



**T.C.  
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PINAR GEÇİT**

**ARALIK 2012**

**DÜZCE**

## **KABUL VE ONAY BELGESİ**

Pınar GEÇİT tarafından hazırlanan ‘Yeni Biyobozunur Graft Kopolimerlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi’ isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 17.12.2012 tarih ve 2012 / 458 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Üye  
(Tez Danışmanı)  
Yrd. Doç. Dr. Abdülkadir ALLI  
Düzce Üniversitesi

Üye  
Prof. Dr. Şadi ŞEN  
Bülent Ecevit Üniversitesi

Üye  
Yrd. Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ  
Düzce Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Aralık 2012

### **ONAY**

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Pınar GEÇİT ‘in Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Doç. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **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.

28 Aralık 2012

Pınar GEÇİT

*Sevgili Aileme*

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca yanında çalışmaktan onur duyduğum bilgi ve birikiminden faydalandığım ve bu tezin hazırlanma süresince gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Abdülkadir Allı'ya en içten dileklerle teşekkür eder şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli arkadaşım doktora öğrencisi Sema Allı'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili annem Nejla Geçit ve canım abim Kaan Geçit'e sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında Düzce Üniversitesi Rektörlüğüne 2011. 05. HD. 068 ve 2012. 05. HD. 026 numaralı Bilimsel Araştırma Projeleriyle desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

110 T 884 kodlu projemizi yürüttüğümüz TÜBİTAK' a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

**28 Aralık 2012**

**Pınar GEÇİT**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR SAYFASI.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	1
ABSTRACT.....	2
EXTENDED ABSTRACT.....	3
1. GİRİŞ.....	6
1.1. BİTKİSEL YAĞLAR.....	7
1.1.1. Bitkisel Yağların Yapısı.....	7
1.1.2. Yağların Ootoksidasyonu .....	8
1.1.2.1. Ootoksidasyon Mekanizması.....	8
1.2. POLİMERİZASYON .....	10
1.2.1. Kondenzasyon polimerizasyonu .....	10
1.2.2. Katılma polimerizasyonu .....	11
1.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	11
1.2.2.2. Katyonik Polimerizasyon.....	11
1.2.2.3. Anyonik Polimerizasyon.....	12
1.2.2.4. Koordinasyon Polimerizasyon.....	12
1.2.2.5. Halka Açılma Polimerizasyonu.....	12
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
2.1. KULLANILAN MADDELER .....	15

<b>2.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....</b>	<b>16</b>
2.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans.....	16
2.2.2. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi.....	16
2.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı .....	16
2.2.4. Vakumlu Etüv.....	16
2.2.5. Magnetik Karıştırıcı.....	17
2.2.6. Dijital Hassas Terazı.....	17
2.2.7. Ubbelohde Viskozimetresi.....	17
2.2.8. Evaporatör .....	17
<b>2.3. DENEYLERİN YAPILIŞI.....</b>	<b>17</b>
2.3.1. Linoleik Asit ve Linolenik Asit'in Laboratuar Koşullarında Otooksidasyonu.....	17
2.3.2. Peroksit Tayini.....	17
2.3.3. Graft Kopolimerlerin Viskozitelerinin Ölçümü.....	18
2.3.4. Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması.....	18
2.3.5. Halka Açılma Polimerizasyonu ile PLina-g-PCL ve PLinl-g-PCL Biyobozunur Graft Kopolimerlerin Sentezi.....	18
2.3.6. Tek Adımda Serbest Radikal Polimerizasyonu ile PLina-g-PNİPAM-g-PLA Üç Bloklı Graft Kopolimerlerin Sentezi.....	19
2.3.7. Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine NİPAM Oranı Etkisi....	19
2.3.8. Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Zamanın Etkisi.....	19
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>20</b>
3.1. YAĞ ASİTLERİNİN OTOOKSİDASYONU.....	20
3.2. HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONUyla PLİNA-G-PCL VE PLİNL-G-PCL GRAFT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ .....	24
3.3. SERBEST RADİKAL VE HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU İLE TEK ADIMDA PLİNA-G-PNİPAM-G-PLA GRAFT KOPOLİMERLERİN ELDE EDİLMESİ.....	32
<b>4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>40</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>41</b>

<b>EKLER .....</b>	<b>44</b>
<b>EK-1. FTIR SPEKTRUMLARI.....</b>	<b>44</b>
<b>EK-2. NMR SPEKTRUMLARI.....</b>	<b>51</b>
<b>EK-3. DSC VE TGA DİYAGRAMLARI.....</b>	<b>62</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>65</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

		<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1.1.	Trigliserid molekülü R1,R2, R3, yağ asidi zinciri	7
Şekil 1.2.	Yağ asidi zincir çeşitleri	7
Şekil 1.3.	Yağ asidi esterlerinin otooksidasyon açısından reaktiviteleri	8
Şekil 1.4.	Doymamış yağ asitlerinin otooksidasyon yoluyla peroksidasyonu	9
Şekil 1.5.	Halka açılma polimerizasyonu genel gösterimi	12
Şekil 1.6.	$\epsilon$ -kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonu	13
Şekil 1.7.	Laktid halka açılma polimerizasyonu	13
Şekil 1.8.	Glikolit halka açılma polimerizasyonu	14
Şekil 3.1.	Polimerik linoleik asit (PLina) ve polimerik linolenik asit'in (PLinI) GPC diyagramı	21
Şekil 3.2.	Polimerik linoleik asit(PLina) ve polimerik linolenik asit'in (PLinI) $^1\text{H}$ NMR spektrumları	22
Şekil 3.3.	Otookside olmamış linolenik asit (LinI) ve otookside polimerik linoleik asitlerin (PLinI) $^{13}\text{C}$ NMR dept 135 spektrumları	23
Şekil 3.4.	Halka açılma polimerizasyonuyla PLina-g-PCL graft kopolimer sentezi	24
Şekil 3.5.	PLina-g-PCL graft kopolimerlerinde $\epsilon$ -kaprolakton miktarındaki artışa bağlı olarak intristik viskozitedeki değişim grafiği	25
Şekil 3.6.	PCL, PLina, PLina-1, PLina-2 polimerlerin FT-IR spektrumları	26
Şekil 3.7.	PLinI-g-PCL graft kopolimerlerinde $\epsilon$ -kaprolakton miktarındaki artışa bağlı olarak intristik viskozitedeki değişim grafiği	27
Şekil 3.8.	PCL, PLina, PLinI-1, PLinI-2 polimerlerin FT-IR	28

	spektrumları	
Şekil 3.9.	Polimerik Linoleik asit (PLina), polikaprolakton (PCL) ve PLina-g-PCL graft kopolimerin <sup>1</sup> H NMR spektrumu	29
Şekil 3.10.	PLinl-g-PCL graft kopolimerin (PLinl-2) <sup>1</sup> H NMR spektrumu	30
Şekil 3.11.	PCL, PLina-2 graft kopolimerlerin DSC diyagramları	30
Şekil 3.12.	PCL, PLina-2 graft kopolimerlerin TGA diyagramları	31
Şekil 3.13.	Serbest radikal ve halka açılma polimerizasyonu ile tek adımda PLina-g-PNIPAM-g-PLA üç bloklu graft polimerlerinin sentez şeması	32
Şekil 3.14.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerin laktid besleme oranına karşı % polimer verim grafiği	33
Şekil 3.15.	PLina-g-PNIPAM ve PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerlerin <sup>1</sup> H NMR spektrumları	35
Şekil 3.16.	110 °C gerçekleşen one-step graft kopolimerizasyon üzerine zamanın etkisi	36
Şekil 3.17.	Zamana karşı sentezlenen üç bloklu graft kopolimerlerin (PLLT-serisi) GPC diyagramları	38
Şekil 3.18.	Üç bloklu graft kopolimerlerin (PLLT serisi) zamana karşı molekül ağırlığı grafiği	38
Şekil 3.19.	Üç bloklu graft kopolimerlerin (PLLT serisi) zamana karşı % Polimer verim grafiği	39
Şekil A.1	Poli (ε-kaprolakton)'un FTIR spektrumu	45
Şekil A.2.	Otookside olmuş linoleik asitin FTIR spektrumu	45
Şekil A.3.	PLina-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLina 1)	46
Şekil A.4.	PLina-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLina 2)	46
Şekil A.5.	PLina-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLina 3)	47
Şekil A.6.	PLina-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLina 4)	47
Şekil A.7.	PLina-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLina 5)	48
Şekil A.8.	PLinl-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLinl 1)	48
Şekil A.9.	PLinl-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLinl 2)	49
Şekil A.10.	PLinl-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLinl 3)	49
Şekil A.11.	PLinl-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLinl 4)	50

Şekil A.12.	PLinl-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLinl 5)	50
Şekil B.1.	Poli (ε-kaprolakton) <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL)	52
Şekil B.2.	Poli (ε-kaprolakton) <sup>13</sup> C NMR dept 135 spektrumu	53
Şekil B.3.	Otookside olmuş linoleik asitin 1H NMR spektrumu	54
Şekil B.4.	Otookside olmuş linoleik asitin <sup>13</sup> C NMR dept 135spektrumu (PCL)	55
Şekil B.5.	PNIPAM <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PLNPM)	56
Şekil B.6.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PLNPM)	56
Şekil B.7.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer 1H NMR spektrumu (PLNLc-3)	57
Şekil B.8.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer 1H NMR spektrumu (PLLcN-3)	57
Şekil B.9.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer 1H NMR spektrumu (PLLcN-4)	58
Şekil B.10.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer 1H NMR spektrumu (PLLcN-5)	58
Şekil B.11.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PLT-1)	59
Şekil B.12.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PLT-2).	59
Şekil B.13.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer 1H NMR spektrumu (PLT-4)	60
Şekil B.14.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer 1H NMR spektrumu (PLT-5)	60
Şekil B.15.	PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer 1H NMR spektrumu (PLT-6)	61
Şekil C.1.	Poli (ε-kaprolakton) DSC diyagramı	63
Şekil C.2.	PLina-2 DSC diyagramı	63
Şekil C.3.	Poli (ε-kaprolakton) TGA diyagramı	64
Şekil C.4.	PLina-2 TGA diyagramı	64

## ÇİZELGE LİSTESİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Çizelge 2.1. Bazı doğal yağların yapısındaki yağ asitleri	8
Çizelge 3.1. Linoleik asidin havanın oksijeni ile otooksidasyonu ve karakterizasyonu	20
Çizelge 3.2. PLina-g-PCL graft kopolimerlerin 110 °C de reaksiyon koşulları	25
Çizelge 3.3. PLinl-g-PCL graft kopolimerlerin 110 °C de reaksiyon koşulları	27
Çizelge 3.4. 110 °C ve 5 saatte gerçekleşen tek adımda graft kopolimerizasyon üzerine Laktid miktarının etkisi	33
Çizelge 3.5. 110 °C ve 5 saatte gerçekleşen tek adımda graf kopolimerizasyon üzerine NIPAM miktarının etkisi	36
Çizelge 3.6. 110 °C gerçekleşen tek adımda graft kopolimerizasyon üzerine polimerizasyon zamanının etkisi	37

## SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	Santigrat Derece
% T	Geçirgenlik
g	Gram
cm	Santimetre
mL	Mililitre
M <sub>n</sub>	Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı
M <sub>w</sub>	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
PDI	Molekül ağırlığı dağılımı
η	İntrinsik viskozite
FTIR	Fourier Transformlu Infrared Spektrofotometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
Lina	Linoleik Asit
Linl	Linolenik Asit
PLA	Polilaktid
PCL	Poli(ε-kaprolakton)
PLina	Polimerik Linoleik Asit
PLinl	Polimerik Linolenik Asit
NİPAM	N-izopropilakrilamit
PNİPAM	Poli (N-izopropilakrilamit)

## ÖZET

### YENİ BİYOBOZUNUR GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Pınar GEÇİT

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Abdülkadir ALLI

Aralık 2012, 65 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 havada oda sıcaklığında gerçekleştirilerek %1.10-1.20 peroksit içeren, %98 çözünür kısımlarına sahip yapıları elde edildi. Biyobozunur Poli(linoleik asit)-g-poli( $\epsilon$ -kaprolakton) ve Poli(linolenik asit)-g-poli( $\epsilon$ -kaprolakton) graft kopolimerler, otookside olmuş linoleik asit ve linolenik asit'lerin karboksilik asit grupları ile  $\epsilon$ -kaprolakton monomer arasındaki halka açılma polimerizasyonu ile elde edildiler. Çalışmanın ikinci kısmında, polimerik linoleik asit peroksit ve polimerik linolenik asit peroksit'ler kullanılarak halka açılma polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonunun tek adımda graft kopolimer sentezi çalışıldı. Poli(linoleik asit)-g-poli(N-isopropilakrilamid)-g-poli(D,L-laktid) yapısına sahip graft kopolimerler; polimerik linoleik asit peroksit'in ana zincirinde bulunan peroksit gruplarının N-isopropilakrilamid monomer ile serbest radikal polimerizasyonu ve D,L-laktid monomerinin halka açılma polimerizasyonunun beraber kullanılmasıyla sentezlendiler. Tek adımda polimerizasyon reaksiyonuna etki eden polimerizasyon süresi, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer konsantrasyonu gibi temel parametreler incelendi. Elde edilen graft kopolimerlerin karakterizasyonları nükleer manyetik rezonans ( $^1\text{H}$  NMR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kromatografi (DSC) teknikleri kullanılarak yapıldı. Edilen graft kopolimerlerin bu karakterizasyon çalışmaları tek adımda serbest radikal polimerizasyon ve halka açılma polimerizasyonunun kolaylıkla oluştuğunu göstermektedir.

**Anahtar sözcükler:**  $\epsilon$ -kaprolakton, N-isopropilakrilamid, D,L-laktid, Linoleik asit, Linolenik asit, Otooksidasyon, Tek adım polimerizasyonu.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NEW BIODEGRADABLE GRAFT COPOLYMERS

PINAR GEÇİT

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Abdülkadir ALLI

December 2012, 65 pages

In this study, PLina/PLinl peroxides were obtained by the auto-oxidation of linoleic acid (Lina) and linolenic acid (Linl) respectively. The autooxidation of Lina and Linl under air at room temperature rendered waxy soluble polymeric peroxide, having soluble fraction more than 98 weight percent (wt%) and containing up to 1.10-1.20 wt % of peroxide. Biodegradable poly (linoleic acid)-g-poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly (linolenic acid)-g-poly( $\epsilon$ -caprolactone) graft copolymers were synthesized via ring opening polymerization between autoxidized linoleic acid and linolenic acid peroxide initiators's carboxylic acid groups and  $\epsilon$ -caprolactone monomer. In the second part of the study, one-step synthesis of graft copolymers by ring-opening polymerization and free radical polymerization by using polymeric linoleic acid peroxide and polymeric linoleic acid peroxide is studied. Graft copolymers having the structure of poly (linoleic acid)-g-p-(N-isopropylacrylamide)-g-poly(D,L-lactid) were synthesized from polymeric linoleic acid peroxide possessing peroxide groups in the main chain by the combination of free radical polymerization of N-isopropylacrylamide and ring opening polymerization of D,L-lactid in one-step. The principal parameters such as monomer concentration, initiator concentration, and polymerization time that affect the one-step polymerization reaction were evaluated. The graft copolymers obtained were characterized by proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H NMR}$ ), gel permeation chromatography (GPC), thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. These characterization studies of the obtained polymers indicate graft copolymers easily formed as a result of combination free radical polymerization and ring opening polymerization in one-step.

**Keywords:** Autooxidation,  $\epsilon$ -caprolacton, D,L-lactid, N-isopropilacrylamide, Linoleic acid, Linolenic acid, One-step polymerization.

## EXTENDED ABSTRACT

### SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NEW BIODEGRADABLE GRAFT COPOLYMERS

Pınar GEÇİT

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Abdülkadir ALLI

December 2012, 65 pages

#### 1. INTRODUCTION:

Vegetable oils and oily acids are an economical and environmentally friendly alternative to petroleum for biodegradable polymer syntheses in several ways. Linoleic and linolenic acid are mainly polyunsaturated fatty acids. So, they can be polymerized by autooxidation under air oxygen and sunlight via peroxidation, epoxidation and pereoxidation to give polymeric linoleic and linolenic acid peroxides (PLina and PLinl). Autooxidation of polyunsaturated oils and oily acids affords polymeric oily acid peroxides via hydrogen abstraction from a methylene group between two double bonds. These polymeric oily acid peroxides, especially polymeric linoleic acid, were used to initiate the free radical polymerization of styrene, methyl methacrylate and butyl methacrylate in order to obtain block/graft copolymers of some vinyl polymers containing polymeric oil segment. Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) is an aliphatic polyester well known for its demonstrated biodegradability and biocompatibility. Over the last two decades, PCL had received increased attention for applications that span the range from environmentally friendly thermoplastics to medicine.

We report the synthesis and evaluation of the novel biodegradable graft copolymers by the ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone initiated by PLina and PLinl which have carboxylic acid groups, leading to PLina-g-PCL and PLinl-g-PCL graft copolymer for a new application area in industry and bioengineering. In addition, one-step synthesis of graft copolymers by ring-opening polymerization and free radical



polymerization by using PLina and PLinl is reported. PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft copolymers were synthesized and characterized.

## **2. MATERIAL AND METHODS:**

Linoleic acid (cis-cis-9-12-octadecadienoic acid) was supplied from Fluka (Steinheim, Germany), and it was used as received.  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) were supplied from Aldrich and dried with anhydrous  $\text{CaSO}_4$ , then fractionally distilled. Styrene (S) was supplied by Aldrich, which was purified as follows: it was washed with a 10 wt % aqueous NaOH solution, dried over anhydrous  $\text{CaCl}_2$  overnight, and distilled over  $\text{CaH}_2$  under reduced pressure before use. All other chemicals were of analytical grade and used without further purification. PLina was obtained autoxidation of linoleic acid, the same procedure reported in the literature. The autooxidation of Lina and Linl under air at room temperature rendered waxy soluble polymeric peroxide, having soluble fraction more than 98 weight percent (wt%) and containing up to 1.10-1.20 wt% of peroxide. Biodegradable poly (linoleic acid)-g-poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly (linolenic acid)-g-poly( $\epsilon$ -caprolactone) graft copolymers were synthesized via ring opening polymerization between autoxidized linoleic acid and linolenic acid peroxide initiators's carboxylic acid groups and  $\epsilon$ -caprolactone monomer. one-step synthesis of graft copolymers by ring-opening polymerization and free radical polymerization by using polymeric linoleic acid peroxide and polymeric linolenic acid peroxide is studied. Graft copolymers having the structure of poly (linoleic acid)-g-poly (N-isopropylacrylamide)-g-poly(D,L-lactid) were synthesized from polymeric linoleic acid peroxide and polymeric linolenic acid peroxide possessing peroxide groups in the main chain by the combination of free radical polymerization of N-isopropylacrylamide and ring opening polymerization of D,L-lactid in one-step.

## **3. RESULTS AND DISCUSSIONS:**

The macroperoxyinitiator, PLina was successfully used in the free radical polymerization of some vinyl monomers in our laboratories, recently. PLina is useful to incorporate hydrophobic and biodegradable oil polymer into graft copolymers. PLina has both peroxide groups for free radical polymerization of vinyl monomers and carboxylic groups for ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone. Thus, PLina has used one-step polymerization of styrene and  $\epsilon$ -caprolactone to prepare PLina-g-PCL, PLinl-PCL and graft copolymers. PLina and PLinl possessing peroxide group and carboxylic groups

initiates the ring opening polymerization of D,L-lactid and free radical polymerization of N-isopropylacrylamide simultaneously. A monomer mixture of NIPAM and D,L-lactid that is initiated by the PLina initiator in the presence of  $\text{Sn}(\text{Oc})_2$  as the ring opening catalyst gives the PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft copolymers. The graft copolymers obtained were characterized by proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  NMR), gel permeation chromatography (GPC), thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. These characterization studies of the obtained polymers indicate graft copolymers easily formed as a result of combination by free radical polymerization and ring opening polymerization in one-step.

#### **4. CONCLUSION AND OUTLOOK:**

Graft copolymers having the structure of poly(linoleic acid)-g-poly(N-isopropylacrylamide)-g-poly(D,L-lactid) were synthesized from polymeric linoleic acid peroxide (PLina) possessing peroxide groups in the main chain by the combination of free radical polymerization of styrene and ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in one-step. A set of one-pot synthesis and ring-opening polymerization / free radical polymerization conditions of three different type graft copolymers, poly(linoleic acid)-g-poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly(linolenic acid)-g-poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(linoleic acid)-g-poly(N-isopropylacrylamide)-g-poly(D,L-lactid) were evaluated. Graft copolymers of poly( $\epsilon$ -caprolactone) are very important for medical applications in drug-delivery systems and tissue engineering. The autoxidized linoleic acid peroxide used for the one-step synthesis of these types of graft copolymers can be crucial for the synthesis of graft copolymers based on biodegradable polyesters.

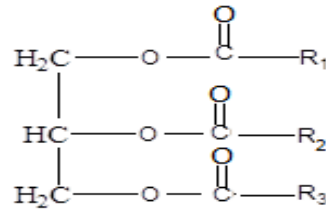
## 1. GİRİŞ

Biyobozunur olmayan, petrole dayalı polimerik malzemeler birçok çevre sorununu da beraberinde getirmektedir. Son yıllarda, polimerlere olan büyük talep petrol kaynaklarının kısıtlı olması ve çevresel dezavantajlarından dolayı bu malzemelere alternatif yenilenebilir kaynakların önemini arttırmaktadır (Can et.al. 2006).Günümüzde bitkisel ve hayvansal yağlar, biyobozunur polimer üretimi için yenilebilir kaynakların en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Bunun için, güneş ve oksijen ortamında peroksidede olan yağlar ve yağ asitleri hiçbir katalizör kullanılmaksızın direk vinil monomerleriyle polimerizasyona uğratılırlar. Özellikle soya yağı linoleik asit ve linolenik asit, polimerik yağ parçaları içeren bazı vinil polimerlerin blok/graft kopolimerlerini elde etmek için stirenin, metil metakrilatın, bütil metakrilatın ve *N*-isopropilakrilamitin serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır (Çakmaklı et.al. 2004). Sıcaklığa duyarlı NIPAM yağ asitleri ile polimerleştirilerek, sıcaklığa duyarlı ve biyobozunur özelliğe sahip yeni bir kopolimer elde edilmiştir (Allı and Hazer 2011). Ootoksidede olan bu yağların ve yağ asitlerinin polimerizasyonu tıbbi uygulamalara ışık tutan yeni polimerlerin sentezinde de kullanılmaktadır. Tıbbi uygulamalara yönelik tercih edilen sentetik polimerler poliüretan (PU), poli (glikolik asit) (PGA), poli(D,L-laktik asit) (PLA), poli(laktik-ko-glikolik asit) (PLGA), polikaprolakton (PCL) ve kopolimerleri olarak sıralanabilir (John 1996). Bu çalışmada rapor edilen önceki çalışmalardaki prosödüre uygun olarak doymamış yağ asitlerinin ootoksidayon yoluyla peroksidasyonu yöntemi kullanılarak ootoksidede linoleik asit (PLina) ve linolenik asit(PLinl) peroksitleri elde edilmiştir (Allı and Hazer 2011). Elde edilen bu peroksit başlatıcıları başka bir başlatıcı ve katalizör kullanılmaksızın, PLina / PLinl 'lere ait karboksilli asit grupları ile  $\epsilon$ -kaprolakton monomerleri arasında halka açılma polimerizasyonu ile biyobozunur polimerler sentezlendi. Son olarak halka açılma ve serbest radikal polimerizasyon yöntemleri tek adımda kullanılarak PLina-g-NIPAM-g-PLA ve PLinl-g-NIPAM-g-PLA graft kopolimerleri elde edilmiş yapısal ve termal karakterizasyonları incelenmiştir.

## 1.1. BİTKİSEL YAĞLAR

### 1.1.1. Bitkisel Yağların Yapısı

Bitkisel yağlar bitkilerin genellikle içyapılarında oluşan suda çözünmeyen ve ana komponenti 'trigliserid' olan olan doğal maddelerdir. Trigliseridler (yağlar), yağ asitlerinin gliserin ile yapmış oldukları esterlerdir.



Şekil 1.1. Trigliserid molekülü R1,R2, R3, yağ asidi zinciri.

Yağ asitleri trigliserid molekülünün en büyük kısmını oluşturduklarından bir yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, büyük ölçüde bünyesinde bulundukları yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır. Her bir yağ asidi diğerinden hidrokarbon zincirinde bulundurduğu karbon sayısı ve eğer mevcut ise, çift bağların karbon zinciri üzerinde nerede bulunduğu ve sayısıyla ayrılır. Hiç çift bağ içermeyen yağ asitleri doymuş, bir veya daha çok çift bağ içeren yağ asitleri ise doymamış yağ asitleri olarak tanımlanır (Güner et al. 2006). Doymuş (a), doymamış (b), izole (c), konjuge (d)

- (a)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-
- (b)-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-
- (c)-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-
- (d)-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH=CH-CH<sub>2</sub>-

Şekil 1.2. Yağ asidi zincir çeşitleri.

