



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**KENEVİR YAN ÜRÜNLERİNDEN POLİMER
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Almila İrem MAĞDEN

Danışman
Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ

SAMSUN
2023

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
PROGRAMINIZ



**KENEVİR YAN ÜRÜNLERİNDEN POLİMER
KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Almila İrem MAĞDEN

Danışman

Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından PYO. MUH. 1904.22.014 proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Almila İrem MAĞDEN tarafından, **Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ** danışmanlığında hazırlanan “**KENEVİR YAN ÜRÜNLERİNDEN POLİMER KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 11.9.2023 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Dr. Öğr. Üyesi Abdulvahap ÇAKMAK Samsun Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Enerji Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Gediz UĞUZ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

03 /07 / 2023

Almila İrem MAĞDEN

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: KENEVİR YAN ÜRÜNLERİNİN POLİMER KOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 02/07/2023 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 7

Tek kaynak oranı : % 1 çıkmıştır.

03/07 / 2023

Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ

ÖZET

KENEVİR YAN ÜRÜNLERİNDEN POLİMER KOMPOZİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Almila İrem MAĞDEN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
Yüksek Lisans, Haziran/2023
Danışman: Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ

Son yıllarda tüm dünyada artan çevre ve ekonomik sorunlar nedeniyle insanlar sürdürülebilir ve daha ulaşılabilir ürünlere yönelmektedir. Her alanda karşımıza çıkan petrol bazlı, atıkları yıllarca doğada bozunmadan kalan ve çevreye büyük zararlar veren polimerlerin yerine sürdürülebilir alternatifler dikkat çekmektedir. Çeşitli ve zengin içeriklere ve yapılara sahip bitkiler eskiden beri birbirinden farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bitkiler kozmetik, ilaç, tıp, kağıt, kumaş, polimer gibi alanlarda hammadde ya da yardımcı madde olarak endüstride kullanılmaktadır. Buradan yola çıkarak çalışma konusu olarak polimer üretiminde bu zamana kadar kullanılmamış kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağından biyobozunur polimer film sentezi seçilmiştir. Polimerlerin üretimi için ilk aşamada, keten ve kenevir tohumu yağları formik asit ve hidrojen peroksit ile epoksillenmiş daha sonra farklı miktarlarda polietilen glikol eklenmiş ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ katalizörlüğünde yağların hidroksillenmesi sağlanmıştır. Son adımda da toluen diizosiyanat ile kopolimerlerin reaksiyonu sonucu biyobozunur poliüretan filmler elde edilmiş ve vakum etüvde kurutulmuştur.

Elde edilen polimer filmler Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) gibi yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Polimer filmlerin sudaki şişme testleri ve fosfat tampon tuz çözeltisi içindeki biyoparçalanma süreleri belirlenmiştir.

Sonuç olarak; polimer filmlere uygulanan biyoparçalanma testine göre polimerlerin bir haftada en az %11,42, en fazla %65,47 oranında bozunduğu, iki hafta sonunda ise en az %29,34, en fazla %89,34 oranında bozunduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra yapılan şişme analizinde polimer yapısındaki çapraz bağların fazla olmasının şişme oranını azalttığı belirlenmiştir. Yapılan Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre (FTIR) analizinde epoksit grubuna ait pikler, Polietilen glikole ait C-O-C pikleri ve üretan bağlarına ait pikler gözlenmiştir. Termogravimetrik Analiz (TGA)'inde polimer filmlerin üç ya da dört basamaklı bozunmaya uğradığı belirlenmiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizinde sentezlenen polimer filmler, yapılan literatür taraması sonucunda bulunan diğer bitkisel yağlar kullanılarak sentezlenen poliüretan filmlere göre daha yüksek sıcaklıklara ulaştığı gözlemlenmiştir. Yapılan analizler ve testler sonucunda yumuşak, esnek ve biyobozunur, kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı poliüretan filmlerin sentezlenebildiği ve endüstride alternatif olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kenevir tohumu yağı, Keten tohumu yağı, Polietilen glikol, Poliüretan, Biyobozunur polimer film

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER COMPOSITES FROM HEMP BY-PRODUCTS

Almila İrem MAĞDEN

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Master, June/2023

Supervisor: Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ

Due to increasing environmental and economic problems all over the world in recent years, people are turning to sustainable and more accessible products. Sustainable alternatives draw attention to the petroleum-based polymers that we encounter in every field, whose wastes remain undegraded in nature for years and cause great harm to the environment. Plants with various and rich contents and structures have been used in different fields since ancient times. Plants are used in industry as raw materials or auxiliary materials in areas such as cosmetics, medicine, medicine, paper, fabric, polymer. From this point of view, biodegradable polymer film synthesis from hemp seed oil and linseed oil, which has not been used in polymer production until now, was chosen as the subject of the study. For the production of polymers, in the first stage, flax and hemp seed oils were epoxidized with formic acid and hydrogen peroxide, then different amounts of polyethylene glycol were added and hydroxylation of the oils was provided under the catalysis of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. In the last step, biodegradable polyurethane films were obtained as a result of the reaction of TDI and copolymers and dried in a vacuum oven.

The obtained polymer films were characterized using methods such as Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction Method (XRD) and contact angle measurement.

In addition to these, swelling amounts in water and biodegradation times in phosphate buffer saline solution were determined at certain time intervals. In conclusion; According to the biodegradation test applied to the polymer films, it was determined that the polymers degraded at least 11.42% and at most 65.47% in a week, and at the end of two weeks at least 29.34% and at most 89.34%. In addition, in the swelling analysis, it was determined that the excess cross-links in the polymer structure reduced the swelling rate. In the Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) analysis, peaks belonging to the epoxide group, C-O-C peaks of polyethylene glycol and peaks of urethane bonds were observed. In Thermogravimetric Analysis (TGA), it was determined that polymer films undergo three or four steps of degradation. It was observed that the polymer films synthesized in the Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis reached higher temperatures than the polyurethane films synthesized using other vegetable oils found as a result of the literature review. As a result of the analyzes and tests, it has been determined that soft, flexible, biodegradable, hemp seed oil and linseed oil-based polyurethane films can be synthesized and used as an alternative in the industry.

Keywords: Hemp seed oil, Linseed oil, Polyethylene glycol, Polyurethane, Biodegradable polymer film

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması PYO. MUH. 1904.22.014 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Tez çalışmamın başından sonuna her aşamasında ilgisini, değerli bilgilerini ve desteğini benden esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Feza GEYİKÇİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında cihaz kullanımında bana yardımcı olan sayın hocam Arş. Gör. Buğçe AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her kararında yanımda olan, beni destekleyen, sevgisini ve ilgisini benden esirgemeyen canım annem ve biricik kardeşime sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Almila İrem MAĞDEN

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1. Polimerler	2
2.2. Bitkisel Yağlar	3
2.2.1. Yağ Asitleri.....	4
2.3. Yağların Epoksillendirilmesi	8
2.4. Yağ Bazlı Polimerler	8
2.5. Kenevir Tohumu Yağı	9
2.6. Keten Tohumu Yağı	12
2.7. Poliüretanlar.....	13
2.8. Kaynak Özetleri.....	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	17
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	17
3.2. Deneylerin Yapılışı.....	21
3.2.1. Kenevir Tohumu Yağı ve Keten Tohumu Yağının Epoksillenmesi.....	21
3.2.2. Epoksi Kenevir Tohumu Yağı ve Keten Tohumu Yağının Hidroksillenmesi.....	21
3.2.3. Poliüretan Film Sentezi	24
3.2.4. Şişme Deneyleri.....	28
3.2.5. Biyoparçalanma Analizi	29
3.2.6. Polimer Filmlerin Kalınlık Ölçümleri	29
3.2.7. Polimer Filmlerin Elektrik İletkenliği	30
4.1. Poliüretan Film Sentez Sonuçları	31
4.2. FT-IR Analizleri	32
4.3. TGA Analizleri	37
4.4. DSC Analizleri.....	42
4.5. Şişme Testleri	45
4.6. Biyoparçalanma Testi	54
4.7. Polimer Film Kalınlıkları.....	56
4.8. Polimer Filmlerin İletkenliği	56
5. SONUÇ	57
KAYNAKLAR.....	60
ÖZ GEÇMİŞ	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

PEG	: Polietilen Glikol
TDI	: Toluen diizosiyanat
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.2. Doymuş yağ asidi zincirinde karbon atomlar	5
Şekil 2.3. Doymamış yağ asidi zincirinde karbon atomları	6
Şekil 2.4. Bazı doymamış yağ asitlerinin kimyasal yapıları.....	7
Şekil 2.5. Yağ bazlı polimerlerin yaşam döngüsü	9
Şekil 2.6. Kenevir tohumları	12
Şekil 2.7. Kahverengi ve sarı keten tohumları.....	13
Şekil 3.1. Vakum etüv ve pompası	19
Şekil 3.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi cihazı	20
Şekil 3.3. 2 gram PEG içeren kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı hidroksile yağlar	21
Şekil 3.4. 4 gram PEG içeren kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı hidroksile yağlar	22
Şekil 3.5. 6 gram PEG içeren kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı hidroksile yağlar	22
Şekil 3.6. 8 gram PEG içeren kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı hidroksile yağlar	23
Şekil 3.7. 1 gram PEG ve 1 gram Tin(II) 2-etilheksanoat içeren kenevir tohumu yağı bazlı hidroksile yağ	23
Şekil 3.8. 2'şer gram PEG ve 2'şer gram Tin(II) 2-etilheksanoat içeren kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı hidroksile yağlar	24
Şekil 3.9. Kurutulmuş KN422 ve KT422 kodlu poliüretan filmler	25
Şekil 3.10. Kurutulmuş KN442 kodlu poliüretan film	25
Şekil 3.11. Kurutulmuş KN462 kodlu poliüretan film	26
Şekil 3.12. Kurutulmuş KN482 ve KT482 kodlu poliüretan filmler	26
Şekil 3.13. Kurutulmuş TKN211 kodlu poliüretan film.....	27
Şekil 3.14. Mikrometre	29
Şekil 3.15. Multimetre	30
Şekil 4.1. Kenevir tohumu yağının FT-IR spektrumu	33
Şekil 4.2. Keten tohumu yağının FT-IR spektrumu	33
Şekil 4.3. Epoksillenmiş kenevir tohumu yağının FT-IR spektrumu	34
Şekil 4.4. Epoksillenmiş keten tohumu yağının FT-IR spektrumu	34
Şekil 4.5. KN422 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.6. KT422 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.7. KN442 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.8. KN462 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.9. KN482 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu	36
Şekil 4.10. KT482 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.11. TKN211 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu.....	37

Şekil 4.12. KN422 kodlu polimer filmin TGA analizi	38
Şekil 4.13. KT422 kodlu polimer filmin TGA analizi.....	38
Şekil 4.14. KN442 kodlu polimer filmin TGA analizi	39
Şekil 4.15. KN462 kodlu polimer filmin TGA analizi	39
Şekil 4.16. KN482 kodlu polimer filmin TGA analizi	40
Şekil 4.17. KT482 kodlu polimer filmin TGA analizi.....	40
Şekil 4.18. TKN211 kodlu polimer filmin TGA analizi.....	41
Şekil 4.19. KN422 kodlu polimer filmin DSC analizi.....	42
Şekil 4.20. KT422 kodlu polimer filmin DSC analizi	42
Şekil 4.21. KN442 kodlu polimer filmin DSC analizi.....	43
Şekil 4.22. KN462 kodlu polimer filmin DSC analizi.....	43
Şekil 4.23. KN482 kodlu polimer filmin DSC analizi.....	43
Şekil 4.24. KT482 kodlu polimer filmin DSC analizi.....	44
Şekil 4.25. TKN211 kodlu polimer filmin DSC analizi	44
Şekil 4.26. Poliüretanların sudaki yüzde şişme oranları.....	46
Şekil 4.27. KN422 %S-t grafiği.....	47
Şekil 4.28. KN422 t/S-t grafiği.....	47
Şekil 4.29. KT422 %S-t grafiği	48
Şekil 4.30. KT422 t/S-t grafiği	48
Şekil 4.31. KN442 %S-t grafiği.....	49
Şekil 4.32. KN442 t/S-t grafiği.....	49
Şekil 4.33. KN462 %S-t grafiği.....	50
Şekil 4.34. KN462 t/S-t grafiği.....	50
Şekil 4.35. KN482 %S-t grafiği.....	51
Şekil 4.36. KN482 t/S-t grafiği.....	51
Şekil 4.37. KT482 %S-t grafiği	52
Şekil 4.38. KT482 t/S-t grafiği	52
Şekil 4.39. TKN211 %S-t grafiği	53
Şekil 4.40. TKN211 t/S-t grafiği	53
Şekil 4.41. Biyoparçalanma verilerinin 1. ve 2. hafta verileri.....	55
Şekil 4.42. Polimerlerin bir hafta arayla biyoparçalanma yüzdeleri	55

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 2.1. Kenevir tohumu yağına ait yağ asitleri bileşimi.....	11
Tablo 3.1. Kenevir tohumu yağı içeriği.....	18
Tablo 3.2. Ketan tohumu yağı içeriği	18
Tablo 4.1. Biyobozunur poliüretan filmlerin isimlendirilmesi	31
Tablo 4.2. Poliüretan film sentezi bileşen oranları ve fiziksel özellikleri	32
Tablo 4.3. TGA analiz sonuçları.....	41
Tablo 4.4. DSC analiz sonuçları	45
Tablo 4.5. Poliüretan filmlerin sudaki şişme oranları (%S)	45
Tablo 4.6. Şişme kinetiği parametreleri.....	54
Tablo 4.7. Poliüretan filmlerin biyoparçalanma oranları (%).....	54
Tablo 4.8. Polimer film kalınlıkları (mm)	56

1. GİRİŞ

Petrol bazlı üretilen polimerler, çıkan atıklarının yarattığı kirlilik ve fosil yakıtların kullanımı gibi sorunlar nedeniyle tepki çekmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde, polimerlerin oluşturduğu kirlilik çevre için tehlikeli seviyelere ulaşmıştır (Chandra and Rustgi, 1998). Bu nedenle yeşil kaynaklar kullanılarak üretilen, atıklarının çevreye zarar vermediği ve kendiliğinden doğada yok olan biyopolimerler ilgi çekmeye başlamıştır. Biyobozunur polimerler ve plastikler ilk olarak 1980'li yıllarda sentezlenmiştir. Biyolojik olarak bozunma, kimyasal bozunmanın ve canlı organizmalarla ilişkili enzimlerinin etkisiyle meydana gelmektedir. İki adımda gerçekleşen bu olayın ilk adımında, polimerler fotodegradasyon, oksidasyon, biyotik reaksiyonlar ile mikroorganizmalar tarafından bozunmasıyla daha düşük moleküler kütleli yapılara dönüşmesidir. İkinci adımda polimer parçacıklarının mikroorganizmalar tarafından biyoasimile edilmesi gerçekleşir. Biyobozunma durumu sadece polimerin hammaddesine değil bunun yanında çevresel bozunma koşullarına ve polimerin kimyasal yapısına da bağlıdır (Vroman and Tighzert, 2009).

Polimerler için alternatif çevreci hammaddeler bulmak amacıyla önemli çalışmalar yapılmıştır. Araştırmalar sonunda selüloz, nişasta, kitosan ve bitki yağları gibi kaynaklar incelenmiştir (Zhang et al., 2022). Bitkisel yağlar, polimerik materyaller sentezlemek için en önemli biyo kaynaklardan biridir (Miao et al., 2014). Bunun sebebi bitkisel yağların düşük maliyetli olması ve doğada kendiliğinden biyolojik olarak parçalanması gibi özellikleri dikkat çekmektedir. Dünyada en çok bulunan polimer selülozdur. Gereken fiziksel ve kimyasal işlemler yapıldığında bitkisel yağlardan da selüloz gibi polimerler üretmek mümkündür (Zhang et al., 2022). Polimer sentezinde en çok tercih edilen bitkisel yağların başında soya, hint, ayçiçek ve kanola yağları örnek olarak verilebilir. Bitkisel yağ bazlı polyester, polieter, poliüretan ve poliolefin, çoğu mükemmel şekil hafızası ve biyoyumlu olmaları gibi üstün özelliklere sahip dört polimer sınıfıdır. Bu özellikler nedeniyle bitkisel yağlar biyomalzeme ve polimerlerin üretiminde büyük bir rol oynamaktadır (Miao et al., 2014).

Bitkisel yağların içerdiği trigliseritler, transesterifikasyon, hidroliz veya yağ zincirlerinde bulunan doymamış asitlerin tepkimeye sokulmaları ile polimerizasyon gerçekleşmektedir. Bu yol ile epoksi ve hidroksil grupları elde edilmektedir.

Sentezlenen işlevselleştirilmiş moleküllerden bitkisel yağ bazlı polimerler üretilmektedir (Mosiewicki and Aranguren, 2013).

Poliüretanlar ilk kez 1937 yılında Otto Bayer tarafından sentezlenmiştir (Çıtak, 2011). Poliüretanlar, kullanılan izosiyanat ve hidroksil monomerlerinin özellikleri ve çok yönlü olmalarıyla pek çok alanda kullanılabilir ve bu nedenle dünyada en fazla üretilen polimerdir (De Haro et al., 2019). Pazarda köpükler, yapıştırıcılar ve kaplamalar gibi birçok ürünün geliştirilmesi ile en hızlı büyüyen polimerlerin başında gelmektedir. Son zamanlarda çevreyi korumak adına biyobozunur polimerlerin, özellikle de poliüretanların geliştirilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Araujo et al., 2023). Poliüretan sentezi için bitkisel yağlardan polioller elde edilebilir. Sektörde sıklıkla kullanılan petrokimya poliollerine mükemmel bir alternatif olarak bitkisel yağ poliollerinin şansı yüksektir (Petrović, 2008).

Poliüretanlar, izolasyon amaçlı kullanılan sert süngerler, suni deriler ve ayakkabı tabanları gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunların yanında kaplamalar için hammadde olarak kullanılmaları, yapıştırıcı ve köpük olarak da sektörde sıklıkla kullanılmaktadır (Yıldız, 2016).

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölümde tez çalışması ile ilgili kavramlar hakkında genel bilgilere ve çalışma kapsamında yararlanılan kaynakların özetlerine yer verilmiştir.

2.1. Polimerler

Polimerler, kolay kullanımı ve rahatlığı sebebiyle hayatımızın her alanında karşımıza çıkmaktadır. İnsanlar son zamanlarda yaşanan çevre sorunları nedeniyle bu konuda yeni farkındalık kazanmaya başlasa da petrol bazlı polimerler çevre için en büyük kirleticilerin başında gelmektedir.

Biyolojik olarak zaman içinde kendiliğinden parçalanmaması ve toksisite oranının yüksek olması sebebiyle petrol bazlı polimerlere olan bakış açısı değişmektedir. Atık toplama konusundaki yetersizlik ve toplanan atıkların gereken şekillerde bertaraf edilmemesi sonucunda doğaya verilen zarar artmaktadır.

Polimerler, kolay şekil alması, elektrik ve termal yalıtkanlığı, hafif olmaları, esneklikleri ve kolay renklendirilmeleri gibi avantajlara sahiptirler (Mukherjee et al., 2023).

2.2. Bitkisel Yağlar

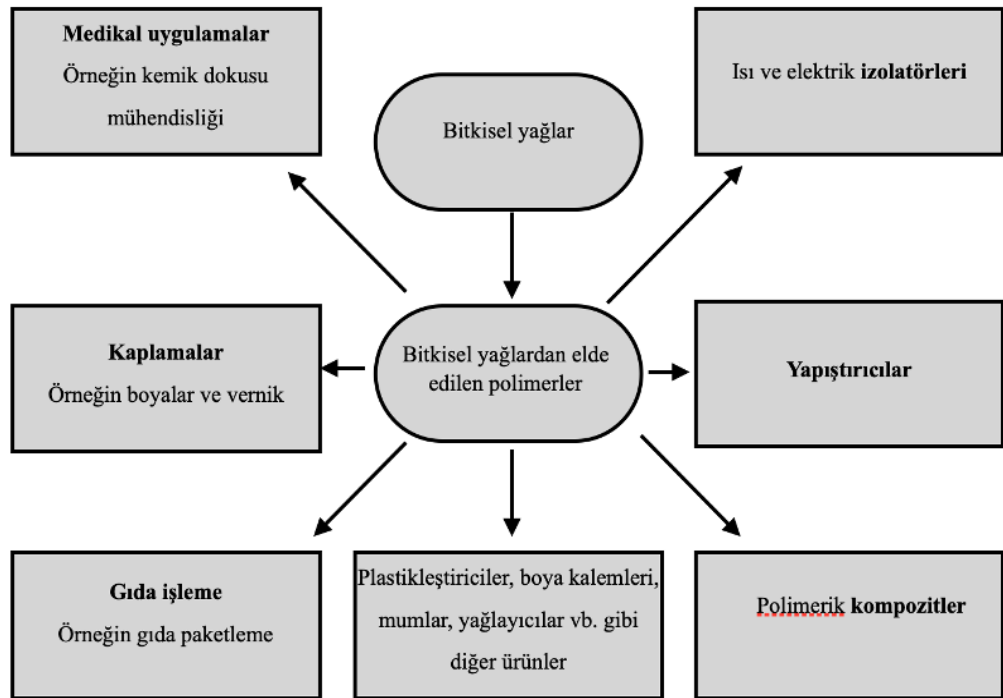
Polimerlerin gün geçtikçe önem kazandığı hayatımızda, hammaddelerinin petrokimya materyalleri olması büyük bir sorun oluşturmaktadır. Petrol kaynaklarının azalması ve fiyat artışı sebebiyle polimerlerin üretiminde yeni ve ekonomik olarak uygun alternatifler bulmak gerekmektedir. Bitkisel kaynakların tüm bu özellikleri sağlaması (Sayılğan, 2015) bunun yanında yüksek saflıkta olmaları, çevre dostu olmaları ve yenilenebilir bir hammadde kaynağı (Clark et al., 2017) olmaları bu alanda kullanımları için büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle son zamanlarda polimer sentezinde özellikle bitkisel yağlar denenmeye başlanmıştır. Bu alanda en çok tercih edilenler ayçiçeği, soya, pamuk, hint ve mısır yağlarıdır.

Bitkisel yağlar, doğada bulunan bitkilerin çeşitli kısımlarından (tohum, meyve vb.) elde edilen yağlara verilen isimdir (Fan et al., 2023). Polimer endüstrisinde sürekli kullanılan yenilenemeyen kaynaklar düşünüldüğünde zaman içinde kendiliğinden doğada yok olabilen, sürdürülebilir, kolay işlenebilir, düşük toksisite gibi üstün özelliklere sahip bitkisel yağların bu alanda büyük bir potansiyel oluşturduğu görülmektedir (Yang, 2021).

Son yıllarda bu yağların poliestерler, poliüretanlar, poliolefinler, polieterler ve epoksiler gibi polimerlerin sentezinde biyo-kaynak olarak kullanılmaktadır (Islam et al., 2014). Yağlardan elde edilen bu polimerlere olan ilginin en büyük sebepleri düşük maliyetli olmaları, yenilenebilir yapıda olmaları, kolay bulunabilirlikleri ve biyolojik olarak parçalanabilir olmalarıdır (Adekunle, 2015). Neredeyse tüm bitkilerin yağı olduğu düşünülürse, bitkisel yağlar bu alanda oldukça önemli bir hammadde çeşidi olmaktadır. (C. Zhang et al., 2017). Ancak bitkisel yağların yapısından dolayı polimerizasyon işlemi sırasında zorluklar yaşamak mümkündür ve petrokimya temelli polimerlerin yerine kullanılacak, onların yerini alabilecek özellikleri karşılayabilecek potansiyele sahip polimerleri üretmek için daha fazla gayret gerekmektedir (Miao et al., 2014). Yağların yapısı sadece bitkinin çeşidine değil, bunun yanında yetiştirilme koşullarına da bağlıdır. Yağlardan biyobazlı polimerler üretmek için genellikle olefin

metatezi, katyonik, yoğunlaştırma ve serbest radikal polimerizasyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır (Abbasi et al., 2019).

Genellikle bitkisel yağlar, her bir yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çoğunu kontrol etmekte olan yağ asidi zincirlerine sahip trigliseritlerden oluşmaktadır. Bir ya da daha fazla karbon-karbon çift bağı içeren doymamış yağ asitleri, bitkisel yağların polimerleşmesinde monomer görevi görmesi için kullanılabilir hale getirilmektedir. Linoleik ve oleik asitler yağlardan polimer eldesinde en yaygın olan doymamış yağ asitlerindendir (Abbasi et al., 2019). Bitkisel yağların kimyasal modifikasyonlarından biri olan epoksitlenmiş yağlar, poliüretan sentezi, kaplamalar için poliöl ve reçine üretimi gibi alanlar için tercih edilen yollardan biridir (Clark et al., 2017). Şekil 2.1’de bitkisel yağlardan elde edilen polimerlerin uygulamaları verilmiştir.



Şekil 2.1. Bitkisel yağlardan sentezlenen biyo esaslı polimerlerin uygulamaları (Abbasi et al., 2019)

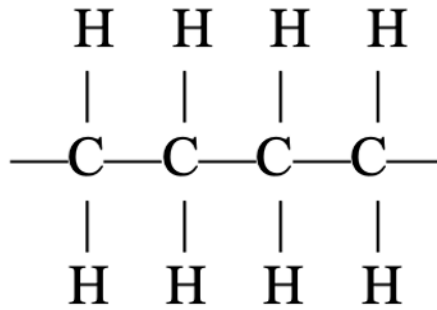
2.2.1. Yağ Asitleri

Yağların fizyolojik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini içeriğinde bulunan yağ asitlerinin miktarı ve cinsi belirlemektedir (Kayahan, 2009). Yağ asitlerinin kimyasal, fiziksel ve beslenmede üstlendiği roller moleküllerdeki karbon atomu sayısına, karbon

atomlarının arasındaki karbon atomlarına bağı hidrojenlerin pozisyona, doymuşluk derecesine bağı olarak belirlenmektedir. Yağ asitleri doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak 2 ana grupta incelenmektedir (Karabulut ve Yandı, 2006; Karaca ve Aytaç, 2007).

- *Doymuş Yağ Asitleri*

Karbon-karbon atomları arasında tek kovalent bağdan (-C-C) oluşan ve oda sıcaklığında genellikle katı halde bulunan yağ asitlerine doymuş yağ asitleri denir (Nas vd., 2001). Bu yağ asitleri yönünden zengin olan yağlara da doymuş yağlar denir (Şekil 2.2) (Karaca ve Aytaç, 2007).

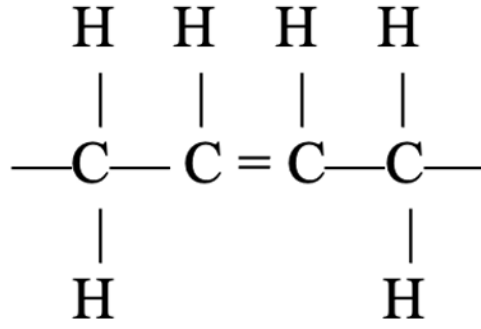


Şekil 2.2. Doymuş yağ asidi zincirinde karbon atomları (Karaca ve Aytaç, 2007)

Yapısında çift bağ bulundurmeyen doymuş yağ asitleri ve diğer yağ asitlerinin verdiği kalori miktarı aynı olmasına rağmen vücutta kilo alımına ve yağ birikimine sebep olmaktadır. Doymuş yağ asitleri kanda LDL kolesterol düzeyini yükseltmekte, kanın yağ oranını artırmakta ve diyabet riskini artırdığı belirtilmektedir (Samur, 2006).

