

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OTOOKSİDE HİNT YAĞI VE RİSİNOLEİK ASİT KULLANARAK STİREN VE
ε-KAPROLAKTONUN BLOK/GRAFT KOPOLİMERLEŞMESİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELİKE EREN

EYLÜL 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OTOOKSİDE HİNT YAĞI VE RİSİNOLEİK ASİT KULLANARAK STİREN VE
ε-KAROLAKTONUN BLOK/GRAFT KOPOLİMERLEŞMESİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melike EREN

DANIŞMAN: Prof. Dr. Baki HAZER

ZONGULDAK

Eylül 2019

KABUL:

Melike EREN tarafından hazırlanan “ Otookside Hint Yağı ve Risinoleik Asit Kullanarak Stiren ve ϵ -kaprolaktonun Blok/Graft Kopolimerleşmesinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 10/09/2019

Danışman: Prof. Dr. Baki HAZER

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



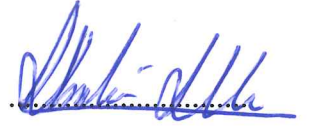
Üye : Doç. Dr. Burak ÇOBAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye : Doç. Dr. Abdülkadir ALLI

Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

....../....../2019



Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Melike EREN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OTOOKSİDE HİNT YAĞI VE RİSİNOLEİK ASİT KULLANARAK STİREN VE ε-KAPROLAKTONUN BLOK/GRAFT KOPOLİMERLEŞMESİNİN İNCELENMESİ

Melike EREN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Eylül 2019, 87 sayfa

Bu çalışmada yeni biyobozunur graft kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla hint yağı ve risinoleik asit oda sıcaklığında güneş ışığı altında havanın oksijenine maruz bırakılarak otooksidasyona uğratılmıştır. Böylece stiren polimerizasyonunda kullanılmak üzere makroperoksit başlatıcılar elde edilmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında makroperoksit başlatıcılar serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle stireni polimerleştirerek graft kopolimer serisi elde edilmiştir. Elde edilen graft kopolimerler ε-kaprolakton ile reaksiyona sokularak halka açılma polimerizasyonu yoluyla çok bloklu graft kopolimerler sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında halka açılma polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu aynı anda kullanılmıştır. Perokside hint yağında karboksil asit grubu ve peroksit grubu

ÖZET (devam ediyor)

bulunmaktadır. Karboksil asit grupları ϵ -kaprolaktonu halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirirken, peroksit grupları da stireni serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirir.

Çalışmanın son kısmında ise risinoleik asitin –OH uçlarına polietilen glikol (PEG) takılarak PEG türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerler GPC, NMR, FT-IR, DSC teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hint yağı, risinoleik asit, makroperoksit başlatıcı, ϵ -kaprolakton, polietilen glikol, serbest radikal polimerizasyonu, halka açılma polimerizasyonu.

Bilim Kodu: 405.04.02

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF BLOCK/GRAFT COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND ε-CAPROLACTONE USING CASTOR OIL AND RICINOLEIC ACID

Melike EREN

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

Thesis Advisor: Prof. Dr. Baki HAZER

September 2019, 87 pages

In this work, the synthesis and characterization of new biodegradable graft copolymers have been studied. For this purpose, castor oil and ricinoleic acid were exposed to the oxygen of the air in the sunlight at room temperature. Thus, macroperoxide initiators were obtained for use in styrene polymerization.

In the first part of the study, macroperoxide initiators polymerized styrene by free radical polymerization method to obtain graft copolymer series. The obtained graft copolymers were reacted with ε-caprolactone to cause ring opening polymerization. Thus, multi-block graft copolymers were synthesized.

In the second part of the study, ring opening polymerization and free radical polymerization were used simultaneously. The peroxidated castor oil contains the carboxyl acid group and the peroxide group. Carboxyl acid groups polymerize ε-caprolactone by ring-opening polymerization, while peroxide groups polymerize styrene by free radical polymerization.

ABSTRACT (continued)

In the last part of the study, PEG derivatives were synthesized by attaching polyethylene glycol (PEG) to the –OH ends of ricinoleic acid. The polymers were characterized by GPC, NMR, FT-IR, DSC techniques.

Keywords: Castor oil, ricinoleic acid, macroperoxide initiator, ϵ -caprolactone, polyethylene glycol, free radical polymerization, ring-opening polymerization.

Science Code: 405.04.02



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca araştırmalarımın gerçekleştirilmesi sırasında akademik bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, kendimi geliştirmemi sağlayan, her konuda bana yol gösteren, sabrını ve desteğini hiç esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Baki HAZER'e,

Çalışmalarım süresince laboratuvar ortamında her konuda yardımlarını gördüğüm, engin bilgileriyle beni aydınlatan hocam Dr. Öğr. Üyesi Atakan TOPRAK'a

Deneyisel çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan laboratuvar arkadaşlarım Roza Hazal KOÇ, Eda ÇİV ve Elif AYYILDIZ'a

Yüksek lisans eğitimim boyunca beraber vakit geçirmekten keyif aldığım, laboratuvar çalışmalarımın daha verimli geçmesini sağlayan, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaş ve meslektaşlarım Bahar CAYMAZ, Engin SAKA, Bahruz ABULHASANOV, Sedef ŞENTÜRK ve Gözde DURSUN'a

Bu zorlu süreçte bir an olsun beni yalnız bırakmayan, yoğun çalışmalarım sırasında sabır ve hoşgörüsüyle her zaman desteğini hissettiğim nişanlım Hüseyin KORKMAZ'a

Her zaman her koşulda beni destekleyen, tüm zorluklara rağmen bugünlere gelmemde emekleri olan ailem Birgül EREN, Çiğdem Eren BEYAZOĞLU ve Zafer EREN'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
 BÖLÜM 1 GİRİŞ	 1
 1.1 POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI VE MOLEKÜL AĞIRLIĞI DAĞILIMI	 2
1.1.1 Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)	2
1.1.2 Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (M_w)	3
1.1.3 Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (M_v)	3
1.2 POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ	4
1.2.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu	4
1.2.2 Katılma Polimerizasyonu	4
1.2.2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu	5
1.2.2.2 İyonik Polimerizasyon.....	5
1.2.3 Yaşayan / Kontrollü Radikal Polimerizasyonu	6
1.2.3.1 Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP).....	7
1.2.3.2 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	8
1.2.3.3 Tersinir Katımlı – Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)	9
1.2.4 Halka Açılma Polimerizasyonu	10
1.3 BİTKİSEL YAĞLAR	11

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa
1.3.1 Yağ ve Yağ Asitlerinin Ootooksidasyonu	13
1.3.2 Hint Yağı.....	19
1.3.2.1 Hint Yağının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	20
1.3.2.2 Hint Yağında Bulunan Yağ Asitlerinin Özellikleri	21
1.3.2.2.1 Risinoleik Asit	21
1.3.2.2.2 Linoleik Asit	22
1.3.2.2.3 Oleik Asit.....	22
1.3.2.2.4 Stearik Asit	23
1.3.2.2.5 Palmitik Asit	23
1.3.2.2.6 Linolenik Asit	23
1.3.2.3 Hint Yağının kullanım Alanları.....	24
 BÖLÜM 2 MATERYAL VE METOD.....	25
 2.1 KULLANILAN KİMYASALLAR	25
2.2 KULANILAN CİHAZLAR	25
2.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi (NMR).....	26
2.2.2 Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	26
2.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	26
2.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	26
2.2.5 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	26
2.2.6 Vakumlu Etüv	27
2.2.7 Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı ve Kontak Termometre	27
2.2.8 Dijital Hassas Terazı	27
2.3 DENEYLERİN YAPILIŞI	27
2.3.1 Hint Yağı ve Risinoleik Asidin Ootooksidasyonu.....	27
2.3.2 Ootokside Yağ/Yağ Asitlerinin Peroksijen Analizleri.....	28
2.3.3 Ootokside Polimerik Hint Yağının Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu (PSC)	29
2.3.3.1 Polimerizasyon Zamanları Değıştirilerek Ootokside Hint Yağının Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu ve Kinetiğinin İncelenmesi.....	29

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

2.3.4 Ootokside Polimerik Risinoleik Asit Makroperoksit Başlatıcısının Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu (PSrici).....	30
2.3.4.1 Polimerizasyon Zamanları Değiştirilerek Risinolik Asitin Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu ve Kinetiğinin İncelenmesi	30
2.3.5 PSrici Graft Kopolimerlerinin PEG Türevlerinin Sentezi (PSrici-PEG).....	31
2.3.6 PSC Kullanılarak $\square$ -kaprolaktonun İki Adımda Halka Açılma Polimerizasyonu (PSC-CL)	31
2.3.7 One-Pot Yöntemiyle PSC-CL Graft Kopolimer Sentezi	32
2.3.8 Elde Edilen Graft Kopolimerlerin GPC Analizleri İçin Hazırlanması	32
2.3.9 Elde Edilen Graft Kopolimerlerin Film Yapılarının Hazırlanması.....	32
 BÖLÜM 3 SONUÇLAR	35
 3.1 HİNT YAĞI VE RİSİNOLEİK ASİTİN OTOOKSİDASYONU (Prici ve Pcast)	35
3.2 PSC GRAFT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI	41
3.2.1 PSC Graft Kopolimerizasyonunun Kinetiğinin Hesaplanması	42
3.3 PSrici GRAFT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI....	43
3.3.1 PSrici Graft Kopolimerizasyonunun Kinetiğinin Hesaplanması	44
3.4 PSrici GRAFT KOPOLİMERLERİNİN PEG TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI.....	45
3.5 HALKA AÇILMA POLİMERİZAYONUyla PSC-CL GRAFT KOPOLİMER SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI	46
3.6 ONE-POT YÖNTEMİYLE PSC-CL SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI	48
3.7 SONUÇ.....	50
 KAYNAKLAR.....	51
 EK AÇIKLAMALAR	57
 ÖZGEÇMİŞ	87



ŞEKİLLER DİZİNİ

No	Sayfa
Şekil 1.1 Diol ve dikarboksilik asitin kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester eldesi.	4
Şekil 1.2 Serbest radikal polimerizasyonu.	5
Şekil 1.3 Yaşayan / kontrollü radikal polimerizasyon tekniğinin genel mekanizması ve tersinir mekanizması.	7
Şekil 1.4 NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması.	8
Şekil 1.5 ATRP'nin genel mekanizması.	8
Şekil 1.6 ATRP'de ki temel reaksiyonlar.	9
Şekil 1.7 RAFT polimerizasyon mekanizması.	10
Şekil 1.8 Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.	10
Şekil 1.9 ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu.	11
Şekil 1.11 Trigliserit sentezi.	12
Şekil 1.1 Trigliserit yağlara dayanan polimerlerin yaşam döngüsü.	12
Şekil 1.12 Yağ asidi zincir çeşitleri; (a) doymuş, (b) doymamış, (c) izole, (d) konjuge.	13
Şekil 1.13 Yağ asidi esterlerinin otooksidasyon açısından reaktiviteleri.	13
Şekil 1.14 Keten tohumu yağının otooksidasyonu ve graft kopolimerizasyonu.	14
Şekil 1.15 Soya yağının otooksidasyonu.	15
Şekil 1.16 Linoleik asitin otooksidasyonu ve S, MMA, nBMA ile kopolimerizasyonu.	15
Şekil 1.17 Polimerik soya yağından NIPAM ve PPG kullanılarak graft kopolimer eldesi.	16
Şekil 1.18 Otookside linolenik asitin NIPAM kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi (R1: C ₅ H ₁₁ , R3: (CH ₂) ₄ COOH).	17
Şekil 1.19 Otookside linoleik asitin NIPAM kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi (R ₁ : C ₅ H ₁₁ , R ₂ : (CH ₂) ₇ COOH).	18
Şekil 1.20 PLina ile başlatılan stiren ve ε-CL'un one-pot yöntemi ile polimerizasyonu (R ₁ : C ₅ H ₁₁ , R ₂ : (CH ₂) ₇ COOH).	19
Şekil 1.21 Hint yağının kimyasal yapısı.	20
Şekil 1.22 Risinoleik asitin kimyasal yapısı.	22
Şekil 1.23 Linoleik asitin kimyasal yapısı.	22
Şekil 1.24 Oleik asitin kimyasal yapısı.	23
Şekil 1.25 Stearik asitin kimyasal yapısı.	23
Şekil 1.26 Palmitik asitin kimyasal yapısı.	23
Şekil 1.27 Linolenik asitin kimyasal yapısı.	24
Şekil 2.1 Otooksidasyona uğratılmış hint yağının reaksiyon şeması.	28
Şekil 2.2 Otooksidasyona uğratılmış risinoleik asidin reaksiyon şeması.	28
Şekil 2.3 Otookside polimerik hint yağının stiren ile graft kopolimerizasyonu.	29
Şekil 2.4 Otookside polimerik risinoleik asitin stiren ile graft kopolimerizasyon şeması.	30
Şekil 2.5 PSrici graft kopolimerinin PEG ile sentezi.	31
Şekil 2.6 PSC-CL sentezinin reaksiyon şeması.	32

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 3.1 Pcast ^{5m} GPC Kromatografisi.....	36
Şekil 3.2 Prici ^{5m} GPC Kromatografisi.....	36
Şekil 3.3 Prici ^{5m} ve Pcast ^{5m} makroperoksitlerin DSC termogramları.....	37
Şekil 3.4 Cast ve Pcast ^{5m} 'e ait ¹ H NMR spektrumları: (a) Cast, (b) Pcast ^{5m}	38
Şekil 3.5 Rici ve Prici ^{5m} 'e ait ¹ H NMR spektrumları: (a) Rici, (b) Prici ^{5m}	39
Şekil 3.6 Makroperoksit başlatıcıların ¹ H NMR Spektrumları: (a) Prici ^{5m} , (b) Pcast ^{5m}	39
Şekil 3.7 Hint yağı ve otookside hint yağının FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 3.8 Risinoleik asit ve otookside risinoleik asitin FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 3.9 Pcast ^{5m} ve Prici ^{5m} başlatıcılarına ait FT-IR spektrumları.....	41
Şekil 3.10 PSC Graft Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları.....	42
Şekil 3.11 PSrici graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.....	44
Şekil 3.12 Prici ^{5m} ve Pcast ^{5m} için polimerizasyon sürelerine karşı Ln[Mo]/[M].....	45
Şekil 3.13 PSrici-PEG graft kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları.....	46
Şekil 3.14 PcastS-CL-2 kopolimerinin ¹ H NMR Spektrumu.....	47
Şekil 3.15 PcastS-CL-1 ve PcastS-CL-2 kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.....	48
Şekil 3.16 PcastS-CL-3 kopolimerinin ¹ H NMR Spektrumu.....	49
Şekil A.1 PSC-1 GPC Analizi.....	57
Şekil A.2 PSC-2 GPC Analizi.....	57
Şekil A.3 PSC-3 GPC Analizi.....	58
Şekil A.4 PSC-4 GPC Analizi.....	58
Şekil A.5 PSC-5 GPC Analizi.....	59
Şekil A.6 PSC-6 GPC Analizi.....	59
Şekil A.7 PSC-7 GPC Analizi.....	60
Şekil A.8 PSC-8 GPC Analizi.....	60
Şekil A.9 PSC-9 GPC Analizi.....	61
Şekil A.10 PSC-10 GPC Analizi.....	61
Şekil A.11 PSC-11 GPC Analizi.....	62
Şekil A.12 PSrici-1 GPC Analizi.....	62
Şekil A.13 PSrici-2 GPC Analizi.....	63
Şekil A.14 PSrici-3 GPC Analizi.....	63
Şekil A.15 PSrici-4 GPC Analizi.....	64
Şekil A.16 PSrici-5 GPC Analizi.....	64
Şekil A.17 PSrici-6 GPC Analizi.....	65
Şekil A.18 PSrici-7 GPC Analizi.....	65
Şekil A.19 PSrici-8 GPC Analizi.....	66
Şekil A.20 PSrici-9 GPC Analizi.....	66
Şekil A.21 PSrici-10 GPC Analizi.....	67
Şekil A.22 PSrici-11 GPC Analizi.....	67
Şekil A.23 PSrici-PEG1-1 GPC Analizi.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil A.24 PSrici-PEG1-2 GPC Analizi	68
Şekil A.25 PSrici-PEG1-3 GPC Analizi	69
Şekil A.26 PSrici-PEG6-4 GPC Analizi	69
Şekil A.27 PSrici-PEG6-5 GPC Analizi	70
Şekil A.28 PSrici-PEG6-6 GPC Analizi	70
Şekil A.29 PcastS-CL-3 GPC Analizi.....	71
Şekil B.1 Pcast ^{5m} FT-IR	72
Şekil B.2 Prici ^{5m} FT-IR	72
Şekil B.3 PSC-1 FT-IR.....	73
Şekil B.4 PSC-2 FT-IR.....	73
Şekil B.5 PSC-3 FT-IR.....	74
Şekil B.6 PSC-4 FT-IR.....	74
Şekil B.7 PSC-5 FT-IR.....	75
Şekil B.8 PSrici-1 FT-IR	75
Şekil B.9 PSrici-2 FT-IR	76
Şekil B.10 PSrici-3 FT-IR	76
Şekil B.11 PSrici-4 FT-IR	77
Şekil B.12 PSrici-5 FT-IR	77
Şekil B.13 PSrici-PEG1-1 FT-IR	78
Şekil B.14 PSrici-PEG1-2 FT-IR	78
Şekil B.15 PSrici-PEG1-3 FT-IR	79
Şekil B.16 PSrici-PEG6-4 FT-IR	79
Şekil B.17 PSrici-PEG6-5 FT-IR	80
Şekil B.18 PSrici-PEG6-6 FT-IR	80
Şekil B.19 PcastS-CL-1 FT-IR.....	81
Şekil B.20 PcastS-CL-2 FT-IR.....	81
Şekil B.21 PcastS-CL-3 FT-IR.....	82
Şekil C.1 Cast ¹ H NMR.....	83
Şekil C.2 Pcast ^{5m} ¹ H NMR.....	83
Şekil C.3 Rici ¹ H NMR.....	83
Şekil C.4 Prici ^{5m} ¹ H NMR.....	84
Şekil C.5 PcastS-CL-2 ¹ H NMR	86
Şekil C.6 PcastS-CL-3 ¹ H NMR	86



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Hint yağının bazı fiziksel özellikleri	20
Çizelge 3.1 Makroperoksit başlatıcılarının molar kütleleri ve polimerizasyon dereceleri.....	36
Çizelge 3.2 Makroperoksit Başlatıcılarının ve Saf Risinoleik Asit ile Hint Yağının Elementel ve İyodometrik Analiz Sonuçları.	37
Çizelge 3.3 PSC polimerizasyonu (95 °C, 4 saat reaksiyon şartlarında).....	41
Çizelge 3.4 PSC polimerizasyonu (95 °C).	42
Çizelge 3.5 PSrici polimerizasyonu (95 °C, 4 saat reaksiyon şartlarında).	43
Çizelge 3.6 PSrici polimerizasyonu (95 °C).....	44
Çizelge 3.7 PSrici-PEG polimerizasyonu (95 °C, 6 saat reaksiyon şartlarında).	45
Çizelge 3.8 Hidroksil uçlu PSC diblok kopolimeri kullanılarak ε-CL'un Halka Açılma Polimerizasyonu (100 °C).....	46
Çizelge 3.9 One-Pot Yöntemiyle PSC-CL Sentezi (95 °C, 4 saat).	48



EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Ek A: GPC Analizleri.....	57
Ek B: FT-IR Analizleri.....	72
Ek C: NMR Analizleri.....	83





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

ε	: Epsilon
M_n	: Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması
M_w	: Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması
M_v	: Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması
π	: Pi
α	: Alfa
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat
% T	: Yüzde Geçirgenlik
Tg	: Camı Geçiş Sıcaklığı
Tm	: Erime Sıcaklığı

KISALTMALAR

AT	: Atom Transfer
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
CL	: Kaprolakton
CTA	: Zincir Transfer Ajanı
DC	: Ayrışma-Birleşme
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DT	: Zincir Transfer
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
LCST	: Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı
NMP	: Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi
Pcast	: Polimerik Castor Yağı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

PCL	: Polikaprolakton
PDI	: Polidispersite İndeksi
PEG	: Polietilen Glikol
Prici	: Polirisinoleik Asit
PSC	: Polistiren Castor Yağı
PSrici	: Polistiren Risinoleik Asit
RAFT	: Tersinir Katılnalı-Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran
TMS	: Tetrametilsilan

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler, monomer adı verilen küçük moleküllerin birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir.

Büyük miktarlarda ki monomer ihtiyacı petrol endüstrisine dayanmaktadır. Petrole dayalı ve biyobozunur olmayan polimerik malzemeler, birçok çevre sorununu da ortaya çıkarmaktadır. Petrol kaynaklarının kısıtlı olması ve çevreye verdikleri zararlardan dolayı bunlara alternatif olarak yenilenebilir kaynaklar da kullanılmaya başlanmıştır (Can et al. 2006).

Polimer araştırma grubumuz, doymamış bitkisel yağların otooksidasyonu üzerindeki çalışmalarını uzun yıllardır sürdürmektedirler (Hazer 2003). Yağ/yağ asitleri güneş ışığı altında ve havanın oksijeni ile peroksidasyon, epoksidasyon, propoksidasyon yoluyla polimerleştirilebilir. Otooksidasyon yoluyla, iki çift bağ arasındaki hidrojen tutulur ve polimerik yağ/yağ asidi peroksitleri meydana gelir. Bu peroksitler katalizör kullanılmadan vinil monomerleriyle polimerizasyona uğratılır. Birçok yağ ve yağ asidi gibi; hint yağı ve risinoleik asit de blok/graft kopolimerlerini elde etmek için serbest radikal polimerizasyon yönteminde başlatıcı olarak kullanılmışlardır (Hazer and Eren 2019).

Bu çalışmada yeni biyobozunur blok/graft kopolimerler sentezlenmiştir. Bu amaçla çalışmanın ilk kısmında hint yağı ve risinoleik asit havanın oksijenine maruz bırakılarak otooksidasyona uğratılmış ve makroperoksit başlatıcılar elde edilmiştir. Bu başlatıcılar serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle stireni polimerleştirerek graft kopolimerler elde edilmiştir. Elde edilen graft kopolimerler halka açılma polimerizasyon vasıtasıyla, epoksi içeren ϵ -kaprolakton ile reaksiyona sokularak çok bloklu graft kopolimerler sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu bir arada kullanılmıştır. Perokside olmuş hint yağında hem peroksit hem karboksil asit grubu

bulunmaktadır. Aynı anda peroksit grupları stireni polimerleştirirken karboksil asit grupları da ϵ -kaprolakton monomerini halka açılma polimerizasyonu ile tek adımda polimerleştirmiştir. Elde edilen ürünler FT-IR, NMR, GPC, DSC, TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir.

1.1 POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI VE MOLEKÜL AĞIRLIĞI DAĞILIMI

Polimerlerin molekül ağırlığı, fiziksel özelliklerini etkileyen ve kullanım yerlerini belirleyen önemli bir ölçüttür. Genelde 5000-1000 molekül ağırlığını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş, sert malzemelerin yapımında kullanılamazlar. Bu nedenle bir polimerin karakterizasyonu yapılırken, molekül ağırlığı bulunması gereken ilk özelliklerdendir. Polimerler büyük moleküllü olduklarından, uçucu olmaması ve her zaman iyi çözünmemeleri nedeniyle molekül ağırlıkları basit yöntemle bulunamazlar. Polimerlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), ozmotik basınç, viskozimetrik ölçüm, son grup analizi, ultasantrifüz ve ışık saçılması gibi yöntemlerle bulunabilir. Ancak hangi yöntem seçilirse seçilsin yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır. Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluştuğundan molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Genellikle sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve viskozite ölçülerek bulunan ortalama ağırlık (M_v) olmak üzere üç çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanmıştır (Baysal 1994), (Carraher 1996), (Billmeyer 1984).

1.1.1 Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)

Çözeltilerde gözlenen kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), donma noktası alçalması (kriyoskopi), buhar basıncı alçalması ve ozmotik basınç gibi kolligatif özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri sayıca ortalama molekül ağırlığını verir. Bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam W ağırlığını, bütün moleküllerin toplam N_x sayısına bölmekle bulunur (Öztürk 2006).

$$M_n = \frac{\sum W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1.1)$$

N_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısıdır.

1.1.2 Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (M_w)

Işık saçılması, ultrasantrifüj, sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (1.2)$$

C_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık konsantrasyonu, W_x ise ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık kesridir (Öztürk 2006).

1.1.3 Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (M_v)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir.

$$M_v = [\sum W_x M_x^\alpha]^{1/\alpha} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{\alpha+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/\alpha} \quad (1.3)$$

α bir sabittir. $\alpha = 1$ için molekül ağırlığı, ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine eşittir. Genellikle $\alpha = 0.5 - 0.9$ arasında değer aldığından $M_v < M_w$ olur.

Heterojen (polidispers) bir polimer için;

$$M_w > M_v > M_n \quad (1.4)$$

eşitliği geçerlidir.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, polidispersite indisi (PDI);

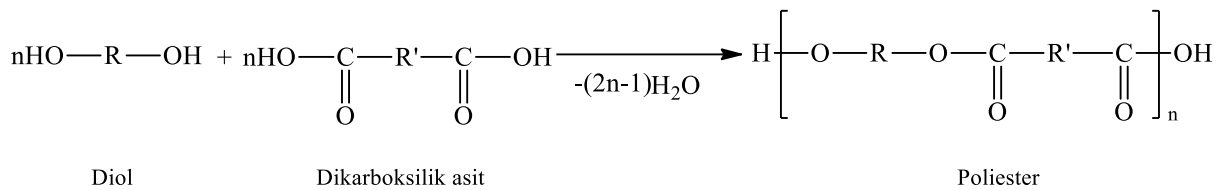
$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.5)$$

olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değerin büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunun göstergesidir (Öztürk 2006).

1.2 POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

1.2.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu

En az iki fonksiyonel gruba sahip moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak aralarından H_2O , HCl , NH_3 , CO_2 , CH_3COOH gibi küçük moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu denir. İki monomer tepkimeye girerek dimer oluşturur, dimer diğer bir monomerle tepkimeye girerek trimere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincir büyümeye devam eder. Büyüyen zincirlerle birlikte polimerin molekül ağırlığı da sürekli artar. Polimerizasyon derecesi reaksiyon boyunca sürekli artarken monomer derişimi azalır. Monomerlerden biri tükeninceye kadar polimerizasyon devam eder. Saf monomerler kullanılarak ve eşit molar fonksiyonel gruplar alınarak yüksek molekül ağırlıklı kondenzasyon polimerleri elde edilir. Ancak bu şartların kontrolü zordur ve genellikle düşük mol kütleli polimerler elde edilir. Monomerlerin saf olmaması, fonksiyonel grupların stokiometrisini bozarak zincir sonlarının fazla olan fonksiyonel gruplarla kapanmasına yol açar. Bu durum zincir büyümesini engeller (Allcock and Lampe 1981). Şekil 1.1'de diol ve dikarboksilik asitin kondenzasyon polimerizasyonu verilmiştir.



Şekil 1.1 Diol ve dikarboksilik asitin kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester eldesi.

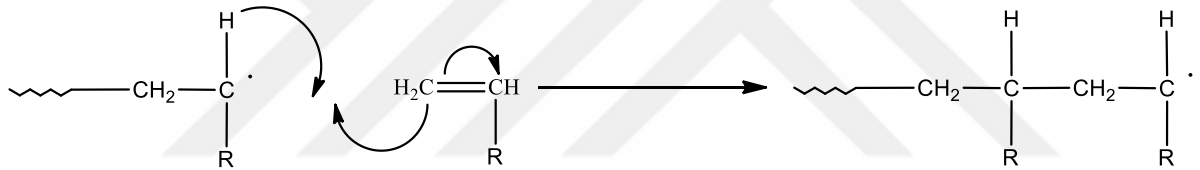
1.2.2 Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda başlatıcı katalizör kullanılarak aktif merkez oluşturulur. Oluşan aktif merkezin özelliğine göre serbest radikal, anyonik ve katyonik polimerleşme olarak üç kısımda sınıflandırılır (Billmeyer 1984).

Katılma polimerleşmesinde radikal kaynağı olarak genellikle peroksitler kullanılır. Monomer birimleri büyüme basamağında birer birer zincire katılırlar ve yüksek molekül ağırlıklı makromolekülleri oluştururlar. Polimerleşme zamanı arttıkça polimer verimi de artar. Polimerizasyon süresince monomer konsantrasyonu azalır ve polimer oluşumu artar (Misra and Bajpai 1982).

1.2.2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bu polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler ya da fiziksel etkenler kullanılarak üretilir. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine bu radikaller üzerinden devam eder. Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π -elektronlarından biriyle etkileşir böylece yeni monomeri zincire katar ve diğer π -elektronu zincir ucuna aktarılır. Şekil 1.2’de serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 1.2 Serbest radikal polimerizasyonu.

1.2.2.2 İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyonda aktif merkezler birer iyondur. Monomer molekülünde bulunan π bağının kırılması ile bir iyon meydana gelir. Kırılan bağın bu şekilde iyon vermesi için, reaksiyon ortamında elektron verici ya da alıcı bir maddenin bulunması gerekir. Bu maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir. Bu katalizörlerin etkisi monomer moleküllerinin aktifleşmesinin yanında diğer basit tepkimelerin de gidişini etkiler. Zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre anyonik ve katyonik polimerizasyon olarak ikiye ayrılır (Kumar and Gupta 1998).

Polimerleşme tepkimesini yürüten, aktif merkezleri anyon olan polimerizasyon yöntemine anyonik polimerizasyon denir. Tepkimeyi başlatmak için, aktif merkezler olarak ilk önce

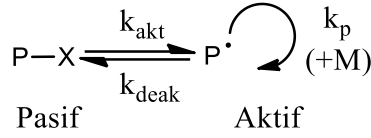
negatif yüklü karbanyon iyonları meydana gelir. Bu aktif merkezlerin oluşabilmesi için, polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişinin olması gerekir.

Katyonik polimerizasyon, pozitif yüklü aktif merkezler üzerinden ilerler. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır. Katyonik polimerizasyonu başlatmak için üç çeşit katalizör sistemi vardır. Bunlar H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4 gibi kuvvetli asitler; BF_3 , $TiCl_4$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$ gibi Lewis asitleri ve diğer katalizörler olarak adlandırılan HI / I_2 çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar gibi katalizörlerdir (Baysal 1994).

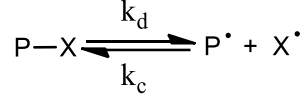
1.2.3 Yaşayan / Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Son yıllarda molekül ağırlığı kontrol edilebilen, molekül mimarisi denetlenebilen, düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretimi yaşayan / kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. (Zhu et al. 2004), (Öztürk et al. 2010a). Ancak, istenen özelliklerin homopolimer üzerinde sağlanması pek mümkün değildir. Bu amaçla istenen özelliklere sahip homopolimerler ve iyi tanımlanmış özelliklere sahip graft, blok kopolimerler bu yöntemle sentezlenebilir (Düz 2000). Yakın zamanda birçok araştırma grubunun çalıştığı yaşayan / kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri şunlardır: Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)'dur. Bu polimerizasyon teknikleri ile düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler istenilen molekül ağırlığında kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde üretilir (Zheng and Stöver 2002), (Quinn et al. 2002).

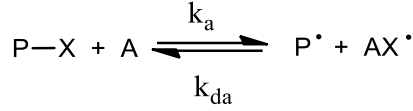
En başarılı şekilde gerçekleştirilen yaşayan / kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri üç sınıfa ayrılmıştır. Bunlar ayrışma-birleşme (DC), atom transfer (AT) ve zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır. Bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 1.3'te verilmiştir (Goto and Fukuda 2004).



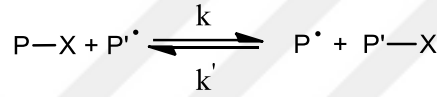
Genel Mekanizma



Ayrışma – Birleşme (DC)



Atom Transfer (AT)



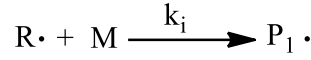
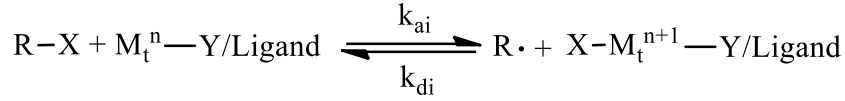
Zincir Transferi (DT)

Şekil 1.2 Yaşayan / kontrollü radikal polimerizasyon tekniğinin genel mekanizması ve tersinir mekanizması.

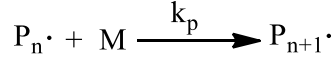
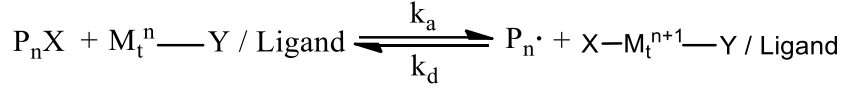
1.2.3.1 Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)

Bu yöntemde çok aktif olmayan polimerik alkoksiaminler, (k_d) hız sabitiyle çoğalabilen radikallere ve kararlı nitroksitlere ayrışır. Nitroksitle tekrar birleşerek (k_c) denge reaksiyonunu oluştururlar. Oluşan denge reaksiyonu yavaşça büyüyen nitroksit ve yavaşça azalan – çoğalan radikal derişimi ile karakterize edilir. Bunun yanında monomer ilavesiyle çoğalma adımı (k_p) gerçekleşir. Alkoksiaminin çoğunluğu nitroksite ve reaktif olmayan ürünlere dönüştüğünde sonlanma adımı (k_t) meydana gelir.

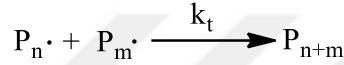
NMP, değişik yapıdaki başlatıcılar kullanılarak farklı yapılarda polimerlerin sentezlenmesine imkân sağlar. NMP’de metal kompleksler kullanılmadığı için basit bir teknik olması nedeniyle ürünlerin saflaştırılması da kolaydır. NMP yönteminin genel mekanizması Şekil 1.4’te gösterildiği gibidir (Matyjaszewski 2003).



