



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**YENİLENEBİLİR TARTARİK ASİT TÜREVİ TARTARİMİDLERİN POLİÜRETAN
SENTEZİNDE MONOMER BİLEŞEN OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEHRA KARA

DANIŞMAN: Doç. Dr. MEHMET ARSLAN

**YALOVA
NİSAN 2025**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

YENİLENEBİLİR TARTARİK ASİT TÜREVİ TARTARİMİDLERİN POLİÜRETAN
SENTEZİNDE MONOMER BİLEŞEN OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEHRA KARA

DANIŞMAN: Doç. Dr. MEHMET ARSLAN

YALOVA
NİSAN 2025

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım “YENİLENEBİLİR TARTARİK ASİT TÜREVİ TARTARİMİDLERİN POLİÜRETAN SENTEZİNDE MONOMER BİLEŞEN OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

İmza

ZEHRA KARA

(Faint watermark text, likely a signature or institutional mark, is visible in the background.)

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Doç. Dr. MEHMET ARSLAN'a teşekkür ederim. Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2023/BAP/001) teşekkür ederim.

NİSAN 2025

ZEHRA KARA



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN.....	i
ÖNSÖZ.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
SİMGELER.....	vi
TABLOLAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	11
1.1. Çalışmanın Önemi	14
1.2. Araştırmanın Katkısı	15
1.3. Akademik Tartışmalar	15
1.4. Hipotez.....	15
1.5. Temel Araştırma Soruları	16
2. DENEYSEL BÖLÜM.....	17
2.1. Malzemeler ve Karakterizasyon	17
2.1.1. Kimyasallar.....	17
2.1.2. Cihazlar.....	17
2.2. Tartarimid Monomerlerinin Sentezi	18
2.3. Monomerlerin Yapısal Analizleri.....	18
2.4. Polimer Sentezi.....	19
2.5. Radikal Tiyol-en Reaksiyonu ile Alken-modifiye Kopolimer P8'in Fonksiyonelleştirilmesi	19
2.6. Furan-modifiye Kopolimer P5'in Diels-Alder Reaksiyonu ile Çapraz Bağlanması.....	19
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	20

4. SONUÇ.....	29
4.1. Karşılaştırmalı Değerlendirme: Biyokaynaklı Tartarik Asit Türevli Poliüretanlar vs. Geleneksel Poliüretanlar	29
4.2. Literatür ile Karşılaştırmalı Sonuçlar	30
4.3. Sanayiye Uyarlanabilirlik ve Endüstriyel Ölçeklendirme	31
4.4. Hammadde Temini ve Sürekliliği	32
4.5. Üretim Süreçlerinin Optimizasyonu.....	32
4.6. Ekonomik Rekabet ve Maliyet Etkinliği	32
4.7. Ürün Kalitesi ve Tutarlılık.....	32
4.8. Çevresel ve Yasal Düzenlemeler.....	32
4.9. Genel Değerlendirme.....	33
4.10. Araştırma Sorularına Yanıtlar	33
4.10.1. Tartarik asit türevli tartarimidlerin diol monomer işlevi ve performansı	33
4.10.2. Fonksiyonel grupların poliüretanların fizikokimyasal, mekanik ve termal özelliklerine etkisi.....	33
4.10.3. Furan ve alken fonksiyonel grupların reaktivitesi ve modifikasyon potansiyeli	33
4.10.4. Yenilenebilir kaynaklı tartarimid bazlı poliüretanların geleneksel fosil kaynaklı sistemlerle karşılaştırılması.....	34
4.10.5. Biyobazlı poliüretanların sürdürülebilirlik ve endüstriyel uygulanabilirlik potansiyeli.....	34
4.11. Deneysel Sonuçların Tartışılması ve Anlamı	34
5. KAYNAKLAR.....	36
6. EKLER.....	41
EK.1: a) ¹ H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P2	41
EK.2: a) ¹ H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P3	42
EK.3: a) ¹ H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P4	43
EK.4: a) ¹ H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P5	44
EK.5: a) ¹ H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P6	45
EK.6: a) ¹ H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P7	46

EK.7: a) ¹ H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P8	47
EK.8 : TI3'ün ¹ H NMR karakterizasyonu	47
7. ÖZGEÇMİŞ.....	48
8. TÜRETİLEN ESERLER.....	48



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

T	: Sıcaklık (°C)
Mn	: Sayı Ortalamasıyla Molekül Ağırlığı (g/mol)
Đ	: Polidispersite İndeksi (birimsiz)
t	: Reaksiyon Süresi (saat)
C	: Monomer Derişimi (mol/L)
ΔT_g	: Cam Geçiş Sıcaklığı Değişimi (°C)
Td	: Termal Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)
G'	: Depolama Modülü (Pa)
G''	: Kayıp Modülü (Pa)
ΔH	: Entalpi Değişimi (J/g)
λ	: Dalga Boyu (nm)

KISALTMALAR

DMF	:Dimetilformamid
DMSO	:Dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
HDI	: Heksametilendiizosiyanat
MDI	: 4,4'-Metilen bis(fenil izosiyanat)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
SEC	: Boyut dışlama kromatografisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
UV	: Ultraviyole ışık

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1 : Polimerizasyon koşullarının optimizasyonu ve elde edilen polimerler.....22

Tablo 2 : Biyokaynaklı tartarik asit türevli poliüretanlar ile geleneksel poliüretanların karşılaştırılması.....30



ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 1 : a) L- tartarik asitten çeşitli tartarimidlerin sentezi; b) Poliüretan sentezi için genel polimerizasyon reaksiyonu.....13
- Şekil 2 : Tartarimid monomerlerinin oluşumu için reaksiyon mekanizması.....21
- Şekil 3 : a) TII ve DII monomerlerinin reaksiyon izleme grafiği, reaksiyon süresinin polimerizasyona etkisini gösteren. b) Polimerlerin temsilci SEC izleri.....23
- Şekil 4 : a) ¹H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P1.....24
- Şekil 5 : a) P1, P2 ve P3 polimerlerin DSC analizi, monomer bileşenlerinin değiştirilmesiyle şekillendirilebilir Tg değerlerini göstermektedir. b) Polimerlerin temsili TGA termogramları.....25
- Şekil 6 : Alken ile aşılınmış P8 polimerinin radikal tiyol-en kovalent modifikasyonu ve fonksiyonelleştirilmiş polimerin ¹H NMR spektrumu.....26
- Şekil 7 : a) Diels-Alder reaksiyonu ile yan zincir furan içeren P5 polimerinin çapraz bağlanması, b) dinamik frekans tarama ölçümleri (depolama modülü G', katı semboller ve kayıp modülü, G'', boş semboller) ve c) çapraz bağlanmış polimerlerin temsili SEM mikrografileri (ölçek çubukları: 5 µm).....27
- Şekil 8 : Diels-Alder aracılığıyla polimer CP1' in ağ çözülmesini temsil eden diyagram.....28

YENİLENEBİLİR TARTARİK ASİT TÜREVİ TARTARİMİDLERİN POLİÜRETAN SENTEZİNDE MONOMER BİLEŞEN OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Fosil yakıtların tükenmesi ve bu kaynakların çevreye olan olumsuz etkileri, sürdürülebilir ve çevre dostu polimer malzemelere olan ilgiyi her geçen gün artırmaktadır. Bu doğrultuda yapılan çalışmada, yenilenebilir kaynaklı tartarik asit türevlerinden elde edilen tartarimid monomerler, diol bileşiklerine çevreci bir alternatif olarak kullanılmış ve bu sayede daha sürdürülebilir özellikler taşıyan yenilikçi poliüretan malzemeler sentezlenmiştir.

Öncelikle, L-tartarik asit ve birincil aminler kullanılarak fonksiyonel tartarimid monomerler başarıyla sentezlenmiş ve NMR, FTIR ile elementel analiz yöntemleriyle doğrulanmıştır. Ardından, bu monomerler MDI ve HDI gibi diizosiyanatlarla kopolimerleştirilerek, yüksek monomer dönüşüm oranlarına sahip poliüretanlar elde edilmiştir. Polimerlerin yapısal ve termal özellikleri, SEC, DSC ve TGA analizleriyle ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Furan ve alken fonksiyonel grupları sayesinde, polimerler radikal tiyol-en ve Diels-Alder bazlı tıklama reaksiyonlarıyla modifiye edilerek üstün mekanik özellikler kazandırılmıştır. Sonuçlar, biyobazlı tartarimidlerin çevre dostu ve dayanıklı poliüretan üretimi için güçlü bir alternatif sunduğunu göstermektedir. Bu çalışma, biyobazlı malzemelerin otomotiv, inşaat ve biyomedikal alanlarında geleceğin sürdürülebilir malzemeleri olarak değerlendirilmesine katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir polimerler, fonksiyonel polimerler, biyokaynaklı poliüretanlar, tartarimid monomerler, tartarik asit türevleri

EVALUATION OF RENEWABLE TARTARIC ACID DERIVED TARTARIMIDES AS MONOMER PRECURSORS IN POLYURETHANE SYNTHESIS

ABSTRACT

The depletion of fossil fuels and the negative effects of these resources on the environment are increasing the interest in sustainable and environmentally friendly polymer materials day by day. In this study, tartarimide monomers obtained from renewable tartaric acid derivatives were used as an environmentally friendly alternative to diol compounds and thus innovative polyurethane materials with more sustainable properties were synthesized.

First of all, functional tartarimide monomers were successfully synthesized using L-tartaric acid and primary amines and confirmed by NMR, FTIR and elemental analysis methods. Then, these monomers were copolymerized with diisocyanates such as MDI and HDI to obtain polyurethanes with high monomer conversion rates. The structural and thermal properties of the polymers were examined in detail by SEC, DSC and TGA analyses.

Thanks to the furan and alkene functional groups, the polymers were modified with radical thiol-ene and Diels-Alder based click reactions and superior mechanical properties were gained. The results show that biobased tartarimide offers a strong alternative for the production of environmentally friendly and durable polyurethane. This study contributes to the evaluation of biobased materials as sustainable materials of the future in the automotive, construction and biomedical fields.

Keywords: Renewable polymers, functional polymers, biosourced polyurethanes, tartarimide monomers, tartaric acid derivatives

1. GİRİŞ

Son yıllarda, fosil yakıt rezervlerinin tükenme riski ve buna bağlı olarak çevresel sorunların giderek artması, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerik malzemelere olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır. Bu bağlamda, poliüretanlar (PU) önemli bir sentetik polimer sınıfı olarak dikkat çekmektedir. Poliüretanların çeşitli uygulamalarda kullanılabilirliği, mekanik ve termal özelliklerinin özelleştirilebilmesinden kaynaklanmaktadır [1].

Poliüretan üretiminde temel bileşenler olarak izosiyanatlar ve polioller kullanılmaktadır. Geleneksel olarak bu hammaddeler petrol bazlı kaynaklardan elde edilmektedir. Ancak, fosil kaynakların sınırlı olması ve çevresel etkiler nedeniyle biyobazlı alternatiflere yönelik yoğun bir araştırma ilgisi ortaya çıkmıştır. Doğal kökenli bileşiklerden elde edilen poliüretanlar hem yenilenebilirlik hem de biyobozunur olma avantajı sağlamaktadır [2,3].

Tartarik asit, doğada yaygın olarak bulunan ve yenilenebilir kaynaklardan kolayca elde edilebilen bir organik asittir. Bu bileşik, diğer yenilenebilir hammaddelere kıyasla çift fonksiyonel grupları sayesinde çeşitli polimerizasyon reaksiyonları için çok yönlü bir yapı sunmaktadır. Tartarik asit türevleri, poliesterler, poli(ester-amid)ler ve poliüretanların sentezinde monomerik bileşenler olarak kullanılmış ve özellikle çapraz bağlı malzemelerin üretiminde etkili sonuçlar vermiştir [4,5].

Biyokökenli poliüretanların üretiminde, tartarik asidin hidroksil gruplarının özelleştirilmesi ile elde edilen diol yapısı, çeşitli kimyasal modifikasyonlara olanak tanımaktadır. Bu sayede, üretilen poliüretanların fizikokimyasal ve termal özellikleri uygulama alanlarına göre özelleştirilebilmektedir. Ek olarak, furan ve alken fonksiyonel grupları içeren tartarik asit türevleri, tıklama kimyası reaksiyonları ve Diels-Alder tabanlı çapraz bağlama teknikleri ile daha karmaşık polimer yapılarının elde edilmesini sağlamaktadır [6].

Bu çalışma, tartarik asit türevlerinin poliüretan sentezindeki önemini vurgulamakta ve yenilenebilir polimerlerin geliştirilmesinde biyobazlı bileşenlerin kullanımına yönelik yeni ufuklar sunmaktadır. Bu kapsamda, literatürde yer alan önceki çalışmalar, biyokimyasal monomerlerin çevre dostu polimer sentezindeki rolüne dikkat çekmekte ve bu alandaki potansiyel ilerlemeleri gözler önüne sermektedir.

Bu çalışmanın amacı, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen tartarik asit türevlerinin poliüretan sentezindeki potansiyel kullanımını incelemektir. Özellikle, biyokimyasal monomerlerin kimyasal modifikasyonlar yoluyla poliüretanların fizikokimyasal ve termal

özelliklerini nasıl özelleştirebileceği araştırılmaktadır. Bu bağlamda, çalışmada hem çevre dostu üretim süreçleri hem de sürdürülebilir polimerlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

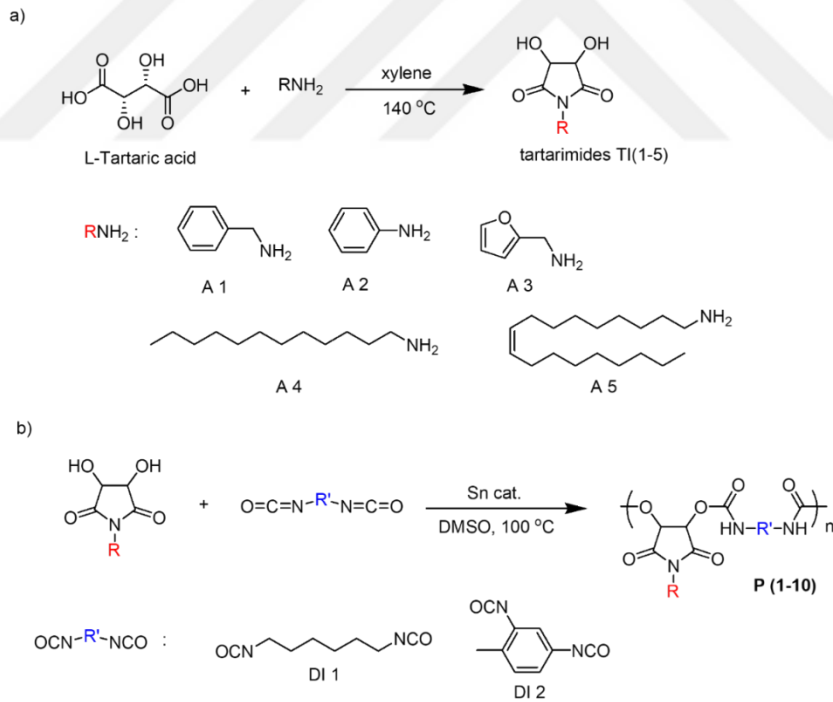
Bakelit'in keşfinden bir asırdan fazla bir süre önce başlayan sentetik polimerler, çok çeşitli uygulamalarda kullanım alanı bulmuştur [7]. Polimer bilimi, polimerlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinden, istenen termal ve mekanik özelliklerin kontrol edilmesine kadar geniş bir yelpazede önemli ilerlemeler kaydetmiş olsa da bu malzemelerin elde edildiği kaynakların çeşitlendirilmesi konusu akademi ve sanayi toplulukları için önemli bir çalışma alanı olarak durmaktadır [8-10]. Geniş bir ölçekte, petrol endüstrisi hala polimerik malzemelerin, özellikle genel plastiklerin üretimi için gereken hammaddelerin ana kaynağıdır [11,12].

