



T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE DİYOTLARDA ARAYÜZ TABAKA
OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

YURDAGÜL ARI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir ALLI**

DÜZCE, 2016

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE DİYOTLARDA ARAYÜZ TABAKA
OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Yurdağül ARI tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa M. DEMİR
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Doç. Dr. Muharrem GÖKÇEN
Düzce Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir ALLI
Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 22/09/2016

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

22 Eylül 2016

(İmza)

Yurdagül ARI

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanması süresince değerli bilgi birikimi ve tecrübelerinden faydalandığım, vaktini, sabrını esirgemeyen, destek ve yardımının her zaman hissettiğim, kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir ALLI'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Elektroegirme çalışmalarında benden yardımını esirgemeyen Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Muharrem GÖKÇEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca, benden değerli katkılarını esirgemeyen, tecrübelerini paylaşırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sema ALLI'ya teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında varlığını hissettiren, desteğini benden hiç esirgemeyen, her koşulda hep yanımda olan sevgili ailem; annem Ayşe ARI, babam Savaş ARI ve kardeşim Tuğçe ARI'ya çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi 2015.05.03.343 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ve 110T884 numaralı TÜBİTAK Projesiyle desteklenmiştir.

22 Eylül 2016

Yurdagül ARI

ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR LİSTESİ	xiv
SİMGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xvii
EXTENDED ABSTRACT	1
1. GİRİŞ	4
2. TEORİK BİLGİLER	15
2.1. POLİMERİK YAĞ/YAĞ ASİDİ POLİMERLERİ	15
2.1.1 Yağların Sınıflandırılması.....	15
2.1.2 Bitkisel Yağların Yapısı ve Özellikleri.....	16
2.1.3. Yağ Asitlerinin Yapısı ve Özellikleri.....	17
2.1.4. Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması.....	17
2.1.4.1. Doymuş Yağ Asitleri.....	18
2.1.4.2. Doymamış Yağ Asitleri.....	18
2.1.5. Yağ Asidinin Ootoksidasyonu	19
2.1.6. Ootoksidasyon Mekanizması	19
2.2. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ	20
2.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon	20
2.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	21
2.2.2.1. Serbest Radikal (Zincir) Polimerizasyonu	21
2.2.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu	22
2.2.2.3. Katyonik Polimerizasyon	23
2.2.2.4. Anyonik Polimerizasyon.....	23
2.2.2.5. Koordinasyon Polimerizasyonu	23
2.2.3. Halka Açılma Polimerizasyonu	24
2.2.3.1. Halka Açılma Polimerizasyon Mekanizması.....	24

2.3. POLİMERLERİN UYGULAMALARI	25
2.3.1. Vücutta Bozunmayan Polimerler	25
2.3.2. Vücutta Bozunan Polimerler	26
2.3.3. Biyomedikal Uygulamalar	27
2.3.3.1. <i>Biyomateryaller</i>	27
2.3.3.2. <i>Cerrahi Alanda Kullanımı</i>	28
2.3.3.3. <i>İlaç Üretiminde</i>	29
2.3.3.4. <i>Doku mühendisliğinde</i>	30
2.3.3.5. <i>Ekolojik Uygulamalarda</i>	31
2.3.4. İletken Polimerler ve Kullanım Alanları	31
2.3.4.1. <i>Şarj Edilebilir Piller</i>	32
2.3.4.2. <i>pH Sensörleri-Gaz Sensörleri</i>	33
2.3.4.3. <i>İyon Seçici Elektrotlar</i>	33
2.3.4.4. <i>Elektronik Cihazlar</i>	33
2.3.4.5. <i>Biyosensörler</i>	33
2.4. ELEKTROEĞİRME İLE NANO-FİBER ÜRETİMİ	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1. KULLANILAN MADDELER	35
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR	35
3.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	35
3.2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)	36
3.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	36
3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	36
3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	36
3.2.6. Vakumlu Etüv	36
3.2.7. Magnetik Karıştırıcı	36
3.2.8. Dijital Hassas Terazî	38
3.3. DENEYLERİN YAPILIŞI	37
3.3.1. Linoleik Asit'in Laboratuvar Koşullarında Otooksidasyonu	37
3.3.2. Peroksit Tayini	37
3.3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi	38
3.3.4. Serbest Radikal ve Halka Açılma Polimerizasyon Yöntemi ile	

PLina-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi	38
3.3.4.1. <i>Tek Adımda PLina-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerizasyon</i>	
<i>Üzerine tBA Oranın Etkisi</i>	<i>38</i>
3.3.5. Serbest Radikal ve Halka Açılma Polimerizasyon Yöntemi ile	
PLina-g-PLA-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi.....	39
3.3.5.1. <i>Tek Adımda PLina-g-PLA-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerizasyon</i>	
<i>Üzerine tBA Oranın Etkisi</i>	<i>39</i>
3.3.6. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLinl-g-PtBA Graft	
Kopolimer Sentezi	39
3.3.7. Serbest Radikal ve Halka Açılma Polimerizasyonu Yöntemi ile	
PLinl-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi	40
3.3.7.1. <i>Tek Adımda PLinl-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerizasyon</i>	
<i>Üzerine tBA Oranın Etkisi</i>	<i>40</i>
3.3.8. Au/n-Si ve Au/PLiPCLPtBA/n-Si Diyotların Hazırlanması	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1 DENEYLERİN SONUÇLARI	41
4.1.1. Linoleik ve Linolenik Yağ Asitlerinin Ootoksidasyonu	41
4.1.2. PLina-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi.....	45
4.1.3. PLina-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi	45
4.1.4. PLina-g-PLA-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi	48
4.1.5. Linolenik Asit'ten Makroperoksi Başlatıcının Sentezi	53
4.1.6. PLinl-g-PtBA İki Bloklü Graft Kopolimer Sentezi	54
4.1.7. PLinl-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimer Sentezi.....	55
4.1.8. Au/n-Si ve Au/PLiPCLPtBA/n-Si Diyotların Elektriksel Özellikleri ...	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	64
6. KAYNAKLAR.....	67
7. EKLER.....	71
EK-1 ¹H NMR SPEKTRUMLARI.....	71
EK-2 DSC VE TGA DİYAGRAMLARI	82
ÖZGEÇMİŞ.....	100

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Keten tohumu yağının otooksidasyonu, stiren ve metil metakrilat ile graft kopolimerizasyonu.....5
Şekil 1.2.	a) Polimerik otookside soya yağının otooksidasyonu.....7 b) poliüretan yapılarının sentezi.....8
Şekil 1.3.	Otookside polimerik soya yağının dietanol amin varlığında hidroksillenme şeması.....9
Şekil 1.4.	Polimerik linoleik asit peroksit (PLina) ile başlatılan stirenin ve ϵ -kaprolaktonun one-pot polimerizasyonu.....11
Şekil 1.5.	PSb-OH'ın NIPAM ile redoks polimerizasyonu ile hidroksillenmiş PSy-g-PNIPAM sentez şeması.....12
Şekil 1.6.	TEMPO varlığında PLina-ox ile a) stiren ve b) stiren ve pentaflorostiren polimerizasyon şeması.....13
Şekil 2.1.	Trigliserid molekülü reaksiyon şeması R ₁ , R ₂ , R ₃ , yağ asidi zinciri.....15
Şekil 2.2.	Basit trigliserid.....16
Şekil 2.3.	Karmaşık trigliserid.....16
Şekil 2.4.	Yağ asidi ve esterlerin otooksidasyon açısından reaktiviteleri.....19
Şekil 2.5.	Hekzametilen diammin ile adipik asidin kondenzasyon polimerizasyonu.....20
Şekil 2.6.	Bazı serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları.....22
Şekil 2.7.	Katalizör kullanarak laktidin halka açılma polimerizasyon reaksiyonu. L: ligand, M: metal, X: başlatıcı grup.....25
Şekil 2.8.	Biyopolimerlerin uygulama alanları.....27
Şekil 2.9.	Basit bir elektroegirme düzeneği.....34
Şekil 3.1.	PLinl-g-PCL-g-PtBA üç bloklu graft kopolimerden hazırlanan fiberlerin mikroskoptaki görünümü (Örnek: PLilPCLtBA-4).....41
Şekil 4.1.	Linoleik asit'in otooksidasyon şeması.....43
Şekil 4.2.	Polimerik linoleik asit (PLina) GPC diyagramı.....43
Şekil 4.3.	Polimerik linoleik asit (PLina) ve ¹ H NMR spektrumları.....44
Şekil 4.4.	Polimerik linoleik asit (PLina) FT-IR spektrumu.....44
Şekil 4.5.	Serbest radikal polimerizasyonuyla PLina-g-PtBA graft kopolimer sentezi.....45
Şekil 4.6.	PLina-g-PCL-g-tBA üç bloklu graft kopolimerin reaksiyon şeması.....46
Şekil 4.7.	PLina, ϵ -CL ve tersiyer bütül akrilat'ın 110°C ve 24 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek basamakta (one-step) sentezlenen PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerdeki t-bütül akrilat miktarına karşı % PtBA miktarının değişim grafiği.....47
Şekil 4.8.	PLina, ϵ -CL ve tersiyer bütül akrilat'ın 110°C ve 24 saatte tek basamakta (one-step) sentezlenen PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerdeki t-bütül akrilat miktarına karşı graft polimer dönüşümündeki değişim grafiği.....47
Şekil 4.9.	PLina-g-PCL-g-tBA graft kopolimerlerin farklı miktardaki t-bütül akrilat'ın ¹ H NMR spektrumu.....48
Şekil 4.10.	PLina-g-PLA-g-tBA üç bloklu graft kopolimerin reaksiyon

	şeması.....	49
Şekil 4.11.	PLina, laktid ve tersiyer bütül akrilat'ın 130°C ve 24 saatte tek basamakta sentezlenen PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimerdeki tersiyer bütül akrilat miktarına karşı % PLA miktarının değişim grafiği.....	50
Şekil 4.12.	PLina, laktid ve tersiyer bütül akrilat'ın 130°C ve 24 saatte tek basamakta (one-step) sentezlenen PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimerdeki artan tersiyer bütül akrilat miktarına karşı polimer dönüşümündeki değişim.....	50
Şekil 4.13.	PLina, laktid ve tersiyer bütül akrilat'ın 130°C ve 24 saatte tek basamakta (one-step) sentezlenen PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimerdeki artan tersiyer bütül akrilat miktarına karşı yüzde (%) poli (tersiyer bütül akrilat) grafiği.....	51
Şekil 4.14.	PLina, laktid ve tersiyer bütül akrilat'ın 130°C ve 24 saatte tek basamakta sentezlenen PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimerdeki ¹ H NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.15.	Polimerik linolenik asit (PLinl) tarafından başlatılan a) Serbest radikal polimerizasyonu b) One-pot polimerizasyonu linolenik asit'in (Linl) ve oto-oksidasyonu reaksiyon tasarımı.....	53
Şekil 4.16.	PLinl-g-PtBA graft kopolimerin reaksiyon şeması.....	54
Şekil 4.17.	PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin GPC diyagramları.....	56
Şekil 4.18.	PLinl, Poli(ε-kaprolakton) (PCL), Poli(t-bütül akrilat) (PtBA), PLinl-g-PtBA (PLiltBA-1) ve PLinl-g-PCL-g-PtBA (PLilPCLtBA-1) graft kopolimerlerin ¹ H NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.19.	PtBA ve graft kopolimerlerin DSC diyagramı.....	59
Şekil 4.20.	PtBA ve graft kopolimerlerin TGA diyagramı.....	60
Şekil 4.21.	Au/n-Si ve Au/PLilPCLPtBA/n-Si diyotların akım-gerilim grafiği.....	62
Şekil 1.A.	Poli(tersiyer bütül akrilat) ¹ H NMR spektrumu (PtBA).....	71
Şekil 2.A.	PLina-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLitBA-3).....	72
Şekil 3.A.	PLina-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLitBA-4).....	72
Şekil 4.A.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-1).....	73
Şekil 5.A.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-2).....	73
Şekil 6.A.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-3).....	74
Şekil 7.A.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-4).....	74
Şekil 8.A.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiLAAtBA-1).....	75
Şekil 9.A.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiLAAtBA-2).....	75
Şekil 10.A.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiLAAtBA-3).....	76
Şekil 11.A.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiLAAtBA-4).....	76
Şekil 12.A.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiltBA-1).....	77
Şekil 13.A.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiltBA-2).....	77

Şekil 14.A.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiltBA-3).....	78
Şekil 15.A.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiltBA-4).....	78
Şekil 16.A.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-1).....	79
Şekil 17.A.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-2).....	79
Şekil 18.A.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-3).....	80
Şekil 19.A.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ¹ H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-4).....	80
Şekil 1.B.	Poli tersiyer bütül akrilat DSC diyagramı (PtBA).....	81
Şekil 2.B.	Poli tersiyer bütül akrilat TGA diyagramı (PtBA).....	81
Şekil 3.B.	PLina-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLitBA-3).....	82
Şekil 4.B.	PLina-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLitBA-3).....	82
Şekil 5.B.	PLina-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLitBA-4).....	83
Şekil 6.B.	PLina-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLitBA-4).....	83
Şekil 7.B.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiPCLtBA-1).....	84
Şekil 8.B.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiPCLtBA-1).....	84
Şekil 9.B.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiPCLtBA-2).....	85
Şekil 10.B.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiPCLtBA-2).....	85
Şekil 11.B.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiPCLtBA-3).....	86
Şekil 12.B.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiPCLtBA-3).....	86
Şekil 13.B.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiPCLtBA-4).....	87
Şekil 14.B.	PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiPCLtBA-4).....	87
Şekil 15.B.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAAtBA-1).....	88
Şekil 16.B.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAAtBA-1).....	88
Şekil 17.B.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAAtBA-2).....	89
Şekil 18.B.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAAtBA-2).....	89
Şekil 19.B.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAAtBA-3).....	90
Şekil 20.B.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAAtBA-3).....	90
Şekil 21.B.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAAtBA-4).....	91
Şekil 22.B.	PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAAtBA-4).....	91
Şekil 23.B.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiltBA-1).....	92
Şekil 24.B.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiltBA-1).....	92

Şekil 25.B.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiltBA-2).....	93
Şekil 26.B.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiltBA-2).....	93
Şekil 27.B.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiltBA-3).....	94
Şekil 28.B.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiltBA-3).....	94
Şekil 29.B.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiltBA-4).....	95
Şekil 30.B.	PLinl-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiltBA-4).....	95
Şekil 31.B.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLilPCLtBA-1).....	96
Şekil 32.B.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLilPCLtBA-1).....	96
Şekil 33.B.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLilPCLtBA-2).....	97
Şekil 34.B.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLilPCLtBA-2).....	97
Şekil 35.B.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLilPCLtBA-3).....	98
Şekil 36.B.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLilPCLtBA-3).....	98
Şekil 37.B.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLilPCLtBA4).....	99
Şekil 38.B.	PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLilPCLtBA-4).....	99

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Biyopolimerlerin medikal uygulamaları.....	28
Çizelge 2.2. Medikal alanda kullanılan ve araştırılmakta olan sentetik biyopolimerlerden bazılarının özellikleri ve kullanım alanları.....	29
Çizelge 2.3. Biyopolimerlerin ekolojik uygulamaları.....	31
Çizelge 4.1. Linoleik ve linolenik asitlerin havanın oksijeni ile Otooksidasyonu ve karakterizasyonu.....	42
Çizelge 4.2. PLina, tersiyer bütül akrilat 80°C ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu. Katalizör kalay(II) 2-etil hekzanoat/Monomer:1/100).....	45
Çizelge 4.3. PLina, tersiyer bütül akrilat ve ε-CL'nun 110°C ve 24 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek basamakta (one-step) sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine ε-CL'nun miktarının etkisi. Katalizör (Kalay(II) 2-etil hekzanoat)/Monomer: 1/100).....	46
Çizelge 4.4. PLina, laktid, tersiyer bütül akrilat 130°C ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu. One-step graft kopolimerizasyon üzerine tersiyer bütül akrilat'ın etkisi. Katalizör (kalay(II) 2-etil hekzanoat/Monomer:1/100).....	49
Çizelge 4.5. PLinl ve t-bütül akrilat'ın (tBA) 80°C ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu.....	54
Çizelge 4.6. PLinl, ε-CL ve t-bütül akrilat'ın 110°C ve 24 saatte tek basamakta (one-step) sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine t-bütül akrilat miktarının etkisi.....	55
Çizelge 4.7. PLinl, PCL, PtBA, PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.....	58
Çizelge 4.8. Au/n-Si ve Au/PLilPCLPtBA/n-Si diyotlarının bazı ana elektriksel parametreleri.....	63

KISALTMALAR

PLina	Polimerik linoleik asit
PLinl	Polimerik linolenik asit
PCL	Polikaprolakton
PLA	Polilaktik asit
PtBA	Poli(tersiyer bütül akrilat)
PDI	Polidispersite indeksi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FEG-SEM	Alan etkili taramalı elektron mikroskop tabancası
TGA	Termal gravimetrik analiz
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetrisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
I-V	Akım-voltaj
MPS	Metal-polimer-yarıiletken
MS	Metal-yarıiletken
THF	Tetrahidrofur
DMF	Dimetil formamid

SİMGELER

A	Alan
A*	Etkin Richardson sabiti
°C	Santigrat derece
g	Gram
I ₀	Kaçak akım
k	Boltzman sabiti
µm	Mikrometre
mL	Mililitre
M _n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M _w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
n	idealite faktörü
RR	Doğrultma oranı
T	Mutlak sıcaklık
T _d	Bozunma sıcaklığı
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _m	Erime sıcaklığı
q	Temel yük
Φ _B	Potansiyel engel yüksekliği
Φ _{B0}	Sıfır beslem potansiyel engel yüksekliği

ÖZET

YENİ GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DİYOTLARDA ARAYÜZ TABAKA OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Yurdağül ARI

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir ALLI

Eylül 2016, 100 sayfa

Bu çalışmada, linoleik asit (Lina) ve linolenik asit (Linl)'lerin otooksidasyonu ile polimerik linoleik asit peroksit (PLina) ve polimerik linolenik asit peroksit (PLinl) elde edildi. Lina ve Linl'lerin otooksidasyonu oda sıcaklığında, gün ışığı altında ve hava oksijeni ile gerçekleştirildi. Elde edilen polimerik yağ asitleri, tert-bütül akrilat (tBA) monomerinin serbest radikal polimerizasyonunda kullanılarak PLina-g-PtBA ve PLinl-g-PtBA graft kopolimerleri sentezlendi. Ayrıca, bu polimerik yağ asitleri hem peroksit gruplarına hem de karboksilik asit gruplarına sahip oldukları için one-pot yönteminde (serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu bir arada) kullanıldı. Böylece üç bloklü graft kopolimerler elde edildi. One-pot yönteminde, polimerik yağ asitlerin peroksit grupları tert-bütül akrilatı serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirirken, polimerik yağ asitlerinin karboksilik asit grupları da ε-kaprolakton (veya D,L-laktid) monomerini halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirdi. Böylece, PLina-g-PCL-g-PtBA, PLina-g-PLA-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerler sentezlendi. İki ve üç bloklü graft kopolimerlerin polimerizasyonuna etki eden; başlatıcı konsantrasyonu ve monomer konsantrasyonu gibi temel parametreler incelendi. Elde edilen graft kopolimerlerin karakterizasyonları nükleer manyetik rezonans (¹H NMR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılarak yapıldı. Ayrıca, metal/yarıiletken Schottky diyotların üretiminde PLilPCLPtBA-4 nolu graft kopolimerin, arayüzey yalıtkan tabaka olarak kullanılması araştırıldı. Bunun için, Si tek kristal parçası üzerine elektroegirme yöntemi kullanılarak PLilPCLPtBA graft kopolimer ara yüzey tabakası oluşturuldu. Polimerik yüzeyin morfolojik özellikleri alan etkili taramalı elektron mikroskop tabancası (FEG-SEM) kullanılarak incelendi. Daha sonra, Au/n-Si (MS) ve Au/PLilPCLPtBA-4/n-Si (MPS) diyotlarının I-V ölçümleri, Keithley 2400 kaynak-ölçüm (source-meter) cihazı kullanılarak oda sıcaklığında ve karanlık ortamda gerçekleştirildi.

Anahtar sözcükler: Linoleik asit, Linolenik asit, Metal/polimer/yarıiletken diyot, Tek adım polimerizasyonu, Tersiyer bütül akrilat.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THE NEW GRAFT COPOLYMERS AS INTERFACIAL LAYER IN DIODES

Yurdagül ARI

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Abdulkadir ALLI

September 2016, 100 pages

In this study, polymeric linoleic acid (PLina) and polymeric linolenic acid (PLinl) peroxide were obtained by auto-oxidation of linoleic acid (Lina) and linolenic acid (Linl). The auto-oxidation of Lina and Linl were performed at room temperature under daylight and air oxygen. Obtained polymeric fatty acids were used free radical polymerization of tert-butyl acrylate (tBA) monomer to synthesize PLina-g-PtBA ve PLinl-g-PtBA graft copolymers. Also, this polymeric fatty acids both having the peroxide groups and carboxylic acid groups were used in the one-pot method (free radical polymerization and ring opening polymerization combination of both using). So, triblock graft copolymers were synthesized. In the one-pot method, while the peroxide groups of the polymeric fatty acids were polymerized the tert-butyl acrylate via free radical polymerization, carboxylic acid groups of the fatty acids were polymerized the ϵ -caprolactone (or D,L-lactide) via ring opening polymerization at the same time. Thus, the PLina-g-PCL-g-PtBA, PLina-g-PLA-g-PtBA and PLinl-g-PCL-g-PtBA triblock graft copolymers were synthesized. The principal parameters such as monomer concentration and initiator concentration that affect polymerization reaction of two and triblock graft copolymers were investigated. The obtained graft copolymers were characterized by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), gel permeation chromatography (GPC), thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. Also, metal/semiconductor Schottky diodes using in the production of interfacial PLilPCLPtBA-4 graft copolymer insulator layer was investigated. For this, interfacial PLilPCLPtBA graft copolymer layer is formed which was coated onto the Si single crystal piece using electrospinning method. Morphological properties of the polymeric surface were analyzed by using area effective scanning electron microscope gun (FEG-SEM). In the last step, Au/n-Si (metal-semiconductor [MS]) and Au/PLilPCLPtBA-4/n-Si (MPS) diodes' I - V measurements were realized using a Keithley 2400 source-meter at room temperature and in the dark.

Keywords: Linoleic acid, Linolenic acid, Metal/polymer/semiconductor diodes, One-step polymerization, Tert-butyl acrylate.

EXTENDED ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THE NEW GRAFT COPOLYMERS AS INTERFACIAL LAYER IN DIODES

Yurdagül ARI
Duzce University
Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry
Master of Science Thesis
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Abdulkadir ALLI
September 2016, 100 pages

1. INTRODUCTION:

Various polymerization techniques have been used to synthesize polymeric oil or oily acid graft copolymers using macroperoxy initiators. Free radical polymerization (FRP), one-pot polymerization, redox polymerization, and nitroxide-mediated radical polymerization have been recently used to obtain polymeric oil or oily acids polymers in our laboratories.

A one-pot process was used to synthesize polymeric oil or oily acid graft copolymers because this process offers several advantages over other widely employed methods. Homopolymer formation can be minimized because of the simultaneous applicability of at least two transformation steps. We have recently synthesized graft copolymers with the structure of poly(linoleic acid)-g-polystyrene-g-poly(ϵ -caprolactone) PLina-possessing peroxide groups in the main chain by combining the FRP of styrene with the ring-opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolactone in one-pot.

To our knowledge, there are no reports describing the synthesis of tert-butyl acrylate copolymers containing unsaturated fatty acid polymers or their electrical characterization. In the present study, we report for the first time both the FRP of PLinl-g-PtBA (PtBA: poly[tert-butyl acrylate]) initiated from PLinl's peroxide groups and the one-pot polymerization of PLinl-g-PCL-g-PtBA graft copolymers by both ROP of ϵ -caprolactone initiated from the carboxylic acid groups of PLinl and the FRP of tert-

butyl acrylate initiated from PLinl's peroxide groups. In addition, Au/n-Si diodes were fabricated with and without poly(linolenic acid)-g-poly(caprolactone)-g-poly(tert-butyl acrylate) (PLilPCLPtBA-4) to form a new, interfacial polymeric layer, and some of these diodes' main electrical properties were compared for the purpose of investigating PLilPCLPtBA's conformity in electronic applications. Some main electrical characteristics of these diodes were investigated using experimental current–voltage (I–V) measurements in the dark and at room temperature.

2. MATERIAL AND METHODS:

Linolenic acid (cis,cis,cis-9,12,15-Octadecatrienoic acid) were supplied by Fluka (Steinheim, Germany), and was used as received. ϵ -caprolactone (ϵ -CL) was supplied from Aldrich and dried over anhydrous CaSO_4 and then fractionally distilled prior to use. tert-butyl acrylate (tBA) was supplied by Aldrich, and was used as received. $\text{Sn}(\text{Oc})_2$ was supplied from Aldrich and was used as received. Tetrahydrofuran (THF), N,N-dimethyl formamide (DMF), chloroform, benzene were of analytical grade and used without further purification. The autoxidation of linolenic acid (Linl) was performed the procedure as that reported in the literature. PLinl has been used in the FRP of tert-butyl acrylate and in the one-pot polymerization of tert-butyl acrylate and ϵ -caprolactone to prepare PLinl-g-PtBA and PLinl-g-PCL-g-PtBA graft-shaped copolymers. PLina has been used in the FRP of tert-butyl acrylate and in the one-pot polymerization of tert-butyl acrylate and ϵ -caprolactone or D,L-Lactid to prepare PLina-g-PtBA, PLina-g-PCLg-PtBA and PLina-g-PLA-g-PtBA graft-shaped copolymers

3. RESULTS AND DISCUSSIONS:

The macroperoxyinitiator, PLina and PLinil were succesfully used in the free radical polymerization of some vinyl monomers in our laboratories, recently. PLina and PLinl initiated the copolymerization of tert-butyl acrylate at 80°C to obtain soluble PLina-g-PtBA and PLinl-g-PtBA graft copolymers with a high yield. The peroxygen content of the polymeric peroxides was found to be 1,10 and 1,20 % by weight. All copolymers obtained were soluble in tetrahydrofuran. The variation of the polymer yield and the effect of the amount of tert-butyl acrylate on the free radical graft copolymerization are presented. The PLinl content due to the increasing initial feed ratio of tert-butyl acrylate was also given. These graft copolymers contained 65–93% by weight of PtBA,

depending on the initial feed ratio. Higher amounts of the tert-butyl acrylate caused a higher polymer yield. Increased amounts of monomer in the reaction mixture lead to the formation of higher polymer chains. As mentioned above, PLinl has both peroxide groups and carboxylic groups as a way to simultaneously initiate the ROP of ϵ -caprolactone and the FRP of styrene. A monomer mixture of tert-butyl acrylate and ϵ -caprolactone that was initiated by the PLinl initiator in the presence of $\text{Sn}(\text{Oc})_2$ as the ring-opening catalyst results in PLinl-g-PCL-g-PtBA graft copolymers. This one-pot graft copolymerization approach has been studied extensively by varying the tert-butyl acrylate concentration. The effect of the amount of tert-butyl acrylate on the one-pot graft copolymerization is presented. The PLinl-g-PtBA and PLinl-g-PCL-g-PtBA graft copolymers are also evaluate. The increasing amount of tert-butyl acrylate caused an expected increase in the yield and molar mass of the graft copolymers. The molar masses of PLinl-g-PCL-g-PtBA 3-block graft copolymers are changing between 19,060 and 36,930 Da (Mn). The weight percentages of each block in the structure of the graft copolymers were also determined from proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR). PtBA was found to be 54–73% of the PLinl-g-PCL-g-PtBA (PLilPCLtBA) graft copolymers. An amount of PtBA in the 3-block graft copolymer increased according to the amount of added tert-butyl acrylate. The PtBA was found to be 54% of the PLilPCLtBA-1, 57% of the PLilPCLtBA-2, 64% of the PLilPCLtBA-3, and 73% of the PLilPCLtBA-4.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK:

Poly(linolenic acid)-g-poly(tert-butyl acrylate) and poly(linolenic acid)-g-poly(ϵ -caprolactone)-g-poly(tert-butyl acrylate) graft copolymers were synthesized from polymeric linolenic acid peroxide-possessing peroxide groups in the main chain through the FRP of tert-butyl acrylate and the combination of the FRP of tert-butyl acrylate and the ROP of ϵ -caprolactone in one-pot. Graft copolymers were characterized using the ^1H NMR, GPC, DSC, TGA and FEG-SEM techniques. In addition, a PLinl-g-PCL-g-PtBA graft copolymer sample (PLilPCLtBA-4) was used to compare Au/PLilPCLPtBA/n-Si diodes with Au/n-Si diodes. The interfacial PLilPCLPtBA layer affected the Au/n-Si diode's main electrical parameters positively; for instance, while n approached unity (from 2,7 to 1,6), Φ_{B0} (0,82–0,86 eV) and RR ($4,8 \times 10^4$ to $7,5 \times 10^4$) increased.

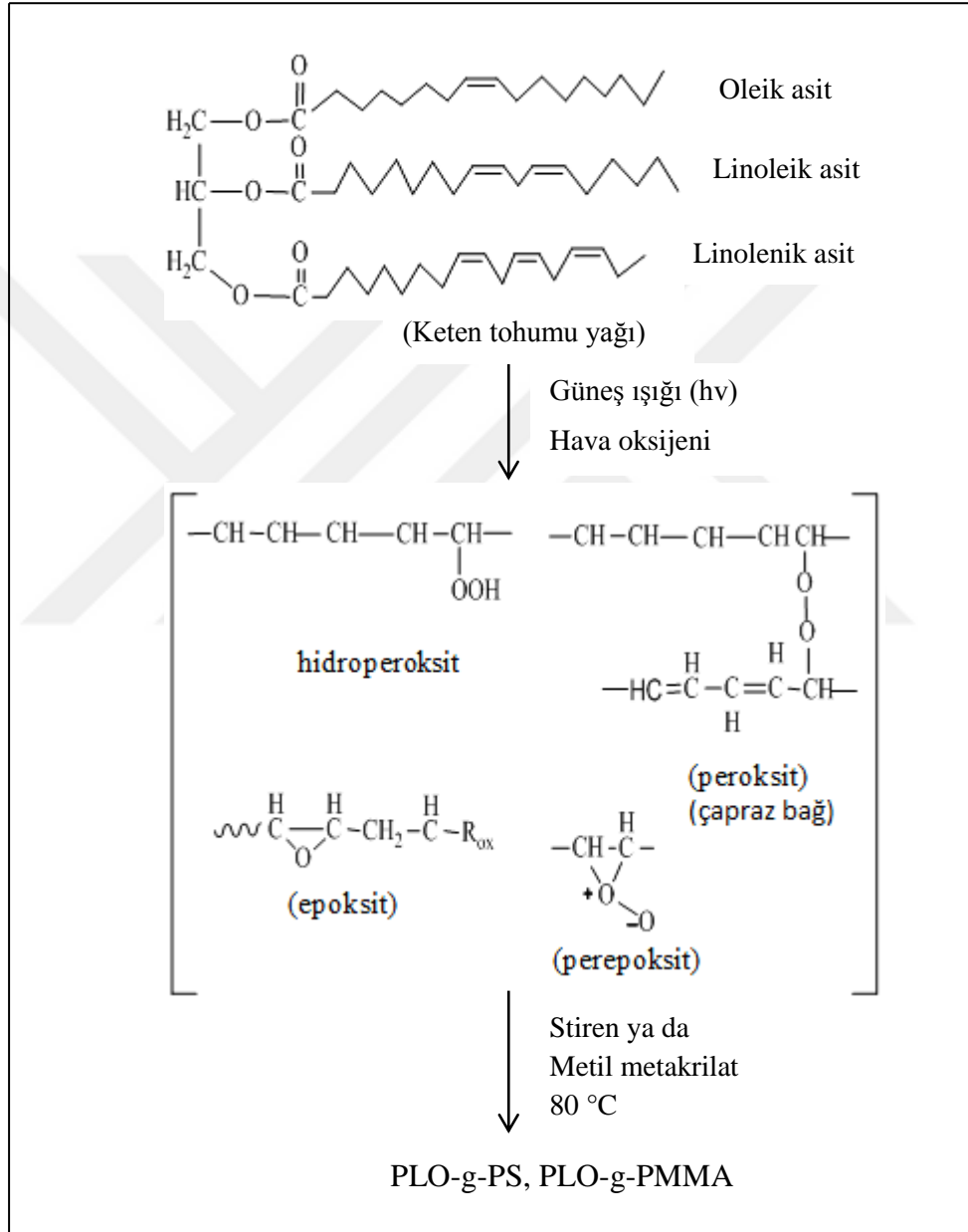
1. GİRİŞ

Biyobozunur olmayan, petrole dayalı polimerik malzemeler birçok çevre sorununu da beraberinde getirmektedir. Son yıllarda petrol kaynaklarının kısıtlı olması ve çevresel dezavantajlarından dolayı, bu malzemelere alternatif yenilebilir kaynak olan polimerlerin önemini arttırmaktadır. Bitkisel yağların hem yenilenebilir bir malzeme olması hem de fosil kaynaklı bazı hammaddelere alternatif olacak şekilde yeni hammaddeler hazırlamaya elverişli bir kaynak olması nedeniyle bu tip kaynakların değerlendirilmesine yönelik çalışmaları artmıştır [1].

Son yıllarda bitkisel ve hayvansal yağlar, biyobozunur polimer üretimi için yenilenebilir kaynakların en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Hayvansal yağlar doymuş yağ asitlerinden, bitkisel yağlar ise tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinden meydana gelmektedirler. Çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşan bitkisel yağlara mısır, ayçiçek, susam, fındık, soya ve keten tohumu gibi yağlar örnek verilebilir. Bitkisel yağlardan soya yağı, petrole dayalı monomerlere alternatif, yenilenebilir önemli bir kaynak olarak ilgi çekicidir [2]. Yağlar ve yağ asitleri hava oksijeni ve güneş ışığı altında peroksidasyon, epoksidasyon ve propoksidasyon yoluyla polimerik yağ/yağ peroksidi vermek üzere polimerleştirilebilir. Doymamış yağ/yağ asidi otoksidasyonu, iki çift bağ arasındaki metilen grubundan hidrojen tutulur ve bunun sonucunda polimerik yağ/yağ asidi peroksitleri meydana gelir. Bu polimerik yağ/yağ asidi peroksitleri hiçbir katalizör kullanılmaksızın direk vinil monomerleriyle polimerizasyona uğratılırlar. Özellikle, polimerik soya yağı, linoleik asit ve linolenik asit; polimerik yağ parçaları içeren bazı vinil polimerlerin blok/graft kopolimerlerini elde etmek için serbest radikal polimerizasyon yönteminde başlatıcı olarak kullanılmışlardır [3]-[7]. Ootoksidede olan bu polimerik yağların ve yağ asitlerinin polimerizasyonu tıbbi uygulamalara ışık tutan yeni polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır.

Blok/graft kopolimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre amfifilik, elastomer ve/veya biyobozunur özellik kazanması nedeniyle polimerlerin kimyasal modifikasyonu son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yer almaktadır [8]. Aynı zamanda yağ/yağ asitleri kullanılarak birçok yeni graft kopolimerler sentezlenmiştir. Bu alanda

yapılan ilk çalışma, biyobozunur olmayan sentetik polimerler olan polistiren ve poli(metil metakrilat)'la, yenilenebilir bir kaynak olan polimerik keten tohumu yağı gibi bitkisel yağların oluşturduğu kopolimerin sentezidir (Şekil 1.1). Bu sayede elde edilen graft kopolimerlerin biyomalzeme özellik kazandığı gözlenmiştir. Hücre kültürü büyütme çalışmaları yapılmış ve matris malzeme olma özelliği gösterdiği görülmüştür [3].



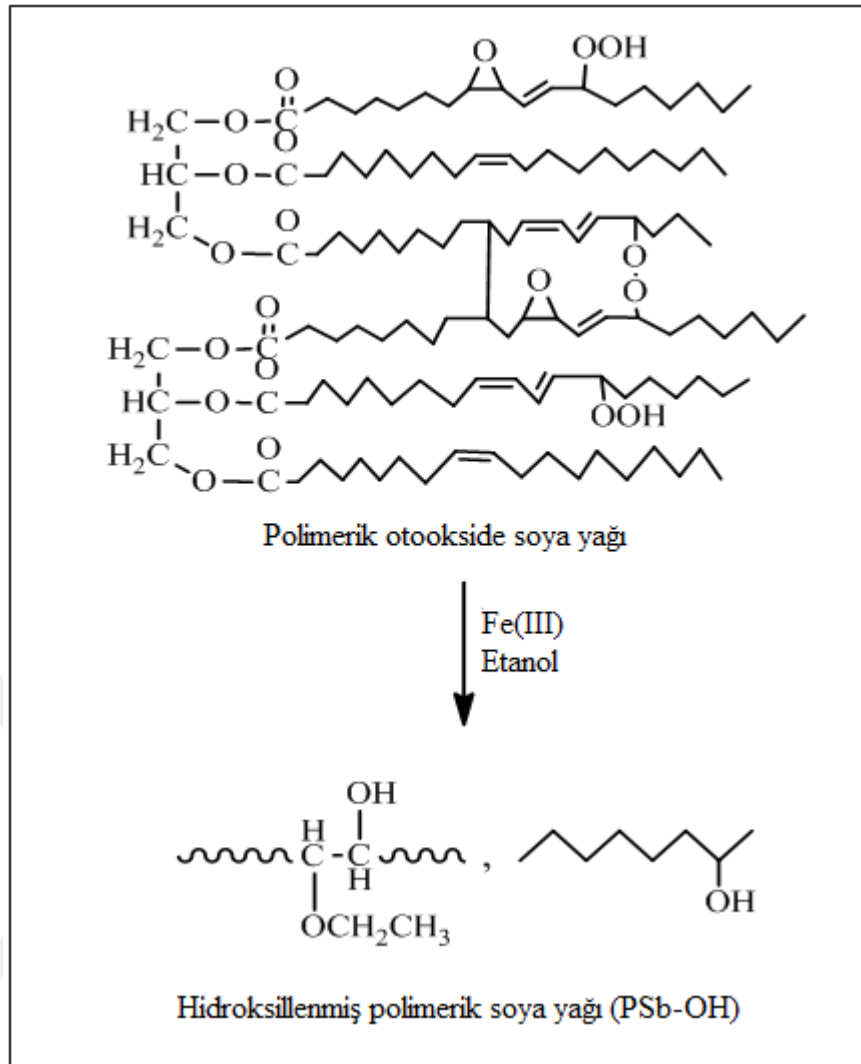
Şekil 1.1. Keten tohumu yağının otooksidasyonu, stiren ve metil metakrilat ile graft kopolimerizasyonu [3].

Devam eden çalışmalarda; yenilenebilir bir kaynak olan soya yağı otooksidasyona uğratılıp metil metakrilat ve n-bütül metakrilat ile graft kopolimerleri sentezlenmiştir.

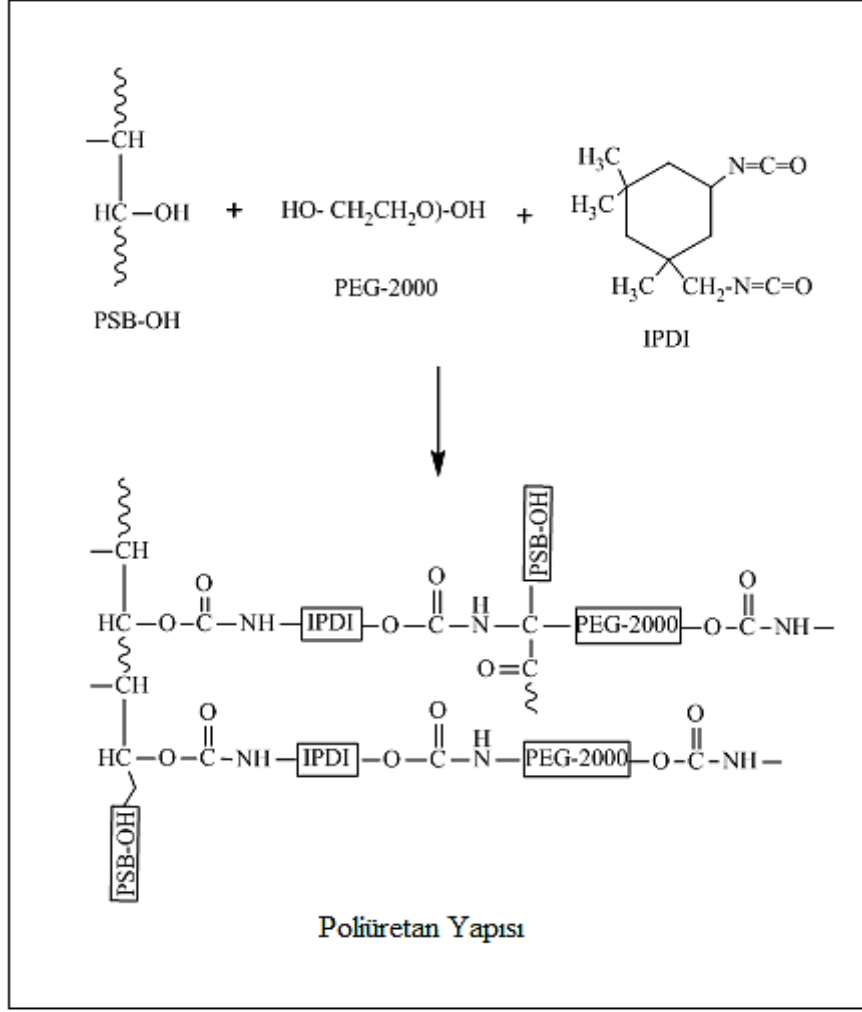
Bu polimerlerin fibroblast ve macrophage hücreleri ile hücre büyütme çalışmaları yapılmış, Staphylococcus epidermidis ve Escherichia coli gibi bakterilerin malzeme üzerine yapışmaları incelenmiştir [4]. Daha sonra, soya yağıyla hazırlanan bakteriyel poliester (PHA-soya), otookside keten tohumu yağı (PLO) ve otookside linoleik asit (PLina), metil metakrilat monomeri ile graft ve multi graft kopolimerleri hazırlanıp protein adsorpsiyon, bakteri yapışma, hücre yapışma ve biyo-uyumluluk çalışmaları yapılmıştır [4], [5].

Otookside soya yağı, amin uçlu polipropilen glikol ve sıcaklığa duyarlı bir monomer olan N-isopropilakrilamit kullanılarak sıcaklığa duyarlı PSB-g-PNIPAM, PSB-g-PPG-g-PNIPAM graft kopolimer konjugatlar sentezlenmiştir. Elde edilen graft kopolimerlerin sıcaklığa duyarlılıkları ve yapılarına giren hidrofilik/hidrofobik parçalara bağlı olarak alt kritik çözelti sıcaklıkları (LCST) incelenmiştir. Büzülme ve şişme kinetikleri ve kimyasal madde salınım çalışmaları yapılmıştır [6].

Otookside yağ/yağ asitleri; etanol, dietilen glikol ve gliserol varlığında Fe(III) tuzlarıyla etkileştirilerek hidroksil fonksiyonlu yapıları (PSb-OH) hazırlanmıştır. Hazırlanan hidroksil fonksiyonlu bu malzemelerin mühendislikte ve endüstride post-it olarak yapışma uygulamaları araştırılmıştır [9]. Ayrıca, hidroksilli polimerik soya yağı, diizosiyanat ve izopren diizosiyanat varlığında polietilen glikol ile etkileştirilerek poliüretan yapılı yapıları sentezlenmiştir (Şekil 1.2) [10].



a)



b)

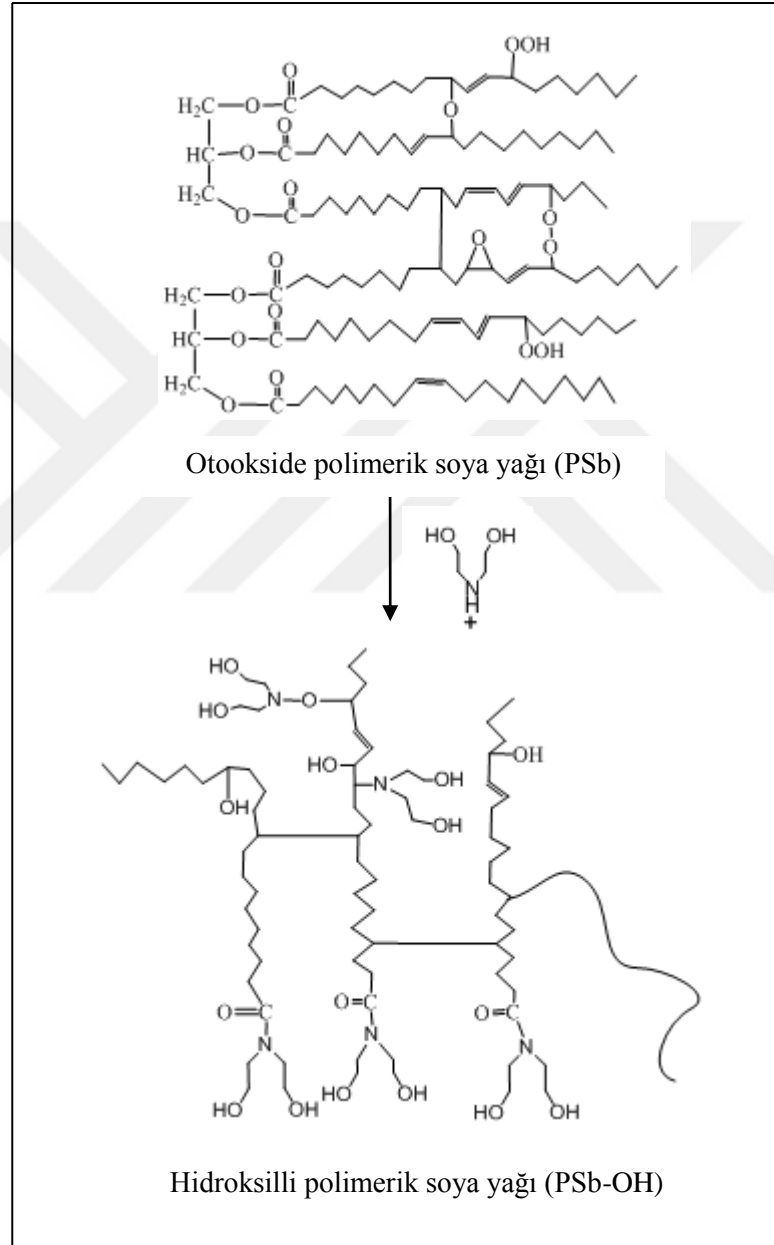
Şekil 1.2. a) Polimerik otookside soya yağının otooksidasyonu b) poliüretan yapılarının sentezi.

