



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMERİK LİNOLEİK ASİT GRAFT KOPOLİMERLERİNİN
ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUyla
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

MELTEM GÜNDÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ABDÜLKADİR ALLI**

DÜZCE, 2019

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMERİK LİNOLEİK ASİT GRAFT KOPOLİMERLERİNİN
ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUyla
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Meltem GÜNDÜZ tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Abdülkadir ALLI

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Abdülkadir ALLI

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Ersin ORHAN

Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Bülent Ecevit Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 08/08/2019

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

08 Ağustos 2019

Meltem Gündüz

TEŐEKKÖR

Yüksek Lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanması süresince değerli bilgi birikimi ve tecrübelerinden faydalandığım, vaktini, sabrını esirgemeyen, destek ve yardımını her zaman hissettiğim, kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum çok değerli hocam Doç. Dr. Abdülkadir ALLI'ya en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca, benden değerli katkılarını esirgemeyen tecrübelerini paylaşıırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Sema ALLI'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve nişanlım Öğr. Gör. Recai ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca gösterdikleri hoşgörü ve yardımlarından dolayı Celal ALTAN ve Kemal ALTAN başta olmak üzere tüm Altan Plastik çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

08 Ağustos 2019

Meltem Gündüz

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR.....	xii
SİMGELER.....	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER.....	3
2.1. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	3
2.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler	3
2.1.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler	3
2.1.3. Zincirin Fiziksel Yapısına Göre Polimerler	4
2.1.4. Zincirin Kimyasal Yapısına Göre Polimerler	4
2.1.5. Termal Davranışlarına Göre Polimerler	5
2.1.6. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler	5
2.1.7. Monomer Şekillerine Göre Polimerler	5
2.1.7.1. Homopolimerler	5
2.1.7.2. Kopolimerler.....	5
2.1.7.3. Gelişigüzel Kopolimerler.....	6
2.1.7.4. Art arda (Alternatif) Kopolimerler.....	6
2.1.7.5. Graft (Aşı) Kopolimerler	6
2.1.7.6. Blok Kopolimerler.....	6
3. POLİMERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	7
3.1. BASAMAKLI (KONDENZASYON) POLİMERİZASYONU	7
3.2. KATILMA (ZİNCİR) POLİMERİZASYONU	8
3.2.1. Serbest Radikal (Zincir) Polimerizasyonu	8
3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu	9
3.2.3. Koordinasyon Polimerizasyonu.....	9
3.3. HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU	10
3.3.1. Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması	10
3.4. YAŞAYAN KONTROLLÜ POLİMERLER.....	12
3.4.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	13
3.4.1.1. ATRP Mekanizması.....	13
3.4.1.2. ATRP’de Kullanılan Monomerler	13
3.4.1.3. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar	14
3.4.1.4. ATRP’de Kullanılan Katalizörler	15
3.4.1.5. ATRP’de Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı.....	16

4. YAĞLARIN KİMYASAL YAPISI	17
4.1. YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI	17
4.1.1. Bitkisel Yağların Yapısı ve Özellikleri	18
4.1.2. Yağ Asitlerinin Yapısı ve Özellikleri	18
4.1.2.1. Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması.....	19
4.1.3. Yağ Asidinin Ootoksidasyonu.....	20
4.1.4. Ootoksidasyon Mekanizması	21
5. MATERYAL VE YÖNTEM	22
5.1. KULLANILAN MADDELER.....	22
5.2. KULLANILAN CİHAZLAR	22
5.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	23
5.2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	23
5.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	23
5.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	23
5.2.5. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi.....	23
5.2.6. Vakumlu Etüv	23
5.2.7. Manyetik Karıştırıcı	24
5.2.8. Dijital Hassas Terazî	24
5.2.9. Evaporatör	24
5.3. DENEYLERİN YAPILIŞI	24
5.3.1. Yağ/Yağ Asitlerinin Laboratuvar Koşullarında Ootoksidasyonu	24
5.3.2. Yağ/Yağ Asitlerinin Laboratuvar Koşullarında Ootoksidasyonu	25
5.3.2.1. Polimerik Yağ/Yap Asitlerinin Hidroksilasyonu	25
5.3.2.2. Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür ile 1:1 Oranında Sentezi (ATRP-MIM 1 Sentezi).....	25
5.3.2.3. Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür ile 1:5 Oranında Sentezi (ATRP-MIM 2 Sentezi).....	25
5.3.3. ATRP-MIM 1 Başlatıcısı ve Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi ...	25
5.3.4. ATRP-MIM 2 Başlatıcısı ve Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi ...	26
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
6.1. LABORATUVAR KOŞULLARINDA LİNOLEİK YAĞ ASİDİNİN OTOOKSİDASYON VE PEROKSİT TAYİNİ.....	27
6.2. POLİMERİK YAĞ ASİDİNİN HİDROKSİLASYON REAKSİYONU	30
6.3. POLİMERİK YAĞ AİTLERİNİN BROMLANMASI.....	32
6.4. ATRP YÖNTEMİ İLE GRAFT KOPOLİMER ELDESİ	33
6.4.1. ATRP-MIM 1 Başlatıcısı ve Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu.....	35
6.4.1.1. Monomer Değişiminin İncelenmesi	35
6.4.1.2. Başlatıcı Değişiminin İncelenmesi	40
6.4.1.3. Kinetik Çalışmasının İncelenmesi	41
6.4.2. ATRP-MIM 2 Başlatıcısı ve Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu.....	43
6.4.2.1. Ligant Değişiminin İncelenmesi.....	43
6.4.2.2. Monomer Değişiminin İncelenmesi	45
6.4.2.3. Başlatıcı Değişiminin İncelenmesi	51
6.4.2.4. Kinetik Çalışmasının İncelenmesi	57

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
8. KAYNAKLAR.....	63
9. EKLER	66
9.1. EK 1:DSC VE TGA DİYAGRAMLARI	66
9.2. EK 2: ¹ H NMR SPEKTRUMLARI.....	79
ÖZGEÇMİŞ	84



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Homopolimerlerin genel görünümü.	5
Şekil 2.2. Kopolimerlerin genel görünümü.	5
Şekil 2.3. Gelişigüzel kopolimerlerin genel görünümü.	6
Şekil 2.4. Art arda kopolimerlerin genel görünümü.	6
Şekil 2.5. Graft kopolimerlerin genel görünümü.	6
Şekil 2.6. Blok kopolimerlerin genel görünümü.	6
Şekil 3.1. Bazı serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları.	9
Şekil 3.2. Katalizör kullanarak laktidin halka açılma polimerizasyon reaksiyonu.	11
Şekil 3.3. ATRP'nin mekanizması.	13
Şekil 4.1. Trigliserid molekülü reaksiyon şeması R ₁ , R ₂ , R ₃ yağ asidi zinciri.	17
Şekil 4.2. Basit trigliserid.	18
Şekil 4.3. Karmaşık trigliserid.	18
Şekil 4.4. Dehidrasyon olmuş hint yağı.	20
Şekil 4.5. Doymamış linoleik yağ asidi otooksidasyon yoluyla peroksidasyonu.	21
Şekil 4.6. Yağ asidi ve esterlerin otooksidasyon açısından reaktiviteleri.	21
Şekil 6.1. Doymamış yağ asitlerinin otooksidasyon mekanizması.	27
Şekil 6.2. Linoleik asidin otooksidasyon şeması.	28
Şekil 6.3. Polimerik linoleik asit (PLina) GPC diyagramı.	28
Şekil 6.4. Polimerik linoleik asit (PLina) ve ¹ H-NMR spektrumları.	29
Şekil 6.5. Polimerik linoleik asit (PLina) FTIR spektrumları.	29
Şekil 6.6. Hidroksillenmiş linoleik yağ asidi polimeri reaksiyon şeması.	30
Şekil 6.7. Linoleik yağ asidi polimerin FTIR spektrumu a) Polimerik yağ asidi (PLina-ox), b) Dietanol aminle hidroksillenmiş yağ asidi polimeri.	31
Şekil 6.8. Linoleik yağ asidi polimerin ¹ H-NMR spektrumu I) Polimerik yağ asidi (PLina-ox), II) Dietanol aminle hidroksillenmiş yağ asidi polimeri.	32
Şekil 6.9. Hidroksillenmiş polimerik linoleik asidin 2-bromopropiyonil bromür ile bromlama reaksiyonu.	32
Şekil 6.10. ATRP yöntemi ile graft kopolimer sentezi.	33
Şekil 6.11. Linoleik yağ asidi polimerin ¹ H-NMR spektrumu. (I) Polimerik yağ asidi (PLina), (II) Dietanol aminle hidroksillenmiş yağ asidi polimeri, (III) 2-bromopropiyonil bromürle bromlanmış polimerik yağ asidi.	34
Şekil 6.12. ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerdeki stiren miktarına karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişimi.	36
Şekil 6.13. ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerin (PLSt Seri) GPC diyagramları.	36
Şekil 6.14. ATRP-MIM 1 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki stiren etkisini gösteren DSC diyagramları.	38
Şekil 6.15. ATRP-MIM 1 ile başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki.	39
Şekil 6.16. ATRP-MIM 1 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki başlatıcı etkisini gösteren GPC diyagramları.	40
Şekil 6.17. ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerdeki PLina-Br (ATRP-	

MIM 1) miktarına karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişimi.	41
Şekil 6.18. ATRP-MIM 1 ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerinin polimerizasyon kinetiği GPC diyagramları.	42
Şekil 6.19. ATRP-MIM 1 ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerinin polimerizasyon zamanına göre molekül ağırlığı (Mn) değişimi.	43
Şekil 6.20. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft kopolimerdeki ligant (PMDETA) miktarına karşı graft kopolimerin % dönüşüm ve molekül ağırlığı değişim grafiği.	44
Şekil 6.21. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki ligant (PMDETA) etkisini gösteren GPC diyagramları.	44
Şekil 6.22. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft kopolimerdeki stiren miktarına karşı graft kopolimerin % dönüşüm ve molekül ağırlığı değişim grafiği.	45
Şekil 6.23. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki stiren etkisini gösteren GPC diyagramları.	46
Şekil 6.24. PLina-g-PSty graft kopolimerin 5PLiSt-1 ¹ H-NMR spektrumu.	47
Şekil 6.25. PLina-g-PSty graft kopolimerin 5PLiSt ¹ H-NMR spektrumu.	47
Şekil 6.26. PLina-g-PSty graft kopolimerin 5PLiSt-5 ¹ H-NMR spektrumu.	48
Şekil 6.27. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki stiren etkisini gösteren DSC diyagramları.	49
Şekil 6.28. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki stiren etkisini gösteren TGA diyagramları.	50
Şekil 6.29. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft kopolimerdeki PLina-Br miktarına karşı graft kopolimerin % dönüşüm ve molekül ağırlığı değişim grafiği.	52
Şekil 6.30. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty kopolimerdeki PLina-Br etkisini gösteren GPC diyagramları.	53
Şekil 6.31. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin 5StPL-1 ve 5StPL-4 ¹ H-NMR spektrumu.	54
Şekil 6.32. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty kopolimerdeki PLina-Br etkisini gösteren DSC diyagramları.	55
Şekil 6.33. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty kopolimerdeki PLina-Br etkisini gösteren TGA diyagramları.	56
Şekil 6.34. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft kopolimerin zamana karşı graft kopolimerin % dönüşüm grafiği ve molekül ağırlığı grafiği.	58
Şekil 6.35. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft kopolimerin zamana karşı GPC diyagramı.	59
Şekil 9.1. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLSt-2).	66
Şekil 9.2. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLSt-2).	67
Şekil 9.3. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLSt-3).	67
Şekil 9.4. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLSt-3).	68
Şekil 9.5. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLSt-4).	68
Şekil 9.6. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLSt-4).	69
Şekil 9.7. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLSt-5).	69
Şekil 9.8. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLSt-5).	70
Şekil 9.9. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5StPL-1).	70
Şekil 9.10. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5StPL-1).	71
Şekil 9.11. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5StPL-2).	71
Şekil 9.12. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5StPL-2).	72
Şekil 9.13. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5StPL-3).	72
Şekil 9.14. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5StPL-3).	73
Şekil 9.15. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5StPL-4).	73