Fosil kaynakların tükenmesi ve giderek artan çevresel kaygılar nedeniyle, mevcut fosil kaynakların ötesinde, araştırmacılar doğal kökenli yenilenebilir veya sürdürülebilir yapı taşlarından polimerik malzemeler elde etmeye sürekli bir ilgi göstermektedir [13,14].

Poliüretanlar, çeşitli ticari ürünlerde uygulamaları olan önemli bir sentetik polimer sınıfıdır [15]. Poliüretanlar esas olarak izosiyanat ve alkol grubu içeren öncülerden elde edildiğinden, bu polimerlerin yenilenebilir veya sürdürülebilir üretimi, öncelikle monomerik bileşenler olarak biyobazlı bileşiklerin kullanılmasına dayanır [16]. Doğal maddelerden izosiyanat yapısında bileşenler monomer olarak kullanılabilir de daha genel bir yaklaşım, yenilenebilir poliüretan üretiminde hidroksil grupları içeren doğal türevli bileşiklerin kullanımını içermektedir [17-20]. Karbonhidratlar, lignin, yağlar ve proteinler gibi biyokütle türevli bileşikler, yapısal olarak çeşitli formlara sahip poliüretanların üretimi için yenilenebilir monomerik yapı taşları olarak düşünülebilir [21]. Bu malzemelerin sürdürülebilir ve çevre dostu üretimi için ahşap, çeşitli tarım ürünleri ve algler özellikle önemlidir [22-25].

Tartarik asit, birçok meyvede bulunan ve gıda endüstrisinde fermantasyon süreçleri sırasında büyük miktarlarda yan ürün olarak üretilen bir organik asittir [26]. Gıda, ilaç ve metalürji endüstrilerindeki çeşitli uygulamalarına ek olarak, son zamanlarda tartarik asit ve türevleri, polimerlerin üretimi için biyobazlı yapı taşları olarak incelenmiştir [27]. Örneğin, polimerizasyon yoluyla elde edilen poli(tartarik asit), metal nanoparçacıklarının sentezinde bir indirgen ve kaplama ajanı olarak bildirilmiştir [28]. Tartarik asitin hidroksil gruplarıyla açillendirilmiş/alkillendirilmiş/asetillenmiş türevleri, poliesterler [29,30], poliamidler [31-33] ve poli(ester amid)lerin sentezi için diasit monomerler olarak kullanılmıştır [34-37]. Tartarik asit ayrıca doğal formunda diollerle veya bismaleimitle hidroksil grupları üzerinden polimerize edilerek yapısal olarak çeşitli polimerler elde edilmiştir [38-40].

Bu çalışmada, tartarik asit türevi tartarimidler, poliüretan polimerlerin sentezi için diol yapısında monomerler olarak değerlendirilmiştir (Şekil 1.1). L-tartarik asidin birincil aminlerle reaksiyonundan bir dizi tartarimid elde edilmiş ve ardından ticari olarak temin edilen diizosiyanat monomerleriyle kopolimerize edilmiştir. İlgili tartarimid ve izosiyanat monomerlerinin değiştirilmesiyle, orta ila yüksek monomer dönüşümleriyle yapısal olarak farklı poliüretan polimerler sentezlenmiştir. Monomer yapılarına bağlı olarak kopolimerler, ayarlanabilir fizikokimyasal ve termal özellikler sergilemiştir. Aromatik ve alifatik türevlerin yanı sıra, polimer sentezinde polimerizasyon sonrası modifikasyon reaksiyonlarına olanak tanımak için furan ve alken fonksiyonel grupları içeren tartarimidler kullanılmıştır. Alken yan zincir fonksiyonlu poliüretanlar, radikal tiyol-en reaksiyonu yoluyla verimli bir şekilde işlevselleştirilirken, furan grubu içeren polimerler çapraz bağlı malzemeler elde etmek için Diels-Alder tabanlı çapraz bağlama reaksiyonlarında değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sunulan çalışma, yenilenebilir polimerik malzemelerin üretiminde biyobazlı bir organik bileşiğin kullanımına yeni fırsatlar sunabilir.



Şekil 1 : a) L- tartarik asitten çeşitli tartarimidlerin sentezi; b) Poliüretan sentezi için genel polimerizasyon reaksiyonu

1.1. Çalışmanın Önemi

Polimer bilimi ve malzeme mühendisliği alanında sürdürülebilirlik odaklı çalışmalar, son yıllarda büyük bir ivme kazanmıştır. Özellikle poliüretanlar gibi yaygın olarak kullanılan polimerlerin üretiminde biyokökenli monomerlerin değerlendirilmesi hem çevresel etkileri azaltmak hem de fosil yakıt bağımlılığını en aza indirmek açısından kritik bir araştırma alanıdır. Yenilenebilir kaynaklardan türetilen dioller, poliüretanların mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmekle kalmayıp aynı zamanda biyobozunurluk ve fonksiyonellik açısından da önemli avantajlar sunmaktadır.

Bu çalışma, tartarik asit türevlerinden elde edilen tartarimidlerin diol monomerleri olarak poliüretan sentezinde kullanılabilirliğini inceleyerek, biyobazlı malzemeler konusundaki literatüre önemli bir katkı sunmaktadır. Tartarik asit, doğada bol miktarda bulunan bir bileşik olup hem hidroksil hem de karboksil grupları sayesinde çeşitli kimyasal modifikasyonlara açıktır. Ancak, poliüretan sentezinde doğrudan tartarik asit türevlerinin kullanımı üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır. Bu araştırma, özellikle fonksiyonelleştirilmiş tartarimidlerin poliüretan yapıları üzerindeki etkilerini ortaya koyarak, yenilenebilir polimer tasarımına yönelik yeni bakış açıları sunmayı amaçlamaktadır.

Geleneksel poliüretan üretiminde kullanılan izosiyanat ve diol kombinasyonları, malzemenin son özelliklerini doğrudan belirlemektedir. Bu kapsamda, furan ve alken fonksiyonel grupları taşıyan tartarimidlerin kullanımı, poliüretanların post-polimerizasyon modifikasyonuna olanak tanımakta ve malzemelerin fonksiyonel hale getirilmesini sağlamaktadır. Bu tür modifikasyonların, poliüretan bazlı kaplamalar, biyomedikal malzemeler ve esnek ambalajlar gibi geniş bir uygulama yelpazesinde kullanım potansiyeli bulunmaktadır.

Ayrıca, biyobazlı monomerlerin endüstriyel ölçekli uygulanabilirliği, malzeme maliyetleri ve işlenebilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, tartarik asit türevlerinin yenilenebilir diol monomerleri olarak değerlendirilmesinin poliüretan üretim süreçlerinde nasıl avantajlar sağlayabileceğini göstermeyi hedeflemektedir. Sürdürülebilir ve fonksiyonel polimer üretime yönelik atılan bu adım hem akademik hem de endüstriyel açıdan yeni araştırmaların önünü açacaktır.

1.2. Araştırmanın Katkısı

Bu çalışmanın yenilikçi yönü, geleneksel olarak fosil yakıtlardan elde edilen diol monomerlerin yerine, biyokaynaklı tartarik asit türevlerinden sentezlenen tartarimid monomerlerin kullanılmasına dayalı yeni bir yaklaşım sunmasıdır. Geleneksel poliüretan üretiminde yaygın olarak kullanılan fosil kökenli hammaddelerin sınırlı rezervleri ve çevresel etkileri göz önünde bulundurulduğunda, tartarik asidin doğal ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmesi, sürdürülebilir malzeme tasarımı için büyük bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, tartarimid monomerlerin furan ve alken fonksiyonelliklerinin polimer yan zincirlerine ek reaktivite kazandırması sayesinde, radikal tiyol-en ve Diels-Alder tabanlı klik reaksiyonları gibi post-polimerizasyon modifikasyon teknikleriyle çapraz bağlanma işlemlerinin uygulanabilmesi, elde edilen poliüretanların mekanik ve termal özelliklerini iyileştirme potansiyeline işaret etmektedir. Bu sayede, çalışmamız, çevre dostu, yenilenebilir ve yüksek performanslı poliüretan üretimine yönelik literatürde sınırlı olarak ele alınan bir konuyu derinlemesine inceleyerek hem akademik hem de endüstriyel uygulamalar için yeni perspektifler sunmayı amaçlamaktadır.

1.3. Akademik Tartışmalar

Biyobazlı poliüretanların performansı, geleneksel petrol bazlı poliüretanlarla karşılaştırıldığında hala bazı zorluklar içermektedir. Özellikle, mekanik dayanım ve su direnci gibi özelliklerin optimize edilmesi gerekmektedir.

Ayrıca, biyobazlı hammaddelerin tedarik zinciri, maliyet etkinliği ve sürdürülebilirliği konusunda da tartışmalar mevcuttur. Bu nedenle, araştırmalar sadece polimer özelliklerine değil, aynı zamanda hammaddelerin sürdürülebilir üretimine ve ekonomik analizlerine de odaklanmalıdır.

1.4. Hipotez

Bu çalışmada test edilen temel hipotez şudur:

"Tartarik asit türevli tartarimidlerin, poliüretan sentezinde diol monomerleri olarak kullanılması mümkündür ve bu monomerlerin içerdiği fonksiyonel gruplar, poliüretanların mekanik, termal ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek modifikasyon potansiyelini artırmaktadır. Ayrıca, biyobazlı bu yaklaşımla üretilen poliüretanların, fosil kaynaklı eşdeğerlerine kıyasla sürdürülebilir, çevre dostu ve fonksiyonelleştirilebilir alternatifler sunduğu öngörülmektedir. Bununla birlikte, tartarimid bazlı diollerin içerdiği furan ve alken

fonksiyonel gruplarının, polimer yan zincirleri üzerinde reaktivite sağlayarak post-polimerizasyon modifikasyonları (örneğin, radikal Tiyol-en ve Diels-Alder reaksiyonları) aracılığıyla gelişmiş malzeme özellikleri kazandırdığı hipotez edilmektedir. Son olarak, biyokökenli tartarik asit türevlerinin poliüretan sentezine entegre edilmesiyle, geleneksel petrol bazlı poliüretanlara kıyasla rekabetçi termal kararlılık, mekanik dayanım ve çevresel sürdürülebilirlik avantajları elde edileceği öngörülmektedir."

1.5. Temel Araştırma Soruları

Tartarik asit türevli tartarimidler, poliüretan sentezinde diol monomerleri olarak nasıl bir performans sergilemektedir?

Farklı fonksiyonel gruplara sahip tartarimid türevlerinin poliüretanların fizikokimyasal, mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkileri nelerdir?

Furan ve alken fonksiyonel grupları içeren tartarimidler, post-polimerizasyon modifikasyonları ve çapraz bağlanma reaksiyonları açısından nasıl bir reaktivite göstermektedir?

Yenilenebilir kaynaklardan sentezlenen tartarimid bazlı poliüretanlar, geleneksel fosil kaynaklı poliüretanlarla karşılaştırıldığında hangi avantajlara ve sınırlamalara sahiptir?

Bu biyobazlı poliüretanların sürdürülebilirlik ve endüstriyel uygulanabilirlik açısından potansiyeli nedir?

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. Malzemeler ve Karakterizasyon

2.1.1. Kimyasallar

L-Tartarik Asit (%99, Sigma-Aldrich).

Benzilamin (%98, Merck).

Furfurilamin (HPLC derecesi, Sigma-Aldrich).

Dodesilamin (%95, Alfa Aesar).

Oleilamin (teknik derece, Sigma-Aldrich).

Diizosiyanat monomerleri: 4,4'-Metilen bis(fenil izosiyanat) (MDI) ve Heksametilendiizosiyanat (HDI) (Sigma-Aldrich).

Dimetilformamid (DMF, analitik saflık, Merck).

Metanol (HPLC derecesi, Sigma-Aldrich).

Etil Asetat (EtOAc, %99, Carlo Erba).

Ksilen (izomer karışımı, Sigma-Aldrich).

2.1.2. Cihazlar

NMR: Varian 400 MHz cihazı; çözücü olarak CDCl_3 kullanılarak proton ve karbon spektrumları ölçülmüştür.

FTIR: Nicolet 380 FTIR cihazı; ATR modunda $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ arasında taranmıştır.

DSC: DSC-Q200 cihazı, $10\text{ }^\circ\text{C/dakika}$ ısıtma hızıyla ve azot atmosferi altında analiz yapılmıştır.

TGA: TA Instruments cihazı, azot atmosferinde $10\text{ }^\circ\text{C/dakika}$ ısıtma hızıyla çalışmıştır.

SEC: Shimadzu ekipmanı; RID-10A RI dedektörü ve PSS SDV Linear M kolonuyla ölçümler gerçekleştirilmiş ve dimetilasetamid (DMAC) 1 mL/dakika hızında akıcı faz olarak kullanılmıştır.

Reoloji: Anton Paar MCR 302 cihazı ile $25\text{ }^\circ\text{C'de}$, 0.05 ile 100 rad/s arasında açısal frekanslar ve $\%0.5$ gerilme kullanılarak yapılmıştır.

ESEM: Yüzey morfolojileri, 20 kV hızlandırma voltajı ve yüksek vakum altında ESEM XL-30 ekipmanı (Philips, Eindhoven, Hollanda) ile incelenmiştir.

2.2. Tartarimid Monomerlerinin Sentezi

Benzilamin (TI1)[41], anilin (TI2)[42] ve dodesilamin (TI4) [43] gibi N-substitüe 3,4-dihidroksi pirrolidindion monomerlerinin sentezi, literatürde yayımlanan standart prosedürlere uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrasında, elde edilen bileşiklerin yapıları ^1H ve ^{13}C NMR analizleri ile doğrulanmıştır. Furfuril amin (TI3) ve oleilamin (TI5) N-substitüe monomerlerinin sentezi, ilgili amin bileşenlerinin L-(+)-tartarik asit ile geri akış koşullarında reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Özetle, L-(+)-tartarik asit (7.5 g, 0.05 mol) ve birincil amin bileşiği (0.05 mol), 140°C 'de ksilen (izomer karışımı) içinde gece boyunca geri akış koşullarında reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonrasında çözücü, döner buharlaştırma yöntemiyle uzaklaştırılmış ve kalıntı, etil asetat (EtOAc) içinde çözülmüştür. Organik faz, sırasıyla 0.1 N NaOH (aq), damıtılmış su ve tuzlu su ile yıkandıktan sonra, çözücü döner buharlaştırma ile uzaklaştırılmıştır. Ham ürün, aromatik aminler için etanol ile kristallendirme ve alifatik aminler için kolon kromatografi (EtOAc/hekzan, 1:3 v/v) ile saflaştırılmıştır.

