

**POLİSTİREN-g-SOYA POLİMERLERDEN GÖZENEKLİ POLİSTİREN  
MİKROKÜRELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Merve ACAR**

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK  
Aralık 2011**

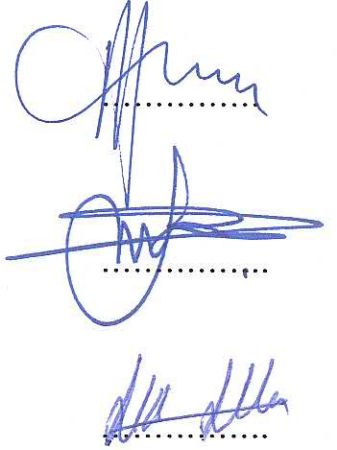
**KABUL :**

Merve ACAR tarafından hazırlanan "POLİSTİREN-g-SOYA POLİMERLERDEN GÖZENEKLİ POLİSTİREN MİKROKÜRELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir 13/12/2011.

Başkan : Prof. Dr. Baki HAZER (ZKÜ)

Üye : Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ (SAÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir ALLI (DÜ)



---

**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. ../.. /2012



Prof. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN  
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.”*



Merve ACAR

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### POLİSTİREN-g-SOYA POLİMERLERDEN GÖZENEKLİ POLİSTİREN MİKROKÜRELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve ACAR

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Aralık 2011, 69 sayfa

Bu çalışmada,soya yağı oda sıcaklığında güneş ışığı altında havaya maruz bırakılarak polimerik soya yağı peroksidi (PSy-peroksit) elde edilmiştir. Makrobaşlatıcı olarak PSy-peroksitin kullanılmasıyla gerçekleştirilen stirenin serbest radikal polimerizasyonu vasıtasıyla yeni kısmen biyobozunur olan PSy-g-PS graft kopolimerleri elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, çözücü buharlaştırma tekniği ile graft kopolimerlerin mikroküreleri (yaklaşık  $\Phi = 50 \mu\text{m}$ ) hazırlanmıştır. Sonra, gözenekli polistiren elde etmek için, graft kopolimer mikrokürelerindeki soya blokları bazik etanol çözeltisi varlığında degrede edilmiştir. Elde edilen mikroküreler biyomedikal uygulamalar için önemli olabilir.

Son olarak bu çalışmada elde edilmiş polimer ürünleri GPC, NMR, FTIR, SEM, DSC ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

**Anahtar Sözcükler :** Soya yağı, otoksidasyon, graft kopolimer, mikroküre, gözenekli polimer.

**Bilim Kodu** : 405.04.02.



## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POROUS POLYSTYRENE MICROSPHERES FROM POLYSTYRENE-g-SOYA POLYMER**

**Merve ACAR**

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Thesis Advisor: Prof. Dr. Baki HAZER**

**December 2011, 69 pages**

In this study, soya oil was exposed to air under daylight at room temperature in order to obtain polymeric soya oil peroxide (PSy-peroxide). PSy-g-PS graft copolymers which is a new partially biodegradable material were obtained by free radical polymerization of styrene using PSy-peroxide as macroinitiator.

In the second step of the work, microspheres of the graft copolymers ( $\Phi = 50 \mu\text{m}$  average) were prepared by the solvent evaporation method. Then, the soya polymer blocks of the graft copolymer microspheres was degraded to obtain porous polystyrene in the presence of the basic ethanol solution. The obtained microspheres can be important for medical applications.

Finally, the obtained polymer products in this study were characterized by using GPC, NMR, FTIR, SEM, DSC ve TGA techniques.

**Key Words :** Soya oil, autoxidation, graft copolymer, microsphere, porous polymer.

**Science Code :** 405.04.02.



## TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım boyunca, bana her konuda destek olan, çalıŐmaktan onur duyduğum çok değerli hocam Prof. Dr. Baki HAZER'e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım süresince her zaman yanımda olan, Polimer Araştırma Grubunun değerli üyeleri canım arkadaşlarım Elif KELEŞ (ZKÜ), Sema ALLI (ZKÜ), Gökhan ÇAVUŐ (ZKÜ), ArŐ. Gör. Timur ŐANAL (ZKÜ) ve AyŐe Gülizar KÖSEOğLU (ZKÜ)' a çok teşekkür ederim.

ÇalıŐmalarıma verdiği destekten dolayı ArŐ. Gör. Kadriye BOZGEYİK (ZKÜ)' e çok teşekkür ederim.

YaŐamım boyunca maddi, manevi her konuda bana destek olan ailem; annem, babam, ablam ve kardeŐime çok teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xvii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 BİTKİSEL YAĞLAR .....	5
2.1 BİTKİSEL YAĞLARIN YAPISI.....	5
2.2 SOYA YAĞININ YAPISI .....	6
2.3 BİTKİSEL YAĞLARIN POLİMERİZASYONU VE KİMYASAL MODİFİKASYONU .....	7
BÖLÜM 3 MİKROKÜRELER .....	11
BÖLÜM 4 DENEYSEL KISIM .....	13
4.1 KULLANILAN MADDELER.....	13
4.2 KULLANILAN CİHAZLAR.....	14
4.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) .....	14
4.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR) .....	14
4.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC).....	14
4.2.4 Elemental Analiz.....	14
4.2.5 Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	14
4.2.6 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	15
4.2.7 Vakumlu Etüv .....	15

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.2.8 Magnetik Karıştırıcı .....	15
4.2.9 Dijital Hassas Terazı .....	15
4.2.10 Ubbelohde Viskozimetresi .....	15
4.2.11 Mekanik Karıştırıcı .....	15
4.3 DENEYLERİN YAPILIŞI.....	16
4.3.1 Soya Yağının Laboratuvar Koşullarında Otoksidasyonu.....	16
4.3.2 Soya Yağı Polimerlerinin Vizkozite Ölçümleri.....	16
4.3.3 Polimerik Soya Yağının Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu (PS-g- PSy sentezi).16	16
4.3.4 Stiren Monomerinin Homopolimerizasyonu (Polistiren sentezi).....	16
4.3.5 Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması .....	17
4.3.6 Polimerik Soya Yağı- g- Polistiren Graft Kopolimerlerinden Mikroküre Eldesi....	17
4.3.7 PS-g-PSy Graft Kopolimerlerin Degredasyonu.....	17
4.3.8 PS-g-PSy Graft Kopolimer Filmlerinin ve Mikrokürelerinin Degredasyonu .....	17
BÖLÜM 5 BULGULAR VE TARTIŞMA .....	19
5.1 SOYA YAĞININ OTOKSİDASYONU .....	19
5.2 GRAFT KOPOLİMER SENTEZLERİ .....	23
5.3 PSy-g-PS GRAFT KOPOLİMERLERİNİN FİMLERİNİN HAZIRLANMASI .....	26
5.4 MİKROKÜRE SENTEZLERİ .....	28
5.5 MİKROKÜRELERİN BOYUT ÖLÇÜMLERİ .....	28
5.6 PSy-g- PS GRAFT MİKROKÜRELERİNİN DEGREDASYONU .....	29
5.7 PSy-g-PS GRAFT KOPOLİMER FİLMİNİN DEGREDASYONU .....	31
BÖLÜM 6 SONUÇLAR .....	33
KAYNAKLAR .....	35
EK AÇIKLAMALAR A NMR SPEKTRUMLARI .....	39
EK AÇIKLAMALAR B FTIR SPEKTRUMLARI .....	45
EK AÇIKLAMALAR C SEM FOTOĞRAFLARI.....	57
ÖZGEÇMİŞ .....	69

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Trigliserit molekülü. R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> : yağ asidi zinciri.....	5
2.2 Yağ asidi zincir çeşitleri.....	6
2.3 Soya yağının yapısı.....	7
2.4 Polidoymamış yağın otoksidasyonu. ....	8
5.1 Petri kabındaki yağ kalınlığı ile soya yağı polimerinin intrinsik viskozitesindeki değişim. Otoksidasyon zamanı: ◆ 21 gün, ■ 40 gün, ▲ 69 gün.....	20
5.2 FTIR spektrumları (a) orijinal soya yağı (b)otokside olmuş soya yağı(SY-2). ....	21
5.3 Otokside olmuş soya yağının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (SY-2).....	22
5.4 Otokside olmuş soya yağının Cosy NMR spektrumu (SY-2).....	22
5.5 Otokside olmuş soya yağının <sup>13</sup> C NMR spektrumu (SY-2).....	23
5.6 Okside polimerik soya yağı makrobaşılatıcı yüzdesiyle, polimer dönüşümündeki değişim.....	24
5.7 Okside polimerik soya yağı makrobaşılatıcı yüzdesiyle, PS-g-PSy graft kopolimerin molekül ağırlığındaki değişim.....	25
5.8 PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-05).....	25
5.9 HomoPS ve PSy-g-PS graft kopolimerin karşılaştırmalı DSC eğrileri. ....	27
5.10 PSy-g-PS graft kopolimerin TGA eğrileri (PSK-4 ve PSK-6).....	27
5.11 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 1000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-2).....	28
5.12 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 1000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-3).....	29
5.13 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 30.000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-2d).....	30
5.14 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 30.000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-3d).....	30
5.15 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 20.000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-3d).....	30

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
5.16 PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 10.000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16). ....	31
5.17 PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 5.000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16d). ....	31
5.18 (a) PS-g-PSy graft kopolimer filminin (PSSy85-16) ve (b) Degred olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filminin (PSSy85-16d) FTIR spektrumu.....	32
A.1. Okside olmuş soya yağının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PSy-85).....	41
A.2. Okside olmuş soya yağının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (SY-1).....	42
A.3. Okside olmuş soya yağının <sup>13</sup> C NMR spektrumu (SY-1). ....	43
A.4. Okside olmuş soya yağının COSY NMR spektrumu (SY-1). ....	44
B.1. Soya yağının FT-IR spektrumu. ....	47
B.2. Otokside olmuş soya yağının FT-IR spektrumu (SY-1). ....	47
B.3. Homopolistirenin FTIR spektrumu (HOMO PS). ....	48
B.4. PS-g-PSy graft kopolimerin FTIR spektrumu (PSSy85-03). ....	48
B.5. PS-g-PSy graft kopolimerin FTIR spektrumu (PSSy85-08). ....	49
B.6. PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-12). ....	49
B.7. PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-16). ....	50
B.8. PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-23). ....	50
B.9. PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-37). ....	51
B.10. PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-1). ....	51
B.11. PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSK-1m-1). ....	52
B.12. PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy85-2m-1).....	52
B.13. PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy85-3m-1).....	53
B.14. PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy85-4m-1).....	53
B.15. Degred olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin FTIR spektrumu (PSSy85-12d).54	
B.16. Degred olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin FTIR spektrumu (PSSy85-16d).54	
B.17. Degred olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy-2m-1d).....	55

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
B.18. Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy-3m-1d).....	55
B.19. Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy-4m-1d).....	56
C.1 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 200 büyütme SEM fotoğrafı (SS-2).....	59
C.2 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 2000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-2).....	59
C.3 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 5000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-2).....	60
C.4 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 200 büyütme SEM fotoğrafı (SS-3).....	60
C.5 PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 200 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16).....	61
C.6 PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 1000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16).....	61
C.7 PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 2000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16).....	62
C.8 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 200 büyütme SEM fotoğrafı (SS-2d).....	62
C.9 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 2000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-2d).....	63
C.10 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 3000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-2d).....	63
C.11 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 5000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-2d).....	64
C.12 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 1000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-3d).....	64
C.13 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 2000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-3d).....	65
C.14 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 1000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16d).....	65
C.15 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 2000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16d).....	66
C.16 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 3000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16d).....	66
C.17 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 30000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16d).....	67



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Doğal yağlarda bulunan bazı yağ asitleri.....	6
2.2 Soya yağında bulunan yağ asitleri.....	7
5.1 Yağ kalınlığının ve oksidasyon zamanının soya yağı polimerinin molekül ağırlığı üzerine etkisi.....	19
5.2 Bazı oksitlenmiş polimerik soya yağlarının elemental analiz sonuçları.....	20
5.3 Okside soya yağı kullanarak gerçekleştirilen stirenin graft kopolimerizasyonu (80 °C de 6 saat). ....	23
5.4 Okside soya yağı kullanarak gerçekleştirilen stirenin graft kopolimerizasyonu (80 °C de 8 saat). ....	24
5.5 Okside soya yağı vasıtasıyla stirenin graft kopolimerizasyonu (bulk polimerizasyonu). ..	26
5.6 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin hazırlanması (40 °C de 3 saat). ....	28
5.7 PS-g-PSy graft kopolimer filminin ve mikrokürelerinin 2M NaOH çözeltisiyle degradasyonu.....	29



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	:	Santigrat Derece
% T	:	Geçirgenlik
g	:	Gram
mL	:	Mililitre
µm	:	Mikrometre
M <sub>n</sub>	:	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M <sub>w</sub>	:	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
PDI	:	Polidispersite İndeksi
η	:	İntrinsik viskozite

### KISALTMALAR

FT-IR	:	Flourier Transformlu Infrared Spektrofotometre
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
GPC	:	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
PSy	:	Polimerik Soya Yağı
PS	:	Polistiren



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Biyobozunur olmayan, petrole dayalı polimerik malzemeler birçok çevre sorununu da beraberinde getirmektedir. Son yıllarda, polimerlere olan büyük talep, petrol kaynaklarının kısıtlı olması ve çevresel dezavantajlarından dolayı bu malzemelere alternatif yenilenebilir kaynakların önemini arttırmaktadır. Bitkisel yağların hem yenilenebilir bir malzeme olması hem de fosil kaynaklı bazı hammaddelere alternatif olacak şekilde yeni hammaddeler hazırlamaya elverişli bir kaynak olması son yıllarda bu tip kaynakların değerlendirilmesine yönelik çalışmaları arttırmıştır (Can et al. 2006).

Bitkisel yağlardan soya yağı, petrole dayalı monomerlere alternatif, yenilenebilir kaynak olarak ilgi çekicidir (Shogren et al. 2004). Soya yağı, linoleik asit (%51), oleik asit (%25) gibi polidoymamış yağ asitlerinden oluşan bir trigliserittir. Trigliseritte çift bağlar, allilik karbon ve ester grupları gibi farklı fonksiyonel grupların bulunması, bunları kimyasal reaksiyonlar için uygun yapmaktadır. Soya yağı, hava oksijeni ve güneş ışığı altında peroksidasyon, epoksidasyon ve perezoksidasyon yoluyla polimerik yağ/yağ peroksidi vermek üzere polimerleştirilebilir. Doymamış yağların otoksidasyonu, iki çift bağ arasındaki metilen grubundan hidrojenin tutulması sonucu, polimerik yağ peroksitleri meydana gelir. Bu polimerik yağ peroksitleri, özellikle polimerik soya yağı ve polimerik soya yağı parçaları içeren bazı vinil polimerlerin blok/graft kopolimerlerini elde etmek için metil metakrilatın ve n-bütül metakrilatın serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır (Çakmaklı et al. 2005).

Blok/graft kopolimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre amfifilik, elastomer ve/veya biyobozunur özellik kazanırlar. Bu nedenle polimerlerin kimyasal modifikasyonu son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yer almaktadır. Grubumuzda son yıllarda yağ/ yağ asitleri kullanılarak birçok yeni graft kopolimer sentezlenmiştir. Örneğin, biyobozunur olmayan sentetik polimer, polistiren, polimetilmetakrilatla, yenilenebilir polimerik keten yağı gibi

bitkisel yağların oluşturduğu kopolimerin biyobozunur özellik kazandığı gözlenmiştir (Çakmaklı et al. 2004, 2005, 2007). Sıcaklığa duyarlı N-izopropilakrilamit (NIPAM) ın ise yağ asitleri ile polimerleştirilerek, sıcaklığa duyarlı ve biyobozunur özelliğe sahip yeni kopolimer elde edilmiştir (Allı et al. 2011).

Son yıllarda, biyobozunur polimerlerden elde edilen mikro ve nano boyutlu partiküler sistemler özellikle ilaç salınım sistemlerinde kullanıldığı için oldukça ilgi çekmektedir (Kılıçay et al. 2011). Mikroküreler, çapları birkaç  $\mu\text{m}$ ' den birkaç yüz  $\mu\text{m}$ ' ye kadar değişebilen, küresel yapıdaki mikro parçacıklardır.

Mikrokürelerin hazırlanmasında doğal ve sentetik birtakım polimerler kullanılır. Doğal polimerler arasında aminopolisakkaritler, proteinler, lipitler, karbonhidratlar; sentetik polimerler arasında da biyolojik olarak parçalanmayan ve parçalanamayan polimerler sayılabilir (Tuncay and Çalış 1999, Watts et al. 2001). Bunlardan yağ asitleri, biyobozunur polimerlerin hazırlanması için uygun adaydır, hidrofobiktir ve güvenilir oldukları düşünülmektedir. (Slivniak and Domb et al. 2005, Slivniak et al. 2006). Bu amaçla polimetilmetakrilat homopolimer (PMMA), polimetilmetakrilat-graft-keten tohumu yağı kopolimeri (PMMA-g-PLO), polimetilmetakrilat- graft- soya yağı kopolimeri (PMMA-g-PSB), polimetilmetakrilat - graft- linoleik asit kopolimeri (Plina-g-PMMA) üretilmiştir ve farklı bileşimlerde bir seri mikro ve nanopartiküller hazırlanmıştır (Kılıçay et al. 2011). Bu tez çalışmasında ise kısmen biyobozunur olan polimerik soya yağı- graft- stiren kopolimerleri sentezlenmiş ve bu kopolimerlerin bir seri mikroküreleri hazırlanmıştır.

Gözenekli (poröz) polimerler, özellikle küresel şekilde olanlar, son on yıldır tıbbi uygulamalarda kullanılmıştır. Bunlar gözeneklerinin boyutuna göre makro- (>50nm), mezo- (50-2nm) ve mikroporöz (>2nm) olarak sınıflandırılırlar. Bu polimerleri jel tipli polimerlerden farklı yapan iki temel özellik, poröz doğası ve yüksek çapraz bağlanma derecesidir. Bu farklar, yüksek yüzey alanı, farklı polariteyle çeşitli çözücüleri alma kabiliyeti ve artan kırılgenlik gibi farklı özelliklere neden olmaktadır (Gökmen et al. 2011). Nano gözenekli polimerik malzemeler, yüksek yüzey alanı sayesinde kataliz uygulamalarında, seçici geçirgenlik özelliği ile membranlarda, küçük objelerin sentezinde yardımcı olmak gibi birçok uygulamada kullanılabilen çok yönlü yapılardır. Ayrıca hidrofilik gözenek ortamlara sahip gözenekli yapılar, antikor veya enzim immobilizasyonu, seçici geçirgen ve biyomoleküllerin ayrılması gibi biyolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır (Rzayev et al. 2005).

Bu laboratuvarında rapor edilen önceki çalışmalardaki prosedüre uygun olarak otoksidasyon yöntemiyle soya yağından polimerik soya yağı elde edildi (Çakmaklı et al. 2004). Bu polimerik yağ, stirenin serbest radikal polimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak kullanılarak, kısmen biyobozunur olan polistiren-g-soya graft kopolimerleri sentezlendi. Bu kopolimerlerden, çözücü buharlaştırma tekniği vasıtasıyla mikroküreler hazırlandı ve bu mikrokürelerdeki soya bloklarının yüksek pH aralığında hidrolize uğratılması sonucunda gözenekli polistiren mikroküreler elde edildi.