Başlama Basamağı



Çoğalma Basamağı



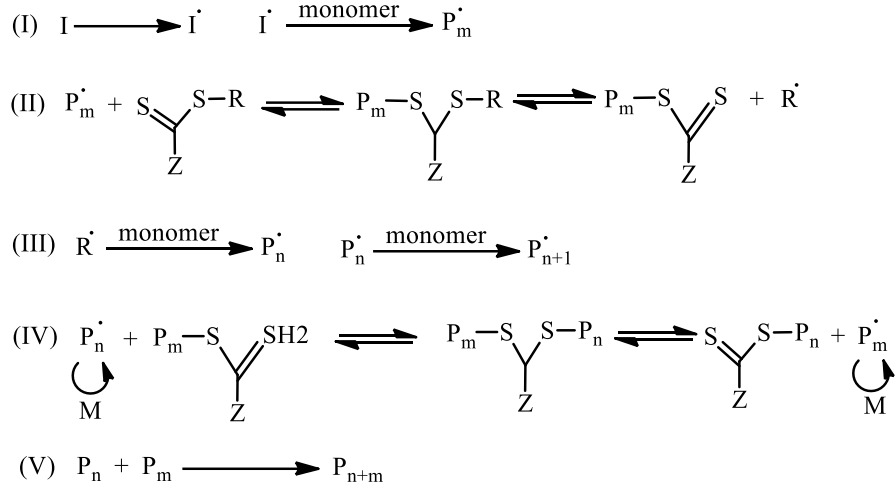
Sonlanma Basamağı

Şekil 1.5 ATRP'de ki temel reaksiyonlar.

1.2.3.3 Tersinir Katılmalı – Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

RAFT yöntemi, dönüşümle orantılı şekilde artan molekül ağırlığına, birinci mertebeden kinetik denklemine, düşük polidispersite indekslerine sahip bir tekniktir. Rizzardo ve arkadaşları tarafından önerilen RAFT mekanizması Şekil 1.7'de verilmiştir (Chieffari et al. 1998).

Birinci basamakta, başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyarak polimerizasyonu başlatır. İkinci basamakta ortamda büyüyen radikal (P_m) ile zincir transfer ajanı (CTA) arasındaki reaksiyon, makro – CTA adı verilen yapıyı katılmalı – ayrışmalı proses ile oluşturmaktadır. Üçüncü basamakta; oluşan serbest radikal (R), tekrar ortamdaki monomer ile reaksiyona girerek yeni büyüyen radikal (P_n) oluşturmaktadır. Dördüncü basamakta ise oluşan bu radikal ile makro – CTA üzerinde büyüyen eski polimerik radikal tersinir olarak katılmalı – ayrışmalı proses ile yer değiştirir. CTA üzerindeki bu tersinir proses tüm polimer zincirlerinin aynı hızda büyümesini ve aynı boyda olmasını sağlar (Lansalot et al. 2002), (Vasilieva et al. 2005), (Quinn et al. 2002).

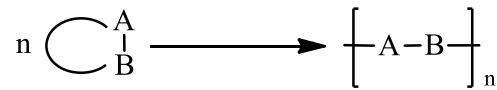


Şekil 1.6 RAFT polimerizasyon mekanizması.

1.2.4 Halka Açılma Polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyon yöntemiyle elde edilen ürünler geniş kullanım alanına sahiptir ve bu alanda birçok araştırma yapılmıştır. Ameliyat dikiş iplikleri, yeşil plastik ambalaj malzemeleri, kemik kırığı sabitleme cihazları gibi alanlarda kullanılmıştır (Mooney et al. 1994), (Obuah et al. 2015), (Uhrich et al. 1999).

Halka açılma polimerizasyonu halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve genel gösterimi Şekil 1.8’de verilmiştir.

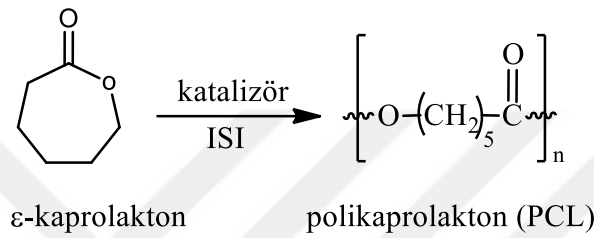


Şekil 1.7 Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.

Bu yöntemde monomer molekülleri katılma polimerizasyon yöntemine benzer şekilde birer birer zincirlere katılırlar, polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir ve monomerden büyük iki molekül tepkimeye girmez. Ancak halka açılma polimerizasyona yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunluluklarının olmaması, polimerizasyonunun son aşamasında yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesi, polimerizasyonun denge tepkimeleri üzerinden ilerlemesi katılma polimerizasyonundan ayıran özelliklerdir.

Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı aminler (iminler), halkalı amitler (laktamlar) bu yöntemle polimerleştirilir.

Halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler ϵ -kaprolakton, etilen oksit, oksasiklobütan, α -hidroksi asitleridir. Polikaprolakton (PCL), yarı kristalin bir yapıya sahip biyobozunur sentetik polimerdir. İlk olarak Carothers tarafından bu polimerizasyon tekniğiyle ϵ -kaprolaktondan üretilmiştir (Carothers et al. 1932). ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu Şekil 1.9’da verilmiştir.

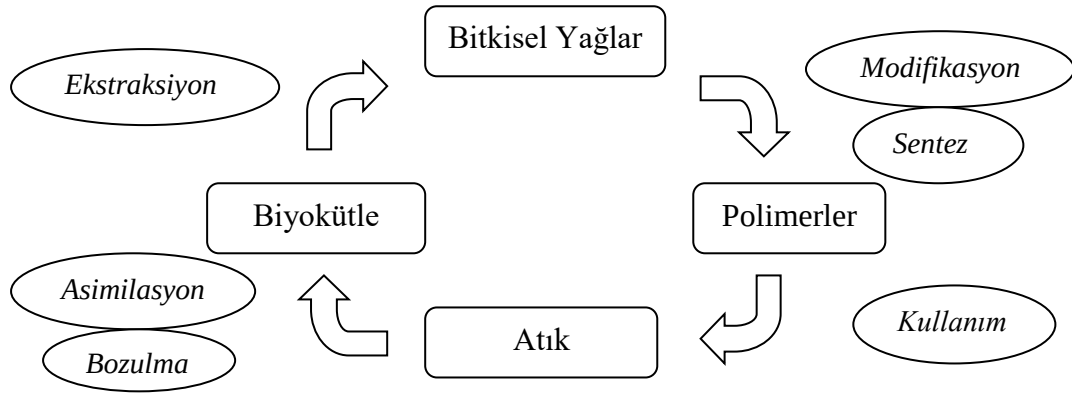


Şekil 1.8 ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu.

PCL’nin çözünürlüğü yapılarının hidrofobik olması nedeniyle oldukça yavaştır ve düşük degradasyon hızına sahiptir. Birçok farklı polimerle uyumlu karışım oluşturma eğilimindedir. Bu özellikleri sebebiyle PCL, hem tek başına hem de diğer polimerlerle beraber doku mühendisliği çalışmalarında kullanılmaktadır (Anderson and Shive 1997) (Guarino et al. 2008), (Park 1995).

1.3 BİTKİSEL YAĞLAR

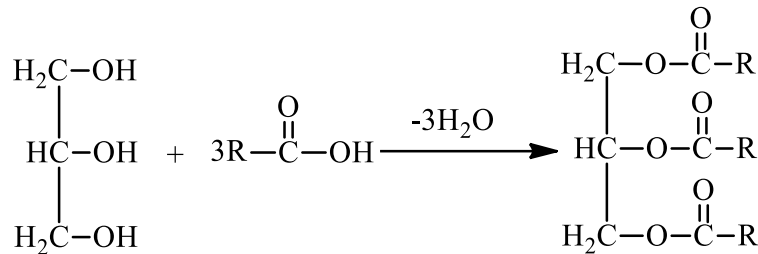
Polimerlerin hazırlanmasında ürün özelliklerini geliştirmek amacıyla trigliserit yağların kullanılması önem kazanmıştır. Son on yılda yağ bazlı polimerler üzerine yapılan araştırmalar, farklı amaçlar doğrultusunda odaklanmıştır. Özellikle petrol azlığından sonra, yenilenebilir kaynaklardan polimerlerin hazırlanması daha önemli hale gelmiştir. Biyobozunur ve ucuz olmaları nedeniyle yağ bazlı biyopolimerler, petrol bazlı monomerlerden hazırlanan polimerlere göre daha avantajlıdır. Trigliserit yağlarına dayanan polimerlerin yaşam döngüsü Şekil 1.10 da verilmiştir (Güner et al. 2006).



Şekil 1.9 Triglicerit yağlara dayanan polimerlerin yaşam döngüsü.

Bitkisel yağlar ve yağ asit türevleri doğal olduğundan biyo temelli polimerler, polimerik malzemelerin hazırlanmasına ve kimya endüstrisinde kullanılmasına önemli katkı sağlamıştır (Güner et al. 2006).

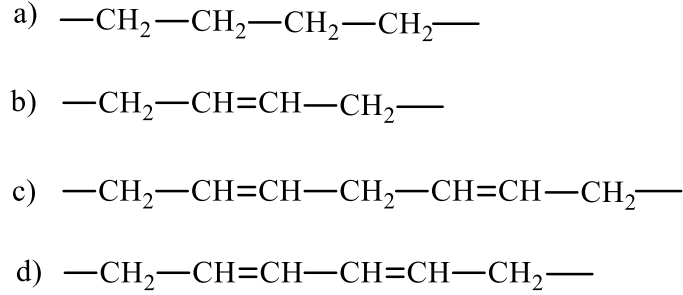
Bitkisel yağlar bitkilerin genellikle içyapılarında oluşan, suda çözünmeyen ve ana bileşeni triglicerit olan doğal maddelerdir. Trigliceritler, yağ asitlerinin gliserin ile yaptıkları esterlerdir. 1 molekül gliserin ile 3 molekül yağ asidinin esterleşmesiyle elde edilir. Şekil 1.11’de Triglicerit sentezi verilmiştir.



Şekil 1.10 Triglicerit sentezi.

Bir yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, bünyesinde bulundurdıkları yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır. Her bir yağ asidinin bir diğerinden farkı hidrokarbon zincirindeki karbon atomu sayısı, eğer mevcut ise, karbon atomları arasındaki çift bağların yeri ve sayısıdır. Yağ asitleri genellikle doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak ikiye ayrılır. Hiç çift bağ içermeyen yağ asitleri doymuş, bir ya da daha fazla çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleridir. Birden fazla çift bağ içeren yağ asitlerinde çift bağlar arasında en az iki karbon atomu varsa izole yağ asitleri, birbirine mümkün olduğunca yakın şekilde gruplanmış ve

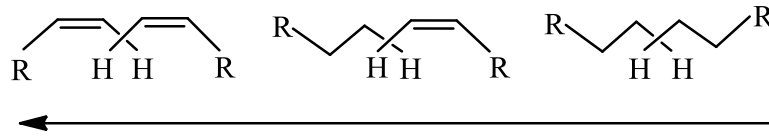
sadece C-C bağı ile ayrılmışsa bu yağ asitleri konjuge yağ asitleridir. Yağ asidi zincir çeşitleri Şekil 1.12’de verilmiştir (Güner et al. 2006).



Şekil 1.11 Yağ asidi zincir çeşitleri; (a) doymuş, (b) doymamış, (c) izole, (d) konjuge.

1.3.1 Yağ ve Yağ Asitlerinin Otoksidasyonu

Doymamış yağların peroksidasyon ve epoksidasyon da dahil olmak üzere otoksidasyon yöntemiyle polimerizasyonu, biyobozunur polimer sentezi için ekonomik ve çevre dostu bir alternatiftir. Şekil 1.13’te yağ asidi esterlerinin otoksidasyon açısından reaktiviteleri verilmiştir.

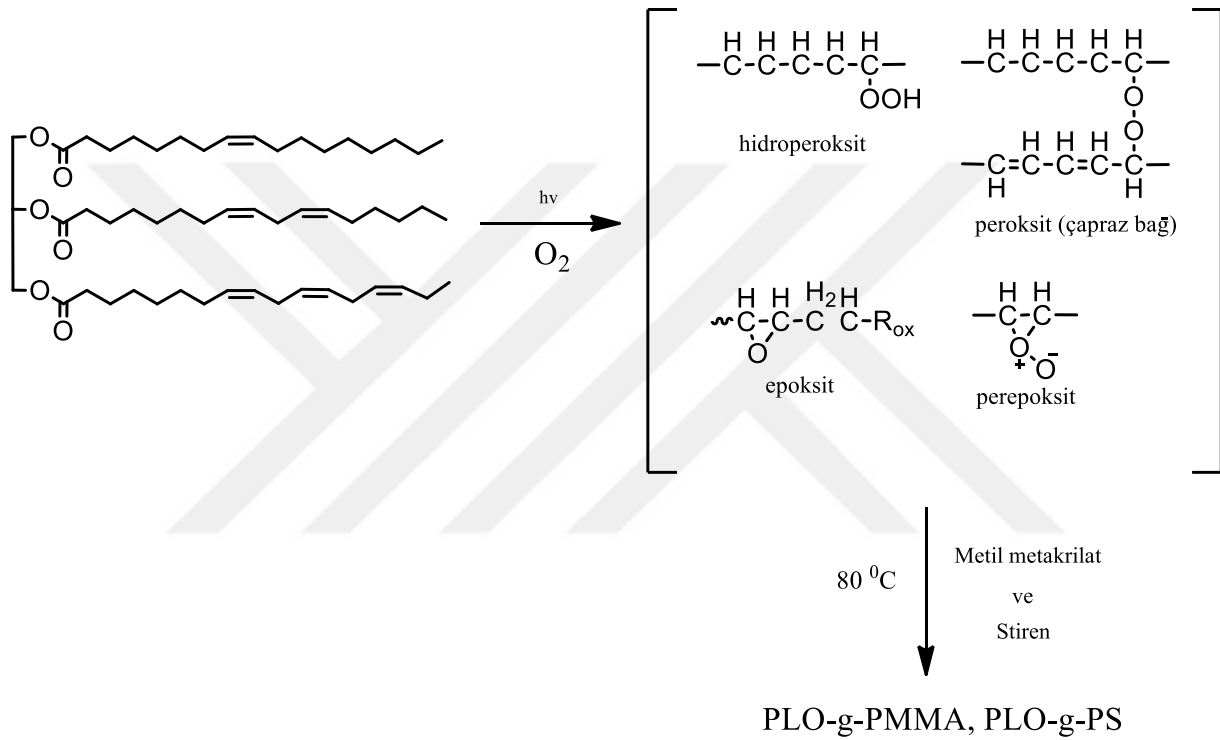


Şekil 1.12 Yağ asidi esterlerinin otoksidasyon açısından reaktiviteleri.

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

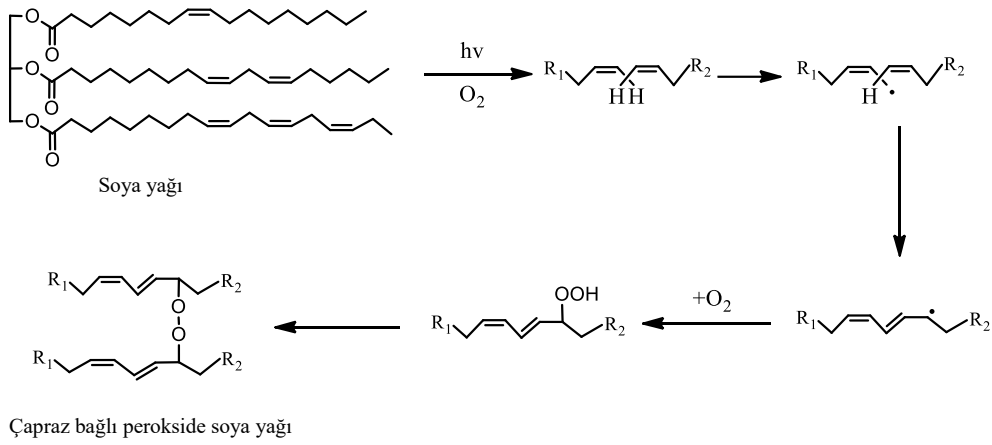
Kurutma ve yarı kurutma yağlar, yüzey kaplamaları için yağ bazlı bağlayıcıların üretiminde oldukça sık kullanılmaktadır. İstenen film özellikleri sağlanamadığından yağ modifikasyonu için çeşitli yollar önerilmiştir (Swern 1982), (Cowan 1979), (Güner et al. 1998). Bunlardan en bilinen yöntem ise yağların stiren gibi vinil monomerleriyle kopolimerleştirilmesidir (Seymour 1986).

Yağ/yağ asitleri kullanılarak yeni graft kopolimerlerin sentezlenmesi altında yapılan ilk çalışmalar biyobozunur olmayıp sentetik polimerler olan poli(metil metakrilat) ve polistiren ile yenilenebilir kaynaklardan bitkisel yağ olan polimerik keten tohumu yağının oluşturduğu kopolimer sentezidir. Bu şekilde elde edilen graft kopolimerlerin, biyomalzeme özellik kazandığı gözlenmiş, hücre kültürü büyütme çalışmaları yapılarak matris malzeme olma özelliği gösterdiği görülmüştür. Keten tohumu yağının otooksidasyonu ve polimerizasyonunun kimyasal reaksiyonu Şekil 1.14'te verilmiştir (Çakmaklı et al. 2004).



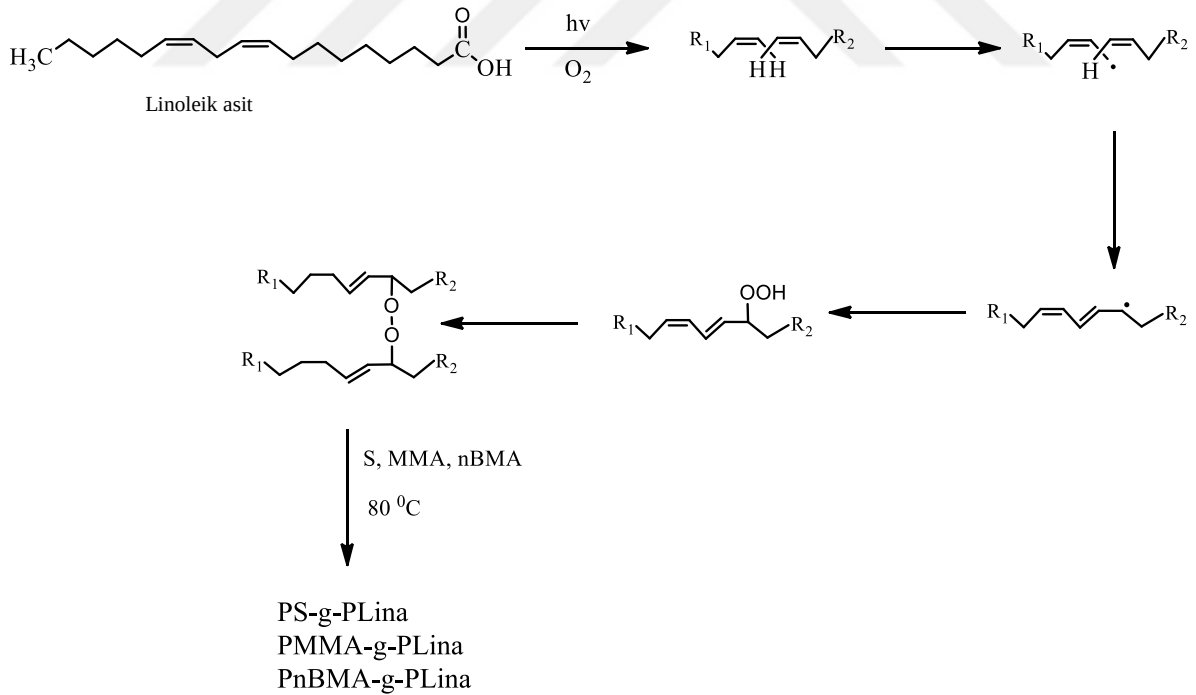
Şekil 1.13 Keten tohumu yağının otooksidasyonu ve graft kopolimerizasyonu.

Daha sonraki çalışmalarda yenilenebilir kaynaklardan soya yağı güneş ışığı altında otooksidasyona uğratılıp, n-butil metakrilat ve metil metakrilat ile graft kopolimerler sentezlenerek macrophage ve fibroblast hücreleriyle hücre büyütme çalışmaları yapılmıştır. Escherichia coli gibi bakterilerin malzeme üzerine yapışmaları incelenmiştir (Çakmaklı et al. 2005). Şekil 1.15'te soya yağının otooksidasyonu verilmiştir.



Şekil 1.14 Soya yağının otooksidasyonu.

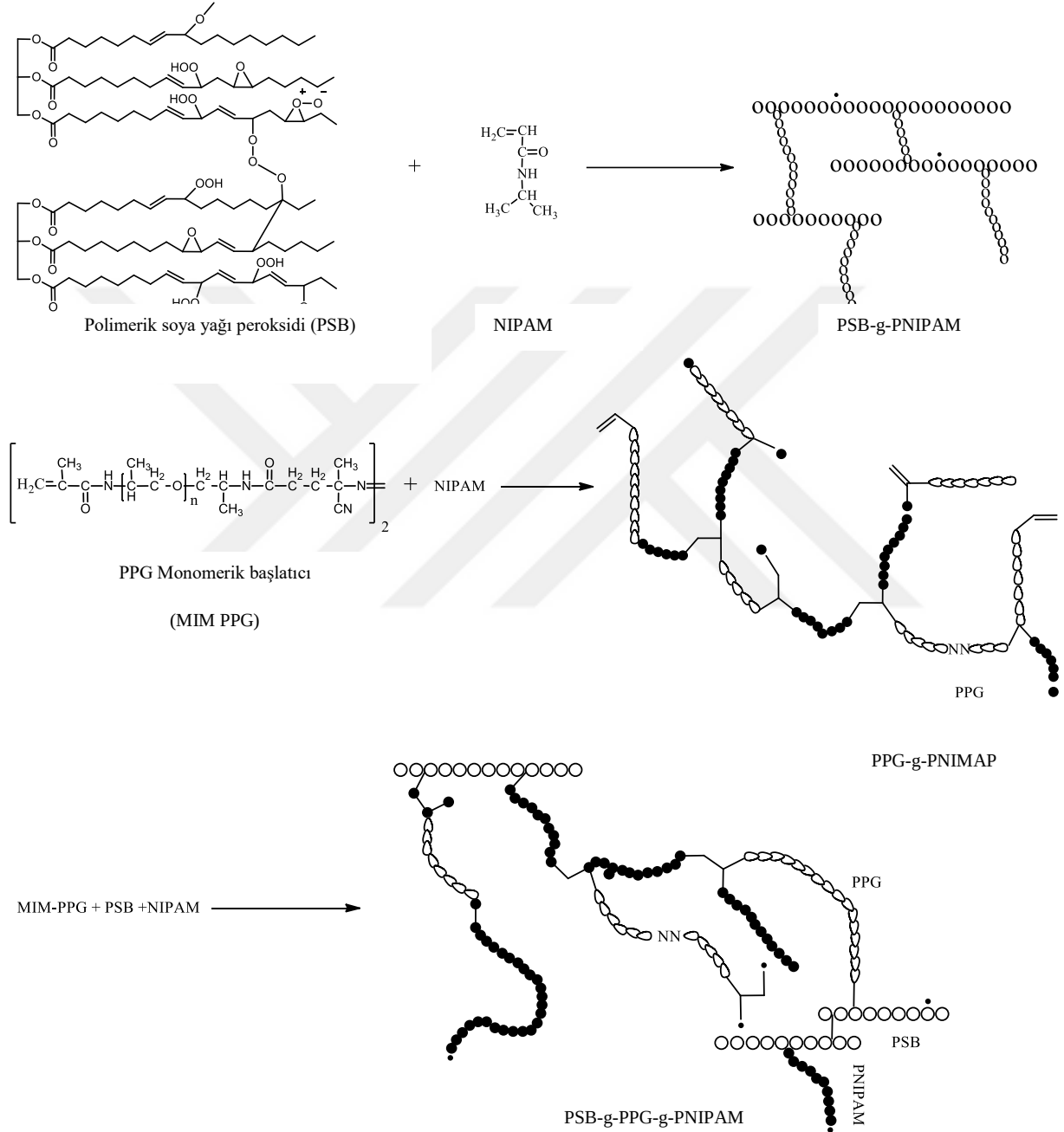
Ayrıca soya yağıyla hazırlanan bakteriyel poliestere, otookside linoleik asit ve otookside keten tohumu yağı, metil metakrilat ile graft ve multi graft kopolimerleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu kopolimerlerin bakteri yapışma, hücre yapışma, protein adsorbsiyon ve biyoyumluluk üzerine çalışmaları yapılmıştır (Çakmaklı et al. 2005), (Çakmaklı et al. 2007). Şekil 1.16'da linoleik asitin otooksidasyonu ve kopolimerizasyon reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 1.15 Linoleik asitin otooksidasyonu ve S, MMA, nBMA ile kopolimerizasyonu.

Yapılan bir başka çalışmada otookside soya yağı sıcaklığa duyarlı monomer olan *N*-isopropilakrilamit ve amin uçlu polipropilen glikol kullanılarak sıcaklığa duyarlı PSB-g-

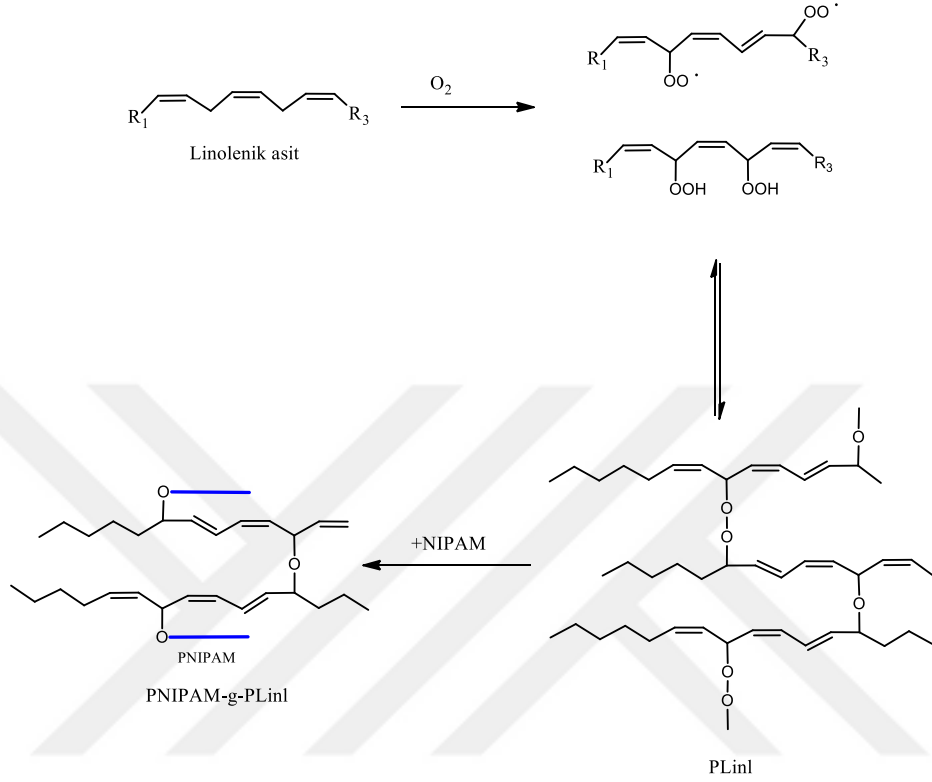
PNIPAM, PSB-g-PPG-g-PNIPAM graft kopolimerleri sentezlenerek yapılarına giren hidrofiliik ya da hidrofobik parçalara bağılı olarak alt kritik çözelti sıcaklıkları (LCST) incelenmiş, şişme ve büzülme kinetikleri ile kimyasal madde salınım çalışmaları yapılmıştır (Allı and Hazer 2008). Şekil 1.17’de reaksiyon şemaları verilmiştir.



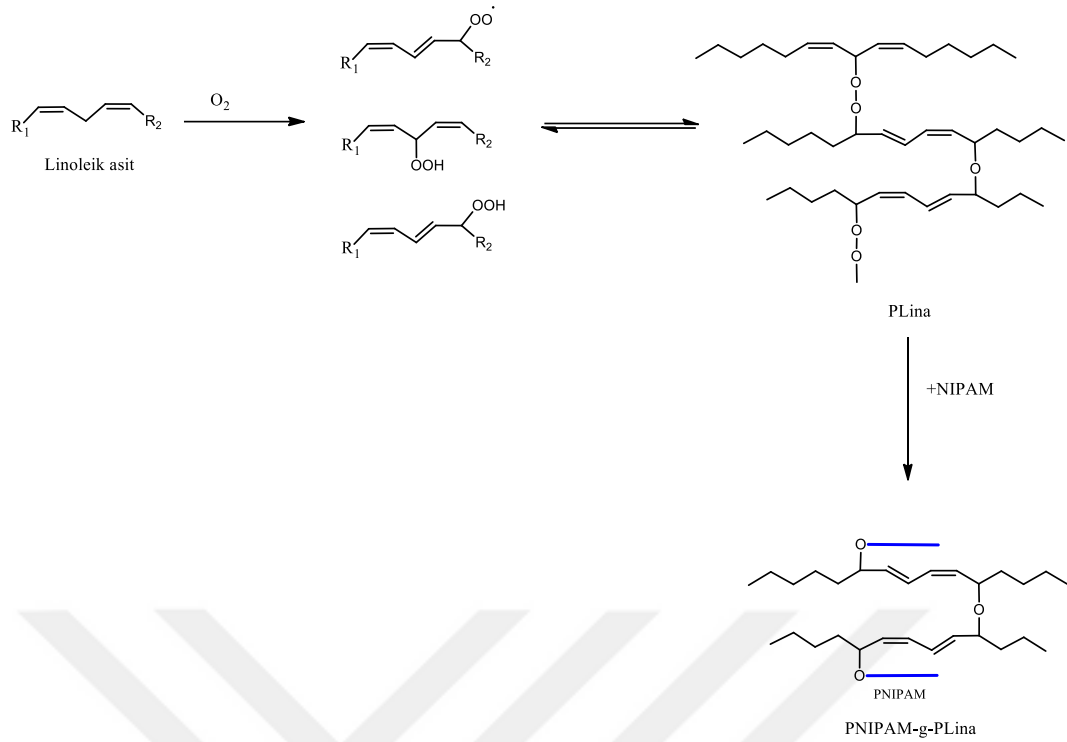
Şekil 1.16 Polimerik soya yağından NIPAM ve PPG kullanılarak graft kopolimer eldesi.

Devam eden çalışmalarda otookside polimerik linolenik asit ve linoleik asit başlatıcı ve çözücü kullanılmadan serbest radikal polimerizasyonu ile *N*-izopropilakrilamit ile

polimerleştirilip PNIPAM-g-PLinl ve PNIPAM-g-PLina graft kopolimerleri sentezlenerek sıcaklığa duyarlılıkları incelenmiştir (Alı and Hazer 2011). Şekil 1.18’de polimerik linolenik asit ve Şekil 1.19’da polimerik linoleik asitin polimerleşmesi verilmiştir.



Şekil 1.17 Ootoksida linolenik asitin NIPAM kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi (R₁: C₅H₁₁, R₃: (CH₂)₄COOH).



Şekil 1.18 Ootoksidede linoleik asitin NIPAM kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi (R₁: C₅H₁₁, R₂: (CH₂)₇COOH).

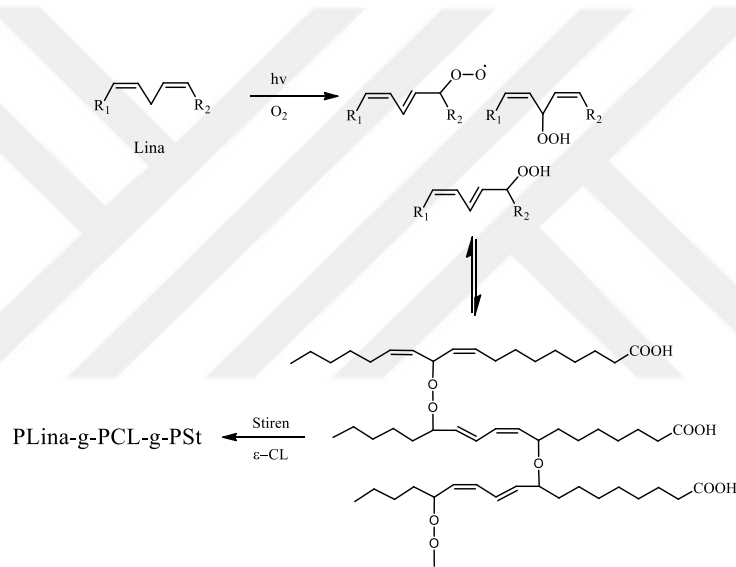
Bir diğer çalışmada polimerik yağ ve yağ asitlerinin metil metakrilat ile graft kopolimerleri olan PLina-g-PMMA, PSB-g-PMMA, PLO-g-PMMA, PHA-g-PLina-g-PMMA graft kopolimerler sentezlenerek mikro ve nano küre yapıları hazırlanıp hidrofilik ilaç olan asetil salisilik asit için taşıyıcı sistem olarak kullanımı incelenmiştir (Kılıçay et al. 2011).

Daha sonra PSB-g-PMMA, PLina-g-PMMA, PLO-g-PMMA, PLina-g-PnBMA, PHA-PLina-PMMA, PHA-PSB-PMMA, PLO-g-PS ve PLina-g-PS graft kopolimerlerinin DNA adsorpsiyonu, dinamik/mekanik ve hidrofilik/hidrofobik özellikleri incelenmiştir (Çakmaklı et al. 2013).

Başka bir çalışmada ise ootoksidede yağ ve yağ asitleri dietanol amin varlığında Fe⁺³ tuzlarıyla etkileştirilerek hidroksil fonksiyonlu yapıları sentezlenmiştir. Böylece ilk defa suda çözünür hidroksilli yağ polimeri elde edilerek fiziksel özellikleri incelenmiştir (Acar et al. 2013).

Bu çalışmalara ek olarak; oleik asit makroperoksit başlatıcısı kullanılarak yeni kopolimer oluşumları ve amin uçlu polietilen glikollerle zincir uzaması detaylı olarak gerçekleştirildi ve yapısal karakterizasyonları ortaya konuldu (Hazer et al. 2019).