2.3. Monomerlerin Yapısal Analizleri

TI3:

^1H -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 7.34 (s, ^1H , ArH), 6.35 (s, ^1H , ArH), 6.31 (s, ^1H , ArH), 4.71 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 4.60 (m, ArCH₂), 1.73 (s, 2H, -OH).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 174.3, 151.2, 140.4, 110.5, 109.7, 75.0, 29.9.

Analiz: C, 50.69; H, 4.09; N, 6.77. Hesaplanan: C, 51.19; H, 4.30; N, 6.63.

TI 5:

^1H -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 5.34 (m, 2H, olefinik CH), 4.59 (s, 2H, CH), 3.52 (m, 2H, CH₂-N), 2.00 (m, 4H), 1.57 (m, 2H), 1.26 (m, 24H), 0.87 (t, 3H), 1.73 (s, 2H, -OH).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 174.3, 130.0, 129.7, 74.7, 39.3, 31.9, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.0, 27.5, 27.2, 27.1, 26.7, 22.6, 14.1.

Analiz: C, 68.36; H, 9.75; N, 3.83. Hesaplanan: C, 69.25; H, 10.30; N, 3.67.

2.4. Polimer Sentezi

Tipik bir polimerizasyon prosedüründe, tartarimid (3.0 mmol) ve diizosiyanat (3.0 mmol) monomerleri, süssüz dimetilsülfoksit (DMSO, 3.0 mL) içinde çözülmüştür. Reaksiyon karışımına katalitik miktarda dibütilkalaydilaurat eklenmiş ve karışım, 100 °C'de gece boyunca karıştırılmıştır. Polimerizasyon sonrasında, oluşan ham karışım, soğuk metanol (MeOH) içinde iki kez çöktürülmüştür. Elde edilen polimer, 40 °C'de vakumlu fırında 24 saat süssüzdür.

Elde edilen kopolimer ¹H NMR, FTIR ve SEC analizleri ile karakterize edilmiştir.

2.5. Radikal Tiyol-en Reaksiyonu ile Alken-modifiye Kopolimer P8'in Fonksiyonelleştirilmesi

Alken-modifiye P8 polimeri (50 mg), furfurilmerkaptan (alken gruplarına karşı 5 molar eşdeğer) ve fotobaşlatıcı (2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon, DMPA; 1.0 mg, 0.004 mmol), 1 mL DMSO içinde çözülmüştür. 10 dakika boyunca argon ile arındırma edildikten sonra, karışım UV ışığı (360 nm) altında 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen fonksiyonelleştirilmiş polimer, soğuk metanol içinde çöktürülerek saflaştırılmış, toplanmış ve 40 °C'de bir gece boyunca süssüzdür.

2.6. Furan-modifiye Kopolimer P5'in Diels-Alder Reaksiyonu ile Çapraz Bağlanması

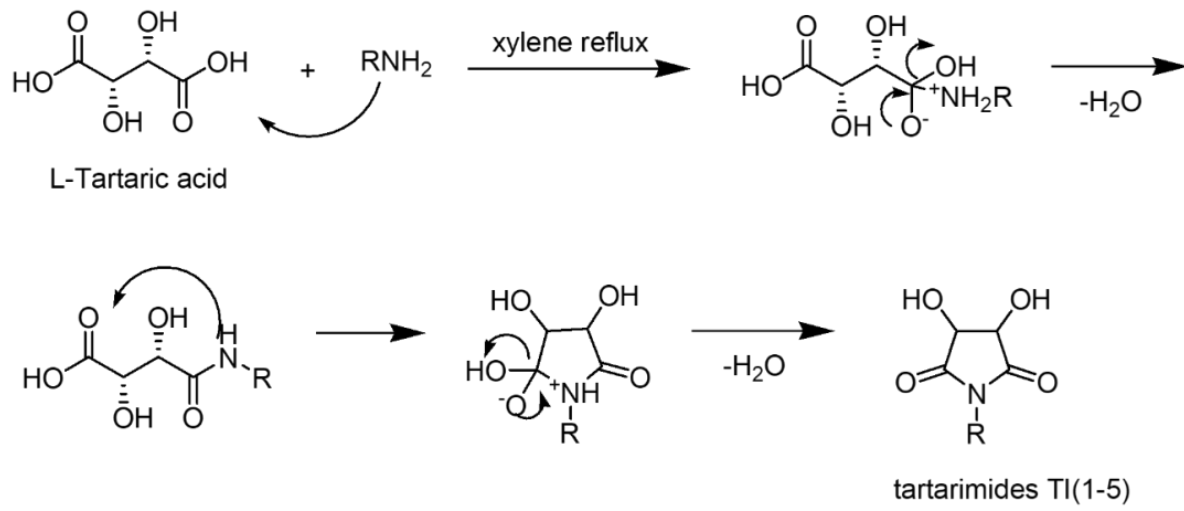
Furan fonksiyonlu yan zincirli polimer P5'in (100 mg) 1.0 mL DMSO içindeki çözeltisine, bismaleimid içeren çapraz bağlayıcı (CP1 için 1.0:0.1 ve CP2 için 1.0:0.2 furan/maleimidmolar oranı) 0.5 mL DMSO içinde eklenmiş ve reaksiyon 85 °C'de 2 saat ısıtılmıştır. Çapraz bağlanma sonrasında, jel örneği tetrahidrofuran (THF) ile yıkanmış ve 40 °C'de 24 saat süssüzdür. Jel dönüşüm verimi CP1 için %87 ve CP2 için %93 olarak elde edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla, başlangıçta TI1 ve DI1 monomerlerinin çeşitli reaksiyon koşullarında polimerizasyonları araştırılmıştır. (Tablo 1. girişler (1-6)). Yapılan polimerizasyonlardan sonra reaksiyona girmemiş monomerlerin ve oligomerik fraksiyonların uzaklaştırılması amacıyla polimerlerin saflaştırılması, metanol çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sıcaklıklarının artırımının, reaksiyon kinetiğini iyileştirdiğini ve dolayısıyla monomer dönüşümünü ve polimer dönüşümünü arttırdığını göstermiştir. Ayrıca, reaktan sıcaklığının genişlemesi, daha yüksek monomer dönüşümleri ve daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşmasına olanak sağlamıştır.

TI1 ve DI1 monomerleri ile yapılan polimerizasyonlar, 100 °C'de ve 2.0 M toplam monomer konsantrasyonunda gerçekleştirilmiş ve bu parçalar, boyut dışlama kromatografisi (SEC) ile izlenmiştir (Şekil 3a). Polimerizasyon süresiyle polimer molekül ağırlığı arasında doğrudan bir ilişki gözlemlenmiştir. Polimerlerin polidispersiteleri 2.00 Đ civarında gözlemlenmiştir. Bu, basamak büyüme polimerizasyonları için yaygın bir polidispersite seviyesidir. Optimum polimerizasyon koşulları olarak 100 °C reaksiyon sıcaklığı, 2.0 M toplam monomerderişimi ve 24 saatlik bir reaksiyon süresi belirlenmiştir. Yapısal olarak farklı tartarimid ve diizosiyanat monomerleri ile yapılan polimerizasyonlar, orta düzeyde yüksek monomer dönüşümleri ve monomodal boyut dağılımlarıyla gerçekleşmiştir (Şekil 3b).

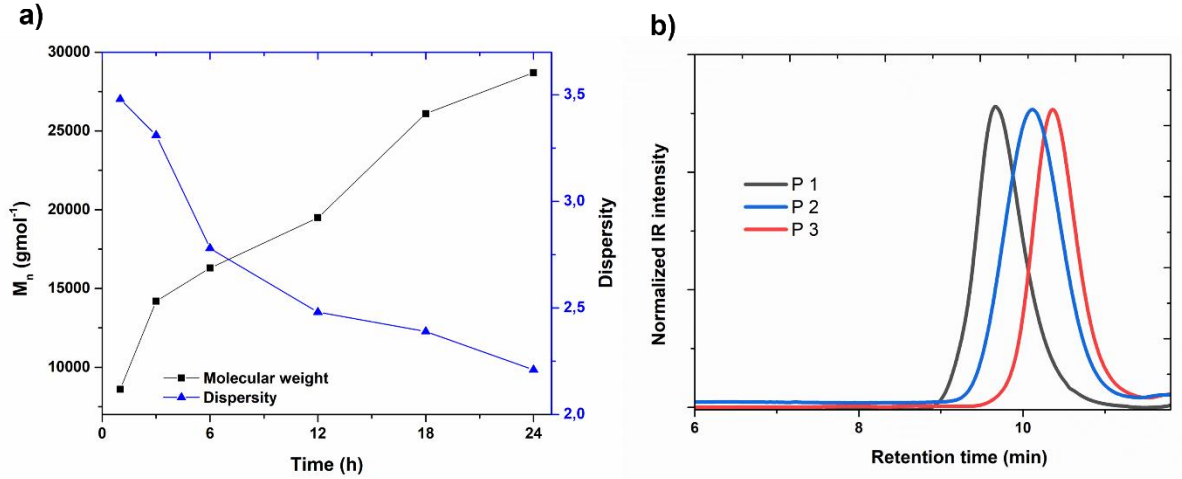
Tartarimid bazlı monomerler, diol işlevsellikleri taşıyan ve ticari olarak temin edilebilen diizosiyanat monomerleri ile birlikte poliüretan sentezinde kullanılmıştır (Şekil 1). Bu çalışma kapsamında, L-(+)-tartarik asit ile farklı primer aminlerin reaksiyonları sonucu, yapısal olarak farklı diol içeren tartarimidler elde edilmiştir (Şekil 2). Bu tartarimid monomerlerinin yapısal karakteristiği, gelişmiş teknikler kullanılarak yapılmıştır. Bu teknikler arasında ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analizler yer almaktadır. TI 3 monomerinin yapısal analizi örnek olarak incelendiğinde ¹H NMR spektrumunda, furanhalka protonları için sırasıyla 7.34, 6.35 ve 6.31 ppm'de proton rezonanslarının gözlemlenmesi, -CH protonları için 4.71 ppm'deki bir rezonans ve -CH₂ protonları için 4.60 ppm'deki bir diğer rezonans ile belirgin bir yapı sunmaktadır (Şekil EK8).



Şekil 2 : Tartarimid monomerlerinin oluşumu için reaksiyon mekanizması

Tablo 1 : Polimerizasyon koşullarının optimizasyonu ve elde edilen polimerler

Girdi	polimer	TI	DI	^a [M] _t (mol/L)	T (°C)	zaman h	dönüşüm (%)	^b DP	^c M _n (g/mol)	^c D
1	P 1 ₁	TI 1	DI 1	1.0	50	24	39	15	6500	3.4 4
2	P 1 ₂	TI 1	DI 1	1.0	75	24	56	24	10200	3.0 6
3	P 1 ₃	TI 1	DI 1	1.0	100	24	74	39	16300	2.7 1
4	P 1 ₄	TI 1	DI 1	1.0	100	12	63	25	10500	3.1 1
5	P 1 ₅	TI 1	DI 1	2.0	100	12	78	46	19500	2.4 8
6	P 1 ₆	TI 1	DI 1	2.0	100	24	94	68	28700	2.2 1
7	P 1	TI 1	DI 1	2.0	100	24	94	68	28700	2.2 1
8	P 2	TI 1	DI 2	2.0	100	24	90	64	27400	2.3 7
9	P 3	TI 2	DI 1	2.0	100	24	96	65	26500	2.0 8
10	P 4	TI 2	DI 2	2.0	100	24	90	60	24800	2.2 9
11	P 5	TI 3	DI 1	2.0	100	24	86	56	22900	2.4 2
12	P 6	TI 3	DI 2	2.0	100	24	83	57	23700	2.3 1
13	P 7	TI 4	DI 1	2.0	100	24	79	59	29300	2.5 6
14	P 8	TI 5	DI 1	2.0	100	24	75	42	24300	2.5 6

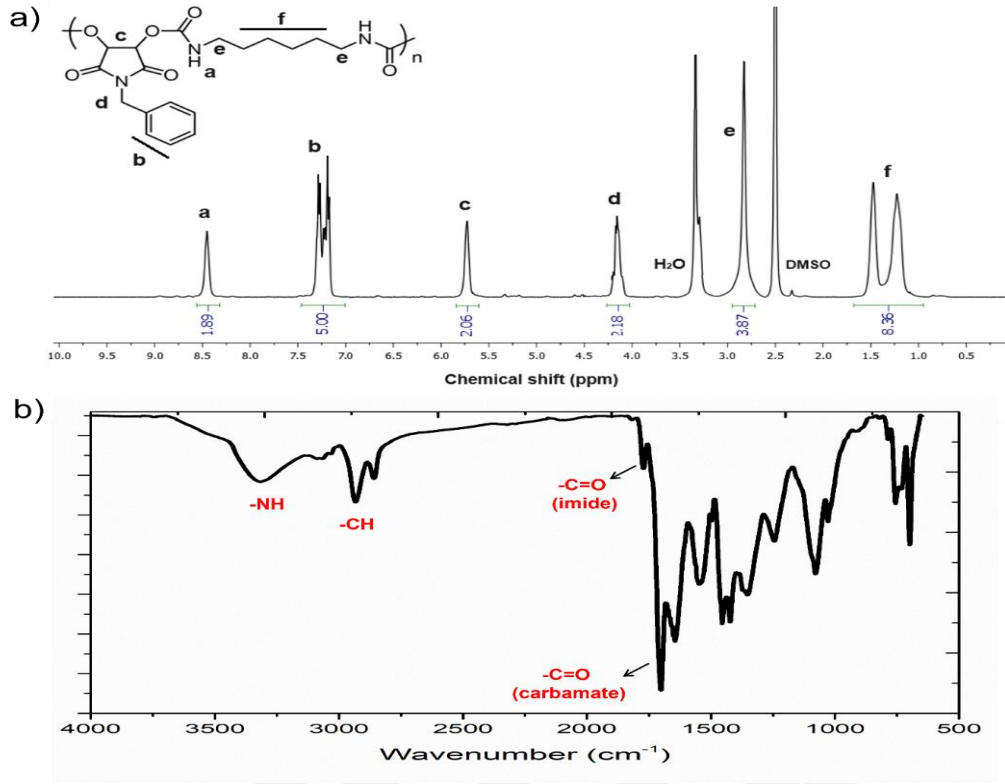


Şekil 3 : a) TII ve DI1 monomerlerinin reaksiyon izleme grafiği, reaksiyon süresinin polimerizasyona etkisini gösteren. b) Polimerlerin temsilci SEC izleri

Elde edilen polimerlerin yapısal doğrulaması, sırasıyla ¹H NMR ve FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. P1 polimerine ait ¹H NMR spektrumunda, hem imid halkasına hem de karbamat bağlarına ait karakteristik proton sinyalleri gözlemlenmiştir (Şekil 4a). Bu bulgular, hedeflenen yapısal birimlerin polimer zincirine başarıyla entegre edildiğini göstermektedir. Benzer şekilde, P(2–8) serisi kopolimerinde de her bir monomer bileşenine ait özgün sinyaller tespit edilmiştir. (Ayrıntılı spektrumlar için bkz. Ekler. EK(1-7))