Polimerik yağ/yağ asidinin metil metakrilatla graft kopolimerleri olan PLina-g-PMMA, PLO-g-PMMA, PSB-g-PMMA ve PHA-g-PLina-g-PMMA graft kopolimerler sentezlenmiştir. Bu graft kopolimerlerin nano ve mikro küre yapıları hazırlanıp hidrofilik bir ilaç olan asetil salisilik asit için taşıyıcı sistem olarak kullanımı araştırılmıştır [11].

Otookside polimerik linoleik asit (PLina) ve otookside polimerik linolenik asit (PLinl) hiç bir çözücü ve başlatıcı kullanılmadan serbest radikal polimerizasyonu ile N-izopropilakril amit ile polimerleştirilip PLina-g-PNIPAM ve PLinl-g-PNIPAM graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu kopolimerlerin sıcaklığa karşı duyarlılıkları incelenmiştir [7].

PLO-g-PMMA, PLO-g-PS, PSB-g-PMMA, PLina-g-PMMA, PLina-g-PS, PLina-g-PnBMA, PHA-PSB-PMMA ve PHA-PLina-PMMA graft kopolimerlerin DNA adsorpsiyonu, hidrofilik/hidrofobik ve dinamik-mekanik özellikleri incelenmiştir [12].

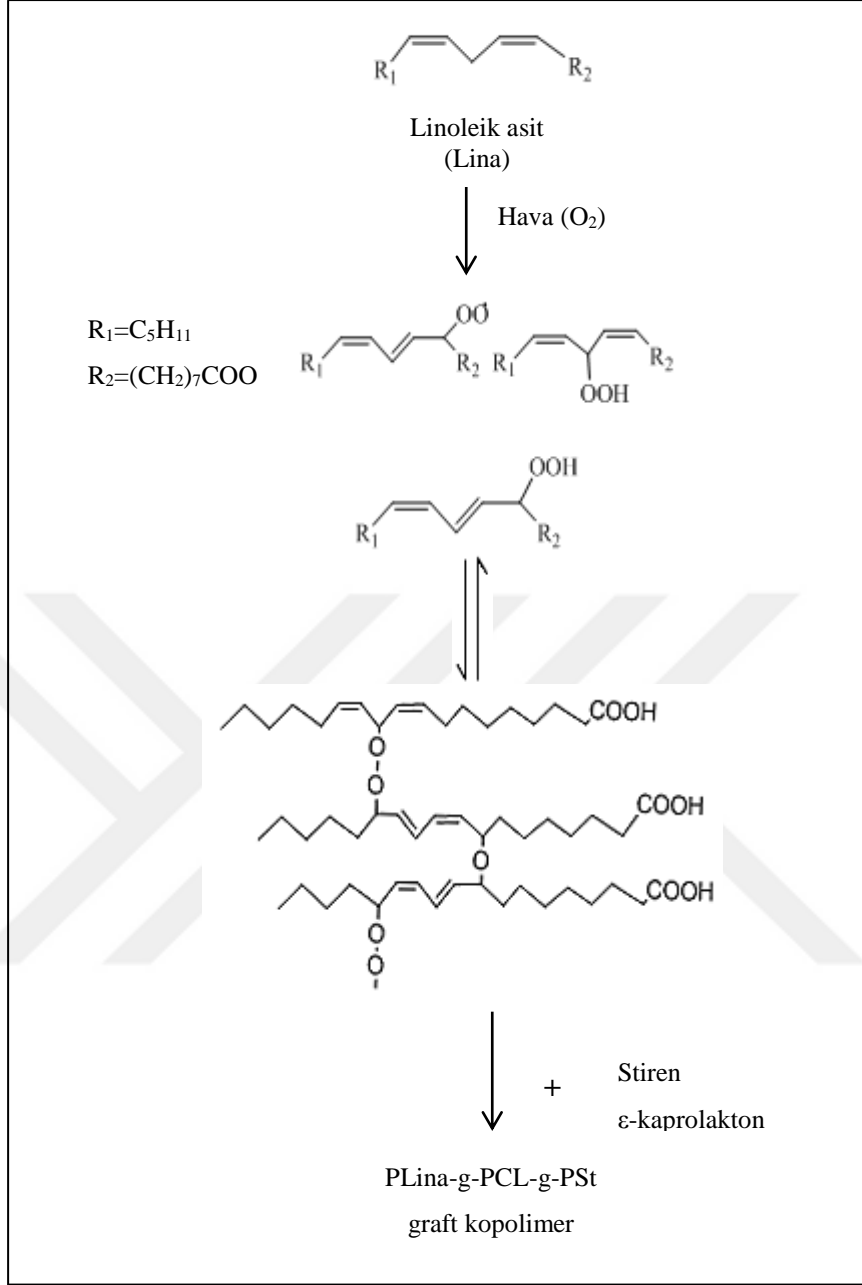
Otookside yağ/yağ asitleri; dietanol amin varlığında Fe(III) tuzlarıyla etkileştirilerek hidroksil fonksiyonlu yapıları (PSb-OH) hazırlanmıştır (Şekil 1.3). İlk defa suda çözünür hidroksilli yağ polimeri elde edilmiş ve fiziksel özellikleri incelenmiştir [13].



Şekil 1.3. Otookside polimerik soya yağının dietanol amin varlığında hidroksillenme şeması.

Son yıllarda, one-pot yöntemi diğer yaygın olarak kullanılan yöntemlere göre bazı avantajlar sağlayıp, farklı teknikler kullanılarak blok veya graft kopolimerlerin sentezinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır [14]-[17]. En az iki dönüşüm aşamasının aynı anda gerçekleştirilmesiyle homopolimer oluşumuna yol açan ve meydana gelebilecek yan reaksiyonları en aza indiren bir yöntemdir [18]-[22]. Halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve tersinir katılma-ayırışma zincir transferi (RAFT) polimerizasyonu siyanoizopropil ditiobenzoat ve kalay(II) 2-etil-hekzanoat varlığında çözücü olarak toluen kullanılarak polimerizasyonun one-pot kombinasyonu ile poli(2-hidroksietil metakrilat-g-ε-kaprolakton) graft kopolimerleri sentezlenmiştir [16]. One pot polimerizasyonunda, çeşitli kopolimerlerin sentezi için stiren [18], [23]-[24], N-izopropil akrilamid [25]-[26], laktid [20], [27]-[28], ε-kaprolakton [21], [26], [29], 2-hidroksietil metakrilat kaprolakton [21], [29], metil akrilat ve 2-hidroksietil akrilat [28] içeren monomerler kullanılarak ROP ve RAFT polimerizasyon teknikleri birlikte kullanılmıştır.

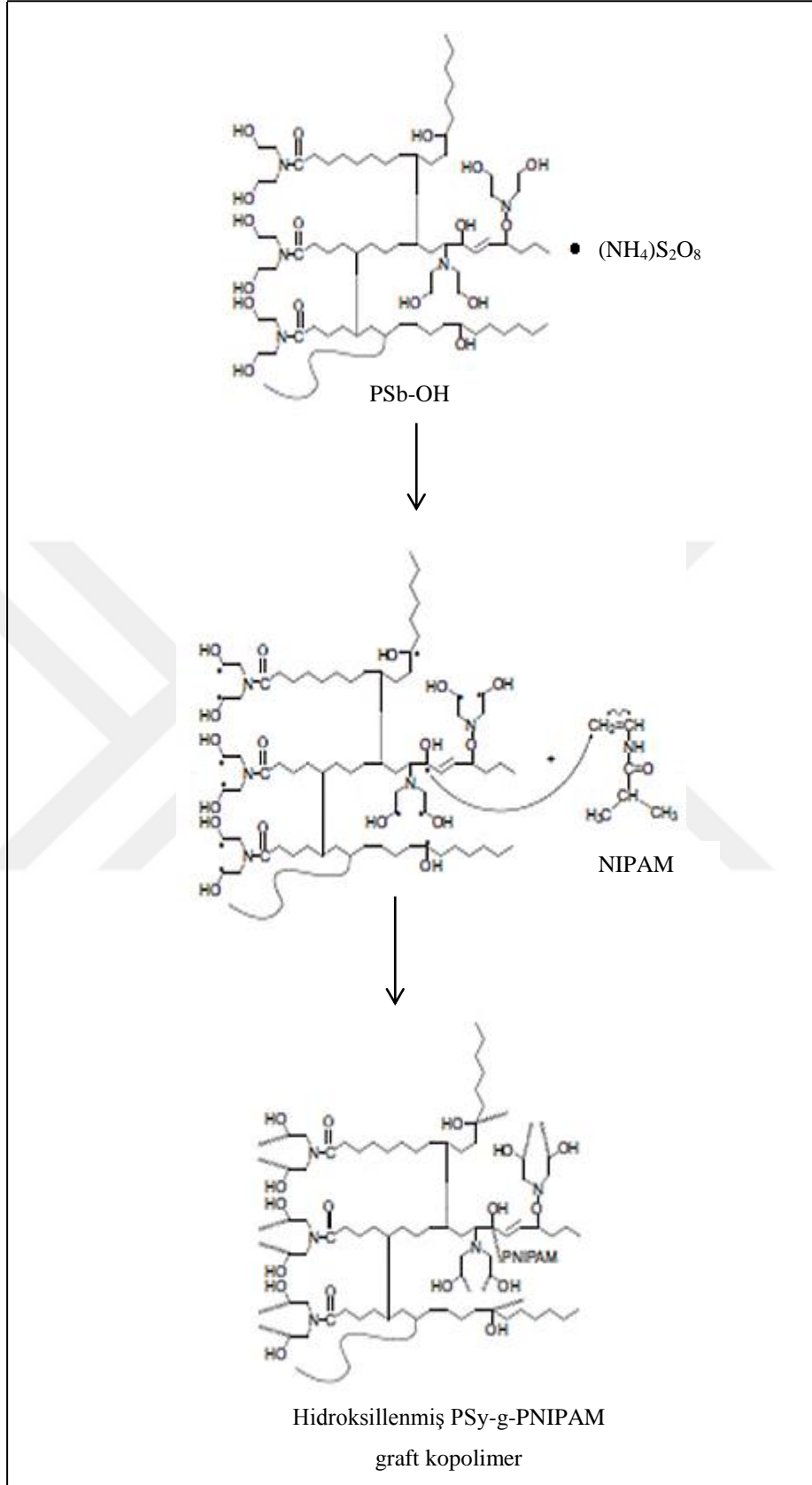
Otookside polimerik linoleik asit (PLina) ilk defa, iki farklı polimerleşme yöntemi bir arada kullanılarak biyobozunur graft kopolimerlerin sentezinde kullanılmıştır. Bu yöntemde serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu bir arada kullanılmıştır (One-pot yöntemi). PLina da hem peroksit grupları hem de karboksilik asit grubu bulunmaktadır. Aynı anda, peroksit grupları stiren monomerini polimerleştirirken karboksilik asit grupları da ε-kaprolakton (CL) monomerini halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirmektedir (Şekil 1.4) [30]. Polimerleşmeyi etkileyen temel parametreler; monomer konsantrasyonu ve başlatıcı konsantrasyonu incelenmiştir.



Şekil 1.4. Polimerik linoleik asit peroksit (PLina) ile başlatılan stirenin ve ϵ -kaprolaktonun one-pot polimerizasyonu [30].

One-pot senteziyle elde edilen graft kopolimerlerin biyobozunur özellikleri araştırılmış ve vücut dışı (in vitro) ortamda, lipaz enzimiyle graft kopolimerlerin bozunma kinetikleri incelenmiştir [31].

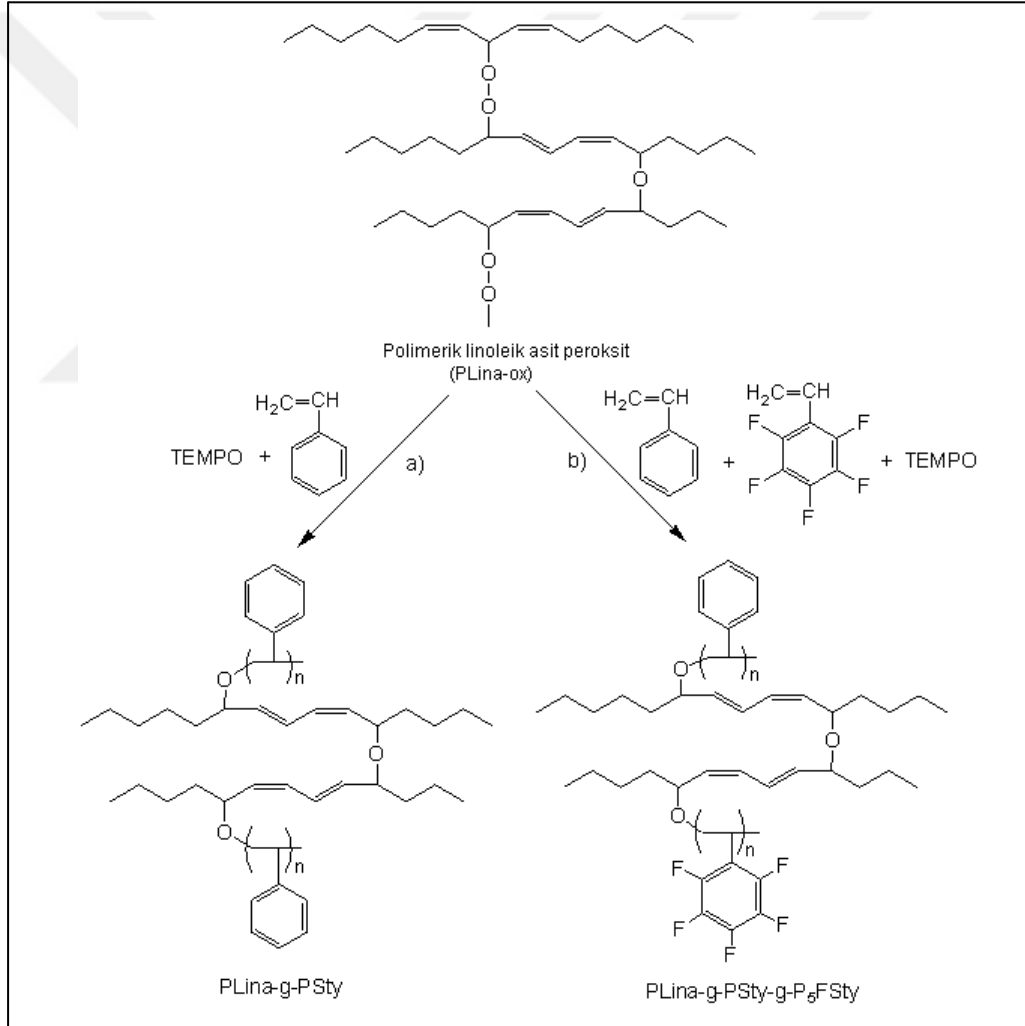
Hidroksillenmiş polimerik soya yağı (PSb-OH) redoks polimerizasyon yöntemiyle N-isopropil akrilamit monomeri ile polimerleştirilmiştir. Böylece, sıcaklığa duyarlı suda çözünür hidrofilik yağ polimerleri elde edilmiştir (Şekil 1.5) [32].



Şekil 1.5. PSb-OH'ın NIPAM ile redoks polimerizasyonu ile hidroksillenmiş PSy-g-PNIPAM sentez şeması [32].

Yağ/yağ asidi graft kopolimerlerin opto-elektronik malzeme özelliklerini incelemek amacıyla PLina-g-PMMA graft kopolimeri sentezlenmiştir [33]. Bu tür malzemelerin elektronik cihaz uygulamalarında kullanımının elektriksel ölçümler sonucunda uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca, bu malzemenin karanlıkta ve aydınlıktaki elektriksel ölçümlerinden opto-elektronik uygulamalar için de uygun olduğu gösterilmiştir [34].

Nitroksi mediated polimerleşme yöntemi ile ilk defa otookside linoleik asidin (PLina), stiren ve pentaflorostiren monomerleri TEMPO varlığında PLina-g-PSty ve PLina-g-PSty-g-PF₅Sty graft kopolimerleri sentezlenmiştir (Şekil 1.6). Bu yöntemle düşük heterojenlik indekse sahip PLina-g-PSty ve PLina-g-PF₅Sty-g-PSty graft kopolimerleri elde edilmiştir [35]



Şekil 1.6. TEMPO varlığında PLina-ox ile a) stiren ve b) stiren ve pentaflorostiren polimerizasyon şeması [35].

2004 ile 2016 yılları arasında yenilenebilir kaynaklar olan yağ/yağ asitleri; otooksidasyon, hidroksilasyon gibi modifikasyonlarla farklı tipte ve özellikte yeni graft kopolimerlerin sentezinde kullanılmışlardır. Böylece, farklı polimerleşme yöntemleri geliştirilmiş, kullanılmış ve polimerleşme mekanizması anlaşılmaya çalışılmıştır. Geliştirilen ve uygulanan polimerleşme yöntemleri sırasıyla; serbest radikal polimerizasyonu, halka açılma polimerizasyonu, one-pot polimerizasyonu, sulu serbest radikal polimerizasyonu (redoks) ve nitroksi mediated polimerizasyonu yöntemleri'dir. Bu yöntemlerle elde edilen graft kopolimerlerin biyomedikal, tıp ve endüstri gibi alanlarda kullanım alanları araştırılmıştır.

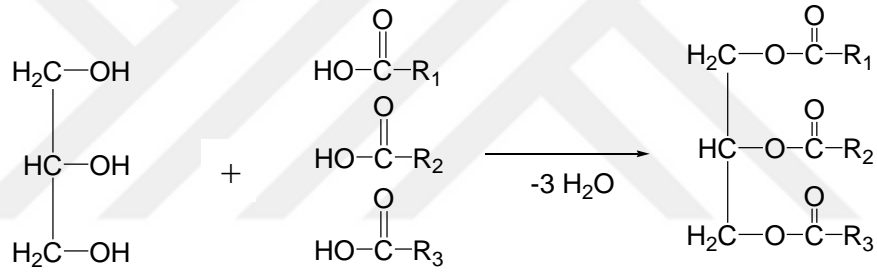


2. TEORİK BİLGİ

2.1. POLİMERİK YAĞ/YAĞ ASİDİ POLİMERLERİ

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

Saf yağın bileşiminde C, H ve O elementleri bulunur. Bu bileşikler suda çözünmezken eter, kloroform, benzen gibi organik çözücülerde çözünürler. Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler.



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

2.1.1. Yağların Sınıflandırılması

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

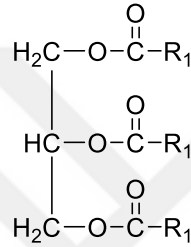
Bitkisel yağlar sıvı veya katı olarak bitkilerin çekirdek veya meyvelerinde bulunur. Zeytin, ayçiçeği, pamuk çekirdeği, soya fasulyesi, yer fıstığı, badem ve hindistan cevizi en önemli bitkisel yağ kaynaklarıdır.

Hayvansal yağlar daha çok koyun, sığır ve balıklardan (özellikle balinadan) elde edilir. Sütten yapılan tereyağı da hayvansal yağdır. Hayvansal yağlar da katı veya sıvı olabilirler.

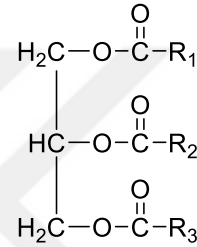
Makine parçalarını yağlamada kullanılan madeni yağlar ester değil, parafin hidrokarbonların karışımıdır. Genellikle petrol ve kömürden elde edilirler ve katı ya da sıvıdırlar.

Eteri yağlar veya esans yağları şeklinde adlandırılan yağlar, gliserinden oluşmadığı gibi belirli bir gruba da girmezler. Genellikle karma bileşimlidirler ve karbonlu hidrojenler, alkol, keton, aldehit, fenol, organik asit vb. gruplardan oluşurlar. Doğal olarak bazı bitkilerde bulunan eteri yağlar keskin kokulu ve uçucu sıvılardır.

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



Şekil 2.2. Basit trigliserid.



Şekil 2.3. Karmaşık trigliserid.

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

2.1.2. Bitkisel Yağların Yapısı Ve Özellikleri

Bitkisel yağlar gliserol'ün (HOCH₂CHOHCH₂OH) uzun zincirli yağ asidi esterlerini içeren bitkisel kökenli suda çözünür olmayan maddelerdir ve 'gliseridler' olarak bilinir. Yağın yapısını oluşturan yağ asitleri ve trigliserid içeriğinden dolayı yağlar oda sıcaklığında katı veya sıvı halde bulunurlar.

Sıvı yağlar çoğunlukla doymamış yağ asitlerinden oluşur. Düşük erime noktasına sahiptir. Oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit örnek olarak verilebilir. Katı yağlar ise çoğunlukla doymuş yağ asitlerinden oluşur ve yüksek erime noktasına sahiptir. Laurik asit, palmitik asit ve stearik asit buna örnek olarak verilebilir.

Katı ve sıvı yağların ağırlığının %95'ten fazlasını trigliseridler oluşturur. Diğer %5'lik kısmı da minor bileşikler olarak adlandırılan mono ve digliseridler, serbest yağ asitleri, fosfatidler, steroller, yağ asitleri, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler bulunur. Bu bileşenler renk, koku ve yağın diğer niteliklerini etkiler.

2.1.3. Yağ Asitlerinin Yapısı Ve Özellikleri

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

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

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

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

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

Yağ asidinin alkilinde bir veya daha fazla sayıda çift bağı varsa buna doymamış yağ asidi denir. Bu asitler oda sıcaklığında sıvı haldedirler.

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

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

2.1.4. Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması

Doğada bulunan yağ asitlerinin farklı yapılar sergilemesine karşın belirli gruplar halinde incelendiğinde, kendi aralarında aynı seriler oluşturdukları görülür. Ayrıca genel bir

görüş olarak, zincir yapısı dallanma göstermeyen, ya da düz zincirli yağ asitleri şeklinde adlandırılan yağ asitleri, yapılarında çift sayıda karbon atomu içerirlerken, zincir yapısı dallanma gösteren izo-yağ asitlerinin içerdiği karbon atomu sayısı, çift ya da tek sayıda olabilmektedir. Ancak yağ asitlerinin zincir yapısındaki farklılıklar, yalnızca düz ya da dallanmış yapıda olmaları ile sınırlı değildir. Bunun yanında substitüe, doymuş, doymamış veya halkalı yapıda olup olmamalarına göre de, bu farklılıklar ortaya çıkabilmektedir.

2.1.4.1 Doymuş Yağ Asitleri

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

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

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

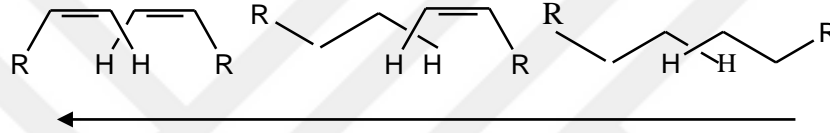
2.1.4.2. Doymamış Yağ Asitleri

Doğal yağlarda bulunan doymamış (ansatüre) yağ asitleri, hidrokarbon zincir yapısında bir veya birkaç çift bağ, ya da üçlü doymamış bağın yer alması ile karakterize edilir. Yüksek molekül yapısında ve kuvvetli doymamışlık gösteren yağ asitleri üzerinde yapılan çalışmalar, izomerizasyon ve polimerizasyon tepkimelerine çok yatkın olduklarını ortaya koymuştur. Doğada rastlanan tüm doymamış yağ asitleri de, zincir yapıları dallanma göstermediği takdirde, çift sayıda karbon atomu içerir ve aynı sayıda karbon atomundan oluşan doymamış yağ asidi lipit çözücülerde doymuş olana göre daha kolay çözünürler. Diğer yandan kimi konjuge yapıdaki yağ asitleri ile trans formdaki yağ asitleri dışındaki doymamış yağ asitlerinin erime ve donma noktaları, aynı

zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine kıyasla daha düşüktür. Buna karşın erime ve kaynama noktaları aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitleri ile kıyaslandığında, önemli bir farklılık söz konusu değildir. Ayrıca, yoğunlukları ve kırılma indisleri kıyaslandığında aynı zincir uzunluğundaki doymamış yağ asidi daha yüksek değerlere sahiptir.

2.1.5. Yağ Asidinin Ootoksidasyonu

Doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ve serbest radikal zincir mekanizması ile ootoksidasyona uğrarlar. Tekli doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile çapraz bağlı filmleri daha az oluştururken çift bağların artmasıyla havanın oksijenine maruz bırakıldığında polimer filmleri oluşur.



Şekil 2.4. Yağ asidi ve esterlerin ootoksidasyon açısından reaktiviteleri.

Sağdan sola gidildikçe havanın oksijeni ile reaksiyon artarken C-H bağının kuvveti azalır.

2.1.6. Ootoksidasyon Mekanizması

Ootoksidasyon mekanizması başlama büyüme ve sonlanma biçiminde olur. Reaksiyonun ilk basamağını aktif radikal oluşumu oluşturur. Isı, ışık ya da metal iyonlarının varlığında allil metil grubu içeren doymamış yağ asidinden hidrojen atomu ayrılması ile başlar. Büyüme basamağında, serbest radikalın oksijenle etkileşmesi sonucu peroksi radikaller oluşur (ROO \cdot). Böylece reaksiyon iki radikal birleşinceye kadar devam eder ve reaksiyon sonlanır.

Okside edilmiş yağlar yüksek viskozite ve iyi film oluşturma gibi özelliklerinden dolayı genelde yağ esaslı bağlayıcılarda kullanılır [36].

Ootokside olmuş yağ asitleri peroksit içeriklerinden dolayı, serbest radikal polimerizasyonda makroperoksi başlatıcısı olarak kullanılmış ve bazı yeni graft kopolimerler sentezlenmiştir [6]. Ootoksidasyonla elde edilmiş polimerik soya yağı NIPAM ile polimerleştirilerek, yeni sıcaklığa duyarlı polimerler elde edilmiştir ve bu kopolimerdeki soya yağı bloklarının yüksek pH aralıklarında hidroliz olduğu

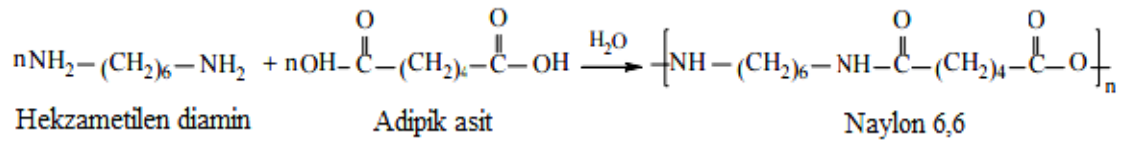
gözlenmiştir [7]. Soya yağı peroksitlerinin Fe(III) katalizörü ile hidroksillenmesi sonucu suda şişebilen yeni polimerik malzemeler elde edilmiştir [8].

2.2. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerler genel olarak polimerizasyon yöntemlerine göre kondenzasyon ve katılma polimerleri olarak sınıflandırılırlar. Ayrıca, polimerler polimerleşme durumuna göre kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu olarak da sınıflandırılırlar. Kontrollü bir polimerizasyon düşük polidispersite ve belirlenen molekül ağırlıklı polimerler hazırlamak için sentetik bir metot olarak tanımlanmaktadır. Bu metotlar (a) atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) [37], (b) kararlı serbest radikal (SFRP) [38], dönüşümlü zincir transfer (RAFT) [39] yöntemleridir.

2.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon

En az iki tane fonksiyonel grup içeren monomerlerin, kovalent bağlarla birbirine bağlanarak aralarından küçük moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu adı verilir. -OH, -NH₂, -COOH gibi fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Kondenzasyon polimerizasyonunun gerçekleşebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda ard arda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Şekil 2.5'deki naylon 6,6 eldesi, kondenzasyon reaksiyonlarına örnek olarak verilebilir. Kondenzasyon sırasında H₂O, HCl, NH₃, CH₃COOH, CO₂ gibi küçük moleküller açığa çıkar.



Şekil 2.5. Hekzametilen diamin ile adipik asidin kondenzasyon polimerizasyonu.

Kondenzasyon polimerizasyonu, fonksiyonel gruplar taşıyan monomerler arasında adım adım reaksiyon meydana gelerek polimer zinciri büyür. İki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle birleşerek trimere ya da bir dimerle birleşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeye devam eder. Böylece polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül

ağırlığı da sürekli artar. Basamaklı polimerizasyonunda polimerizasyon derecesi reaksiyon süresince sürekli olarak artar ama monomer derişimi polimerizasyonun daha ilk anlarında hızla azalır. Monomerlerden biri tükeninceye kadar polimerizasyon devam eder. Yüksek mol kütleli kondenzasyon polimerler, yeterince saf monomerler kullanılarak ve eş molar fonksiyonel gruplar alınarak elde edilebilirler. Ancak bu şartların kontrolü zordur ve genelde düşük mol kütleli polimerler elde edilir. Monomerlerin saf olmaması, fonksiyonel grupların stokiyometrisini bozar ve zincir sonlarının fazla olan fonksiyonel gruplar ile kapanmasına yol açarak zincir büyümesini engeller [40].

2.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

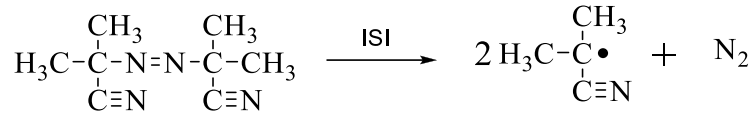
Katılma (zincir büyüme) polimerizasyonunda büyüyen zincir üzerinde reaktif bir uç grup bulunduran monomerin reaksiyonu ile polimer zincirinin büyümesini sağlayan polimerizasyon tekniğidir. Katılma (zincir büyüme) polimerizasyon reaksiyonu, monomer ve zincirin büyümesini sağlayan başlatıcının reaksiyonuyla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

2.2.2.1. Serbest Radikal (Zincir) Polimerizasyonu

Zincir polimerleşmesinin radikalleri üzerinden yürüyen polimerleşme yöntemine serbest radikal polimerizasyonu denir. Serbest radikal, çiftleşmemiş elektronlara sahip reaksiyona yatkın, ara üründür. Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları serbest radikal polimerizasyonda gerçekleşen adımlardır. Serbest radikal polimerizasyon, ısı veya ışık yardımıyla parçalanarak radikal üreten başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yolla genellikle doymamış monomerler polimerleştirilir. Serbest radikal polimerizasyonları, bir serbest radikali bulunan aktif merkez uca monomerin eklenmesiyle büyür. Her yeni monomerin polimer molekülüne ilavesiyle

aktif merkez yeni oluşan zincir ucuna transfer olur. Zincir reaksiyonları böyle devam eder. Sonlanma adımında, polimer radikalının uçtaki tek elektronunu vermesi nedeniyle bu sonlanma reaksiyonlarına “transfer reaksiyonları” da denir. Zincir transferleri monomere, başlatıcıya çözücüye veya polimere olabilir [41].

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



2,2-azobisisobütironitril 2-siyonopropil radikali (AIBN)



benzoil peroksit benzoil oks radikali

Şekil 2.6. Bazı serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları.

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

2.2.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde, radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden gerçekleşir. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağın bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir. İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin etkisi serbest radikal polimerizasyonundan farklı olarak sadece monomer moleküllerinin aktifleşmesi ile sınırlı kalmaz, diğer basit tepkimelerin gidişini de etkilerler. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir [42].

2.2.2.3. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyonlardır. Kuvvetli protonik asitler ve lewis asitleri gibi başlatıcılar kullanılarak başlatılırlar ve stiren, N-vinil karbazol, α -metil sitiren, bütadien, izobütülen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemde polimerleşirler.

Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar lewis asitleridir. Lewis asitleri genelde tek başlarına katyonik polimerizasyonu başlatmada yetersizdirler, proton verme özelliğine sahip katalizörler ya da yardımcı katalizörler denilen bileşikler yanında etkilidirler.

2.2.2.4. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyonda büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon genelde karbanyonlar üzerinden ilerler. Akrilamit, metakrilat, etilakrilat, vinilden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler.

Anyonik polimerizasyon, diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve sonlanma olmadığı varsayılır. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur. Anyonik polimerizasyonu başlatmada değişik kimyasal maddelerden yararlanılır.

Anyonik polimerizasyon sisteminde normalde sonlanma tepkimeleri gözlenmez. Büyüme adımları ortamdaki monomer molekülleri tamamen harcanana kadar sürer. Sonlanmaya su, alkol, karbondioksit gibi dışarıdan ortama katılan maddeler ya da sistemde bulunabilecek safsızlıklar neden olur [41].

2.2.2.5. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen $TiCl_4$, VCl_4 gibi geçiş metali klorürlerinin ve $Al(C_2H_5)_3$ gibi I-III. Grup metal kompleksleri ile 1-büten gibi α -olefinlerin polimerizasyonudur. Bu polimerizasyonla radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilemeyen yapılar çok daha ılımlı koşullarda elde edilebilmektedir. Koordinasyon polimerizasyonuna stereo spesifik polimerizasyon, bu yöntemle elde edilen polimerlere ise stereo spesifik polimer denir [1].

2.2.3. Halka Açılma Polimerizasyonu

Halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonu (ROP) biyobozunur ve yenilenebilir türetilmiş malzemelerin sentezi için önemli bir yöntemdir. Halkalı bileşiklerin polimerizasyonunda kullanılan bir tekniktir. Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütilen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin), poli(kaprolaktam) halka açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir [41].

Halka açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir ve monomerden büyük iki molekül tepkimeye giremez. Bu özellikleri açısından halka açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir [41].

Halka açılma polimerizasyonu bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılır. Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur. Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemlerinde basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir. Katılma polimerizasyonunda herhangi bir denge tepkimesi söz konusu olmazken bazı halka açılma polimerizasyonu sistemleri basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler [41].

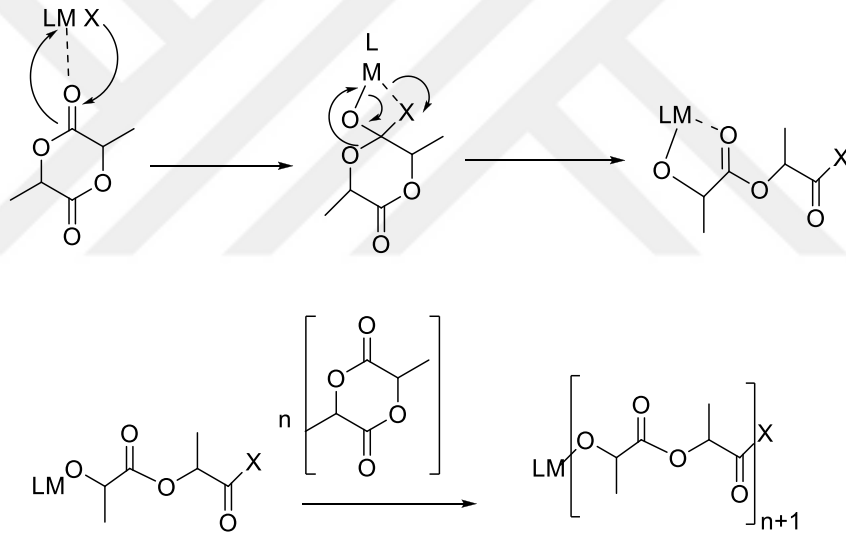
2.2.3.1. Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

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

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

Çoğu halka açılma polimerizasyonu sisteminde polimerizasyonu hangi mekanizma üzerinden ilerlediği ayırt edilemez. Anyonik polimerizasyonunda kullanılan alkali metaller, metal alkiler gibi kimyasal veya katyonik katılma polimerizasyonunda kullanılan kuvvetli protonik asitlerdir. Lewis asitleri gibi kimyasallar halka açılma polimerizasyonunu başlatabilirler [41].

Bir metal oksit başlatıcıya bağlanabilen substrat halka açılma işleminde ilk adım olarak öngörülmektedir (Şekil 2.6). Laktid:metal kompleksi 1:1'lik yapısal karakterizasyon halka açılma tepkimesi ile gerçekleşen metal koordinasyonu makul olarak kabul edilebilir olsa da henüz tam olarak bilinmemektedir [43].



Şekil 2.7. Katalizör kullanarak laktidin halka açılma polimerizasyon reaksiyonu. L: ligand, M: metal, X: başlatıcı grup [43].

2.3. POLİMERLERİN UYGULAMALARI

2.3.1. Vücutta Bozunmayan Polimerler

Vücutta bozunmayan polimerler biyolojik ortamlarda parçalanmazlar. Bu polimerler hidrofil veya hidrofob yapıda olurlar. Hidrofil polimerler, suda çözünmeyip suda

şişerler. Bu nedenle hidrojel olarak isimlendirilirler. Hidrofob polimerler ise suda çözünmez ve şişmezler.

Hidrojellerden ilaç salımı, hidrojin şişme derecesine bağlıdır. Şişmeye çapraz bağlanma derecesi etki eder. Çapraz bağlanma miktarı arttıkça zincirin hareket alanı azalır ve şişmeye engel olur. Çapraz bağlanmanın az olduğu hidrojellerde ise zincirler serbest hareket edebilir ve şişme kolaylaşır. Böylece çapraz bağlanma yüzdesi ayarlayarak istenilen şişme derecesine göre elastik hidrojel hazırlanabilir. Hidrofil grup içeren hidrojel, hidrofob grup içerenlere göre daha fazla şişerler.

Son zamanlarda, çeşitli uygulamalarda kullanmak için, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelecek uyarılara cevap verebilecek özelliklere sahip polimerler hazırlanmaktadır. Bu amaçla hazırlanan ve dış ortamdan gelen herhangi bir uyarı sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler göstererek ortamın değişen şartlarına uygun cevap verirler. Örneğin, pH, sıcaklık, iyonik güç ve çözücü yapısı gibi bazı çevre faktörlerinden etkilenerek şişme özellikleri değişen hidrojel bu gruptandır.

Ortama cevap veren hidrojel içinde en önemlileri; pH'a, sıcaklığa veya her ikisine birden cevap veren polimerlerdir. Zincirlerine takılı asit ve bazik özellikteki (karboksilik asit ve amin gibi) gruplarından dolayı hidrojel pH ve iyonik güce duyarlıdır. Grupların iyonize olması sonucu elektrostatik itme oluşur ve suyun içeri difüzyonuna neden olur.

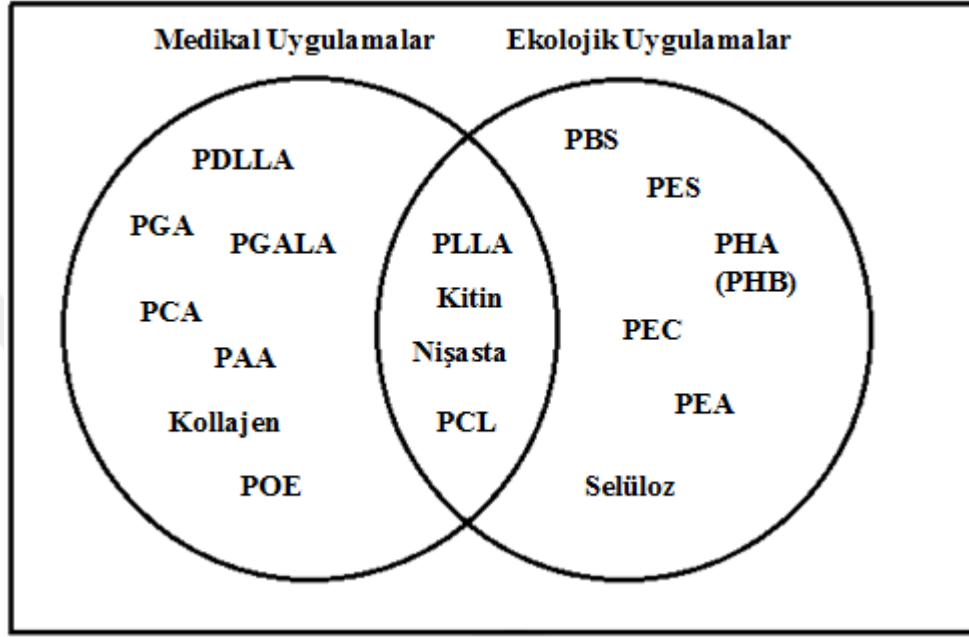
2.3.2. Vücutta Bozunan Polimerler

Polimerin parçalanması, enzimatik veya hidrolitik mekanizma ile gerçekleşir. Bazı polimerler deniz, toprak, göl, insan ve hayvan bedeni gibi canlı hücreler ve mikroorganizmaların bulunduğu biyolojik çevre şartlarında bozunmaya uğrarlar.

Biyopolimerler, bu biyolojik çevrelerde hem enzimatik hem de enzimatik olmayan yollarla parçalanabilir. Biyopolimerler her ne kadar mikroorganizmalar tarafından hidrolitik veya oksidatif olarak bozunmaya uğrasalarda biyopolimer kategorisinde bulunan PLA için tam anlamıyla geçerli değildir. Bunun nedeni PLA, enzimatik olarak bozunabildiği gibi ortamda su buharı olduğunda oda sıcaklığında dahi enzim olmaksızın hidrolize uğrayarak parçalandığı bilinir. PLA, vücudumuzda monomerlerine ve hatta oligomerlerine kadar tamamen parçalanır ve polimerden hiçbir iz kalmaz. Yani biyolojik çevrede enzimatik ortama gerek duyulmadan kaybolur. Bu nedenle son olarak

biyopolimerleri daha geniş anlamıyla; biyolojik çevrelerde, insan vücudunda belli bir süre sonra tamamen kaybolabilen polimerler olarak da tanımlanabilir.

Kullanılan biyopolimerlerin tıp alanında hastaların tedavisi için biyomedikal polimer olarak ve çevreyi daha temiz tutmayı amaçlayan ekolojik polimerler olarak iki ana uygulaması vardır.



Şekil 2.8. Biyopolimerlerin uygulama alanları.

2.3.3. Biyomedikal uygulamalar

2.3.3.1. Biyomateryaller

Tıbbi işlemler için kullanılmak üzere birçok polimer kullanılmaktadır. Kullanılan polimerler arasında, herhangi bir nedenle yaralanan veya kaybolan organ ve dokuların işlevlerini kısmen veya tümünden yerine getirmek üzere tasarlanmış biyomateryaller vardır. Biyomateryallerin tıptaki kullanımlarıyla ilgili yaygın örnekler; tek kullanımlık araçlar (şırınga, kan poşeti, sonda), ameliyat yardımcı malzemeleri (ameliyat ipliği, yapıştırıcı, dolgu), doku değişimi için protezler (Göz lensleri, diş protezleri, ortopedik protezler), yapay organlardır (Yapay böbrek, kalp kapakçığı, yapay damar). Bu biyomateryallerin kullanılabilmesi için toksik olmama, kimyasal açıdan inert ve stabil olması, yeterli mekanik güce sahip olma, fonksiyonel olma, biyolojik yönden uyumlu olma ve ekonomik olması gibi kriterlere uygun olması gerekmektedir.

Son yıllarda biyomedikal polimerlerin bu kadar ilgi görmesinin nedeni polimerin varlığı ile vücut dokusuna temas ettiğinde hiçbir şekilde bir reaksiyon oluşmaması ve böylesine iyi biyouyumluluk gösteren materyaller geliştirilmesinin zor olmasıdır. Günümüzde biyomateryalin yaşayan hücrelere teması birkaç saat, gün veya hafta gibi kısa olacaksa yeterli derecede biyouyumlu olabilecek biyopolimer malzemeler hazırlanabilmektedir ve güvenle kullanılabilir. Bir diğer neden ise hiçbir insanın bünyesinde yabancı bir maddenin bulunmasını istememesidir, çünkü yabancı maddenin yaratabileceği enfeksiyon riskleri mevcuttur.

2.3.3.2. Cerrahi alanda kullanımı

Biyopolimerler uzun yıllardır tıp alanında kullanılmaktadır. Biyopolimerlerin tıp alanındaki mevcut ve olası uygulamaları Çizelge 2.1’de gösterilmektedir. Çizelge 2.2’de ise tıpta kullanılmakta ya da araştırılma aşamasında olan sentetik biyopolimerlerin listesi bulunmaktadır. Görüldüğü üzere çoğu uygulamalar ameliyat üzerinedir.

Çizelge 2.1. Biyopolimerlerin medikal uygulamaları.

Fonksiyon	Amaç	Örnekler
Birleştirme	Dikiş atmak	Bağırsak ve damar birleştirilmesi
	Düzeltilmek, sabitleştirmek	Kemik kırılmalarının düzeltilmesi
	Yapıştırma	Ameliyatlarda yapıştırma
Kapatma	Kaplama	Yaraların üzerinin kapatılması
		Kanama durdurulması
	Tıkama	Damar embolizasyonunda
İskele kurmak	Hücre çoğaltmak	Deri yenilenmesi
		Kan damarı yenilenmesi
	Doku rehberliği	Sinirlerin yenilenmesi
Kapsülleme	Kontrollü ilaç salınımı	Süreklilikli ilaç salınımları

Biyopolimerlerin en geniş alanda ve en uzun süredir kullanımı ameliyat dikiş iplikleridir. Hayvan bağırsağından alınan kollajen lifler, uzun süredir absorblayabilen

dikiş iplikleri olarak kullanılmaktadır. Sentetik biyopolimer, ilk kez 1970 yılında cerrahi dikiş olarak Amerika’da kullanılmaya başlanmıştır. Cerrahi dikiş için ticari olarak kullanılan biyopolimerler içerisinde poli(glikolid), glikolid L-Laktid (90:10) kopolimeri günümüzde oldukça fazla üretilmektedir.