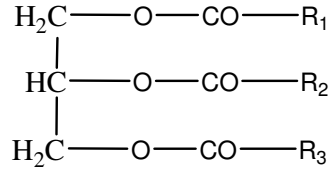


## BÖLÜM 2

### BİTKİSEL YAĞLAR

#### 2.1 BİTKİSEL YAĞLARIN YAPISI

Bitkisel yağlar, bitkilerin genellikle içyapılarında oluşan, suda çözünmeyen ve ana komponenti 'trigliserid' olan doğal maddelerdir. Trigliserid, 3 molekül yağ asidi ve bir molekül gliserolden oluşan bir esterdir.



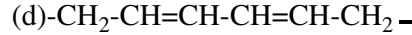
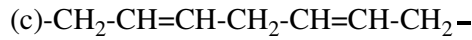
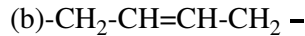
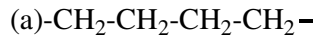
Şekil 2.1 Trigliserit molekülü. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: yağ asidi zinciri.

Yağ asitleri trigliserid molekülünün en büyük kısmını oluşturduklarından bir yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, büyük ölçüde bünyesinde içerdiği yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır. Yağ asitleri, hidrokarbon zincirinde karbon sayısı, karbon atomları arasında çift bağ bulunup bulunmaması, çift bağ varsa yeri ve sayısı gibi özellikler bakımından birbirinden ayrılırlar. Her bitkisel yağdaki, yağ asidi zincir yapısı ve asit içeriği farklıdır. Doğal yağlarda bulunan bazı yağ asitlerinin formülleri (Çizelge 2.1) de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Doğal yağlarda bulunan bazı yağ asitleri.

Yağ Asitleri	Formül	Çift Bağ Sayısı	Bulunduğu Yağlar
Miristik asit	C14H28O2	Yok	Kurumayan yağlar. Kuruyan ve az kuruyan yağlarda az miktarda bulunur.
Palmitik asit	C16H32O2	Yok	
Stearik asit	C18H36O2	Yok	
Oleik asit	C18H34O2	1	Bitkisel yağların çoğunda Hint yağı
Risinoleik asit	C18H33O3	1	
Linoleik asit	C18H32O2	2	Soya yağı, ayçiçek yağı, keten tohumu yağı, az miktarda hint yağı ve hurma yağında bulunur.
Linolenik asit	C18H30O2	3	Keten tohumu yağı
Elostearik asit	C18H30O2	3	
Lisanik asit	C18H28O3	3	

Genelde düz zincirli bileşikler olan yağ bileşikleri, doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak iki çeşittir. Hiç çift bağ içermeyen yağ asitleri doymuş, bir ve daha fazla çift bağ içeren yağ asitleri doymamıştır. Birden fazla çift bağ içeren doymamış asitlerde, çift bağlar arasında en az iki karbon atomu varsa bu çift bağlar 'izole' veya mümkün olduğunca birbirine yakın bir şekilde gruplanmış ve sadece C-C bağı ile ayrılmışsa bu dizilime 'konjüge' adı verilir (Şekil 2.2) (Güner et al. 2006).



doymuş (a), doymamış (b), izole (c) ve konjüge (d).

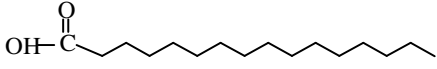
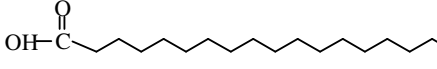
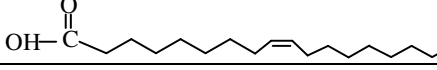
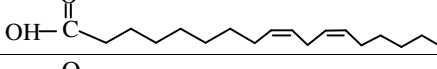
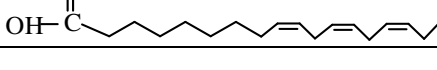
Şekil 2.2 Yağ asidi zincir çeşitleri

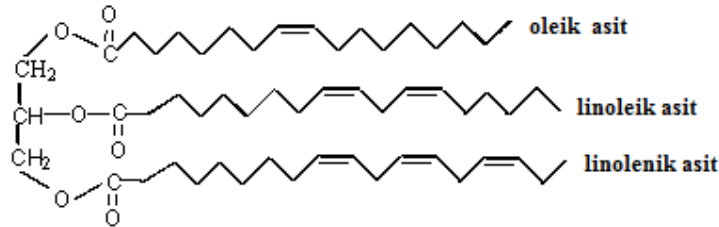
## 2.2 SOYA YAĞININ YAPISI

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen monomerler, petrole dayalı malzemelerin çevresel dezavantajlarından ve petrol kaynaklarının kısıtlı olmasından dolayı, bu malzemelere alternatif olarak kullanılmakta ve çevre dostu polimerlerin hazırlanmasına imkan

sağlamaktadır. Soya yağı, ucuz ve bol bulunan bir yağ olup yenilenebilir kaynakların en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Soya yağı ana bileşeni linoleik asit olan bir çok polidoymamış yağ asidini içeren bir trigliserittir (Çizelge 2.2) (Ionescu 2005). Soya yağının ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 874 g/mol dür ve bir molekül soya yağında çift bağ sayısı ortalama 4.6 dır. Soya yağının yapısı (Şekil 2.3) de gösterilmiştir (Çakmaklı et al. 2005).

Çizelge 2.2 Soya yağında bulunan yağ asitleri (Ionescu 2005).

Yağ asidi	Soya yağındaki yüzdesi, % wt	C atom sayısı: Çift bağ sayısı	Yağ asidi yapısı
Palmitik asit	10-11	C16:0	
Stearik asit	4-6	C18:0	
Oleik asit	23-25	C18:1	
Linoleik asit	50-55	C18:2	
Linolenik asit	6-9	C18:3	



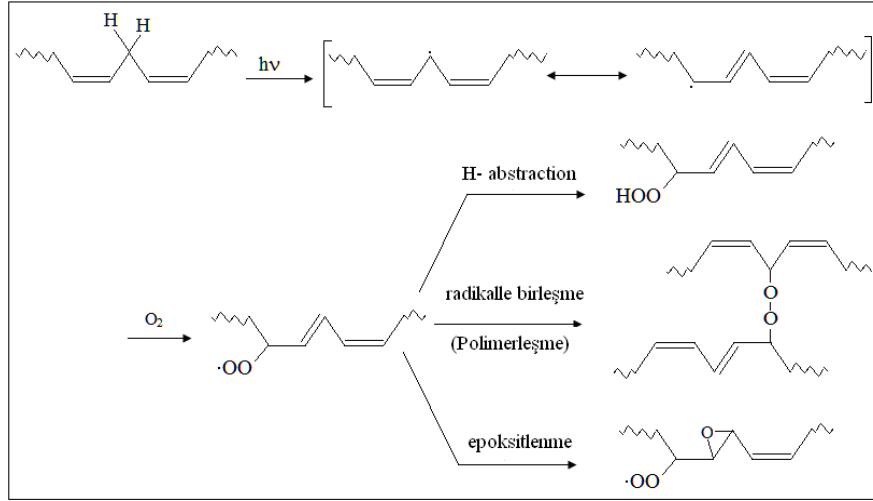
Şekil 2.3 Soya yağının yapısı (Çakmaklı et al. 2005).

## 2.3 BİTKİSEL YAĞLARIN POLİMERİZASYONU VE KİMYASAL MODİFİKASYONU

Yağların fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal özelliklerini değiştirerek yeni polimerler elde etmek amacıyla yağlara modifikasyonlar yapılmaktadır. Doymamış yağlardaki reaktif çift bağlar yağları kaplama malzemesi olarak kullanışlı yapar fakat yağlar hidroksil, epoksi veya karboksil grupları gibi daha reaktif grupların olmamasından dolayı yüksek molekül ağırlıklı ürünlere dönüştürülemezler (Lligadas et al. 2006). Bu nedenle yağlara hidroksilleme,

oksidasyon gibi modifikasyon işlemiyle fonksiyonellik kazandırılarak poliestерler, poliüretanlar, poliamitler, akrilik reçineler, epoksi reçineler, poliestерamitler hazırlanabilir.

Polidoymamış yağlar otoksidasyon vasıtasıyla modifikasyona uğratarak polimerik yağ peroksitleri elde edilebilir. Bu yağların açık havada katalizör kullanmadan gerçekleştirilen otoksidasyon mekanizması (Şekil 2.4) de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Polidoymamış yağın otoksidasyonu.

Kuruma diğer bir deyişle otoksidasyon yağın bir yüzeye sürülüp havayla temas etmesi sonucunda, yavaş yavaş sert ve yapışkan bir film oluşturmasıdır. Yağların doymamışlık derecesi arttıkça, kuruma özelliği de artar. Kurumada, çift bağ sayısı dışında çift bağların konumunda önemlidir. Konjuge çift bağlar izole çift bağlara göre çok daha hızlı kuruyup, polimerize olurlar. Kuruyan yağlara; ayçiçeği, haşhaş, ceviz, keten tohumu yağı yarı kuruyan yağlara; pamuk, mısır, susam, soya yağı, kurumayan yağlara; zeytin, hint, fındık yağı gibi yağlar örnek olarak verilebilir (Güner et al. 2006).

Bizim laboratuvarımızda son yıllarda, otokside olmuş yağ/ yağ asitleri peroksit içeriklerinden dolayı, bazı akrilik polimerlerle serbest radikal kopolimerizasyonunda makroperoksi başlatıcı olarak kullanılmış ve bazı graft kopolimerler sentezlenmiştir. Soya yağı, oda sıcaklığında havada güneş ışığı altında epoksidasyon, perepoksidasyon ve peroksidasyon vasıtasıyla otoksidasyona uğratarak, polimerleştirilebilir (Çakmaklı et al. 2005). Soya yağı peroksitlerinin Fe(III) katalizörü ile hidrosillenmesi sonucu suda şişebilen yeni polimerik

malzemeler sentezlenmiştir (Keleş et al. 2008). Otoksidasyonla elde edilmiş polimerik soya yağı NIPAM ile polimerleştirilerek, yeni sıcaklığa duyarlı polimerler elde edilmiştir ve bu kopolimerdeki soya yağı bloklarının yüksek pH aralıklarında hidroliz olduğu gözlenmiştir (Allı et al. 2008).

Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek molekül ağırlıklı soya yağı esaslı polimerler hazırlamak için, soya yağına hidroksillenme gibi bazı kimyasal modifikasyonlar uygulanmıştır (Brasil et al. 2007, Lligadas et al. 2010, Tan et al. 2011). Doymamış bitkisel yağlar, poliüretan sentezinde gerekli olan poliollerin (hidroksillenmiş polimerik yağ) hazırlanmasında kullanılan önemli kaynaklardır. Bizim laboratuvarımızda, polimerik soya yağının dietanol amin ve amin uçlu polietilen glikol ile reaksiyonu sonucu, suda çözünebilen yeni hidroksil uçlu polimerler elde edilmiştir (Acar ve Hazer baskıda). Hidroksil uçlu polimerin (poliollerin) izoforondiizosiyanat ile reaksiyonu sonucu poliüretan sentezlenmiştir (Keles et al. 2009).

Poliesterler, hidroksi asitlerin, diasit ve diolün polikondensasyonu, laktonların halka açılma polimerizasyonu ile elde edilebilir. Genel olarak yarı kuruyan ve az kuruyan yağlardan soya yağı, ayçiçeği yağı yağların modifikasyonu sonucu poliester sentezlenir. Sentezlenen bu reçineler baskı mürekkebinde kullanılır (Sabin et al. 1997).

Poliamidler, hidroksil uçlu yağ asidinin dimer asidiyle aminin kondensasyon polimerizasyonu sonucu elde edilir (Oldring et al. 2000). Poliamidler, baskı mürekkebinde, korozif kaplamalarda ve çok yaygın olarak boya endüstrisinde kullanılırlar. Soya yağından elde edilen dimer asitleri boyadaki akışkanlığı modifiye etmek için kullanılır (Güner et al. 2006).

Trigliserit yağların modifikasyonunda kullanılan en bilinen metodlardan biriside, kuruyan ve yarı kuruyan yağların stiren,  $\alpha$ -metil stiren veya siklopentadien gibi vinil monomerlerle kopolimerizasyonudur. Elde edilen ürünler iyi film olabilmeye özelliklerinden dolayı yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılabilirler. Bu amaç için kullanılan en önemli monomer stirendir (Bailey AE 1996).

Stirenin yağlarla polimerizasyon reaksiyonu serbest radikal polimerizasyonu üzerinden olur ve yağın cinsine göre reaksiyon mekanizması değişir (Hewitt et al. 1946). İzole çift bağ yapısına sahip yağların stiren ile reaksiyonunda peroksit başlatıcılar kullanılır veya yağlar

otoksidasyona uğratarak polimerik makroperoksit elde edilir. Başlatıcı kullanıldığı takdirde, başlatıcı üzerinden bir polistiren radikali oluşur. Daha sonra stiren aktif merkeze katılmaya başlar. Reaksiyonun sonlanması zincir transferi veya birleşme ile olur. Otoksidasyona uğratılmış yağlarda ise oluşan hidroperoksit grubu koparak yağ asidi üzerinde serbest radikal merkez oluşur. Stiren bu radikal merkeze katılır. Sonlanma yine zincir transferi veya birleşme ile olur. Konjuge çift bağ yapısına sahip yağların stirenlenmesi reaksiyonunda başlatıcı kullanılmak zorunda değildir. Burada polimer radikali ve yağ asidi 1, 4 katılmasına benzer bir reaksiyon sonucu kopolimer meydana gelir. Ve sonlanma diğer bir yağ asidinde bulunan metilen grubuyla veya iki trigliserid molekülünün çapraz bağlanmasıyla olur.

Yağların stirenleşmesi sonucu ürüne kazandırılan özellikler şunlardır; (Hewitt et al. 1946).

1. Çözücünün uzaklaşması ile meydana gelen hızlı bir ilk kuruma,
2. Pigmentlerin ve düşük asit değeri sayesinde iyi bağlanma özellikleri,
3. Orta derecede ıslatma özelliği göstermelerine karşılık, pigmentler için iyi bir süspansiyon ortamının oluşması,
4. Oluşan filmin kir tutmaması,
5. Suya karşı dayanıklılığı,
6. İyi elektriksel özellikler.

Vinil monomerlerle modifiye edilmiş trigliserid yağlar, boya endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Son yıllarda biyopolimer olarak kullanımı da önem kazanmıştır. Örnek verecek olursak, termal polimerizasyonla hazırlanmış tung oil-g-stiren-g-divinilbenzen kopolimerleri (Li et al. 2000-2001) açık sarı renkte, şeffaf, sert, dayanıklı ve 300 °C nin altında termal olarak kararlıdır.

Bu çalışmada soya yağı atmosfer koşullarında otoksidasyona uğratarak, soya yağı makroperoksitleri elde edildi. Termal başlatıcı olan bu makroperoksit, stiren monomerinin serbest radikal polimerizasyonunu başlatarak, stiren- g- soya yağı kopolimerleri sentezlendi. Soya yağı biyobozunur olduğundan soya yağının stiren ile graft kopolimerlerinin kısmen biyobozunur olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, bu polimerleştirme işlemi hiçbir katalizör ve/veya çözücü kullanılmadığı için yeşil kimya için önemli bir işlemdir.

## BÖLÜM 3

### MİKROKÜRELER

Mikroküreler, çapları birkaç  $\mu\text{m}$ 'den birkaç yüz  $\mu\text{m}$ 'ye kadar değişebilen, küresel yapıdaki mikro parçacıklardır. Ticari olarak yaygın kullanılan mikroküreler; cam mikroküreler, polimer mikroküreler ve seramik mikroküreler olarak sınıflandırılabilir. Cam mikroküreler, kozmetik ve yapıştırıcılarda dolgu maddesi olarak, karayolu güvenliği için retro-reflektör olarak ve sınırlı bir şekilde de tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Seramik mikroküreler, öncelikle öğütme ortamı olarak kullanılmaktadır. Polimer mikroküreler ise, ilaç taşıyıcı, enzim taşıyıcı, kataliz, kaplama, yiyecek, yapay hücre, kozmetik, atıkların uzaklaştırılması ve polimer katkı maddeleri gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Zhao et al. 2010).

Mikroküre hazırlanmasına çeşitli çalışmalar bulunmakla birlikte en yaygın yöntemlerden biri olan çözücü buharlaştırma yöntemi; polimerin iyi bir çözücüde çözündürülüp çöktürücü içerisinde şiddetle karıştırılarak mikroküre damlacıklarının oluşumunun sağlanması şeklindedir (Choi et al. 2001). Bu tez çalışmasında graft kopolimerlerin mikroküreleri bu yöntemle elde edilmiştir. Mikroküre hazırlanmasına yönelik çeşitli çalışmalar incelendiğinde pek çok farklı yöntemin bulunduğu görülmüştür. Bunlar;

#### 1- Polimerizasyon Yöntemi

- a- Emülsiyon Polimerizasyonu
- b- Süspansiyon Polimerizasyonu
- c- Misel Polimerizasyonu

#### 2- Koaservasyon Yöntemi (Faz Ayırma Yöntemi)

- a- Basit Koaservasyon
- b- Kompleks Koaservasyon

#### 3- Emülsiyon-Çözücü Buharlaştırma Yöntemi

- a- Su İçine Yağ (Y / S) Tipi Emülsiyon-Çözücü Buharlaştırma Yöntemi
- b- Yağ İçinde Su (S / Y) Tipi Emülsiyon-Çözücü Buharlaştırma Yöntemi
- c- Modifiye (S / Y / S) Emülsiyon-Çözücü Buharlaştırma Yöntemi

- 4- Polikondenzasyon Yöntemi
  - a- Süspansiyon Polikondenzasyonu
  - b- Emülsiyon Polikondenzasyonu
- 5- Püskürterek Dondurma Yöntemi
- 6- Püskürterek Kurutma Yöntemi
- 7- Sıcakta Eritme Yöntemi
- 8- Kuasi-Emülsiyon Çözücü Difüzyon Yöntemi
- 9- Delik (Orifice) Yöntemi
- 10- İn-Situ Yöntem
- 11- Dispers Fazda Jelleşme ve Çapraz Bağlanma Yöntemi (Gürkan ve Kaş 1986, Li et al. 1988, Arshady 1990, Haşçıek et al. 2003).

Bunlar arasından çözücü buharlaştırma yöntemi kolay uygulanabilirliği ve üretim verimi ile diğer yöntemlerden ayrılmaktadır (Yüksel ve Baykara 1991, O'Donnel ve McGinity 1997).

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL KISIM

#### 4.1 KULLANILAN MADDELER

1. **Soya Yağı:** Ticari olarak temin edilmiştir (Çotonak-Ordu).
2. **Stiren:** Vakumda destilleme işleminde orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır. ALDRICH firmasından alınmıştır.
3. **Polivinil alkol (PVA):** Mikroküreler hazırlanırken, 2000 molekül ağırlıklı PVA kullanılmıştır. MERCK firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
4. **Kloroform (CHCl<sub>3</sub>):** Destilleme işleminde orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır. ALDRICH firmasından alınmıştır.
5. **Diklorometan:** Destilleme işleminde orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır. SIGMA-ALDRICH firmasından alınmıştır.
6. **Methanol (MeOH):** Çöktürme işleminde kullanılmıştır. FLUKA firmasından alınmıştır. Saflaştırılmadan kullanılmıştır.
7. **Hidroklorik asit (HCl):** RIEDEL-DE HAËN firmasından alınmıştır. Alındığı gibi kullanılmıştır.
8. **Sodyum hidroksit (NaOH):** ALDRICH firmasından alınmıştır. Alındığı gibi kullanılmıştır.