Şekil 9.16. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5StPL-4).	74
Şekil 9.17. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5PLSt-2).	74
Şekil 9.18. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5PLSt-2).	75
Şekil 9.19. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5PLSt-3).	75
Şekil 9.20. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5PLSt-3).	76
Şekil 9.21. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5PLSt-4).	76
Şekil 9.22. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5PLSt-4).	77
Şekil 9.23. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5PLSt-5).	77
Şekil 9.24. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5PLSt-5).	78
Şekil 9.25. PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H-NMR spektrumu (StPL-1).	79
Şekil 9.26. PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H-NMR spektrumu (StPL-2).	79
Şekil 9.27. PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H-NMR spektrumu (StPL-3).	80
Şekil 9.28. PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H-NMR spektrumu (StPL-4).	80
Şekil 9.29. PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H-NMR spektrumu (PLSt-1).	81
Şekil 9.30. PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H-NMR spektrumu (PLSt-2).	81
Şekil 9.31. PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H-NMR spektrumu (PLSt-4).	82
Şekil 9.32. PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H-NMR spektrumu (PLSt-5).	82
Şekil 9.33. PLina-g-PSty graft kopolimer ¹ H-NMR spektrumu (5StPL-2).	83

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 6.1. Linoleik asidin hava ile laboratuvar ortamında otooksidasyonu.....	27
Çizelge 6.2. ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerizasyon üzerine monomer etkisi [I]:[M]=1:10, 1:20, 1:30, 1:40, 1:50. 80 °C Toluen:1 ml T: 80 °C t:24 saat PLina:1.00 g, CuBr: 0.143 g, PMDETA: 0.519 g.....	35
Çizelge 6.3. ATRP-MIM 1 ile elde edilen PLina-g-PSty (PLSt) graft kopolimerin termal özellikleri.	37
Çizelge 6.4. ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerizasyon üzerine başlatıcı etkisi t:24 saat, Toluen:1 ml, T:80 °C, Stiren:2.09 g.	40
Çizelge 6.5. PLina, stiren 80 °C'de atom transfer radikal polimerizasyon ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimer üzerine polimerizasyon zamanının etkisi. [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=[1]:[20]:[1]:[3] PLina-Br=1.00 g, Stiren=2.09 g.....	42
Çizelge 6.6. [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:5/10/15 oranları kullanılarak PMDETA'nın graft kopolimer üzerine etkisi. 80 °C'de 5 saat, Toluen=1 ml.....	43
Çizelge 6.7. PLina-Br ve stirenin 80 °C ve 5 saatte atom transfer radikal polimerizasyon ile sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine stiren miktarının etkisi [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=[1]:[10/20/30/40/50]:[5]:[15][PLina-Br]=1.00 g.....	45
Çizelge 6.8. ATRP-MIM 2 ile elde edilen PLina-g-PSty (5PLSt) graft kopolimerin termal özellikleri.	51
Çizelge 6.9. PLina-Br ve stirenin 80 °C ve 5 saatte atom transfer radikal polimerizasyon ile sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine başlatıcı miktarının etkisi.	52
Çizelge 6.10. ATRP-MIM 2 ile elde edilen PLina-g-PSty (5StPL) graft kopolimerin termal özellikleri.	57
Çizelge 6.11. PLina-Br ve stiren 80 °C'deki atom transfer radikal polimerizasyon ile sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine zamanın etkisi.	58

KISALTMALAR

AIBN	2,2'-Azobisizobütironitril
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
FTIR	Fourier Transform Infrared
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
NMP	Nitroksit Vasıtasıyla Radikal Polimerizasyonu
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PAN	Poli(akrilonitril)
PE	Polietilen
PLina	Polimerik Linoleik Asit
PMDETA	Pentametildietilentriamin
PSty	Polistiren
PVC	Poli(vinilklörür)
TEA	Trietilenamin
TGA	Termogravimetrik Analiz

SİMGELER

%	Yüzde
µm	Mikrometre
C	Karbon
cm	Santimetre
DP	Polimerizasyon Derecesi
H	Hidrojen
kDa	Kilo Dalton
keq	Atom Transfer Denge Sabiti
L	Ligant
M	Metal
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
M _n	Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı
M _w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
N	Polimerleşme Derecesi
O	Oksijen
°C	Santigrat Derece
PDI	Polidispersite İndeksi
ppm	Milyonda Bir Kısım
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tm	Kristal Erime Sıcaklığı
X	Başlatıcı Grup

ÖZET

POLİMERİK LİNOLEİK ASİT GRAFT KOPOLİMERLERİNİN ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONUyla SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Meltem GÜNDÜZ

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Abdülkadir ALLI

Ağustos 2019, 83 sayfa

Yenilenebilir kaynaklar olan yağ asitleri otooksidasyon, hidroksilleme, bromlama gibi işlemlere uğratılıp ilk defa kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon tekniklerinden olan atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) kullanılarak biyobozunur graft kopolimerler sentezlendi. Monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, ATRP başlatıcı/ligant etkinliği, polimerleşme kinetiği gibi temel parametreler incelendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Graft kopolimerlerdeki polimerlerin % miktarları $^1\text{H-NMR}$ yardımıyla hesaplandı. Elde edilen graft kopolimerlerin yapısal karakterizasyonları $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve GPC yöntemleri kullanılarak; termal özellikleri; DSC, TGA, teknikleri kullanılarak yapıldı. Graft kopolimerlerin karakterizasyonları Çankırı Karatekin Üniversitesi Araştırma Merkezi ve Düzce Üniversitesi Bilimsel Ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi (DÜBİT)'den hizmet alımları şeklinde yapıldı.

Anahtar sözcükler: ATRP, Graft kopolimer, Hidroksilasyon, Otooksidasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC LINOLEIC ACID GRAFT COPOLYMERS IN ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

Meltem GÜNDÜZ

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abdülkadir ALLI

August 2019, 83 pages

Renewable resources that oils and fatty acids modified with auto-oxidation, hydroxylation and brominated would be used for the first time controlled / living radical polymerization method such as atom transfer radical polymerization (ATRP) methods. Basic parameters such as monomer concentration, initiator concentration, ATRP initiator / lagand activity, polymerization kinetics were investigated. The effects of these parameters on synthesis were also investigated. The effect of reaction conditions on molecular weight and polydispersity was also studied. % amounts of graft copolymers were calculated by $^1\text{H-NMR}$. This examined the physical properties of the graft copolymers were introduced a new application areas. Structural characterization of the new graft copolymers would be obtained $^1\text{H-NMR}$, FT-IR and GPC methods; thermal properties; DSC and TGA, techniques. Çankırı Karatekin University Research Center and Duzce University Scientific and Technological Research Center (DÜBİT) would be used characterization of graft copolymers as purchasing in the form of services.

Keywords: ATRP, Graft copolymer, Hydroxylation, Autoxidation.

1. GİRİŞ

Biyobozunur olmayan, petrole dayalı polimerik malzemeler birçok çevre sorununu da beraberinde getirmektedir. Son yıllarda, polimerlere olan büyük talep, petrol kaynaklarının kısıtlı olması ve çevresel dezavantajlarından dolayı bu malzemelere alternatif yenilenebilir kaynakların önemini arttırmaktadır. Bitkisel yağların hem yenilenebilir bir malzeme olması hem de fosil kaynaklı bazı hammaddelere alternatif olacak şekilde yeni hammaddeler hazırlamaya elverişli bir kaynak olması, son yıllarda bu tip kaynakların değerlendirilmesine yönelik çalışmaları arttırmıştır [1].

Son yıllarda bitkisel ve hayvansal yağlar, biyobozunur polimer üretimi için yenilenebilir kaynakların en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Hayvansal yağlar doymuş yağ asitlerinden oluşur. Bitkisel yağlar tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşur. Çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşan bitkisel yağlar; mısır, ayçiçek, soya, susam, fındık, keten tohumu yağları bu gruba girer. Bitkisel yağlardan soya yağı, petrole dayalı monomerlere alternatif, yenilenebilir bir kaynak olarak ilgi çekicidir [2]. Yağlar ve yağ asitleri hava oksijeni ve güneş ışığı altında peroksidasyon, epoksidasyon ve propoksidasyon yoluyla polimerik yağ/yağ peroksidi vermek üzere polimerleştirilebilir.

Doymamış yağ/yağ asidi otoksidasyonu, iki çift bağ arasındaki metilen grubundan hidrojenin tutulması sonucu, polimerik yağ /yağ asidi peroksitleri meydana gelir ve hiçbir katalizör kullanılmaksızın direk vinil monomerleriyle polimerizasyona uğratılırlar. Özellikle, polimerik soya yağı, linoleik asit ve linolenik asit; polimerik yağ parçaları içeren bazı vinil polimerlerin blok/graft kopolimerlerini elde etmek için serbest radikal polimerizasyon yönteminde başlatıcı olarak kullanılmışlardır [3]-[7]. Otokside olan bu polimerik yağların ve yağ asitlerinin polimerizasyonu tıbbi uygulamalara ışık tutan yeni polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır.

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) 1995’de keşfinden beri hızlıca geliştirilmiş olup günümüzde sübstitüe stirenler, metakrilatlar ve akrilonitril gibi geniş bir monomer türevlerinin polimerleştirilmesinde uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır [2]. ATRP ile kontrollü olarak lineer, çeşitli şekillerde dallanmış homo ve kopolimerler, aşı kopolimerleri, diblok ve çok bloklu kopolimerler sentezlenir. Aynı

zamanda belli bir merkezden dışarıya doğru çok kollu büyümelerle yıldız polimerlerin sentezi de kolayca yapılabilmektedir [3].



2. POLİMERLER

Polimerler; çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer kelimesi, Yunanca “çok” anlamına gelen poly ile “parça” anlamına gelen meros’tan türemiştir. Yani “çok parçalı” anlamına gelen polimerler, kimyasal olarak birbirine bağlı birçok parça ve birimi içeren bir katı olarak veya birbirine bağlanarak bir katı meydana getiren parçalar ve birimler olarak düşünülebilir [8], [9].

Polimer molekülleri küçük moleküllü bileşiklerin moleküllerinden daha büyük boyutlara sahip olmaları nedeniyle, bazı kaynaklarda bu polimer moleküllerine makromoleküller de denilmektedir. Monomer birimlerinden başlayarak büyük polimer moleküllerinin oluşmasını sağlayan tepkimelerin tümüne polimerleşme tepkimesi denir. Polimer molekülünde yer alan zincir başına düşen tekrarlanan birimlerin sayısına ise polimerleşme derecesi (n) denir [10].

2.1. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

2.1.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

Polimerler kimyasal yapılarına göre “organik ve inorganik polimerler” olarak iki gruptan oluşur. Organik polimerler, organik molekülden oluşmuş polimerlerdir. Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen ve selüloz organik polimerlere örnek olarak verilebilir.

İnorganik polimerler ise ana zincirinde karbon bağı içermeyen ve karbona dayalı olmayan polimerlerdir. Ayrıca organik polimerlere göre daha yüksek ısı ve mekanik dayanım gösterirler. İnorganik polimerlere silazan, borofan ve polidimetilsiloksan (silikon) örnek verilebilir.

2.1.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler

Polimerler bileşiklerin kaynağına göre doğal polimerler, yarı sentetik polimerler ve sentetik polimerler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Doğal polimerlere canlı veya cansız

bünyelerde doğal olarak kendiliğinden oluşan polimerler dahildir. Bunlara örnek olarak selüloz, proteinler, poliamitler (yün) ve kauçuk (cis poliizopren) verilebilir. Uygulama alanlarının artması sebebiyle son yıllarda biyolojik aktifliğe sahip olan doğal polimerler biyopolimerler olarak da adlandırılabilir.

Kimyasal tepkimeler yardımı ile doğal polimerlerden elde edilen polimerler yarı sentetik polimerlerdir.

Sentetik polimerler ise monomerlerden çeşitli polimerleşme reaksiyonları ile tamamen insanlar tarafından elde edilirler. Polistiren, poli(vinil klorür), poliesterler, naylon 6, polietilen, naylon 6-6, poliakrilonitril, fenol-formaldehit ve amino reçineleri en fazla kullanılan sentetik polimerlerdir.

2.1.3. Zincirin Fiziksel Yapısına Göre Polimerler

Zincirin fiziksel yapısına göre polimerler doğrusal (lineer), dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak üç gruba ayrılırlar. Doğrusal polimerler karbon atomlarının birbirine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşur. Yapısında uzun ve düz zincirler içeren polimerdir. Lineer polimerler genelde uygun çözücülerde çözünürler. Poli(vinil klorür) (PVC), polietilen (PE), poli(akrilonitril) (PAN) gibi polimerler bu tip polimerlere örnek olarak verilebilir.

Dallanmış polimerler; uzun ana polimer zinciri üzerinde kendi kimyasal yapısına benzeyen başka zincir yapılarına kovalent bağlarla bağlanmış dal görünümünde yapılarıdır. Dallanmış polimerler, genel olarak doğrusal polimerlerle benzerlikler gösterirler. Doğrusal polimerleri çözen çözücülerde çözünürler. Kristallenme oranlarının düşüklüğü, farklı çözelti viskoziteleri veya farklı ışık saçılması gibi özellikler dallanmış polimerleri lineer polimerlerinden ayıran özelliklerdir.