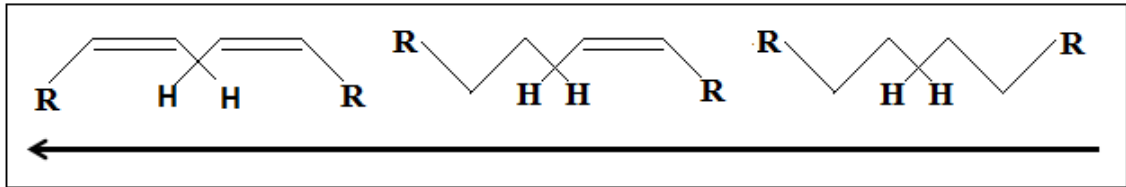
Yağlar cinslerine göre çeşitli yağ asitlerini bünyelerinde değişik miktarlarda trigliseridleri halinde bulundururlar. Bazı doğal yağların içindeki yağ asitleri çizelge 1.1' de verilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Bazı doğal yağların yapısındaki yağ asitleri (Kılıç 2002).

Yağ asitleri	Zeytinyağı %	Mısır yağı %	Soya yağı %	Ayçiçek yağı %
Myristik asit	≤0.05	≤0.1	0.4	<0.5
Palmitik asit	7.5-20	8-19	7-14	3-10
Palmitoleik asit	0.3-3.5	<0.5	<0.5	<1
Steraik asit	0.5-5.0	0.5-4.0	1.4-5.5	1-10
Oleik asit	55-83	19-50	19-30	14-65
Linoleik asit	3.5-21	34-52	44-62	20-75
Linolenik asit	≤0.9	<0.2	4-11	<0.7

### 1.1.2 Yağların Otooksidasyonu

Doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile serbest radikal zincir mekanizması ile otooksidasyona uğrarlar. Tekli doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile çapraz bağlı filmleri daha az oluştururken çift bağların artmasıyla havanın oksijenine maruz bırakıldığında polimer filmleri oluşur (Solomon 1967).

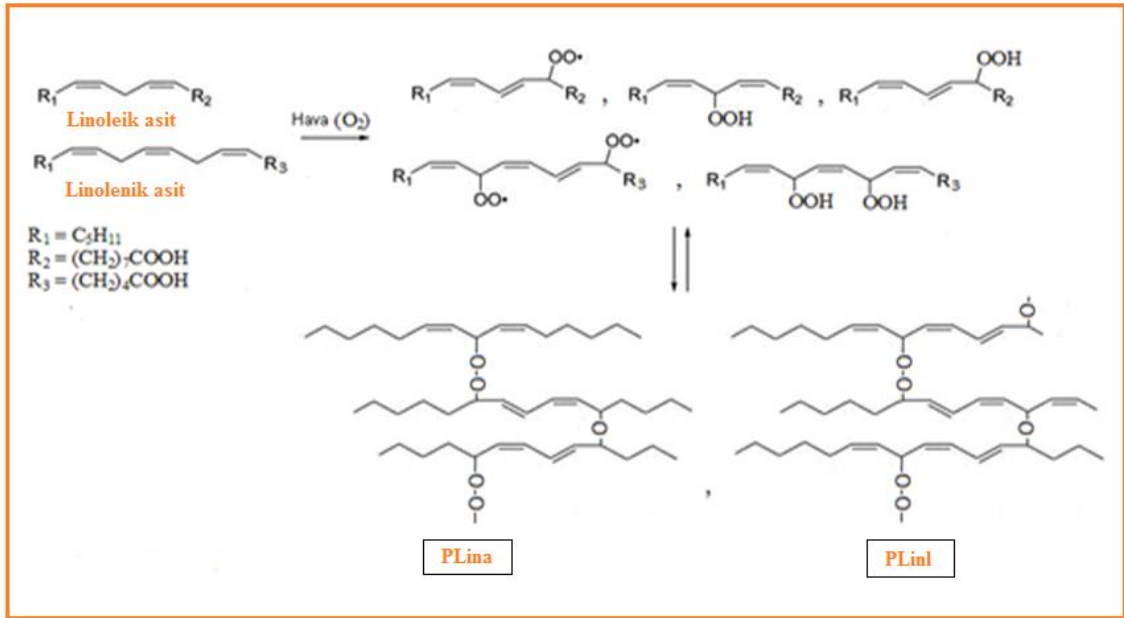


**Şekil 1.3.** Yağ asidi esterlerinin otooksidasyon açısından reaktiviteleri (Howard and Ingold 1967).

Sağdan sola gittikçe C-H bağının kuvveti azalırken havanın oksijeni ile reaksiyon artar (Howard and Ingold 1967).

#### 1.1.2.1. Otooksidasyon Mekanizması

Otooksidasyon mekanizması başlama büyüme ve sonlanma şeklinde olur. Başlama basamağı allil metil grubu içeren doymamış yağ asitinden hidrojen atomu ayrılması ile başlar. Büyüme basamağında, serbest radikal oksijenle reaksiyona girerek peroksi radikaller oluşturur (ROO<sup>•</sup>). Bu reaksiyon sonlanma oluncaya kadar devam eder sonlanma basamağında iki radikal birleşir (Nawar 1996, Güner et.al. 2006).



**Şekil 1.4.** Doymamış yağ asitlerinin otooksidasyon yoluyla peroksidasyonu (Allı and Hazer 2011).

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

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

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

## 1.2. POLİMERİZASYON

Polimerler genel olarak polimerizasyon yöntemlerine göre katılma ve kondensasyon polimerleri olarak sınıflandırılırlar. Kondensasyon polimerizasyonu amin, karboksilli asit hidroksil gibi en az iki reaktif grup içeren monomerlerin zincir reaksiyonuyla meydana gelirler. Reaksiyona giren maddelerden biri tükeninceye kadar reaksiyon devam eder ve polimerlerin molekül ağırlığı zamanla artar. Katılma polimerleri de katalizör yardımıyla bir aktif merkez oluşturup bu aktif merkez üzerinden yürüyen zincir reaksiyonu ile elde edilirler. Aktif merkezin durumuna göre katılma polimerizasyonu (i) serbest radikal, (ii) katyonik, (iii) anyonik, (iv) koordinasyon ve (v) halka-açılması polimerizasyonu 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) (Matyjaszewski and Xia 2001), (b) kararlı serbest radikal (SFRP) (Hawker et. al. 2001), dönüşümlü zincir transfer (RAFT) (Mayadunne et.al. 1999) yöntemleridir.

### 1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonunda en az iki fonksiyonel gruba sahip moleküllerin kondenzasyonu söz konusudur. Uygun fonksiyonel gruplar taşıyan maddelerin kondenzasyonu sırasında giren maddelerin yapısına bağlı olarak  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  gibi küçük bir molekül ayrılır. Reaksiyon, reaksiyona giren maddelerden biri tükeninceye kadar devam eder. Kondenzasyon polimerizasyonunda ilk adımda tüm monomer molekülleri harcanır. Polimerlerin molekül ağırlığı zamanla artar. Kondenzasyon polimerleri tekrarlanan birim içerisinde yer alan karakteristik bağların türüne göre poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, poliasetaller gibi bazı temel gruplara ayrılırlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6'nın elde edildiği edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen monomerlerin polimerizasyon reaksiyonlarında genelde bu grup içerisinde değerlendirilir.

## 1.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda çok sayıda doymamış küçük moleküllerin birleşmesi söz konusudur. Genellikle, bir başlatıcı veya katalizörün oluşturduğu bir aktif merkezle polimerizasyon başlar. Aktif merkez serbest radikal, karbonyum iyonu veya bir karben iyonu olabilir. Bu aktif merkezin özelliğine göre dört türlü katılma polimerizasyonu ortaya çıkar. Bununla serbest radikalik, katyonik, anyonik, ve koordinasyon polimerizasyonlarıdır. Katılma polimerizasyonunda, monomerler sadece çoğalma reaksiyonunda büyüyen zincire katılırlar. Makromoleküller bir anda oluşur. Molekül ağırlığı, reaksiyon süresince çok az değişir. Reaksiyon süresi uzadıkça monomer konsantrasyonu gittikçe azalırken, oluşan polimer miktarı artar.

### 1.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu ısı, ışınlandırma ve radikal veren başlatıcılarla gerçekleşir. Isı ile polimerleşmede monomer yüksek sıcaklığa ısıtılarak polimerizasyon reaksiyonu yapılır. Işınlandırma ile polimerizasyon reaksiyonunda ise, UV ve  $\gamma$ -ışınları ile ışınlandırılarak polimerizasyon başlar. Radikal veren başlatıcılarla yapılan polimerizasyonda monomerler organik peroksit veya azo bileşikleriyle polimerleştirilirler. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında aktif bir zincirin ucundaki tek elektron monomerin çift bağındaki  $\pi$ -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar, diğer  $\pi$  elektronu zincir ucuna aktarılır. En bilinen serbest radikal polimerizasyonu başlatıcıları; peroksitler, hidroperoksitler ve bazı azo bileşikleridir.

### 1.2.2.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyonda; karbonyum ( $R_3C^+$ ), karboksonyum ( $RO^+=CR_2$ ), oksonyum ( $R_3O^+$ ), sulfonyum ( $R_3S^+$ ) ve immonyum ( $R_2N^+=CR_2$ ) gibi iyonların bir vinil monomere ya da halkalı bir yapıya katılması söz konusudur. Bu katyonların oluşturulması için  $AlCl_3$ ,  $BF_3$  gibi Friedel-Crafts katalizörleri kullanılmaktadır. Örnek olarak, izobütülenin katyonik polimerizasyonu verilebilir. Polimerizasyon başlama, çoğalma ve sonlanma adımlarından oluşur. Katyonik polimerizasyonlarda çoğalma hız sabitinin büyüklüğünü ve çoğalma reaksiyon mekanizmasını; monomerin yapısı, karşı iyonun türü, çözücü ve sıcaklık belirler.



### 1.2.2.3. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon, bir anyonik merkezin monomere katılarak bir karbon oluşumu üzerinden yürür. Stiren, bütadien gibi bazı vinil monomerleri ile laktonlar bu yolla polimerleştirilebilir. Metal amidler, metal alkiler, alkoksimetaller katalizör olarak kullanılır. Polimerizasyon, tetrahidrofuran, dioksan gibi zincir transferi göstermeyen çözücüler içinde yapılırsa sonlanmasız yaşayan polimerler elde edilir. Yaşayan polimerlerin ikinci bir monomeri polimerleştirilebilmesi bakımından blok kopolimerlerin yapımında sonlanmasız anyonik polimerizasyon önem taşır.

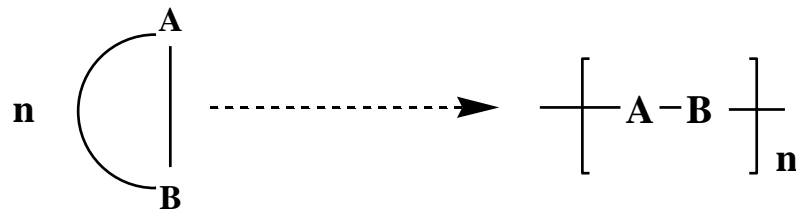
Anyonik polimerizasyonda çoğalma, oluşan karbone monomer takılması ile ilerlerken, pozitif bir grubun büyüyen zincire transferi ile gerçekleşir. Anyonik polimerizasyon oldukça düşük sıcaklıklarda ilerleyebilir. Anyonik polimerizasyonlarda monomerin tümü harcanabildiğinden oluşacak molekülün molekül ağırlığını önceden hesaplamak mümkündür.

### 1.2.2.4. Koordinasyon Polimerizasyonu

$\alpha$ -olefinlerin, dietilalüminyum klorür +  $TiCl_2$  gibi koordinasyon katalizörleri (Ziegler-Natta) ile polimerizasyonur. Elde edilen polimerler stereo regular (düzgün uzaysal yapıda) olması bakımından önemlidir.

### 1.2.2.5. Halka Açılma Polimerizasyonu

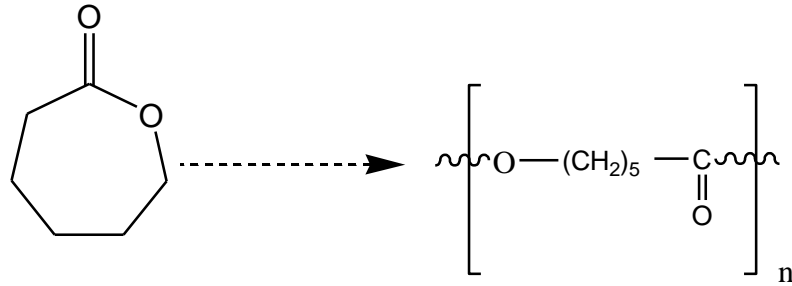
Halka açılma polimerizasyonu halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler.



Şekil 1.5. Halka açılma polimerizasyonu genel gösterim.

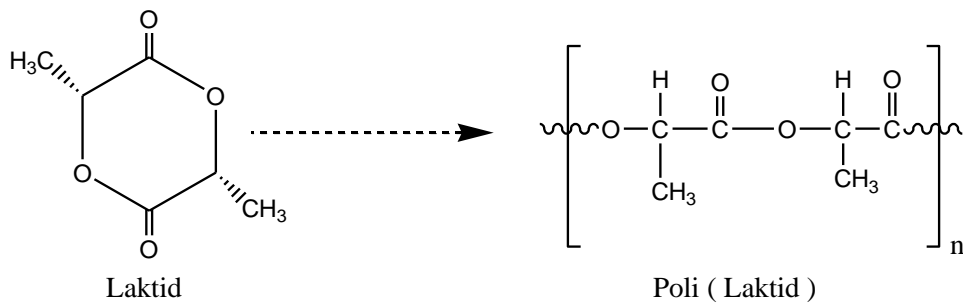
Doymamış halkalı eterler halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütile oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin), polikaprolaktam halka açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir. Birçok amfifilik

Poli(kaprolakton), poli(glikolik asit), poli(laktik asit) ve kopolimerleri anyonik halka açılma ile atom transfer radikal polimerizasyon yöntemlerinin beraber kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir (Maspouille et.al. 2008). Halka açılma polimerizasyonu ve radikal polimerizasyonların aynı anda yapıldığı literatür 'de mevcuttur (Öztürk and Çakmak 2009). Genel gösterimden de anlaşıldığı gibi halka açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincire katılırlar. Halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler  $\epsilon$ -kaprolakton, etilen oksit, oksasiklobütanlar  $\alpha$ -hidroksi asitleridir. Poli( $\alpha$ -hidroksi ester) ailesinin bir üyesi olan poli(kaprolakton), yarı kristalin yapısal özelliğe sahip biyobozunur bir sentetik polimerdir. İlk olarak Carothers tarafından halka açılması polimerizasyonu ile  $\epsilon$ - kaprolaktondan üretilmiştir ( Carothers et.al. 1932).

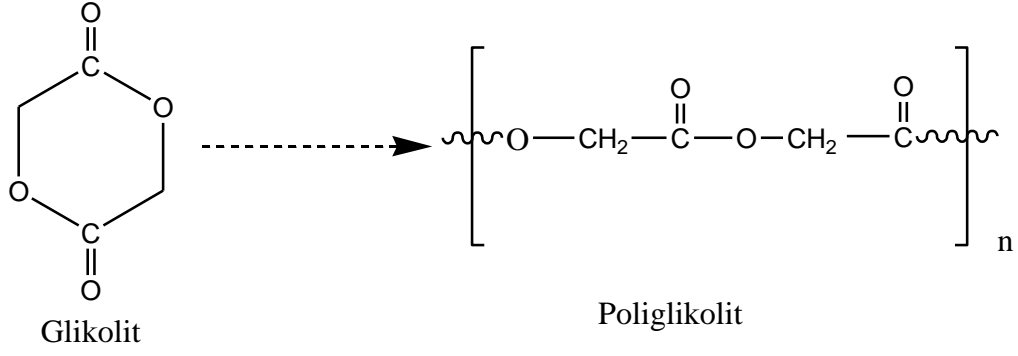


**Şekil 1.6.**  $\epsilon$ -kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonu.

Laktik asit glikolik asit ve bunların homopolimerleri ve kopolimerleri'de yüksek biyoyumlulukları sebebiyle  $\alpha$ -hidroksi asitler içinde en yaygın olarak kullanılanlarıdır.



**Şekil 1.7.** Laktid halka açılma polimerizasyonu.



**Şekil 1.8.** Glikolit halka açılma polimerizasyonu.

Bu polimerler ester bağlarının hidrolizi sonucu çözünmektedir. Hidrofilik yapıları nedeniyle sulu ortamda veya hücre içi koşullarda hızla çözünmekte ve mekanik dayanımlarını iki ile dört hafta arasında kaybetmektedirler. PLA, PGA ile kimyasal yapı olarak karşılaştırıldığında; PLA'nın tekrar eden birimlerinde ekstra bir metil grubu bulunmakta, bu ekstra metil grubu onu daha hidrofobik yapmakta, suya karşı afinitesini azaltmakta ve hidroliz oranını yavaşlatmaktadır. Hücre içi veya hücre dışına implante edilen PLA yapının çözünüp yok olması birkaç aydan birkaç yıla kadar sürebilmektedir. Doku iskeletlerinin istenilen sürelerde çözünüp yok olmaları, PGA ve PLA'nın farklı oranlarda sentezlenip PLGA'ların elde edilmesi ile sağlanabilmektedir. Doku mühendisliği uygulamalarında araştırılmakta olan lineer alifatik polyesterler; poly( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL)'nin çözünürlüğü, hidrofobik yapıları nedeniyle, PLA, PGA ve PLGA'ya nazaran daha yavaştır. Polyester ailesine mensup PLA, PGA ve PLGA ile karşılaştırıldığında PCL, düşük degradasyon hızına sahiptir ( Pitt 1990). PCL birçok farklı polimerle uyumlu karışım oluşturma eğilimindedir. Bu özellikleri sayesinde PCL, doku mühendisliği çalışmalarında hem tek başına, hem de diğer polimerlerle birlikte görev alabilmektedir ( Gauruno et.al. 2008, Anderson et.al. 1997, Par 1995).

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. KULLANILAN MADDELER

**1-Linolenik asit:**( $C_{18}H_{30}O_2$ ) Sigma firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.

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

**3-ε-kaprolakton:** ( $C_6H_{10}O_2$ ) Aldrich firmasından alınmıştır. % 99 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

**4-N-izopropilakrilamid (NİPAM):** ( $C_6H_{11}NO$ ) Aldrich firmasından alınmıştır. Hekzan üzerinden saflaştırılarak kullanılmıştır.

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

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

**7-Potasyum iyodür (KI):** Merck firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.

**8-Sodyum tiyosülfat ( $Na_2S_2O_3$ ):** Merck firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.

**9-Kloroform:** ( $CHCl_3$ ) Merck firmasından alınmıştır.% 99,4 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

**10-Petrol eteri:** Merck firmasından alınmıştır. Doğrudan kullanılmıştır.

**11-Metanol (MeOH):**( $CH_3OH$ ) Merck firmasından alınmıştır.% 99,9 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

**12-Etanol (EtOH):** ( $C_2H_5OH$ ) Merck firmasından alınmıştır.% 96 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

**13-Aseton:**( $CH_3COCH_3$ ) Merck firmasından alınmıştır.% 99,8 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

**14-Hekzan:** Merck firmasından alınmıştır. % 99 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

**14-Tetra hidrofuran:**(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) Merck firmasından alınmıştır. % 99 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

**15-Dietil eter:** (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) Merck firmasından alınmıştır.% 99,6 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

**16-Toluen:** Merck firmasından alınmıştır. % 99 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

**17-İzopropil alkol:** (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>3</sub>) Carlo erba firmasından alınmıştır.% 99,5 saflıkta olup doğrudan kullanılmıştır.

## **2.2. KULLANILAN CİHAZLAR**

Bu çalışmada elde edilen polimerlerin FT-IR analizleri Bülent Ecevit Üniversitesi, GPC analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi, DSC ve TGA analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi ve <sup>1</sup>H NMR analizi Fatih Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan cihazlarla yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

### **2.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans ( NMR)**

Elde edilen graft kopolimerlerin <sup>1</sup>H NMR spektrumları Fatih Üniversitesi NMR Laboratuvarında bulunan Bruker marka, 400 MHz /54 mm Ultra Shield Plus, Ultra long hold time, cihazı ile elde edilmiştir, ölçümlerde çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> kullanılmıştır. Standart olarak ise tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

### **2.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)**

Bu çalışmada Perkin Elmer Pyris 1 marka cihaz kullanılmıştır. Dalga boyu genişliği 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığındadır.

### **2.2.3. Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)**

Yıldız Teknik Üniversitesinde Laboratuvarında bulunan Viskotek GPC Max cihazı ile numunelerin molekül ağırlığı ölçümü yapılmıştır. Solvent olarak THF kullanılmıştır.

### **2.2.4. Vakumlu Etüv**

Nüve FN-500 marka etüv kullanılmıştır.

### **2.2.5. Magnetik Karıştırıcı**

Velp marka magnetik karıştırıcılar kullanıldı. Ayrıca termostat kontrol ünitesi bulunmaktadır.

### **2.2.6. Dijital Hassas Terazı**

Precisa xb620m marka 0,001 gr hassasiyetli terazi kullanılmıştır.

### **2.2.7. Ubbelohde Viskozimetresi**

Shott marka k değeri 0.098 olan ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır.

### **2.2.8. Evaporatör**

Buchi rotovapor R-3 marka evaporatör kullanılmıştır.

## **2.3. DENEYLERİN YAPILIŞI**

### **2.3.1. Linoleik Asit ve Linolenik Asit'in Laboratuvar Koşullarında Otoksidasyonu**

Polimerik yağ asitlerini oluşturmak için, 10 cm çapına sahip petri kaplarına konulan belirli miktarda yağ asitleri oda sıcaklığında 3 ay güneş ışığına maruz bırakıldı. 3 ay sonunda, yüzeyde polimer jel film tabakası bulunan viskoz bir sıvı elde edildi. Oluşan polimerik yağ asitleri oda sıcaklığında 24 saat kloroformda bekletilip sonra süzöldü. Elde edilen çözünebilir polimerik yağ asitlerinin moleköl ağırlıkları GPC yöntemi ile bulundu

### **2.3.2. Peroksit Tayini**

500 ml şilifli balona 0,2 g civarında polimer tartıldı. Üzerine 100 ml izopropil alkol, 20 ml buzlu asetik asit ve 2 ml doymuş KI çözeltisi ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 5 dakika kaynatıldı. Çözelti soğutulduktan sonra nişasta indikatör'ü kullanarak ayarlı Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 (gr), S sarfiyat (ml),  $S_{\text{çözelti}}$  çözelti sarfiyatı ve  $S_{\text{kör}}$  kör deneme sarfiyatıdır. Otoksidasyon sonunda elde edilen polimerik yağ asit peroksitleri, %2 den daha az çapraz bağ yoğunluğuna sahip viskoz sıvılardır. Polimerik linoleik asit peroksit (PLina) ve polimerik linolenik asit peroksitteki (PLinI) peroksijen içerikleri sırasıyla %1.10 ve %1.20 bulundu.

### 2.3.3. Graft Kopolimerlerin Viskozitelerinin Ölçümü

Graft kopolimerlerin viskozite ölçümleri ubbelohde viskozimetresi kullanılarak yapılmıştır. Bunun için viskozimetre 5 lt su banyosu içerisine konulup sıcaklık 25°C ye getirilmiştir. İlk olarak kloroformun viskozimetreden akış süresi ölçülüp daha sonra derişimleri 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.4 (gr/100 ml kloroform) olan polimer çözeltilerinin akış süreleri ölçülmüştür. İntresik viskozitenin hesabı için herbir graft kopolimer çözeltisi için ilk olarak  $[\eta]_{\text{sp}}$  spesifik viskozite değerleri hesaplanmıştır.  $[\eta]_{\text{sp}}$  değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$[\eta]_{\text{sp}} = [(t-t_0) / t_0] / C$$

Eşitlikte; t polimer çözeltinin akış süresi,  $t_0$  çözücünün akış süresi ve C polimer çözeltinin derişimi  $[\eta]_{\text{sp}}/ C$  değerlerinin C a karşı grafiği çizilerek, doğrunun C=0 iken y eksenini kestiği noktaya intrinsik viskozite yada limit viskozite sayısı  $[\eta]$  denir.

### 2.3.4. Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması

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

### 2.3.5. Halka Açılma Polimerizasyonu İle PLina-g-PCL ve PLinI-g-PCL Biyobozunur Graft Kopolimerlerin Sentezi

Halka açılma polimerizasyonu inert ortamda argon gazı altında yapılmıştır. Schlenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil heksanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belli miktarda polimerik linoleik asit peroksit (PLina) veya polimerik linolenik asit

peroksit (PLinI) ve  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek atmosfere kapalı bir şekilde 110 °C sıcaklık ve 24 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen ürün kloroform da çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Ürün vakum altında kurutuldu ve tartıldı.

### **2.3.6. Tek Adımda Serbest Radikal Polimerizasyon ve Halka Açılma Polimersizasyon Yöntemi ile PLina-g-PNIPAM-g-PLA Üç Bloklü Graft Kopolimerlerinin Sentezi**

Schlenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belirli miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina), polimerik linolenik asit (PLinI) ve sabit miktarda NIPAM ve belirli oranlarda Laktid monomeri eklenerek karışım yağ banyosuna yerleştirilerek atmosfere kapalı bir şekilde 110°C sıcaklık ve 5 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen ürün kloroformda çözülüp petrol eterinden çöktürülerek vakum altında kurutulup tartıldı.

### **2.3.7. Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine NIPAM Oranın Etkisi**

Schlenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belirli miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina) veya polimerik linolenik asit (PLinI) ve farklı oranlarda NIPAM ve sabit miktarda Laktid monomeri eklenerek karışım yağ banyosuna yerleştirilip atmosfere kapalı bir şekilde 110°C sıcaklık ve 5 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen ürün kloroformda çözülüp petrol eterinden çöktürülerek vakum altında kurutulup tartıldı.