Biyopolimerlerin cerrahide kullanım alanlarının diğeri ise hemostaz, doku hasarlarının kapatılması ve dokuların birleştirilmesidir. Sıvı tipte ürünler, çoğunlukla bu alanda kullanılmaktadır. Hemostasis, kapatma veya yapıştırma gereken dokuya sıvı olan polimer uygulandığında jelleşir hasarlı bölgeyi kapatır ve kanamayı durdurur, bir açığı kapatır veya ayrılmış iki dokuyu birleştirir. Jelleşen bu materyale uygulanan dokunun iyileşmesinden sonra gerek kalmaz ve bu materyalin biyobozunur olması ve insan vücudu tarafından zararsız biçimde absorblanabilmesi istenilir.

Biyopolimerlerin cerrahi alanda bir başka kullanımı da kırık kemiklerin onarılmasıdır. Günümüzde bu amaç için vida, iğne, bağ görevinde metaller daha yaygın olarak kullanılır. Fakat kırılan kemiğin iyileşmesinin ardından metallerden yapılan bu malzemelerin çıkarılması için bir ameliyat daha gerekmektedir.

Çizelge 2.2. Medikal alanda kullanılan ve araştırılmakta olan sentetik biyopolimerlerden bazılarının özellikleri ve kullanım alanları.

Polimerler	Yapı	Bozunma süresi	Tıbbi uygulamaları
Poli(glikolid)	Kristalin	2-3 ayda % 100	Dikiş, yumuşak doku tedavileri
Poli(glikolid-ko-L-laktik asit)	Amorf	50-100 günde % 100	Dikiş, kırılma tedavisi, diş protezi
Poli(L-laktid)	Yarıkristalin	1-2 yılda %50	Kırılma tedavileri, bağ çoğaltılması
Poli(L-laktik asit-ko-ε-kaprolakton)	Amorf	3-12 ayda % 100	Dikiş
Poli(ε-kaprolakton)	Yarıkristalin	4 yılda %50	Kontraseptif protez
Poli(p-dioksan)	Yarıkristalin	30 haftada % 100	Dikiş, kırılma tedavileri

2.3.3.3. İlaç üretiminde

İlaç tedavilerinde ilacın vücuda yayılımının daha etkili bir yoldan yapıldığı ilaç salınımı sistemi (drug delivery system) adı verilen yöntem, 1960’larda polimerlerin kullanılmasıyla Amerika’da başladı.

Hastaların yaşamını kolaylaştıran ve yaşam kalitesini arttıran ilaç şekillerine ihtiyaç vardır ve kontrollü ilaç salınım sistemleri bu ihtiyaca cevap verebilmektedir. Bu sistemlerde ilaç, taşıyıcı içerisine yerleştirilir ve bu taşıyıcı ile ilacın salınım hızı ve süresi ayarlanabilir. Bu şekilde ilacın bölgesel veya sistematik olarak önceden belirlenmiş oranlarda ve spesifik zaman aralıklarında salınım yapılması sağlanmış olur.

Polimerler bu yeni teknoloji için oldukça uygundur. İlaç bir enjeksiyondan salındığında polimer, ilaç taşıyıcısı olarak görev yapar. İlaç salınım işlemi bittikten sonra artık polimere ihtiyaç duyulmayacağı için polimerin vücut metabolizması tarafından absorblanabilmesi istenir. Bu uygulama için biyopolimerler kullanılarak absorblanabilir nanoküreler, mikroküreler, silindirler ve diskler hazırlanır. İçerisinde ilaç bulunan ve fiziksel difüzyon ile ilacı salan ve ardından absorblanan, ilaç taşıyıcılarının birçoğu mikroküre şeklindedir. Çözücü buharlaştırma metodu ile glikolid-laktid kopolimerleri kullanılarak bu tür mikroküreler elde edilebilmektedir. Doğada kendiliğinden bulunan biyopolimerler de sürekli ilaç salınımında ilaç taşıyıcısı olarak kullanılmaktadır.

2.3.3.4. Doku mühendisliğinde

Doku mühendisliği, herhangi bir sebepten dolayı hasar görmüş, işlevsel olarak yeterli olmayan veya kaybolan doku ve organların yenilenmesi için hücreler ve hücre büyüme faktörlerinin (growing factor) kullanıldığı gelişmekte olan bir bilim dalıdır. Doku kaybının ilaç ile tedavi edilemeyecek kadar fazla olduğu durumlarda iskelelere ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde hastalıklı veya hasar görmüş dokular ve organlar, yapay organlarla veya organ nakli ile değiştirilmektedir. Bu her iki yöntemde de bazı sıkıntılar görülmektedir. Kullanılan yapay organların çoğu insan vücuduna uyum sağlayamamakta ve görevini tam olarak yerine getirememektedir. Bunun aksine organ nakli ile yer değiştirilen organlar, normal insan organları kadar sağlıklı bir şekilde vücuda biyouyumluluk gösterir. Fakat bazen hastalar bu organ nakilleriyle birlikte bağışıklık sistemiyle ilgili olarak yapılan ilaç tedavilerinin yan etkilerinden şikayetçi olmaktadır. Organ nakillerinin bir başka problemi de organ donörlerinin az olmasıdır. Doku mühendisliğinin şimdiki amacı bu problemleri diğer yapay organlara göre daha biyouyumlu ve sorunsuz biyolojik dokular ve organlar geliştirerek çözmektir.

Sonuç olarak doku rejenarasyonu ve onarımı için hücre çoğaltılması ve çeşitlendirilmesinde gerekli olacak iskelelerin üretilmesi için biyopolimerlere ihtiyaç duyulmaktadır.

2.3.3.5. Ekolojik uygulamalarda

Biyopolimerlerin plastik endüstrisindeki bir diğer önemli uygulama amacı da çevreyi daha temiz tutmaktır.

Günlük hayatta çok büyük miktarlarda plastik madde kullanılmaktadır. Kullanılan bu maddelerin çoğunun bir defa kullanılıp çöpe atılması çevre kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Bu sorunun çözümü, plastik atıkların geri kazanımıdır. Fakat yalnızca belirli bazı plastik ürünler uygun yöntemlerle geri dönüştürülebilmekte ve çoğunun da geri dönüştürülmesi oldukça zordur. Bu durumda atıkların çoğu yakılmakta ve bunun sonucunda olarak yine çevre kirlenmektedir. Biyolojik olarak bozunurken hayvanlara ve bitkilere zarar verecek yan ürünler açığa çıkarmayan polimerik malzemeler, çevre dostu malzemeler olarak adlandırılır.

Çizelge 2.3. Biyopolimerlerin ekolojik uygulamaları.

Uygulama	Alanlar	Örnek
Endüstriyel Uygulamalar	Tarım	Geçici kullanım için saksılar, gübreleme ve böcek ilaçları için kanal yapımı
Kaplama	Gıda ambalajı	Ambalajlar, konteynırlar, ambalaj bandı, şişeler, kaplar, filmler, poşetler, altılı içecek halkaları...
	Temizlik	Çocuk bezi, kadın hijyeni ürünleri
	Günlük gereksinimler	Çöp poşeti, plastik içecek kapları

Bu nedenle biyopolimerlerin üretimi büyük ilgi görmektedir. Bu biyopolimerlerin maliyetlerinin düşük, mekanik özellikler bakımından yeterli ve bozunduğunda hayvanlara ve bitkilere zarar vermemesi gerekir.

2.3.4. İletken Polimerler ve Kullanım Alanları

Polimerler metallerle kıyaslandığında, genellikle metallerden daha hafif ve ucuz olduğu, kolay şekil alabildiği ve iletken olmadıkları göze çarpmaktadır. Metallerin ise zor işlenebilen, ağır, pahalı olmalarının yanı sıra, iyi iletken maddeler olduğu bilinmektedir. Metaller ile polimerlerin üstün özellikleri bir araya getirilerek, iletkenlik özelliği taşıyan polimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu amaçla hazırlanan polimerler, iletken polimerler olarak isimlendirilmiştir [44].

Yeni bir materyal sınıfı olan organik iletken polimerler, kolay sentezlenmeleri, yüksek çevresel kararlılık ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle 1977'den bu yana büyük ilgi çekmektedir [45].

İletken polimerlerin temel özelliği polimerin ana zincir boyunca konjuge çift bağlarının olmasıdır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, yük taşıyıcılarının hem konsantrasyonları hem de hareket etme kabiliyetlerinin yüksek olması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına; konjügasyon denir. Bu nedenle iletken polimerlere konjüge polimerler denmektedir. Toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılan Polianilin, Polipirol, Politiyofen, Polifuran ve Polikarbazol (N-vinilkarbazol) gibi polimerlerin iletken olduğu bilinmektedir [41].

İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilirler.

2.3.4.1. Şarj Edilebilir Piller

İletken polimerlere dayalı piller telefonlarda bilgi depolama hafıza elemanı RAM, FM alıcıları, faks makineleri, solar hesap makineleri için güç kaynağı olarak kullanılmaktadır. İletken polimerler doldurulabilir pillerde katot, anot veya aynı pilde hem anot hem katot elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu pillerden çok tercih edileni, yükseltgenmiş polimerlerin katot, metallerin ise anot elektrot malzemesi olarak kullanıldığı türlerdir. Bu tür pillerde polipirol, politiyofen ve polianilin gibi iletken polimerler tercih edilmektedir.

İletken polimerlerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin inorganik elektrot malzemelerinin kullanıldığı pillere (kurşun-asitli akü) göre çok hafif ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması gibi üstünlükleri vardır. Ancak bazı istenmeyen durumlarla karşılaşılabilir. Bunların en önemlisi, bu pillerin yüksek potansiyelerde doldurulması sırasında iletken polimerlerin aşırı yükseltgenme ile bozulmasıdır [46].

2.3.4.2. pH Sensörleri-Gaz Sensörleri

Bazı iletken polimerler çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi, üç elektrotlu sistemde farklı pH'lardaki asidik ve bazik ortamdaki akım ve direnç gibi iletkenlik özellikleri incelenerek pH sensörü olarak kullanılabilceği gözlemlenmiştir.

Çeşitli organik maddelerin buharlarına maruz bırakılan iletken polimerler filmlerinin iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Tekrar hava ile temas ettirilen filmlerin iletkenliklerinin tekrar eski değerlerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Gazlar kuvvetli yükseltgen ve indirgen özellik gösterdiklerinden dolayı polimer filmlerinin iletkenliklerini etkilerler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden fayda sağlanarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır.

2.3.4.3. İyon Seçici Elektrotlar

İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntemle çeşitli elektrotlar üzerinde sentezlenmelerinin yanı sıra, inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak çeşitli organik, inorganik, biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları çok sayıda modifiye elektrot yapımlarına olanak sağlamıştır.

2.3.4.4. Elektrokromik Cihazlar

Elektrokromik cihazlar, bir elektrot yüzeyinde tersinir redoks reaksiyonuna uğrayarak renk değiştiren materyaller olarak adlandırılırlar.

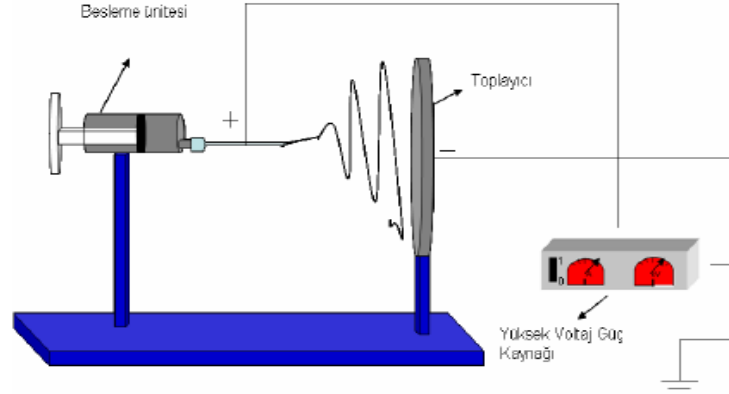
2.3.4.5. Biyosensörler

Biyolojik sensörler; analitik, biyokimya ve mikroelektronik bilim dallarının birlikte uyumlu kullanılması ile oluşturulan cihazlardır. Biyosensörler tıp, eczacılık, gıda, çevre kirliliği ve birçok endüstriyel aktivitede özellikle otomasyon, kalite kontrolü gibi alanlarda kullanılmaktadır.

2.4. ELEKTROEĞİRME İLE NANO-FİBER ÜRETİMİ

Bu işlemin patenti elektrostatik kuvvetleri kullanarak yapay ipliklerin üretilmesini sağladığı çalışması ile 1934 yılında Formhals tarafından alınmıştır [47]. En genel ifadeyle, elektroegirme yöntemi, yüksek voltaj uygulanan eriyik ya da çözelti formdaki polimerik malzemenin elektrik alan etkisiyle nano çaplara sahip liflere ayrışmasıdır [48].

Elektroegirme sistemi temel olarak, elektrik yklu polimer svisina ait zayıf yzey geriliminin, elektriksel itici coulomb kuvvetlerine yenik dusemesi ilkesine dayanmaktadır.



Şekil 2.9. Basit bir elektroegirme düzeneği.

Elektroegirme yönteminde, kullanılacak olan polimer uygun bir çözücüde çözüldür ya da ısı ile eritilir. Cam bir pipet ya da ucunda iğne bulunan bir şırıngaya yerleştirilen polimer çözeltilisi/eriyiği ile toplayıcı levha arasına gerilim uygulanır. Uygulanan gerilim 1-50kV arasındadır. Besleyici ünitedeki iğnenin ucunda bulunan polimer damlası yzey gerilim kuvvetlerinin etkisi ile küresel bir biçimdedir. Uygulanan potansiyel fark kritik voltaj değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler ile yzey gerilimi kuvvetleri eşitlenir. Bu noktada polimer damlası koni şeklini alır ve bu koniye Taylor Konisi denir. Elektroegirme yönteminde nanolif üretimini etkileyen faktörler üç ana başlıkta toplanabilir. Bunlardan ilki polimer çözeltilisinden kaynaklanan faktörler; Molekül ağırlığı, çözeltili viskozitesi, çözeltili iletkenliği, yzey gerilimi, dielektrik etki, çözücü uçuculuğu ve çözeltili pH'ı gibi özelliklerdir. İkincisi ise elektroegirme işleminden kaynaklanan faktörler; voltaj, akış hızı, sıcaklık, toplayıcı plaka, iğne çapı ve iğne ile toplayıcı arasındaki mesafe gibi özelliklerdir. Üçüncüsü ise çevresel faktörler; nem, atmosfer tipi ve basınç gibi özelliklerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MADDELER

Linoleik asit: ($C_{18}H_{32}O_2$) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.

Linolenik asit: (cis,cis,cis-9,12,15-Oktadekatrienoik asit) Fluka (Steinheim, Almanya) firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.

ϵ -kaprolakton: ($C_6H_{10}O_2$) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Vakumda destilleme işleminde orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır.

D,L-Laktid (3,6 Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione): ($C_6H_8O_4$) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.

Kalay(II) 2-etil hekzanoat: ($C_{16}H_{30}O_4Sn$) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.

Tersiyer Bütil Akrilat: (tBA) Aldrich firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.

Tetrahidrofuran: (C_4H_8O) Merck firmasından alınmıştır. Kalsiyum hidrür (CaH_2) üzerinden destile edilip kullanılmıştır.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

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

3.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Elde edilen graft kopolimerlerin 1H NMR spektrumları Çankırı Karatekin Üniversitesi NMR Laboratuvarında bulunan Agilent Marka 600 (600 MHz) cihazı ile elde edilmiştir, ölçümlerde çözücü olarak $CDCl_3$ kullanılmıştır.

3.2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)

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

3.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

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

3.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

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

3.2.6. Vakumlu Etüv

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

3.2.7. Magnetik Karıştırıcı

IKARCT model ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar kullanıldı Buna bağlı termostat kontrol ünitesi de bulunmaktaydı.

3.2.8. Dijital Hassas Terazi

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

3.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

3.3.1. Linoleik Asidin Laboratuvar Koşullarında Otoksidasyonu

Polimerik yağ asiti oluşturmak için, 10 g yağ asidi 16 cm çapına sahip petri kabına konarak oda sıcaklığında 3 ay havada gün ışığına maruz bırakıldı. 3 ay sonunda, yüzeyde polimer jel film tabakası bulunan viskoz bir sıvı elde edildi. Elde edilen polimerik otookside yağ asidi daha sonra kullanılmak üzere buzdolabında saklandı.

3.3.2. Peroksit Tayini

250 ml erlene 2,00 g polimer tartıldı. Üzerine 10 mL kloroform konularak erlen iyice çalkalandı ve yağın kloroformda çözünmesi sağlandı. Daha sonra oluşan karışım içerisine reaksiyonun gerçekleşmesi için 15 mL asetik asit eklendi ve erlen şiddetle çalkalandı. Elde edilen çözeltiliye 1 mL taze doymuş potasyum iyodür çözeltisi ilave edildi ve elde edilen çözelti bekletilmeden karanlık bir ortama alındı. Karanlık ortamda 5 dk. bekletilen çözeltiliye süre sonunda reaksiyonu durdurmak için bekletilmeden 75 mL saf su eklendi. Elde edilen çözeltiliye indikatör olarak %1'lik nişasta çözeltisi damlatıldı. Çözelti rengi siyaha döndü. Çözelti, rengi beyaz olana kadar 0,01 N sodyum tiyosülfat ile titre edildi. Aynı işlemler polimer koyulmadan kör deneme için tekrar edildi. İşlem bittikten sonra % peroksit tayini hesaplamasında eşitlik (1) ve eşitlik (2) verileri kullanılarak peroksit miktarları bulundu.

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

$$S = S_{\text{çözelti}} - S_{\text{kör}} = \text{Harcanan tiyosülfat} \quad (2)$$

Burada N normalite, E eşdeğergram, T polimer miktarı (g), S sarfiyat (mL), S_{çözelti} çözelti sarfiyatı ve S_{kör} kör deneme sarfiyatıdır. Otooksidasyon sonunda elde edilen polimerik yağ asit peroksitleri, %2 den daha az çapraz bağ yoğunluğuna sahip viskoz sıvılardır. Polimerik linoleik asit peroksit (PL_{ina}) ve polimerik linolenik asit peroksitteki (PL_{inI}) peroksijen içerikleri sırasıyla %1,10 ve %1,20 bulundu.

3.3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi

Bir deney tüpü içerisine polimerik linoleik yağ asidi (PLina) örneği ile belirli miktarda tersiyer bütül akrilat (tBA) monomeri ve karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk argon gazı geçirildi. Tüp polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 80°C yağ banyosuna daldırılarak, 24 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler belirli bir hacimdeki tetrahidrofuranda çözüldü ve destile suda çöktürüldü. ¹H NMR, GPC, DSC ve TGA analizleri yapılmıştır.

3.3.4. Serbest Radikal ve Halka Açılma Polimerizasyonu Yöntemi ile PLina-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi

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

3.3.4.1. Tek Adımda PLina-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerizasyon Üzerine tBA Oranın Etkisi

Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay(II) 2- etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine sabit miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina), sabit miktarda ε-kaprolakton (ε-CL) monomeri ve farklı oranlarda tersiyer bütül akrilat monomeri argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi ve karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 110°C sıcaklık ve 24 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı Tetrahidrofuran (THF)'de çözümlenerek destile suda çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40°C'lik vakumlu etüvde 6 saat kurumaya bırakıldı.

3.3.5. Serbest Radikal ve Halka Açılma Polimerizasyonu Yöntemi ile PLina-g-PLA-g-PtBA Üç Bloklı Graft Kopolimerlerin Sentezi

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

3.3.5.1. Tek Adımda PLina-g-PLA-g-PtBA Üç Bloklı Graft Kopolimerizasyon Üzerine tBA Oranın Etkisi

Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay(II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine sabit miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina), farklı oranlarda tersiyer bütıl akrilat monomeri ve sabit miktarlarda laktid (D,L-Laktid) monomeri argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi ve karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 130°C sıcaklık ve 24 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı tetrahidrofuran (THF)'de çözülerek destile suda çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40°C'lik vakumlu etüvde 6 saat kurumaya bırakıldı.

3.3.6. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLinl-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi

Bir deney tüpü içerisine polimerik linoleik yağ asiti (PLinl) örneği ile belirli miktarda tersiyer bütıl akrilat (tBA) monomeri ve karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk argon gazı geçirildi. Tüp polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 80°C yağ banyosuna daldırılarak, 24 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler belirli bir hacimdeki tetrahidrofuranda çözüldü ve destile suda çöktürüldü. ¹H NMR, GPC, DSC ve TGA analizleri yapılmıştır.

3.3.7. Serbest Radikal ve Halka Açılma Polimerizasyonu Yöntemi ile PLinl-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi

Üç bloklü graft kopolimerler bir basamakta one-step yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLinl yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerini polimerleştirirken aynı anda PLinl'nin –COOH gruplarının ε-kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir. Bu graft kopolimerlerin polimerleşme reaksiyonu üzerine monomerlerin konsantrasyonları ve başlatıcı konsantrasyonları dikkate alınarak incelenmiştir. Bu özelliklerin molekül ağırlığı üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen graft kopolimerler ¹H NMR, GPC, DSC ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir.

3.3.7.1. Tek Adımda PLinl-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerizasyon Üzerine

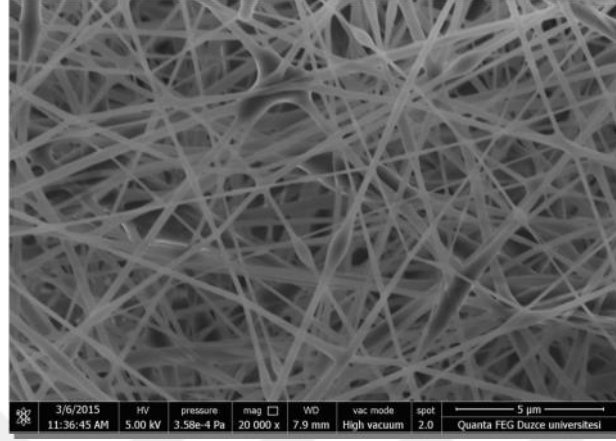
tBA Oranın Etkisi

Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay(II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine sabit miktarlarda polimerik linolenik asit (PLinl), sabit miktarda ε-kaprolakton (ε-CL) monomeri ve farklı oranlarda tersiyer bütül akrilat monomeri argon gazı altında bu şilenk tüpüne ilave edildi ve karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 110°C sıcaklık ve 24 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen polimer karışımı Tetrahidrofuran (THF)'de çözülerek destile suda çöktürüldü. Elde edilen graft kopolimer 40°C'lik vakumlu etüvde 6 saat kurumaya bırakıldı.

3.3.8. Au/n-Si ve Au/PLiPCLPtBA/n-Si Diyotların Hazırlanması

Metal/polimer/yarıiletken (MPS) diyotları üretmek için, (100) yüzey yönelimli, 500 µm kalınlığında ve 2" çapında N-tipi silisyum (Si) tek kristali kullanıldı. Kristal birkaç küçük parçaya kesildi. Çeşitli kimyasal temizleme aşamalarıyla [49] temizlenmiş olan tek kristal Si, arka mat yüzeyine omik kontak oluşturmak üzere yüksek saflıktaki gümüş (%99.99 Ag) kaplandı. Omik kontaklı bu Si yarıiletkenlerden bir kısmı Au/n-Si (MS) ve bir kısmı da Au/PLiPCLPtBA/n-Si (MPS) diyot oluşturmak için kullanıldı. MPS diyotu oluşturmak üzere, arka yüzeyi gümüş kaplı yarıiletkenlerden bir parça üzerine, PLiPCLPtBA nano fiber tabaka bir elektro-spin cihazı yardımıyla kaplandı. Graft kopolimerin nano-fiber yapısını hazırlamak üzere dimetil formamid (DMF) %10'luk polimer çözeltisi hazırlandı. Polimer çözeltisi bir şırınga içerisine konularak, şırınga

iğnesi ve toplayıcı metal plaka arasına uygulanan yüksek gerilim altında püskürtüldü. Bu çalışmada şırınga iğnesi ile toplayıcı ekran arası uzaklık 15 cm'ye ayarlandı. Polimer çözeltisine 28 kV gerilim uygulandı. Elde edilen polimer liflerin ortalama çaplarının FEG-SEM analizinden yaklaşık 200 nm boyutunda olduğu görüldü.



Şekil 3.1. PLInl-g-PCL-g-PtBA üç bloklü graft kopolimerden hazırlanan fiberlerin mikroskoptaki görünümü (Örnek: PLiPCLtBA-4).

Daha sonra MS ve MPS yapıların son aşaması olan Au doğrultucu kontaklar omik kontak oluşumuna benzer şekilde, yüksek saflıktaki altının (%99.99 Au) yarıiletken (MS için) ve polimer kaplı yarıiletken (MPS için) üzerine kaplanmasıyla oluşturuldu [26], [27]. Oluşturulan Au/n-Si (MS) ve Au/PLiPCLPtBA-4/n-Si (MPS) diyotlarının I-V ölçümleri, Keithley 2400 akım gerilim kaynak-ölçeri (source-meter) kullanılarak oda sıcaklığında ve karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. DENEYLERİN SONUÇLARI

4.1.1. Linoleik ve Linolenik Yağ Asitlerinin Otooksidasyonu

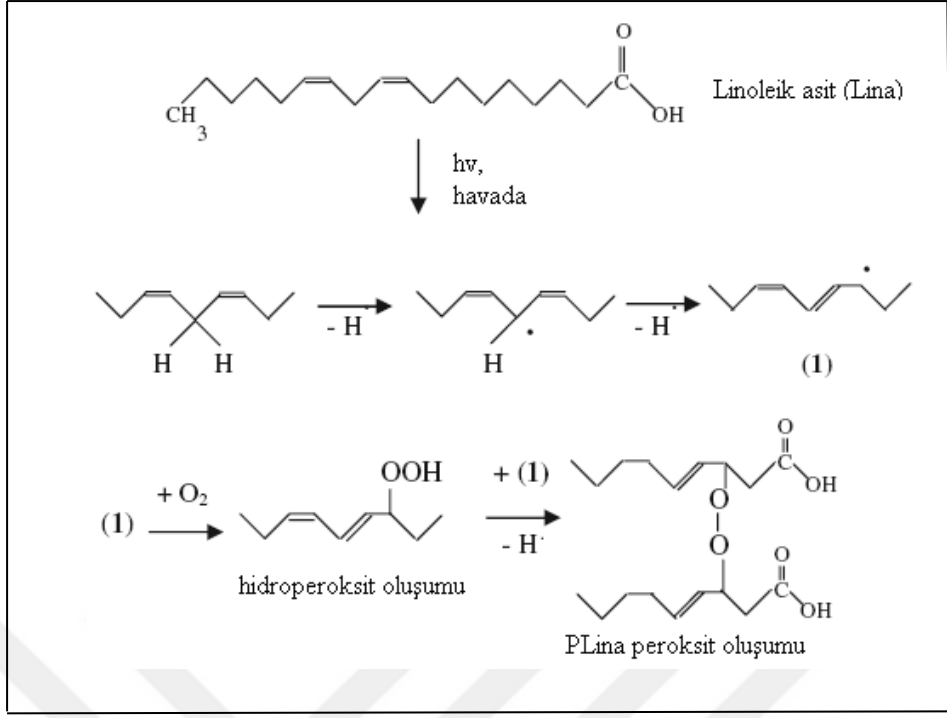
Bu çalışmada belirli miktardaki yağ asidi havanın oksijeni ile otookside edilerek polimerik otookside yağ asidi elde edilmiştir. Linoleik asit laboratuvar ortamında otooksidasyonu ve karakterizasyonu incelenmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Linoleik ve Linolenik asitlerin havanın oksijeni ile otooksidasyonu ve karakterizasyonu.

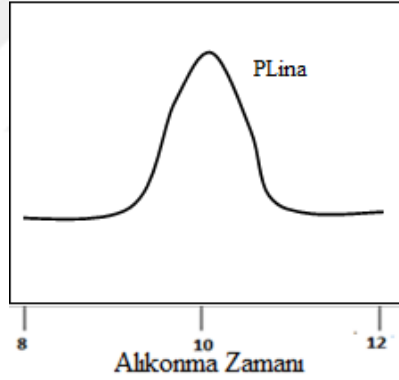
Yağ asitleri (g)		Oksidasyon Zamanı (gün)	Polimerik Linoleik asit (PLina) ve Polimerik Linolenik asit (PLinl) peroksit				
			Verim (g)	-O-O (%wt)	Molekül ağırlığı		
Mn	Mw	PDI					
Linoleik asit (Lina)	10,01	90	9,96	1,10	950	1340	1,41
Linolenik asit (Linl)	10,08	90	10,02	1,20	1870	2786	1,49

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

Otookside yağ asitleri; ^1H NMR, GPC ve peroksijen analiziyle karakterize edildi. Linoleik asidin laboratuvar ortamında otooksidasyonu verilmiştir (Çizelge 4.1). 90 günün sonunda linoleik asidin GPC molekül ağırlığı 950 (g/mol) (PDI:1.41) olarak bulunmuştur. Havada yağ asidinin otooksidasyonu poli-doymamış yağ asidi zincirindeki iki çift bağ arasındaki bir metilen grubundan hidrojen uzaklaşması ile gerçekleşmektedir. Elde edilen ürünler kloroformdan ekstrakte edildi ve %2'den daha az çapraz bağlı yapı içeren viskoz sıvı yapılar elde edildi. PLina'nın peroksijen içerikleri sırasıyla ağırlıkça %1,10 bulundu.



Şekil 4.1. Linoleik asit'in otooksidasyon şeması.

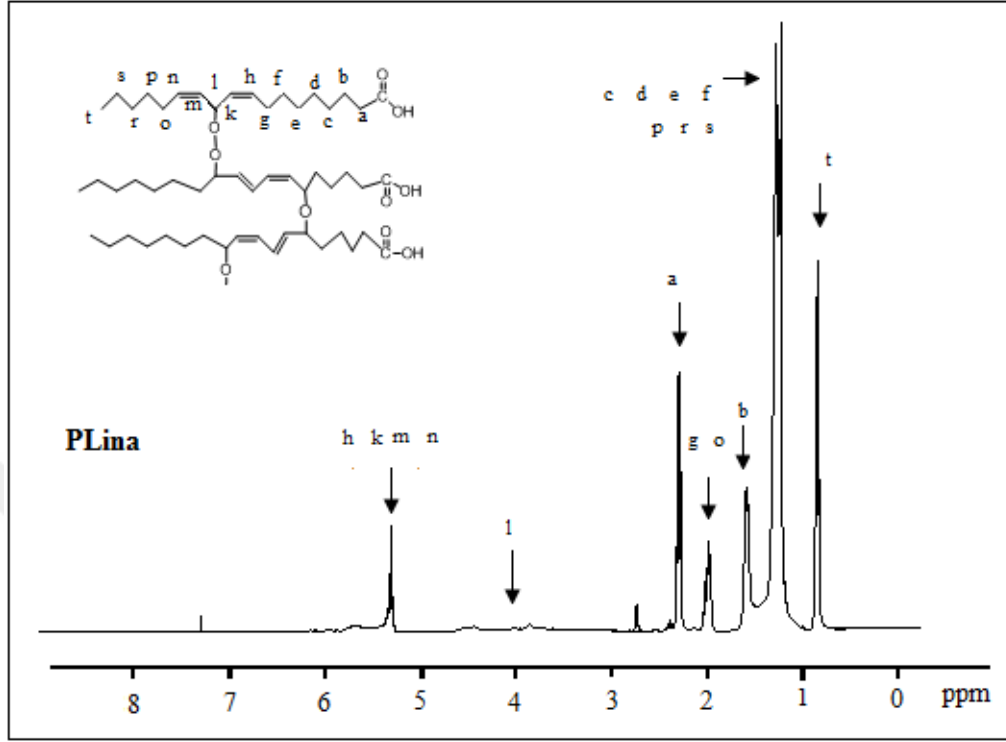


Şekil 4.2. Polimerik linoleik asit (PLina) GPC diyagramı.

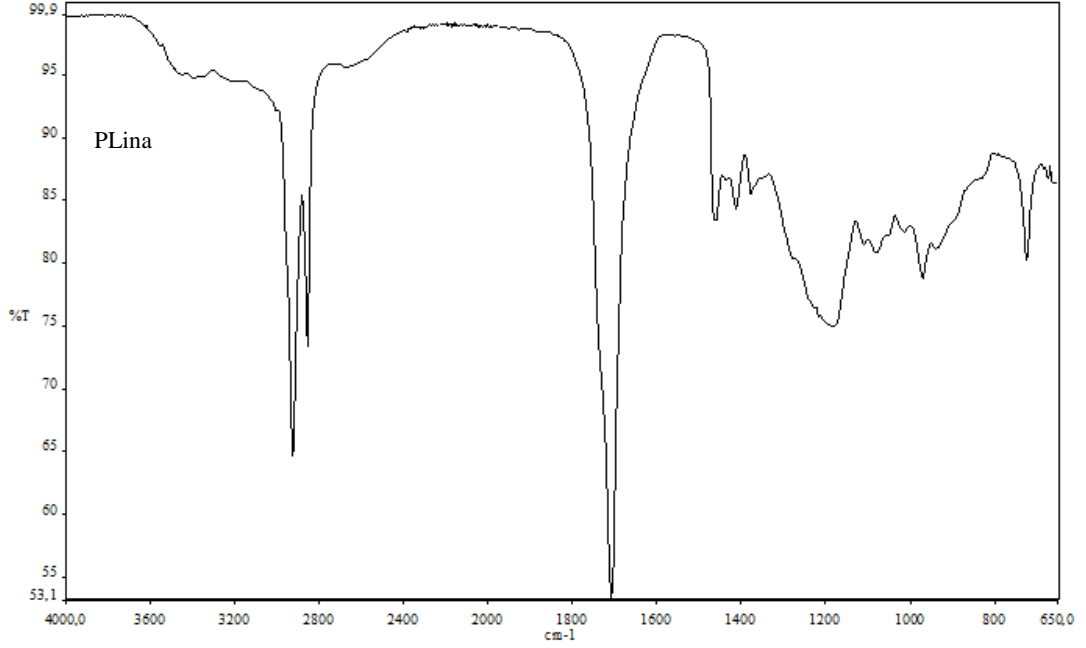
Otookside linoleik aside ait karakteristik pikler ¹H NMR spektrumundan görülmektedir (Şekil 4.3). Otooksidasyonla oluşmuş poli doymamış yağ asitlerinin –CH-O- oksit grupları 3,4-3,8 ppm kimyasal kayma arasında görülmektedir. Ayrıca, yağ asitlerinin vinil protonları 5,6-6,3 ppm'de, –CH₂-COOH gruplarına ait protonlar 2,3 ppm'de görülmektedir.

Otookside polimerik linoleik yağ asidinin (PLina) FTIR spektrumunda gözlenen epoksit gruplarının 805 cm⁻¹ de, hidroperoksit gruplarının 3300 cm⁻¹ deki pikleri otooksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. PLina'ya ait 2950 cm⁻¹ de absorpsiyon

bantlarına ait pik, 1720 cm^{-1} de ester gruplarının karbonilleri ve 1180 cm^{-1} de eter gruplarına ait pikler Şekil 4.4'te görülmektedir.



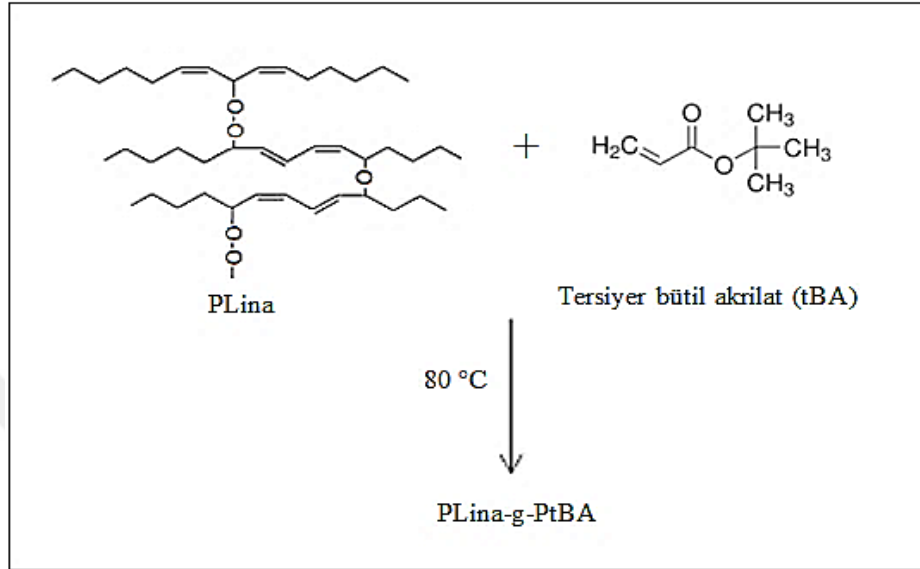
Şekil 4.3. Polimerik linoleik asit (PLina) ve ^1H NMR spektrumları.



Şekil 4.4. Polimerik linoleik asit (PLina) FT-IR spektrumu.

4.1.2. PLina-g-PtBA Graft Kopolimer Sentezi

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



Şekil 4.5. Serbest radikal polimerizasyonuyla PLina-g-PtBA graft kopolimer sentezi.

Çizelge 4.2. PLina, tersiyer bütül akrilat $80\text{ }^\circ\text{C}$ ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu. Katalizör kalay(II) 2-etil hekzanoat/Monomer:1/100).

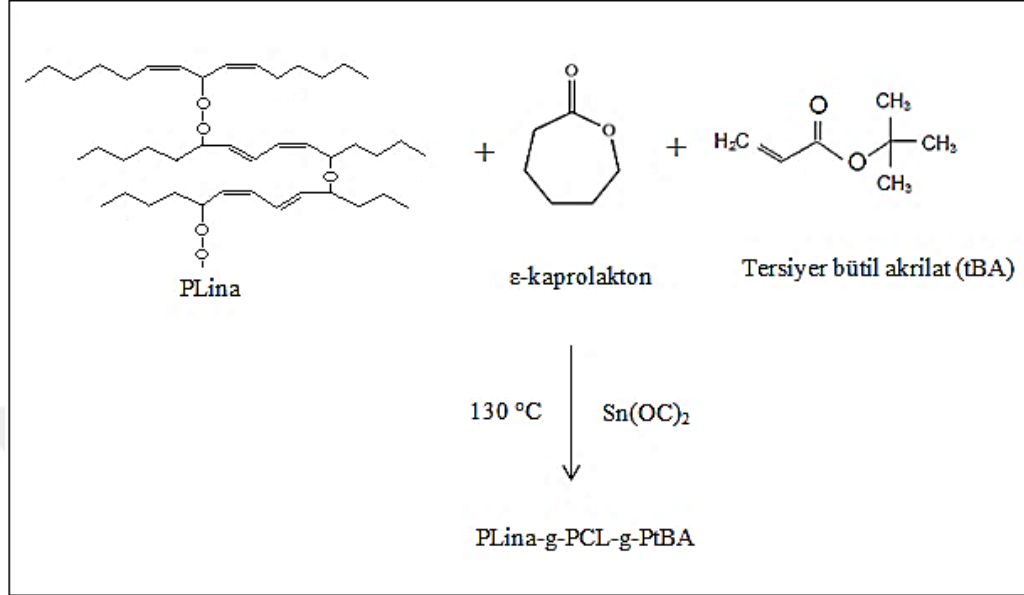
No	PLina	tBA	Ürün	Ürün	Graft kopolimer (% wt)*	
	(g)	(g)	(g)	(%)	PLina	PtBA
PLitBA-1	0,52	0,50	0,10	10	26,32	73,68
PLitBA-2	0,50	1,00	1,21	80	21,39	78,61
PLitBA-3	0,50	2,00	1,85	74	11,33	88,67
PLitBA-4	0,50	4,00	3,43	76	11,38	88,62

* ^1H NMR'dan hesaplanmıştır.

4.1.3. PLina-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklı Graft Kopolimerlerin Sentezi

Üç bloklı graft kopolimerler bir basamakta tek adım (one-step) yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLina yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerini polimerleştirirken aynı anda PLina'nın $-\text{COOH}$ gruplarının ϵ -kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLina-g-PCL-

g-PtBA graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir (Şekil 4.6). Bu graft kopolimerlerin polimerleşme reaksiyonu üzerine zamana bağlı kinetikleri, monomerlerin konsantrasyonları ve başlatıcı konsantrasyonları dikkate alınarak incelenmiştir.



Şekil 4.6. PLina-g-PCL-g-PtBA üç bloklü graft kopolimerin reaksiyon şeması.

Halka açılma ve serbest radikal polimerizasyonu aynı anda kullanılarak tek adımda (one-step) gerçekleştirilen polimerizasyon üzerine ϵ -CL miktarının etkisi araştırılmıştır (Çizelge 4.3).

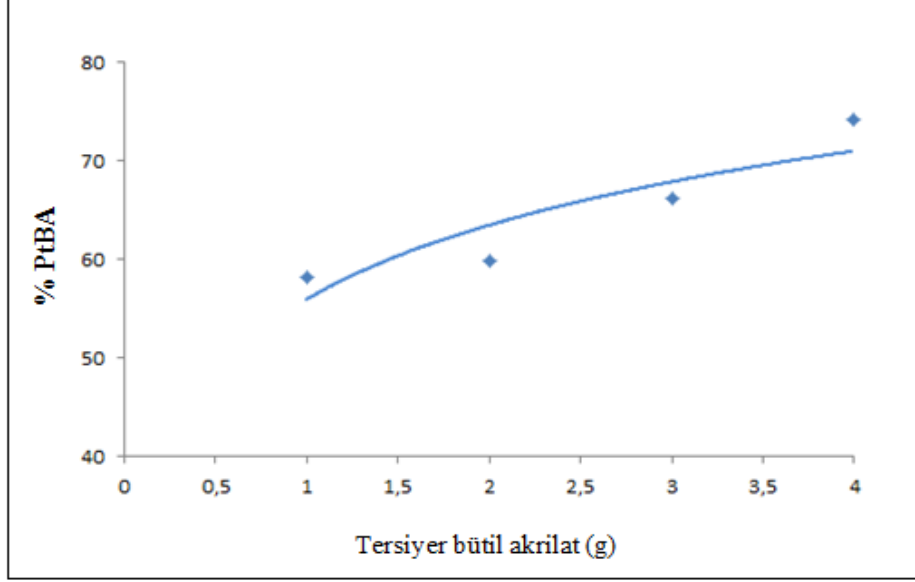
Çizelge 4.3. PLina, tersiyer bütül akrilat ve ϵ -CL'nun 110°C ve 24 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek basamakta (one-step) sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine ϵ -CL'nun miktarının etkisi. Katalizör (Kalay(II) 2-etil hekzanoat)/Monomer: 1/100).

No	PLina	tBA	ϵ -CL	Ürün	Ürün	Graft kopolimer (% wt)*		
	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	PLina	PCL	PtBA
PLiPCLtBA-1	0,50	0,50	1,00	1,37	69	7,33	34,53	58,14
PLiPCLtBA-2	0,51	1,00	1,00	1,66	66	7,30	32,80	59,90
PLiPCLtBA-3	0,50	2,00	1,00	2,61	74	6,64	27,16	66,20
PLiPCLtBA-4	0,52	4,00	1,00	3,89	71	5,70	20,13	74,17

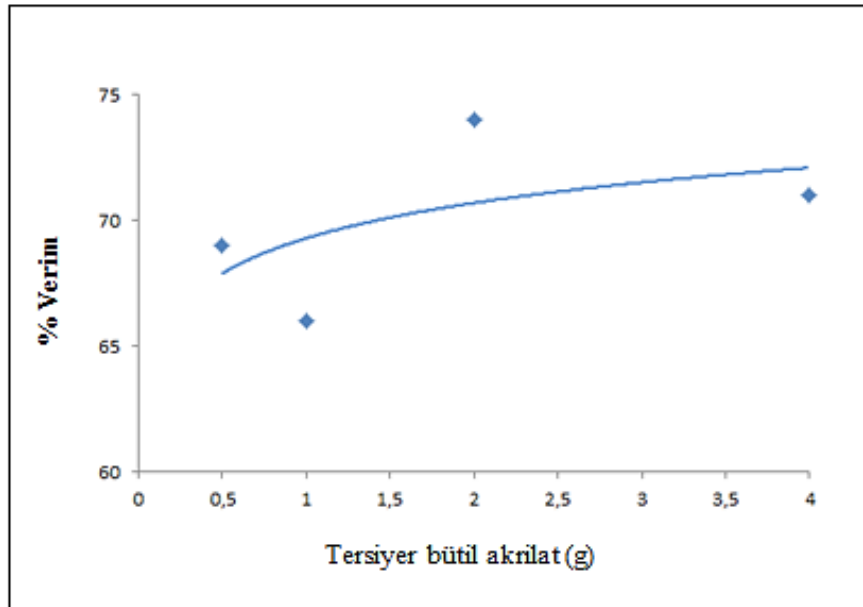
* ^1H NMR'dan hesaplanmıştır.

PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin reaksiyon şartları verilmiştir (Çizelge 4.3). Üç bloklü graft kopolimerlerin sentezi için PLina ve ϵ -CL miktarları sabit tutulup tersiyer bütül akrilat miktarları değiştirilmiştir. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan

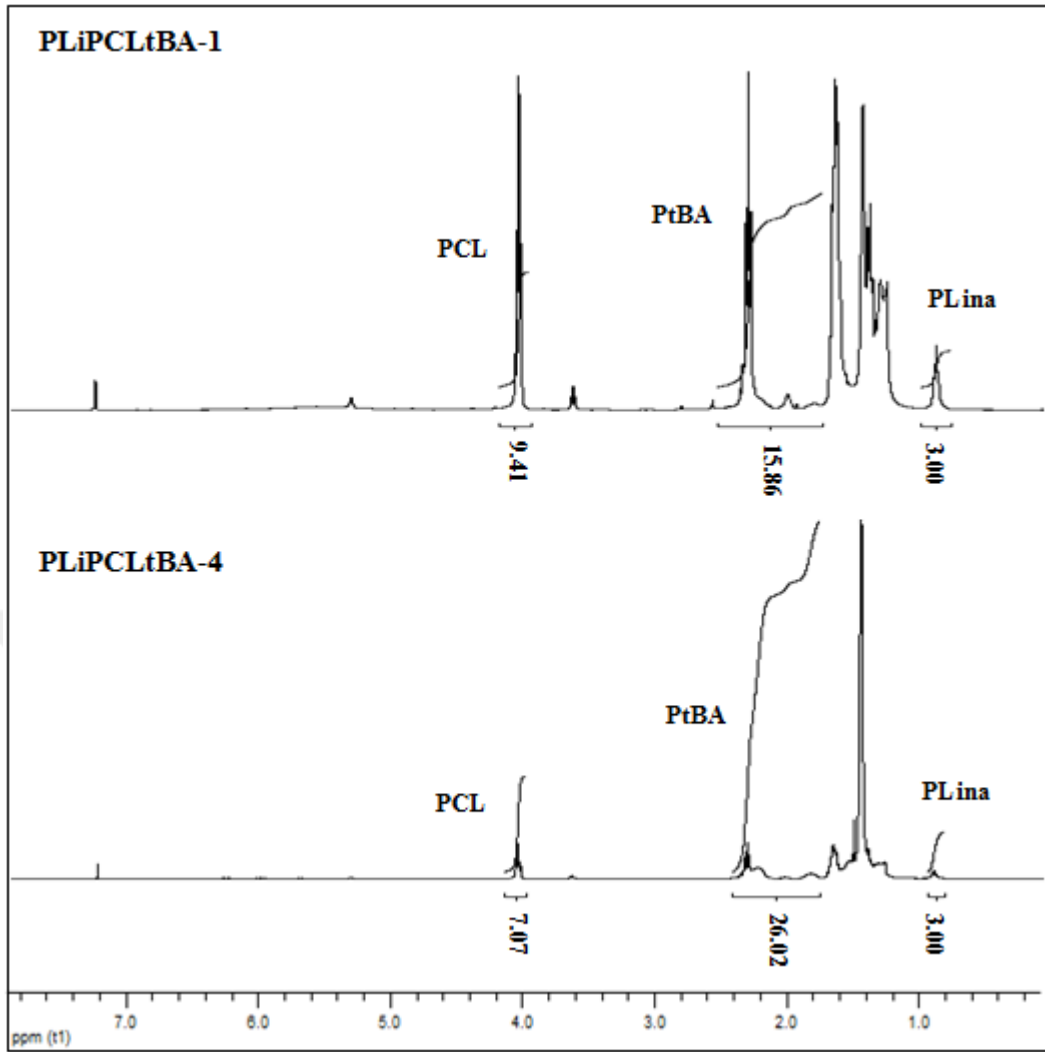
blokların % oranları ^1H NMR'dan belirlenmiştir. PLiPCLtBA-1'de %58,14 PLiPCLtBA-2'de %59,90 PLiPCLtBA-3'de %66,20 ve PLiPCLtBA-4'de ise %74,17 PtBA bulunduğu hesaplanmıştır. Bu sonuca göre; tersiyer bütül akrilat miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerdeki politerseyer bütül akrilat miktarı da artmaktadır.



Şekil 4.7. PLina, ϵ -CL ve tersiyer bütül akrilat'ın 110°C ve 24 saatte halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon ile tek basamakta (one-step) sentezlenen PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerdeki t-bütül akrilat miktarına karşı % PtBA miktarının değişim grafiği.



Şekil 4.8. PLina, ϵ -CL ve tersiyer bütül akrilat'ın 110°C ve 24 saatte tek basamakta (one-step) sentezlenen PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerdeki t-bütül akrilat miktarına karşı graft polimer dönüşümündeki değişim grafiği.



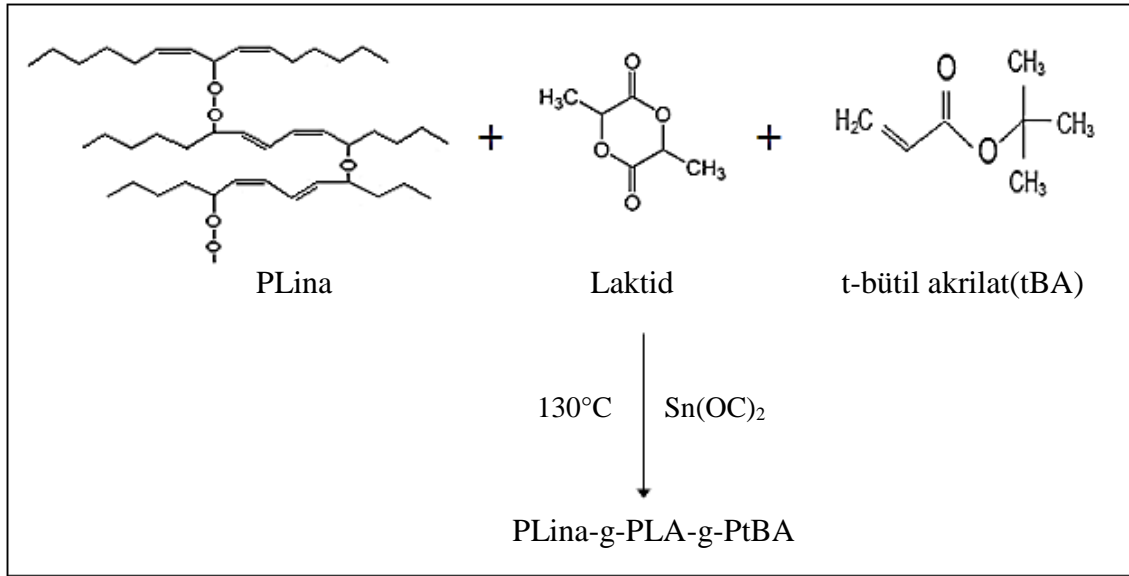
Şekil 4.9. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin farklı miktardaki t-bütül akrilat'ın ^1H NMR spektrumu (Çizelge 4.3 Deney: PLiPCLtBA-1, PLiPCLtBA-4).

PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumu görülmektedir (Şekil 4.9). Spektrum üzerinde 0,8 ppm de PLina'ya ait $-\text{CH}_3$ piki; 4,0 ppm de PCL'ye ait pik ve 1,8-2,4 ppm de ise PtBA ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir.

4.1.4. PLina-g-PLA-g-PtBA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerin Sentezi

Üç bloklü graft kopolimerler bir basamakta one-step yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLina yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerini polimerleştirirken aynı anda PLina'nın $-\text{COOH}$ gruplarının laktid ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir. Bu graft kopolimerlerin polimerleşme reaksiyonu üzerine monomerlerin konsantrasyonları ve başlatıcı konsantrasyonları dikkate alınarak

incelenmiştir. Bu özelliklerin molekül ağırlığı üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen graft kopolimerler, ^1H NMR, DSC ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir.



Şekil 4.10. PLina-g-PLA-g-PtBA üç bloklu graft kopolimerin reaksiyon şeması.

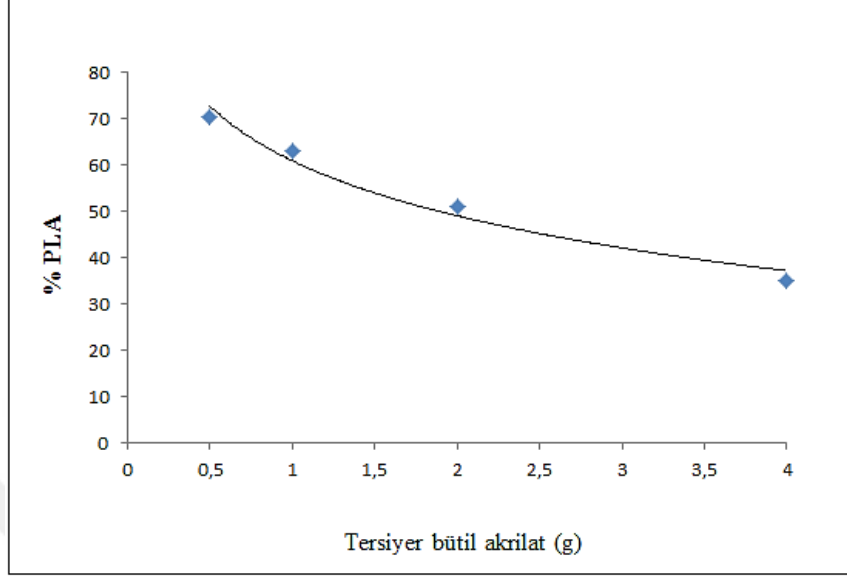
Çizelge 4.4. PLina, laktid, tersiyer bütül akrilat 130°C ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu. One-step graft kopolimerizasyon üzerine tersiyer bütül akrilatın etkisi. Katalizör (Kalay(II) 2-etil hekzanoat/ Monomer:1/100).

No	PLina (g)	tBA (g)	LA (g)	Ürün (g)	Ürün (%)	Graft kopolimer (% wt)*		
						PLina	PLA	PtBA
PLiPLAtBA-1	0,50	0,50	1,00	0,54	27	10,09	70,54	19,37
PLiPLAtBA-2	0,52	1,00	1,00	1,24	49	8,76	63,22	28,02
PLiPLAtBA-3	0,51	2,00	1,00	2,40	69	8,13	51,22	40,65
PLiPLAtBA-4	0,50	4,00	1,00	4,19	76	7,44	34,97	57,59

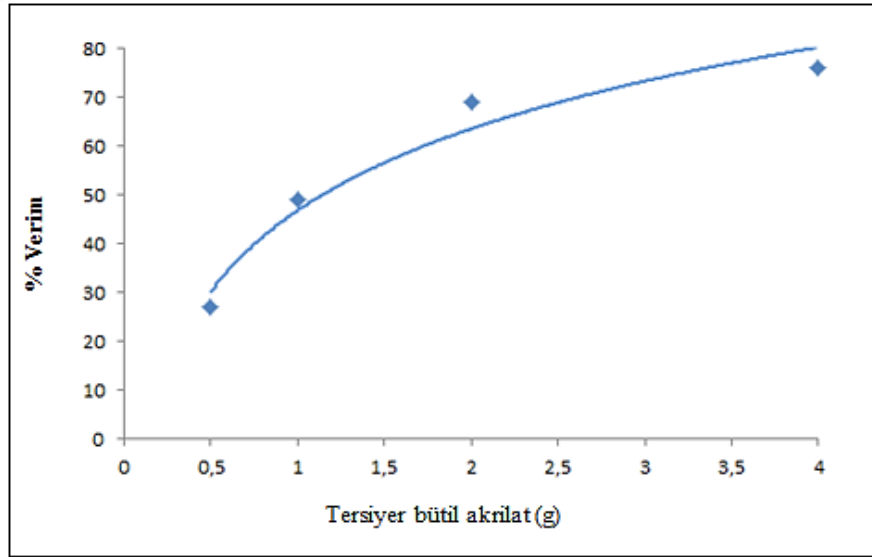
* ^1H NMR'dan hesaplanmıştır.

Üç bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLina 0,5 g ve laktid 1,00 g miktarları sabit tutulup tersiyer bütül akrilat miktarları değiştirilmiştir. Tersiyer bütül akrilat besleme oranı arttıkça elde edilen graft kopolimerdeki laktid miktarı azalmaktadır. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan blokların yüzde (%) oranları ^1H NMR'dan belirlenmiştir. PLina-g-PLA-g-PtBA üç bloklu graft kopolimerlerdeki % PLA miktarı ^1H NMR spektrumundan hesaplanmıştır. % PLA miktarı eklenen tersiyer bütül akrilat miktarına göre giderek azalmıştır. Bu sonuca göre; halka açılma polimerizasyonunun

ilave edilen laktid miktarına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Tersiyer bütül akrilat beslenme oranı 0,50 g iken %70,54 PLA; 1,00 g iken %63,22 PLA; 2,00 g iken %51,22 PLA; 4,00 g iken %34,97 PLA olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.4).



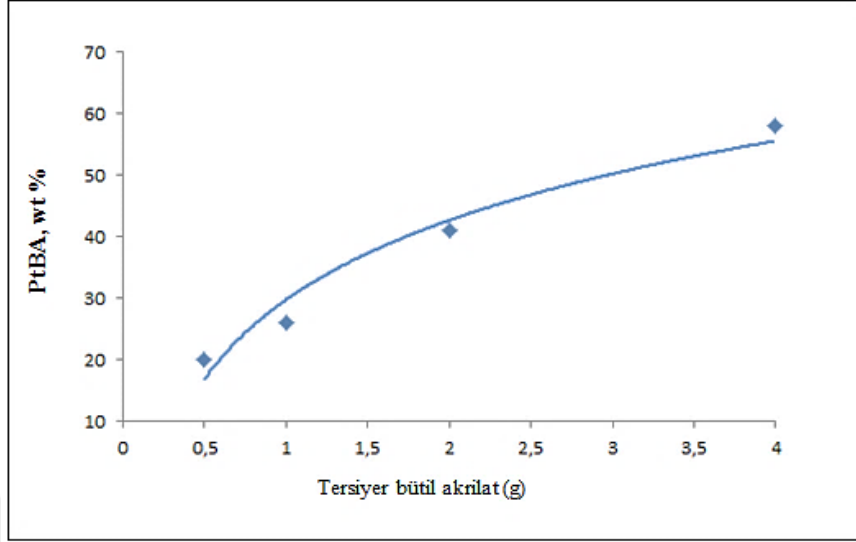
Şekil 4.11. PLIna, laktid ve tersiyer bütül akrilat'ın 130°C ve 24 saatte tek basamakta sentezlenen PLIna-g-PLA-g-PtBA graft kopolimerdeki tersiyer bütül akrilat miktarına karşı % PLA miktarının değişim grafiği (Çizelge 4.4).



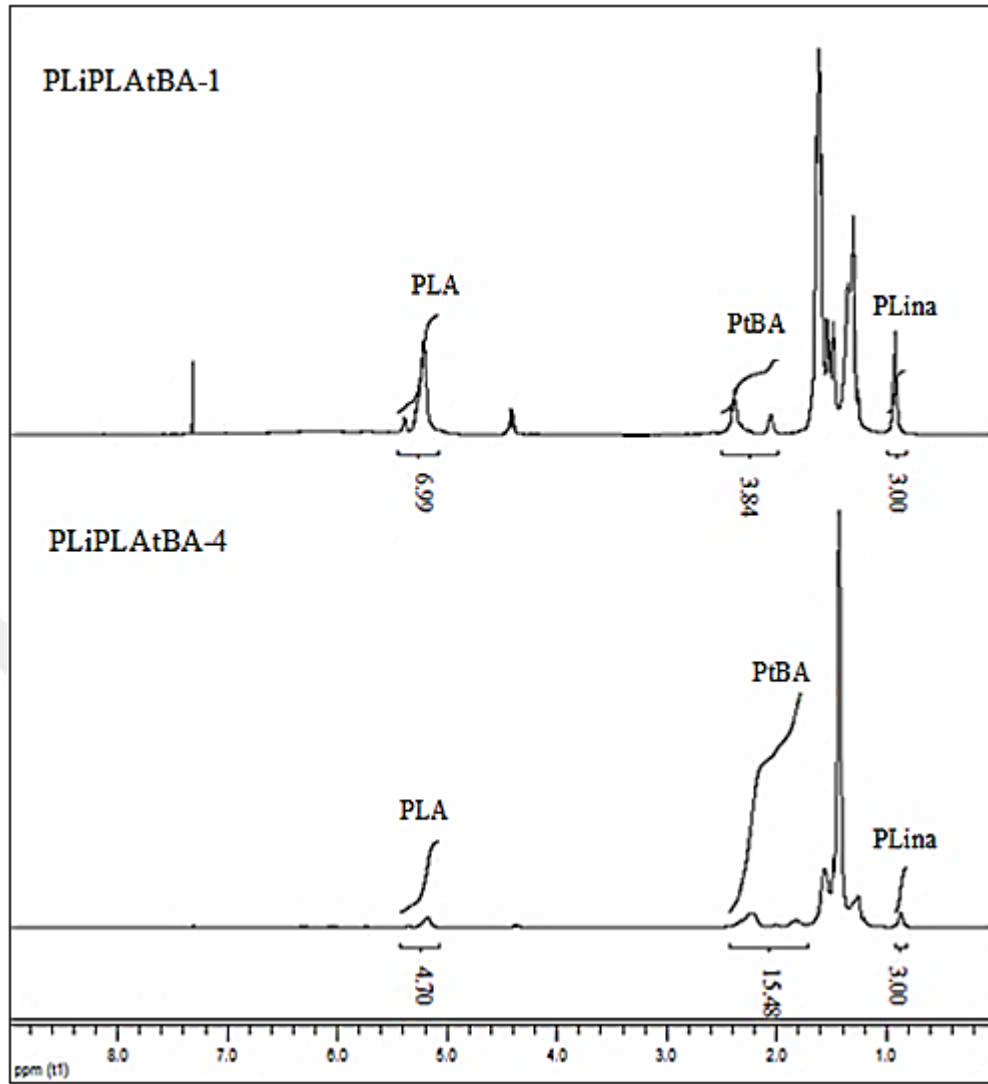
Şekil 4.12. PLIna, laktid ve tersiyer bütül akrilat'ın 130°C ve 24 saatte tek basamakta (one-step) sentezlenen PLIna-g-PLA-g-PtBA graft kopolimerdeki artan tersiyer bütül akrilat miktarına karşı polimer dönüşümündeki değişim.

PLIna-g-PLA-g-PtBA graft kopolimerdeki tersiyer bütül akrilat miktarı arttıkça polimer dönüşüm yüzdesi artmaktadır (Şekil 4.13). Bu sonuca göre serbest radikal

polimerizasyonu ilave edilen tersiyer bütül akrilat miktarına bağı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Tersiyer bütül akrilat miktarı 0,50 g iken %27; 1,00 g iken %49; 2,00 g iken %69 ve 4,00 g iken %76 polimer dönüşümü olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13. PLina, laktid ve tersiyer bütül akrilat'ın 130°C ve 24 saatte tek basamakta (one-step) sentezlenen PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimerdeki artan tersiyer bütül akrilat miktarına karşı yüzde (%) poli (tersiyer bütül akrilat) grafiği (Çizelge 4.4).



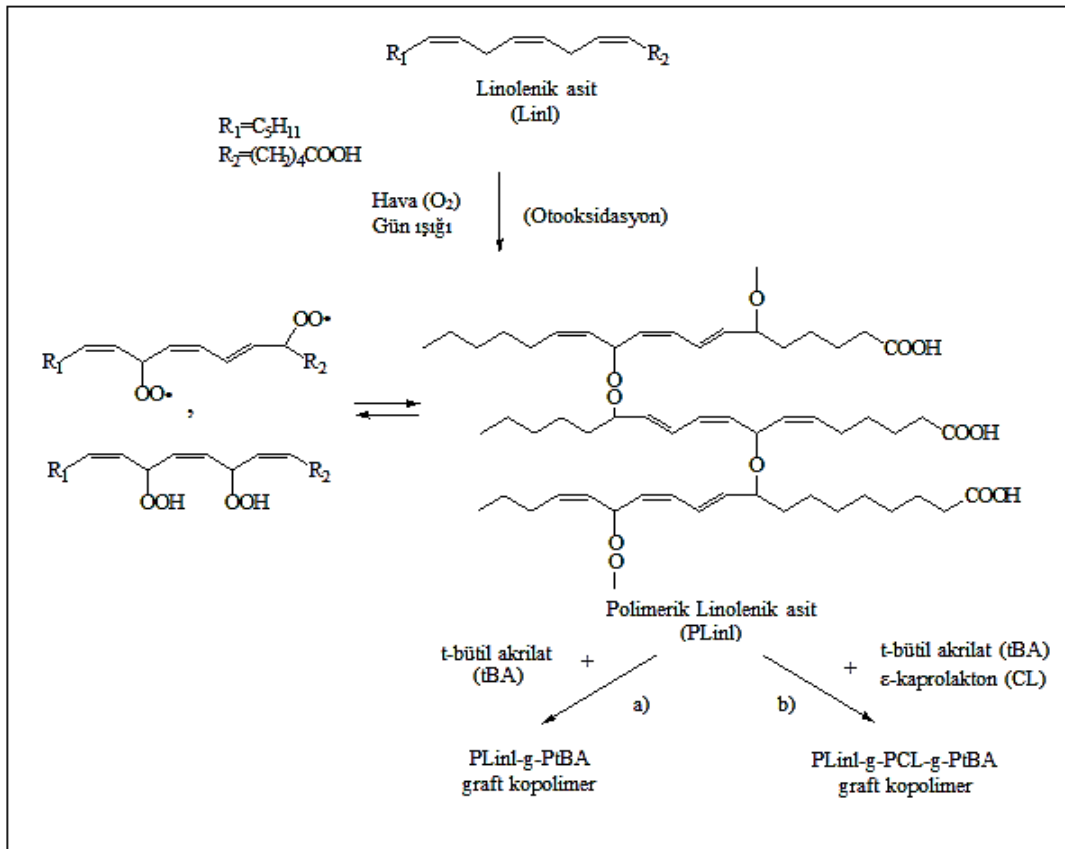
Şekil 4.14. PLina, laktid ve tersiyer bütül akrilat'ın 130°C ve 24 saatte tek basamakta sentezlenen PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimerdeki ¹H NMR spektrumu (Çizelge 4.4 Deney: PLiPLAtBA-1 ve PLiPLAtBA-4).

PLiPLAtBA-1 ve PLiPLAtBA-4 graft kopolimerlerin ¹H NMR spektrumları görülmektedir (Şekil 4.12). Spektrum üzerinde PLA'ya ait karakteristik pik 5,0-5,2 ppm'lerde; 0,8 ppm de PLina'ya ait pik ve 1,8-2,4 ppm de ise PtBA ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir. PLiPLAtBA-1'de bulunan PLA miktarının PLiPLAtBA-4'den daha fazla olduğu integralden anlaşılmaktadır.

PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimerde tersiyer bütül akrilat miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin yapısındaki % poli (tersiyer bütül akrilat) miktarı giderek artmıştır. (Şekil 4.14). Tersiyer bütül akrilat miktarı 0,50 g iken %19,37 PtBA; 1,00 g iken %28,02 PtBA; 2,00 g iken %40,65 PtBA ve 4,00 g iken %57,59 PtBA olarak polimerin yapısındaki poli(tersiyer bütül akrilat) % miktarları ¹H NMR'dan hesaplanmıştır.

4.1.5. Linolenik Asit'ten Makroperoksi Başlatıcının Sentezi

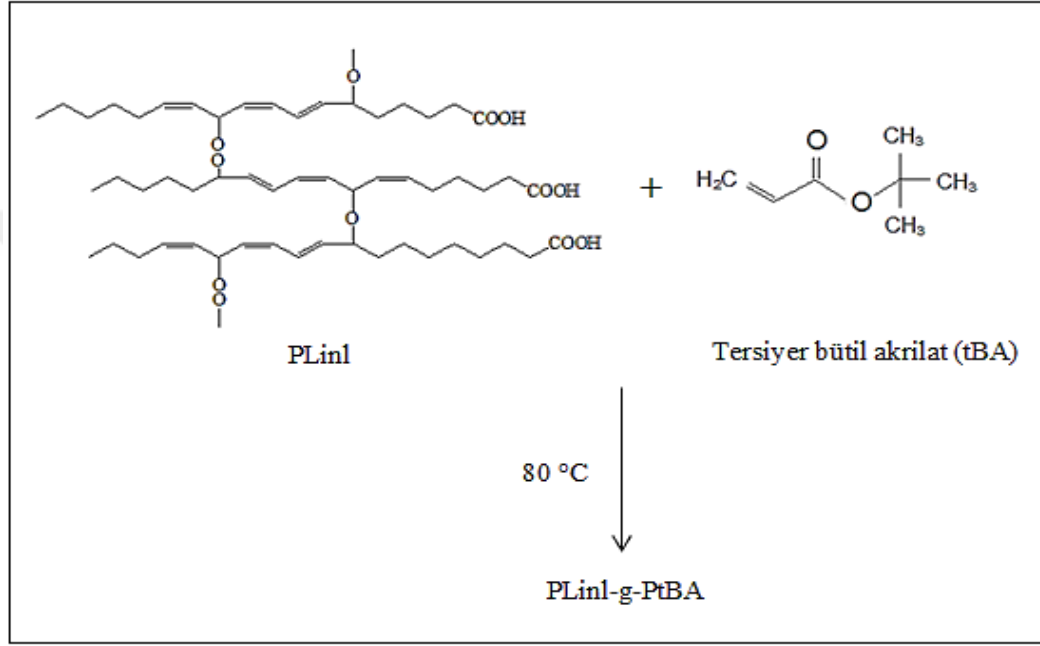
Polimerik linolenik asit (PLinl), graft kopolimer yapıları için hibrofobik ve biyolojik olarak parçalanabilir. PLinl son yıllarda seçilmiş vinil monomerleri nedeniyle peroksit grupları serbest radikal polimerizasyonunda kullanılmıştır [12]. Buna ek olarak, PLinl, vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ve lakton halka açılma polimerizasyonu için karboksilik gruplarının ikisinde peroksit grupları içerir [14]. Bu nedenle, PLinl, PLinl-g-PCL-g-PtBA graft şekillenmiş kopolimerler, PLinl-g-PtBA hazırlamak için t-bütil akrilat ve ϵ -kaprolakton'nun one-pot polimerizasyonu ve t-bütil akrilatın serbest radikal polimerizasyonunda kullanılmıştır. Reaksiyon yolu Şekil 4.15'de gösterilmiştir. PLinl, makroperoksi başlatıcı, 90 gün otookside edildi ve 1870 Da (PDI=1.49) mol kütlesi kantitatif verimle elde edildi. PLinl'nin çözünebilir kısmının peroksit içeriği %1,20 olarak tespit edilmiştir. Otoksitlemiş linolenik asidin çözünebilir kısmı, t-bütil akrilat ve ϵ -kaprolakton'nun polimerizasyonunda makroperoksidik başlatıcı olarak görev yapmıştır.



Şekil 4.15. Polimerik linolenik asit (PLinl) tarafından başlatılan a) Serbest radikal polimerizasyonu b) One-pot polimerizasyonu linolenik asit'in (Linl) ve oto-oksidasyonu reaksiyon tasarımı.

4.1.6. PLinl-g-PtBA İki Bloklı Graft Kopolimer Sentezi

İki bloklı graft kopolimerler bir basamakta serbest radikal yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLinl yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerinin polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir (Şekil 4.16). Böylece PLinl-g-PtBA graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir. Elde edilen graft kopolimerler, ¹H NMR, DSC ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir.



Şekil 4.16. PLinl-g-PtBA graft kopolimerin reaksiyon şeması.

Çizelge 4.5. PLinl ve t-bütıl akrilat'ın (tBA) 80°C ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu.

No	PLinl	tBA (g)	Verim (%)	PLinl* (wt%)	PtBA* (wt%)	M _{n,SEC} (kDA)	M _{w,SEC} (kDA)	PDI
PLiltBA-1 ^a	0,50	0,50	43	33,45	65,56	23,52	47,85	2,04
PLiltBA-2 ^a	0,50	1,00	73	16,39	83,61	28,31	83,30	2,94
PLiltBA-3 ^a	0,51	2,00	72	7,33	92,67	34,80	58,37	1,68
PLiltBA-4 ^a	0,52	4,00	62	6,92	93,08	41,20	77,80	1,89

^aPLinl ve t-bütıl akrilat'ın 80°C ve 24 saatte serbest radikal polimerizasyonu.

*¹H NMR'dan hesaplanmıştır.

T-bütıl akrilatın artan başlangıç beslenme oranı ile onun PLinl içeriği de verilmiştir. Bu graft kopolimerler, başlangıç beslenme oranına bağlı olarak ağırlıkça %65-93 PtBA içermiştir. PLinl-g-PtBA graft kopolimerlerin mol kütleleri 23520 Da ve 41200 Da

(Mn) arasında değişmektedir. Bu sonuca göre; daha yüksek miktarlardaki t-bütül akrilat daha yüksek verimli polimere neden olmaktadır [50].

4.1.7. PLinl-g-PCL-g-PtBA Üç Bloklı Graft Kopolimer Sentezi

Üç bloklı graft kopolimerler bir basamakta tek adım (one-step) yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Bu yöntemde, PLina yapısında bulunan peroksit grupları bir vinil monomerini polimerleştirirken aynı anda PLinl'nın –COOH gruplarının ε-kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonu vermesiyle gerçekleşmektedir. Böylece PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer yapıları sentezlenmiştir. Bu graft kopolimerlerin polimerleşme reaksiyonu üzerine, monomerlerin konsantrasyonları ve başlatıcı konsantrasyonları dikkate alınarak incelenmiştir.

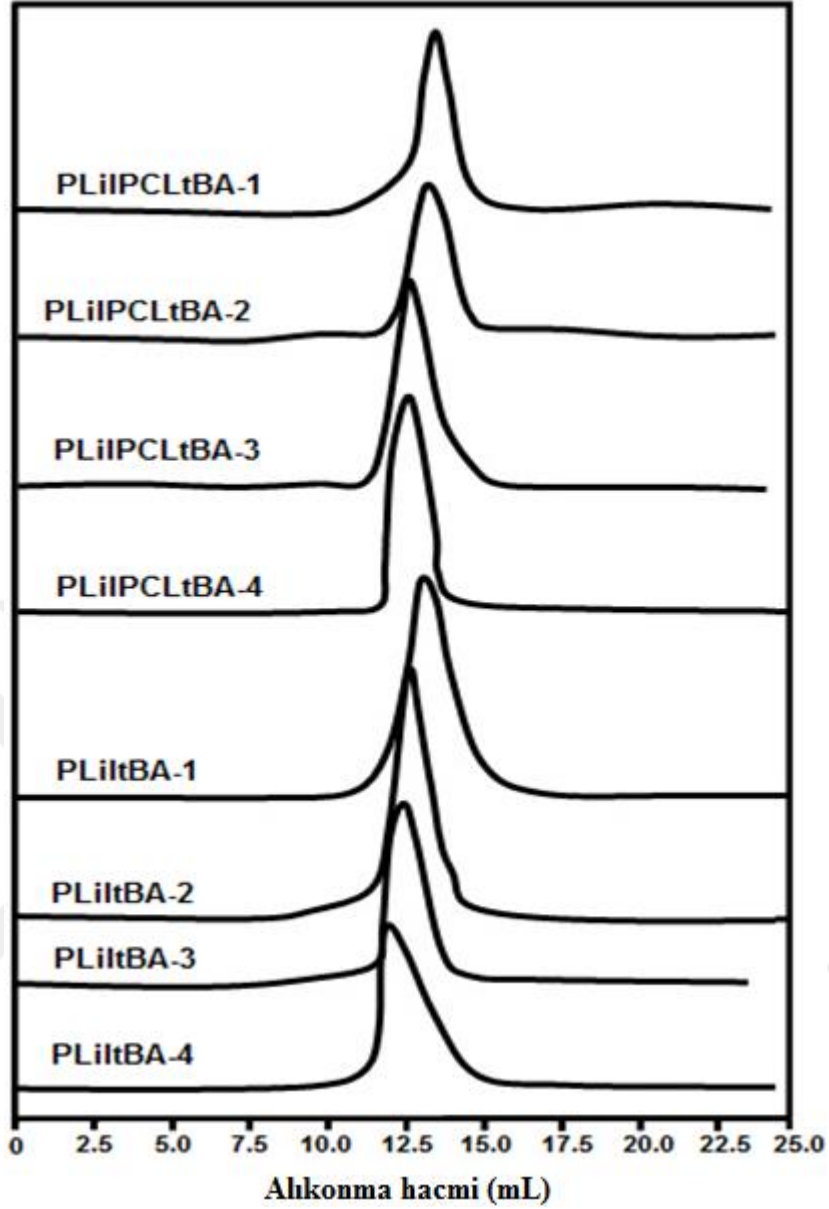
Çizelge 4.6. PLinl, ε-CL ve t-bütül akrilat'ın 110°C ve 24 saatte tek basamakta (one-step) sentezlenen graft kopolimerizasyonu üzerine t-bütül akrilat miktarının etkisi.

No	tBA (g)	Verim (%)	PLinl* (wt%)	PtBA* (wt%)	PCL* (wt%)	M _{n,SEC} (kDA)	M _{w,SEC} (kDA)	PDI
PLilPCLtBA-1 ^b	0,50	68	5,00	45,75	49,25	19,06	21,02	1,10
PLilPCLtBA-2 ^b	1,00	61	6,60	59,50	33,90	21,94	27,46	1,25
PLilPCLtBA-3 ^b	2,00	72	4,11	68,80	26,79	28,27	40,35	1,43
PLilPCLtBA-4 ^b	4,00	81	3,91	76,57	19,52	36,93	54,95	1,49

^b katalizör (Kalay(II)-etil hekzanoat)/Monomer: 1/100, PLinl: 0,50 g; CL: 1,00 g.

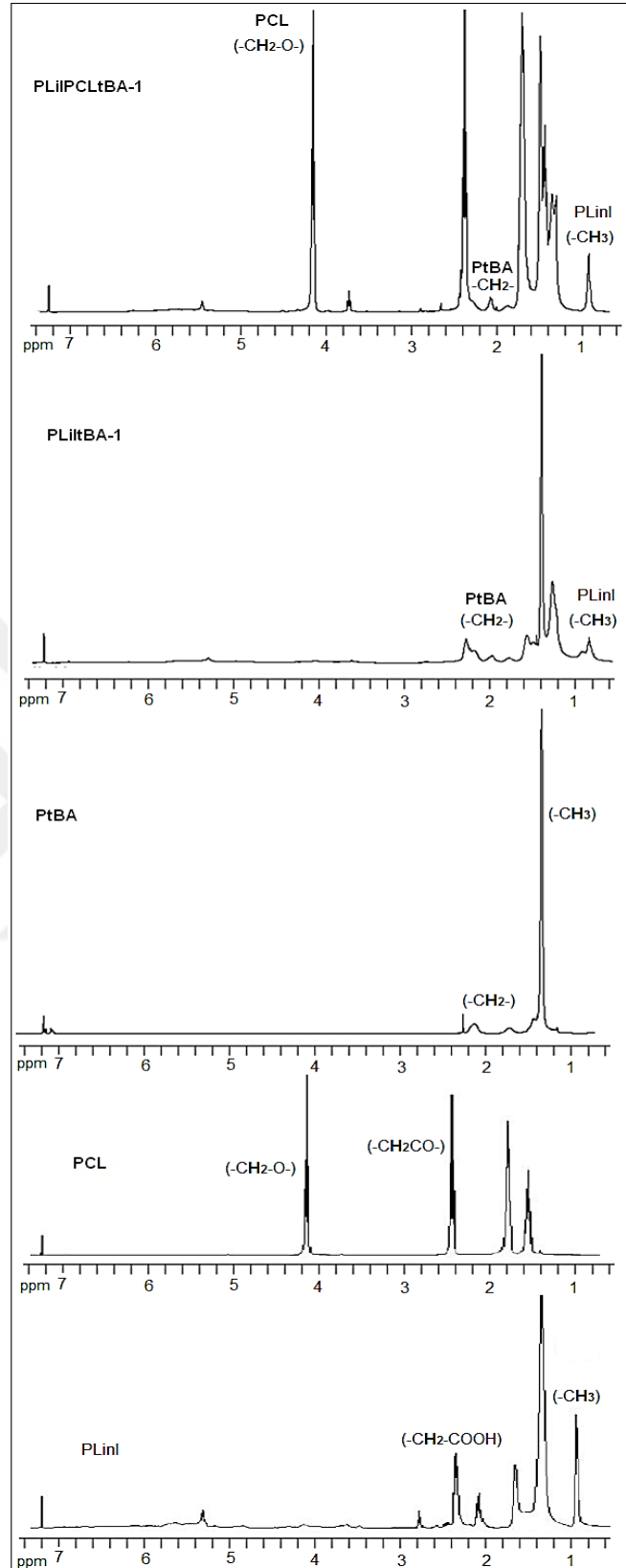
* ¹H NMR'dan hesaplanmıştır.

One-pot graft kopolimerizasyonunda t-bütül akrilat miktarının etkisi Çizelge 4.6'da verilmiştir. Üç bloklı graft kopolimer sentezi için PLinl ve ε-CL miktarları sabit tutulup t-bütül akrilat miktarları değiştirilmiştir. Graft kopolimerlerin yapısına bulunan blokların % oranları ¹H NMR'dan belirlenmiştir. PLilPCLtBA-1'de %45,75 PtBA; PLilPCLtBA-2'de %59,50 PtBA; PLilPCLtBA-3'de %68,80 PtBA ve PLilPCLtBA-4'de ise %76,57 PtBA bulunduğu hesaplanmıştır [50].



Şekil 4.17. PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin GPC diyagramları.

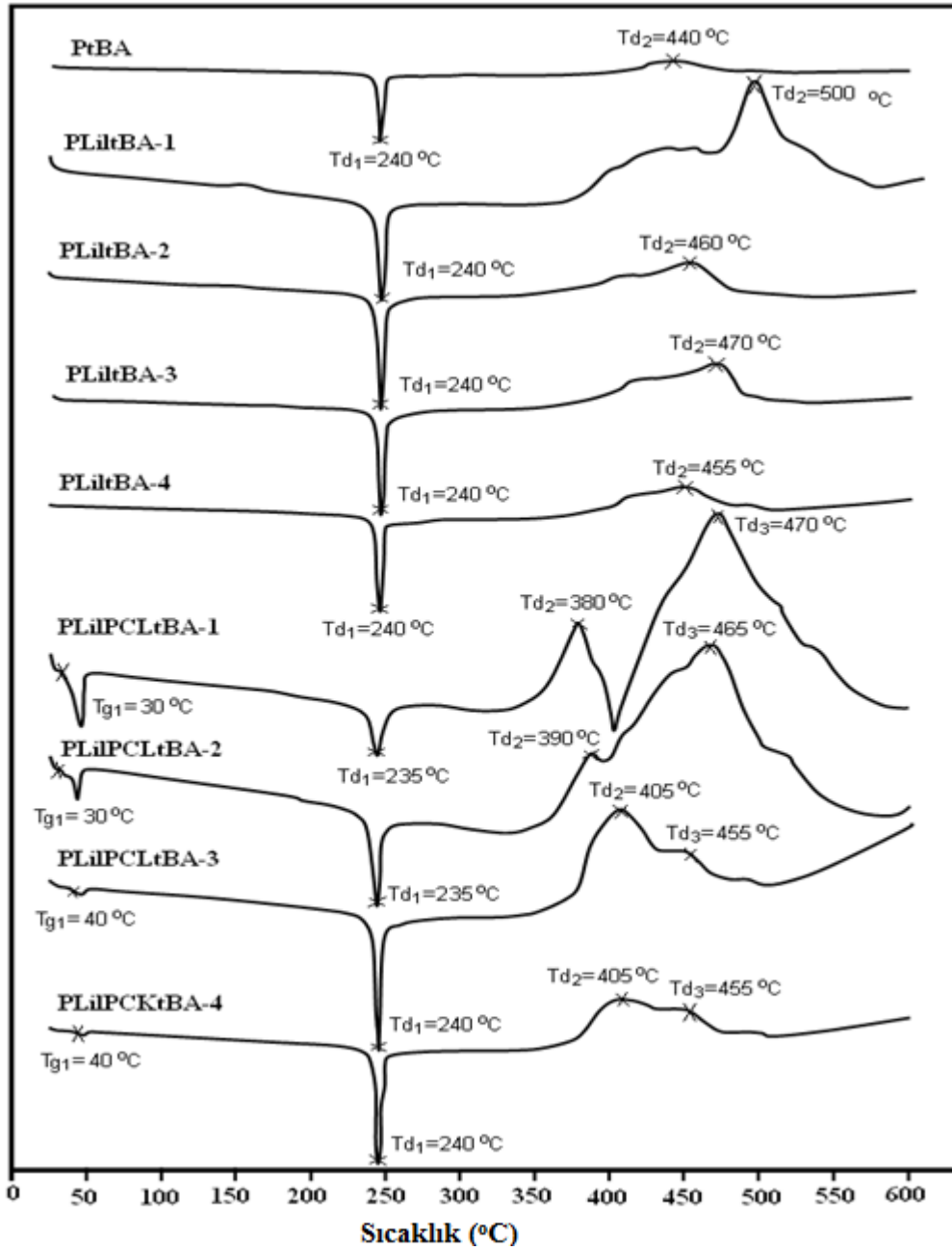
Graft kopolimerlerin GPC diyagramı Şekil 4.17’de verilmiştir. PLinl-g-PCL-g-PtBA üç bloklu graft kopolimerlerin mol kütleleri 19060 Da ve 36930 Da (M_n) arasında değişmektedir. Bu sonuca göre, t-bütıl akrilat’ın artan miktarı graft kopolimerlerin verim ve mol kütlesi içinde beklenen artışa neden olduğu görülmektedir [50].



Şekil 4.18. PLinl, Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), Poli(t-bütül akrilat) (PtBA), PLinl-g-PtBA (PLiItBA-1) ve PLinl-g-PCL-g-PtBA (PLiIPCLtBA-1) graft kopolimerlerin ¹H NMR spektrumu.

Çizelge 4.7. PLinl, PCL, PtBA, PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin DSC ve TGA verileri.

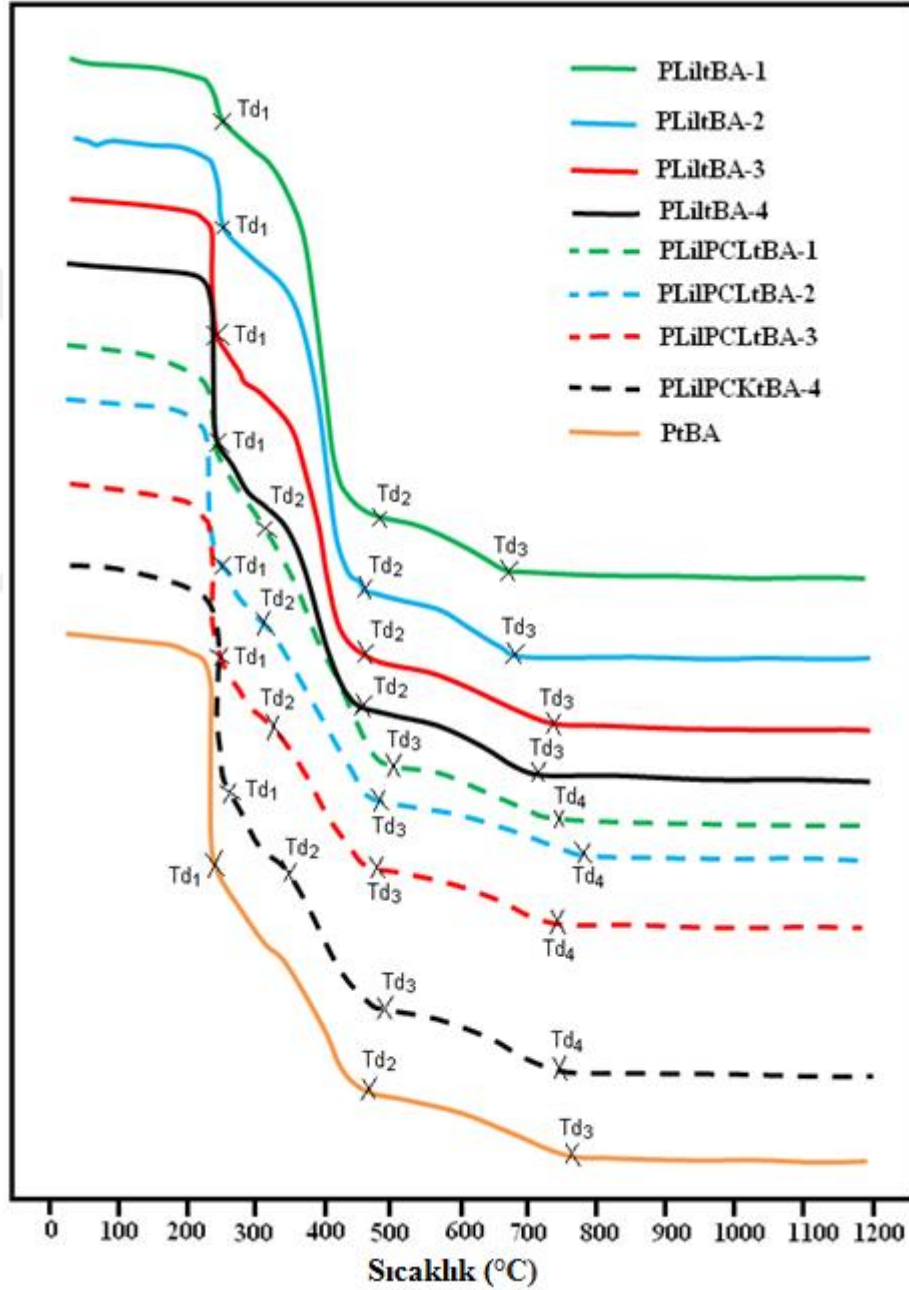
No	DSC(°C)					TGA(°C)			
	Tg ₁	Tm	Td ₁	Td ₂	Td ₃	Td ₁	Td ₂	Td ₃	Td ₄
PLinl	-	29	150	-	-	170	350	460	-
PCL	-	-	60	310	-	60	325	-	-
PtBA	-	-	240	440	-	240	440	780	-
PLiltBA-1	-	-	240	500	-	280	480	680	-
PLiltBA-2	-	-	240	460	-	260	450	680	-
PLiltBA-3	-	-	240	470	-	230	470	710	-
PLiltBA-4	-	-	240	455	-	245	450	710	-
PLilPCLtBA-1	30	-	235	380	470	250	310	490	780
PLilPCLtBA-2	30	-	235	390	465	240	320	485	810
PLilPCLtBA-3	40	-	240	405	455	255	340	495	780
PLilPCLtBA-4	40	-	240	405	455	255	360	495	770



Şekil 4.19. PtBA ve graft kopolimerlerin DSC diyagramı.