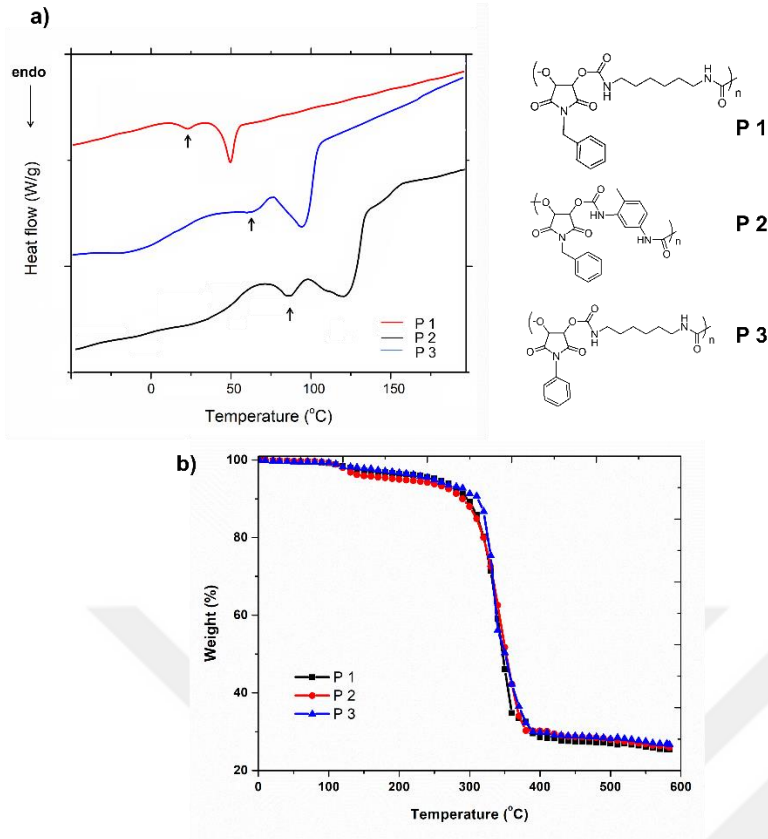
FTIR analizleri ise, polimerlerin fonksiyonel gruplarının varlığını doğrulamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. P1 polimerinin FTIR spektrumunda, imid karbonil gruplarına ait karakteristik gerilme bandı 1771.5 cm⁻¹'de, karbamat gruplarına ait karbonil bandı ise 1701.0 cm⁻¹'de tespit edilmiştir (Şekil 4b). Bu bantlar, polimer yapısında hem imid hem de karbamat fonksiyonel gruplarının bulunduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır. P(2–8) kopolimerlerinde de benzer fonksiyonel gruplara karşılık gelen karakteristik bantlar gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, ¹H NMR ve FTIR analizlerinden elde edilen veriler bir arada değerlendirildiğinde, sentezlenen poliüretanların ve kopolimerlerin hedeflenen kimyasal yapıya sahip oldukları doğrulanmıştır.



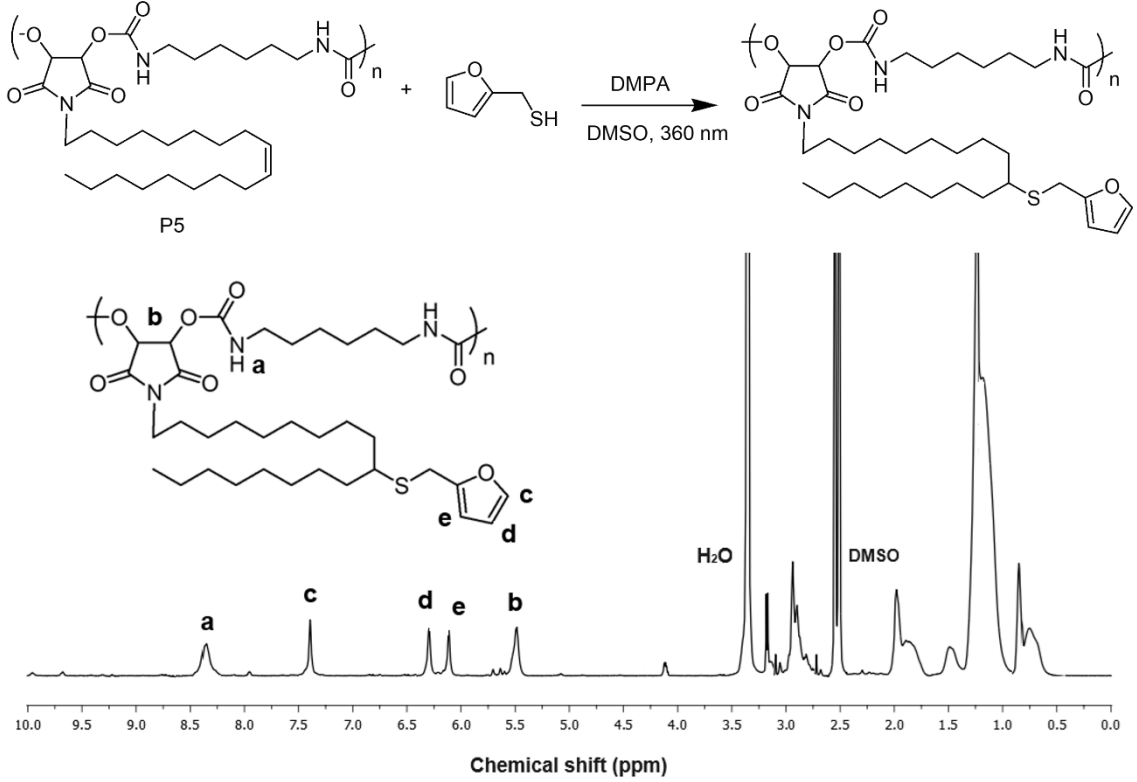
Şekil 4 : a) ¹H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P1

Yapısal olarak çeşitli tartarimid ve diizosiyanat monomerlerinden elde edilen poliüretan polimerler, dimetil sülfoksit, N-metil-2-pirrolidon, N,N-dimetilformamid ve N,N-dimetilasetamid gibi polar aprotik çözücülerde çözünebilmektedir. Aromatik tartarimid grubu içeren polimerler P(1-6), yarı kristalin tozlar olarak elde edilirken, alifatik N-grup eklenmiş P7 ve P8 polimerleri kristal olmayan yapıda elde edilmiştir. Tartarimid monomerlerinin şekillendirilebilir yapıları, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleriyle çözümlenen polimerlerin farklı termal özelliklerini göstermektedir. Örneğin, benzilamin taşıyan P1 polimeri, rijit anilin N-grubu taşıyan P3'ten biraz daha düşük bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) göstermektedir (Şekil 5a). P3 polimerinin daha iyi zincir istiflenmesinin bir sonucu olabilir. Alifatik ve aromatik diizosiyanat monomerlerinin ana farkı olan P1 ve P2 karşılaştırıldığında, daha esnek heksametilen grupları taşıyan P1 polimeri, segmental hareketlerin artması nedeniyle daha düşük bir T_g değeri göstermiştir. Poliüretanların termogravimetrik analizi (TGA), 300 °C'nin üzerinde bozunma sıcaklıkları göstermektedir (Şekil 5b).



Şekil 5 : a) P1, P2 ve P3 polimerlerin DSC analizi, monomer bileşenlerinin değiştirilmesiyle şekillendirilebilir Tg değerlerini göstermektedir. b) Polimerlerin temsili TGA termogramları

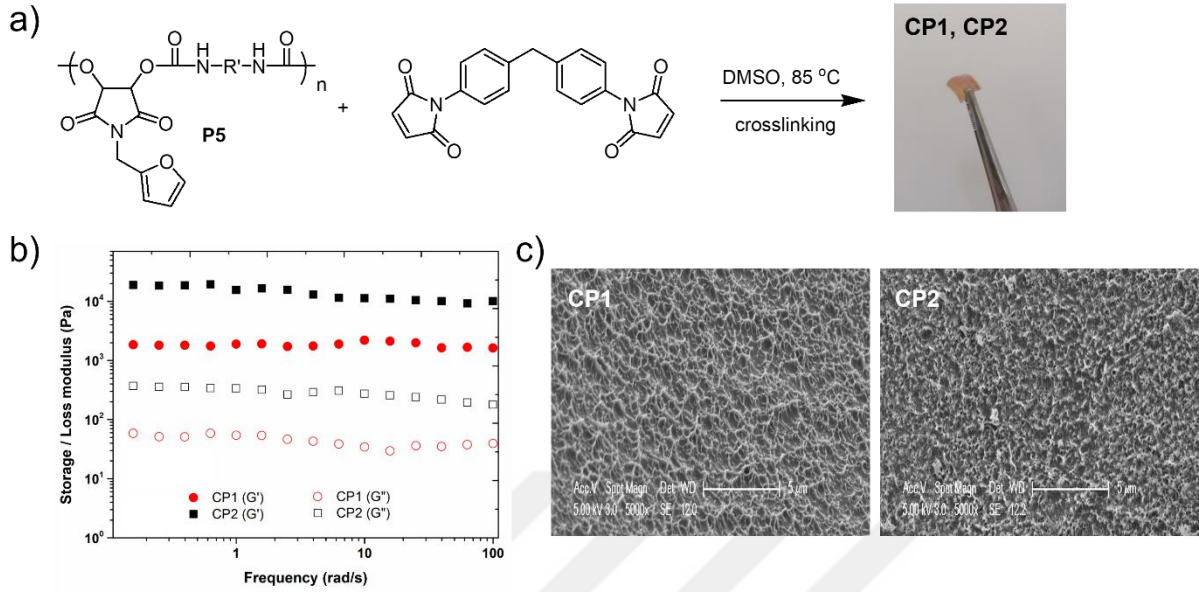
Tartarimid bazlı polimerlerin sentezi sırasında, tartarimidler seçilen N fonksiyonel gruplarıyla yapısal olarak farklılık göstermiştir ve bu, polimer yan zincirlerine reaktif birimlerin eklemesine uygun fırsat sağlamıştır. N-grup eklenmiş oleil grubu taşıyan P8 polimeri, reaktif alken grupları sağlarken, P5 ve P6 polimerleri, polimer yan zincirlerine post-polimerizasyon modifikasyon reaksiyonları için reaktif yapılar olarak kabul edilebilecek furan gruplarını entegre etmiştir. P8 polimerinin kovalent modifikasyonunu göstermek amacıyla, mevcut alken grupları, radikal tiyol-en reaksiyonu aracılığıyla model bir tiyol içeren moleküle işlevselleştirilmiştir (Şekil 6). UV ışığı altında yapılan reaksiyonla, furfurylmerkaptanın tamamen yapısal bağladığı, 5.22 ppm'deki alken proton rezonanslarının kaybolması ve 7.36, 6.27 ve 6.15 ppm'deki karakteristik furan aromatik sinyallerin oluşmasıyla doğrulanmıştır.



Şekil 6 : Alken ile aşlanmış P8 polimerinin radikal tiyol-en kovalent modifikasyonu ve fonksiyonelleştirilmiş polimerin ^1H NMR spektrumu

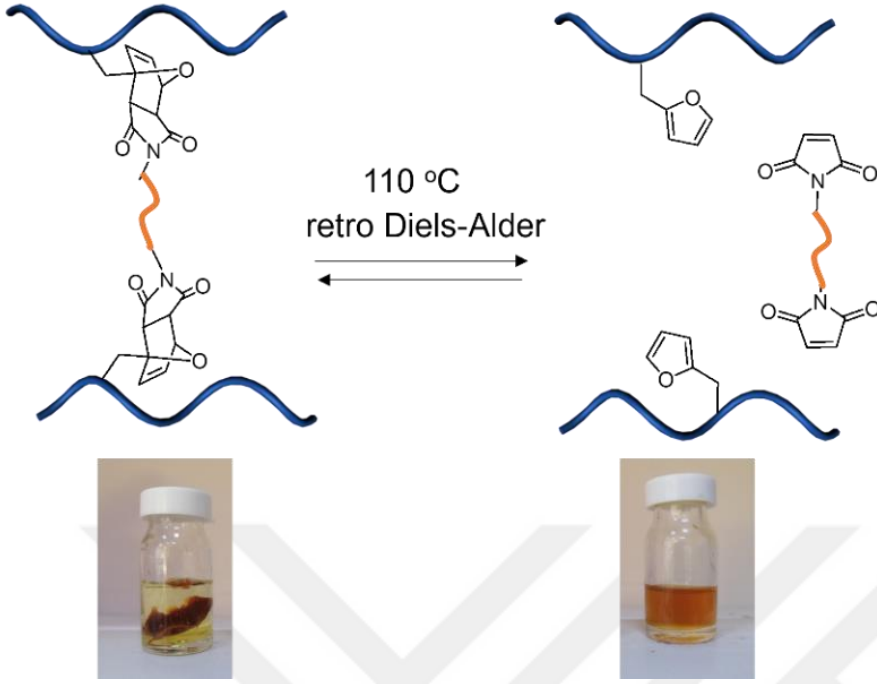
Furan fonksiyonel tartarimid monomerine dayalı poliüretan sentezi, polimer yan zincirlerine reaktif grupların eklenmesini sağlayarak Diels-Alder bazlı modifikasyonlarda kullanılmasını mümkün kılmıştır. Furan ve elektronca fakir alkenler örneğin maleimidler arasındaki siklo katılma reaksiyonunun, polimer kimyasasında kullanışlı bir reaksiyon aracı olduğu iyi bilinmektedir [44]. Bu reaksiyonun tersinir doğası özellikle termal duyarlılık oluşturan ağların hazırlanmasında faydalıdır [45]. Furan içeren P5 polimerinin Diels-Alder reaksiyonu ile çapraz bağlanma süreci, bifonksiyonel maleimid bazlı bir çapraz bağlayıcı kullanılarak incelenmiştir (Şekil 7a). Farklı çapraz bağlayıcı beslemeleri seçilerek, 85 °C reaksiyon sıcaklığında CP1 ve CP2 çapraz bağlanmış polimerleri elde edilmiştir. Jel örneklerinin saflaştırılması ve kurutulmasından sonra, jel dönüşümleri CP1 için %87 ve CP2 için %93 olarak elde edilmiştir. Başarılı çapraz bağlama reaksiyonları, jel örneklerinin dinamik frekans tarama ölçümleriyle doğrulanmıştır (Şekil 7b). Beklendiği gibi, daha yüksek çapraz bağlanma yoğunluğuna sahip olan CP2 çapraz bağlanmış polimeri, daha yüksek bir depolama modülü (G') göstermiştir. Polimerler, hem depolama hem de kayıp modülleri (G'') için düşük osilasyon frekansı bağımlılıkları göstermiştir, bu da ideale yakın ağ oluşumuna işaret

etmektedir. Donmuş sussuz örnekler üzerinde çapraz bağlanmış polimerlerin morfolojik karakterizasyonu, düşük ağ porozitesine sahip elastiki yapılar sergilemiştir (Şekil 7c).