- *Doymamış Yağ Asitleri*

Karbon zinciri üzerinde farklı konumlarda, Şekil 2.3'teki gibi karbon-karbon arasında bir ya da daha fazla kovalent çift bağ bulunduran yağ asitleri doymamış yağ asitleri olarak adlandırılmaktadır (Nas vd., 2001).



Şekil 2.3. Doymamış yağ asidi zincirinde karbon atomları (Karaca ve Aytaç, 2007)

Doymamış yağ asitlerinin zincir üzerinde bir tane çift bağ içerenlerine tekli doymamış yağ asitleri, zincir üzerinde birden fazla çift bağ içerenlerine ise çoklu doymamış yağ asitleri denmektedir. (Çakmakçı ve Kahyaoğlu, 2012) . Çoğunlukla gıdaların yapısında bulunan tekli yağ asitleri oleik asit, çoklu yağ asitleri ise linoleik asittir. Doymamış yağ asitleri kanola, fındık, mısır, soya, zeytinyağı, ayçiçek yağı gibi bitkisel yağlarda ve özellikle soğuk su balıkları olan ton, somon ve uskumru gibi balıklarda bulunmaktadır. Bu yağ asitleri insanların kendi kendine sentezleyebildiği yağ asitleri olmadığından bu tarz ürünler ile dışarıdan alınması gerekmektedir (Şahingöz, 2007).

- *Tekli Doymamış Yağ Asitleri*

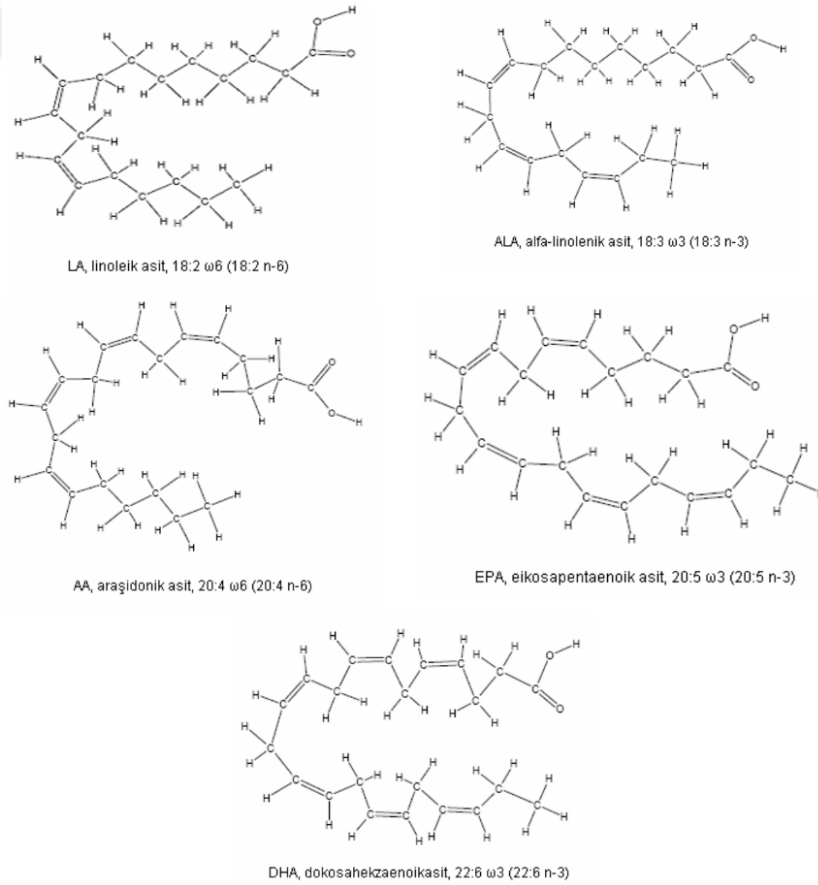
Yapılarında bir tane çift bağ bulunduran yağ asitleri tekli doymamış (monosaturated) yağ asitleri ya da monoenik yağ asitleri olarak adlandırılmaktadır. Bu grubun en iyi örnekleri oleik asit (C18:1) ve palmitoleik asittir (C16:1). Bunlardan oleik asit bilinen tüm doğal yağların yapısında yer alırken, palmitoleik asit çoğunlukla deniz hayvanlarının yağlarında bulunmaktadır (Kayahan, 2003). Bu yağ asitlerinin kalp damar hastalıkları olasılığını azalttığı bilinmektedir. Bu yüzden doymuş yağ asitleri tüketimine karşın tekli doymamış yağ asitlerinin tüketiminin artırılması tavsiye edilmektedir (Samur, 2006). Kabuklu yemişler (fıstık, fındık, ceviz), kabuklu yemiş yağları (badem ve yerfıstığı yağları), zeytinyağı, avokado ve kolza yağı yüksek miktarda tekli doymamış yağ asitleri içermektedir (Karaca ve Aytaç, 2007).

- Çoklu Doymamış Yağ Asitleri

Birden fazla çift bağ içeren yağ asitleri çoklu doymamış (polyunsaturated) yağ asitleri ya da polyenoik yağ asitleri olarak adlandırılmaktadır. Bu grubun en iyi örnekleri (Gogus and Smith, 2010; Holub, 2002);

- Dokosahekzaenoik asit (DHA) (C22:6)
- Eikosapentaenoik asit (EPA) (C20:5)
- Araşidonik asit (AA) (C20:4)
- α -linolenik asit (α -LN) (C18:3)
- Linoleik asit (LA) (C18:2)

Balık yağında EPA ve DHA, ceviz ve keten tohumunda α -linolenik asit bulunmaktadır. DHA ve EPA vücut tarafından sentezlenemezler bu yüzden takviye olarak dışarıdan alınması tavsiye edilmektedir (Olçay vd., 2012). Şekil 2.4'te bazı doymamış yağ asitlerinin kimyasal yapıları verilmiştir.



Şekil 2.4. Bazı doymamış yağ asitlerinin kimyasal yapıları (Holub, 2002)

2.3. Yağların Epoksillendirilmesi

Yağların polimerlerde kullanımı konusunda, bitkisel yağ epoksitleri ve doğal yağ poliollerleri önem taşımaktadır (Ramírez et al., 2022). Bitkisel yağların epoksillenmesi uygulamalar ve kullanım alanları için önemli bir adımdır (Kurańska et al., 2019). Bunlar günümüzde kullanılan biyo esaslı polimerlerde en çok tercih edilen poliüretanların ve epoksi reçinelerin yapımında kullanılan bileşenler olarak kullanılmaktadır. (Ramírez et al., 2022) . Epoksitler, üç üyeli bir halkanın kolay açılmasıyla beraber reaksiyona girme eğilimi artmaktadır. Epoksilleme işleminden sonra bitkisel yağlar, kayganlık indeksi ve viskozite artırıcı olarak katkı maddesi olarak bunun yanı sıra polimer üretiminde plastikleştirici olarak kullanılmaktadır (Kurańska et al., 2019). Yağlardan polimer eldesinde ilk olarak, yağlar epoksillenmekte ve polioller elde edilmektedir. Daha sonra poliollerden reçineler ve biyomonomerler sentezlenmektedir. Epoksidize yağlar hafif sarımsı renkte, berrak viskoz ve yarı saydam görünüme sahip sıvılardır ve diğer kimyasallarla tepkimeye girmek için yüksek reaktiviteye sahiptir. Bu işlem iki ana kimyasal yolla yapılmaktadır. Bunlar peroksiasit epoksidasyonu ve halohidrinlerin bazlar ile halka kapaması işlemleridir (Mudhaffar and Salmon, 2010; Ramírez et al., 2022).

Poliüretanlar son yıllarda üzerine en çok çalışma yapılan ve en çok gelişen polimerlerden biridir. Poliüretanlar, bir izosiyanatın ve bir poliölün aşamalı büyüme polimerizasyonuna girmesiyle ya da epoksi bitkisel yağların modifiye edilmesiyle sentezlenmektedir (Paciorek-Sadowska et al., 2018; Prociak et al., 2018).

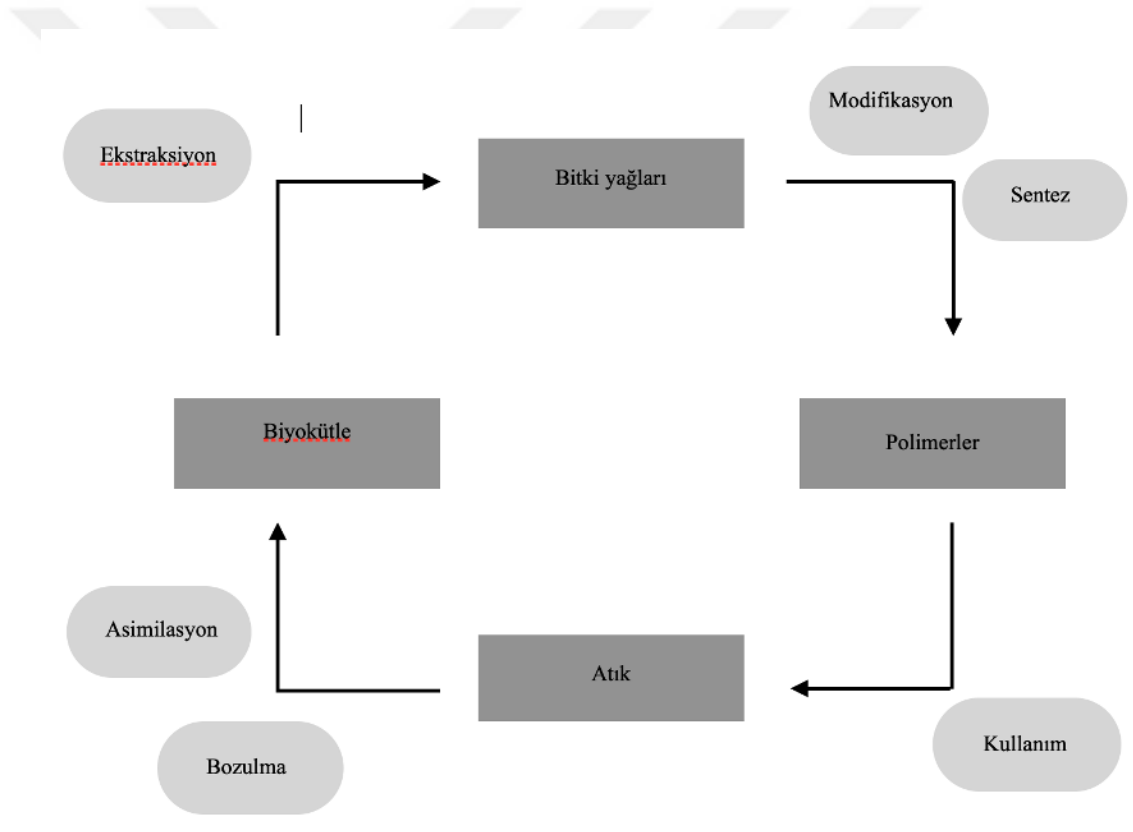
2.4. Yağ Bazlı Polimerler

Bitkisel yağlar, direkt olarak polimer sentezinde kullanılabilen epoksiler ve hidroksiller gibi reaktif fonksiyonel gruplar bulundurmaktadır. Polimer sentezi için bitkisel yağlar kullanımdan önce bazı işlemlerden geçirilmektedir. Bu modifikasyonlar sayesinde polimer sentezi için uygun ortam oluşturulmaktadır (Miao et al., 2014). Yüksek kalitedeki bu polimerler yağ monomerlerinin çapraz bağlanması ve bileşenlerin polimer zincirine dahil olması ile sentezlenmektedir (Zhang et al., 2017). Şekil 2.5'te yağ bazlı polimerlerin yaşam döngüsü verilmiştir.

Bitkisel yağlar, ulaşılabilir olmaları, kullanılabilirlikleri, düşük fiyatları ve biyoparçalanabilir olmaları gibi iyi özellikleriyle polimerik materyallerin üretiminde dikkat çekmektedir. Bitkisel yağların polimerlerin hammaddesi olarak kullanılması özellikle son yıllarda artış göstermektedir. Diğer polimerlerle kıyaslandıklarında

içerdikleri bitkinin özelliklerine göre farklı alanlar ve farklı ihtiyaçlar için kullanılmak üzere çeşitli özelliklerde ve yapılarda olmaları ile ayrılmaktadır (Miao et al., 2014).

- Bitkisel yağlar doğal polimer olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra polyester, poliüretan, poliolefin ve polieter gibi farklı polimerlerin üretiminde monomer zincirleri öncüsü olarak da kullanılmaktadır.
- Bitkisel yağlar, hidrofobik polimerlerin sentezinde kullanıma uygundur.
- Bitkisel yağlar, petrokimya bazlı monomerlerle aynı yapıdaki yağ bazlı monomerlerin üretimi için uygundur. Bu yüzden, doğaya zarar veren petrokimya bazlı polimerlerin yerini alabilecek biyopolimerler için aynı özellikleri gösteren bitkisel bazlı polimerler tercih edilmektedir (Miao et al., 2014).



Şekil 2.5. Yağ bazlı polimerlerin yaşam döngüsü (Guner et al., 2006)

2.5. Kenevir Tohumu Yağı

Vücutta anti-proliferatif ve anti-enflamatuar etkileri ile bilişsel gerilemelerin, depresyonun, enflamatuar cilt bozukluklarının, kardiyovasküler hastalıkların ve çeşitli kanser türlerinin ortaya çıkma riskini omega-3 çoklu doymamış yağ asitleri azaltmaktadır (Abedi and Sahari, 2014; Innes and Calder, 2020; Shahidi and Ambigaipalan, 2018). Zengin omega-3 kaynaklarından biri olan balık yağı, yüksek

miktarda omega-3 içermesine rağmen, ağır metallerin (civa, arsenik, kadmiyum, kurşun) ve toksik kimyasallar (poliklorlu bifeniller ve diklorodifeniltrikloroetan) sebebiyle kullanımıyla ilgili bazı sınırlamalar bulunmaktadır (Abedi and Sahari, 2014; Innes and Calder, 2020) Omega-3 çoklu doymamış yağ asitlerinin saflaştırılması hem çok karmaşık hem de çok maliyetli bir prosestir. Saflaştırma işlemi oksidasyona karşı yüksek duyarlılık, istenmeyen koku ve tatlar, sürdürülebilirlik ve birçok bölgede sınırlı olarak bulunması gibi durumlardan ötürü dünya çapında tartışmalı bir konudur (Amiri-Rigi et al., 2023).

Kenevir (*Cannabis sativa L.*) tohumu yağı, omega-3 ve omega-6 yağ asitleri bakımından oldukça zengin bir doğal kaynak olarak bilinmektedir. Bu nedenle balık yağının yerine geçebilecek bitkisel bir alternatif olarak düşünülmektedir (Jarzębski et al., 2021). Kenevir tohumu yağının içeriğindeki doymuş yağ asitleri miktarı oldukça düşükken yaklaşık %85'ini doymamış yağ asitleri oluşturmaktadır. Tohum yağı, %55 linoleik asit, %17 α -linolenik asit, %12 oleik asit ve %3 γ -linolenik asitten oluşan benzeri olmayan bir yağ asidi bileşimine sahiptir. Bunların yanında kampesterol, sikloartenol, fitol, β -sitosterol ve γ - tokoferol içeriği sayesinde besleyici ve sağlıklı gıda ürünlerinin formülasyonlarında kullanımı üzerine yapılan araştırma sayısı da artmaktadır (Montserrat-de la Paz et al., 2014). Kenevir tohumu yağına ait bileşenlerin oranları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kenevir tohumu yağına ait yağ asitleri bileşimi (Siano et al., 2019)

	Soğuk Preslenmiş Yağ	Tohum Yağı
Bileşen (%)		
Linoleik, C18:2	56,08	56,16
α -Linolenik, C18:3	14,89	15,02
Oleik, C18:1	12,75	12,74
Palmitik, C16:0	7,15	7,03
Stearik, C18:0	2,73	2,78
Araşidik, C20:0	0,89	0,81
γ -Linolenik, C18:3	3,03	2,94
cis-II-Eikosinoik C20:1	0,26	0,37
cis-II,14-Eikosinoik, C20:2	1,03	0,99
Behenik, C22:0	0,20	0,27
Toplam doymuş yağ asitleri	10,97	10,89
Tekli doymamış yağ asitleri toplamı	13,01	13,11
Toplam çoklu doymamış yağ asitleri	75,03	75,11

Kenevir tohumu yağının tam üstün özelliklerine rağmen, çevresel şartlar nedeniyle zayıf suda çözünürlüğü ve peroksidatif bozulması nedeniyle yiyecek ve içeceklerin üretiminde kullanımıyla ilgili önemli sınırlamalar bulunmaktadır (Amiri-Rigi et al., 2023).

Kenevir, ilaç, kağıt ve tekstil gibi sektörlerde sıklıkla tercih edilen bir bitkidir. Kenevir tohumları kenevirin yan ürünüdür ve %20-30 protein, %25-30 yağ ve diğer besin maddeleri içermektedir. (Callaway, 2004; House et al., 2010). Kenevir tohumu yağı, linoleik asit, linolenik asit, %80'den fazla doymamış yağ asitleri ve diğer esansiyel yağ asitlerinin yanında A vitamini, mineraller ve tokoferoller gibi yüksek miktarlarda fonksiyonel içeriklere sahiptir (Montserrat-de la Paz et al., 2014). Bağışıklık, psikolojik ve kalp damar gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılan, gıda takviyesi olarak tüketilen kenevir tohumu yağı Amerikan ve Avrupa Birliği standartlarına uygun olarak düşük miktarlarda psikoaktif bir bileşen olan tetrahidrokanabinol (THC) (<%0,2) içermektedir (Wang et al., 2021). THC, kenevir

tohumu yağının yüksek antioksidan özelliklere sahip olmasını sağlayan, yağın antioksidan özelliğini artıran bir polifenoldür. Bu sebeple kenevir tohumu yağının kullanım alanları artabilir ve çeşitlenebilir hale gelmektedir (Li et al., 2022).

Kenevir (*Cannabis sativa L.*), tohum ya da lif gibi çeşitli ürünler için yetiştirilen, nutrasötik ve gıda amaçlarıyla da kullanılabilen çok yönlü bir bitkidir (Rapa et al., 2019). Kenevir bitkisi çoğu ülkede yasaklı bitki olarak bilinse de zengin içeriği, değerli bir materyal olması, yüksek besin değerleri gibi üstün özellikleri nedeniyle birçok Asya ve Avrupa ülkesinde son zamanlarda yeniden ele alınmıştır (Mikulec et al., 2019). Kenevir tohumları %30-35 lipitler, %35-37 karbonhidratlar ve %22-25 proteinden oluşmaktadır (Mikulec et al., 2019; Rapa et al., 2019). Şekil 2.6' da verilen tohumlar genelde yağ eldesi için ya da un eldesi için kullanılmaktadır. Yağ eldesinde tohumun besleyici özelliklerini korumak için genellikle soğuk pres yöntemi tercih edilmektedir. Bu yöntem solvent kullanımı ve ısı işlem gerektirmeyen bir işlemdir (Tura et al., 2022).



Şekil 2.6. Kenevir Tohumları (Göre ve Kurt, 2021)

2.6. Keten Tohumu Yağı

Bitkisel yağlar, kolay bulunabilirlikleri, sürdürülebilir olmaları, düşük maliyetleri ve işlevsel olmaları gibi avantajları sayesinde polimer sentezlerinde kullanılmak üzere ilgi çekmektedir. (X. Li et al., 2021). Özellikle soya yağı, ayçiçek yağı, hurma yağı, hint yağı ve keten tohumu yağı vb. gibi trigliserit bazlı bitkisel

yağlar, akrilasyon, hidroksilasyon, transesterifikasyon, sililleme, epoksidasyon, Diels-Alder reaksiyonu vb. gibi birbirinden farklı kimyasal modifikasyonlar polimer sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır (Z. Li et al., 2020). Bitkisel yağların içerdiği uzun yağ asidi zincirleri sayesinde çapraz bağlı polimerler hidrofobiklik ile birlikte istenen esnekliğe ulaşmaktadır.

Keten tohumu yağı, tekli doymamış oleik asit (%18,5-22,6), çift doymamış linoleik asit (%14,2-17) ve üçlü doymamış α -linolenik asit (%51,9-55,2) içeren bir trigliserittir (Vijayan et al., 2023). Antioksidan kaynağı olan keten tohumu yağı, balık gibi hayvansal kaynaklı α -linolenik asite bitkisel bir alternatiftir. (Üstü ve Keskin, 2019). Tüketimi ile kalp-dolaşım hastalıklarına karşı vücudu koruyan bu yağ asitleri kardiyovasküler hastalık riskini azaltmaktadır (Jhala and Hall, 2010).

Keten tohumu yağındaki yüksek miktarda bulunan di- ve tri- doymamış esterler, çeşitli kaplamalar ve filmler sentezlemek için modifikasyondan geçirildikten sonra polimerizasyon aşamasına geçilmektedir (Vijayan et al., 2023). Şekil 2.7’de kahverengi ve sarı keten tohumları verilmiştir.



Şekil 2.7. Kahverengi ve sarı keten tohumları (Sudarshan et al., 2017)

2.7. Poliüretanlar

Poliüretanlar, çok yönlü özelliklere sahip, sağlam ve pek çok alanda tercih edilen, günlük yaşamda sıklıkla karşılan bir plastik çeşitidir. Otto Bayer tarafından 1937’de naylon elyafa alternatif olarak üretilmiştir (Crago et al., 2022). Poliüretanlar, inşaat, tıbbi cihazlar, paketlenme ve otomotiv gibi farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzersiz termal ve mekanik özellikleri, sert ve yumuşak bölümlerinin kimyasal yapısına bağlanmaktadır. Birbirinden farklı poliöl, diizosiyanat ve zincir uzatıcı kullanılarak çeşitli poliüretanlar üretilmiş ve değişik alanlarda

kullanılmıştır. Polieter, poliolefin ve bitkisel yağ bazlı polioller poliüretanların üretiminde kullanılmaktadır. Poliollerin yapısı, poliüretanların biyobozunma davranışı için doğrudan ve önemli bir etkisi olduğu düşünülmektedir (Głowińska et al., 2021; Madbouly, 2023).

Günlük hayatın içinde poliüretanlar birbirinden farklı alanlarda karşımıza çıkmaktadır. Kaplama, yapı malzemesi, boya, yapay organ, fiber ve tıbbi aletlerin üretimi gibi alanlarda poliüretanlar hammadde olarak kullanılmaktadır (Gültekin, 2006). Poliüretanlar, termoset ya da termoplastik polimerler olabilir ve bina yalıtımından spor pistleri zeminlerine, köpükten yapıştırıcıya çeşitli kullanım alanına sahiptir (Mariotti et al., 2023). Poliüretanların katkı maddesi olarak kullanımı yapı dayanıklılığını arttırmaktadır (Demir, 2019). Bu alanların dışında hava koşullarına ve korozyona karşı koruyucu katmanlar olarak kullanımı da söz konusudur (Uddin et al., 2019).

Poliüretanlar sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle diğer polimerlere ikame olarak da gösterilmektedir. Otomotiv endüstrisinde yüksek esneklik ve düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı hiç dolgu malzemelerinde ve araba koltuklarında lateks kauçuk yerine tercih edilmektedir (Howard, 2002).

Yapısal özellikleri sayesinde poliüretanlar bu kadar farklı alanlarda kullanıma uygun bulunmaktadır. Üretimleri esnasında kullanılan kimyasallarda yapılan değişiklikler sayesinde istenilen fiziksel ve mekanik özelliklerde poliüretanlar sentezlenebilmektedir. Köpük, hidrojel ve film yapılarda birbirinden farklı şişme oranına, yapısal özelliklere ve su geçirgenliğine sahip poliüretanlar elde edilebilmektedir (Lee et al., 2001).

2.8. Kaynak Özetleri

Yapılan literatür taramasında kenevir ve keten tohumu yağından biyobozunur poliüretan film sentezi yapılmadığı görülmüştür. Diğer bitkisel yağlardan çeşitli alanlarda kullanılmak üzere yapılan çalışmalar bulunsa da tez çalışması kapsamında sentezlenen materyale benzer üretim yapılmamıştır.

Bitkisel yağlardan poliüretan sentezi konusunda yapılan çalışmalara örnek olarak;

Addis, C. C. ve arkadaşları petrokimya materyalleri bazlı üretilen yapıştırıcılara biyo esaslı alternatif bulma amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçla keten

tohumu yağı ile doğa dostu ahşap yapıştırıcısı sentezleyip, bu yapıştırıcıyı *Fraxinus americana* (Amerika dişbudağı), *Liriodendron tulipifera* (Lale ağacı) ve *Pseudotsuga menziesii* (Duglas göknarı) gibi ahşap örnekleri üzerinde denemişlerdir. Pres süresini, yapışkan yayılma hızının ahşap-yapışkan düzeneğinin kayma mukavemetine etkisini inceleyen analizler yapmışlar ve sonuç olarak elde edilen keten tohumu yağı bazlı poliüretan yapıştırıcı ahşap uygulamalarda kullanım için uygun görünmektedir (Addis et al., 2020).

Başka bir çalışmada Liang, H. ve arkadaşları mısır, hint, pirinç kepeği, zeytin, üzüm çekirdeği ve keten tohumu yağından biyo esaslı polioller sentezlenmişlerdir (Liang et al., 2018).

Paraskar, P. M. ve arkadaşları itakonik asit ve farklı bitkisel yağları kullanarak polioller sentezlemişlerdir. Hint, keten tohumu ve karanja yağları itakonik asitle esterleştirme tepkimesine sokularak polioller elde etmişlerdir. Sentez sırasında çapraz bağların oluşumu için kullanılan hekzametilen diizosiyanatın (HDI) son ürün olan poliüretan kaplamalara avantaj sağladığını saptamışlardır. Kurlenmiş poliüretan metal kaplamalar mekanik dayanıklılık ve optik etkinliklerini incelemişlerdir ve TGA, DSC gibi analizlerinden alınan sonuçları değerlendirmişlerdir. Analizlerin sonuçlarına göre, poliüretan metal kaplamalar yapışma, parlaklık ve kimyasal direnç gibi konularda üstün özellikler gösterdiğini ve hava ile kürlenme işleminin kaplamaların korozyon direncini etkilediğini bulmuşlardır. Kaplamalar sentezlenirken poliollerde bitkisel yağların kullanılması endüstride tercih edilen petrokimya kaynaklı poliollerin yerini alması için önemli bir örnek oluşturmaktadır (Paraskar et al., 2020).

Özdemir, A. yaptığı tez çalışmasında soya yağı ve keten tohumu yağı bazlı poliakrilamit kriyojellerin ve poliakrilamitin sentezini ve karakterizasyonunu çalışmıştır. Komonomerler için otookside keten tohumu ve soya yağı dietanol amin ile tepkimeye sokularak hidroksile yağları elde etmiştir. Komonomerlerin metakrilamit ve akrilamit ile serbest radikal kriyopolimerizasyonu sonucunda soya ve keten tohumu yağı bazlı kriyojeller sentezlemiştir. Komonomerlerin ve kriyojellerin termal ve yapı analizleri, spesifik yüzey alan değerleri, morfolojik testlerini yapmış ve 25 °C ve 37 °C’de şişme testlerini yapmıştır (Özdemir, 2019).