Şekil 4.19’da PtBA, PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer örneklerinin DSC diyagramları verilmiştir. Homo poli(tersiyer bütül akrilat) (PtBA) için iki bozunma sıcaklığı $T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=440^{\circ}\text{C}$ görülmektedir. Poli(linolenik asit) PLinl içinde iki farklı bozunma sıcaklığı olduğu görülmektedir. Bunlar $T_m=29^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d1}=150^{\circ}\text{C}$ ’dir. PLinl-PtBA graft kopolimer örnekleri PLiltBA-1 ($T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=500^{\circ}\text{C}$), PLiltBA-2 ($T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=500^{\circ}\text{C}$), PLiltBA-3 ($T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=470^{\circ}\text{C}$) ve PLiltBA-4 ($T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=455^{\circ}\text{C}$) olduğu görülmektedir. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer örnekleri PLilPCLtBA-1 ($T_{g1}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{d1}=235^{\circ}\text{C}$,

$T_{d2}=380^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d3}=470^{\circ}\text{C}$), PLiPCLtBA-2 ($T_{g1}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{d1}=235^{\circ}\text{C}$, $T_{d2}=390^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d3}=465^{\circ}\text{C}$), PLiPCLtBA-3 ($T_{g1}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$, $T_{d2}=405^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d3}=455^{\circ}\text{C}$), PLiPCLtBA-4 ($T_{g1}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$, $T_{d2}=405^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d3}=455^{\circ}\text{C}$) olduğunu görülmektedir. Yapı içindeki PLinl'nin plastikleşme etkisi açık bir şekilde PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerine PLinl bloklarının sokulmasıyla gözlenmiştir [50].



Şekil 4.20. PtBA ve graft kopolimerlerin TGA diyagramı.

Şekil 4.20' de, PtBA, PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer örneklerinin TGA diyagramı görülmektedir. Bozunma sıcaklığı Td, graft kopolimerlerin PtBA ile benzer olduğunu göstermektedir. Poli(t-bütül akrilat) (PtBA) için Td değeri (Td₁=240°C, Td₂=440°C, Td₃=780°C); homo poli(ε-kaprolakton) (PCL) için (Td₁=60°C ve Td₂= 325°C) ve polimerik linolenik asit (PLinl) için (Td₁=170°C, Td₂=350°C, Td₃=460°C) olduğunu görülmektedir. PLinl-g-PtBA graft kopolimer örnekleri için üç Td değeri gözlenirken PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer örnekleri için dört Td değeri Şekil 4.20'de gözlenmiştir [50].

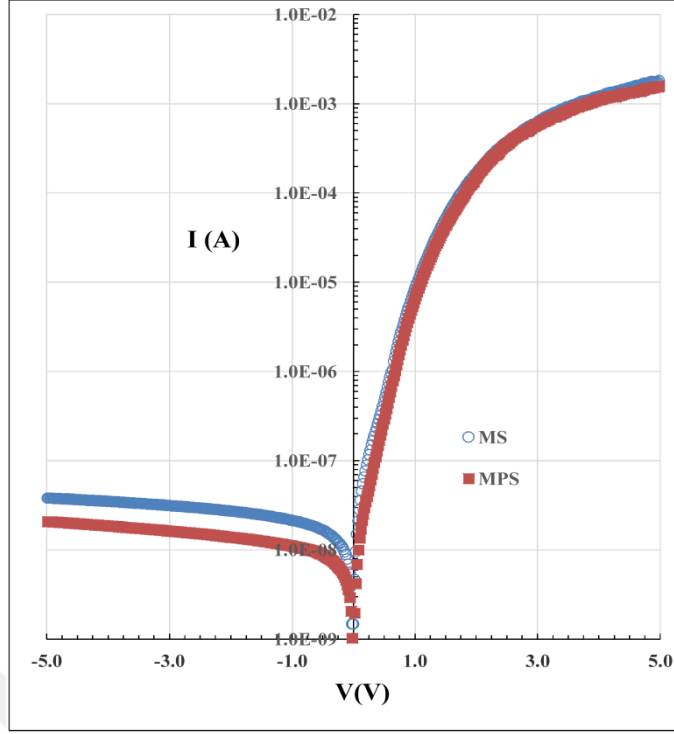
4.1.8. Au/n-Si ve Au/PLilPCLPtBA/n-Si Diyotların Elektriksel Özellikleri

Au/n-Si (MS) ve Au/PLilPCLPtBA-4/n-Si (MPS) diyotlarının I-V ölçümleri karanlıkta ve oda sıcaklığında yapılmıştır (Şekil 4.21).

Bu tür diyotlar için akım-gerilim ilişkisi termiyonik emisyon teorisiyle aşağıdaki gibi tanımlanır; [33]

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{B0}}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, I₀ kaçak akım veya sızıntı akımı, q temel yükü, n idealite faktörü, k Boltzmann sabiti ve T Kelvin cinsinden sıcaklıktır. A doğrultucu kontağın alanı, A* etkin Richardson sabiti ve Φ_{B0} sıfır beslem potansiyel engel yüksekliğidir.



Şekil 4.21. Au/n-Si ve Au/PLiPCLPtBA/n-Si diyotların akım-gerilim grafiği.

Au/n-Si diyotunun doğrultma oranı (RR) $4,8 \times 10^4$ ve Au/PLiPCLPtBA-4/n-Si diyotun doğrultma oranı ise $7,5 \times 10^4$ olarak bulundu. Metal/yarıiletken ara yüzeyinde PLiPCLPtBA ara-yüz tabakasının varlığının, Au/n-Si diyotlarda doğrultma oranını artırdığı ve kaçak akımını (I_o) azatlığı söylenebilir. İdeal diyotun temel fonksiyonu akım yönünü kontrol etmektedir. İdeal olarak, bir diyottan geçen akım sadece tek yönde gidebilir ve ileri yön (forward) akımı olarak adlandırılır. Diğer yön ise ters yön (reverse) olarak adlandırılır ve ideal bir diyotun bu yönde akım geçirmediği varsayılır. Fakat deneysel olarak, bütün diyotlardan ters yönde kaçak akım olarak adlandırılan bazı akımlar geçer. İleri yön akımına kıyasla kaçak akımın ihmal edilebilecek kadar küçük olması istenir ve ileri yön akımının kaçak akıma oranına doğrultma oranı (RR) denir. Yani, RR bu tür diyotlar için en önemli parametrelerden biridir ve yüksek doğrultma oranı (RR) ideale yaklaşma durumudur. Bu diyotların bazı ana elektriksel parametreleri denklem 1'den doğru beslem akım-voltaj (I-V) ölçümleri kullanılarak elde edilebilir. Diyotların idealite faktörleri (n) ve kaçak akımları (I_o), düşük doğru beslemdeki, doğru beslem $\ln(I)$ -V doğrusal grafiğinin kesişme noktası ve eğimi ile denklem 4.2 kullanılarak hesaplanabilir. Ayrıca, kaçak akımın Φ_{B_0} bağımlı denklemini kullanılarak Φ_{B_0} değerleri denklem 3 kullanılarak tespit edilebilir.

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{dV}{d \ln I} \right) \quad (4.2)$$

$$\Phi_{Bo} = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{AA^*T^2}{I_0} \right] \quad (4.3)$$

Elde edilen bu değerler Çizelge 4.8’de verilmiştir. Çizelgede görülen, arayüzey PLilPCLPtBA tabakası, Φ_{B0} ve RR yi artırırken, kaçak akımı azalmakta ve idealite faktörü n 1’e yaklaşmaktadır. Metal-yarıiletken diyotlarda iki bariyer vardır. Bariyerlerden biri metalden yarı iletkeneye (Φ_B) ve diğeri ise yarı iletkenden metale (V_{bi}) doğrudur. Arayüzey tabakası dolayısıyla artan Φ_B dolayısıyla artan doğrultma oranı, tükenim tabakasının bir tarafından diğere tarafına geçen yük taşıyıcılarının geçişini zorlaştırdığı için kaçak akımda bir azalmaya sebep olmaktadır.

Düşük n ve yüksek RR gibi temel bazı elektriksel parametreler göz önüne alındığında MPS tipi diyotların elektriksel özelliklerinin MS diyotlara kıyasla daha iyi olduğu söylenebilir. Dolayısıyla PLilPCLPtBA graft kopolimer ara yüzey tabakasının Schottky diyotların elektriksel özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir [50].

Çizelge 4.8. Au/n-Si ve Au/PLilPCLPtBA/n-Si diyotlarının bazı ana elektriksel parametreleri.

	n	Φ_{B0} (eV)	I_0 (nA)	RR ($\times 10^4$)
Au/n-Si	2,7	0,82	6,1	4,8
Au/PLilPCLPtBA/n-Si	1,6	0,86	1,4	7,5

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, linoleik asit (Lina) ve linolenik asit (Linl) otooksidasyonu polimerik linoleik asit peroksit (PLina) ve polimerik linolenik asit peroksit (PLinl) elde edilmiştir. Linoleik asit (Lina) ve linolenik asit (Linl) otooksidasyonu oda sıcaklığında atmosfer koşullarında hava oksijeniyle gerçekleştirilmiş olup %1,10 peroksit içeren PLina ve % 1,20 peroksit içeren PLinl, %98 çözünür kısımlarına sahip yapıları elde edilmiştir.

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

PLina-g-PtBA iki bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLina miktarı sabit tutulup t-bütül akrilat miktarları değiştirilmiştir. İki bloklu graft kopolimerlerde başlangıçta eklenen t-bütül akrilat miktarı arttıkça graft kopolimerlerde bulunan poli(t-bütül akrilat) miktarı giderek artmıştır. Tersiyer bütül akrilat miktarının PLitBA-1'de %73,68; PLitBA-2'de %78,61 PLitBA-3'te %88,67 ve PLitBA-4'te iken %88,62 olarak bulunduğu $^1\text{H NMR}$ 'dan hesaplanmıştır.

PLina-g-PCL-g-PtBA üç bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLina ve ϵ -CL miktarları sabit tutulup t-bütül akrilat miktarları değiştirilmiştir. Tersiyer bütül akrilat miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerlerdeki poli t-bütül akrilat miktarı da artmaktadır. Elde edilen graft kopolimerlerde PLiPCLtBA-1'de %58,14; PLiPCLtBA-2'de %59,90; PLiPCLtBA-3'te %66,20 ve PLiPCLtBA-4'te %74,17 olarak t-bütül

akrilat miktarının bulunduğu ^1H NMR'dan hesaplanmıştır. Başlangıçta eklenen t-bütül akrilat miktarı arttıkça üç bloklu graft kopolimerlerin % polimer dönüşümü giderek artmıştır.

PLina-g-PLA-g-PtBA üç bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLina ve laktid miktarları sabit tutulup t-bütül akrilat miktarları değiştirilmiştir. Üç bloklu graft kopolimerlerde başlangıçta eklenen t-bütül akrilat miktarı arttıkça graft kopolimerlerde bulunan poli t-bütül akrilat miktarı da giderek artmıştır. PLiPLAtBA-1 graft kopolimerinde %19,37 PtBA iken, PLiPLAtBA-4 graft kopolimerde %57,59 PtBA bulunmaktadır. Polimerlerin yapısındaki % polimer miktarları ^1H NMR'dan hesaplanmıştır.

PLinl-g-PtBA iki bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLinl miktarı sabit tutulup t-bütül akrilat miktarları değiştirilmiştir. İki bloklu graft kopolimerlerde başlangıçta eklenen t-bütül akrilat miktarı arttıkça graft kopolimerlerde bulunan poli t-bütül akrilat miktarı giderek artmıştır. Tersiyer bütül akrilat miktarının PLiltBA-1'de %66, PLiltBA-2'de %84, PLiltBA-3'te %93 ve PLiltBA-4'te iken %93 olarak bulunduğu ^1H NMR'dan hesaplanmıştır. Başlangıç beslenme oranına bağlı olarak ağırlıkça %65-93 PtBA içermiştir. PLinl-g-PtBA graft kopolimerlerin mol kütleleri 23520 Da ve 41200 Da (Mn) arasında değişmektedir. Bu sonuca göre; daha yüksek miktarlardaki t-bütül akrilat daha yüksek verimli polimere neden olmaktadır.

PLinl-g-PCL-g-PtBA üç bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLinl ve ϵ -CL miktarları sabit tutulup t-bütül akrilat miktarları değiştirilmiştir. Üç bloklu graft kopolimerlerde başlangıçta eklenen t-bütül akrilat miktarı arttıkça graft kopolimerlerde bulunan t-bütül akrilat miktarı da giderek artmıştır. PLilPCLtBA-1'de %45,75; PLilPCLtBA-2'de %59,50; PLilPCLtBA-3'de %68,80 ve PLilPCLtBA-4'de ise %76,57 PtBA bulunduğu ^1H NMR'dan hesaplanmıştır. Graft kopolimerdeki PtBA miktarı arttıkça polimeri molekül ağırlığı artmaktadır. PLilPCLtBA-1 kodlu graftkopolimerin molekül ağırlığı (Mw) 21020 Da iken PLilPCLtBA-4 kodlu graft kopolimerin molekül ağırlığı 54950 Da bulunmuştur.

PLinl, PCL, PtBA, PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA), camsı geçiş sıcaklığı (Tg), erime sıcaklığı (Tm) ve bozunma sıcaklığı (Td) değerleri ölçülmüştür.

PLinl, PCL, PtBA, PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin DSC diyagramlarına göre homo poli(tersiyer bütül akrilat) (PtBA) iki bozunma sıcaklığı göstermektedir. Bunlar $T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=440^{\circ}\text{C}$ 'dir. PLinl-g-PtBA graft kopolimer örnekleri PLiltBA-1 ($T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=500^{\circ}\text{C}$), PLiltBA-2 ($T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=460^{\circ}\text{C}$), PLiltBA-3 ($T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=470^{\circ}\text{C}$) ve PLiltBA-4 ($T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=455^{\circ}\text{C}$) olduğu görülmektedir. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer örnekleri PLilPCLtBA-1 ($T_{g1}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{d1}=235^{\circ}\text{C}$, $T_{d2}=380^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d3}=470^{\circ}\text{C}$), PLilPCLtBA-2 ($T_{g1}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{d1}=235^{\circ}\text{C}$, $T_{d2}=390^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d3}=465^{\circ}\text{C}$), PLilPCLtBA-3 ($T_{g1}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$, $T_{d2}=405^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d3}=455^{\circ}\text{C}$), PLilPCLtBA-4 ($T_{g1}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$, $T_{d2}=405^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d3}=455^{\circ}\text{C}$) olduğunu görülmektedir. Yapı içindeki PLinl'nin plastikleşme etkisi açık bir şekilde PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerine PLinl bloklarının sokulmasıyla gözlenmiştir.

PLinl, PCL, PtBA, PLinl-g-PtBA ve PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimerlerin TGA diyagramlarına göre graft kopolimerlerin bozunma sıcaklığı PtBA ile benzer olduğunu görülmektedir. Poli(t-bütül akrilat) (PtBA) için üç Td değeri ($T_{d1}=240^{\circ}\text{C}$, $T_{d2}=440^{\circ}\text{C}$, $T_{d3}=780^{\circ}\text{C}$); homo poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) için iki Td değeri ($T_{d1}=60^{\circ}\text{C}$ ve $T_{d2}=325^{\circ}\text{C}$) ve polimerik linolenik asit (PLinl) için üç Td değeri ($T_{d1}=170^{\circ}\text{C}$, $T_{d2}=350^{\circ}\text{C}$, $T_{d3}=460^{\circ}\text{C}$) görülmektedir. PLinl-g-PtBA graft kopolimer örnekleri için üç Td değeri gözlenirken PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer örnekleri için dört Td değeri gözlenmiştir.

Düşük n ve yüksek RR gibi temel bazı elektriksel parametreler göz önüne alındığında MPS tipi diyotların elektriksel özelliklerinin MS diyotlara kıyasla daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Dolayısıyla PLilPCLPtBA graft kopolimer ara yüzey tabakasının Schottky diyotların elektriksel özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Graft kopolimerlerin ana ve yandal zincirlerinde değişen makromoleküler yapılar bağli olarak birçok fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özellikleri değişmektedir. Graft kopolimerlerin esnek bir sentez planlamasıyla birçok elektronik uygulamalar için oldukça ilgi çekici makromoleküler yapılar olduğu öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] E. Can, R.P. Wool, S. Küsefoğlu, “Soybean and castor oil based monomers: Synthesis and copolymerization with styrene,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, pp. 2433-2477, 2006.
- [2] R.L. Shogren, Z. Petrovic, Z. Liu, S.Z. Erhan, “Biodegradation behaviour of some vegetable oil-based polymers,” *Journal of Polymers and The Environment*, vol. 12, pp. 173-178, 2004.
- [3] B. Çakmaklı, B. Hazer, I.O. Tekin, S. Kızılgut, M. Köksal, Y. Menceloğlu, “Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene,” *Macromol. Biosci.*, vol. 4, pp. 649-655, 2004.
- [4] B. Çakmaklı, B. Hazer, I.O. Tekin, F.B. Cömert, “Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) graft copolymers: Biocompatibility and bacterial adhesion,” *Biomacromolecules*, vol. 6, pp. 1750-1758, 2005.
- [5] B. Çakmaklı, B. Hazer, I.O. Tekin, Ş. Açıkgöz, M. Can, “Polymeric linoleic acid-polyolefin conjugates: Cell adhesion and biocompatibility,” *J Am Oil Chem. Soc.*, vol. 84, pp. 73-81, 2007.
- [6] A. Allı, B. Hazer, “Poly(N-isopropyl acryl amide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol,” *Eur. Polym. Jour.*, vol. 44, pp. 1701-1713, 2008.
- [7] A. Allı, B. Hazer, “Synthesis and characterization of poly (N-isopropyl acryl amide)-g-poly(linoleic acid)/poly(linolenic acid) graft copolymers,” *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, vol. 88, pp. 255–263, 2011.
- [8] B. Hazer, “Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers,” *Biopolymers*, vol. 10, pp. 181-208, 2003.
- [9] E. Keleş, B. Hazer, “Autooxidized polyunsaturated oils/oily acids: Post-it applications and reactions with Fe(III) and adhesion properties,” *Macromol. Symp.*, vol. 269, pp. 154–160, 2008.
- [10] E. Keleş, B. Hazer, “Synthesis of segmented polyurethane based on polymeric soybean oil polyol and poly (ethylene glycol),” *J. Polym. Environ.*, vol.17, pp. 153–158, 2009.
- [11] E. Kılıçay, B. Çakmaklı, B. Hazer, E.B. Denkbaş, B. Açıkgöz, “Acetylsalicylic acid loading and release studies of the PMMA-g-polymeric oils/oily acids micro and nanospheres,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol.119, no. 3, pp. 1610-1618, 2011.
- [12] B. Çakmaklı, B. Hazer, T. Erdoğan, A.G. Mutlu, “DNA adsorption and dynamic mechanical analysis of polymeric oil/oil acid copolymers,” *J. Polym. Res.*, vol. 20, pp. 93-104, 2013.

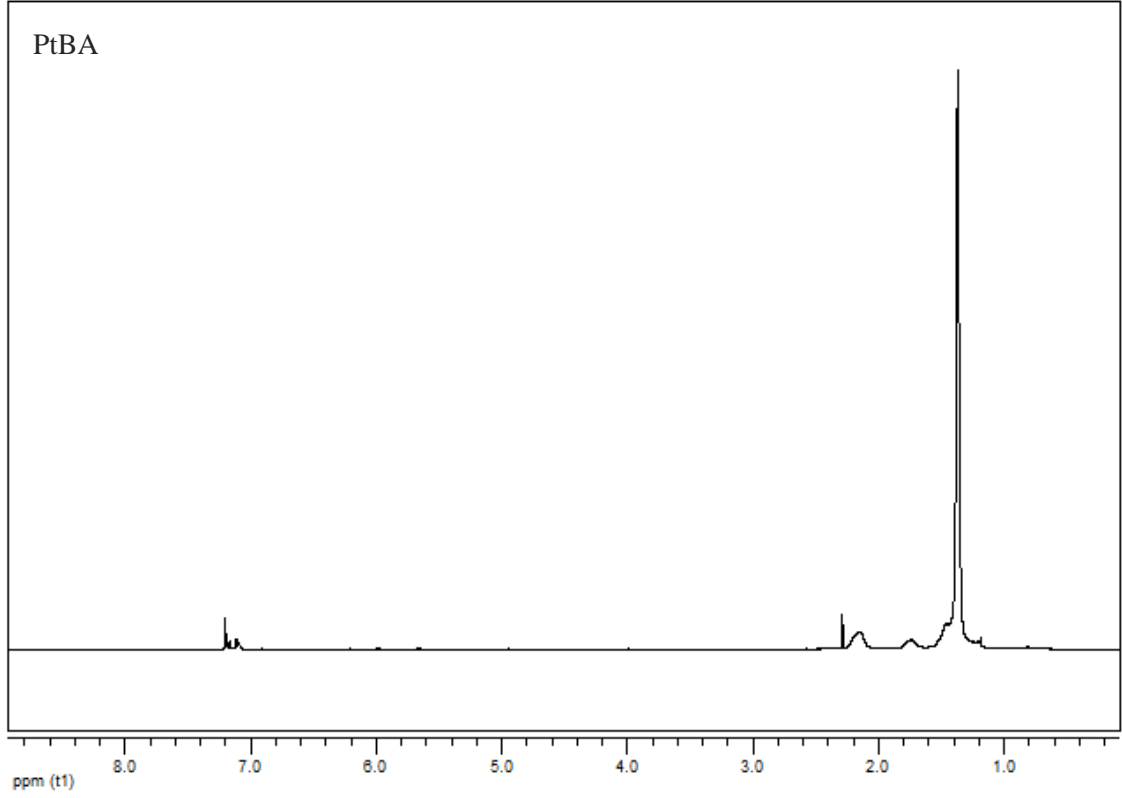
- [13] M. Acar, S. Çoban, B. Hazer, "Novel water soluble soya oil polymer from oxidized soya oil polymer and diethanol amine," *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 50, pp. 287-296, 2013.
- [14] T. Öztürk, M. Göktaş, B. Hazer, "One-Step synthesis of triarm block copolymers via simultaneous reversible-addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 117, pp.1638–1645, 2010.
- [15] T. Öztürk, İ. Cakmak, "One-step synthesis of multiphase block copolymers via simultaneous free radical and ring opening polymerization using poly(ethylene oxide) possessing azo group," *J Macromol. Sci. Part A Pure and Appl. Chem.*, vol.45, pp. 572–577, 2007.
- [16] M. Le Hellaye, C. Lefay, T.P. Davis, M.H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, "Simultaneous reversible addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 46, pp. 3058-3067, 2008.
- [17] Y.C. Yu, G. Li, K.H. Uk, J.U. Youk, "One-step synthesis of poly(alkyl methacrylate)-b-polyester block copolymers via a dual initiator route combining RAFT polymerization and ROP," *Coll. Polym. Sci.*, vol. 290, pp. 1707-1712, 2012.
- [18] M.K. Mahanthappa, F.S. Bates, M.A. Hillmyer, "Synthesis of ABA triblock copolymers by a tandem ROMP-RAFT strategy," *Macromolecules*, vol. 38, pp 7890-7894, 2005.
- [19] H. Mori, S. Masuda, T. Endo, "Ring-opening copolymerization of 10-methylene-9,10-dihydroanthryl-9-spirophenylcyclopropane via free radical and RAFT processes," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 632–639, 2008.
- [20] D.H. Han, C.Y. Pan, "Preparation and characterization of heteroarm H-shaped terpolymers by combination of reversible addition-fragmentation transfer polymerization and ring-opening polymerization," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 45, pp. 789-799, 2007.
- [21] X.W. Xu, J.L. Huang, "Synthesis and characterization of amphiphilic copolymer of linear poly(ethylene oxide) linked with [poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(epsilon-caprolactone)] using sequential controlled polymerization," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, pp. 467-476, 2006.
- [22] J. Liu, C.Y. Pan, "Synthesis and characterization of H-shaped copolymers by combination of RAFT polymerization and CROP," *Polymer*, vol. 46, pp. 11133-11141, 2005.
- [23] J. Hong, Q. Wang, Z. Fan, "Synthesis of multi block polymer containing narrow polydispersity blocks," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, pp. 57-62, 2006.
- [24] C. Cheng, E. Khoshdel, K.L. Wooley, "One-pot tandem synthesis of a core-shell brush copolymer from small molecule reactants by ring-opening metathesis and reversible addition-fragmentation chain transfer (co)polymerizations," *Macromolecules*, vol. 4, pp. 2289-2292, 2007.
- [25] Y. You, C. Hong, W. Wang, W. Lu, C.Y. Pan, "Preparation and characterization of thermally responsive and biodegradable block copolymer comprised of PNIPAAm and PLA by combination of ROP and RAFT methods," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 9761-9797, 2004.

- [26] C. Chang, H. Wei, C.Y. Quan, Y.Y. Li, J. Liu, Z.C. Wang, S.X. Cheng, X.Z. Zhang, R.X. Zhuo, "Fabrication of thermosensitive PCL-PNIPAAm-PCL triblock copolymeric micelles for drug delivery," *J Polym Sci. Part A Polym Chem.*, vol. 46, pp. 3048-3057, 2008.
- [27] P.J. Shi, Y.G. Li, C.Y. Pan, "Block and star block copolymers by mechanism transformation-X. Synthesis of poly(ethylene oxide) methyl ether/polystyrene/poly(L-lactide) ABC miktoarm star copolymers of by combination of RAFT and ROP," *Eur. Polym. J.*, vol. 40, pp. 1283-1290, 2004.
- [28] B. Luan, B.Q. Zhang, C.Y. Pan, "Synthesis and characterizations of well-defined branched polymers with AB(2) branches by combination of RAFT polymerization and ROP as well as ATRP," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, pp. 549-560, 2006.
- [29] X.Q. Xu, Z.F. Jia, R.M. Sun, J.L. Huang, "Synthesis of well-defined, brush-type, amphiphilic [poly(styrene-co-2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(epsilon-caprolactone)] - b - poly(ethylene oxide)- b - [poly(styrene - co-2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(epsilon-caprolactone)] and its aggregation behavior in aqueous media," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, pp. 4396-4408, 2006.
- [30] A. Allı, S. Allı, C.R. Becer, B. Hazer, "One-pot synthesis of poly(linoleic acid)-g-poly(styrene)-g-poly(ε-caprolactone) graft copolymers," *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, vol. 91, pp. 849-858, 2014.
- [31] S. Allı, R.S. Tıǧlı Aydın, A. Allı, B. Hazer, "Biodegradable poly(ε-caprolactone)-based graft copolymers: Via poly(linoleic acid): In vitro enzymatic evaluation," *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, vol. 92, pp. 449-458, 2015.
- [32] A. Allı, T. Şanal, B. Hazer, "Redox polymerization of N-isopropyl acrylamide by using hydroxylated soy oil polymer," *Tur. Jour. Chem.*, vol. 39, pp. 382-394, 2015.
- [33] H. Çulcu, A. Allı, S. Allı, M. Gökçen, "Synthesis and characterization of poly (linoleic acid)-g-poly (methyl methacrylate) graft copolymer with applying in Au/PLiMMA/n-Si diode," *Mat. Sci. Semi cond. Process.*, vol. 31, pp. 639-643, 2015.
- [34] M. Yasan, M. Gökçen, A. Allı, S. Allı, "Electrical characterization of Au/poly (linoleic acid)-g-poly(methyl methacrylate) (PLiMMA)/n-Si diode in dark and under illumination," *Current Applied Physics*, vol. 15, pp. 14-17, 2015.
- [35] A. Allı, S. Allı, C.R. Becer, B. Hazer, "Nitroxide-mediated copolymerization of styrene and pentafluorostyrene initiated by polymeric linoleic acid," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 118, no. 2, pp. 279-287, 2015.
- [36] A.E. Bailey, *Bailey's industrial oil and fat products*, New York: Wiley, 1996.
- [37] K. Matyjaszewski, J.H. Xia, "Atom transfer radical polymerization," *Chem Rev*, vol. 101, pp. 2921-2990, 2001.
- [38] C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth, "New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations," *Chem Rev*, vol. 101, pp. 3661-3688, 2001.
- [39] R.T.A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y.K. Chong, G. Moad, S.H. Thang, "Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain

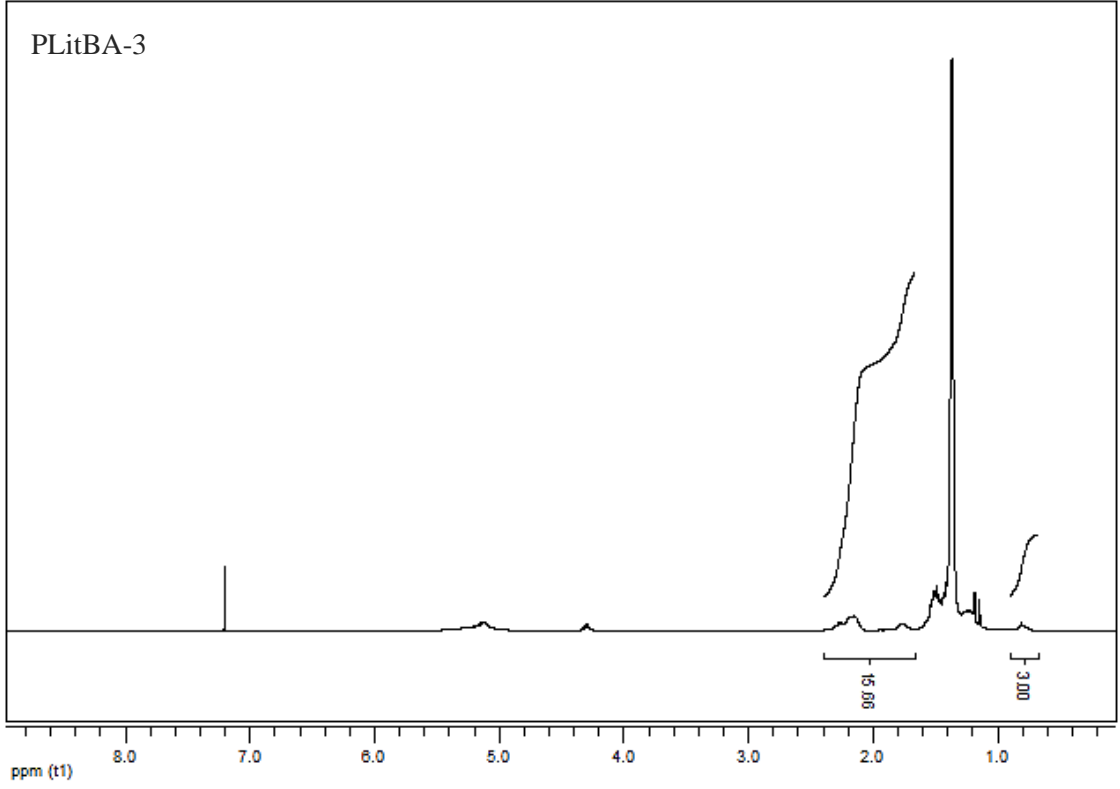
- transfer (raft polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 21, pp. 6977-6980, 1999.
- [40] H.R. Allcock, F.W. Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, New Jersey, First Edition, *Prentice-Hall*, 1981.
- [41] M. Saçak, *Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi*, 2002.
- [42] A. Kumar, R.K. Gupta, *Fundamentals of Polymers*, New York, *The McGraw-Hill Companies Inc.*, 1998.
- [43] M.H. Chisholm, J.C. Gallucci, K.T. Quisenberry, Z. Zhou, “Complexities in the ring-opening polymerization of lactide by chiral salen aluminum initiators,” *Inorganic Chemistry*, vol. 47, pp. 2613-24, 2008.
- [44] K. Coşkun, “Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle iletken polimerlerin sentezi ve membran uygulamaları,” *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2009.
- [45] S. Tuncagil, D. Odaci, S. Varis, S. Timur, “Electrochemical polymerization of 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1 H-pyrrole as a novel immobilization platform for microbial sensing,” *Bioelectrochemistry*, vol. 76, no.1-2, 169-174, 2009.
- [46] S. Uzun, “Anilin, 3-Metil tiyofen ve pirol monomerlerinin asidik ortamlardaki davranışları ve kimyasal polimerizasyonları,” *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Tokat, 2006.
- [47] T. Subbiah, G.S. Bhat, R.W. Tock, S. Parameswaran, and S.S. Ramkumar, “Electrospinning of Nanofibers,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 96, pp. 557-569, 2005.
- [48] G.S Kozanoğlu, “Elektrospining yöntemi ile nanolif üretim teknolojisi,” *Yüksek Lisans tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2006.
- [49] M. Gökçen, M. Yıldırım, A. Demir, A. Allı, S. Allı, B. Hazer, “UV illumination effects on electrical characteristics of metal–polymer–semiconductor diodes fabricated with new poly(propylene glycol)-b-polystyrene block copolymer” *Composites: Part B*, vol. 57, pp. 8-12, 2014.
- [50] A. Allı, Y. Arı, M. Gökçen, “Novel poly(linolenic acid) graft copolymers: Synthesis, characterization and electrical properties,” *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 93, pp. 895-904, 2016.

7. EKLER

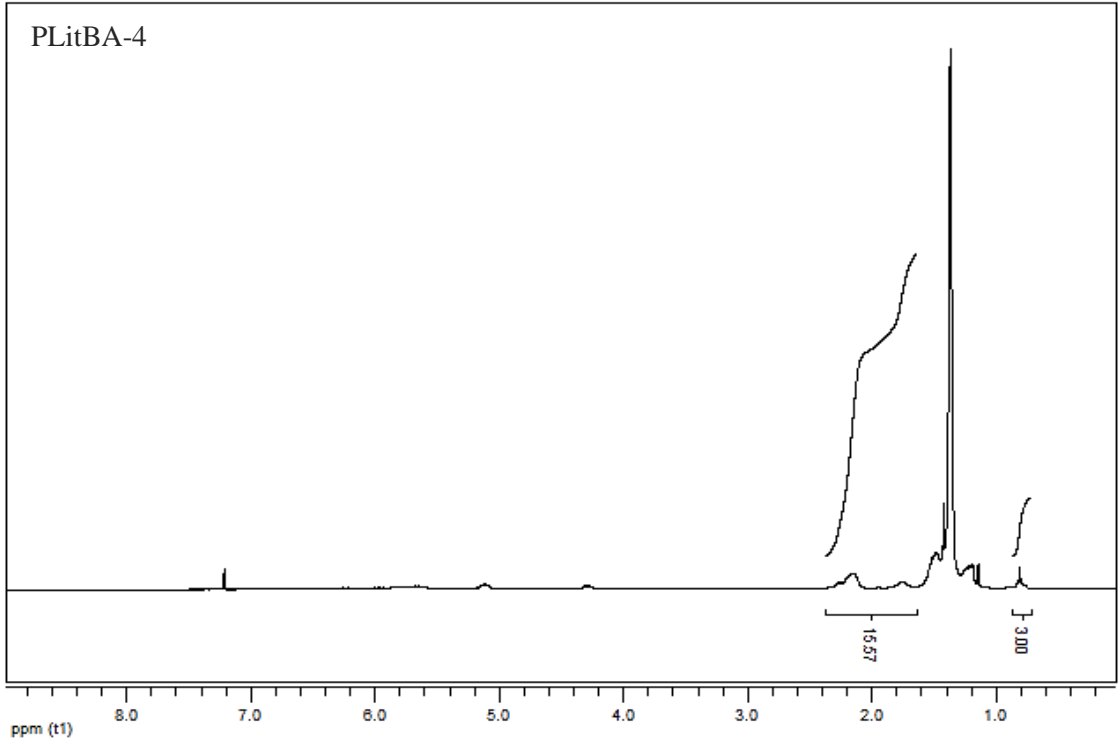
EK-1. ^1H NMR SPEKTRUMLARI



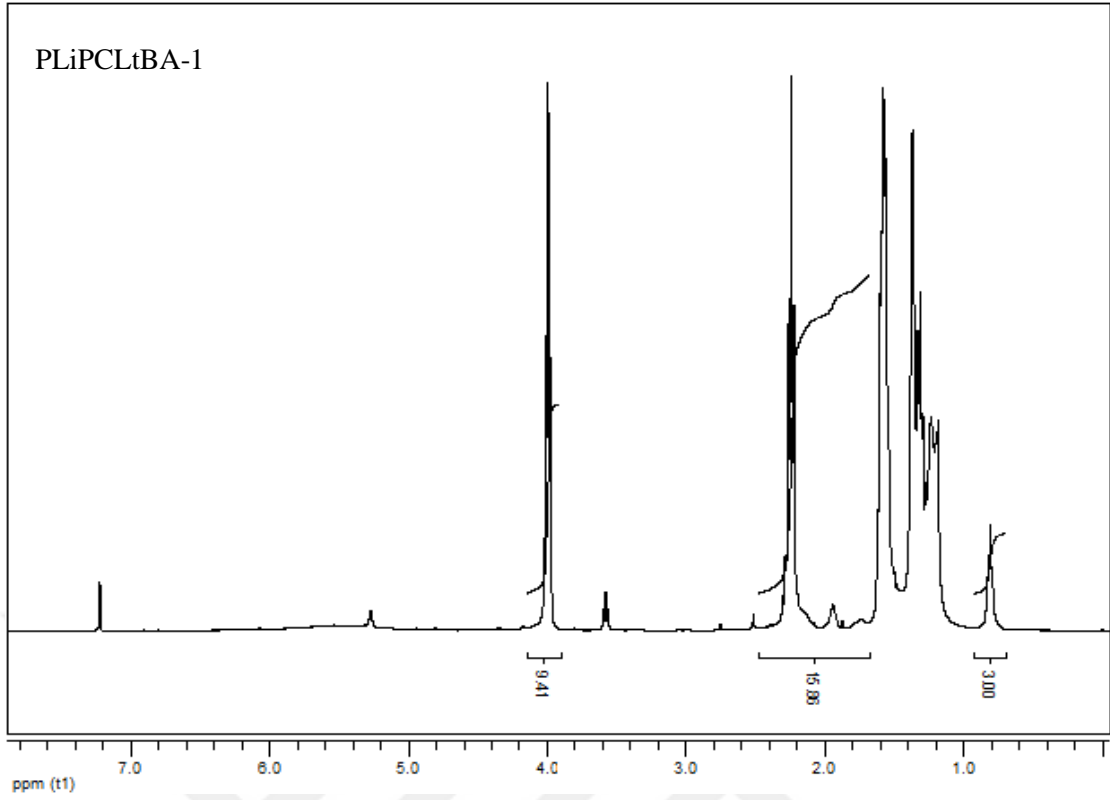
Şekil 1.A. Poli (tersiyer bütül akrilat) ^1H NMR spektrumu (PtBA).



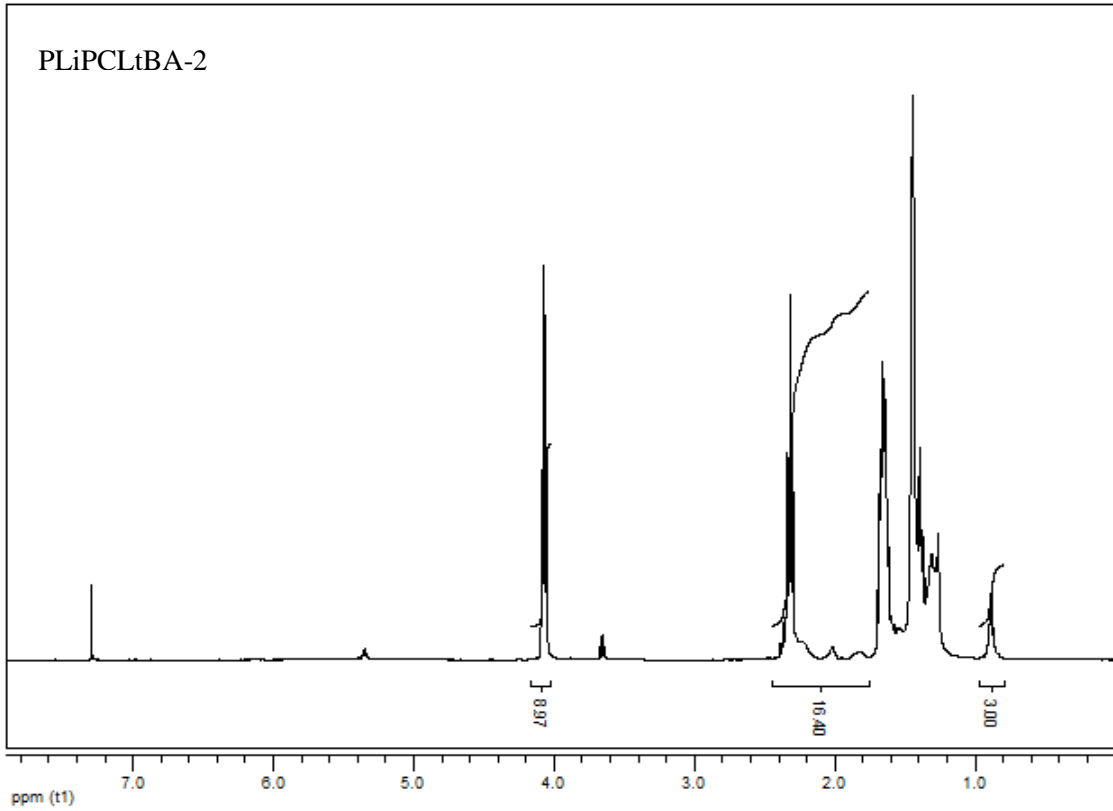
Şekil 2.A. PLina-g-PtBA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLitBA-3).



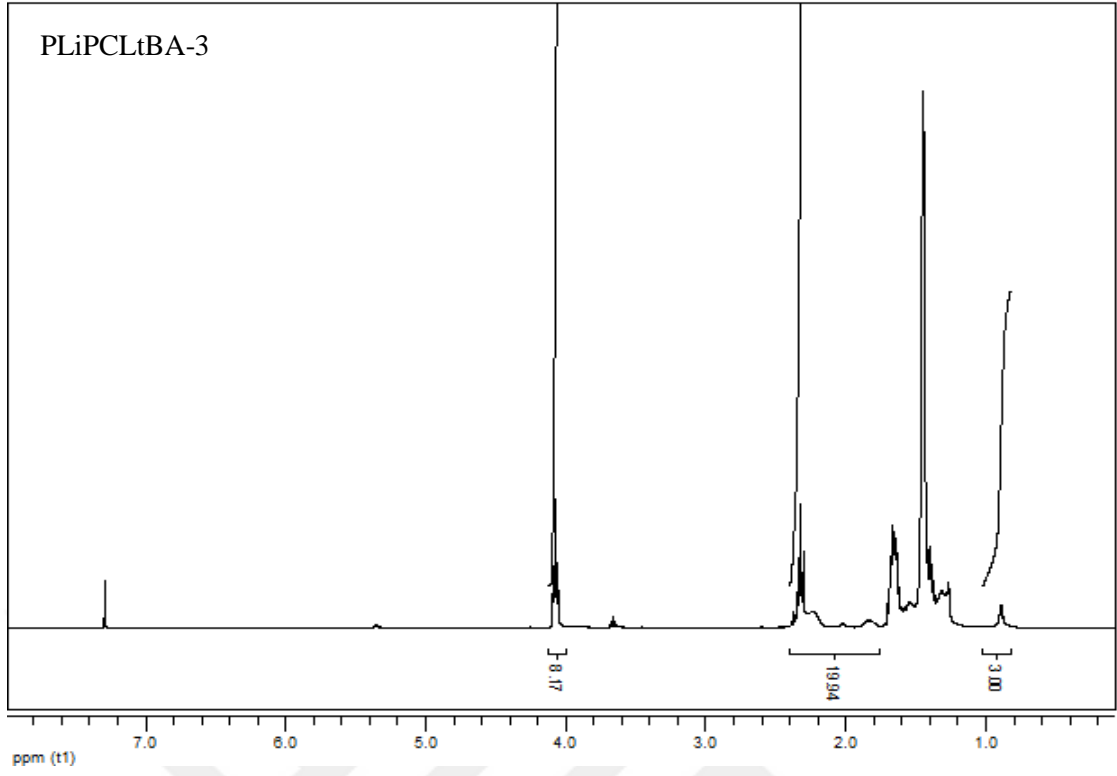
Şekil 3.A. PLina-g-PtBA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLitBA-4).



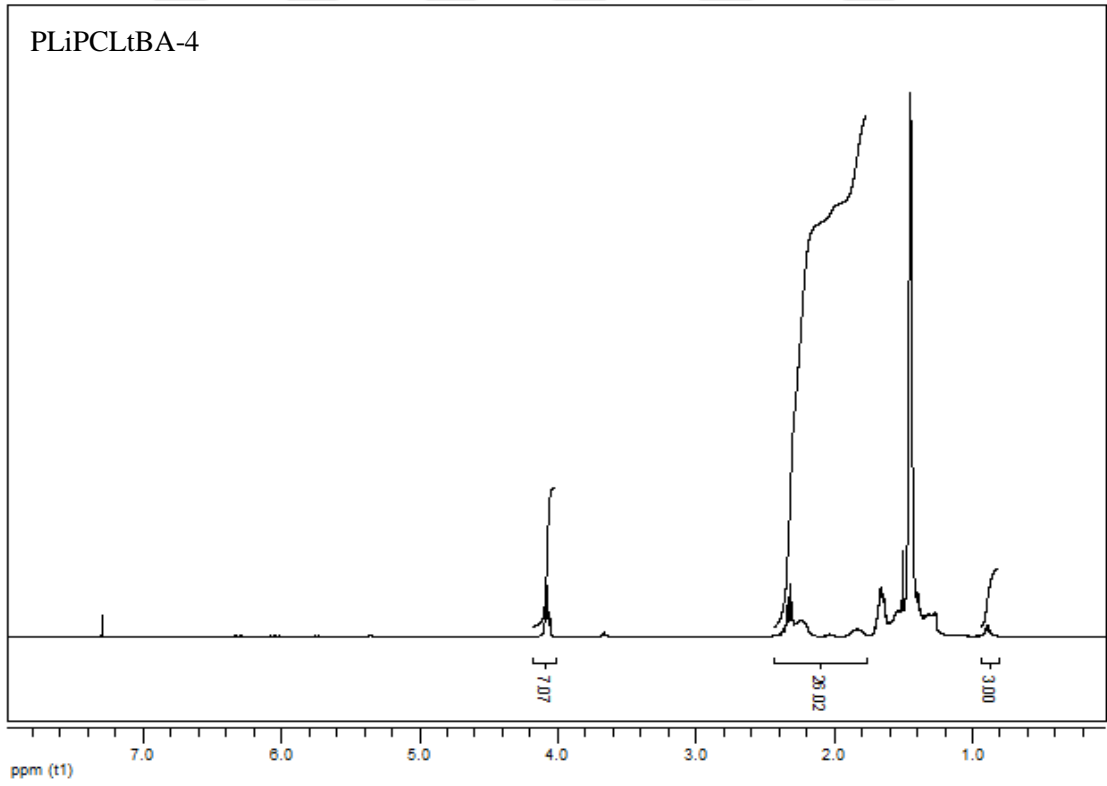
Şekil 4.A. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-1).