Çapraz bağlı polimerler ise, polimer zinciri üzerindeki dalların birden fazla zincire bağlanmasıyla meydana gelirler. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler yalnızca çözücüyü yapısına alarak şişerler.

2.1.4. Zincirin Kimyasal Yapısına Göre Polimerler

Zincirin kimyasal yapısına göre polimerler amorf, kristalin ve yarı kristalin olarak gruplandırılırlar. Amorf polimerlerde rastgele birbirinin içine girmiş polimer zincirleri yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılarda polimer zincirleri belli bir düzene girmiş olup kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapıda

hem kristalin hem de amorf bölgelerin her ikisi mevcuttur. Amorf yapı, polimerlerin yumuşak olmasını sağlarken, kristal yapı ise yapıya sertlik kazandırır. Bir polimer % 100 amorf yapıda ise T_g (camsı geçiş sıcaklığı), % 100 kristal yapıda ise T_m (kristal erime sıcaklığı), yarı kristalin yapıda ise hem T_g hem de T_m'ye sahiptir.

2.1.5. Termal Davranışlarına Göre Polimerler

Polimerler, termal davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler olarak sınıflandırılırlar. Termoplastikler, ısıtıldıklarında ve basınç altında yumuşar ve daha sonra çeşitli formlarda tekrar şekillendirilebilir.

Termoset polimerler ise zincir molekülleri arasında çapraz bağlı yapılar bulundurur. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar yeniden şekil verilemez ve yüksek sıcaklıklarda bozunurlar.

2.1.6. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler

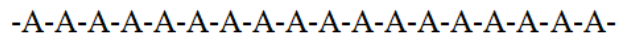
Polimerler, polimerleşme yöntemlerine göre kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerleri olarak iki gruba ayrılırlar.

2.1.7. Monomer Şekillerine Göre Polimerler

Monomerlerin sıralanmasına göre polimerler, homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

2.1.7.1. Homopolimerler

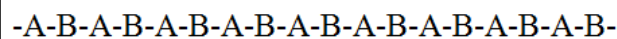
Tek cins monomerden oluşan polimerlerdir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Homopolimerlerin genel görünümü.

2.1.7.2. Kopolimerler

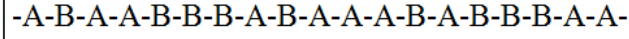
Polimer molekülü zincirinde birden fazla çeşit monomer biriminden oluşan polimerlerdir. Bunlar monomerlerin diziliş sıralarına göre gelişigüzel, art arda, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört gruba ayrılır.



Şekil 2.2. Kopolimerlerin genel görünümü.

2.1.7.3. Gelişigüzel kopolimerler

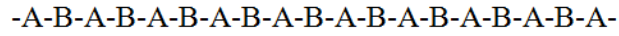
A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer zinciri boyunca rastgele ve düzensiz bağlanmışlardır.



Şekil 2.3. Gelişigüzel kopolimerlerin genel görünümü.

2.1.7.4. Art arda (Alternatif) kopolimerler

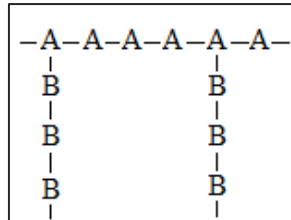
İki farklı monomer birbiri ardına düzenli bir şekilde bağlanmıştır.



Şekil 2.4. Art arda kopolimerlerin genel görünümü.

2.1.7.5. Graft (Aşı) kopolimerler

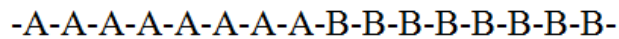
Bu tür kopolimerler aynı tür monomer içeren polimerin ana zincirine farklı tür monomerlerden oluşmuş polimer zincirinin, zincir sonu haricinde dallanma yapacak şekilde bağlanmasıyla oluşmuştur.



Şekil 2.5. Graft kopolimerlerin genel görünümü.

2.1.7.6. Blok kopolimerler

Bu tür kopolimerlerde farklı cins monomerlerden oluşan bloklar birbiri ardına dizilmiştir.



Şekil 2.6. Blok kopolimerlerin genel görünümü.

3. POLİMERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Polimerizasyon yöntemleriyle ilgili en iyi sınıflandırma, polimerizasyon yöntemlerini iki ana sınıfa ayıran, polimerizasyon mekanizmalarını esas alan yöntemdir. Bu iki yöntemden biri basamaklı (kondensasyon) büyüme polimerizasyonu ikincisi katılma (zincir büyüme) polimerizasyonudur.

Ayrıca, polimerler polimerleşme durumuna göre kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu olarak da sınıflandırılırlar. Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu, serbest radikal polimerizasyonun uygun reaksiyon şartları altında yürümesi, fonksiyonel monomerlerle çalışılabilme kolaylığı ve çeşitli safsızlıkları tolere edebilme özellikleri ile yaşayan polimerizasyonun zincir uzunluğu kontrolü, dar polidispersite ve iyi tanımlanmış polimerlerin sentez edilebilmesi özelliklerini bir araya getirerek geniş uygulama alanlarına sahip, yeni polimer türlerinin sentezini mümkün kılmaktadır. Bilinmesi gereken en yaygın kullanılan kontrollü büyüme mekanizmaları; (a) Atom Transferi ile Tersinir Deaktivasyon-ATRP, (b) Eşleşme ile Tersinir Deaktivasyon Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon) [11], (c) Dejeneratif Transfer-Tersinir Katılma-Ayrışma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) [12].

3.1. BASAMAKLI (KONDENZASYON) POLİMERİZASYONU

Bu yöntemde herhangi iki molekül türü arasında adım adımreaksiyon meydana gelerek polimer zinciri büyür. Basamaklı polimerizasyonunda polimerizasyon derecesi reaksiyon süresince sürekli olarak artar ancak monomer derişimi polimerizasyonun daha ilk anlarında hızla azalır. Ayrıca polimerlerin molekül ağırlığı zamanla artar.

Kondenzasyon polimerizasyonu en az iki tane fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde gerçekleşir. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur. Kondenzasyon sırasında ise H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır.

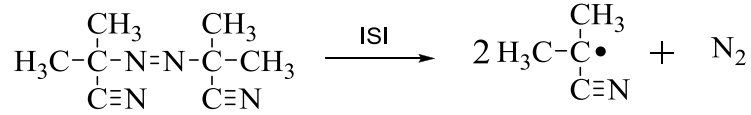
3.2. KATILMA (ZİNCİR) POLİMERİZASYONU

Katılma (zincir büyüme) polimerizasyonunda büyüyen zincir üzerinde reaktif bir uç grup bulunduran monomerin reaksiyonu ile polimer zincirinin büyümesini sağlayan polimerizasyon yöntemidir. Katılma (zincir büyüme) polimerizasyonu, monomer ve zincirin büyümesini sağlayan başlatıcının reaksiyonuyla yürür. Katılma (zincir büyüme) polimerizasyonunda düşük monomer dönüşümlerinde yüksek polimerizasyon derecesi elde edilir. Ayrıca monomer derişimi reaksiyon süresi boyunca çok fazla değışmez. Katılma polimerleri, çoğunlukla doymamış bağlar içeren ya da halkalı monomerlerden başlanarak sentezlenirler. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini oluştururlar ve buna bağlı olarak hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Oluşan aktif merkezin özelliğine göre de katılma (zincir büyüme) polimerizasyonu; serbest radikal, anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılma polimerizasyonu olarak gruplandırılırlar.

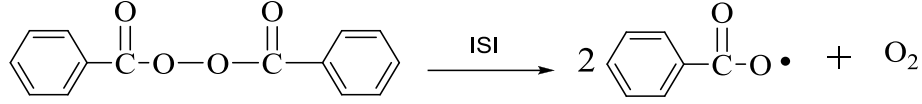
3.2.1. Serbest Radikal (Zincir) Polimerizasyonu

Zincir polimerleşmesinin radikalleri üzerinden yürüyen polimerleşme yöntemine serbest radikal polimerizasyonu denir. Serbest radikal, eşlenmemiş elektronlara sahip reaksiyona yatkın, ara üründür. Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları serbest radikal polimerizasyonda gerçekleşen adımlardır. Serbest radikal polimerizasyon, ısı veya ışık yardımıyla parçalanarak radikal üreten başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yolla genellikle doymamış monomerler polimerleştirilir. Serbest radikal polimerizasyonları, bir serbest radikali bulunan aktif merkez uca monomerin eklenmesiyle büyür. Her yeni monomerin polimer molekülüne ilavesiyle aktif merkez yeni oluşan zincir ucuna transfer olur. Zincir reaksiyonları bu şekilde devam eder. Sonlanma adımı, polimer radikalinin uçtaki tek elektronunu vermesi nedeniyle bu sonlanma reaksiyonlarına ‘transfer reaksiyonları’ da denir. Zincir transferleri monomere, çözücüye, başlatıcıya veya polimere olabilir [13].

2,2’-Azobisisobütironitril (AIBN) ve benzoil peroksit serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan en önemli başlatıcılardır. Aşağıdaki tepkimeye göre parçalanırlar. 2-siyonopropil radikali ve benzoil oks radikali verirler.



2,2'-azobisisobütironitril2-siyonopropil radikali(AIBN)



benzoil peroksitbenzoil oks radikali

Şekil 3.1. Bazı serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları.

Başlatıcıların kullanılmasındaki amaç; reaksiyonları kontrol altında tutmaktır. Bu sayede istenen polimer oluşumu ve polimerizasyon süresinin denetlenmesi sağlanır.

3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

Bu polimerizasyonda aktif merkezler birer iyonudur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon oluşur. Bağın bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri adı verilir. İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin etkisi serbest radikal polimerizasyonundan farklı olarak sadece monomer moleküllerinin aktifleşmesi ile sınırlı kalmaz ayrıca diğer basit tepkimelerin gidişini de etkilerler. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu olmak üzere iki başlık altında incelenir. Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Anyonik polimerizasyonda ise zincir büyümesinden anyonik merkezlerin (genellikle karbanyon) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. İyonik polimerizasyonlarda başlama ve sonlanma reaksiyonları çeşitli yollar üzerinden ilerlemektedir. Polimer zincirlerinin aynı yüklü son grupları arasında bimoleküler bir reaksiyon gerçekleşmez. Genellikle sonlanma, büyüyen zincirin mono moleküler bir reaksiyonuyla ya da monomer veya çözücüye transferiyle gerçekleşmektedir [14].

3.2.3. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen TiCl_4 , VCl_4 gibi geçiş metali klorürlerinin ve $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gibi I-III. grup metal kompleksleri ile 1-

bütün gibi α -olefinlerin polimerizasyonudur. Bu polimerizasyonla radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilmeyen yapılar çok daha ılımlı koşullarda elde edilebilmektedir. Koordinasyon polimerizasyonuna stereo spesifik polimerizasyon, bu yöntemle elde edilen polimerlere ise stereo spesifik polimer denir [1].

3.3. HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU

Halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonu (ROP) biyobozunur ve yenilenebilir üretilmiş malzemelerin sentezi için önemli bir yöntemdir. Halkalı bileşiklerin polimerizasyonunda kullanılan bir tekniktir. Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütlen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin), poli(kaprolaktam) halka açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir [13].

Halka açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir ve monomerden büyük iki molekül tepkimeye giremez. Bu özellikleri açısından halka açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir [13].

Halka açılma polimerizasyonu bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılır. Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunur. Halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin ise çift bağ içermeye zorunlulukları yoktur. Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemlerinde basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir. Katılma polimerizasyonunda herhangi bir denge tepkimesi söz konusu olmazken bazı halka açılma polimerizasyonu sistemleri basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler [13].