## **4.2 KULLANILAN CİHAZLAR**

Bu çalışmada elde edilen maddelerin karakterizasyonları Fatih Üniversitesi NMR LAB., TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı ve bölümümüzde bulunan cihazlarla yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

### **4.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)**

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

### **4.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)**

Bu çalışmada Perkin Elmer Pyris 1 kullanılmıştır. Dalga boyu genişliği 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında alınmıştır. Örnekler ATR yöntemiyle katı olarak ölçülmüştür.

### **4.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)**

ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan GPC cihazı ile numunelerin molekül ağırlığı ölçümü yapılmıştır.

### **4.2.4 Elemental Analiz**

Soya yağı ürünlerinin elemental analizi, ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan CHNS-932 Model LECO Elemental Analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

### **4.2.5 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)**

TGA ölçümlerinde TA marka Q50 model TGA cihazı kullanılmıştır. Numunelerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları, 0- 700°C sıcaklık aralığında incelenmiştir.

#### **4.2.6 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

DSC ölçümlerinde TA marka Q2000 model DSC cihazı kullanılmıştır. Numunelerin camısı geçiş sıcaklıkları, 20- 140 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir.

#### **4.2.7 Vakumlu Etüv**

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

#### **4.2.8 Magnetik Karıştırıcı**

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

#### **4.2.9 Dijital Hassas Terazi**

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

#### **4.2.10 Ubbelohde Viskozimetresi**

Polimerlerin viskozite ölçümleri Schott marka k değeri 0.01 olan viskozimetre ile yapılmıştır.

#### **4.2.11 Mekanik Karıştırıcı**

Mikrokürelerin hazırlanması, Ika-Werk marka 2000 rpm karıştırma hızına sahip karıştırıcı kullanılmıştır.

### 4.3 DENEYLERİN YAPILIŞI

#### 4.3.1 Soya Yağının Laboratuvar Koşullarında Otoksidasyonu

Belirli miktarlarda soya yağı petri kabına döküldü ve oda sıcaklığında havada güneş ışığına maruz bırakılarak, otoksidasyona uğratıldı.

#### 4.3.2 Soya Yağı Polimerlerinin Viskozite Ölçümleri

Viskozite ölçümleri ubbelohde viskozimetresi kullanılarak yapıldı. 25 °C de 5L lik su içerisine daldırılan viskozimetreye, kloroformda hazırlanan %1 lik soya polimer çözeltisi ilave edildi ve bu çözeltinin akış süresi ölçüldü. Aynı işlemler derişimleri; 0.8, 0.64, 0.39, 0.24 (g/100ml kloform) olan soya polimer çözeltileri ve kloroform için gerçekleştirildi. İntrinsik viskozitenin hesabı için önce her bir soya polimer çözeltisi için spesifik viskozite  $[\eta]_{sp}$  değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı:

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

Eşitlikte; t çözeltinin akış süresi,  $t_0$  çözücünün akış süresi ve C çözeltinin derişimi (g/dL).  $[\eta]_{sp}/ C$  değerlerinin C a karşı grafiği çizilerek, doğrunun C=0 iken y eksenini kestiği nokta intrinsik viskozitedir  $[\eta]$  (Hazer et al. 1986).

#### 4.3.3 Polimerik Soya Yağının Stiren ile Graft Kopolimerizasyonu (PS-g- PSy sentezi)

Bir deney tüpü içerisine polimerik soya yağı örneği ile belirli miktarda stiren monomeri ve karıştırma işleminin gerçekleşmesi için magnet konuldu. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için 2-3 dk argon gazı geçirildi. Tüp polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 80 °C yağ banyosuna daldırılarak, 6 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler saflaştırıldı.

#### 4.3.4 Stiren Monomerinin Homopolimerizasyonu (Polistiren sentezi)

Tüp içerisine konulan 5 g stiren örneğine 100 mg AIBN ilave edildi. Tüpün içine magnet konuldu ve ortamdaki havanın uzaklaştırılması için 2-3 dk argon gazı geçirildi. Tüp

polimerizasyon süresince karıştırılmak suretiyle 80 °C yağ banyosuna daldırılarak, 6 saat bekletildi. Elde edilen graft kopolimerler saflaştırıldı.

#### **4.3.5 Graft Kopolimerlerin Saflaştırılması**

Polimerizasyon karışımında saf graft kopolimer yanında ilgili safsızlıklarda bulunabilir. Saf graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemi ile ilgili safsızlıklardan ayrılabilir. Fraksiyonlu çöktürme; polimer örneklerini uygun bir çözücüde çözüp, uygun bir çöktürücüde çöktürme yöntemidir. Bu amaçla, polimer belirli bir hacimdeki kloroformda çözüldü ve metanol bu çözeltiliye damla damla ve karıştırılarak polimer çökene kadar eklendi.

#### **4.3.6 Polimerik Soya Yağı- g- Polistiren Graft Kopolimerlerinden Mikroküre Eldesi**

Bu çalışmada mikroküreler, çözücü buharlaştırma tekniği ile elde edilmiştir. 0.2 g PS- g- PSy kopolimeri 20 mL diklorometanda çözüldü ve oda sıcaklığında 2000 rpm'de mekanik karıştırıcı ile karıştırılan 40 ml emülsifier ( %2 PVA) ve 1000 ml distile su içeren dağılma ortamına damla damla ilave edildi. Ekleme işlemi bittikten sonra karışım 10 dk daha karıştırılıp; sıcaklığı oda sıcaklığından 40 °C ye yükseltildi. Bu sıcaklıkta karışım 3 saat daha karıştırıldı. 3 saat sonunda karıştırma işlemine son verilerek karışım oda sıcaklığında 1 gün bekletildi, süzülde ve kurutuldu.

#### **4.3.7 PS-g-PSy Graft Kopolimerlerin Degredasyonu**

Graft kopolimer örneğine, etanol içinde hazırlanan 2M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek 40 °C yağ banyosunda 5 gün bekletildi. Yağ banyosundan çıkarılan örnek metanol içinde 2M HCl çözeltisi ile nötralleştirildi. Elde edilen örnek süzülde, kurutuldu, tartıldı.

#### **4.3.8 PS-g-PSy Graft Kopolimer Filmlerinin ve Mikrokürelerinin Degredasyonu**

Graft kopolimerlerden elde edilen mikroküre örneğine, etanol içinde hazırlanan 2M sodyum hidroksit çözeltisinden 20 mL ilave edilerek 8 saat boyunca 90 °C de reflux edildi. Reflux işlemi bittikten sonra örnek, metanol içinde hazırlanan 2M HCl çözeltisi ile nötralleştirildi. Elde edilen örnek süzülde, kurutuldu, tartıldı. Aynı işlemler kopolimer film örneği için de tekrarlandı.



## BÖLÜM 5

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 5.1 SOYA YAĞININ OTOKSİDASYONU

Bu çalışmada belirli miktarlardaki soya yağları (Sy) atmosfer koşullarında otoksidasyona uğratarak, polimerik soya yağı peroksitleri elde edilmiştir. Çizelge 5.1 de otoksidasyon kinetiğini incelemek için, farklı yağ kalınlıklarına sahip ve farklı sürelerde havaya maruz bırakılan soya yağı serilerinin, yağ kalınlığı, otoksidasyon süresi ve molekül ağırlığı arasındaki ilişkiye bakılmıştır. Uzun otoksidasyon süresi ve düşük yağ kalınlıklarında intrinsik viskozitenin arttığı dolayısıyla molekül ağırlığının arttığı görülmektedir.

Çizelge 5.1 Yağ kalınlığının ve oksidasyon zamanının soya yağı polimerinin molekül ağırlığı üzerine etkisi.

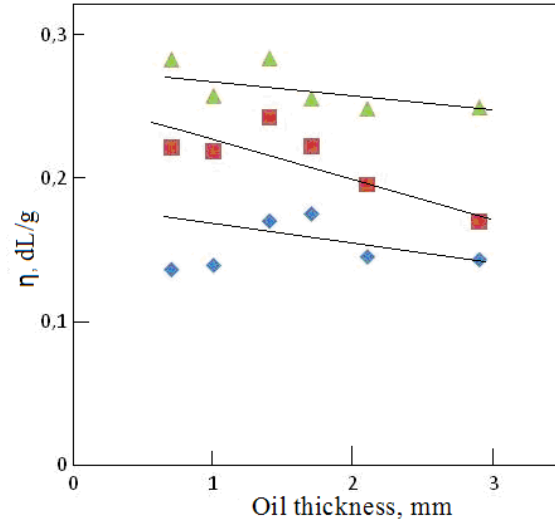
Kod	Yağ kalınlığı, (mm)	Oksidasyon zamanı, (gün)	$\eta$ , (dL/g)
Soya yağı	-	0	0.13
PSy07.21	0.7	21	0.14
PSy07.40		40	0.23
PSy07.69		69	0.28
PSy10.21	1.0	21	0.14
PSy10.40		40	0.22
PSy10.69		69	0.27
PSy14.21	1.4	21	0.17
PSy14.40		40	0.25
PSy14.69		69	0.31
PSy17.21	1.7	21	0.18
PSy17.40		40	0.22
PSy17.69		69	0.26
PSy21.21	2.1	21	0.14
PSy21.40		40	0.18
PSy21.69		69	0.23

Oksidasyonun gerçekleştiğinin anlaşılması için C ve H analizi önemli bir doğrulama deneyi olmuştur. Çizelge 5.2 de gösterildiği gibi orijinal soya yağının oksijen yüzdesi %12.1 iken okside olmuş soya yağlarında bu oranın yaklaşık 2 katına ulaştığı, dolayısıyla yapıya oksijen bağlandığı belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Soya yağına bağlanmış olan oksijenin Şekil 2.4 de gösterildiği gibi hidroperoksit, epoksit ve peroksitler üzerinden yürüdüğü görülmektedir.

Çizelge 5.2 Bazı oksitlenmiş polimerik soya yağlarının elemental analiz sonuçları.

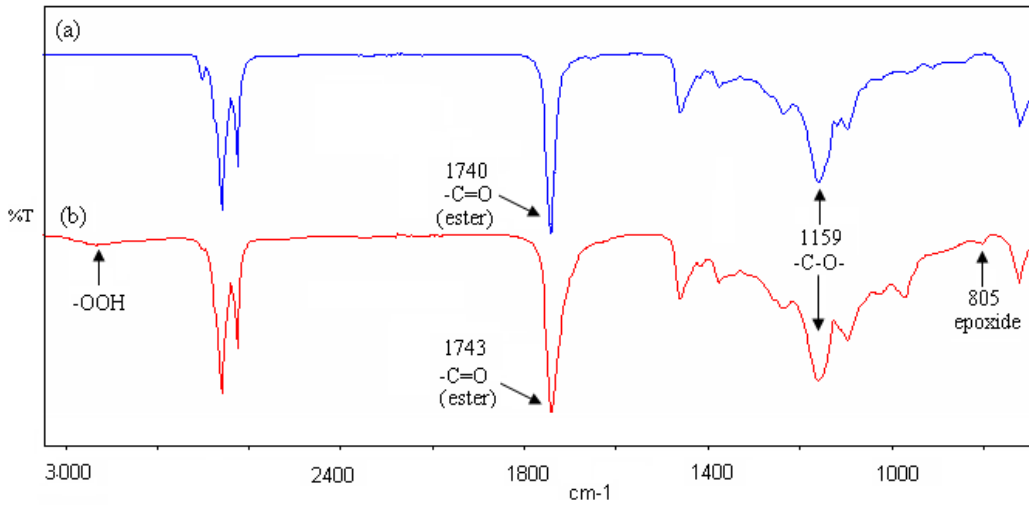
Kod	Yağ kalınlığı, (mm)	Oksidasyon zamanı, (gün)	$\eta$ , (dL/g)	Elm. Analiz, (%)		
				C	H	O
Soya yağı	-	0	0.13	76.8	11.13	12.1
PSy-1	0.5	35	0,35	67.3	9.18	23.6
PSy-2	1.0	42	0.28	70.5	9.77	19.7
PSy-3	3.0	50	0.17	-	-	-
PSy-85	3.0	90	0,17	70.3	9.72	20.0

Şekil 5.1. de petri kabındaki yağ kalınlığı ile soya yağı polimerinin intrinsik viskozitesindeki değişimi gösterilmiştir ve beklenildiği gibi yağ kalınlığı arttıkça intrinstik viskozitenin azaldığı görülmüştür.

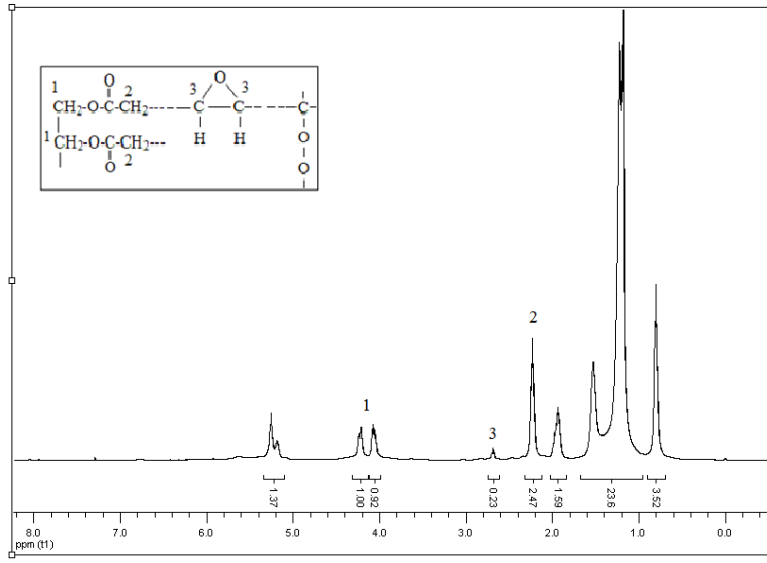


Şekil 5.1 Petri kabındaki yağ kalınlığı ile soya yağı polimerinin intrinsik viskozitesindeki değişim. Otoksidasyon zamanı: ◆ 21 gün, ■ 40 gün, ▲ 69 gün.

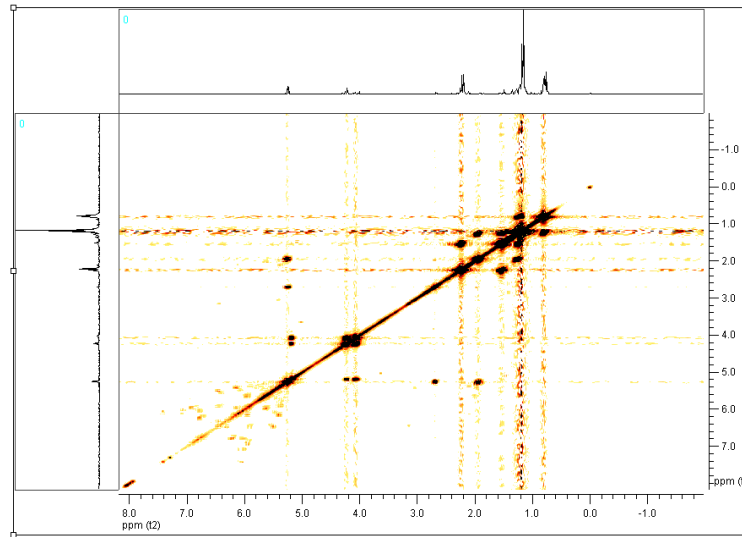
Okside soya yağının spekrometrik karakterizasyonları FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve Cosy NMR analizleri ile gerçekleştirildi. Orijinal soya yağı ile otokside olmuş soya yağı polimerinin FTIR spektrumları Şekil 5.2 de gösterilmiştir. Otokside soya yağının FTIR spektrumunda gözlenen epoksit gruplarının  $805\text{ cm}^{-1}$  de, hidroperoksit gruplarının  $3300\text{ cm}^{-1}$  deki pikleri otoksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Okside soya yağ polimerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda  $-\text{CH}_2$  grubuna ait protonlar 2.8, 2.4, 1.9, 1.4 ve 0.9 ppm' de; trigliseridin metilen gruplarındaki doymamış protonları 4.1-4.4 ppm'de; vinilik protonlar 5.3 ppm'de görülmektedir (Şekil 5.3). Ayrıca diğer örnekler için NMR analizleri EK Açıklamalar A'da, FTIR analizleri Ek Açıklamalar B' de sunulmaktadır.



Şekil 5.2 FTIR spektrumları (a) orijinal soya yağı (b)otokside olmuş soya yağı(SY-2).



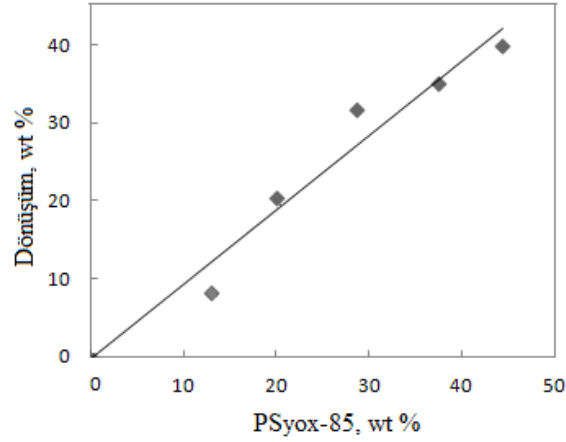
Şekil 5.3 Otokside olmuş soya yağının <sup>1</sup>H NMR spektrumu (SY-2).



Şekil 5.4 Otokside olmuş soya yağının Cosy NMR spektrumu (SY-2).



Stiren monomeri sabitken, başlatıcı miktarı artırıldıkça graft kopolimer dönüşümünün arttığı gözlemlendi (Şekil 5.6).



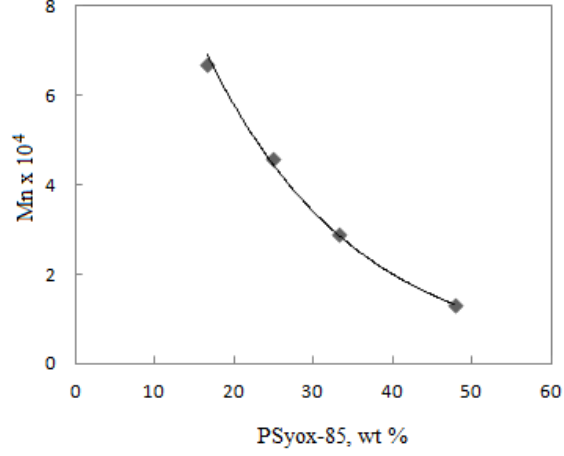
Şekil 5.6 Okside polimerik soya yağı makrobaşlatıcı yüzdesiyle, polimer dönüşümündeki değişim.

Başlatıcı miktarı sabit tutulup, stiren monomer miktarının artışıyla gerçekleştirilen kopolimerizasyonda, elde edilen graft kopolimerin molekül ağırlığının arttığı görülmektedir (Çizelge 5.4). Yani başlatıcı yüzdesi (PSyox-85 wt %) azaldıkça, graft kopolimerin molekül ağırlığı artmıştır (Şekil 5.7). Bir başka deyişle PSy-ox miktarı azaldıkça elde edilen molekül ağırlığı artmaktadır. Ancak bu azalma belli bir noktadan sonra polimerizasyonun olmayacağı noktaya kadar gerçekleşebilir. Bunun için polimerizasyon kinetiğinin daha detaylı incelenerek polimerizasyon koşullarının optimizasyonu gerekir.