### **2.3.8. Tek Adımda Graft Kopolimerizasyon Üzerine Zamanın Etkisi**

Shlenk tüpü içerisine argon gazı ortamında (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine sabit miktarlarda polimerik linoleik asit (PLina) veya polimerik linolenik asit (PLinI) , NIPAM ve Laktid monomeri eklenerek karışım yağ banyosuna yerleştirililip atmosfere kapalı bir şekilde 110°C sıcaklıkta 1, 3, 5, 8, 12 ve 16 saat'te polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Elde edilen ürünler kloroformda çözülüp petrol eterinde çöktürülerek vakum altında kurutulup tartıldı.



### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. YAĞ ASİTLERİNİN OTOOKSİDASYONU

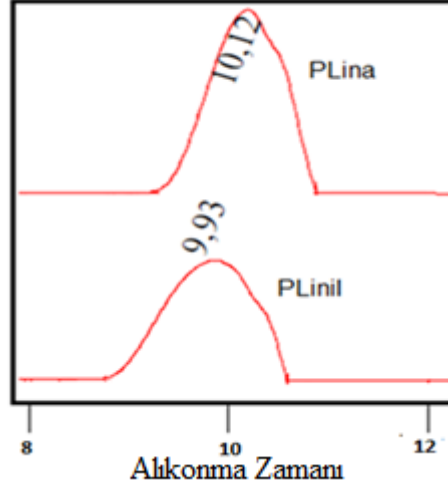
Bu çalışmada belirli miktardaki yağ asitleri havanın oksijeni ile otookside edilerek polimerik otookside yağ asitleri elde edilmiştir. Tablo 3.1’ de linoleik asit ve linolenik asidin laboratuvar ortamında otooksidasyonu ve karakterizasyonu incelenmiştir.

**Çizelge 3.1.** Linoleik asidin havanın oksijeni ile otooksidasyonu ve karakterizasyonu.

Linoleik asit (g)	Linolenik asit (g)	Oksidasyon zamanı (gün)	Polimerik Linoleik asit (PLina) peroksit				
			Verim (g)	-O-O (%wt)	Molekül ağırlığı		
					Mn	Mw	PDI
10.01	-	90	9.95	1.10	1870	2800	1.49
-	10.08	90	10.01	1.20	2820	4790	1.69

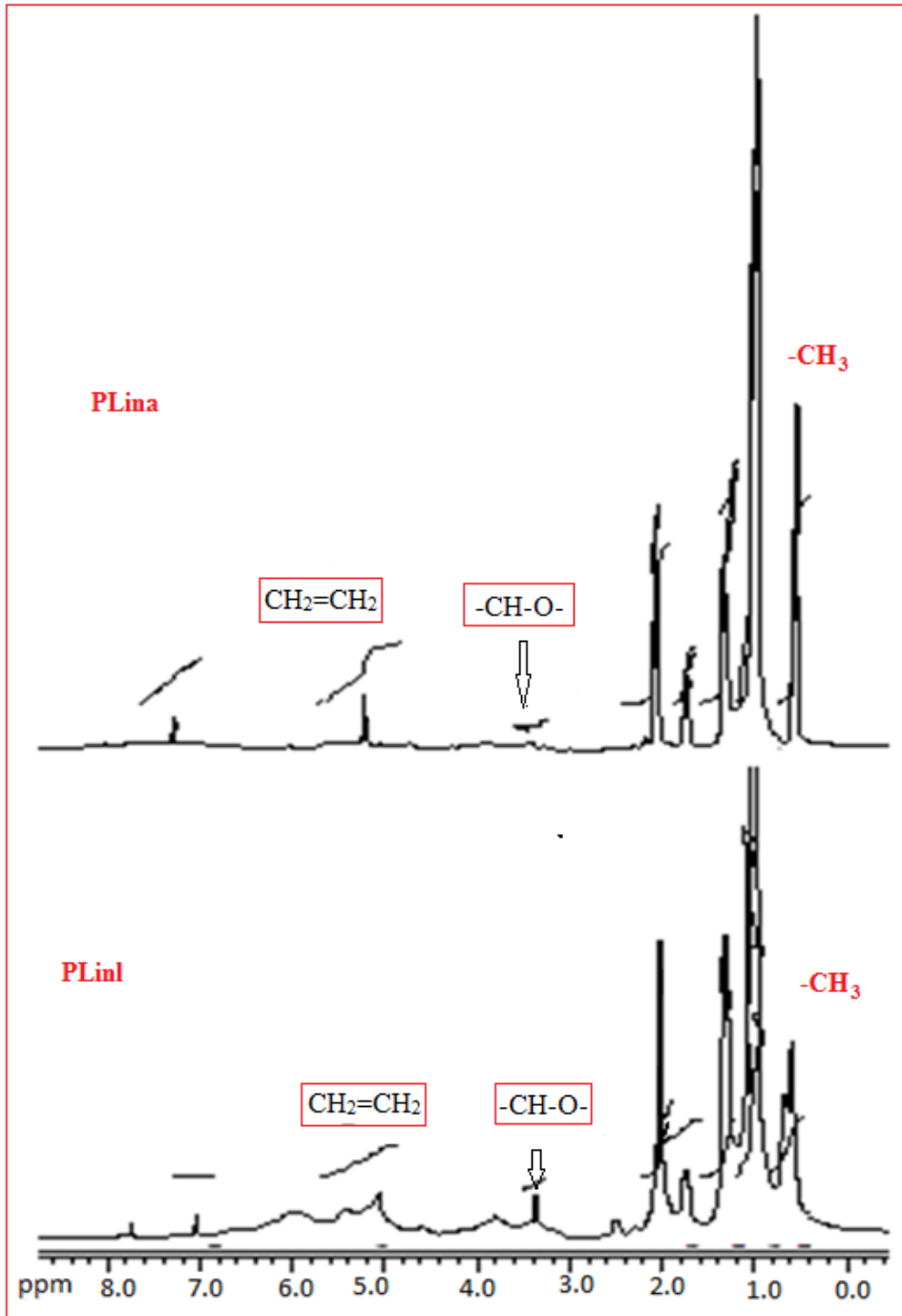
\*-OO- peroksit grup; Mn sayıca ortalama molekül ağırlığı; PDI molekül ağırlığı dağılımı

Otookside yağ asitleri; <sup>1</sup>H NMR, GPC ve peroksijen analiziyle karakterize edildi. Çizelge 3.1’de linoleik asidin ve linolenik asidin laboratuvar ortamında otooksidasyonu verilmiştir. 90 günün sonunda linoleik asidin GPC molekül ağırlığı 1870 (g/mol) (PDI:1.49) ve linolenik asidin GPC molekül ağırlığı 2820 (g/mol) (PDI:1.69) 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 ve Plinl’nin peroksijen içerikleri sırasıyla ağırlıkça %1.10 ve %1.20 bulundu. GPC diyagramı şekil 3.1’de verilmiştir.

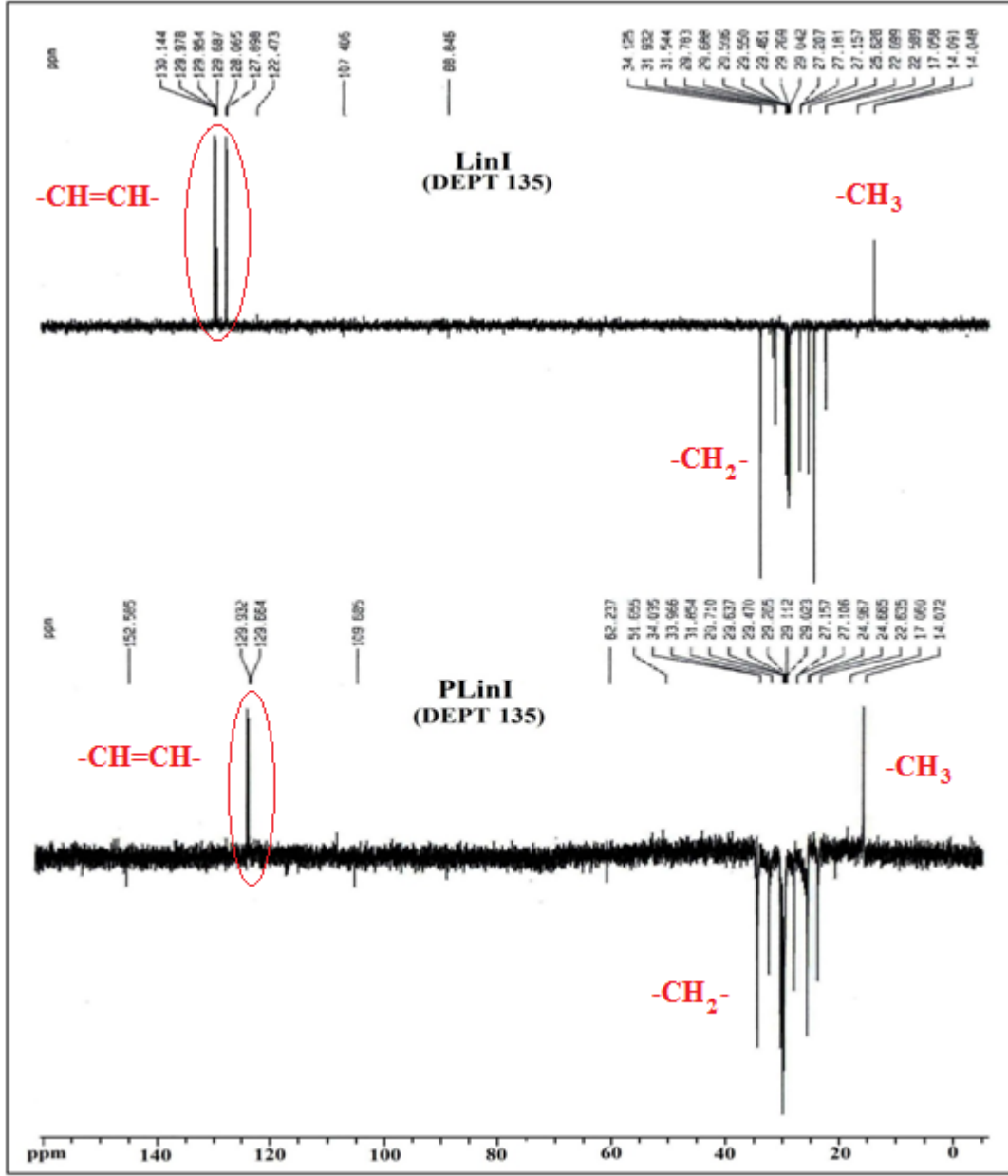


**Şekil 3.1.** Polimerik linoleik asit (PLina) ve polimerik linolenik asit'in (PLinI) GPC diyagramı.

Otookside linoleik asit ve otookside linolenik asidin  $^1\text{HNMR}$  sonuçları şekil 3.2'de görülmektedir. Otooksidasyonla oluşmuş polidoymamış yağ asiterinin  $-\text{CH}-\text{O}-$  oksit grupları 3.4-3.8 ppm kimyasal kayma arasında görülmektedir. Ayrıca, yağ asitlerinin vinil protonları 5.6-6.3 ppm'de,  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$  gruplarına ait protonlar 2.3 ppm'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Polimerik linoleik asit(PLina) ve polimerik linolenik asit'in (PLinI) <sup>1</sup>H NMR spektrumları.



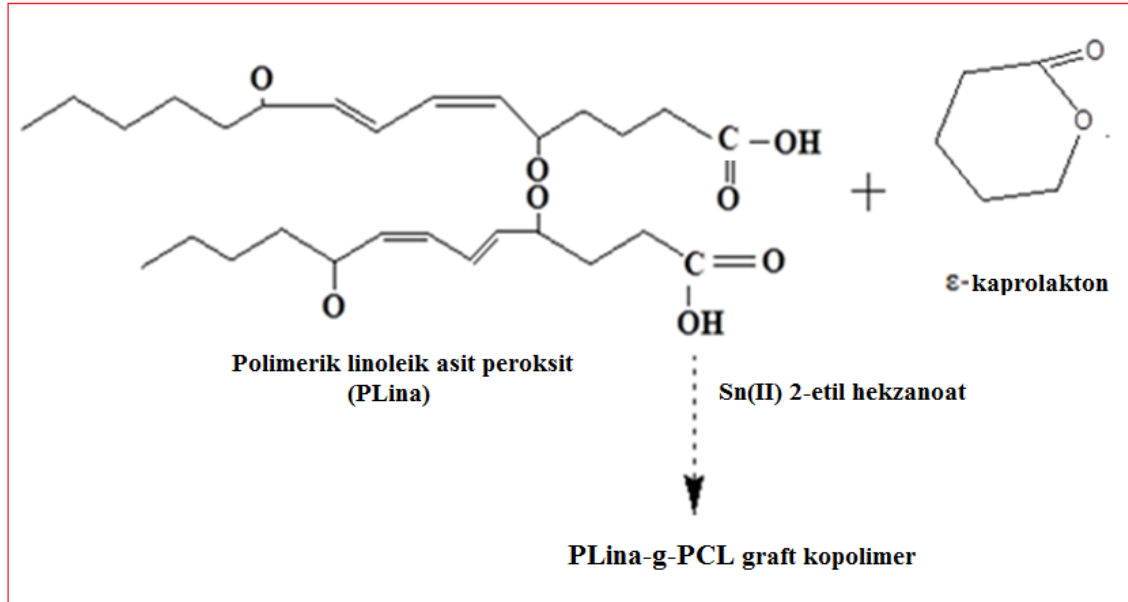
**Şekil 3.3.** Otokside olmamış linolenik asit (LinI) ve otokside polimerik linolenik asitlerin (PLinI)  $^{13}\text{C}$  NMR dept 135 spektrumları.

Otoksidasyon sonunda elde edilen polimerik yağ asit peroksitleri, %9'dan daha az çapraz bağ yoğunluğuna sahip viskoz sıvılardır. Polimerik linoleik asit peroksit (PLina) ve polimerik linolenik asit peroksitteki (PLinI) peroksijen içerikleri sırasıyla %1.10 ve %1.20 bulundu. Otokside PLinI ve otokside olmamış PLinI'lerin karakteristik piklerini içeren  $^{13}\text{C}$  NMR dept 135 spektrumları şekil 3.3' de verilmektedir.

Şekil 3.3’de gösterilen  $^{13}\text{C}$  NMR dept 135 spektrumuna göre,  $-\text{CH}_2$  grupların pikleri negatif bölgede,  $-\text{CH}$  ve  $-\text{CH}_3$  grupları pozitif bölgede pik vermektedir. Ootokside olmamış linoleik asitin 6 adet  $-\text{CH}$  karbon atomları 130,14, 129,98, 129,95, 129,69, 128,07 ve 127,9 ppm’lerde pikler vermektedir. Ootokside polimerik linolenik asitte ise sadece 2 adet karbon atomuna ait pik görülmekte olup bunlar sırasıyla 129,94 ve 129,67 ppm de bulunmaktadır. 4 adet karbon atomuna ait pikler kaybolmuştur. Buda  $-\text{CH}$  grupları arasındaki çift bağlardan ootoksidasyonun olduğunu göstermektedir.

### 3.2. HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONUyla PLİNA-G-PCL VE PLİNL-G-PCL GRAFT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ

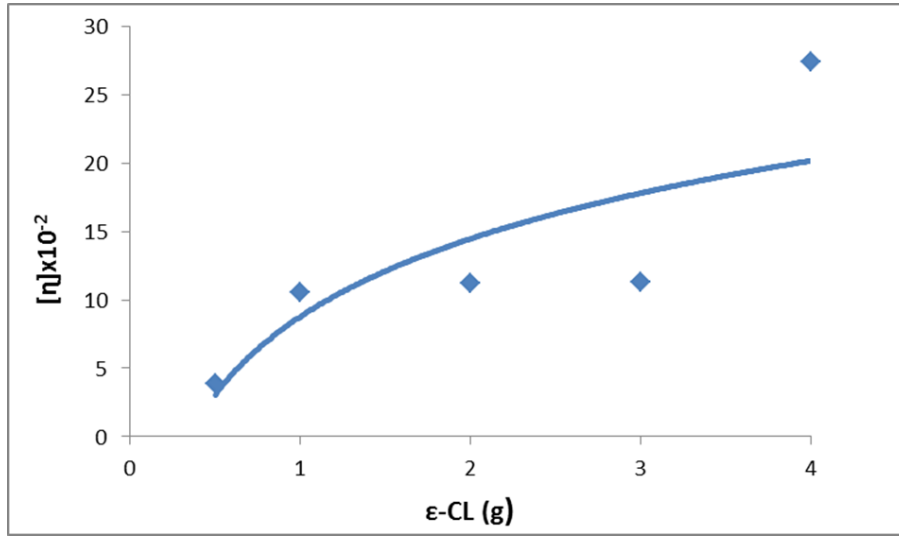
Elde edilen yağ asitleri, halka açılma polimerizasyonuyla kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü varlığında polimerik yağ asidinin karboksilli asit grupları ile lakton monomeri arasındaki reaksiyondan PLina-g-PCL graft kopolimerleri sentezlendi. Polimerizasyon koşulları çizelge 3.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Halka açılma polimerizasyonuyla PLina-g-PCL graft kopolimer sentezi.

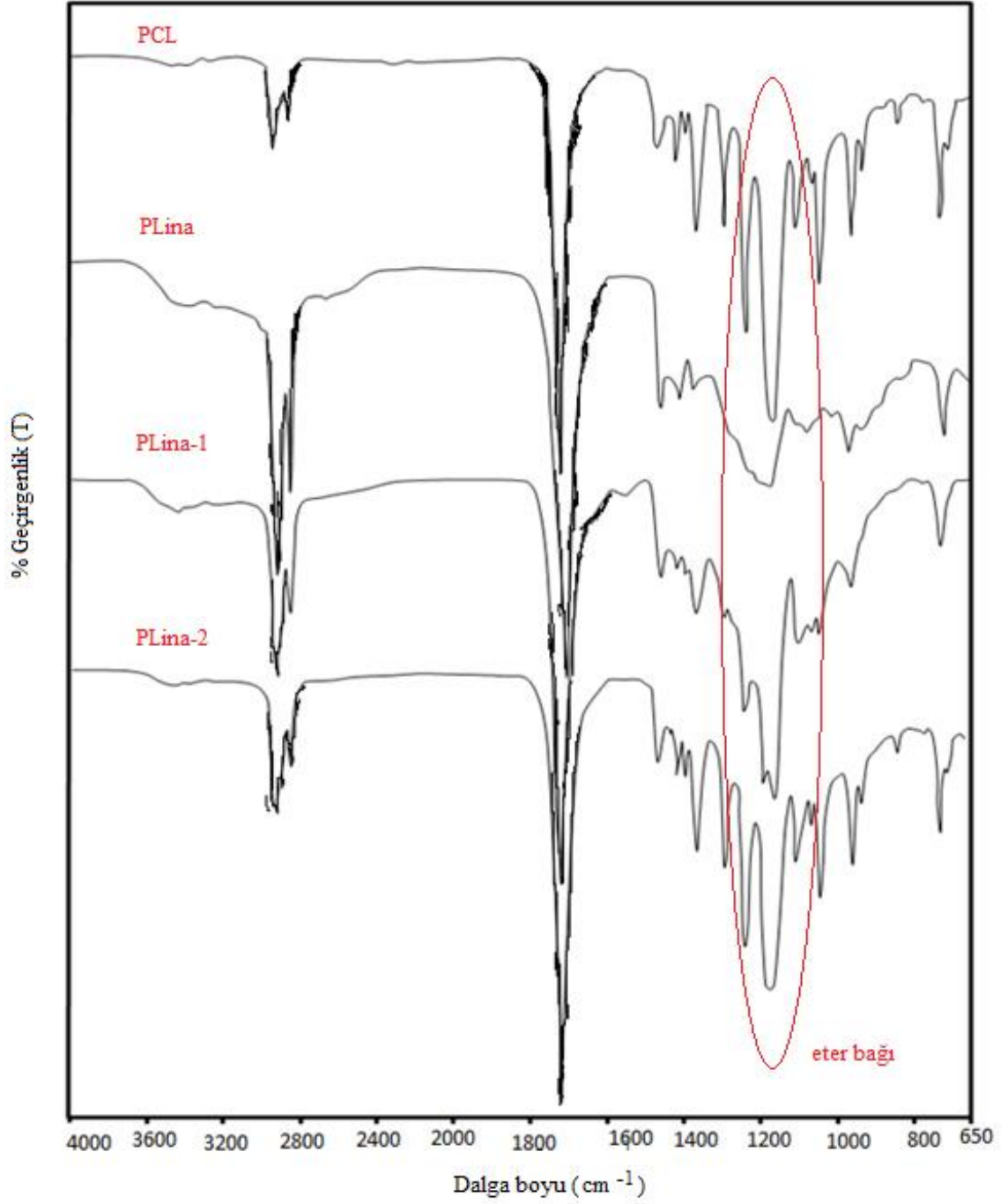
**Çizelge 3.2.** PLina-g-PCL graft kopolimerlerin 110 °C de reaksiyon koşulları.

Örnek	PLina, gr	$\epsilon$ -CL, gr	Katalizör, gr	Ürün, gr	Ürün, %	$[\eta] \times 10^{-2}$
PCL	-	2.00	0.031	1.698	84.9	-
PLina-1	0.50	0.50	0.031	0.808	80.8	3.90
PLina-2	0.51	1.00	0.033	1.262	83.6	10.53
PLina-3	0.51	2.00	0.036	2.258	90.0	11.20
PLina-4	0.522	3.00	0.032	3.077	87.4	11.28
PLina-5	0.511	4.00	0.033	3.254	72.1	27.42



**Şekil 3.5.** Plina-g-PCL graft kopolimerlerinde  $\epsilon$ -CL miktarındaki artışa bağlı olarak intristik viskozitedeki değişim grafiği.

Şekil 3.6'da otookside linoleik asit, homo-PCL ve PLina-g-PCL graft kopolimerlere (PLina-1 ve PLina-2) ait FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumuna göre; PCL'ye ait ester gruplarının karbonil ( $-C=O$ ) piki  $1750 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve eter grubuna ait pik  $1160 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. PLina'ya ait  $2950 \text{ cm}^{-1}$  de absorpsiyon bantlarına ait pik,  $1720 \text{ cm}^{-1}$  de ester gruplarının karbonilleri ve  $1180 \text{ cm}^{-1}$  de eter gruplarına ait pikler görülmektedir.

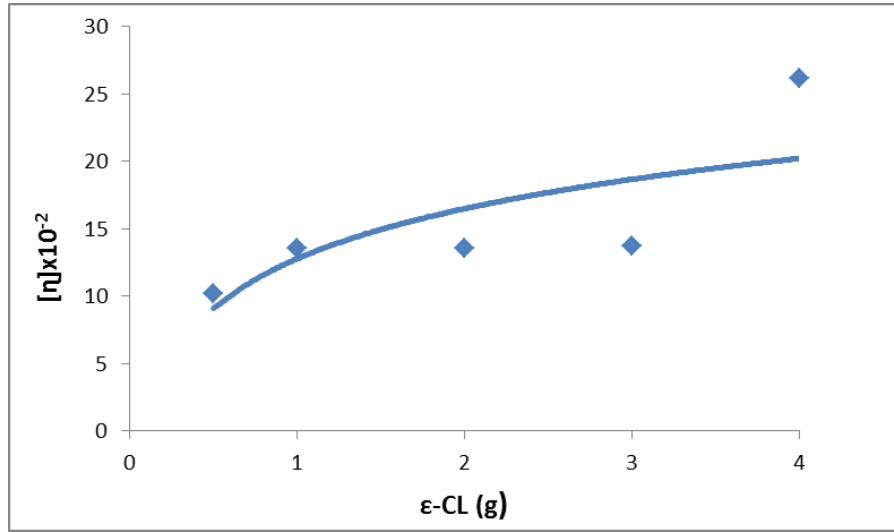


Şekil 3.6. PCL, PLina, PLina-1, PLina-2 polimerlerin FT-IR spektrumları.

PLinl-g-PCL graft kopolimerlerinin reaksiyon koşulları çizelge 3.3’de verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** PLinl-g-PCL graft kopolimerlerin 110 °C de reaksiyon koşulları.

