

HİDROKSİLENMİŞ SOYA YAĞI VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ

Sıdıka ÖZBAKAN KARACA

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

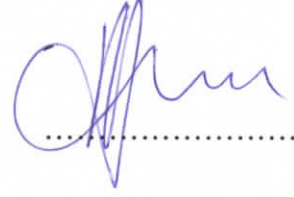
ZONGULDAK

OCAK 2010

KABUL:

Sıdıka ÖZBAKAN KARACA tarafından hazırlanan " HİDROKSİLENMİŞ SOYA YAĞI VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. (27/01/2010)

Başkan: Prof. Dr. Baki HAZER (ZKÜ)
(Tez Danışmanı)



Üye : Prof.Dr.Şadi ŞEN (Z.K.Ü)

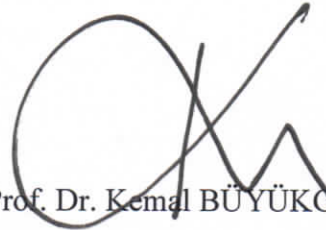


Üye : Doç. Dr. Güray UYAR (Z.K.Ü)



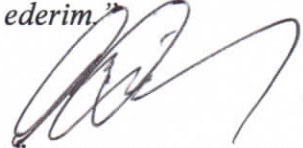
ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./.../2010



Prof. Dr. Kemal BÜYÜKÖZEL
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.”



Sıdika ÖZBAKAN KARACA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDROKSİLENMİŞ SOYA YAĞI VE POLİMERLERİNİN SENTEZİ

Sıdıka ÖZBAKAN KARACA

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Ocak 2010, 75 Sayfa

Bu çalışmada; doymamış yağların otooksidasyon yoluyla polimerleşmesi ve bunun uzantısında hidroksillenmesi gerçekleştirilmiştir. Hidroksilleme işlemi otookside yağlarla beraber epokside soya yağına da uygulanmıştır. Okside edilmiş polimerik soya yağ (Sy-ox), polimerik linolenik asit (Lin-ox), ticari olarak satılan epokside soya yağı (Epsy) dietanolamin (DEA) kullanılarak epoksit grupları hidroksil ve amin uçlarına dönüştürüldü. Bu hidroksil ve amin uçlu kopolimerler; elementel analiz, nükleer manyetik rezonans (NMR) ve Fourier dönüşümlü Infrared spektrofotometre (FT-IR) kullanılarak belirlenmiştir. Okside soya, alabalık yağı ile ticari olarak satılan epokside soya yağı (Epsy), Fe(III) tuzları katalizörlüğünde etilalkol ile nükleofilik epoksit halka açılma reaksiyonları yolu ile hidroksillendirilmiştir. Titrimetik yöntemle göre hidroksil sayıları yaklaşık olarak 250 civarında bulunmuştur. Ayrıca ticari olarak satılan epokside soya yağı (Epsy), polietilen glikol ve polipropilen glikol (PEG / PPG) karışımı değişik oranlarda kullanılarak blok kopolimerler sentezlenmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Hidroksillenmiş polimerik yağların izoforan dizosiyanat (IPDI) ile zincir uzama reaksiyonu sonucu kopolimer oluşumu araştırıldı. FT-IR ve termal analiz sentezlenen poliüretanı belirlemede kullanıldı.

Anahtar Sözcükler: Hidroksillenmiş soya yağı, dietanolamin, diizosiyanat, poliüretan.

Bilim Kodu: 405.01.02

ABSTRACT

Master's Thesis

THE SYNTHESIS OF HYDROXYLATED SOYBEAN OIL AND POLYMERS

Sıdıka ÖZBAKAN KARACA

Zonguldak Karaelmas University

Institute of Science

The Department of Chemistry

Thesis Advisor: Prof. Dr. Baki HAZER

January 2010, 75 pages

This study involved the polymerization of unsaturated fats by autooxidation and hydroxylation. Hydroxylation procedure was applied to polymeric oxidized soybean oil together with the commercial epoxidized soybean oil.

Oxidized polymeric soybean oil (Sy-ox), polymeric linoleic acid (Lin-ox), commercially available epoxy soybean oil (Epsy) were reacted with diethanolamine (DEA) to be converted to hydroxyl and amine terminations. Elemental analysis, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Fourier Transform Infrared Spectrometre (FT-IR) were used to determine these hydroxyl and amine terminated copolymers. Oxidized soybean, trout oil and commercially available epoxy soybean oil (Epsy) were also hydroxylated through nucleophilic epoxy ring-opening reactions with ethyl alcohol using Fe(III) salts as catalyst. According to the titrimetric method, the numbers of hydroxyl were found approximately 250. In addition, in various proportions the mixture of commercially available epoxy soybean oil, polyethylene glycol and polypropylene glycol (PEG / PPG) as using were synthesized block copolymers. Copolymer formation which is as a result of hydroxylated polymeric oils izoforandisosiyanat (IPDI) and

ABSTRACT (continued)

chain elongation reaction was investigated. FT-IR and thermal analysis were used to determine synthesized polyurethane.

Key Words: Hydroxylated soybean oil, Diethanolamine, diisocyanate, polyurethane.

Science Code: 405.01.02

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince benden yardımlarını, bilgi birikimini ve tecrübelerini esirgemeyen bana moral ve destek veren değerli hocam Prof. Dr. Baki HAZER'e(ZKÜ) sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca verdikleri moral ve destekten dolayı tüm Polimer araştırma grubu üyelerine teşekkür ederim.

Desteklerini her zaman hissettiğim Z.K.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine şükranlarımı sunarım.

Deneyisel çalışmalar sırasında yapılan analizler için ODTÜ, TÜBİTAK-MAM, TÜBİTAK-ATA, Rektör Yardımcısı Prof. Dr. İhsan TOROĞLUNA (ZKÜ)(Proje No: 2008-70-01-01) teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca beni her zaman destekleyip cesaretlendiren ve bana her konuda yardımcı olan sevgili aileme her an yanımda oldukları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
 BÖLÜM 1 GİRİŞ	 1
 BÖLÜM 2 BİTKİSEL YAĞLAR	 3
2.1 SOYA YAĞI.....	4
2.1.1 Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri.....	5
2.2 YAĞLARIN OTOOKSİDASYONU	10
2.2.1 Otoksidasyon Mekanizması	11
2.3 POLİÜRETANLAR.....	13
 BÖLÜM 3 DENEYSEL KISIM	 15
3.1 KULLANILAN MADDELER.....	15
3.2 KULLANILAN CİHAZLAR.....	16
3.2.1 Vakumlu Etüv	16
3.2.2 Magnetik Karıştırıcı	16
3.2.3 Frouier Transformlu Infrared Spektrometre (FT-IR).....	17
3.2.4 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	17
3.2.5 Dijital Hassas Terazî	17

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.2.6 Elementel Analiz	17
3.3 DENEYLERİN YAPILIŞI	17
3.3.1 Hidroksillenmiş polimerik soya yağı sentezi	17
3.3.2 Hidroksil Numarası Tayini	18
3.2.3 Poliüretan Sentezi	18
3.2.4 Blok Kopolimer Sentezi	19
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA	21
BÖLÜM 5 SONUÇLAR	33
KAYNAKLAR	35
EK AÇIKLAMALAR A FT-IR ANALİZLERİ	43
EK AÇIKLAMALAR B ¹ H NMR ANALİZLERİ	65
ÖZGEÇMİŞ	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Trigliserit molekülü. R ₁ , R ₂ , R ₃ : uzun zincirli alkil grupları.....	3
2.2 Trigliserit sentezi.....	3
2.3 Linoleik asit.....	5
2.4 Oleik asit.	6
2.5 Stearik asit.	6
2.6 Linoleik asit.....	7
2.7 Palmitoleik asit.....	7
2.8 Palmitik asit.....	8
2.9 Dehidrasyon olmuş hint yağı.....	9
2.10 Yağ asidi ve esterlerin otooksidasyon açısından reaktiviteleri	10
2.11 Otooksidasyon mekanizması.....	11
2.12 Otooksidasyon esnasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit oluşması	12
2.13 Poliüretan reaksiyonu.....	13
2.14 Poliüretanın yumuşak ve sert blokları.	13
4.1 DEA kullanılarak epoksit açılma reaksiyonu. (a) epoksit soya yağının hidroksillenmesi. (b) polimerik otookside soya yağının hidroksillenme reaksiyonu.	22
4.2 Hidroksillenmiş epoksit soya yağı FT-IR spektrumu (Epsy-DEA-s-OH).....	24
4.3 Hidroksillenmiş otookside soya yağı FT-IR spektrumu(5sy-DEA-s-OH).....	24
4.4 Fe(III) tuzları ile epoksit halka açılma reaksiyonu.....	25
4.5 Orijinal polimerik otookside soya yağı(3sy-ox) ve Fe(III) tuzu ile hidroksillenmiş polimerik otookside soya yağı(3sy-Fe-y-OH) FT-IR spektrumu.....	26
4.6 Epoksit açılma reaksiyonu.	27
4.7 Hidroksillenmiş epoksit soya yağının ¹ HNMR spektrumu (epsy-Fe-y-OH).....	27
4.8 Epoksit soya yağı ve PEG / PPG bloklarını içeren blok kopolimerin FT-IR spektrumu (KN3).....	29
4.9 Poliüretan sentezi.	30
4.10 PEG ve hidroksillenmiş soya yağından elde edilen poliüretan (a) ; sadece hidroksillenmiş soya yağından elde edilen poliüretan (b) örneklerinin FT-IR spektrumları.....	31
A.1. 1mm'lik otookside soya yağı FT-IR spektrumu.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No

Sayfa

A.2. Hidroksillenmiş Soya Yağı FT-IR spektrumu (1sy-DEA-s-OH).....	46
A.3. 2mm’lik Otookside Soya Yağı FT-IR spektrumu.	47
A.4. Hidroksillenmiş Polimerik Soya Yağı FT-IR spektrumu (2sy-DEA-s-OH).	48
A.5. 3mm’lik Otookside Soya Yağı FT-IR spektrumu.	49
A.6. Hidroksillenmiş soya yağı FT-IR spektrumu (3sy-Fe-y-OH).	50
A.7. 5mm’lik Otookside soya yağı FT-IR spektrumu.....	51
A.8. Hidroksillenmiş polimerik soya yağı FT-IR spektrumu (5sy-Fe-y-OH).....	52
A.9. Epokside soya yağı FT-IR spektrumu.	53
A.10. Hidroksillenmiş epokside soya yağı FT-IR spektrumu (Epsy-DEA-y-OH).	54
A.11. Hidroksillenmiş epokside soya yağı FT-IR spektrumu (Epsy-DEA-s-OH).....	55
A.12. Hidroksillenmiş epokside soya yağı FT-IR spektrumu (epsy-Fe-y-OH).	56
A.13. Hidroksillenmiş okside alabalık yağı FT-IR spektrumu (Alb-Fe-s-OH).	57
A.14. Epsy ve PEG / PPG blok kopolimer FT-IR spektrumu (KN2).	58
A.15. Epsy ve PEG / PPG blok kopolimer FT-IR spektrumu (KN3).	59
A.16. Hidroksillenmiş Epokside Soya yağı FT-IR spektrumu (epsy-Fe-y-OH).....	60
A.17. Hidroksillenmiş linoleik asit FT-IR spektrumu (lin-Fe-y-OH).	61
A.18. Poliüretan polimerinin FT-IR spektrumu (PU1).	62
A.19. Poliüretan FT-IR spektrumu(PU2).	63
B.1. Otookside soya yağı ¹ HNMR spektrumu(5 sy-ox).	67
B.2. Otookside soya yağı ¹ HNMR spektrumu(3 sy-ox).	68
B.3. Otookside soya yağı ¹ HNMR spektrumu(2 sy-ox).	69
B.4. Otookside soya yağı ¹ HNMR spektrumu(1 sy-ox).	70
B.5. Hidroksillenmiş epokside soya yağı ¹ HNMR spektrumu (epsy-Fe-y-OH).....	71
B.6. Hidroksillenmiş okside alabalık yağı ¹ HNMR spektrumu (alb-Fe-y-OH).....	72
B.7. Hidroksillenmiş polimerik soya yağı ¹ HNMR spektrumu (5sy-Fe-y-OH).	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Plastik atıkların doğada bozunmadan kalma zamanı: zamanla % bozunma miktarları. ...	1
2.1 Bazı doğal yağların içindeki yağ asitleri	4
2.2 Yağ asitlerinin formül ve yapıları.	4
4.1 Okside yağların THF (10 mL) içinde DEA ile hidroksillenmesi.	21
4.2 Okside yağların $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile (10 mL) etanol içinde 2 günlük reaksiyonları.....	25
4.3 Titrimetik yöntemle hidroksil sayısı tayini.	28
4.4 Blok Kopolimer reaksiyonu.	28
4.5 Hidroksillenmiş yağlar ile poliüretan sentezi.....	29

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Ek Açıklamalar A FT-IR Analizleri.....	43
Ek Açıklamalar B ¹ H NMR Analizleri.....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat Derece
g	: Gram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
R .	: Serbest radikal

KISALTMALAR

FT-IR	: Flourier Transform Infrared Spektrometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
PEG-2000	: Polietilen glikol
PEG / PPG	: Polietilen glikol ile Polipropilen glikol karışımı
BF ₃ .OEt ₂	: Boran triflorür dietil eter
Epsy	: Epokside soya yağı
DEA	: Di etanol amin
FeCl ₃ .6H ₂ O	: Demir (III) klorür heksahidrat
1 sy-ox	: 1mm kalınlığında otookside olmuş soya yağı
2 sy-ox	: 2mm kalınlığında otookside olmuş soya yağı
3 sy-ox	: 2mm kalınlığında otookside olmuş soya yağı
5 sy-ox	: 2mm kalınlığında otookside olmuş soya yağı
1sy-s-DEA-OH	: 1mm Hidroksillenmiş amin uçlu polimerik soya yağı su fazı
1sy-y-DEA-OH	: Hidroksillenmiş amin uçlu polimerik soya yağı yağı su fazı
2sy-s-DEA-OH	: Hidroksillenmiş amin uçlu polimerik soya yağı su fazı
2sy-y-DEA-OH	: Hidroksillenmiş amin uçlu polimerik soya yağı organik fazı
3sy-s-DEA-OH	: Hidroksillenmiş amin uçlu polimerik soya yağı su fazı
3sy-y-DEA-OH	: Hidroksillenmiş amin uçlu polimerik soya yağı organik fazı
5sy-s-DEA-OH	: Hidroksillenmiş amin uçlu polimerik soya yağı su fazı
5sy-y-DEA-OH	: Hidroksillenmiş amin uçlu polimerik soya yağı organik fazı
1sy-s-Fe-OH	: Hidroksillenmiş polimerik soya yağı su fazı
1sy-y-Fe-OH	: Hidroksillenmiş polimerik soya yağı organik fazı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

2sy-s-Fe-OH	: Hidroksillenmiş polimerik soya yağı su fazı
2sy-y-Fe-OH	: Hidroksillenmiş polimerik soya yağı organik fazı
3sy-s-Fe-OH	: Hidroksillenmiş polimerik soya yağı su fazı
3sy-y-Fe-OH	: Hidroksillenmiş polimerik soya yağı organik fazı
5sy-s-Fe-OH	: Hidroksillenmiş polimerik soya yağı su fazı
5sy-y-Fe-OH	: Hidroksillenmiş polimerik soya yağı organik fazı

BÖLÜM 1

GİRİŞ

21. yüzyılda petrol türevi kaynaklı polimerlerin atıkları çevreyi tehdit etmektedir. Polistiren, polipropilen, polietilen, polimetilmetakrilat ve polivinil klorür her yıl 100 milyon tondan fazla üretilmekte ve özellikle bu miktarın yarısı ambalaj malzemesi olarak kullanımdan dolayı hemen atık olarak geriye dönüp canlı yaşamını olumsuz olarak etkilemektedir. Çünkü bozunmaları çok uzun zaman almaktadır. Bazı sentetik polimerlerin toprakta bozunma süreleri Çizelge 1.1’de verilmektedir (Hazer 2006).

Çizelge 1.1 Plastik atıkların doğada bozunmadan kalma zamanı: zamanla % bozunma miktarları.

<u>Zamanla bozunma miktar, %</u>				
Plastik	Uygulama	1 Yıldan az	2-10 Yıl	10 Yıldan fazla
YYPE	Paketleme	18	50	32
AYPE	Paketleme	38	35	27
PVC	Her çeşit	32	27	41
PP	Paketleme	37	5	8
PET	Plastik şişe	100	--	--

YYPE: Yüksek yoğunluklu polietilen, AYPE: Alçak yoğunluklu polietilen,

PVC: Poli vinil klorür, PP: Poli propilen,

PET: Poli etilen tereftalat. F.W. Mader, (1992).

Bozunma sürelerinin yüksek olması ve artan çevre kirliliği de günümüzün en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. Bu nedenle çevreye zarar vermeyen biyobozunur ve biyoyumlu malzeme ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır.

Biyobozunur malzemeler birçok kaynaktan elde edilebilir. Örneğin sentetik polimerlerin yerine geçebilecek bakteriyel polyesterler; bitki ve balık yağlarıyla bakterileri besleyerek poli 3-hidroksialkanoat elde edilebilir (Hazer et al. 1998, Hany et al. 2004, Park et al. 1998).

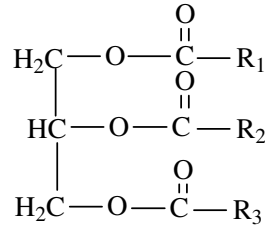
Yenilenebilir kaynaklardan biyobozunur malzeme elde etmek bakteriyel polyester elde etmekten daha düşük maliyetlidir. Örneğin, hint, keten, soya, ayçiçeği gibi doğal bitkilerden elde edilen doğal yağlar biyopolimerler için uygun kaynaklardır. Bu yağların yapısında en çok trigliseritler bulunur. Trigliserit yağların çok çeşitli uygulama alanları olduğundan dolayı modifikasyonla fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirerek yeni polimerler elde edilir. Örneğin soya yağın modifikasyonunda $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ başlatıcısıyla katyonik polimerizasyon sonucu soya yağı sünek halden, sert plastik haline gelir ve böylece çeşitli kullanım alanları meydana gelir (Li et al. 2000).

Bu çalışmada okside olmuş soya yağı ve yağ asitlerinin ayrıca epokside soya yağının var olan epoksit, hidroperoksit ve peroksitlerin Fe(III) tuzları katalizörlüğü eşliğinde, epoksit gruplarının açılarak hidroksil uçlu polimerik yağ/yağ asitlerinin elde edilmesi (Gash et al., 2001-2003; Falk et al. 2005) ayrıca epoksit gruplarının dietanolamin (DEA) kullanılarak açılıp hidroksil ve amin uçlu polimerik yağ/yağ asitlerinin elde edilmesi (Sparks and Scholz et al. 2008) ve elde edilen hidroksillenmiş polimerik yağ/yağ asitlerinin izosiyanat ile etkileşmesi ile kopolimer sentezi amaçlanmıştır.

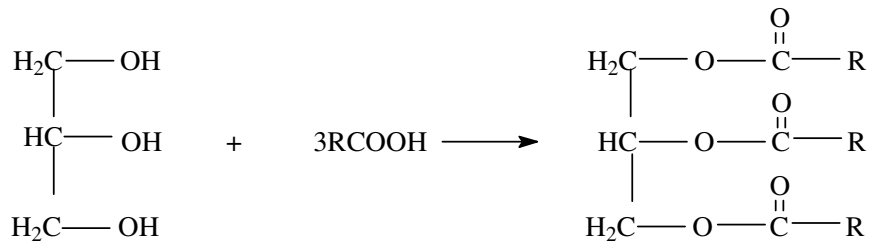
BÖLÜM 2

BİTKİSEL YAĞLAR

Yağlar suda çözünmeyen bileşiklerdir. Bu bileşikler eter, kloroform gibi organik çözücülerde çözünebilmektedir. Yağların hidrofobik doğaları yapılarında yaygın hidrokarbon zincirinin (- CH₂ - CH₂ - CH₂ -) bulunmasından kaynaklanır. Doğal olarak bulunan yağ asitlerinin çoğu iki ya da üç ikili bağ içerirler ve bu yağlara çoklu doymamış yağlar ya da sıvı yağlar denir. Normal şartlar altında sıvı olan yağ olarak adlandırılan aslında trigliserittir. (Şekil 2.1) Trigliseritler yapay olarak elde edilebilir. Genel trigliserit sentezi şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.1 Trigliserit molekülü. R₁, R₂, R₃: uzun zincirli alkil grupları.



Şekil 2.2 Trigliserit sentezi.

Bazı doğal yağların içinde bulunan yağ asitleri miktarları (Çizelge 2.1) gösterilmiştir (Kılıç 2002). Yaygın olan yağ asitlerinin yapı formülleri (Çizelge 2.2) de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı doğal yağların içindeki yağ asitleri (Kılıç 2002).

Yağ asitleri	Zeytin yağı	Mısır yağı	Soya yağı	Ayçiçek yağı
Myristik asit	≤0.05	<0.1	0.4	<0.5
Palmitik asit	7.5-20	8-19	7-14	3-10
Palmitoleik asit	0.3-3.5	<0.5	<0.5	<1.0
Stearik asit	0.5-5.0	0.5-4.0	1.4-5.5	1.0-10
Oleik asit	55-83	19-50	19-30	14-65
Linoleik asit	3.5-21.0	34-52	44-62	20-75
Linolenik asit	≤0.9	<0.2	4.0-11	<0.7

Çizelge 2.2 Yağ asitlerinin formül ve yapıları (Güner et al. 2006).

Yağ asitleri	Formül	Yapıları
Myristik asit	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmitik asit	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Palmitoleik asit	$C_{16}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
Stearik asit	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Oleik asit	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linoleik asit	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linolenik asit	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)CH=CH-CH_2CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
α -elostearik asit	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_3CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Ricinoleik asit	$C_{18}H_{33}O_3$	$CH_3(CH_2)_4\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Vernolik asit	$C_{18}H_{32}O_3$	$CH_3(CH_2)_4\underset{\substack{ \\ O}}{CH}-CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Licanik asit	$C_{18}H_{28}O_3$	$CH_3(CH_2)_3CH=C-CH=C-CH=CH(CH_2)_4\underset{\substack{ \\ O}}{C}(CH_2)_2COOH$

2.1 SOYA YAĞI

Soya yağı, Leguminosae familyasından glisin max türlerinin tohumlarından elde edilir. Soya tohumunun protein içeriği (% 40) yüksek olan küspesi için ekimi yapılan soya tohumunda yüzde 18-20 oranında yağ bulunmaktadır. Sıvı olarak ya da margarin hammaddesi olarak katı yağ üretiminde kullanılır.

Soya yağı % 4-11 linolenik, % 44-62 linoleik asit içeriği ile linolenik grubu yağlar arasında yer almaktadır. Soya yağının toplam doymuş yağ asidi içeriği ise % 9-20 arasında değişmektedir.

Soya yağı triterpenler, steroller ve tokoferoller gibi yağın sabunlaşmayan bileşenlerini değişik oranlarda içermektedir. Nötr soya yağının % 0.06 triterpenleri ve % 0.42 sterolleri içerdiği, rafine soya yağının toplam tokoferol içeriğinin ise 600-1000 mg/kg yağ olduğu belirtilmektedir. Ancak yüksek orandaki tokoferol içeriğine rağmen, % 4-11 arasında değişen linolenik asit miktarı soya yağının oksidatif stabilitesini düşürmektedir. Rafine soya yağının indüksiyon periyodu (AOM) 5.5 saat olarak belirlenmiştir. Ham soya yağının oksidatif stabilitesi ise daha yüksektir (URL 2010).

2.1.1 Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri

1) Linoleik asit: Doymamış omega-6 yağ asididir. Renksiz bir sıvıdır. Kimyasal olarak linoleik asit, yapısında 2 adet cis formunda çift bağ bulunan 18 karbonlu bir karboksilik asit türevidir.

Linoleik asit	
	
IUPAC adı	<i>cis, cis-9,12-oktadekadienoik asit</i>
Özellikleri	
Molekül formülü	$C_{18}H_{32}O_2$
Mol kütlesi	280.44548(1724) g/mol
Yoğunluk	0.9 g/cm ³
Erime noktası	-5 °C
Kaynama noktası	229°C

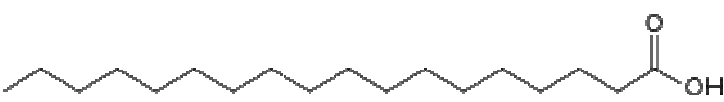
Şekil 2.3 Linoleik asit.

2) **Oleik asit:** Çeşitli hayvansal ve bitkisel kaynaklardan elde edilebilen omega-9 yağ asididir. Genel formülü $C_{18}H_{34}O_2$ ya da $(CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH)$ şeklindedir.

Oleik asit	
	
<u>IUPAC adı</u>	(9Z)-Oktadek-9-enoik asit
Özellikleri	
Molekül formülü	$C_{18}H_{34}O_2$
<u>Mol</u> kütlesi	282.4614 g/mol
<u>Yoğunluk</u>	.895 g/ml
<u>Erime</u> noktası	13-14 °C (286 K)
<u>Kaynama</u> noktası	360 °C (633 K) (760mm Hg)
Sudaki çözünürlüğü	Çözünmez
Metanoldeki çözünürlüğü	Çözünür

Şekil 2.4 Oleik asit.

3) **Stearik asit:** Pek çok bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilebilen doymuş bir yağ asididir. Kimyasal formülü $C_{18}H_{36}O_2$ şeklindedir.

Stearik asit	
	
<u>IUPAC adı</u>	Oktadekanoik asit
Özellikleri	
Molekül formülü	$C_{18}H_{36}O_2$
<u>Mol</u> kütlesi	284.48 g/mol
<u>Yoğunluk</u>	0.847 g/cm ³ 70 °C de
<u>Erime</u> noktası	69.6 °C, 343 K, 157 °F
<u>Kaynama</u> noktası	383 °C, 656 K, 721 °F

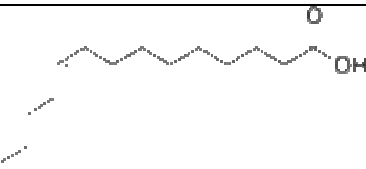
Şekil 2.5 Stearik asit.

