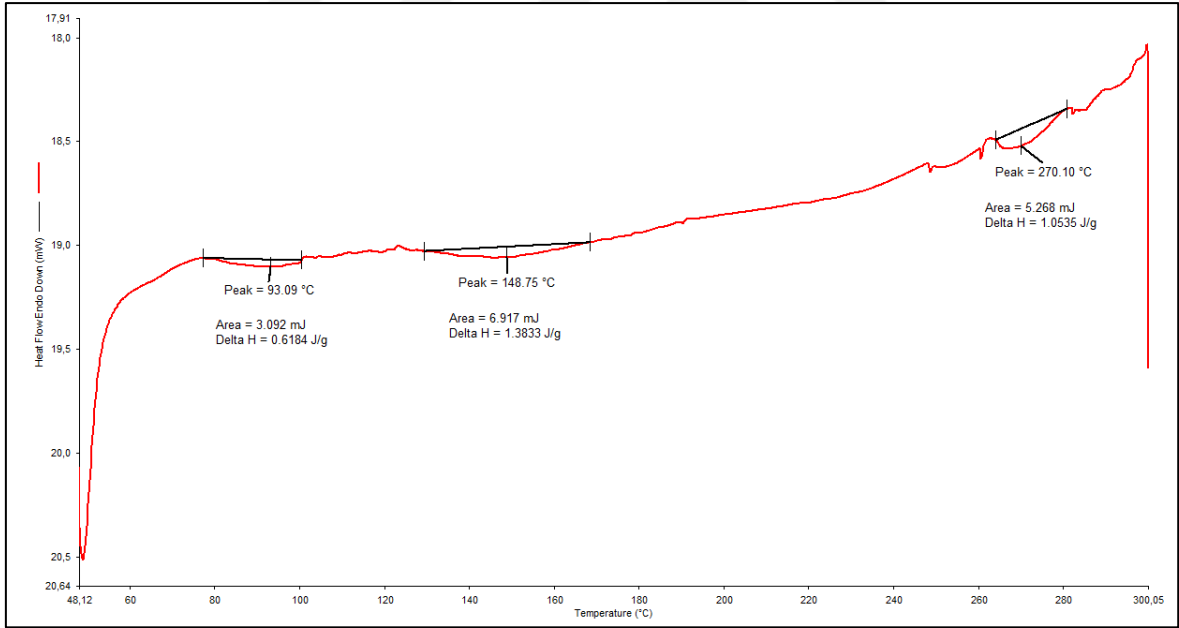
Ek 4-Şekil 4.31. PMSO-g-PMMA (ET-21) kopolimerinin DSC termogramları



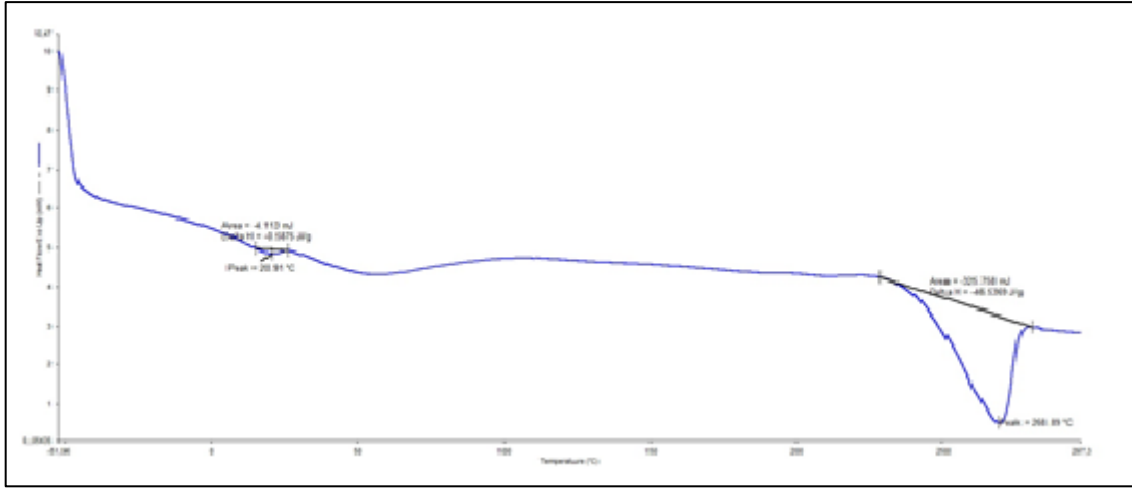
Ek 4-Şekil 4.32. PMSO-g-PS (ET-22) kopolimerinin DSC termogramları