3.3.1. Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

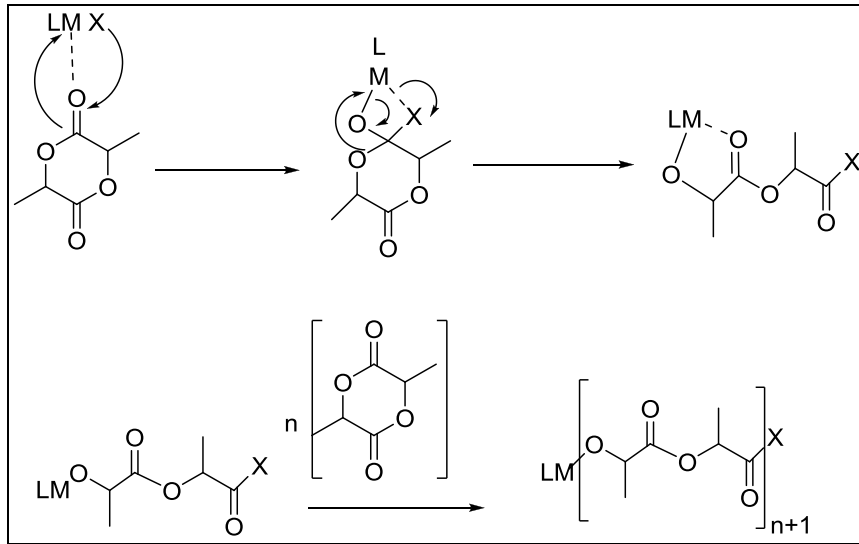
Halkalı bileşiklerin bir kısmı metatez, katalizörsüz halka açılma veya radikalik halka açılma gibi yöntemlerle polimerleşmesine rağmen halka açılma polimerizasyonu genel

olarak anyonik veya katyonik mekanizmayı izler. Polimerizasyonun başlamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmiştir. Mekanizmaların biri halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürünün genellikle bir oksonyum iyonu olduğu öne sürülür.

Önerilen diğer mekanizmada ise katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, bir başka monomerle reaksiyona girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler.

Çoğu halka açılma polimerizasyonu sisteminde polimerizasyonu hangi mekanizma üzerinden ilerlediği ayırt edilemez. Anyonik polimerizasyonda kullanılan alkali metaller, metal alkiler gibi kimyasal veya katyonik katılma polimerizasyonda kullanılan kuvvetli protonik asitlerdir. Lewis asitleri gibi kimyasallar halka açılma polimerizasyonunu başlatabilirler [13].

Bir metal oksit başlatıcıya bağlanabilen substrat halka açılma işleminde ilk adım olarak öngörülmektedir (Şekil 3.2). Laktid:metal kompleksi 1:1'lik yapısal karakterizasyon halka açılma tepkimesi ile gerçekleşen metal koordinasyonu makul olarak kabul edilebilir olsa da henüz tam olarak bilinmemektedir [15].



Şekil 3.2. Katalizör kullanarak laktidin halka açılma polimerizasyon reaksiyonu.

L: Ligant, M: Metal, X: Başlatıcı grup [15].

3.4. YAŞAYAN KONTROLLÜ POLİMERLER

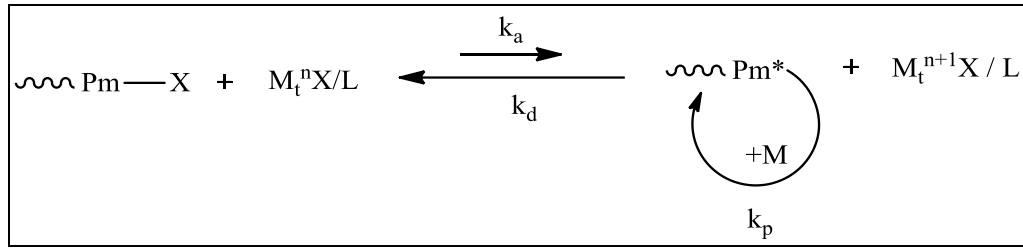
Yaşayan kontrollü radikal polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmadan ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyonudur. Bu tür polimerizasyonlarda, polimerleşme monomerin tamamı tükenene kadar devam eder. Ayrıca monomer ilavesinde de polimerizasyonun devamı söz konusudur. Bu yaşayan özellik sayesinde başlangıç monomer / başlatıcı oranı değiştirilerek, sonuç polimerin tahmin edilebilir bir molekül ağırlığına ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahip olması sağlanabilir. Dolayısıyla yaşayan kontrollü radikal polimerizasyonu mükemmel yapı polimerlerin ve kopolimerlerin sentezi için etkili bir yöntemdir.

Yaşayan polimerizasyonlar, ortalama polimerleşme derecesinin ve değerinin monomer dönüşümüyle doğrusal olarak artması ve aktif merkezlerin ardışık olarak monomer katılmasına olanak vermek üzere yeterli kararlılığa sahip olması gibi kriterlerle gerçekleştirildiği takdirde, sonuçta dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimer ve kopolimer elde edilmesi gibi üstün özellik göstermelerinden dolayı klasik polimerizasyonlardan ayrılmaktadırlar. Yaşayan polimerizasyonların sahip oldukları bu avantajların yanında, başlıca dezavantajları da reaksiyon şartlarının çok büyük titizlik gerektiriyor olmasıdır. Kullanılan tüm cam malzemelerin neminin uzaklaştırılmış olması yanında kimyasalların da özenli bir şekilde saflaştırılıp susuz olmaları şartı aranmaktadır. Bu tür reaksiyonlar, genellikle inert atmosferde, yüksek vakum altında ön hazırlıklarla ve schlenk line teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir [16].

Son yıllarda birçok monomere başarıyla uygulanabilen etkili üç CRP yönteminden söz edilmektedir; Nitroksit Vasıtasıyla Radikal Polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Radical Polymerization, NMP) [17], [18], ATRP [19], [20] ve Tersinir Ekleme-Katılma Zincir Transfer (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT) [21]-[23] yöntemi. Bu yöntemler arasındaki en önemli fark kullanılan deaktivatörlerdir. NMP için kullanılan deaktivatörler nitroksitlerdir [24], [25]. ATRP için halojen metal iyonu ($X = Br$ veya Cl) ve RAFT için ditiyoesterlerdir.

3.4.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

3.4.1.1. ATRP Mekanizması



Şekil 3.3. ATRP'nin mekanizması.

Atom transfer radikal polimerizasyon mekanizmasında (Şekil 3.3.), başlatıcı olarak kullanılan alkil halojenürdeki R-X bağının homolitik kopması sonucunda oluşan X• halojen atomu, kompleksteki geçiş metale transfer edilerek geçiş metal bir elektronluk oksidasyonu sağlanır. Transfer sonucunda geriye kalan R• radikale bir monomer birimi bağlanarak RM• şeklinde yeni bir radikal oluşturur. Bu radikale diğer bir monomer birimi bağlanmadan, kompleksteki geçiş metali indirgenerek X• halojen atomunun RM• radikale geri transferi sağlanır. Bu aradaki hız basamağı k_{deact}'dur. Her bir monomerin katılımı bu mekanizmaya göreilerler. Böylelikle ortamdaki bütün monomer birimleri tükeninceye kadar polimerizasyon kontrollü bir şekilde devam eder.

Homojen sistemlerde, ATRP hızının monomer ve başlatıcı bağlamında birinci mertebede olduğu gösterilmiştir [26], [27]. Polimerizasyon hızı, aktivatörün deaktivatöre oranıyla da (polimerizasyon sırasında değişebilmesine rağmen) etkilenir.

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak random [28], blok [29], graft [30], star [31] gibi çeşitli bileşenli ve topolojik yapıları kopolimerlerin hazırlanması ve belirlenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmış, monomerlerin uç fonksiyonallikleri çok iyi bir şekilde kontrol edilebilmiştir.

3.4.1.2. ATRP'de Kullanılan Monomerler

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak stiren, akrilat, metakrilat, akrilamit, metakrilamit ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri stabilize olabilen monomerler ATRP ile polimerleştirilebilmektedir [32].

Aynı şartlar altında her bir monomerin aktif ve ölü türler arasında kendine has bir atomtransfer denge sabiti vardır. Birleşmeyle veya orantısız sonlanmayla meydana gelen yan zincirreaksiyonlarının olmadığı bir polimerizasyonda, atom transfer denge

sabitinin büyüklüğü ($k_{eq} = k_{act}/k_{deact}$) polimerizasyon hızını belirtir. Denge sabiti çok küçük olursa ATRP yameydana gelmez ya da çok yavaş ilerler. Bunun tersi bir durum olan atom transfer denge sabitinin (k_{eq}) çok büyük olması, yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı zincir transfer veya zincir sonlanma reaksiyonlarına neden olacaktır. Bu durum metal kompleksin daha yüksek oksidasyon halinin deaktive edilmesi ile başarılmış olabilir. Böylece spesifik bir monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikallerin deaktivasyon hızı, polimerizasyon hızını ayarlamaya yaramaktadır. Bununla birlikte ATRP bir katalist sistem olduğundan dengenin toplam pozisyonu sadece radikal (monomer) ve ölü türlere bağlı kalmaz. Aynı zamanda ilave edilen geçiş metal kompleksinin reaktivitesi ve miktarına da bağlı olacaktır.

Stiren ve metakrilatlarla polivinil klorürün graft kopolimerleri makro başlatıcı olarak polivinil klorür-ko-vinil kloroasetat kullanılarak ATRP ile hazırlandı [33]. Birkaç AB monomeri: 2-[2-bromopropiyoniloksi etakrilat (metakrilat)], 2-[2-bromizobütiloksi) etil akrilat(metakrilat)], m(1-kloroetil) stiren, p-klorometil stiren ATRP ile hiperdallı polimerleri sentezlenmiştir [34]. Hiper dallı polimerler çok kollu star polimerlerin hazırlanması için de kullanılmıştır.

3.4.1.3. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar

Başlatıcıların esas rolü birçok polimer zincirinin büyümesini sağlamaktır. Zincirtransfer ve zincir sonlanma reaksiyonları ihmal edilebilecek kadar az ve hızlı bir başlama sağlanıyorsa, birçok büyüyen zincir sabit kalır ve ilk başlatıcı konsantrasyonuna eşit olur.

Teoriksel molekül ağırlığı veya polimerizasyon derecesi (DP), yaşayan (canlı) birpolimerizasyonda başlatıcının ilk konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

$$DP = [M_0] / [Başlatıcı] \times \text{Dönüşüm}$$

ATRP’de alkil halojenürler (RX) tipik olarak kullanılan başlatıcılardır. Polimerizasyonhızı başlatıcının konsantrasyonuna bağlı olarak 1. dereceden çıkar. İyi tanımlanmış molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için X halojen atomunun büyüyen zincir radikalleri ile geçiş metal kompleksi arasındaki transferi hızlı ve seçici olmalıdır.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda X halojen grubunun brom veya klor olması halinde molekül ağırlık kontrolünün en iyi olduğu görülmüştür. İyot, bakır esaslı ATRP’de akrilatların polimerizasyonunda iyi görev yaparken, flor ise C-F bağının çok güçlü

olması nedeniyle homolitik olarak koparılması çok güç olduğundan atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmamaktadır [35]. Ayrıca spesifik olarak tiyosiyanatlar ve tiyokarbamatlar gibi bazı pösedo halojenler, akrilat ve stirenlerin polimerizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır [28].

Başlama basamağı iyi bir başlatıcı ile kantitatif ve hızlı olmalıdır. Genel olarak α -karbonunda aril karbonil veya alil grupları gibi aktif sübstitüentleri içeren herhangi bir alkil halojenür, atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilir. Ayrıca, pekçok ATRP sistemleri için alkil halojenürlerin yanında sülfonil halojenürler de başlatıcı olarak kullanılabilir.

ATRP ile elde edilen polimerlerin zincir uçlarında aktif halojen atomları vardır. Bu durumda bu tür polimerler birer makro başlatıcı olarak da kullanılabilirler. Zincir uçlarında aktif halojen atomu bulunan böyle makro başlatıcılar yeni diblok, triblok ve graft kopolimerler elde etmek için ATRP ile zincir uzatmada başarıyla kullanılabilirler.

3.4.1.4. *ATRP’de Kullanılan Katalizörler*

ATRP’de, atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için ATRP’nin kilit noktasını katalizörler teşkil etmektedir. Bu nedenle atom transfer radikal polimerizasyonun en önemli ögesi katalizörlerdir denebilir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için gerekli olan birkaç unsur vardır.

- Metal merkez, bir elektron tarafından kolayca ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
- Metal merkezin bir halojene karşı ilgisi olmalıdır.
- Metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar geniş olmalıdır.
- Ligant, metal ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır.

Bakır esaslı ATRP’de ligant olarak genelde çift dişli bir ligant olan bipiridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuCl’ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır. Piridiniminer ve fenantrolinergibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilir. Günümüzde bakır esaslı ATRP halen en önemli katalist sistem olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır.