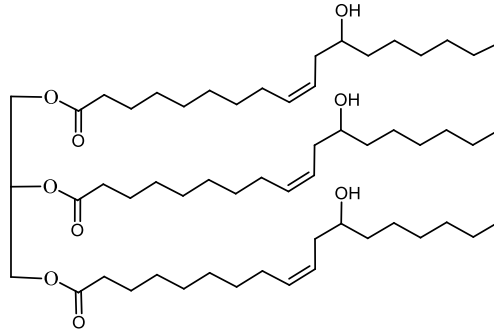
Son zamanlarda one-pot yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem diğer yöntemlere göre avantajlı olup blok ve graft kopolimerlerin sentezinde başarılı şekilde kullanılmıştır (Hellaye et al. 2008), (Öztürk and Çakmak 2008), (Öztürk et al. 2010b), (Yu et al. 2012). En az iki dönüşüm aşamasının aynı anda gerçekleştirildiği yöntemdir. Otookside polimerik linoleik asit (PLina), serbest radikal polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu olmak üzere iki farklı polimerleşme yöntemi birlikte kullanılarak biyobozunur graft kopolimerlerin sentezinde kullanılmıştır. PLina'da peroksit ve karboksilik asit grupları bulunduğu için, peroksit grupları stireni polimerleştirirken, karboksilik asit grupları da ϵ -kapolakton'u halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirir. Polimerleştirmeyi etkileyen parametreler incelenmiştir (Allı et al. 2014). Şekil 1.20'de one-pot yöntemi ile polimerik linoleik asitin polimerleşmesi verilmiştir.



Şekil 1.19 PLina ile başlatılan stiren ve ϵ -CL'un one-pot yöntemi ile polimerizasyonu (R_1 : C_5H_{11} , R_2 : $(CH_2)_7COOH$).

1.3.2 Hint Yağı

Hint yağı, *ricinus communis* bitkisinden çözücü ekstraksiyonu ya da mekanik presleme yöntemiyle elde edilen bitkisel bir yağdır. Bu yağ; kokusuz, viskoz, soluk sarı renkte, kötü tatlı, uçucu olmayan ve kurumayan bir yapıya sahiptir. Diğer bitkisel yağlara oranla uzun raf ömrüne sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda ısıtılmadıkça bozulmaz (Ogunniyi 2006). Hint yağı bitkisinin tohumları, ortalama %46 ile %55 oranında yağ içerir. Tohumun yapısındaki risin, risinin ve çeşitli alerjik maddelerden dolayı toksik yapıda olması nedeniyle canlılar tarafından hint yağı tüketilmez (Barajas 2005), (Ogunniyi 2006), (Scholz and da Silva 2008). Hint yağının kimyasal yapısı Şekil 1.21'de verilmiştir.



Şekil 1.20 Hint yağının kimyasal yapısı.

1.3.2.1 Hint Yağının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Hint yağının yaklaşık %90'ını risinoleik asit olarak bilinen yağ asidi oluşturur. Ayrıca tohum, yağda bulunmayan ancak oldukça toksik olan alkaloid risinini ve lektin olan risini içerir. Risin bilinen en toksik maddelerden olduğundan ölümcül zehirlenmelere yol açmaktadır (Keys 1976), (Wyk et al. 1977).

Yağın asit değeri; zarar görmüş tohumların kullanılması, bitkinin yaşı, yanlış ekstraksiyon ve uzun süreli depolama ile artar (Evans 2002).

Hint yağının çeşitli fiziksel özellikleri Çizelge 1.1'de (Scholz and da Silva 2008), yağ asidi bileşenleri ise Çizelge 1.2'de (Conceição et al. 2007), (Ogunniyi 2006). verilmiştir.

Çizelge 1.1 Hint yağının bazı fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellik	Değer
Bağıl Yoğunluk (25° C)	0,950-0,974
İyot Değeri	82-90
Hidroksil Değeri	160-168
Viskozite (mm ² /s) (40° C)	240-300
Alevlenme Noktası (°C)	229 – 260
Isıl Değer (Mj/kg)	37,2-39,5
Setan Sayısı	42
Kükürt İçeriği (mg/kg)	10
Kül içeriği (%)	< 0,01

Çizelge 1.2 Literatürde çeşitli kaynaklardan elde edilen verilere göre hint yağının yağ asidi bileşimi.

Yağ Asidi	Ogunniyi 2006	Conceição et al. 2007a
	%	%
Risinoleik Asit	89,0	90,2
Linoleik Asit	4,2	4,4
Oleik Asit	3,0	2,8
Stearik Asit	1,0	0,9
Palmitik asit	1,0	0,7
Linolenik Asit	0,3	0,2
Diğer	1,5	0,8

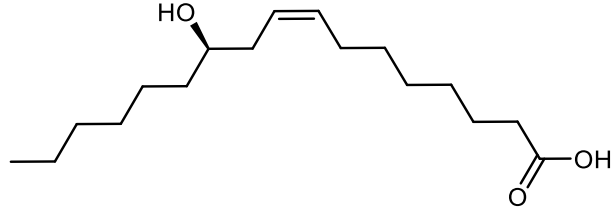
Çizelge 1.2’de görüldüğü gibi hint yağının neredeyse %90’ını risinoleik asit oluşturmaktadır. Risinoleik asit, yapısında bir hidroksil grup bulunduran doymamış yağ asididir.

Hint yağı, risinoleik asitin yapısına bağlı olarak pek çok kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Risinoleik asitin yapısında bulunan çift bağ; hint yağının çeşitli kimyasal reaksiyonlar ve modifikasyonlar için uygun kılar. Asitteki hidroksil grup ise daha yüksek polarite ve viskoziteye sahip olmasını sağlar. Hint yağı, hidroksil grubun etkisiyle alkoollerle tüm sıcaklıkta ve her oranda karışabilir (Ogunniyi 2006). Yakıt özellikleri incelendiğinde ise hint yağının yüksek setan sayısı ve ısıl değere sahip olduğu görülür (Scholz and da Silva 2008).

1.3.2.2 Hint Yağında Bulunan Yağ Asitlerinin Özellikleri

1.3.2.2.1 Risinoleik Asit

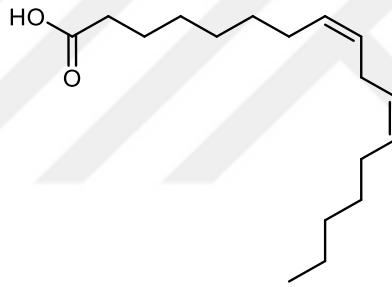
18 karbonlu, 12. karbon atomunda hidroksil grubu bulunan ve 9 ile 10. karbon atomları arasında çift bağa sahip bir yağ asididir. Nötralizasyon değeri 188,0 ve molekül ağırlığı 298,46’dır (Tallent and Sumrell 1974). Erime noktası 5,5 °C ve kaynama noktası 245 °C olan risinoleik asit viskoz, açık sarı renkte bir yağ asididir. Suda çözünmez, saf alkolde çözünür ve petrol kökenli alifatik çözücülerde belli bir orana kadar çözünmektedir. Risinoleik asit, değerli kimyasal endüstrisinde kullanılan tek hidroksile yağ asidi olma özelliği göstermektedir (Cherry 2000). Şeki 1.22’de risinoleik asitin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 1.21 Rishinoleik asitin kimyasal yapısı.

1.3.2.2.2 Linoleik Asit

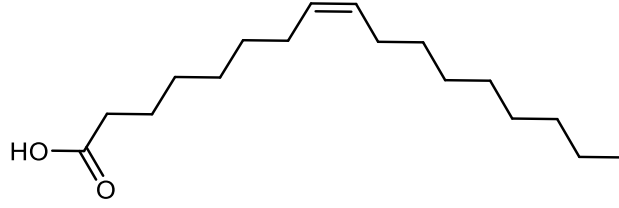
Omega 6 serisinden, 18 karbonlu, iki çift bağa sahip, çoklu doymamış esansiyel yağ asididir. Yapısında bulunan çift bağlar, cis konumundadır. Vücut tarafından sentezlenemez dolayısıyla dışarıdan besinler yoluyla alınmalıdır. Keten tohumu, pamuk tohumu, soya fasulyesi, aspur, mısır ve ayçiçek yağlarında yüksek oranda bulunur. Bununla birlikte hayvan dokularında ve balık yağında da vardır. Linoleik asitin kimyasal yapısı Şekil 1.23'te verilmiştir.



Şekil 1.22 Linoleik asitin kimyasal yapısı.

1.3.2.2.3 Oleik Asit

Oleik asit renksiz ya da soluk sarı renkli yağimsı bir sıvıdır. Suda çözünmez ancak alkolle karışabilir. Oksijeni yavaş bir şekilde absorplar, havaya maruz kaldığında ise rengi koyulaşır. Ayrıca emülsiyon birleştirici olarak kullanılmaktadır (Tyler et al. 1988). Oleik asit 18 karbonlu, tekli doymamış yağ asididir. Molekülün 9 ve 10. karbonları arasında bir tane çift bağ bulunmaktadır. Zeytinyağının bileşiminde %71-91 oranında bulunmaktadır. Ayçiçek yağı ve fındık yağı gibi bitkisel yağlarda da bulunur. Şekil 1.24'te oleik asitin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.23 Oleik asitin kimyasal yapısı.

1.3.2.2.4 Stearik Asit

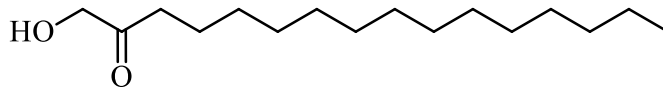
Stearik asit, beyaz veya soluk sarı renkli olup katı ya da toz halindedirler. Suda çözünmezler. Emülsiyon birleştiricisi ve tablet yağlayıcısı olarak kullanılmaktadır (Tyler et al. 1988). 18 karbonlu doymuş yağ asididir. Kimyasal yapısı Şekil 1.25’te verilmiştir.



Şekil 1.24 Stearik asitin kimyasal yapısı.

1.3.2.2.5 Palmitik Asit

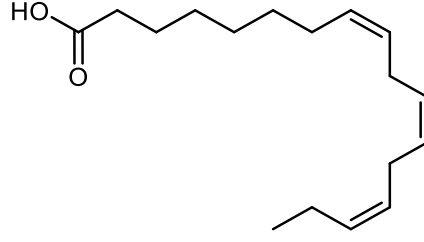
16 karbonlu, hayvan ve bitkilerde bulunan doymuş yağ asididir. Palmiye ağacı ve palmiye çekirdeğinde bulunur. Şekil 1.26’da kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.25 Palmitik asitin kimyasal yapısı.

1.3.2.2.6 Linolenik Asit

18 karbonlu 3 tane çift bağ içeren poliansatüre yağ asididir. Keten tohumunda bulunur. Linolenik asitin kimyasal yapısı Şekil 1.27’de verilmiştir.



Şekil 1.26 Linolenik asitin kimyasal yapısı.

1.3.2.3 Hint Yağının kullanım Alanları

Ortalama olarak %46-55 oranında yağ içeriğine sahip hint yağı bitkisi, içerdiği yağ asidi bileşiminden dolayı gıda sektöründe kullanılamayıp; yağlı boyalar, yer döşeme örtüleri, vernikler ve greslerde yaygın olarak kullanılır (Austin 1984).

Suya karşı dayanıklı olması nedeniyle yalıtımda, yiyecek kaplarında, kaplama dokumalarında, koruyucu örtü veya maskelerde, silah endüstrinde kullanılmaktadır. Birçok sentetik çiçek kokusunun ve meyve esanslarının kaynağıdır. Bu maddelerin üretiminde kullanılan aroma ve kokular, risinoleik asitten elde edilmektedir. Hint yağı; mürekkep, plastik, sabun yapımında; boya endüstrisinde, aydınlatmada, tekstil endüstrilerinde kullanılmaktadır (Swern 1979).

Önceleri müshil ilacı olarak kullanılmasına rağmen, zehirlenmelere neden olduğu için günümüzde kullanımı yasaklanmıştır. Tohumunda bulunan risinin zehirli madde olmasından dolayı batı ülkelerinde müshil olarak kullanılmamaktadır (Evans 2002).

BÖLÜM 2

MATERYAL VE METOD

2.1 KULLANILAN KİMYASALLAR

1. **Hint Yağı:** Fluka AG firmasından temin edilmiştir
2. **Risinoleik Asit:** Hint yağından NaOH ile hidroliz edilerek temin edilmiştir.
3. **Stiren (C₈H₈):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alınan stiren Alüminyum Oksit (Al₂O₃) üzerinden saflaştırılarak kullanılmıştır.
4. **Toluen (C₇H₈):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Sodyum (Na) üzerinden destillenerek kullanılmıştır.
5. **Metanol (MeOH):** Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Firmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.
6. **Kloroform (CHCl₃):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Satın alınan kloroform, kalsiyum hidrür (CaH₂) üzerinden destillenerek kullanılmıştır.
7. **Petrol Eteri:** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
8. **Tetrahidrofuran (THF):** Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Na üzerinden destillenerek kullanılmıştır.
9. **ε-kaprolakton:** Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Vakumda destilleme işlemi ile orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır.

2.2 KULANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada sentezlenen maddeler bölümümüzde bulunan aletler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen maddelerin karakterizasyonları; Çankırı Üniveristesi NMR Laboratuvarı, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi ve Kimya Bölümü'nde bulunan cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Analizlerin ve sentezlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

2.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi (NMR)

Elde edilen blok/graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları Çankırı Üniversitesi NMR Laboratuvarında bulunan Agilent marka 600 Mhz NMR spektrometre cihazı kullanılarak dötero kloroform (CDCl_3) içinde, 25 °C sıcaklıkta alınmıştır. Standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

2.2.2 Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Sentezlenen polimerlerin IR spektrumları bölümümüzde ki Perkin Elmer Spectrum 100 Model FT-IR spektrofotometre ile yapılmıştır. Dalga boyu genişliği 4000 ile 650 cm^{-1} arasındadır.

2.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Elde edilen çözünebilir kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlıkları dağılımı Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde bulunan Viscotek GPCmax cihazı ile ölçülmüştür. Taşıyıcı sıvı olarak THF kullanılmış, kolon sıcaklığı 35 °C, akış hızı 1,0 ml/dk. olarak ayarlanmıştır. Veriler, Viscotek Omni SEC Omni 01 yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir.

2.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m)'nı gösteren termogramlar, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer Diamond DSC cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler, dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile -50 ile 190 °C arasında zot atmosferinde yapılmıştır.

2.2.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen polimerlerin termal analizleri, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer/Pyris 1 Model termogravimetrik analiz cihazı ile -50 ile 190 °C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında incelenmiştir.

2.2.6 Vakumlu Etüv

Elde edilen polimerleri kurutmak amacıyla bölümümüzdeki Polimer Araştırma Laboratuvarına ait olan Nüve marka EV 018 model vakumlu etüv kullanıldı. Sıcaklıkla bozulan ürünler için oda sıcaklığında, diğerleri için 40-50 °C aralığında kurutuldu. Basıncı 100 mBar'a düşürebilmek için Edward marka vakum pompası kullanılmıştır.

2.2.7 Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı ve Kontak Termometre

IKA marka ısıtıcıli magnetik karıştırıcı ve IKA marka kontak termometre (-10 ile 300 °C sıcaklık arasında) graft kopolimerlerin sentezi sırasında sabit sıcaklıktaki yağ banyosunu elde etmek ve polimerizasyon süresince reaksiyon karışımının karışmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

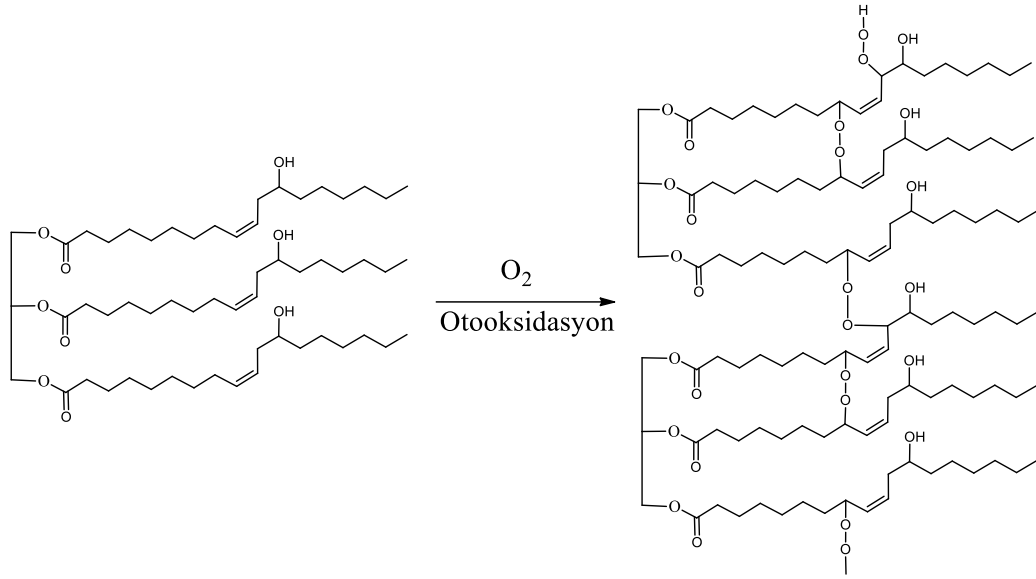
2.2.8 Dijital Hassas Terazi

Maksimum 220 g tartım yapabilen, 0,0001 g hassasiyette Radwag marka AS 220/C/2 model terazi kullanılmıştır.

2.3 DENEYLERİN YAPILIŞI

2.3.1 Hint Yağı ve Risinoleik Asidin Otooksidasyonu

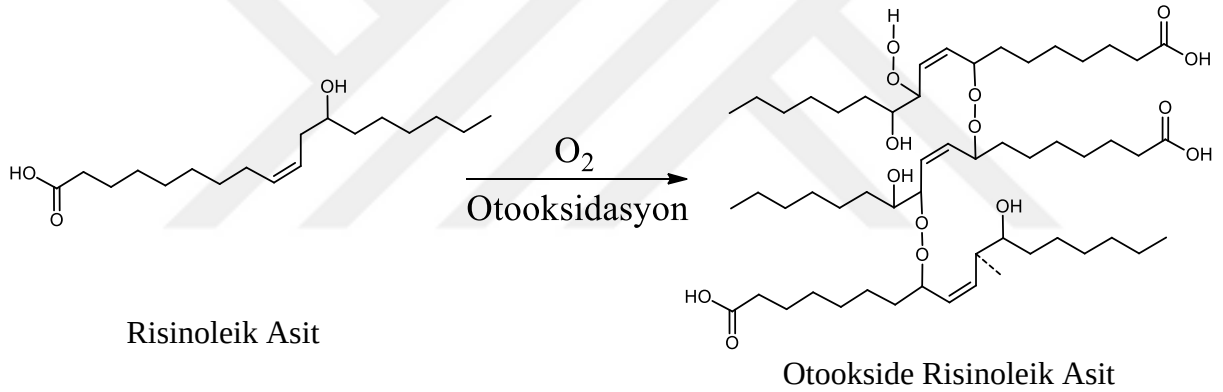
Belirli miktarlarda hint yağı ve risinoleik asit uygun büyüklükteki petri kabına döküldü ve oda sıcaklığında belli sürelerde güneş ışığı altında havaya maruz bırakılarak otooksidasyona uğratıldı. Havanın oksijeni doymamış yağ asitleriyle etkileşerek peroksit oluşumuna yol açmıştır. Şekil 2.1 ve 2.2'de otooksidasyona uğratılmış yağ ve yağ asitlerinin reaksiyon şeması verilmiştir.



Hint Yağı

Otookside Hint Yağı (Pcast)

Şekil 2.1 Otooksidasyona uğratılmış hint yağının reaksiyon şeması.



Risinoleik Asit

Otookside Risinoleik Asit

Şekil 2.2 Otooksidasyona uğratılmış risinoleik asidin reaksiyon şeması.

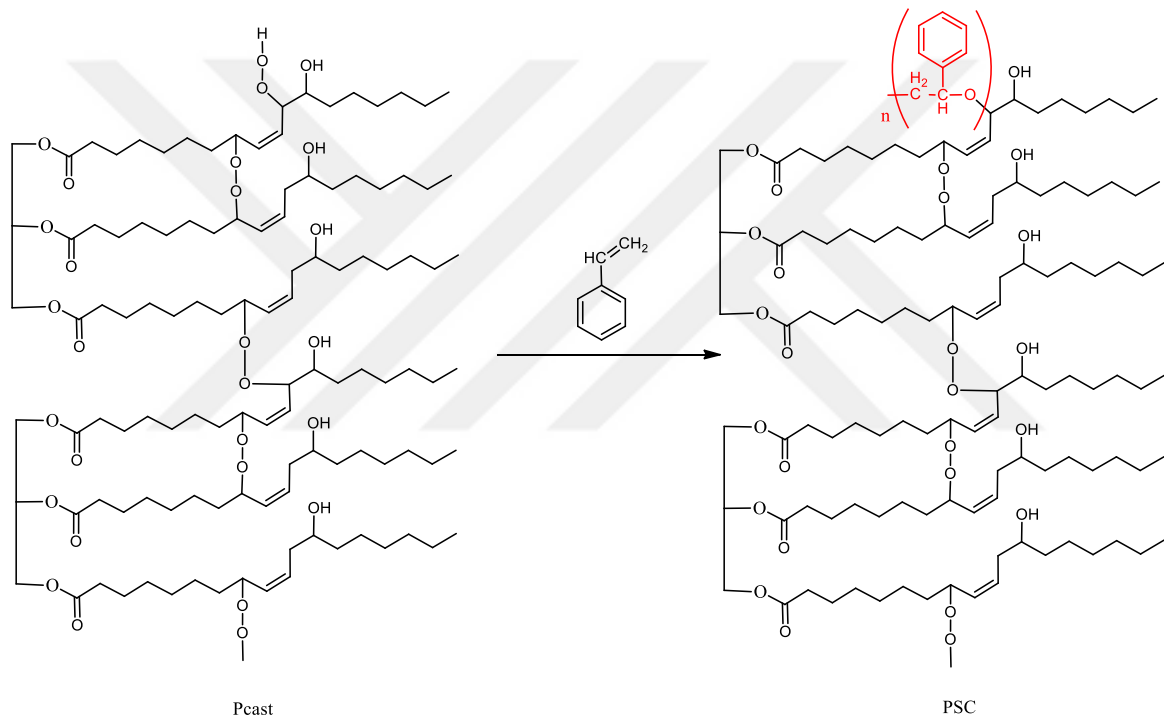
2.3.2 Otookside Yağ/Yağ Asitlerinin Peroksijen Analizleri

1.0 g Prici ve Pcast, 30 ml 2-propanol, 5 ml asetik asit ve 1 ml doymun KI çözeltisi hazırlanıp 10 dakika geri soğutucu altında reflax edildi. 0.1 N Sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi. Otookside olmuş hint yağı ve risinoleik asitin peroksijen içerikleri denklem 6'ya göre hesaplanmıştır (Hazer and Eren 2019).

$$\text{Peroksit (wt \%)} = [V \times 0.1 \times 16] / [10 \times m] \quad (2.1)$$

2.3.3 Otookside Polimerik Hint Yağının Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu (PSC)

Deney tüpleri içine belli oranlarda otookside hint yağı ve stiren koyularak, oda sıcaklığında 5 ml destillenmiş tolüen içerisinde, magnetik karıştırıcıda çözüldü. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için deney tüpleri içerisinde 1 dakika argon gazı geçirildi. Tüpler 95°C'lik yağ banyosuna daldırılarak 4 saat magnet yardımıyla karıştırılarak bekletildi. Elde edilen graft kopolimer serisi, kloroform ile yıkanarak metanol ile çöktürüldü ve petrol eteri ile saflaştırıldı. Oluşan çökeltiler alındı, bir gün oda sıcaklığında bekletildi ve 40 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Şekil 2.3'te PSC sentez reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 2.3 Otookside polimerik hint yağının stiren ile graft kopolimerizasyonu.

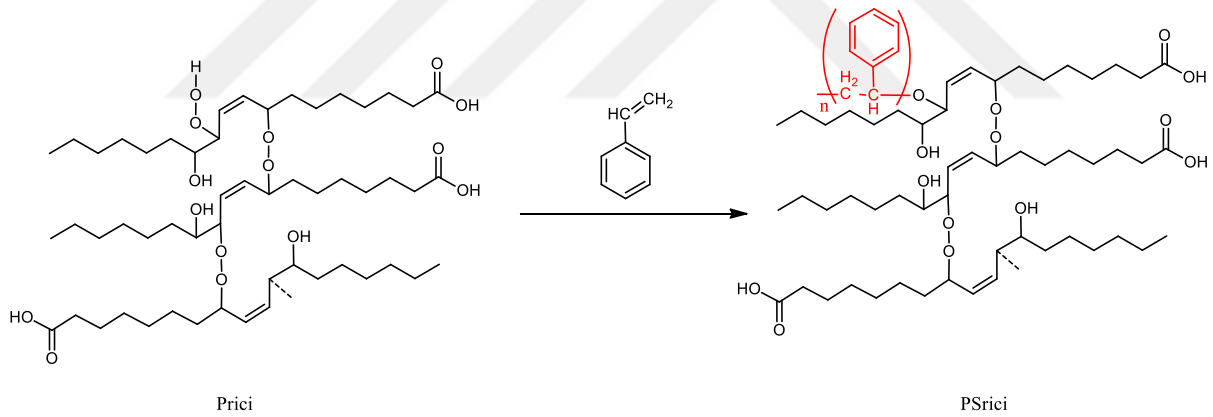
2.3.3.1 Polimerizasyon Zamanları Değiştirilerek Otookside Hint Yağının Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu ve Kinetiğinin İncelenmesi

6 deney tüpü içine sırasıyla aynı miktarlarda Pcast^{5m} (2 g), stiren (8 g) ve tolüen (5 ml) koyularak magnetik karıştırıcıda homojen oluncaya kadar çözülmüştür. Deney tüpleri içinden 1 dakika argon gazı geçirildikten sonra 95°C'lik yağ banyosu içine daldırılarak karışmaya bırakıldı. Tüpler sırasıyla 20, 30, 50, 70, 110, 180 dakika sonra tek tek çıkarıldı. Böylece zamanla polimerizasyonun nasıl değiştiği gözlemlendi. Elde edilen polimerler kloroform ile

yıkandı, metanol ile çöktürüldü. Çökeltiler oda sıcaklığında 1 gece bekletildikten sonra vakumlu etüvde kurutuldu. Kurutulan polimerlerin verimleri kaydedildi kinetik hesaplanarak sonuçlar grafiğe dökülmüştür.

2.3.4 Otookside Polimerik Risinoleik Asit Makroperoksit Başlatıcısının Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu (PSrici)

Otookside olmuş risinoleik asit miktarları değiştirilerek deney tüpleri içerisine koyularak üzerine belli miktarlarda stiren ilave edildi ve 5 ml destillenmiş toluen içinde çözüldü. Deney tüpleri içinden 1 dakika argon gazı geçirilerek ortamdaki hava uzaklaştırıldı. Tüpler içine magnet atıldı, 4 saat yağ banyosunda karıştırılarak bekletildi. 4 saat sonunda yağ banyosundan alınan kopolimerler, kloroform ile yıkandı, metanol ile çöktürüldü ve petrol eteri ile saflaştırıldı. Elde edilen çökeltiler, bir gün oda sıcaklığında bekletildi ve 40 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Kurutulan polimerler tartılarak verimleri not edildi. PSrici reaksiyon şeması Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 Otookside polimerik risinoleik asitin stiren ile graft kopolimerizasyon şeması.

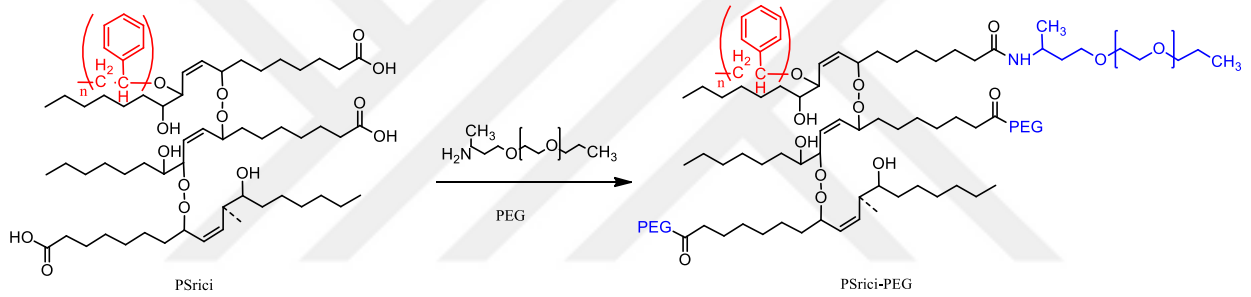
2.3.4.1 Polimerizasyon Zamanları Değiştirilerek Risinolik Asitin Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu ve Kinetiğinin İncelenmesi

Prici^{5m} (2 g), stiren (8 g) ve toluen (5 ml) her deney tüpündeki miktar aynı olmak şartıyla 6 deney tüpü içine koyulmuştur. Homojenlik sağlandıktan sonra tüpler içinden 1 dakika argon gazı geçirilerek ortamdaki hava uzaklaştırıldı. Tüpler 95 °C'lik yağ banyosuna daldırılarak polimerizasyon süreleri 35 dakikadan başlayarak arttırıldı. Yağ banyosundan çıkarılan tüpler

metanol ile çöktürüldü, kloroform ile yıkanarak petrol eteri ile saflaştırıldı. Oluşan graft kopolimerler bir gün oda sıcaklığında bekletildi, 40 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Verimler alındı, kinetik hesaplanarak sonuçlar grafiğe döküldü.

2.3.5 PSrici Graft Kopolimerlerinin PEG Türevlerinin Sentezi (PSrici-PEG)

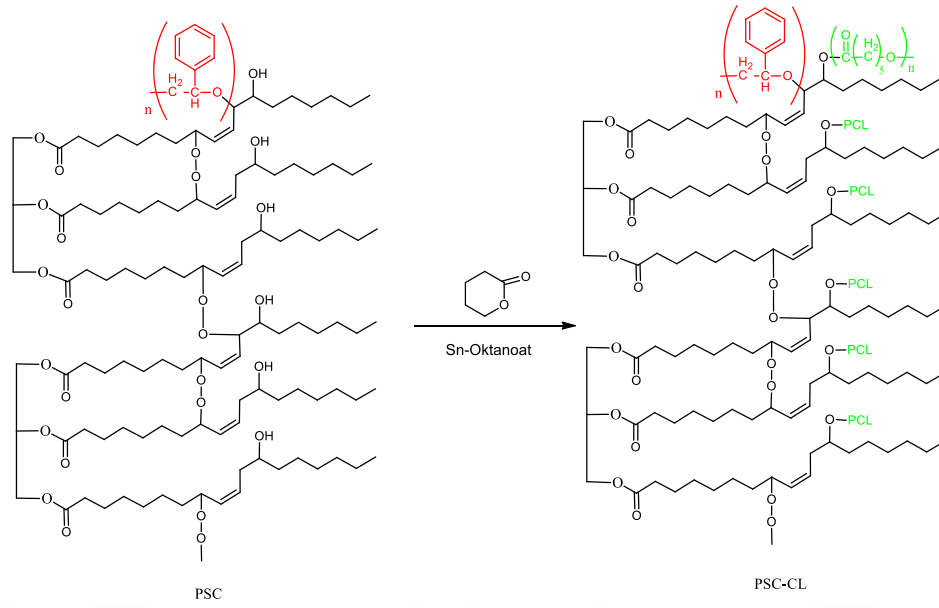
3 deney tüpüne risinoleik asit, stiren, M1000 ve 5 ml destile toluen belli oranlarda koyulur. Ayrı 3 deney tüpüne ise risinoleik asit, stiren, ED600 aynı oranlarda koyulur. Tüplerden 1 dakika argon gazı geçirildikten sonra 6 saat 95 °C deki yağ banyosunda bekletildi. Oluşan kopolimerler, kloroform ile yıkanarak metanol ile çöktürüldü. Çökelti bir gün oda sıcaklığında bekletildi, 40 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Verimleri not edildi. Şekil 2.5'te PSrici-PEG kopolimer sentez reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 2.5 PSrici graft kopolimerinin PEG ile sentezi.

2.3.6 PSC Kullanılarak ε-kaprolaktonun İki Adımda Halka Açılma Polimerizasyonu (PSC-CL)

İki ayrı deney tüpüne belli miktarlarda önceden sentezlenmiş PSC, ε-CL koyularak kalay (II) oktanoat katalizörlüğünde, destillenmiş toluen içinde çözöldü. Tüpler içinden 1 dakika argon gazı geçirilerek polimerizasyonun havasız ortamda gerçekleşmesi sağlandı. Tüpler, belli sürelerde 100 °C'de ki yağ banyosuna daldırıldı. Elde edilen kopolimerler kloroform ile yıkanarak metanol ile çöktürüldü. Petrol eteri ile saflaştırıldı. Bir gün oda sıcaklığında ve bir gün de 40 °C vakumlu etüvde bekletildi. Kurutulan kopolimerler tartılarak verimleri not edildi. Şekil 2.6'da PSC-CL sentezinin reaksiyon şeması verilmiştir.



Şekil 2.6 PSC-CL sentezinin reaksiyon şeması.

2.3.7 One-Pot Yöntemiyle PSC-CL Graft Kopolimer Sentezi

One-pot yöntemiyle aynı deney tüpü içinde tek basamakta PSC-CL graft kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Otookside olmuş hint yağı makroperoksit başlatıcı olarak kullanıldı. Deney tüpüne hint yağı, stiren, ϵ -CL koyularak, kalay (II) oktanoat katalizörlüğünde polimerizasyon gerçekleştirildi. 1 dakika argon gazı geçirildikten sonra 95 °C’de ki yağ banyosuna koyuldu 4 saat bekletildi. Oluşan kopolimer kloroform ile yıkandı, metanol ile çöktürüldü ve petrol eteri ile saflaştırıldı. Süzülen çökeltiler bir gün oda sıcaklığında ve bir gün de vakumlu etüvde kurutuldu.

2.3.8 Elde Edilen Graft Kopolimerlerin GPC Analizleri İçin Hazırlanması

Elde edilen polimerlerin her birinden 30-50 mg arasında tartılıp tüpler içine koyuldu. Üzerlerine 10 ml THF ilave edildi. Çözeltiye magnet koyuldu, 1 gün çözünmesi için karıştırmaya bırakıldı. 0.2 mikron filtre ile süzülüp, analiz için viallere koyuldu.

2.3.9 Elde Edilen Graft Kopolimerlerin Film Yapılarının Hazırlanması

Graft kopolimerlerin FT-IR, DSC, TGA analizleri için film yapıları hazırlandı. Bunun için polimer örnekleri kloroformda çözüldü. Safsızlıkları gidermek amacıyla çözelti süzgeç

kâğıdından petri kabına süzöldü. Petri kabının özeri kısmen kapatıldı. Birkaç gün oda sıcaklığında bekletilerek kloroformun uçması sağlandı. Bir gün 40 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Pürüzsüz, saydam polimer filmleri elde edildi.