Çizelge 5.4 Okside soya yağı kullanarak gerçekleştirilen stirenin graft kopolimerizasyonu (80 °C de 8 saat).

Deney No	PSyox85 (g)	S(g)	PSy wt%	Graft kopolimer			
				Verim, (g)	Mn×10 <sup>4</sup>	Mw ×10 <sup>4</sup>	PDI
HomoPS*	—	4.5	—	3.84	2.4	8.8	3.66
PSSy85-1	1	1.1	47.8	0.65	1.3	4.3	3.31
PSSy85-2	1	2.0	33.3	0.61	2.9	7.9	2.74
PSSy85-3	1	3.0	25.0	2.45	4.6	10.8	2.33
PSSy85-4	1	5.0	16.7	4.55	6.7	14.7	2.18

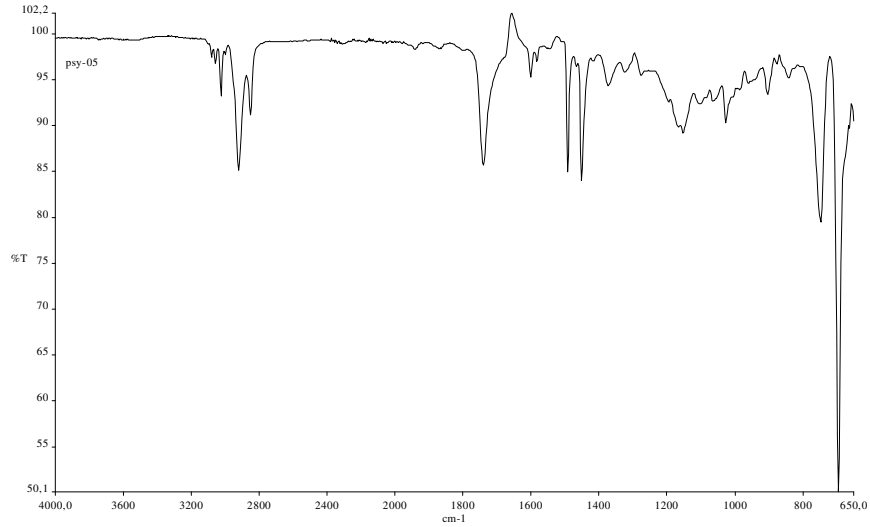
\* 0.1 g AIBN başlatıcısı kullanılarak stiren polimerleştirildi.



Şekil 5.7 Okside polimerik soya yağı makrobaşılatıcı yüzdesiyle, PS-g-PSy graft kopolimerin molekül ağırlığındaki değişim.

PSy-g-PS graft kopolimerin FT-IR spektrumunda polistirene ait  $1600 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3100 \text{ cm}^{-1}$  deki karakteristik pikler gözlenmiştir. Yani yapıya polistiren bloklarının katıldığı görülmektedir (Şekil 5.8).

Ayrıca PSy-g-PS graft kopolimerlerin ayrı ayrı NMR analizleri Ek açıklamalar A'da, FTIR analizleri Ek açıklamalar B' de sunulmaktadır.



Şekil 5.8 PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-05).

### 5.3 PSy-g-PS GRAFT KOPOLİMERLERİNİN FİLMLEİNİN HAZIRLANMASI

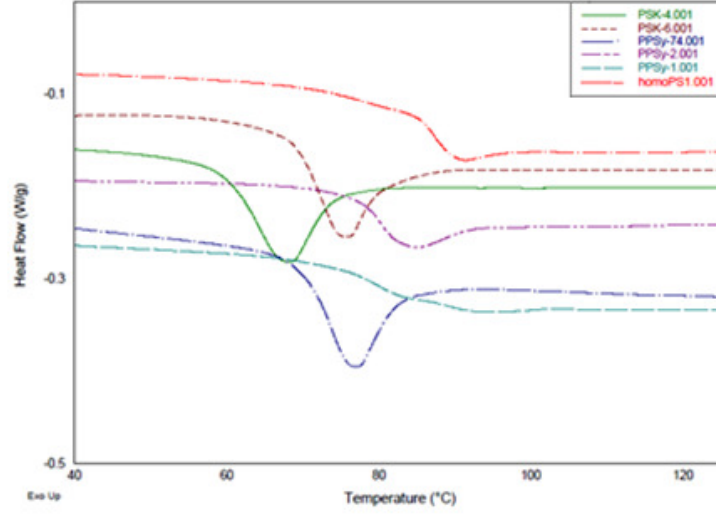
Otokside olmuş polimerik soya yağı ile stiren monomerinin graft kopolimerizasyonu sonucu PS-g-PSy graft kopolimerleri elde edildi. Kloroformda çözünen graft kopolimerlerin, kloroformu uçurularak 0.5 mm kalınlığında filmleri elde edildi. PSK-4 ve PSK-6 polimer örnekleri çözücüde çözünürken diğer polimerler çaprazbağlanmıştır.

Çizelge 5.5 Okside soya yağı vasıtasıyla stirenin graft kopolimerizasyonu (bulk polimerizasyonu).

Deney No	PSyox-85, (g)	S, (g)	Polim. sıcakl. (°C)	Polim. süre. (h)	Polimer Verim, (g)	Gözlem	DSC Tg1
PSK-1	15.0	8.0	80	12	11	çaprazbağlı	—
PSK-2	8.0	15.0	80	12	11	çaprazbağlı	52
PSK-3	10.0	10.0	80	24	11	çaprazbağlı	60
PSK-4	2.0	10.0	80	24	11	orta şeffaf	58
PSK-5	15.0	22.0	80	16	25	çaprazbağlı	58
PSK-6	7.0	30.0	80	24	—	orta şeffaf	52
HomoPS-1*	—	10.0	60	24	6	şeffaf	73

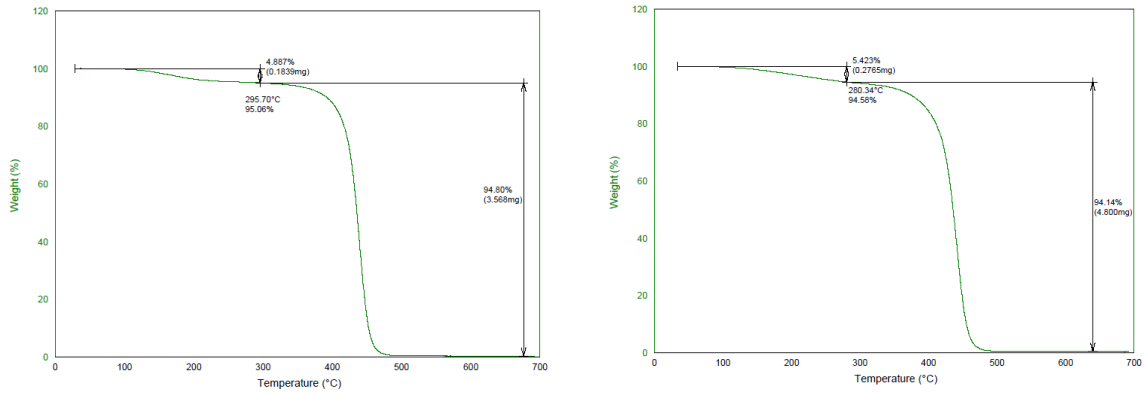
\*20 mg AIBN başlatıcısı kullanılarak stiren polimerize edildi.

Şekil 5.9 da homopolistiren ve bir seri PSy-g-PS graft kopolimerlerin DSC analizleri karşılaştırılmalı olarak gösterilmektedir. Homopolistirenin literatürde verilen camsı geçiş sıcaklığı 100 °C civarında olmakla beraber laboratuarda elde edilen koşullar nedeniyle biz bunu 93 °C olarak ölçtük. Ayrıca soya yağlarının plastikleştirici etkisi DSC eğrilerinde belirgin bir şekilde görüldü. Bu çerçevede değişik soya yağı polimeri içeren PSy-g-PS graft kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları 64-81 °C arasında değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 5.9 HomoPS ve PSy-g-PS graft kopolimerin karşılaştırmalı DSC eğrileri.

Ayrıca PSy-g-PS graft kopolimerlerinin termogravimetrik analizleri yapıldı (Şekil 5.10) ve 100-260 °C'e kadar uçucu kısımların bozunduğu, % 4.9 oranında bozunmanın soya yağı polimer kısımlarına ait olduğu, 450 °C' deki % 94 bozunmanın da PS bloklarına ait olduğu söylenebilir.



Şekil 5.10 PSy-g-PS graft kopolimerin TGA eğrileri (PSK-4 ve PSK-6).

Bu graft kopolimerleri büyük miktarda yapıldı ve bu malzemelerin çekme- germe deneyleri ve optik deneylerinin incelenmesi için Akron Üniversitesi polimer mühendisliği bölümüne çalışmanın ikinci kısmı olarak incelenmek üzere gönderildi.

## 5.4 MİKROKÜRE SENTEZLERİ

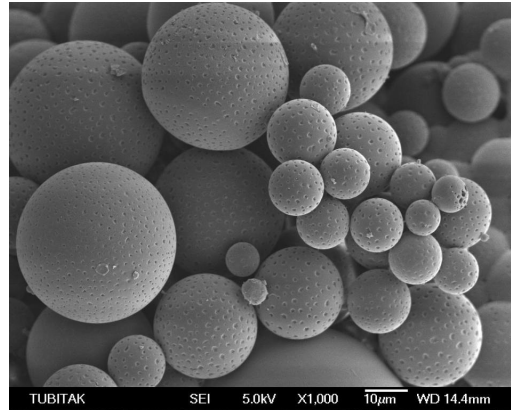
PS-g-PSy graft kopolimerlerinin mikroküreleri çözücü buharlaştırma tekniği vasıtasıyla elde edilmiştir. Mikroküreler hazırlanırken bazı parametrelerin değiştirilerek, en yüksek verimin hangi koşullarda sağlanabileceği incelenmiştir. Çözücü miktarı artırıldığında daha düşük verimde mikroküreler elde edilmiştir. Çizelge 5.6 da deney şartları gösterilmektedir.

Çizelge 5.6 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin hazırlanması (40 °C de 3 saat).

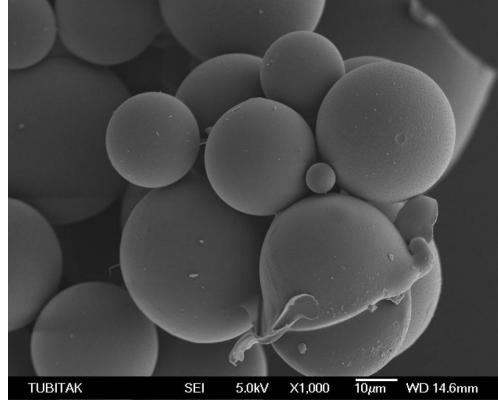
Deney No	Polymer,(g)	Solvent, (ml) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Su, (L)	%2 PVA, (mL)	Verim, (g)
PSSy85-2m-1	0.2	20	1.0	40	0.06
PSSy85-2m-2	0.2	100	1.0	40	0.05
PSSy85-3m-1	0.2	20	1.0	40	0.08
PSSy85-3m-2	0.2	100	1.0	40	0.06
PSSy85-4m-1	0.2	20	1.0	40	0.10
PSSy85-4m-2	0.2	50	1.0	40	0.09
PSK-1m-1	0.4	100	1.8	80	0.05
PSK-1m-2	0.4	100	1.8	80	0.06
PSK-2m-1	0.4	100	1.8	80	0.14

## 5.5 MİKROKÜRELERİN BOYUT ÖLÇÜMLERİ

SEM analizi sonucunda mikrokürelerin boyutlarının 10- 50 mikron arasında değiştiği gözlemlendi. Ayrıca SEM fotoğrafları EK Açıklamalar C' de gösterilmiştir.



Şekil 5.11 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 1000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-2).



Şekil 5.12 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 1000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-3).

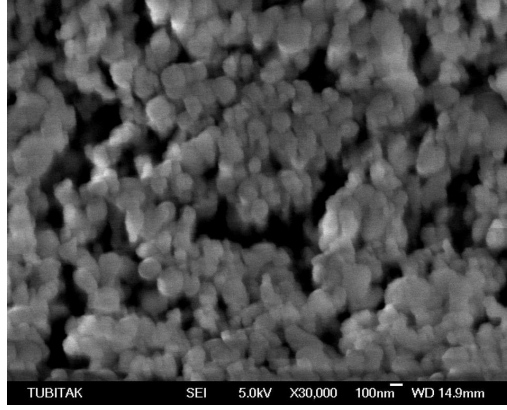
### 5.6 PSy-g- PS GRAFT MİKROKÜRELERİNİN DEGREDASYONU

PS-g-PSy graft kopolimer filmi ve mikroküreleri bazik etanol çözeltisi vasıtasıyla degrede edilmiştir. Beklenildiği gibi graft kopolimer örneklerinin degradasyon sonunda kütlelerinde azalma olmuştur (Çizelge 5.7).

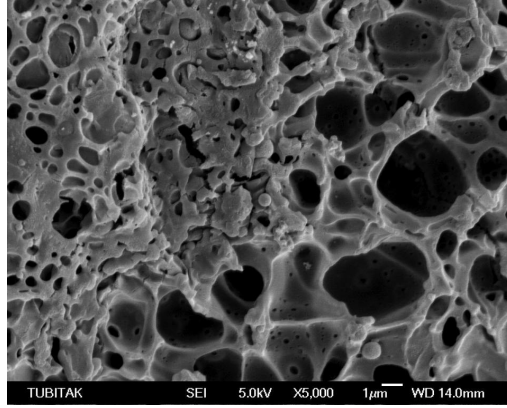
Çizelge 5.7 PS-g-PSy graft kopolimer filminin ve mikrokürelerinin 2M NaOH çözeltisiyle degradasyonu.

Deney No	Başlangıç polimeri		Degrede polimer	
	Kod	miktar, g	Kod	miktar, g
PSSy85-2m-1	SS-2	0.03	SS-2d	0.016
PSSy85-3m-1	SS-3	0.03	SS-3d	0.017
PSSy85-16	SS-16	0.05	SS-16d	0.017

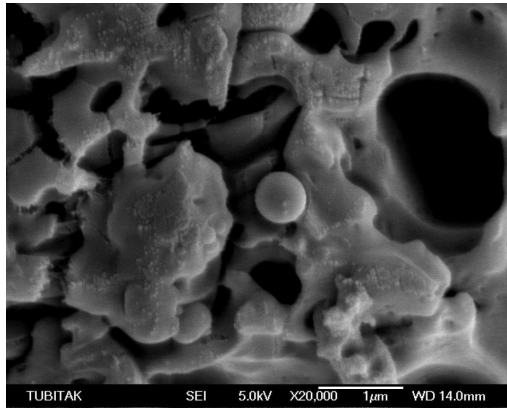
Mikrokürelerin soya yağı bloklarının sodyum hidroksit çözeltisi ile aşınması sonucunda gözenekli PSy-g-PS graft kopolimer mikroküreleri elde edilmiştir. SS-2d degrede olmuş mikroküre örneklerinde boyutlarının 100 nm boyutuna kadar homojen bir şekilde küçüldüğü gözlemlendi. SS-3d örneklerinde ise mikrokürelerin kaynaşarak gözenekli tabakalar oluşturduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.13 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 30.000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-2d).



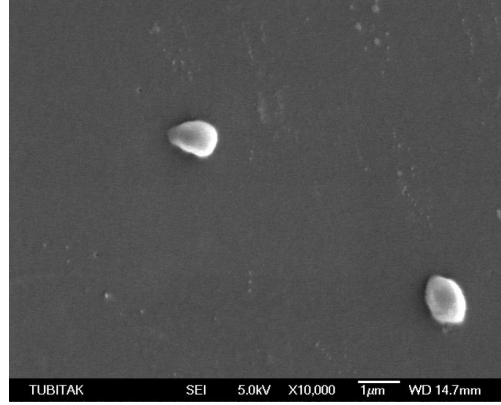
Şekil 5.14 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 5.000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-3d).



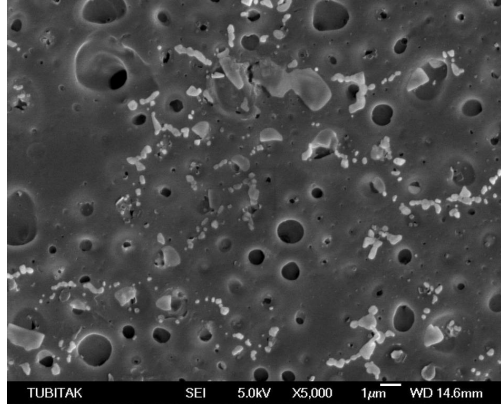
Şekil 5.15 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 20.000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-3d).

## 5.7 PSy-g-PS GRAFT KOPOLİMER FİLMİNİN DEGREDASYONU

Kloroformu uçurularak PS-g-PSy graft kopolimerlerin 0.5 mm kalınlığında filmleri elde edildi. Düzgün filmlerinin SEM görüntülerinde düzgün homojen yüzeyleri gözlemlendi. Degred olmuş film yüzeylerinin ise 0.2-1.0 mikron büyüklüğünde gözenekler oluştuğu gözlemlendi.

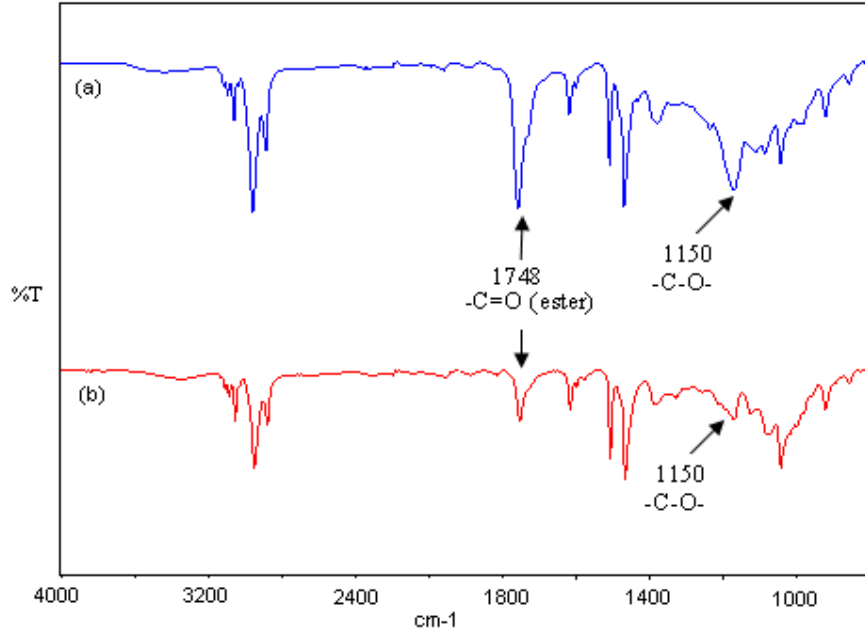


Şekil 5.16 PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 10.000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16).



Şekil 5.17 PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 5.000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16d).