Yapılan farklı bir çalışmada Karamanoğlu, İ. ve arkadaşları keten tohumu yağı katkısı ile zenginleştirdikleri yenilebilir kaplamaları Camarosa çeşidi çilekler üzerinde

denemişlerdir. Kaplama yapımında gliserol, mısır nişastası ve soğuk sıkım keten tohumu yağı kullanmışlar ve çileklere üç farklı kaplama uygulaması yapmışlardır. Yapılan saf su, keten tohumu ile zenginleştirilmiş yenilebilir kaplama ve yenilebilir kaplama uygulamalarında sırasıyla denemeler yapmışlardır. Denemeler ve yapılan analizler sonucunda elde edilen sonuçlar hem keten tohumu yağı ile zenginleştirilmiş kaplamaların hem de yenilebilir kaplamaların çileklerin muhafaza süresinin uzamasına ve hasat edilen çileklerin kalitesinin sabit tutulmasına yardımcı olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuç olarak, herhangi bir işlem yapılmadan muhafaza edilen çileklerin ömrünün 6 gün olduğunu, keten tohumu yağı ile zenginleştirilen yenilebilir kaplama yapılan çileklerin ömrünün ortalama 12 gün olduğunu ve yenilebilir kaplama yapılan çileklerin ömrünün ise ortalama 9 gün olduğunu belirlemişlerdir (Kahramanoğlu ve Usanmaz, 2022).

Başka bir çalışmada Shen, Y. ve arkadaşları pirinç kepeği, üzüm çekirdeği, zeytin ve keten tohumu yağlarından tiyol-en reaksiyonu ile polioller elde etmişler ve bu poliollerden de poliüretanlar sentezlemişlerdir. Materyallerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA), Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ve çekme testi ile karakterizasyonları yapılmış aldıkları sonuçlara göre sentezlenen poliüretan filmler, yapıştırıcılarda, kaplamalarda, deri üretiminde ya da benzeri alanlarda kullanım için uygun olduğunu belirtmişlerdir (Shen et al., 2019).

Triboelektrik nanogeneratörler, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ancak bu esnada plastik atık çıkaran bir teknolojidir. Bu konuya dikkat çeken Joo, H. ve arkadaşları, çıkan atıkların yarattığı çevre kirliliğine çözüm olarak doğa dostu bu teknolojinin daha da geliştirilerek biyoparçalanabilen malzemeler kullanılması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçla polikaprolakton diol bazlı biyoparçalanabilen termoplastik poliüretanlar sentezlenmişlerdir (Joo et al., 2023).

Biyolojik olarak bozunmayan poliüretanların kliniklerde kullanımı uzun yıllara dayansa da biyobozunur poliüretanların bu alanda kullanımı son yıllarda artış göstermektedir. Bu amaçla Xu, C. ve arkadaşı biyobozunur poliüretanların doku onarımı alanında kullanımları üzerine bir araştırma yapmıştır. Yapılan literatür taramaları biyobozunur termoplastik poliüretanların elastik ve yumuşak yapıda olması doku rejenarasyonu ve onarımı için uygun bir seçenek olduğunu göstermektedir (Xu and Hong, 2022).

Denizcilik alanında, polimer reçineler biyokirlenme önleyici kaplamalar olarak kullanılmaktadır. Biyokirlenme, denizde hidrodinamik sürtünmeye bağlı olarak yakıt tüketiminde artışa sebep olmaktadır. Ali, A. ve arkadaşları bu soruna çözüm olarak kaprolakton, polietilen glikol, 1,4 bütandiol ve 4-4'-metilen bis(sikloheksil izosiyanat) kullanarak poli(kaprolakton-etilen glikol-kaprolakton)-poliüretan sentezlemişlerdir. Yapay deniz suyunda yaptıkları analizlere göre elde ettikleri poliüretanların ucuz, doğa dostu, biyokirlenmeyi önleyen biyoparçalanabilir özelliklere sahip ve bu alanda kullanıma uygun olduğunu tespit etmişlerdir (Ali et al., 2023).

Selüloz bazlı materyallerin ıslak mekanik özelliklerinin zayıf olması, petrokimya bazlı polimerlerin yerine kullanımını sınırlamaktadır. Wu, Z. ve arkadaşları yarı saydam, biyoparçalanabilir ve hidrofobik geri dönüştürülmüş fiber kompozitlerin üretimi için yeşil, lignin ve su bazlı bir poliüretan emülsiyon geliştirmiştir. Mükemmel ıslak mukavemet, UV engelleme özellikleri ve yüksek termal kararlılığa sahip olması gibi nedenlerle sentezlenen kompozit filmlerin inşaat malzemesi ya da yeşil ambalaj olarak kullanımını mümkün görmektedirler (Wu et al., 2023).

Gıda ambalajlamada kullanılmak üzere nişasta bazlı ambalaj filmlerine esansiyel yağlar içeren poliüretan kapsüller entegre eden Wang, W. ve arkadaşları, başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Lavanta yağı, çay ağacı yağı ve perilla yaprağı yağı kullanılarak hazırlanan esansiyel yağ karışımı poliüretanların içine kapsüllenmiştir. Ambalajlama filmlerini elde etmek için patates nişastasına entegre edilen kapsüllerin düşük toksisiteye ve yüksek UV engelleme yüzdesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Esansiyel yağ içeren poliüretan kapsüllerin ambalajlara antibakteriyel özellik kattığı ve uzun süreli salınım yaparak ambalajlara sürekli antibakteriyel özellik kazandırdığını belirlemişlerdir. Analizlerle ahududu ve yaban mersinlerinin raf ömürlerini uzattığı ve toprağa atılan ambalaj atıklarının 8 günde yaklaşık %95 oranında bozunduğu sonuçlarına varılan ambalajların gıda paketlemesinde kullanıma uygun olduğunu açıklamışlardır (Wang et al., 2023).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

- **Kenevir tohumu yağı:** Botalife'tan temin edilmiştir. Sentezi yapılacak kenevir tohumu yağı bazlı poliüretan filmlerin hammaddesidir. Kullanılan kenevir tohumu yağının kimyasal bileşimi Tablo 3.1' de belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Kenevir tohumu yağı içeriği

Kimyasal Bileşim	%
Linoleik asit (Omega 6)	55-57
Eikosenoik asit	17-19
Oleik asit (Omega 9)	14-16
Palmitik asit	6,33
Elaidik asit	2,33
Araşidik asit	0,86
Heneikosanoik asit	0,94

- **Keten tohumu yağı:** Botalife'tan temin edilmiştir. Sentezi yapılacak keten tohumu yağı bazlı poliüretan filmlerin hammaddesidir. Kullanılan keten tohumu yağının kimyasal bileşimi Tablo 3.2' de belirtilmiştir.

Tablo 3.2. Keten tohumu yağı içeriği

Kimyasal Bileşim	%
α -linolenik asit	51-56
Oleik asit	18-23
Linoleik asit	14-17
Palmitik asit	7
Stearik asit	3-6

- **Formik asit:** Tekkim'den temin edilmiştir. Trigliseritlerde bulunan çift bağlarla reaksiyona girerek epoksi halkaları oluşturmuştur.
- **Hidrojen peroksit:** Tekkim'den temin edilmiştir. Trigliseritlerde bulunan çift bağlarla reaksiyona girerek epoksi halkaları oluşturmuştur.

- **Etil asetat:** Tekkim'den temin edilmiştir. Epoksilleme adımından sonra elde edilen karışımın ekstraksiyonunda kullanılmıştır.

- **Polietilen glikol (PEG):** Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Epoksillenmiş yağların hidroksillenmesi için kullanılmıştır. Yapıyı plastikleştirmeye yardımcı olmuştur.

- **Fe(NO₃)₃.9H₂O:** Carlo Erba'dan temin edilmiştir. Hidroksilleme adımında katalizör olarak kullanılmıştır.

- **Tin(II) 2-etilheksanoat:** Thermo Fisher Scientific'ten temin edilmiştir. Hidroksilleme adımında farklı renkli poliüretan filmler elde etmek için Fe(NO₃)₃.9H₂O yerine katalizör olarak kullanılmıştır.

- **Toluen 2,4 diizosiyanat (TDI):** Thermo Fisher Scientific'ten temin edilmiştir. Hidroksile kenevir tohumu ve keten tohumu yağları polimerleri ile tepkimesi sonucunda üretan bağları oluşturmak amacıyla sentezin son adımında kullanılmıştır.

- **Vakum Etüv**

Sentezlenen poliüretan filmler, sıcaklık ayarı, zaman ayarı ve vakum göstergesi bulunan JSR marka vakum etüvde (Şekil 3.1) kullanılarak kurutulmuştur. Basınç ayarı için vakum pompası kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Vakum etüv ve pompası

- **Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)**

Sentezlenen polimerlerin infrared spektrumlarının belirlenmesinde, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan PerkinElmer marka FT-IR (Şekil 3.2) cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi cihazı

- **Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Elde edilen polimer filmlerin T_g (camsı geçiş sıcaklığı), T_k (kristalleşme sıcaklıkları) ve T_e (erime sıcaklığı) Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde TA DSC Q 2000 cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Ölçümler sıcaklık dakikada 10 °C arttırılarak -20-350 °C sıcaklıkları arasında alüminyum krozeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- **Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Elde edilen polimer filmlerin kütle kayıpları ve termal bozunmaları Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde 25-600 °C sıcaklıkları aralığında, dakikada 10 °C arttırılarak belirlenmiştir.

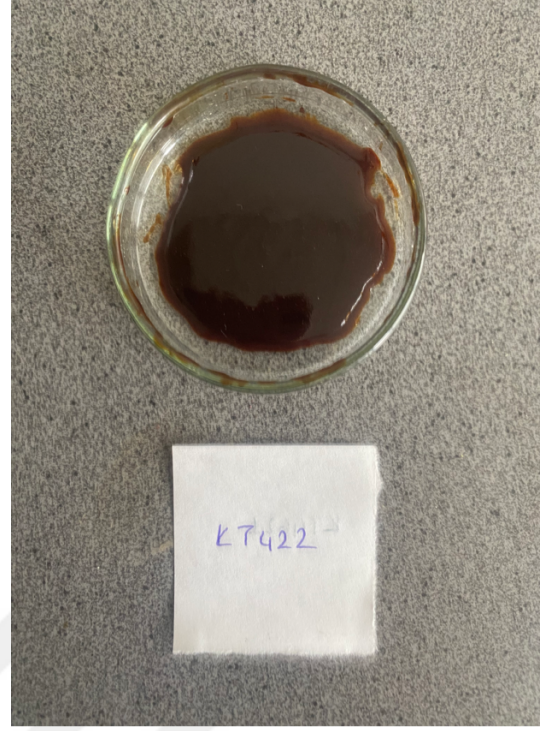
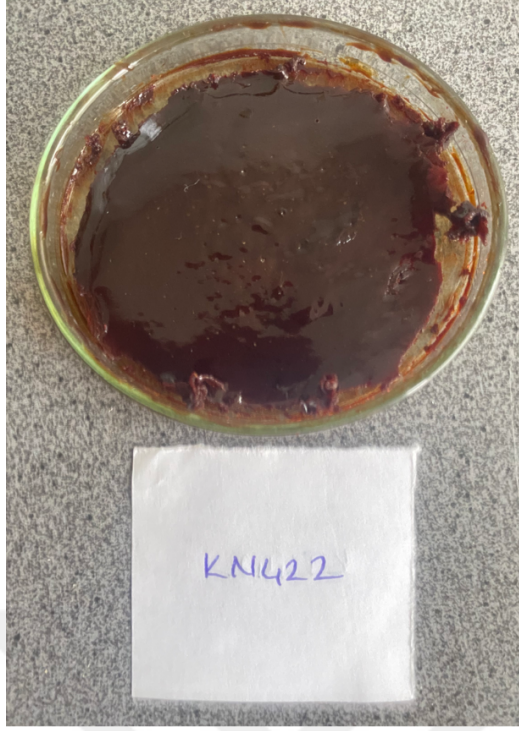
3.2. Deneylerin Yapılışı

3.2.1. Kenevir Tohumu Yağı ve Keten Tohumu Yağının Epoksillenmesi

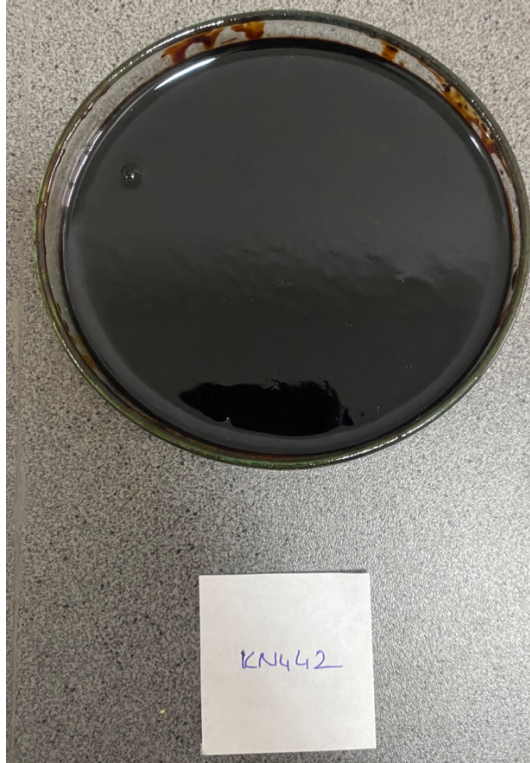
İki ayrı beher içinde 10'ar gram kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı tartıldı. Buz banyosuna alınan beherlerin içine 1,4 mL formik asit ve 6,8 mL hidrojen peroksit eklendi. Hazırlanan bu karışım 60 °C'de 7 saat boyunca ısıtıldı ve karıştırıldı. İşlem bittikten sonra oda sıcaklığına gelmesi için bekletildi ve ayırma hunisine alındı. Etil asetat ile ekstrakte edildikten sonra birkaç kez damıtık su ile yıkandı ve organik faz ayrıldı.

3.2.2. Epoksi Kenevir Tohumu Yağı ve Keten Tohumu Yağının Hidroksillenmesi

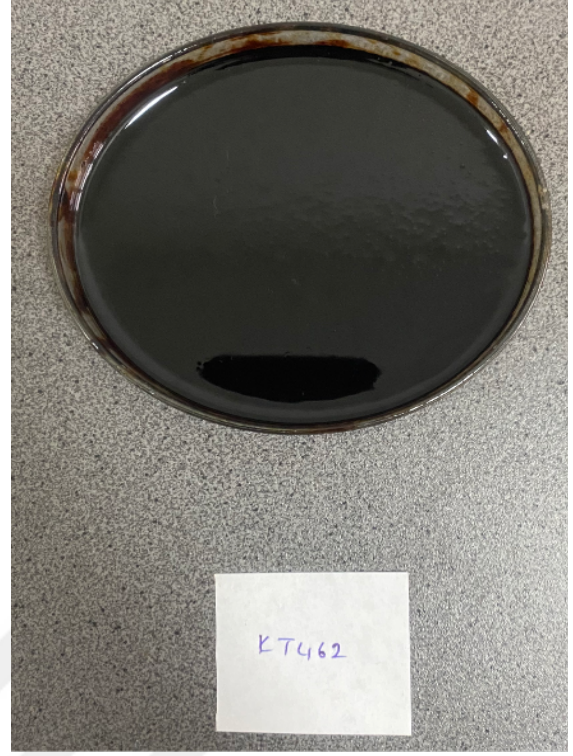
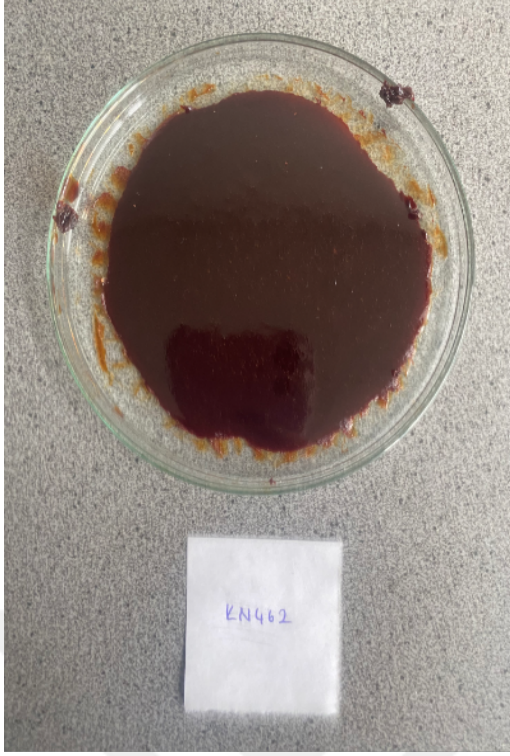
İki ayrı beher içine 4'er gram epoksi kenevir ve keten tohumu yağı alındıktan sonra üzerine sentezlenecek polimere göre 2, 4, 6 ya da 8 gram PEG ve 2 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ eklendi. Hazırlanan karışımlar oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. Homojen bir karışım elde edildiğinde karıştırma işlemi sonlandırıldı ve petri kaplarına dökülerek kuruması için oda sıcaklığında bırakıldı. Şekil 3.3'te 2 gram PEG içeren, Şekil 3.4'te 4 gram PEG içeren, Şekil 3.5'te 6 gram PEG içeren, Şekil 3.6'da 8 gram PEG içeren hidroksile yağlar verilmiştir. Bunların yanı sıra açık renkli polimer film sentezlemek için 2 gram kenevir tohumu yağına 1 gram PEG ve katalizör olarak 1 gram $\text{Sn}(\text{II})$ 2-etilheksanoat ve 4'er gram kenevir tohumu ve keten tohumu yağına 2'şer gram PEG ve 2'şer gram $\text{Sn}(\text{II})$ 2-etilheksanoat eklendi. Homojen karışımlar elde edilene kadar karıştırılıp petri kaplarına dökülen hidroksile yağlar oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Şekil 3.7'de 1 gram PEG içeren, Şekil 3.8'de 2 gram PEG içeren açık renkli hidroksile yağlar verilmiştir.



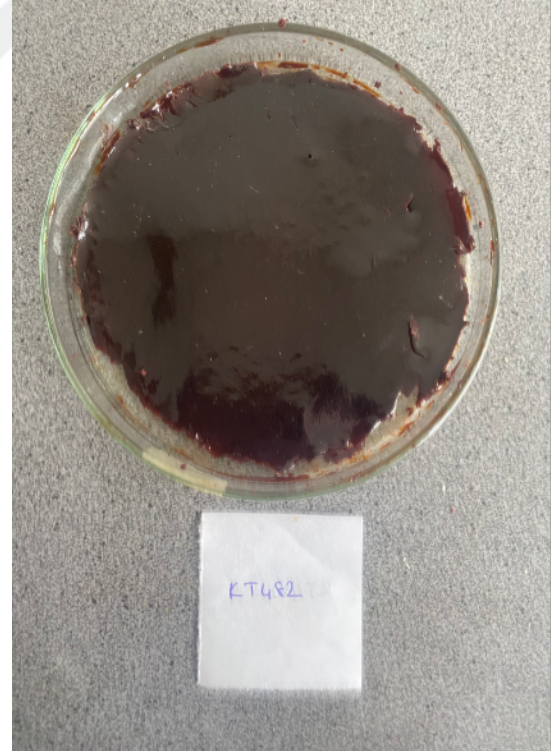
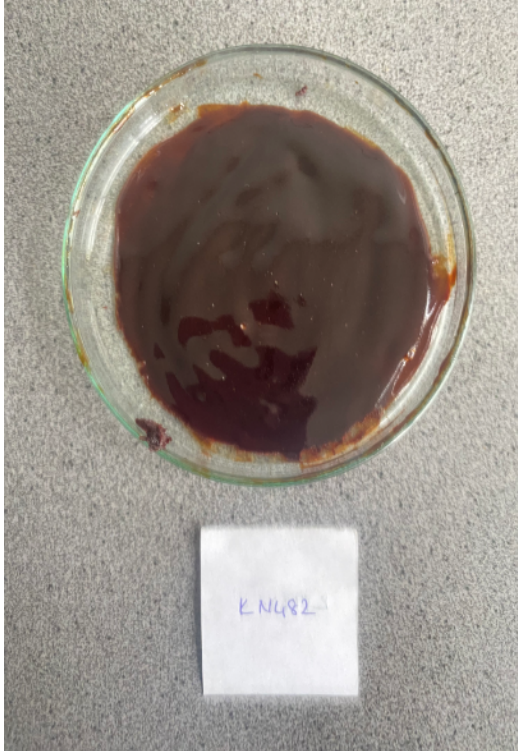
Şekil 3.3. 2 gram PEG içeren kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı hidroksile yağlar



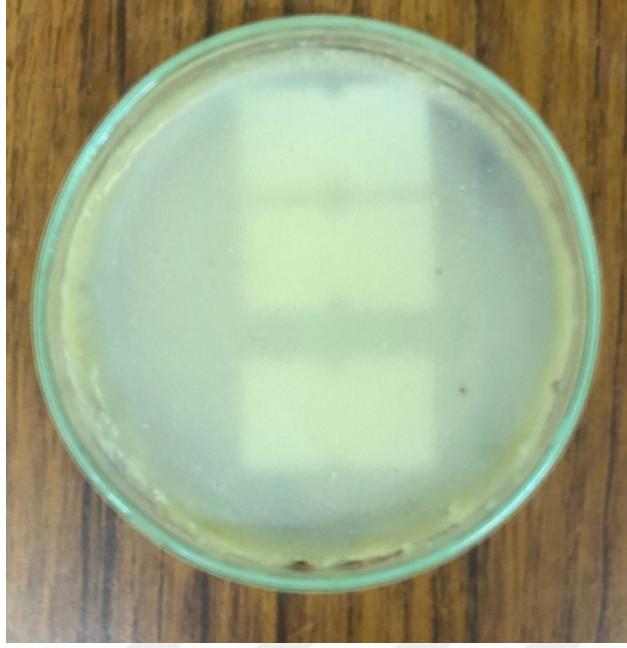
Şekil 3.4. 4 gram PEG içeren kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı hidroksile yağlar



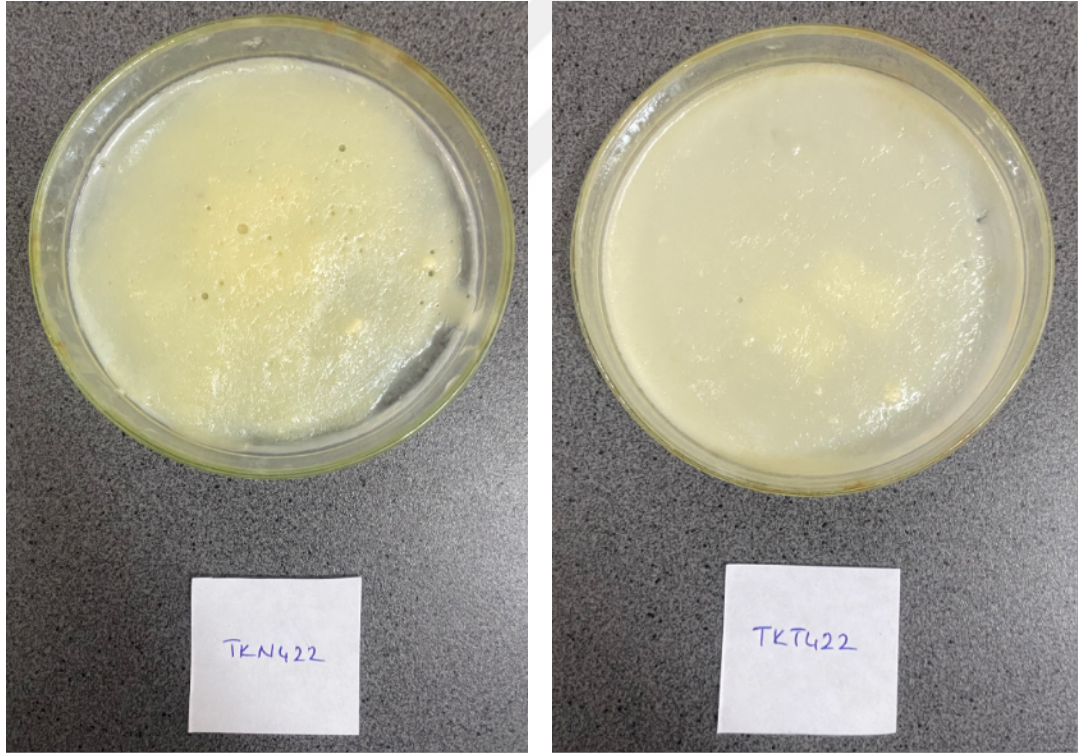
Şekil 3.5. 6 gram PEG içeren kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı hidroksile yağlar



Şekil 3.6. 8 gram PEG içeren kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı hidroksile yağlar



Şekil 3.7. 1 gram PEG ve 1 gram Tin(II) 2-etilheksanoat içeren kenevir tohumu yağı bazlı hidroksile yağ

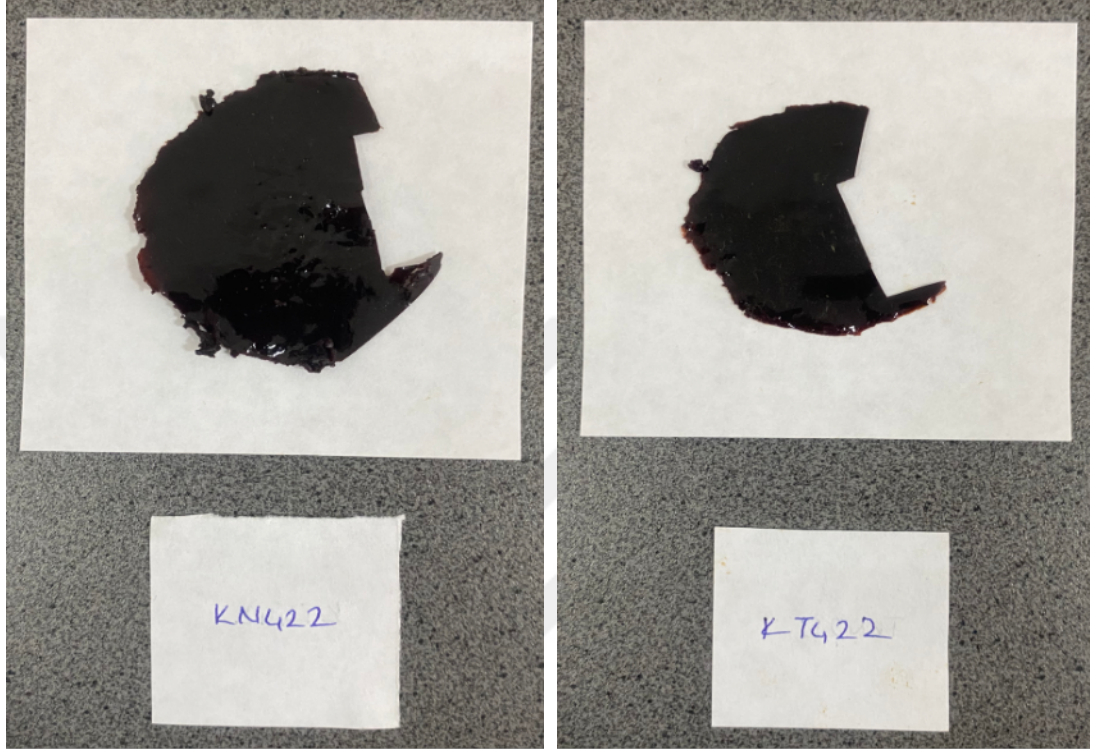


Şekil 3.8. 2'şer gram PEG ve 2'şer gram Tin(II) 2-etilheksanoat içeren kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı bazlı hidroksile yağlar

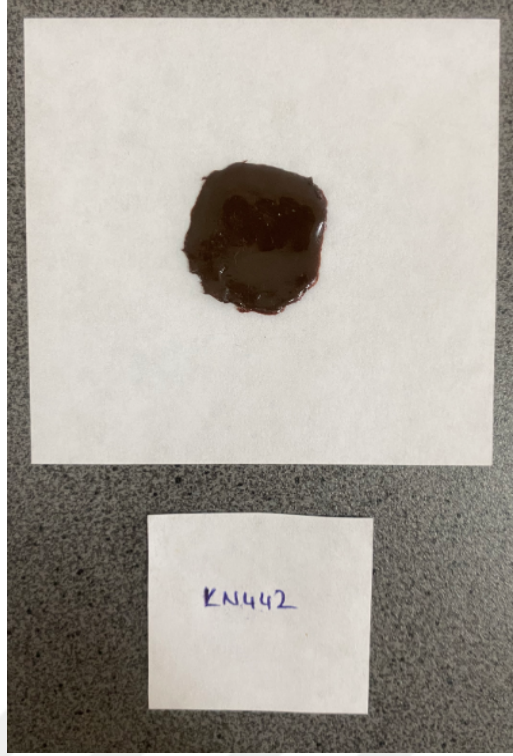
3.2.3. Poliüretan Film Sentezi

Yağların hidroksillenmesi sonucu elde edilen kopolimerlerden 1 gram ve üzerine %10'u kadar eklenen TDI ile hazırlanan karışım bir beher içerisinde oda sıcaklığında

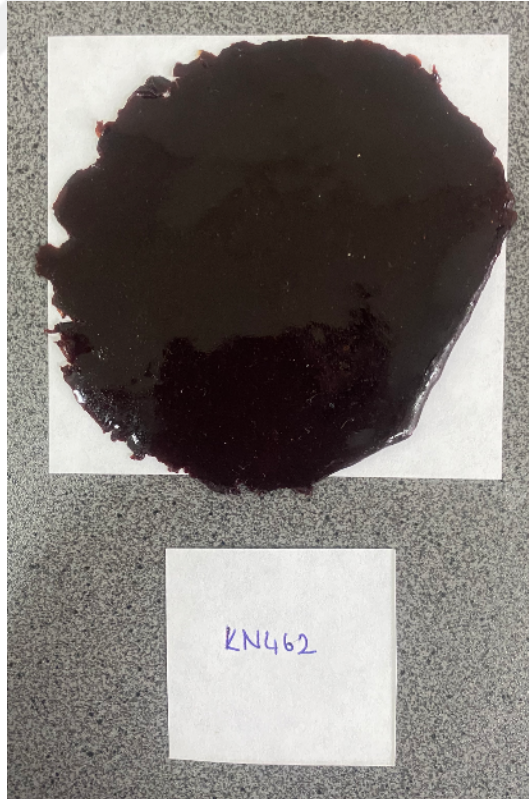
karıştırıldı. İstenilen kıvama gelen ürün petri kaplarına döküldü ve kuruması için oda sıcaklığında 3 gün boyunca vakum etüvde bekletildi. Şekil 3.9'da 2 gram PEG içeren, Şekil 3.10'da 4 gram PEG içeren, Şekil 3.11'de 6 gram PEG içeren, Şekil 3.12'de 8 gram PEG içeren, Şekil 3.13'te 1 gram PEG içeren kurutulmuş polimer filmler verilmiştir.