Şekil 7 : a) Diels-Alder reaksiyonu ile yan zincir furan içeren P5 polimerinin çapraz bağlanması, b) dinamik frekans tarama ölçümleri (depolama modülü G' , katı semboller ve kayıp modülü, G'' , boş semboller) ve c) çapraz bağlanmış polimerlerin temsili SEM mikrografileri (ölçek çubukları: 5 μm)

Furan ve maleimid gruplarının Diels-Alder reaksiyonu ile reaksiyona girmesi, yükseltilmiş sıcaklıklarda retro Diels-Alder reaksiyonunun baskın hale geldiği ve reaksiyonun, reaksiyona giren bileşenlerin oluşumuna doğru ilerlediği termo-tersinir kovalent bağlanma olarak iyi bilinmektedir. Önceki çalışmalar, Diels-Alder reaksiyonunun tersinir doğasının, ısıyı ana dissosiyatif eleman olarak kullanarak ağ çözülmesi sağlanabilen çapraz bağlı polimerik sistemlerin üretilmesi için uygun bir araç olduğunu göstermiştir [46-49]. Bu nedenle, çapraz bağlanmış polimer CP1'in ağ çözülmesi, toluen ile şişirilmiş örneğin yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla incelenmiştir. Sistem 110 °C'ye kadar ısıtıldığında, ağ yapısının çözülmesi sağlanmış ve viskoz bir çözeltinin elde edildiği görülmüştür (Şekil 8). Bu durum, yüksek sıcaklıklarda retro Diels-Alder işleminin, furan ve maleimid grupları arasındaki siklo katılma reaksiyonuna baskın gelerek ağ çözülmesine yol açmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 8 : Diels-Alder aracılığıyla polimer CP1' in ağ çözülmesini temsil eden diyagram

4. SONUÇ

Bu çalışmada, tartarik asit türevi tartarimidler, poliüretan polimerlerinin sentezi için diol monomerleri olarak değerlendirilmiştir. Yenilenebilir L-tartarik asitten bir dizi tartarimid sentezlenmiş ve elde edilen tartarimidler ticari olarak temin edilebilen diizosiyanat monomerleri ile kopolimerleştirilmiştir. Tartarimid ve diizosiyanat monomerlerinin şekil verilebilir yapıları, orta ila yüksek monomer dönüşümleriyle yapısal olarak farklı poliüretan polimerler elde edilmesini sağlamıştır. Polimerler, kullanılan monomer yapılarına bağlı olarak değişken fizikokimyasal ve termal özellikler sergilemiştir. Reaktif alken ve furan fonksiyonel gruplarına sahip tartarimidler seçilerek, post-polimerizasyon modifikasyon reaksiyonlarına uygun poliüretanlar elde edilmiştir. Alken yan zincir fonksiyonel grubu taşıyan polimer, radikal tiyol-en reaksiyonu ile verimli bir şekilde fonksiyonelleştirilmiştir. Reaktif furan grubu içeren polimer, Diels-Alder tabanlı çapraz bağlanma reaksiyonlarında kullanılarak çapraz bağlanmış malzemeler elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, tartarik asit türevi tartarimidlerin, yapısal olarak farklı ve yenilenebilir poliüretan polimerler elde etmek için diol monomerleri olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

4.1. Karşılaştırmalı Değerlendirme: Biyokaynaklı Tartarik Asit Türevli Poliüretanlar vs. Geleneksel Poliüretanlar

Bu çalışma kapsamında elde edilen veriler ve literatür taramasına göre, biyokaynaklı tartarik asit türevli poliüretanlar ile geleneksel petrol bazlı poliüretanlar arasında çeşitli farklılıklar gözlemlenmiştir. Aşağıdaki karşılaştırma, iki malzeme sınıfının kaynakları, sıcaklık etkileri, termal ve mekanik özellikler, üretim maliyetleri, hidroliz gücü, fonksiyonel çalışabilirlik ve üretilebilirlik açısından sunulan avantaj ve konsantrasyonları özetlemektedir. Bu değerlendirme, hem sürdürülebilirlik hem de performans açısından hangi yönlerden öne çıktıklarını ve hangi bölgelere dağıtıldığını ortaya koymaktadır.

Tablo 2 : Biyokaynaklı Tartarik Asit Türevli Poliüretanlar ile Geleneksel Poliüretanların Karşılaştırılması

Özellik /Kriter	Biyokaynaklı Tartarik Asit Türevli Poliüretanlar	Geleneksel Poliüretanlar
Kaynak	Yenilenebilir, biyobazlı	Petrol türevli, fosil bazlı
Çevresel etki	Düşük karbon ayak izi; biyobozunur	Yüksek çevresel yük; toksik atık üretimi
Termal stabilite	Yüksek; bozunma sıcaklıkları 300°C'nin üzerinde	Genellikle iyi; ancak çeşitlilik gösterir
Mekanik özellikler	Esneklik ve sertlik, uygulamaya göre özelleştirilebilir	Yüksek mukavemet ve aşınma direnci
Üretim maliyeti	Daha yüksek; karmaşık sentez ve saflaştırma süreçleri	Daha düşük; endüstriyel üretim oturmuş
Hidroliz direnci	Optimizasyona ihtiyaç duyabilir	Genellikle daha yüksek stabilite sağlar
Fonksiyonelleştirilebilirlik	Yüksek;post-polimerizasyon modifikasyon imkanı sunar	Sınırlı modifikasyon olanakları
Endüstriyel Uygulanabilirlik	Geliştirme,aşamasında; ölçeklenebilirlik için ek çalışmalar gerekli	Yaygın ve oturmuş üretim süreçleri

4.2. Literatür ile Karşılaştırmalı Sonuçlar

Bu çalışmada, biyokaynaklı tartarik asit türevli tartarimid monomerlerin poliüretan sentezinde diol monomer alternatifleri olarak kullanılması ele alınmıştır. Çalışmamızın en belirgin yeniliği, tartarik asidin çift fonksiyonel yapısının sunduğu avantajlardan yararlanarak, radikal Tiyol-en ve Diels-Alder tabanlı post-polimerizasyon modifikasyonlarının uygulanabilmesiyle elde edilen poliüretanların özelliklerini önemli ölçüde özelleştirebilmesidir.

Literatürde biyobazlı poliüretan sistemlerine ilişkin çalışmaların büyük bir bölümü, bitkisel yağlar, isosorbide türevleri veya karbonhidrat bazlı bileşiklerin kullanılması üzerine odaklanmaktadır. Örneğin, Akindoyo ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmalar, bitkisel yağ ve diol kombinasyonları kullanarak çevre dostu poliüretanlar üretmeye yönelik başarılı

sonuçlar elde ettiğini göstermektedir[50]. Benzer Şekilde, Tran ve Lee tarafından yürütülen araŐtırmalarda, karbonhidrat ve lignin bazlı malzeme kaynaklarının ekonomik verimlilik ve sürdürülebilirlik açısından avantajları vurgulanmıŐtır [51]. Bununla birlikte, bu sistemlerde kullanılan monomerlerin fonksiyonelleŐtirme olanakları genellikle sınırlı kalmakta ve post-polimerizasyon modifikasyonları ile özelliklerin daha fazla iyileŐtirilmesi zorlaŐmaktadır [52-54].

Çalışmamızda tartarik asit türevlerinin kullanılması, yukarıda bahsedilen literatürdeki yaklaŐımlardan farklı olarak, malzemenin hem çevresel etkisini azaltmakta hem de modifikasyon potansiyelini artırmaktadır. Elde ettiğimiz yüksek monomer dönüşüm oranları ve uygun makromoleküler ağırlıklar, tartarik asit türevlerinin etkili bir Şekilde poliüretan sentezine entegre edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, uygulanan post-polimerizasyon teknikleri sayesinde, elde edilen poliüretanların termal stabilitesi ve mekanik performansı optimize edilmekte; böylece, malzeme özelliklerinin uygulama alanına göre özelleştirilebilmesi mümkün hale gelmektedir.

Öte yandan, hem literatürdeki diğer biyobazlı sistemlerde hem de bizim çalışmamızda, üretim maliyetleri, hidroliz direnci ve endüstriyel ölçeklenebilirlik gibi konularda benzer zorluklarla karŐılaŐılmaktadır. Bu bağlamda, tartarik asit türevli poliüretanların, sürdürülebilirlik ve çevresel etkiler açısından önemli avantajlar sunmasına rağmen, uzun vadeli dayanıklılık ve ekonomik uygulanabilirlik konularında ileri araŐtırmalara ihtiyaç duyulduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, çalışmamız literatürdeki mevcut yaklaŐımlara kıyasla, biyobazlı malzeme kaynağı olarak tartarik asidin kullanılmasıyla elde edilen fonksiyonel ve evre dostu poliüretanların geliştirilmesinde önemli bir adım teŐkil etmektedir. Bu yaklaşım, özellikle post-polimerizasyon modifikasyon olanakları sayesinde malzeme özelliklerinin geniş bir yelpazede iyileŐtirilebilmesi açısından yenilikçi bir strateji sunmaktadır. Gelecekte, üretim süreçlerinin optimize edilmesi ve malzemenin hidroliz direncinin artırılması ile endüstriyel uygulamalarda daha rekabetçi hale gelmesi beklenmektedir.

4.3. Sanayiye Uyarlanabilirlik ve Endüstriyel leklendirme

Bu çalışmada sentezlenen biyokaynaklı tartarik asit türevli tartarimid monomerlerin kullanıldığı poliüretanlar, sürdürülebilirlik ve çevresel avantajlar bakımından önemli yenilikler sunmaktadır. Ancak, laboratuvar ölçeğinde elde edilen bu olumlu sonuçların sanayi leğine taŐınabilmesi için bir dizi faktörün dikkate alınması gerekmektedir.

4.4. Hammadde Temini ve Sürekliliği

Biyobazlı tartarik asit türevlerinin üretimi, doğal kaynakların sürdürülebilir kullanımını açısından avantaj sağlasa da, endüstriyel ölçekte hammadde arzının güvence altına alınması kritik bir konudur. Hammadde kalitesi, miktarı ve tedarik zincirinin sürekliliği, üretimin güvenilirliğini etkileyen başlıca faktörler arasında yer almaktadır.

4.5. Üretim Süreçlerinin Optimizasyonu

Laboratuvar ortamında optimize edilmiş reaksiyon koşullarının, yüksek hacimli üretimde de aynı verimlilikle uygulanabilmesi için reaktör tasarımı, enerji tüketiminin minimize edilmesi ve proses kontrol mekanizmalarının geliştirilmesi gerekmektedir. Özellikle, post-polimerizasyon modifikasyonlarının endüstriyel süreçlere entegrasyonu, ürün özelliklerinin tutarlı ve tekrarlanabilir şekilde elde edilmesi açısından önem arz etmektedir.

4.6. Ekonomik Rekabet ve Maliyet Etkinliği

Geleneksel fosil bazlı poliüretan üretim süreçleri, uzun yıllara dayanan tecrübe ve oturmuş teknolojik altyapılar sayesinde maliyet etkin bir şekilde uygulanabilmektedir. Biyobazlı sistemlerin sanayide rekabetçi olabilmesi için üretim verimliliğinin artırılması, enerji ve hammadde maliyetlerinin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda, pilot ölçekli uygulamalar ve süreç iyileştirme çalışmaları, ekonomik rekabet avantajının sağlanmasında kilit rol oynayacaktır.

4.7. Ürün Kalitesi ve Tutarlılık

Endüstriyel uygulamalarda, ürünlerin mekanik, termal ve kimyasal özelliklerinin sürekli ve tutarlı olması gerekmektedir. Laboratuvar ölçeğinde elde edilen yüksek monomer dönüşümü, uygun makromoleküler ağırlıklar ve optimize edilmiş post-polimerizasyon işlemleri, ürün performansının artırılmasına olanak sağlasa da, bu sonuçların endüstriyel ölçekte de tekrarlanabilir olması için detaylı kalite kontrol stratejileri geliştirilmelidir.

4.8. Çevresel ve Yasal Düzenlemeler

Biyobazlı üretim yöntemleri, çevresel etkiyi azaltma ve sürdürülebilir üretim hedeflerine uygunluk açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Ancak, sanayi ölçeğinde üretim süreçlerinin tüm çevresel etkilerinin ve atık yönetiminin ilgili yasal düzenlemelere uygun hale getirilmesi, üretim sürecinin başarısını doğrudan etkileyecektir.

4.9. Genel Değerlendirme

Mevcut çalışmamızda tartarik asit türevli poliüretanların laboratuvar ölçeğinde elde ettiği performans, sanayide uygulanabilirlik açısından umut verici bulgular ortaya koymaktadır. Ancak, hammadde temini, proses optimizasyonu, ekonomik rekabet ve ürün kalitesinin endüstriyel ölçekte sürekliliğinin sağlanması gibi konular, ileri ölçekli pilot çalışmalar ve kapsamlı süreç iyileştirme çalışmaları ile detaylandırılmalıdır. Bu adımların atılması, biyobazlı poliüretanların çevre dostu ve sürdürülebilir alternatifler olarak endüstriyel uygulamalarda yaygınlaşmasına katkı sağlayacaktır.

4.10. Araştırma Sorularına Yanıtlar

4.10.1. Tartarik asit türevli tartarimidlerin diol monomer işlevi ve performansı

Bu çalışmada, tartarik asit türevli tartarimidlerin diol monomer olarak kullanımı, laboratuvar ölçeğinde yüksek monomer dönüşüm oranları ve uygun makromoleküler ağırlık değerleri ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapısal analizlerde (NMR, FTIR, SEC) elde edilen sonuçlar, tartarimidlerin beklenen diol fonksiyonelliğini sağladığını göstermekte, böylece poliüretan sentezinde etkin bir performans sergiledikleri kanıtlanmıştır.

4.10.2. Fonksiyonel grupların poliüretanların fizikokimyasal, mekanik ve termal özelliklerine etkisi

Çalışmada kullanılan farklı tartarimid türevleri (örneğin, furan ve alken içerenler) poliüretanların termal stabilitesi, cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve mekanik dayanıklılığı üzerinde belirleyici rol oynamıştır. Fonksiyonel grupların varlığı, post-polimerizasyon modifikasyonlarına olanak tanımış; bu sayede çapraz bağlanma ve tıklama reaksiyonları yoluyla malzemenin segmental hareketliliği, dayanıklılığı ve genel performansı optimize edilmiştir.

4.10.3. Furan ve alken fonksiyonel grupların reaktivitesi ve modifikasyon potansiyeli

Furan ve alken fonksiyonelliğine sahip tartarimidler, radikal tiyol-en ve Diels-Alder gibi post-polimerizasyon modifikasyon reaksiyonlarında yüksek reaktivite göstermiştir. Uygulanan modifikasyon yöntemleri sonucunda, polimer ağlarında etkin çapraz bağlanma gerçekleşmiş, bu da malzemenin mekanik ve termal özelliklerinde belirgin iyileşmelere yol açmıştır. Analitik tekniklerle (FTIR, ¹H NMR) desteklenen bu sonuçlar, fonksiyonel grupların modifikasyon potansiyelini açıkça ortaya koymaktadır.

4.10.4. Yenilenebilir kaynaklı tartarimid bazlı poliüretanların geleneksel fosil kaynaklı sistemlerle karşılaştırılması

Yenilenebilir tartarik asit türevlerinin kullanılması, çevresel sürdürülebilirlik, düşük karbon ayak izi ve biyobozunurluk gibi önemli avantajlar sunmaktadır. Ayrıca, tartarik asidin çift fonksiyonel yapısı sayesinde elde edilen poliüretanlar, post-polimerizasyon modifikasyon olanaklarıyla özelliklerinin uygulamaya göre özelleştirilebilmesi bakımından üstünlük göstermektedir. Buna karşın, laboratuvar ölçeğinde elde edilen bu sonuçların sanayi ölçeğinde uygulanabilmesi açısından hammadde tedarik zinciri, üretim süreci karmaşıklığı ve maliyet etkinliği gibi konularda henüz gelişmeye açık noktalar bulunmaktadır.