Şekil 5.18' de PS-g-PSy graft kopolimer filmi ile degrede olduktan sonraki filmin FTIR spektrumu gösterilmektedir. Soya yağı bloklarına ait  $1750\text{ cm}^{-1}$  karbonil pikinin, degradasyon sonunda büyük oranda kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 5.18 (a)PS-g-PSy graft kopolimer filminin (PSSy85-16) ve (b)Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filminin(PSSy85-16d) FTIR spektrumu.

## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR

Mekanik dayanımı yüksek petrole dayalı bir polimer olan polistiren soya yağı polimeriyle graft edilerek kısmen biyobozunur özellik kazandırılmış, petrole dayalı kaynaklar kısmen yenilenebilir kaynaklara yönelen graft kopolimer malzemesi bu çalışmada sentezlenmiştir. Soya yağının laboratuvar koşullarında oksidasyonu ile peroksit grupları içeren peroksit grupları içeren soya yağı polimerine dönüştürülmesi ile bir soya yağı esaslı makroperoksit başlatıcısı elde edildi. Soya yağının oksidasyon kinetiği incelenerek intrinsik viskozite artışı ve C, H elemental analizi yoluyla peroksit ve epoksit oluşumuna yol açan oksijen artışı izlendi. Stirenin bu başlatıcıyla 80 °C deki serbest radikal polimerizasyonu PS-g-PSy graft kopolimerini oluşturdu. Polimerizasyon kinetiği stiren oranları değiştirilerek izlendi. Elde edilen graft kopolimerlerin filmleri ve mikroküreleri hazırlanarak sodyum hidroksit çözeltisinde degradasyonu yoluyla gözenekli mikrokürelere ve gözenekli filmlere dönüştürüldü.



## KAYNAKLAR

- Acar M, Çoban S and Hazer B** (2011) Novel Water Soluble Soya Oil: Polymer Autoxidation Kinetics and Hydroxylation (yayın aşamasında).
- Allı A and Hazer B** (2008) Poly(N-isopropyl acrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol. *Eur. Poly. J.*, 44: 1701-1713.
- Allı A and Hazer B** (2011) Synthesis and Characterization of Poly (N-isopropyl acrylamide)-g-Poly(Linoleic Acid) / Poly(Linolenic Acid) Graft Copolymers. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 88: 255–263.
- Bailey AE** (1996) Bailey' s industrial oil and fat products. New York: Wiley.
- Brasil M C , Gerbase A E, Augusta de Luca M, Gregorio J R** (2007) Organic–Inorganic Hybrid Films Based on Hydroxylated Soybean Oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 84: 289–295.
- Can E, Wool R P , Küsefoğlu S** (2006) Soybean and castor oil based monomers, synthesis and copolymerization with styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 2433-2477.
- Choi Y D, Byun Y, Kim S Y** (2001) Long-term delivery of all-*trans*-retinoic acid using biodegradable PLLA:PEG-PLLA blended microspheres. *International Journal of Pharmaceutics*, 215: 67–81.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin I O, Açıkgöz Ş, Can M** (2007) Polymeric linoleic acid polyolefin conjugates: Cell adhesion and biocompatibility. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 84: 73-81.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin I O, Cömert F B** (2005) Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) grafted copolymers: Biocompatibility and bacterial adhesion. *Biomacromolecules*, 6: 1750-1758.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin I O, Kızıgut S, Köksal M, Menceloğlu Y** (2004) Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene. *Macromol. Biosci.*, 4: 649-655.
- Gökmen M. Talha, Filip E, Du Prez Filip** (2011) Porous polymer particles- A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. *Prog. Polym. Sci Rev.* (basım aşamasında).

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Güner F S, Yağcı Y, Erciyes A T** (2006) Polymers from triglyceride oils. *Prog.Polym. Sci Rev.*, 31: 633-670.
- Gürkan H, Kaş H S** (1986) Mikroküreler I. Özellikleri, hazırlama yöntemleri ve uygulama alanları. *Doğa TU Tıp ve Ecz. D.*, 10: 254-266.
- Hasççek C, Gönül N, Erk N** (2003) Mucoadhesive microspheres containing gentamicin sulphate for nasal administration: preparation and in vitro characterization. *Il Farm.*, 58: 11-16.
- Hazer B, Baysal B M** (1986) Preparation of block copolymers using a new polymeric peroxycarbamate. *Polymer*, 27: 961-986.
- Hewitt P A, Armitage F** (1946) Styrene copolymers in surface coatings. *Oil and Colour Chemists' Assoc.*, 29 (312): 109-128.
- Ionescu M** (2005) Polyols from renewable resources. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*, pp. 435-470.
- Keleş E, Hazer B** (2008) Autooxidized Polyunsaturated Oils/Oily Acids: Post-it Applications and Reactions with Fe(III) and Adhesion Properties. *Macromol. Symp.*, 269: 154-160.
- Keleş E, Hazer B** (2009) Synthesis of Segmented Polyurethane Based on Polymeric Soybean Oil Polyol and Poly (Ethylene Glycol). *J. Polym. Environ.*, 17: 153-158.
- Kılıçay E, Çakmaklı B, Hazer B, Denkbas 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.
- Li F and Larock R C** (2000) New soybean Oil-styrene-divinylbenzene Thermosetting copolymers. II. dynamic mechanical properties. *J. Polym. Sci B: Polym. Phys.*, 38: 2721-2738.
- Li F and Larock R C** (2001) New soybean Oil-styrene-divinylbenzene Thermosetting copolymers. III. Tensile stress-strain behavior . *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 39: 60-77.
- Li S P, Kowarski C R, Feld K M and Grim W M** (1988) Recent advances in microencapsulation technology and equipment. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 14: 353-376.
- Lligadas G, Ronda J C and Galia M** (2006) Synthesis and Characterization of Polyurethane from Epoxidized Methyl Oleate Based Polyether Polyols as Renewable Resources. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 44: 634-645.
- Lligadas G, Ronda J C, Galia M and Cadiz V** (2010) Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art., *Biomacromolecules*, 11: 2825-2835.

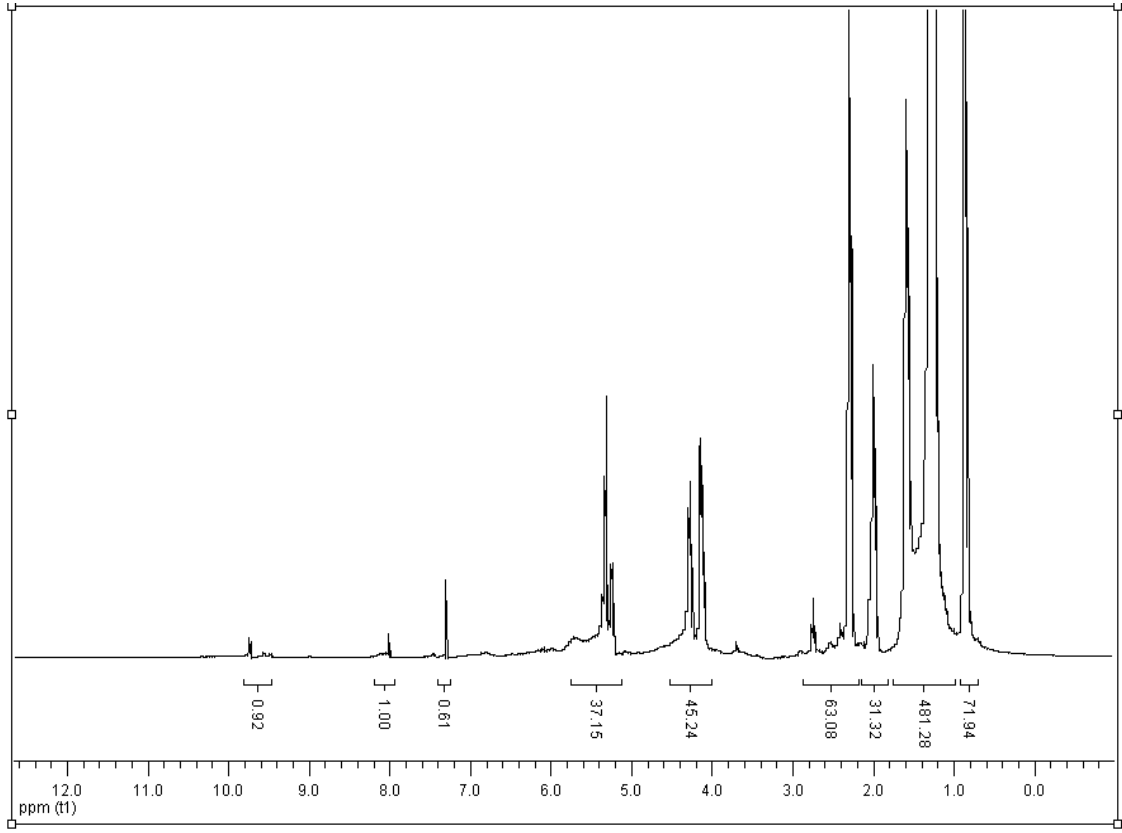
## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- O'Donnel P B and McGinity J W** (1997) Preparation of microspheres by the solvent evaporation technique. *Adv. Drug. Del. Rev.*, 28: 25-42.
- Oldring P K T and Turk N** (2000) Polyamides, Resins for Surface Coatings. *Wiley*, 3: 131–197.
- Rzayev J and Hillmyer M A** (2005) Nanoporous polystyrene containing hydrophilic pores from an ABC triblock copolymer precursor. *Macromolecules.*, 38: 3-5.
- Sabin P, Benjelloun-Mlayah B and Delmas M** (1997) Offset printing inks based on rapeseed and sunflower oil. Part II varnish and ink formulation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74: 481-489.
- Shogren R L, Petrovic, Liu Z and Erhan S Z** (2004) Biodegradation of some vegetable oil-based polymers. *Journal of Polymers and the Environment*, 12 (3): 173-178.
- Slivniak R and Domb A J** (2005) Macrolactone and polyesters from ricinoleic acid *Biomacromolecules*, 6: 1679.
- Slivniak R, Ezra R A and Domb A J** (2006) Hydrolytic degradation and drug release of ricinoleic acid-lactic acid copolyesters. *Pharmaceutical Research*, 23: 6: 1306.
- Tan S G, Chow W S** (2011) Thermal properties, curing characteristics and water absorption of soybean oil-based thermoset. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.5, No.6 480–492.
- Tuncay M ve Çalış S** (1999) İlaç taşıyıcı sistemlerde kullanılan biyoparçalanabilir sentetik ve doğal polimerler. *FABAD- Farmostatik Bilimler Dergisi*, 24: 109-123.
- Watts P J, Davies M C and Melia C D** (2001) Microencapsulation using emulsification/solvent evaporation: an overview of techniques and applications. *Critical Reviews Therapeutic Drug Carrier Systems*, 7: 23-259.
- Yüksel N, Baykara T** (1991) İlaç taşıyıcı sistem olarak mikroküreler ve hazırlama yöntemleri. *Pharmacia-JTPA*, 31: 54-68.
- Zhao Y, Wang H, Song X, Du Q** (2010) Fabrication of Two Kinds of Polymer Microspheres Stabilized by Modified Titania during Pickering Emulsion Polymerization *Macromol. Chem. Phys.*, 211: 2517–2529

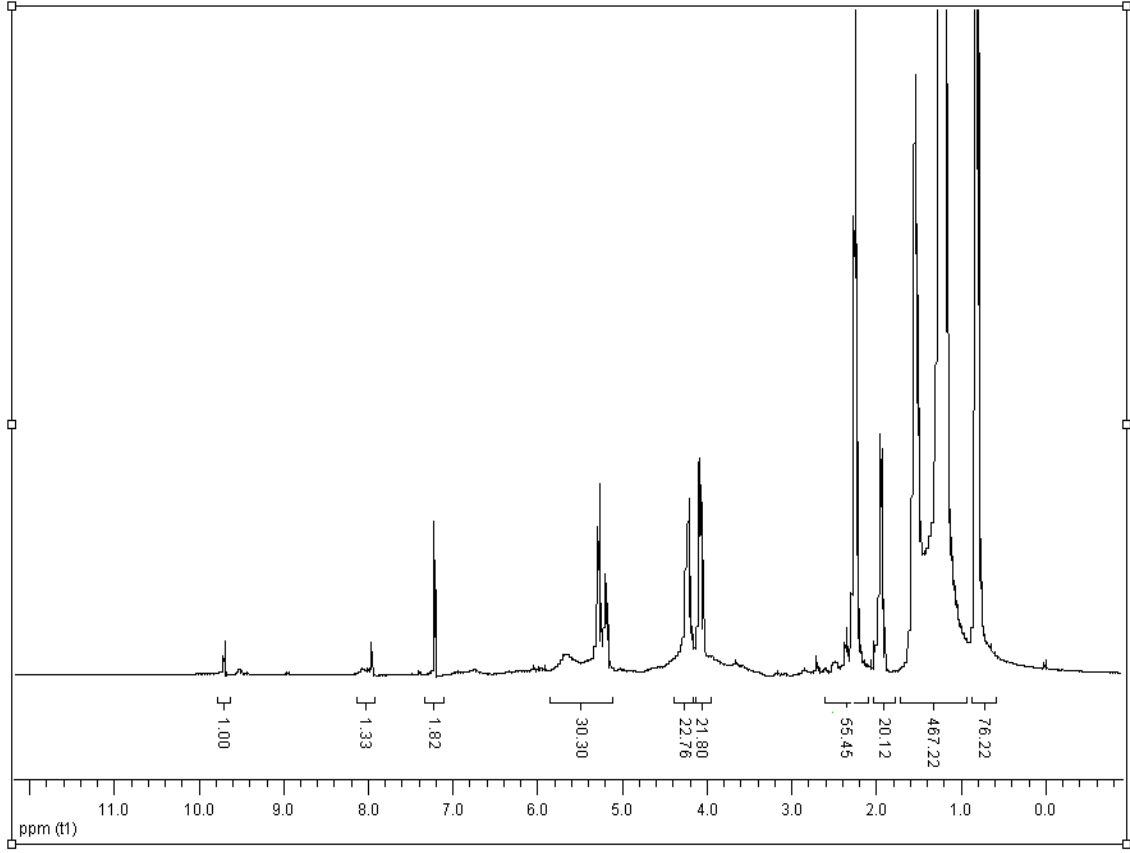


**EK AÇIKLAMALAR A**  
**NMR SPEKTRUMLARI**

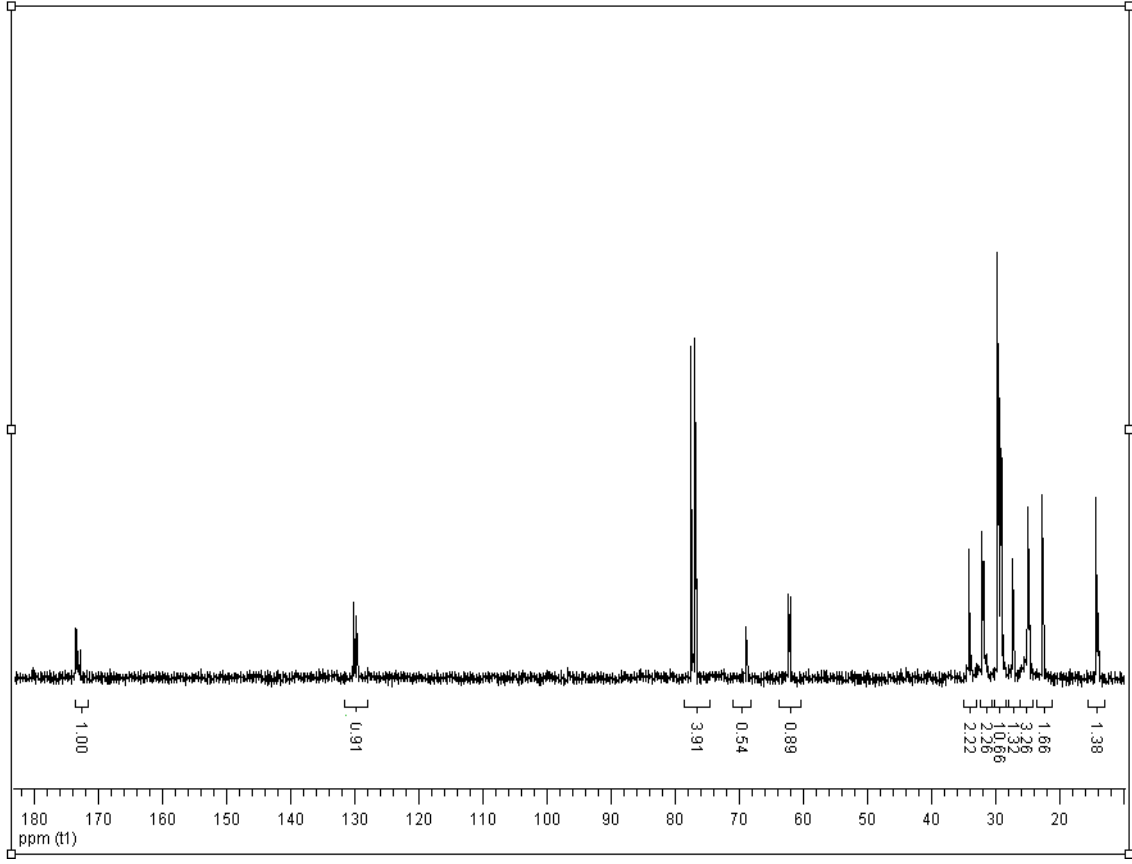




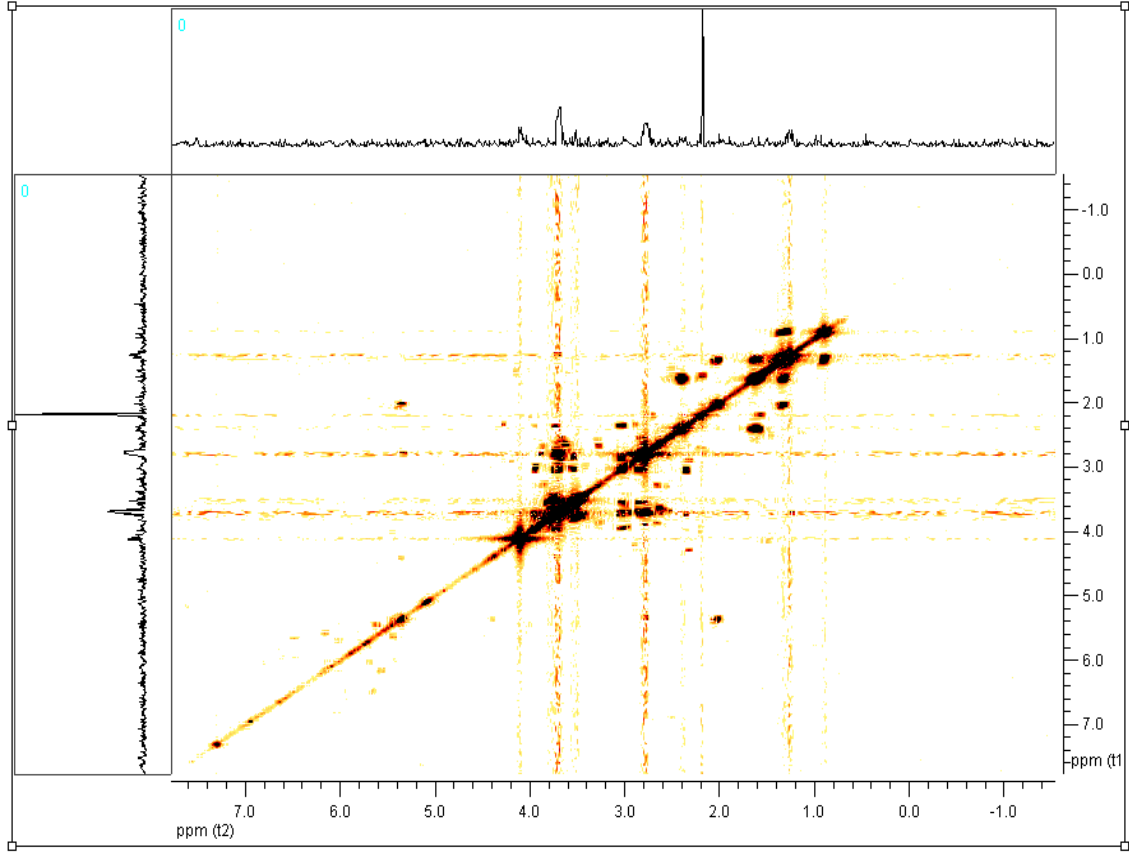
Şekil A.1. Okside olmuş soya yağının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PSy-85).