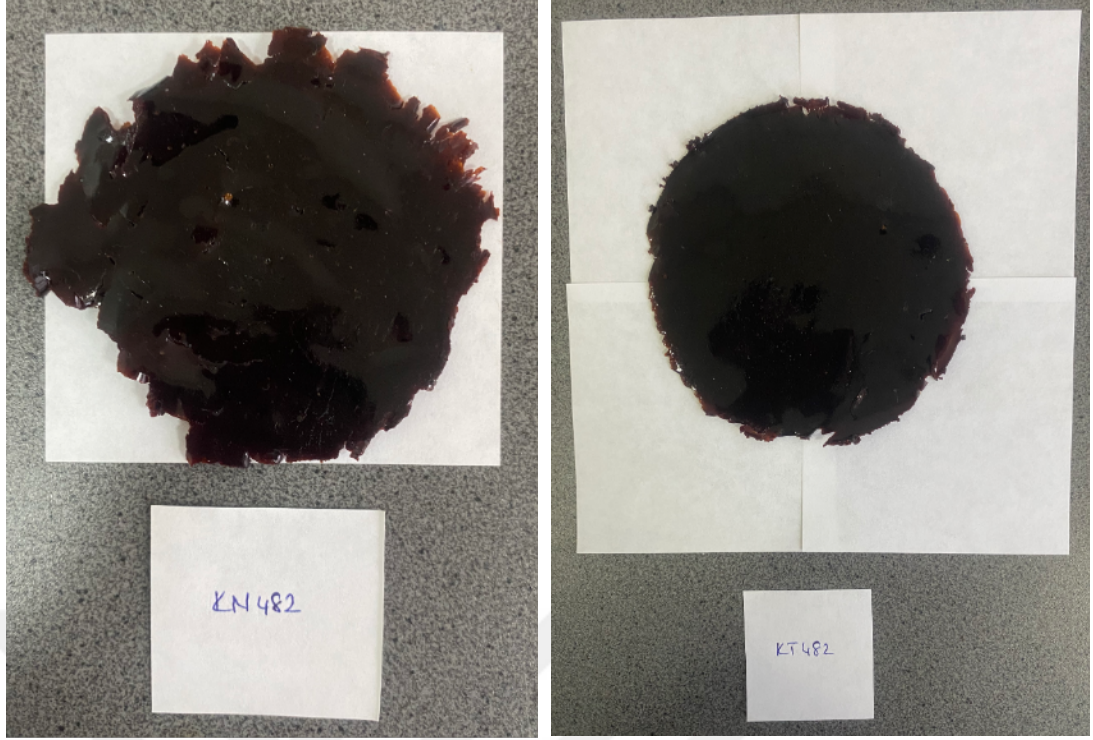
Şekil 3.9. Kurutulmuş KN422 ve KT422 kodlu poliüretan filmler



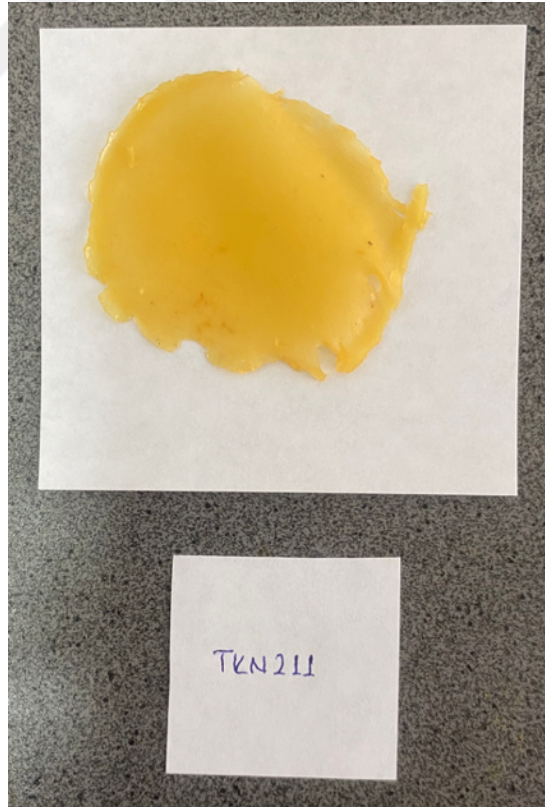
Şekil 3.10. Kurutulmuş KN442 kodlu poliüretan film



Şekil 3.11. Kurutulmuş KN462 kodlu poliüretan film



Şekil 3.12. Kurutulmuş KN482 ve KT482 kodlu poliüretan filmler



Şekil 3.13. Kurutulmuş TKN211 kodlu poliüretan film

3.2.4. Şişme Deneyleri

Sentezlenen tüm poliüretan filmlerden alınan numuneler oda sıcaklığında saf suda bekletilmiş ve 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120. dakikalarda tartım alınmıştır. Poliüretan filmler çapraz bağlar içerdiği için bir miktar çözünme gerçekleşmiştir. Şişme deneylerinden elde edilen veriler ile şişme kinetiği hesaplamaları için şişme eğrileri oluşturulmuştur. Şişme yüzdeleri Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Şişme } (\%S) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

W_0 : Polimerlerin kuru haldeki kütlesi (g)

W_t : t süre sonra şişmiş polimerlerin kütlesi (g)

Şişmiş polimerler denge durumuna ulaştığında en büyük şişme değerine sahiptir. Dengede olan polimerler için dengede su içeriği (DSİ) Eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır;

$$DSİ = \frac{W_d - W_0}{W_d} \quad (3.2)$$

W_d : Şişmiş, dengeye ulaşmış polimerlerin kütlesi (g)

W_0 : Kuru polimerlerin kütlesi (g)

Şişme testleri sonucunda oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılr ve Eşitlik 3.3 kullanılır.

$$\frac{ds}{dt} = ks \cdot (S_{max} - S)^2 \quad (3.3)$$

ds/dt : Şişme hızı

S_{max} : Polimerlerin denge anındaki (t_{den}) şişme değeri

S : t anındaki şişme değeri

Ks : Şişme hız sabiti

Eşitlik 3.3 $t=0$ $S=0$ ve $t=t_{den}$ için $S=S_{max}$ sınır koşullarında düzenlendiğinde Eşitlik 3.4 elde edilmektedir.

$$\frac{t}{s} = A + Bt \quad (3.4)$$

Eşitlikte;

$$A = \frac{1}{S_{max}^2 \cdot ks} \quad B = \frac{1}{S_{max}}$$

A değeri; başlangıç şişme hızının $(1/r_0)$ tersi ve B değeri; en büyük şişme değerinin tersidir.

Polimer malzemelerin şişme kinetiği açıklamasında temel olarak Fick yasaları kullanılmaktadır.

3.2.5. Biyoparçalanma Analizi

Polimer filmlerin hidrolitik parçalanmaları, pH'ı 7.4 olan fosfat tampon tuz çözeltisinde 37 °C'de bekletilerek ağırlık kayıpları incelenerek hesaplanmıştır (Guan et al., 2004). Filmlerin biyoparçalanma miktarları belirlenirken eşitlik 3.5 kullanılmıştır.

$$\%Ağırlık \ Kaybı = \left(\frac{W_1 - W_2}{W_1} \right) \cdot 100 \quad (3.5)$$

W_1 = Hidrolitik parçalanma öncesi polimer filmlerin ağırlığı

W_2 = Hidrolitik parçalanma sonrası polimer filmlerin ağırlığı

3.2.6. Polimer Filmlerin Kalınlık Ölçümleri

Polimer filmlerin kalınlık ölçümleri Şekil 3.14'te verilmiş olan mikrometre ile yapılmıştır.



Şekil 3.14. Mikrometre

3.2.7. Polimer Filmlerin Elektrik İletkenliği

Sentezlenen polimer filmlerin kullanım alanlarının belirlenmesi için Şekil 3.15'te verilmiş olan dijital multimetre kullanılmıştır. Polimerlerle yapılan testlerde cihazda okuma yapılmış ve sonuçlara bakılarak elektrik iletkenliği değerlendirilmiştir.



Şekil 3.15. Multimetre

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Poliüretan Film Sentez Sonuçları

Epoksillenmiş kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağından 4'er gram, farklı kütle miktarlarında alınan PEG ve 2'ser gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyon sonucunda hidroksile yağlar elde edilmiştir. Sentezin son adımında elde edilen hidroksile yağlara kütlelerinin %10'u oranında TDI eklenerek poliüretan filmler sentezlenmiştir. Tablo 4.1'de biyobozunur poliüretan filmlerin isimlendirilmesi, Tablo 4.2'de ise polimerlerin içerdiği bileşenlerin oranları ve sentez sonucundaki fiziksel özellikleri verilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen 9 poliüretan filmden KT442 ve KT462 kodlu polimerler, diğer polimerler gibi kurumadığı ve petri kaplarından çıkarılamadığı için başarısız olarak kabul edilmiştir. Kalan 7 poliüretan film istenildiği gibi kuruduğu, petri kaplarından çıkarıldığı ve esnek, yumuşak yapıda polimerler olduğu için başarılı olarak kabul edilmiştir.

Tablo 4.1. Biyobozunur poliüretan filmlerin isimlendirilmesi

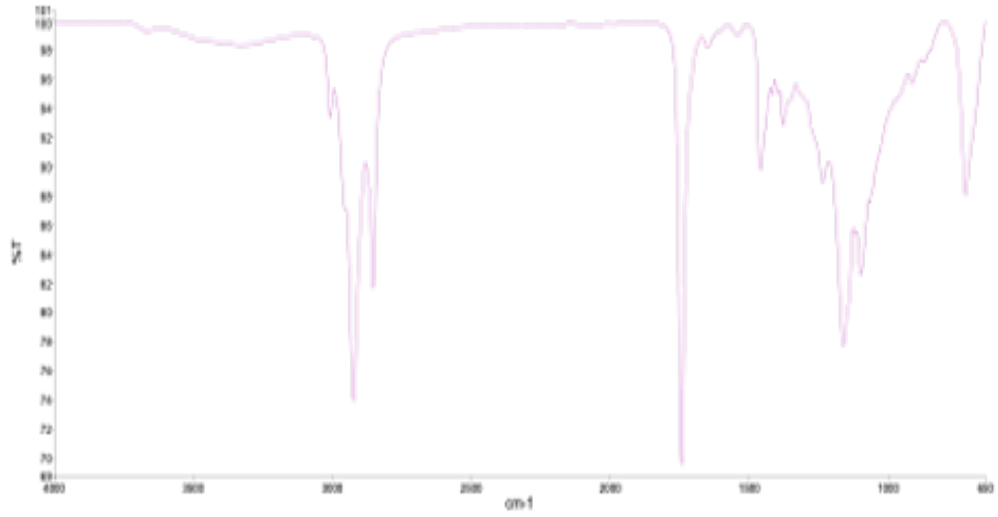
Polimer Kodu	Polimer İçeriği
KN422	4 g epoksi yağ, 2 g PEG ve 2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren kenevir tohumu yağı bazlı poliüretan film
KT422	4 g epoksi yağ, 2 g PEG ve 2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren keten tohumu yağı bazlı poliüretan film
KN442	4 g epoksi yağ, 4 g PEG ve 2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren kenevir tohumu yağı bazlı poliüretan film
KT442	4 g epoksi yağ, 4 g PEG ve 2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren keten tohumu yağı bazlı poliüretan film
KN462	4 g epoksi yağ, 6 g PEG ve 2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren kenevir tohumu yağı bazlı poliüretan film
KT462	4 g epoksi yağ, 6 g PEG ve 2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren keten tohumu yağı bazlı poliüretan film
KN482	4 g epoksi yağ, 8 g PEG ve 2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren kenevir tohumu yağı bazlı poliüretan film
KT482	4 g epoksi yağ, 8 g PEG ve 2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ içeren keten tohumu yağı bazlı poliüretan film
TKN211	2 g epoksi yağ, 1 g PEG ve 1 g Tin(II) 2-etilheksanoat içeren kenevir tohumu yağı bazlı poliüretan film
TKN422	4 g epoksi yağ, 2 g PEG ve 2 g Tin(II) 2-etilheksanoat içeren kenevir tohumu yağı bazlı poliüretan film
TKT422	4 g epoksi yağ, 2 g PEG ve 2 g Tin(II) 2-etilheksanoat içeren keten tohumu yağı bazlı poliüretan film

Tablo 4.2. Poliüretan film sentezi bileşen oranları ve fiziksel özellikleri

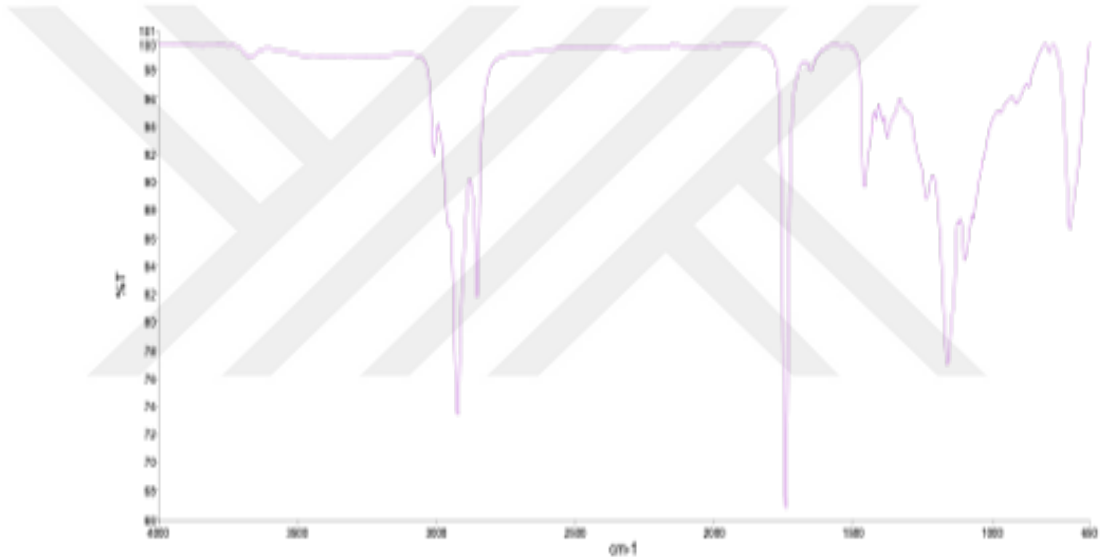
Polimer Kodu	Epoksi Yağ (g)	PEG (g)	Fe(NO ₃).9H ₂ O (g)	TDI (g)	Tin(II) 2- etilheksanoat (g)	Fiziksel Özellikler
KN422	4	2	2	%10	-	Yumuşak film
KT422	4	2	2	%10	-	Yumuşak film
KN442	4	4	2	%10	-	Yumuşak film
KT442	4	4	2	%10	-	Yapışkan yapı
KN462	4	6	2	%10	-	Yumuşak film
KT462	4	6	2	%10	-	Yapışkan yapı
KN482	4	8	2	%10	-	Yumuşak film
KT482	4	8	2	%10	-	Yumuşak film
TKN211	2	1	-	%10	1	Yumuşak film

4.2. FT-IR Analizleri

Sentezde kullanılan kenevir ve keten tohumu yağlarının, epoksi kenevir ve keten tohumu yağlarının ve deneyler sonucunda elde edilen biyobozunur poliüretan filmlerin FT-IR spektrumları verilmiştir.

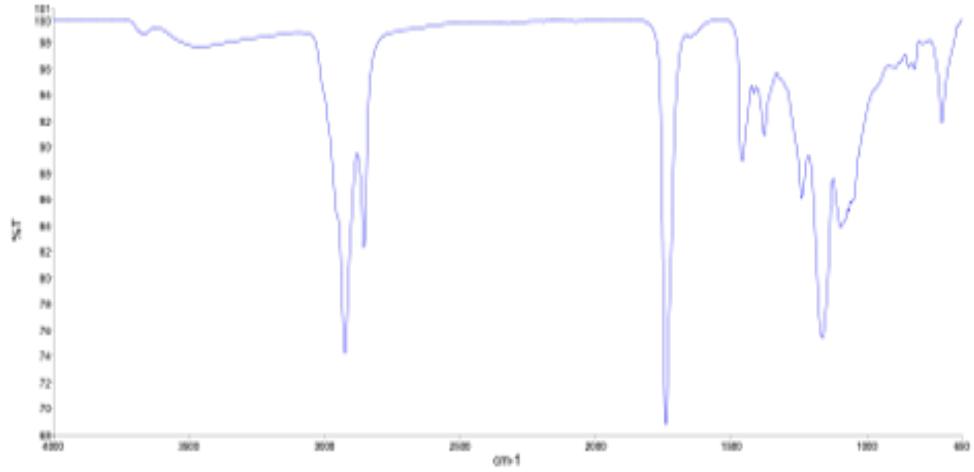


Şekil 4.1. Kenevir tohumu yağının FT-IR spektrumu

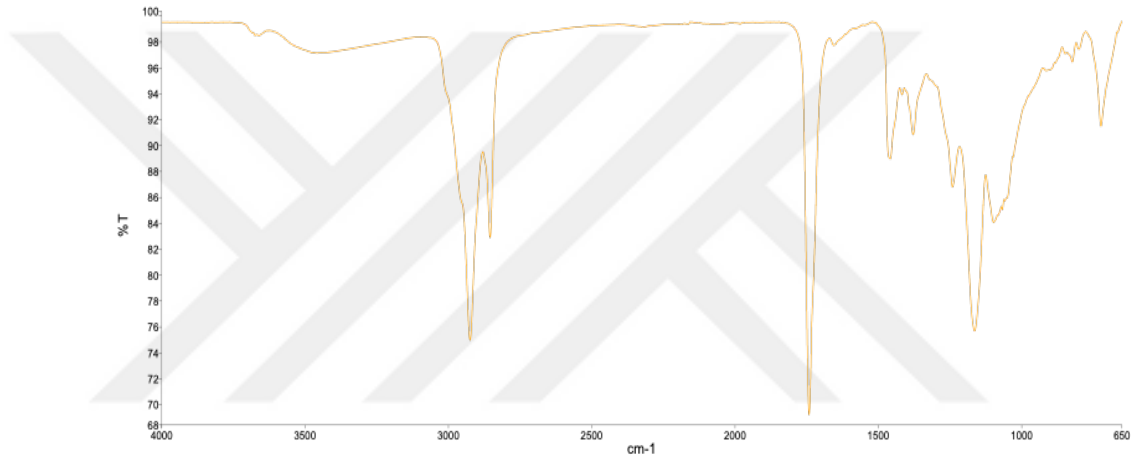


Şekil 4.2. Keten tohumu yağının FT-IR spektrumu

Saf halde, tepkimeye girmemiş kenevir tohumu ve keten tohumu yağlarının FTIR spektrumlarında 3676 cm^{-1} dalga boyunda (O-H) piki, 3009 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} dalga boylarında (C-H) pikleri gözlenmiştir. Ayrıca 1458 cm^{-1} dalga boyunda (C=O) piki gözlenmiştir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2)

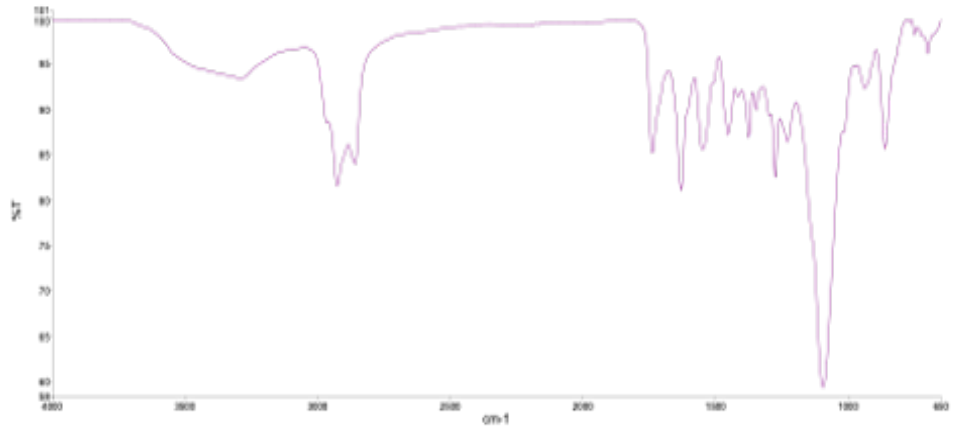


Şekil 4.3. Epoksillenmiş kenevir tohumu yağının FT-IR spektrumu

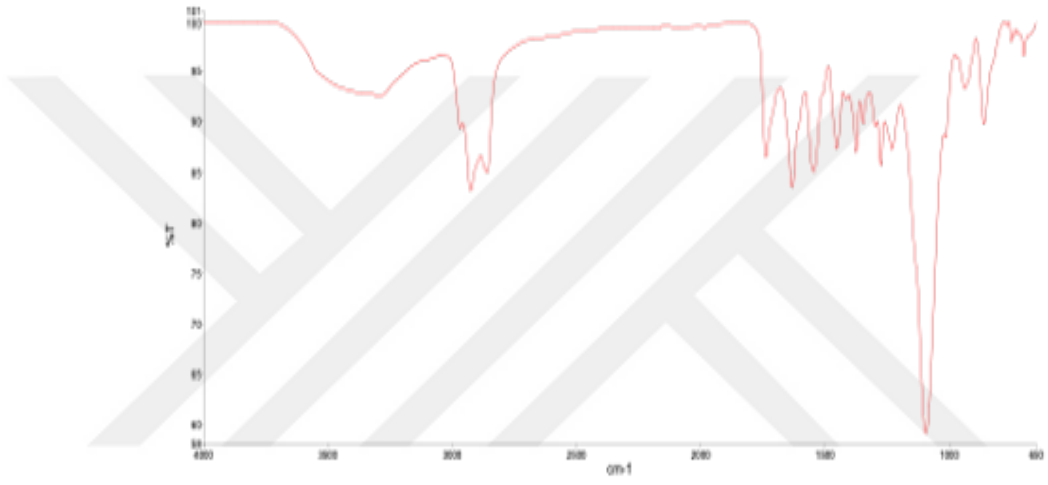


Şekil 4.4. Epoksillenmiş keten tohumu yağının FT-IR spektrumu

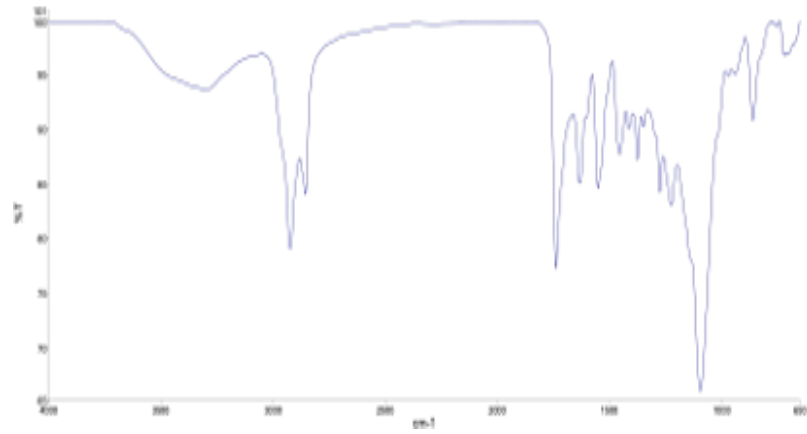
Epoksillenmiş kenevir tohumu ve keten tohumu yağlarının FTIR spektrumlarında 3462 cm^{-1} dalga boyunda hidroperoksit grubuna ait pik ve 723 cm^{-1} dalga boyunda epoksit grubuna ait pik gözlenmiştir. Bunların yanı sıra, 2924 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} dalga boylarında (C-H) piki, 1741 cm^{-1} dalga boyunda karbonil (C=O) piki, 1163 cm^{-1} dalga boyunda (C-O-C) piki gözlenmiştir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4)



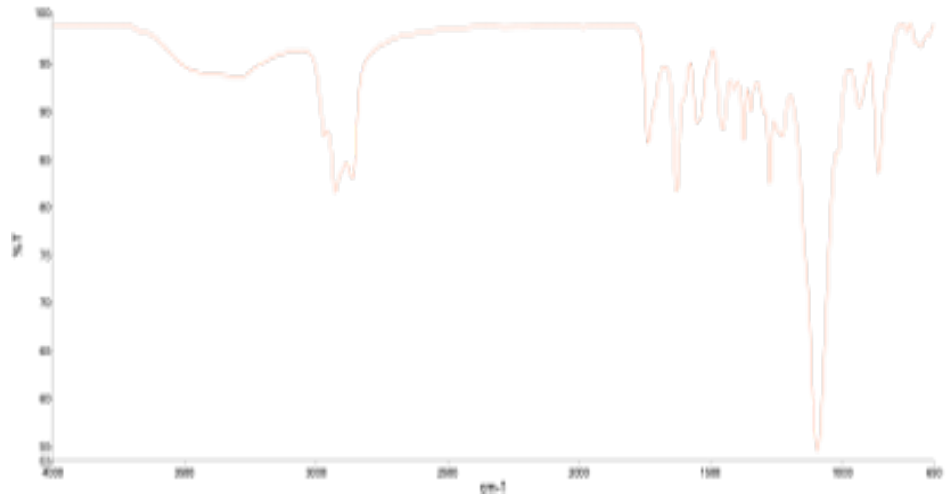
Şekil 4.5. KN422 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu



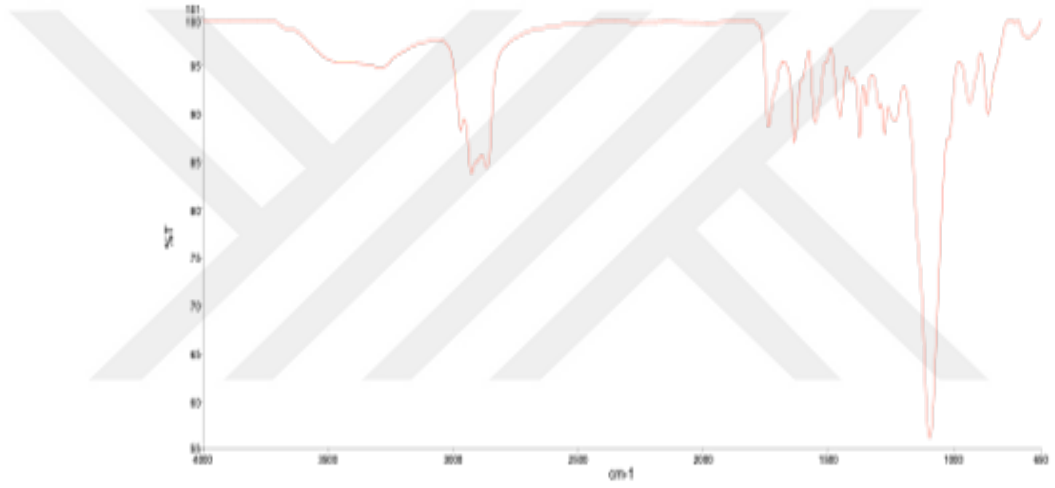
Şekil 4.6. KT422 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu



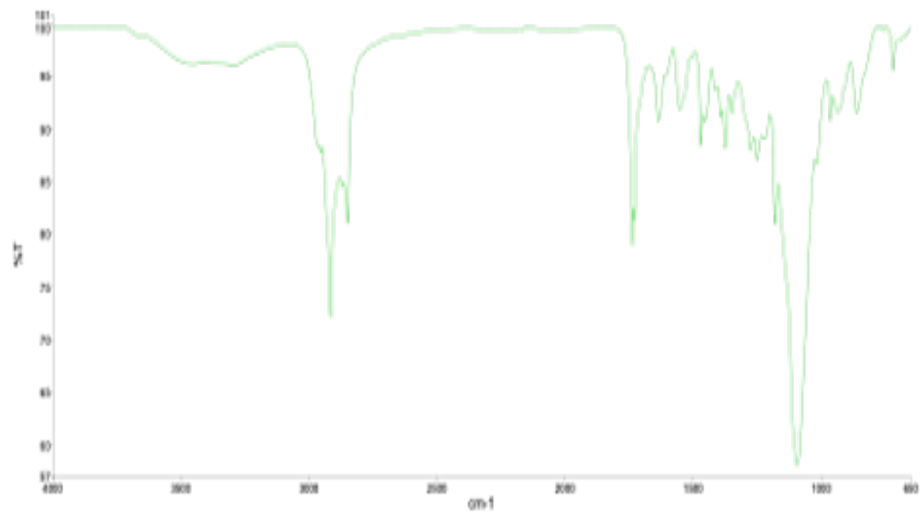
Şekil 4.7. KN442 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu



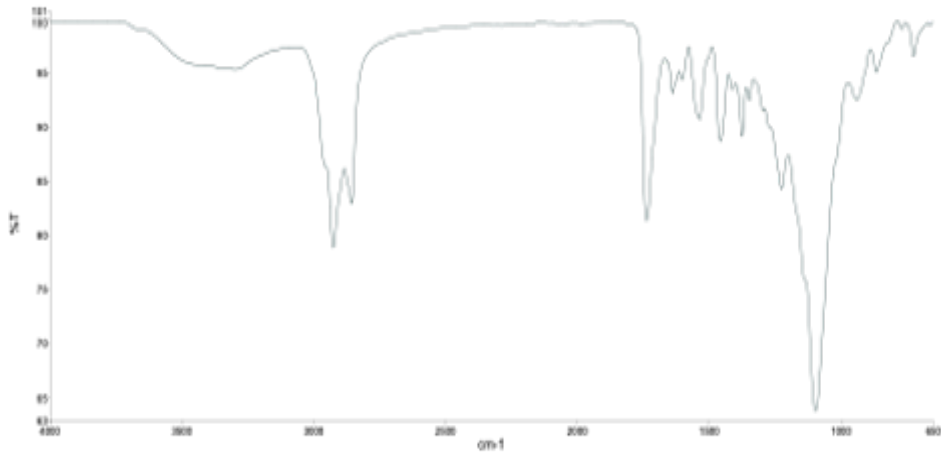
Şekil 4.8. KN462 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu



Şekil 4.9. KN482 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu



Şekil 4.10. KT482 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu



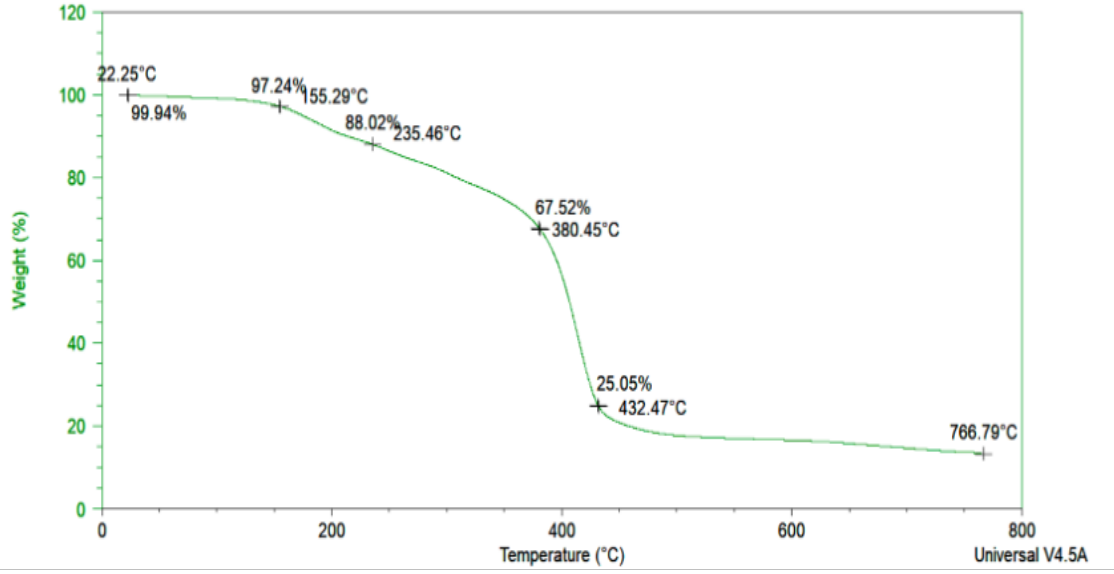
Şekil 4.11. TKN211 kodlu poliüretan filmin FT-IR spektrumu

Sentezin üç adımı tamamlanarak elde edilen KN422 (Şekil 4.5), KT422 (Şekil 4.6), KN442 (Şekil 4.7), KN462 (Şekil 4.8), KN482 (Şekil 4.9), KT482 (Şekil 4.10) ve TKN211 (Şekil 4.11) kodlu polimer filmlerin FTIR spektrumunda 3295 cm^{-1} ve 2967 cm^{-1} dalga boylarında iki pik olduğu gözlenmiştir. Bu durum, yapıda primer amin yapısı oluştuğunu göstermektedir. 3295 cm^{-1} dalga boyundaki pik -NH gerilmesi, 1738 cm^{-1} dalga boyunda üretan yapısının içerdiği karbonil (C=O) grubu piki, 1374 cm^{-1} dalga boyunda N=O gerilmesinden kaynaklı pik gözlenmiştir. 1094 cm^{-1} dalga boyunda polimer filmlerin yapısındaki PEG'den kaynaklı (C-O-C) bağına ait pik gözlenmiştir.

4.3. TGA Analizleri

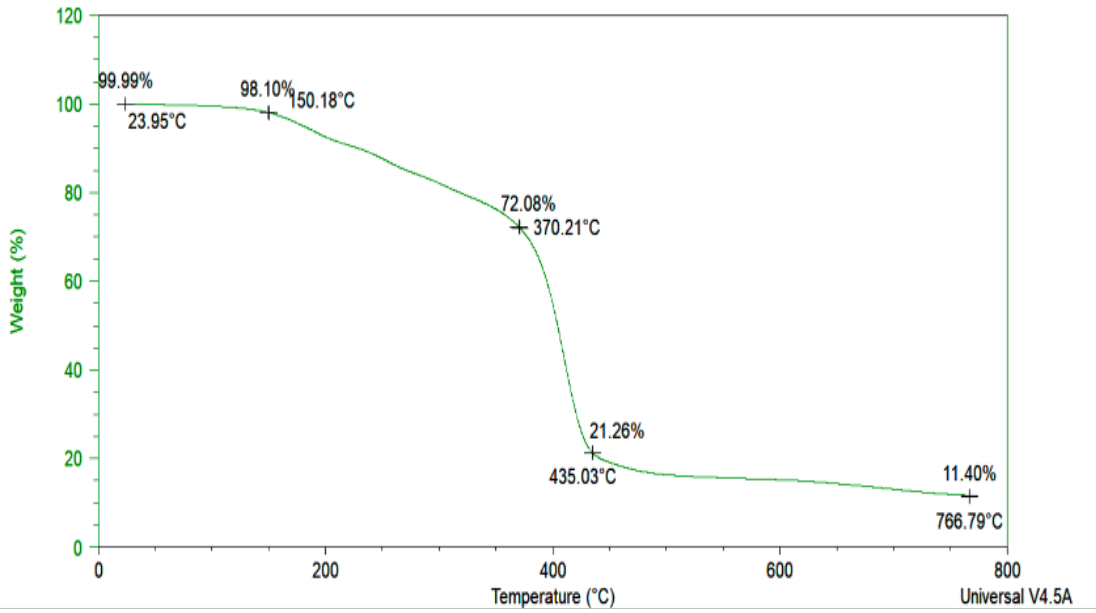
Deneyler sonucunda elde edilen biyobozunur poliüretan filmlerin TGA sonuçları verilmiştir.

Şekil 4.12'de verilen KN422 kodlu poliüretan filmin TGA analizinde, $155.29\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $235.46\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında %9,22, $235.46\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $380.45\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında %20,5, $380.45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $432.47\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında %42,47 ve $432.47\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $766.79\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında %11,75 oranında kütle kaybı görülmüştür.



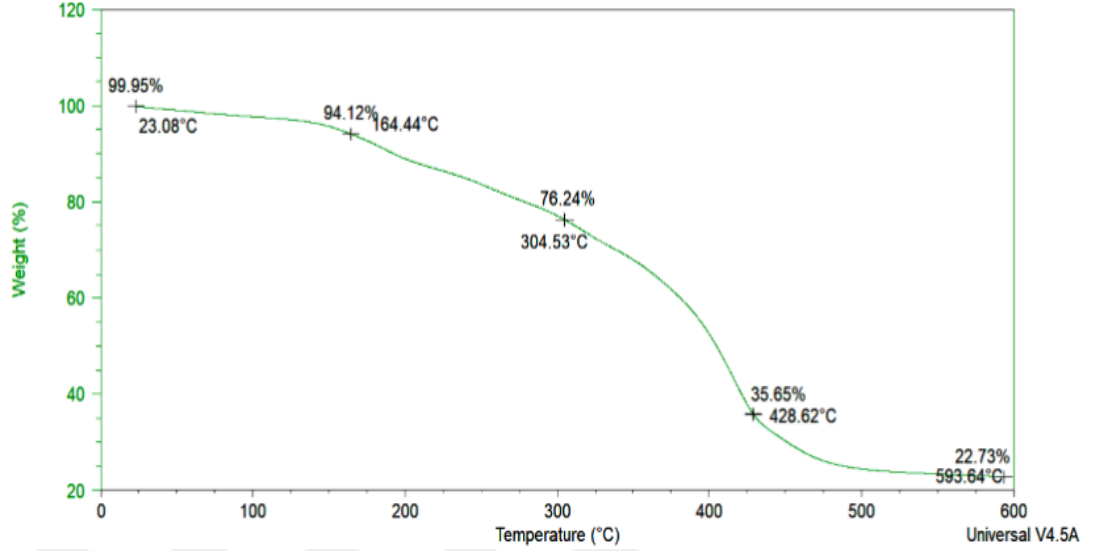
Şekil 4.12. KN422 kodlu polimer filmin TGA analizi

Şekil 4.13'te verilen KT422 kodlu poliüretan filmin TGA analizinde, 150.18 °C ile 370.21 °C arasında %26,02, 370.21 °C ile 435.03 °C arasında %50,82, 435.03 °C ile 766.79 °C arasında %9,86 oranında kütle kaybı görülmüştür.



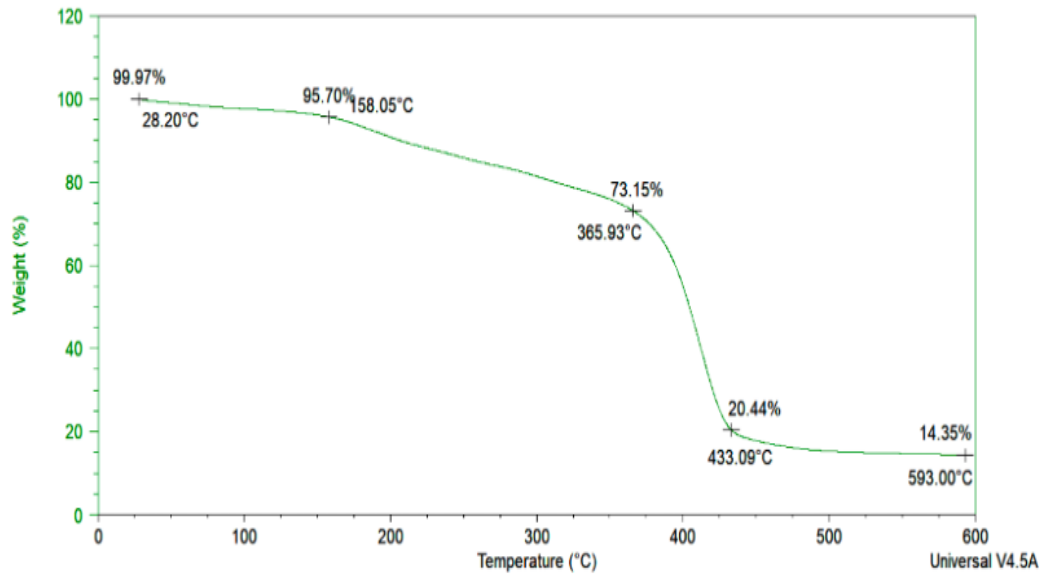
Şekil 4.13. KT422 kodlu polimer filmin TGA analizi

Şekil 4.14'te verilen KN442 kodlu poliüretan filmin TGA analizinde, 164.44 °C ile 304.53 °C arasında %17,88, 304.53 °C ile 428.62 °C arasında %40,59, 428.62 °C ile 593.64 °C arasında %12,92 oranında kütle kaybı görülmüştür.



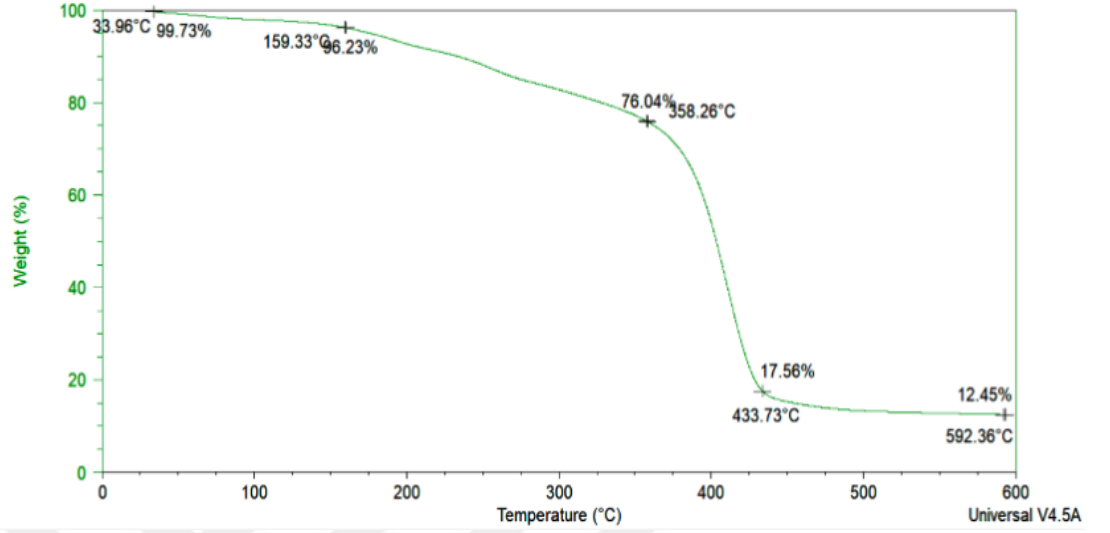
Şekil 4.14. KN442 kodlu polimer filmin TGA analizi

Şekil 4.15'te verilen KN462 kodlu poliüretan filmin TGA analizinde, 158.05 °C ile 365.93 °C arasında %22,55, 365.93 °C ile 433.09 °C arasında %52,71, 433.09 °C ile 593.00 °C arasında %6,09 oranında kütle kaybı görülmüştür.



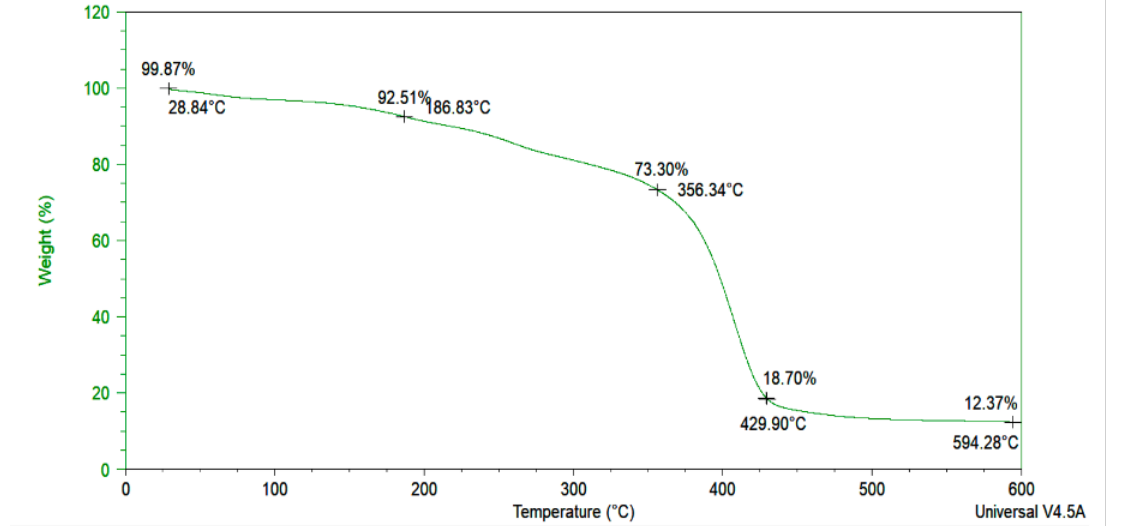
Şekil 4.15. KN462 kodlu polimer filmin TGA analizi

Şekil 4.16’da verilen KN482 kodlu poliüretan filmin TGA analizinde, 159.33 °C ile 358.26 °C arasında %20,19, 358.26 °C ile 433.73 °C arasında %58,48, 433.73 °C ile 592.36 °C arasında %5,11 oranında kütle kaybı görülmüştür.



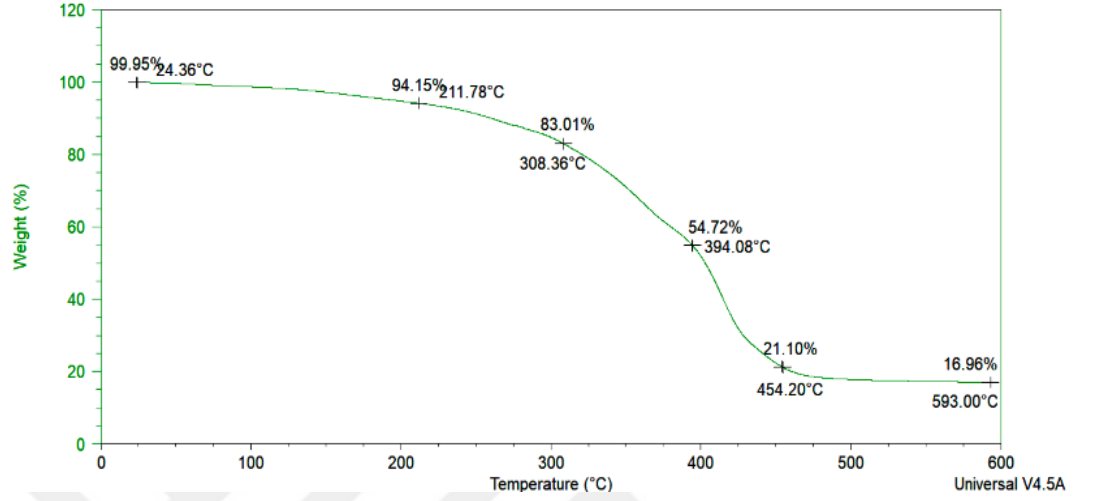
Şekil 4.16. KN482 kodlu polimer filmin TGA analizi

Şekil 4.17’de verilen KT482 kodlu poliüretan filmin TGA analizinde, 186.83 °C ile 356.34 °C arasında %19,21, 356.34 °C ile 429.90 °C arasında %54,6, 429.90 °C ile 594.28 °C arasında %6,33 oranında kütle kaybı görülmüştür.



Şekil 4.17. KT482 kodlu polimer filmin TGA analizi

Şekil 4.18’de TKN211 kodlu poliüretan filmin TGA analizinde, 211.78 °C ile 308.36 °C arasında %11,14, 308.36 °C ile 394.08 °C arasında %28,29, 394.08 °C ile 454.20 °C arasında %33,62, 454.20 °C ile 593.00 °C arasında %4,14 oranında kütle kaybı görülmüştür.



Şekil 4.18. TKN211 kodlu polimer filmin TGA analizi

TGA grafiklerinden okunan bozunma sıcaklıkları Tablo 4.3’te verilmiştir.

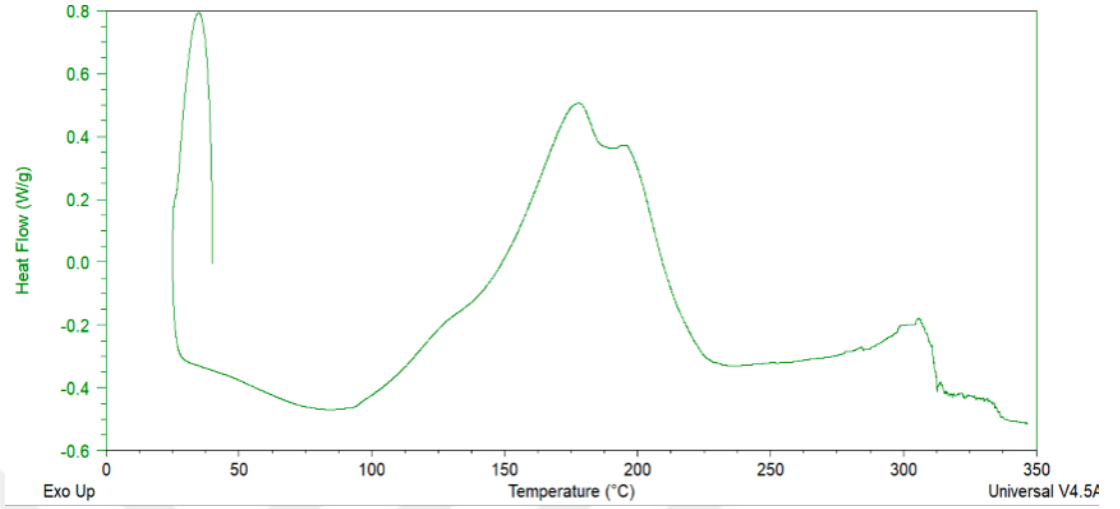
Tablo 4.3. TGA analiz sonuçları

Polimer Kodu	T _{b1} (°C)	T _{b2} (°C)	T _{b3} (°C)	T _{b4} (°C)	T _{b5} (°C)
KN422	155.29	235.46	380.45	432.27	766.79
KT422	150.18	370.21	435.03	766.79	-
KN442	164.44	304.53	428.62	593.64	-
KN462	158.05	365.93	433.09	593.00	-
KN482	159.33	358.26	433.73	592.36	-
KT482	186.83	356.34	429.90	594.28	-
TKN211	211.78	308.36	394.08	454.20	593.00

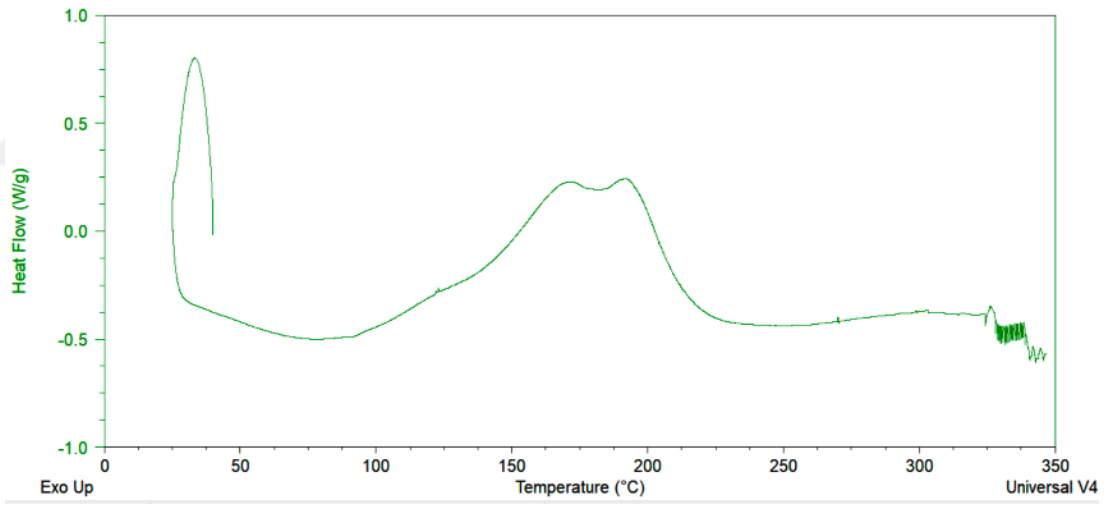
“–“ sıcaklık okuması yapılmadığını ifade etmektedir.