3.4.1.5. *ATRP’de Sıcaklık ve Reaksiyon Zamanı*

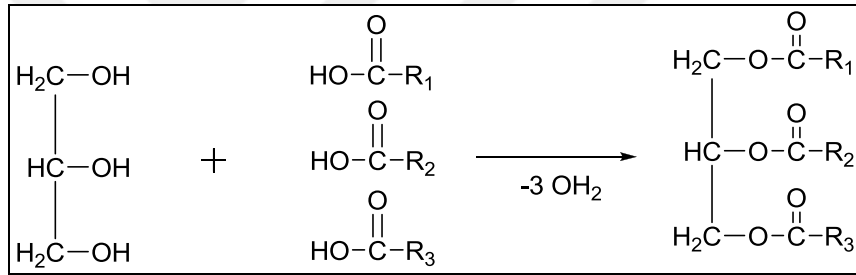
Atom transfer radikal polimerizasyonunda sıcaklığın yükseltilmesiyle, radikal çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabiti büyüyeceğinden polimerizasyon hızı artar. Polimerizasyon hızının artmasıyla diğer yan reaksiyonların oluşumunda da bir artış olur [36]. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artarken diğer yandan da katalizörün bozunması gibi bir durum ortaya çıkabilir. Bu nedenle sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.



4. YAĞLARIN KİMYASAL YAPISI

Yağlar, çift karbon sayılı (4-24) doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin triesterleridir. Yağ asitleri uzun, düz zincirli ve çift karbonlu monokarboksilli asitlerden oluşmaktadır. Gliserin üç değerli bir alkol olduğu için üç mol yağ asidi ile birleşerek esterleşir. Yağ oluşumunda gliserin kullanılır. Bundan dolayı bunlara gliserit de denilmektedir.

Saf yağın bileşiminde C, H ve O elementleri bulunur. Bu bileşikler suda çözünmez fakat birçok organik çözücünde çözünürler. Suyun yoğunluğuna göre daha düşük yoğunluğa sahiptirler.



Şekil 4.1. Triglicerid molekülü reaksiyon şeması R₁, R₂, R₃ yağ asidi zinciri.

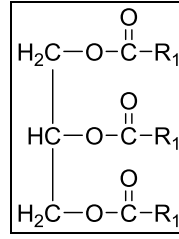
4.1. YAĞLARIN SINIFLANDIRILMASI

Yağlar organik kimyada lipit olarak adlandırılır. Lipitler kaynaklarına göre bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, eteri yağlar, madeni yağlar ve mumlar şeklinde sınıflandırılır.

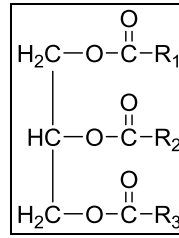
Bitkisel yağlar sıvı veya katı olarak bitkilerin çekirdek veya meyvelerinde bulunur. Zeytin, ayçiçeği, soya fasulyesi, badem, yer fıstığı ve hindistan cevizi en önemli bitkisel yağ kaynakları arasında yer alır. Hayvansal yağlar ise daha çok koyun, sığır ve balıklardan elde edilir.

Eteri yağlar veya esans yağları olarak adlandırılan yağlar, gliserinden oluşmaz ve belirli bir gruba da girmezler. Genellikle karma bileşimli olup karbonlu hidrojenler, alkol, aldehit, fenol, organik asit, keton vb. gruplardan oluşurlar. Eteri yağlar keskin kokulu ve uçucu sıvılar olup bazı bitkilerde doğal olarak bulunur.

Trigliseridleri aynı olan yağlara homojen yağlar, farklı olanlara ise heterojen yağlar denir.



Şekil 4.2. Basit trigliserid.



Şekil 4.3. Karmaşık trigliserid.

Basit gliseritlerin bütün alkil grupları aynıdır. Doğal yağlar değişik yağ asitlerinin teşkil ettikleri karışık gliseritlerdir.

4.1.1. Bitkisel Yağların Yapısı ve Özellikleri

Bitkisel yağlar gliserolün ($\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$) uzun zincirli yağ asidi esterlerini içeren bitkisel kökenli suda çözünür olmayan maddelerdir. Ayrıca 'gliseridler' olarak bilinir. Yağlar oda sıcaklığında katı ya da sıvı halde bulunur. Yağların fiziksel halindeki bu farklılık kimyasal bileşiminden kaynaklanmaktadır.

Sıvı yağlar çoğunlukla doymamış yağ asitlerinden oluşur ve düşük erime noktasına sahiptir. Örnek olarak oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit verilebilir. Katı yağlar ise çoğunlukla doymuş yağ asitlerinden oluşur ve yüksek erime noktasına sahiptir. Katı yağlara örnek olarak ise laurik asit, palmitik asit ve stearik asit verilebilir.

4.1.2. Yağ Asitlerinin Yapısı ve Özellikleri

Yağ asitleri, genellikle çift sayıda karbon atomu içeren düz zincirli ve değişik zincir uzunluğuna sahip mono bazik organik asitler olarak adlandırılabilir.

İlk çift karbonlu organik asit asetik asit olup yağlarda bulunmaz. Bundan sonra gelen bütanik asit ise tereyağında bulunur.

Eğer yağlar sabunlaştırılırsa yağ asitlerinin tuzları elde edilir. Bu tuzların asitlerle reaksiyonu sonucu yağ asitleri elde edilir.

Yağ asidinin alkil grubundaki bütün bağlar, sigma bağından yani tek bağdan oluşuyorsa buna doymuş yağ asidi denir. Doymuş yağ asitleri oda sıcaklığında katı hâlde bulunur.

$C_{15}H_{31} - COOH$ palmitik asit

$C_{17}H_{35} - COOH$ stearik asit

Alkil grubunda bir veya daha fazla sayıda çift bağ olan yağ asitlerine doymamış yağ asidi denir. Doymamış yağ asitleri oda sıcaklığında sıvı hâlde bulunur.

$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$ Linoleik asit

4.1.2.1. Yağ Asitlerinin Sınıflandırılması

Genel olarak, zincir yapısı dallanma göstermeyen, ya da düz zincirli yağ asitleri şeklinde adlandırılan yağ asitleri, yapılarında çift sayıda karbon atomu içerir. Zincir yapısı dallanma gösteren izo-yağ asitlerinin içerdiği karbon atomu sayısı, çift ya da tek sayıda olabilmektedir. Yağ asitlerinin zincir yapısındaki farklılıklar, yalnızca düz ya da dallanmış yapıda olmaları ile sınırlı değildir. Bunun yanında substitüe, doymuş, doymamış veya halkalı yapıda olup olmama durumlarına göre de bu farklılıklar ortaya çıkabilmektedir.

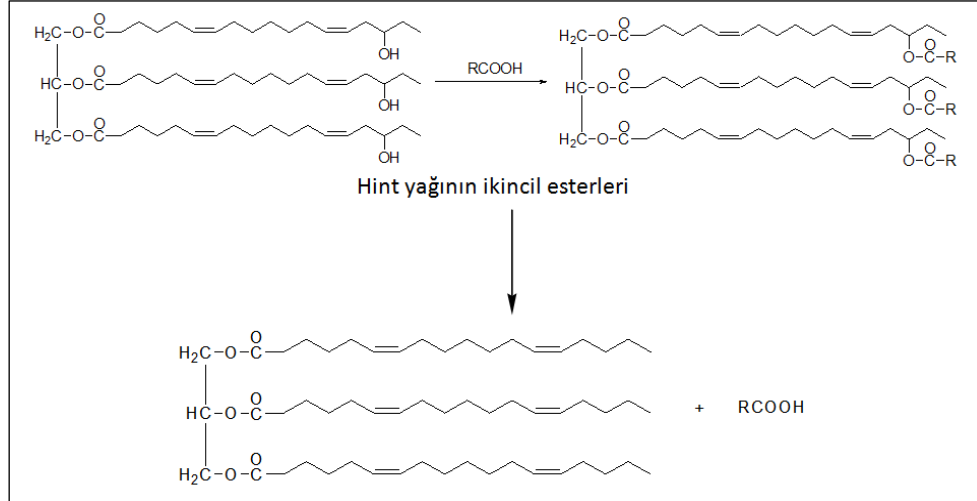
Bütün yağların doğal yapılarında, çift sayıda karbon atomlarından oluşan doymuş yağ asitleri bulunur. Genel formülleri, $CH_3(CH_2)_nCOOH$ ya da daha genel bir yaklaşımla, $R-COOH$ şeklindedir.

Doğadaki yağların yapısında gliserit formunda en küçük üye olarak, bütirik asit $[CH_3(CH_2)_2-COOH]$ vardır. Bu grubun doğadaki yağlarda rastlanan en uzun zincirli üyesi lignoserik (tetrakosanoik) asittir. Doğada bulunan daha uzun zincirli doymuş asitler, mumların yapısında serbest veya ester formunda bulunduklarından, mum asitleri olarak adlandırılırlar.

Doymuş yağ asitleri büyük bir çoğunlukla çift sayıda karbon atomundan oluşmalarına rağmen, margarin asidi ($C_{17}H_{33}COOH$) gibi yapılarında tek sayıda karbon atomu içeren yağ asitleri de bulunabilmektedir. Aynı şekilde insan saçından izole edilen yağda, 7, 9, 11 ve 13 adet karbon atomundan oluşmuş doymuş yağ asitlerinin varlığı da bulunmuştur.

Doğal yağlarda bulunan doymamış yağ asitleri, zincir yapısında bir veya birkaç çift bağ ya da üçlü doymamış bağın yer alması ile karakterize edilir. Yüksek molekül yapısında ve kuvvetli doymamışlık gösteren yağ asitleri üzerinde yapılan çalışmalar, izomerizasyon ve polimerizasyon tepkimelerine çok yatkın olduklarını ortaya koymuştur. Doğada rastlanan tüm doymamış yağ asitleri, zincir yapıları dallanma göstermediklerinde, çift sayıda karbon atomu içerir ayrıca aynı sayıda karbon atomundan oluşan doymuş yağ asitlerine göre bilinen çözümlerde daha kolay çözünür. Diğer yandan kimi konjuge yapıdaki yağ asitleri ile trans formdaki yağ asitleri dışındaki doymamış yağ asitlerinin erime ve donma noktaları, aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitlerine göre daha düşüktür. Buna rağmen kaynama noktaları ve buhar basınçları, aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitleri ile kıyaslandığında önemli bir farklılık söz konusu değildir. Ayrıca doymamış yağ asitlerinin yoğunlukları ile kırılma indisleri aynı zincir uzunluğundaki doymuş yağ asitleri ile karşılaştırıldığında daha yüksektir.

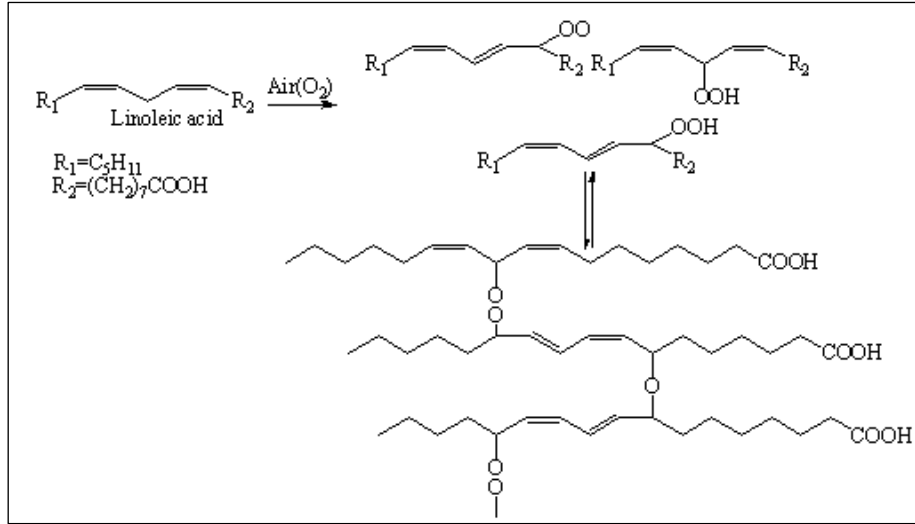
Hint yağı modifiye edildiğinde hint yağı ikincil ester haline getirilir daha sonra termal ayrılmayla dehidrasyon olmuş hint yağı elde edilebilir. Modifiye olan hint yağı kaplama polimerlerinde kullanılır.



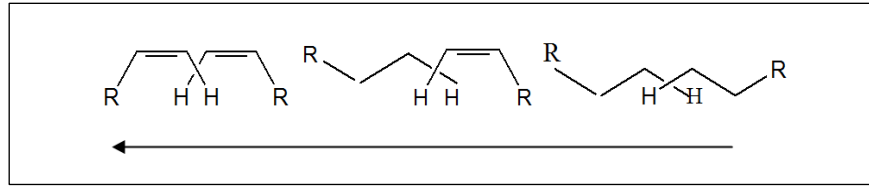
Şekil 4.4. Dehidrasyon olmuş hint yağı.