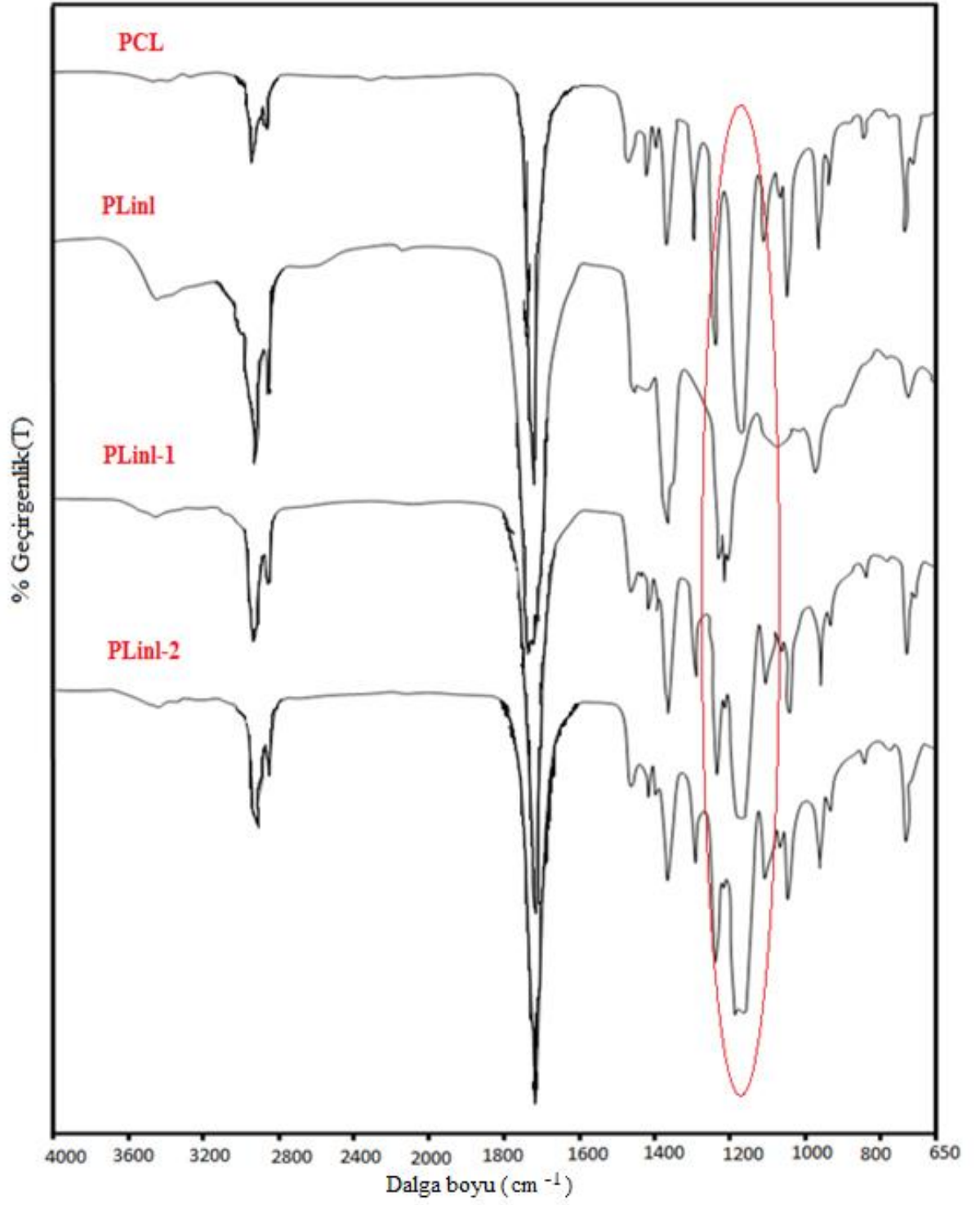
Örnek	PLinl, gr	$\epsilon$ -CL, gr	Katalizör, gr	Ürün, gr	Ürün, %	$[\eta] \times 10^{-2}$
PLinl-1	0.50	0.50	0.031	0.885	88.5	10.17
PLinl-2	0.51	1.00	0.033	0.895	59.3	13.58
PLinl-3	0.51	2.00	0.036	1.205	48.0	13.58
PLinl-4	0.51	3.00	0.038	2.610	74.4	13.70
PLinl-5	0.50	4.00	0.031	3.353	74.5	26.14



**Şekil 3.7.** PLinl-g-PCL graft kopolimerlerinde  $\epsilon$ -CL miktarındaki artışa bağlı olarak intristik viskozitedeki değişim grafiği.

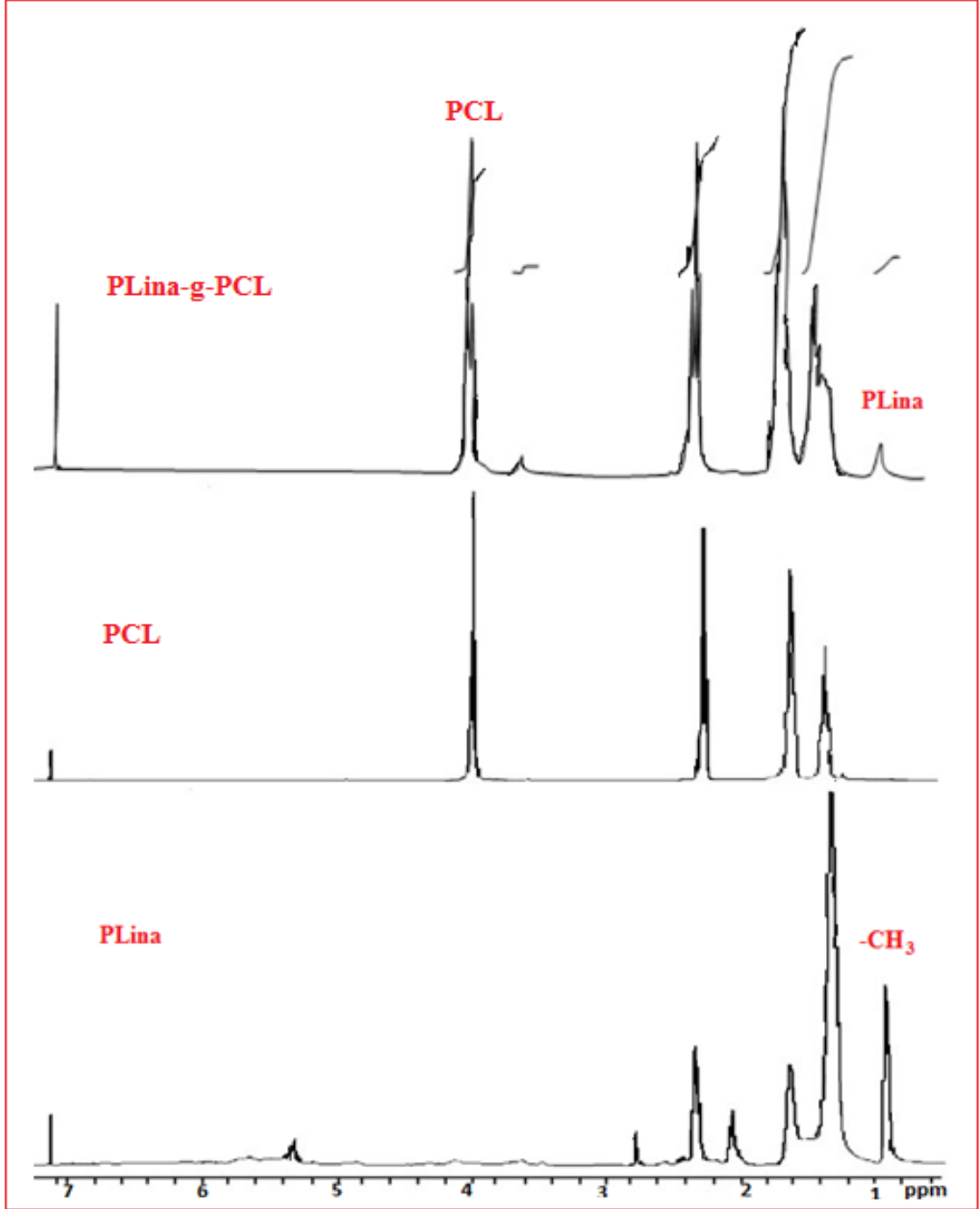
Şekil 3.8’de otookside linoleik asit, saf PCL ve PLinl-g-PCL graft kopolimere (PLinl-1 ve PLinl-2) ait FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumuna göre; PCL’ ye ait ester gruplarının karbonil ( $-C=O$ ) piki  $1750 \text{ cm}^{-1}$ ’de ve eter grubuna ait pik  $1160 \text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. PLinl’ya ait  $2950 \text{ cm}^{-1}$  de absorpsiyon bantlarına ait pik,  $1720 \text{ cm}^{-1}$  de ester gruplarının karbonilleri ve  $1180 \text{ cm}^{-1}$  de eter gruplarına ait pikler görülmektedir.





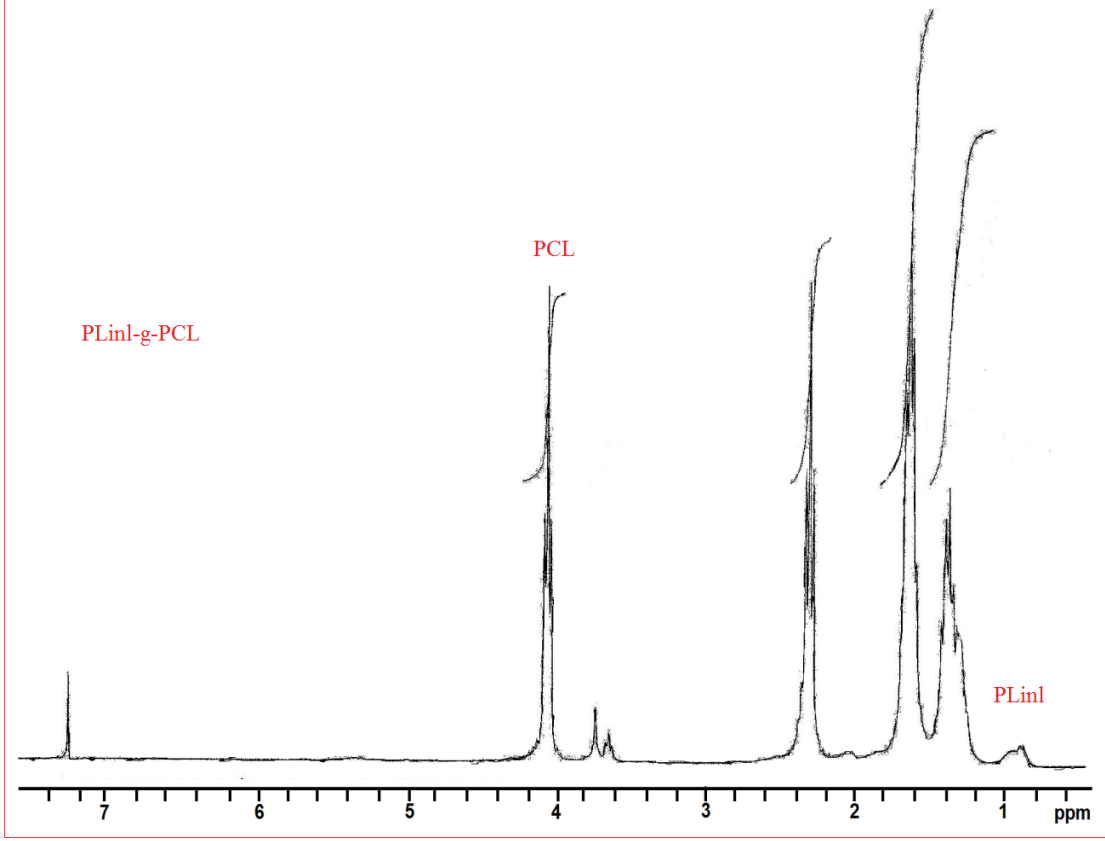
Şekil 3.8. PCL, PLinl, PLinl-1, PLinl-2 polimerlerin FT-IR spektrumları.

Şekil 3.9’da PLina, PCL ve PLina-2 graft kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum üzerinde 0,8 ppm de PLina’ya ait  $-\text{CH}_3$  piki; 4,0 ppm de PCL’ye ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir.

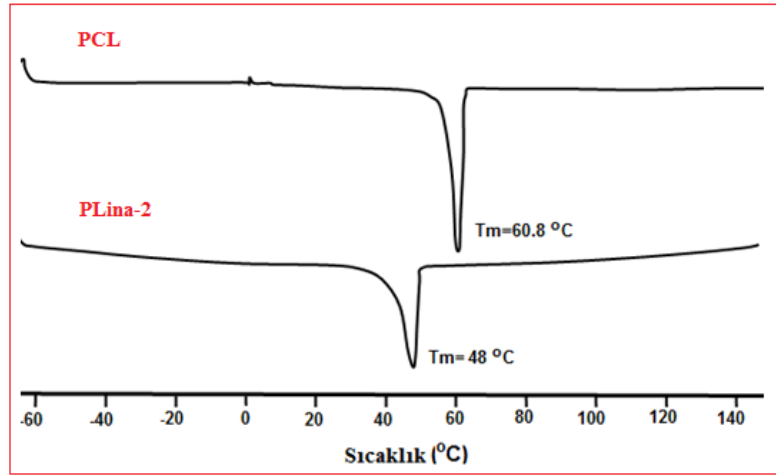


Şekil 3.9. Polimerik Linoleik asit (PLina), polikaprolakton (PCL) ve PLina-g-PCL graft kopolimerin (PLina-2)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

Şekil 3.10'da PLinl-2 graft kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum üzerinde 0.8 ppm de PLinl'ya ait  $-\text{CH}_3$  piki; 3.9 ppm de PCL'ye ait pikler görülmektedir.

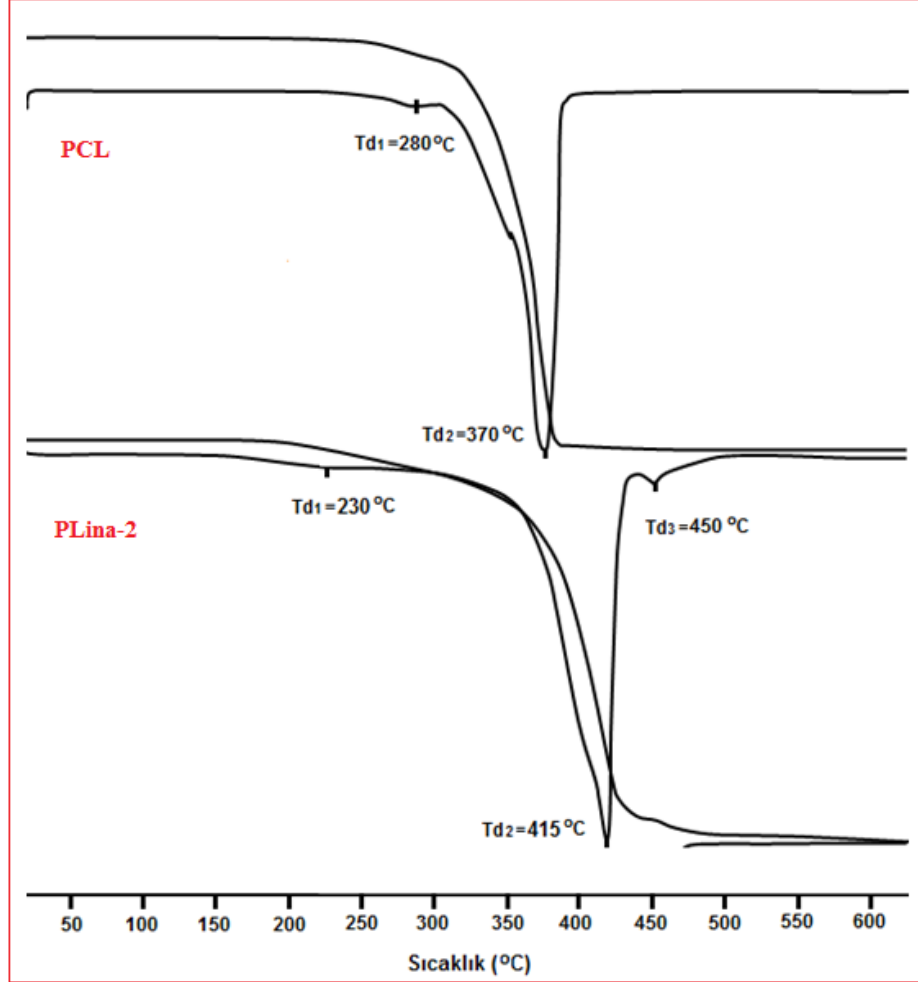


Şekil 3.10. PLinl-g-PCL graft kopolimerin (PLinl-2)  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



Şekil 3.11. PCL, PLina-2 graft kopolimerlerin DSC diyagramları.

Şekil 3.11’de PCL ve PLina-2’nin DSC diyagramları görülmektedir. Homo polikaprolakton (PCL) 60.8°C’de Tm göstermektedir. PLina-2 graft kopolimeri 48 °C’de Tm vermektedir. PLina-2 graft kopolimer içinde bulunan PLina’nın PCL’nin Tm’sini düşürdüğü görülmektedir.

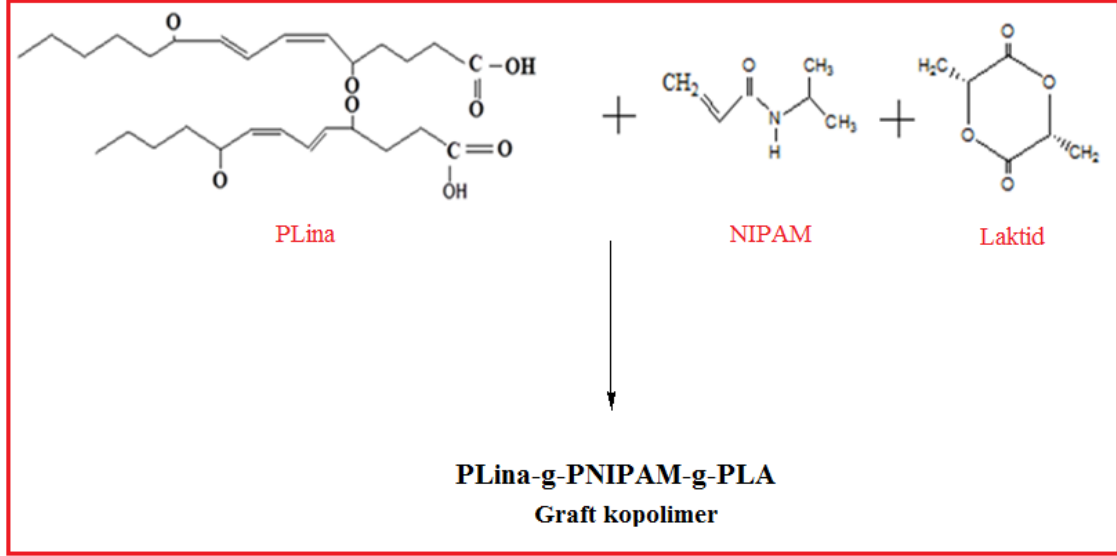


Şekil 3.12. PCL, PLina-2 graft kopolimerlerin TGA diyagramları.

Şekil 3.12’da PCL ve PLina-2 graft kopolimerlerin TGA diyagramları verilmiştir. Homo polikaprolaktonda iki bozunma sıcaklığı görülmektedir.  $Td_1 = 280^\circ\text{C}$  ve  $Td_2 = 370^\circ\text{C}$ ’dir. PLina-2 ‘de ise üç farklı bozunma sıcaklığı görülüyor. Bunlar  $Td_1 = 230^\circ\text{C}$ ,  $Td_2 = 415^\circ\text{C}$  ve  $Td_3 = 450^\circ\text{C}$ ’dir.

### 3.3 SERBEST RADİKAL VE HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU İLE TEK ADIMDA PLİNA-G-PNİPAM-G-PLAKTİD GRAFT KOPOLİMERLERİN ELDE EDİLMESİ

Şekil 3.13’de görüleceği gibi serbest radikal ve halka açılma polimerizasyonları bir arada kullanılarak tek adımda üç bloklu graft kopolimerler elde edilmiştir.

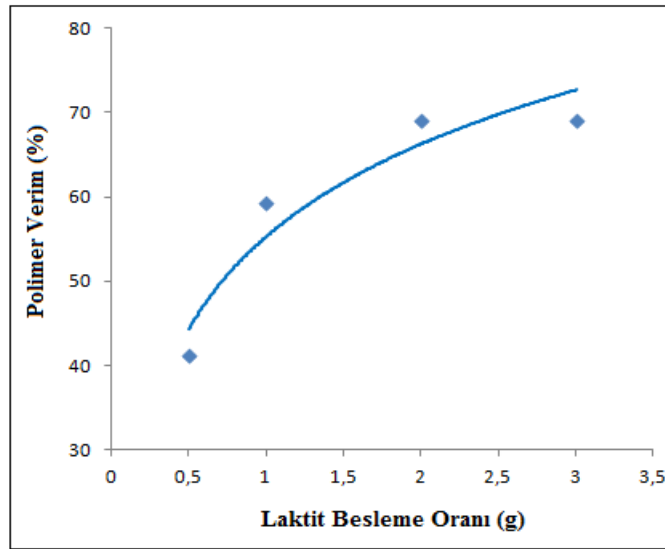


**Şekil 3.13.** Serbest radikal ve halka açılma polimerizasyonu ile tek adımda PLina-g-PNIPAM-g-PLA üç bloklu graft polimerlerinin sentez şeması.

Üç bloklu graft kopolimerlerin sentezi için PLina ve NIPAM miktarları sabit tutulup LA miktarları değiştirilmiştir. Çizelge 3.4’te elde edilen graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları verilmiştir. Yalnızca serbest radikal polimerizasyon kullanılarak elde edilen iki bloklu PLina-g-PNIPAM (PLNPM) graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mw) 3687 g/mol iken, hem serbest radikal hem de halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen üç bloklu graft kopolimerin molekül ağırlığı sırayla PLNLc-1 için 7414 g/mol; PLNLc-2 için 3868 g/mol; PLNLc-3 için 2601 g/mol ve PLNLc-4 için 1761 g/mol olarak ölçülmüştür. Üç bloklu graft kopolimerde D,L-laktid miktarı arttıkça graft kopolimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi düşmektedir.

**Çizelge 3.4.** 110 °C ve 5 saatte gerçekleşen tek adımda graft kopolimerizasyon üzerine Laktid miktarının etkisi.

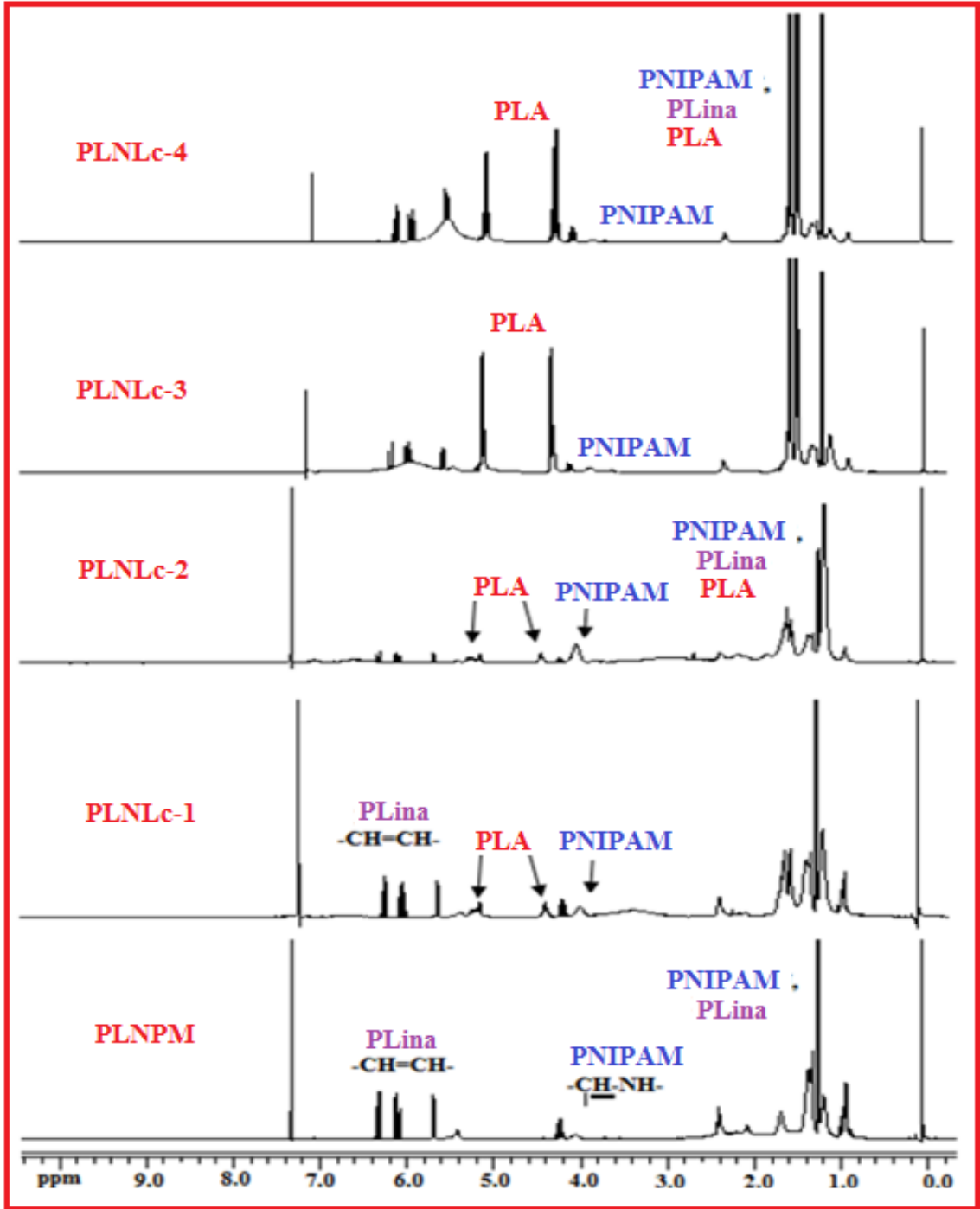
No	PLIna (g)	NİPAM (g)	Laktid (g)	Verim (g)	MnGPC	MwGPC	PDI
PLNPM	0.5	1.0	-	0.95	1405	3687	2.62
PLNLC-1	0.5	1.0	0.5	0.82	2373	7414	3.12
PLNLC-2	0.5	1.0	1.0	1.48	1887	3868	2.05
PLNLC-3	0.5	1.0	2.0	2.42	1647	2601	1.58
PLNLC-4	0.5	1.0	3.0	3.10	1400	1761	1.26



**Şekil 3.14.** PLIna-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerin laktid besleme oranına karşı % polimer verim grafiği.