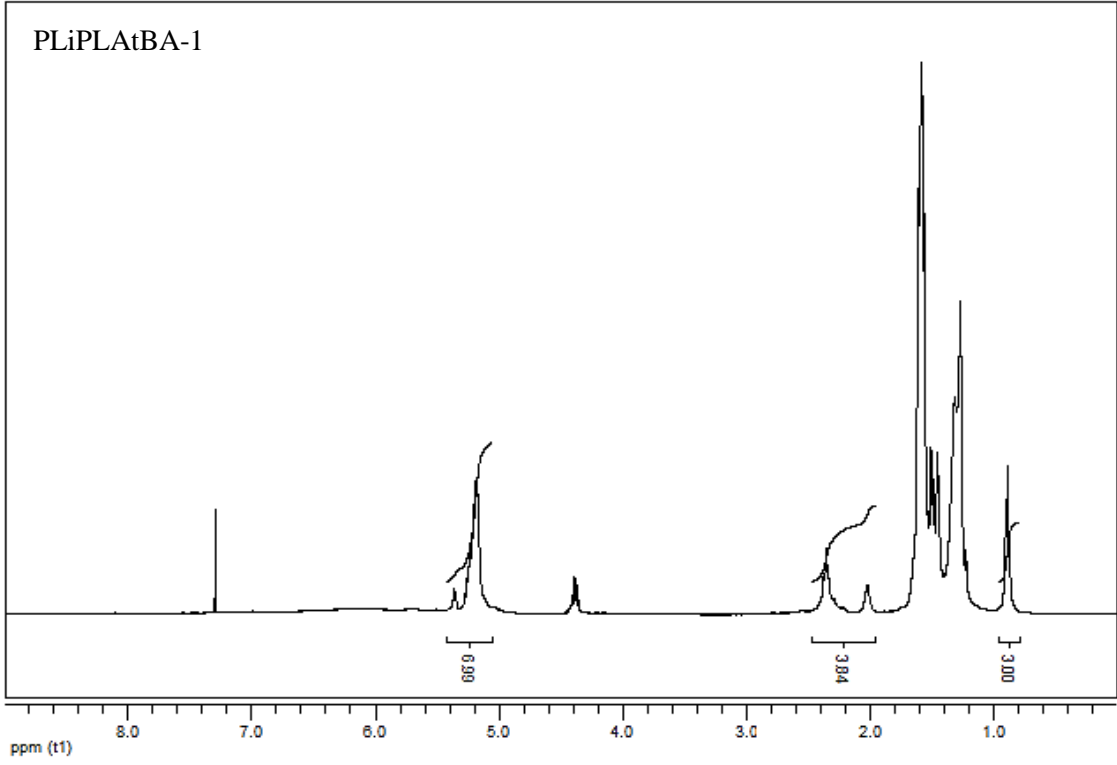
Şekil 5.A. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-2).



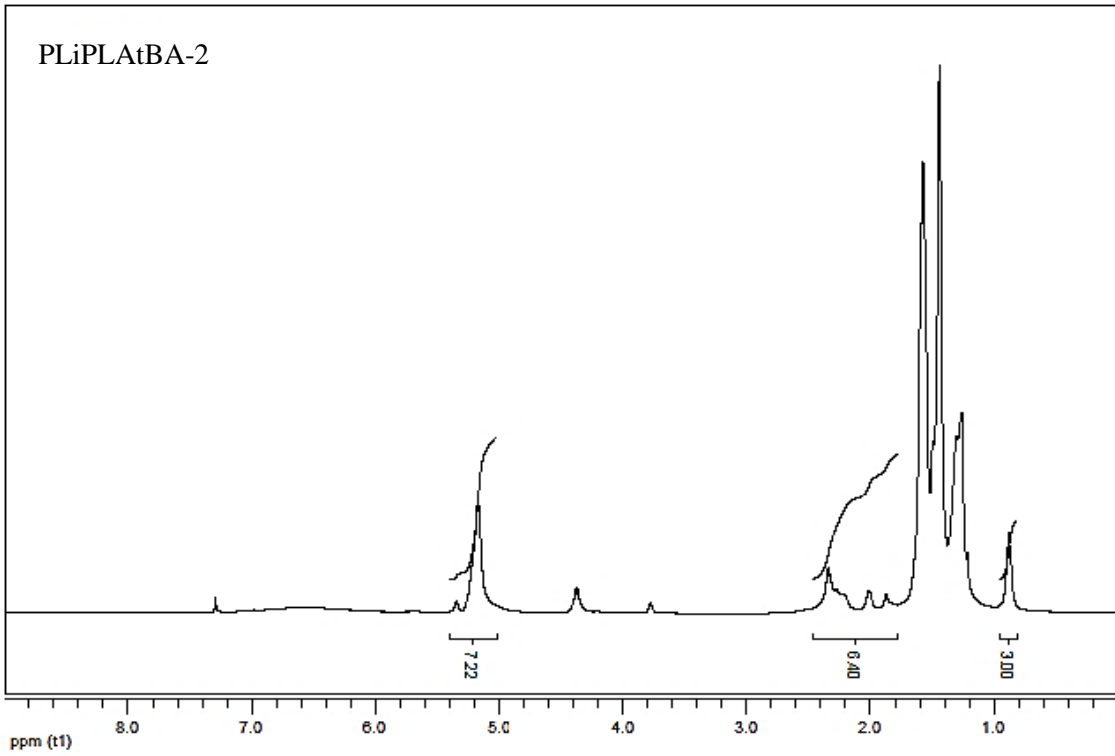
Şekil 6.A. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-3).



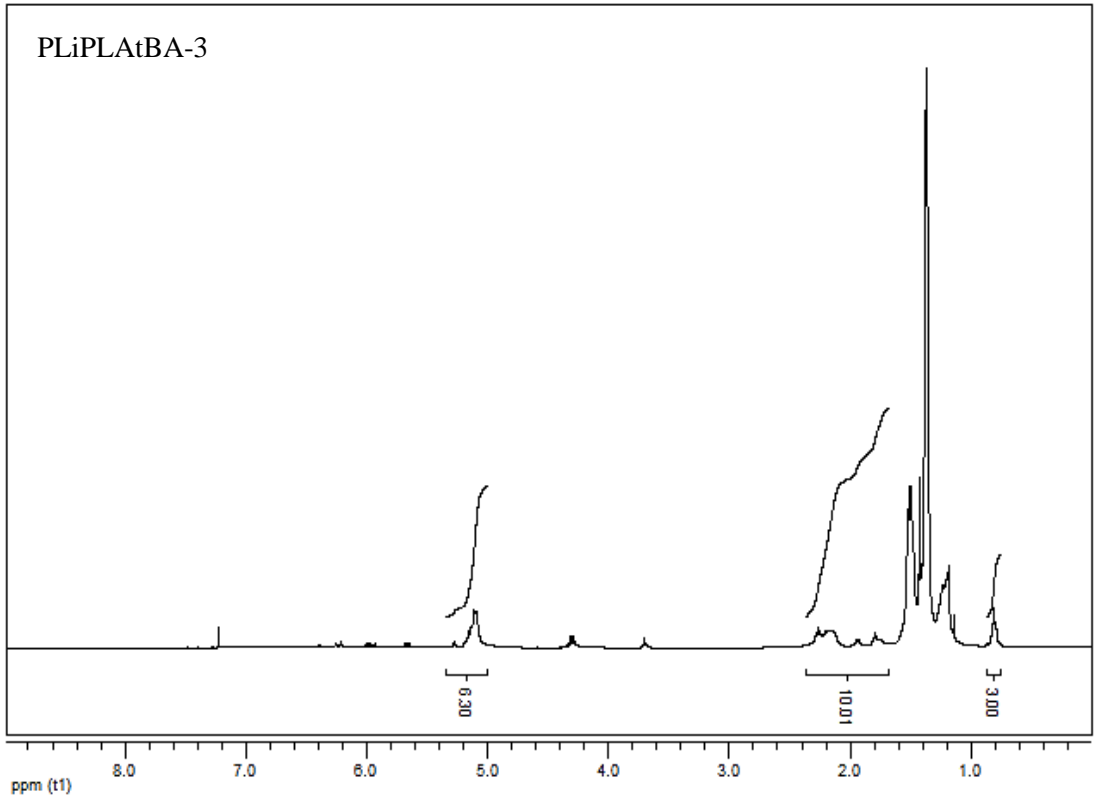
Şekil 7.A. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-4).



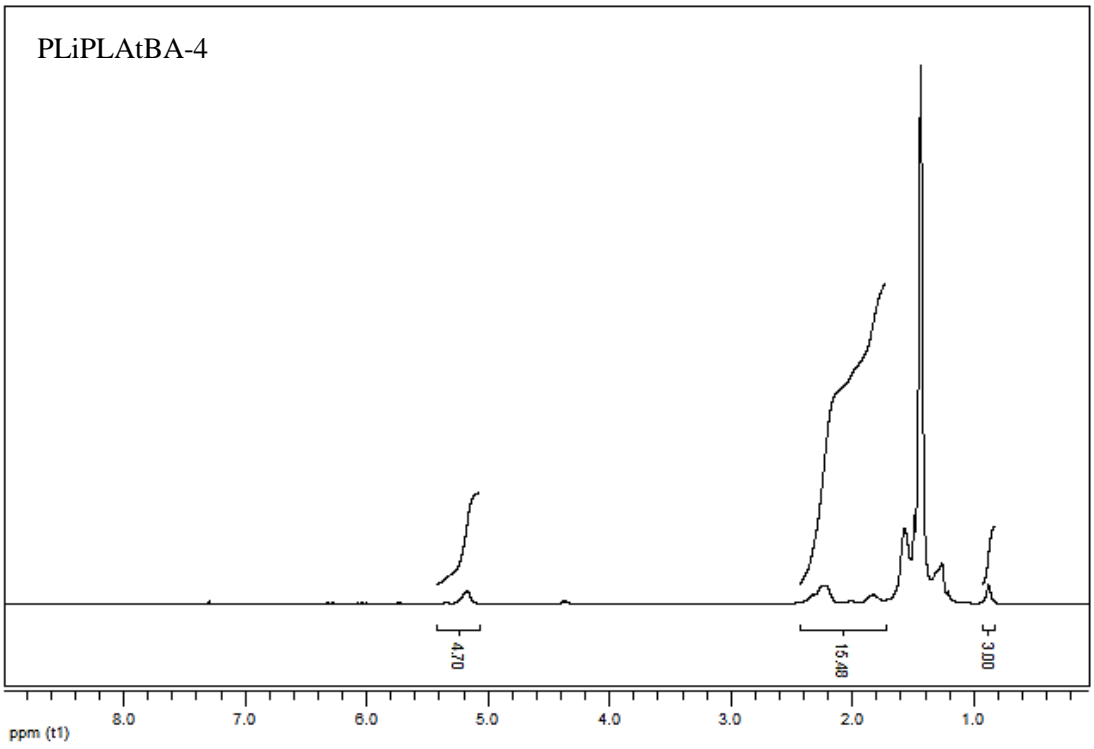
Şekil 8.A. PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiPLAtBA-1).



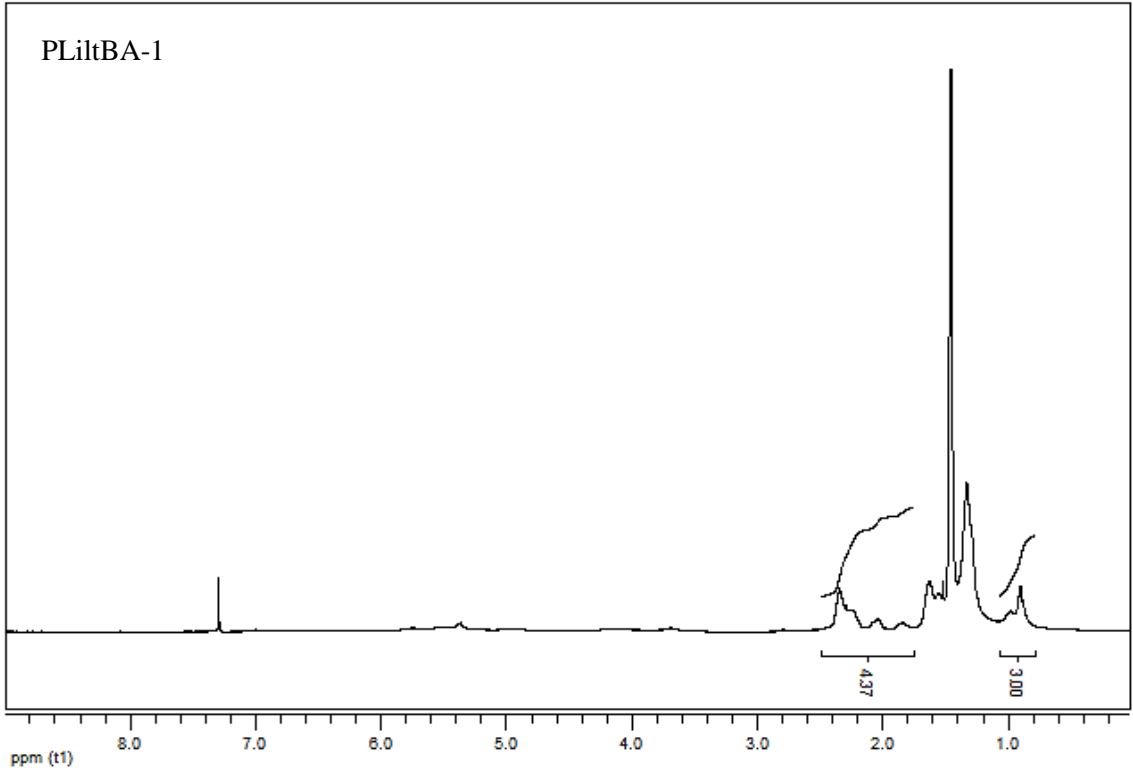
Şekil 9.A. PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiPLAtBA-2).



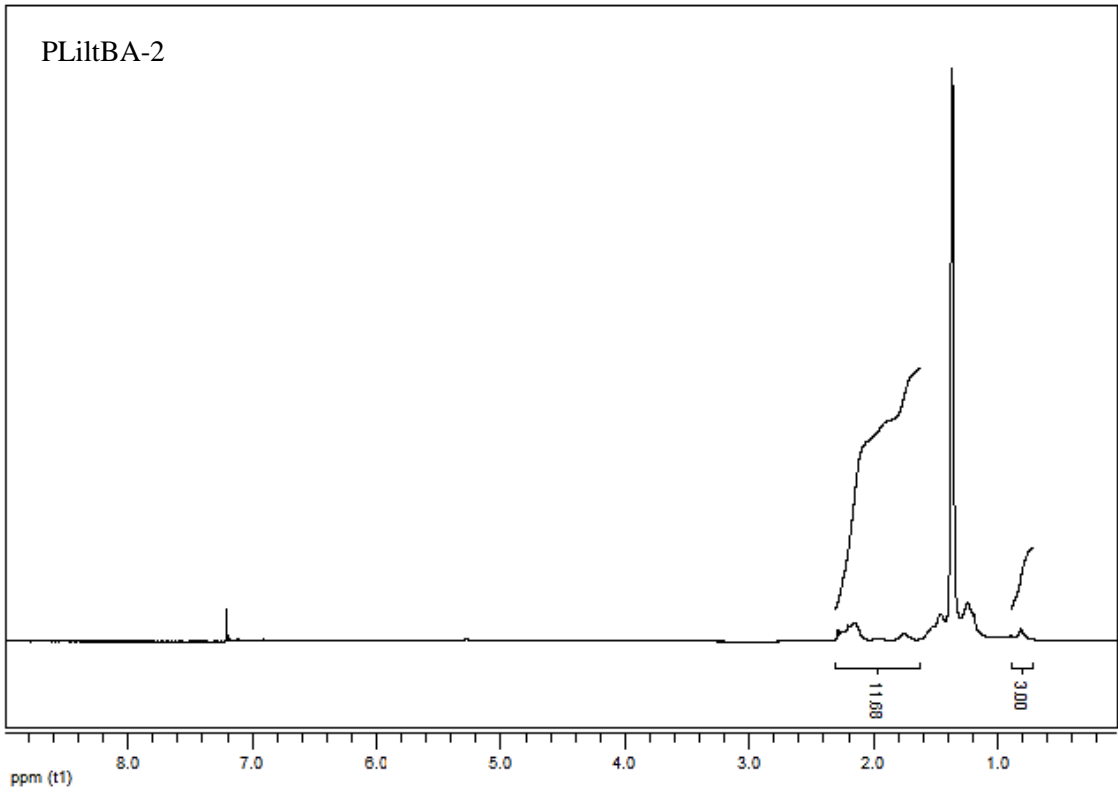
Şekil 10.A. PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiPLAtBA-3).



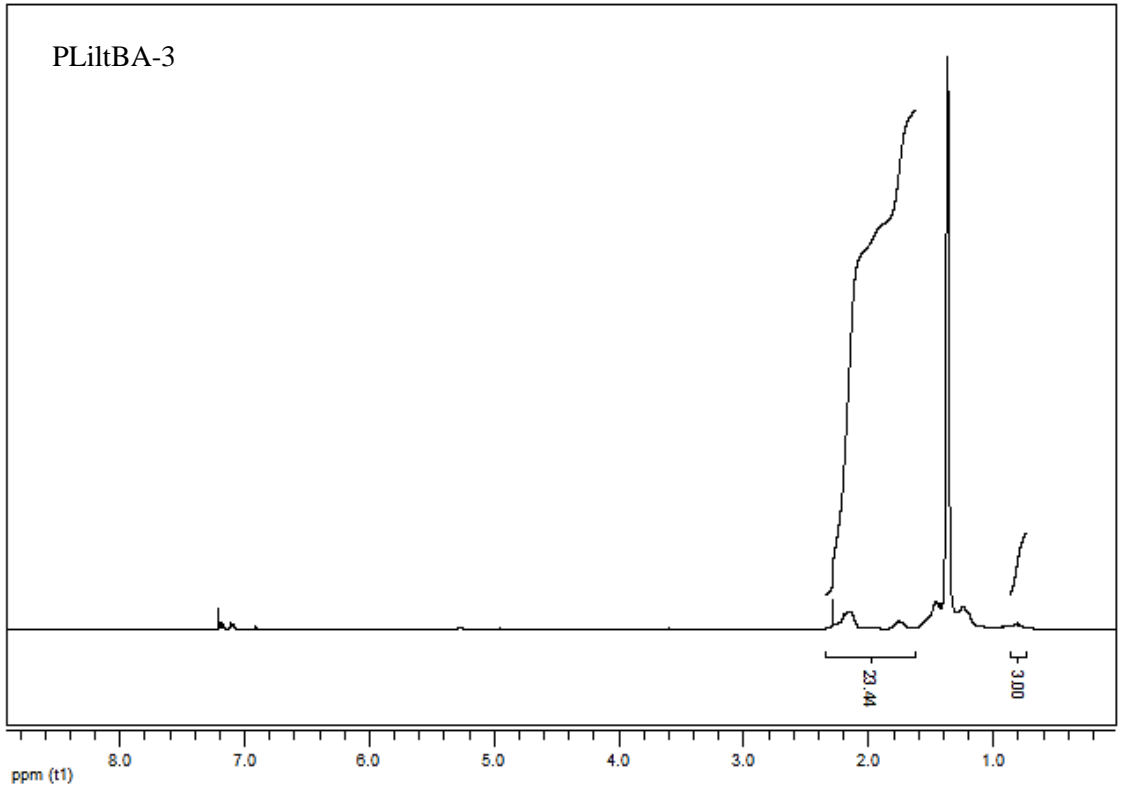
Şekil 11.A. PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiPLAtBA-4).



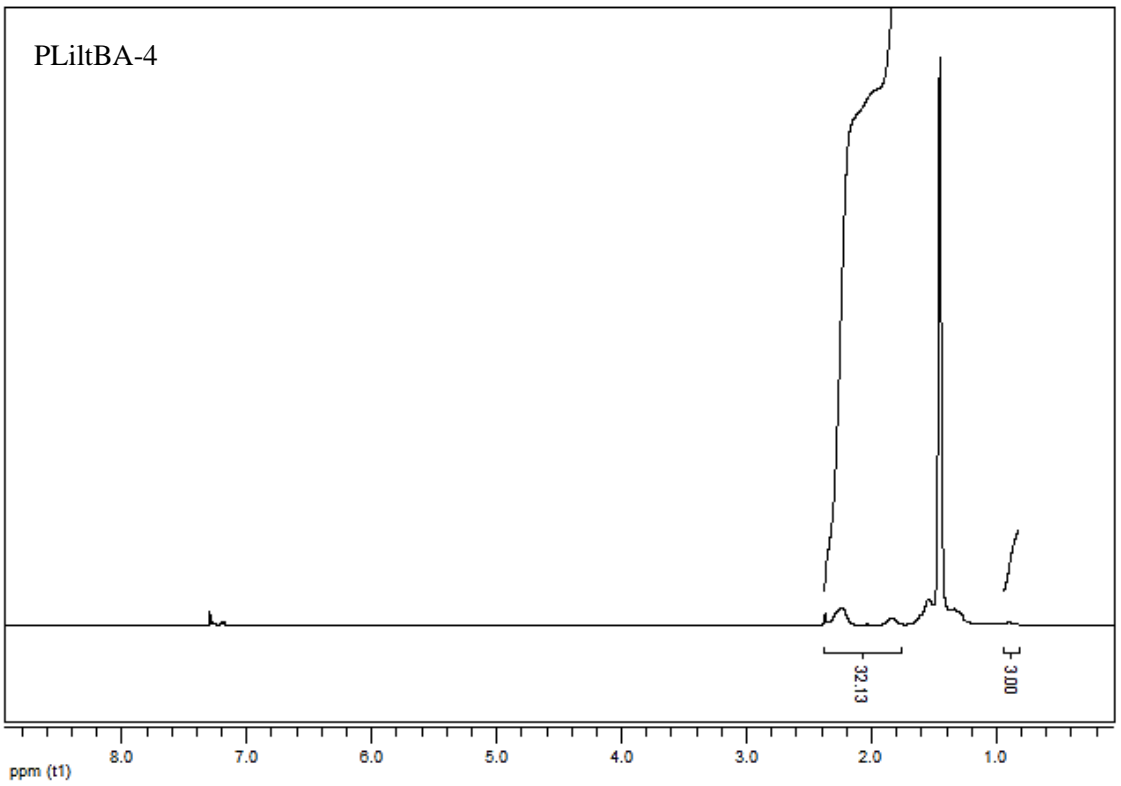
Şekil 12.A. PLinl-g-PtBA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiltBA-1).



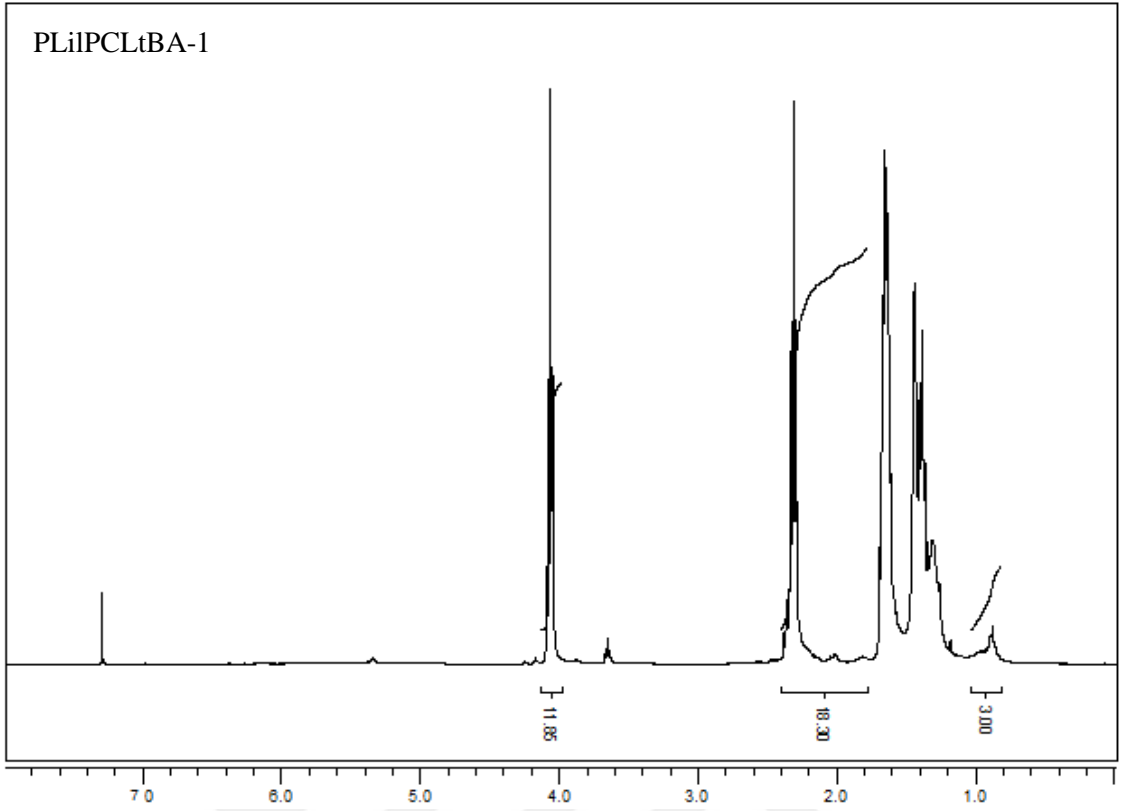
Şekil 13.A. PLinl-g-PtBA graft kopolimer ¹H NMR spektrumu (PLiltBA-2).



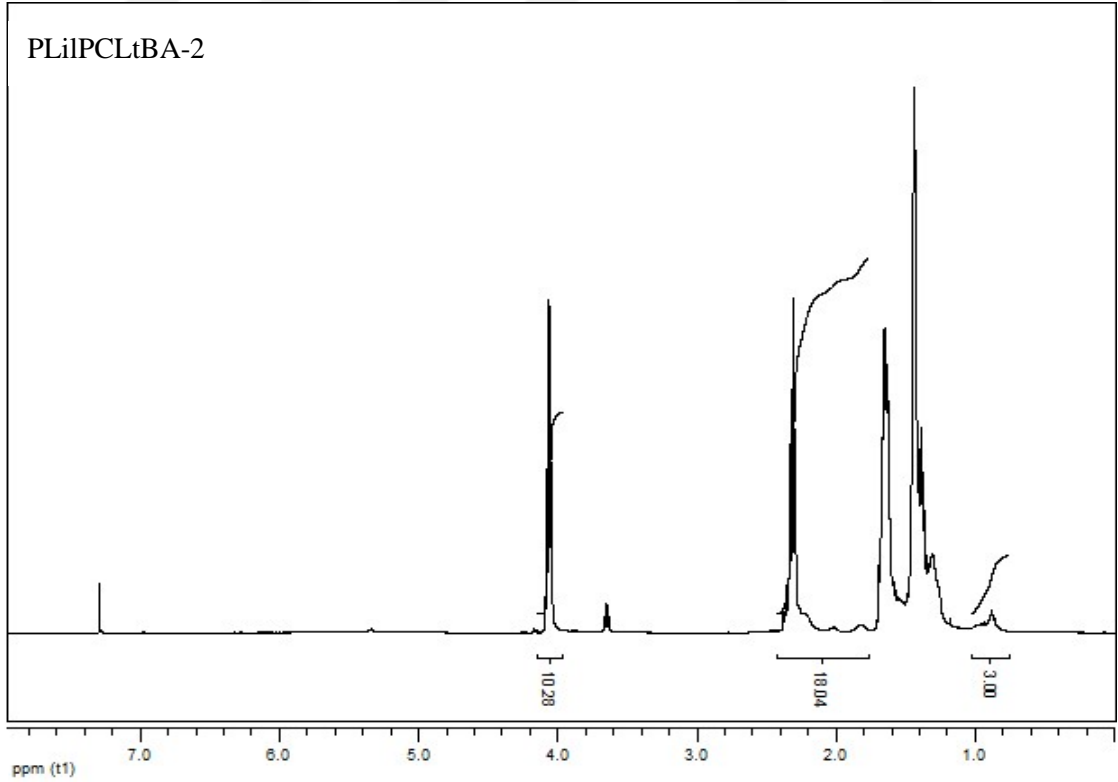
Şekil 14.A. PLinI-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PLiltBA-3).



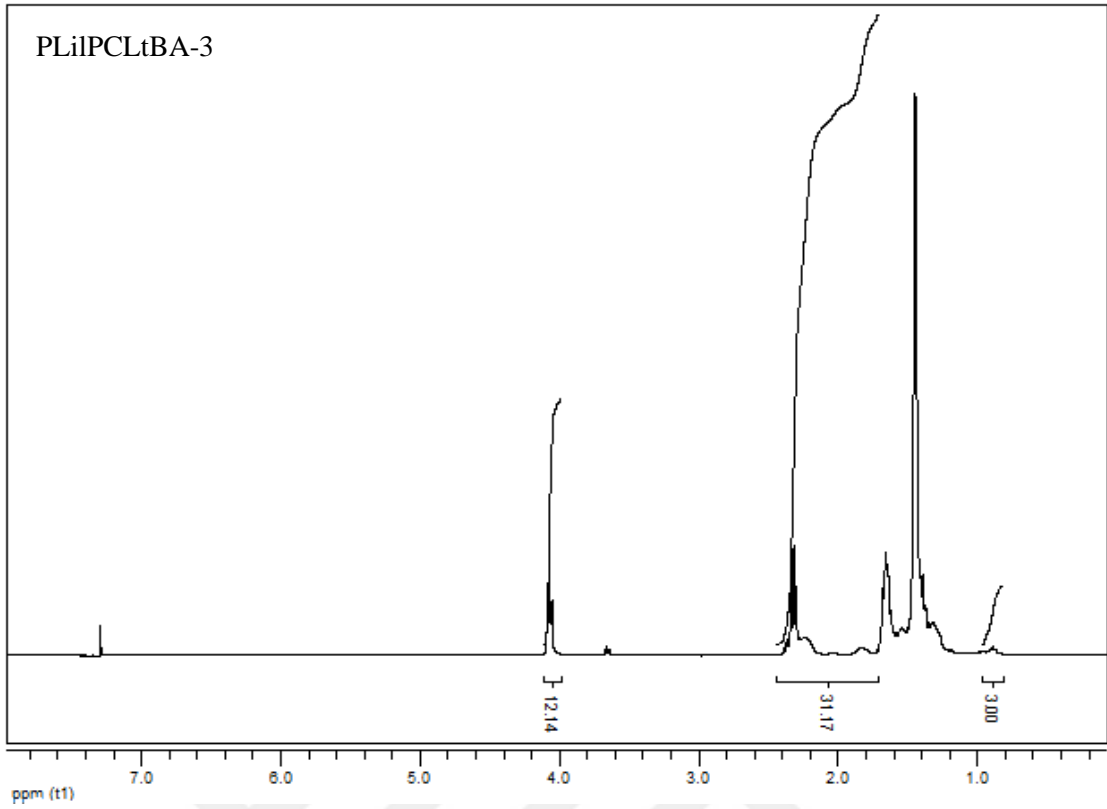
Şekil 15.A. PLinI-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PLiltBA-4).



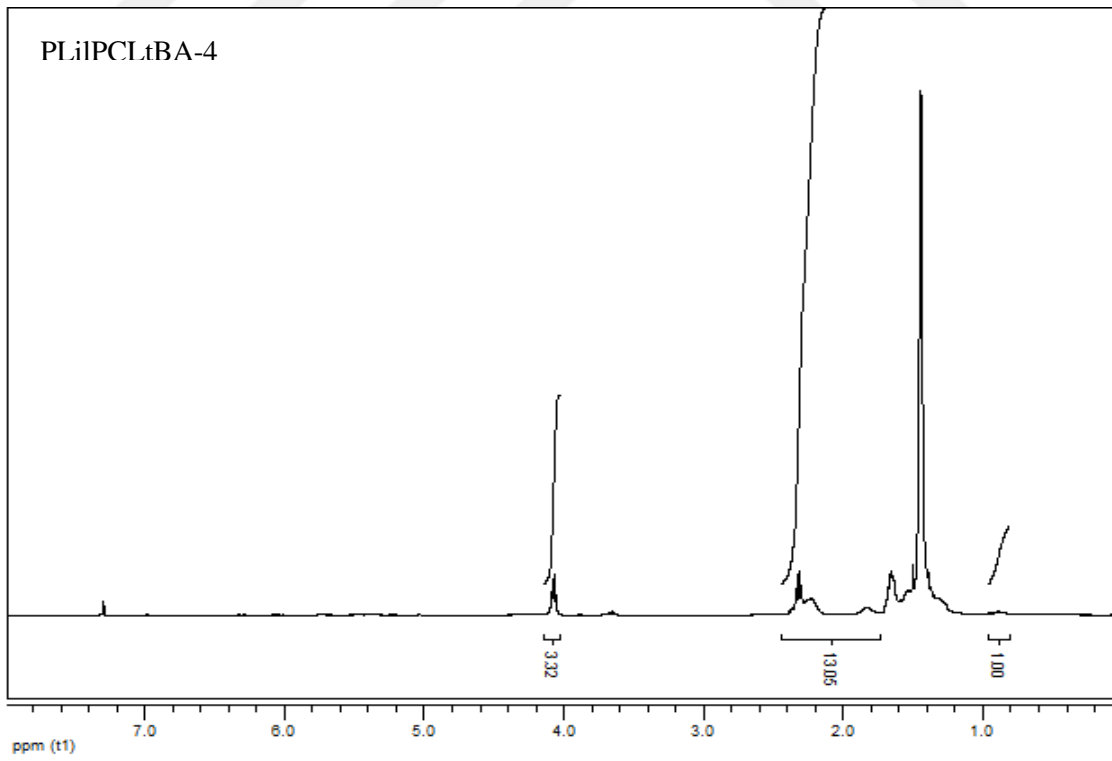
Şekil 16.A PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PLilPCLtBA-1).



Şekil 17.A PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PLilPCLtBA-2).

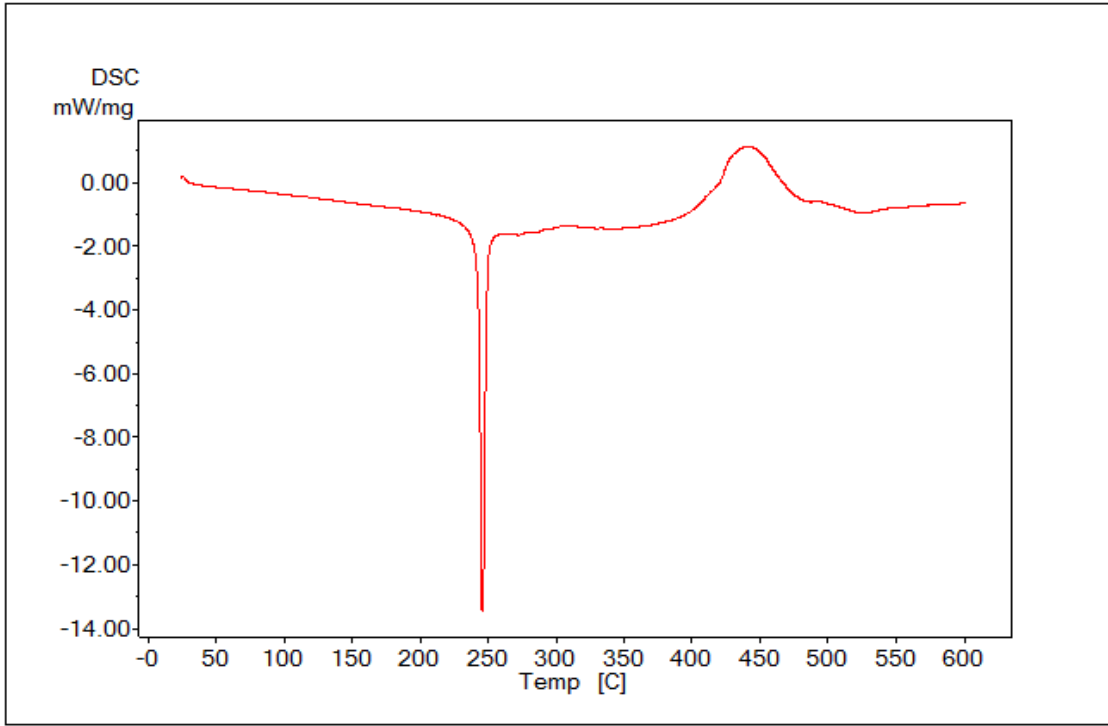


Şekil 18.A. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-3).

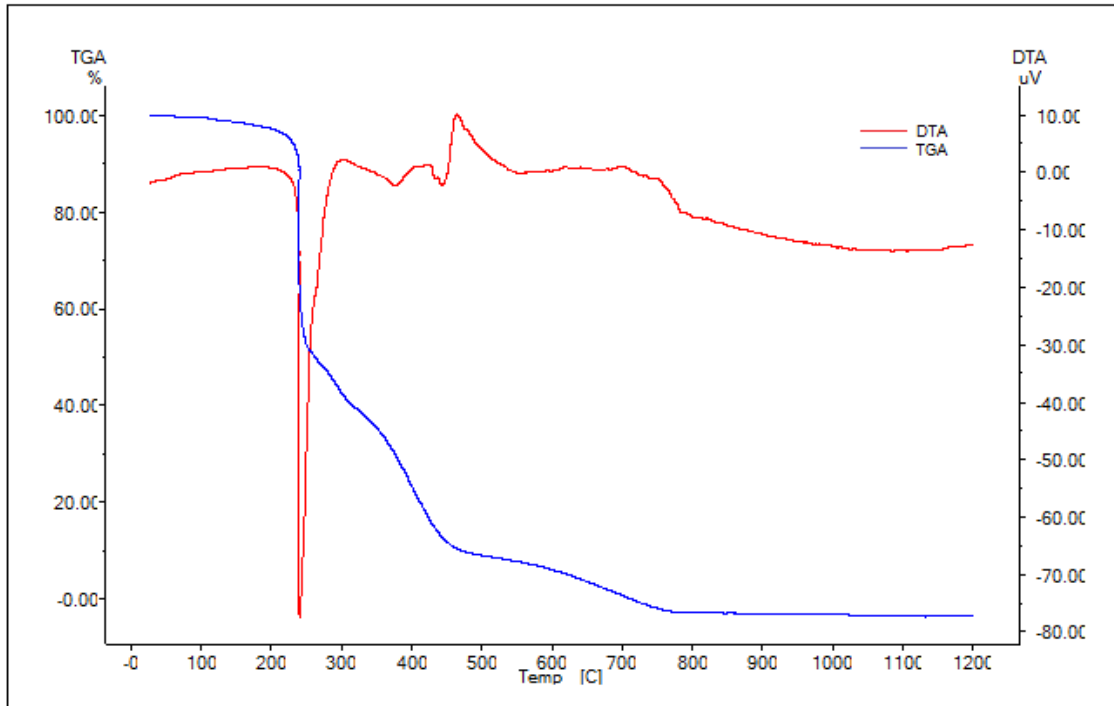


Şekil 19.A. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer ^1H NMR spektrumu (PLiPCLtBA-4).

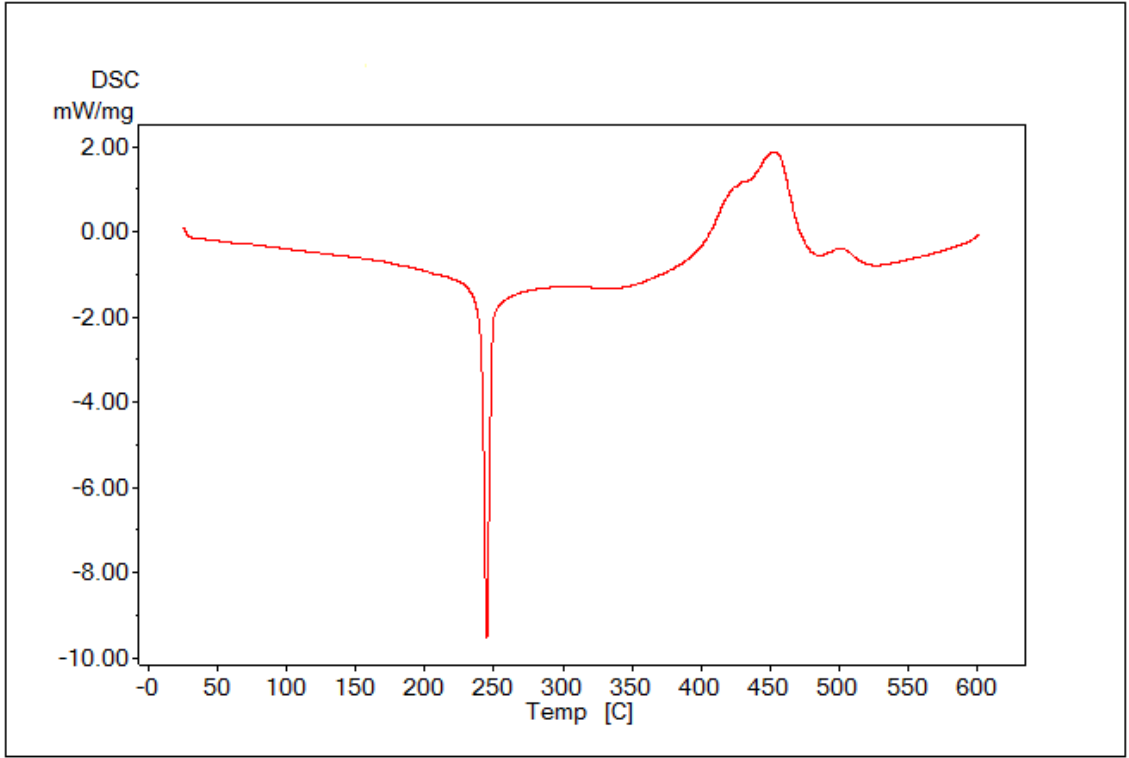
EK-2. DSC VE TGA DİYAGRAMLARI



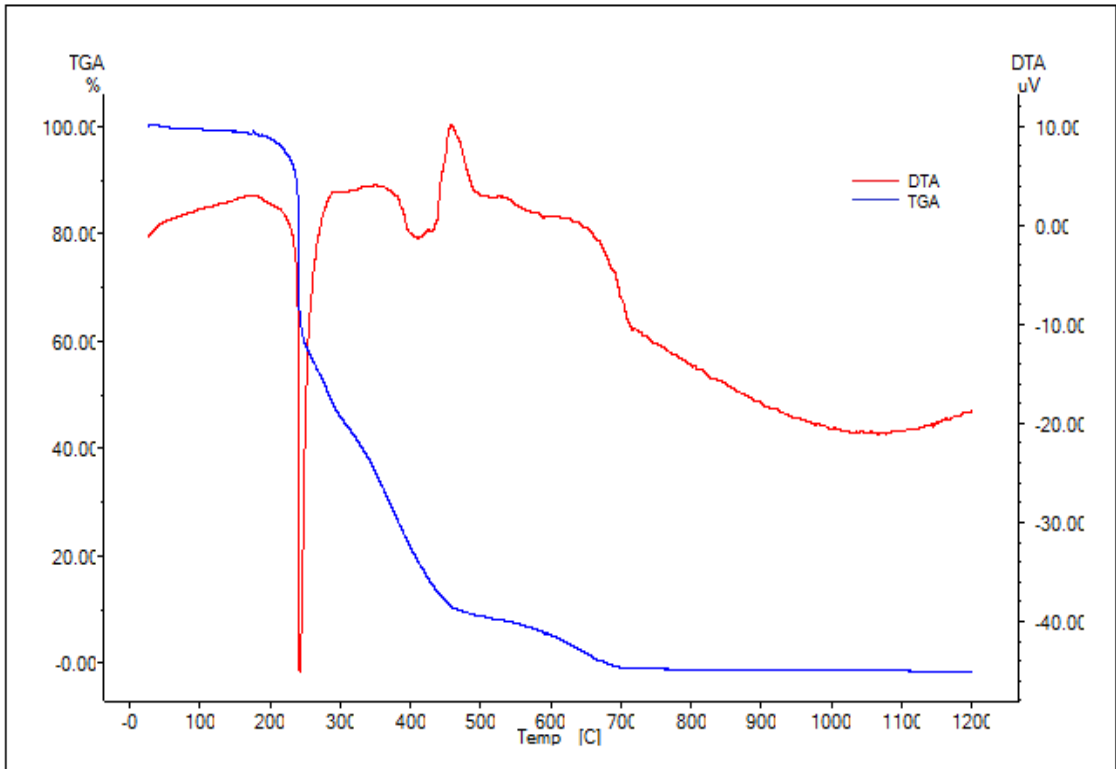
Şekil 1.B Poli tersiyer bütül akrilat DSC diyagramı (PtBA).