4) **Myristik asit:** Tetradekanoik asit olarak da adlandırılan myristik asit $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ formülüne sahip doymuş bir yağ asididir.

Myristik asit	
	
<u>IUPAC adı</u>	tetradekanoik asit
Özellikleri	
Molekül formülü	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$
<u>Mol</u> kütlesi	228.37092
<u>Yoğunluk</u>	0.8622 g/cm^3
<u>Erime</u> noktası	$58.8 \text{ }^\circ\text{C}$

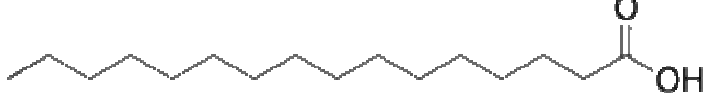
Şekil 2.6 Linoleik asit.

5) **Palmitoleik asit:** Bir doymamış omega-7 yağ asididir.

Palmitoleik asit	
	
<u>IUPAC adı</u>	hegzadek-9-enoik asit
Özellikleri	
Molekül formülü	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$
<u>Mol</u> kütlesi	254.408
<u>Erime</u> noktası	$-0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

Şekil 2.7 Palmitoleik asit.

6) Palmitik asit: Hayvanlarda ve bitkilerde bulunan doymuş bir yağ asididir. İsminin nitelediği gibi ana bileşeni olan yağ palmiye ağacından elde edilir.

Palmitik asit	
	
<u>IUPAC adı</u>	hekzadekanoik asit
Özellikleri	
Molekül formülü	$C_{16}H_{32}O_2$
<u>Mol</u> kütlesi	256.42 g/mol
<u>Yoğunluk</u>	0.853 g/cm ³ at 62 °C
<u>Erime</u> noktası	63-64 °C
<u>Kaynama</u> noktası	351-352 °C 215 °C at 15 mmHg
Sudaki çözünürlüğü	Çözünmez
Görünüm	Beyaz kristaller

Şekil 2.8 Palmitik asit.

Yağların kalitesini belirlemek için bazı ölçümler yapılır.

a) İyot değeri = Yağların doymamışlığının bir ölçüsüdür. Bir yağın iyot değeri o yağın yüz gramının katabileceği iyodun gram sayısıdır.

b) Reichert - Meissl değeri = Yağların su buharı ile uçan miktarının ölçüsüdür. Yağdaki küçük moleküllü asitlerin miktarını belirler.

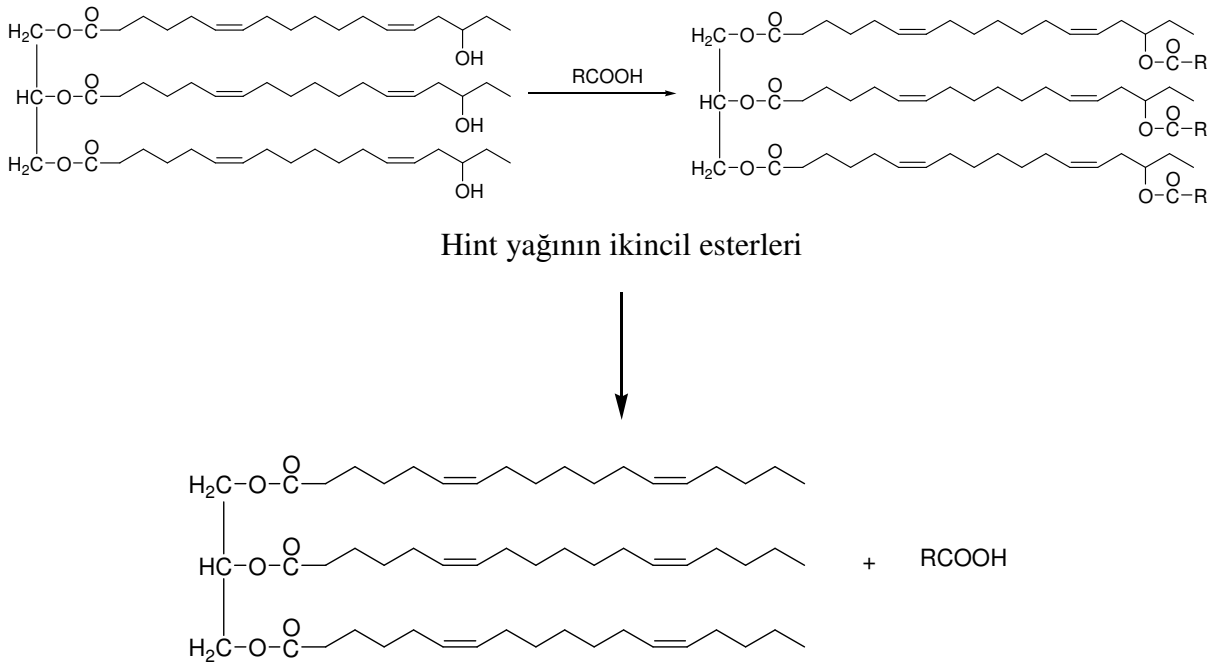
c) Titer = Titer yağın erime alanını gösterir. Yağın saflığı hakkında bilgi verir.

d) Asitlik derecesi = Asitlik derecesi 100 gram yağda serbest olarak bulunan yağ asitlerini nötrleştirmek için harcanan 1 N sulu NaOH çözeltisinin cm³ olarak değeridir.

Bazı yağlar bir yüzey üzerinde yayılıp hava temasında bırakılırsa sertleşir. Bu yağlara kuruyan yağlar denir. Kuruyan yağların ortak özelliği moleküllerinde fazla sayıda çift bağ içermeleridir. Bu yağların çift bağları konjuge veya izole durumda olabilir. Yağların sertleşmesine yağların otooksidasyonu denir. Yağların sertleşmesi radikalik bir polimerizasyon olup polimerizasyonda oluşan ilk ürün kararsız bir hidroperoksittir.

Kuruyan yağlara haşhaş, ceviz, ayçiçeği, yarı kuruyan yağlara pamuk, mısır, hardal yağı örnek verilebilir. Bu yağlar boyamalarda, yüzey kaplamalarda, baskı mürekkebinde kullanılır. Zeytin, hint, koko gibi yağlar iyot indeksi çok düşüktür ve kurumazlar.

Ham ve rafine yağların yavaş kuruma, düşük akışkanlık gibi özellikleri vardır. Bu yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirip yani mekanik ve termal özelliklerinin değişimini sağlamak için yağlara modifikasyon yapılır. Örneğin makrobaşılatıcı kullanarak hint yağını hidroksillediğinde termal ayrılmayla hint yağını ikincil ester haline getirdikten sonra dehidrasyon olmuş hint yağı elde edilebilir. Modifiye olan hint yağı kaplama polimerlerinde kullanılır (Şekil 2.9), (Güner et al. 2000).



Şekil 2.9 Dehidrasyon olmuş hint yağı (Güner et al. 2000).

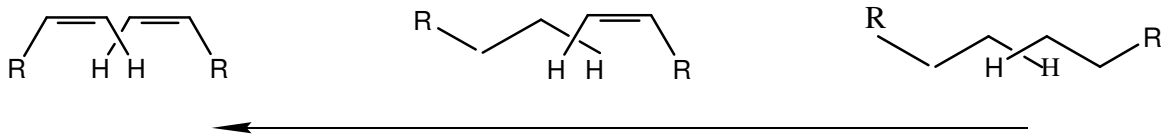
Yağların modifikasyonu ile poliestерler, poliüretanlar, poliamidler, polinaftoller, poliestерamidler oluşturulabilir. Başlıca modifikasyon yöntemleri peroksitlerle çift bağların epoksidasyonu, stiren ve divinil benzen karışımıyla polimerleşme, maleikanhidrit reaksiyonları, otooksidasyon sayılabilir.

Epokside yağlar önemli plastikleştiricilerdir. Epoksi reçineler yapıştırıcı olarak, yüzey kaplama bileşiklerinde kullanılır (Bakker et al. 1985). Epoksi ve hidroksil uçlu mikro yüzeylerin sentezi ve modifikasyonunda sulu iyodonium tuzları foto başlatıcılarıyla çok fonksiyonlu silikoniçeren monomerler kullanarak fonksiyonlandırılmış mikro yüzeyler elde edilmiştir. Epoksi uçlu mikro yüzeylerde asit baz katalizörlü halka açılma reaksiyonu olmuştur (Falk et al.2005).

Bugüne kadar karbon-karbon çift bağın epoksidasyonu için hidrojen peroksit, dioksanlarperasitler gibi epoksidasyon ajanları olarak kullanarak birçok epoksidasyon metodu geliştirilmiştir (Udipi 1979, Adam et al. 1989, Murray 1989).

2.2 YAĞLARIN OTOOKSİDASYONU

Doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile serbest radikal zincir mekanizmasıyla otooksidasyona uğrar. Tekli doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile çapraz bağlı filmleri daha az oluştururken çift bağların artmasıyla havanın oksijenine maruz bırakıldığında polimer filmleri oluşur.

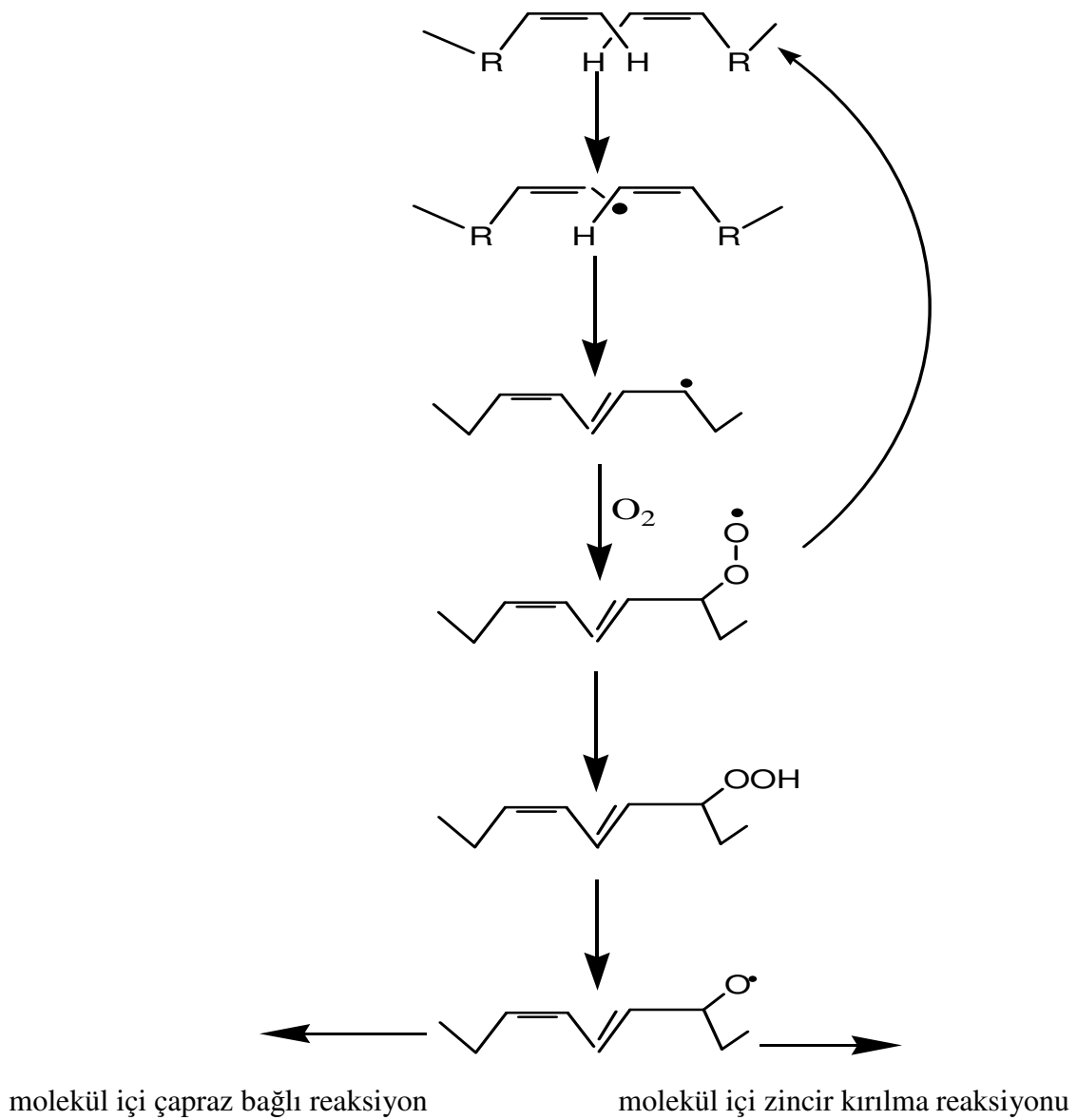


Şekil 2.10 Yağ asidi ve esterlerin otooksidasyon açısından reaktiviteleri (Howard et al.1967).

Sağdan sola gidildikçe C-H bağının kuvveti azalırken havanın oksijeni ile reaksiyon artar (Howard et al.1967).

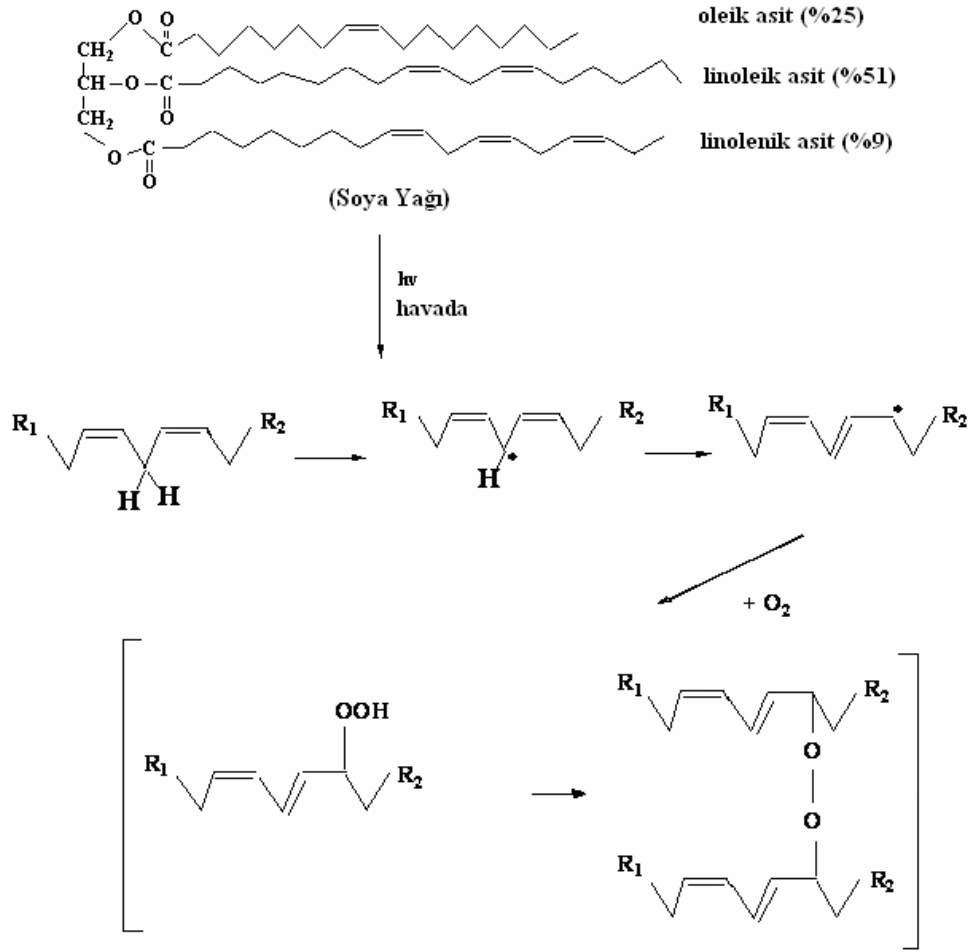
2.2.1 Otooksidasyon Mekanizması

Otooksidasyon mekanizması başlama büyüme ve sonlanma şeklinde olur. Başlama basamağında, allil metil grubu içeren doymamış yağ asitinden hidrojen ayrılmasıyla başlar. Büyüme basamağında, serbest radikal oksijenle reaksiyona girerek peroksi radikalleri oluşturur (ROO.). Bu reaksiyon sonlanma oluncaya kadar devam eder. Sonlanma basamağında iki radikal birleşir (Nawar et al.1996, Güner et al. 2006). Okside edilmiş yağlar yüksek viskozite ve iyi film oluşturma gibi özelliklerinden dolayı genelde yağ esaslı bağlayıcılarda kullanılır (Bailey et al. 1996).



Şekil 2.11 Otooksidasyon mekanizması (Nawar et al. 1996).

Bizim laboratuvarlarımızda kuruyan yağların otooksidasyonu yöntemiyle çapraz bağlı ve çözünen yağ polimerleri elde edildi. Otooksidasyon esnasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit ve epoksitler oluştu (Çakmaklı et al. 2004) (Şekil 2.12). Doğal biyobozunur polimerler elde etmek için otooksidasyon sadece havanın oksijeni ile yapıldı.



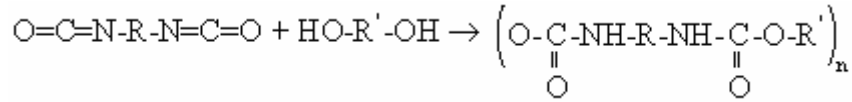
Şekil 2.12. Otooksidasyon esnasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit oluşması (Çakmaklı et al. 2005).

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

2.3 POLİÜRETANLAR

Yapılarında ürean grupları içeren, diizosiyanatlar ile diollerin oluşturduğu kopolimerler poliüretanlardır. Genellikle hidroksil uçlu maddeler ile bir diizosiyanat grubunun katılma polimerizasyonu ile ard arda birleşmesinden oluşurlar. Poliüretanlar yumuşak ve sert kısımlardan meydana gelen blok kopolimerler olarak düşünülebilir.

Poliüretan oluşumunda dialkol ve diizosiyanat birlikte karıştırılır. Kalayoktanoat katalizörü ve tersiyer amin katalizörü karışıma ilave edilir. Ekzotermik reaksiyonun düzgün ilerlemesini sağlamak için silikon yağı katılır. Köpük oluşumu bir floro karbonlu bileşiğin reaksiyon sıcaklığında gaz haline gelmesiyle sağlanır. Polimerizasyon reaksiyon (şekil 2.13) gösterilmiştir.

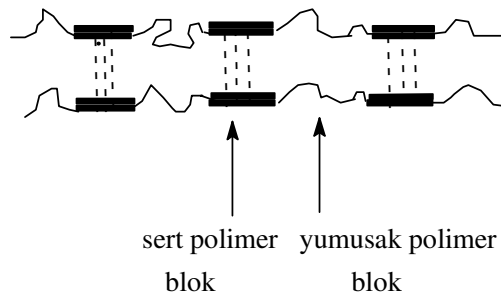


Şekil 2.13 Poliüretan reaksiyonu.

Poliüretanlar köpük sünger, elastomer, yapıştırıcı, fiber olarak kullanılabildikleri gibi poliüretan üretiminde uygun reaktanların kullanımı ile hidrofilik yapılar haline getirilebilir ve medikal malzeme olarak da kullanılırlar (Howard 2002, Lee et al. 2001)

Bitkisel yağ kullanılarak poliüretanlar üretilebilir. Bitkisel yağlar ilk önce polioller şeklinde modifiye edilir daha sonra izosiyanatlar ve polietilen glikol ile reaksiyonları ile blok kopolimerler elde edilir (Keleş 2009)

Bu kopolimerde diizosiyanatların oluşturduğu sert kısımlar çapraz bağlanmada rol oynarlar. Bu yumuşak ve sert blokların dağılımı mekanik ve fiziksel özelliklerini etkiler (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Poliüretanın yumuşak ve sert blokları.

Poliüretan elastomerler genellikle iki fazlı mikroyapı sergilerler. Bu da yumuşak ve katı segmentlerden kaynaklanmaktadır. Katı segment camı veya yarı kristal bölge içerisine ayrılırken, yumuşak segment olan poliöl, katı segmentin içinde dağıldığı amorf veya yüksek viskoziteli yapıyı oluşturur. Sert kısım, bu iki fazlı mikroyapı içerisinde fiziksel olarak çapraz bağı noktayı ve destek dolgusunu oluştururken, soft segment yumuşak bir matris yapı gibi davranır. Bu mikrofaz ayrışma sonucu, yüksek modülüs ve yüksek tersinir deformasyon gibi harika özellikler oluşur. Faz ayrımının derecesi, katı ve yumuşak segmentlerin ağırlıkça oranına, zincir uzatıcının tipine, soft segmentin molekül ağırlığına, üretan zincirleri arasındaki hidrojen bağı yapısına, üretim prosesine ve reaksiyon koşullarına bağlıdır (Chanda 2000, Oertel 1993, Fangxing 1998).

Eğer kullanılan diölün molekül ağırlığı düşük ise sert plastik yüksek ise esnek ürünler oluşur. Sert ve esnek bölümlerin birbirine dağılma derecesi önemlidir. Bu nedenle ortaya iki farklı yapı çıkar. Bu özellik poliüretanları diğer elastomerlerden farklı kılar (Saunders et al.1962).

Yapıda bulunan çapraz bağlanmalar arttıkça uygulanan kuvvete karşı dirençte artma, uzama miktarında azalma meydana gelir.

Sahip olduğu pekçok mükemmel özellikten dolayı birçok polimer malzemenin yerini almaktadır. Örneğin otomotiv sektöründe düşük yoğunluğu ve yüksek esneklik özelliği nedeniyle araba koltukları ve iç dolgu malzemelerinde lateks kavuçuğun yerine poliüretan köpükler kullanılmaktadır. Su, yağ ve çözücü direncinin iyi olması nedeniyle pekçok plastik malzemeye alternatif olmaktadır (Howard 2002).

Poliüretanların geniş bir alanda kullanıma sahip olmasının ana nedeni, yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Sentez sırasında kullanılan hammaddelerde yapılan değişiklikler ile istenilen mekanik ve fiziksel özelliklere sahip malzemeler üretilebilir.

Medikal malzeme olarak da kullanılırlar.

Yüksek kan uyumu, fiziksel özelliklerden dolayı yara koruma malzemesi olarak da kullanılırlar. Çünkü yara yüzeyinde su kaybını engelleyerek epidermal hücre göçünün rahat olmasını sağlamaktadır (Gültekin 2006).

BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM

3.1 KULLANILAN MADDELER

1-Epoksidge Soya yağı: Ticari olarak temin edilmiştir. Türk Henkel Kimya Sanayii'nden alındı.

2-Otooksidasyona uğratılmış yağlar: Laboratuvarından temin edildi.

3- Polietilen glikol (PEG) (Mn= 2000): Yapılan çalışmalarda; 2000 molekül ağırlıklı PEG kullanılmıştır. Bu madde Aldrich A.G ' den alındı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

4-Polietilen glikol/Polipropilen glikol (PEG/PPG): Jeffamin M-2070 Hundsman'dan alındı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

5-Tetrahidrofuran(THF): Aldrich A.G.' den alındı . Distillenerek kullanıldı.

6-Karbontetraklorür: Ayırma işleminde kullanıldı.

7-Dietanolamin(DEA): Fluka ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

8- Metanol: Merck A.G ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

9- Dietil Eter: Fluka ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

10- Sodyum Sülfat: Merck A.G ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

11- Petrol Eteri (40°-60°): Carlo Erba'dan alındı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

12- Potasyum Hidroksit: Merck A.G ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

13- Kloroform: Riedel-deHaën ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

14-Demir(III) klorürhekzahidrat: Merck A.G'den alınmıştır. Saflaştırılmadan kullanılmıştır.

15-Etil Alkol: Merck'den alınmıştır. Saflaştırılmadan kullanılmıştır.

16-Asetik anhidrit: Aldrich A.G.'den alındı.

16-İzoforan diizosiyanat(IPDP) : Aldrich A.G.' den alındı.

3.2 KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada elde edilen maddelerin karakterizasyonları ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve bölümümüzde bulunan cihazlarla yapılmıştır.

3.2.1 Vakumlu Etüv

Sentezlenen blok kopolimerler bölümümüzdeki polimer araştırma laboratuvarına ait olan Nüve marka EV 018 model vakum etüvü ile kurutulmuştur. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve vakummetre vardır. Basıncı 100 mBar' a kadar düşürebilmek için Edward marka vakum pompası kullanılmıştır.

3.2.2 Magnetik Karıştırıcı

IKA marka ısıtıcılı magnetik karıştırıcı ve IKA (-10 ve 300 °C arasında) marka kontak termometre blok kopolimerin sentezi aşamasında sabit sıcaklıktaki su banyosunu elde etmek ve polimerizasyon süresince reaksiyon karışımının karışmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

3.2.3 Frourier Transformlu Infrared Spektrometre (FT-IR)

Bu çalışmada Perkin Elmer Pyris 1 kullanılmıştır. Numunelerin bir kısmı KBr palet yapılarak katı halde alınmış, diğer bir kısım polimerlerin kloroformdaki çözeltileri KBr diskleri arasına temas ettirilerek film yapılarak alınmıştır.

3.2.4 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Bu çalışmada ^1H NMR spektrumları TUBİTAK Ankara Test ve Analiz Labratuarında bulunan Varian XL 200 cihazı ile elde edilmiştir, ölçümlerde çözücü olarak döterokloroform (CDCl_3) kullanılmıştır. Standart olarak ise tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

3.2.5 Dijital Hassas Terazi

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

3.2.6 Elementel Analiz

Sentezlenen blok kopolimerdeki % N, % H, % C içerikleri Tübitak Ankara Test ve Analiz Labratuarında bulunan CHNS-932 Model LECO marka elementel analiz cihazıyla bulunmuştur.