Şekil 3.14’de görüleceği üzere, başlangıçta eklenen LA miktarı arttıkça üç bloklü graft kopolimerlerin % miktarı giderek artmıştır. Bu sonuca göre; halka açılma polimerizasyonunun ilave edilen LA miktarına bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir. LA besleme oranı 0.5 g iken %polimer verimi %40; 1 g iken %58; 2 g iken %68; 3 g iken %65 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.15’de PLina-g-PNIPAM ve PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları görülmektedir. PLNPM nolu polimer PLina-g-PNIPAM graft kopolimeridir.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda; PLina’ya ait çift bağlar 5.5-6.5 ppm de;  $-\text{CH}_3$  piki ise 0.9 ppm’de görülmektedir. PNIPAM’a ait  $-\text{CH}-\text{NH}-$  protonu 4.2 ppm de belirgin şekilde görülmektedir. PLNLc graft kopolimerler PLina-g-PNIPAM-g-PLA yapısındadırlar. Bu graft kopolimerlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında; PLina’ya ait çift bağlar 5.5-6.5 ppm de;  $-\text{CH}_3$  piki ise 0.9 ppm’de görülmektedir. PNIPAM’a ait  $-\text{CH}-\text{NH}-$  protonu 4.2 ppm’de ve PLA’ya ait karakteristik pikler 4.5-5.4 ppm’lerde görülmektedir. Şekil 3.15’ te görülebileceği üzere yapı içerisine giren laktid miktarı arttıkça PLA piklerinin keskinliği artmaktadır.



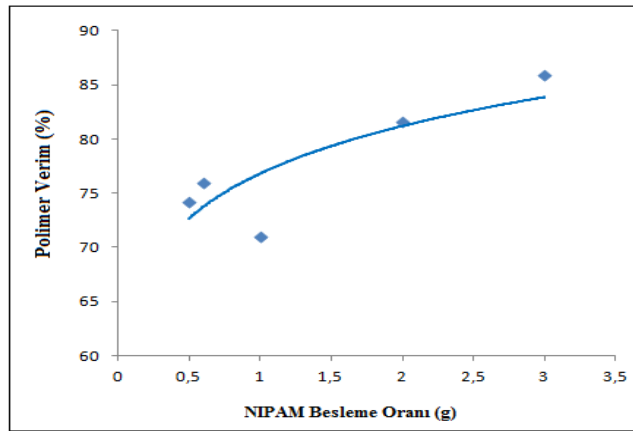
Şekil 3.15. PLina-g-PNIPAM ve PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları.



**Çizelge 3.5.** 110 °C ve 5 saatte gerçekleşen tek adımda graft kopolimerizasyon üzerine NIPAM miktarının etkisi.

No	PLina (g)	NIPAM (g)	Laktid (g)	Verim (g)	M <sub>n</sub> GPC	M <sub>w</sub> GPC	PDI
PLLcN-1	0.5	0.5	1.0	1.484	1507	3848	2.55
PLLcN-2	0.5	0.6	10	1.595	1818	4293	2.36
PLLcN-3	0.5	1.0	1.0	1.775	1887	3868	2.05
PLLcN-4	0.5	2.0	1.0	2.854	1531	5148	3.36
PLLcN-5	0.5	3.0	1.0	3.866	1467	5077	3.46

Çizelge 3.5’de PLina-g-PNIPAM-g-PLA(PLLcN) graft kopolimerlerin reaksiyon koşulları verilmiştir. Üç bloklü graft kopolimerlerin sentezi için PLina ve Laktid miktarları sabit tutulup NIPAM miktarları değiştirilmiştir. Çizelge 3.5’de graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları da verilmiştir. Hem serbest radikal hem de halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen üç bloklü graft kopolimerin molekül ağırlıkları sırayla PLLcN-1 için 3848 g/mol; PLLcN-2 için 4293 g/mol; PLLcN-3 için 3868 g/mol ve PLLcN-4 için 5148 g/mol; PLLcN-5 için 5077 g/mol olarak ölçülmüştür. Üç bloklü graft kopolimerde NIPAM miktarı arttıkça graft kopolimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi artmaktadır.



**Şekil 3.16.** PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimerinin NIPAM besleme oranına karşı % verim grafiği.

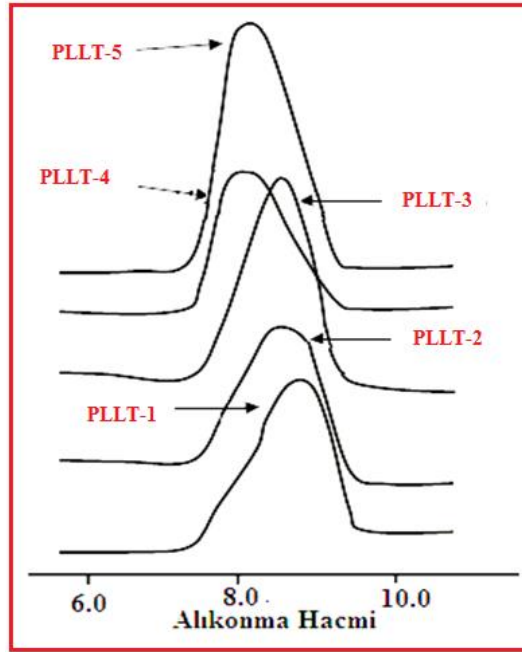
Şekil 3.16’da görüleceği üzere, başlangıçta eklenen NIPAM miktarı arttıkça üç bloklü graft kopolimerlerin % miktarı da giderek artmaktadır. NIPAM besleme oranı 0.5 g iken %polimer verimi %73; 0.6 g iken %76; 1 g iken %70; 2 g iken %82; 3g iken %86 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.14 ve şekil 3.16’ya baktığımızda; NIPAM besleme oranının artışıyla elde edilen % polimer verimi, laktid besleme oranının artışına göre elde edilen % polimer veriminden daha fazla olduğu görülmektedir.

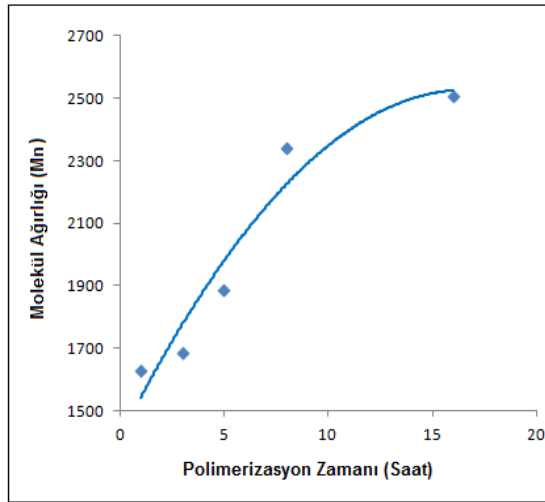
**Çizelge 3.6.** 110 °C gerçekleşen one-step graft kopolimerizasyon üzerine polimerizasyon zamanının etkisi.

No	PLIna (g)	NİPAM (g)	Laktid (g)	Zaman (s)	Verim (g)	Mn <sub>GPC</sub>	Mw <sub>GPC</sub>	PDI
PLLT-1	0.5	1.0	1.0	1	0.618	1625	4465	2.75
PLLT-2	0.5	1.0	1.0	3	0.915	1685	4701	2.79
PLLT-3	0.5	1.0	1.0	5	1.550	1887	3868	2.05
PLLT-4	0.5	1.0	1.0	8	1.775	2342	6916	2.95
PLLT-5	0.5	1.0	1.0	16	1.810	2508	6612	2.64

Çizelge 3.6’da PLLT serisi olarak üç bloklü graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. 1 saatin sonunda 4465 g/mol molekül ağırlığı (Mw) ulaşılırken 16 saat sonunda 6612 g/mol molekül ağırlığı (Mw) ulaşılmıştır. Şekil 3.17’de zamana karşı elde edilen graft kopolimerlerin GPC diyagramları verilmiştir.

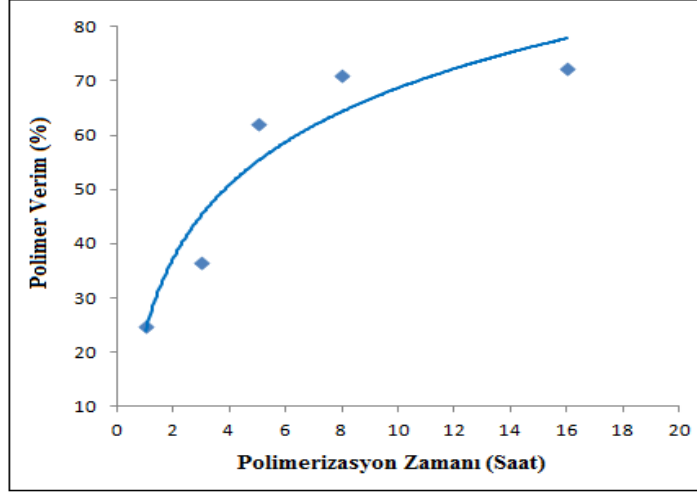


**Şekil 3.17.** Zamana karşı sentezlenen üç bloklı grafit kopolimerlerin(PLLT-serisi) GPC diyagramları.



**Şekil 3.18.** Üç bloklı grafit kopolimerlerin (PLLT serisi) zamana karşı molekül ağırlığı grafiği.

Zamana karşı polimer verimi incelenmiştir. 1, 3, 5, 8 ve 16 saatlik deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; zamanla polimer verimi artmaktadır. 1 saatte %23 ürün elde edilirken 16 saatin sonunda %70 ürün elde edilmiştir. Şekil 5.13'de polimerlerin zamana bağlı %polimer verimi grafiği çizilmiştir.



**Şekil 3.19.** Üç bloklü graft kopolimerlerin (PLLT serisi) zamana karşı % Polimer verim grafiği.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Biyobozunur özellik taşıyan linoleik asit ve linolenik asit havanın oksijeni ile otooksidasyona uğratarak %1.10, %1.20 peroksijen içerikli polimerik yağ asitleri elde edildi. Polimerik linoleik asit ve polimerik linolenik asit farklı oranlarda  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri ile halka açılma polimerizasyonuna uğratarak graft kopolimerler elde edildi. Bu graft kopolimerlerin intristik viskoziteleri ölçülerek  $\epsilon$ -kaprolakton oranının molekül ağırlığı artışıdaki etkisi incelendi. Homo-polikaprolakton ve PLina-g-PCL graft kopolimerlerinin DCS ve TGA ları çekilerek homopolimer ve graft kopolimerdeki farklılıklar incelendi. Homo polikaprolakton (PCL) 60.8°C'de Tm gösterirken PLina-2 graft kopolimeri 48 °C'de Tm vermektedir. PLina-2 graft kopolimer içinde bulunan PLina'nın PCL'nin Tm'sini düşürdüğü görülmüştür. TGA diyagramlarında ise Homo polikaprolaktonda iki bozunma sıcaklığı görülürken Td<sub>1</sub>=280 °C ve Td<sub>2</sub>=370 °C', PLina-2 'de ise üç farklı bozunma sıcaklığı görülmüştür. Çalışmanın ikinci kısmında linoleik asit, NİPAM ve D,L-Laktid monomerleri serbest radikal ve halka açılma polimerizasyonları ile bir arada kullanılıp tek adımda graft kopolimerler elde edildi. Yalnızca serbest radikal polimerizasyon kullanılarak elde edilen İki bloklu PLina-g-PNIPAM (PLNPM) graft kopolimerin molekül ağırlığı (Mw) 3687 g/mol iken, hem serbest radikal hem de halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen Laktid miktarları değiştirilerek elde edilen üç bloklu graft kopolimerin molekül ağırlığı sırayla PLNLc-1 için 7414 g/mol; PLNLc-2 için 3868 g/mol; PLNLc-3 için 2601 g/mol ve PLNLc-4 için 1761 g/mol olarak ölçüldü. 3 bloklu graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları NİPAM oranının değiştirilmesi ile de incelenerek NIPAM besleme oranının artışıyla elde edilen % polimer veriminin, laktid besleme oranının artışına göre elde edilen % polimer veriminden daha fazla olduğu görüldü. Son olarak, monomer oranları sabit tutulup polimerizasyon süresinin artırılması ile 3 bloklu graft kopolimerlerde polimerizasyon kinetiği çalışıldı elde edilen graft kopolimerlerin artan polimerizasyon süresince molekül ağırlıklarının arttığı görülmüştür. Sentezlenen blok kopolimerlerin biyobozunur özellikte olmaları nedeniyle biyomedikal alanlarda kullanılabileceği öngörülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Allı A., Hazer B., Synthesis and Characterization of Poly (N-isopropyl acrylamide )-g-Poly (Linoleic Acid) / Poly(Linolenic Acid) Graft Copolymers, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 88 (2011) 255–263.
- Allı A., Hazer B., Synthesis and characterization of thermosensitive graft copolymers of poly (N-isopropylacrylamide) onto polymeric soybean oil, *Eur. Polym. J.*, 44 (2008) 1701–1713.
- Allı A., Hazer B., Polymeric Oil-Thermoresponsive conjugates, Synthesis, characterization and Drug Release Studies, *4th European Symposium On Biopolymers, ESBP*, (2007) 92.
- Anderson J.M., Shive M.S., Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres , *advanced drug delivery reviews*, 28 ( 1997 ) 5-24.
- Can E., Wool R.P., Küsefoğlu S., Soybean and castor oil based monomers, synthesis and copolymerization with styrene, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (2006) 2433-2477.
- Carothers W.H., Dorough G.L., Van Notta F.J., Studies of polymerization and ring formation the reversible polymerization of six-membered, *Cyclic society*, 54 (1932) 761-772.
- Çakmaklı B., Hazer B., Tekin I O., Kızgut S., Koksall M., Menciloglu Y., Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate styrene, *Macromol Biosci*, 4 (2004) 649-655.
- Çakmaklı B., Hazer B., Tekin I O. and Cömert F B., Copolymers biocompatibility and bacterial adhesion, *Biomacromolecules*, 6 (2005) 1750-1758.

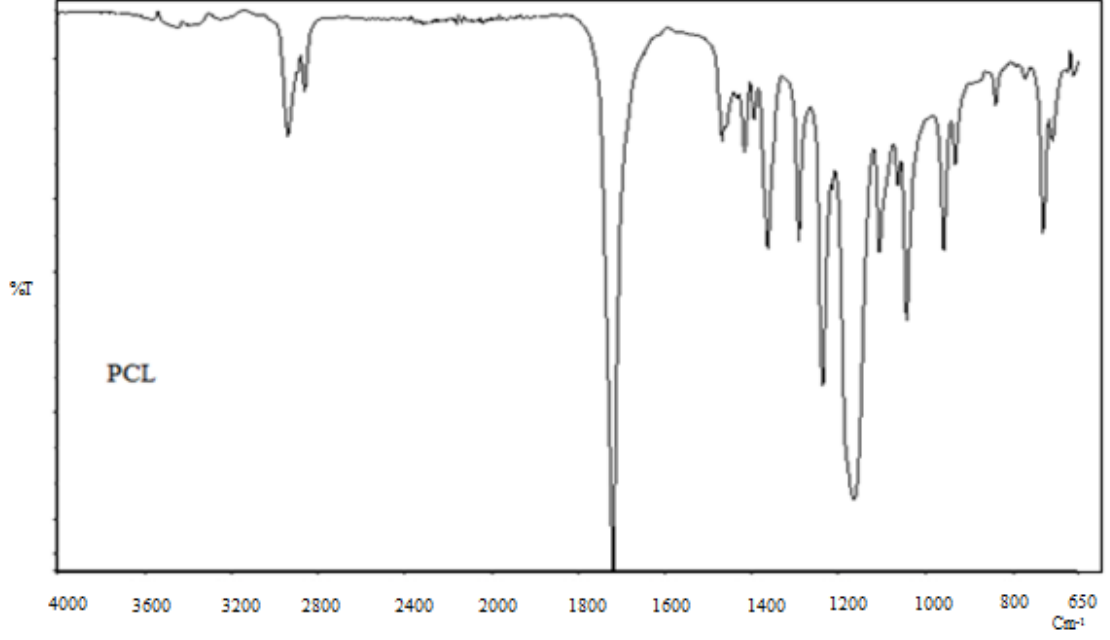
- Çakmaklı B., Hazer B., Tekin I O., Açıkgöz Ş., Can M., Polymeric linoleic acid polyolefin conjugates: Cell adhesion and biocompatibility, *J. Am. Oil Chem. Soc*, 84 (2007) 73-81.
- Fournier E., Passirani C., Montero-Menei C.N., and Benoit J.P., Biocompatibility of implantable synthetic polymeric drug, *Biomaterials*, 24 (2003) 3311.
- Guarino V., Causa, F., Taddei P., Foggia M., Ciapetti G., Martini D., Fagnano C., Baldini N., Ambrosio L., Polylactic acid fibre-reinforced polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 29 (2008) 3662– 3670.
- Güner F S., Yağcı Y., Erciyes A.T., Polymers from triglyceride oils, *Prog.Polym. Sci Rev*, 31 (2006) 633-670.
- Hawker C J., Bomsan A.W., Herth E., Approach to nanostructures for advanced microelectronics using well-defined polymeric materials, *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*, 222 (2001) 52.
- Howard J.A., Ingold K.U., Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. UV. The hydroperoxy radical in chain propagation and termination, *Can. J. Chem*, 45 (1967) 785-792.
- John J., Bioresorbable and bioerodible materials, In: Ratner B.D., Hoffman A.S. Schoen F.J., Je L., (eds.), *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, *Academic Press*, (1996) 64–72.
- Keleş E., Hazer B., Autooxidized Polyunsaturated Oils/Oily Acids:Post-ip Applications and Reactions with Fe(III) and Adhesion Properties. *Macromol. Symp*, 269 (2008) 154–160.
- Kilic., Proceedings of ICNP-Trabzon /TÜRKİYE.[www.ktu.edu.tr/fakülte /fen-edeb /kimya/icnp2002htm](http://www.ktu.edu.tr/fakülte/fen-edeb/kimya/icnp2002htm)– (2002).245-249.
- Kou J.H., Emmett C., Shen P., Aswani S., Iwamoto T., Vaghefi F., Cain G., and Sanders L., Bioerosion and biocompatibility of poly(d,l-lactic-co-glycolic acid) implants in brain, *J Control Release*, 43 (1997) 123-130.

- Matyjaszewski K., Xia J., Atom transfer radical polymerization, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 2921-2990.
- Mayadunne R T A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong Y K., Moad G. And Thang S H., Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain trans-fer (raft polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents, *Macromo-lecus*, 32 (1999) 6977-6980.
- Mespouille L., Coulembier O., Paneva D., Dege'e, E., Rashkov I., and Dubois P., Synthesis of adaptative and amphiphilic polymer model conetworks by versatile combination of ATRP, ROP and "click chemistry". *J. Polym. Sci., Part A:Polym. Chem*, 46 (2008) 4997-5013.
- Nawar W.W., In Food Chemistry, 3rd Ed., Fennema, O. R. (Ed.), *Lipids*, 3 (1996) 225-319.
- Par T.G; Degradation of poly (Lactid-co-glycolic acid) microspheres effect of copolymer composition, *Biomaterials*, 16 (1995) 1123-1130.
- Pitt C.G., Poly-epsilon-caprolactone and its copolymers. In: *Biodegradable Polymers as Drug Delivery System*, (1990) 71-120.
- Popovic N., Brundin P., Therapeutic potential of controlled drug delivery systems in neurodegenerative diseases, *Int J Pharm*, (2006) 314-120.
- Sha K., Qin L., Li D.S., Liu X T., Wang J Y., Synthesis and characterization of diblock and triblockcopolymer by enzymatic ring-opening polymerization of ε-caprolactone and ATRP of styrene, *Poly Bull*, 54 (2005) 1-9.
- Solomon D.H., The Chemistry of Organic Film Formers, *Wiley*, (1967).

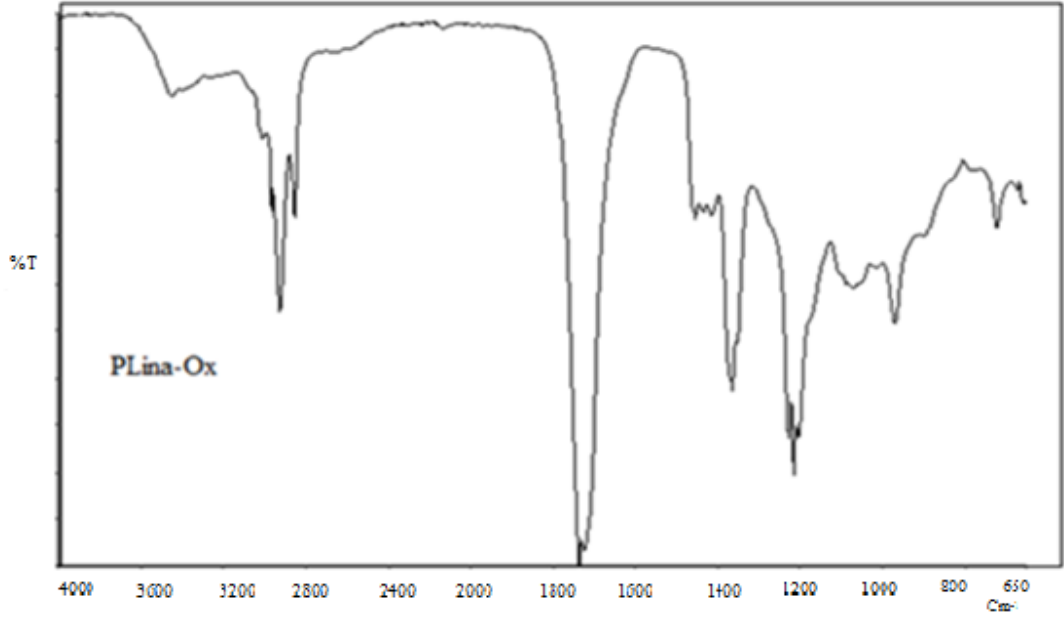


**EK AÇIKLAMAR**

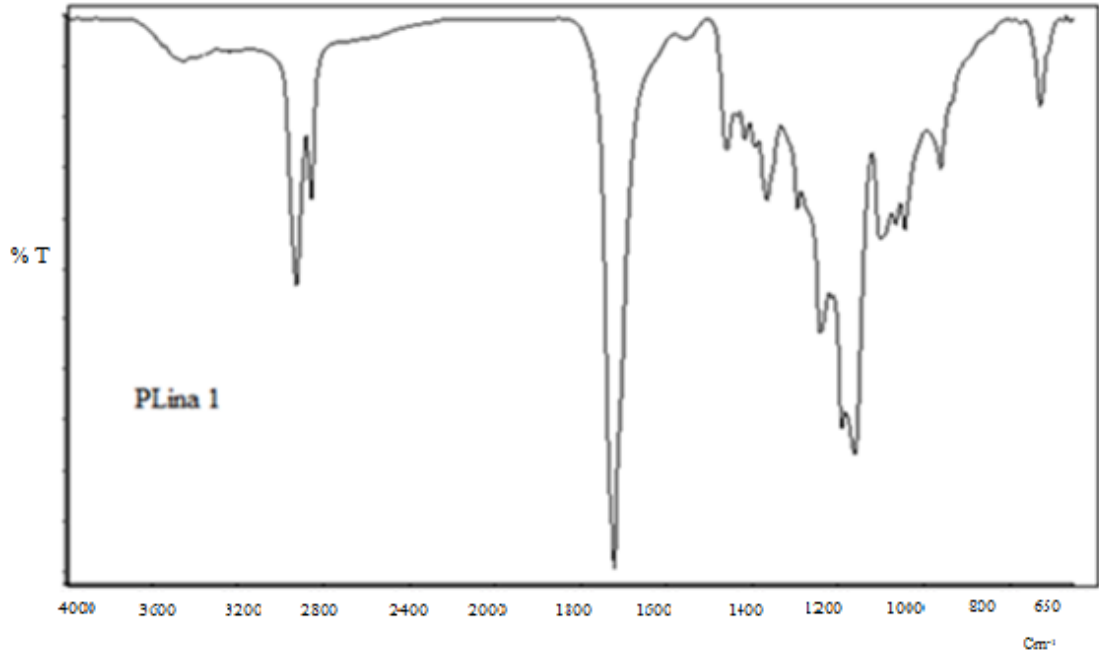
**FTIR SPEKTRUMLARI**



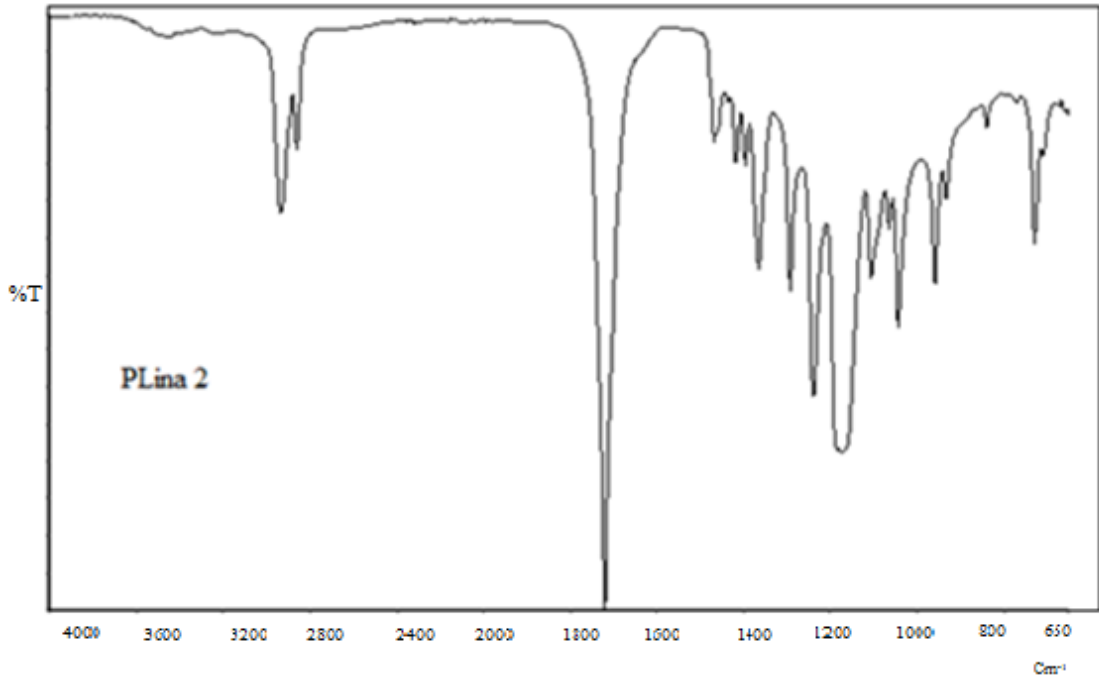
Şekil A.1. Poli ( $\epsilon$ -kaprolakton)'un FTIR spektrumu (PSSy85-3m-1).