4.4. DSC Analizleri

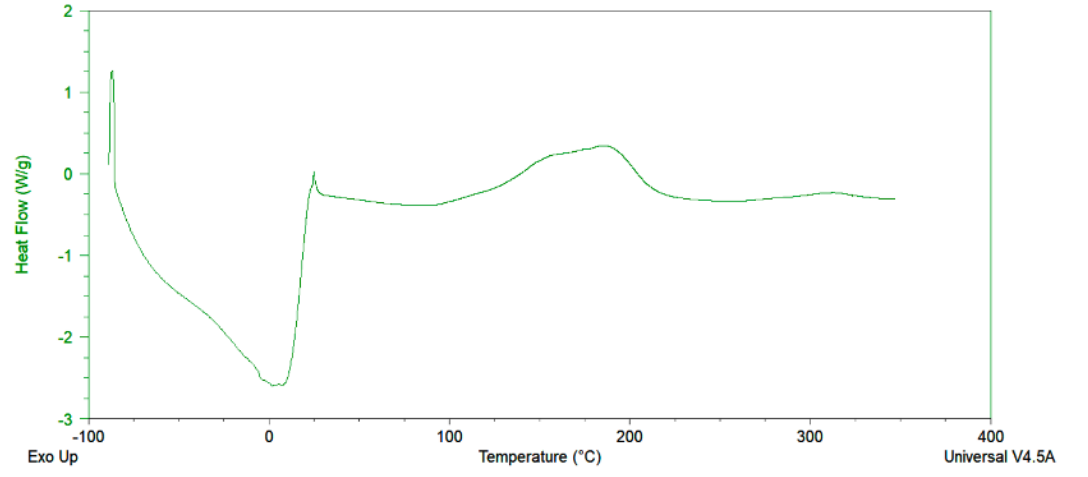
Deneyler sonucunda elde edilen biyobozunur poliüretan filmlerin DSC sonuçları verilmiştir.



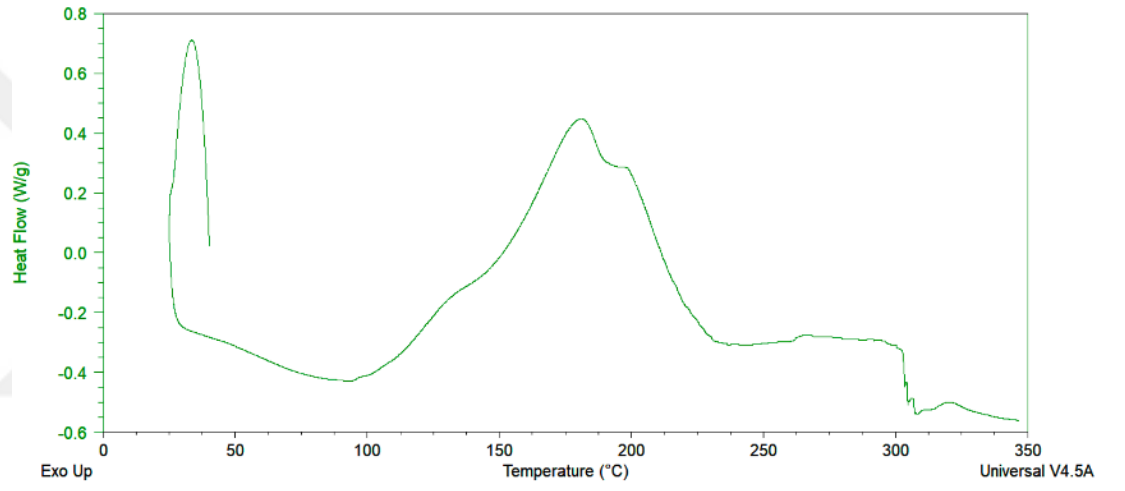
Şekil 4.19. KN422 kodlu polimer filmin DSC analizi



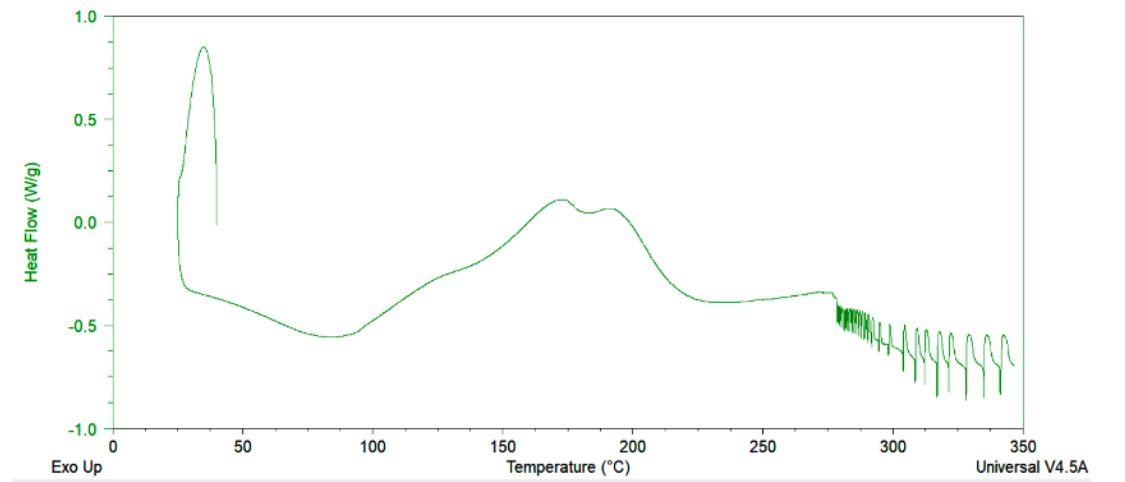
Şekil 4.20. KT422 kodlu polimer filmin DSC analizi



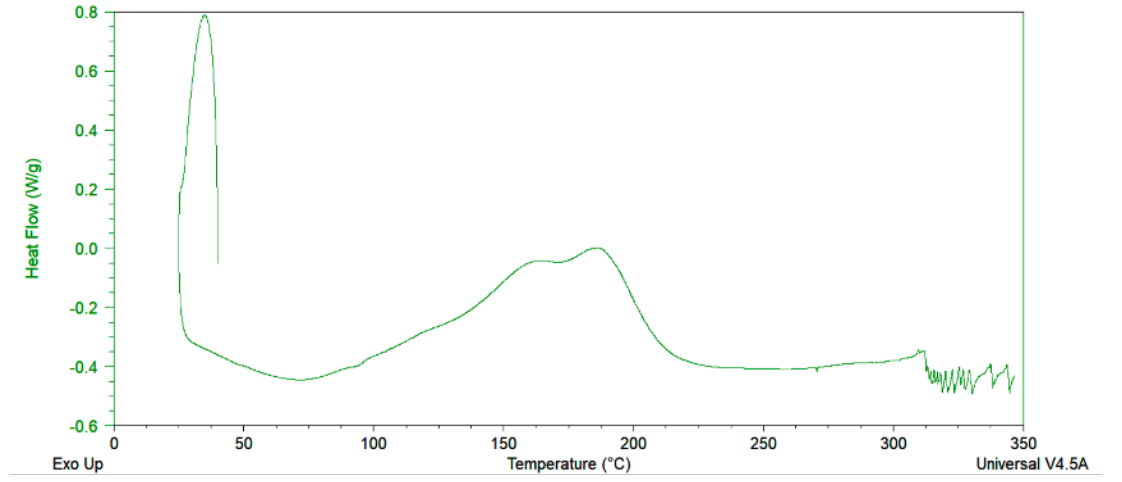
Şekil 4.21. KN442 kodlu polimer filmin DSC analizi



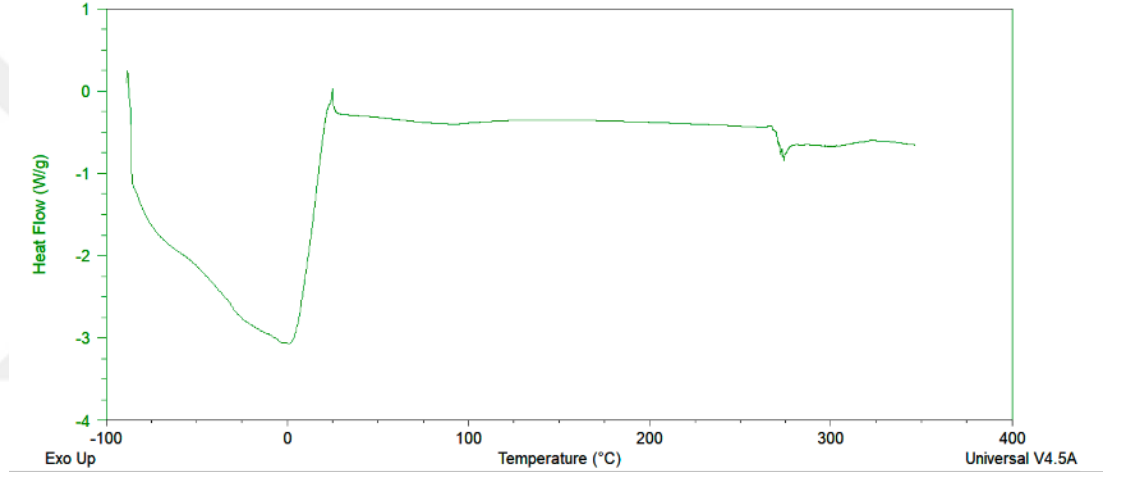
Şekil 4.22. KN462 kodlu polimer filmin DSC analizi



Şekil 4.23. KN482 kodlu polimer filmin DSC analizi



Şekil 4.24. KT482 kodlu polimer filmin DSC analizi



Şekil 4.25. TKN211 kodlu polimer filmin DSC analizi

Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te verilen grafiklerden belirlenen T_g (camsı geçiş sıcaklığı) değerleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. DSC analiz sonuçları

Poliüretan Film Kodları	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)
KN422	-	-
KT422	-	-
KN442	-26	-
KN462	-	-
KN482	-	-
KT482	-	-
TKN211	-51	-26

“–“ sıcaklık okuması yapılmadığını ifade etmektedir.

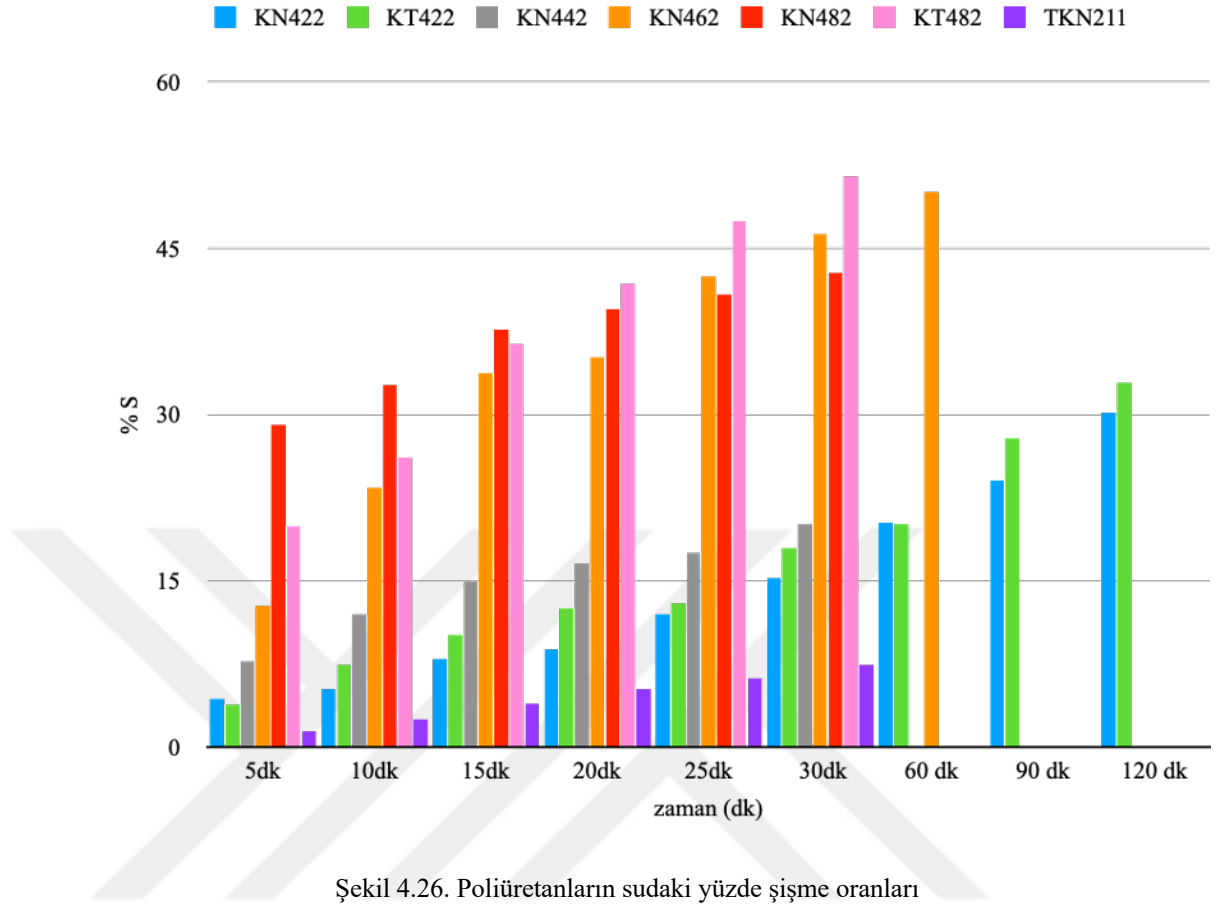
4.5. Şişme Testleri

Poliüretan film numunelerinin suda şişme miktarları Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.5 ve Şekil 4.26’da verilmiştir.

Tablo 4.5. Poliüretan filmlerin sudaki şişme oranları (%S)

Polimer Kodu	5 dk	10 dk	15 dk	20 dk	25 dk	30 dk	60 dk	90 dk	120 dk
KN422	4,39	5,28	7,91	8,8	12,02	15,24	20,23	24,04	30,2
KT422	3,84	7,45	10,09	12,5	12,98	18,02	20,19	27,88	32,93
KN442	7,8	12,01	14,93	16,55	17,53	20,12	*	*	*
KN462	12,8	23,43	33,78	35,15	42,5	46,32	*	*	*
KN482	29,13	32,7	37,64	39,52	40,88	42,75	50,13	*	*
KT482	19,95	26,12	36,34	41,8	47,5	51,54	*	*	*
TKN211	1,48	2,48	3,97	5,21	6,2	7,44	*	*	*

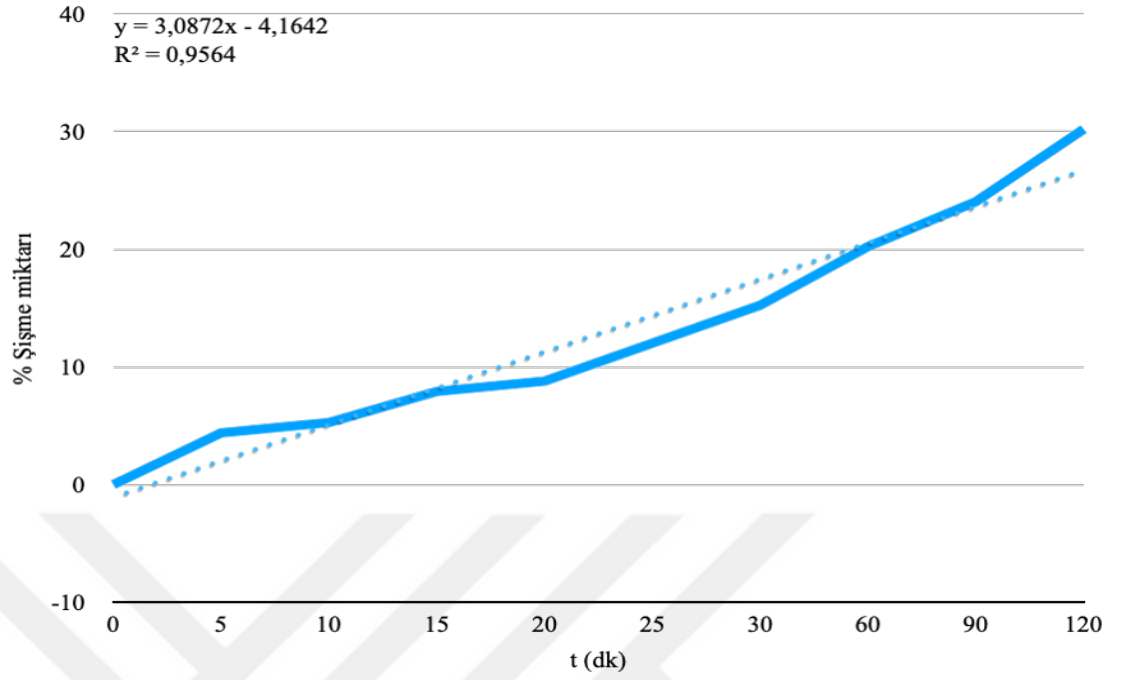
“*” polimer filmlerin parçalandığını ifade etmektedir.



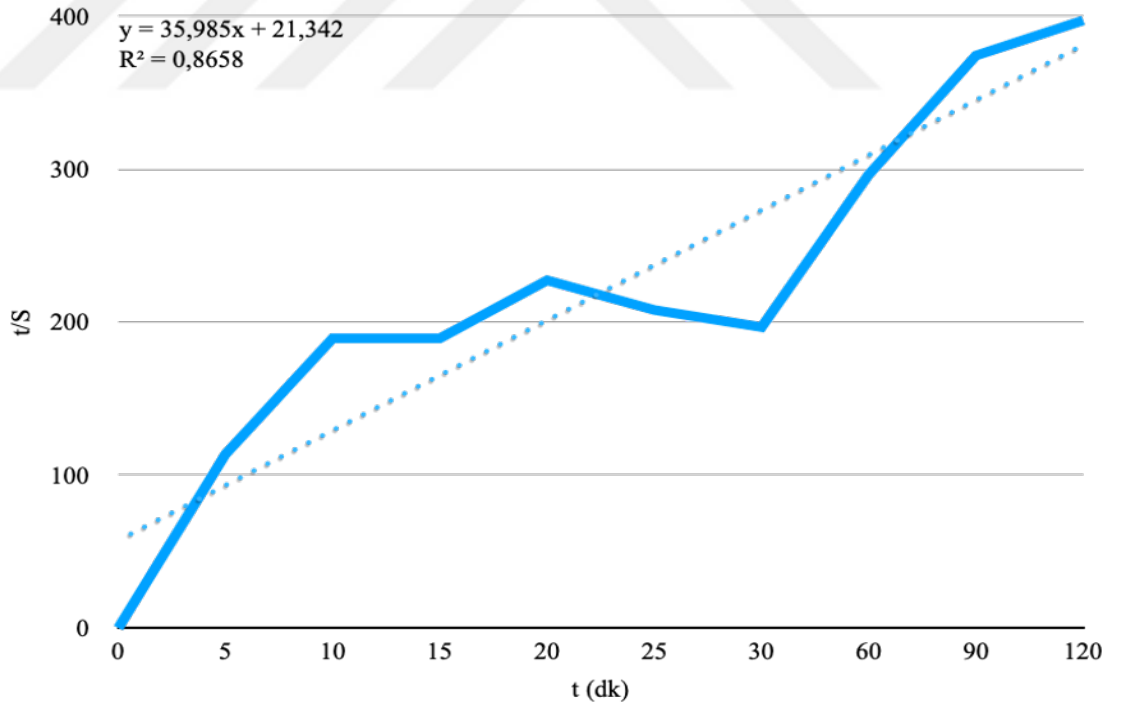
Şekil 4.26. Poliüretanların sudaki yüzde şişme oranları

Yapılan suda şişme testinin sonuçlarına göre, poliüretan filmlerin sentezinden kullanılan PEG miktarındaki artış polimerin şişme miktarını arttırmaktadır. Çapraz bağ oranının az olması poliüretanların daha fazla şişmesini göstermektedir. Çapraz bağların varlığı filmlerin yapısına su girişini zorlaştırmaktadır.

Polimer filmlere ait Eşitlik 3.1 kullanılarak oluşturulan %S-t grafikleri Şekil 4.27, Şekil 4.29, Şekil 4.31, Şekil 4.33, Şekil 4.35, Şekil 4.37, Şekil 4.39'de; Eşitlik 3.4 kullanılarak oluşturulan t/S-t grafikleri Şekil 4.28, Şekil 4.30, Şekil 4.32, Şekil 4.34, Şekil 4.36, Şekil 4.38 ve Şekil 4.40'ta verilmiştir.

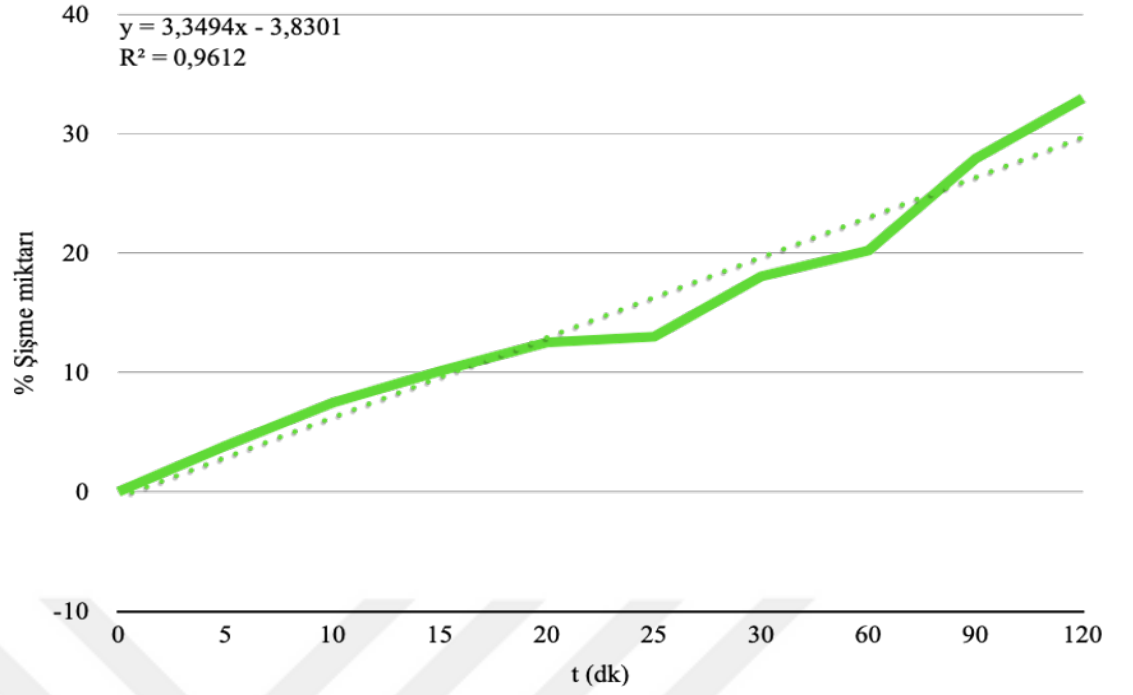


Şekil 4.27. KN422 %S-t grafiği

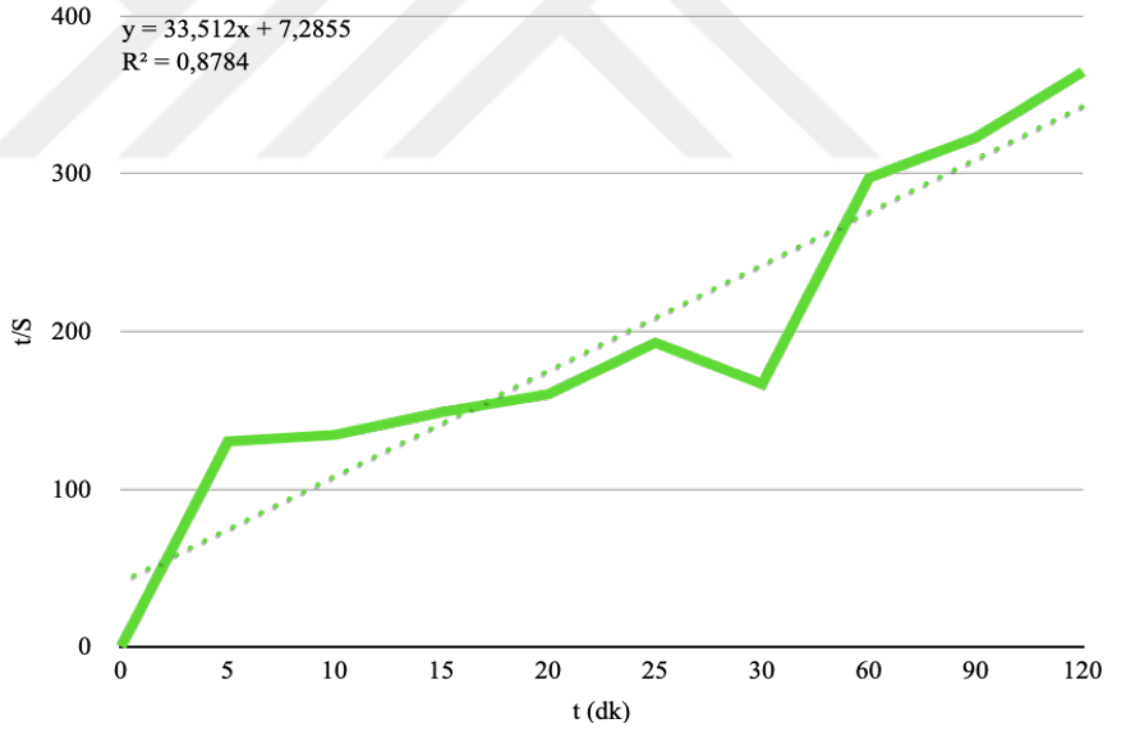


Şekil 4.28. KN422 t/S-t grafiği

t/S-t grafiğinin denkleminde okunan değerler Eşitlik 3.4'te yerine koyularak A ve B değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.28'de verilen grafiğin denkleminde A değeri 21,342, B değeri ise 35,985 olarak okunmuştur.