3.3 DENEYLERİN YAPILIŞI

3.3.1 Hidroksillenmiş polimerik soya yağı sentezi

a) DEA (Dietanolamin) kullanarak hidroksillenmiş polimerik soya yağı sentezi:

Belirli oranlarda örneğin, 6 g epoksidede soya yağı 10 mL THF (Tetrahidrofuran) içinde çözülüp 3 mL DEA ile azot gazı altında 50 °C sıcaklıkta 24 saat geri soğutucu altında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Karışıma saf su eklenip 8 gün membran yoluyla diyaliz edilmiştir. Kloroform kullanarak ayırma hunisi ile iki faza ayrılmıştır. Ortamdaki su, susuz sodyumsülfat (Na_2SO_4) kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Örnekler vakum altında 1 gün

kurutulmuştur. Daha sonra tartılmıştır. Aynı işlemler belirli kalınlıklarda okside olmuş polimerik soya yağı örneklerine uygulanmıştır.

b) Demir(III) klorür hekzahidrat tuzu katalizörlü hidroksillenmiş polimerik soya yağı sentezi:

Belirli oranlarda örneğin 1 g epokside soya yağı ve 0.5 g Fe(III) tuzundan, 10 mL etanolden karıştırılarak 2 gün bekletilmiştir. Saflaştırma işleminde örnekleri saf su ile yıkayıp üzerine kloroform ekleyip ayırma hunisinde iki faza ayrılmıştır. 2 gün petri kabına dökülüp bekletilmiştir. Susuz sodyum sülfat kullanarak su uzaklaştırılmıştır. Örnekler vakum altında 1 gün kurutulmuştur. Daha sonra tartılmıştır. Aynı işlemler belirli kalınlıklarda okside olmuş polimerik soya yağı ve polimerik alabalık yağı (alb-ox), polimerik linolenik asit (Lin-ox) için uygulanmıştır.

3.3.2 Hidroksil Numarası Tayini

250 ml şilifli balona 0,1 g polimer tartılmıştır. Üzerine 1,5 ml asetik anhidrit ilave edilip geri soğutucu altında 1 saat kaynatılıp soğutulup 10 mL saf su eklenip 10 dakika daha kaynatma işlemi sürdürülmüştür. Elde edilen örnekten 1 mL alıp üzeri 10 mL saf su ile tamamlanmıştır ve içine 1-2 damla fenolftalein ilave edilip etanol içinde hazırlanan 0,5 M KOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı işlemler polimer koyulmadan şahit deneme için tekrar edilmiştir. İşlem bittikten sonra hidroksil sayısı hesaplamasında (Eşitlik 3.1) verileri kullanılarak hidroksil sayısı bulunmuştur.

$$\text{Hidroksil numarası. (mgKOH / gpolyol)} = \frac{(V_0 - V) \times 0,5 \times 56}{0,1} \quad (3.1)$$

$V_0 \rightarrow$ şahit denemede sarf edilen KOH çözeltisi hacmi (mL)

$V \rightarrow$ örnek ile yapılan denemede sarf edilen KOH çözeltisi hacmi (mL)

3.2.3 Poliüretan Sentezi

Genel olarak hidroksil grubu taşıyan polimerik soya yağı(PSb) örnekleri ve izoforan diizosiyanat, PEG-2000 belirli oranlarda karıştırılıp üzerine çok küçük bir damla katalizör olarak kalay oktanoat eklenmiştir ve karışım 110 °C sıcaklığında 12 saat bekletilmiştir.

Saflaştırma işleminde metanolde öktürölüp PSb-IPDI-PEG bölümlerini içeren blok kopolimer elde edilmiştir. Vakum altında 1 gün kurutulup elde edilen saf polimerler tartılmıştır.

3.2.4 Blok Kopolimer Sentezi

Poli etilen glikol ve poli propilen glikol (PEG / PPG) karışımı epokside soya yağı değişik oranlarda alınıp 30 mL THF çözücüsünde özölmüřtür. Geri soğutucu altında 50 °C de 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışım erlene alınarak 10 mL saf su eklenmiştir. 20 mL karbontetraklorür eklenip ayırma hunisi ile iki ayrı faz elde edilmiştir. Ayırma hunisindeki alt faz alınıp çözücüsü uçurulmuştur. Örnekler 1 gün vakum altında kuturulmuştur. Elde edilen polimerler tartılmıştır.

BÖLÜM 4

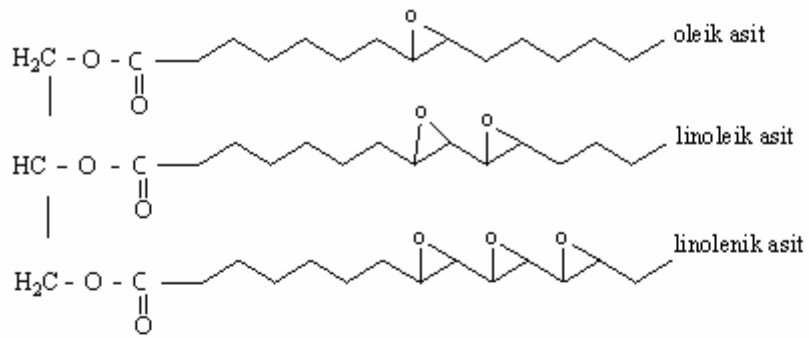
BULGULAR VE TARTIŞMA

Otooksidasyona uğratılmış polimerik yağlarda, epoksida soya yağında var olan epoksit grupları dietanolamin kullanarak açılıp hidroksil ve amin uçlarına dönüştürülmüştür. Epoksit halka açılma reaksiyonu Şekil 4.1’de verilmiştir. Reaksiyon sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

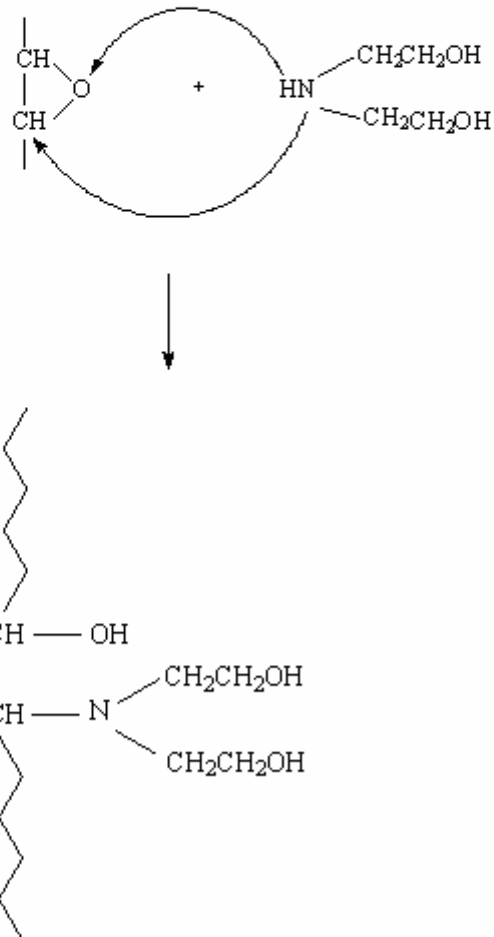
Çizelge 4.1 Okside yağların THF (10 mL) içinde DEA ile hidroksillenmesi.

Okside yağlar			DEA (ml)	Verim	
Kod	Tip	Örnek (g)		organik faz(g)	su fazı(g)
krc-1	1sy-ox	1.0	1.2	0.15	0.79
krc-2	5sy-ox	1.0	1.0	-	0.34
krc-3	epsy	6.0	3.0	4.20	1.37
krc-4	epsy	6.0	3.0	1.92	2.50
krc-5	epsy	5.5	2.4	1.04	3.85
krc-6	epsy	6.0	1.3	3.22	2.45
krc-7	epsy	6.0	3.0	-	2.96
krc-8	3sy-ox	2.5	3.0	0.75	1.08
krc-13	2sy-ox	5.0	3.0	0.70	0.80
krc10	2sy-ox	1.5	1.0	0.30	0.92

(a)

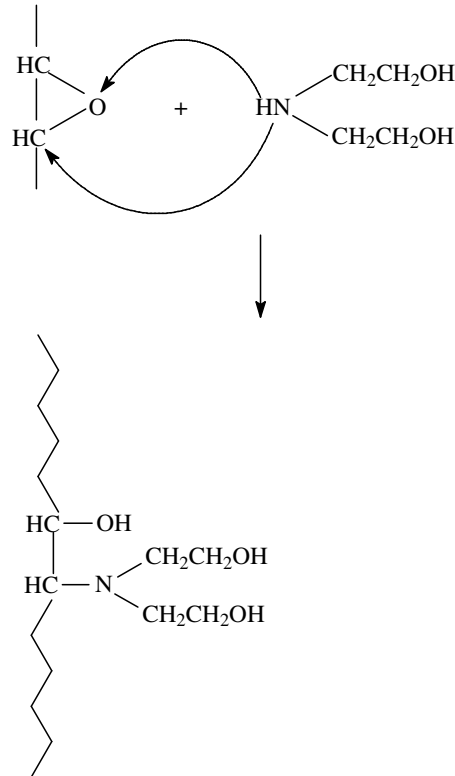
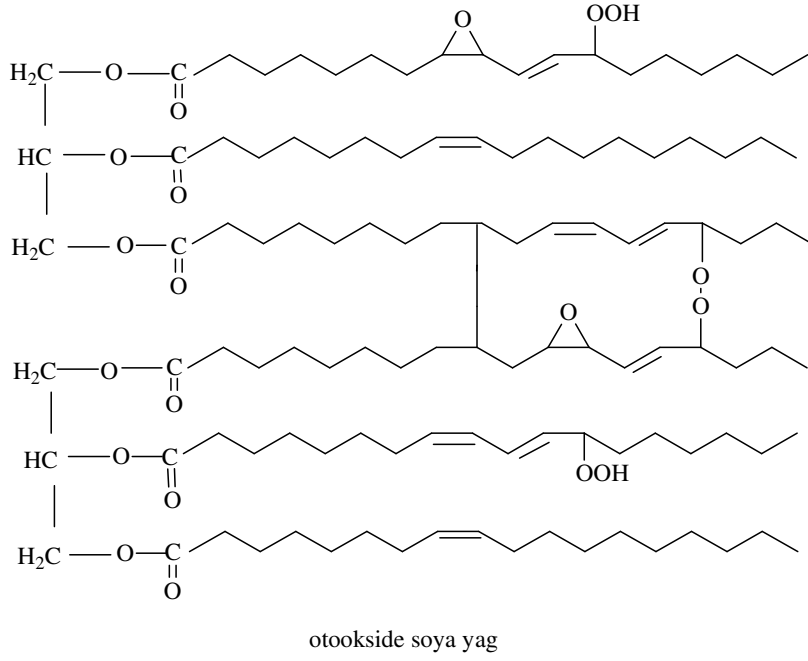


epokside soya yağ



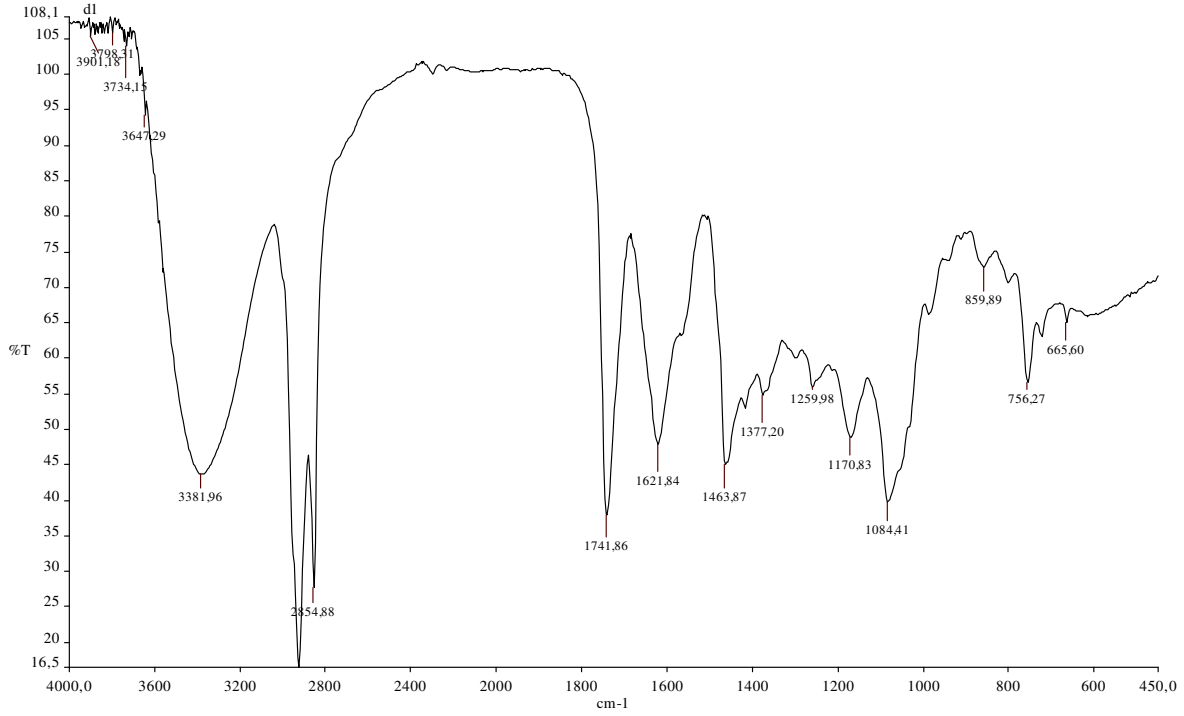
Şekil 4.1 DEA kullanılarak epoksit açılma reaksiyonu. (a) epokside soya yağının hidroksillenmesi. (b) polimerik otookside soya yağının hidroksillenme reaksiyonu.

(b)

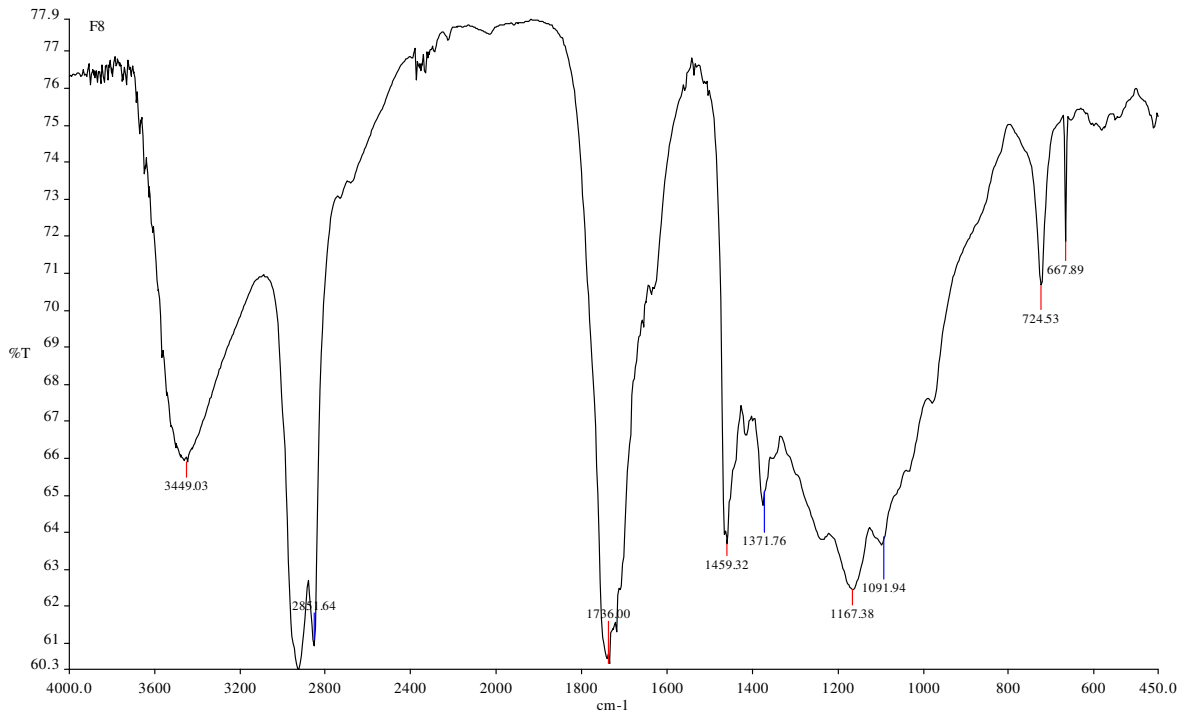


FT-IR analizi sonucu 3340 cm^{-1} dalga boyunda $-\text{OH}$ varlığını gösteren yayvan bir pik gözlenmiştir. 1170 cm^{-1} dalga boyunda karbon oksijen bağı gösteren pik, 1740 cm^{-1} dalga

boyunda karbonil (C=O) varlığını gösteren pik gözlenmiştir. Hidroksil ve amin uçlu polimerik yağların FT-IR spektrumları Şekil 4.2’de ve Şekil 4.3’de verilmiştir. Ayrıca elde edilen polimerik yağlara ve okside yağlara ait FT-IR spektrumları Ek Açıklamalar A’da sunulmaktadır.

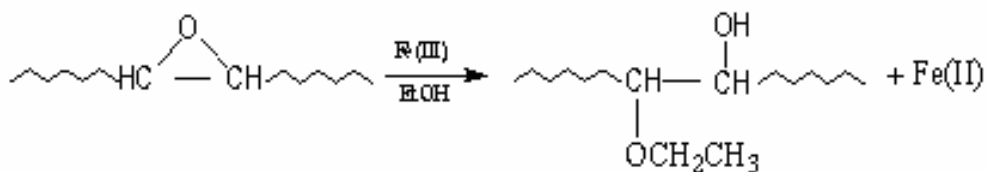


Şekil 4.2 Hidroksillenmiş epokside soya yağı FT-IR spektrumu (Epsy-DEA-s-OH).



Şekil 4.3 Hidroksillenmiş otopokside soya yağı FT-IR spektrumu(5sy-DEA-s-OH).

Epoksit gruplarının Fe(III) tuzlarıyla reaksiyonunda etanol kullanılmıştır. Epoksit açılma reaksiyonu Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Reaksiyon sonuçları ve koşulları Çizelge 4.2’de verilmiştir.



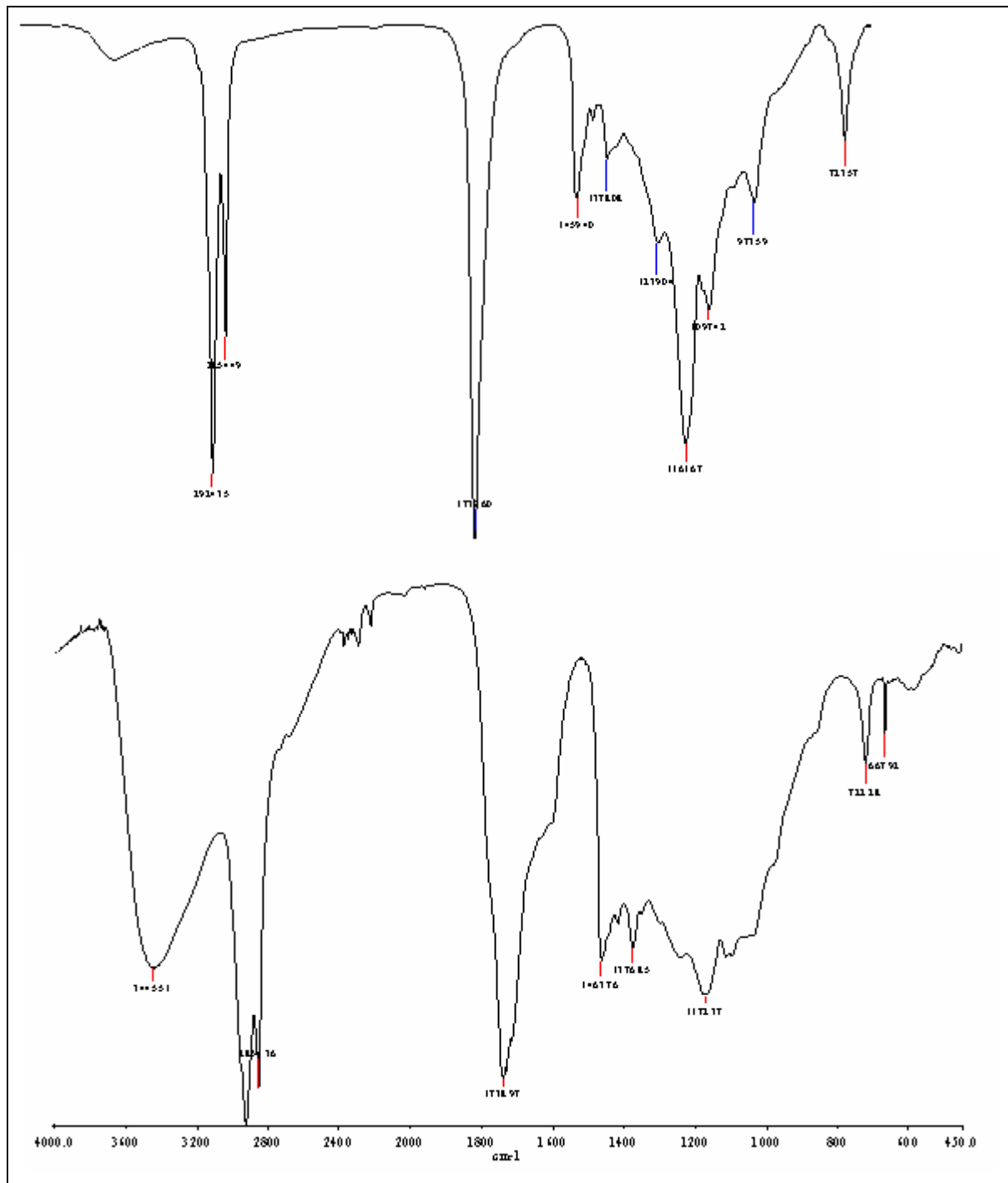
Şekil 4.4 Fe(III) tuzları ile epoksit halka açılma reaksiyonu.

Çizelge 4.2 Okside yağların FeCl₃.6H₂O ile (10 mL) etanol içinde 2 günlük reaksiyonları.

Okside yağ			Fe(III) (g)	Verim	
Kod	tip	Örnek (g)		organik faz(g)	Su fazı (g)
sdk-1	1sy-ox	1.00	0.5	0.387	0.447
sdk-8	3sy-ox	1.00	0.5	0.020	0.097
sdk-3	5sy-ox	1.00	0.5	0.324	0.592
sdk-4	epsy	1.00	0.5	0.427	0.304
sdk-5	Alb-ox	0.80	0.5	0.281	0.320
sdk-6	Lin-ox	1.00	0.5	0.190	0.61
sdk-7	1sy-ox	1.90	1.0	0.874	0.11
sdk-2	3sy-ox	2.05	1.0	0.930	0.08
sdk-9	5sy-ox	2.28	1.2	0.899	0.08
sdk-10	epsy	6.30	2.5	2.734	2.80
sdk-11	Alb-ox	2.67	1.0	1.504	0.50
sdk12	5sy-ox	4.00	1.5	2.620	-

Hidroksillenmiş polimerik yağların karakterizasyonunda NMR ve FT-IR kullanılmıştır. FT-IR analizlerinde 3440 cm⁻¹ civarında bulunan pik yapıdaki hidroksil varlığını göstermiştir. 1730 cm⁻¹ ‘de karbonil bandı görülmüştür.

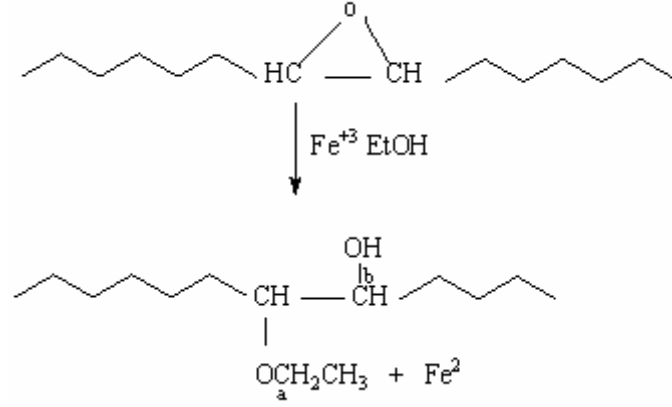
Epoksit halkası açılmıştır. Polimerik otookside soya yağı(3sy-ox) ve hidroksil uçlu polimerik yağın FT-IR spektrumları Şekil 4.5’de bir arada verilmiştir. Ayrıca elde edilen polimerik yağlara ve otookside yağlara ait FT-IR spektrumları ayrı ayrı Ek Açıklamalar A’ de sunulmaktadır.



Şekil 4.5 Orijinal polimerik otookside soya yağı(3sy-ox) ve Fe(III) tuzu ile hidroksillenmiş polimerik otookside soya yağı(3sy-Fe-y-OH) FT-IR spektrumu.