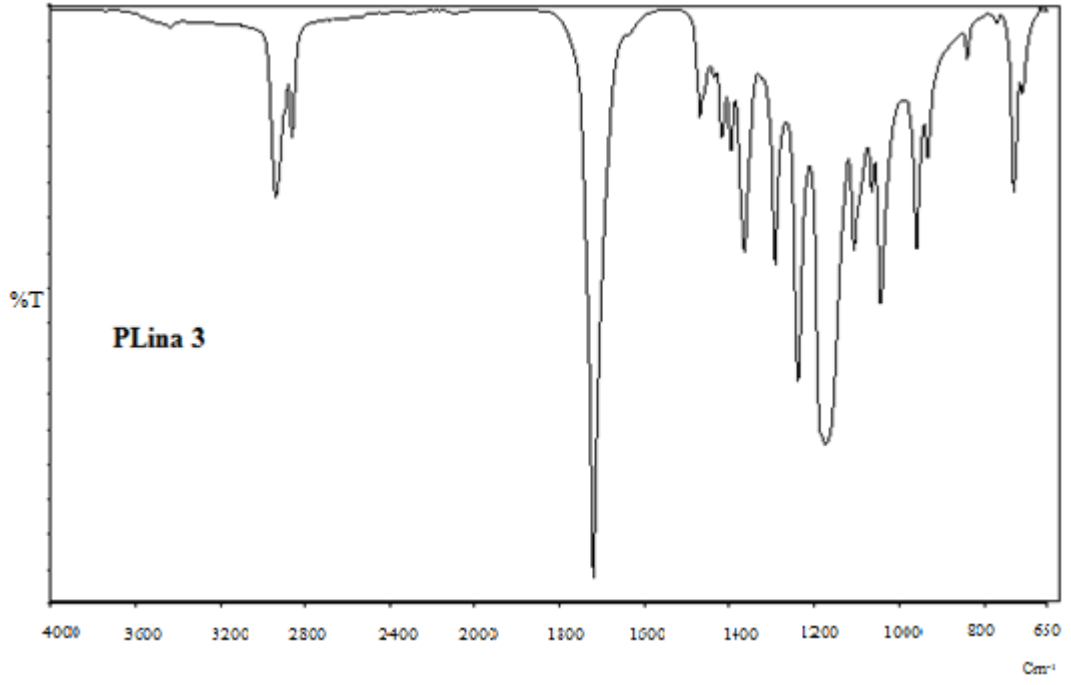
Şekil A.2. Otokside olmuş linoleik asitin FTIR spektrumu (PSSy85-3m-1).



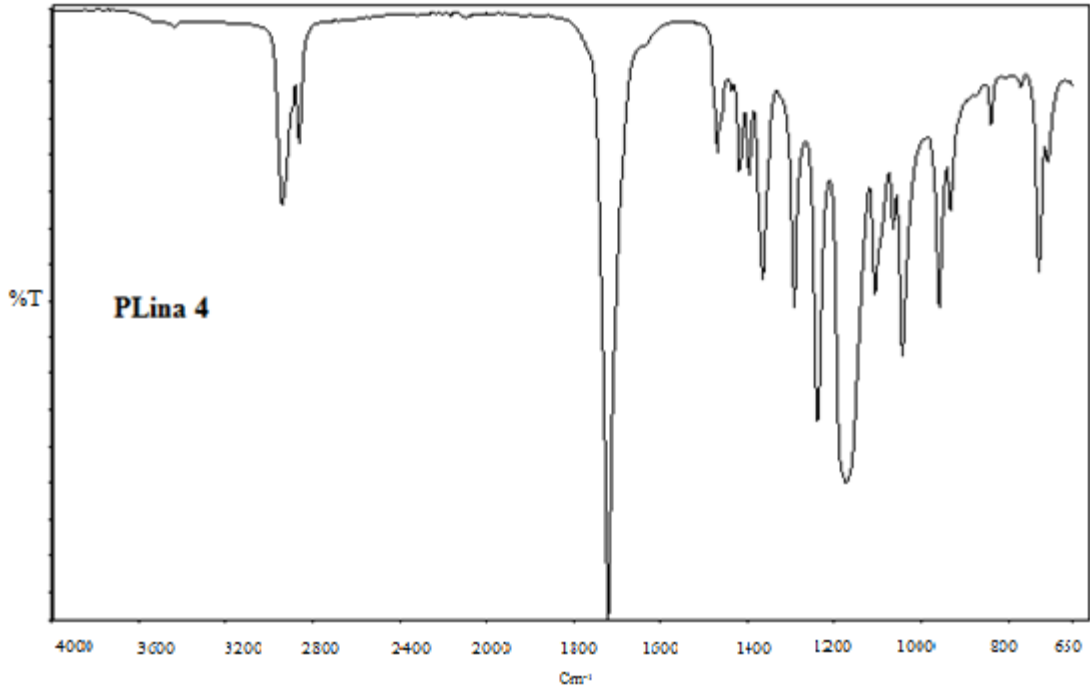
Şekil A.3. PLina-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLina 1).



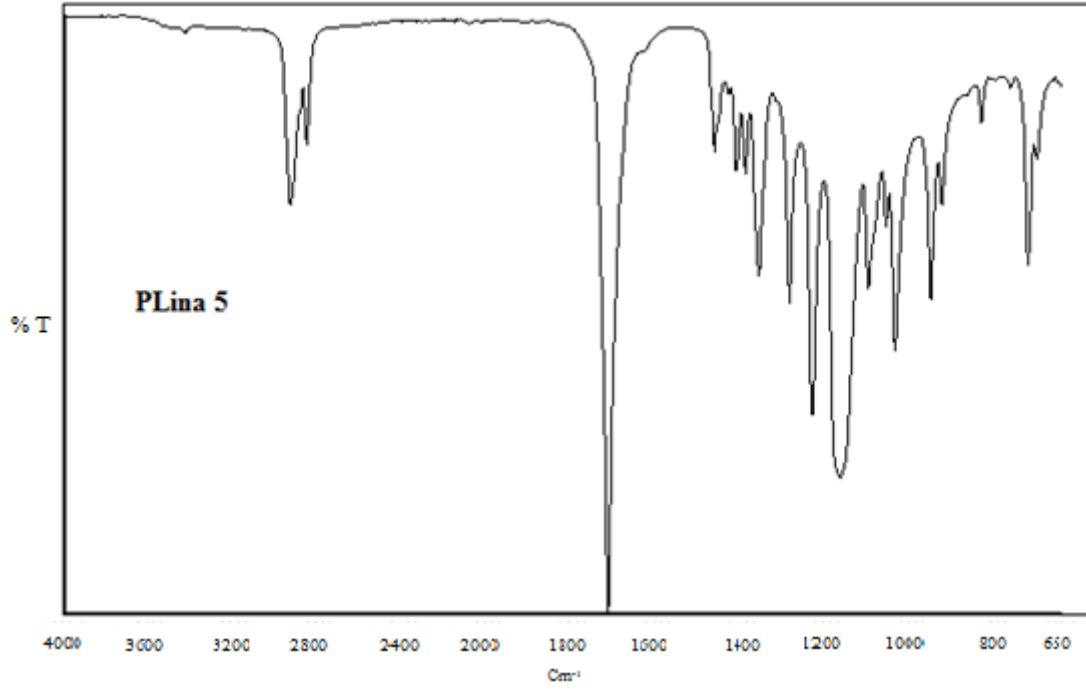
Şekil A.4. PLina-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLina 2).



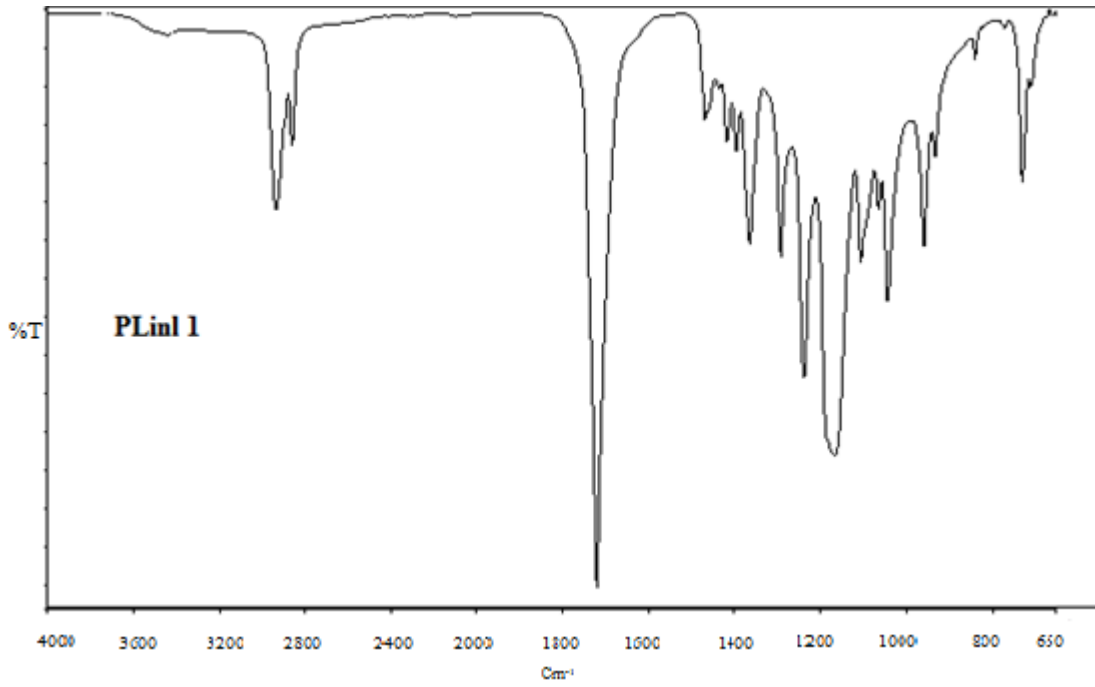
Şekil A.5. PLina-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLina 3).



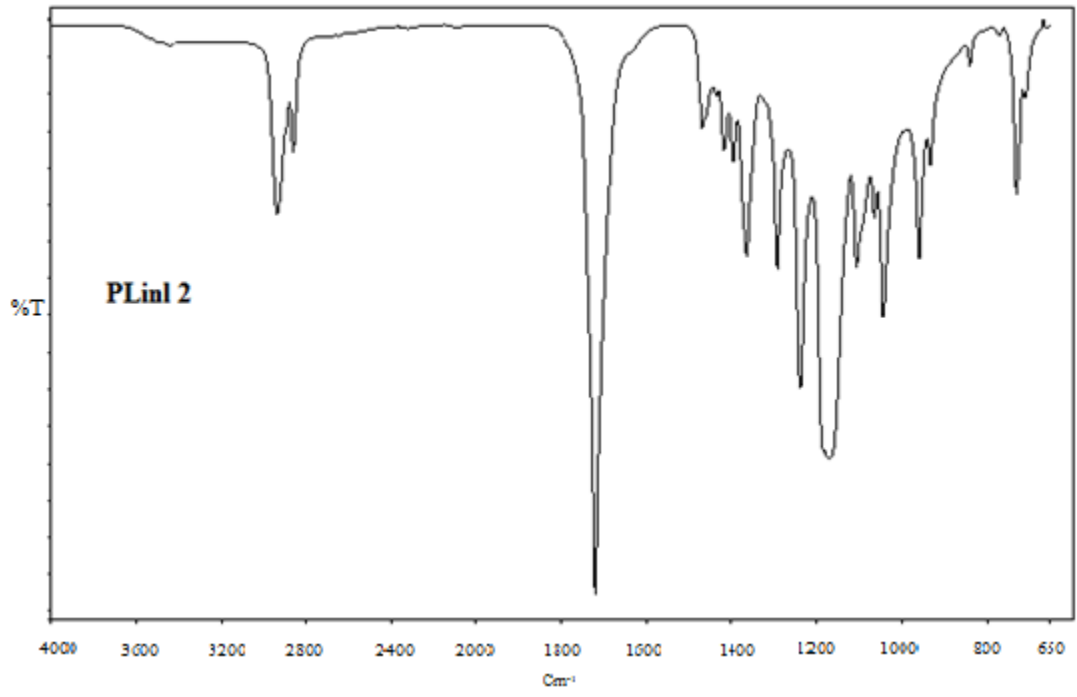
Şekil A.6. PLina-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLina 4).



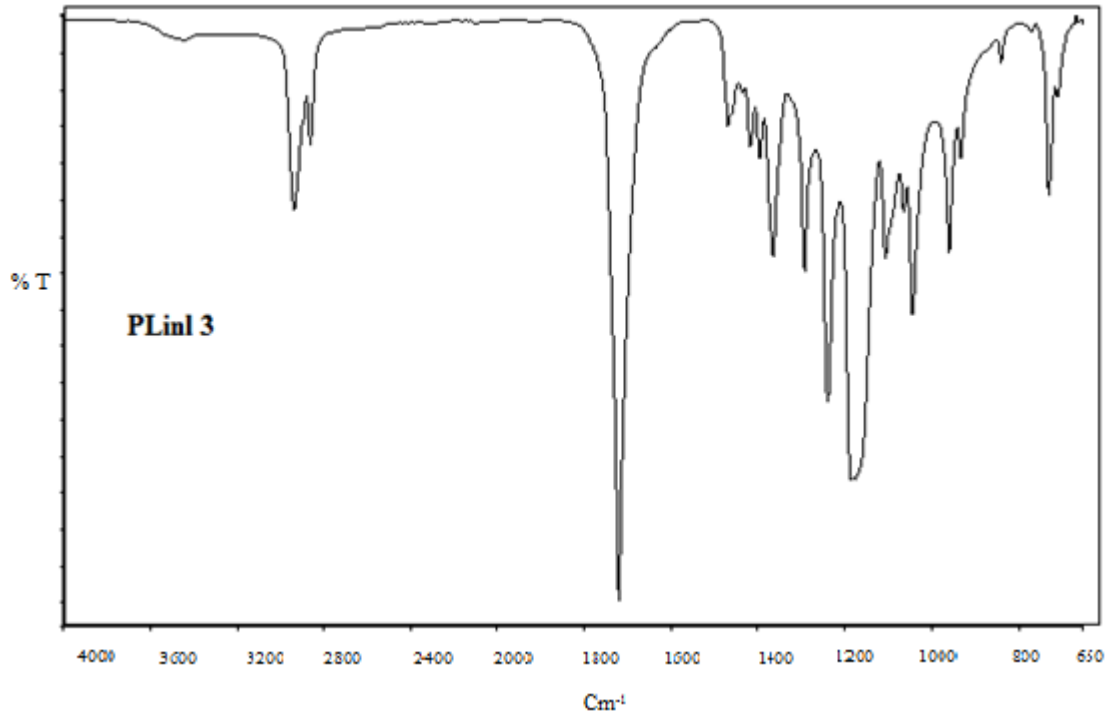
Şekil A.7. PLina-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLina 5).



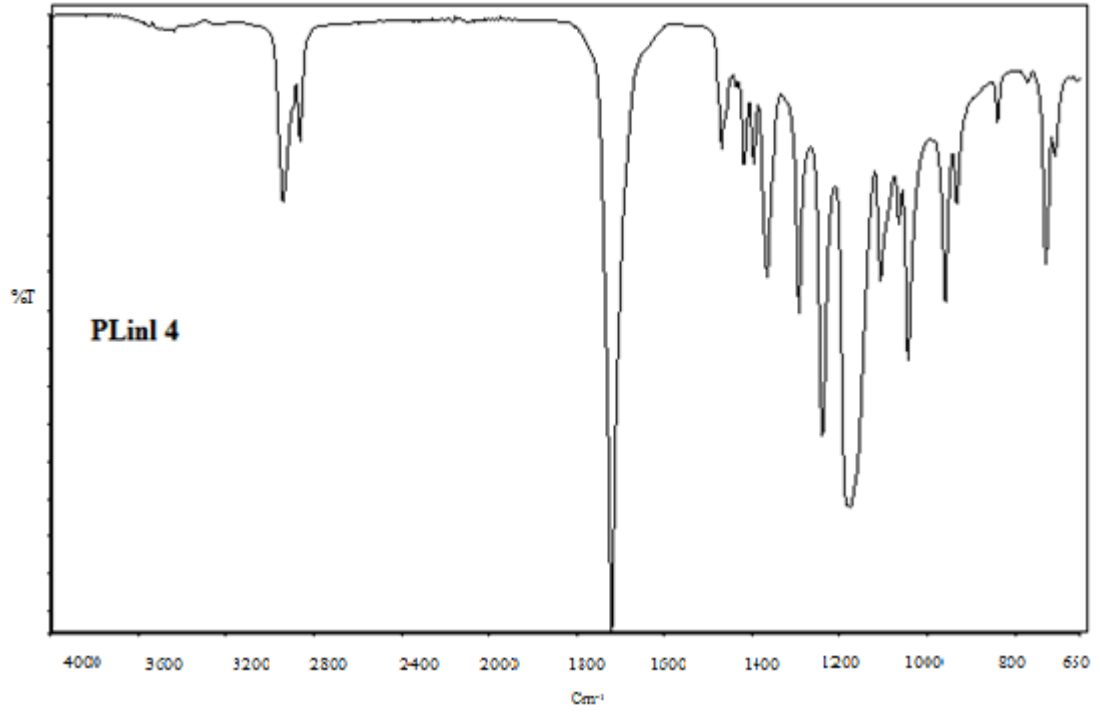
Şekil A.8. PLin1-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLin1 1).



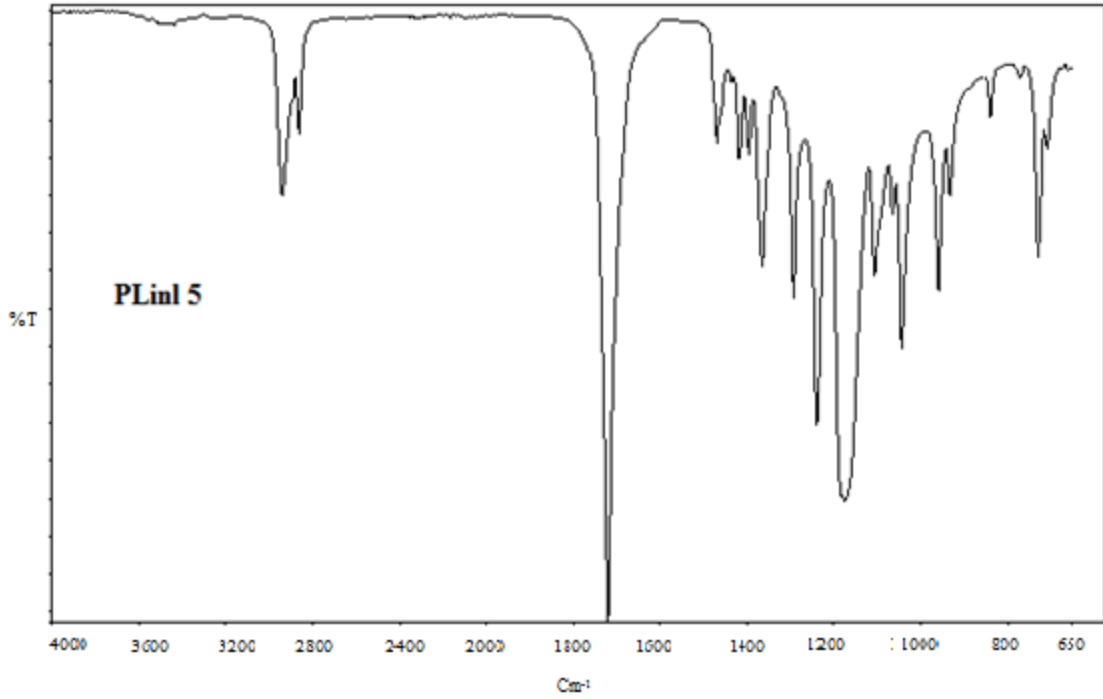
Şekil A.9. PLinl-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLinl 2).



Şekil A.10. PLinl-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLinl 3).



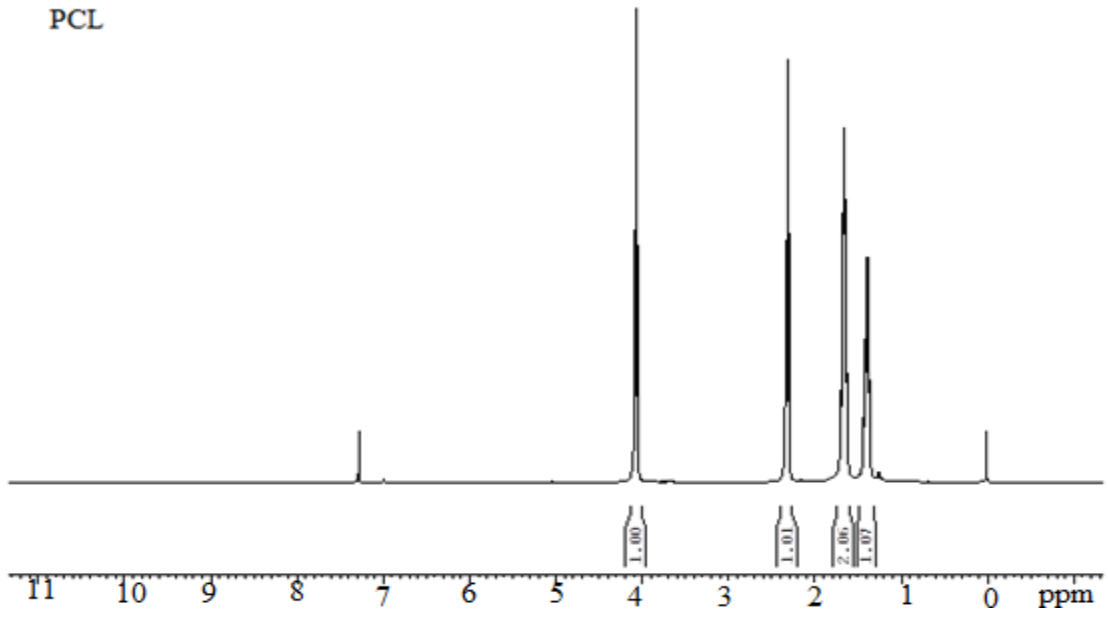
Şekil A.11. PLin1-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLin1 4).



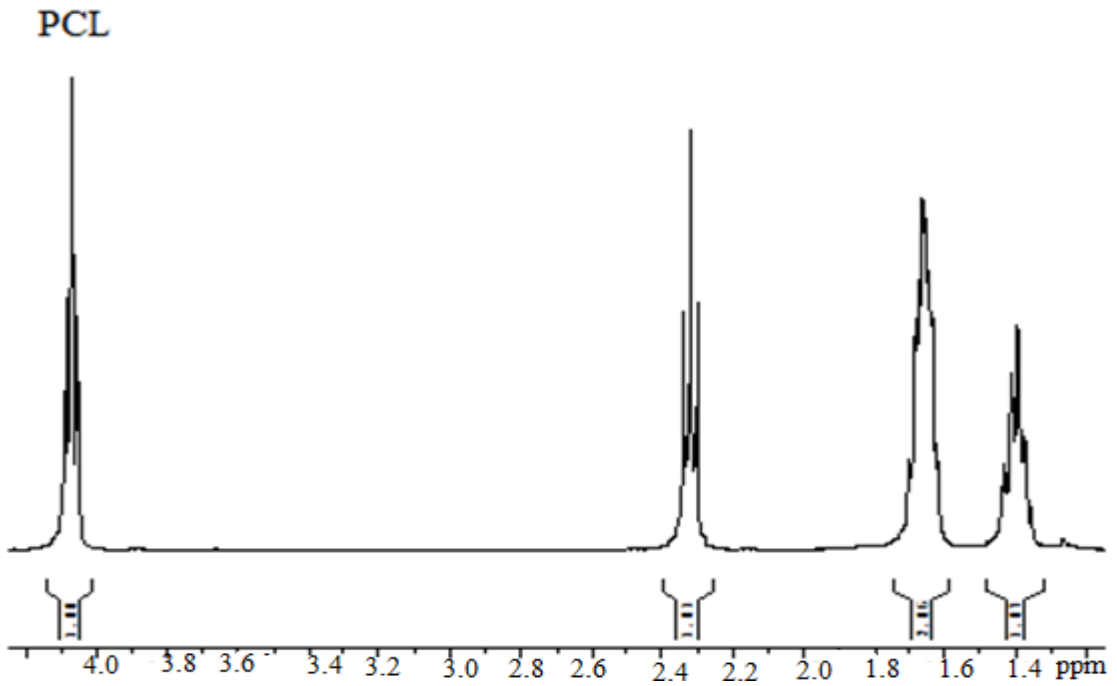
Şekil A.12. PLin1-g-PCL graft kopolimerin FTIR spektrumu (PLin1 5).