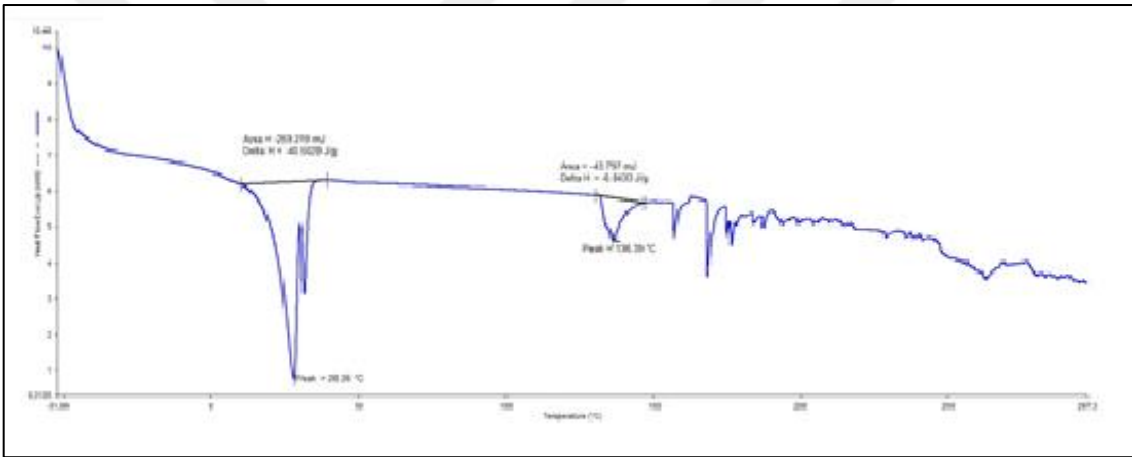
Ek 4-Şekil 4.33. ET-55 kopolimerinin DSC termogramları



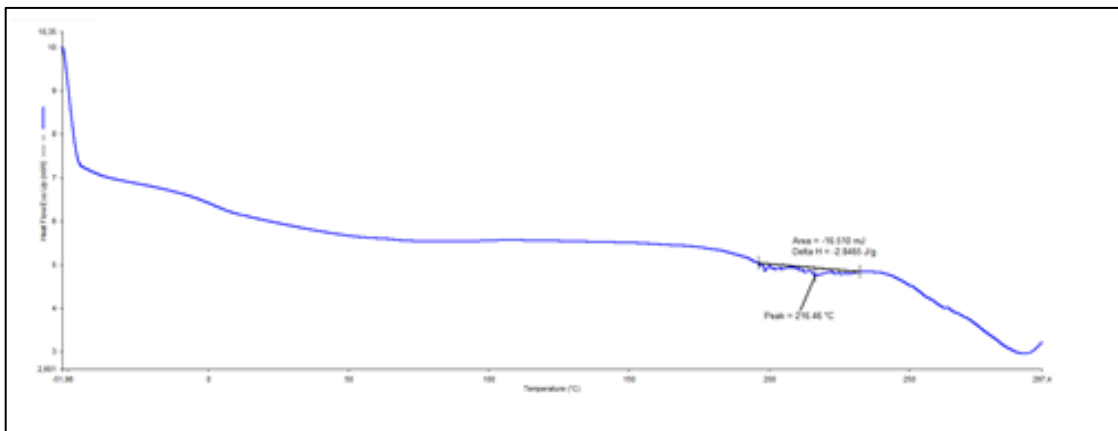
Ek 4-Şekil 4.34. ET-57 kopolimerinin DSC termogramları