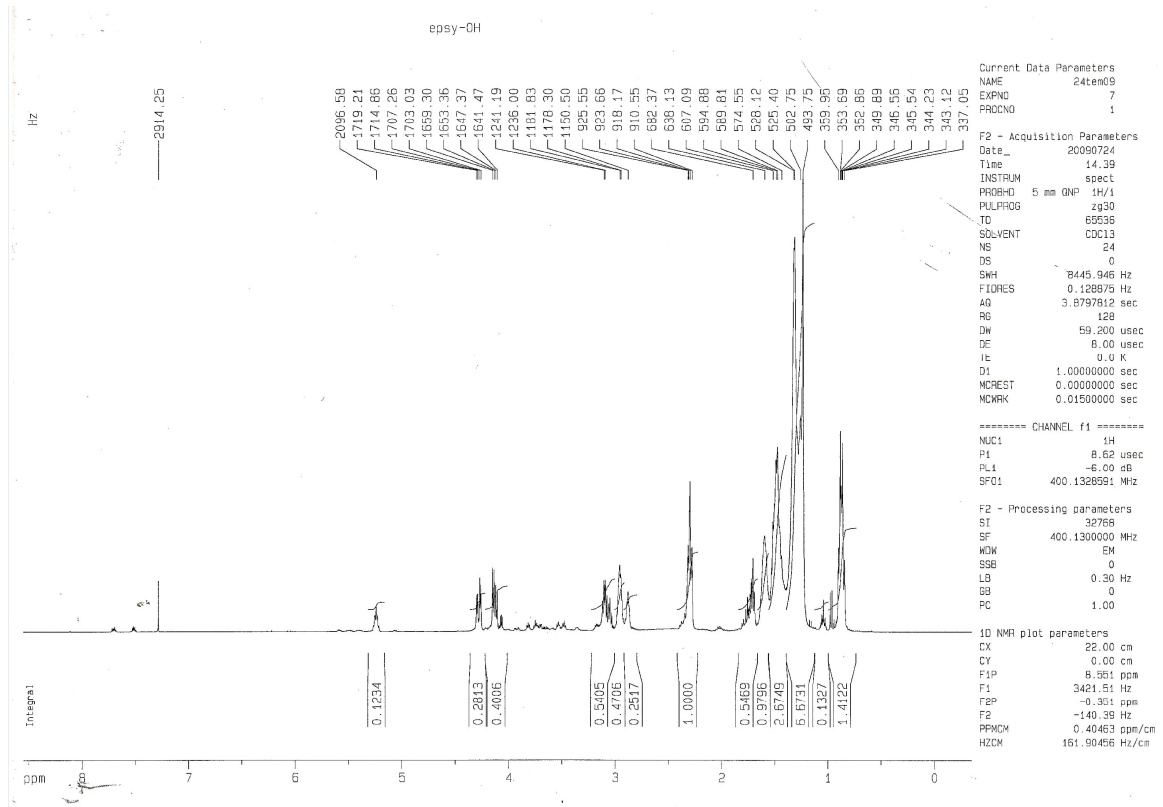
Fe(III) tuzu ile epoksit açılması reaksiyonu sonucu Fe^{3+} , Fe^{2+} ye indirgenirken epoksit halkaları açılıp hidroksillenmiştir.

Bir karbonuna etoksi grubu bağlanırken diğer karbonuna hidroksil grubu bağlanmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Epoksit açılma reaksiyonu.

¹HNMR’ da 4,2 ppm – 4.4 ppm’ de ortaya çıkan pikler etoksi ve hidroksil gruplarının varlığını göstermiştir. ¹HNMR spektrumu Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Diğer orijinal ¹HNMR spektrumlar EK Açıklamalar B’de sunulmuştur.



Şekil 4.7 Hidroksillenmiş epoksitde soya yağının ¹HNMR spektrumu (epoxy-Fe-y-OH).

Hidroksillenmiş polimerik yağ örneklerinin ve hidroksillenmiş epoksitde soya yağının hidroksil sayıları titrimetik yöntemle 250 civarında bulunmuştur. Bulunan hidroksil sayıları Çizelge 4.3 ‘de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Titrimetik yöntemle hidroksil sayısı tayini.

Kod	Hidroksil uçlu polimerik yağ	örnek (g)	KOH		Hidroksil Sayısı
	tipi		V (mL)	V ₀ (mL)	
krc-7	epsy-y- DEA-OH	0.1	6.0	6,6	168
krc-4	epsy-s-DEA-OH	0.1	5,4	6,2	224
sdk-5	alb-y-Fe-OH	0.1	5,9	6,2	84
sdk-6	lin-y-Fe-OH	0.1	4,4	6,0	448
krc-8	3sy-s-DEA-OH	0.1	5,2	6,0	224
sdk-9	5sy-y-Fe-OH	0.1	5,3	6,0	196
krc-11	3sy-y-DEA-OH	0.1	6,0	6,5	140
krc-11	3sy-s-DEA-OH	0.1	6,0	6,7	196
krc-13	2sy-s-DEA-OH	0.1	5,8	6,3	140
sdk-10	epsy-s-Fe-OH	0.1	5.0	6,4	392
sdk-10	epsy-y-Fe-OH	0.1	5.0	6,5	420

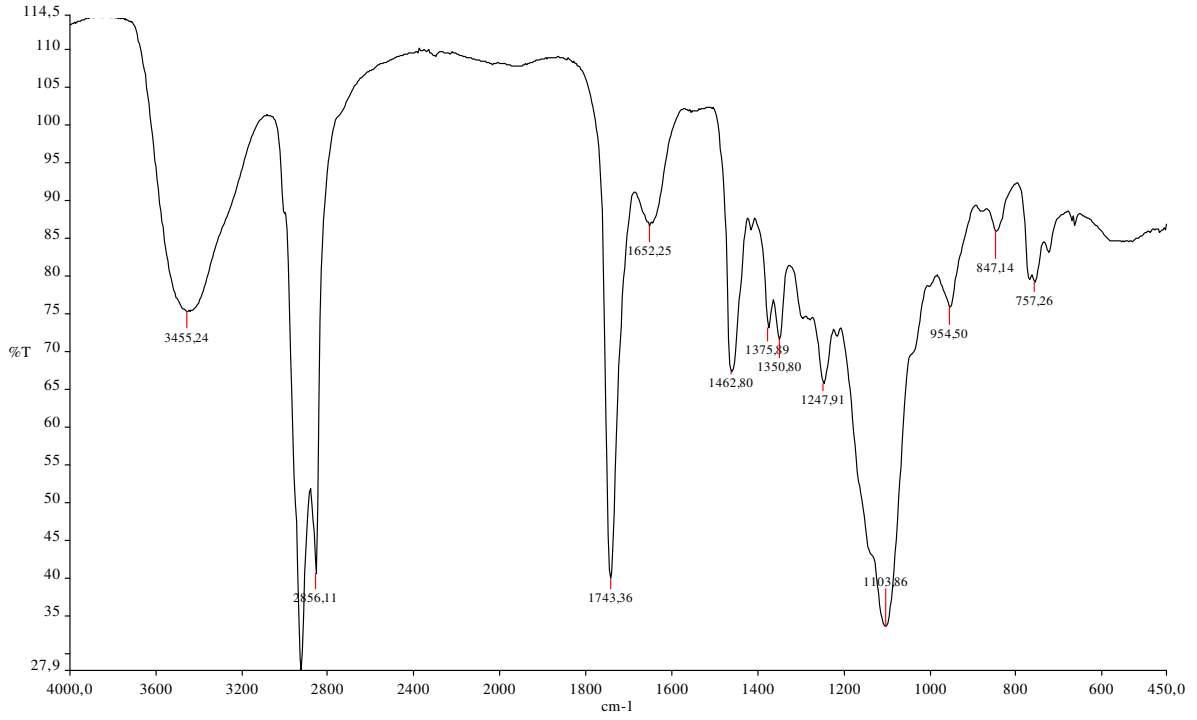
Epoksidede soya yağı ve PEG / PPG karışımının reaksiyonu sonucu blok kopolimerler sentezlenmiştir. Reaksiyon koşulları ve sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Sentezlenen blok kopolimerlerin FT-IR analizinde blok kopolimerin yapısındaki PEG içeriğini doğrulayan 1100 cm^{-1} civarında güçlü bir sinyal görülmektedir.

FT-IR spektrumu Şekil 4.8’de verilmiştir. Diğer orjinal FT-IR spektrumları Ek Açıklamalar A’ de sunulmaktadır.

Çizelge 4.4 Blok Kopolimer reaksiyonu.

Ürün Kodu	Yağ Tipi (g)		PEG co PPG (g)	THF (ml)	Polimer Verimi(g)
KN1	epsy	5.0	2.5	20	3.3
KN2	epsy	5.0	5.0	20	9.25
KN3	epsy	5.0	10	20	4.62



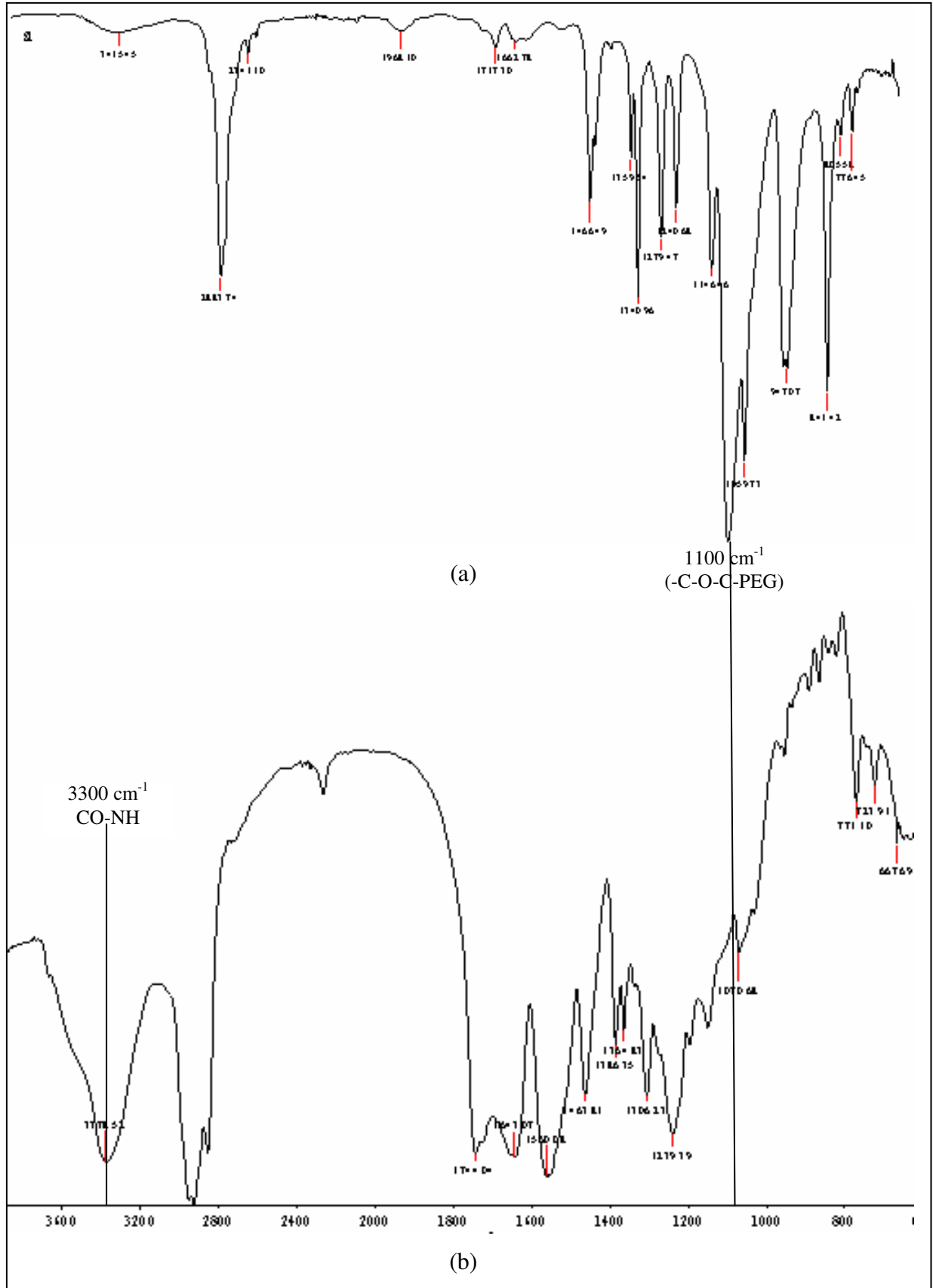
Şekil 4.8 Epokside soya yağı ve PEG / PPG bloklarını içeren blok kopolimerin FT-IR spektrumu (KN3).

Hidroksil grubu içeren polimerik yağlar ile diizoforan diizosiyanat (IPDI) ve polietilen glikolü (PEG-2000) farklı miktarlarda kullanarak blok kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Reaksiyon sonuçları Çizelge 4.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 Hidroksillenmiş yağlar ile poliüretan sentezi.

	Hidroksillenmiş yağ		IPDI	PEG	Verim
Kod	Tipi	(g)	(g)	(g)	(g)
PU-1	krc4-s	0.3	0.6	0.1	0.74
PU-2	sdk9-y	0.5	0.5	-	0.82
PU-3	krc4-y	0.4	0.2	-	0.40
PU-4	sdk10-y	0.2	0.2	0.3	0.40



Şekil 4.10 PEG ve hidroksillenmiş soya yağından elde edilen poliüretan (a) ; sadece hidroksillenmiş soya yağından elde edilen poliüretan (b) örneklerinin FT-IR spektrumları.

Sentezlenen poliüretan yapılarının TGA analizlerine göre bozunma sıcaklıklarının ortalama 340 °C sıcaklığında olduğu belirlenmiştir. Bu değerlerin literatüre uygun olduğu ve blok kopolimerlerin ısı kararlılıklarının iyi olduğu gözlenmiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

1. Ticari olarak satılan epokside soya yağı, epoksi/peroksi grupları içeren otokside soya yağı polimeri, linolenik asit polimeri, alabalık yağı polimeri dietanolamin kullanılarak ayrıca Fe(III) tuzu kullanılarak hidroksillenmiş polimerik yağlar elde edilmiştir.
2. Modifiye edilen hidroksil uçlu ve hidroksil, amin uçlu polimerik yağların FT-IR analizlerinde 3400 cm^{-1} civarında hidroksil piki gözlenmiştir.
3. Epokside soya yağı ve PEG / PPG karışımının reaksiyonu sonucu blok kopolimerler sentezlenmiştir. FT-IR analizlerinde 1100 cm^{-1} dalga boyunda PEG varlığını gösteren pik gözlenmiştir.
4. Dietanolamin kullanılarak elde edilen hidroksil ve amin uçlu polimerlerin suda çözünabilir olduğu gözlemlenmiştir.
5. Elde edilen hidroksil uçlu polimerik yağların hidroksil sayıları 250 civarında belirlenmiştir.
6. Elde edilen hidroksil ve amin uçlu polimerik yağlar, IPDI ve PEG 2000 değişik stokiometrik oranlarda kullanılarak çapraz bağlı poliüretanlar sentezlenmiştir.
7. Poliüretan sentezlenmesinde kullanılan hidroksil ve amin uçlu polimerik yağların yapısında bulunan azot miktarı kütlece % 0,48 bulunmuştur. Poliüretan sentezinden sonra yapıdaki azot miktarı kütlece % 4,43 bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Adam W, Curci R and Edwards J O** (1989) Dioxiranes a new class of powerful oxidants. *Acc. Chem. Res.*, Vol. 22, pp. 205–211.
- Ashby R D, Foglia T A, Solaiman D K Y, Liu C K, Nunez A and Eggink G**(2000) Viscoelastic properties of linseed oil-based medium chain lenght poly(hydroxyalkanoate) films: effects of epoxidation and curring. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 27, pp. 355-361.
- Bailey A E** (1996) *Bailey’ s Industrial Oil And Fat Products*, Wiley.
- Bakker A A, Jones R, Callinan R, Bascom W D and Hunston D L** (1985) Rubber Toughened Plastics. *J. Compos Structure*, Vol. 15, pp. 154.
- Bauman T F, Gash A E, Fox G A Satcher J H and Hrubesh L W** (2002) In *Handbook of Porous Solids*; Schüth F, Sing K S, Weitkamp J, Eds, Wiley-VCH: Weinheim, Vol. 3, pp. 2014-2037.
- Brister E H, Johnson T, King C L and Thames C** (2000) In *Speciality Monomers and Polymers* ;Havelka, K.O., McCormik, C.L., Eds; Oxford University Press, pp.159-169.
- Bunker S P and Wool R P** (2002) Synthesis and Characterization of Monomers and Polymers for Adhesives from Methyl Oleate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, pp. 451-458.
- Chanda M** (2000) *Advanced polymer chemistry: A problem solving guide*, Marcel Dekker New York.
- Chen J, Soucek M D, Simonsick W and Celikay R W** (2002) Synthesis and Photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil. *Polymer*, Vol. 43, pp. 5379-5389.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin 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*, Vol. 6, pp. 1750-1758.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin Ö, Açıkgöz S and Can M** (2007) Polymeric Linoleic acid-Polyolefin Conjugates: Cell Adhesion and biocompatibility. *J Amer Oil Chem Soc*, Vol. 84, pp. 73–81.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin Ö, Kizgut S, Köksal M and Menciloglu Y** (2004), Synthesis and Characterization of Polymeric Linseed Oil Grafted Methyl Methacrylate or Styrene. *Macromolecular Bioscience*, Vol. 4, pp. 649-655.
- Decker Xuan H L and Ngyuen T V T** (1995) Photocrosslinking of functionalized rubber. II. Photoinitiated cationic polymerization of epoxidized liquid natural rubber. *J. Polym Sci, Part A: Polym Chem.*, Vol. 33, pp. 2759-772.
- Esen H and Küsefoğlu S H** (2003) Photolytic and Free-Radical Polymerization of Cinnamate esters of Epoxidized Plant Oil Triglycerides. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, pp. 3882-3888.
- Falk B and Crivello J V** (2005) Synthesis and modification of Epoxy and Hydroxy functional microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, pp. 1574-158
- Fangxing L, Zuo J, Dong L and Wang H** (1998) Study on the synthesis of high elongation polyurethane, *European. Polymer Journal*, Vol: 34, pp. 59-66 .
- Feldman D and Barbalata A** (1996) Polyürethanes, pp. 272-318.
- Frankel E N** (1980) Lipid oxidation. *Prog. Lipid Res.*, Vol.19, pp. 1-22.
- Gash A E, Satcher J H J R and Simpson R L** (2003) Strong Akaganeite Aerogel Monoliths Using Epoxides Syhthesis and Characterization. *Chem. Mater.*, Vol. 15, pp. 3268-3275.
- Gash A E, Tillotson T M, Satcher J H J R, Poco J F, Hrubesh L W and Simpson R L** (2001) Use of Epoxides In the Sol-Gel Synthesis Of Porous Iron(III) Oxide Monoliths from Fe(III). *Chem. Mater.*, Vol. 13, pp. 999-1007.
- Gu X, Zhang W and Salomon R G** (2007) Fe+2 Catalyzes Vitamin E-Induced Fragmentation of Hydroperoxy and Hydroxy Endoperoxides That Generates Hydroxy Alkenals. *Journal of American Chemical Society*, Vol. 129, pp. 6088-6089.
- Gültekin G** 2006. Yara örtü malzemesi uygulamaları için yağ asiti temelli poliüretan filmlerin üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Gültekin M, Beker U, Güner F S, Erciyes A T and Yagci Y** (2000) Styrenation of castor oil and linseed oil. *Macromol. Matter engineering*, Vol. 283, pp. 15-20.
- Gündüz G, Khalid A H, Mecidoglu A and Aras L** (2004) Waterborne and air-drying oil-based resins. *Prog. Org. Coat*, Vol. 49, pp. 259–269.
- Güner F S, Yağcı Y, Erciyes A T** (2006) Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym.Sci.*, 31:633-670.
- Güner F S, Erciyes A T, Kabasakal O S and Yagcı Y** (1998) New aspects on the modification of triglyceride oils. *Recent Res. In Oil Chem*, Vol. 2, pp 31-51.
- Güner F S, Usta S, Erciyes A T and Yagcı Y** (2000) Styrenation of triglyceride oils by macromonomer technique. *J. Coat. Technol.*, Vol. 72, pp. 107–110.
- Hany R, Böhlen C, Geiger T, Hartmann R, Kawada J, Schmid M, Zinn M and Marchessault R H** (2004) Chemical Synthesis of Crystalline Comb Polymers from Olefinic Medium-Chain-Length Poly [3-hydroxyalkanoates]. *Macromolecules*, Vol. 37, pp. 385-389.
- Hazer B** (2003) Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers. *Biopolymers*, 10 (6):181-208.
- Hazer B** (2006) Çevre dostu plastikler, *Ulusal Mühendislik Kongresi*, 11-13 Mayıs 2006 Zonguldak
- Hazer B, Çakmak İ ve Güner S** (1991) Peroksi ve azo grubu içeren makrobaşlatıcılar ile çok bloklu kopolimer sentezi. *Doğa-Tr.J. of Chemistry.*, 15: 177-184.
- Hazer B, Demirel S İ, Borcakli M, Eroglu M S, Cakmak M, Erman B** (2001) Free radical crosslinking of unsaturated bacterial polyester obtained from soybean oily acids. *Polymer Bulletin*, 46: 389-394.
- Hazer B, Lenz R W, Çakmaklı Ç, Borcaklı M, Koçer H** (1999) Preparation of poly(ethylene glycol) grafted poly(3-hydroxyalkanoate)s. *Macromol.Chem.Phys.*, 200: 1903-1907.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hazer, B, Torul, O., Borcaklı, M., Lenz, R., Fuller, R.C. and Goodvin, S.D.** (1998) Bacterial production of polyesters from free fatty acids obtained from natural oils by *Pseudomonas oleovorans*. *J. Environ. Polym. Degrad.*, Vol. 6, pp 109.
- Howard G T** (2002) Biodegradation of polyurethane: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, 245-252.
- Howard J A and Ingold K U** (1967) Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. UV. The hydroperoxy radical in chain propagation and termination. *Can. J. Chem.*, Vol. 45, pp. 785-792. <http://www.specialchem4adhesives.com/documentsas/indexables/editorial/articles/1037/f1.jpg> Mart 2009.
- Keleş E and Hazer B** (2009) Synthesis of Segmented Polyurethane Based on Polymeric Soybean Oil Polyol and Poly (Ethylene Glycol). *Journal Polymer Environ Springer*, Vol. 3, pp. 153-158
- Keri A T, Bill R and Ned A P** (2004) Factors Influencing the Autoxidation of Fatty Acids: Effect of Olefin Geometry of the Nonconjugated Diene. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, pp. 9240-9247.
- Kundu P P and Larock R C** (2005) Novel Conjugated Linseed Oil-Styrene-Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal polymerization. 1. Effect of Monomer Concentration on the Structure and Properties. *Biomacromolecules*, Vol. 6, pp. 797-80
- Kurth N, Renrd E, Brachet F, Robic D, Guerin P H and Bourbouze R** (2002) Poly(3-hydroxyoctanoate) containing pendant carboxylic groups for the preparation of nanoparticles aimed at drug transport and relese. *Polymer*, Vol. 43, pp. 1095-1101.
- L Montero de Espinosa J C Ronda, M Gahia and V Cadız** (2008) A new Route to Acrylate Oils: Crosslinking and Properties of Acrylate Triglycerides From High Oleic Sunflower Oil. *Journal of Polymer Scince*, Vol.47, pp.1159-1167
- Lamba N M K, Woodhouse K A and Cooper S L** (1998) Polyurethanes in Biomedical Applications, CRC.
- LaScala J and Wool R P** (2005) Property analysis of triglyceride based thermosets. *Polymer*, Vol. 46, pp. 61-69.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Lee J S, Cho Y S, Lee J W, Kim H J, Pyun D G, Park M H, Yoon T R, Lee H J and Kuruyanagy Y** (2001) Preparation of wound dressing using hydrogel polyurethane foam, *Trends Biomaterials and Artificial Organs*, 15, pp.4-6.
- Li F and Larock R C** (2000) New soybean Oil-styrene-divinylbenzene Thermosetting copolymers. II. dynamic mechanical properties. *J. Polym. Sci B: Polym. Phys.*, Vol. 38, pp. 2721–2738
- Li F and Larock R C** (2000) Thermosetting Polymers From Cationic Copolymerization of tung oil: synthesis and characterization. *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 78 pp. 1044–1056.
- Li F and Larock R C** (2003) Synthesis, Structure and Properties of new tung oilstyrene-divinylbenzene copolymers prepared by thermal polymerization. *Biomacromolecules*, Vol. 4, pp. 1018–1025.
- Li F, Hanson M V and Larock R C** (2001) Soybean oil-divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships. *Polymer*, Vol. 42, pp. 1567-1579.
- Li F, Perrenoud A and Larock R C** (2001) Thermophysical and mechanical properties of novel Polymers prepared by the cationic copolymerization of fish oils, styrene and divinylbenzene. *Polymer*, Vol. 42, pp. 10133-10145.
- 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.*, Vol. 39 pp. 60–77.
- Mallégol J, Lemaire J and Gardette J** (2000) Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings*, Vol. 39, pp. 107-113.
- Miyamoto S, Martinez G R, Martins A P B, Medeiros M H G and Paolo D M** (2003) Direct Evidence of singlet Molecular Oxygen [O₂(1g)] Production in the Reaction of Linoleic Acid Hydroperoxide with Peroxynitrite. *Journal of American Chemical Society*, Vol. 125, pp. 4510-4517.
- Murray R W** (1989) Chemistry of dioxiranes.12. Dioxiranes. *Chem Rev.*, Vol. 89, pp.1187-1201.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Nawar W W** (1996) In Food Chemistry, 3rd Ed., Fennema, O. R. (Ed.), *Lipids*, pp. 225-319.
- Oldring P K T and Turk N** (2000) Polyamides, Resins for Surface Coatings. *Wiley*, Vol. 3, pp. 131-197.
- Oertel G** (1993) Polyurethane Handbook, 2nd Edit., Hanser Press, New York.
- Park W H, Lenz R W and Goodwin S** (1998) Epoxidation of Bacterial Polyesters with Unsaturated Side Chains. I. Production and Epoxidation of Polyesters from Undecenoic Acid. *Macromolecules*, Vol. 31, pp. 1480-1486.
- Porter N A, Caldwell S E and Mills K A** (1995) Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids*, Vol. 30(4), pp.277-290.
- Ranta D** (2001) Mechanical Properties And Morphology of epoxidized soybean-oilmodified epoxy resin. *Polymer International*, Vol. 50, pp. 179-184
- Richard D A, Thomas F, Daniel S, Chen-Kung L, Alberto N and Gerrit E** (2000) Viscoelastic properties of linseed oil-based medium chain length poly(hydroxyalkanoate) films: effects of epoxidation and curing. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 27, pp. 335-361.
- Rosli W, Kumar R N, Zah S M and Hilmi M M** (2003) UV Radiation Curing of Epoxidized palm oil-cycloaliphatic diepoxide system induced by cationic photoinitiators for surface coatings. *European Polymer Journal*, Vol. 39, pp. 600-693.
- Sabin P, Benjelloun-Mlayah B and Delmas M** (1997) Offset printinginks based onrapeseed and sunflower oil. Part II varnish and ink formulation. *J. Am. Oil Chem.Soc.*, Vol. 74, pp. 481-489.
- Semsarzadeh M A, Mehrabzadeh M and Arabshahi S S** (2002) Dynamic mechanical bahavior of the dioctyl phthalate plasticized Polyvinyl Chlorideepoxidized soya bean oil. *European Polymer Journal*, Vol. 38, pp. 351-358.
- Sharmin E, Ashraf S M and Ahmad S** Epoxidation, Hydroxylation, Acrylation and Urethanation of Linum Usitatissimum seed oil and its derivates. *Eur. J. Lipid Technol.* Vol. 109, pp. 134-146.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Solomon D H (1967) *The Chemistry of Organic Film Formers*; Wiley: New York.