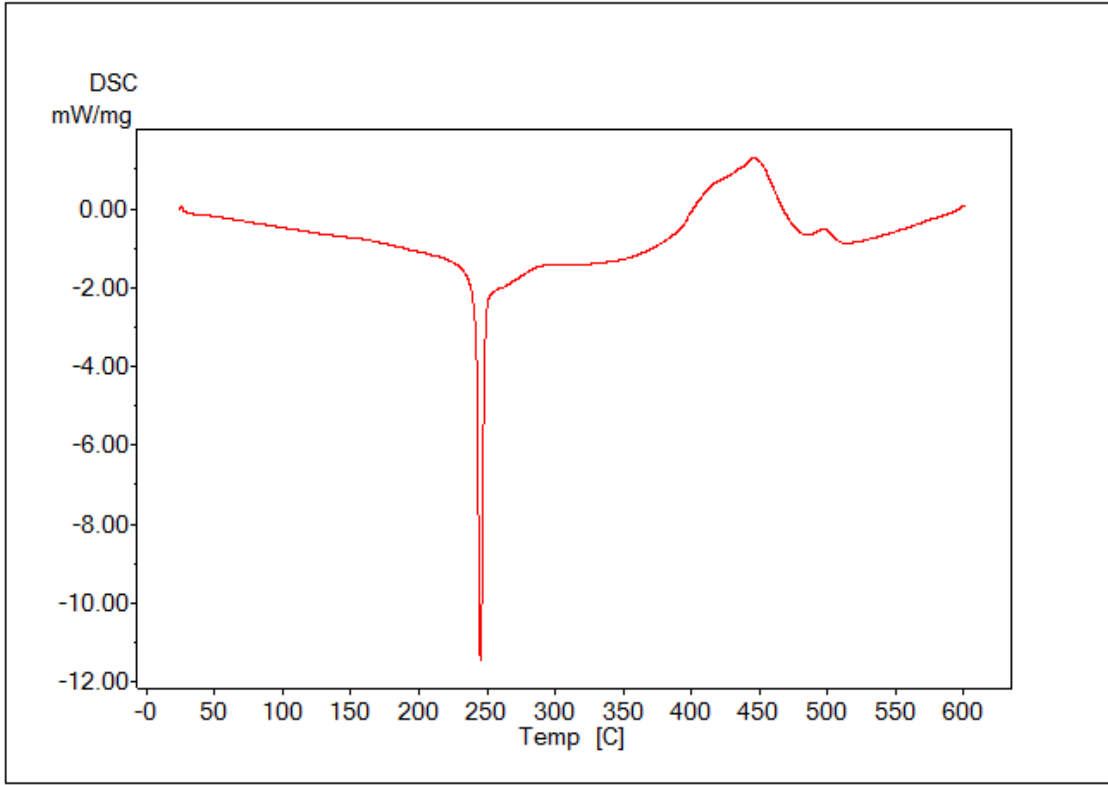
Şekil 2.B. Poli tersiyer bütül akrilat TGA diyagramı (PtBA).



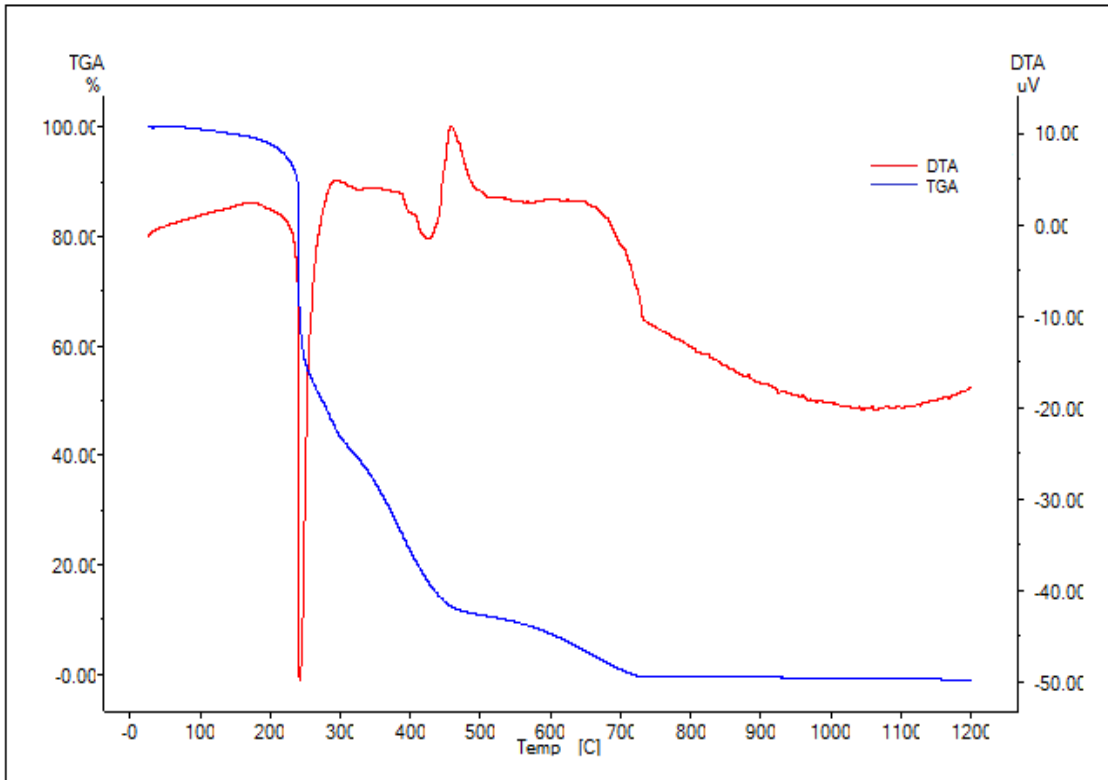
Şekil 3.B. PLina-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLitBA-3).



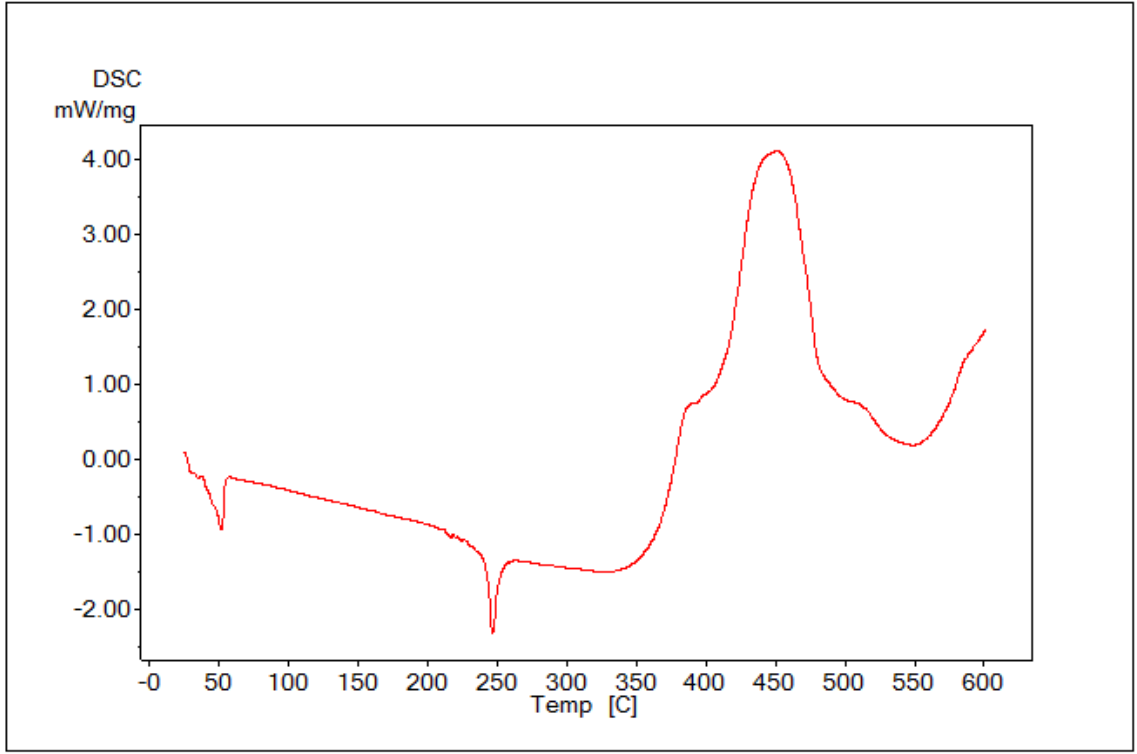
Şekil 4.B. PLina-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLitBA-3).



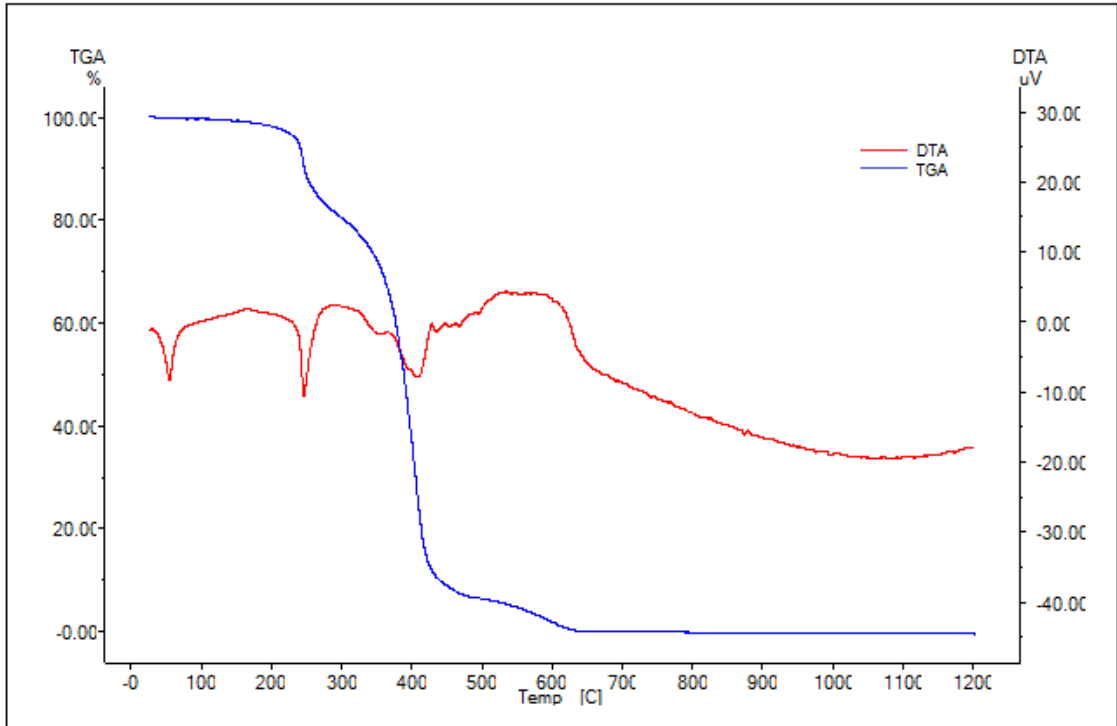
Şekil 5.B. PLina-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLitBA-4).



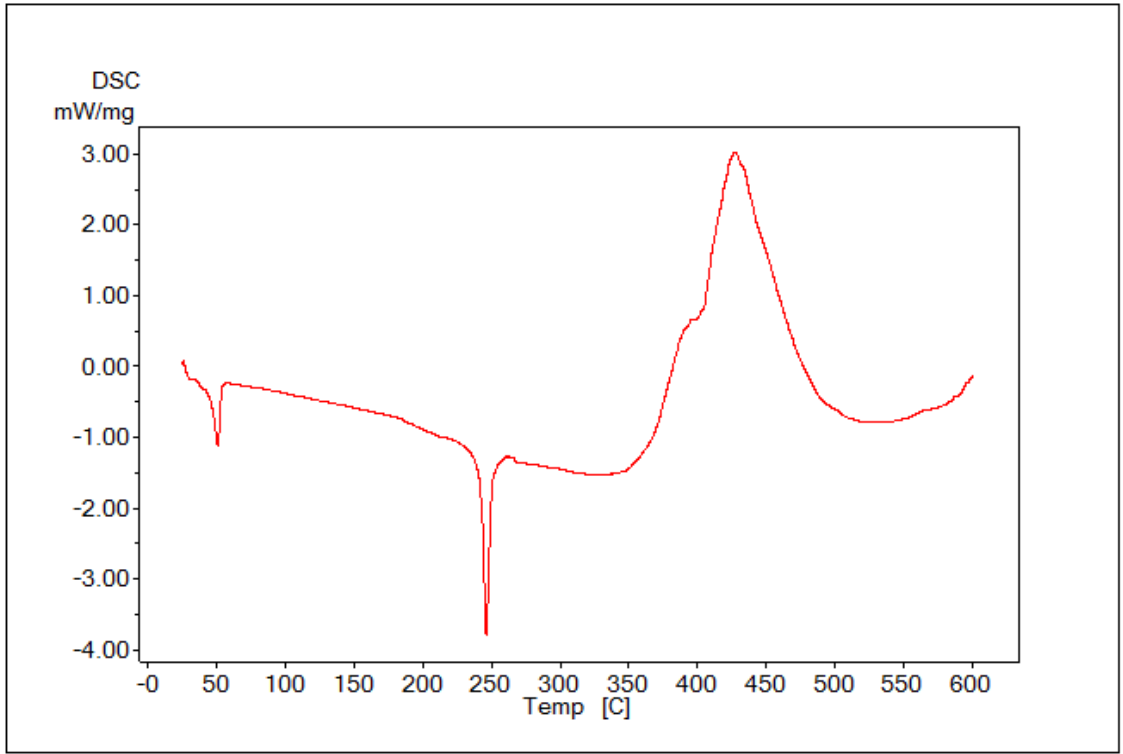
Şekil 6.B. PLina-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLitBA-4).



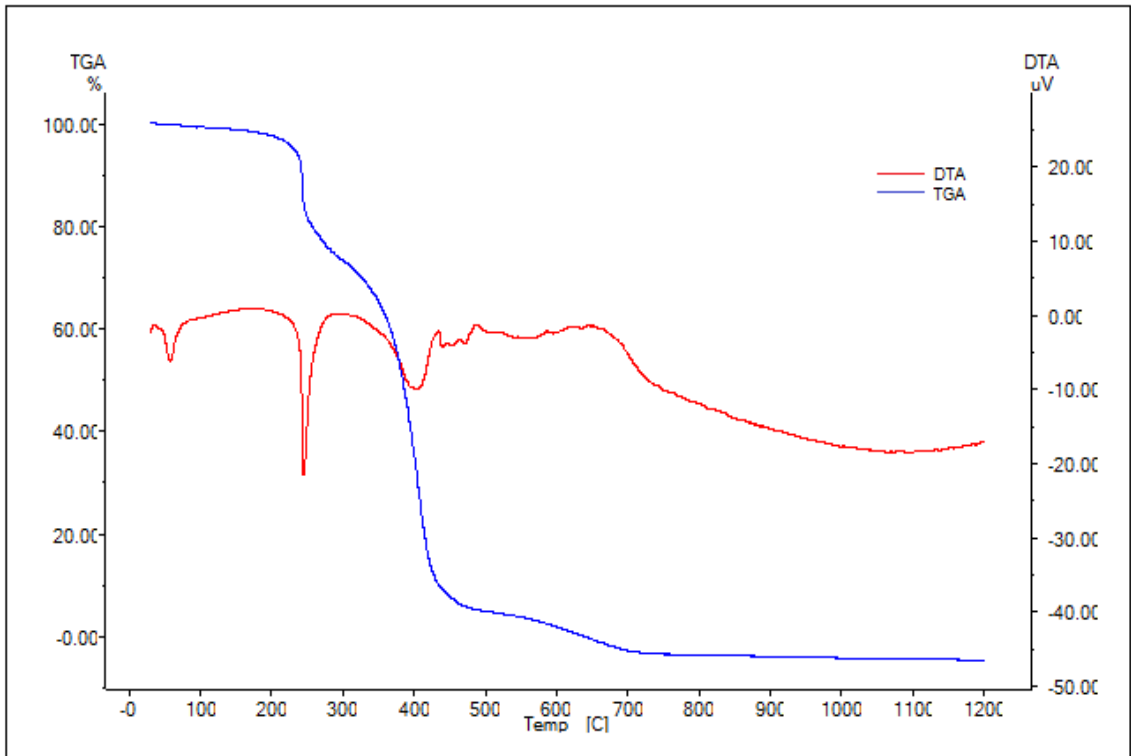
Şekil 7.B. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiPCLtBA-1).



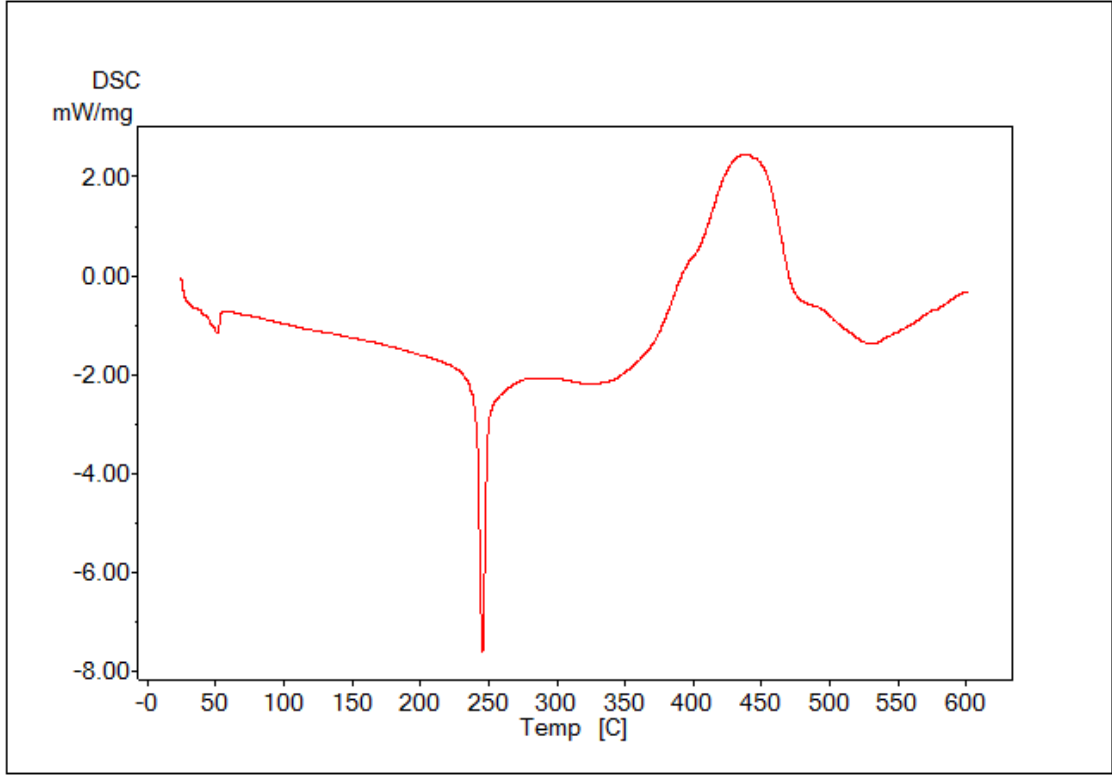
Şekil 8.B. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiPCLtBA-1).



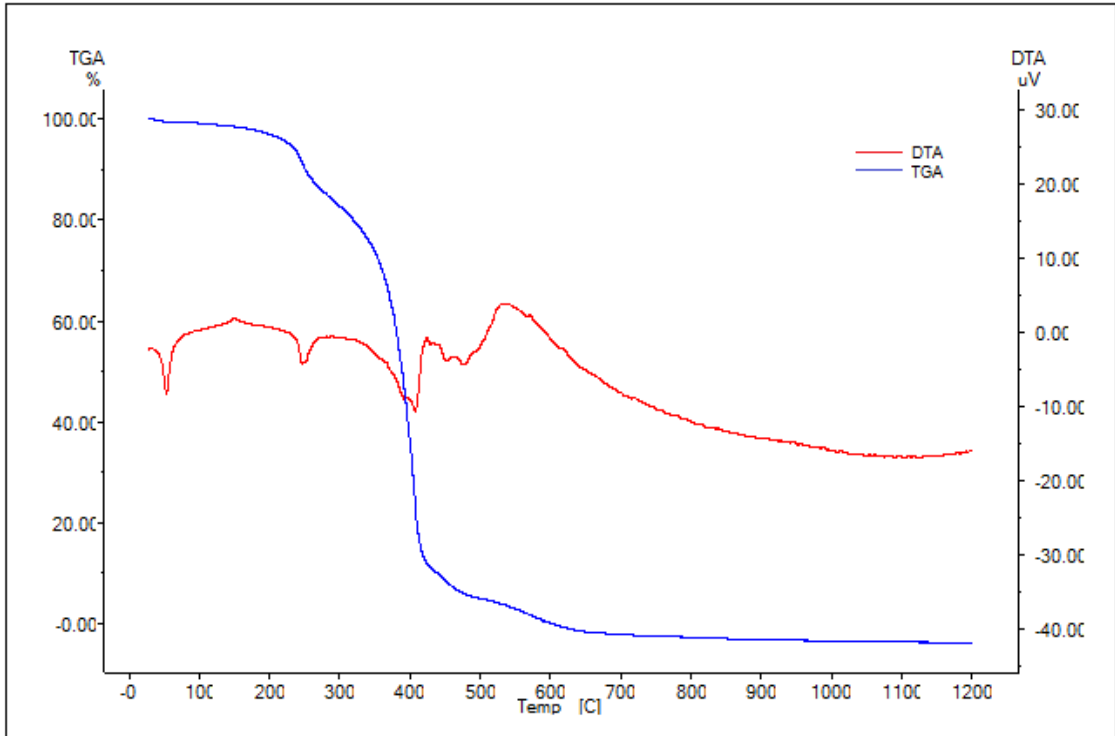
Şekil 9.B. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiPCLtBA-2).



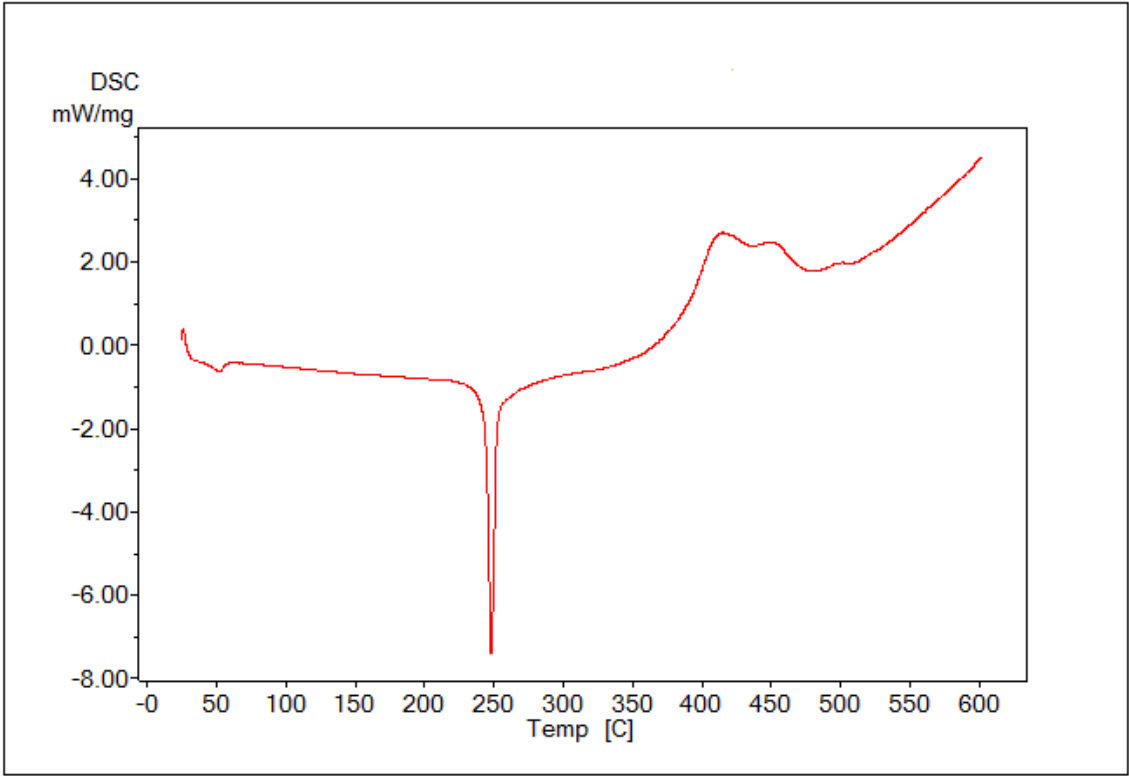
Şekil 10.B. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiPCLtBA-2).



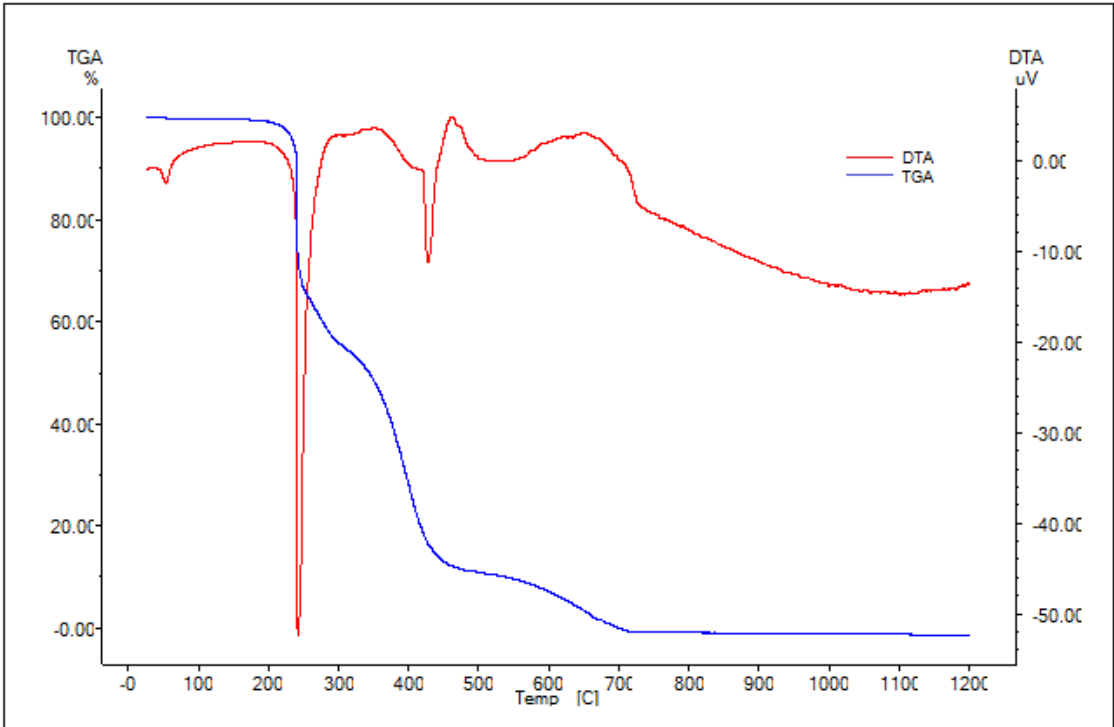
Şekil 11.B. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiPCLtBA-3).



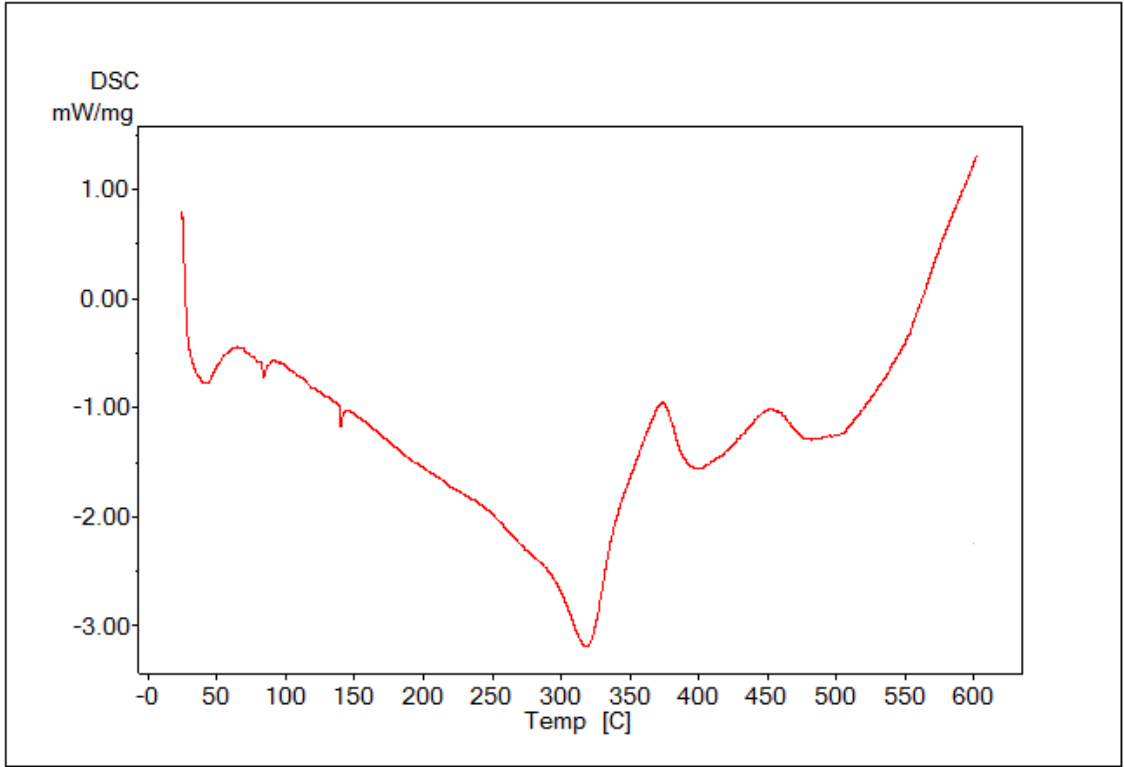
Şekil 12.B. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiPCLtBA-3).



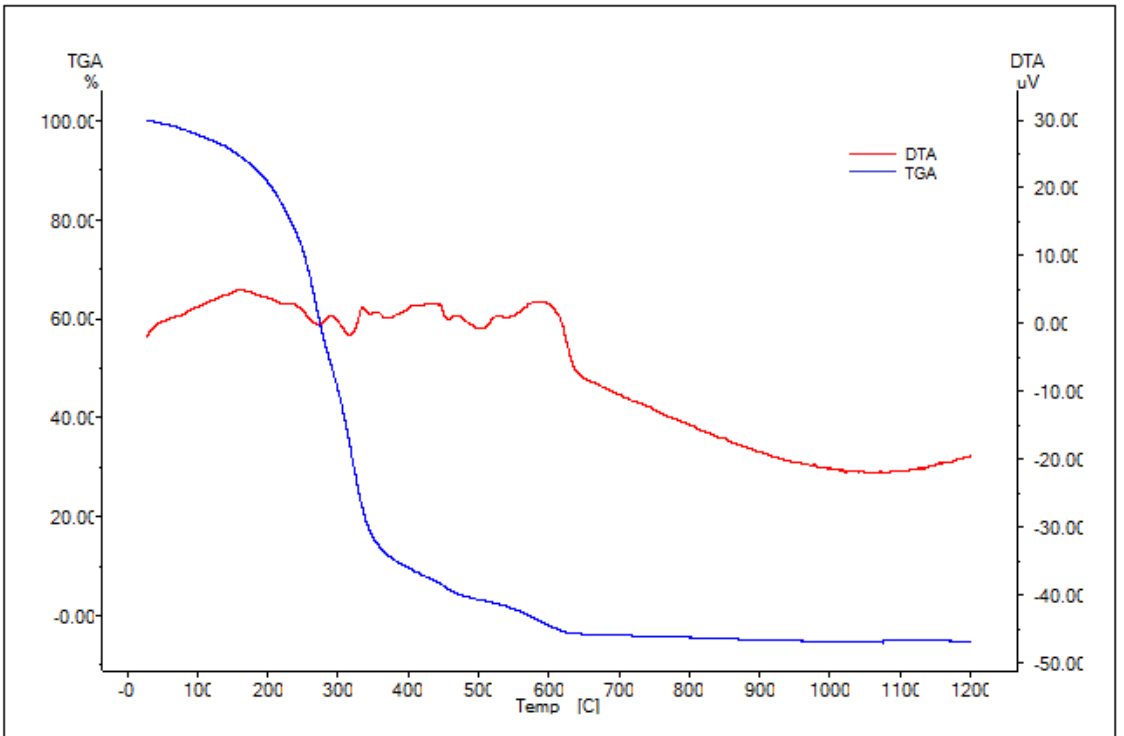
Şekil 13.B. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiPCLtBA-4).



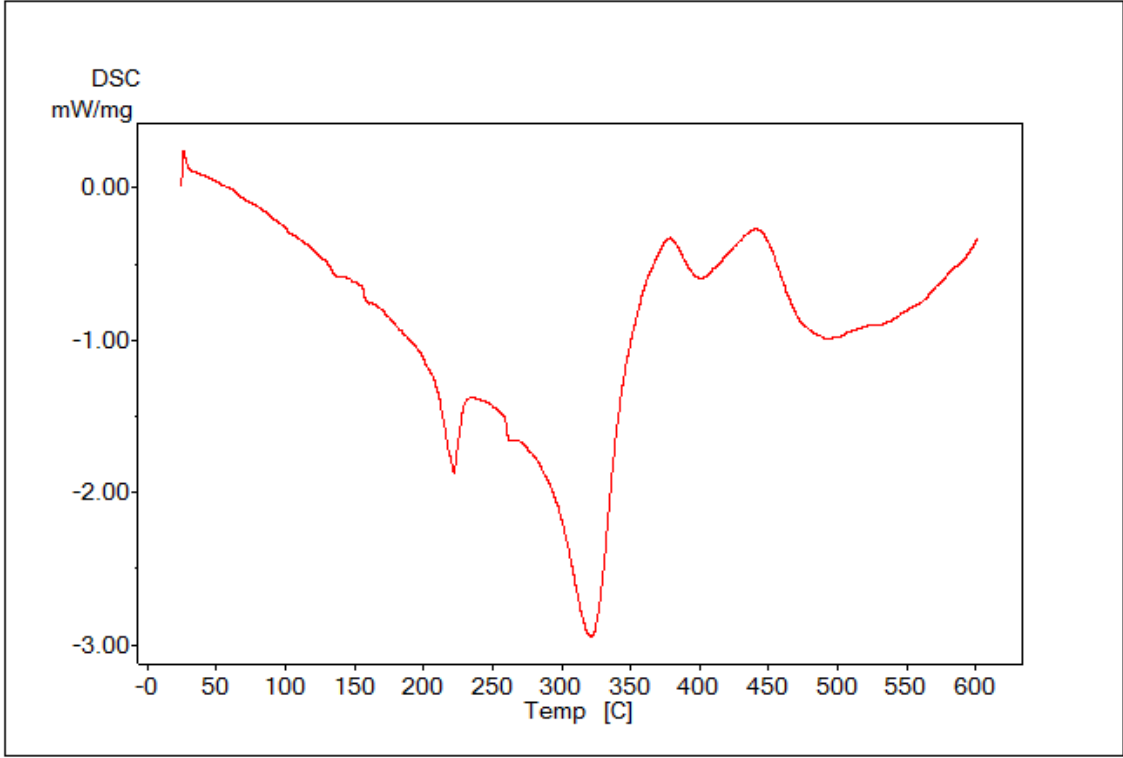
Şekil 14.B. PLina-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiPCLtBA-4).



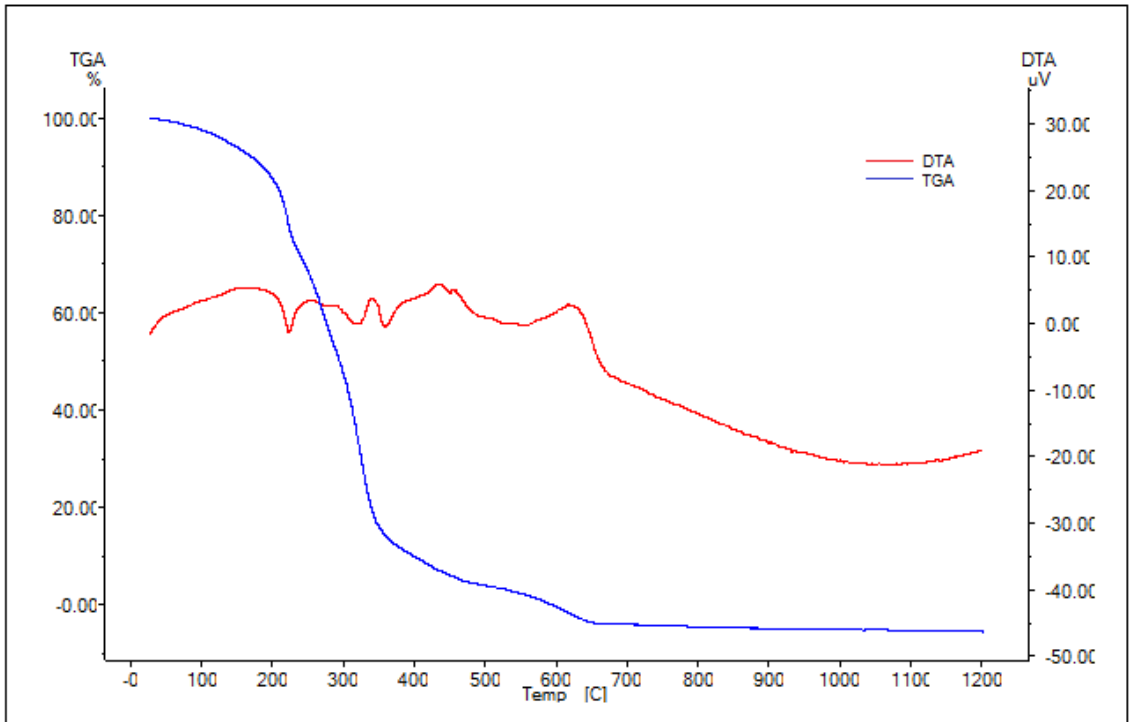
Şekil 15.B. PLiNa-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAtBA-1).



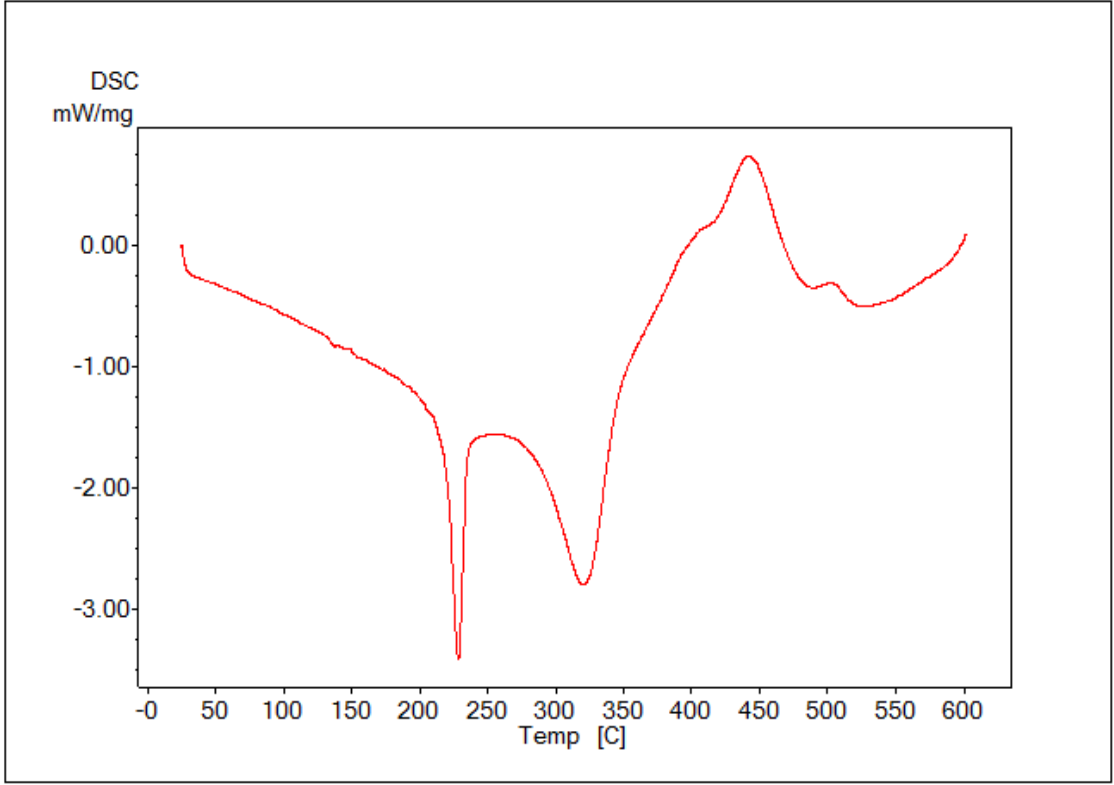
Şekil 16.B. PLiNa-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAtBA-1).



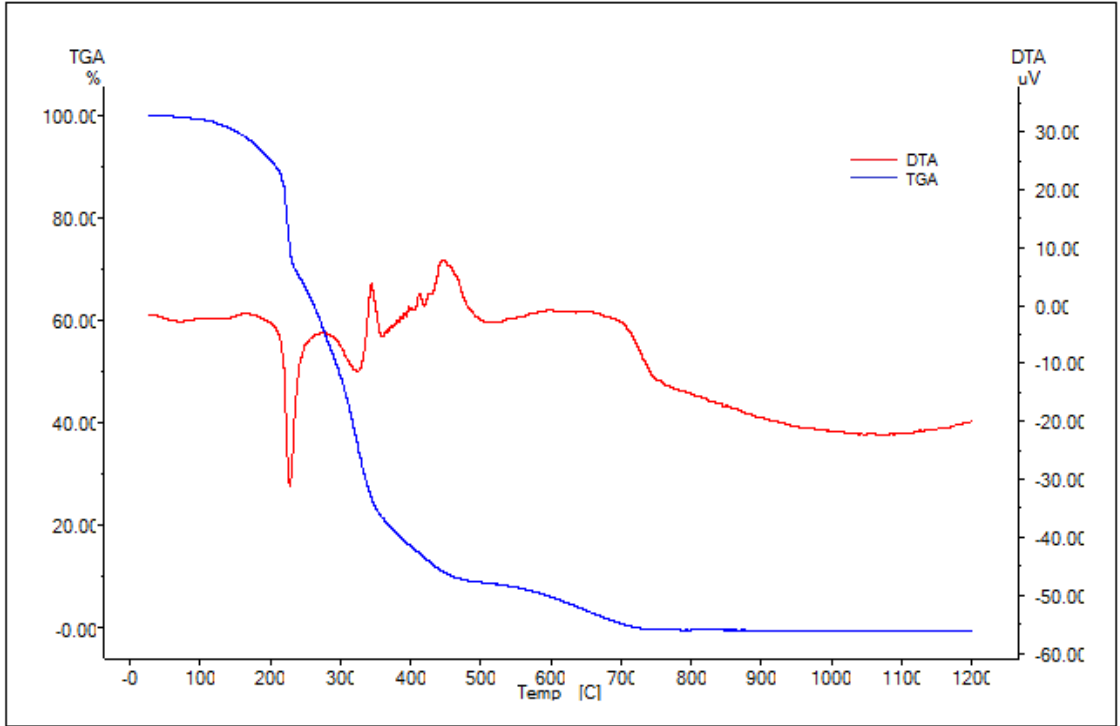
Şekil 17.B. PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAtBA-2).



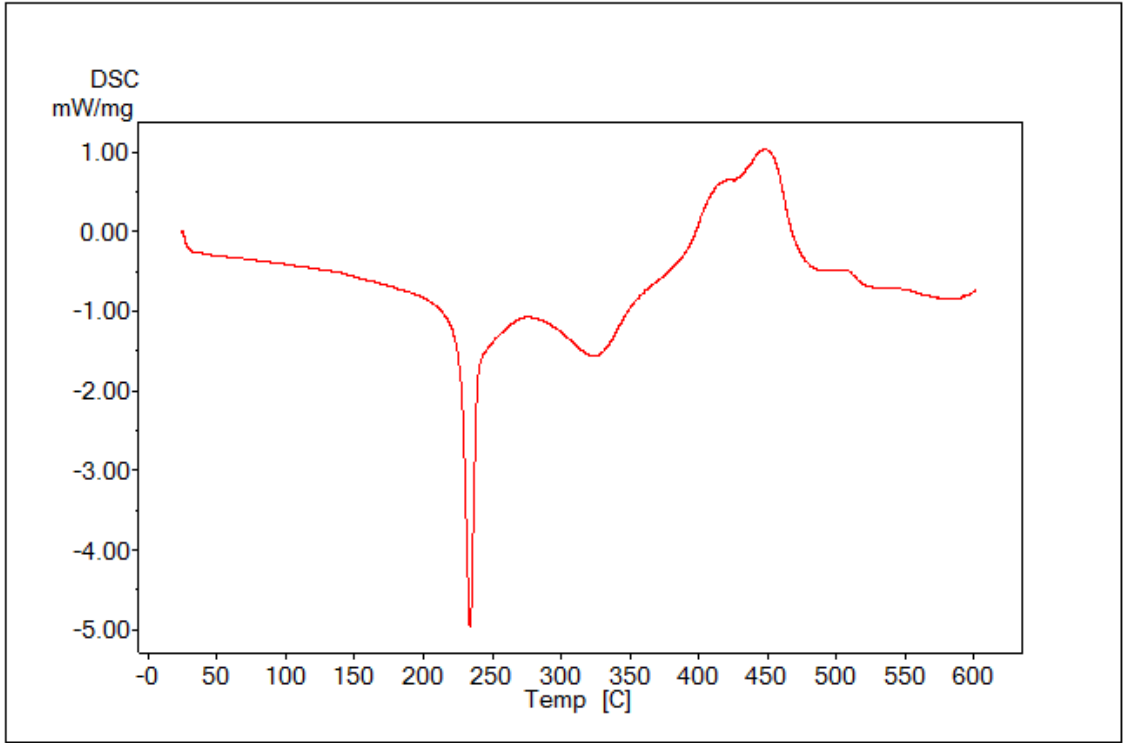
Şekil 18.B. PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAtBA-2).