4.1.3. Yağ Asidinin Ootoksidasyonu

Doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile serbest radikal zincir mekanizması ile ootoksidasyona uğrarlar. Tekli doymamış yağ asitleri havanın oksijeni ile çapraz bağlı filmleri daha az oluştururken çift bağların artmasıyla havanın oksijenine maruz kaldıklarında polimer filmleri oluşur.



Şekil 4.5. Doymamış linoleik yağ asidi otooksidasyon yoluyla peroksidasyonu.



Şekil 4.6. Yağ asidi ve esterlerin otooksidasyon açısından reaktiviteleri.

Sağdan sola gidildikçe C-H bağının kuvveti azalır, havanın oksijeni ile de reaksiyon artar.

4.1.4. Otooksidasyon Mekanizması

Otooksidasyon mekanizması başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşur. Reaksiyonun başlama basamağı allil metil grubu içeren doymamış yağ asitinden hidrojen atomu ayrılması ile başlar. Büyüme basamağında serbest radikal oksijenle reaksiyona girer ve peroksi radikaller oluşturur ($ROO\cdot$). Bu reaksiyon sonlanma oluncaya kadar devam eder. İki radikal sonlanma basamağında birleşir. Okside edilmiş yağlar yüksek viskozite ve iyi film oluşturma gibi özelliklerinden dolayı genelde yağ esaslı bağlayıcılarda kullanılır [37].

Otookside olmuş yağ asitleri peroksit içerir. Bundan dolayı serbest radikal polimerizasyonda makro peroksi başlatıcısı olarak kullanılır ve böylece bazı yeni graft kopolimerler sentezlenir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. KULLANILAN MADDELER

Linoleik asit: ($C_{18}H_{32}O_2$) Sigma-Aldrich firmasından alındı. Doğrudan kullanıldı.

İzopropil Alkol: ($CH_3CHOHCH_3$) Carlo Erba firmasından alındı. % 99.8 saflıkta olup doğrudan kullanıldı.

Sodyum Tiyosülfat: ($Na_2S_2O_3$) Merck firmasından alındı. Doğrudan kullanıldı.

Petrol Eteri: Sigma Aldrich firmasından alındı. Doğrudan kullanıldı.

2-bromopropiyonil bromür: (bpy) Alfa Acsar firmasından alındı. Doğrudan kullanıldı.

Kloroform: ($CHCl_3$) Merck firmasından alındı. Kullanmadan önce CaH_2 üzerinden distile edildi.

Bakır (I) bromür: ($CuBr$) ALDRICH firmasından alındı. Asetik asit içinde bir gece bekletilip saflaştırılarak kullanıldı.

Stiren: (C_8H_8) Sigma Aldrich firmasından alındı. Kullanılmadan önce bazık alümina kolondan geçirildi.

Toluen: (C_7H_8) Merck firmasından alındı. % 99 saflıkta olup doğrudan kullanıldı.

Metanol: Merck firmasından alındı. % 99.9 saflıkta olup doğrudan kullanıldı.

***N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamin:** (PMDETA) ALDRICH firmasından alındı. Firmadan alındığı gibi kullanıldı.

5.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada elde edilen maddelerin karakterizasyonları, Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi NMR Laboratuvarı ve Düzce Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan cihazlarla yapıldı. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

5.2.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Elde edilen graft kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumları Çankırı Karatekin Üniversitesi Laboratuvarında bulunan Agilent marka 600 MHz'lik frekansta, 14.1 Tesla alan gücüne sahip Premium Compact NMR cihazı kullanıldı. Standart olarak ise tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

5.2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Bu çalışmada Düzce Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Makromoleküler Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan TOSOH marka UV (254 nm) ve bir RI dedektörlü EcoSEC HLC-8320 GPC cihazı ile numunelerin molekül ağırlığı ölçümleri yapıldı.

5.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

TGA ölçümlerinde Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka DTG 60H-DSC 60 model TGA cihazı kullanıldı. Numunelerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları, 20-600 °C sıcaklık aralığında incelendi.

5.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC ölçümlerinde Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka DTG 60H-DSC 60model DSC cihazı kullanıldı. Numunelerin termal bozunmaları, 20-300 °C sıcaklık aralığında incelendi.

5.2.5. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi

FTIR ölçümleri Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka IR Prestige 21 model cihazı ile yapıldı.

5.2.6. Vakumlu Etüv

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

5.2.7. Manyetik Karıştırıcı

IKARCT model termostat kontrol ünitesi bağlı olan ısıtıcılı manyetik karıştırıcılar kullanıldı.

5.2.8. Dijital Hassas Terazî

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

5.2.9. Evaporatör

BUCHI Rotavapor R-3 marka evaporatör kullanıldı.

5.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

5.3.1. Yağ/Yağ Asitlerinin Laboratuvar Koşullarında Otooksidasyonu

Polimerik yağ asiti oluşturmak için, 10 g yağ asidi 16 cm çapına sahip petri kabına konarak oda sıcaklığında 3 ay havada güneş ışığına maruz bırakıldı. 3 ay sonunda, yüzeyde polimer jel film tabakası bulunan viskoz bir sıvı elde edildi. Oluşan polimerik yağ asiti oda sıcaklığında 24 saat kloroformda bekletilip sonra süzöldü. Süzöntü evaporatörde uçuruldu. Elde edilen viskoz sıvı 25 °C vakumlu etüvde 5 saat kurutuldu. Elde edilen polimerik otookside yağ asidi daha sonra kullanılmak üzere buzdolabında saklandı.

Peroksit Tayini: 500 ml şilifli balona 0,2 g civarında yağ asidi polimeri tartıldı. Üzerine 100 ml izopropil alkol, 20 ml buzlu asetik asit ve 2 ml doymuş KI çözeltisi ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 5 dakika kaynatıldı. Çözelti soğutulduktan sonra nişasta indikatörü kullanarak ayarlı Na₂S₂O₃ ile titre edildi. Aynı işlemler polimer koyulmadan kör deneme için tekrar edildi. İşlem bittikten sonra % peroksit tayini hesaplamasında eşitlik (1) ve eşitlik (2) verileri kullanılarak peroksit miktarı bulundu.

$$\% \text{ Peroksit} = (S.N.E/100.T).100 \quad (1)$$

$$S = S_{\text{Çözelti}} - S_{\text{Kör}} = \text{Harcanan tiyosülfat} \quad (2)$$

Burada N normalite, E eşdeğergram, T polimer miktarı (g), S sarfiyat (ml), S_{Çözelti} çözelti sarfiyatı ve S_{Kör} kör deneme sarfiyatıdır. Otooksidasyon sonunda elde edilen polimerik yağ asit peroksiti % 2'den daha az çapraz bağ yoğunluğuna sahip viskoz sıvıdır. Polimerik linoleik asit peroksit (PLina) peroksijen içeriği % 1.10 bulundu.

5.3.2. Yağ/Yağ Asitlerinin Laboratuvar Koşullarında Otooksidasyonu

5.3.2.1. Polimerik Yağ/Yağ Asitlerinin Hidroksilasyonu

Polimerik yağ/yağ asidinin hidroksilasyon reaksiyonu, dietanol amin ile cam bir balon içerisinde 90 °C’de 24 saat boyunca gerçekleştirildi. Hidroksillenmiş yağ/yağ asiti oluşturmak için 100 gram yağ/yağ asiti ve 100 ml dietanol amin 500 ml cam bir balon içerisine konularak 90 °C bir yağ banyosunda bir gün boyunca reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen ürün 30 ml aseton eklenerek çözüldü, süzüldü ve 100 ml petrol eterinde çöktürüldü. Hidroksillenmiş yağ/yağ asiti bir gün boyunca vakumlu etüvde oda sıcaklığında kurutuldu. Şekil 6.6’ da reaksiyon şeması verilmiştir.

5.3.2.2. Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür ile 1:1 Oranında Sentezi (ATRP-MIM 1 Sentezi)

Balon içerisine Plina-OH (45 g) alındı. 30ml kloroform ile çözüldükten sonra 7.38 ml trietilenamin (TEA) ilave edilerek karıştırıldı. Damlatma hunisine 20 ml kloroform ve 5.5 ml 2-bromopropiyonil bromür ilave edilerek 1 saat boyunca damla damla ilave edildi ve 24 saat boyunca karıştırıldıktan sonra evaporatörde kloroform uçuruldu. Petrol eterinde çöktürüldü ve vakum etüvünde 45 °C 2 gün boyunca kurutuldu.

5.3.2.3. Hidroksillenmiş Yağ Asidinin 2-Bromopropiyonil Bromür ile 1:5 Oranında Sentezi (ATRP-MIM 2 Sentezi)

Balon içerisine Plina-OH (50 g) alındı. 30ml kloroform ile çözüldükten sonra 40.98 ml trietilenamin (TEA) ilave edilerek karıştırıldı. Damlatma hunisine 20 ml kloroform ve 30.8 ml 2-bromopropiyonil bromür ilave edilerek 1 saat boyunca damla damla ilave edildi ve 24 saat boyunca karıştırıldıktan sonra evaporatörde kloroform uçuruldu. Petrol eterinde çöktürüldü ve vakum etüvünde 45 °C’de 4 gün boyunca kurutuldu.

5.3.3. ATRP-MIM 1 Başlatıcısı ve Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi

[PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:20:1:3 oranı kullanılarak 1.00 g PLina-Br, 2.09 g stiren, 0.143 g CuBr, 0.519 g PMDETA kullanıldı. ATRP-MIM 1 başlatıcısı olan PLina-Br ve CuBr şilenk tüpüne konuldu. Vakumla içindeki hava alındı ve argon gazı altında toluen ve stiren monomeri ilave edildi. Homojen karışımını sağlamak için tüp 80 °C de 2 dakika bekletildi. Tüp içerisindeki çözeltiden 3 dakika argon gazı geçirildikten sonra N,N,N’,N’,N’’-pentametildietilentriamin (PMDETA) ile reaksiyon başlatıldı.

Polimerizasyon 80 °C’de yağ banyosunda 5 saatte gerçekleştirildi. Polimerizasyondan sonra elde edilen polimerden reaksiyona girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için alimuna kolondan geçirildi. Metanolde çözelti yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu, polimerleşme kinetiği gibi temel parametreler incelendi.

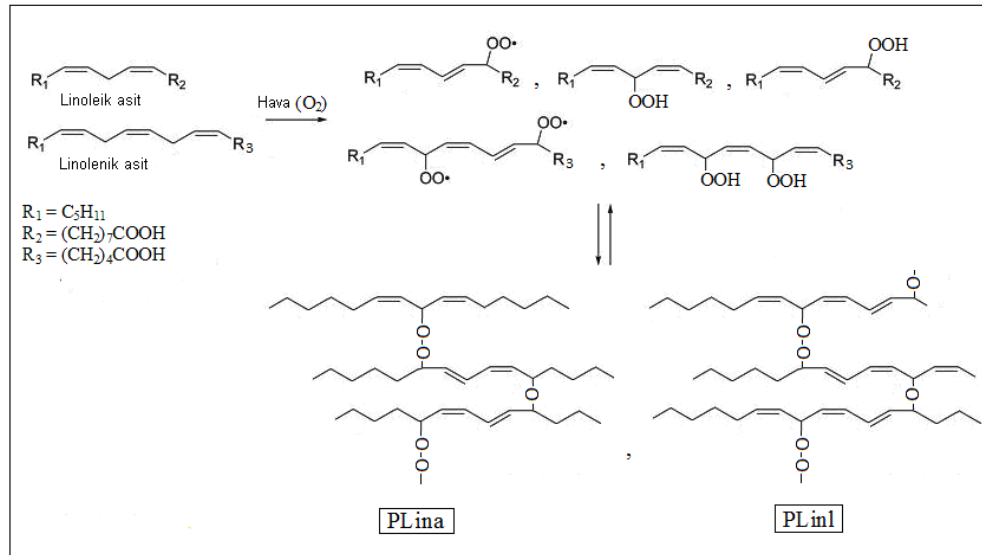
5.3.4. ATRP-MIM 2 Başlatıcısı ve Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi

[PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:5/10/15 ve oranı kullanılarak 1.00 g PLina-Br (ATRP-MIM 2), 2.24 g stiren, 0.512 g CuBr, 0.618/1.24/1.86 g PMDETA kullanıldı. ATRP-MIM 2 başlatıcısı olan PLina-Br ve CuBr şilenk tüpüne konuldu. Vakumla içindeki hava alındı ve argon gazı altında toluen ve stiren monomeri ilave edildi. Homojen karışımını sağlamak için tüp 80 °C’de 2 dakika bekletildi. Tüp içerisindeki çözeltiden 3 dakika argon gazı geçirildikten sonra N,N,N’,N’,N’’-pentametildietilentriamin (PMDETA) ile reaksiyon başlatıldı. Polimerizasyon 80 °C’de yağ banyosunda 5 saatte gerçekleştirildi. Polimerizasyondan sonra, elde edilen polimerden reaksiyona girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için alimuna kolondan geçirildi. Metanolde çözelti yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Böylece reaksiyon ortamındaki PMDETA’nın polimerizasyona etkisi incelendi. Monomer ve başlatıcı konsantrasyonu, ATRP başlatıcı/ligant etkinliği, polimerleşme kinetiği gibi temel parametreler incelendi.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. LABORATUVAR KOŞULLARINDA LİNOLEİK YAĞ ASİDİNİN OTOOKSİDASYON VE PEROKSİT TAYİNİ

Polimerik yağ asitlerini oluşturmak için 16 cm çapına sahip petri kaplarına konulan belirli miktarda yağ asitleri oda sıcaklığında 3 ay havada güneş ışığına maruz bırakıldı. 3 ay sonunda, yüzeyde polimer jel film tabakası bulunan viskoz bir sıvı elde edildi. Oluşan polimerik yağ asitleri oda sıcaklığında 24 saat kloroformda bekletildikten sonra süzüldü. Elde edilen polimerik yağ asitlerinin peroksit miktarları belirlendi.