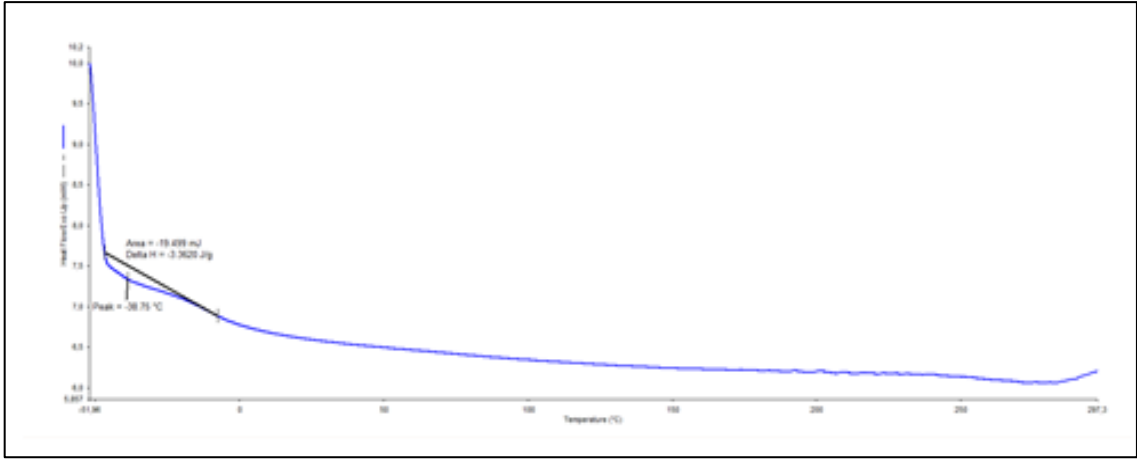
Ek 4-Şekil 4.35. ET-69/1 blok kopolimerinin DSC termogramları



Ek 4-Şekil 4.36. ET-69/2 blok kopolimerinin DSC termogramları



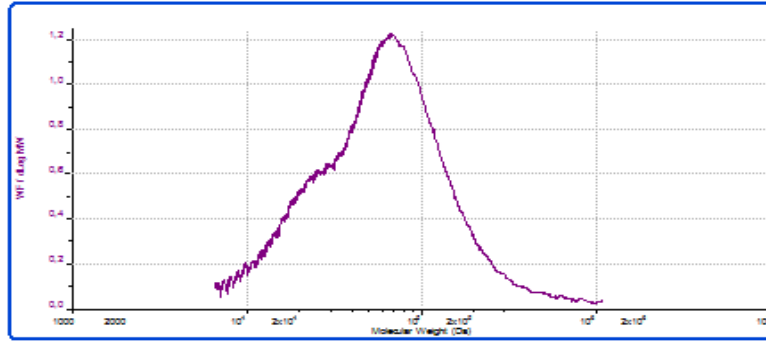
Ek 4-Şekil 4.37. ET-70/1 blok kopolimerinin DSC termogramları



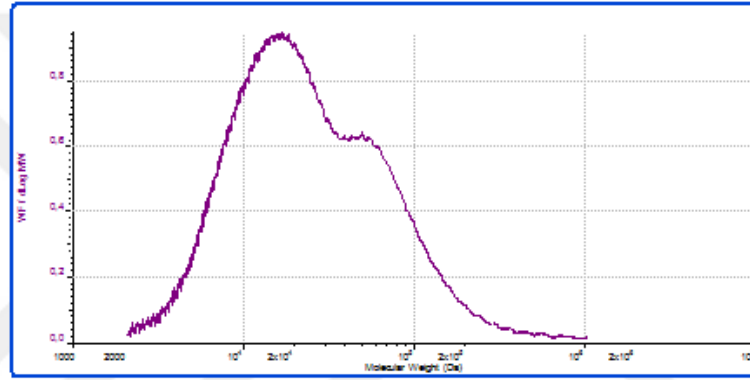
Ek 4-Şekil 4.38. ET-70/2 blok kopolimerinin DSC termogramları