4.10.5. Biyobazlı poliüretanların sürdürülebilirlik ve endüstriyel uygulanabilirlik potansiyeli

Elde edilen bulgular, tartarik asit türevli poliüretanların çevre dostu ve yüksek performanslı malzeme üretimi için umut verici olduğunu göstermektedir. Ancak, sanayi ölçeğinde bu sistemlerin rekabetçi olabilmesi için üretim süreçlerinin optimize edilmesi, hammadde arzının güvence altına alınması ve maliyetlerin düşürülmesi gerekmektedir. İleri pilot ölçekli çalışmalar ve kapsamlı proses iyileştirme çalışmalarının, biyobazlı poliüretanların endüstriyel uygulanabilirliğini artırmada kritik rol oynayacağı öngörülmektedir.

4.11. Deneysel Sonuçların Tartışılması ve Anlamı

Bu çalışmada sentezlenen poliüretanların elde edilmesinde kullanılan biyokaynaklı tartarik asit türevlerinin diol monomer alternatifleri olarak işlev görmesi, deneysel verilerle net olarak ortaya konulmuştur. Elde edilen kopolimerlerin moleküler ağırlık aralığının (22,9 kDa ile 29,3 kDa) ve %96'ya varan monomer dönüşüm oranlarının, sentez parametrelerinin optimize edildiğini ve tepkime veriminin yüksek olduğunu göstermesi, çalışmanın teknik başarısını kanıtlamaktadır.

Özellikle furan ve alken fonksiyonelliğine sahip tartarimid monomerlerin kullanılmasıyla gerçekleştirilen post-polimerizasyon modifikasyonları, polimer ağlarının yapısal ve termal özelliklerinde belirgin iyileşmeler sağlamıştır. Radikal tiyol-en ve Diels-Alder tabanlı tıklama reaksiyonları sonucunda, polimerlerin cam geçiş sıcaklıklarındaki değişim, termal stabiliteledeki artış ve segmental hareket kabiliyetlerinin iyileşmesi, elde edilen malzemelerin uygulamaya uygunluk açısından önemli avantajlar sunduğunu göstermektedir.

Bu sonuçlar, literatürde bildirilen benzer çalışmalarla kıyaslandığında, fosil kökenli monomerlerin yerine biyobazlı tartarik asit türevlerinin kullanılmasının, sadece

sürdürülebilirlik açısından değil; aynı zamanda malzeme performansı açısından da rekabetçi alternatifler sunduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, dinamik mekanik analizler ve morfolojik değerlendirmeler, polimer ağlarının mekanik dayanıklılığının ve esnekliğinin, endüstriyel uygulamalarda beklenen performans kriterlerini karşılayabileceğini işaret etmektedir.

Sonuç olarak, elde edilen deneysel bulgular, biyokaynaklı tartarik asit türevlerinin diol monomer alternatifleri olarak kullanıldığında, sürdürülebilir ve yüksek performanslı poliüretan üretimine olanak tanıdığını göstermektedir. Bu durum, gelecekte biyomedikal, otomotiv ve inşaat sektörleri gibi alanlarda, çevre dostu malzeme tasarımlarının geliştirilmesine yönelik önemli ipuçları sunmakta ve endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğe dair umut vaat etmektedir.



5. KAYNAKLAR

- [1]. Miller, A. *Polyurethane Materials: Synthesis and Applications*; Academic Press: New York, 2013.
- [2]. Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S. *Polyurethane Types, Synthesis and Applications – A Review*. RSC Adv. 2017
- [3]. **Tran, T.; Lee, S.** Title of the Article. *Journal Name* **2023**,
- [4]. Sobiecka, A.; Kowalski, M.; Nowak, P. Role of Tartaric Acid in Polymerization Reactions: A Versatile Renewable Monomer. *J. Renew. Polym.* 2017, 12 (3), 145–153.
- [5]. Regaño, F.; Martínez, J.; López, R. Applications of Tartaric Acid Derivatives in the Synthesis of Cross-Linked Polyesters, Poly(ester-amide)s, and Polyurethanes. *Polym. Synth. Lett.* 2007, 8 (2), 87–95
- [6]. Briou, B.; Lefebvre, F.; Dubois, P. Tartaric Acid Derivatives Containing Furan and Alkene Functionalities: Click Chemistry and Diels–Alder Cross-Linking Strategies for Advanced Polymer Networks. *Polym. Chem. Today* 2021, 19 (4), 305–315.
- [7]. Baekeland, L. H. The Synthesis, Constitution, and Uses of Bakelite. *J. Ind. Eng. Chem.* 1909, 1, 149–161.
- [8]. Vogl, O.; Jaycox, G. D. ‘Trends in Polymer Science’: Polymer Science in the 21st Century. *Prog. Polym. Sci.* 1999, 24, 3–6.
- [9]. Abd-El-Aziz, A. S. et al. The Next 100 Years of Polymer Science. *Macromolecular Chemistry and Physics* 221, 2000216 (2020)
- [10]. Haider, T. P., Völker, C., Kramm, J., Landfester, K., & Wurm, F. R. *Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society*. *Angewandte Chemie International Edition* 58, 50–62 (2019).
- [11]. Jehanno, C. et al. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers. *Nature* 603, 803–814 (2022).
- [12]. Darko, C., Yung, P. W. S., Chen, A., & Acquaye, A. Review and recommendations for sustainable pathways of recycling commodity plastic waste across different economic regions. *Resources, Environment and Sustainability* 14, 100134 (2023).

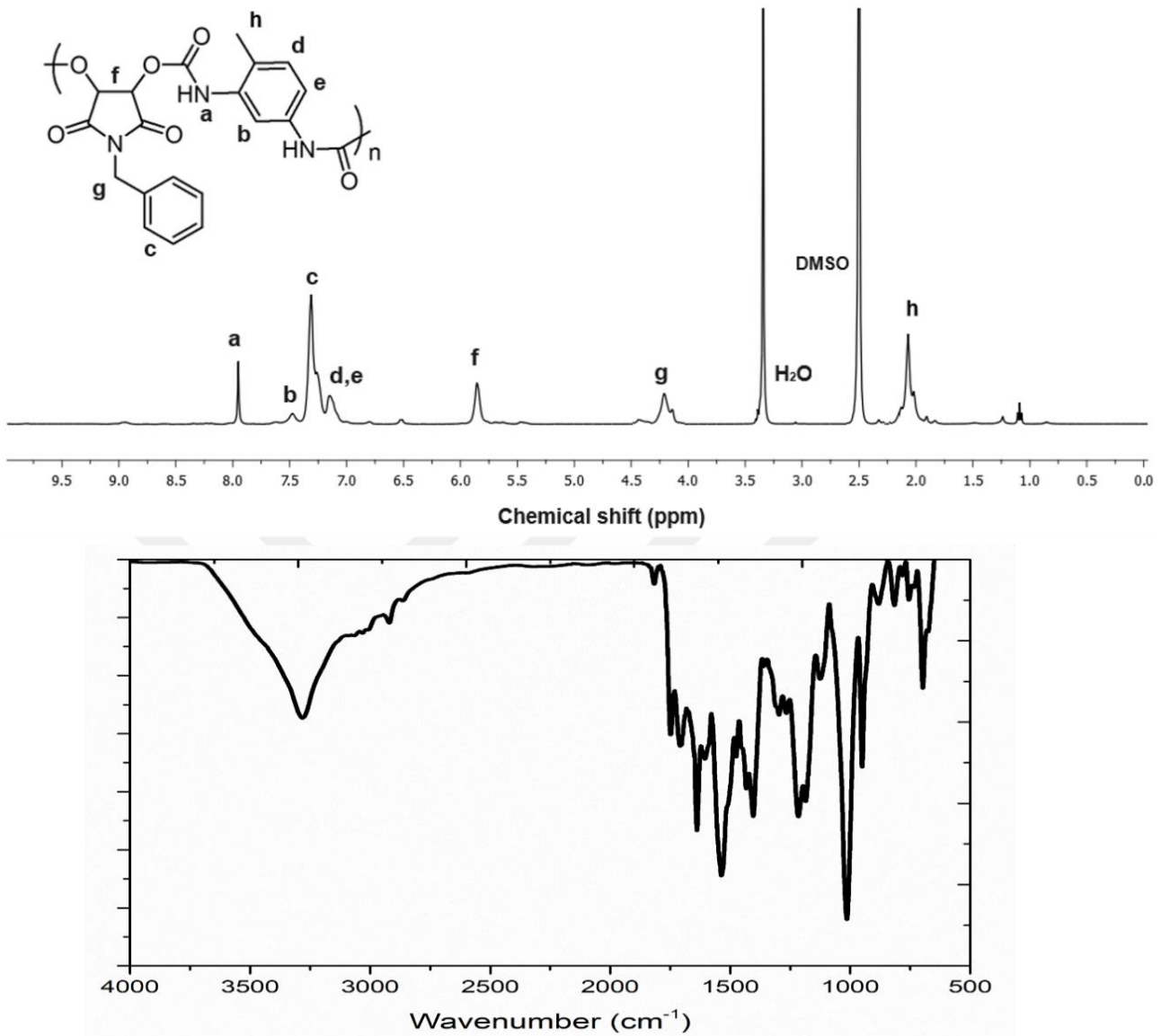
- [13]. Miller, S. A. Sustainable Polymers: Opportunities for the Next Decade. *ACS Macro Lett.* 2, 550–554 (2013).
- [14]. Babu, R. P., O'Connor, K., & Seeram, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Prog. Biomater.* 2, 8 (2013).
- [15]. Akindoyo, J. O. et al. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv.* 6, 114453–114482 (2016).
- [16]. Tran, M. H., & Lee, E. Y. Production of polyols and polyurethane from biomass: a review. *Environ. Chem. Lett.* 21, 2199–2223 (2023).
- [17]. Konieczny, J., & Loos, K. Green Polyurethanes from Renewable Isocyanates and Biobased White Dextrins. *Polymers* 11, 256 (2019).
- [18]. Zenner, M. D., Xia, Y., Chen, J. S., & Kessler, M. R. Polyurethanes from Isosorbide-Based Diisocyanates. *ChemSusChem* 6, 1182–1185 (2013).
- [19]. Petrović, Z. S., Zhang, W., & Javni, I. Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis. *Biomacromolecules* 6, 713–719 (2005).
- [20]. Suresh, K. I., & Kishanprasad, V. S. Synthesis, Structure, and Properties of Novel Polyols from Cardanol and Developed Polyurethanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 4504–4512 (2005).
- [21]. Delavarde, A. et al. Sustainable polyurethanes: toward new cutting-edge opportunities. *Progress in Polymer Science* 151, 101805 (2024).
- [22]. Phung Hai, T. A. et al. Renewable polyurethanes from sustainable biological precursors. *Biomacromolecules* 22, 1770–1794 (2021).
- [23]. Çakmakçı, E. Recent advances in flame retardant polymers via thiol-ene click chemistry. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 60, 817–840 (2023).
- [24]. Kantarcıoğlu, M., Karaaslan Tunç, M. G., Gürses, C., Ateş, B., & Köytepe, S. Fabrication, thermal and in vitro behaviors of ciprofloxacin-loaded β -cyclodextrin-PEG based polyurethanes as potential biomaterial for wound dressing applications. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 59, 329–345 (2022).

- [25]. Sharma, S., Goyal, S., Dhingra, K., Singh, A., Sarkar, A., & Poddar, D. Shellac: Bridging the gap between chemistry and sustainability—A comprehensive review of its multifunctional coating applications for food, drug, and paper packaging. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 1–33 (2024).
- [26]. L-tartaric acid: production technology, economic growth and quality control. CABI Databases. <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/20193306611>.
- [27]. Sobiecka, A., Synoradzki, L., Hajmowicz, H., & Zawada, K. Tartaric acid and its derivatives. Part 17. Synthesis and applications of tartrates. *Organic Preparations and Procedures International* 49, 1–27 (2017).
- [28]. Bunge, A., Radu, T., Borodi, G., Boca, S., & Nan, A. Green synthesis of gold, silver, copper, and magnetite particles using poly(tartaric acid) simultaneously as coating and reductant. *Polymers* 15, 4472 (2023).
- [29]. Dhamaniya, S., & Jacob, J. Synthesis and characterization of polyesters based on tartaric acid derivatives. *Polymer* 51, 5392–5399 (2010).
- [30]. Dhamaniya, S. et al. Synthesis, characterization and biodegradation studies of chain-coupled polyesters based on tartaric acid. *Polymer International* 63, 680–688 (2014).
- [31]. Alla, A., Oxelbark, J., Rodríguez-Galán, A., & Muñoz-Guerra, S. Acylated and hydroxylated polyamides derived from l-tartaric acid. *Polymer*
- [32]. Chiellini, E., Bizzarri, R., Bonaguidi, P., Talamelli, P., & Solaro, R. Multifunctional hydrophilic polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 36, 901–915 (1999).
- [33]. Bou, J. J., Rodríguez-Galán, A., & Muñoz-Guerra, S. Optically active polyamides derived from l-tartaric acid. *Macromolecules* 1993, 26(21), 5664–5670.
- [34]. Villuendas, I., Bou, J. J., Rodríguez-Galán, A., & Muñoz-Guerra, S. Alternating copoly(ester amide)s derived from amino alcohols and l-tartaric and succinic acids. *Macromolecular Chemistry and Physics* 202, 236–244 (2001).
- [35]. Regaño, C. et al. Crystallization and crystal structure of poly(ester amide)s derived from l-tartaric acid. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 45, 116–125 (2007).