Şekil A.2. Okside olmuş soya yağının <sup>1</sup>H NMR spektrumu (SY-1).



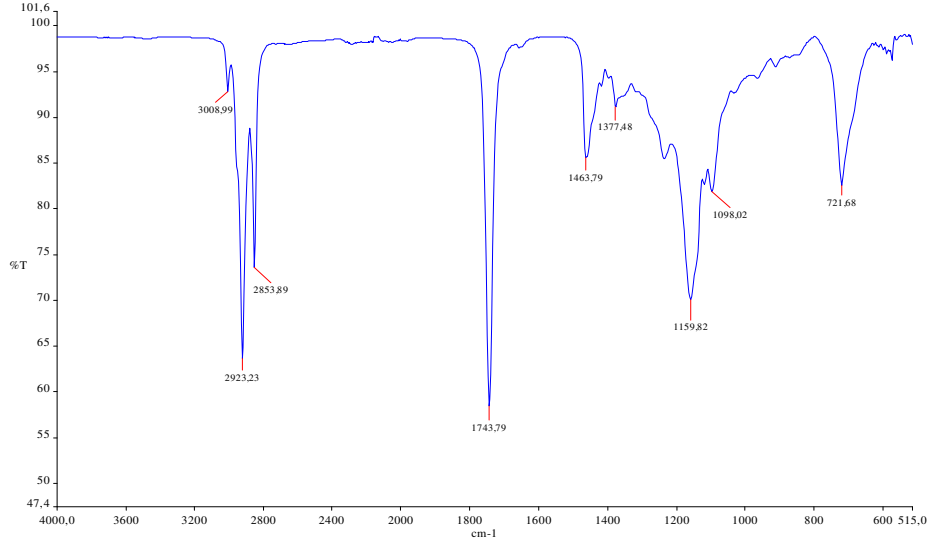
Şekil A.3. Okside olmuş soya yağının  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (SY-1).



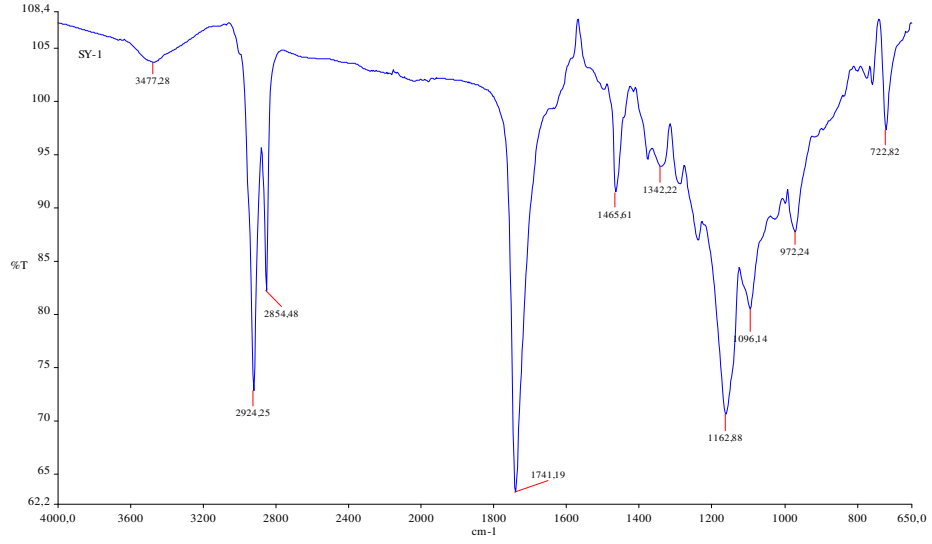
Şekil A.4. Okside olmuş soya yağının COSY NMR spektrumu (SY-1).

**EK AÇIKLAMALAR B**  
**FTIR SPEKTRUMLARI**

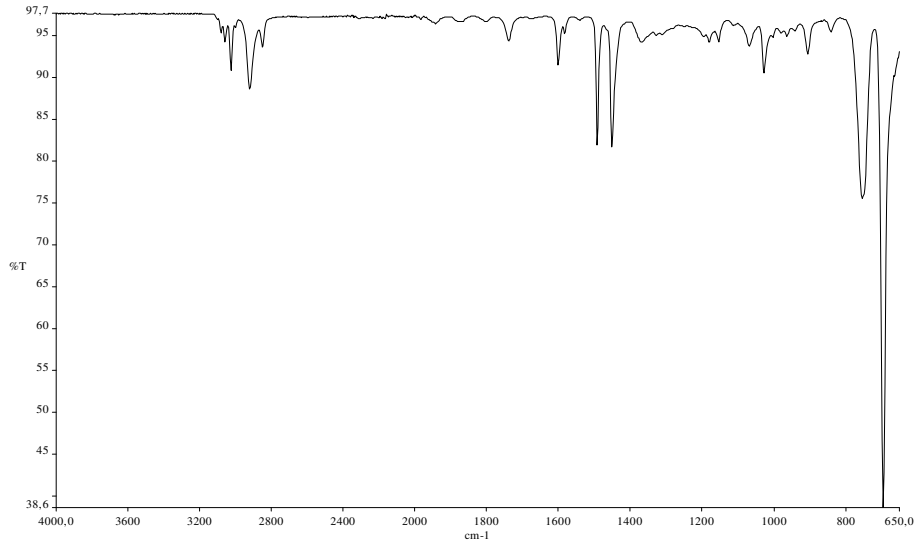




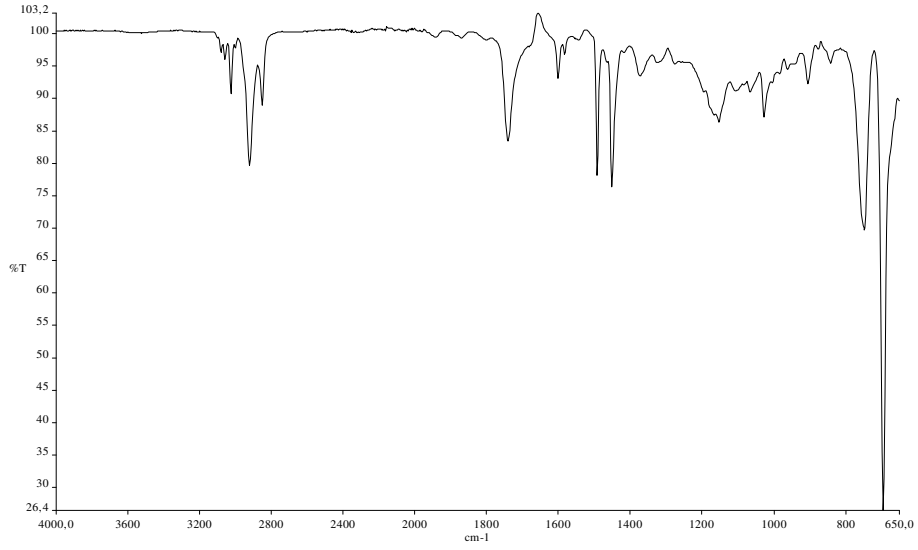
Şekil B.1. Soya yağının FT-IR spektrumu.



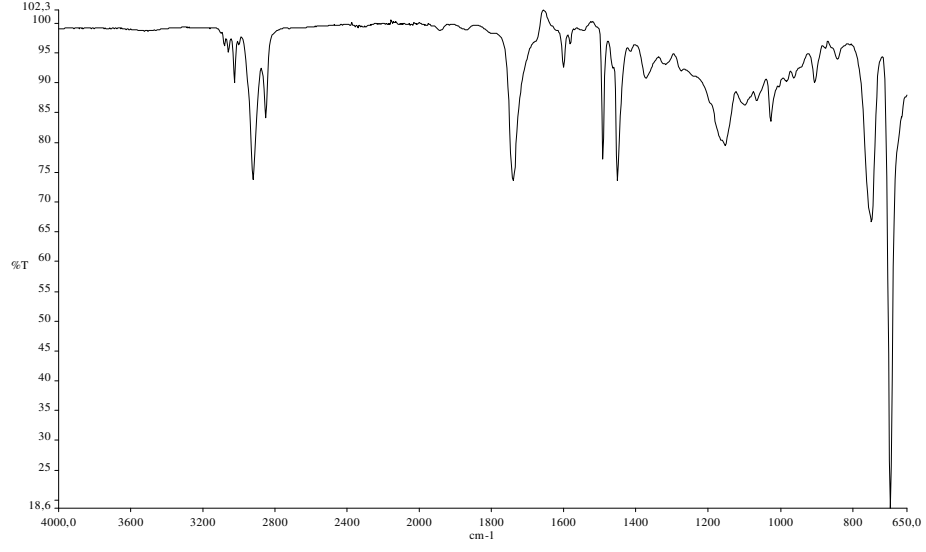
Şekil B.2. Otookside olmuş soya yağının FT-IR spektrumu (SY-1).



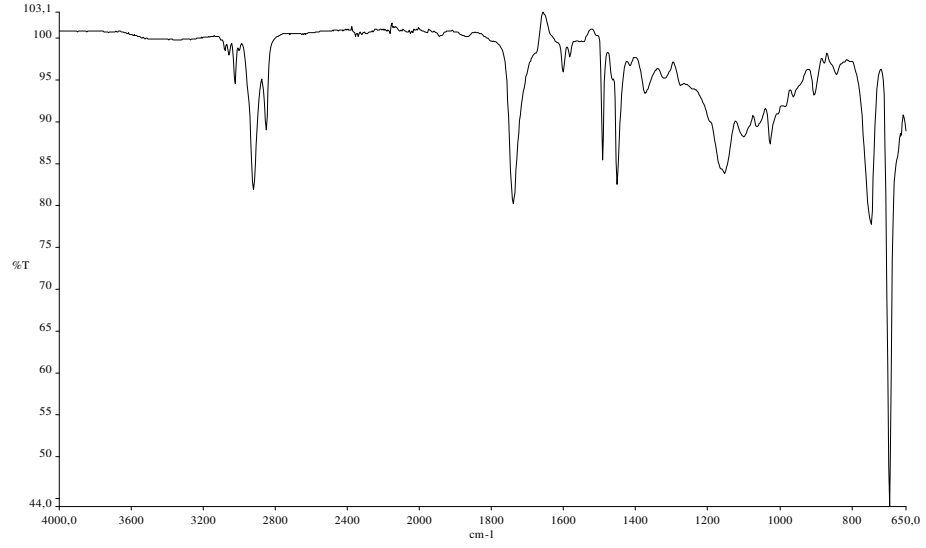
Şekil B.3. Homopolistirenin FTIR spektrumu (HOMO PS).



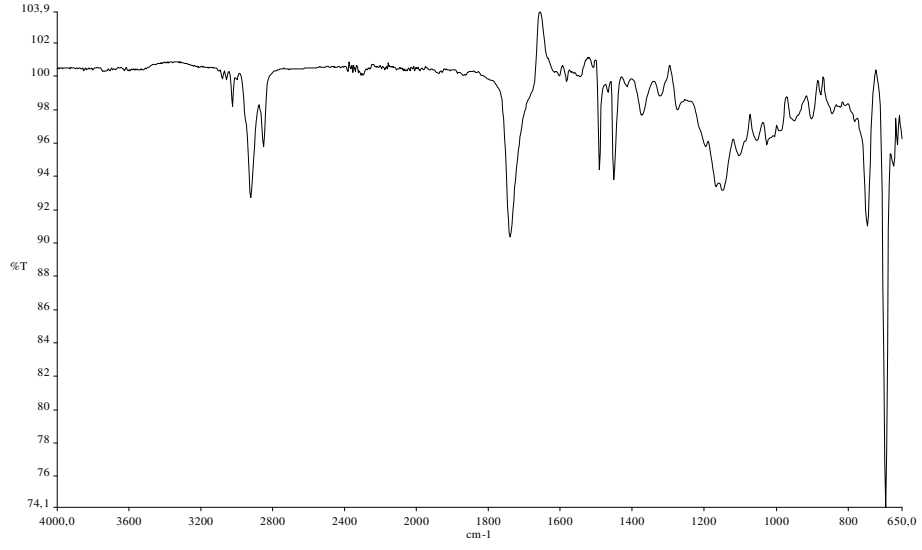
Şekil B.4. PS-g-PSy graft kopolimerin FTIR spektrumu (PSSy85-03).



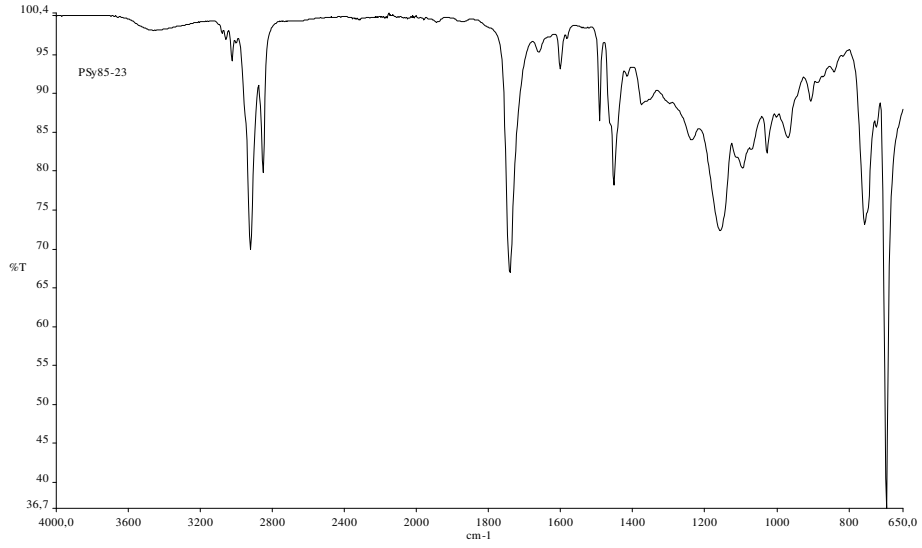
Şekil B.5. PS-g-PSy graft kopolimerin FTIR spektrumu (PSSy85-08).



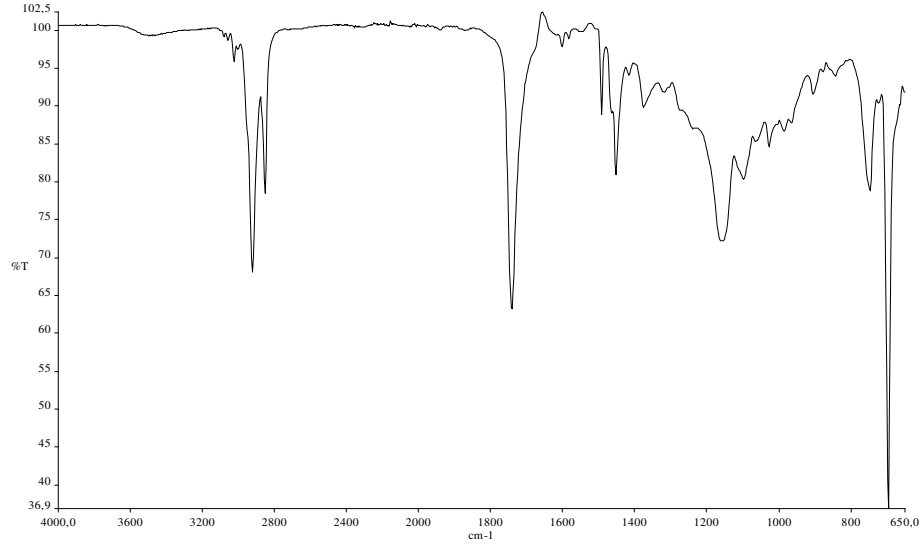
Şekil B.6. PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-12).



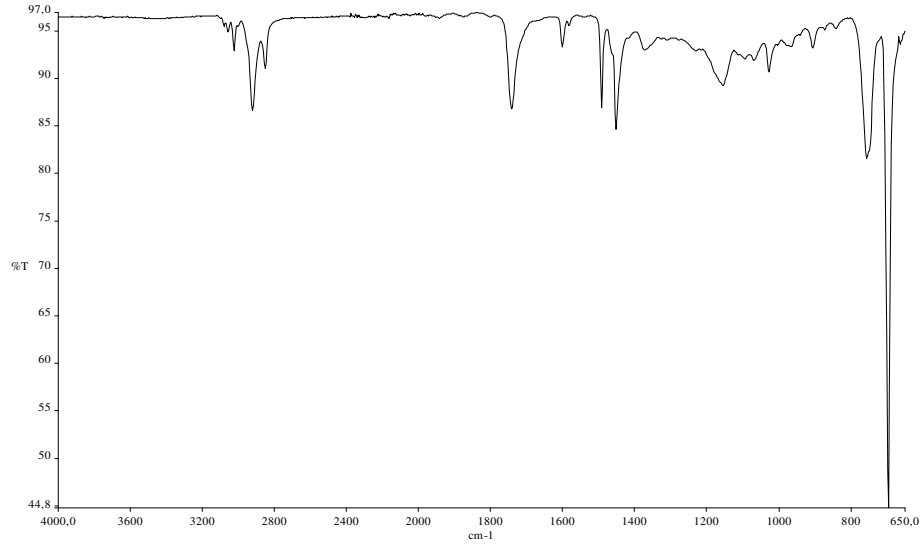
Şekil B.7. PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-16).



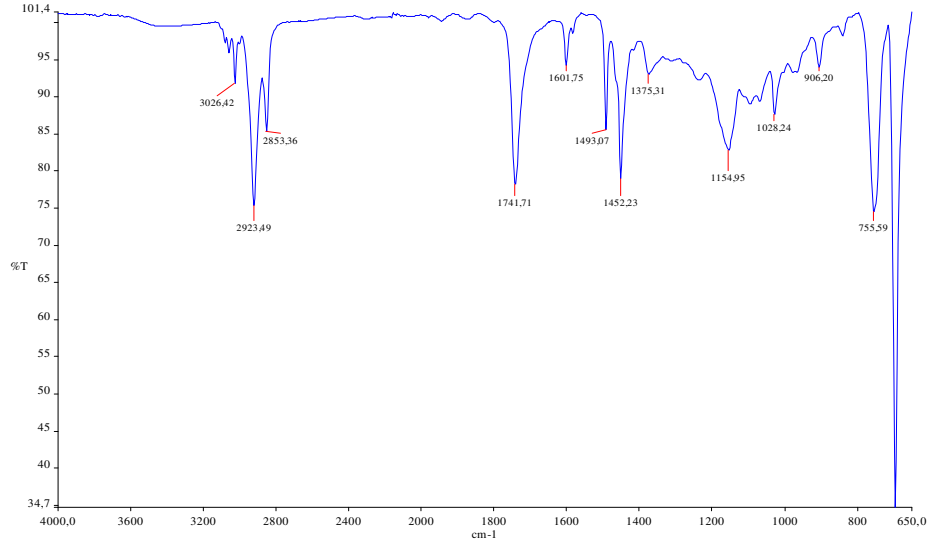
Şekil B.8. PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-23).