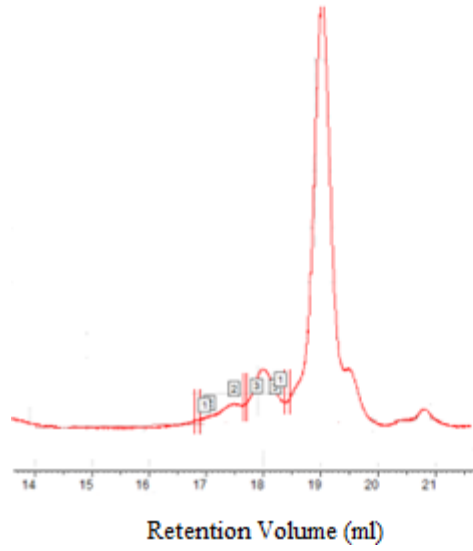
BÖLÜM 3

SONUÇLAR

3.1 HİNT YAĞI VE RİSİNOLEİK ASİTİN OTOOKSİDASYONU (Prici ve Pcast)

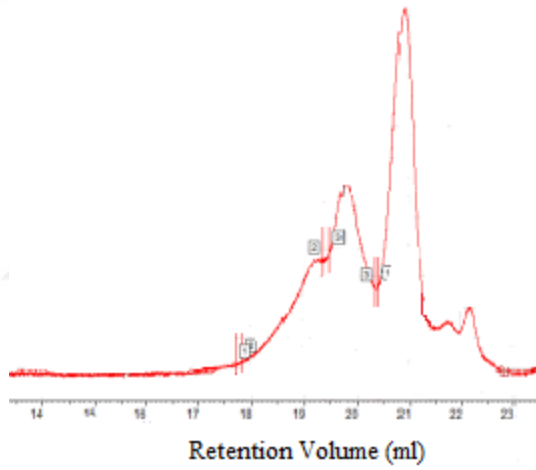
Hint yağı ve risinoleik asitten otooksidasyon yoluyla okside olmuş hint yağı ve risinoleik asit elde edilmiştir. Belirli miktardaki hint yağı ve risinoleik asit, belirli sürelerde havanın oksijeni ile otookside edilerek stiren polimerizasyonunda makroperoksit başlatıcı olarak kullanılmıştır. Otookside olmuş hint yağı ve risinoleik asit; GPC, ^1H NMR, FT-IR, DSC ve iyodometrik analizleriyle karakterize edilmiştir.

Hint yağı ve risinoleik asit 5 ay süre ile oksitlendi. Pcast^{5m} ve Prici^{5m} makroperoksit başlatıcıların molekül ağırlıkları GPC ile belirlendi. GPC kromatogramlarının multimodal olduğu görülmüştür. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, Pcast^{5m} için üç farklı mol kütlesi gözlemlendi (1. Mn: 2136 g/mol, Mw: 2290 g/mol, PDI: 1.072; 2. Mn: 3059 g/mol, Mw: 3106 g/mol, PDI: 1.015; 3. Mn: 1939 g/mol, Mw: 1971 g/mol, PDI: 1.016). Prici^{5m} makroperoksit başlatıcısı için farklı mol kütleleri Şekil 3.2’de verilmiştir (1. Mn: 901 g/mol, Mw: 1032 g/mol, PDI: 1.145; 2. Mn: 1169 g/mol, Mw: 1185 g/mol, PDI: 1.012; 3. Mn: 249 g/mol, Mw: 282 g/mol, PDI: 1.133).



	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
(1)	2136	2290	1.072
(2)	3059	3106	1.015
(3)	1939	1971	1.016

Şekil 3.1 Pcast^{5m} GPC Kromatografisi.



	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
(1)	901	1032	1.145
(2)	1169	1185	1.012
(3)	249	282	1.133

Şekil 3.2 Prici5m GPC Kromatografisi.

Makroperoksit başlatıcıların polimerizasyon dereceleri (D.P.) GPC sonuçlarından hesaplanarak 2.5-4.5 arasında bulunmuştur. Molar kütleler ve polimerizasyon dereceleri çizelge 3.1’de verilmiştir (Hazer and Eren 2019).

Çizelge 3.1 Makroperoksit başlatıcılarının molar kütleleri ve polimerizasyon dereceleri.

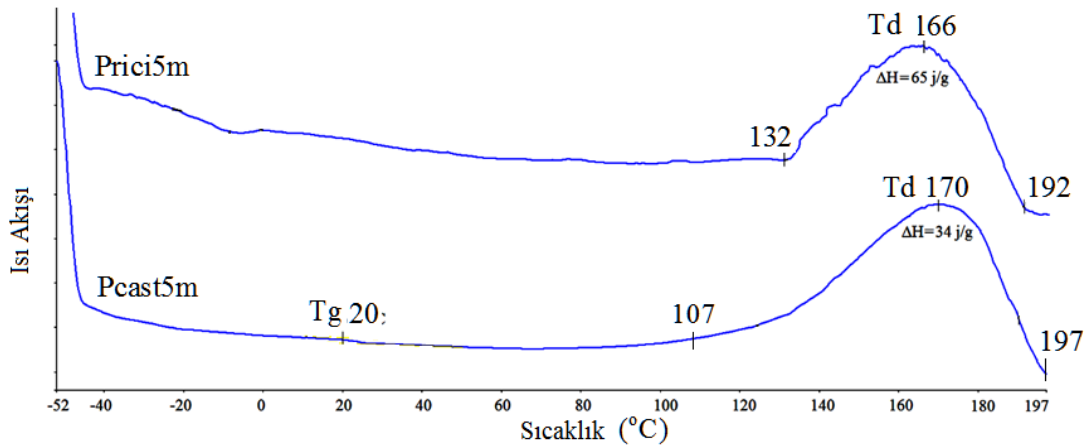
Makroperoksit	Mn	Mw	PDI	D.P.
Prici ^{5m}	1169	1185	1.01	4.5
Pcast ^{5m}	2136	2290	1.07	2.5

Oksitlenmiş hint yağı ve risinoleik asitte ki peroksit oluşumu; iyodometrik analiz, elementel analiz ve DSC teknikleriyle belirlendi. C, H ve O elementel analiz sonuçları ile Prici^{5m} ve Pcast^{5m} makroperoksit başlatıcılarının iyodometrik analizleri Çizelge 3.2’de verilmiştir (Hazer and Eren 2019). Denklem 6’ya göre peroksijen içerikleri; Prici için ağırlıkça % 0.67, Pcast için ağırlıkça % 1.45 iken, saf risinoleik asit ve hint yağı ağırlıkça % 0.1’den az olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.2 Makroperoksit Başlatıcılarının ve Saf Risinoleik Asit ile Hint Yağının Elementel ve İyodometrik Analiz Sonuçları.

Makroperoksit	Bulunan (%wt)			Saf Risinoleik Asit, Hint Yağı (%wt)			Peroksit (%wt)
	C	H	O	C	H	O	
Prici ^{5m}	65.90	10.42	23.68	72.48	11.41	16.11	0.67
Pcast ^{5m}	69.75	10.97	19.28	73.31	11.15	15.43	1.45

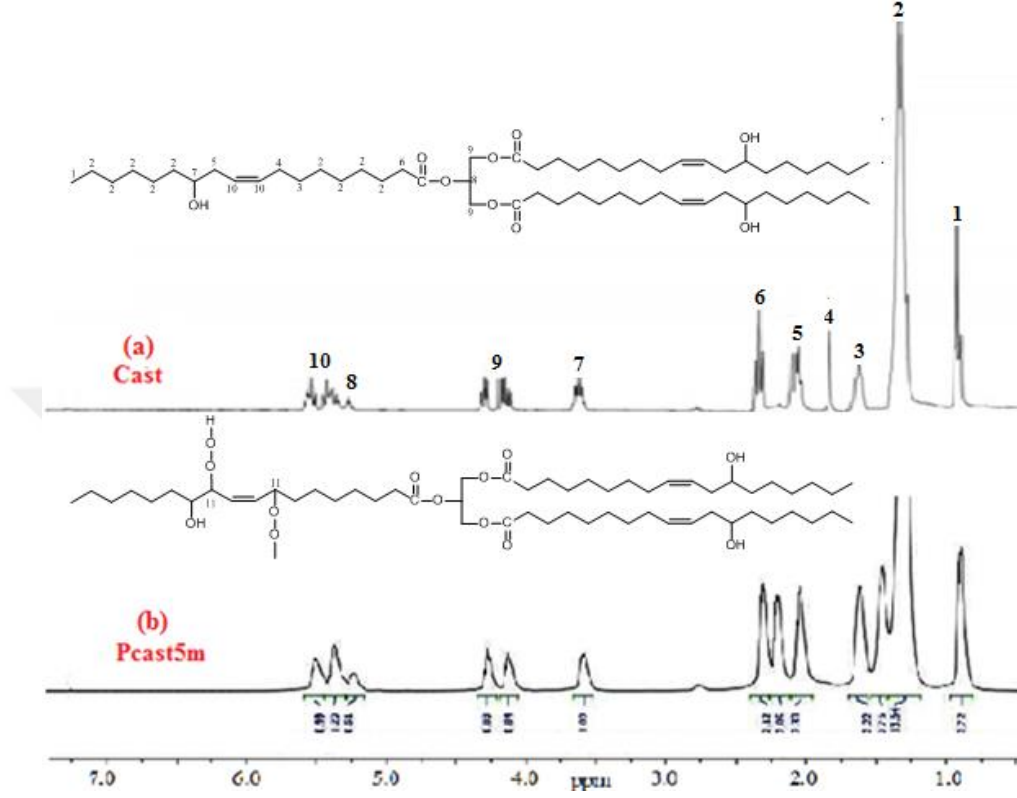
Makroperoksitlerin peroksit analizlerini gösteren DSC termogramları Şekil.3.3’te görülmektedir (Hazer and Eren 2019). Her iki makroperoksit başlatıcıda peroksit ayrışması Prici^{5m} için 132 °C’de başlar, maksimum ayrışma sıcaklığı 166 °C’dir. Pcast^{5m} için ise 107 °C’de başlar, maksimum ayrışma sıcaklığı 170 °C’dir. Pcast^{5m} makroperoksit başlatıcısının daha düşük sıcaklıkta ayrılmaya başlaması radikallerin artmasına neden olur böylece polimerizasyon oranının Prici^{5m}’den büyük olmasını sağlar.



Şekil 3.3 Prici5m ve Pcast5m makroperoksitlerin DSC termogramları.

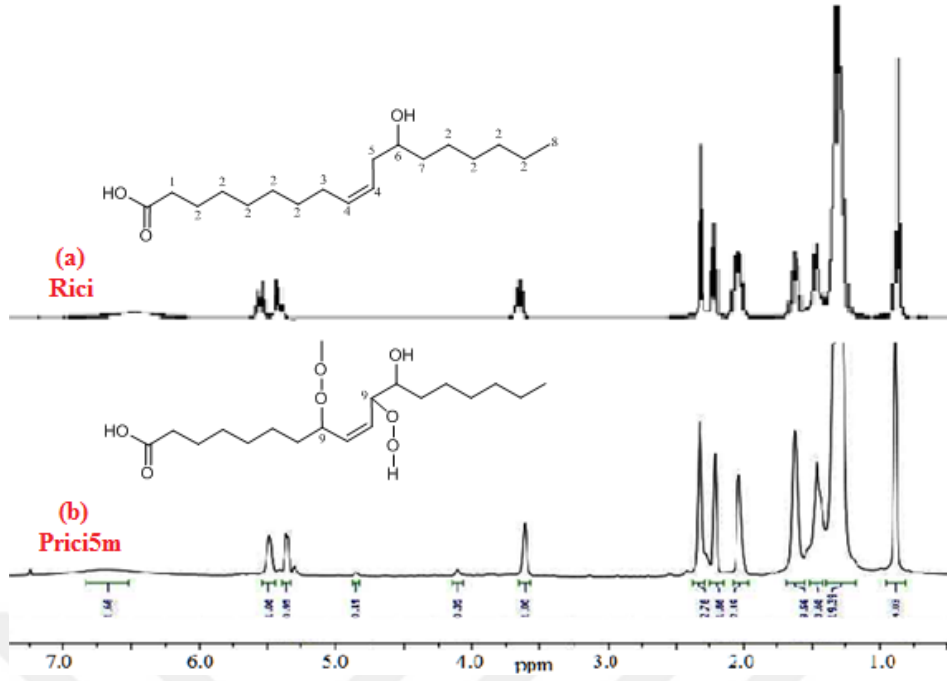
Saf hint yağı ve Pcast^{5m} için ¹H NMR spektrumları Şekil 3.4’te verilmiştir. Şekilde ki spektrumlara göre Cast ve Pcast^{5m} için –CH=CH– çift bağ gruplarının protonları, 5.2-5.5 ppm,

-CH-O gruplarının protonları 5.1 ppm, -CH₂O- gruplarının protonları 4.0-4.2 ppm, -CH-OH gruplarının protonları 3.5 ppm kimyasal kayma arasında görülmektedir. Pcast^{5m}'de ki metil protonları saf hint yağının metil protonları ile karşılaştırıldığında ise sinyallerinin azaldığı görülmüştür.



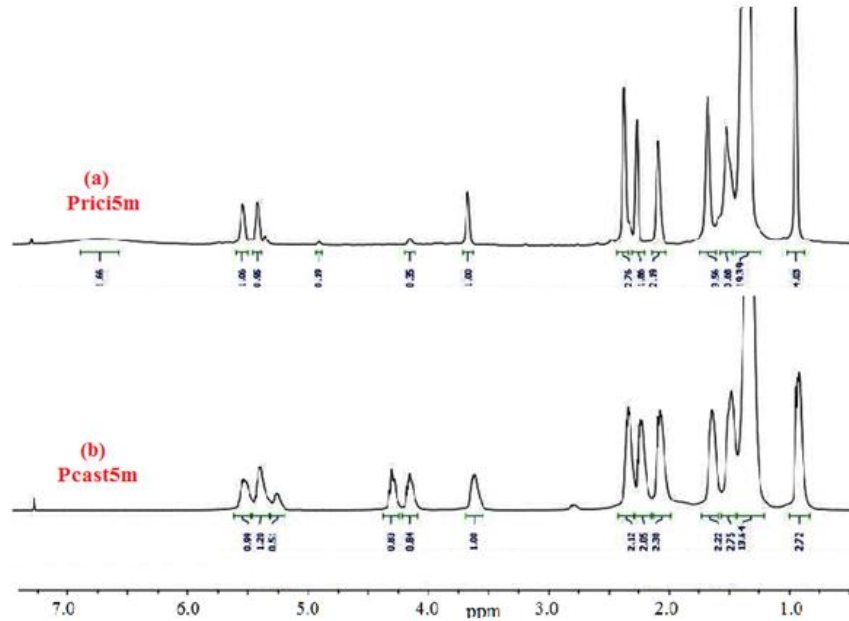
Şekil 3.4 Cast ve Pcast^{5m}'e ait ¹H NMR spektrumları: (a) Cast, (b) Pcast^{5m}.

Saf risinoleik asit ve Prici^{5m} ¹H NMR spektrumları karşılaştırılmak için Şekil 3.5'te gösterilmiştir. -CH-OH- protonları 3.5 ppm'de, çift bağ protonları 5.2 ppm'de gözlenmiştir. Prici^{5m} için -CH-OO- protonları 4.1 ppm'de gözlenmiştir.



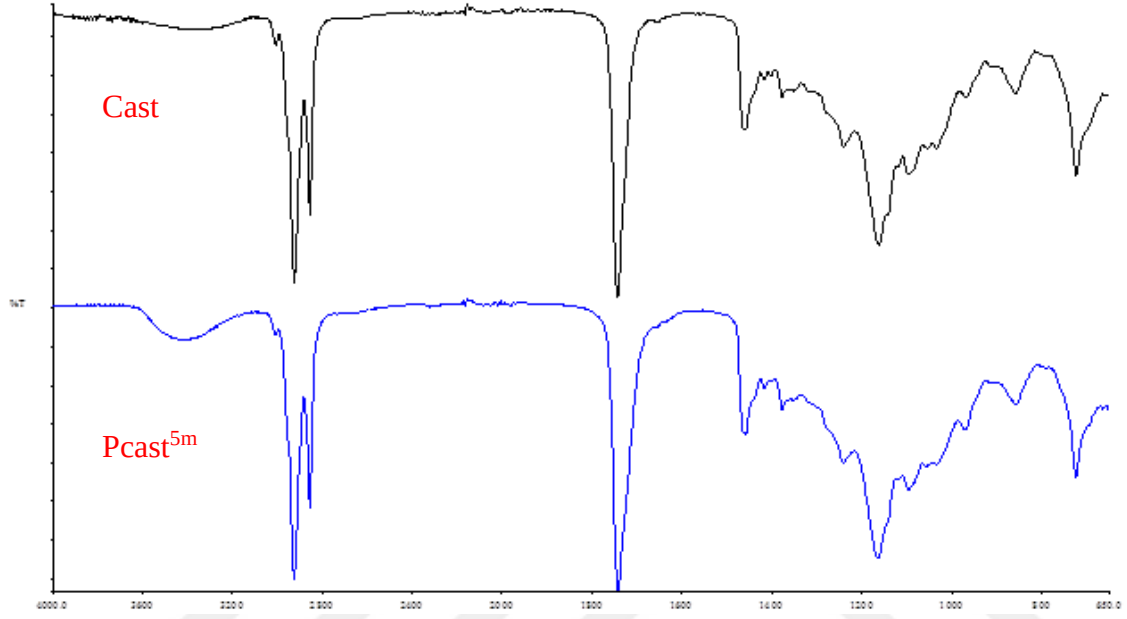
Şekil 3.5 Rici ve Prici^{5m}'e ait ¹H NMR spektrumları: (a) Rici, (b) Prici^{5m}.

Şekil 3.6'da iki makroperoksit başlatıcıların karşılaştırılmalı ¹H NMR spektrumları verilmiştir. Makroperoksitlerin -CH-OH grupları 3.5 ppm'de, Pcast5m makroperoksit için -CH₂-O- grupları 4.0-4.2 ppm kimyasal kayma arasında ve -CH-O- grupları 5.1 ppm'de görülmektedir. Pcast5m ve Prici5m makroperoksitleri için çift bağlar ise 5.2-5.5 ppm arasında görülmektedir.

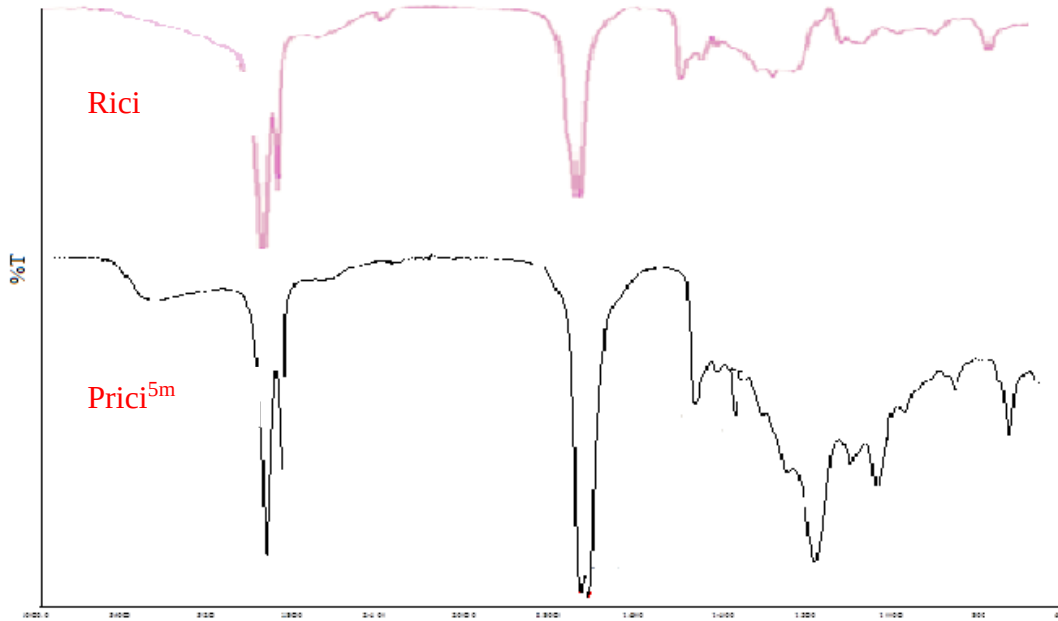


Şekil 3.6 Makroperoksit başlatıcıların ¹H NMR Spektrumları: (a) Prici^{5m}, (b) Pcast^{5m}.

Otookside hint yağı ve risinoleik asitin spektrometrik karakterizasyonu FT-IR analizi ile gerçekleştirildi. Orijinal hint yağı ve polimerik hint yağının FT-IR spektrumları şekil 3.7’de, orijinal risinoleik asit ve otookside olmuş risinoleik asitin FT-IR spektrumları ise şekil 3.8’de görülmektedir. Otookside yağ ve yağ asitlerinin hidroperoksit gruplarının 3500 cm^{-1} ’de ki pikleri otooksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

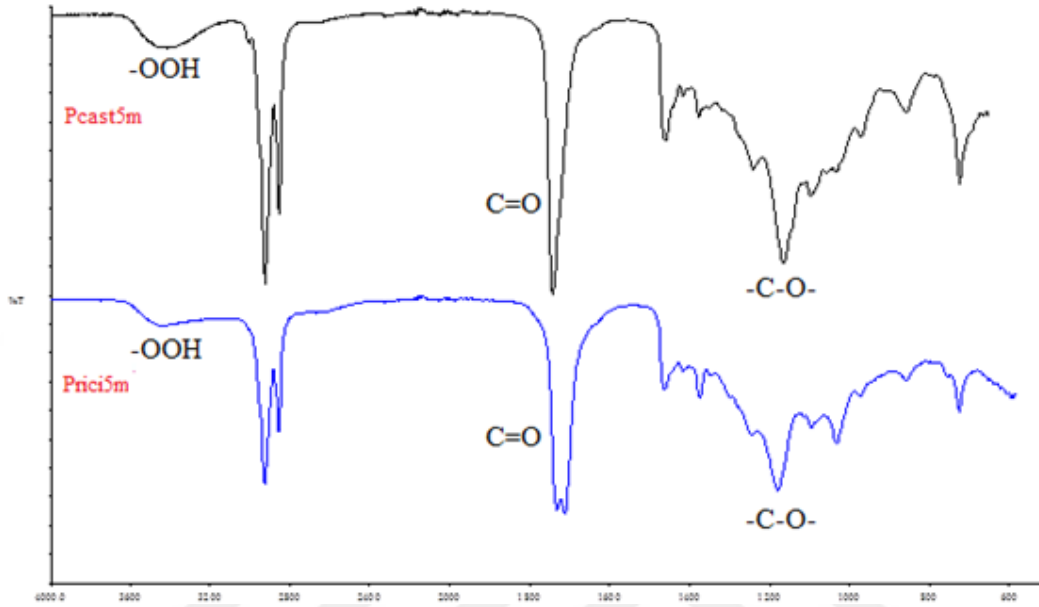


Şekil 3.7 Hint yağı ve otookside hint yağının FT-IR spektrumları.



Şekil 3.8 Risinoleik asit ve otookside risinoleik asitin FT-IR spektrumları.

Şekil 3.9’da makroperoksit başlatıcılarına ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Otookside hint yağı ve risinoleik aside ait ester gruplarının karbonil piki (-C=O) 1740 cm^{-1} ’de, eter grubuna ait pik (-C-O-) 1160 cm^{-1} ’de görülmektedir. Hidroperoksit gruplarının -OOH piki 3500 cm^{-1} ’de görülmektedir.



Şekil 3.9 Pcast5m ve Prici5m başlatıcılarına ait FT-IR spektrumları.

3.2 PSC GRAFT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

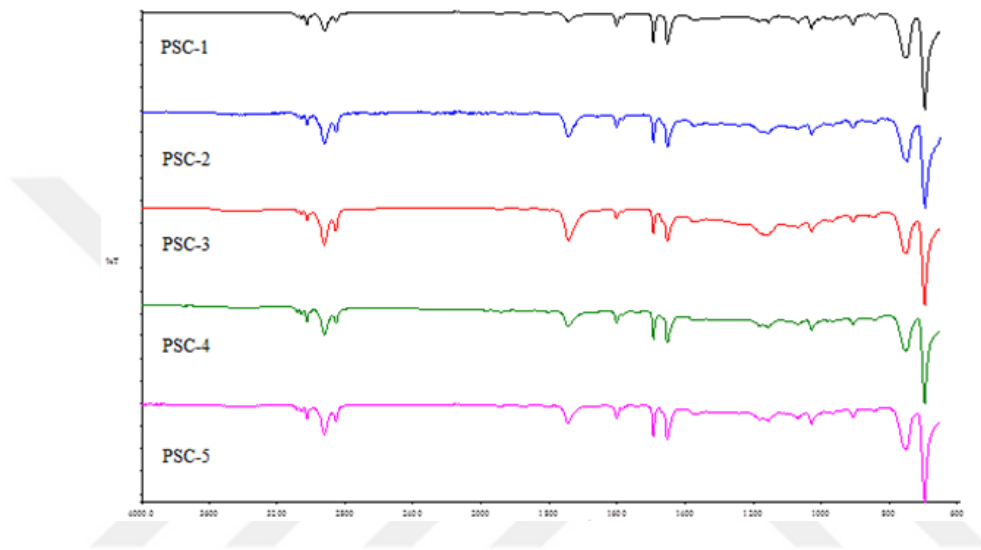
Pcast^{5m} makroperoksit başlatıcısının belli oranları aynı miktardaki stirenle, toluen çözücüsü içinde Çizelge 3.3’te görülen reaksiyon şartlar uygulanarak tepkimeye sokulmuştur. Böylece stirenin serbest radikal polimerizasyonu gerçekleşerek PSC graft kopolimer serisi elde edilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin GPC, FT-IR analiz sonuçları ayrıntılı olarak ek açıklamalarda sunulmuştur.

Çizelge 3.3 PSC polimerizasyonu (95 °C, 4 saat reaksiyon şartlarında).

Kod	Pcast ^{5m} (g)	Stiren (g)	Toluen (ml)	Verim (g)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
PSC-1	1.03	5.03	5.00	0.92	106418	163571	1.537
PSC-2	2.10	5.07	5.00	0.99	83816	136264	1.626
PSC-3	3.04	5.00	5.00	1.21	67452	105060	1.558
PSC-4	4.10	5.04	5.00	1.40	57208	89566	1.566
PSC-5	5.00	5.03	5.00	1.47	48326	79382	1.643

Elde edilen sonuçlara göre tüplerdeki Pcast^{5m} oranı arttıkça verimlerin arttığı gözlemlenmiştir ancak molekül ağırlıkları azalmıştır.

Şekil 3.10'da verilen PSC Graft Kopolimer serisinin FT-IR spektrumlarına göre, ester gruplarına ait karbonil piki 1740 cm⁻¹'de görülmektedir. Çift bağlara ait karakteristik pik 1600 cm⁻¹'de, epoksit gruplarına ait pik 805 cm⁻¹'de PS'ye ait fenil gruplarına ait pik ise 750 cm⁻¹'de görüldü.



Şekil 3.10 PSC Graft Kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları.

3.2.1 PSC Graft Kopolimerizasyonunun Kinetiğinin Hesaplanması

Yapılan bu deney serisinde her tüpteki Pcast (2 g), stiren (8 g) ve toluen (5 ml) miktarları aynı olmak şartıyla stiren polimerizasyonunun zamanla nasıl değiştiği Çizelge 3.4'te verilmiştir. Sonuçlar karşılaştırılarak kinetik hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4 PSC polimerizasyonu (95 °C).

Kod	Pcast ^{5m} (g)	Stiren (g)	Toluen (ml)	Zaman (dk)	Verim (g)	LnMo/M	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
PSC-6	2.06	8.03	5.00	20	0.39	0.050	22148	34638	1.56
PSC-7	2.05	8.03	5.00	30	0.68	0.089	21914	34206	1.56
PSC-8	2.02	8.02	5.00	50	1.06	0.141	21848	34667	1.59
PSC-9	2.02	8.03	5.00	70	1.38	0.189	25409	38052	1.50
PSC-10	2.03	8.03	5.00	110	2.37	0.350	24181	37187	1.54
PSC-11	2.02	8.01	5.00	180	4.16	0.733	24383	39503	1.62

Elde edilen sonuçlara göre zamanla polimer verimi artmaktadır. 20 dakikada 0.39 g polimer elde edilirken, 180 dakikanın sonunda 4.16 g polimer elde edilmiştir.

3.3 PSrici GRAFT KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

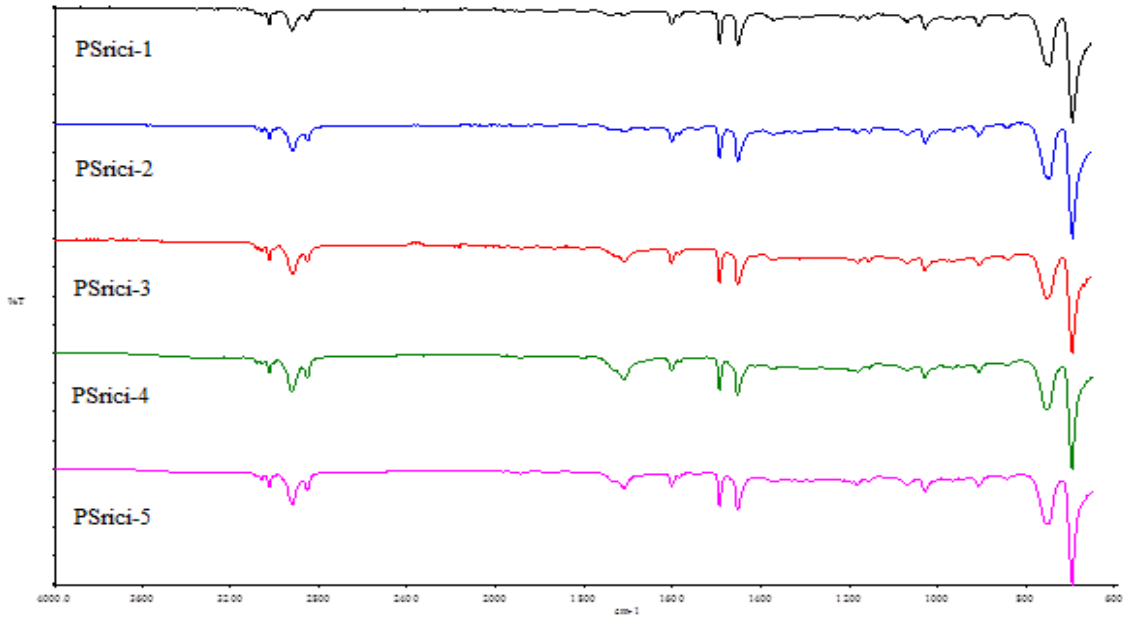
Belli oranlarda alınan Prici makroperoksit başlatıcısı, aynı miktarlarda alınan stiren ve toluen içinde çözülmüştür. Çizelge 3.5'te ki gibi reaksiyon şartları uygulanarak, PSrici graft kopolimer serisi elde edilmiştir. Elde edilen kopolimer serileri GPC ve FT-IR teknikleri ile analiz edilmiştir. Ek açıklamalarda analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.5 PSrici polimerizasyonu (95 °C, 4 saat reaksiyon şartlarında).

Kod	Prici ^{5m} (g)	Stiren (g)	Toluen (ml)	Verim (g)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
PSrici-1	1.01	5.07	5.00	0.46	117567	189347	1.611
PSrici-2	2.00	5.14	5.00	0.73	90239	146403	1.622
PSrici-3	3.06	5.00	5.00	0.78	71561	121345	1.696
PSrici-4	4.03	5.16	5.00	0.83	61037	104374	1.710
PSrici-5	5.00	5.02	5.00	0.86	54226	90618	1.671

Çizelge 3.5'te görüldüğü gibi Prici^{5m} miktarı arttıkça verim de artmıştır, bununla beraber molekül ağırlıkları azalmıştır.

PSrici Serisinin FT-IR Spektrumları Şekil 3.11'de verilmiştir. PSrici'ye ait karboksilik asit gruplarının karbonil grupları 1700 cm⁻¹'de, PS'nin fenil grupları 750 cm⁻¹'de, epoksit grupları 805 cm⁻¹'de görülmektedir.



Şekil 3.11 PSruci graft kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.

3.3.1 PSruci Graft Kopolimerizasyonun Kinetiğinin Hesaplanması

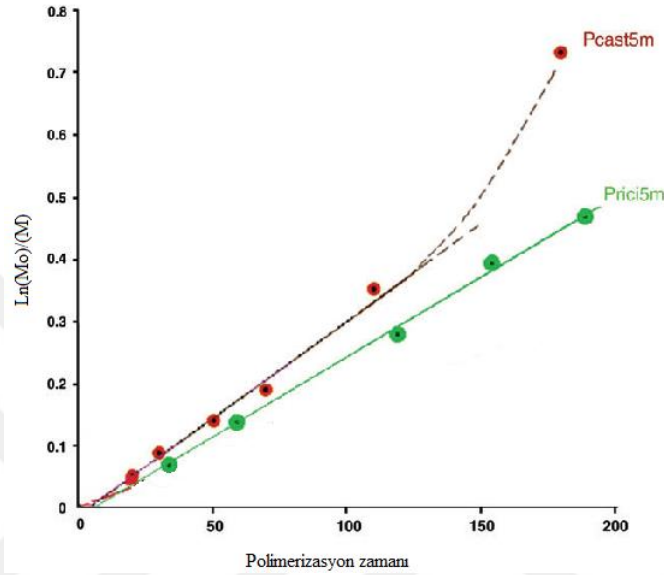
Yapılan deney serisinde her tüpteki Prici (2 g), stiren (8 g) ve toluen (5 ml) miktarları aynı olmak şartıyla stiren polimerizasyonunun zamanla nasıl değiştiği Çizelge 3.6’da verilmiştir. Zamanla polimer veriminde artış gözlenmiştir, buna bağlı olarak $\ln[\text{Mo}]/[\text{M}]$ değeri de artmıştır. Sonuçlar karşılaştırılarak kinetik hesaplanmıştır.

Çizelge 3.6 PSruci polimerizasyonu (95 °C).