Saunders J H, Frisch K C (1962) *Poliurethanes; Chemistry and Technology*, pp. 64-70, Interscience Publishers, New York.

Udipi K (1979) Epoxidation of styrene-butadiene block polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 23, pp. 3301.

URL (2010) <http://tr.wikipedia.org/wiki/Soya> (Eriřim Tarihi: 12.01.2010).

Uyama H, Kuwabara M, Tsujimoto T and Kobayashi S (2003) Enzymatic Synthesis and curring of Biodegradable Epoxide-Containing Polyesters from Renewable Resources. *Biomacromolecules*, Vol. 4, pp. 211-215.

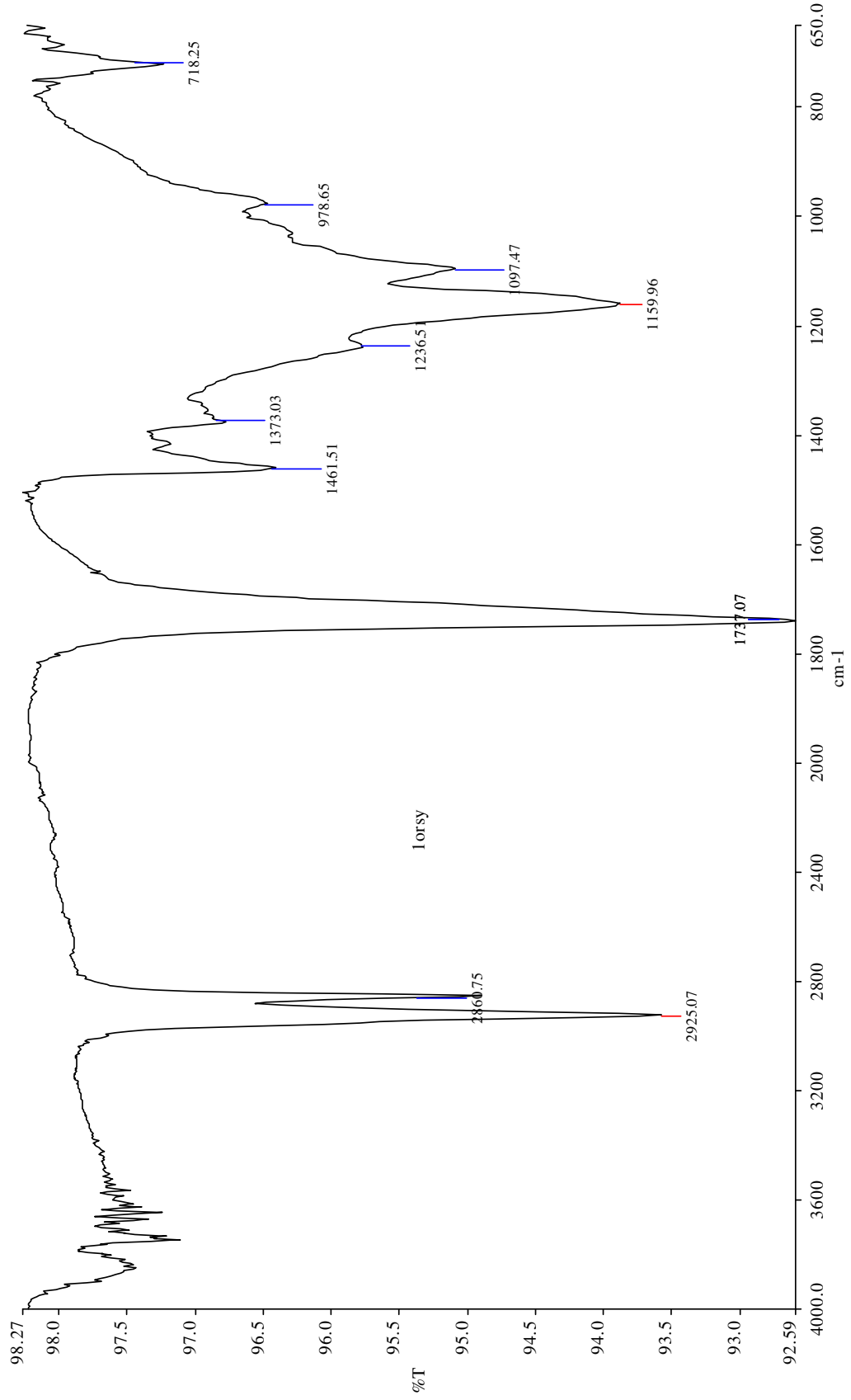
Valentin H E, Berger P A, Gruys K J, Rodrigues M F A, Steinbüchel A, Tran M and Asrar J (1999) Biosynthesis and Characterization of Poly (3-hydroxy-4- pentenoic acid). *Macromolecules*, Vol. 32, pp. 7389-7395.

Warwel S, Bruse F, Demes C, Kunz M and Gen Klaas, M R (2001) Polymers and Surfactants on the basis of renewable resources. *Chemosphere*, Vol. 43, pp. 39–48.

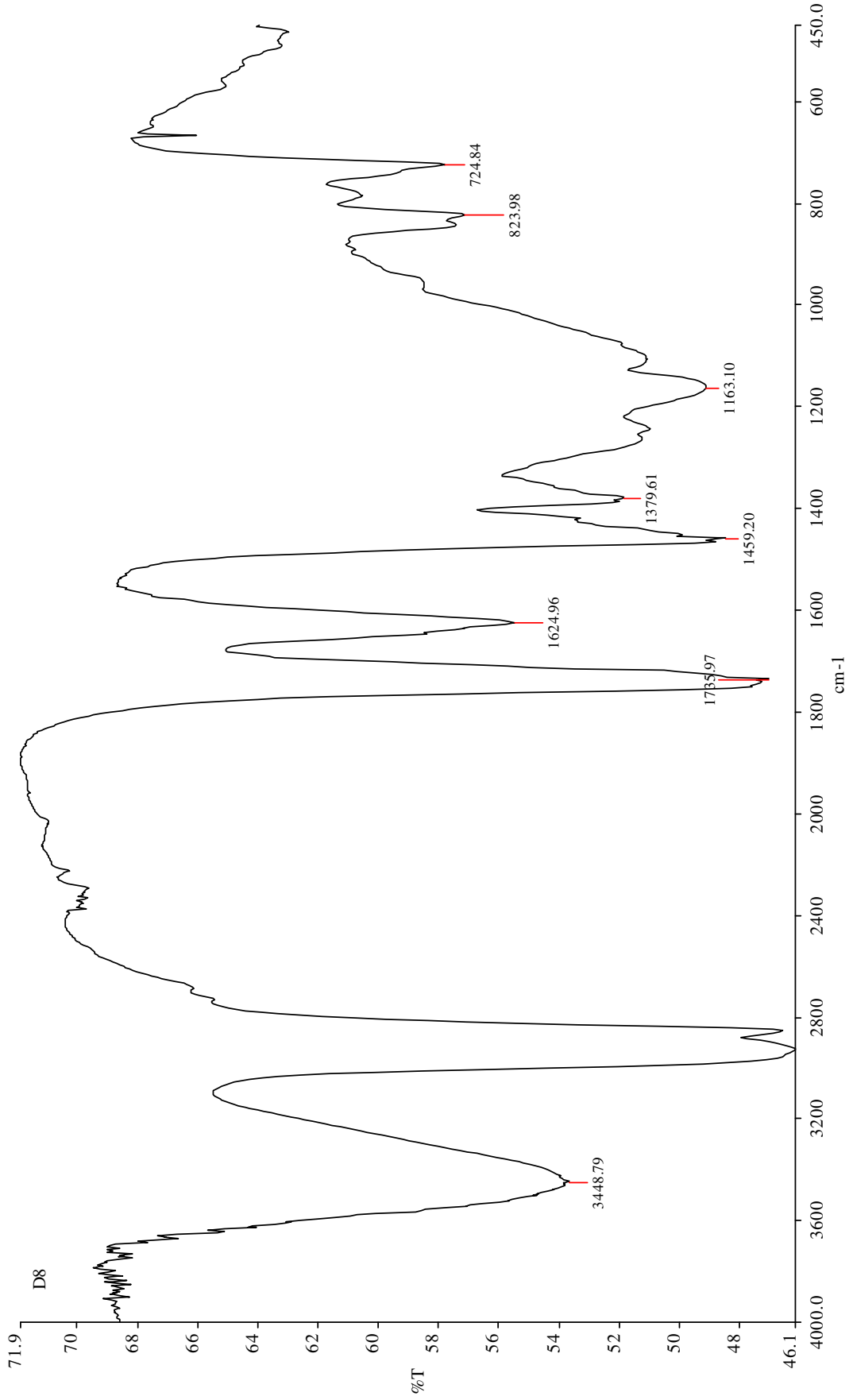
Warwel S, Bruse F, Demes C and Kunz M (2004) Polymers and Polymer building blocks from meadowfoam oil. *Ind Crops Prod.*, Vol. 20, pp. 301–309.

Yilmaz M and Küsefoğlu S H (2005) Gelation of Soybean oil With Polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, pp. 2240-2246.

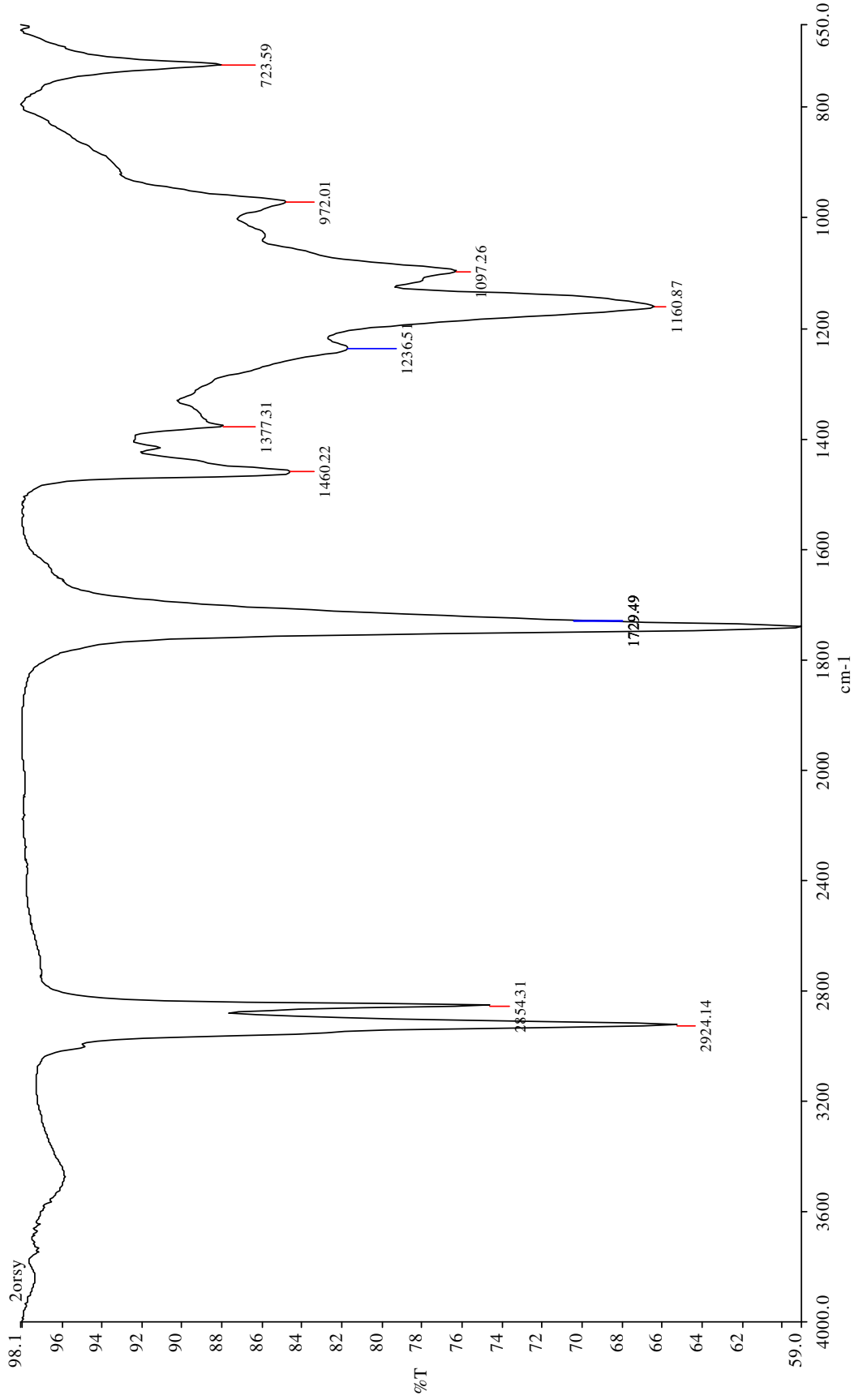
EK AÇIKLAMALAR A
FT-IR ANALİZLERİ



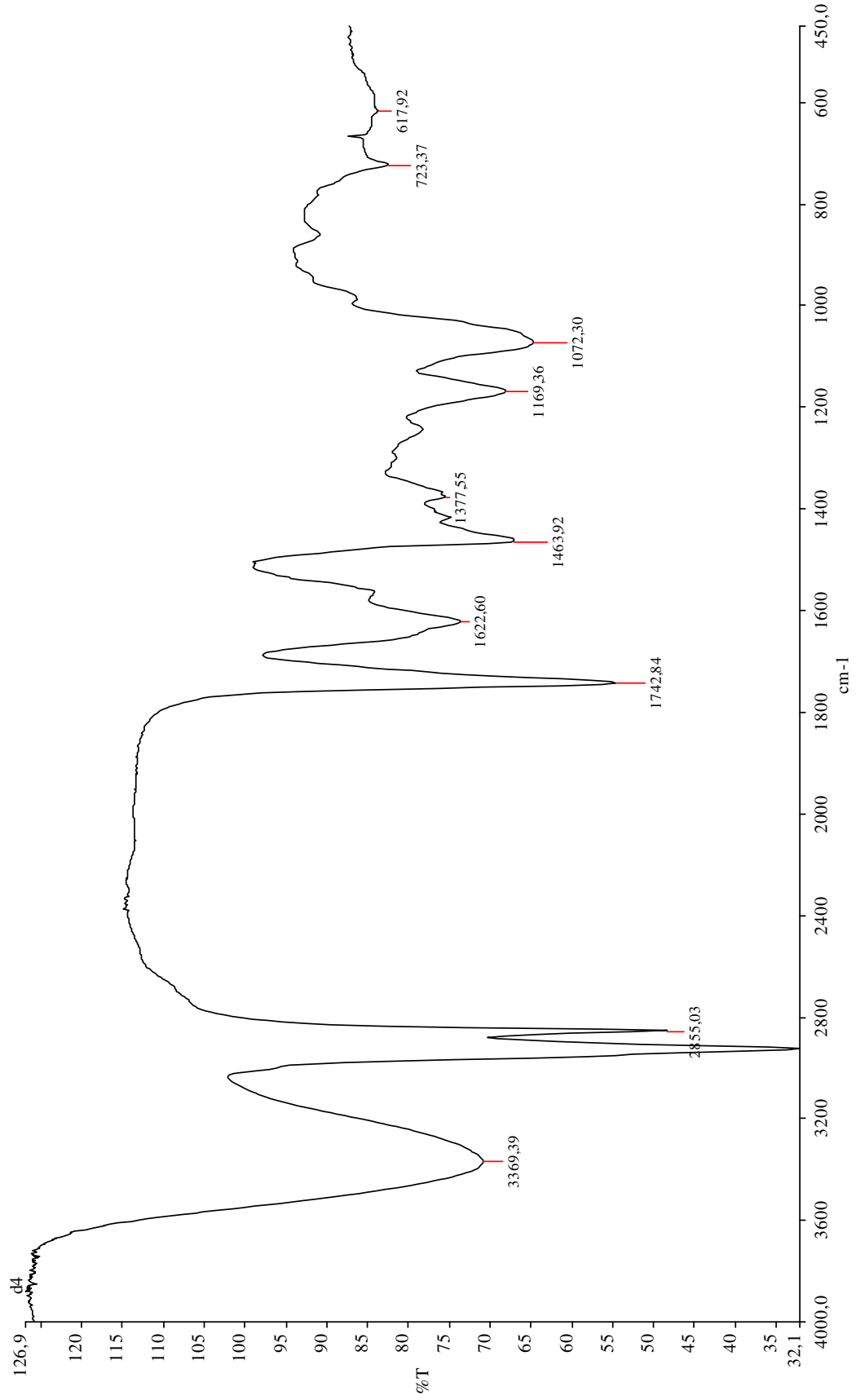
Şekil A.1. 1mm'lik otookside soya yağı FT-IR spektrumu.



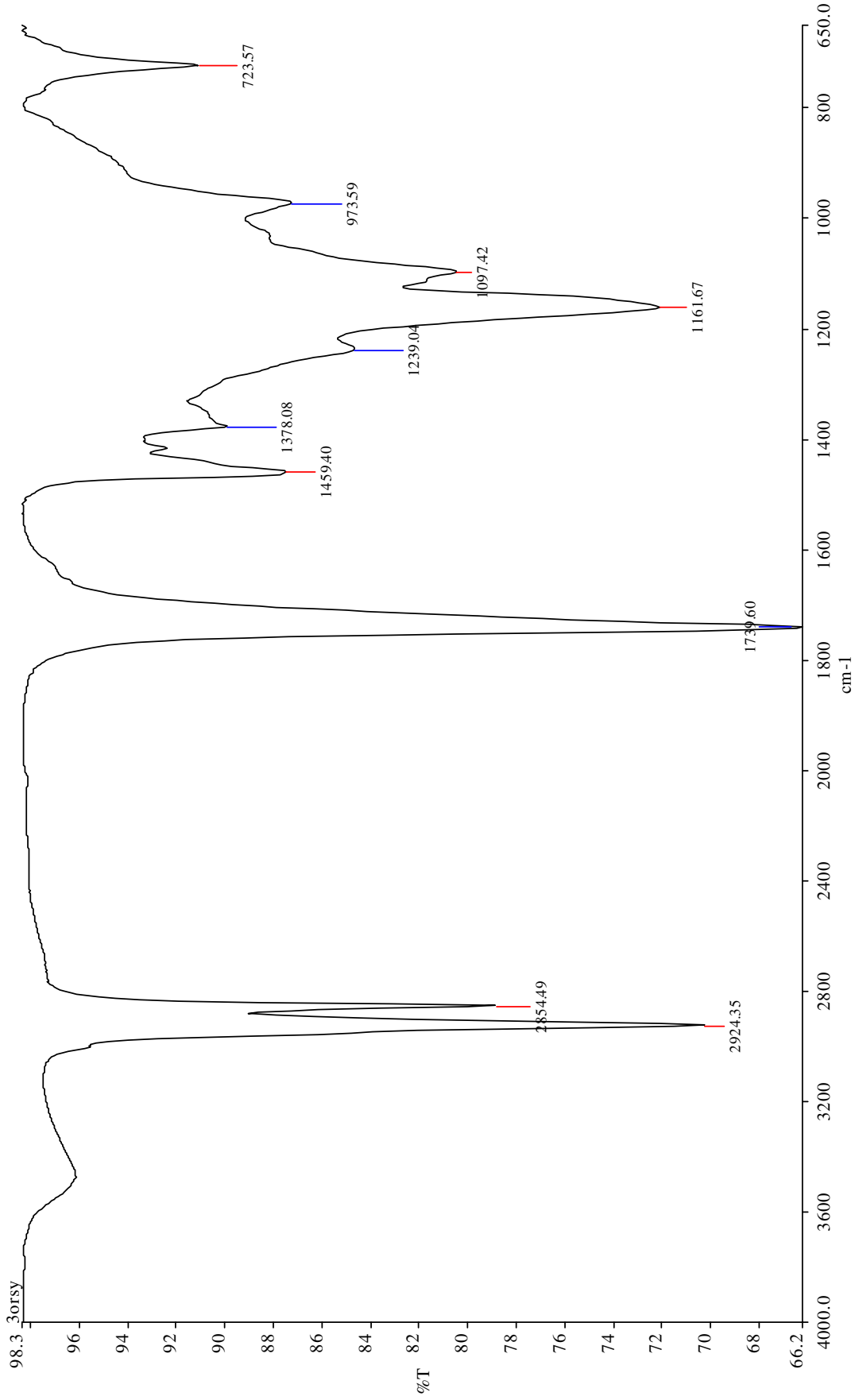
Şekil A.2. Hidroksillenmiş Soya Yağı FT-IR spektrumu (1sy-DEA-s-OH).



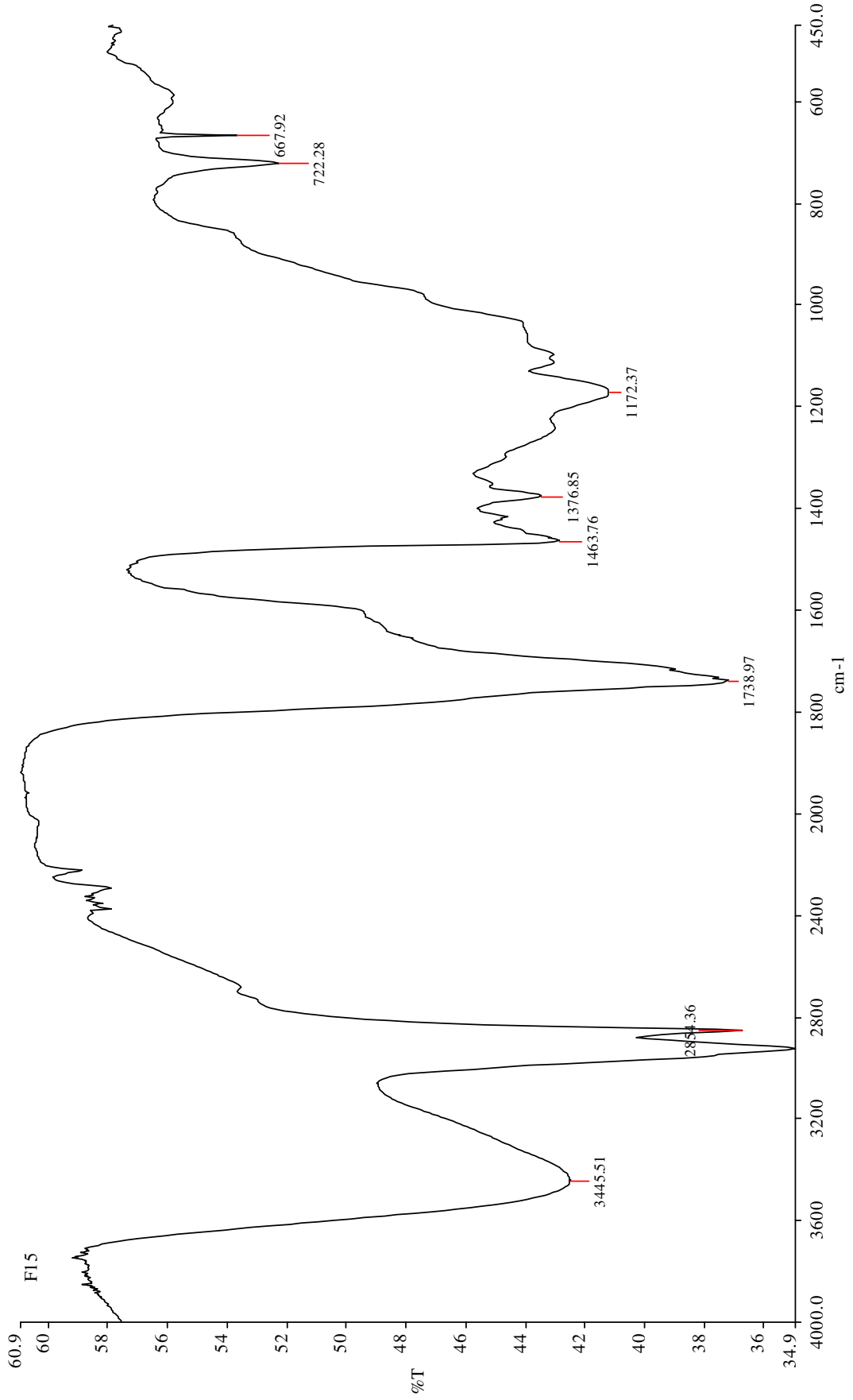
Şekil A.3. 2mm'lik Ootokside Soya Yağı FT-IR spektrumu.