Şekil 6.1. Doymamış yağ asitlerinin otooksidasyon mekanizması.

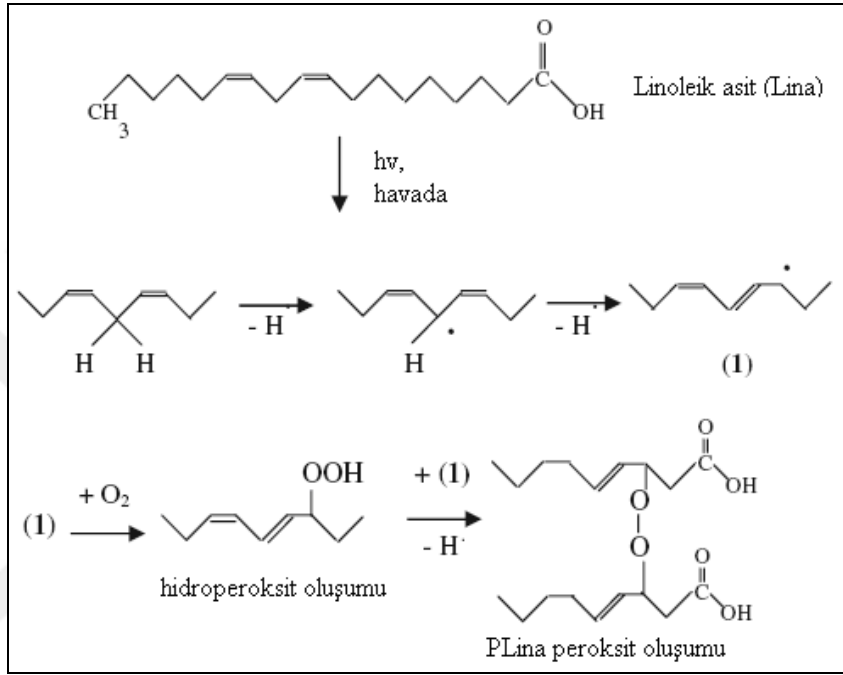
Çizelge 6.1. Linoleik asidin hava ile laboratuvar ortamında otooksidasyonu.

Linoleik asit (g)	Oksidasyon zamanı (gün)	Polimerik Linoleik asit (PLina) peroksit				
		Verim (g)	-O-O (% wt)	Molekül ağırlığı		
				Mn	Mw	PDI
10.01	90	9.95	1.10	1870	2800	1.49

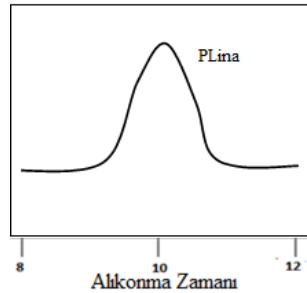
-OO- peroksit grup, Mn sayıca ortalama molekül ağırlığı. PDI molekül ağırlığı dağılımı

Otookside yağ asitleri; 1H -NMR, GPC ve peroksijen analiziyle karakterize edilmiştir. Linoleik asidin laboratuvar ortamında otooksidasyonu Çizelge 6.1’de görülmektedir. 90

günün sonunda linoleik asidin GPC molekül ağırlığı 1870 (g/mol) (PDI: 1.49) olarak belirlenmiştir. Havada yağ asidinin otooksidasyonu poli-doymamış yağ asidi zincirindeki iki çift bağ arasındaki bir metilen grubundan hidrojen uzaklaşması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler kloroformdan ekstrakte edilip % 2'den daha az çapraz bağlı yapı içeren viskoz sıvı yapı elde edilmiştir. PLina'nın peroksijen içeriği ağırlıkça % 1.10 olarak hesaplanmıştır.



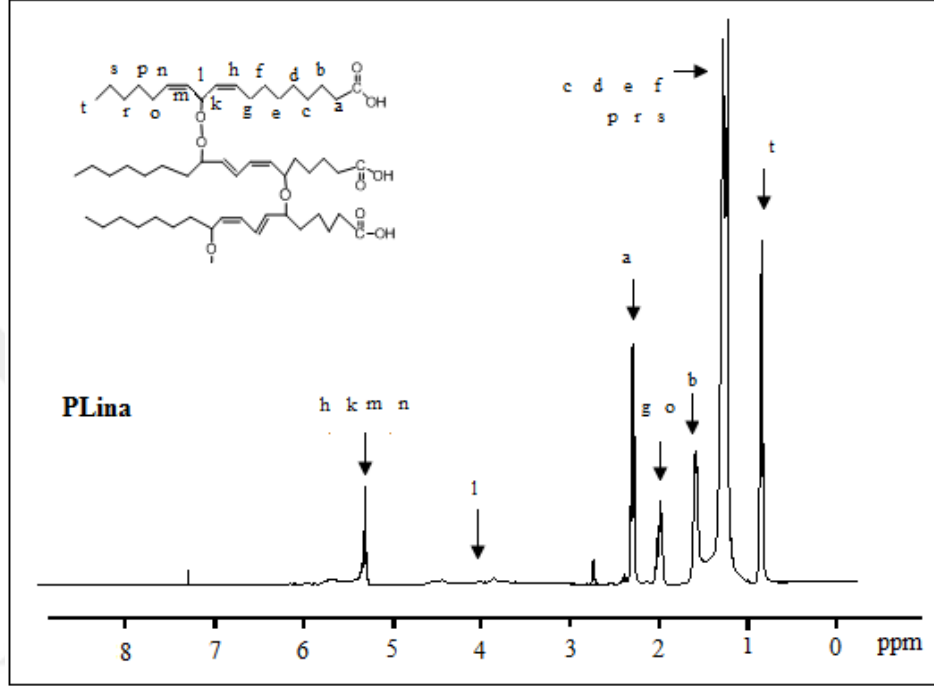
Şekil 6.2. Linoleik asidin otooksidasyon şeması.



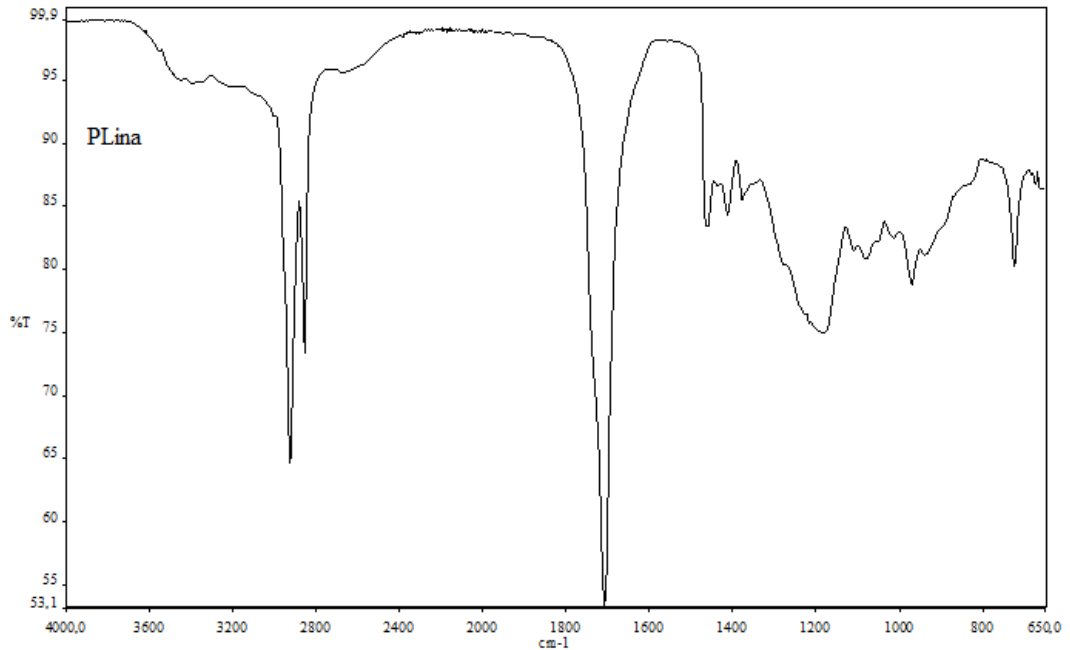
Şekil 6.3. Polimerik linoleik asit (PLina) GPC diyagramı.

Otookside linoleik aside ait karakteristik pikler ^1H -NMR spekturumundan görülmektedir (Şekil 6.4). Otooksidasyonla oluşmuş polidoymamış yağ asiterinin $-\text{CH}-\text{O}-$ oksit grupları 3.4-3.8 ppm kimyasal kayma arasında görülmektedir. Ayrıca, yağ asitlerinin vinil protonları 5.6-6.3 ppm'de, $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ gruplarına ait protonlar 2.3 ppm'de görülmektedir.

Otookside polimerik linoleik yağ asit'in (PLina) FTIR spektrumunda gözlenen epoksit gruplarının 805 cm^{-1} 'de, hidroperoksit gruplarının 3300 cm^{-1} 'deki pikleri otoksidasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. PLina'ya ait 2950 cm^{-1} 'de absorpsiyon bantlarına ait pik, 1720 cm^{-1} 'de ester gruplarının karbonilleri ve 1180 cm^{-1} 'de eter gruplarına ait pikler görülmektedir (Şekil 6.5).



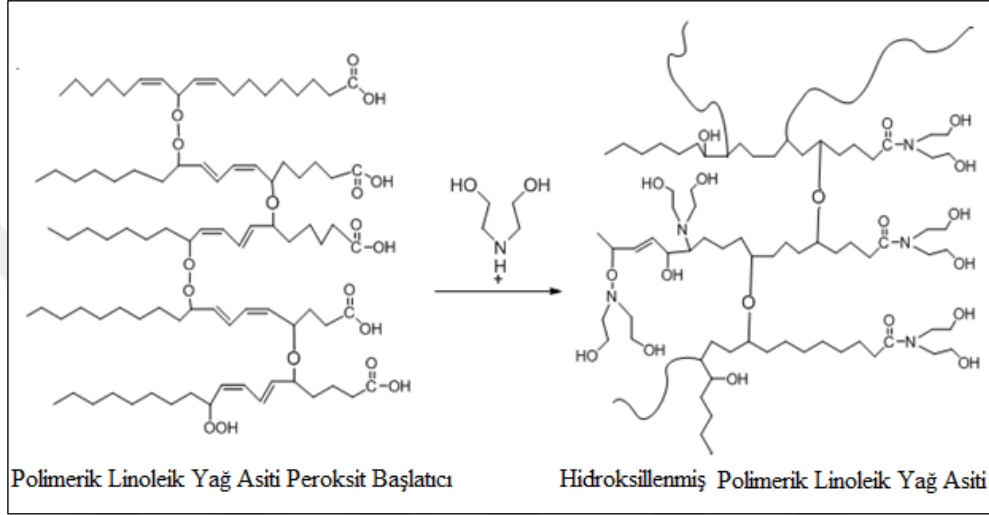
Şekil 6.4. Polimerik linoleik asit (PLina) ve ^1H -NMR spektrumları.



Şekil 6.5. Polimerik linoleik asit (PLina) FTIR spektrumları.