Kod	Prici ^{5m} (g)	Stiren (g)	Toluen (ml)	Zaman (dk)	Verim (g)	$\ln\text{Mo}/\text{M}$	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
PSruci-6	2.03	8.04	5.00	35	0.61	0.079	23149	35618	1.54
PSruci-7	2.01	8.01	5.00	60	1.08	0.145	24819	36318	1.46
PSruci-8	2.06	8.02	5.00	90	1.74	0.174	24526	36376	1.48
PSruci-9	2.04	8.03	5.00	120	2.00	0.287	25476	38039	1.49
PSruci-10	2.05	8.04	5.00	155	2.66	0.401	24432	37304	1.53
PSruci-11	2.04	8.04	5.00	080	3.03	0.473	24847	38012	1.53

K hız sabiti, Şekil 3.12’de görülen Prici^{5m} ve Pcast^{5m} için polimerizasyon sürelerine karşı $\ln[\text{Mo}]/[\text{M}]$ grafiklerinin eğiminden hesaplanmıştır. $[\text{Mo}]$ ilk molarite olduğunda, $[\text{M}]$ reaksiyona girmemiş stirenin molaritesidir. Şekilde iki makroperoksit başlatıcının polimerizasyon zamanına karşılık gelen $\ln[\text{Mo}]/[\text{M}]$ değerleri verilmiştir. Polimerizasyon

sonuçları P_{cast}^{5m} 'nin polimerizasyon oranının P_{rici}^{5m} 'nin polimerizasyon oranından daha büyük olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni ise P_{cast}^{5m} 'nin ayrışma sıcaklığının P_{rici}^{5m} 'ye göre daha düşük sıcaklıkta başlamasıdır. P_{cast}^{5m} daha düşük sıcaklıkta ayrışmaya başladığından, oluşan radikaller yüksek polimerizasyon oranına neden olacak biçimde artar (Hazer and Eren 2019).



Şekil 3.12 P_{rici}^{5m} ve P_{cast}^{5m} için polimerizasyon sürelerine karşı $\ln[M_0]/[M]$.

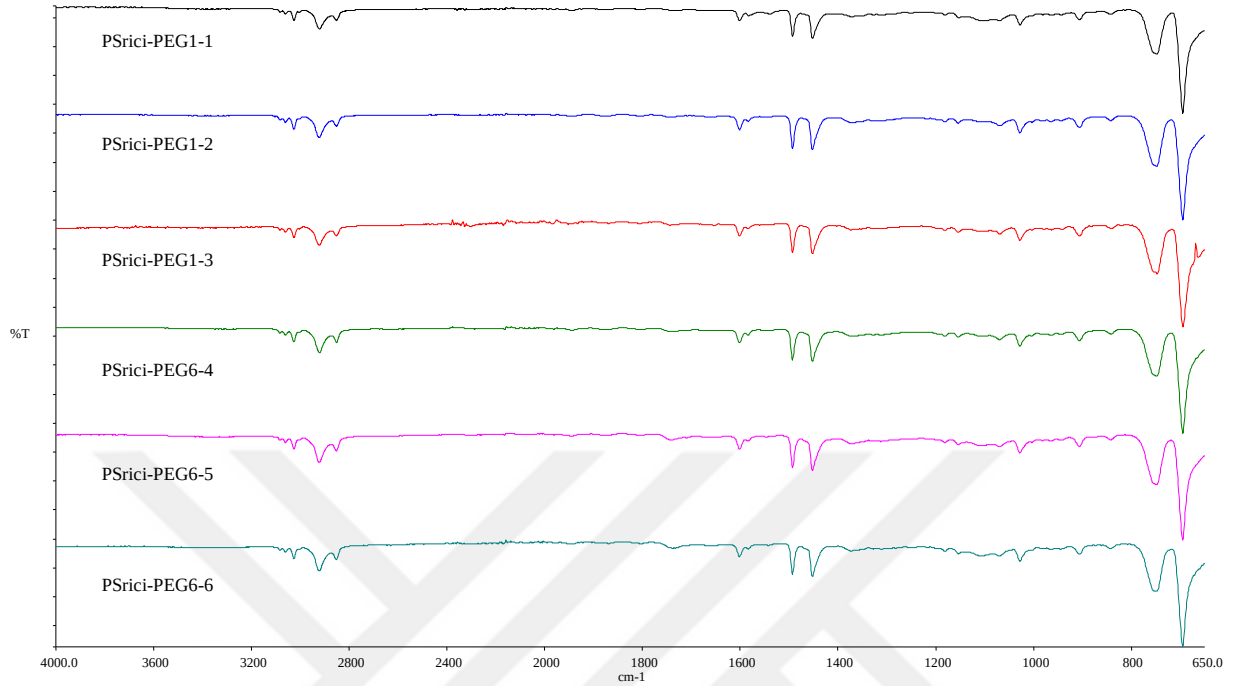
3.4 PSrici GRAFT KOPOLİMERLERİNİN PEG TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

Prici, M1000 ve ED600 ile çizelge 3.7’de belirtilen şartlarda reaksiyona sokularak PSrici graft kopolimerlerinin PEG türevleri sentezlenmiştir. Oluşan kopolimerler karakterize edilmiştir.

Çizelge 3.7 PSrici-PEG polimerizasyonu (95 °C, 6 saat reaksiyon şartlarında).

Kod	Prici ^{5m} (g)	Stiren (g)	PEG		Verim (g)
			M1000 (g)	ED600 (g)	
PSrici-PEG1-1	1.10	5.06	1.02	-	0.52
PSrici-PEG1-2	2.01	5.02	2.07	-	0.58
PSrici-PEG1-3	5.01	5.04	5.03	-	0.62
PSrici-PEG6-4	1.02	5.05	-	1.06	0.22
PSrici-PEG6-5	2.05	5.06	-	2.01	0.52
PSrici-PEG6-6	5.05	5.10	-	5.04	0.60

PSrici-PEG serilerine ait FT-IR spektrumları Şekil 3.13'te verilmiştir. PS'nin fenil gruplarına ait karakteristik pikler 750 cm^{-1} 'de, PEG'e ait -NH pikleri 1500 cm^{-1} 'de görülmektedir.



Şekil 3.13 PSrici-PEG graft kopolimerlerinin FT-IR Spektrumları.

3.5 HALKA AÇILMA POLİMERİZAYONUyla PSC-CL GRAFT KOPOLİMER SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

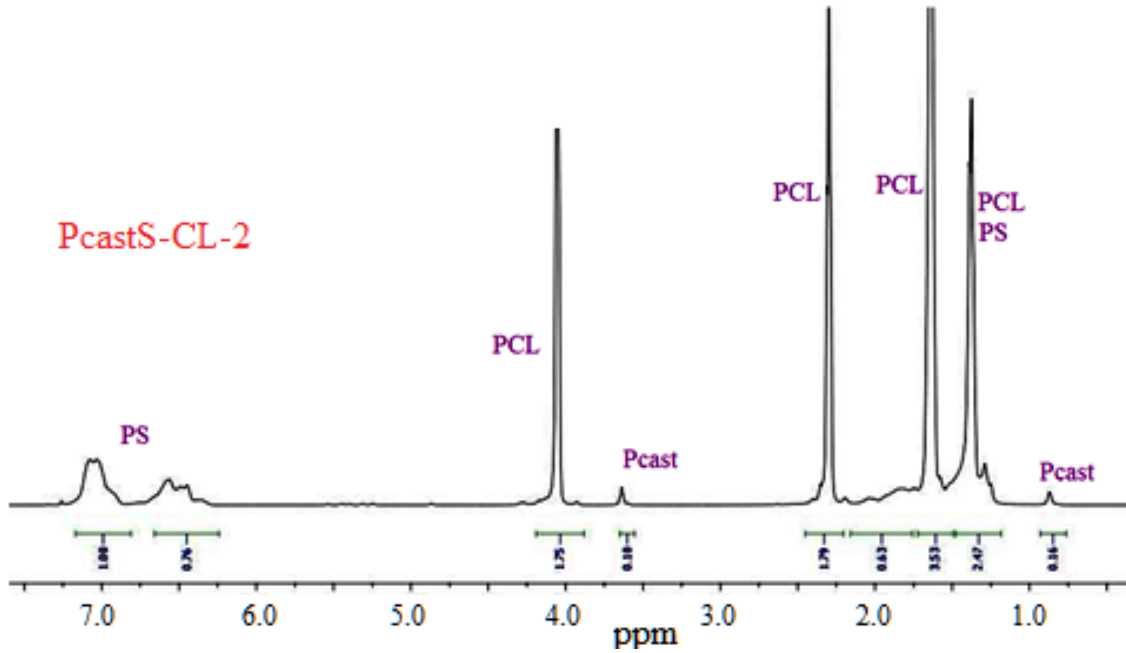
Önceden sentezlediğimiz PSC serisinden iki ayrı deney tüpüne aynı oranlarda alınır. ϵ -CL oranları değiştirilerek Çizelge 3.8'de görülen reaksiyon şartları aynı şekilde uygulanır. Sonuçlar; analiz teknikleriyle karakterize edilerek yorumlanmıştır.

Çizelge 3.8 Hidroksil uçlu PSC diblok kopolimeri kullanılarak ϵ -CL'un Halka Açılma Polimerizasyonu ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Kod	PSC-7 (g)	ϵ -CL (g)	Sn-oct (g)	Toluen (ml)	Zaman (dk)	Verim (g)
PcastS-CL-1	1.34	2.4	0.10	10	438	2.36
PcastS-CL-2	1.18	4.5	0.10	10	440	2.86

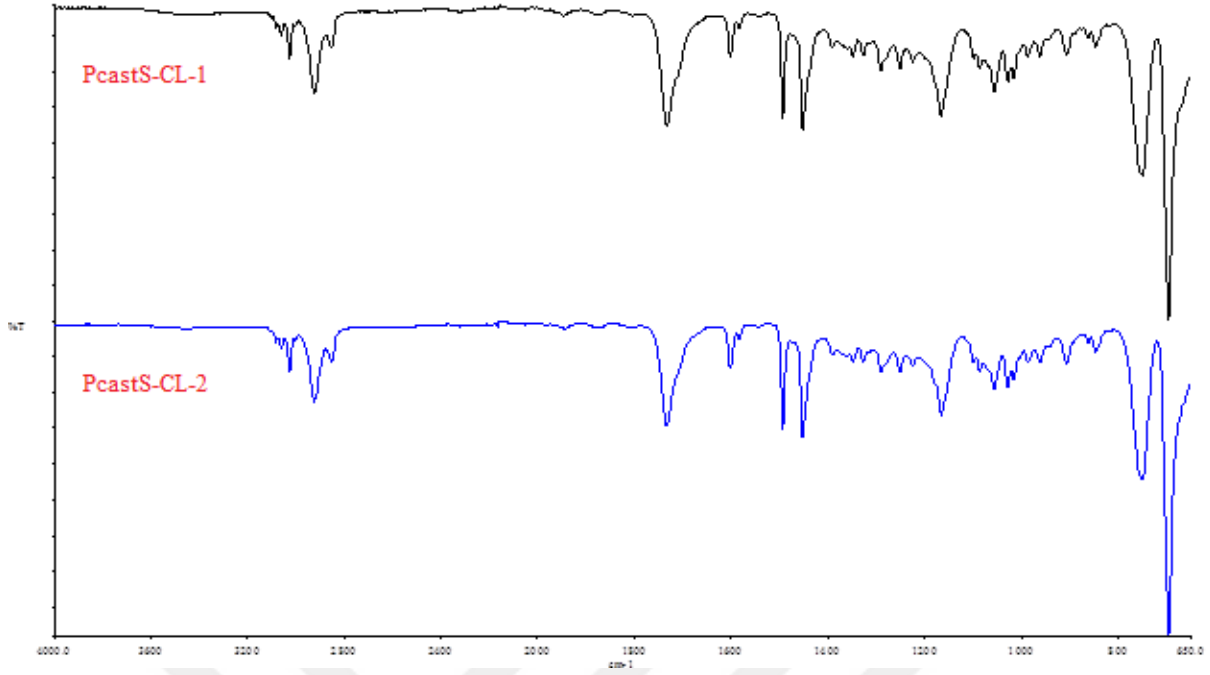
Elde edilen bulgulara göre ϵ -CL oranının polimer verimini arttırdığı görülmüştür. Ek açıklamalarda sunulan ^1H NMR spektrumlarındaki integrallerine göre PcastS-CL-1’de % 48 PCL, PcastS-CL-2’de ise % 70 PCL olduğu saptanmıştır.

PcastS-CL-2 polimerinin ^1H NMR spektrumu Şekil 3.14’te verilmiştir. PS’nin karakteristik pikleri 6.4-7.1 ppm, PCL’ye ait pikler 4.0-2.4-1.6 ppm, Pcast’a ait karakteristik pikler ise 0.9-3.6 ppm kimyasal kayma aralıklarında görülmektedir.



Şekil 3.14 PcastS-CL-2 kopolimerinin ^1H NMR Spektrumu.

PcastS-CL-1 ve PcastS-CL-2 kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları şekil 3.15’te verilmiştir.



Şekil 3.15 PcastS-CL-1 ve PcastS-CL-2 kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.

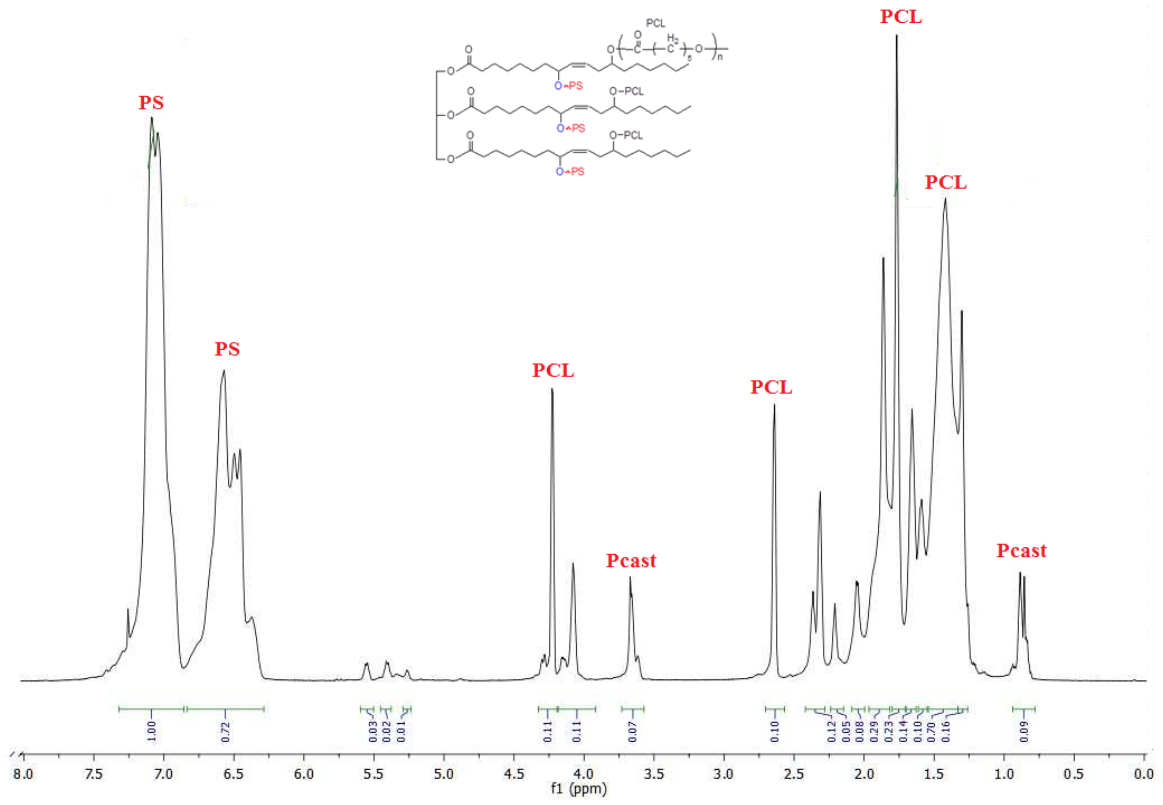
3.6 ONE-POT YÖNTEMİYLE PSC-CL SENTEZİ VE REAKSİYON ŞARTLARI

Bu yöntem de One-pot yöntemi kullanılarak aynı deney tüpü içinde tek basamakta PcastS-CL graft kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Bunun için daha önce otoklaveye uğratmış olduğumuz hint yağı, stiren, ϵ -CL, Sn-oct Çizelge 3.9’da ki miktarlarda deney tüpü içine koyuldu ve reaksiyon şartları uygulandı. Sonuçlar FT-IR, GPC, NMR yöntemleriyle karakterize edildi. Sonuçlar yorumlandı.

Çizelge 3.9 One-Pot Yöntemiyle PSC-CL Sentezi (95 °C, 4 saat).

Kod	PC	Stiren	ϵ -CL	Sn-oct	Verim	Mn	Mw	PDI
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g/mol)	(g/mol)	
PcastS-CL-3	0.52	5.01	5.00	0.03	2.04	61314	99371	1.621

PcastS-CL-3 polimerinin ^1H NMR spektrumu Şekil 3.16’da verilmiştir. Buna göre, PCL’ye ait pikler 4.3-2.6-1.5 ppm, PS’nin karakteristik pikleri 6.5-7.1 ppm, Pcast’a ait karakteristik pikler ise 0.9-3.6 ppm kimyasal kayma aralıklarında görülmektedir.



Şekil 3.16 PcastS-CL-3 kopolimerinin ¹H NMR Spektrumu.

3.7 SONUÇ

Sonuç olarak hint yağı ve risinoleik asit 5 ay süre ile oksitlenip polimerleştirildi. otokside olmuş hint yağı ve risinoleik asit graft kopolimerlerin sentezinde makroperoksit başlatıcı olarak kullanıldı böylece PSC ve PSrici kopolimerleri sentezlenerek polimerizasyon kinetiği değerlendirildi. PSrici graft kopolimerlerinin trigliserit uçlarına yer değiştirme reaksiyonu ile PEG bağlanarak PSrici kopolimerlerinin PEG türevleri elde edildi. Oluşan polimerler GPC, FT-IR, ¹H NMR, DSC metodlarıyla karakterize edildi.

One pot yöntemiyle halka açılma polimerizasyonunda polimerik hint yağı makroperoksit başlatıcı olarak kullanıldı ve PSC-CL polimer serisi sentezlendi. Elde edilen graft kopolimerler GPC, FT-IR, ¹H NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Hidroksil, peroksit, karboksilik asit içeren bu fonksiyonel makroperoksit başlatıcılar, biyolojik olarak parçalanabilir, hidrofilik ve hidrofobik bloklar içeren farklı blok kopolimerleri hazırlamak için yeni kapı açar. Sentezlenen kopolimerler, tıbbi ve endüstriyel uygulama için umut verici malzemeler olabilir.

KAYNAKLAR

- Acar M, Çoban S and Hazer B** (2013) Novel water soluble soya oil polymer from oxidized soya oil polymer and diethanol amine. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 50 (3): 287-296.
- Ilcock H.R and Lampe F W** (1981) *Contemporary Polymer Chemistry*. 1st edition, ISBN: 0131702580, Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 599 s.
- Allı A, Allı S, Becer C R and Hazer B** (2014) One-Pot Synthesis of Poly (linoleic acid)-g-Poly (styrene)-g-Poly (ϵ -caprolactone) Graft Copolymers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91 (5): 849-858.
- Allı A and Hazer B** (2011) Synthesis and characterization of poly (N-isopropyl acryl amide)-g-poly (linoleic acid)/poly (linolenic acid) graft copolymers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88 (2): 255-263.
- Allı A and Hazer B** (2008) Poly (N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol. *European Polymer Journal*, 44 (6): 1701-1713.
- Anderson J M and Shive M S** (1997) Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres. *Advanced drug delivery reviews*, 28 (1): 5-24.
- Austin G T** (1984) *Shreve's chemical process industries*. 5th edition, McGraw-Hill, New York, 508-512.
- Barajas C** (2005) Biodiesel from castor oil: a promising fuel for cold weather. *Paper presented at the International Conference on Renewable Energies and Power Quality*, 1 (3): 59-62.
- Baysal B** (1994) *Polimer Kimyası*. İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara, 442 s.
- Billmeyer F W** (1984) *Textbook of Polymer Science*. 3st edition, ISBN: 978-0471031963, John Wiley & Sons. Inc., New York, 578 pp.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin İ Ö, Kizgut S, Köksal M and Menceloğlu Y** (2004) Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene. *Macromolecular bioscience*, 4 (7): 649-655.
- Can E, Wool R and Küsefoğlu S** (2006) Soybean and castor oil based monomers: synthesis and copolymerization with styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (3): 2433-2447.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Carothers W H, Dorough G and Natta F V** (1932) Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*, 54 (2): 761-772.
- Carraher C E** (1996) *Polymer Chemistry*. Dekker M (Ed.), Inc., New York, 327 pp.
- Cherry N** (2000) Spilling the beans about castor oil and its derivatives. *NLGI spokesman*, 64 (1): 18-24.
- Chiefari J, Chong Y, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P and Moad G** (1998) Living free-radical polymerization by reversible addition- fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, 31 (16): 5559-5562.
- Conceição M M, Candeia R A, Silva F C, Bezerra A F, Fernandes Jr V J and Souza A G** (2007) Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (5): 964-975.
- Cowan C J** (1979) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley and Sons, 130-150.
- Çakmaklı B, Hazer B, Erdoğan T and Mutlu A G** (2013) DNA adsorption and dynamic mechanical analysis of polymeric oil/oil acid copolymers. *Journal of Polymer Research*, 20 (3): 93.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin İ.Ö, Açıkgöz Ş and Can M** (2007) Polymeric linoleic acid-polyolefin conjugates: cell adhesion and biocompatibility. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84 (1): 73-81.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin İ.Ö and Cömert F B** (2005) Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) graft copolymers: biocompatibility and bacterial adhesion. *Biomacromolecules*, 6 (3): 1750-1758.
- Düz A B** (2000) Yaşayan Polimerizasyon Sistemlerini İçeren Dönüşüm Reaksiyonları İle Blok Ve Graft Kopolimer Sentezi. *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 148 s.
- Evans W C** (2002) *Pharmacognosy*. Elsevier Publications, Londra, İngiltere, 185-186.
- Goto A and Fukuda T** (2004) Kinetics of living radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, 29 (4): 329-385.
- Guarino V, Causa F, Taddei P, di Foggia M, Ciapetti G, Martini D and Ambrosio L** (2008) Polylactic acid fibre-reinforced polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 29 (27): 3662-3670.
- Güner F S, Erciyes A T, Kabasakal O S and Yağcı Y** (1998) "New Aspects on the Modification of Triglyceride Oils" in: Recent Research Developments in Oil Chemistry. *Transworld Research Network*, 31-51.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Güner F S, Yağcı Y and Erciyes A T** (2006) Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31 (7): 633-670.
- Hazer B** (2003) Chemical Modification of Synthetic and Biosynthetic Polymers. *Biopolymers*, 10 (16): 181-208.
- Hazer B, Ayyıldız E, Eren M, Canbay H.S and Ashby R D** (2019) Autoxidized Oleic Acid Bifunctional Macro Peroxide Initiators for Free Radical and Condensation Polymerization. Synthesis and Characterization of Multiblock Copolymers. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-15.
- Hazer B and Eren M** (2019) Ecofriendly Autoxidation of Castor Oil/Ricinoleic Acid. Multifunctional Macroperoxide Initiators for Multi Block/Graft Copolymers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 96 (4): 421-432.
- Howard J and Ingold K** (1967) Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. V. The hydroperoxy radical in chain propagation and termination. *Canadian Journal of Chemistry*, 45 (8): 785-792.
- Keys J** (1976) *Chinese herbs (their botany, chemistry, and pharmacodynamics)*. Charles E (Ed.), Tuttle Company. Inc., Tokyo, 388 pp.
- Kılıçay E, Çakmaklı B, Hazer B, Denkbaş E B and Açıkgöz B** (2011) Acetylsalicylic acid loading and release studies of the PMMA-g-polymeric oils/oily acids micro and nanospheres. *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (3): 1610-1618.
- Kumar A and Gupta R K** (1998) *Fundamentals of Polymers*. ISBN: 0071153055, The McGraw-Hill Companies Inc., New York, 576 pp.
- Lansalot M, Davis T P and Heuts J P** (2002) RAFT miniemulsion polymerization: Influence of the structure of the RAFT agent. *Macromolecules*, 35 (20): 7582-7591.
- Le Hellaye, M, Lefay C, Davis T.P, Stenzel M.H and Barner-Kowollik C** (2008) Simultaneous reversible addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46 (9): 3058-3067.
- Matyjaszewski K** (2003) Advances in controlled/living radical polymerization. *American Chemical Society*, 854.
- Misra G S and Bajpai U D N** (1982) "Redox Polymerization". *Prog. Polym. Sci.*, 61-131.
- Mooney D, Organ G, Vacanti J and Langer R** (1994) Design and fabrication of biodegradable polymer devices to engineer tubular tissues. *Cell transplantation*, 3 (2): 203-210.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Nakagawa Y, Miller P J and Matyjaszewski K** (1998) Development of novel attachable initiators for atom transfer radical polymerization. Synthesis of block and graft copolymers from poly (dimethylsiloxane) macroinitiators. *Polymer*, 39 (21): 5163-5170.
- Obuah C, Jordaan J H, Otto D P, Lochee Y and Nyokong T** (2015) (Ferrocenylpyrazolyl) zinc (II) benzoates as catalysts for the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone. *Elsevier Science* 90 (38): 154-164.
- Ogunniyi D S** (2006) Castor oil: a vital industrial raw material. *Bioresource technology*, 97 (9): 1086-1091.
- Öztürk T and Çakmak I** (2008) One-Step Synthesis of Multiphase Block Copolymers via Simultaneous Free Radical and Ring Opening Polymerization Using Poly (ethylene oxide) Possessing Azo Group. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45 (7): 572-577.
- Öztürk T** (2006) Yeni bir Başlatıcı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu. *Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi*, 10-11.
- Öztürk T, Göktaş M and Hazer B** (2010a) Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcı Kullanılarak Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu. *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-036, Zonguldak.
- Öztürk T, Göktaş M and Hazer B** (2010b) One-step synthesis of triarm block copolymers via simultaneous reversible-addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (3): 1638-1645.
- Park T G** (1995) Degradation of poly (lactic-co-glycolic acid) microspheres: effect of copolymer composition. *Biomaterials*, 16 (15): 1123-1130.
- Quinn J F, Chaplin R P and Davis T P** (2002) Facile synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40 (17): 2956-2966.
- Scholz V and da Silva J N** (2008) Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. *Biomass and Bioenergy*, 32 (2): 95-100.
- Seymour R** (1986) Styrene copolymers: their origin and development. *R. B. Seymour, J. Coatings Tech.*, 58:741.
- Solomon D H** (1967) *Chemistry of organic film formers*. Wiley, New York, 369 pp.
- Swern D** (1979) *Bailey's industrial oil and fat products*. John&Wiley Sons, 1, New York, A.B.D., 233-238.

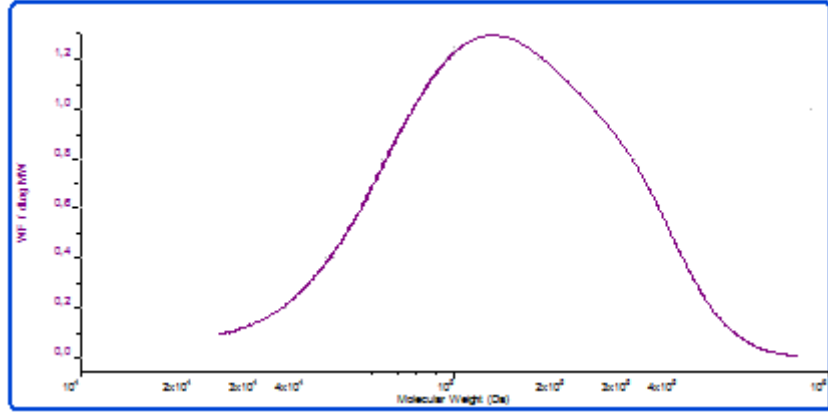
KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Swern D** (1982) *Bailey's industrial oil and fat products*. 4th edition, 2, ISBN: 9780471839583 Wiley-Interscience, Hoboken, United States, 603 pp.
- Tallent W H and Sumrell G** (1974) Production, chemistry, and commercial applications of various chemicals from castor oil. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 65–71.
- Tyler V E, Brady L and Robbers J** (1988) Pharmacognosy. Lea & Febiger. *Philadelphia*, 82-97.
- Uhrich K E, Cannizzaro S M, Langer R S and Shakesheff K M** (1999) Polymeric systems for controlled drug release. *Chemical reviews*, 99 (11): 3181-3198.
- Vasilieva Y A, Scales C W, Thomas D B, Ezell R G, Lowe A B, Ayres N and McCormick C L** (2005) Controlled/living polymerization of methacrylamide in aqueous media via the RAFT process. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43 (14): 3141-3152.
- Wyk B E V, Oudtshoorn B V and Gericke N** (1977) Medicinal plants of South Africa. *Briza Publications*, 216-217.
- Yu Y C, Li G, Kang H U and Youk J H** (2012) One-step synthesis of poly (alkyl methacrylate)-b-polyester block copolymers via a dual initiator route combining RAFT polymerization and ROP. *Colloid and Polymer Science*, 290 (16): 1707-1712.
- Zheng G and Stöver H D** (2002) Grafting of poly (alkyl (meth) acrylates) from swellable poly (DVB80-co-HEMA) microspheres by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 35 (20): 7612-7619.
- Zhu J, Zhou D, Zhu X and Chen G** (2004) Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization of glycidyl methacrylate with 2-cyanoprop-2-yl 1-dithionaphthalate as a chain-transfer agent. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(10): 2558-2565.



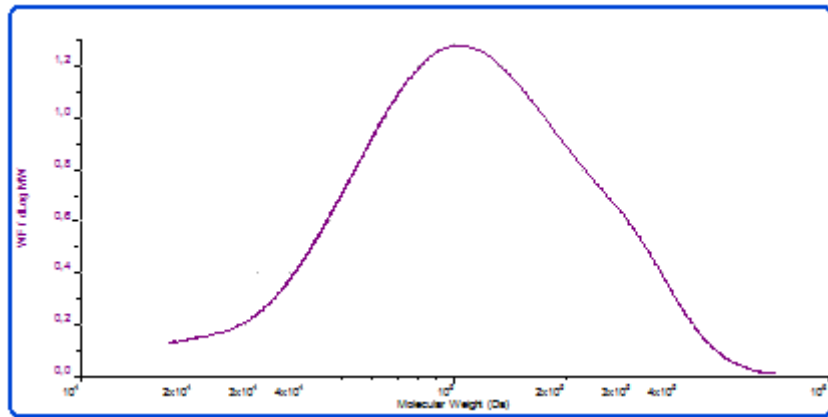
EK AÇIKLAMALAR

Ek A: GPC Analizleri



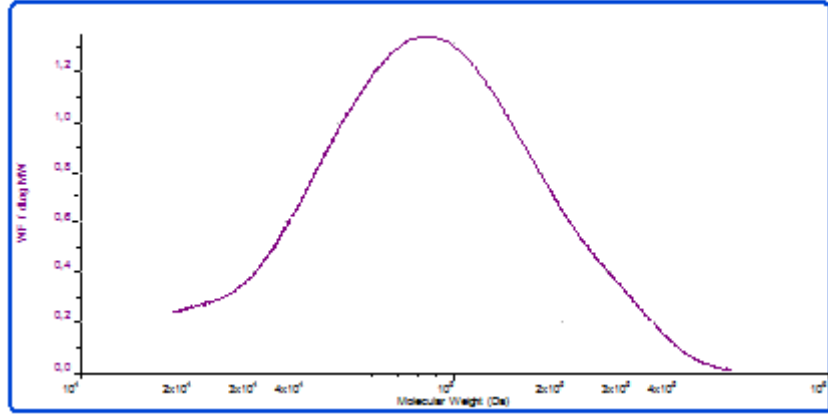
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-1	106418	163571	1.537

Şekil A.1 PSC-1 GPC Analizi



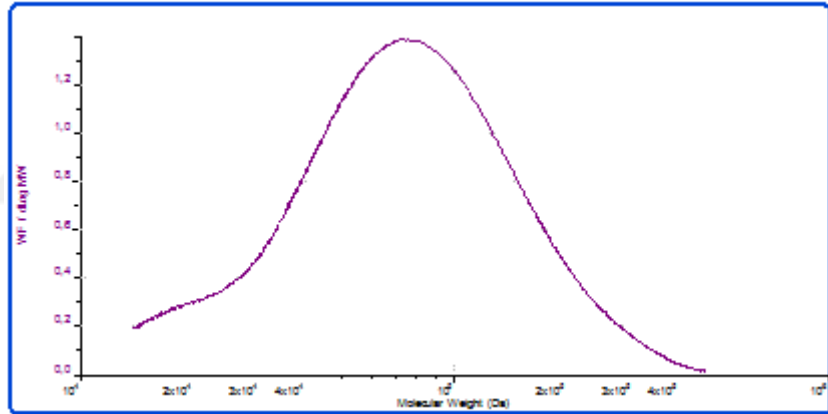
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-2	83818	136264	1.626

Şekil A.2 PSC-2 GPC Analizi



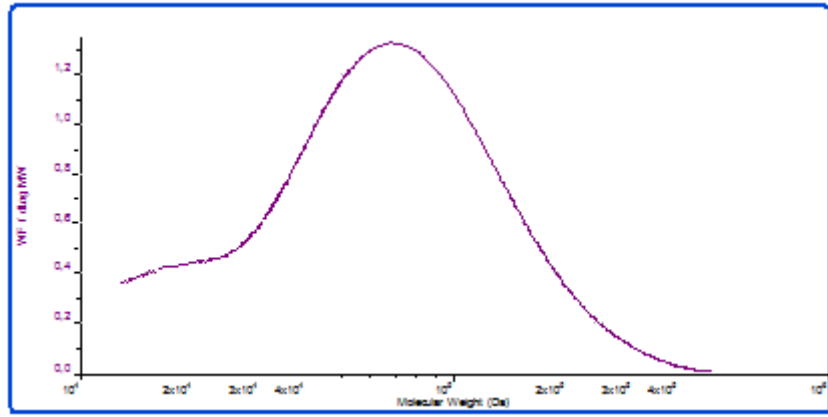
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-3	67452	105060	1.588

Şekil A.3 PSC-3 GPC Analizi



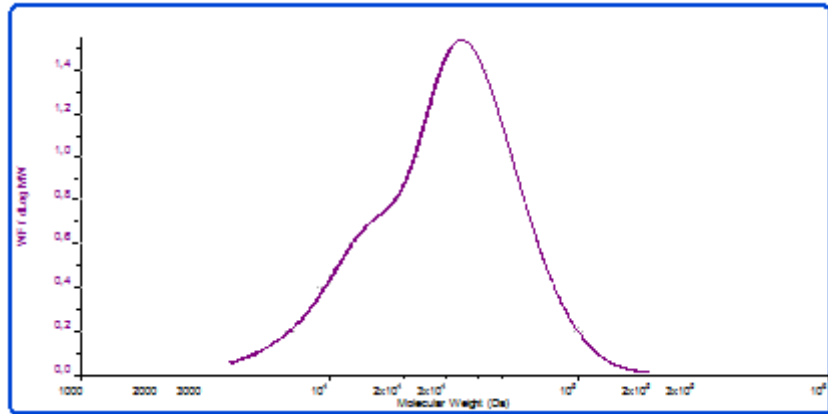
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-4	57208	89566	1.566