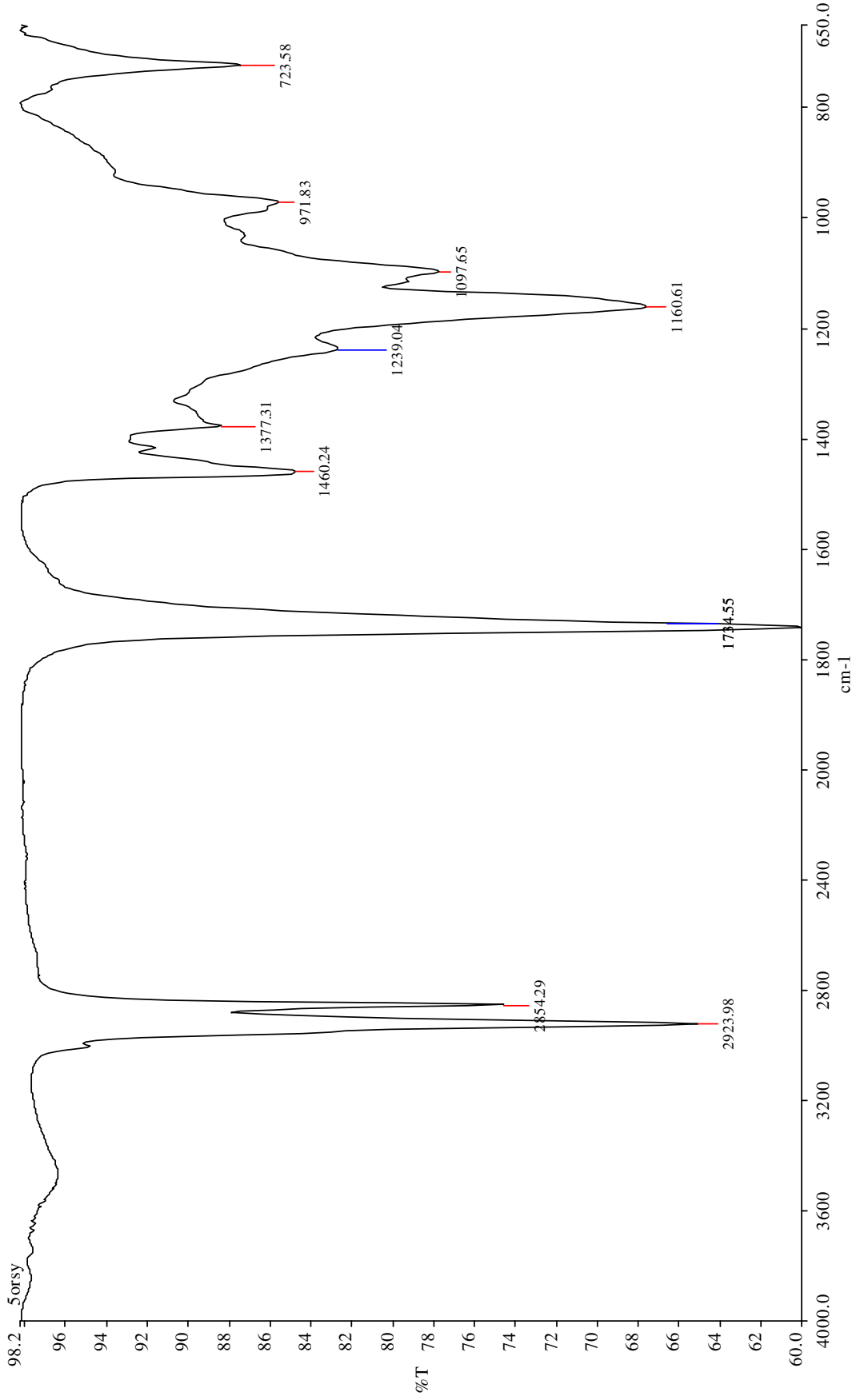
Şekil A.4. Hidroksillenmiş Polimerik Soya Yağı FT-IR spektrumu (2sy-DEA-s-OH).



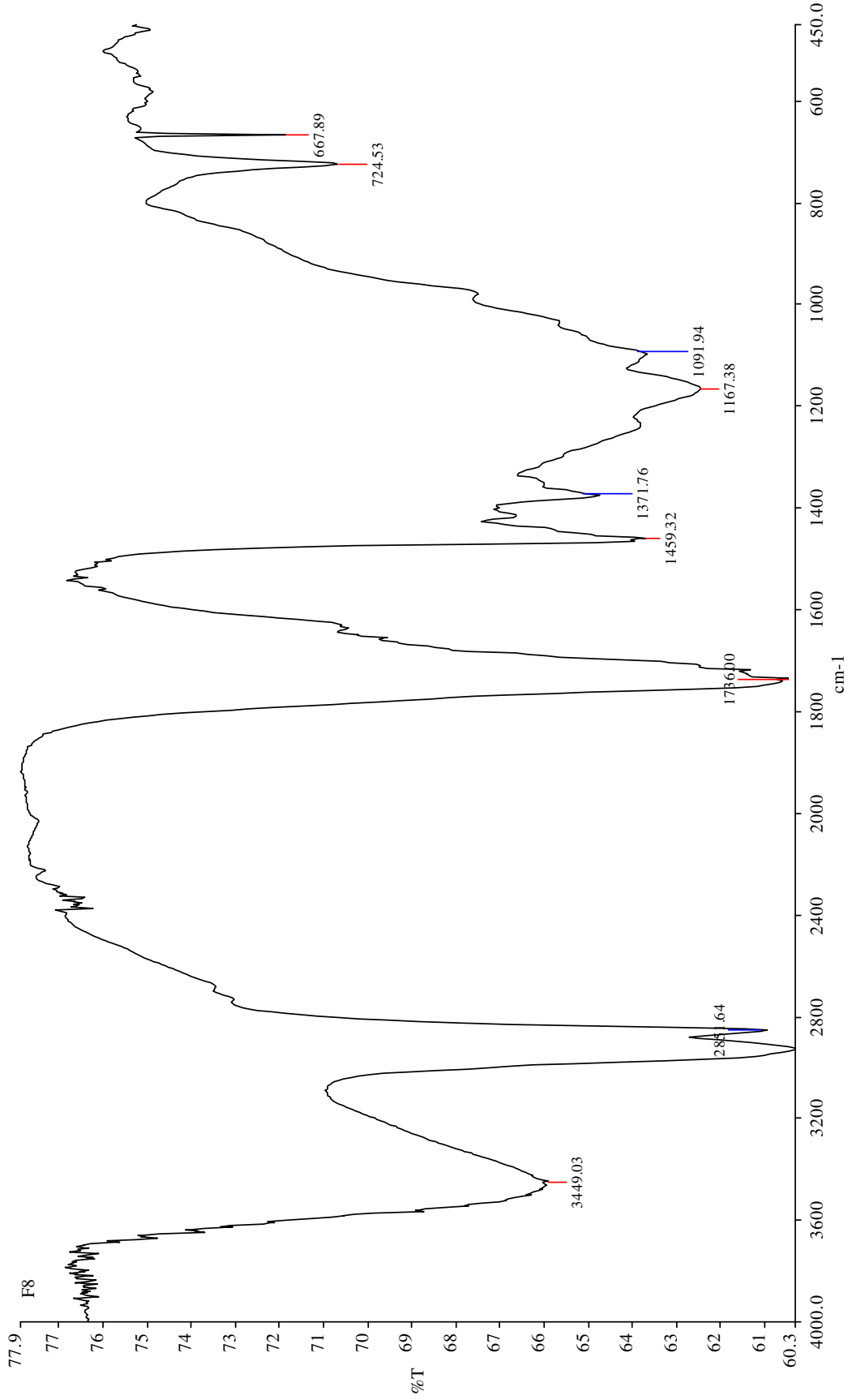
Şekil A.5. 3mm'lik Otookside Soya Yağı FT-IR spektrumu.



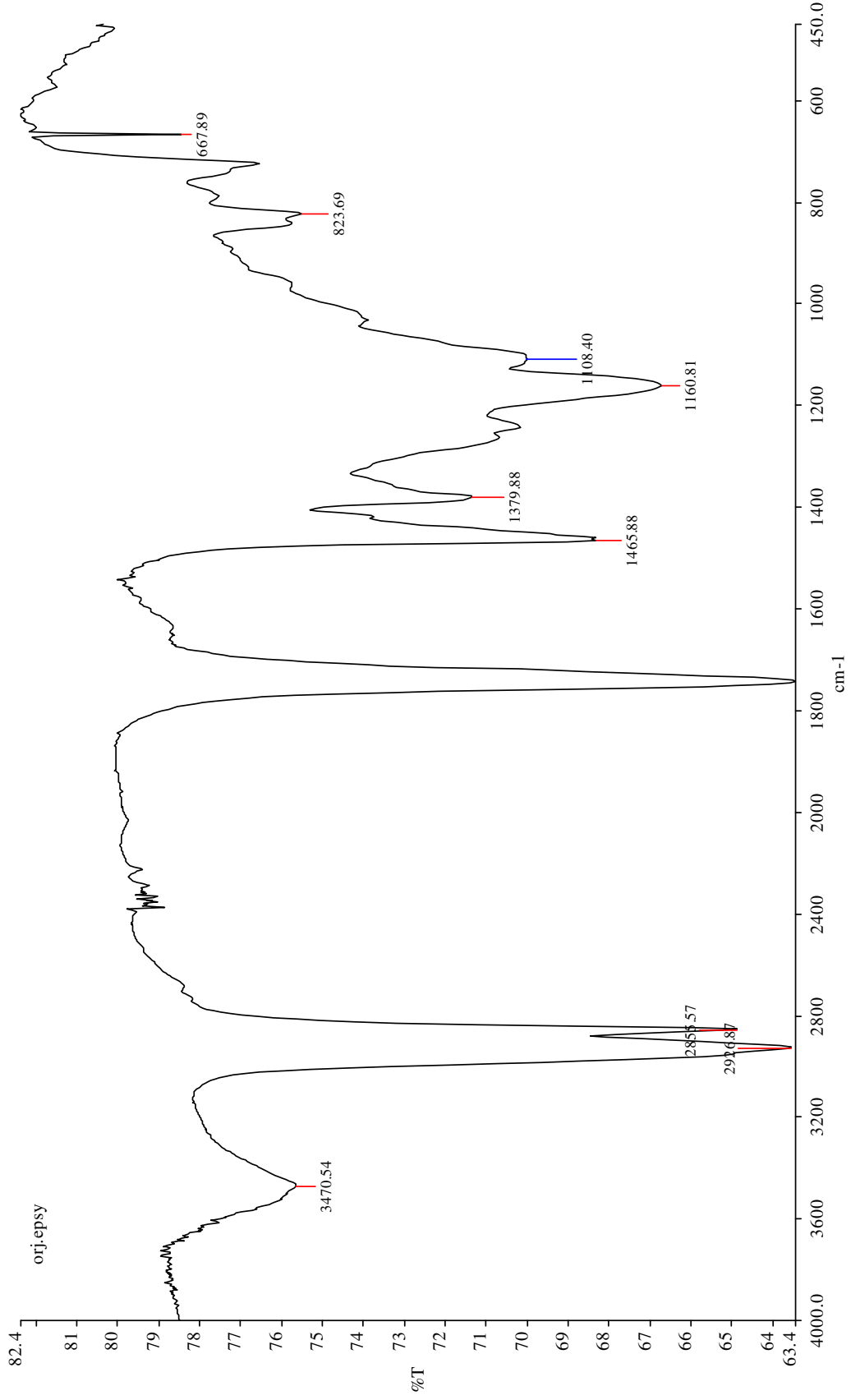
Şekil A.6. Hidroksillenmiş soya yağı FT-IR spektrumu (3sy-Fe-y-OH).



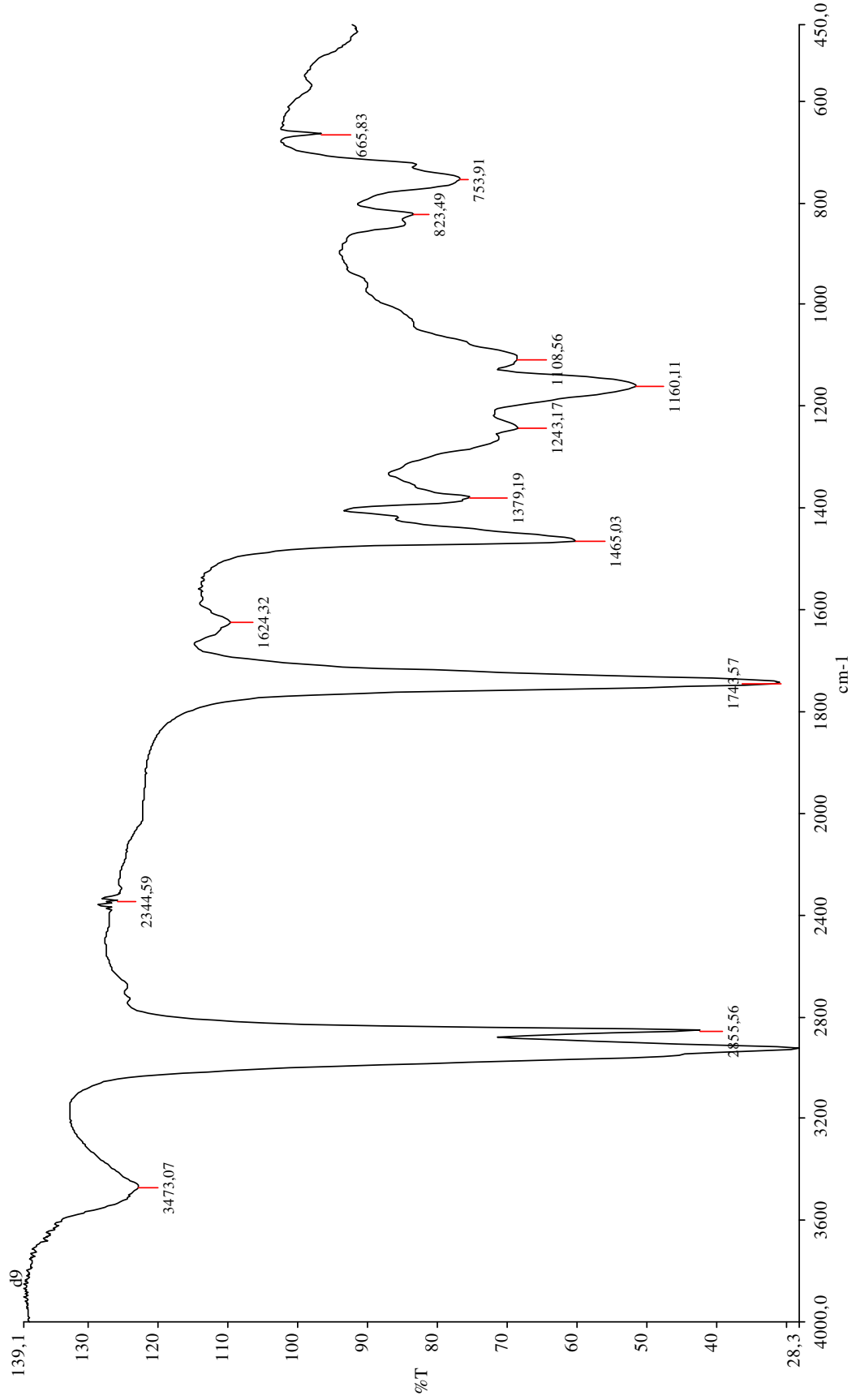
Şekil A.7. 5mm'lik Ootokside soya yağı FT-IR spektrumu.



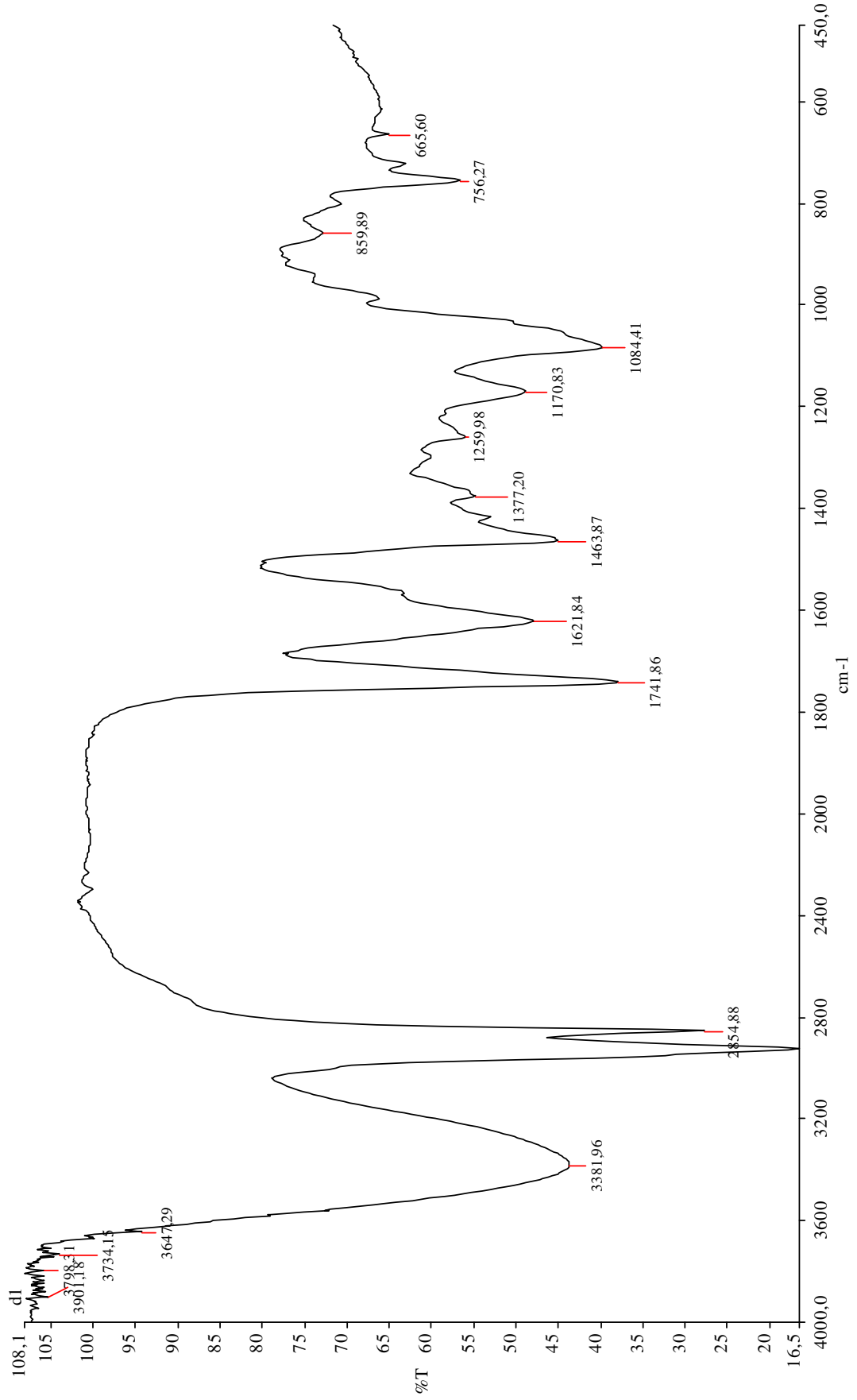
Şekil A.8. Hidroksillenmiş polimerik soya yağı FT-IR spektrumu (5sy-Fe-y-OH).



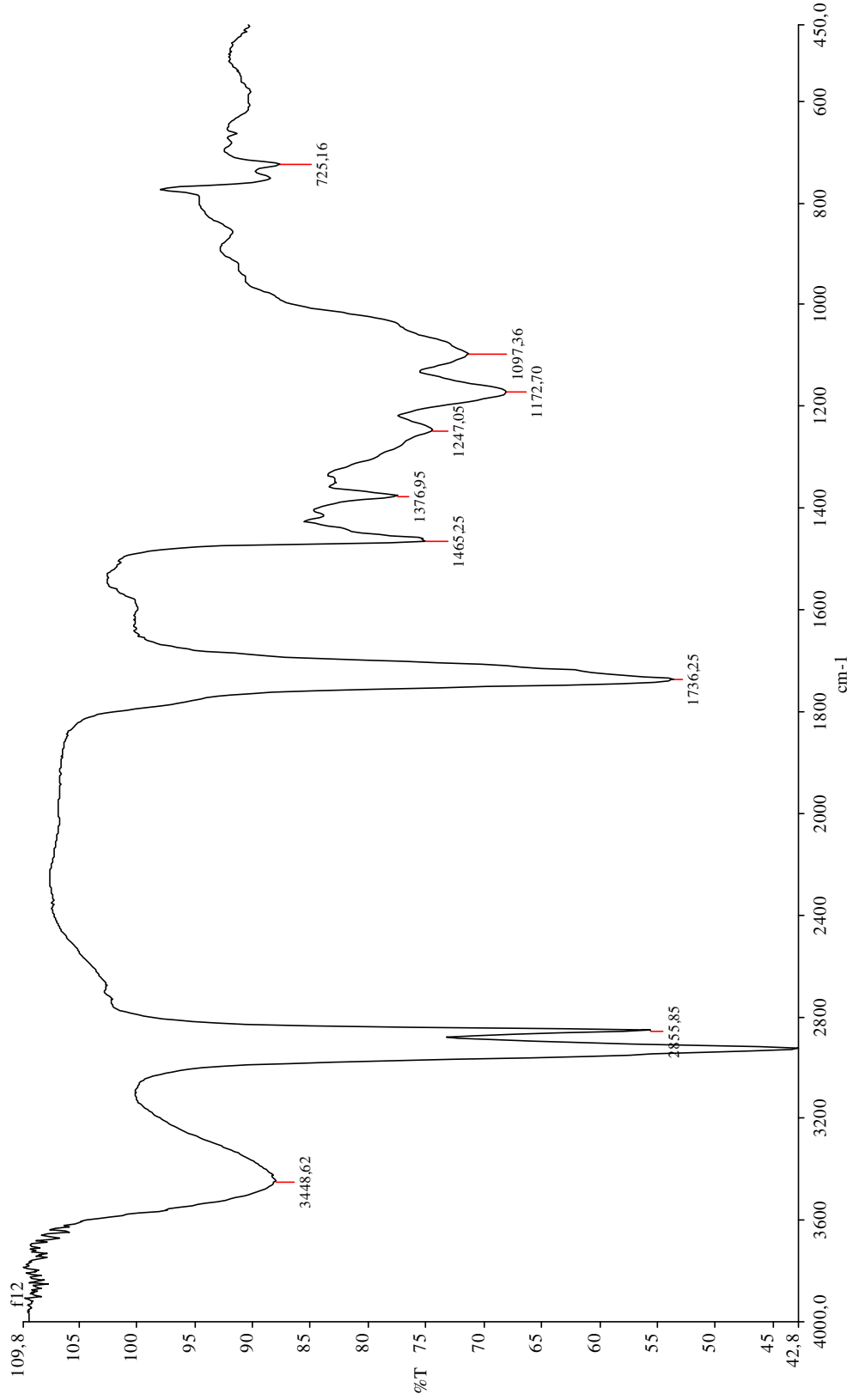
Şekil A.9. Epokside soya yağı FT-IR spektrumu.



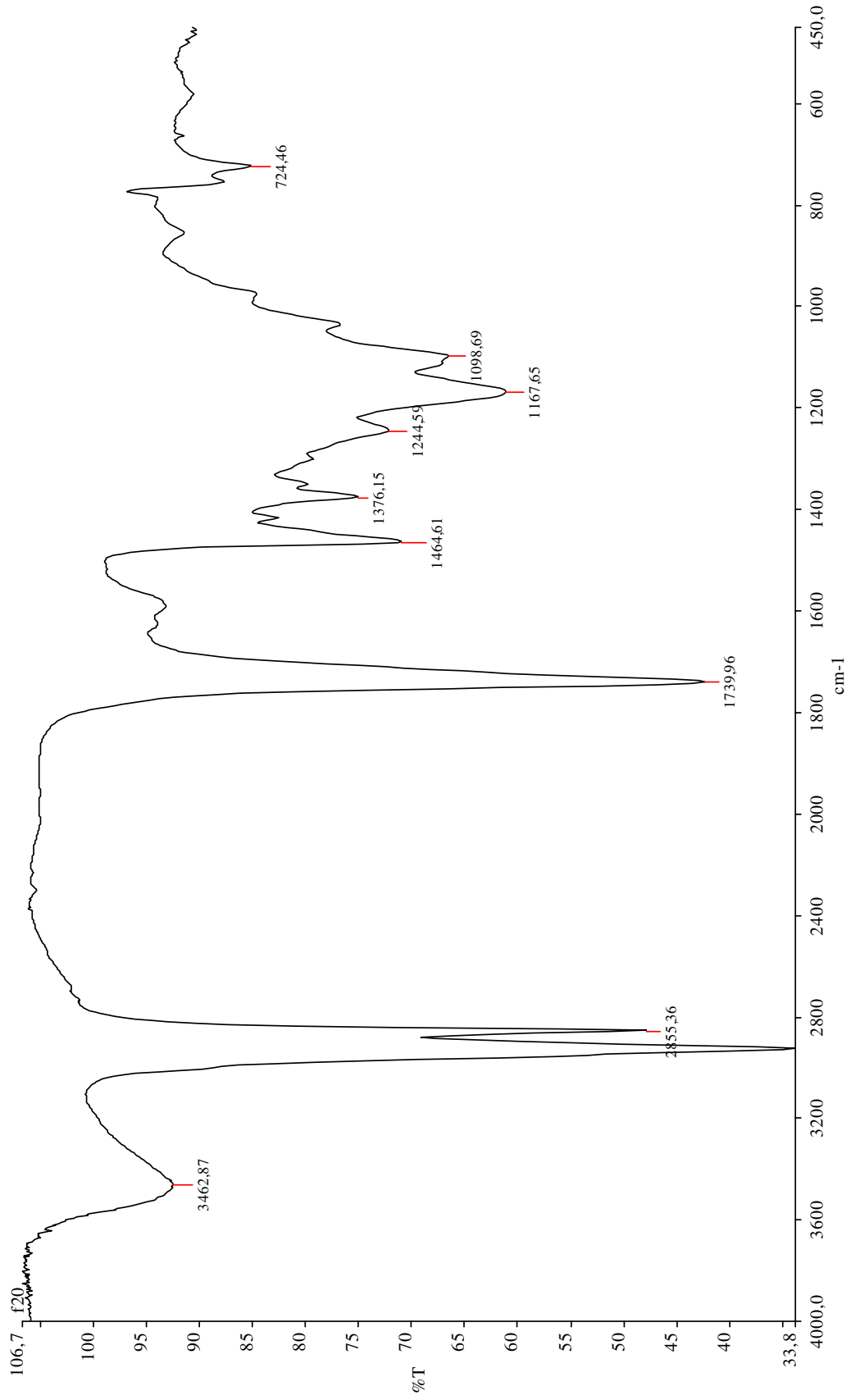
Şekil A.10. Hidroksillenmiş epokside soya yağı FT-IR spektrumu (Epsy-DEA-y-OH).