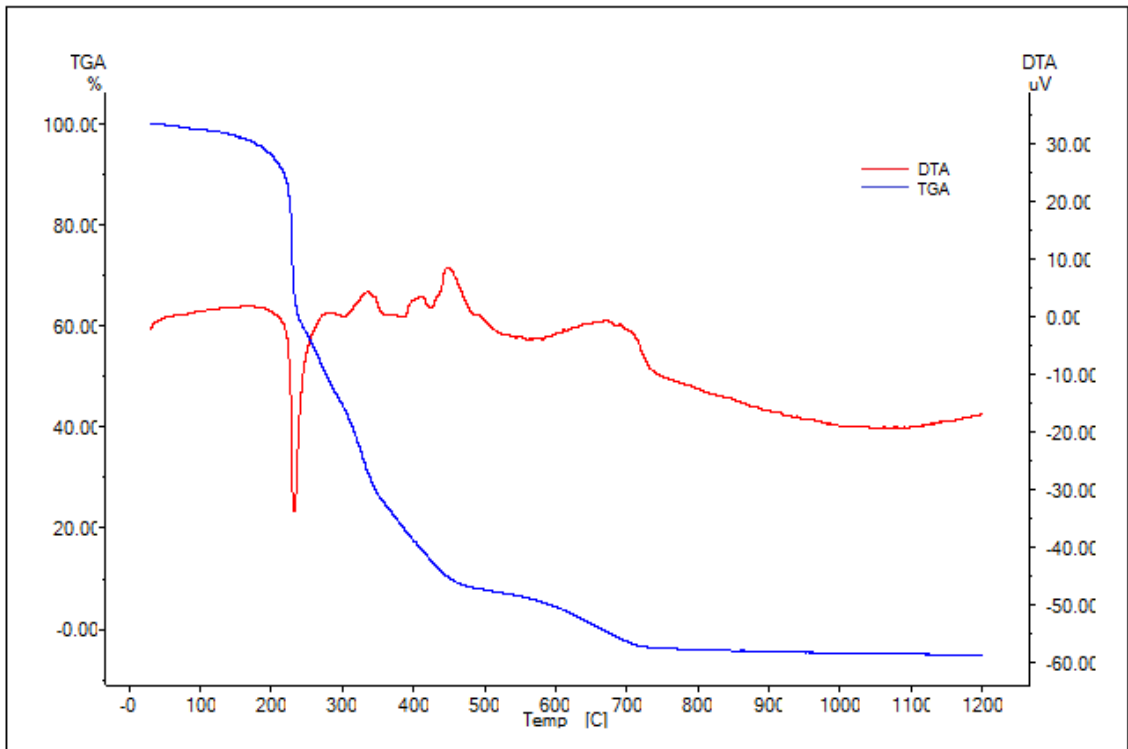
Şekil 19.B. PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLAtBA-3).



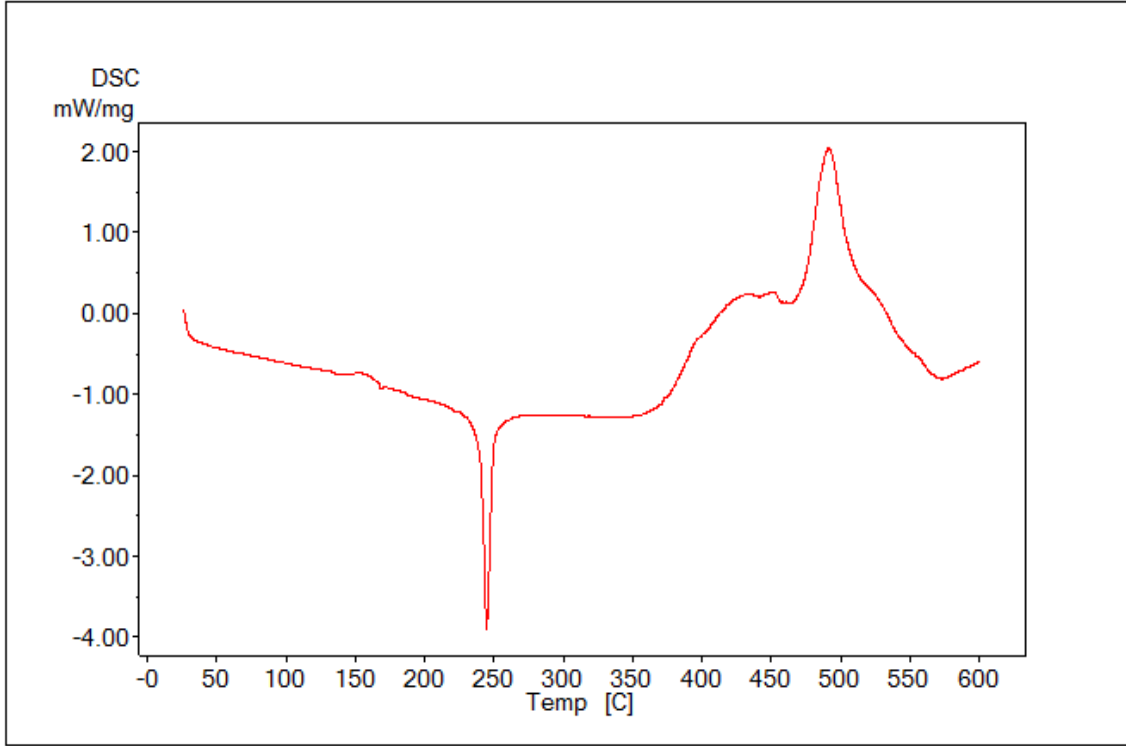
Şekil 20.B. PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLAtBA-3).



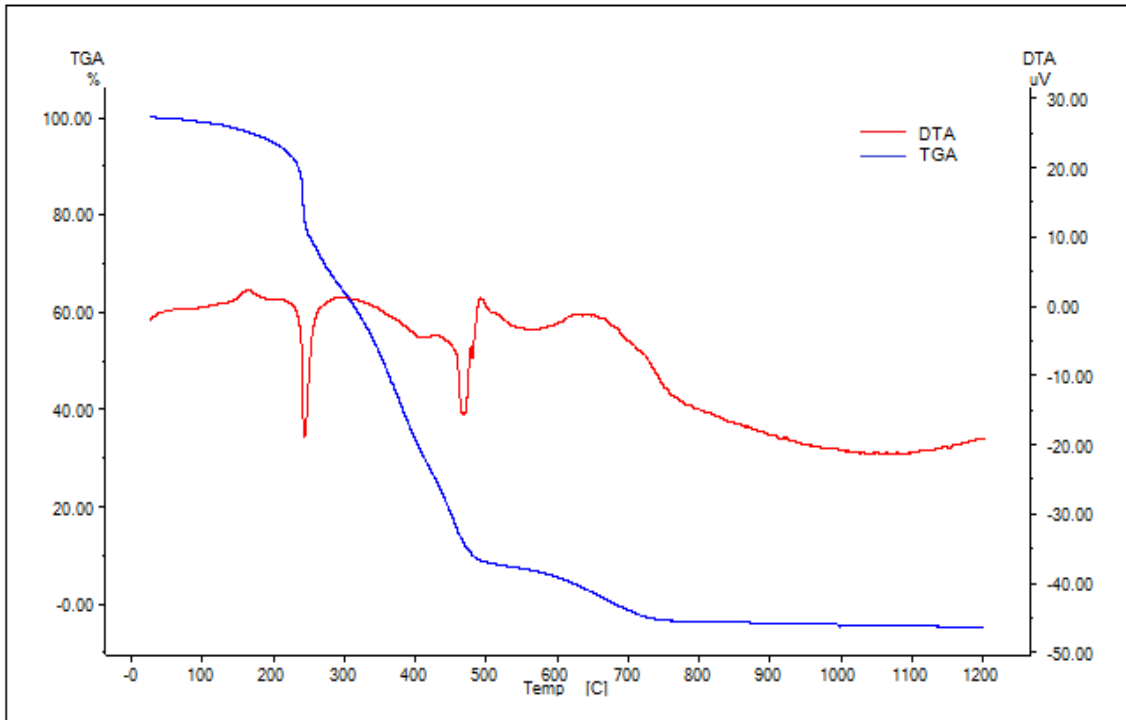
Şekil 21.B. PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiLaTBA-4).



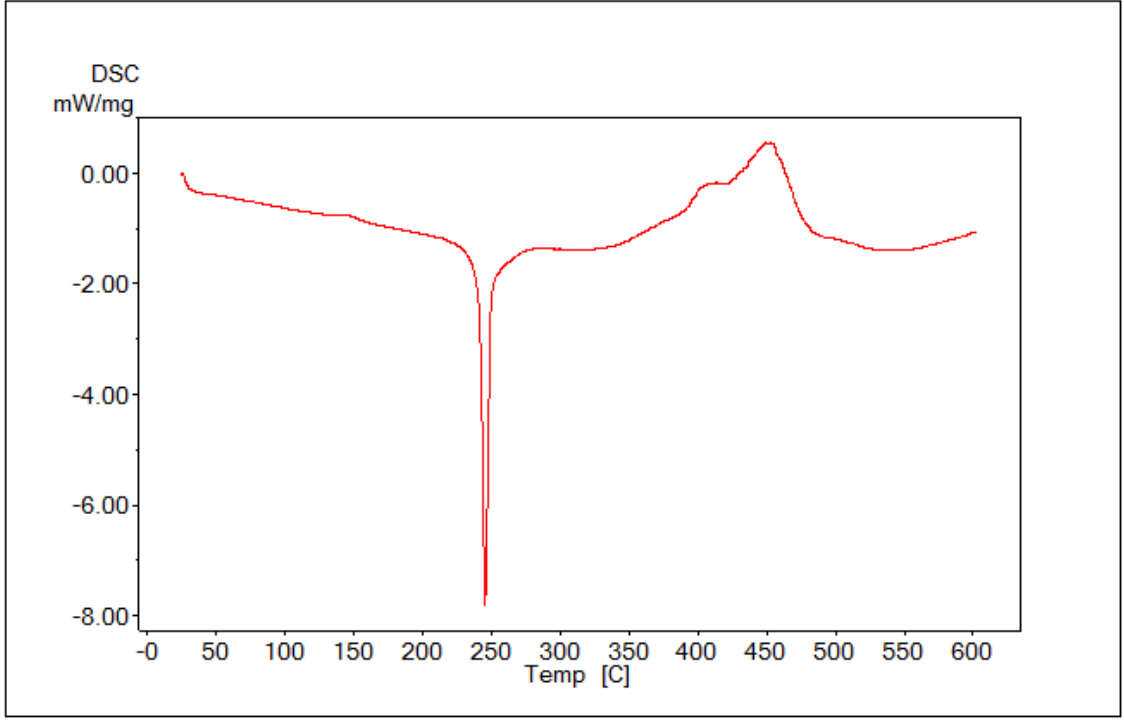
Şekil 22.B. PLina-g-PLA-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiLaTBA-4).



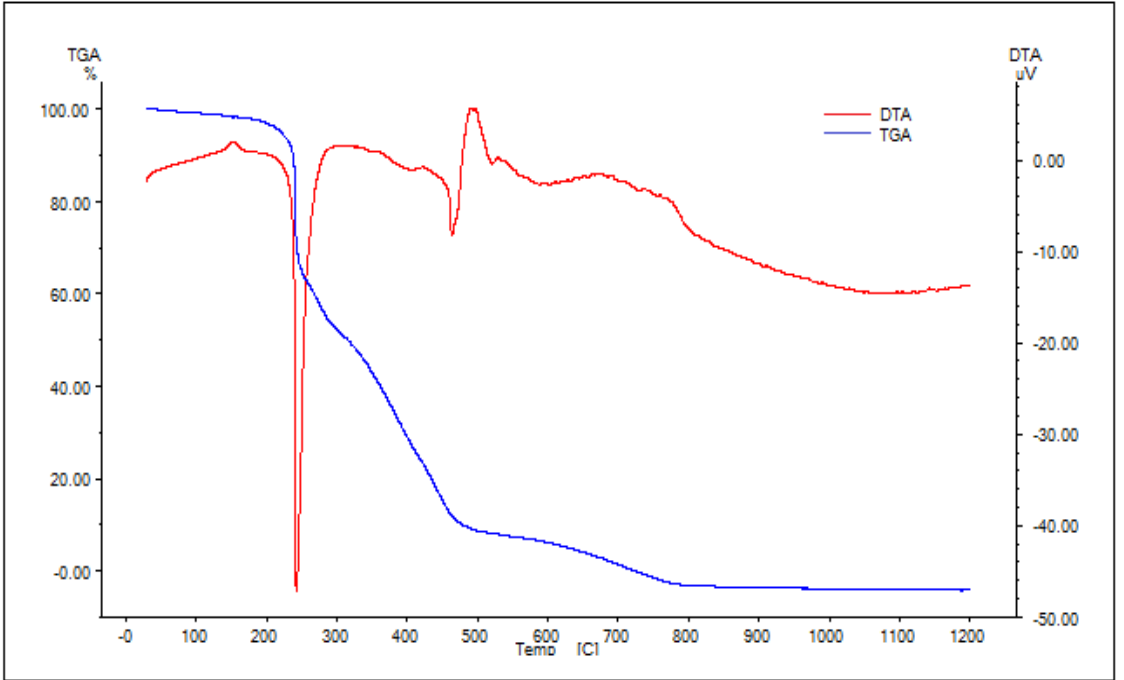
Şekil 23.B. PLInl-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiltBA-1).



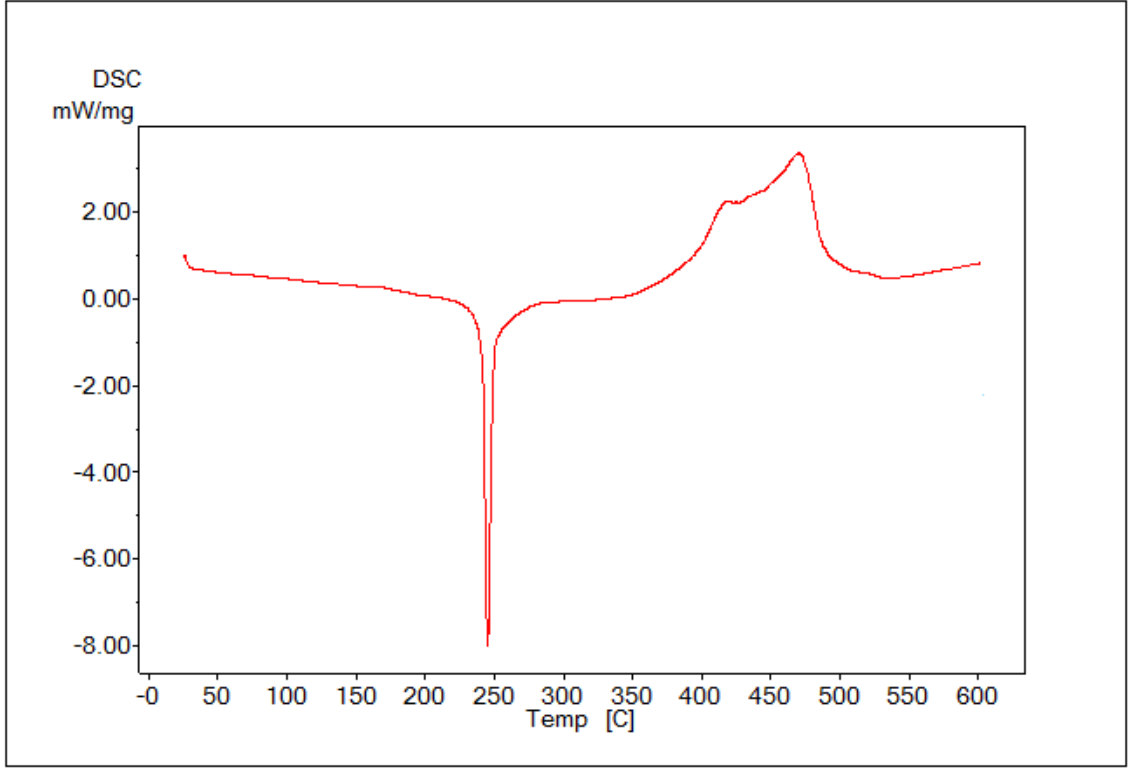
Şekil 24.B. PLInl-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiltBA-1).



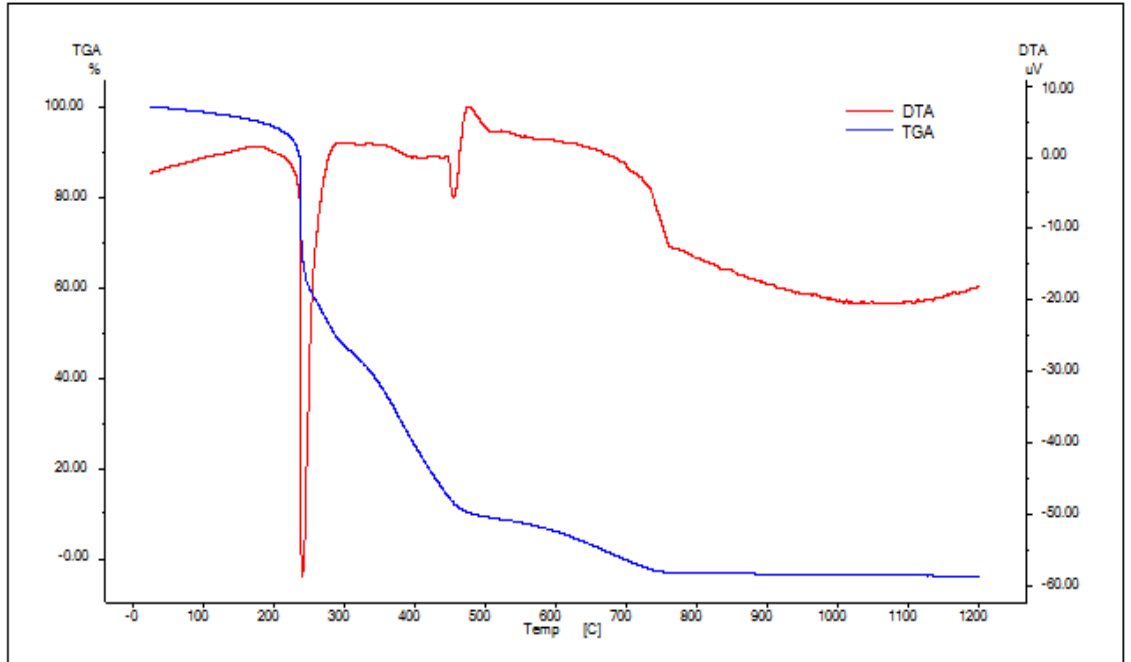
Şekil 25.B. PLInl-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiltBA-2).



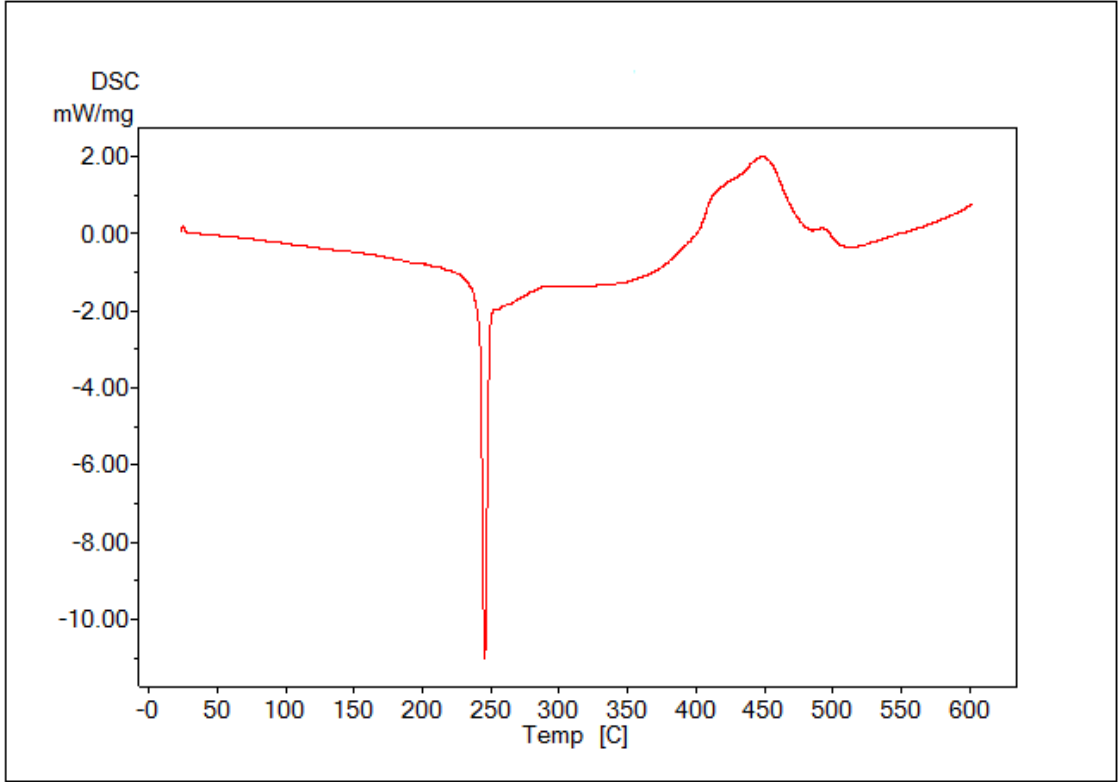
Şekil 26.B. PLInl-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiltBA-2).



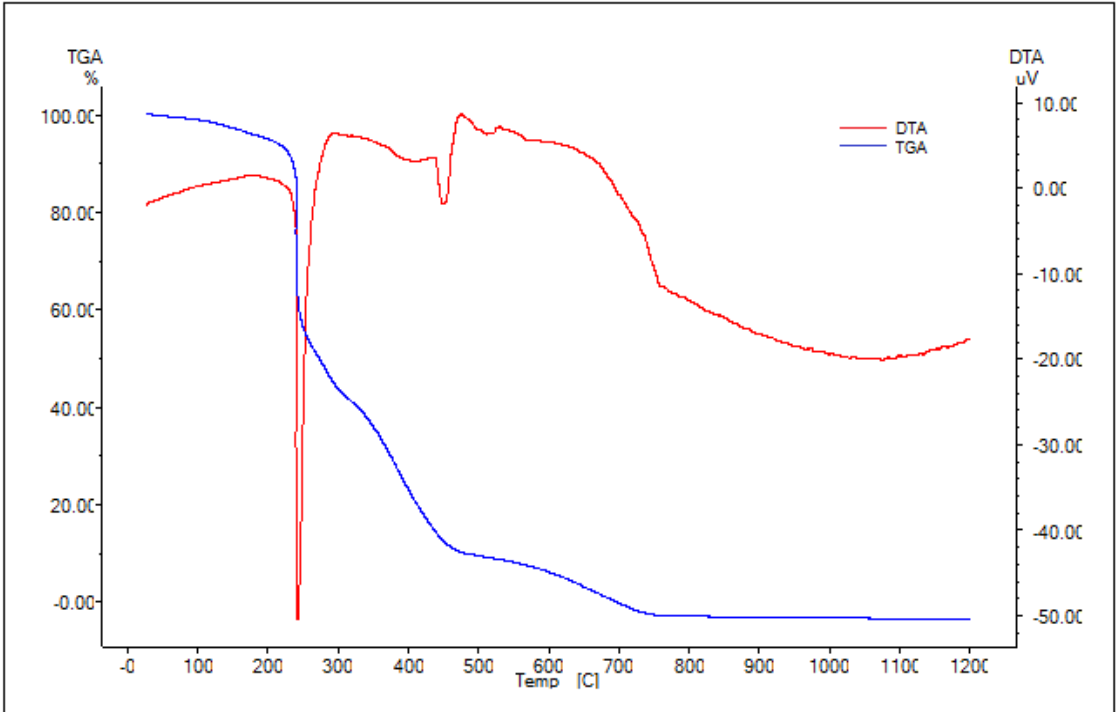
Şekil 27.B. PLInl-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiltBA-3).



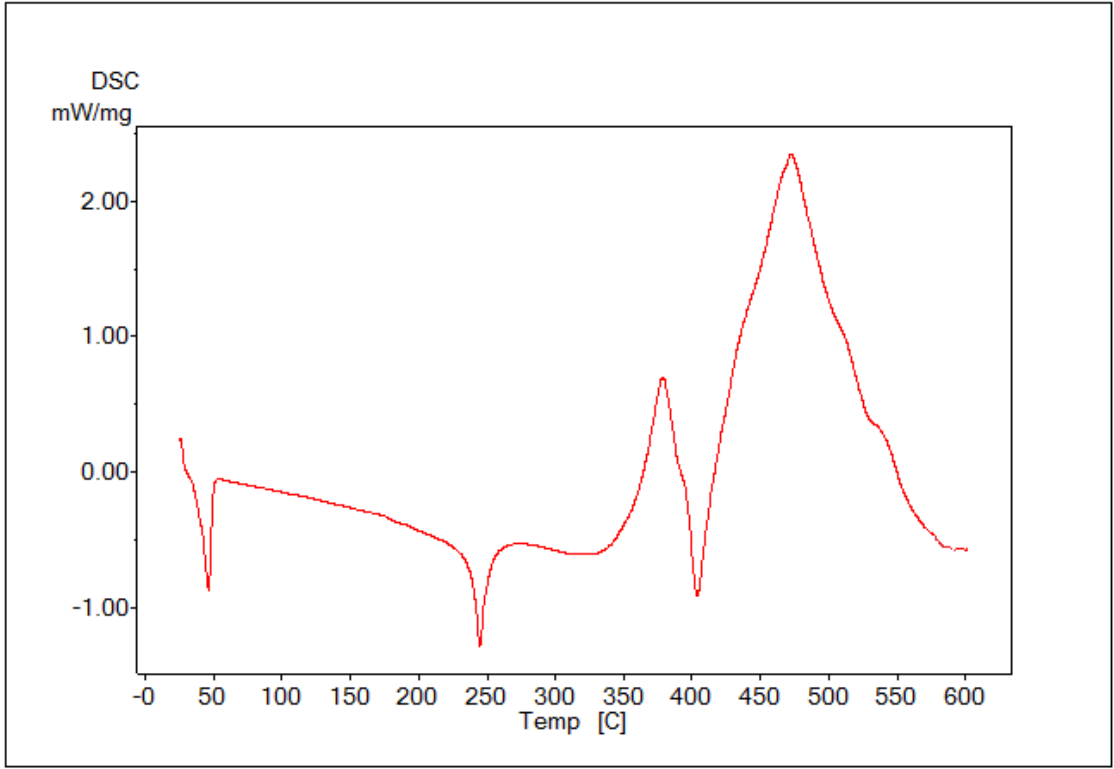
Şekil 28.B. PLInl-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiltBA-3).



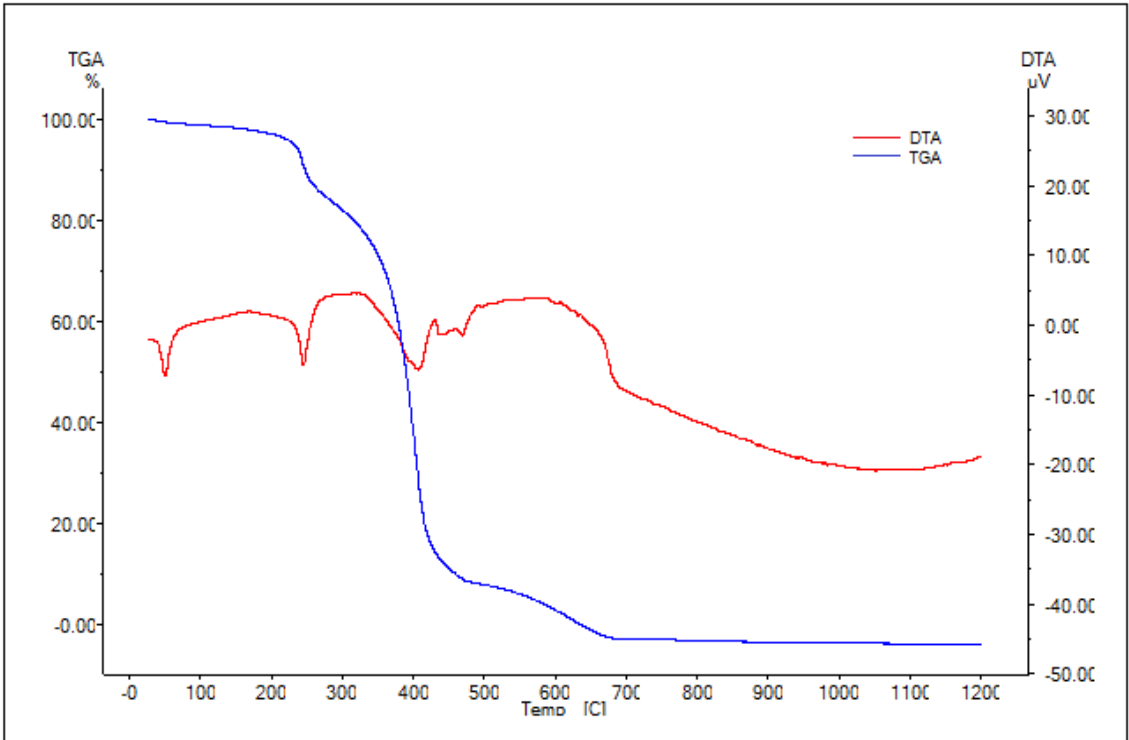
Şekil 29.B. PLinl-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLiltBA-4).



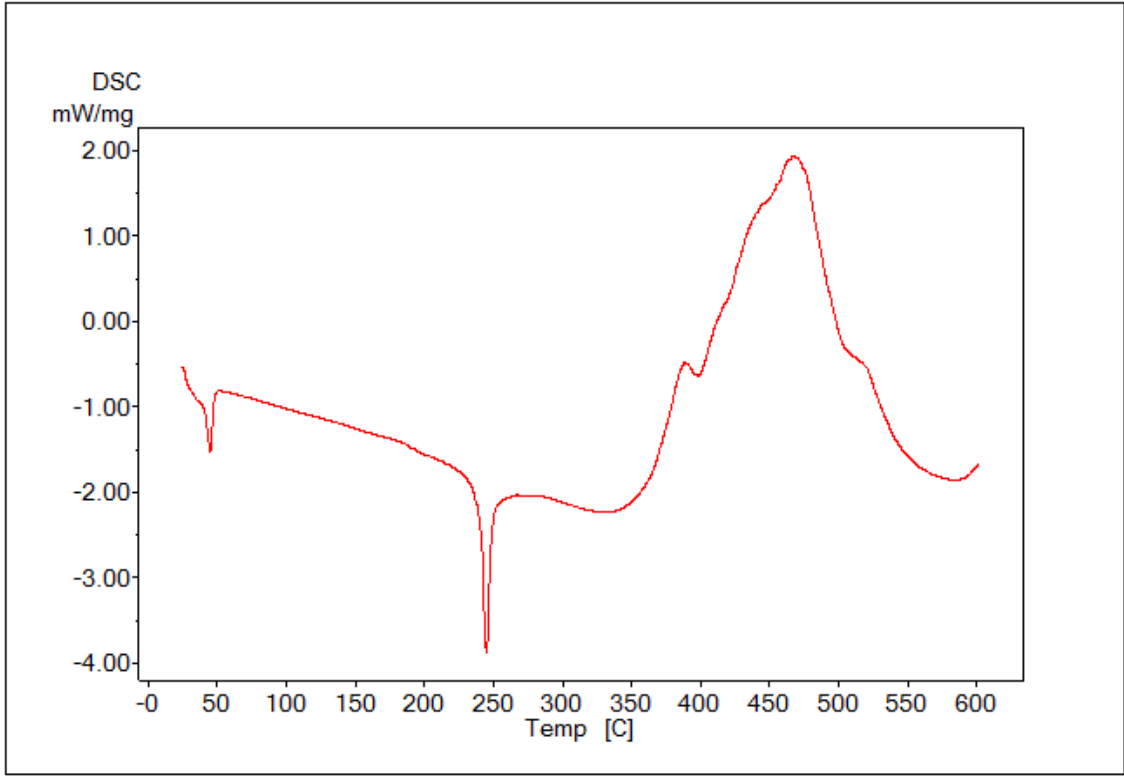
Şekil 30.B. PLinl-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLiltBA-4).



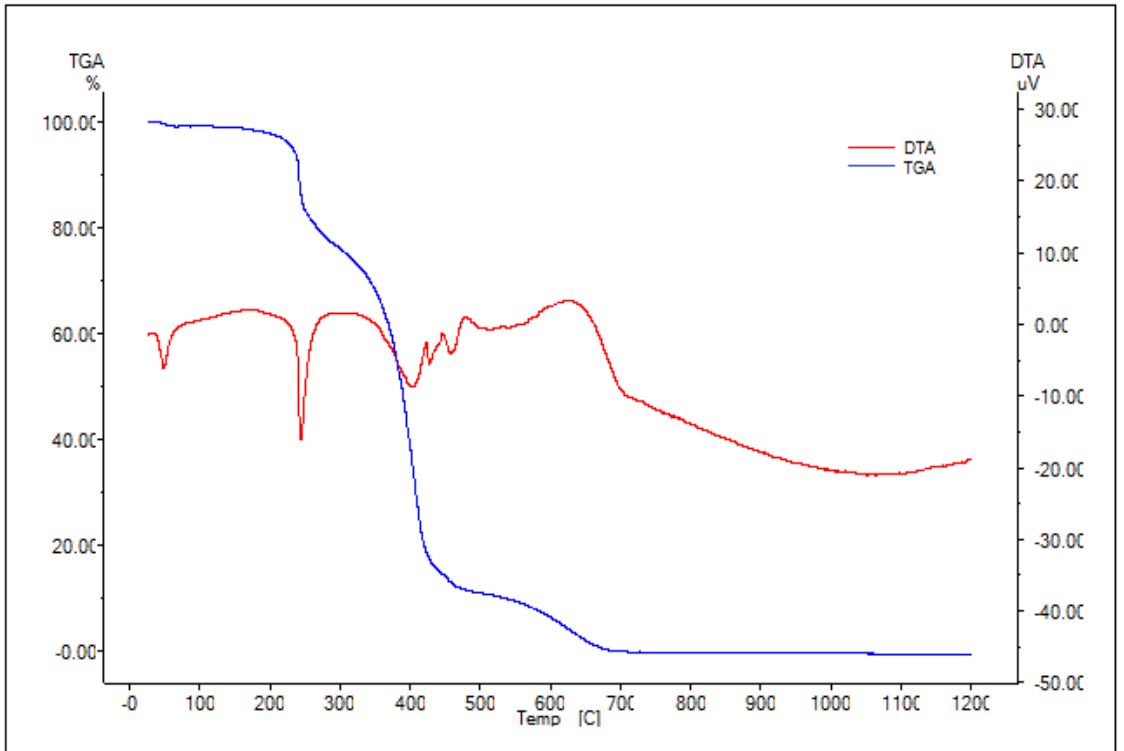
Şekil 31.B. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLilPCLtBA-1).



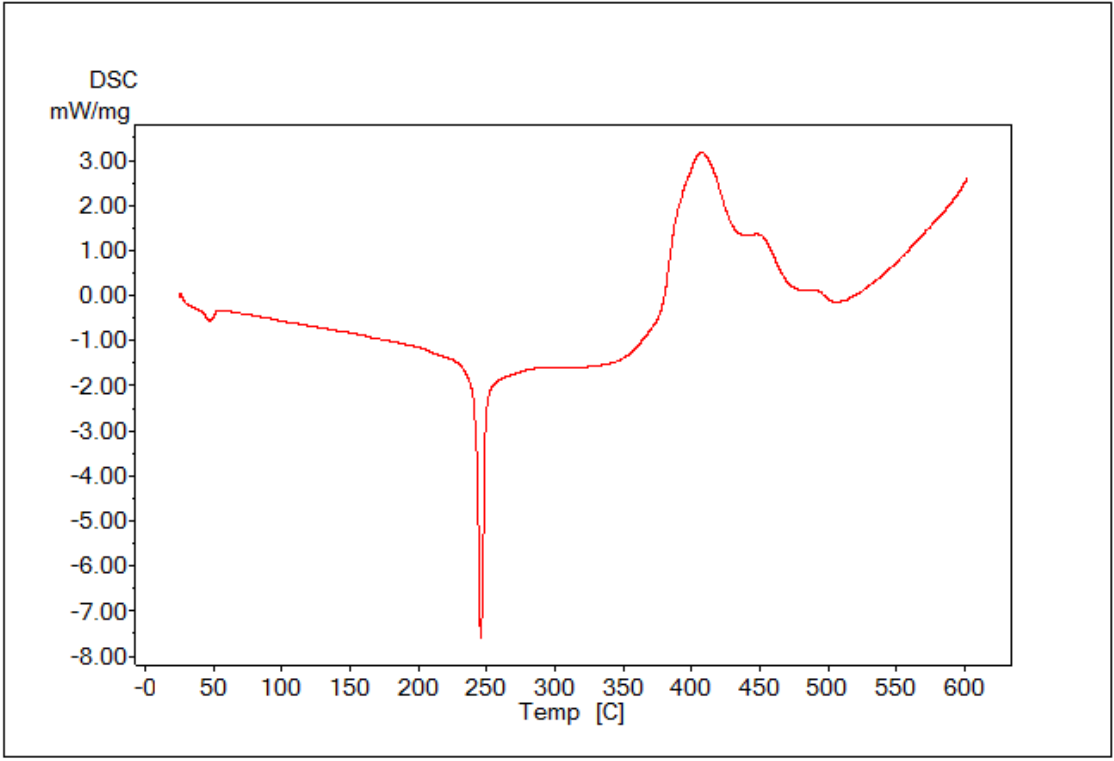
Şekil 32.B. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLilPCLtBA-1).



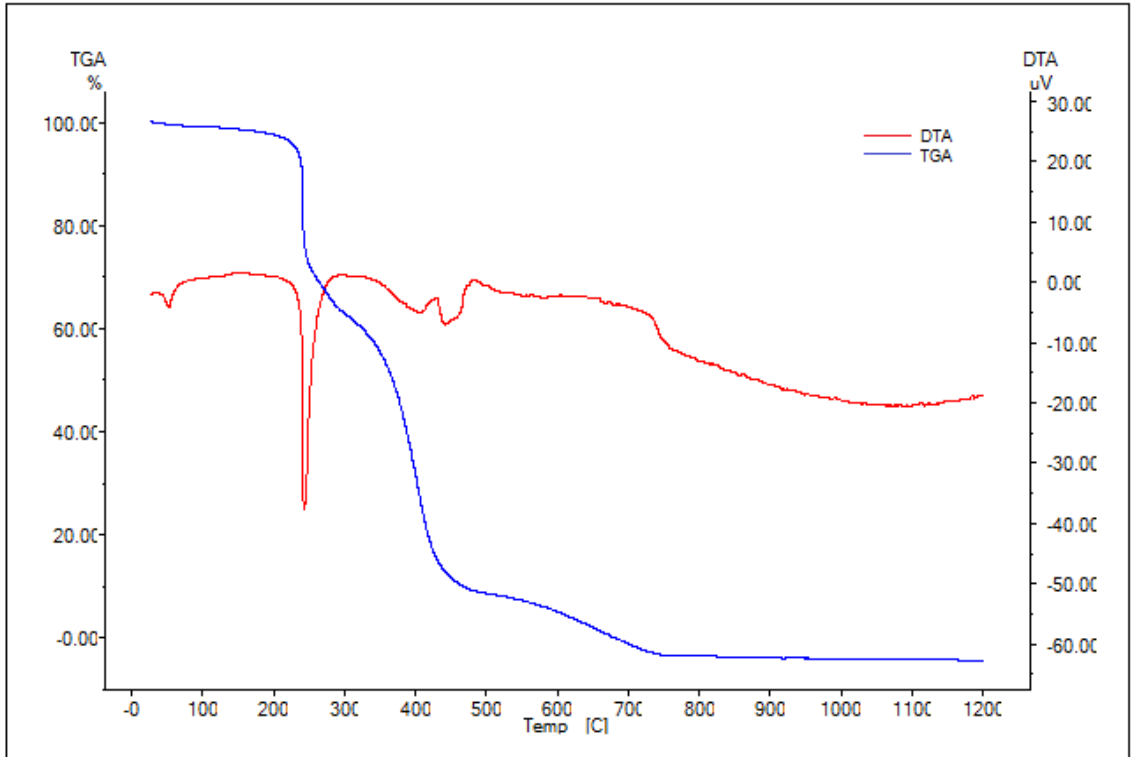
Şekil 33.B. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLilPCLtBA-2).



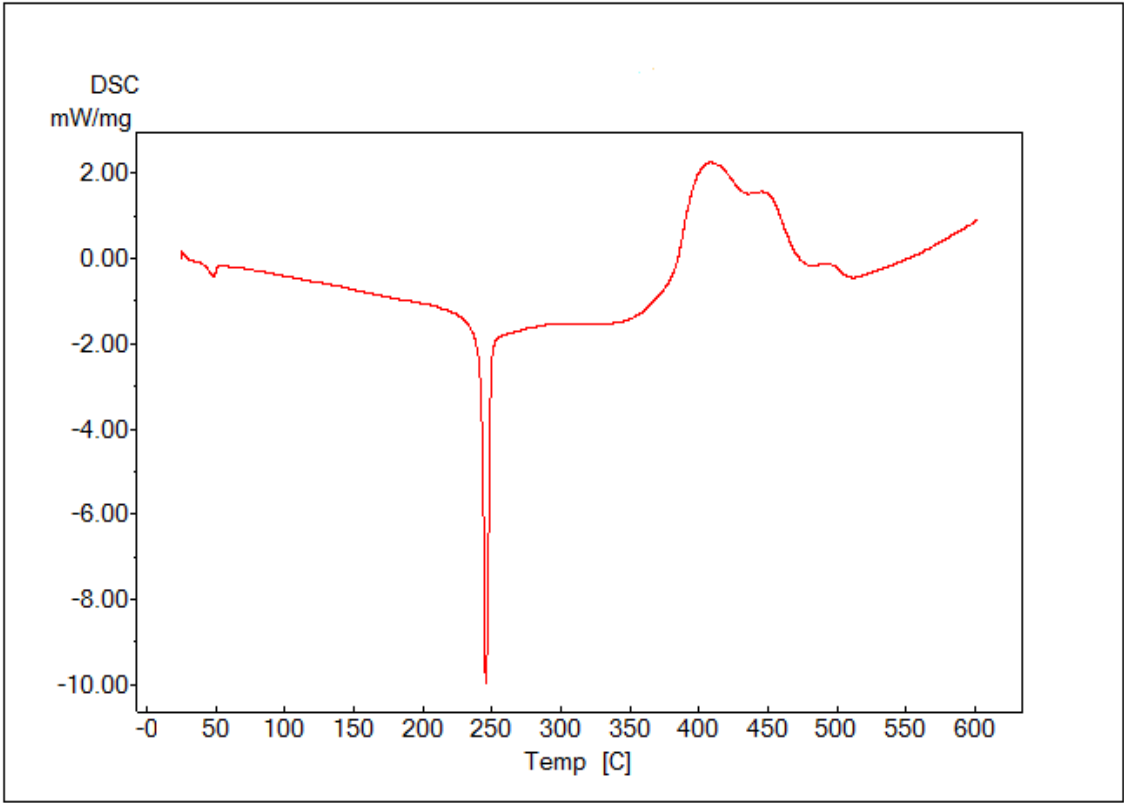
Şekil 34.B. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLilPCLtBA-2).



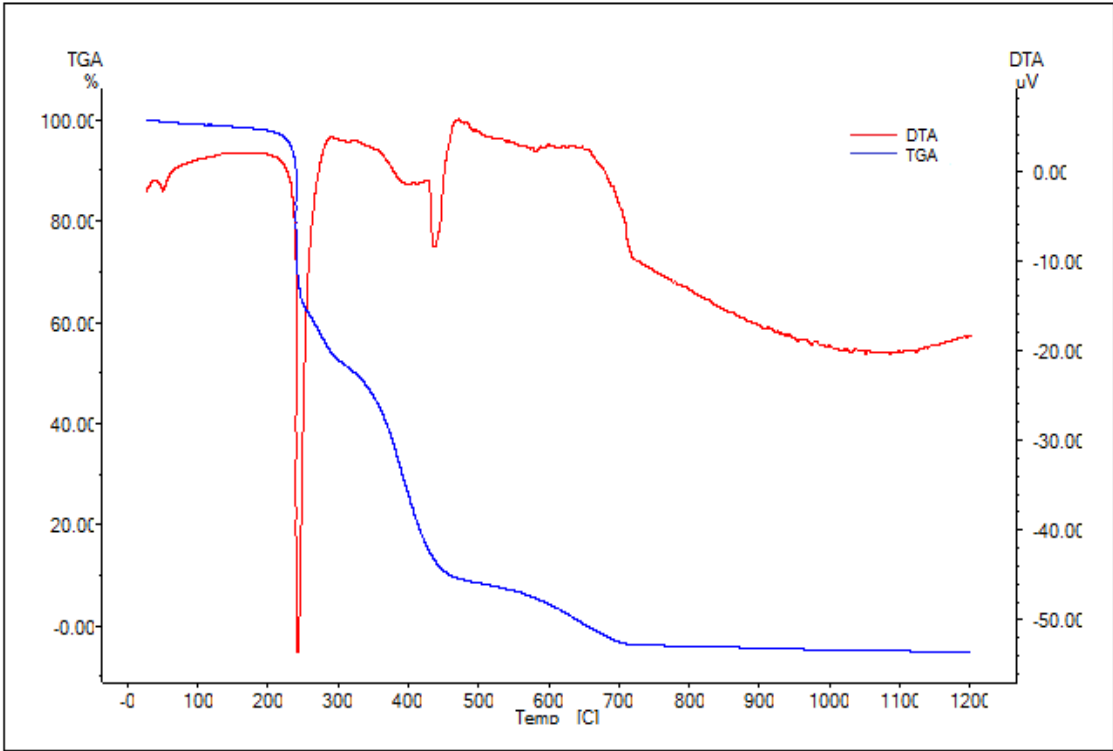
Şekil 35.B. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLilPCLtBA-3).



Şekil 36.B. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLilPCLtBA-3).



Şekil 37.B. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer DSC diyagramı (PLilPCLtBA-4).



Şekil 38.B. PLinl-g-PCL-g-PtBA graft kopolimer TGA diyagramı (PLilPCLtBA-4).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Yurdagül ARI
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.11.1990 / Lüleburgaz
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : yurdagul.ari@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizikokimya	Düzce Üniversitesi	2016
Lisans	Kimya Bölümü	Düzce Üniversitesi	2013
Lise		Yedikule Lisesi (Y.D.A.)	2008

Yayımlar

1. A. Allı, Y. Arı, M. Gökçen, “Novel Poly(linolenic acid) graft copolymers: synthesis, characterization and electrical properties,” *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 93, pp. 895-904, 2016.

Bildiriler

1. A. Allı, Y. Arı, S. Allı, M. Gökçen, “Synthesis of Oil-based graft copolymers via the combination of ring opening polymerization and free radical Polymerization,” *1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies*, Sarjevo, Bosnia-Herzegovina, 2015, pp. 267.
2. S. Allı, N. Gök, Y. Arı, Y.E. Çabukoğlu, N. İçöz, A. Allı, “Synthesis and characterization of poly(caprolactone)-g-polystyrene-g-poly(D,L-lactid) graft copolymers using ROP and ATRP,” *International Symposium On Molecular Chemistry*, İstanbul, Türkiye, 2014, pp. 53.