## **EK 2 NMR SPEKTRUMLARI**

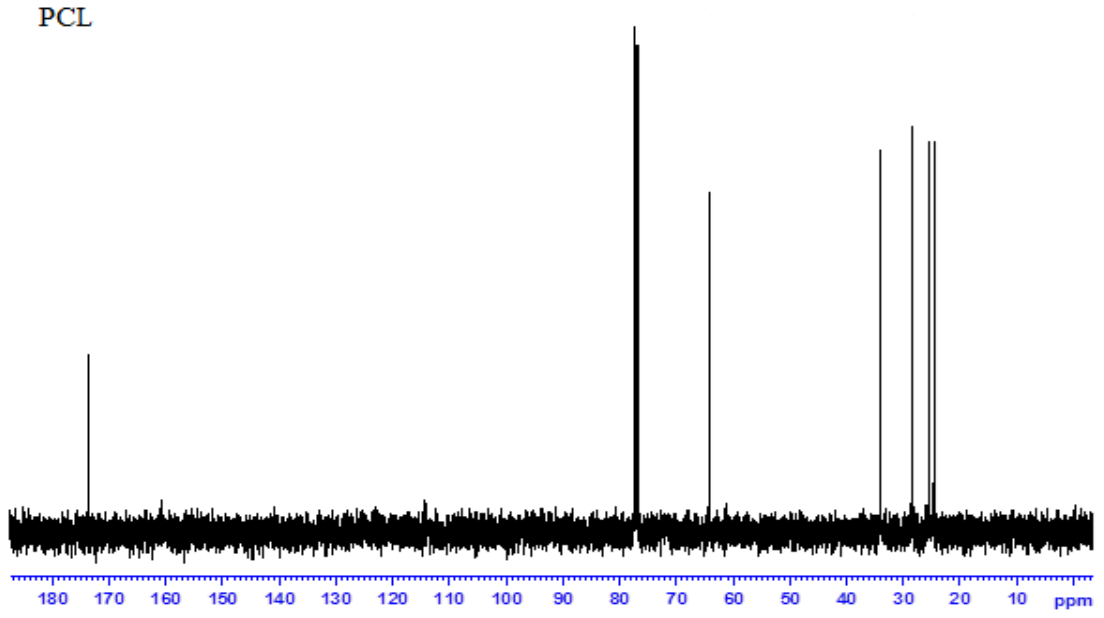




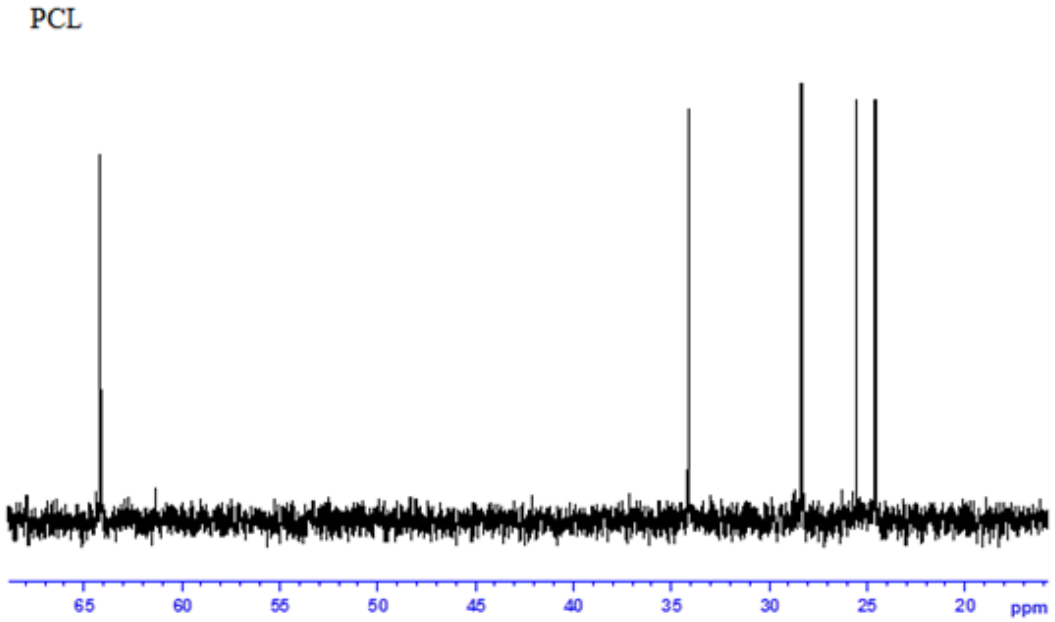
Şekil B.1. Poli (ε-kaprolakton) 1H NMR spektrumu (PCL).



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

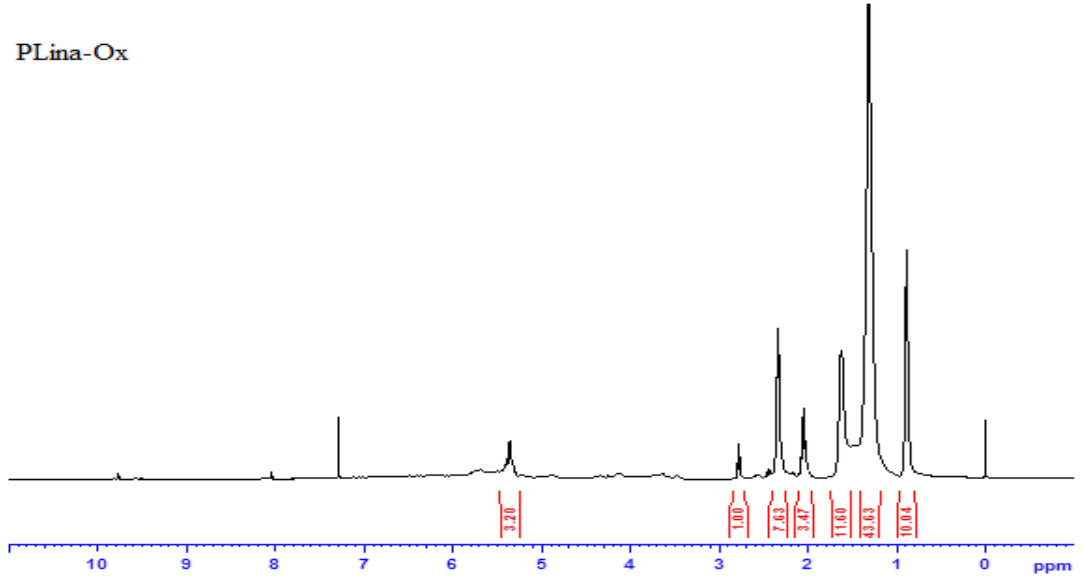


Şekil B.2. Poli (ε-kaprolakton) <sup>13</sup>C NMR dept 135 spektrumu (PCL).



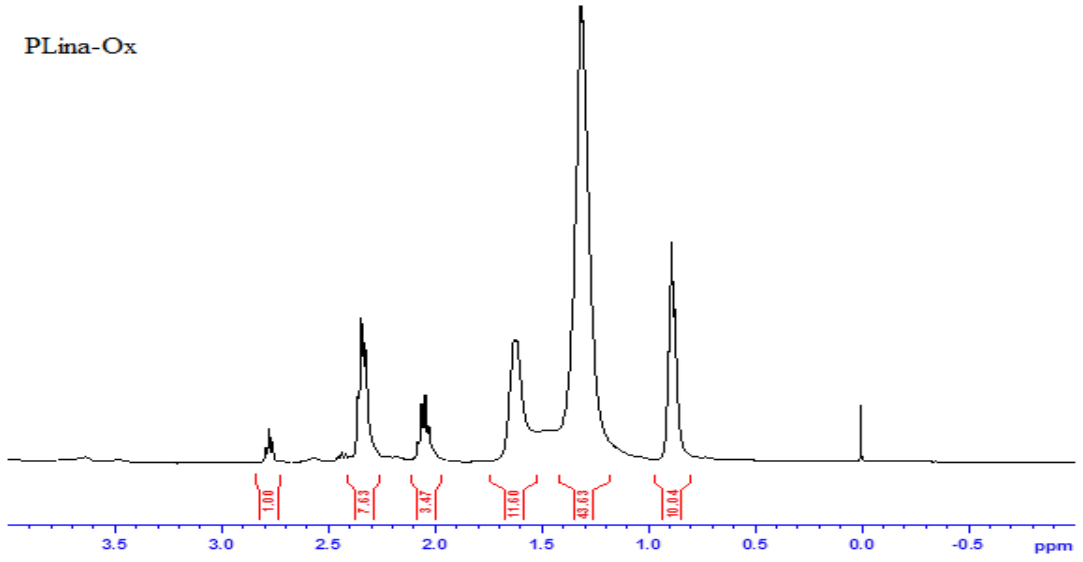
Şekil B.2. Poli (ε-kaprolakton) <sup>13</sup>C NMR dept 135 spektrumu (PCL).

PLina-Ox

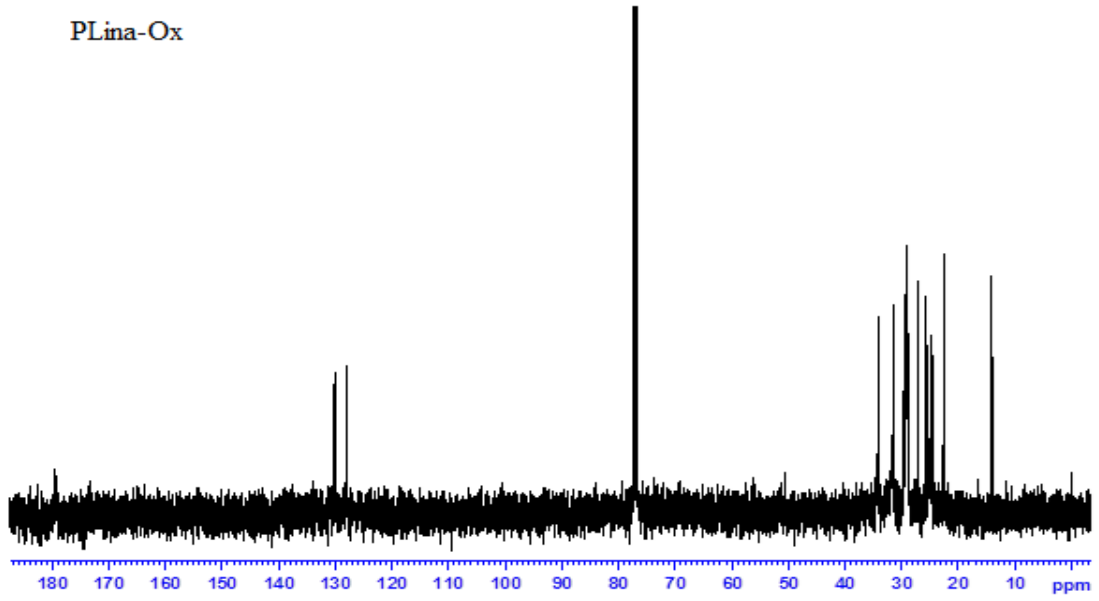


Şekil B.3. Otokside olmuş linoleik asitin 1H NMR spektrumu .

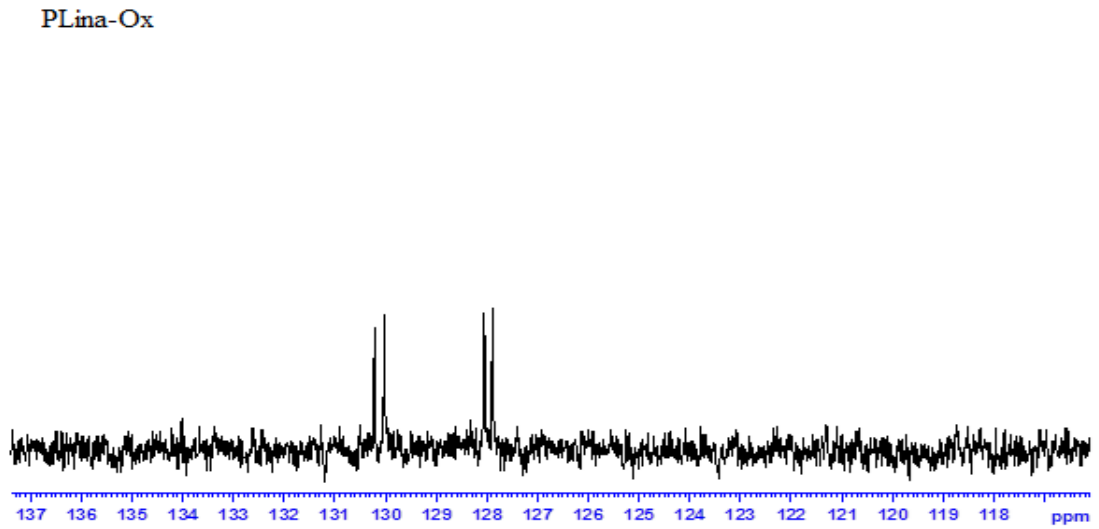
PLina-Ox



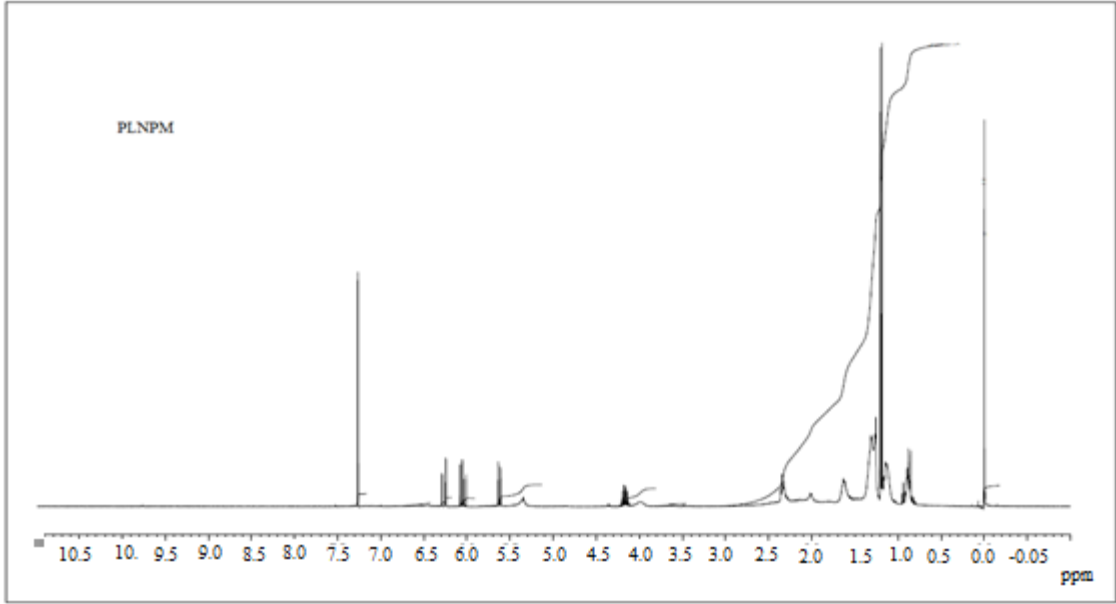
Şekil B.3. Otokside olmuş linoleik asitin 1H NMR spektrumu .



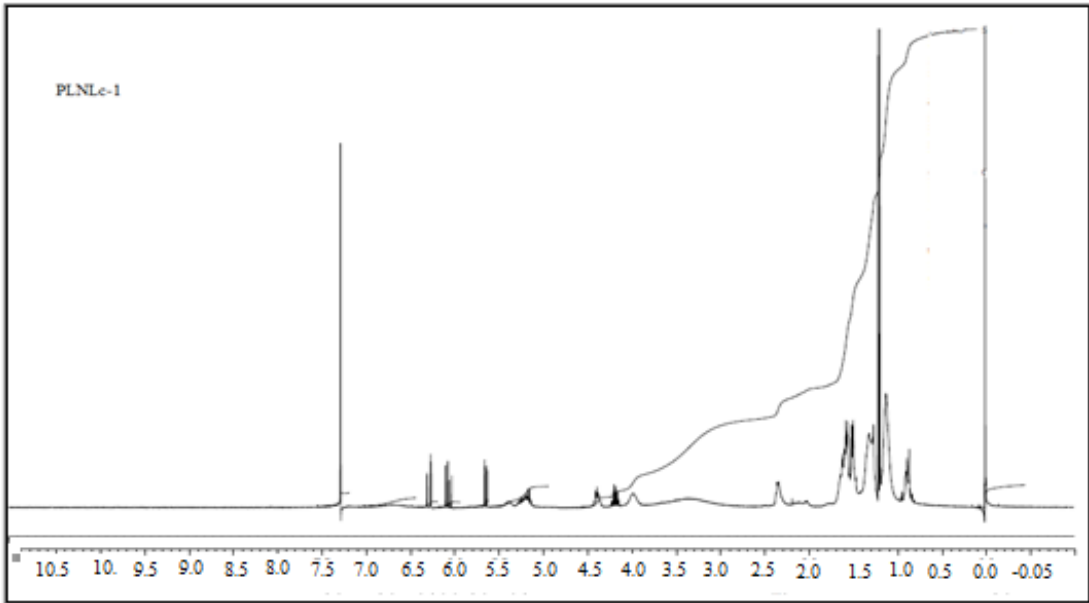
Şekil B.4. Otookside olmuş linoleik asitin <sup>13</sup>C NMR dept 135 spektrumu.



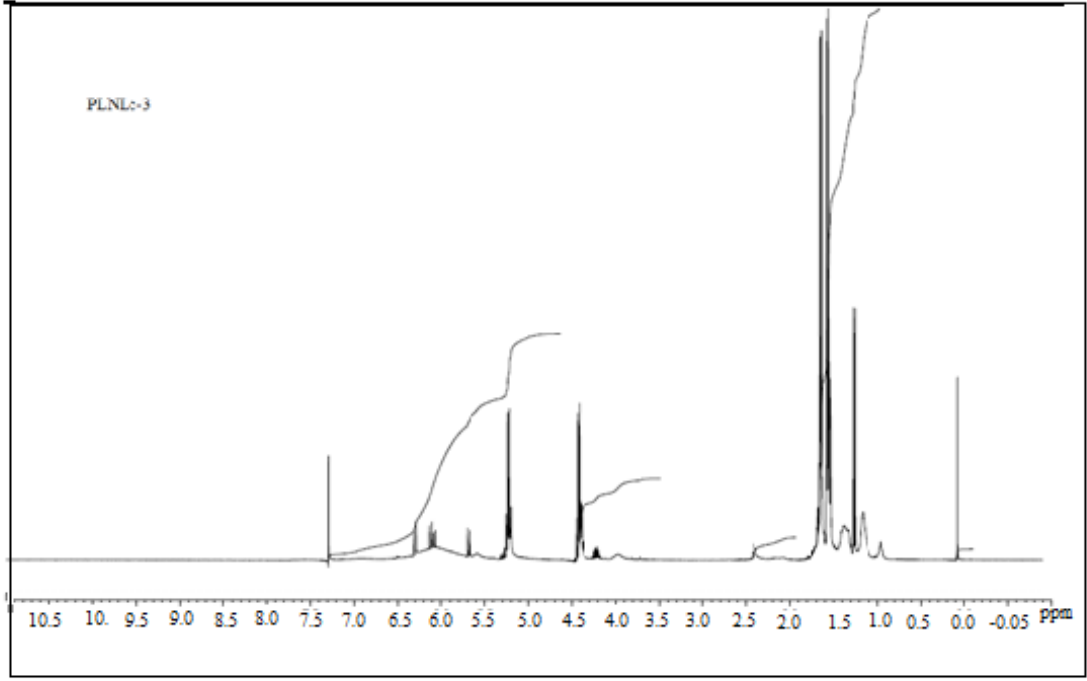
Şekil B.4. Otookside olmuş linoleik asitin <sup>13</sup>C NMR dept 135 spektrumu.



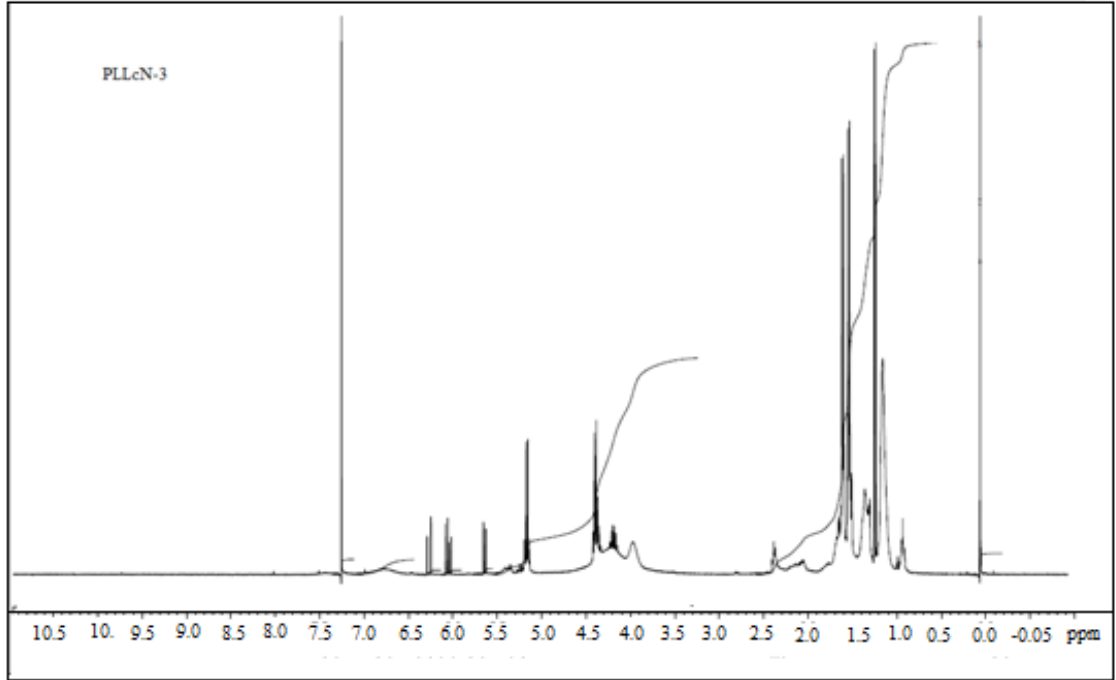
Şekil B.5. PNIPAM  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PLNPM).



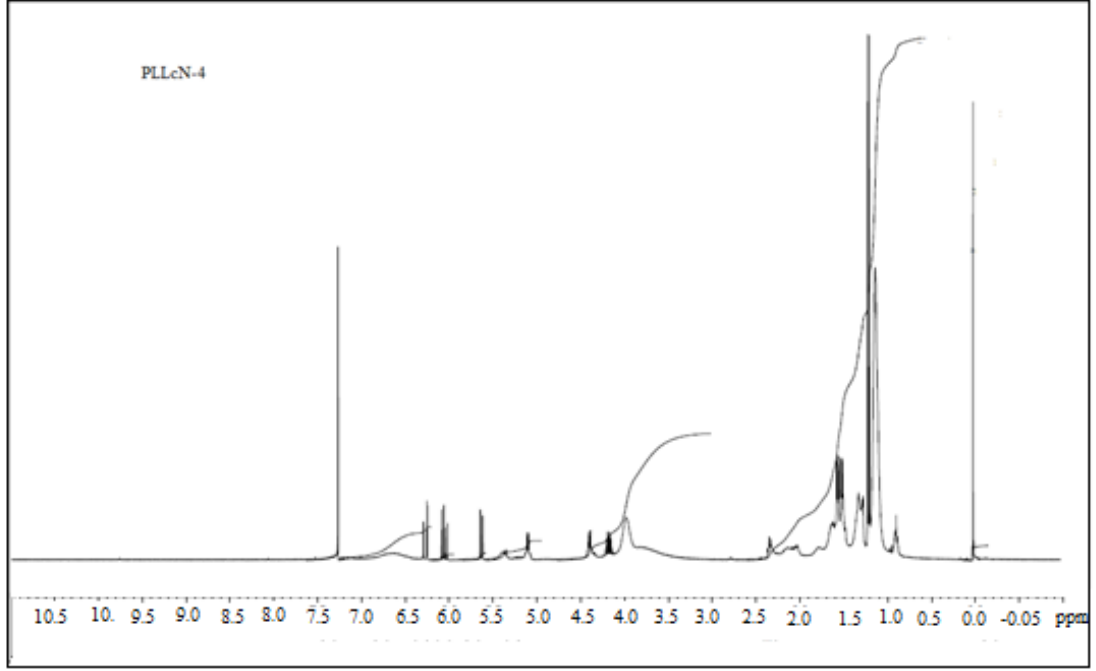
Şekil B.6. PLIna-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PLNPM).