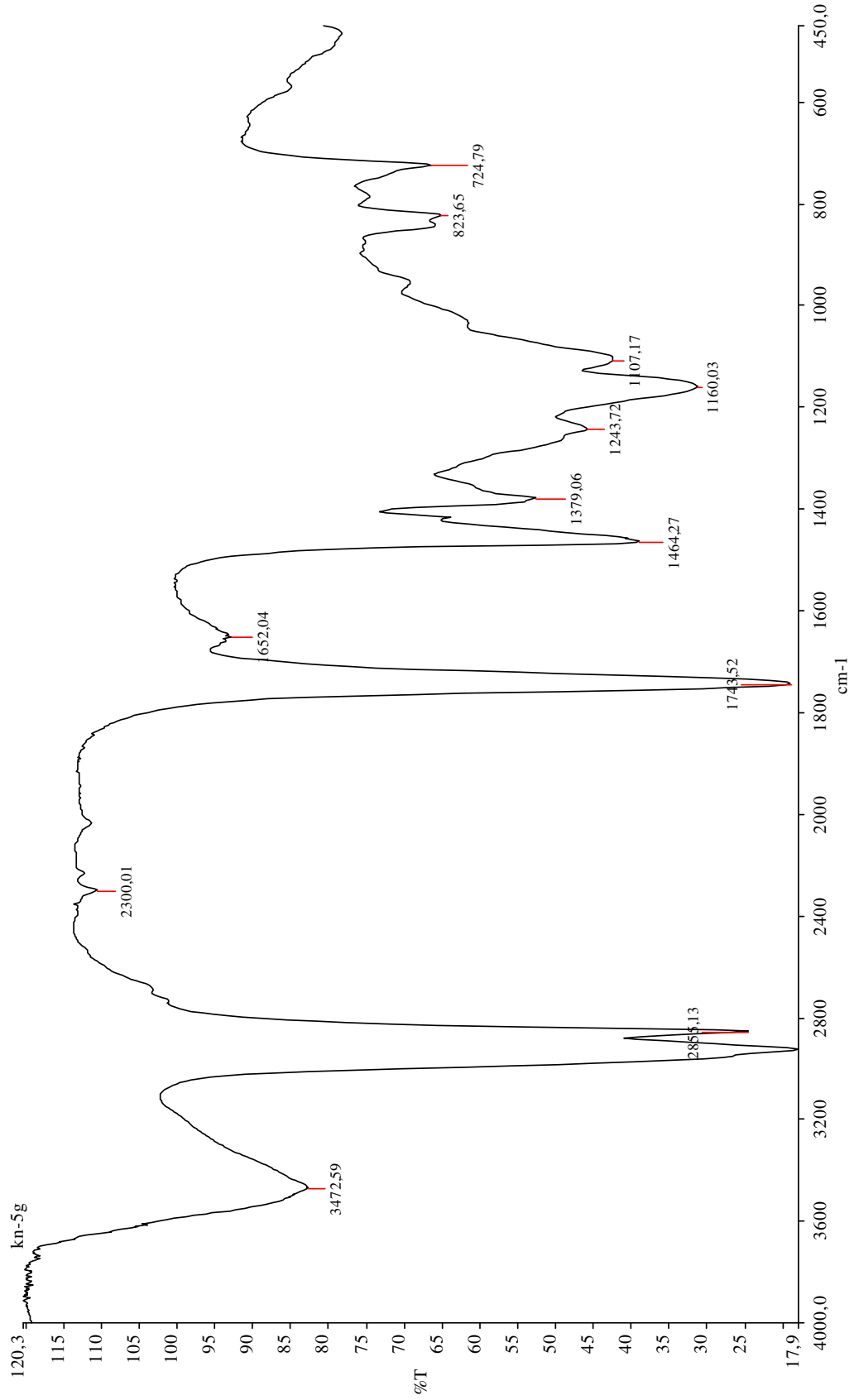
Şekil A.11. Hidroksillenmiş epokside soya yağı FT-IR spektrumu (Epsy-DEA-s-OH).



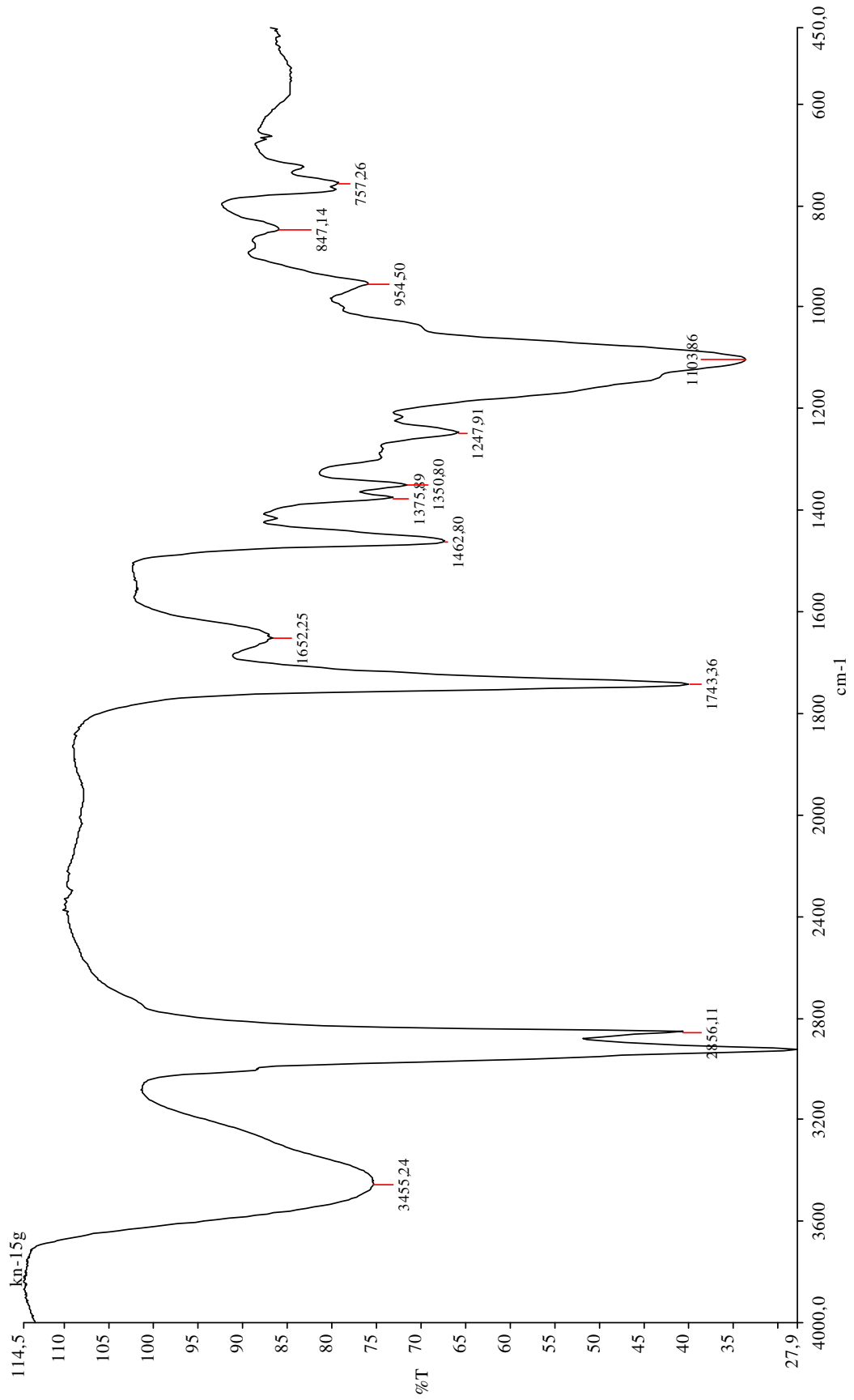
Şekil A.12. Hidroksillenmiş epoksida soya yağı FT-IR spektrumu (epsy-Fe-y-OH).



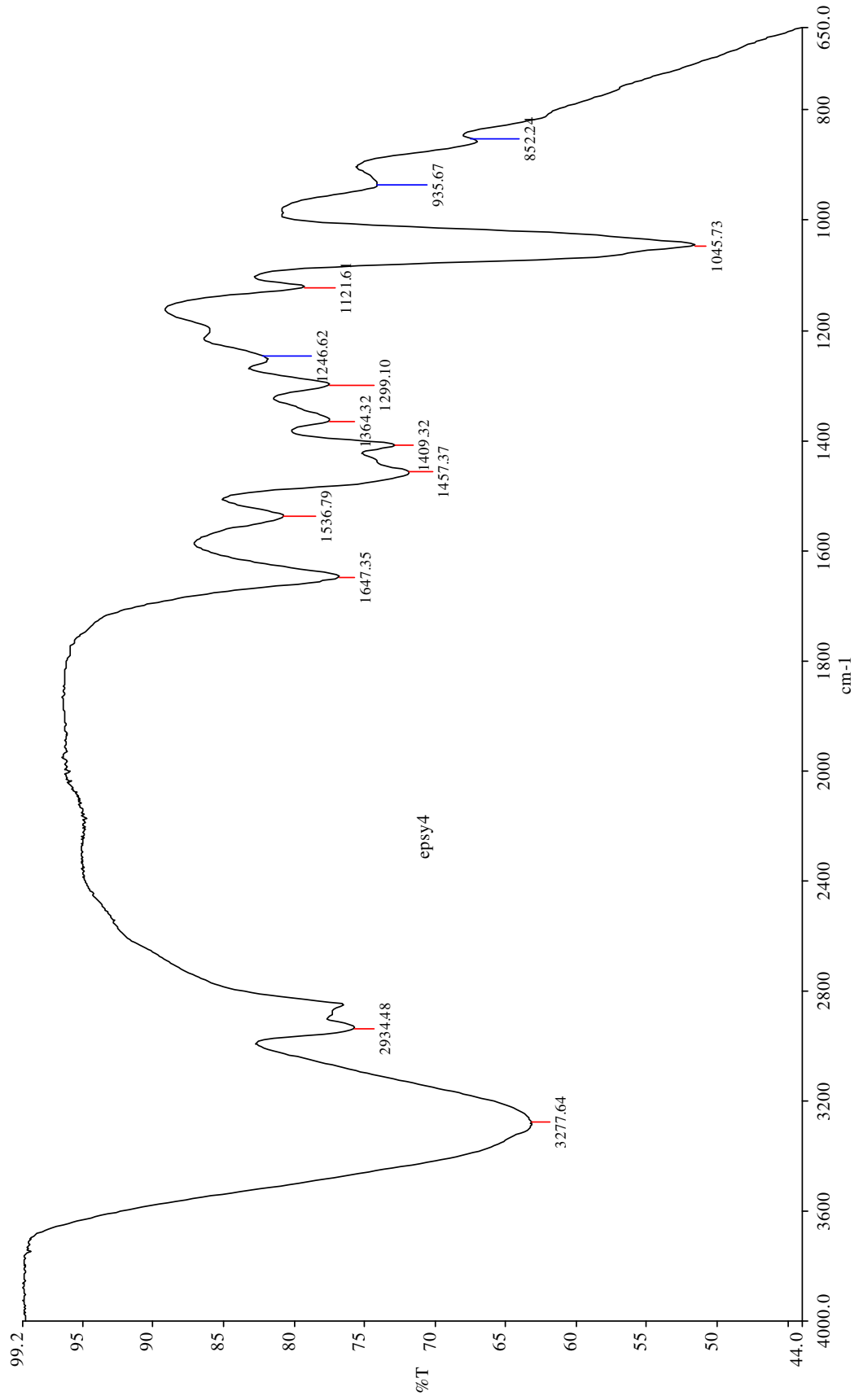
Şekil A.13. Hidroksillenmiş okside alabalık yağı FT-IR spektrumu (Alb-Fe-s-OH).



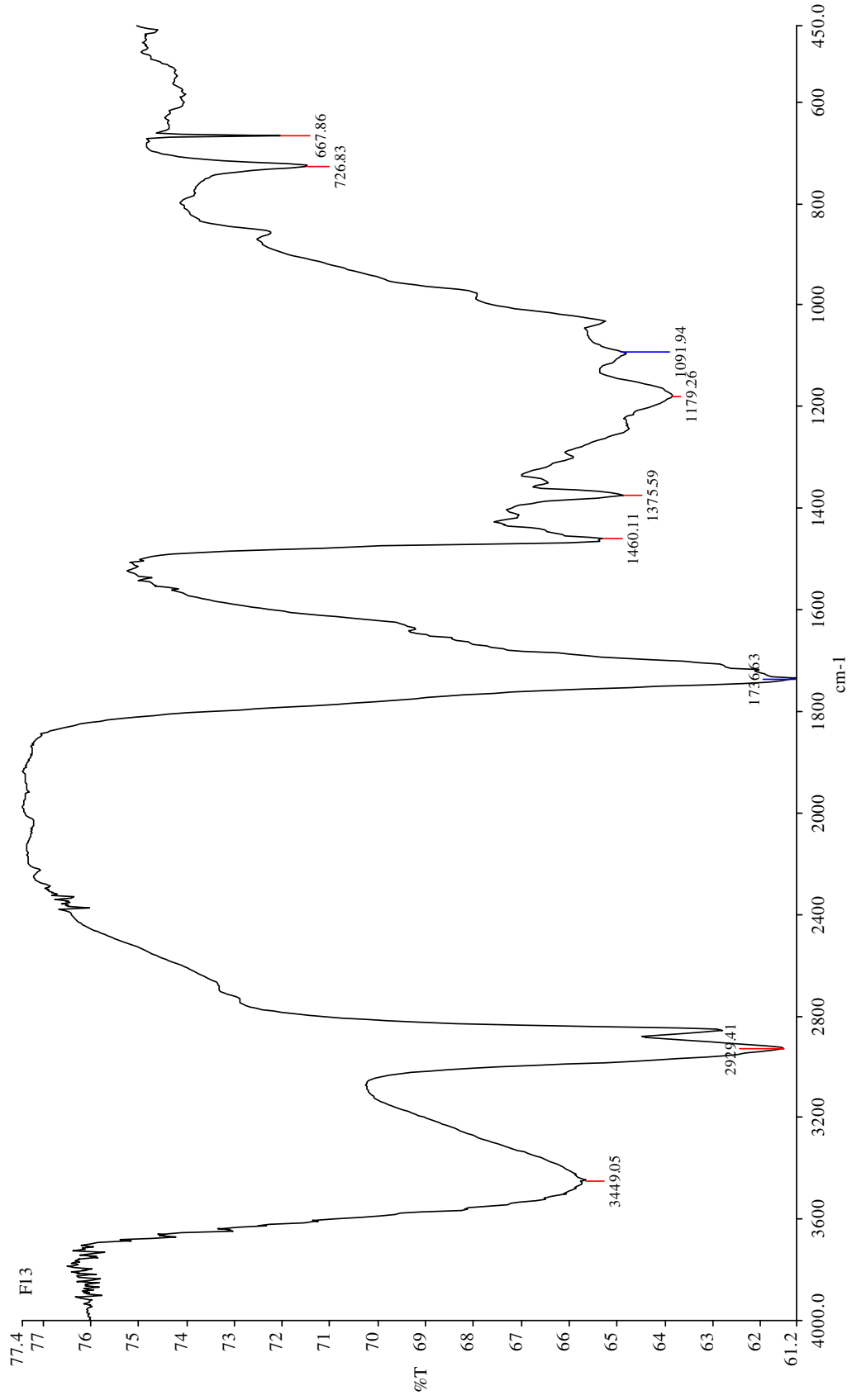
Şekil A.14. Epsy ve PEG / PPG blok kopolimer FT-IR spektrumu (KN2).



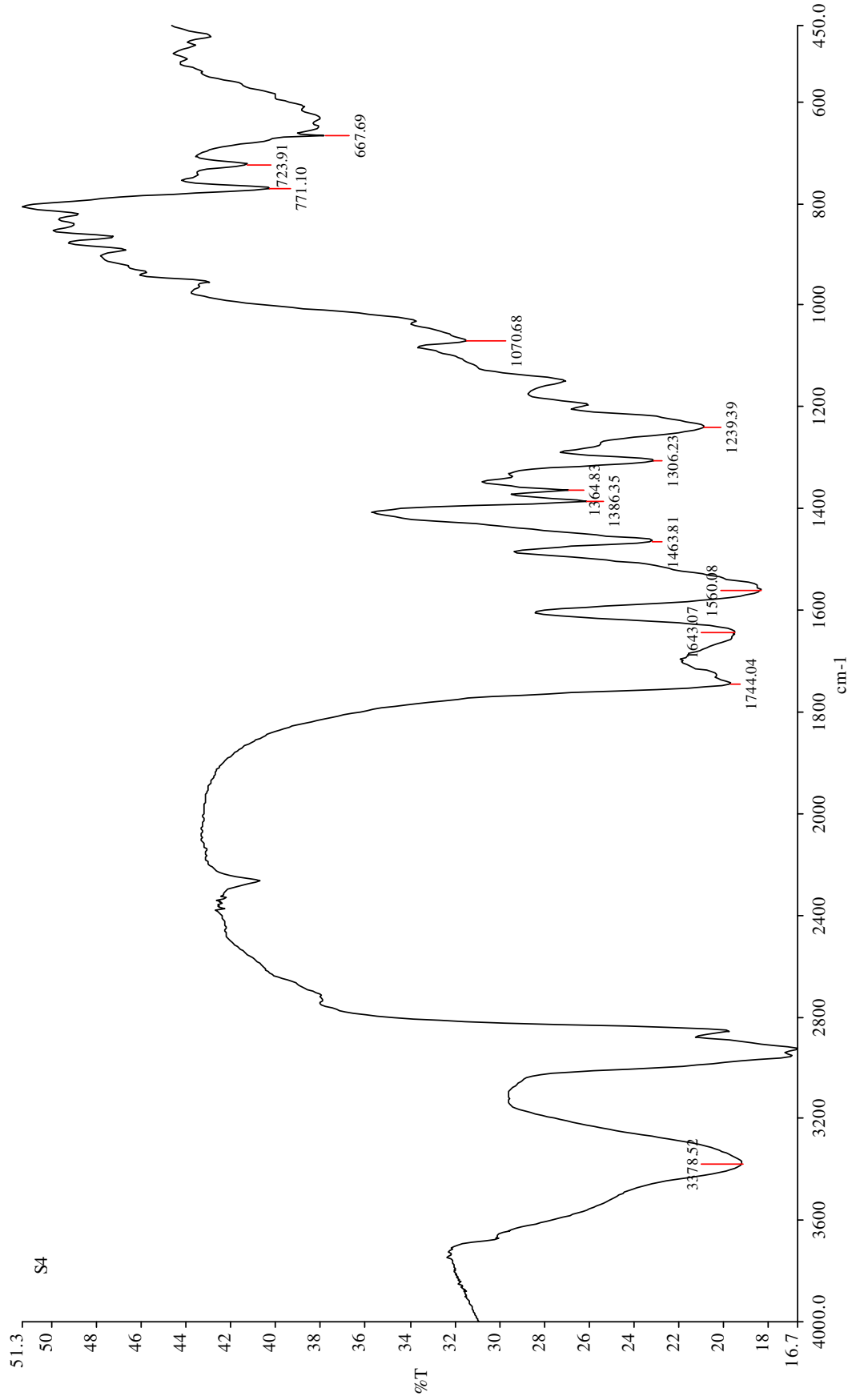
Şekil A.15. Epsy ve PEG / PPG blok kopolimer FT-IR spektrumu (KN3).



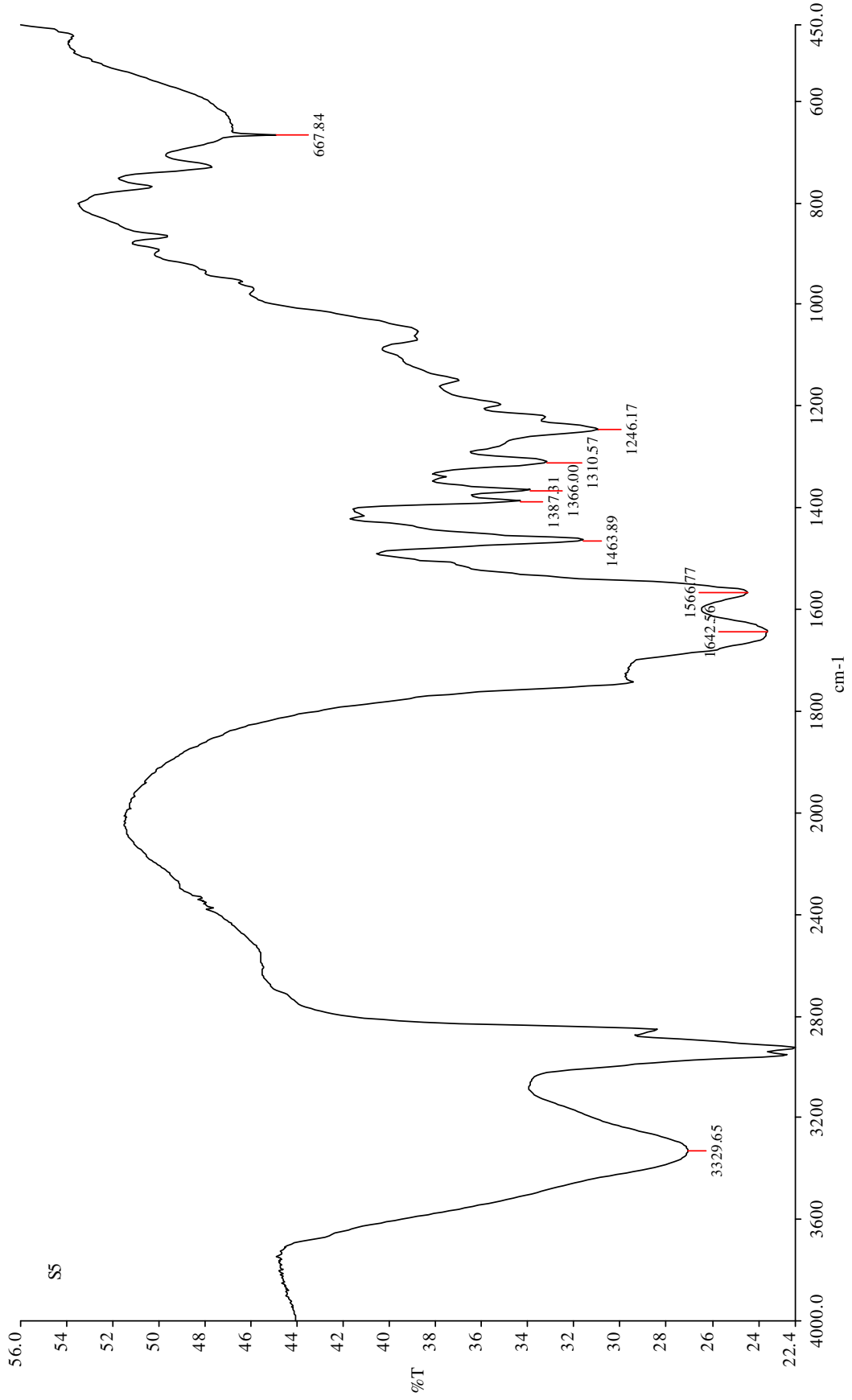
Şekil A.16. Hidroksillenmiş Epoksidede Soya yağı FT-IR spektrumu (epsy-Fe-y-OH).



Şekil A.17. Hidroksillenmiş linoleik asit FT-IR spektrumu (lin-Fe-y-OH).



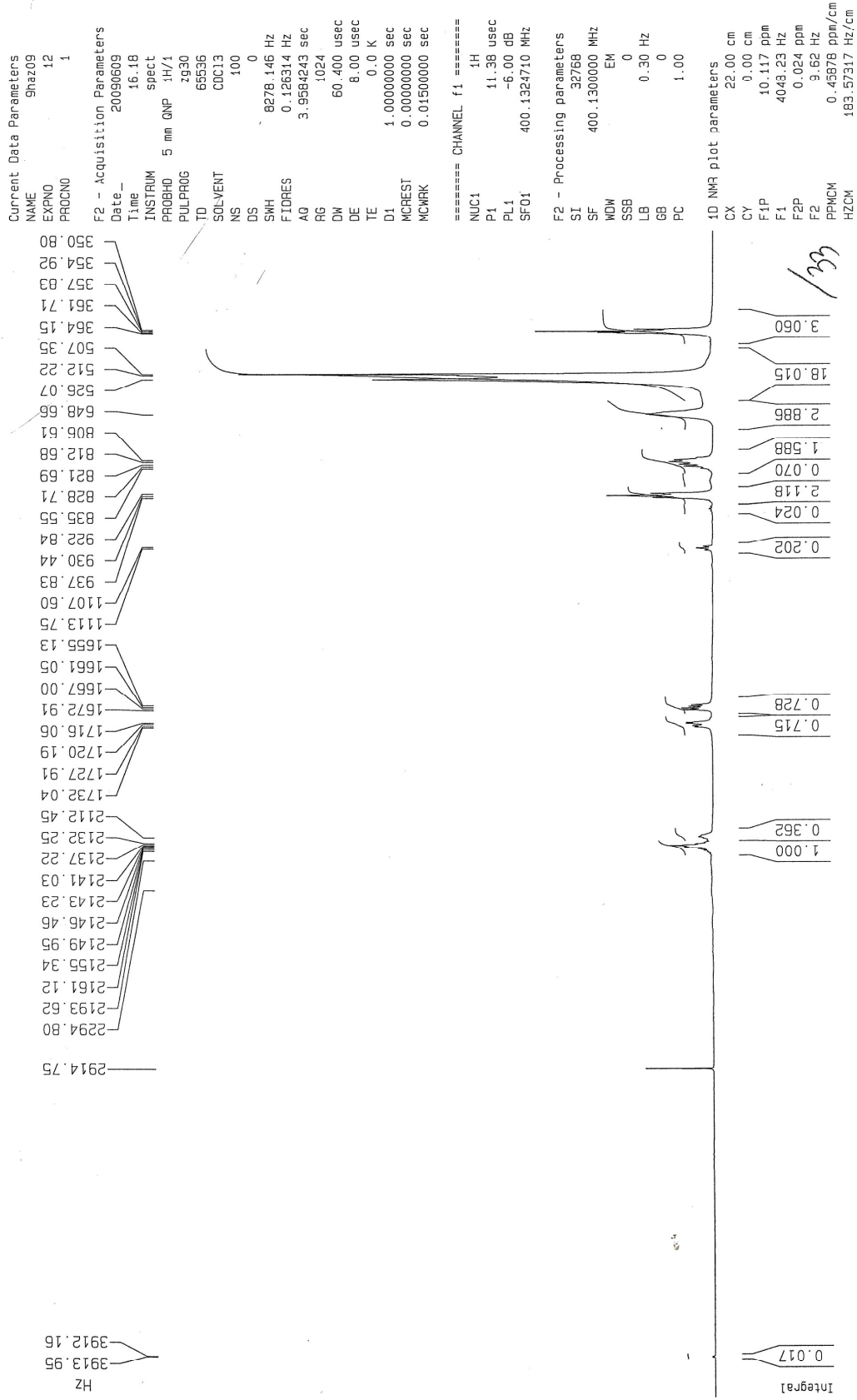
Şekil A.18. Poliüretan polimerinin FT-IR spektrumu (PU1).