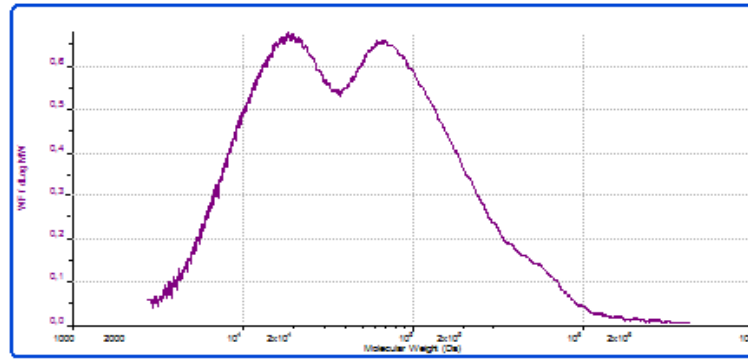
EK-5. GPC Kromatogramı



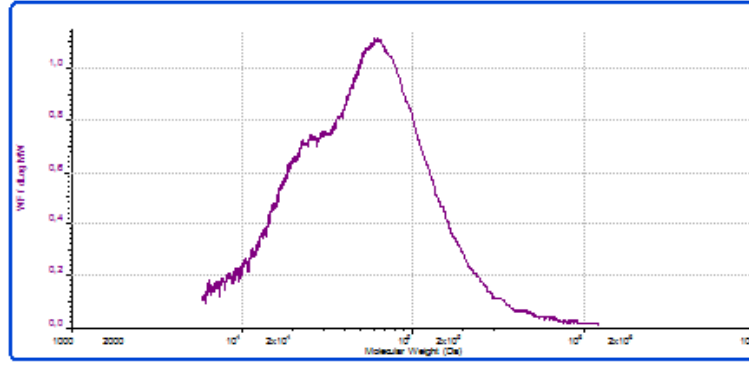
Ek 5-Şekil 4.39. PMSO-g-PMMA(ET-21) kopolimerinin GPC kromatogramı



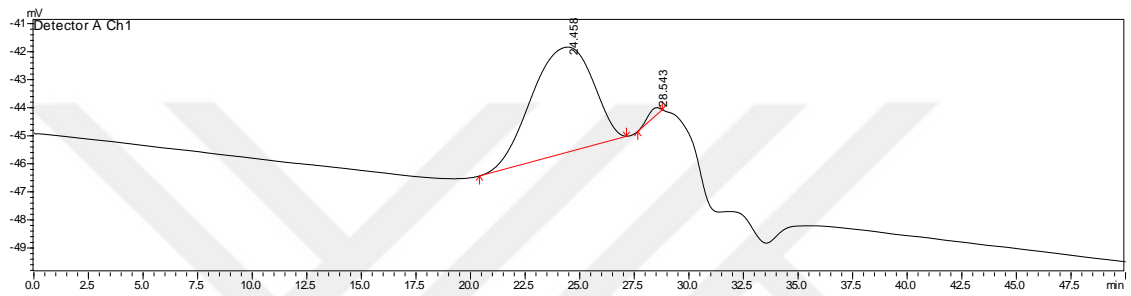
Ek 5-Şekil 4.410. PMSO-g-PS (ET-23) kopolimerinin GPC kromatogramı



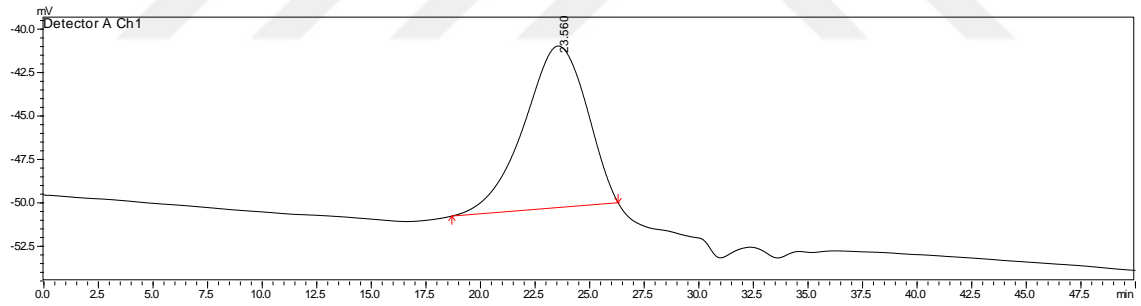
Ek 5-Şekil 4.41. PMSO-g-PS (ET-22) kopolimerinin GPC kromatogramı



Ek 5-Şekil 4.42. PMSO-g-PMMA (ET-20) kopolimerlerinin GPC kromatogramı



Ek 5-Şekil 4.43. PMLO-g-PMMA (ET-59) kopolimerlerinin GPC kromatogramı



Ek 5-Şekil 4.44. PMLO-g-PS (ET-62) kopolimerlerinin GPC kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Emine TURAN

Fotoğraf

Doğum Yeri ve Yılı : Çine / 1990

<u>Eğitim Durumu</u>	<u>Yıl</u>
Lise : Çine Lisesi	2007
Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2012
Yüksek Lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	2016
Yüksek lisans : Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Teknolojileri Mühendisliği Anabilim Dalı	-

Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler

1)B. Çakmaklı, E. Turan, Baki Hazer, H. Seçilmiş,-Canbay “Synthesis And Characterization Of Some Novel Plant Oil Based Cryogels” Lnternational Symposium On Amphihilic Polymers Networks, Gels And Membrans, 30 Ağustos-2 Eylül 2015, Budapest, Hungary.