Şekil A.4 PSC-4 GPC Analizi



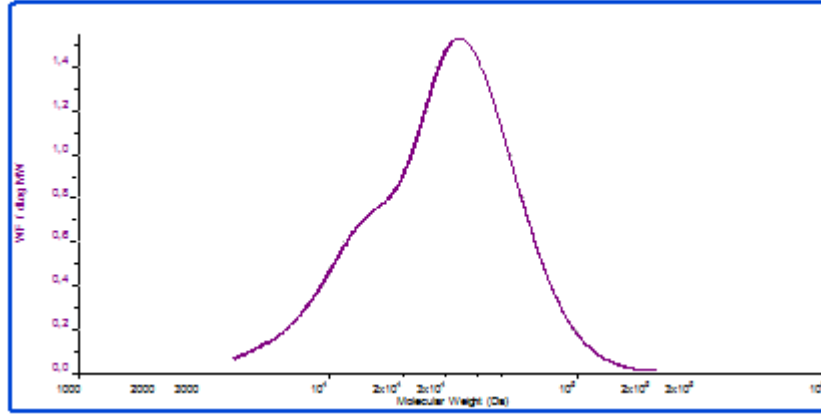
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-5	48326	79382	1.643

Şekil A.5 PSC-5 GPC Analizi



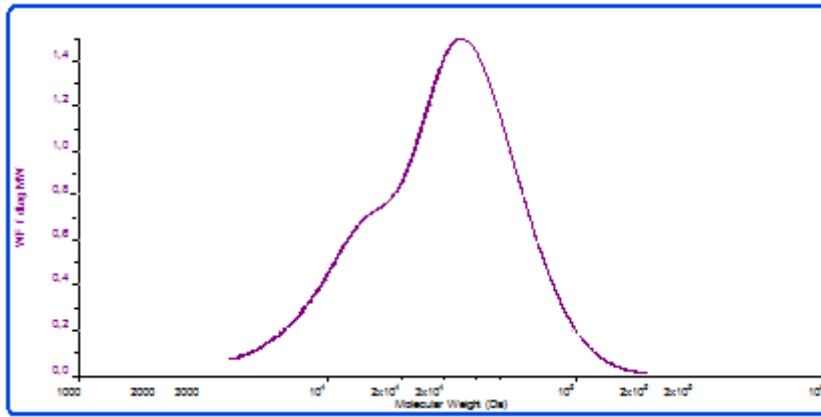
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-6	22148	34638	1.564

Şekil A.6 PSC-6 GPC Analizi



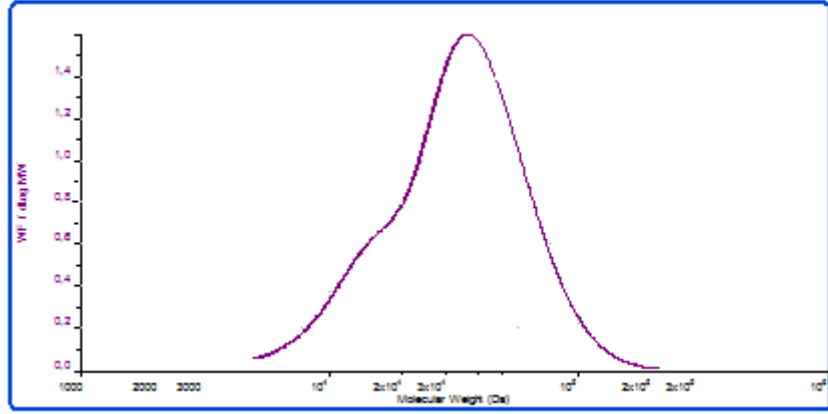
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-7	21914	34206	1.561

Şekil A.7 PSC-7 GPC Analizi



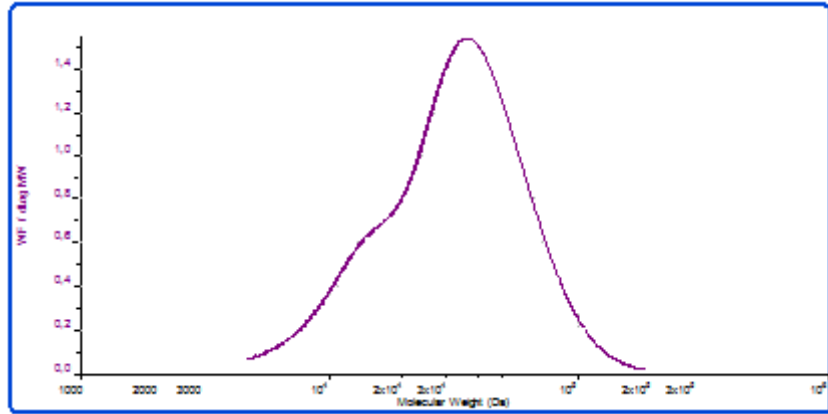
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-8	21848	34667	1.587

Şekil A.8 PSC-8 GPC Analizi



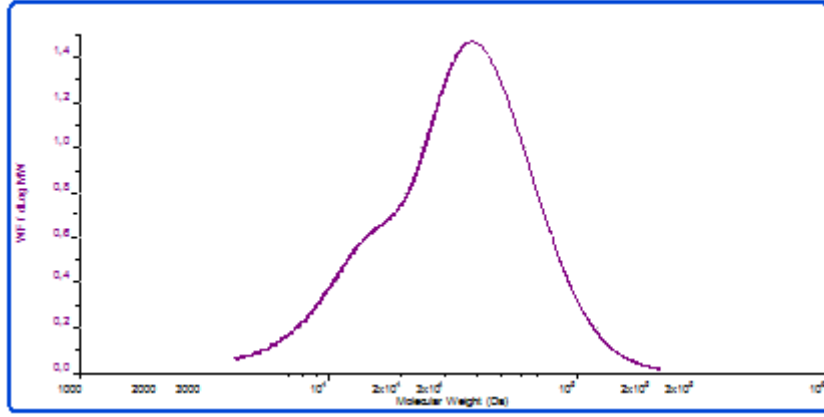
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-9	25409	38052	1.498

Şekil A.9 PSC-9 GPC Analizi



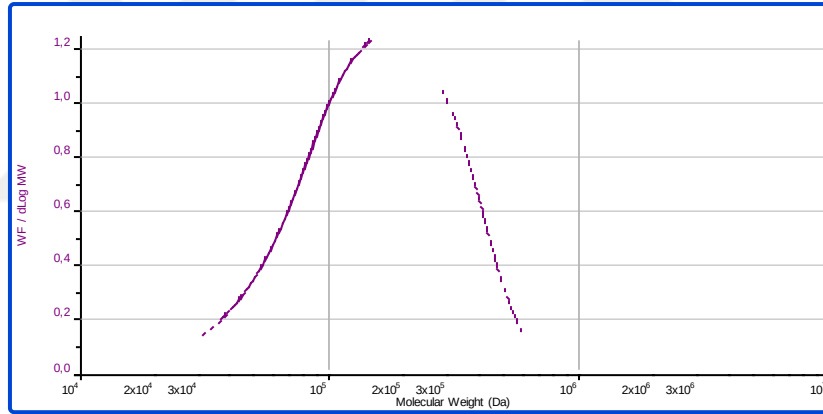
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-10	24181	37187	1.538

Şekil A.10 PSC-10 GPC Analizi



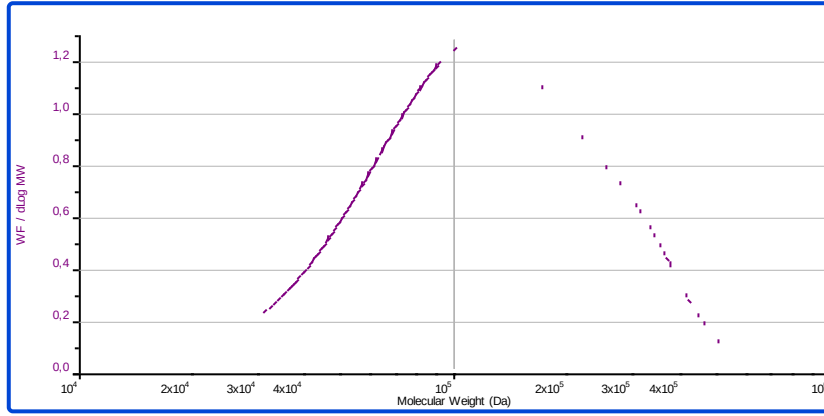
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSC-11	24383	39503	1.620

Şekil A.11 PSC-11 GPC Analizi



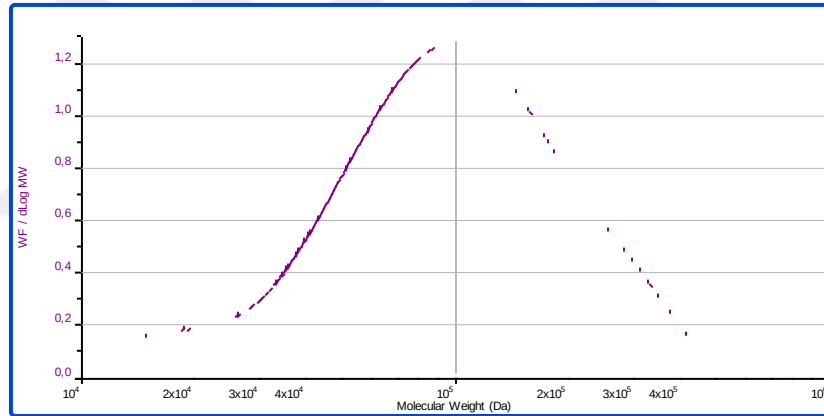
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-1	117567	189347	1.611

Şekil A.12 PSrici-1 GPC Analizi



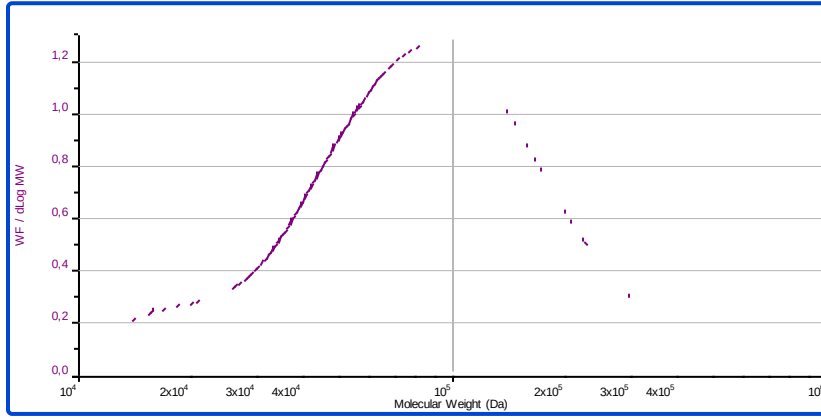
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-2	90239	146403	1.622

Şekil A.13 PSrici-2 GPC Analizi



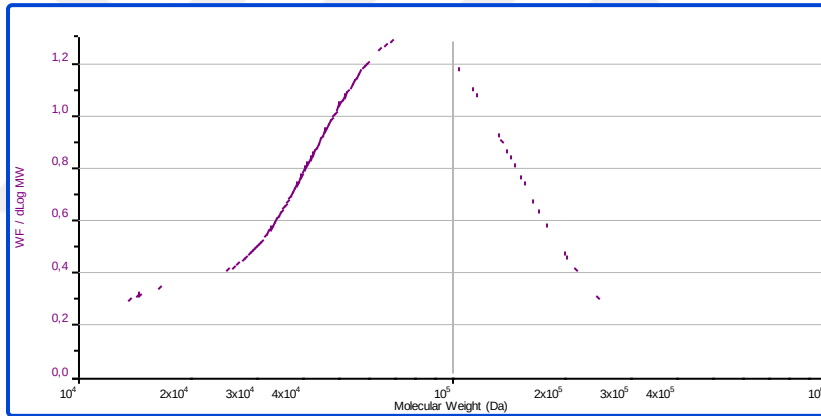
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-3	71561	121345	1.696

Şekil A.14 PSrici-3 GPC Analizi



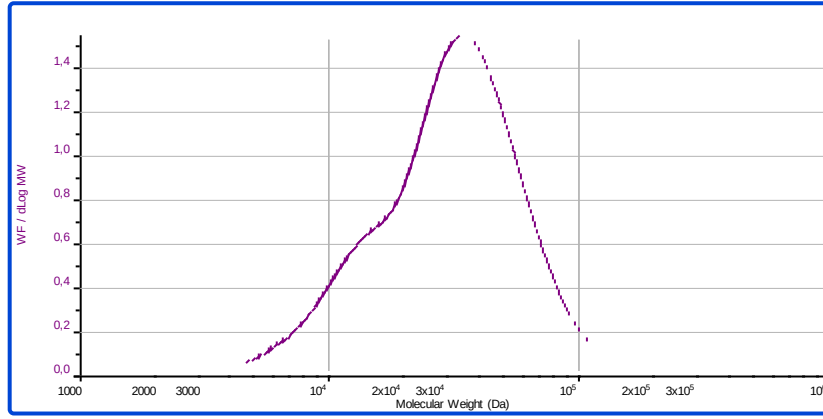
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrıcı-4	61037	104374	1.710

Şekil A.15 PSrıcı-4 GPC Analizi



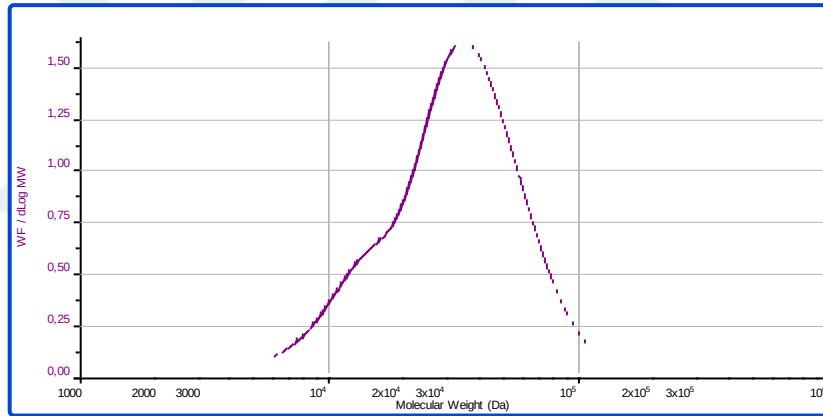
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrıcı-5	54226	90618	1.671

Şekil A.16 PSrıcı-5 GPC Analizi



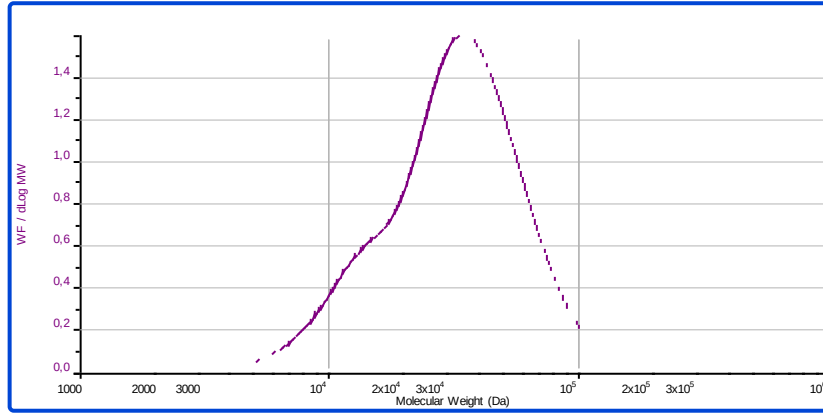
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-6	23149	35618	1.539

Şekil A.17 PSrici-6 GPC Analizi



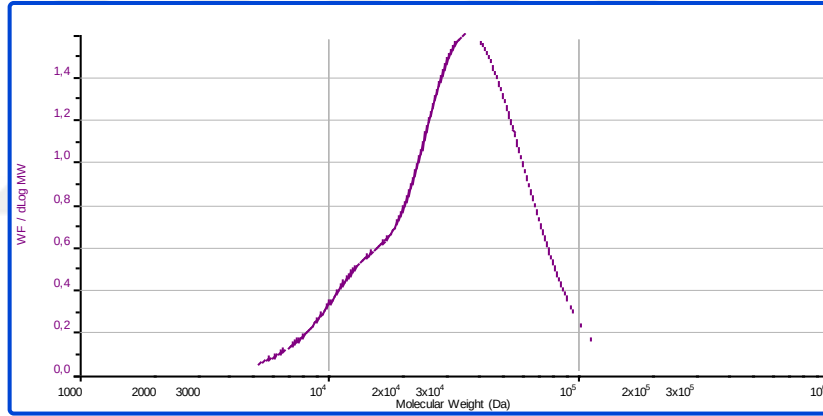
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-7	24819	36318	1.463

Şekil A.18 PSrici-7 GPC Analizi



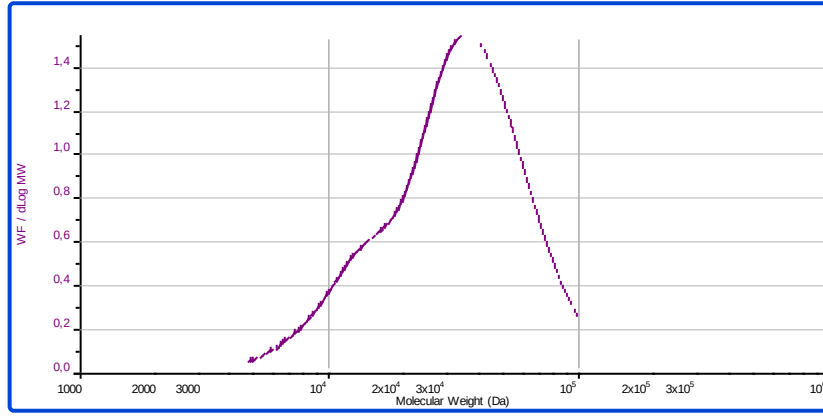
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-8	24526	36376	1.483

Şekil A.19 PSrici-8 GPC Analizi



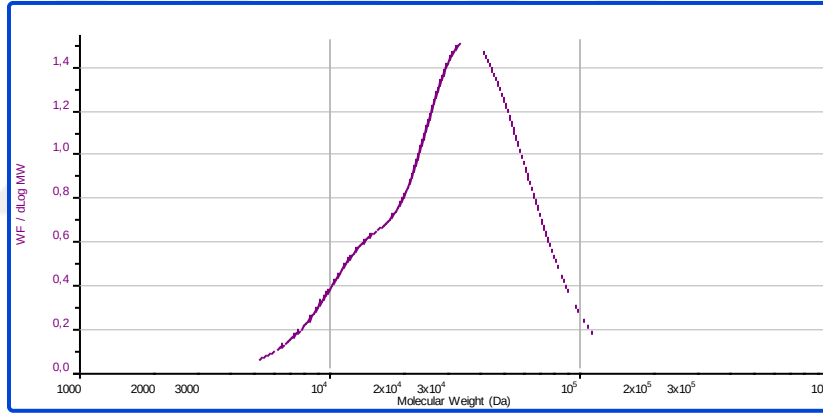
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-9	25476	38039	1.493

Şekil A.20 PSrici-9 GPC Analizi



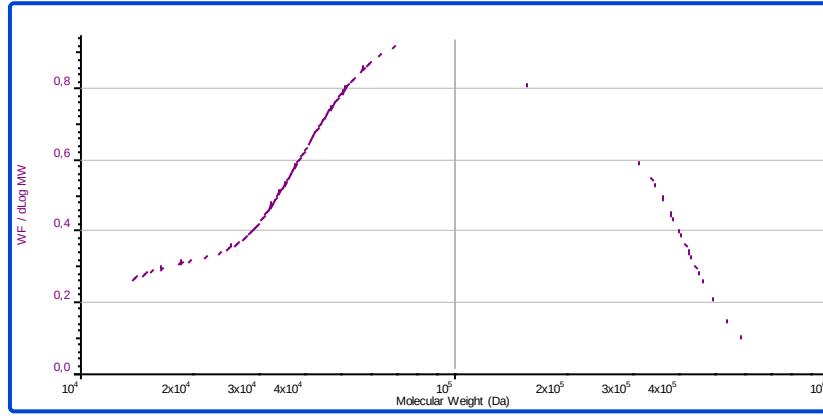
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-10	24432	37304	1.527

Şekil A.21 PSrici-10 GPC Analizi



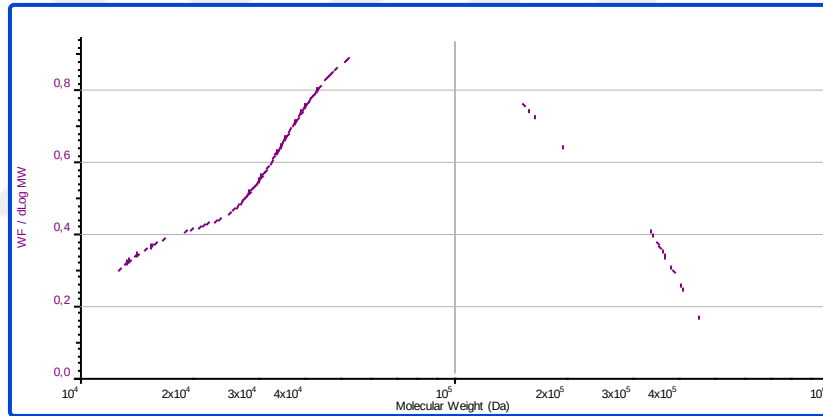
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-11	24847	38012	1.530

Şekil A.22 PSrici-11 GPC Analizi



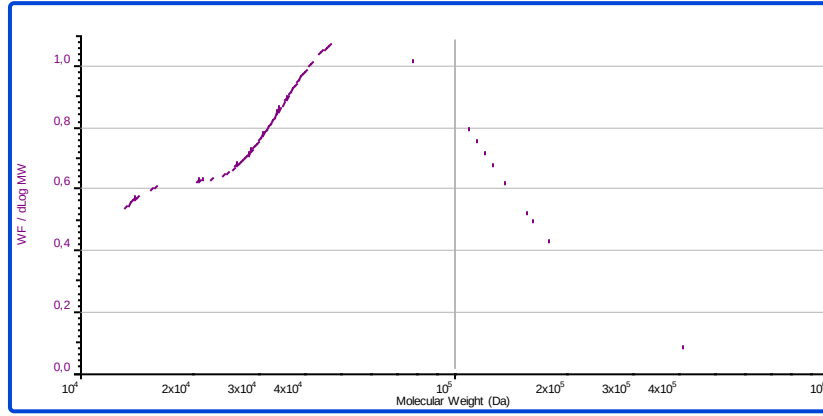
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrıcı-PEG1-1	63429	135921	2.143

Şekil A.23 PSrıcı-PEG1-1 GPC Analizi



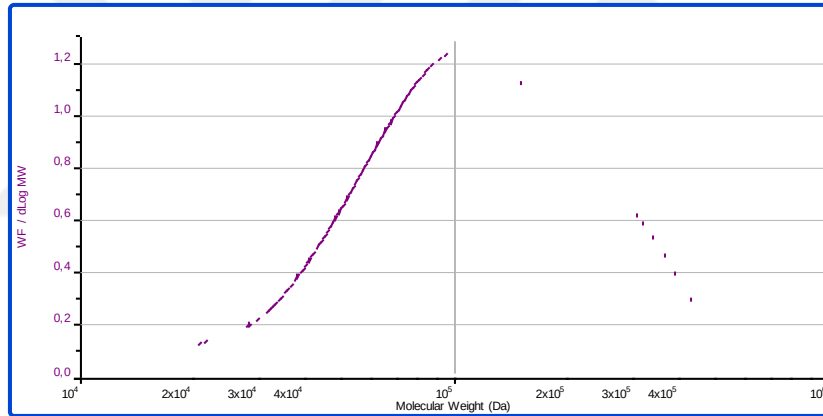
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrıcı-PEG1-2	53566	113696	2.123

Şekil A.24 PSrıcı-PEG1-2 GPC Analizi



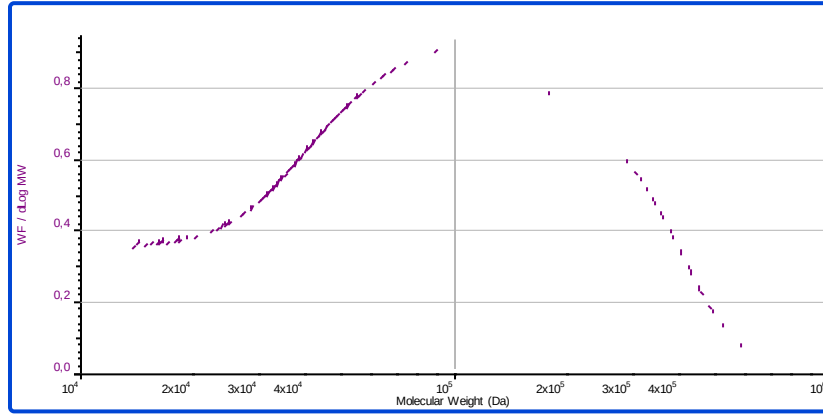
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-PEG1-3	42606	79547	1.867

Şekil A.25 PSrici-PEG1-3 GPC Analizi



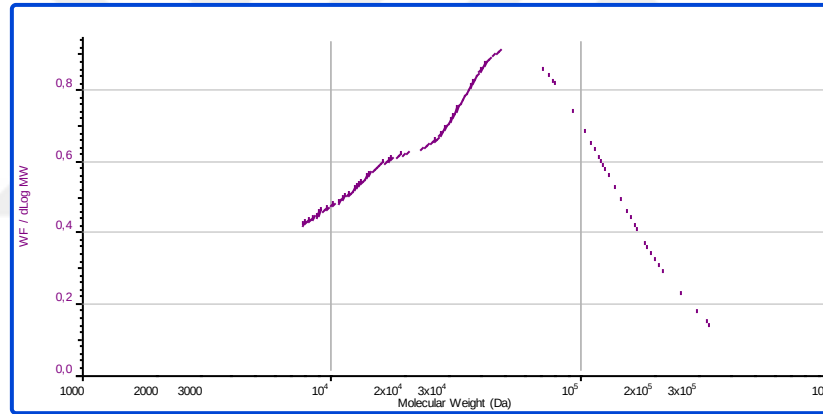
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSrici-PEG6-4	90572	148222	1.637

Şekil A.26 PSrici-PEG6-4 GPC Analizi



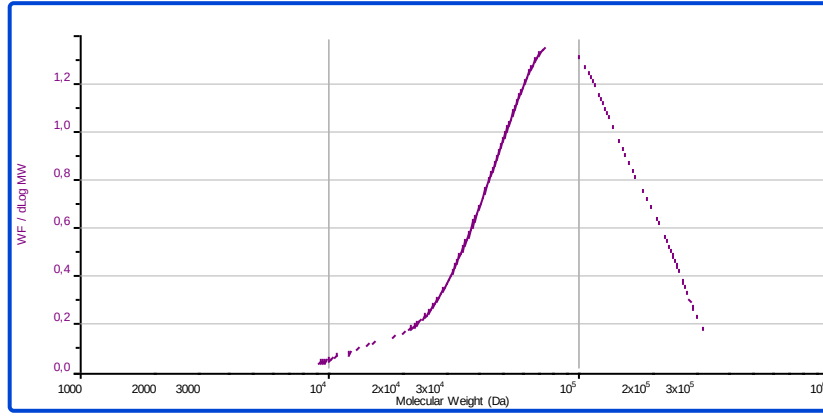
Örnek	Mn	Mw	PDI
PSruci-PEG6-5	59292	130007	2.193

Şekil A.27 PSruci-PEG6-5 GPC Analizi



Örnek	Mn	Mw	PDI
PSruci-PEG6-6	29247	69486	2.376

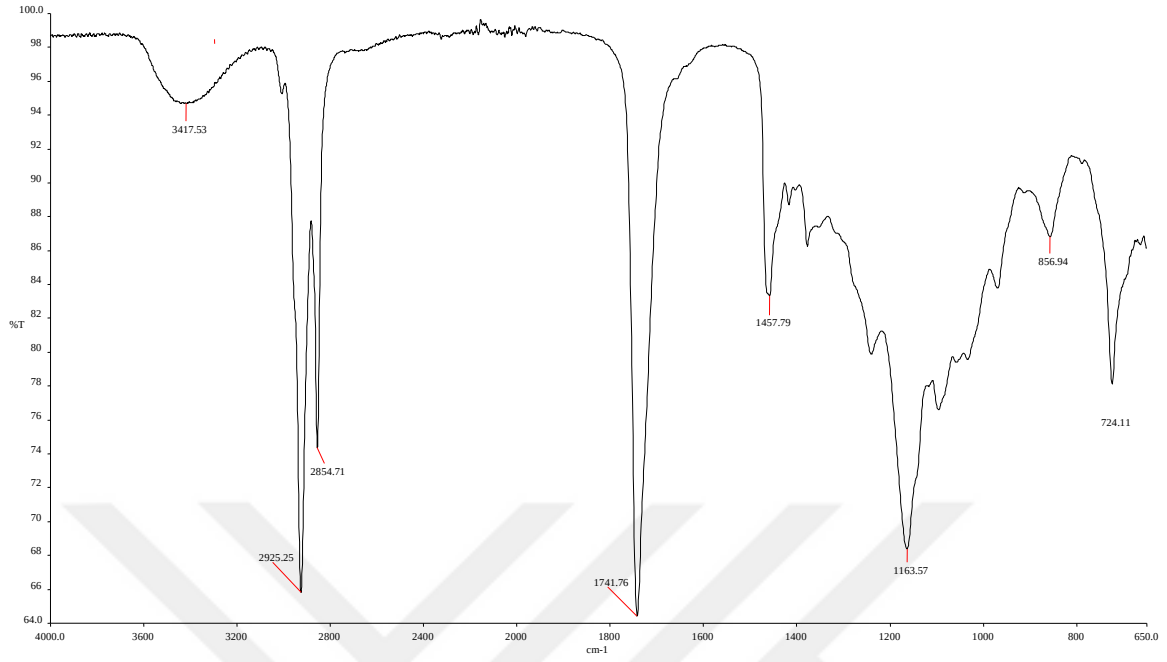
Şekil A.28 PSruci-PEG6-6 GPC Analizi



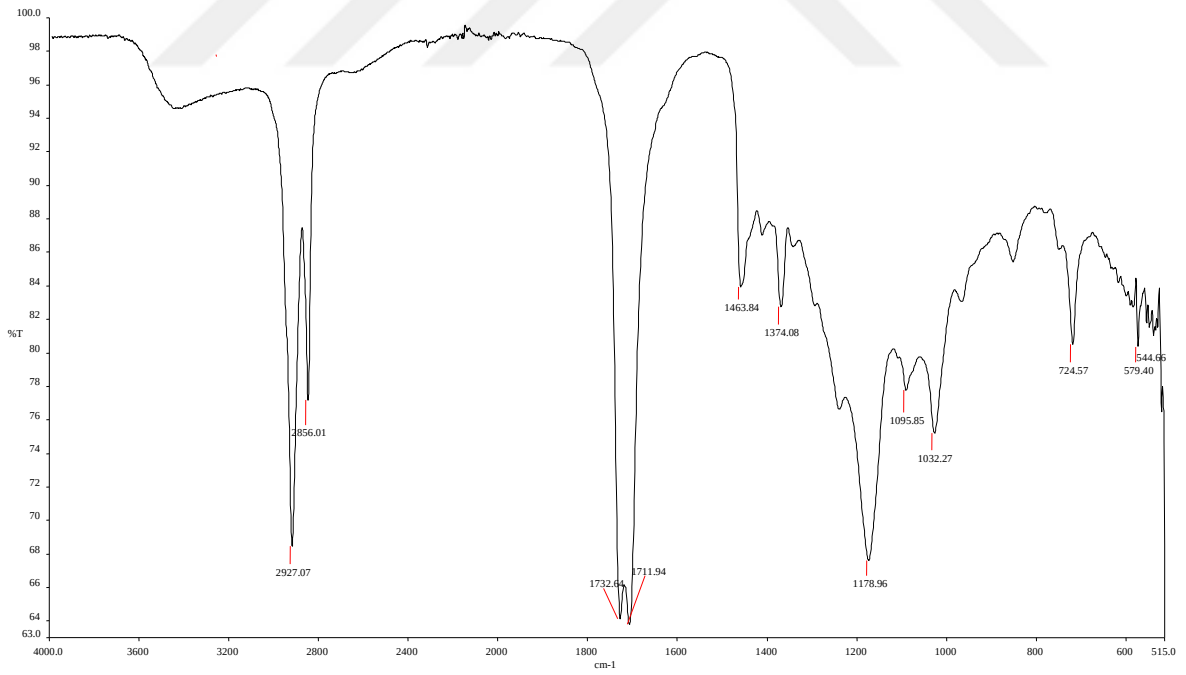
Örnek	Mn	Mw	PDI
PcastS-CL-3	61314	99371	1.621