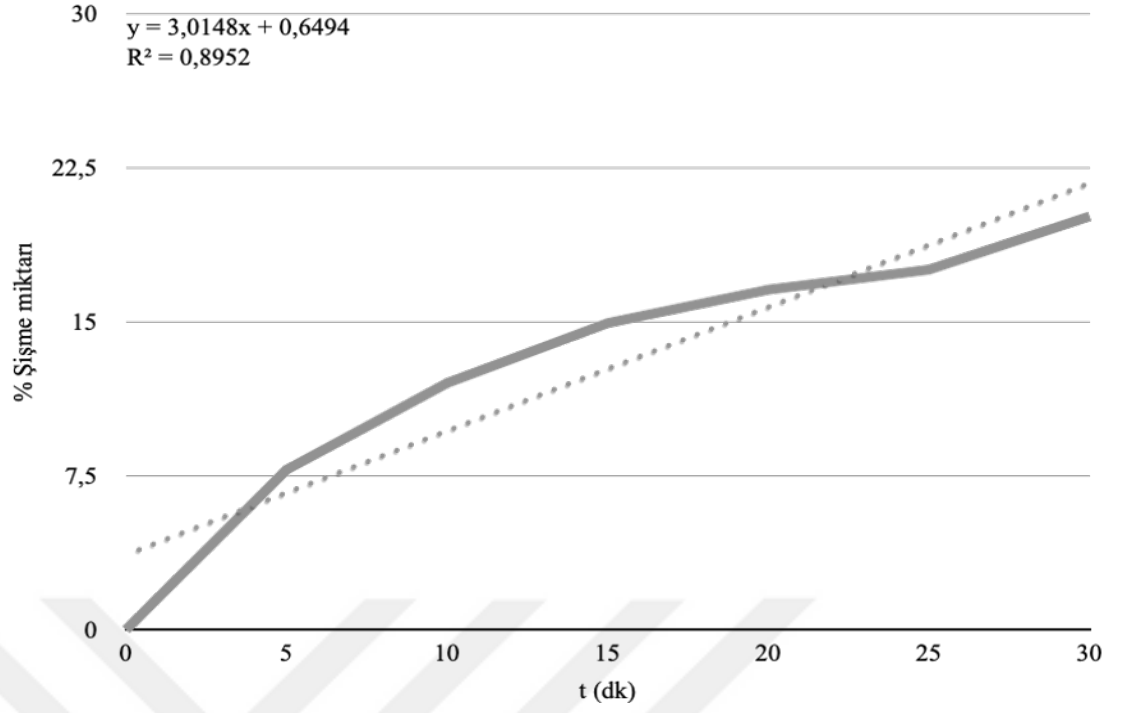


Şekil 4.29. KT422 %S-t grafiği

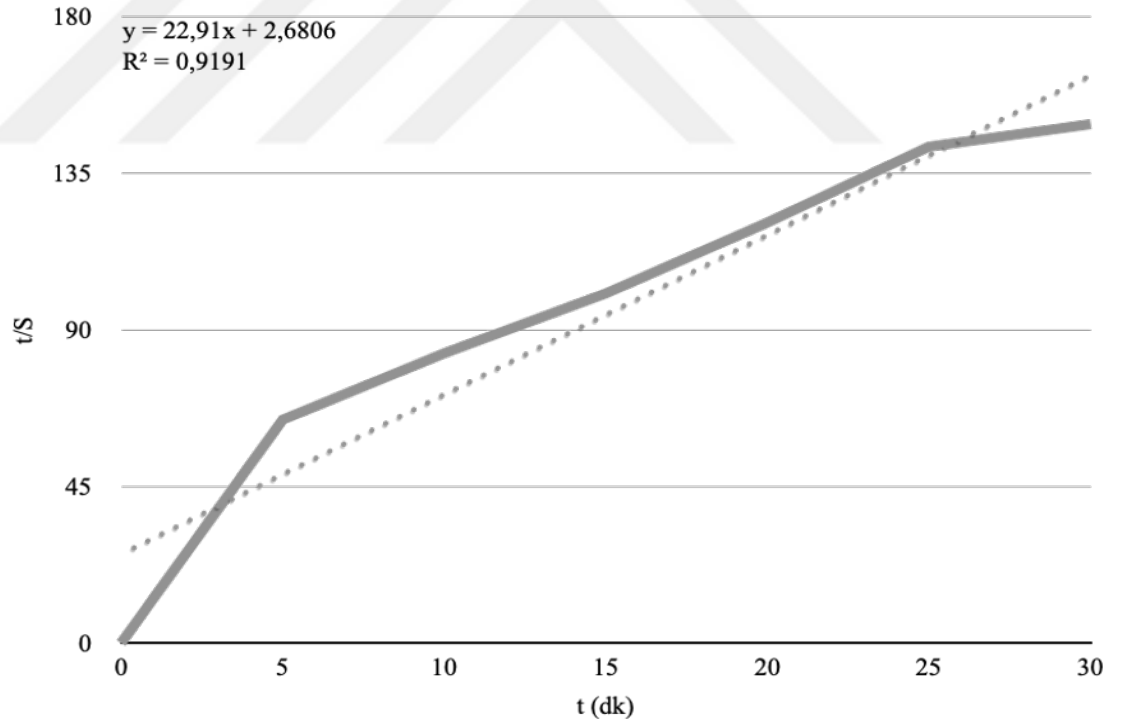


Şekil 4.30. KT422 t/S-t grafiği

t/S-t grafiğinin denkleminde okunan değerler Eşitlik 3.4'te yerine koyularak A ve B değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.30'da verilen grafiğin denkleminde A değeri 7,2855, B değeri ise 33,512 olarak okunmuştur.

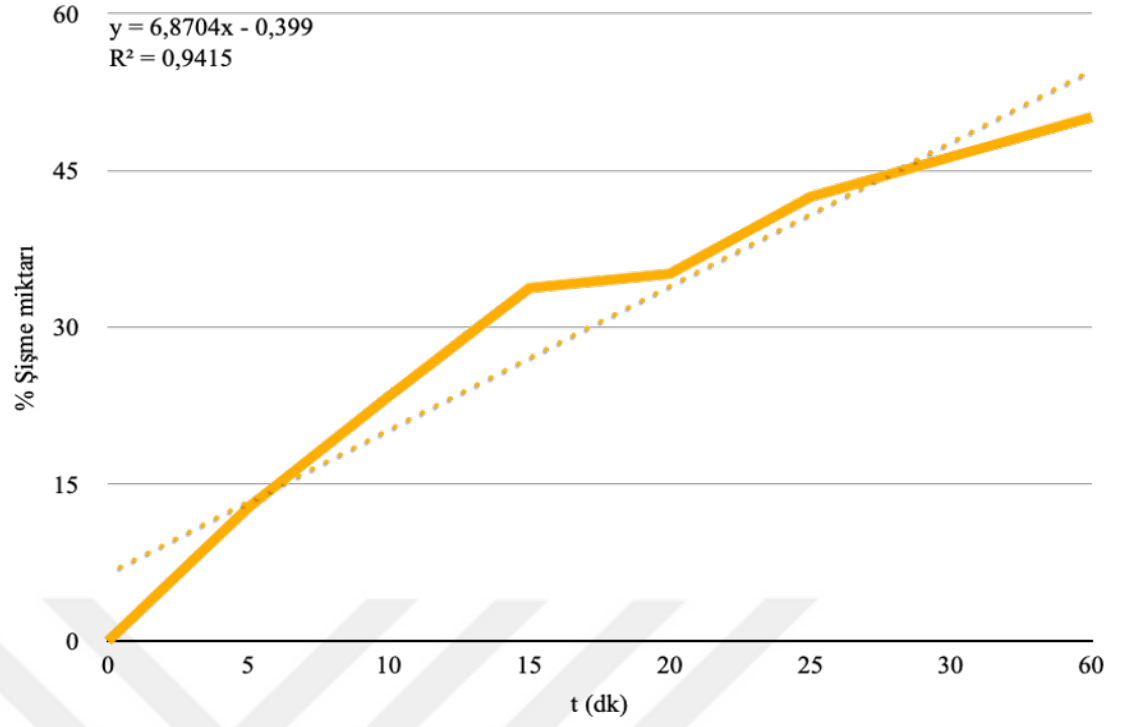


Şekil 4.31. KN442 %S-t grafiği

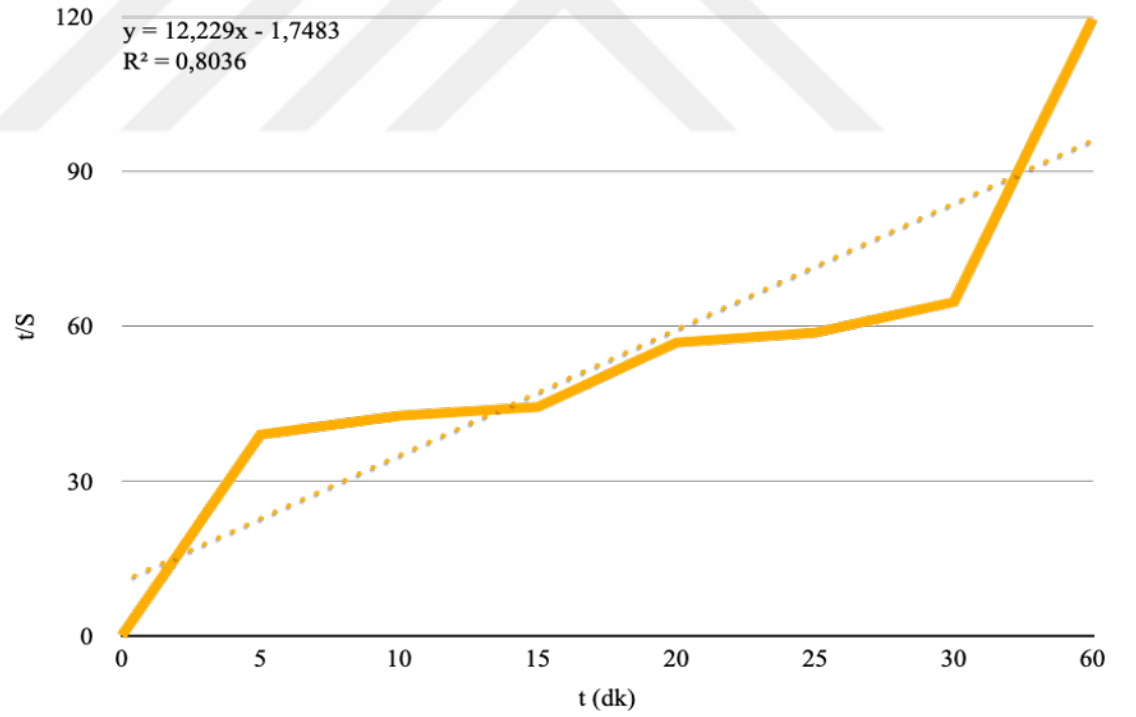


Şekil 4.32. KN442 t/S-t grafiği

t/S-t grafiğinin denkleminde okunan değerler Eşitlik 3.4'te yerine koyularak A ve B değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.32'de verilen grafiğin denkleminde A değeri 2,6806, B değeri ise 22,91 olarak okunmuştur.

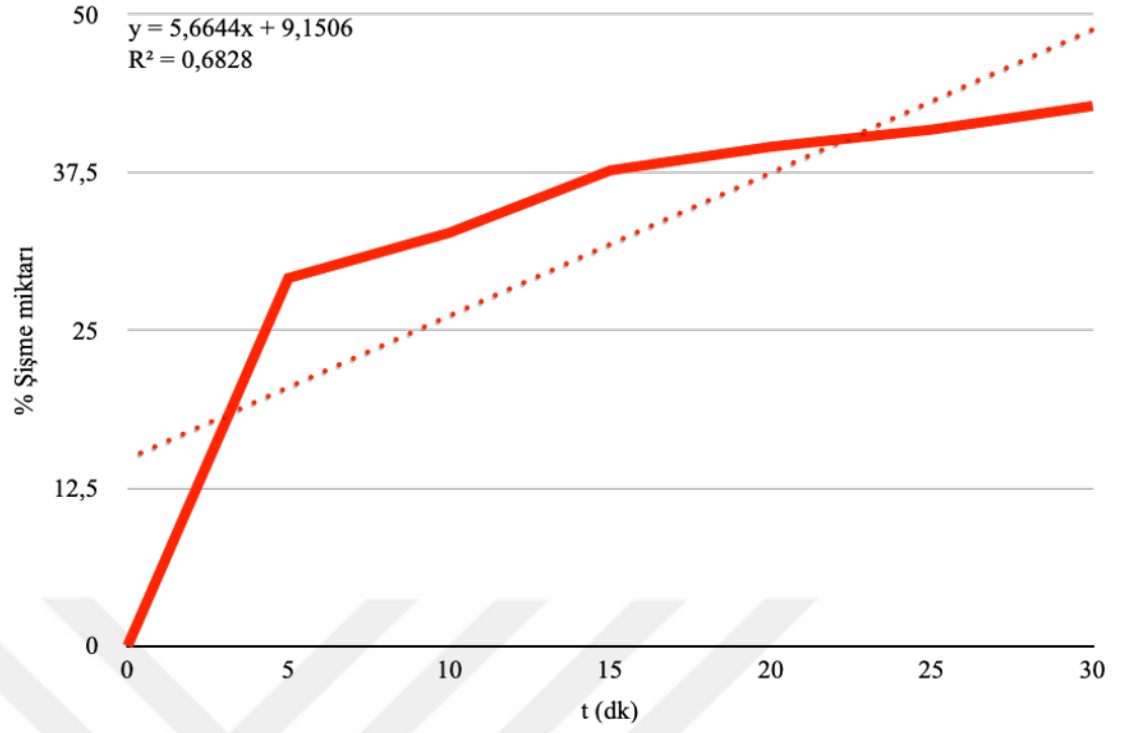


Şekil 4.33. KN462 %S-t grafiği

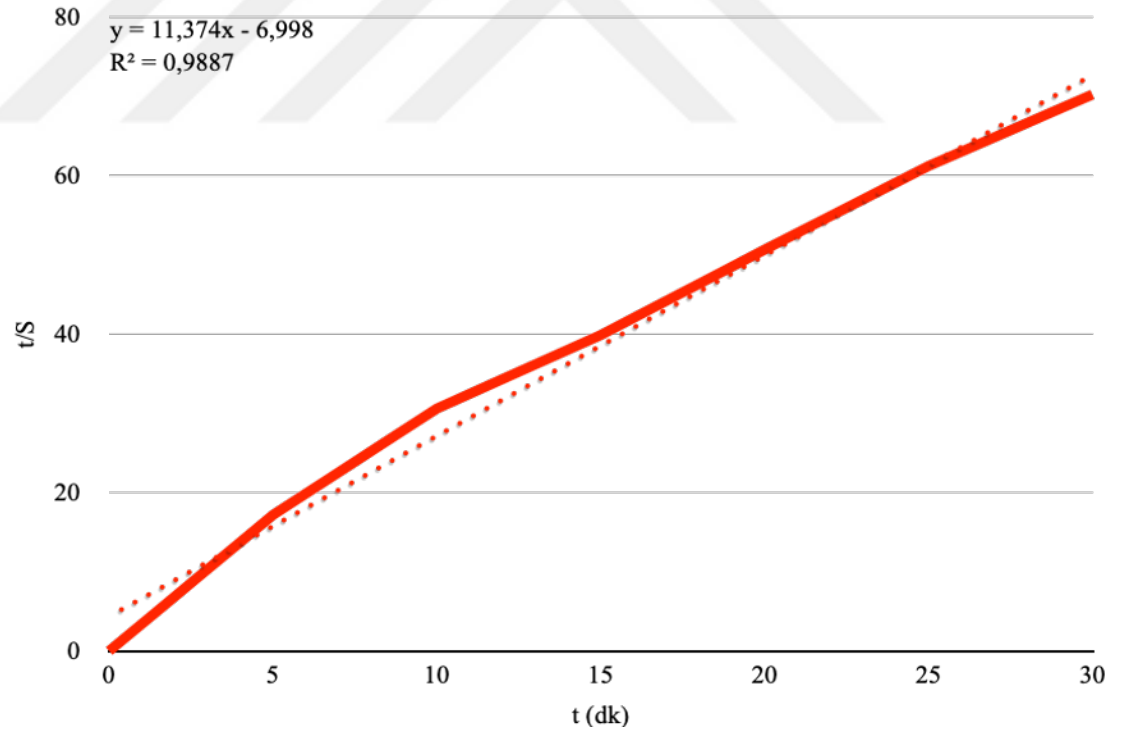


Şekil 4.34. KN462 t/S-t grafiği

t/S-t grafiğinin denkleminde okunan değerler Eşitlik 3.4'te yerine koyularak A ve B değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.34'te verilen grafiğin denkleminde A değeri 1,7483, B değeri ise 12,229 olarak okunmuştur.

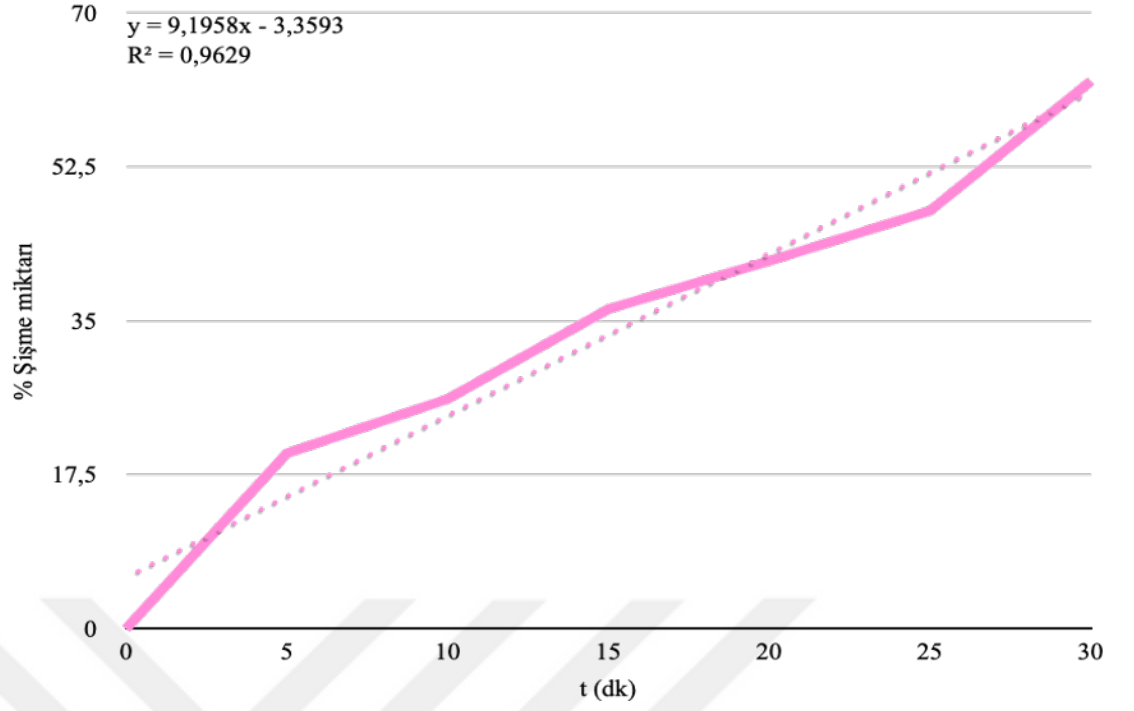


Şekil 4.35. KN482 %S-t grafiği

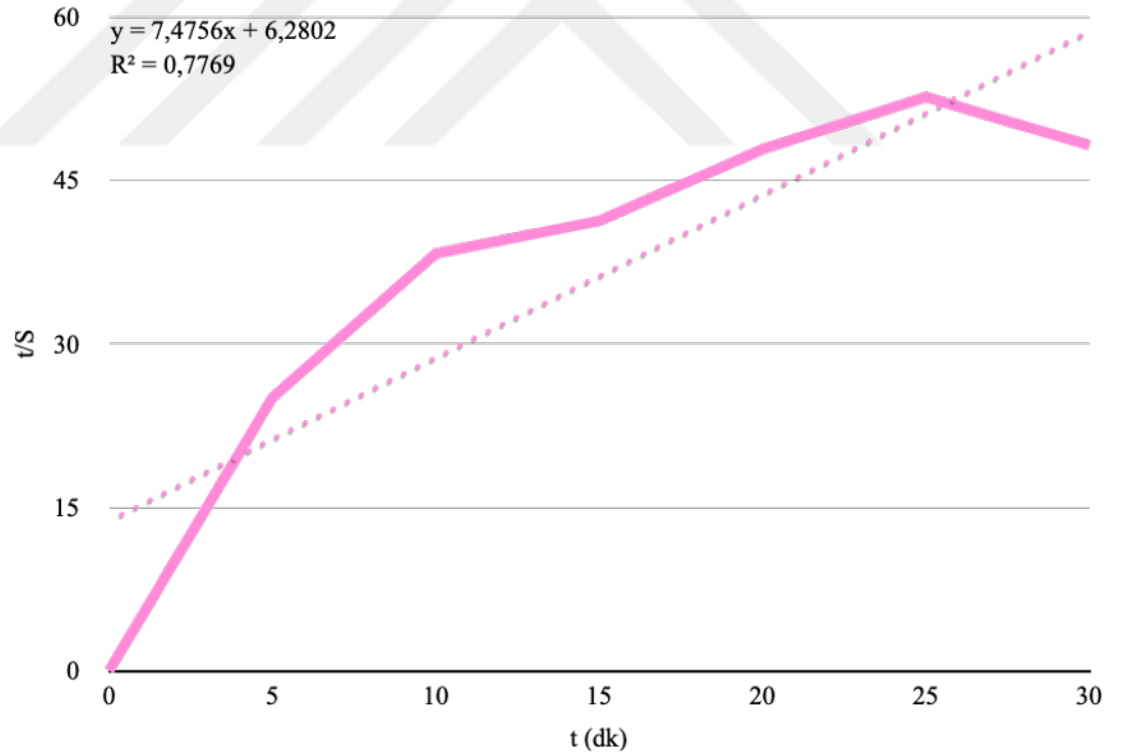


Şekil 4.36. KN482 t/S-t grafiği

t/S-t grafiğinin denkleminde okunan değerler Eşitlik 3.4'te yerine koyularak A ve B değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.36'da verilen grafiğin denkleminde A değeri 6,998, B değeri ise 11,374 olarak okunmuştur.

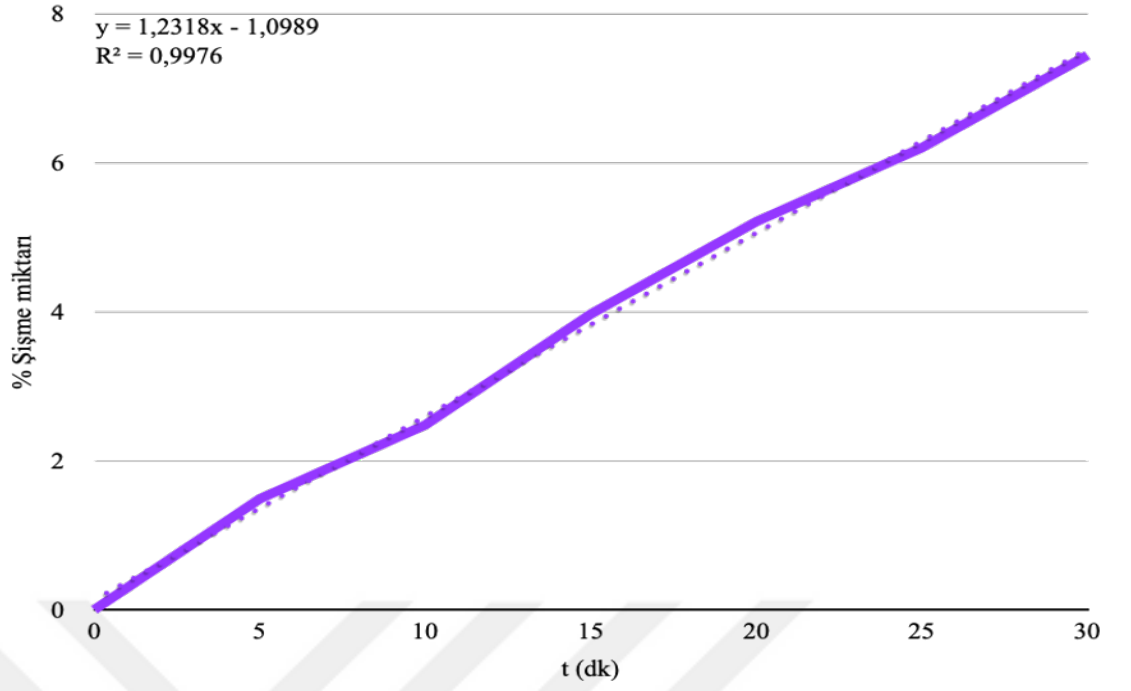


Şekil 4.37. KT482 %S-t grafiği

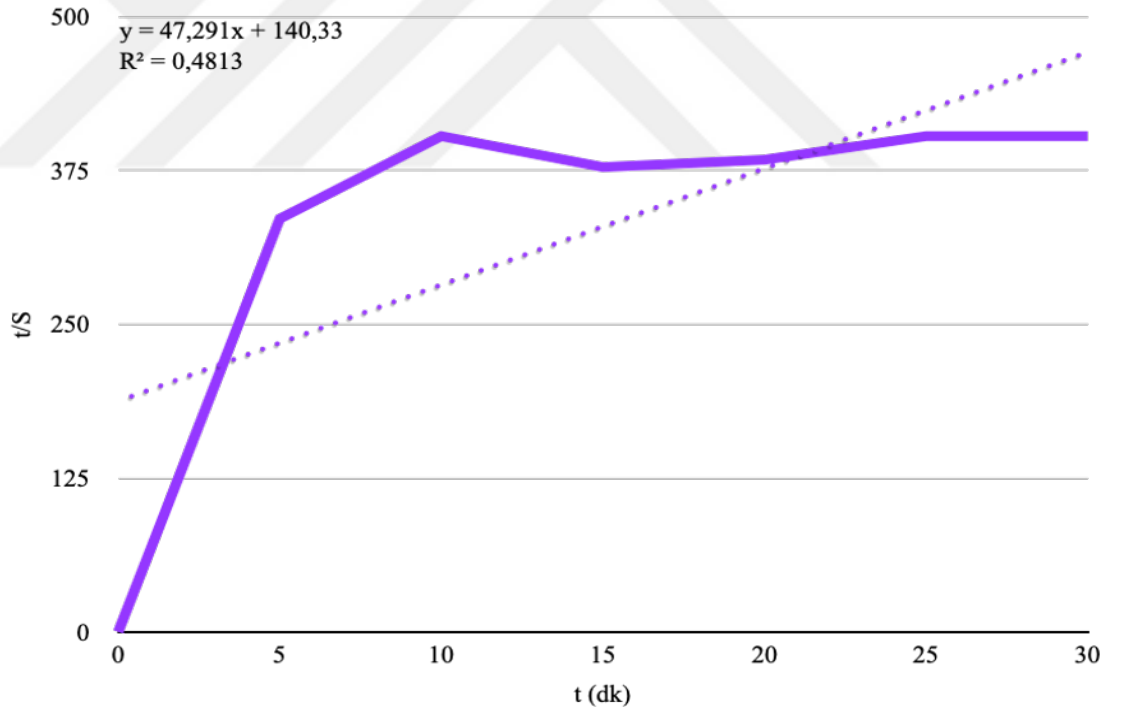


Şekil 4.38. KT482 t/S-t grafiği

t/S-t grafiğinin denkleminde okunan değerler Eşitlik 3.4'te yerine koyularak A ve B değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.38'de verilen grafiğin denkleminde A değeri 6,2802, B değeri ise 7,4756 olarak okunmuştur.



Şekil 4.39. TKN211 %S-t grafiği



Şekil 4.40. TKN211 t/S-t grafiği

t/S-t grafiğinin denkleminde okunan değerler Eşitlik 3.4'te yerine koyularak A ve B değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.40'ta verilen grafiğin denkleminde A değeri 140,33, B değeri ise 47,291 olarak okunmuştur.