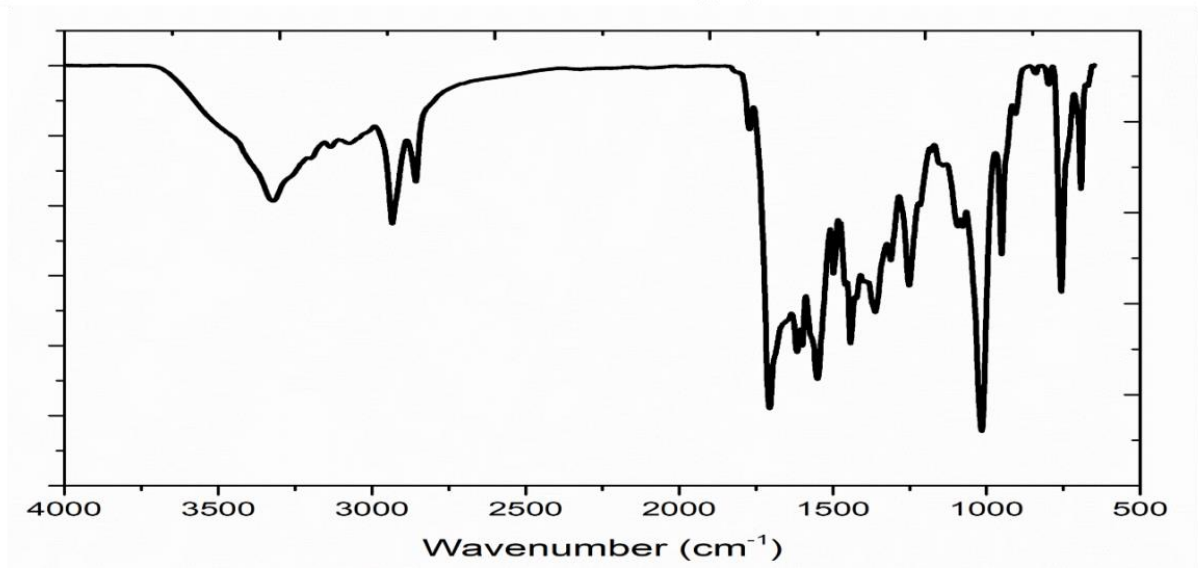
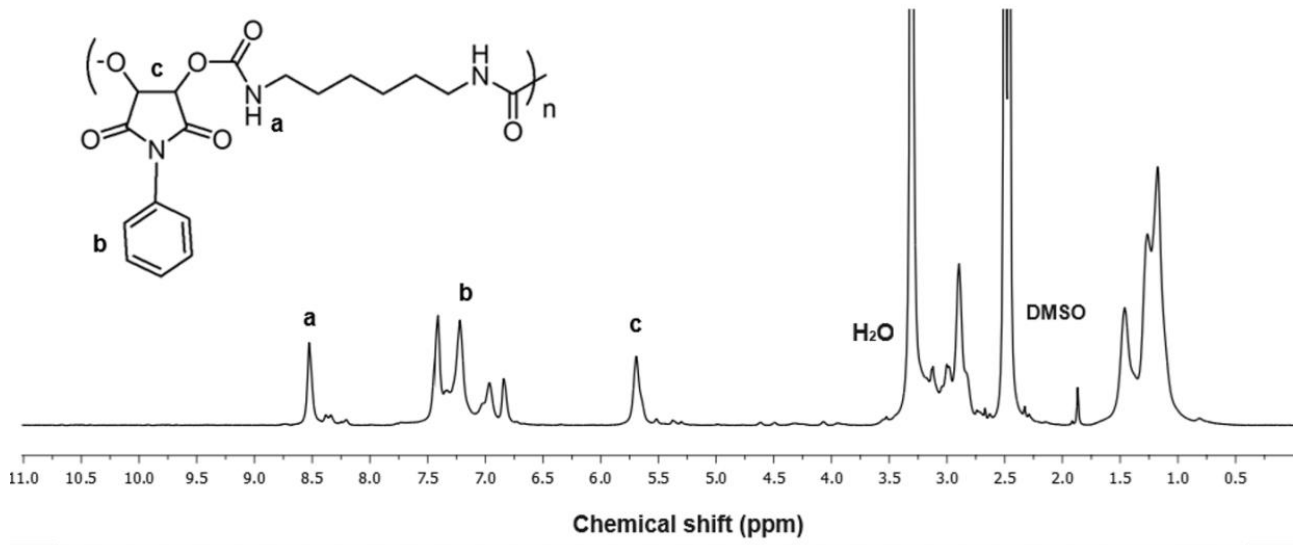
- [36]. Villuendas, I., Molina, I., Regaño, C., Bueno, M., Martínez de Ilarduya, A., Galbis, J. A., & Muñoz-Guerra, S. Hydrolytic degradation of poly(ester amide)s made from tartaric and succinic acids: Influence of the chemical structure and microstructure on degradation rate. *Macromolecules* 1999, 32(24), 8033–8040.
- [37]. Deng, H. Molecular design and preparation of a thermosensitive poly(lysine ester-diacetoxytartaric acid) with good biocompatibility. *Macromolecular Chemistry and Physics* 215(19), 1870–1878 (2014).
- [38]. Borzacchiello, A., Ambrosio, L., Nicolais, L., & Huang, S. J. Synthesis and characterization of saturated and unsaturated poly(alkylene tartrate)s and further cross-linking. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* 15, 60–71 (2000).
- [39]. Shan, P., Lian, X., Lu, W., Yin, X., Lu, Y., Zhang, M., Wen, X., Li, G., Li, Z. Direct synthesis of aliphatic polyesters with pendant hydroxyl groups from bio-renewable monomers: A reactive precursor for functionalized biomaterials. *Biomacromolecules* 24(6), 2563–2574 (2023).
- [40]. Hulubei, C., Cojocariu, C., Pecincu, S., & Popescu, F. New poly(bismaleimide-ether)s containing functional pendant carboxylic groups. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 34, 1085–1095 (1997).
- [41]. Skarzewski, J., & Gupta, A. Synthesis of C₂ symmetric primary vicinal diamines. Double stereospecific Mitsunobu reaction on the heterocyclic diols derived from tartaric acid. *Tetrahedron: Asymmetry* 8, 1861–1867 (1997).
- [42]. Rocha Gonsalves, A. M. d'. A. et al. Pyrrolidine-based amino alcohols: Novel ligands for the enantioselective alkylation of benzaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 195, 1–9 (2003).
- [43]. J. Kéki, S., Zsuga, M., & Kuki, Á. Theoretical size distribution in linear step-growth polymerization for a small number of reacting species. *J. Phys. Chem. B* 117, 4151–4155 (2013).
- [44]. Briou, B., Améduri, B., & Boutevin, B. Trends in the Diels–Alder reaction in polymer chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 50, 11055–11097 (2021).

- [45]. Ratwani, C. R., Kamali, A. R., & Abdelkader, A. M. Self-healing by Diels-Alder cycloaddition in advanced functional polymers: A review. *Progress in Materials Science* 131, 101001 (2023).
- [46]. Trovatti, E., Lacerda, T. M., Carvalho, A. J. F., & Gandini, A. Recycling tires? Reversible crosslinking of poly(butadiene). *Advanced Materials* 27(13), 2242–2245 (2015).
- [47]. Arslan, M., Acikand, G., & Tasdelen, M. A. The emerging applications of click chemistry reactions in the modification of industrial polymers. *Polym. Chem.* 10, 3806–3821 (2019).
- [48]. Arslan, M., & Tasdelen, M. A. Click chemistry in macromolecular design: Complex architectures from functional polymers. *Chemistry Africa* 2, 195–214 (2019).
- [49]. Arslan, M., & Tasdelen, M. A. Polymer nanocomposites via click chemistry reactions. *Polymers* 9(10), 499 (2017).
- [50]. Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., & Pachi, A. Environmentally friendly polyurethanes from vegetable oils and diols. *Polymer* (2016).
- [51]. Tran, T. N., & Lee, K. Economic efficiency and sustainability advantages of carbohydrate and lignin-based material sources. (2023).
- [52]. Turpçu, A. Synthesis and characterization of polyurethane films from vegetable oil-based and petrochemical polyol mixtures. *Polymer* (2019).
- [53]. Aydoğmuş, Z. Synthesis of polyols from different vegetable oils and characterization of produced polyurethanes. *Polymer* (2020).
- [54]. Karel, M. Production of polyols from vegetable oils and their use in flexible polyurethane foam production. (2010).

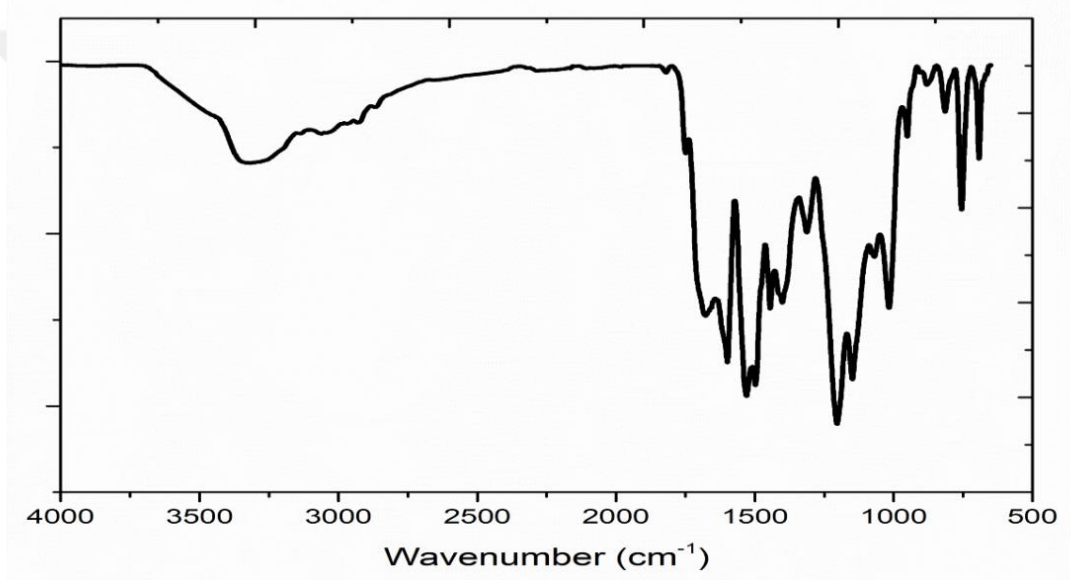
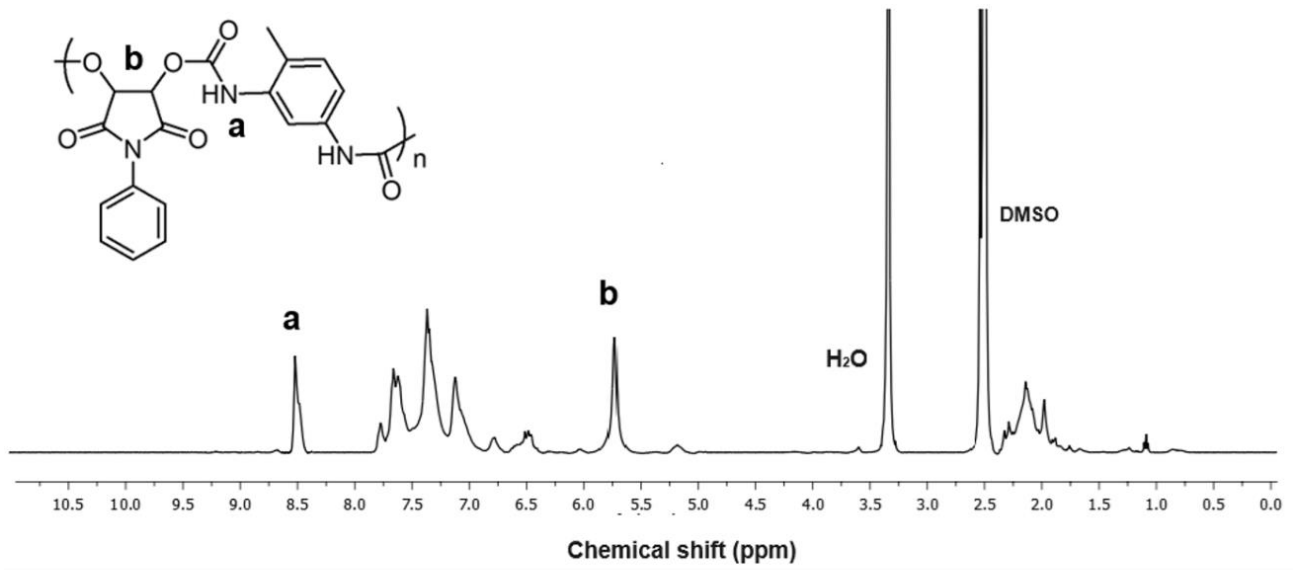
6. EKLER



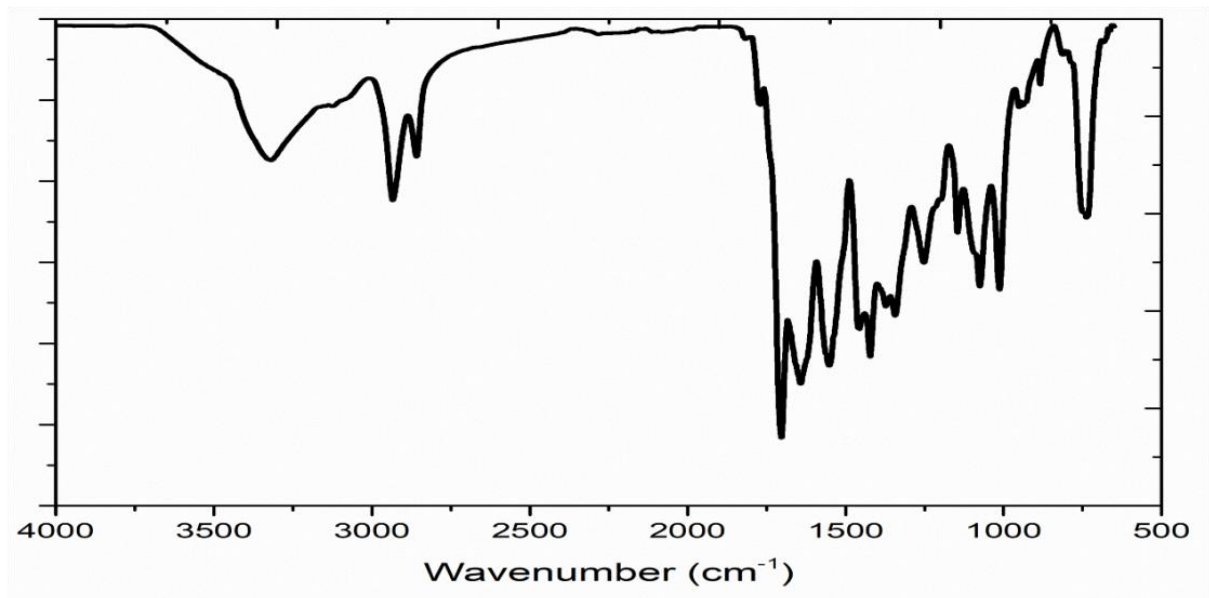
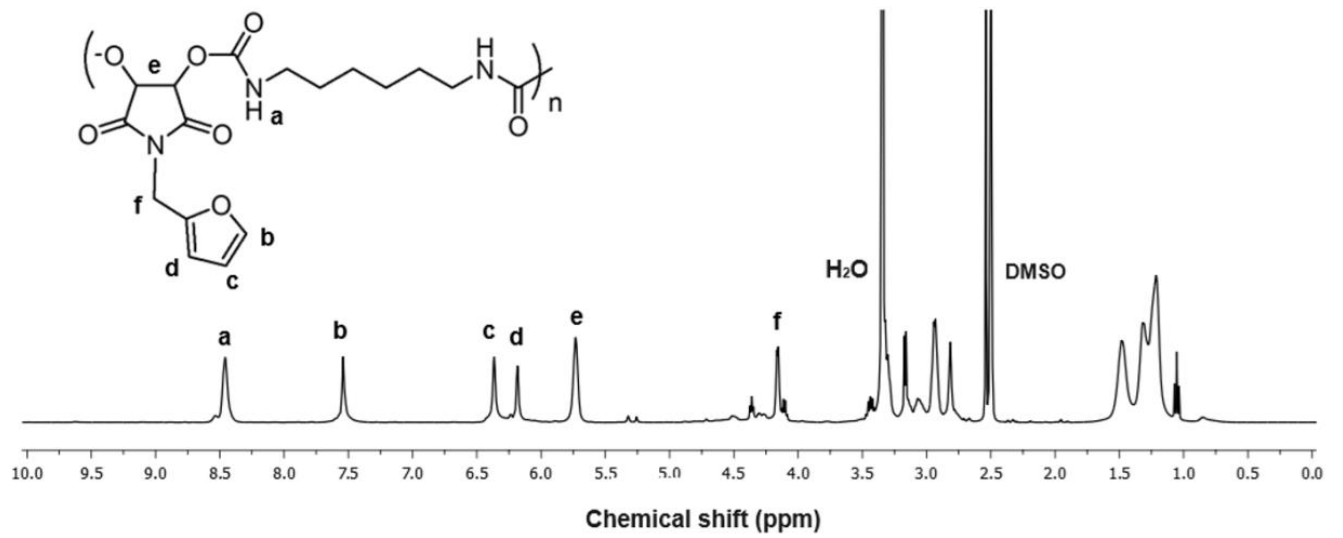
EK.1: a) ¹H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P2