Şekil A.29 PcastS-CL-3 GPC Analizi

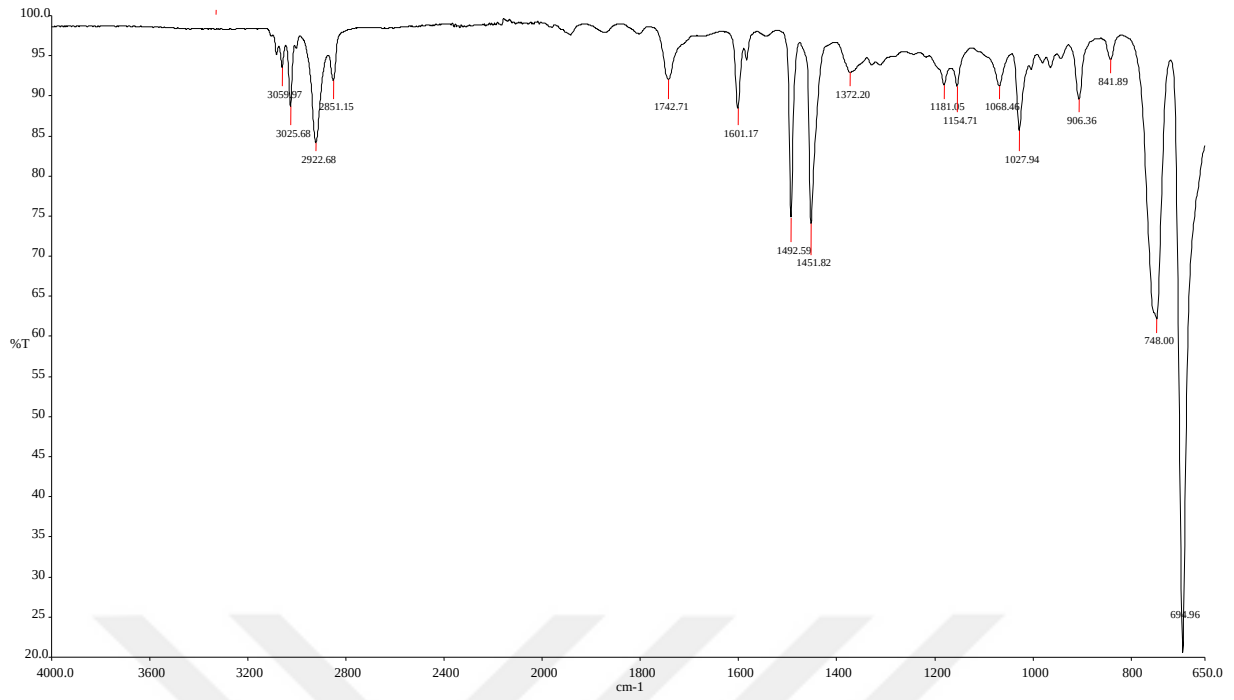
Ek B: FT-IR Analizleri



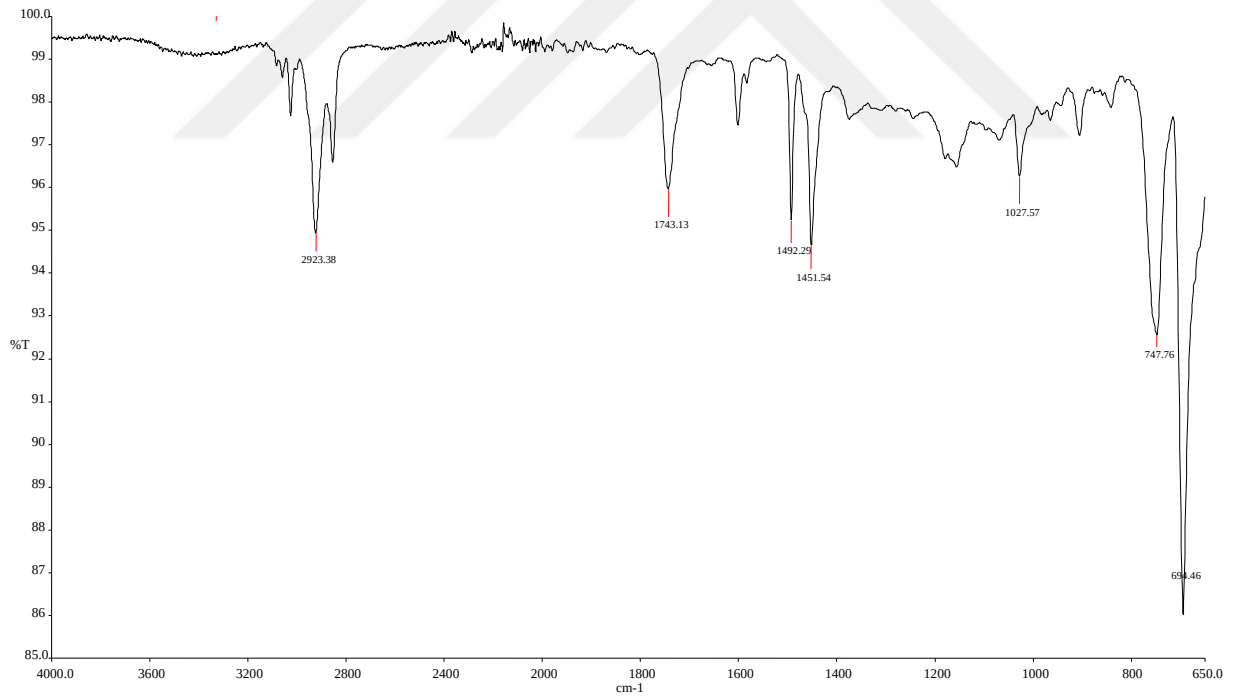
Şekil B.1 Pcast^{5m} FT-IR



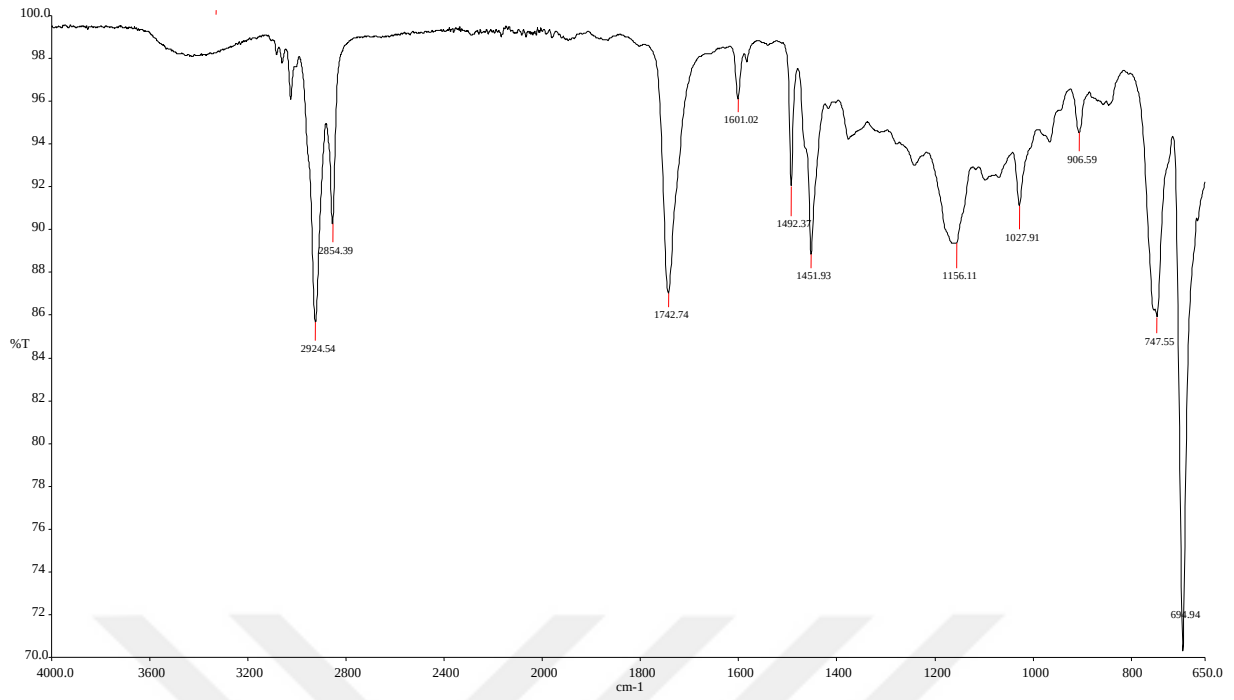
Şekil B.2 Prici^{5m} FT-IR



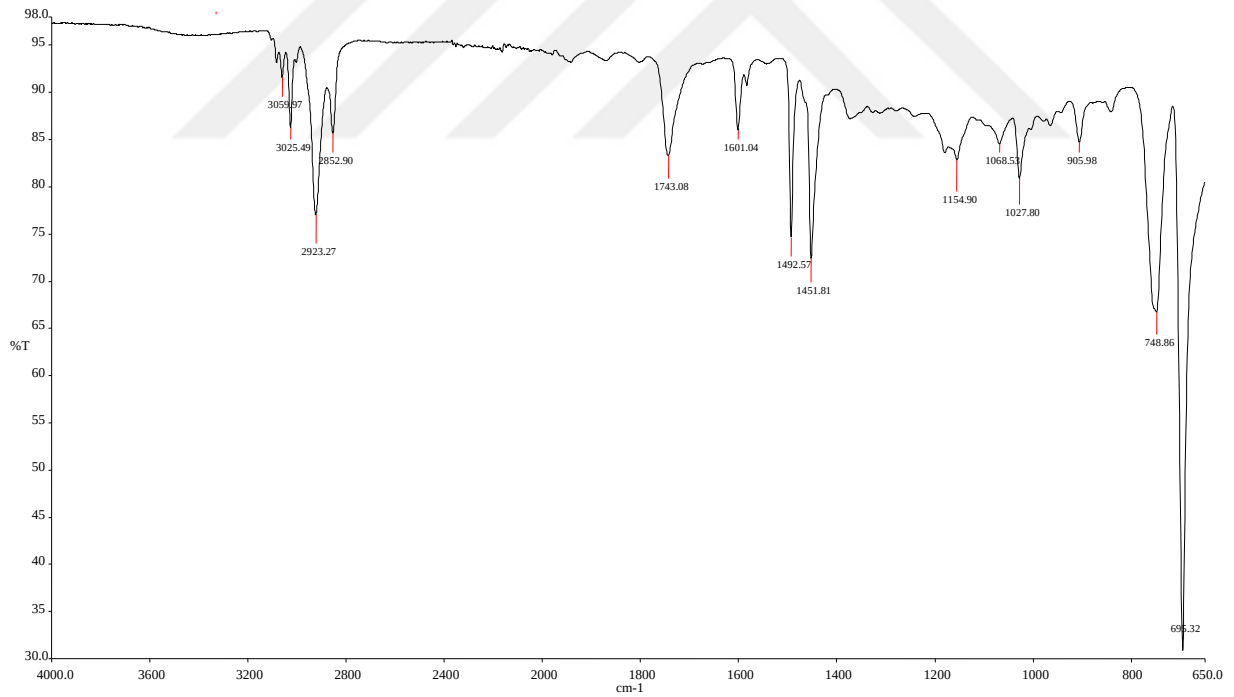
Şekil B.3 PSC-1 FT-IR



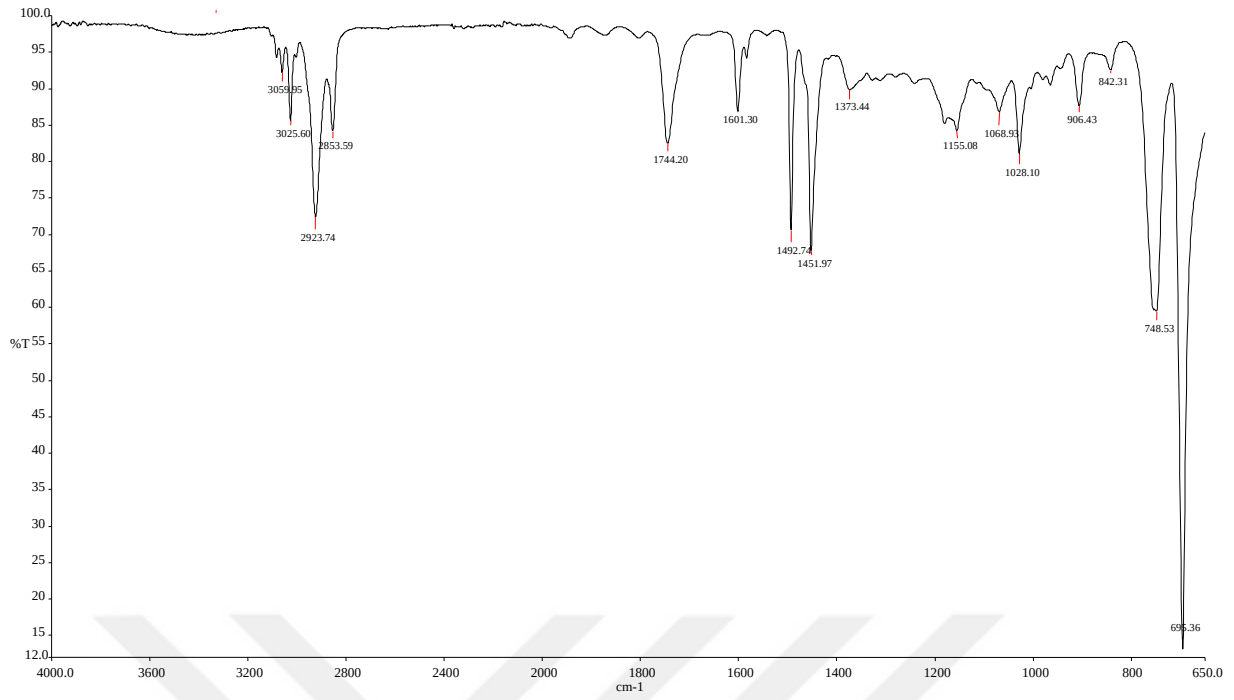
Şekil B.4 PSC-2 FT-IR



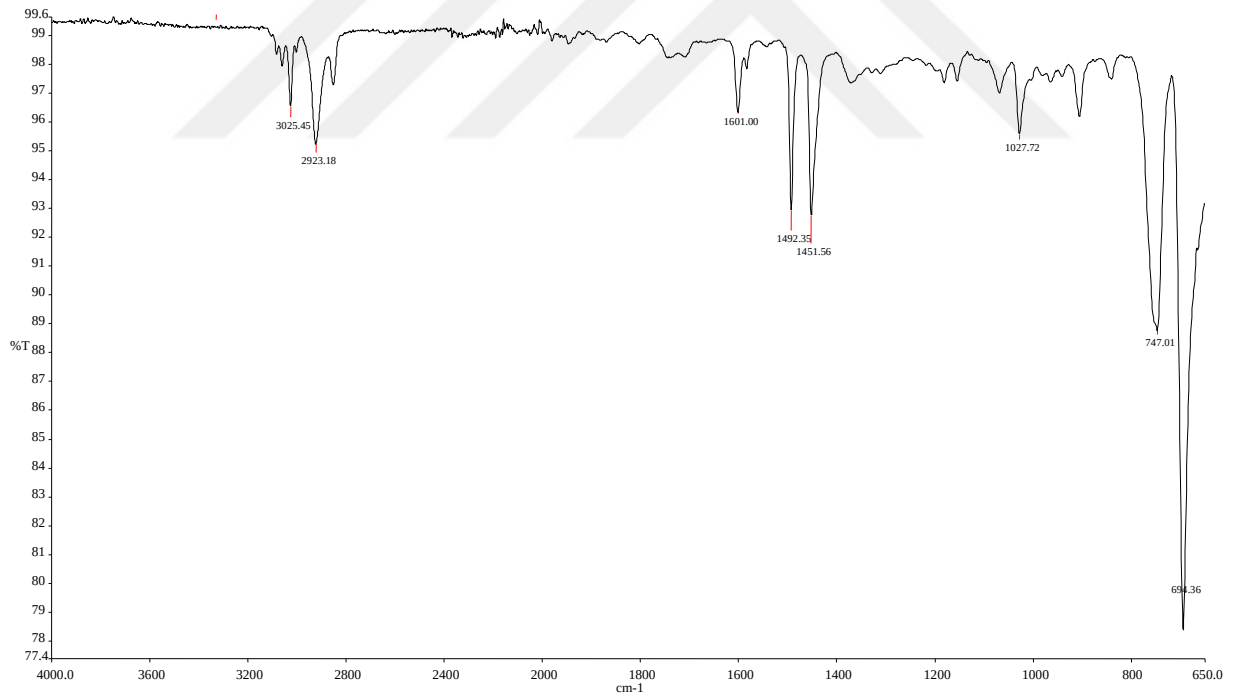
Şekil B.5 PSC-3 FT-IR



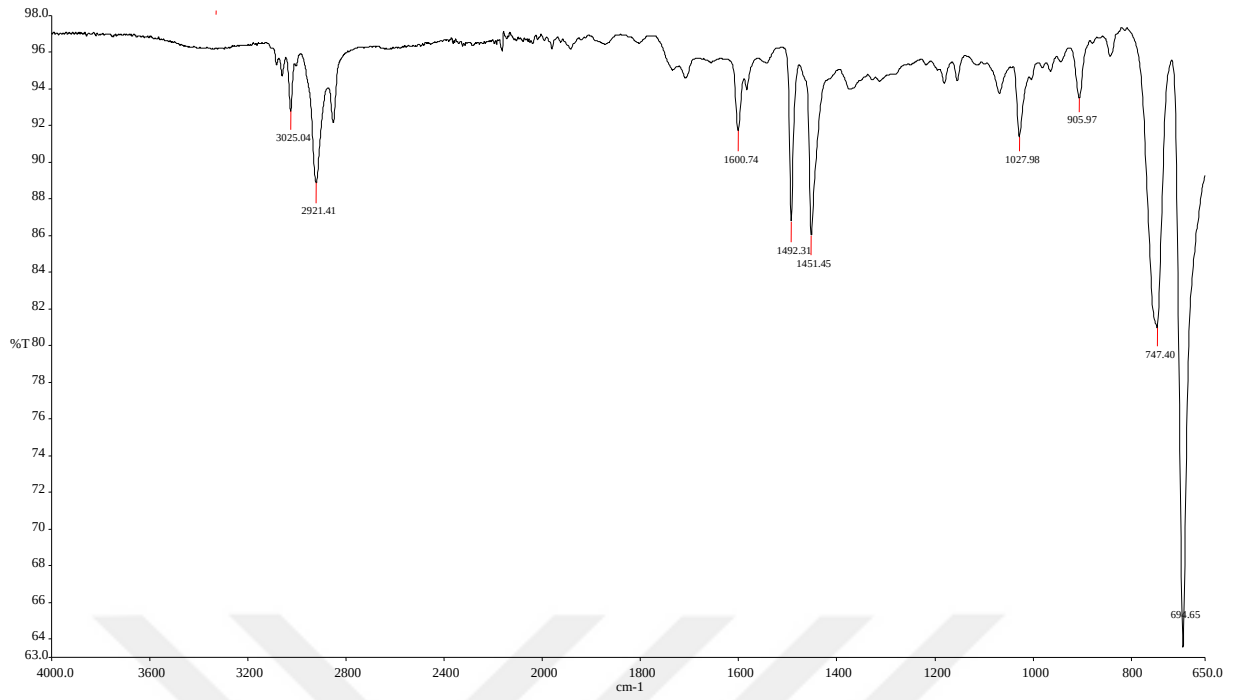
Şekil B.6 PSC-4 FT-IR



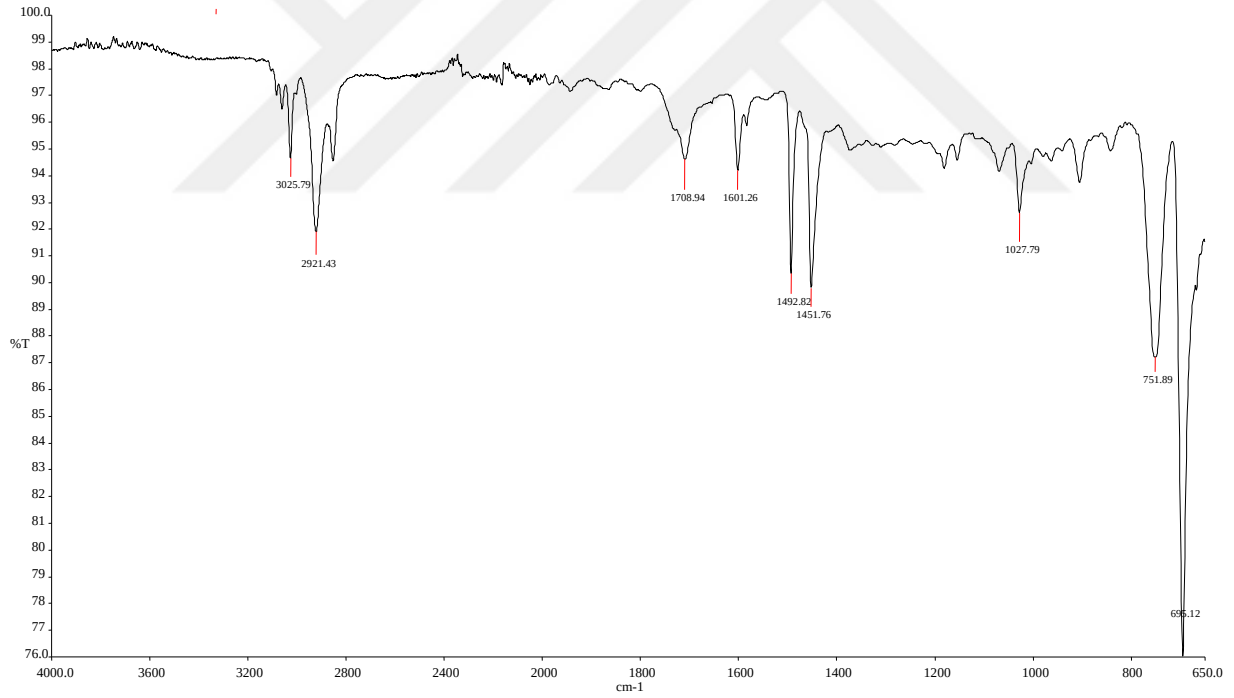
Şekil B.7 PSC-5 FT-IR



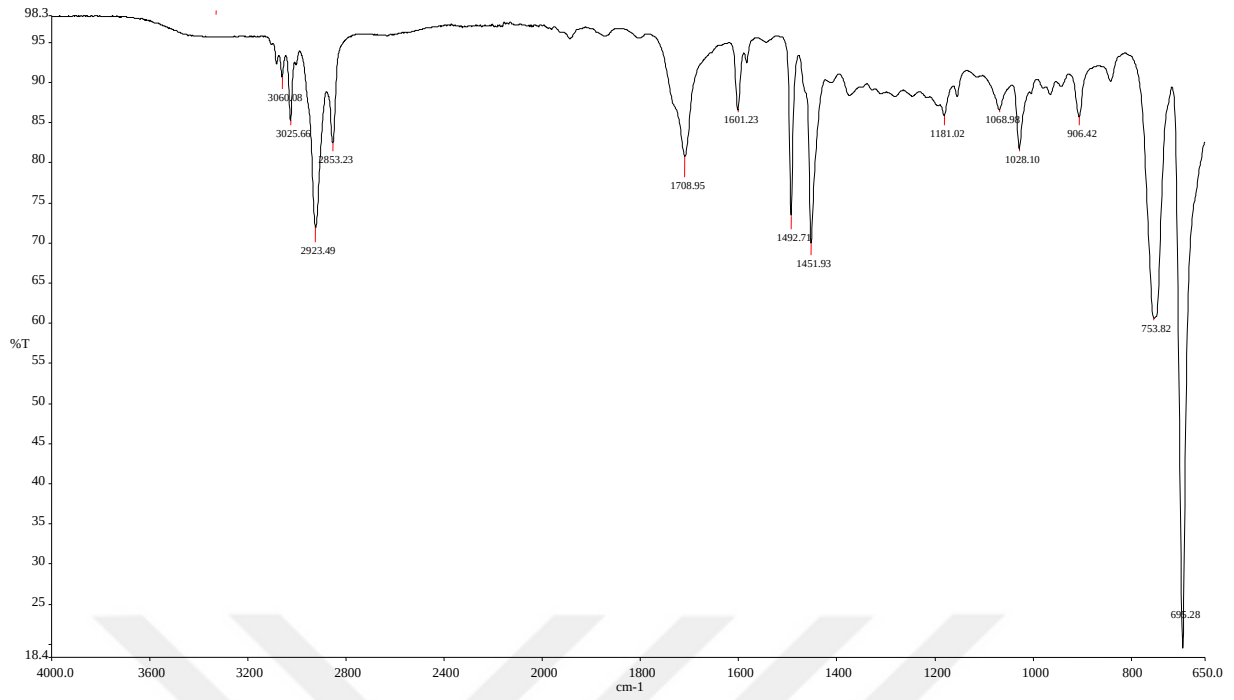
Şekil B.8 PSrici-1 FT-IR



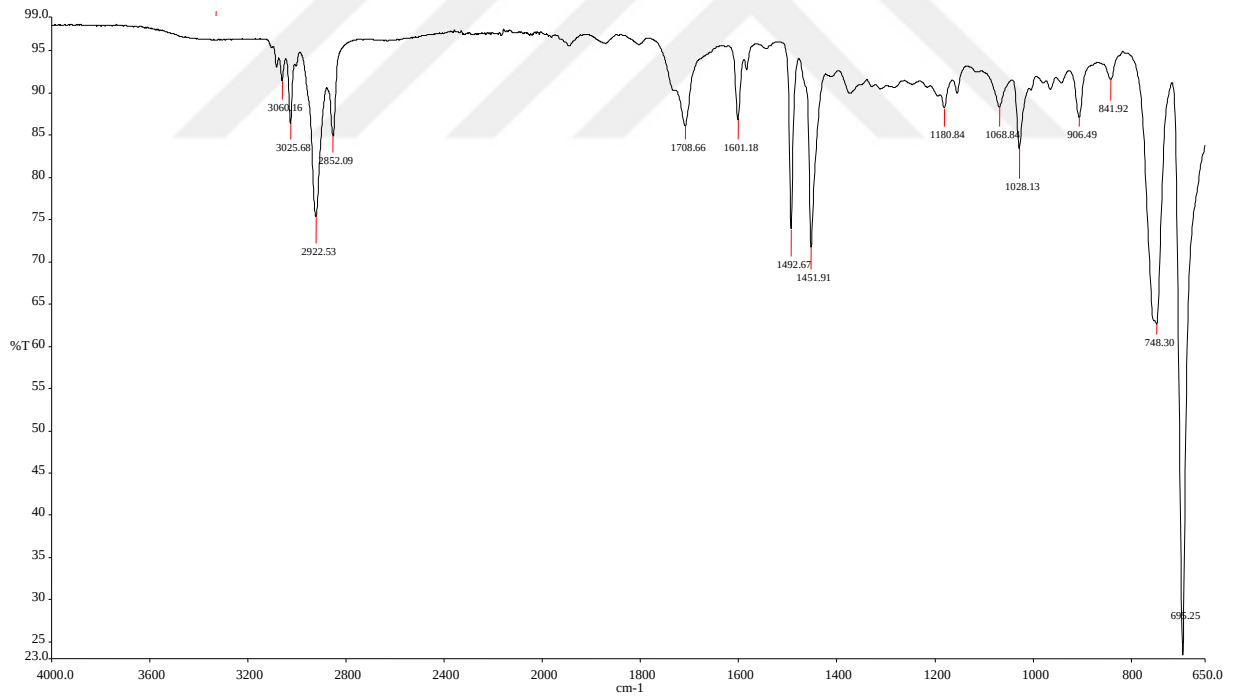
Şekil B.9 PSrici-2 FT-IR



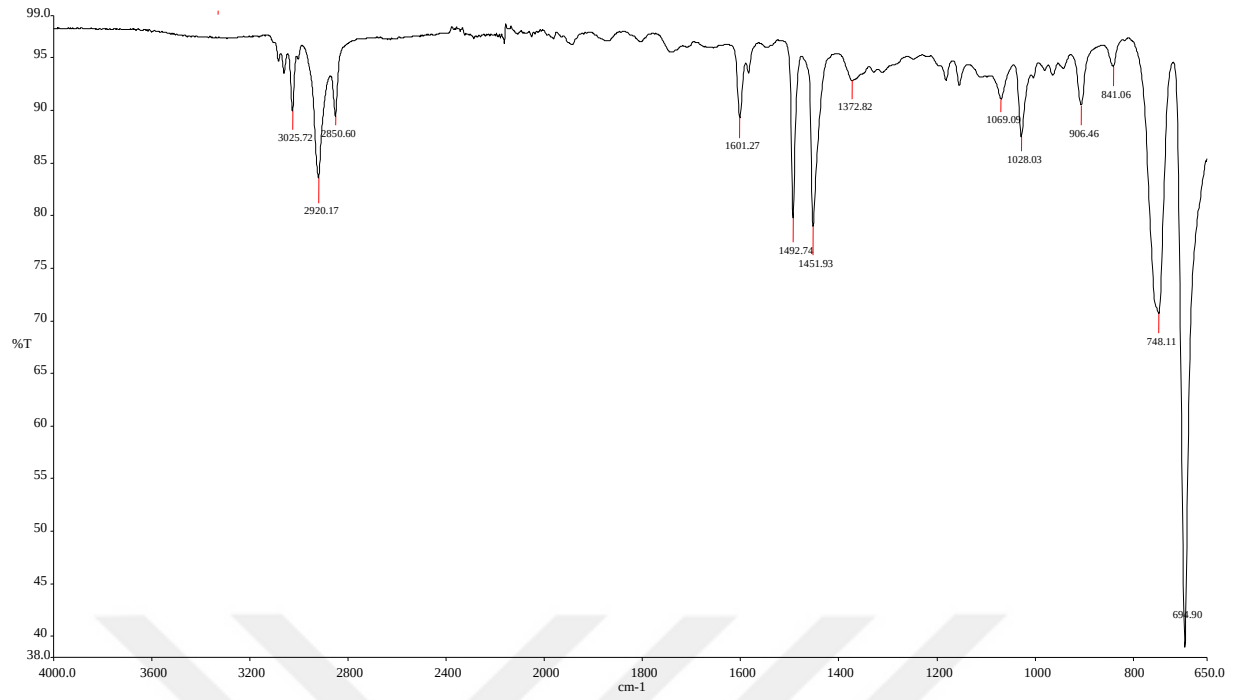
Şekil B.10 PSrici-3 FT-IR



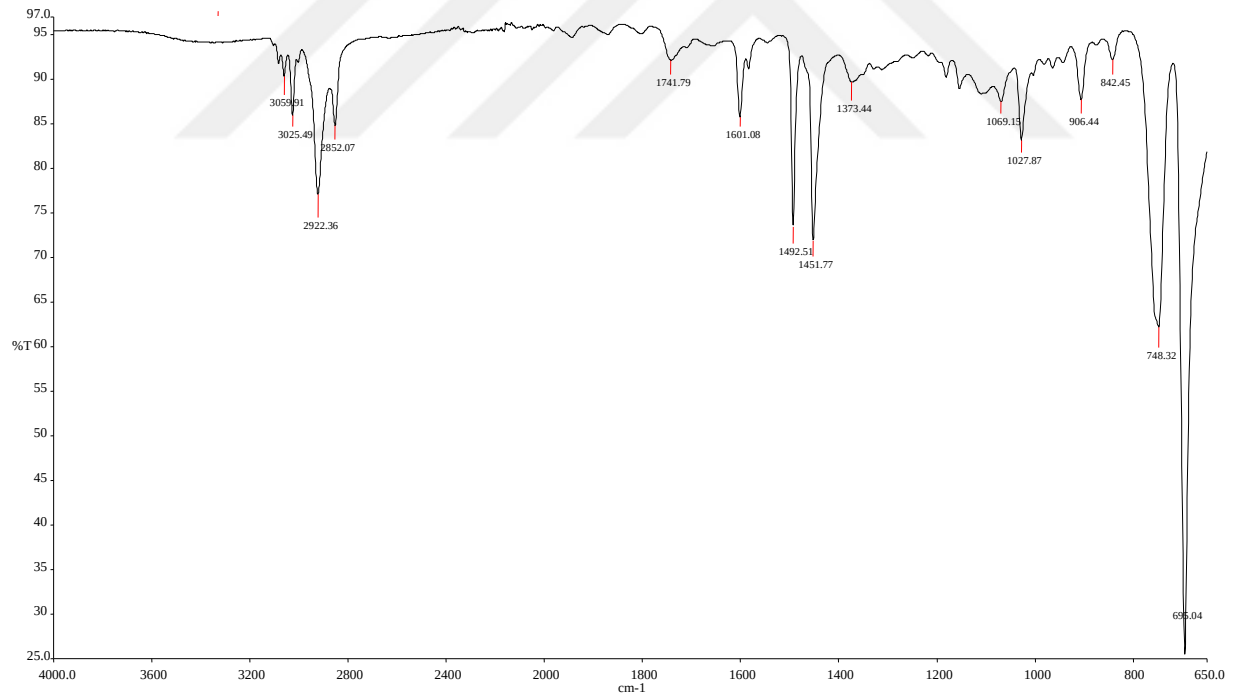
Şekil B.11 PSrıcı-4 FT-IR



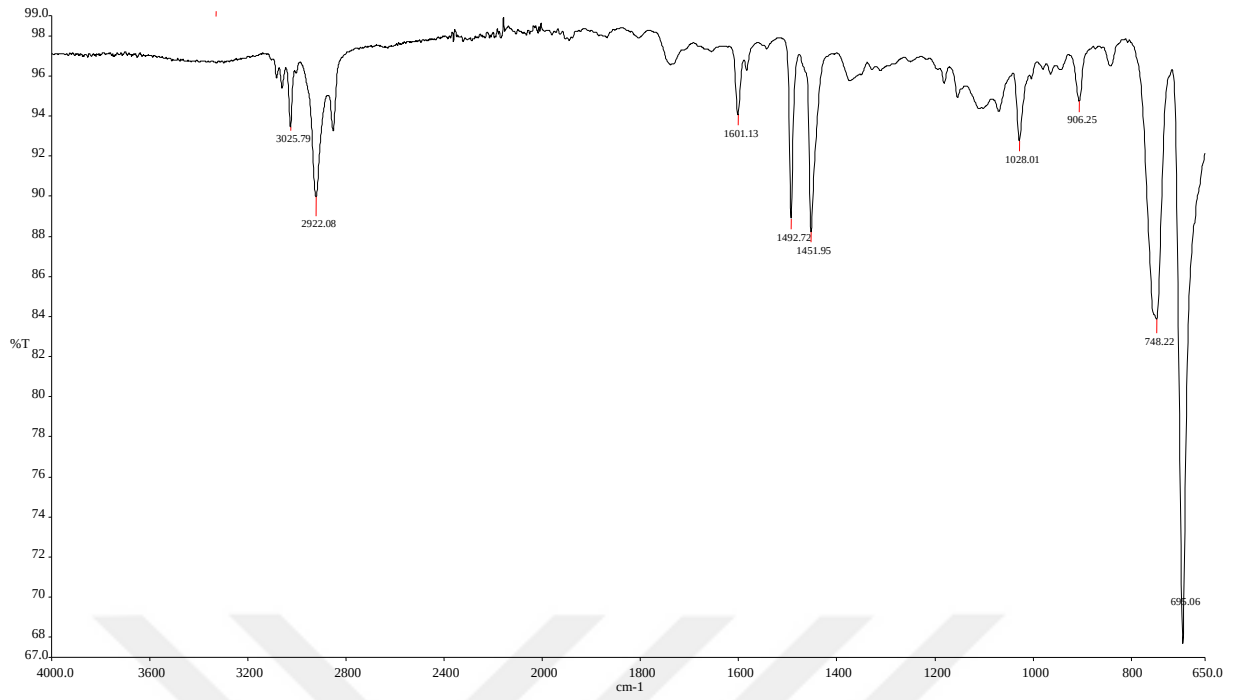
Şekil B.12 PSrıcı-5 FT-IR



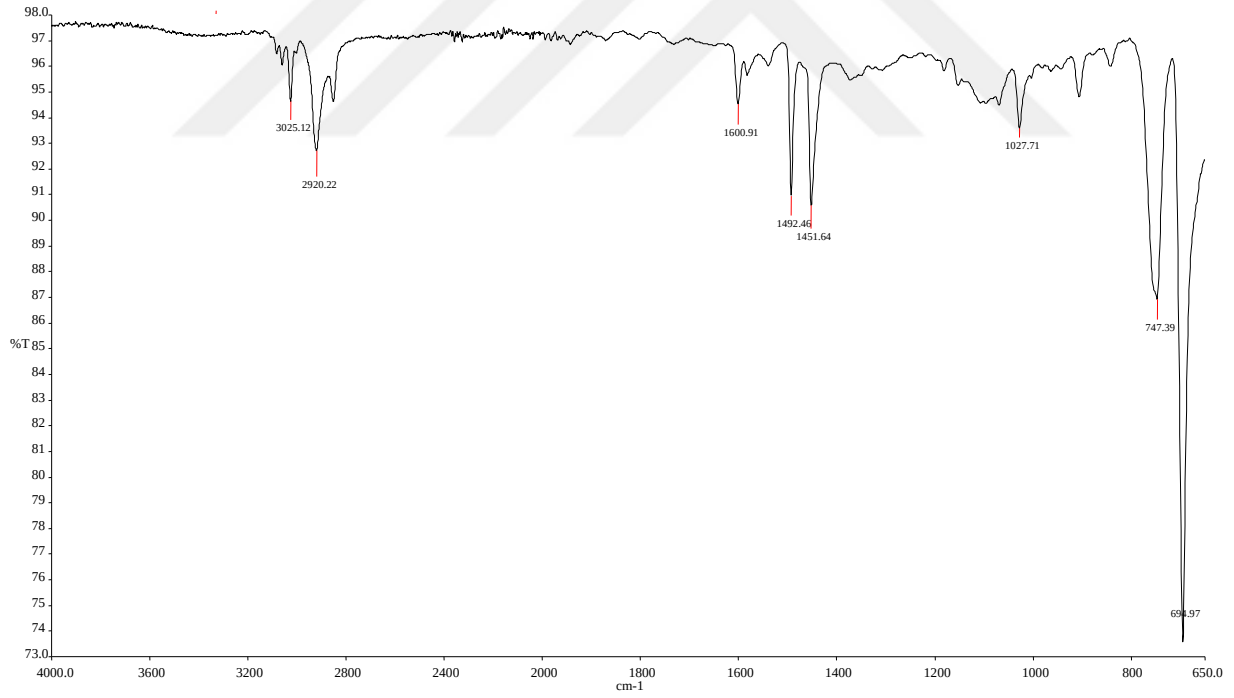
Şekil B.13 PSruci-PEG1-1 FT-IR



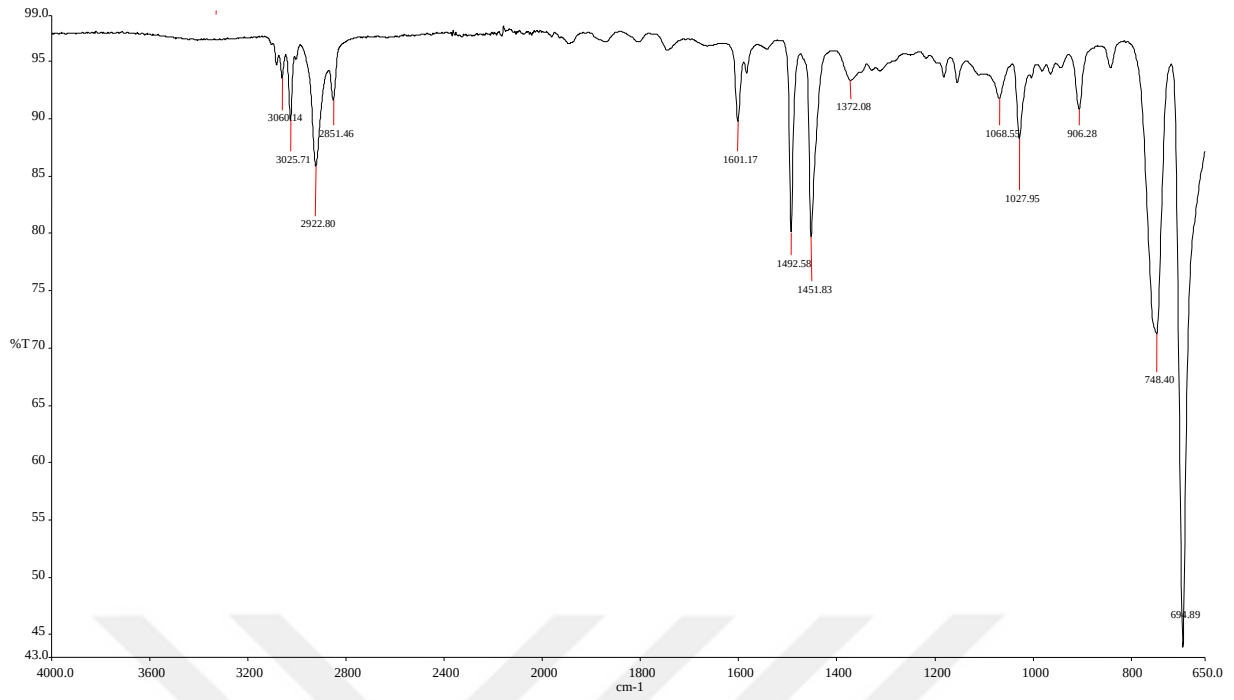
Şekil B.14 PSruci-PEG1-2 FT-IR



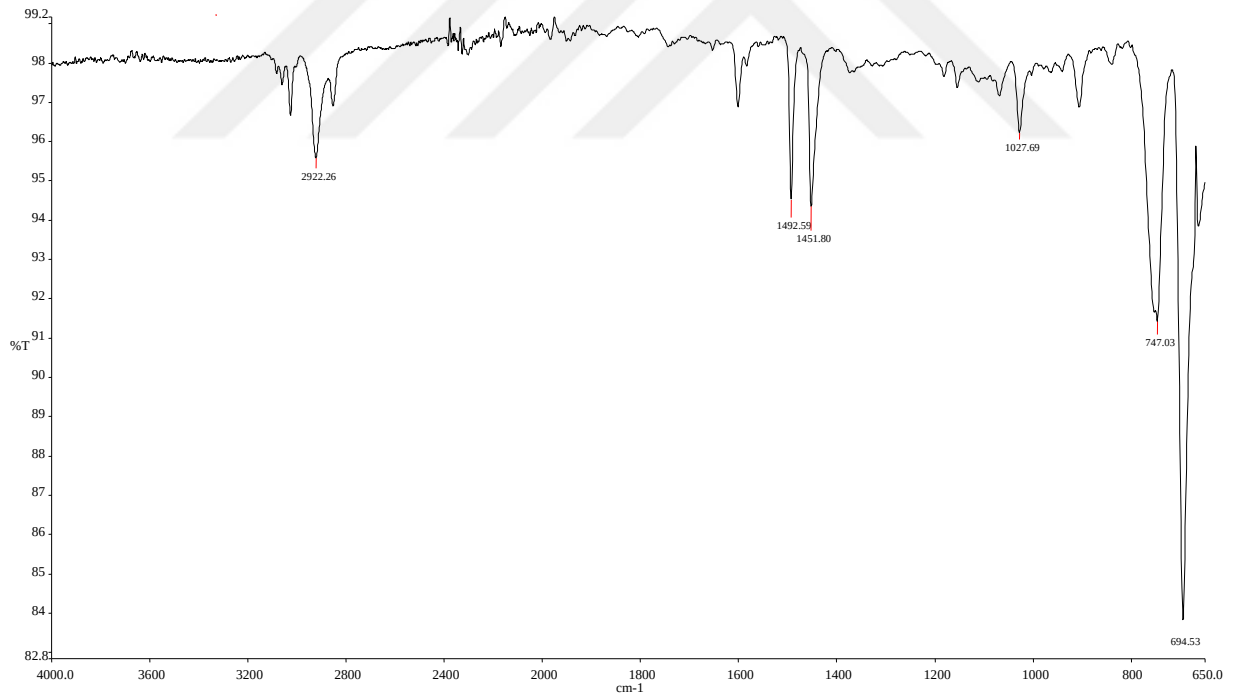
Şekil B.15 PSruci-PEG1-3 FT-IR



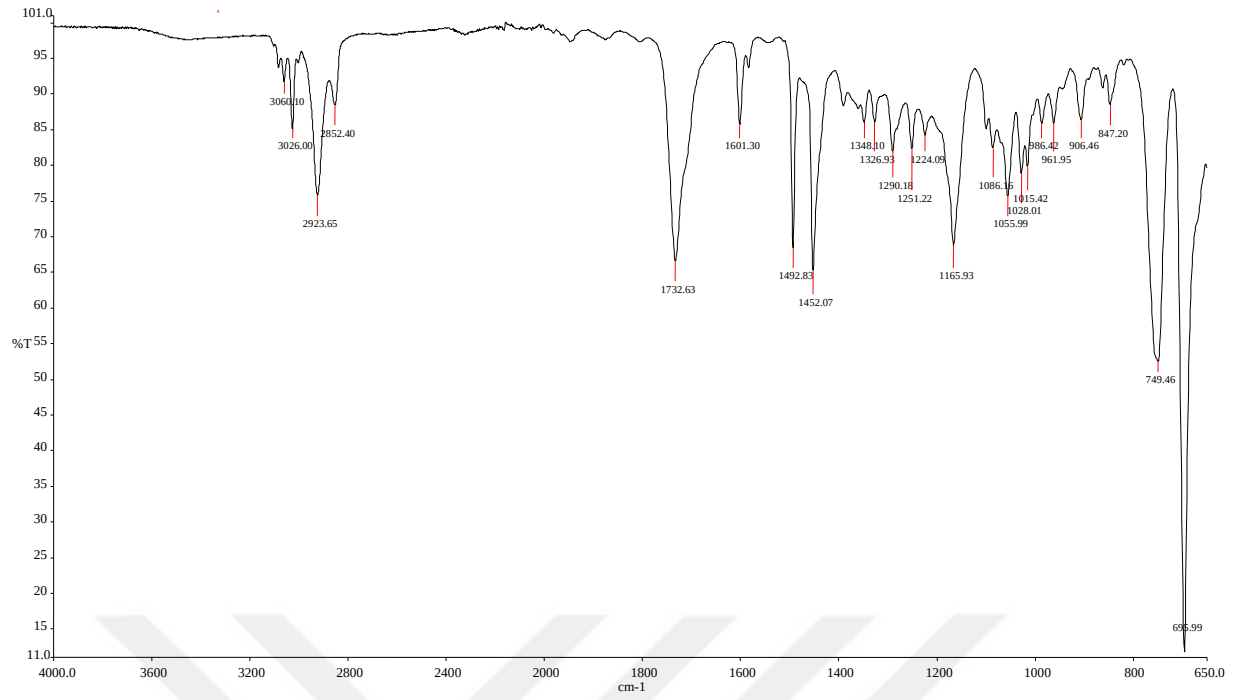
Şekil B.16 PSruci-PEG6-4 FT-IR



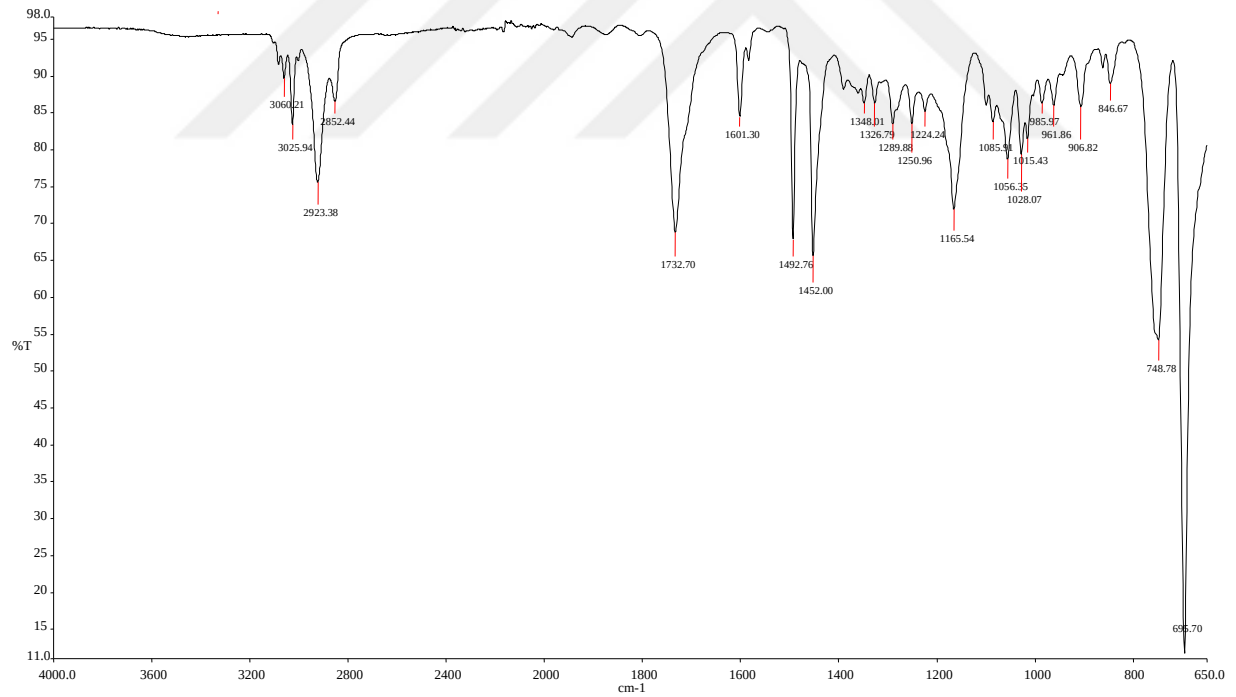
Şekil B.17 PSruci-PEG6-5 FT-IR