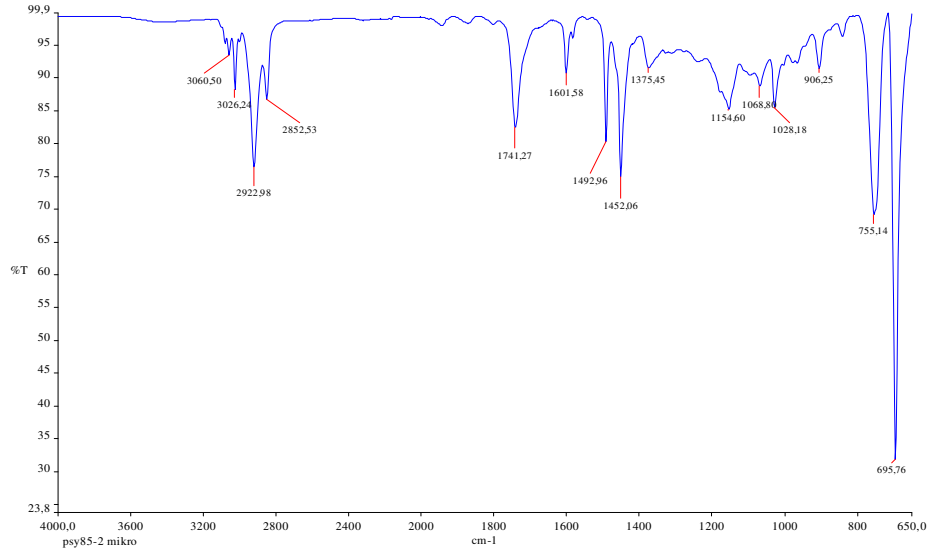
Şekil B.9. PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-37).



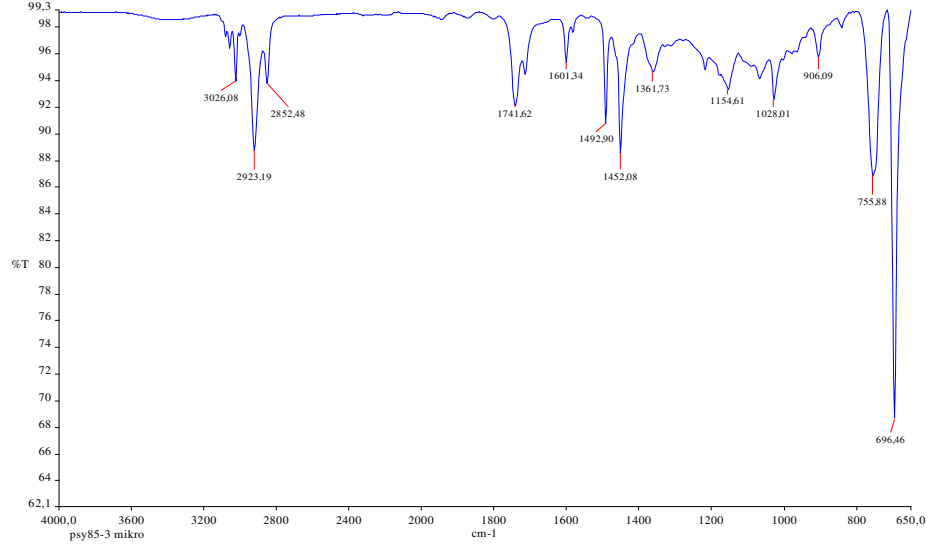
Şekil B.10. PS-g-PSy graft kopolimerinin FTIR spektrumu (PSSy85-1).



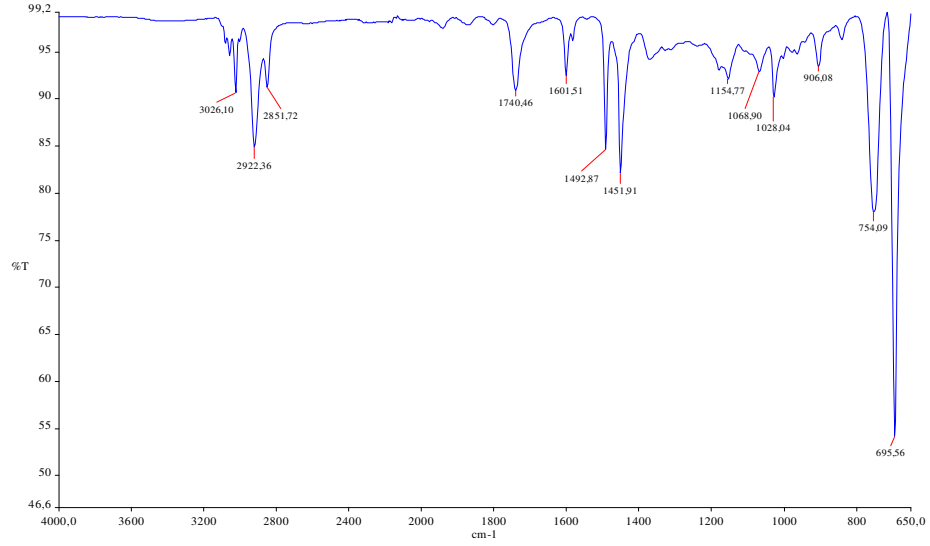
Şekil B.11. PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSK-1m-1).



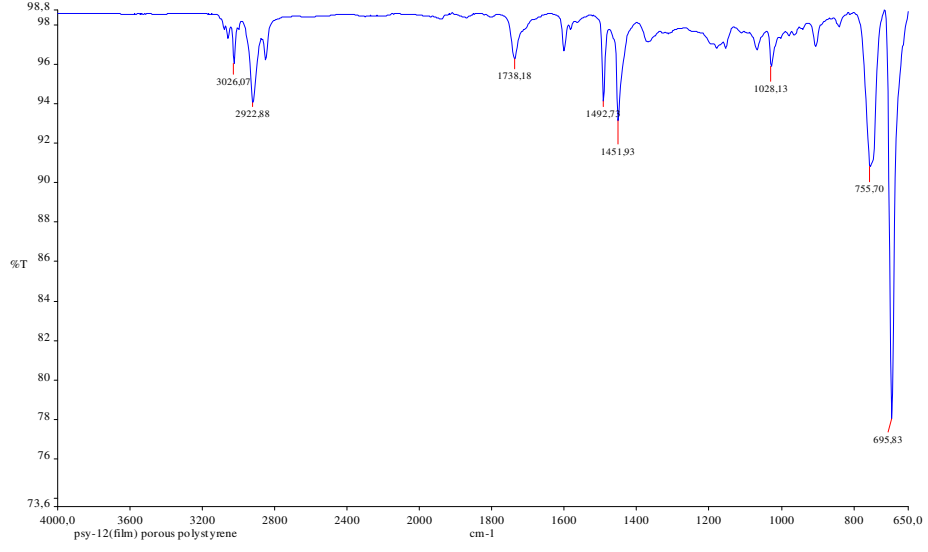
Şekil B.12. PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy85-2m-1).



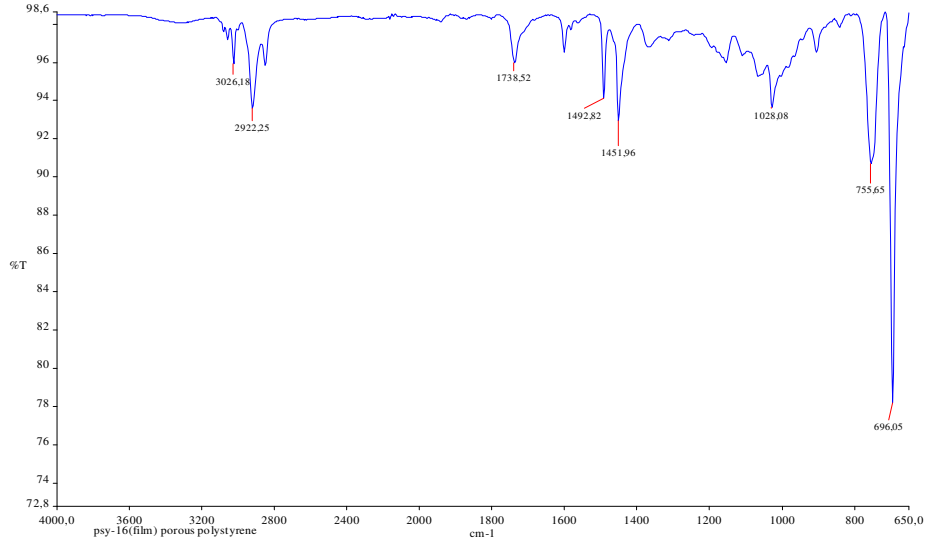
Şekil B.13. PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy85-3m-1).



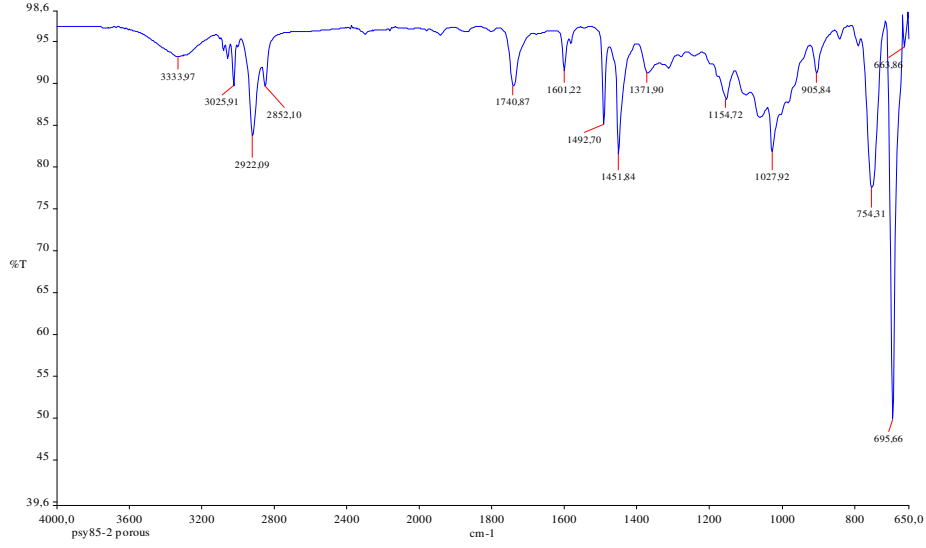
Şekil B.14. PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy85-4m-1).



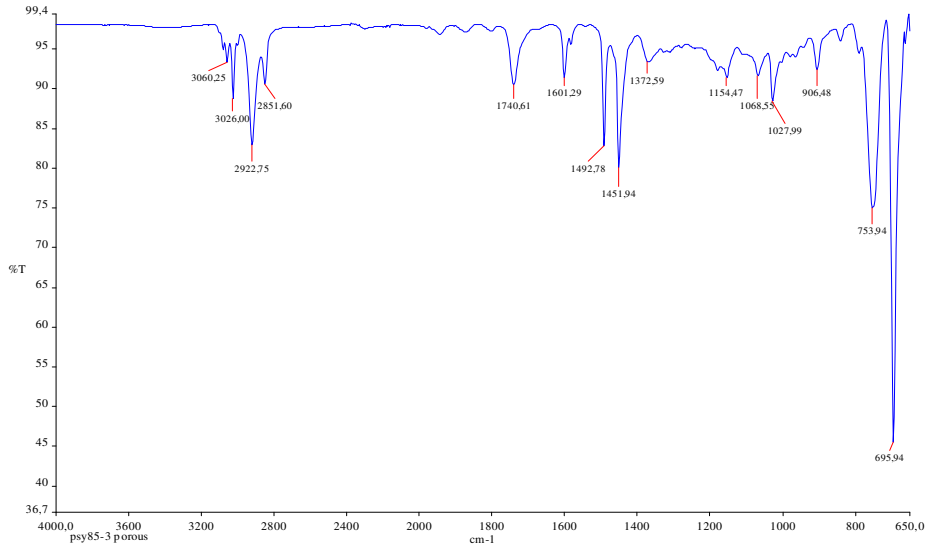
Şekil B.15. Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin FTIR spektrumu (PSSy85-12d).



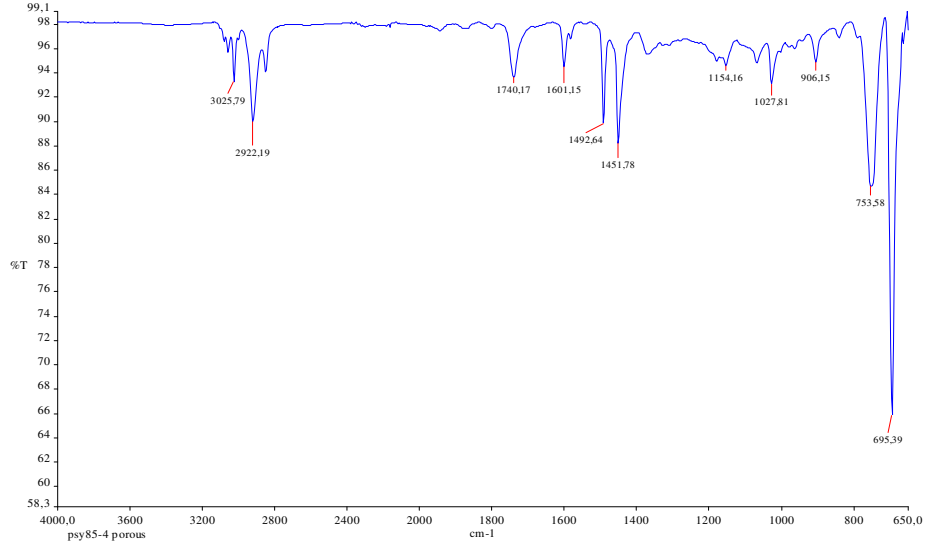
Şekil B.16. Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin FTIR spektrumu (PSSy85-16d).



Şekil B.17. Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy-2m-1d).



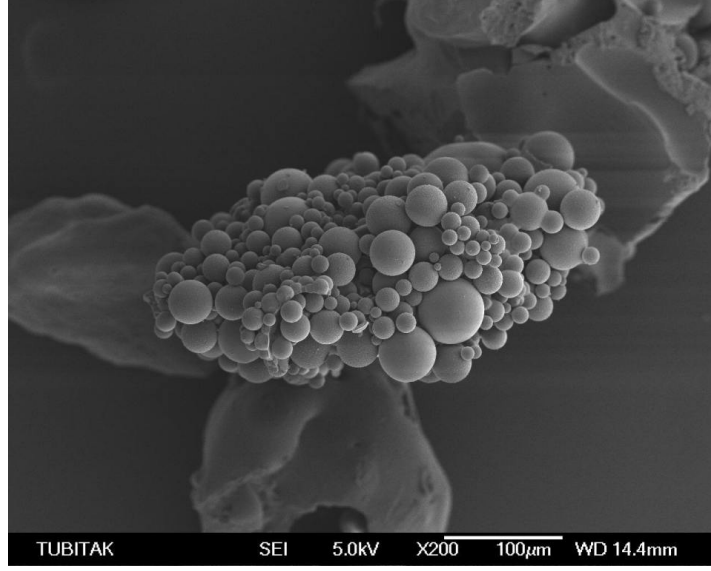
Şekil B.18. Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy-3m-1d).



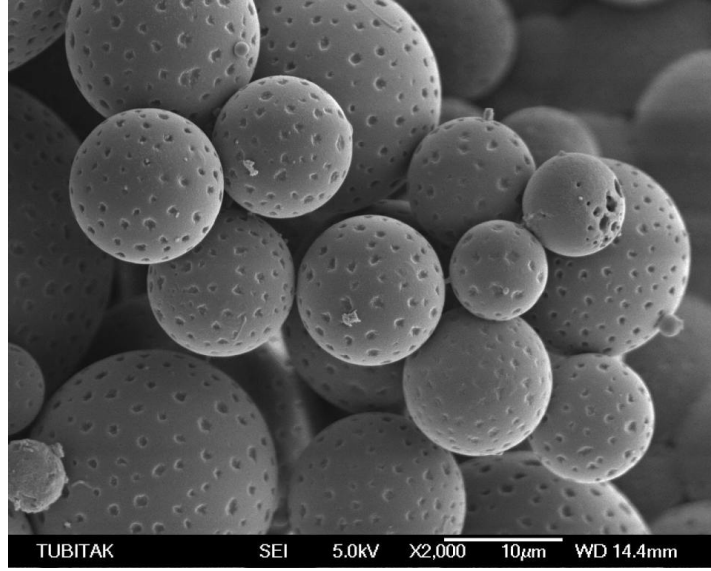
Şekil B.19. Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin FTIR spektrumu (PSSy-4m-1d).

**EK AÇIKLAMALAR C**  
**SEM FOTOĞRAFLARI**

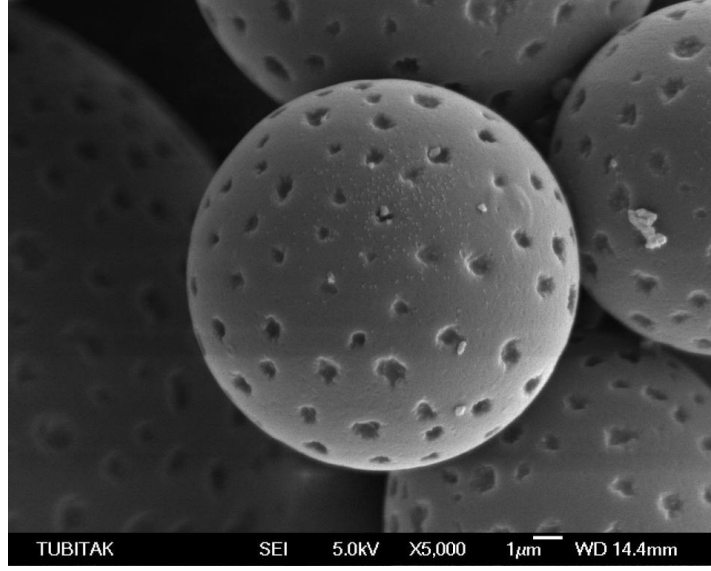




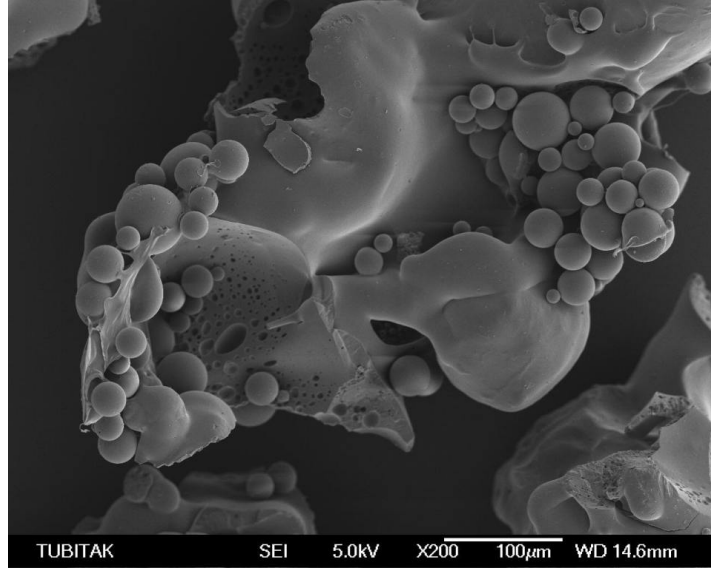
Şekil C.1 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 200 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-2).