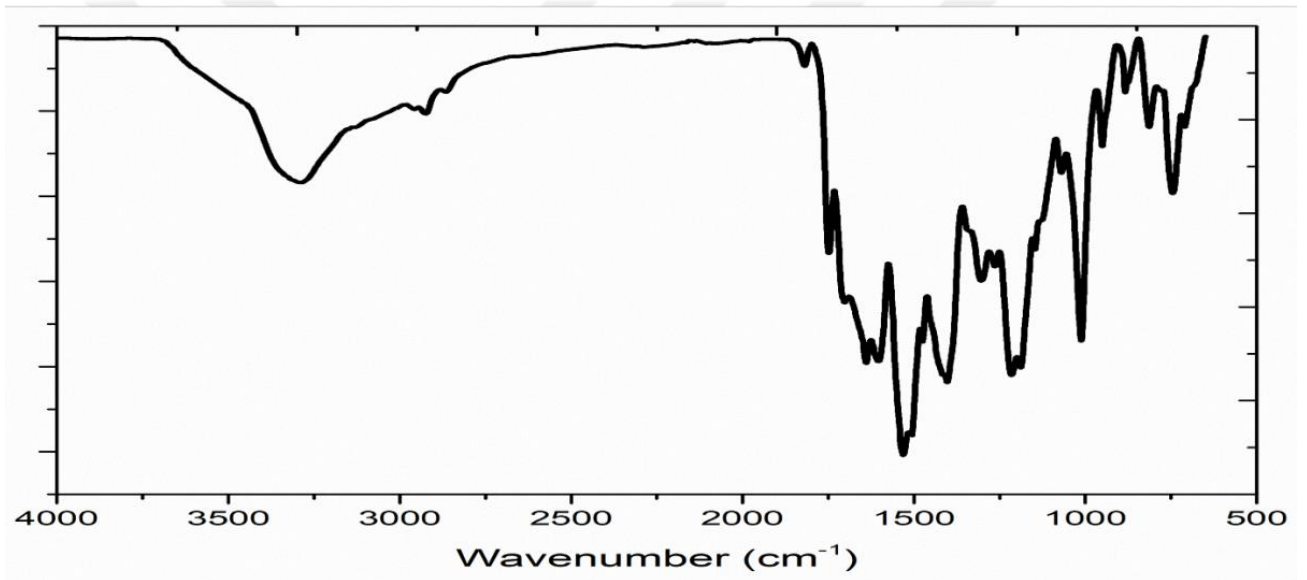
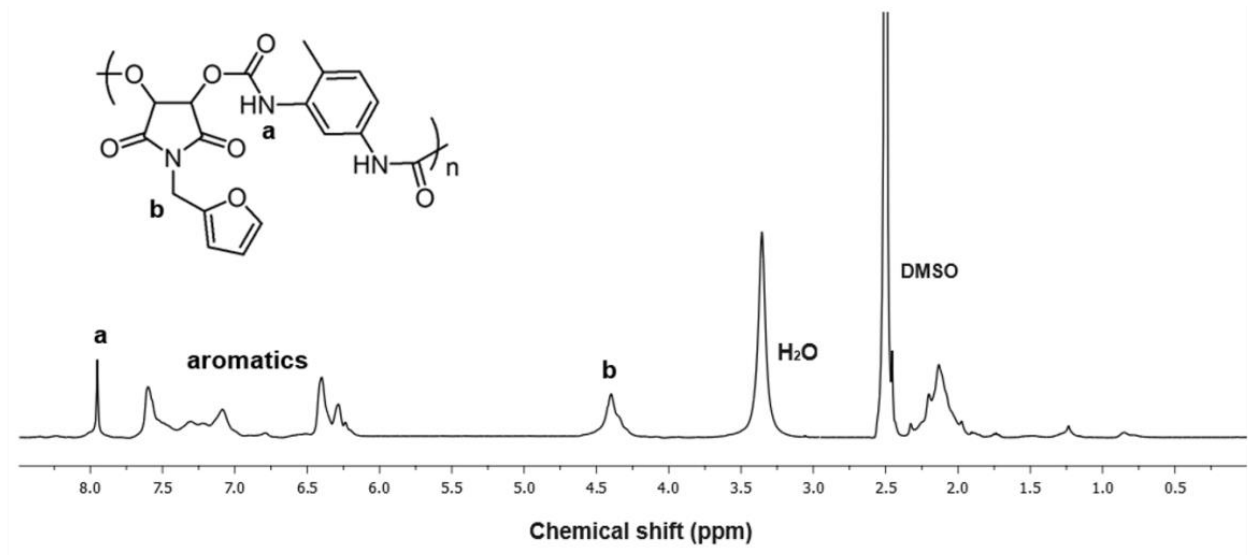
EK.2: a) ¹H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P3



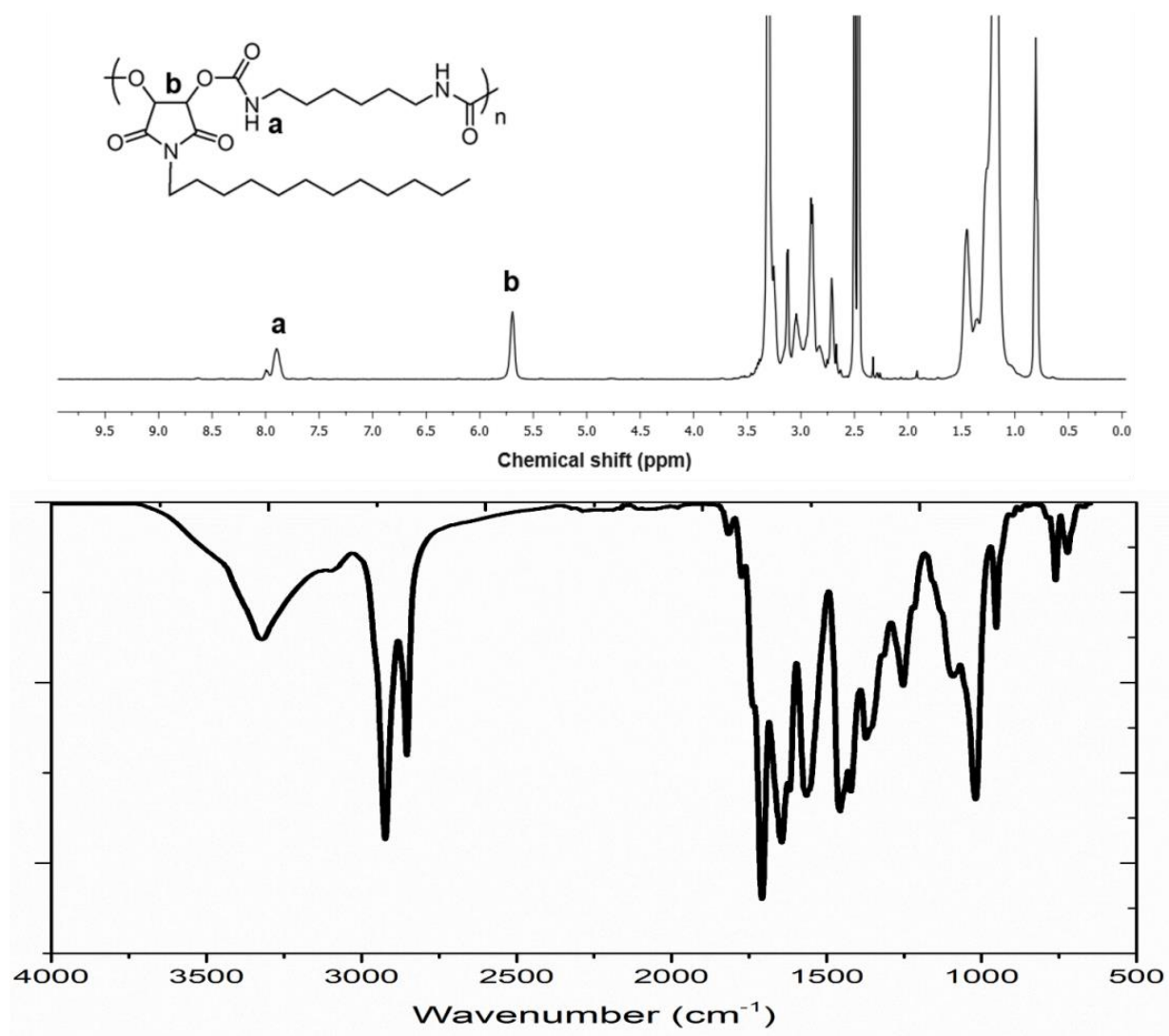
EK.3: a)¹H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P4



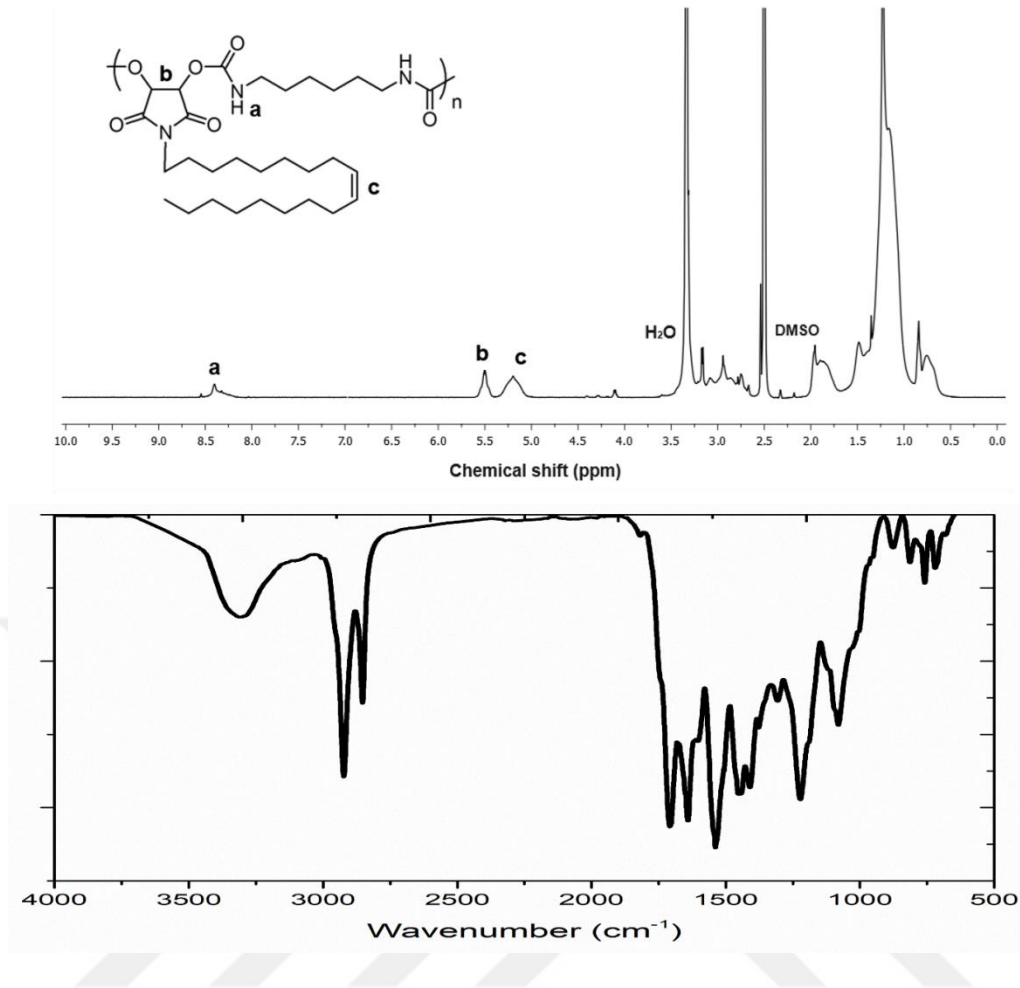
EK.4: a) ^1H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P5



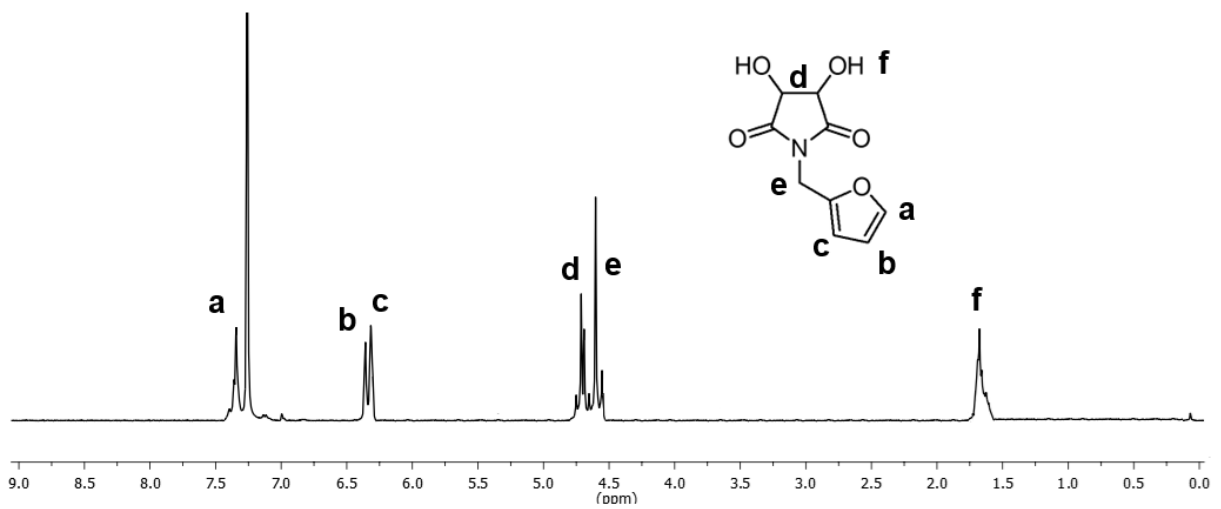
EK.5: a) ^1H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P6



EK.6: a) ¹H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P7



EK.7: a) ^1H NMR ve b) FTIR karakterizasyonu, polimer P8



EK.8 : TI3'ün ^1H NMR karakterizasyonu

7. ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini Yalova'da tamamladı. 2016 yılında Kırıkkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü'nden girdi. 2021 yılında Biyomühendis olarak mezun oldu. Akademik ömrü Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine devam edilmekte ve tez çalışması tartarik asitten poliüretan sentezi üzerine yürütülmektedir.

8. TÜRETİLEN ESERLER

Z. Kara, MA Yalvar ve M. ARSLAN, “Yenilenebilir poliüretanlara yönelik diol muadilleri olarak biyolojik kaynaklı tartarik asit türevi tartarimidler,” *Makromoleküler Bilim Dergisi, Bölüm A Saf ve Uygulamalı Kimya* , s. 0–0, Ocak 2024.

Kara, Z. (2024, Ekim 2–4). *Yenilenebilir tartarik asit türevi tartarimidlerin poliüretan sentezinde monomer bileşen olarak değerlendirilmesi*. 7th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2024), Yalova, Türkiye.