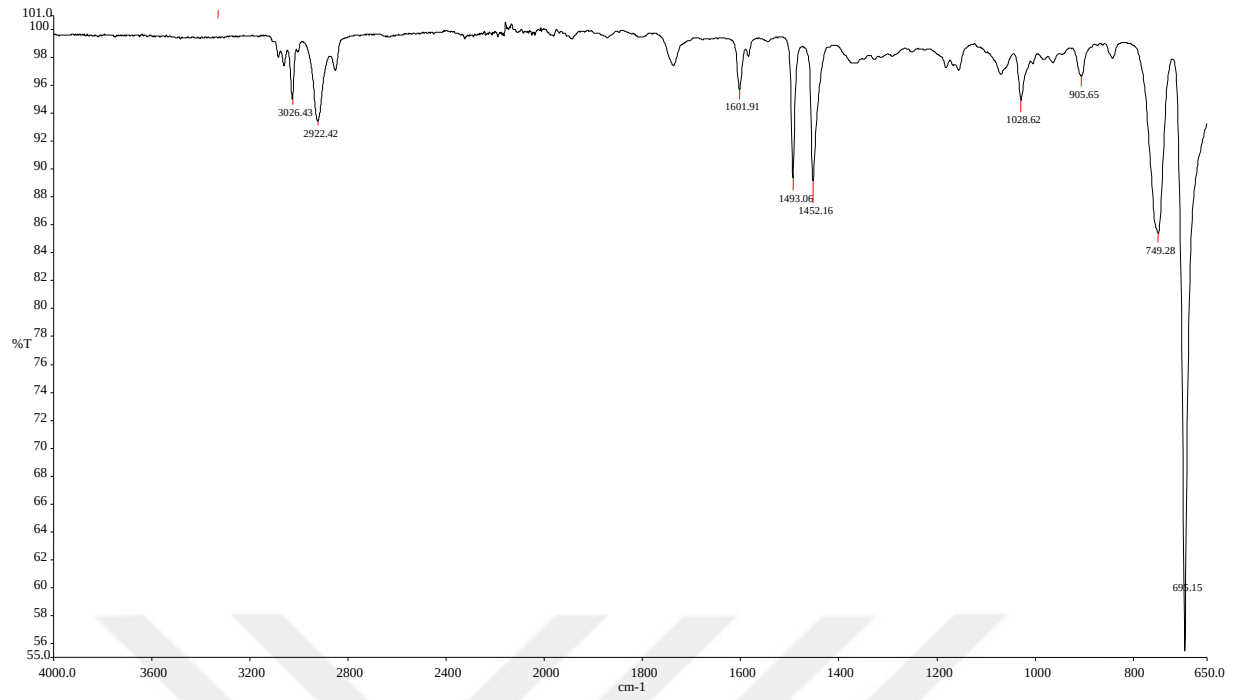
Şekil B.18 PSruci-PEG6-6 FT-IR



Şekil B.19 PcastS-CL-1 FT-IR

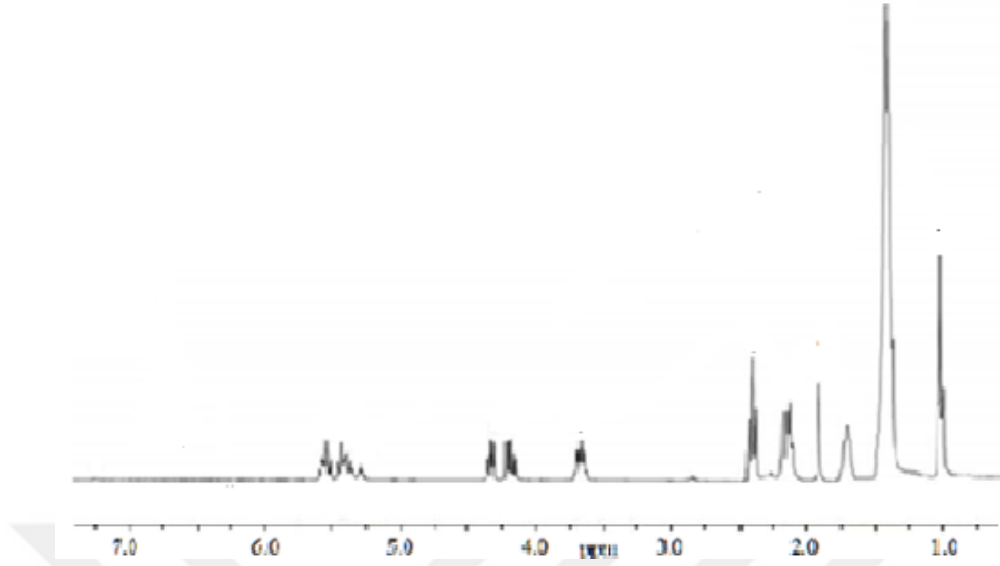


Şekil B.20 PcastS-CL-2 FT-IR

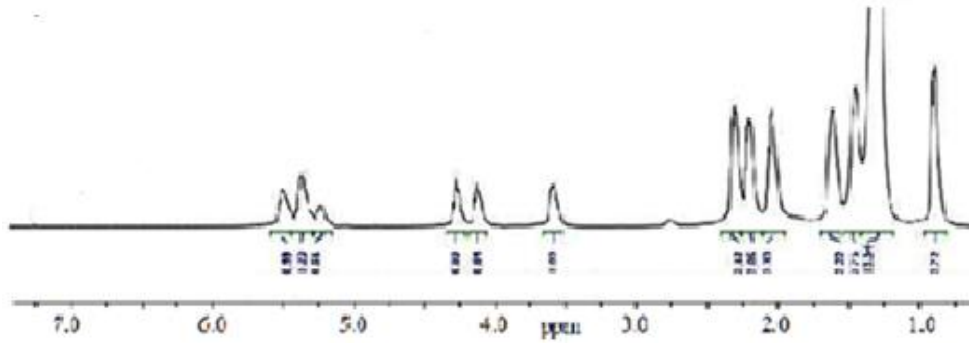


Şekil B.21 PcastS-CL-3 FT-IR

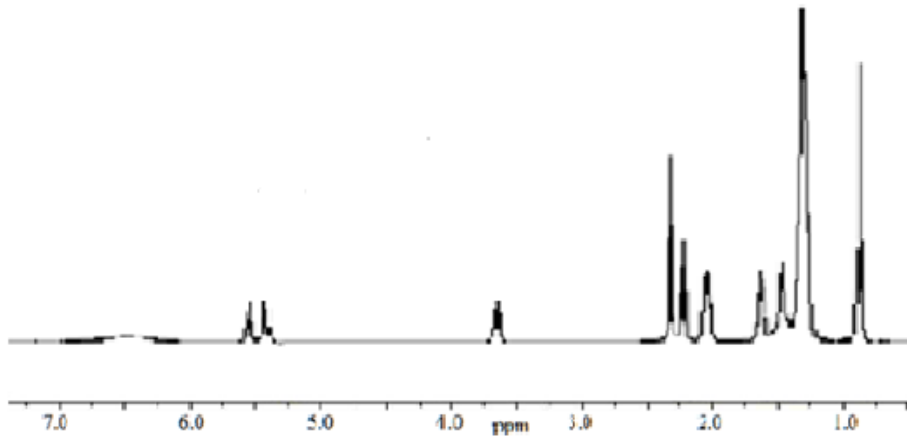
Ek C: NMR Analizleri



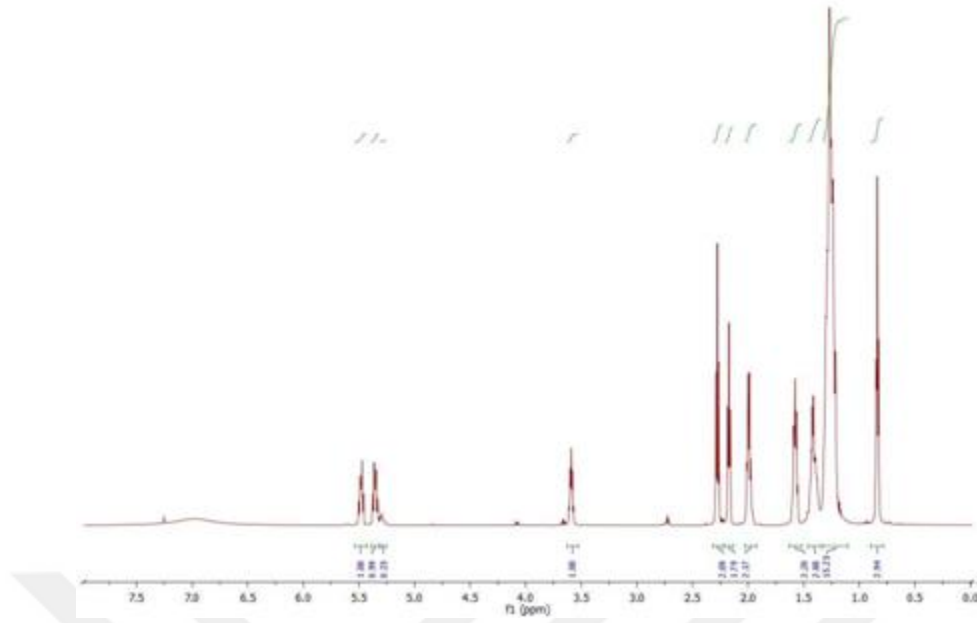
Şekil C.1 Cast ^1H NMR



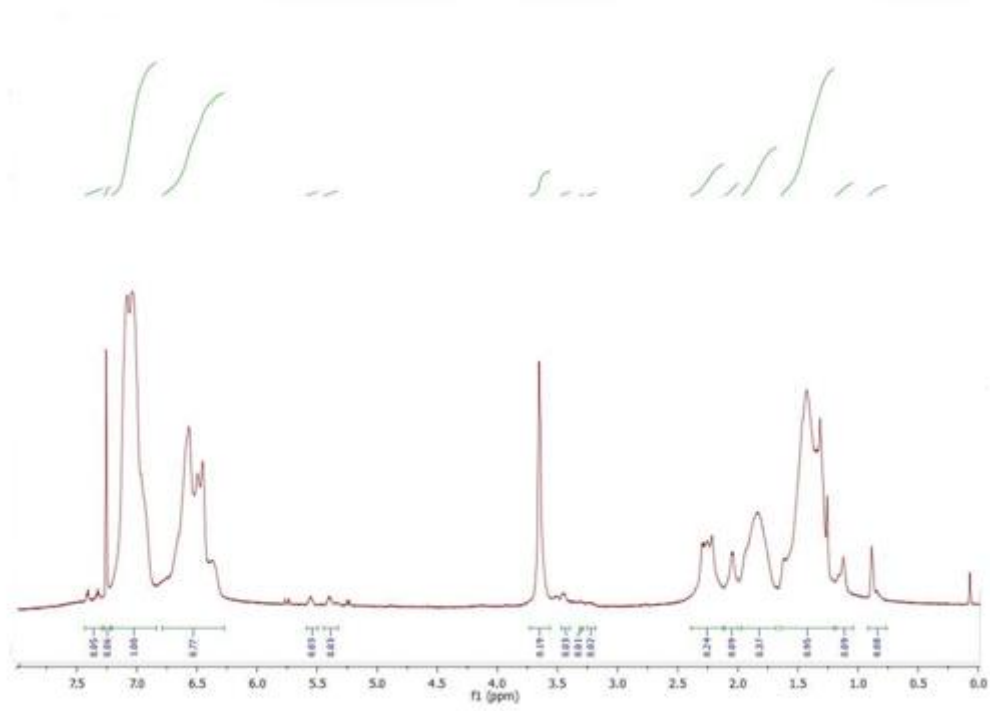
Şekil C.2 Pcast^{5m} ^1H NMR



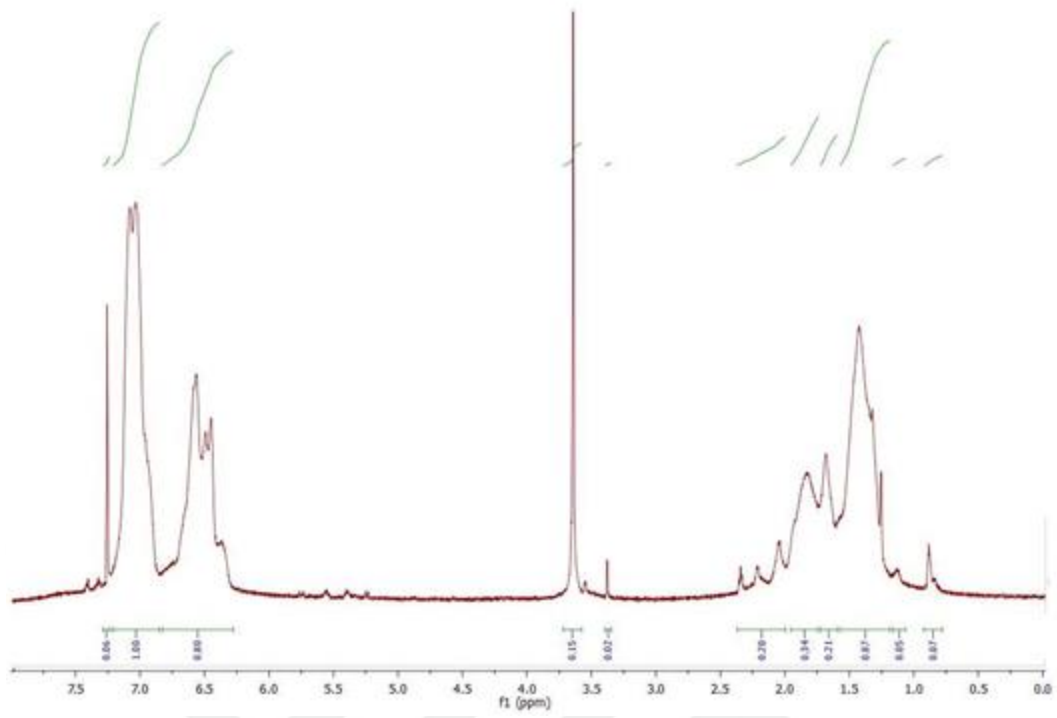
Şekil C.3 Rici ^1H NMR



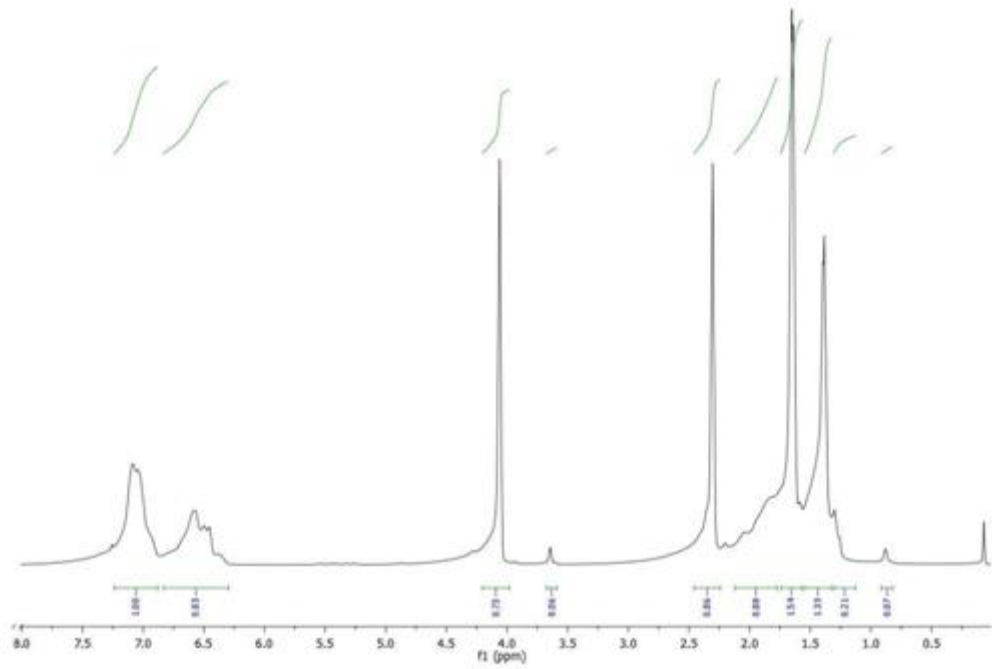
Şekil C.4 Prici^{5m} ¹H NMR



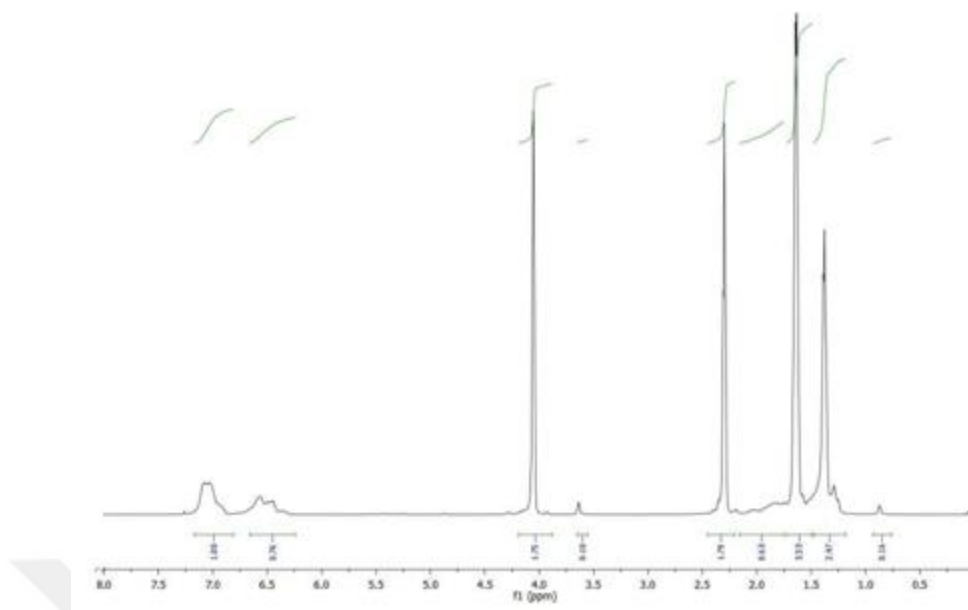
Şekil C.5 PSrici-PEG1-1 ¹H NMR



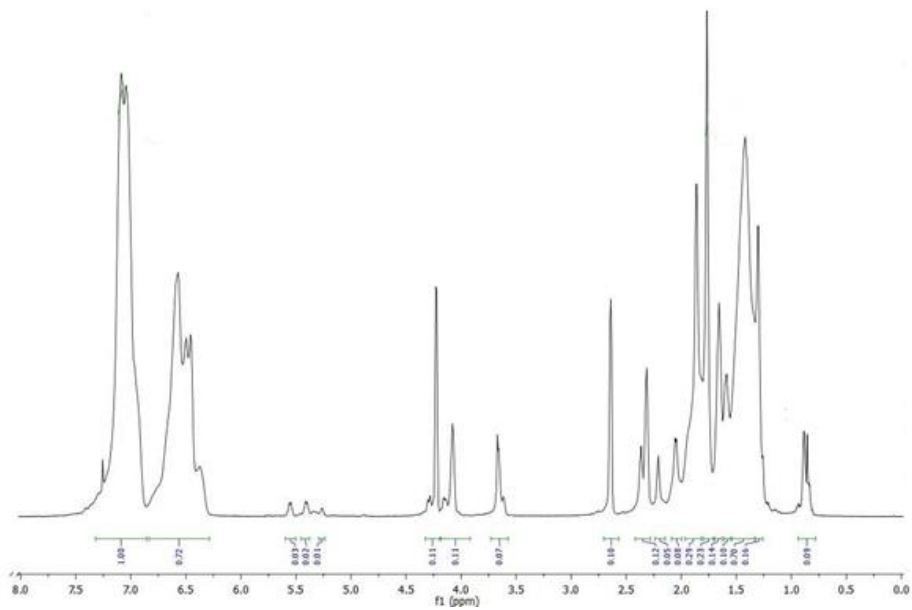
Şekil C.6 PSruci-PEG6-6 ¹H NMR



Şekil C.7 PcastS-CL-1 ¹H NMR



Şekil C.8 PcastS-CL-2 ^1H NMR



Şekil C.9 PcastS-CL-3 ^1H NMR

ÖZGEÇMİŞ

Melike EREN, 1992 yılında Zonguldak'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Zonguldak'ta tamamladı. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'ne yerleşti. 2015 yılında mezun oldu ve 2017 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalında tezli yüksek lisans eğitimine başladı.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: İncivez Mah. Çaybaşı Sok. 94/A
Merkez/ZONGULDAK

Tel: 0553 909 2367

E-posta: melike.eren@hotmail.com