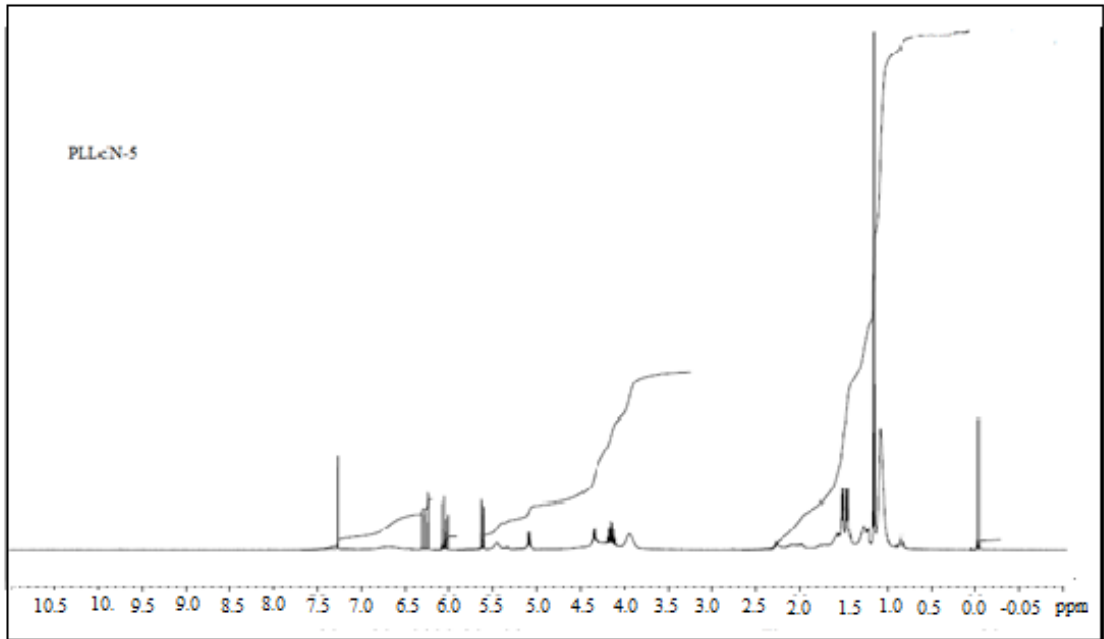
**Şekil B.7.** PLIna-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer <sup>1</sup>H NMR spektrumu (PLNLc-3).



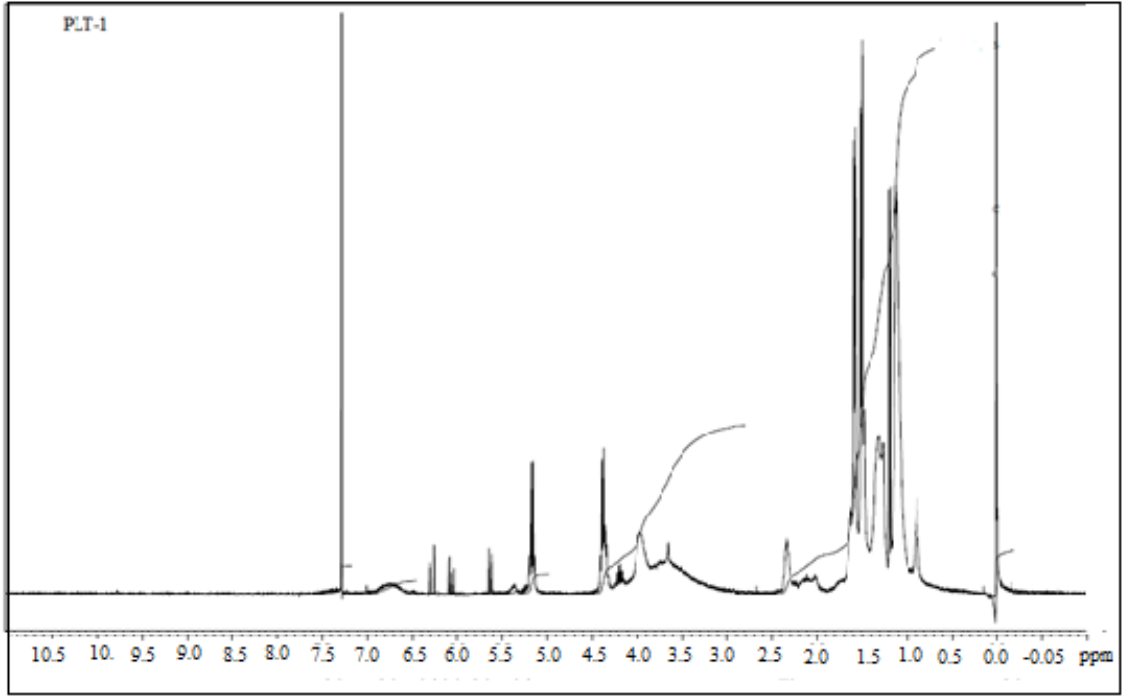
**Şekil B.8.** PLIna-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer <sup>1</sup>H NMR spektrumu (PLLcN-3).



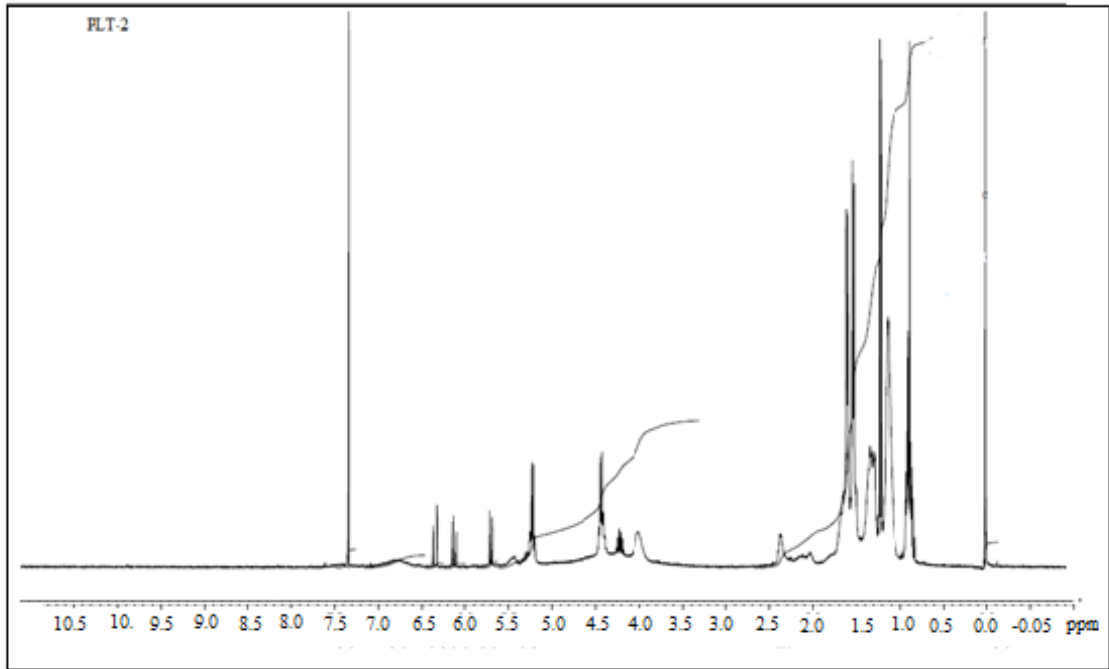
Şekil B.9. PLIna-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer <sup>1</sup>H NMR spektrumu (PLLcN-4).



Şekil B.10. PLIna-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer <sup>1</sup>H NMR spektrumu (PLLcN-5).

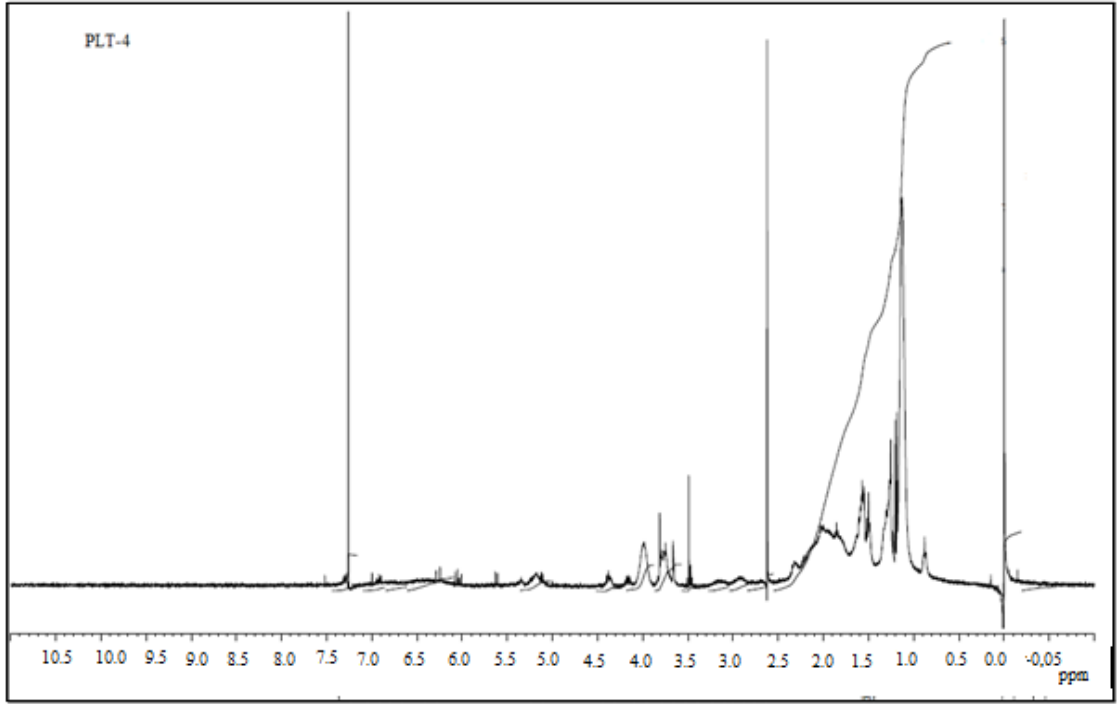


Şekil B.11. PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PLT-1).

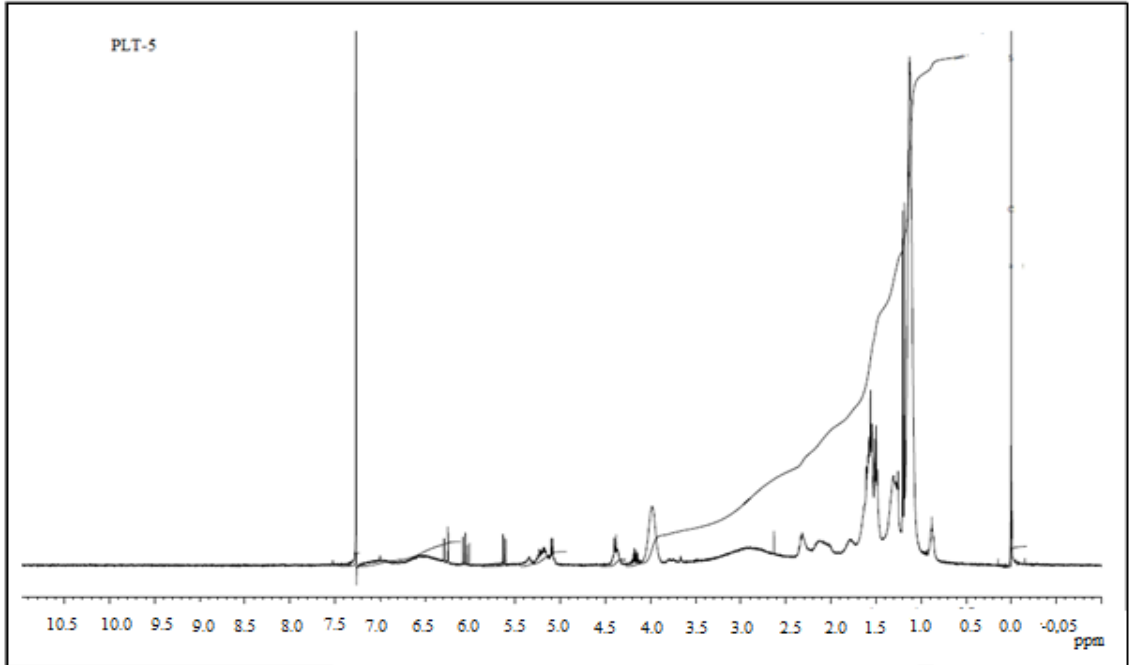


Şekil B.12. PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PLT-2).

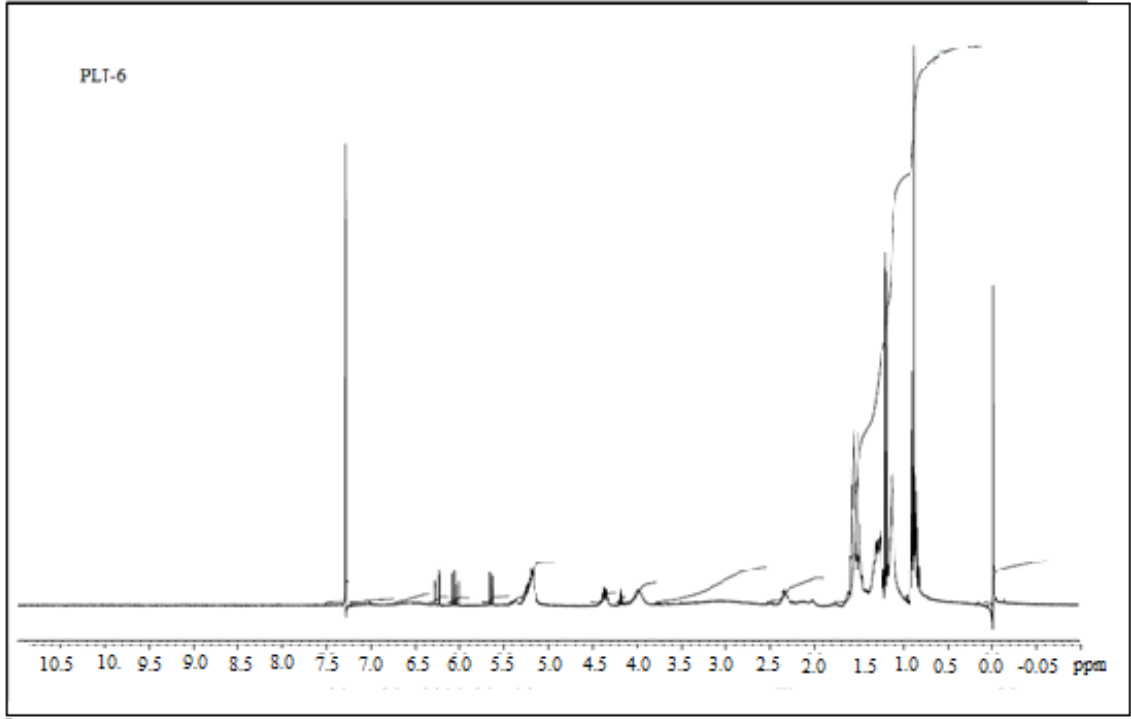




Şekil B.13. PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer 1H NMR spektrumu (PLT-4)

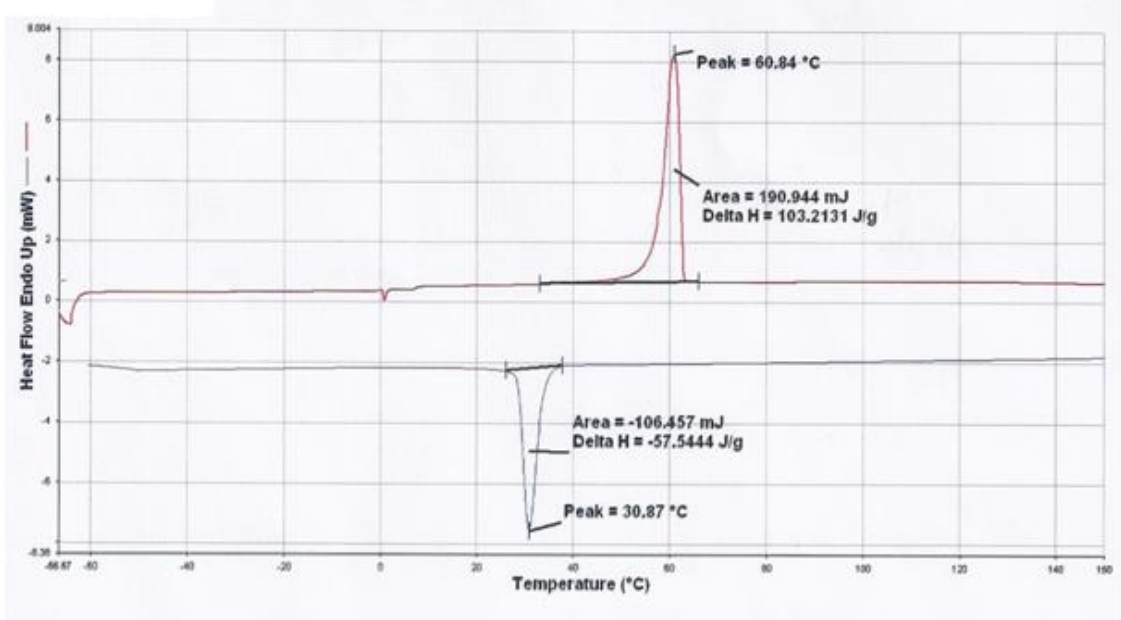


Şekil B.14. PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer 1H NMR spektrumu (PLT-5).

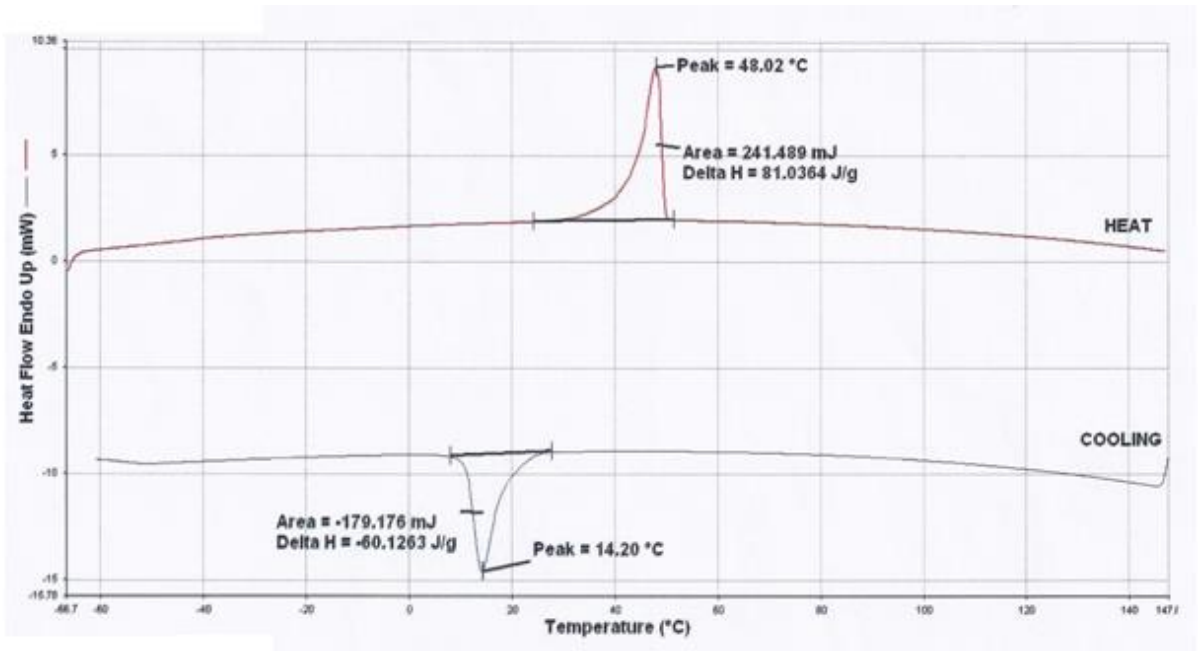


**Şekil B.15.** PLina-g-PNIPAM-g-PLA graft kopolimer <sup>1</sup>H NMR spektrumu (PLT-6).

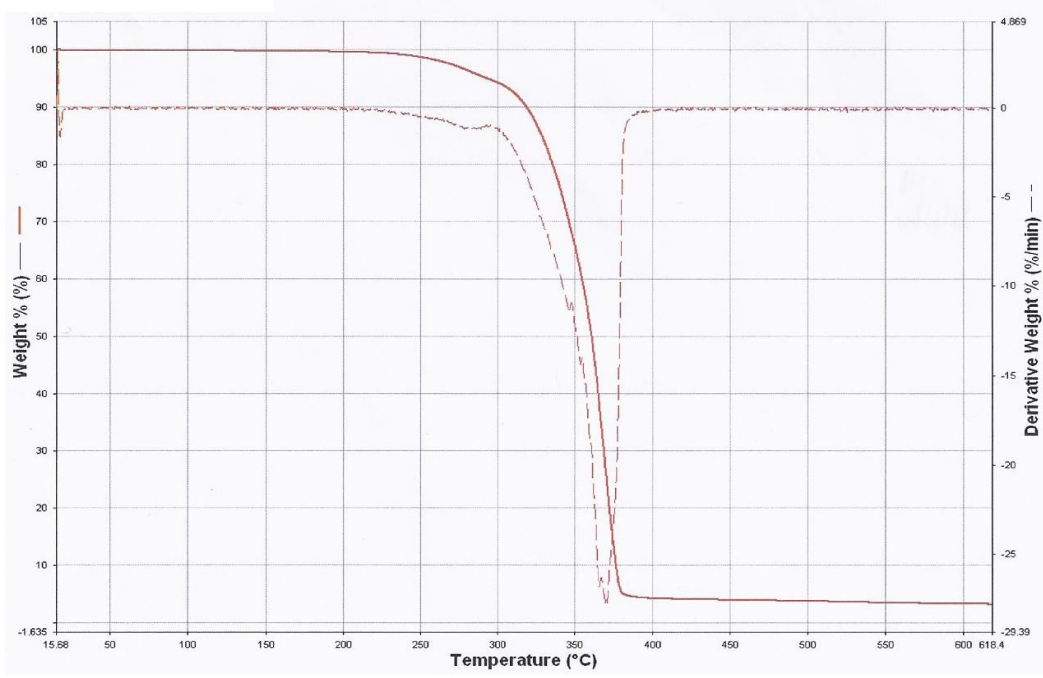
## **EK 3 DSC, TGA DİYAGRAMLARI**



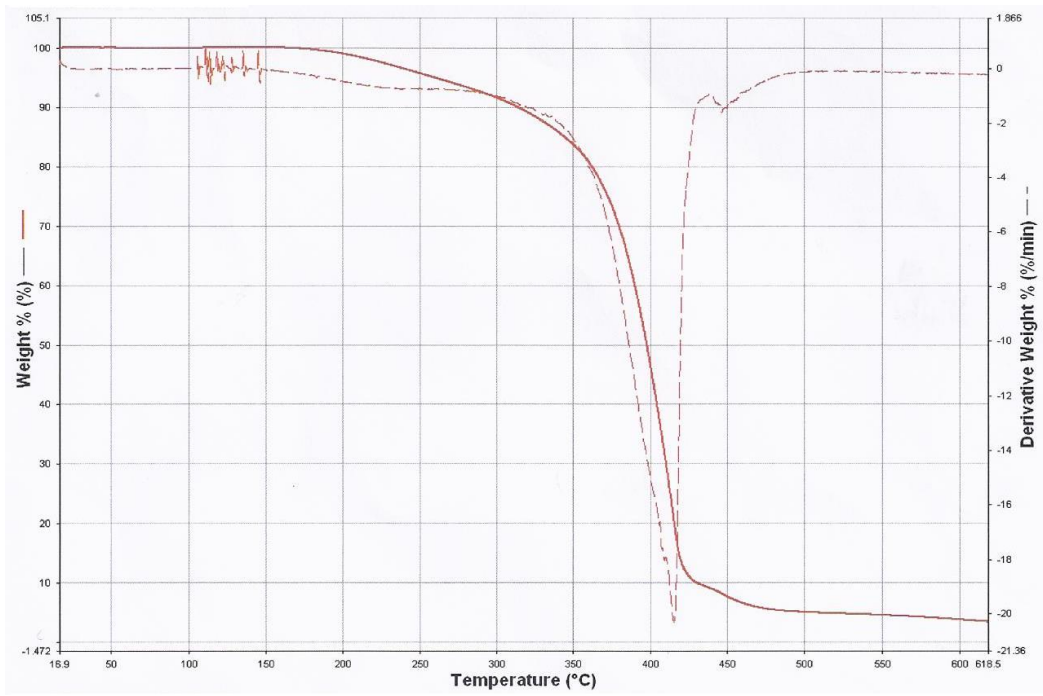
Şekil C.1. Poli (ε-kaprolakton) DSC diyagramı



Şekil C.2. PLina-2 DSC diyagramı .



Şekil C.3. Poli (ε-kaprolakton) TGA diyagramı



Şekil C.4. PLina-2 TGA diyagramı .

## ÖZGEÇMİŞ

### ***Kişisel Bilgiler***

Soyadı, adı : GEÇİT Pınar  
Uyruğu : T.C  
Doğum tarihi ve yeri : DÜZCE 05.05.1985  
Telefon : 05432943333  
E-posta : pinargecit@hotmail.com

### ***Eğitim***

<b>Derece</b>	<b>Eğitim Birimi</b>	<b>Mezuniyet tarihi</b>
Lisans	Zonguldak Karaelmas Üniversitesi	2009
Lise	Düzce Lisesi	2002

### ***İş Deneyimi***

<b>Yıl</b>	<b>Yer</b>	<b>Görev</b>
2011-2012	3-S Mühendislik A.Ş	Kimyager
2010-2011	ART A.Ş	Kimyager
2010-2011	Teknorot A.Ş	Kimyager