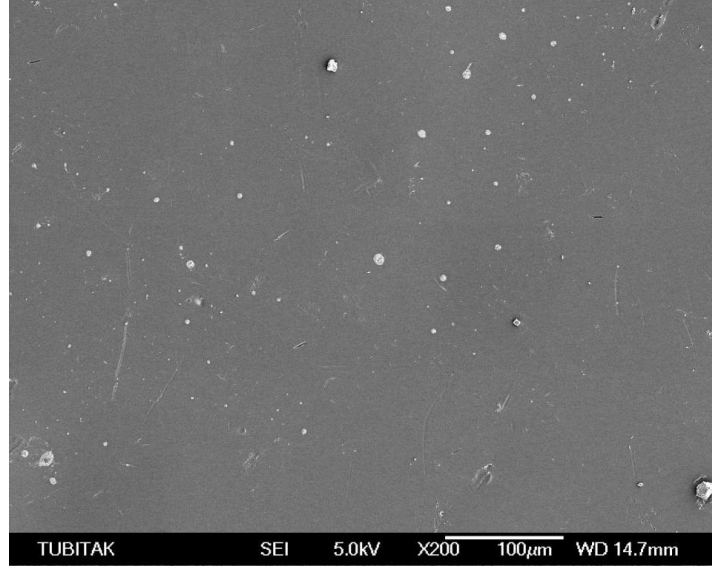
Şekil C.2 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 2000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-2).



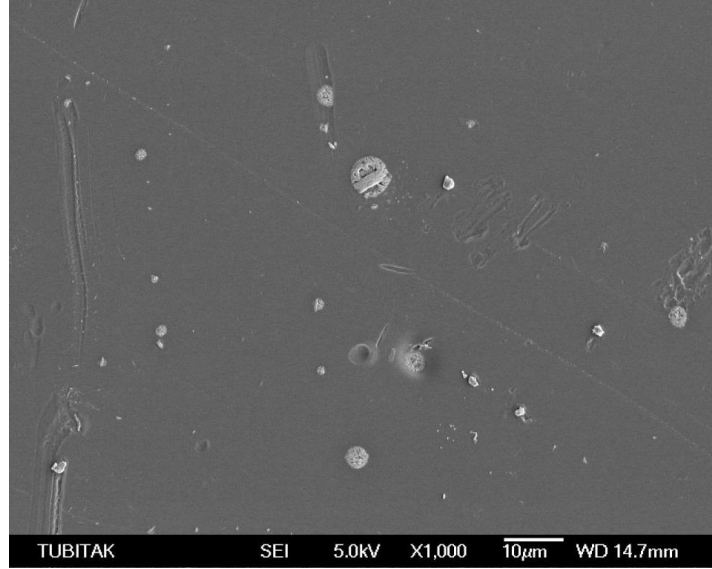
Şekil C.3 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 5000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-2).



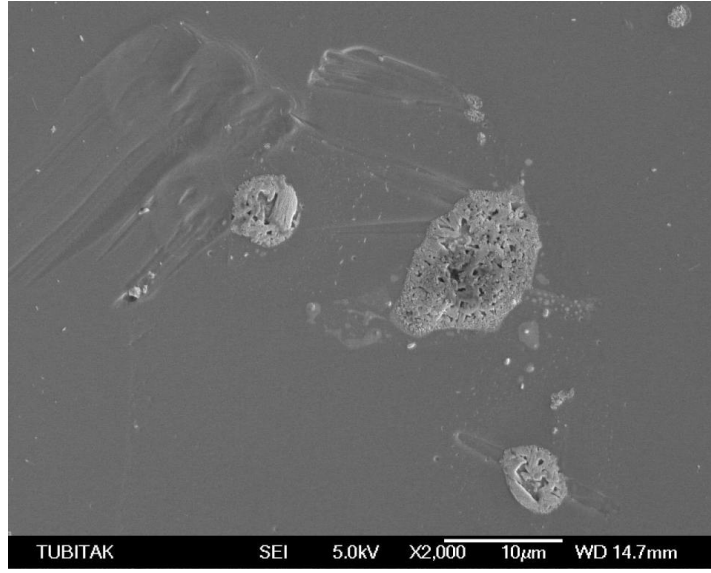
Şekil C.4 PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerin 200 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-3).



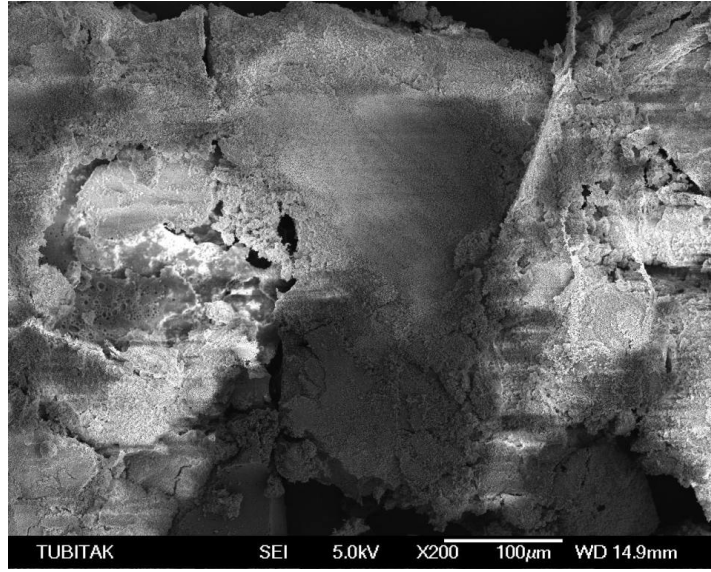
Şekil C.5 PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 200 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16).



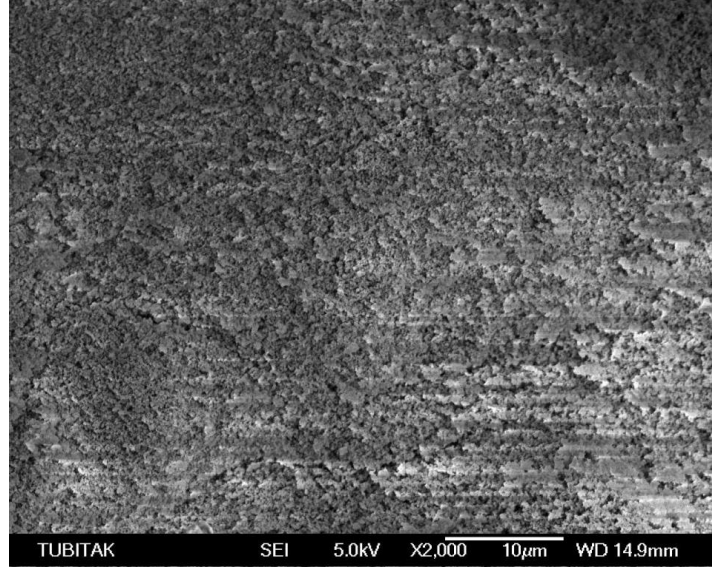
Şekil C.6 PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 1000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16).



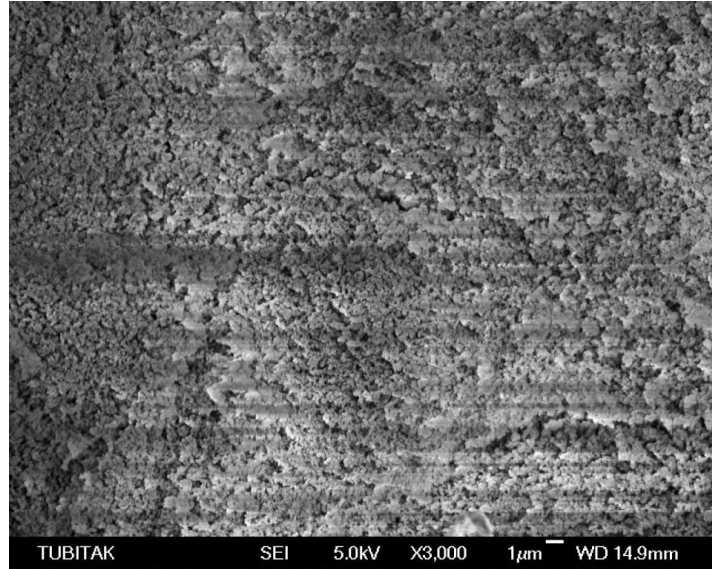
Şekil C.7 PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 2000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-16).



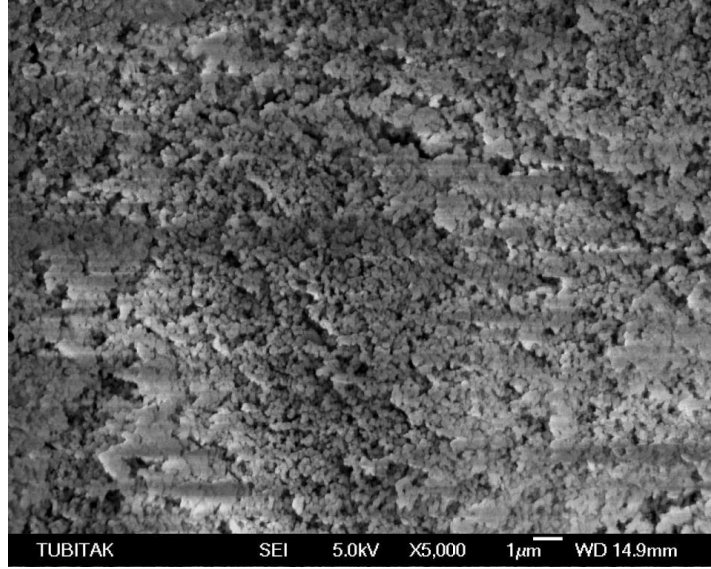
Şekil C.8 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 200 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-2d).



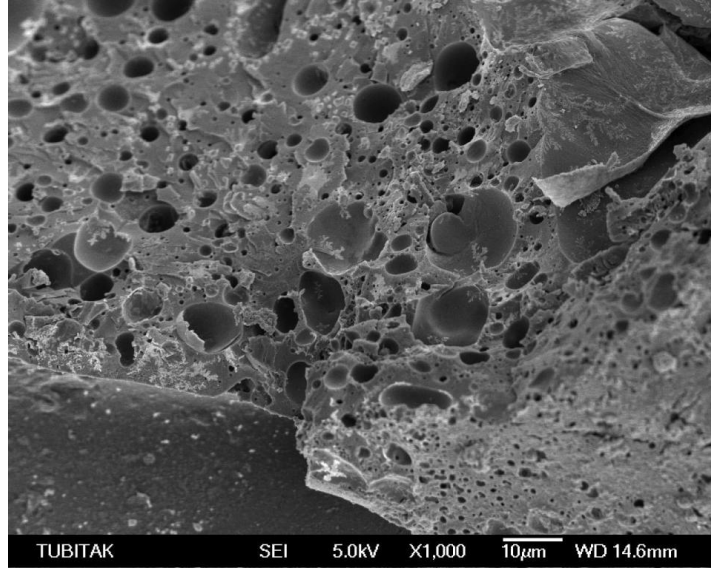
Şekil C.9 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 2000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-2d).



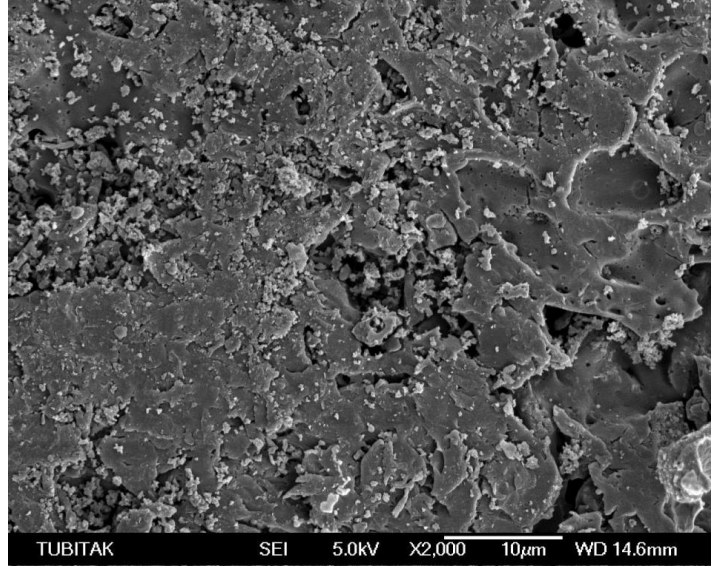
Şekil C.10 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 3000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-2d).



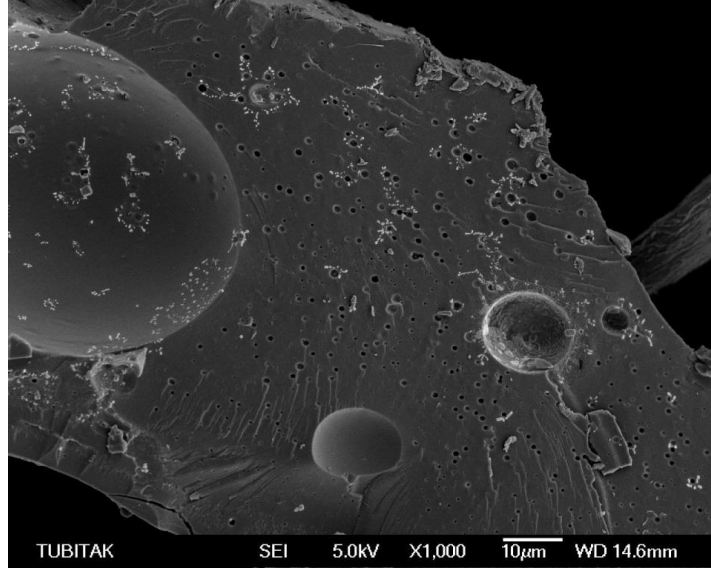
Şekil C.11 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 5000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-2d).



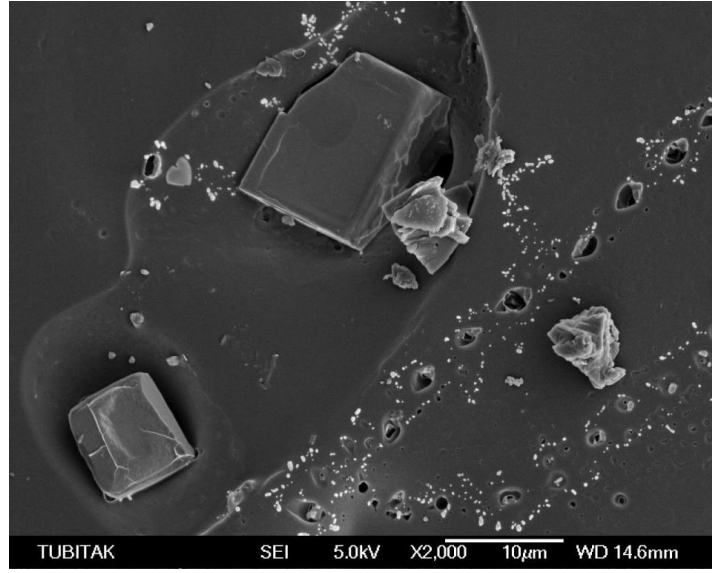
Şekil C.12 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 1000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-3d).



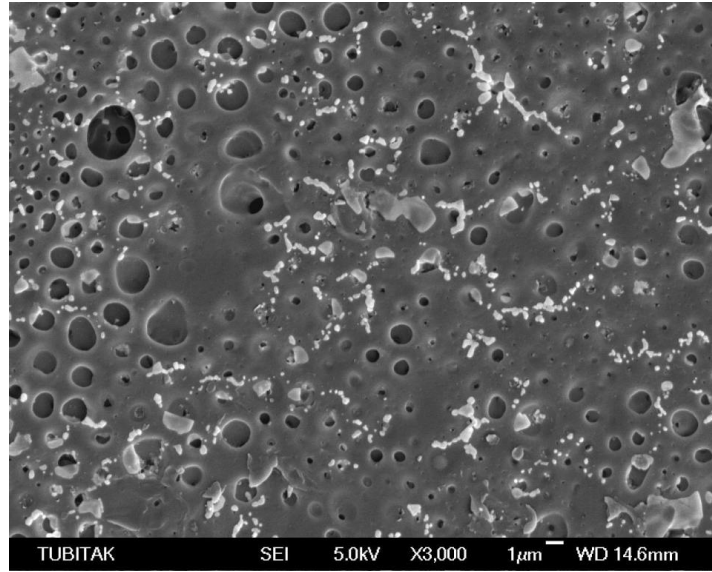
Şekil C.13 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer mikrokürelerinin 2000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-3d).



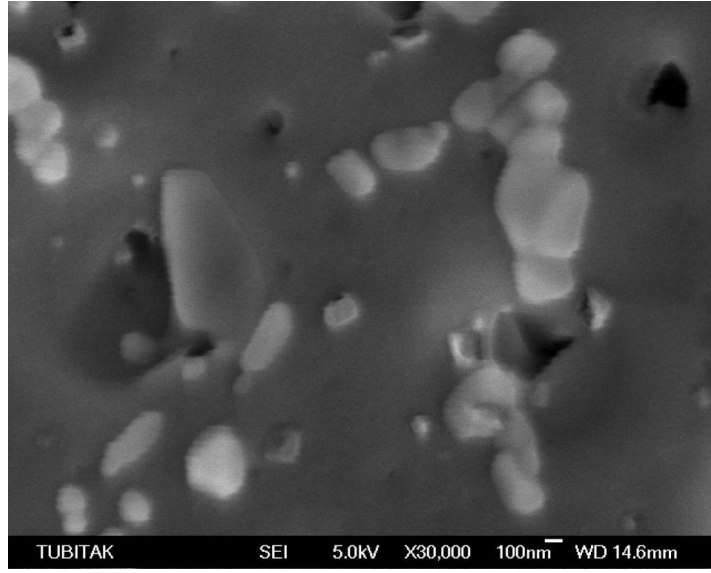
Şekil C.14 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 1000 büyütmeli SEM fotoğrafı (SS-16d).



Şekil C.15 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 2000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16d).



Şekil C.16 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 3000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16d).



Şekil C.17 Degrede olmuş PS-g-PSy graft kopolimer filmlerinin 30000 büyütme SEM fotoğrafı (SS-16d).



## **ÖZGEÇMİŞ**

Merve ACAR 1985 yılında Zonguldak' ta doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2003 yılında Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (ing)' ne girdi. 2009 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans programına başladı ve halen yüksek lisans programını sürdürmektedir.

### **ADRES BİLGİLERİ**

Adres: Bahçelievler Mahallesi  
Açelya sok. No: 8/A  
67100 Merkez/ZONGULDAK

Tel: (0372) 257 57 30  
E-posta: merwe802@hotmail.com