Şekil A.19. Poliüretan FT-IR spektrumu(PU2).

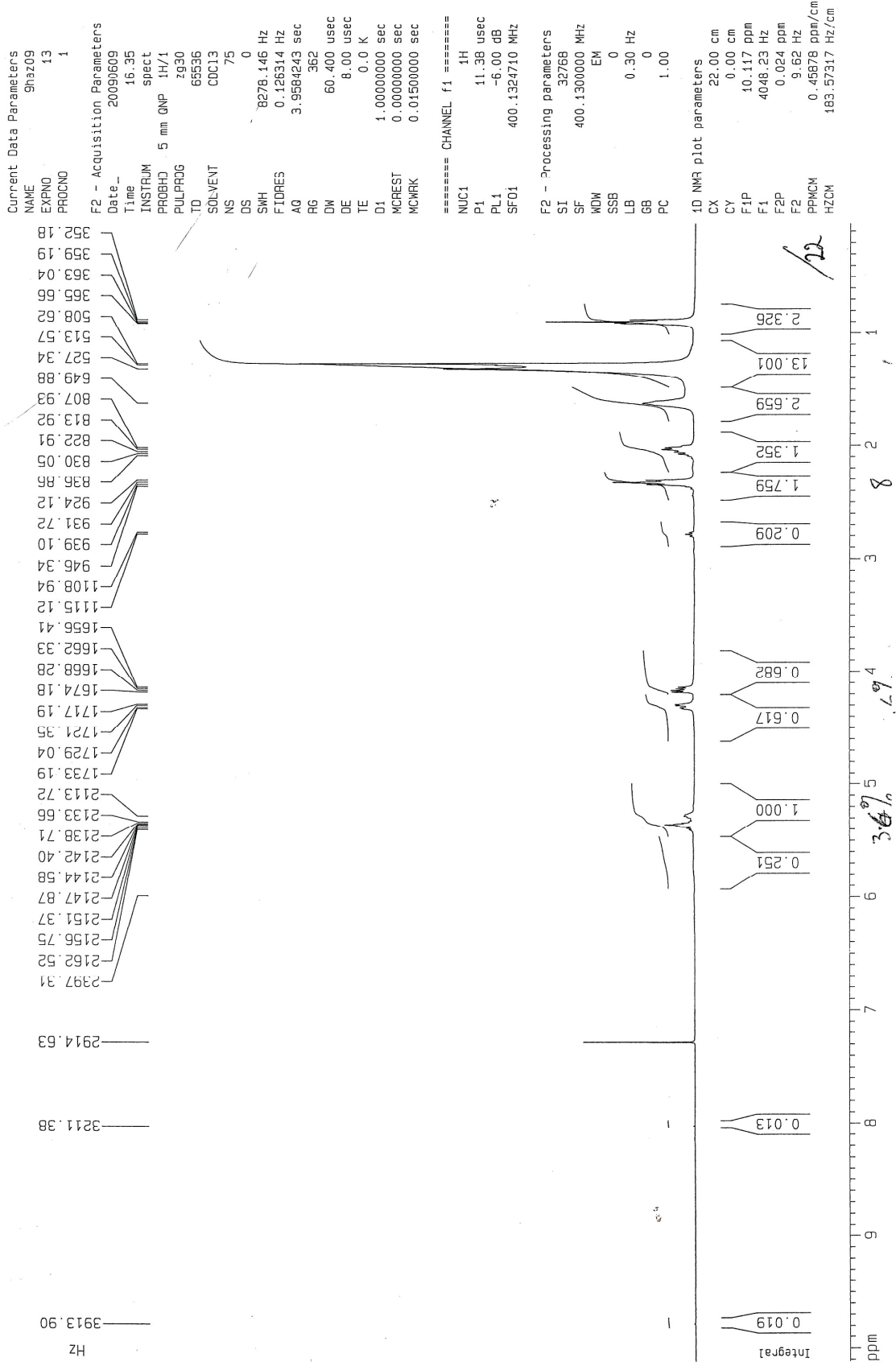
EK AÇIKLAMALAR B
¹H NMR ANALİZLERİ

SY-5



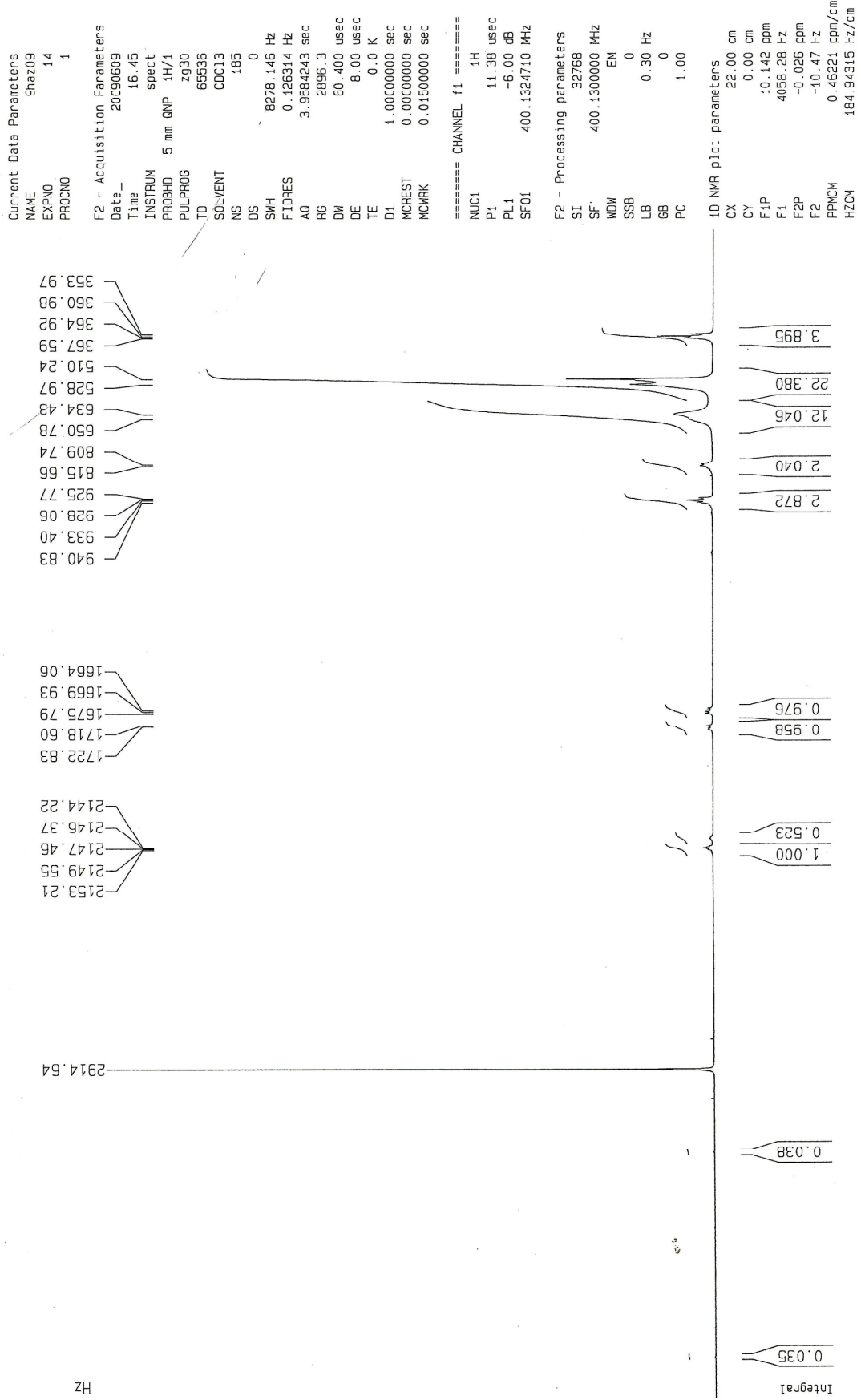
Şekil B.1. Ootokside soya yağı ¹H NMR spektrumu (5 sy-ox).

SY-15



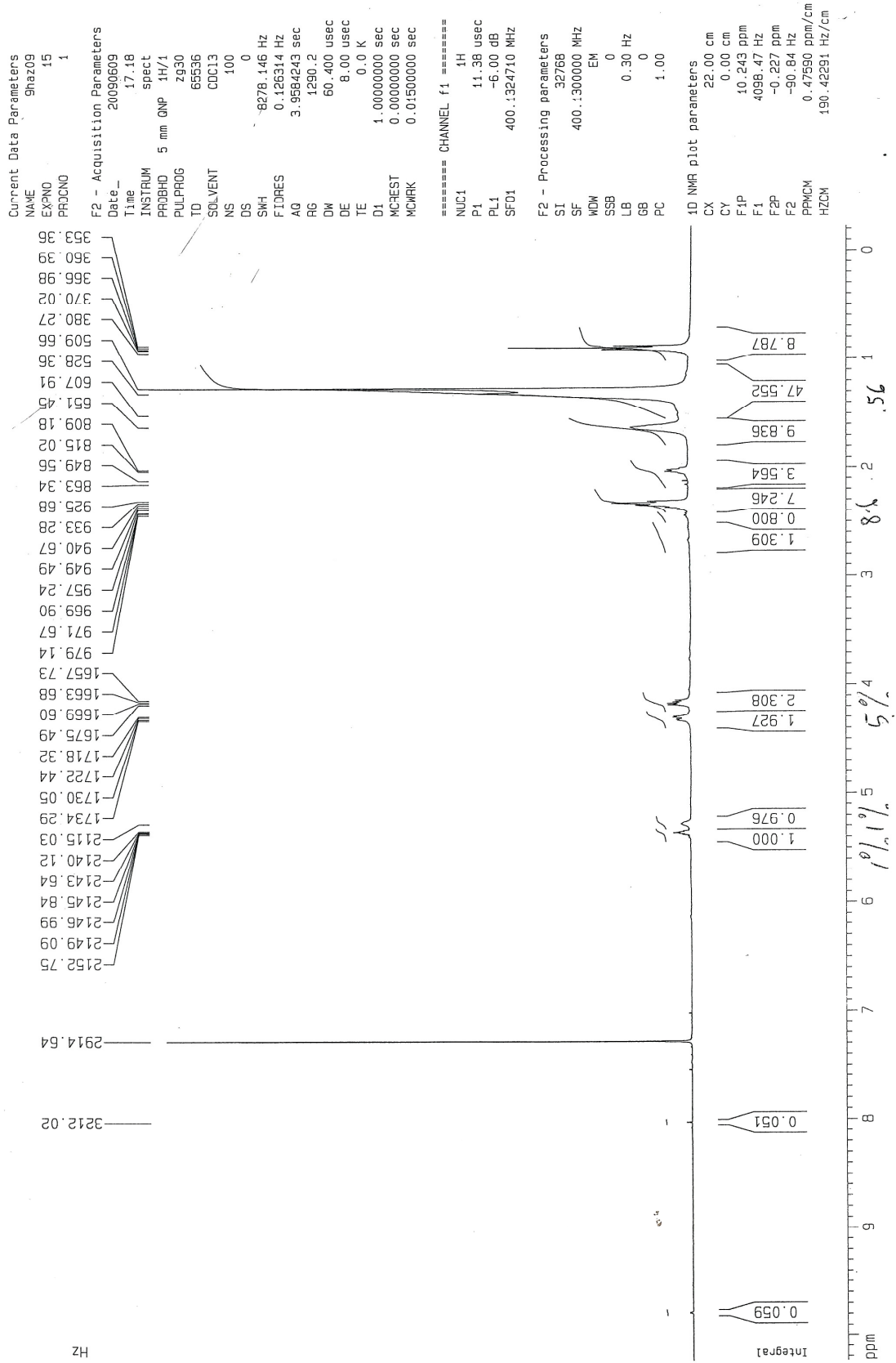
Şekil B.2. Ootokside soya yağı ¹H NMR spektrumu(3 sy-ox).

SY-2

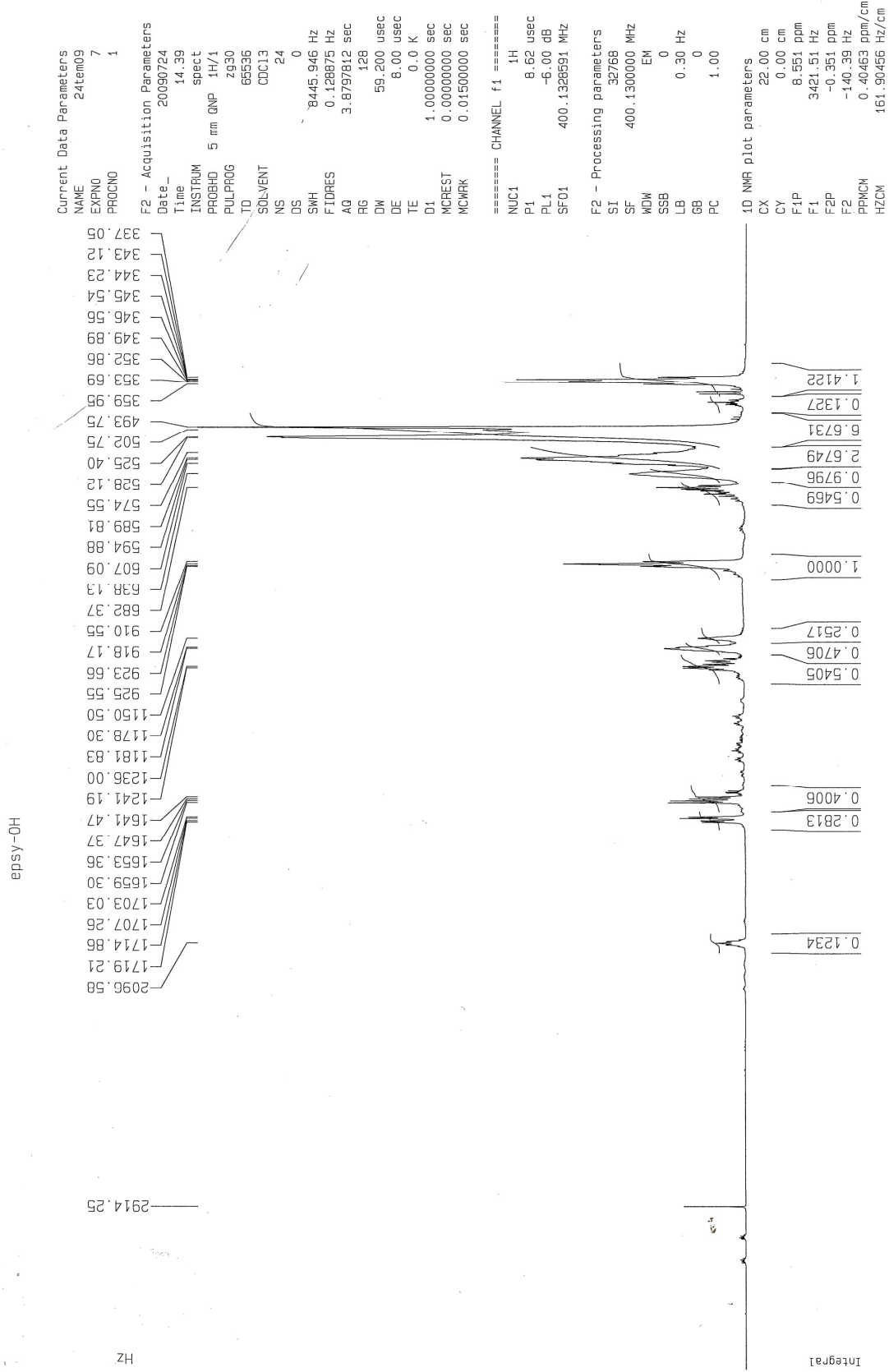


Şekil B.3. Ootokside soya yağı ¹H NMR spektrumu (2 sy-ox).

SY-1

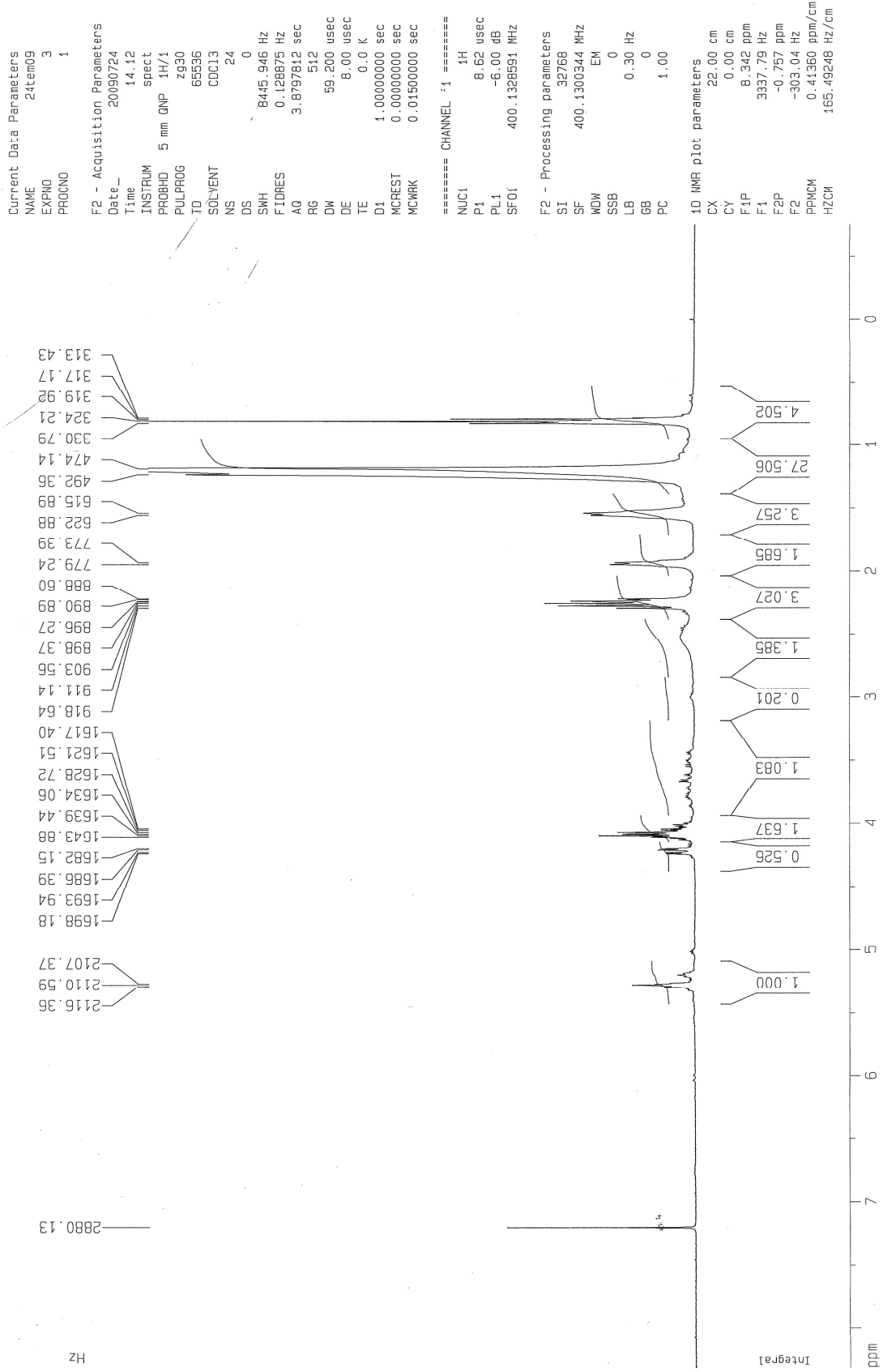


Şekil B.4. Otookside soya yağı ¹H NMR spektrumu (1 sy-ox).



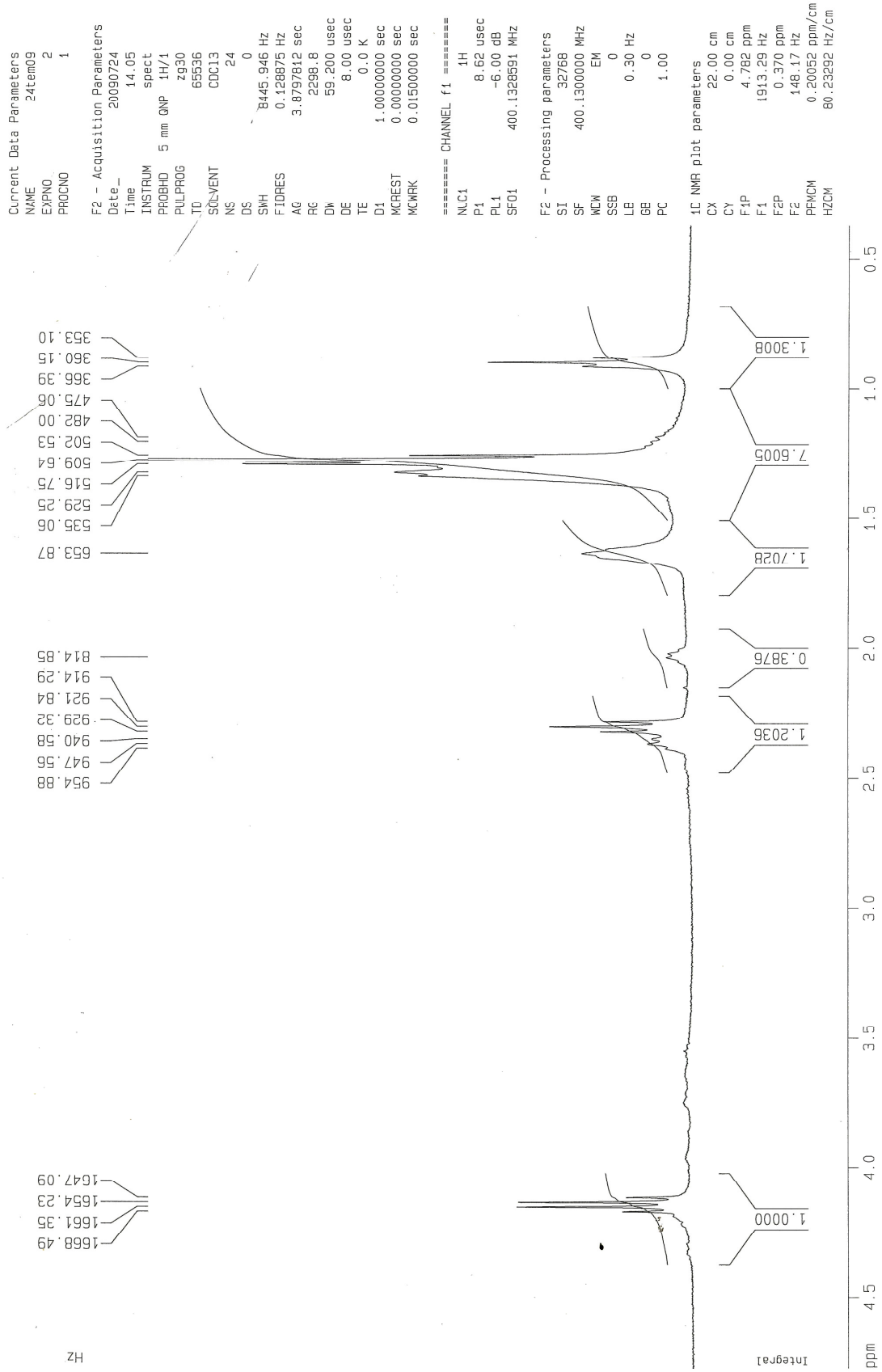
Şekil B.5. Hidroksillenmiş epoksida soya yağı ^1H NMR spektrumu (epsy-Fe-y-OH).

AIBOH-yag



Şekil B.6. Hidroksillenmiş okside alabalık yağı ¹H NMR spektrumu (alb-Fe-y-OH).

Esy0Hfd



Şekil B.7. Hidroksillenmiş polimerik soya yağı ¹H NMR spektrumu (5sy-Fe-y-OH).

ÖZGEÇMİŞ

Sıdıka ÖZBAKAN KARACA 1976 yılında Zonguldak’ ta doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladıktan sonra 1994 yılında Karaelmas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne girdi; 2000 yılında “iyi” derece ile mezun oldu; 2000 yılında başladığı ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı’nda yüksek lisans programına 2003 yılında ara verdi; 2009 yılında tekrar başladığı yüksek lisans programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: İncivez mah.Aydoğmuş sok. no : 7
67100 Zonguldak

Tel: 0372 257 41 00

E-posta: sdk_karaca@yahoo.com