2) E. Turan, B. Çakmaklı, B. Hazer, “Synthesis And Characterization Of Some Novel Amphiphilic Olefin Copolymers Based On Plant Oils” Lnternational Symposium On Amphihilic Polymers Networks, Gels And Membrans, 30 Ağustos-2 Eylül 2015, Budapest, Hungary.

3) Çakmaklı, B., Yavuz, H., Hazer, B., Turan, E., Karul, H., Muraçal, E., “Hemoglobin Saflaştırılması Ve Süpermakrogözenekli Hidrojeller” Xxvi. Ulusal Kimya Kongresi, Kimya 2012 Poster, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Malatya (01-06).10.2012.

4) S. Duran, B. Dilbaz, E. Turan, B. Çakmaklı, B. Hazer, M. Calapoglu, S. Özdem “Amino Asit İçeren Akrlat Kopolimerlerinden Kriyojel Eldesi Ve Bu Kriyojellerin İmmunoglobulin (Igg)Saflaştırılmasında Kullanılması” 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs Rixos Konya

Synthesis and Characterization of Some Novel Amphiphilic Olefin Copolymers based on Plant oils

Emine Turan¹, Birten Çakmaklı², Baki Hazer³

¹Department of Chemistry, Institute of Science and Technology,
Mehmet Akif Ersoy University, 15100 Burdur, Turkey

²Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering and Architecture,
Mehmet Akif Ersoy University, 15100 Burdur, Turkey

³Department of Chemistry Faculty of Art and Sciences Bülent Ecevit University,
67100 Zonguldak, Turkey
E-mail: e.emineturan@gmail.com

Plant oils are the suitable starting materials for polymers because of their abundance, the rich chemistry that their triglyceride structure provides, and their potential biodegradability [1]. The presence of oil/fatty acid chains in the polymer structure improves some physical properties of polymers, in terms of flexibility, adhesion, and resistance to water and chemicals. In biological applications, their biocompatibility and/or biodegradability play an important role. Fatty acids are suitable candidates for the preparation of biodegradable polymers because they are natural body components, and they are considered safe and are hydrophobic. Auto-oxidation of polyunsaturated oil is a versatile tool to obtain bio-based materials for medical applications [2]. Hydroxylated soya oils are important for the preparation of the waterborne polyurethanes in aqueous dispersions which are widely used for applications such as adhesives and coatings of various materials, e.g., textiles, metals, plastics, and wood [3].

In this study, autoxidized soya oil and autoxidized linseed oil polymeric peroxides were reacted with diethanol amine to obtain a cold water soluble hydroxylated soya oil and hydroxylated linseed oil polymers [1,3]. The methacryloyl soybean oil (MSO) and methacryloyl linseed oil (MLO) comonomers were synthesized using the reaction between methacryloyl chloride and hydroxylated soybean oil and hydroxylated linseed oil, respectively. Poly(methacryloyl soybean oil-g-methyl methacrylate) (PMSO-g-PMMA) and Poly(methacryloyl soybean oil-g-styrene) (PMSO-g-PS) copolymers were prepared by radical polymerization of MSO with methyl methacrylate (MMA) and styrene (S), respectively. Similarly, Poly(methacryloyl linseed oil-g-methyl methacrylate) (PMLO-g-PMMA) and Poly(methacryloyl linseed oil-g-styrene) (PMLO-g-PS) copolymers were synthesized by radical copolymerization of MLO with MMA and MLO with S, respectively. Characterization of the copolymers was performed by FTIR, ¹H NMR, thermal analysis (TGA, DSC), GPC and water uptake measurements.

Acknowledgment

This work was financially supported by Mehmet Akif Ersoy University Research Fund.

Reference

- [1] Çakmaklı, B., Hazer, B., Tekin, I.Ö., Beğendik Cömert, F.: *Biomacromolecules*, **2005**, *6*, 1750-1758
- [2] Kılıçay, E., Çakmaklı, B., Hazer, B., Denkbaş, E.B., Açıkgöz, B., *J Appl Polym Sci.*, **2011**, *119*, 1610-1618.
- [3] Acar, M., Çoban, S., Hazer, B.: *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **2013**, *50*, 287-296