Şişme kinetiğine ait parametrelerden dengede su içeriği (DSİ) Eşitlik 3.2 ile, şişme hız sabiti (k_s) Eşitlik 3.5 ile hesaplanmış, A ve B değerleri ise grafikten okunmuştur. Bu değerler Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Şişme kinetiği parametreleri

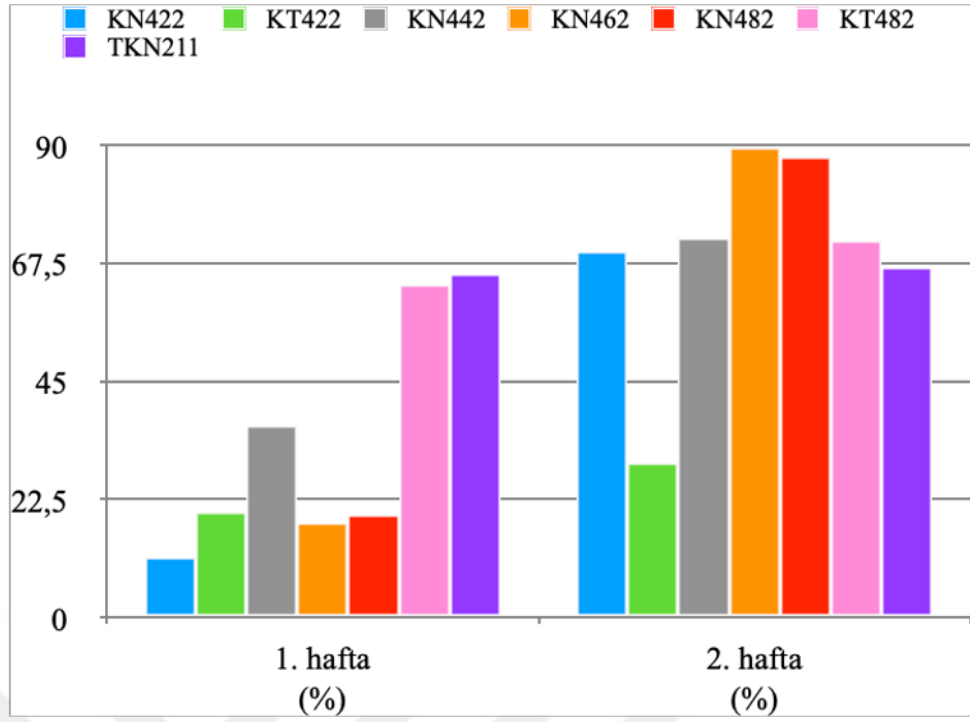
Polimer Kodu	DSİ (g)	k_s (g/dk)	A (dk/g ²)	B (g ⁻¹)
KN422	0,0888	0,016	21,342	35,985
KT422	0,069	0,006	7,2855	33,512
KN442	0,0432	0,005	2,6806	22,91
KN462	0,0735	0,011	1,7483	12,229
KN482	0,1089	0,054	6,998	11,374
KT482	0,0945	350,96	6,2802	7,4756
TKN211	0,0463	0,062	140,33	47,291

4.6. Biyoparçalanma Testi

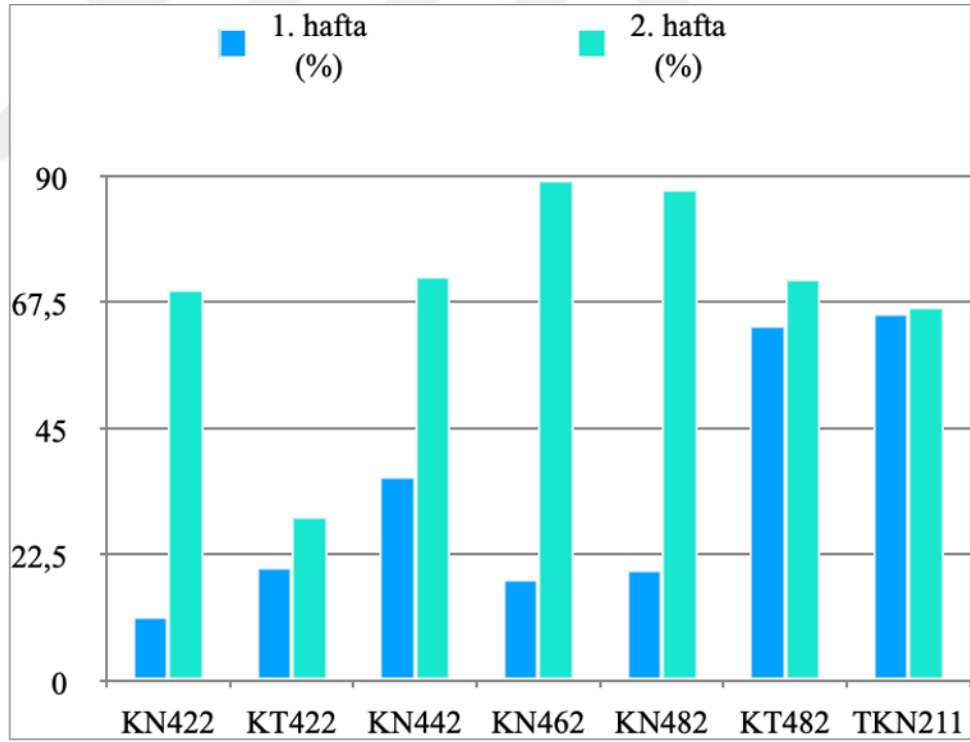
Tampon fosfat tuz çözeltisinde 1 hafta bekletilen poliüretan filmlerinde gerçekleşen kütle kayıpları Tablo 4.7 ve Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de verilmiştir.

Tablo 4.7. Poliüretan filmlerin biyoparçalanma oranları (%)

Polimer Kodu	1 hafta (%)	2 hafta (%)
KN422	11,42	69,68
KT422	20,18	29,34
KN442	36,42	72,14
KN462	18,16	89,34
KN482	19,66	87,68
KT482	63,39	71,61
TKN211	65,47	66,59



Şekil 4.41. Biyoparçalanma verilerinin 1. ve 2. hafta verileri



Şekil 4.42. Polimerlerin bir hafta aryla biyoparçalanma yüzdeleri

Tampon fosfat tuz çözeltisinde yapılan biyoparçalanma testine göre 1 hafta sonucunda en fazla kütle kaybına TKN211 kodlu poliüretan, en az kütle kaybına ise KN422 kodlu poliüretan filmin uğradığı belirlenmiştir. 2 haftalık sonuçlar değerlendirildiğinde ise en fazla kütle kaybına uğrayan KN462 kodlu poliüretan, en az kütle kaybına uğrayan ise KT422 kodlu poliüretan filmin uğradığı belirlenmiştir. Polimerler kendi içlerinde değerlendirildiğinde ise bir hafta arayla kütle kaybını en fazla arttıranın KN462 kodlu poliüretan film olduğu, en az arttıranın ise TKN211 kodlu poliüretan film olduğu tespit edilmiştir.

4.7. Polimer Film Kalınlıkları

Mikrometre ile yapılan polimer filmleri ölçüm sonuçları Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8. Polimer film kalınlıkları (mm)

Polimer Kodu	Polimer Kalınlığı (mm)
KN422	1,100
KT422	1,126
KN442	1,002
KN462	1,173
KN482	1,165
KT482	1,148
TKN211	0,591

4.8. Polimer Filmlerin İletkenliği

Polimer filmlerin elektrik iletkenliğini tespit etmek amacıyla multimetre ile ölçümler yapılmıştır. Ölçümler sonucunda polimerlerin iletken olmadığı tespit edilmiştir.

5. SONUÇ

Polimerler, günlük hayatta birbirinden farklı alanlarda karşılaşılan materyallerdir. Bu çeşitli kullanım alanları sonucunda buralardan çıkan atıkların miktarı da oldukça fazla olmaktadır. Polimerlerin hammaddesine bağlı olarak atıkların çevreye verdiği zarar da canlı yaşamı için tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle polimerler hammaddeleri için yeşil, ekonomik ve ulaşılabilir alternatifler oluşturmak gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bitkilerin zengin içeriği ve hemen hemen her bitkinin yağının olması bu alanda kullanılabilirliği konusunda merak uyandırmaktadır. Bu yüzden yapılan tez çalışmasında bu zamana kadar üzerinde bu şekilde bir çalışma yapılmamış olan iki bitkinin tohum yağları kullanılarak doğaya bırakıldığında kendiliğinden parçalanan ve çok kısa zaman içinde tamamen yok olan polimerlerin sentezi hedeflenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında, kenevir tohumu yağı ve keten tohumu yağı kullanılarak biyobozunur poliüretan filmlerin sentezi ve karakterizasyonları yapılmıştır.

Sentezin ilk adımında iki yağ da aynı kimyasallar kullanılarak epoksi yağlara dönüştürülmüştür. İkinci adımda, epoksi yağlara farklı miktarlarda PEG eklenmiş ve sabit miktarda $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ eklenmiş ve hidroksile yağlar elde edilmiştir. Bu adımda farklı renkli polimer film sentezlemek için PEG ile farklı katalizörün (Tin(II) 2-etilheksanoat) kullanıldığı bir formülasyon da denenmiştir. Son adımda ise hidroksile yağların kütlece %10'u kadar TDI eklenmesiyle elde edilen karışım vakum etüvde kurutulmuş ve biyobozunur poliüretan filmler elde edilmiştir. Sentezlenen 11 polimer filmde 7 tanesi başarılı olmuş, istenildiği gibi esnek, yumuşak polimer filmler elde edilmiştir. Başarısız olan 4 polimer dikkate alındığında, 3 tanesinin keten tohumu yağı bazlı, 1 tanesinin ise kenevir tohumu yağı bazlı olduğu tespit edilmiştir. Buradan poliüretan film üretiminde kenevir tohumu yağının daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

Epoksi kenevir ve keten tohumu yağlarının FT-IR spektrumları incelendiğinde 723 cm^{-1} dalga boyunda görülen epoksit grubu epoksi yağların yapısını doğrulamaktadır.

Poliüretan filmlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde üretan bağı kaynaklı $\text{C}=\text{O}$ piki ve PEG'den kaynaklanan $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ pikleri gözlenmiştir.

Poliüretan filmlere yapılan şişme testlerinden elde edilen sonuca göre yapıdaki PEG miktarı azaldıkça şişme oranı da azalmaktadır. Şişme oranının fazla olması yapıda bulunan çapraz bağ oluşumunun az olduğunu göstermektedir. Buna göre yapısında çapraz bağ oluşumunun en az olduğu poliüretan film TKN211, en fazla olan ise KN482 kodlu poliüretanlardır.

Biyobozunur polimer filmlere 2 hafta boyunca fosfat tampon tuz çözeltisinde biyoparçalanma analizi uygulanmıştır. Bu analizde fosfat tampon tuz kullanılmasının nedeni polimer filmler için en iyi çözücülerden biri olmasıdır (Canbolat vd., 2021). Elde edilen sonuçlara göre 1. haftada en fazla parçalanan TKN211, en az parçalanan KN422 kodlu polimerlerken, 2. haftada parçalanma oranını en az arttıran KT422, en fazla arttıran ise KN462 kodlu polimer film olmuştur. En fazla parçalananın TKN211 kodlu polimerin olmasının en büyük nedeni film kalınlığıdır. Analiz sonucunda biyobozunur filmlerin doğaya zarar vermeyecek şekilde kısa zamanda kolayca parçalandığı görülmüştür.

Multimetre kullanılarak iletkenliğine bakılan polimer filmlerin elektrik geçirmediği gözlemlenmiştir.

Polimer filmlerin TGA analizlerinde materyallerin 428-766 °C arasında tamamen bozundukları belirlenmiştir. Kenevir tohumu yağı yaklaşık 165 °C’de, keten tohumu yağı ise yaklaşık 110 °C’de bozunmaktadır. Polimerlerin TGA analizinde yapılarının üç ya da dört kütleli bozunma yaşandığı tespit edilmiştir. Analiz sırasında 80-170 °C aralığında nem, su ve yağ moleküllerinin bozunması gerçekleşmektedir.

DSC analizinde sentezlenen polimer filmler için T_g sıcaklıkları okuması yapılmıştır. Bazı polimer filmlerin iki tane T_g sıcaklığı okunmuştur. Bunun sebebi yapıda hidrofilik ve hidrofobik grupların bulunmasıdır. Yapılan literatür taramasında bulunan bitkisel yağ kaynaklı poliüretan sentezi çalışmaları ile T_g sıcaklıkları karşılaştırıldığında kenevir ve keten tohumu yağı bazlı poliüretan filmlerin daha yüksek sıcaklıklara ulaştığı gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak; bitkisel kaynaklar olan kenevir tohumu ve keten tohumu yağı kullanılarak biyobozunur poliüretan filmler sentezlenmiştir. Endüstride çeşitli alanlarda petrokimya materyalleri ile üretilmiş poliüretanlar kullanılmaktadır. Sentezlenen biyokaynaklı poliüretan filmler biyobozunur özellikte olması, daha ekonomik olması, bu alanda bu zamana kadar değerlendirilmemiş, üzerine çalışma

yapılmamış kenevir tohumu yağı kullanılmış olması gibi avantajlara sahiptir. Üzerinde yapılacak iyileştirmelere de olanak sağlayan bir yapıda olması gelecekte kullanım alanları açısından çeşitlilik sağlamaktadır. Elektrik iletmediği için bu alanda yalıtım için kullanılması, sert elastoplastik kauçukların yapımında kullanılması ve endüstrinin diğer alanlarında da biyobozunur bir alternatif olarak yer bulabileceği düşünülmektedir. Kullanılacak yerlere bağlı olarak yapılarını sağlamlaştırmak, suya dayanımını arttırmak için eklemeler yapılarak yeni kompozitler elde edileceği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra biyobozunur polimerler filmlerin antibakteriyel özelliğe sahip olup olmadığı tespit edilerek kullanım alanına göre bu konuda eklemeler yapılabileceği düşünülmektedir. Bitkisel yağlardan biyobozunur polimer sentezi konusunda çalışmalar artarak devam etmektedir.



KAYNAKLAR

- Abbasi, A. et al. (2019). Copolymerization of vegetable oils and bio-based monomers with elemental sulfur: A new promising route for bio-based polymers. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 13, 100158.
- Abedi, E., and Sahari, M. A. (2014). Long-chain polyunsaturated fatty acid sources and evaluation of their nutritional and functional properties. *Food Science & Nutrition*, 2 (5), 443–463. <https://doi.org/10.1002/fsn3.121>
- Addis, C. C., Koh, R. S., and Gordon, M. B. (2020). Preparation and characterization of a bio-based polymeric wood adhesive derived from linseed oil. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 102, 102655.
- Adekunle, K. F. (2015). A review of vegetable oil-based polymers: synthesis and applications. *Open J. Polym. Chem.* 5, 34–40.
- Ali, A. et al. (2023). Eco-friendly biodegradable polyurethane based coating for antibacterial and antifouling performance. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 54, 80-88.
- Amiri-Rigi, A., Pillai, S. K., and Emmambux, M. N. (2023). Development of hemp seed oil nanoemulsions loaded with ascorbyl palmitate: Effect of operational parameters, emulsifiers, and wall materials. *Food Chemistry*, 400, 134052.
- Araujo, T. R. et al. (2023). Conventional lignin functionalization for polyurethane applications and a future vision in the use of enzymes as an alternative method. *European Polymer Journal*, 111934.
- Callaway, J. C. (2004). Hempseed as a nutritional resource: An overview. *Euphytica*, 140 (1-2) 65–72.
- Canbolat, D. vd. (2021). Artvin Şavşat Yöresi Propolisinin Farklı Sıcaklıklardaki PBS’li Ekstraktlarının Antioksidan Özelliklerinin ve Eritrosit Hemoliz İnhibisyonu Üzerine Etkisinin Araştırılması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi* , 24 (3) , 464-472 . DOI: 10.18016/ksutarimdog.vi.765838
- Chandra R., and Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in polymer science*, 23(7), 1273-1335.
- Clark, A. J. et al. (2017). Synthesis and properties of polyesters from waste grapeseed oil: Comparison with soybean and rapeseed oils. *Journal of Polymers and the Environment*, 25, 1-10.
- Crago, M. et al. (2022). The evolution of polyurethane heart valve replacements: how chemistry translates to the clinic. *Materials Today Communications*, 104916.
- Çakmakçı, S., ve Kahyaoglu, D. T. (2012). Yağ asitlerinin sağlık ve beslenme üzerine etkileri. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 133-137.
- Çıtak, C. (2011). Poliüretan hidrojellerinin plazmayla yüzey modifikasyonu ve protein adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- De Haro, J. C. et al. (2019). Biobased polyurethane coatings with high biomass content: Tailored properties by lignin selection. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 11700–11711, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01873>.
- Demir, M. (2019). Bitkisel kökenli poliüretanların elektrolit özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Fan, X. et al. (2023). A cellulose nanocrystals/tung oil-based multifunctional polymer with good mechanical properties, thermal stability, adhesive, self-healing, and recyclable properties. *Industrial Crops and Products*, 197, 116636.

- Głowińska, E., Wolak, W., and Datta, J. (2021). Eco-friendly route for thermoplastic polyurethane elastomers with bio-based hard segments composed of bio-glycol and mixtures of aromatic–aliphatic and aliphatic– aliphatic diisocyanate. *Journal of Polymers and the Environment*. 29:2140-2149. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01992-5>.
- Guan, J. et al. (2004). Biodegradable poly (ether ester urethane) urea elastomers based on poly (ether ester) triblock copolymers and putrescine: synthesis, characterization and cytocompatibility. *Biomaterials*, 25(1), 85-96.
- Guner, F. S, Yagci, Y., and Erciyes, A. T. (2006). Polymers from triglyceride oils. *Prog Polym Sci* 31:633–70.
- Gültekin, G. (2006). Yara örtü malzemesi uygulamaları için yağ asidi temelli poliüretan filmlerin üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Göre, M., ve Kurt, O. (2021) Bitkisel üretimde yeni bir trend: Kenevir. *International Journal of Life Sciences and Biotechnology*, 2021. 4(1): p. 138-157. DOI: 10.38001/ijlsb.789970
- Holub B. J. (2002). Clinical nutrition: 4. Omega-3 fatty acids in cardiovascular care. *Can Med. Assoc. J. (JMAC)* 166(5): 608 - 615.
- House, J. D., Neufeld, J., and Leson, G. (2010). Evaluating the quality of protein from hemp seed (*Cannabis sativa* L.) products through the use of the protein digestibility corrected amino acid score method, *J Agric Food Chem* 58 11801–11807.
- Howard, G. T., (2002). Biodegradation of polyurethane: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, 245-252.
- Innes, J. K., and Calder, P. C. (2020). Marine omega-3 (n-3) fatty acids for cardiovascular health: An update for 2020. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(4), e1362. <https://doi.org/10.3390/ijms21041362>
- Islam, M. R., Beg, M. D. H., and Jamari, S. S. (2014). Development of vegetable-oil-based polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 131 n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.40787>
- Jarzębski, M. et al. (2021). Aesculus hippocastanum L. as a stabilizer in hemp seed oil nanoemulsions for potential biomedical and food applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(2), e887. <https://doi.org/10.3390/ijms22020887>
- Jhala, A. J., and Hall, L. M. (2010). Flax (*Linum usitatissimum* L.): Current uses and future applications. *Aust. J. Basic Appl. Sci* 4, 4304-12.
- Joo, H. et al. (2023). Functionalized thermoplastic polyurethane with tunable tribopolarity and biodegradability for high performance and biodegradable triboelectric nanogenerator. *Sustainable Materials and Technologies*, e00638.
- Kahramanoğlu, İ., ve Usanmaz, S. (2022). Keten tohumu yağı ile zenginleştirilmiş yenilebilir kaplamanın Camarosa çilek çeşidinin meyvelerinin soğukta muhafazası üzerine etkileri. *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3(2), 91-98.
- Karabulut, H. A., ve Yandı, İ. (2006). Su ürünlerindeki omega-3 yağ asitlerinin önemi ve sağlık üzerine etkisi. *Ege Üniv. Su Ürünleri Derg.* 23(1/3): 339- 342.
- Karaca, E., ve Aytaç, S. (2007). Yağ bitkilerinde yağ asitleri kompozisyonu üzerine etki eden faktörler. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 22(1), 123-131.
- Kayahan, M. (2003). *Yağ Kimyası*. ODTÜ Yayıncılık.
- Kayahan, M., (2009, Haziran). “Sağlıklı beslenme açısından trans yağ asitleri”. *II. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu*. Van.

- Kurańska, M. et al. (2019). Investigation of epoxidation of used cooking oils with homogeneous and heterogeneous catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117615.
- Lee, J. S. et al. (2001). Preparation of wound dressing using hydrogel polyurethane foam, *Trends Biomaterials and Artificial Organs*, 15, 4-6.
- Liang, H. et al. (2018). Bio-based cationic waterborne polyurethanes dispersions prepared from different vegetable oils. *Industrial Crops and Products*, 122, 448-455.
- Li, N. et al. (2022). Effect of high-intensity ultrasonic treatment on the emulsion of hemp seed oil stabilized with hemp seed protein. *Ultrasonics Sonochemistry*, 86, 106021.
- Li, X. et al. (2021). UV LED curable epoxy soybean-oil-based waterborne PUA resin for wood coatings. *Progress in Organic Coatings*, 151, 105942.
- Li, Z., Rabnawaz, M., and Khan, B. (2020). Response surface methodology design for biobased and sustainable coatings for water- and oil-resistant paper. *Appl. Polym. Mater.* 2 (3), 1378–1387.
- Madbouly, S. A. (2023). Novel recycling processes for thermoset polyurethane foams. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 100835.
- Mariotti, N. et al. (2023). Increasing circular and bio-based content of a thermosetting polyurethane for encapsulation of optoelectronic devices: A multivariate investigation. *Journal of Cleaner Production*, 408, 137161.
- Miao, S. D. et al. (2014). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomater* 2014;10:1692–704.
- Miao S., Wang P., Su Z., and Zhang S. (2014). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 10, 1692–1704.
- Mikulec, A. et al. (2019). Hemp flour as a valuable component for enriching physicochemical and antioxidant properties of wheat bread. *LWT-Food Sci. Technol.* 102, 164–172.
- Montserrat-de la Paz, S. et al. (2014). Hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil: Analytical and phytochemical characterization of the unsaponifiable fraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(5), 1105–1110. <https://doi.org/10.1021/jf404278q>
- Mosiewicki, M. A., and Aranguren, M. I. (2013). A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *European Polymer Journal*, 49(6), 1243-1256.
- Mudhaffar, B., and Salmon, J. (2010). Epoxidation of vegetable oils and fatty acids: Catalysts, methods and advantages, *Journal of Applied Sciences* 10 (15) 1545–1553, <https://doi.org/10.3923/jas.2010.1545.1553>.
- Mukherjee, C. et al. (2023). Recent advances in biodegradable polymers—properties, applications and future prospects. *European Polymer Journal*, 112068.
- Nas, S., Gökalp, Y. H., ve Ünsal, M. (2001). *Bitkisel yağ teknolojisi*. Denizli: Pamukkale Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Matbaası.
- Olca, İ. vd. (2012). Yeni doğanda beyin gelişimi ve omega-3 yağ asitleri. *Danone Enstitüsü Türkiye Derneği, Sağlık İçin Beslenme*.
- Özdemir, A. (2019). Bitkisel yağ bazlı poliakrilamit ve bitkisel yağ bazlı polimetakrilamit kriyojellerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur.
- Paciorek-Sadowska, J. et al. (2018). *Oenothera biennis* seed oil as an alternative raw material for production of bio-polyol for rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. *Ind. Crops Prod.* 126, 208e217. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.019>.

- Paraskar, P. M., Prabhudesai, M. S., and Kulkarni, R. D. (2020). Synthesis and characterizations of air-cured polyurethane coatings from vegetable oils and itaconic acid. *Reactive and Functional Polymers*, 156, 104734.
- Petrović, Z. S. (2008). Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews*, 48(1), 109-155.
- Prociak, A. et al. (2018). Effect of bio-polyols with different chemical structures on foaming of polyurethane systems and foam properties. *Ind. Crops Prod.* 120, 262e270. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.046>
- Ramírez, L. M. et al. (2022). Epoxidation of used cooking oils: Kinetic modeling and reaction optimization. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 176, 108963.
- Rapa, M. et al. (2019). Hempseed oil quality parameters: optimization of sustainable methods by miniaturization. *Sustainability* 11 (11), 3104.
- Samur, F. G. (2006). *Kalp damar hastalıklarında Beslenme*. Samur G. F. (ed.). Ankara: T.C. Sağlık Bakanlığı yayınları
- Sayılğan, A. (2015). Bitkisel yağlardan polimerize olabilen monomer sentez ve polimerleşmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova.
- Shahidi, F., and Ambigaipalan, P. (2018). Omega-3 polyunsaturated fatty acids and their health benefits. *Annual Review of Food Science and Technology*, 9(1), 345–381. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-111317-095850>
- Shen, Y. et al. (2019). Synthesis and characterization of vegetable oil based polyurethanes with tunable thermomechanical performance. *Industrial crops and products*, 140, 111711.
- Siano, F. et al. (2019). Comparative study of chemical, bio- chemical characteristic and ATR-FTIR analysis of seeds, oil and flour of the edible fedora cultivar Hemp (*Canna- bis sativa* L.). *Molecules*, 24 (1), 83.
- Sudarshan, G. P. et. al. (2017). QTL mapping and molecular characterization of the classical *D* locus controlling seed and flower color in *Linum usitatissimum* (flax). *Scientific Reports* 7, 15751. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11565-7>
- Şahingöz, S. A. (2007). Omega-3 yağ asitlerinin insan sağlığına etkileri. *Gazi Üniv. Endüstriyel Sanatlar Eğitim Fak. Derg.* 21: 1-13.
- Tura, M. et al. (2022). Changes in the composition of a cold-pressed hemp seed oil during three months of storage. *Journal of Food Composition and Analysis*, 106, 104270.
- Uddin, A. et al. (2019). Encapsulation of organic and perovskite solar cells: a review. *Coatings* 9, 1–17. <https://doi.org/10.3390/coatings9020065>.
- Üstü, Y., ve Keskin, A. (2019). Keten tohumunun tıbbi kullanımı. *Ankara Medical Journal*, 19(3), 665-669.
- Vijayan, S. P., Aparna, S., and Sahoo, S. K. (2023). Effect of Beeswax on hydrophobicity, moisture resistance and transparency of UV curable linseed oil based coating for compostable paper packaging. *Industrial Crops and Products*, 197, 116645.
- Vroman, I., and Tighzert, L. (2009). Biodegradable polymers. *Materials*, 2(2), 307-344.
- Wang, T. et al. (2021). Effect of ultrasound on the preparation of soy protein isolate-maltodextrin embedded hemp seed oil microcapsules and the establishment of oxidation kinetics models, *Ultrasonics Sonochemistry* 77 (2021), 105700.

- Wang, W. et al. (2023). Biodegradable starch-based packaging films incorporated with polyurethane-encapsulated essential-oil microcapsules for sustained food preservation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 235, 123889.
- Wu, Z. et al. (2023). Preparation of biodegradable recycled fiber composite film using lignin-based polyurethane emulsion as strength agent. *Industrial Crops and Products*, 197, 116512.
- Xu, C., and Hong, Y. (2022). Rational design of biodegradable thermoplastic polyurethanes for tissue repair. *Bioactive Materials*, 15, 250-271.
- Yang, X. et al. (2021). Recyclable non-isocyanate polyurethanes containing a dynamic covalent network derived from epoxy soybean oil and CO₂. *Mater. Chem. Front.* 5 (16), 6160–6170. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115509>.
- Yıldız, B. (2016). Poliüretanlar için yeni fonksiyonel polioller. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zhang, C. et al. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Prog. Polym. Sci.* 71, 91–143. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>
- Zhang, C. et al. (2022). From plant phenols to novel bio-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 125, 101473.

ÖZ GEÇMİŞ

Almila İrem MAĞDEN, Vezirköprü Hatice Kemal KAYALIOĞLU Fen Lisesi’ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünden 22.06.2020 tarihinde mezun oldu. 2020 yılında OMÜ LEE Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi.

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0009-0007-9112-8980

Yayınlar:

1. Mağden A. İ., Geyikçi F., (2023). “Keten ve Kenevirden Elde Edilen Bileşenlerin Biyomedikal Alanda Kullanımı”. Ayşe Çevirme (ed.). *Tıp ve Sağlık Bilimlerinde Yenilikçi Yaklaşımlar*. (s. 7-28). İstanbul: Güven Plus