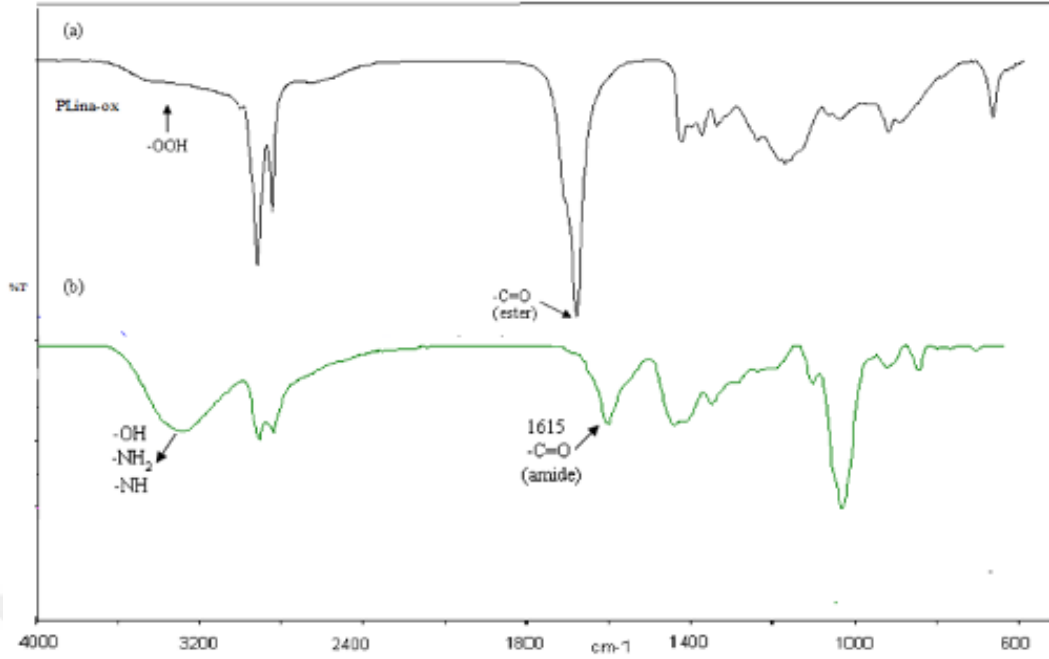
6.2. POLİMERİK YAĞ ASİDİNİN HİDROKSİLASYON REAKSİYONU

Elde edilen polimerik linoleik yağ asiti dietanol aminle sentezlenerek hidroksillenmiş yağ asidi polimerleri elde edilmiştir. Hidroksillenmiş yağ asitlerinin ^1H -NMR, GPC, FTIR ve elementel analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Dietanol amin kullanılarak otookside edilmiş yağ asiti polimerlerinin hidroksillenmesi reaksiyon koşulları ve karakterizasyonu verilmiştir.



Şekil 6.6. Hidroksillenmiş linoleik yağ asidi polimeri reaksiyon şeması.

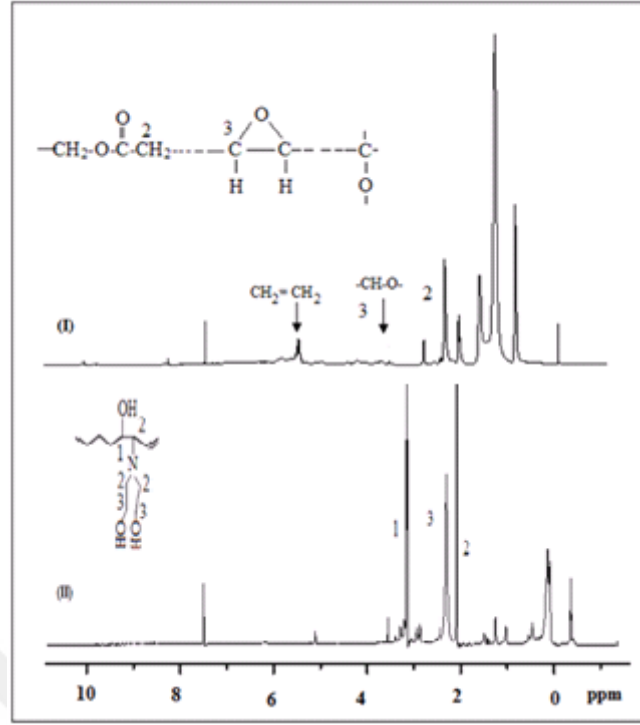
Hidroksillenmiş polimerik linoleik asidin molekül ağırlığı PLina-OH: 970 Da (PDI: 2.33). Dietanol amin ile reaksiyonundan peroksit ve epoksit grublarının açılarak hidroksillenmesi gerçekleştirilmiştir. Dietanol amin yağ asidini parçalayarak en fazla iki yağ asidi tekrarlayan birime dönüştürülmüştür. Bundan dolayı molekül ağırlığı küçülmüştür.



Şekil 6.7. Linoleik yağ asidi polimerin FTIR spektrumu a) Polimerik yağ asidi (PLina-ox), b) Dietanol aminle hidroksillenmiş yağ asidi polimeri.

Polimerik otookside yağ asidinin a) FTIR spekturumuna ait bantlar yukarıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 6.7) ve hidroperoksit gruplarına ait bant 3454 cm^{-1} . Dietanol amin kullanılarak hidroksillenmiş yağ asiti polimerin b) FTIR spekturumunda yeni bant 3300 cm^{-1} (-OH,-NH₂,-NH) grupları, 1615 cm^{-1} (-C=O) amid grununa bağlı karbonil ve 1046 cm^{-1} (-C-O) bağına ait bant görülmektedir. Polimerik linolik asite bağlı ester karbonil piki 1742 cm^{-1} ait pik ve 1160 cm^{-1} ve 1097 cm^{-1} 'de görülen C-O bantları kaybolmuştur.

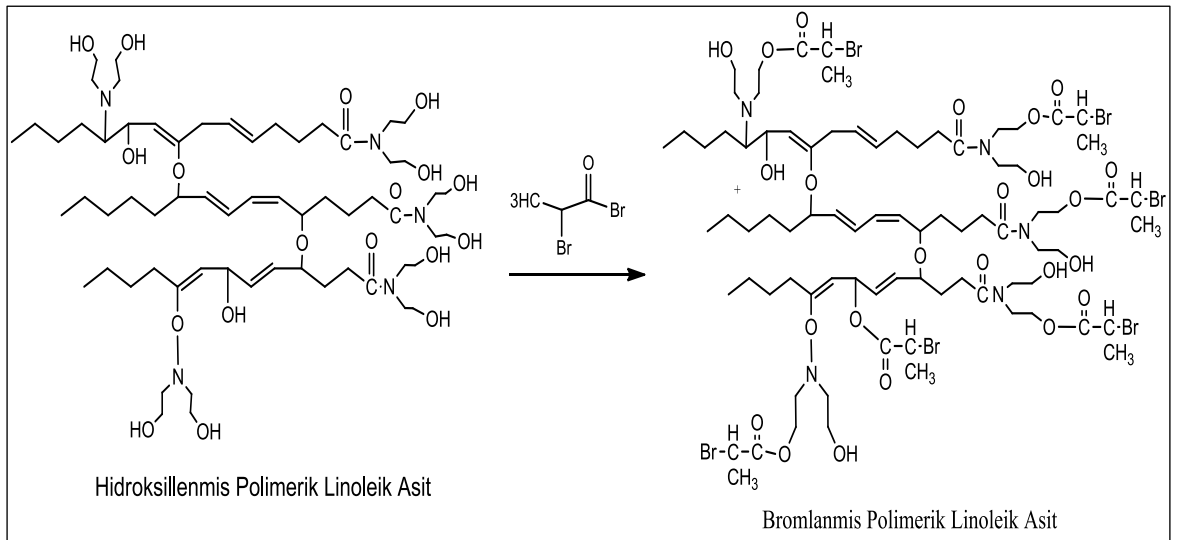
Otookside linoleik asit ve hidroksillenmiş linoleik asidin ¹H-NMR sonuçları görülmektedir (Şekil 6.8). Otooksidasyonla oluşmuş polidoymamış yağ asiterinin -CH-O- oksit grupları 3.4-3.8 ppm kimyasal kayma arasında görülmektedir. Ayrıca, yağ asitlerinin vinil protonları 5.6-6.3 ppm'de, -CH₂-COOH gruplarına ait protonlar 2.3 ppm'de görülmektedir. Hidroksillenmiş yağ asiti polimerinin (-N-CH₂-CH₂-OH) grupları 2.7 ppm'de, (-C-O-) 4.1 ppm ve (-C-OH) 3.5-3.8 ppm'de görülmektedir. 4.1-4.2 ppm'de CH₂O(OC-)-CHO(OC-)-CH₂O(OC-) ait pik kaybolmuştur.



Şekil 6.8. Linoleik yağ asidi polimerin ^1H -NMR spektrumu I) Polimerik yağ asidi (PLina-ox), II) Dietanol aminle hidroksillenmiş yağ asidi polimeri.

6.3. POLİMERİK YAĞ AİTLERİNİN BROMLANMASI

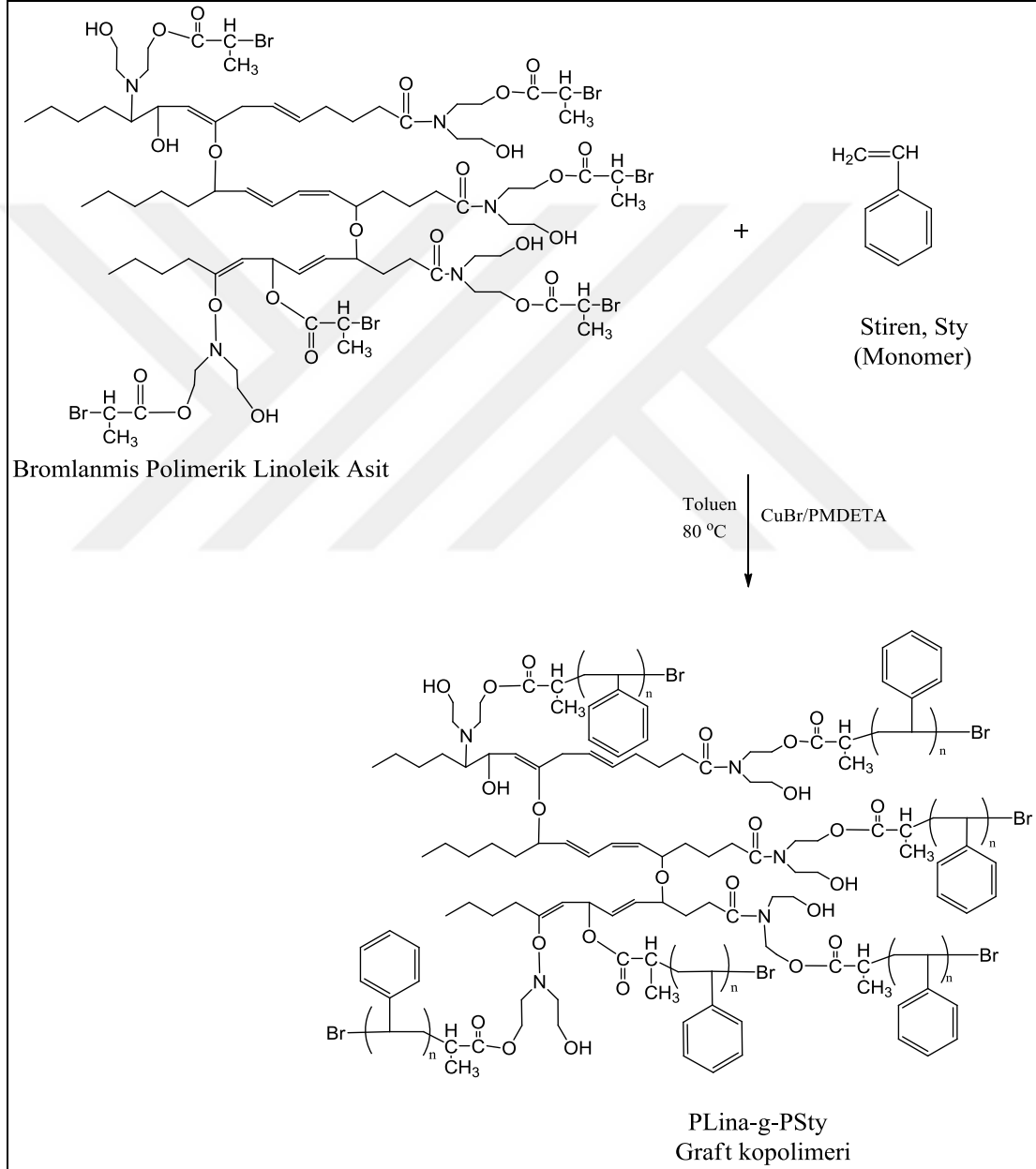
Elde edilen hidroksillenmiş yağ asidi polimerleri 2-bromopropiyonil bromür 1/1 ile 1/5 bromlanmış polimerik yağ asitleri ATRP-MIM 1 ve ATRP-MIM 2 sentezlenmiştir.



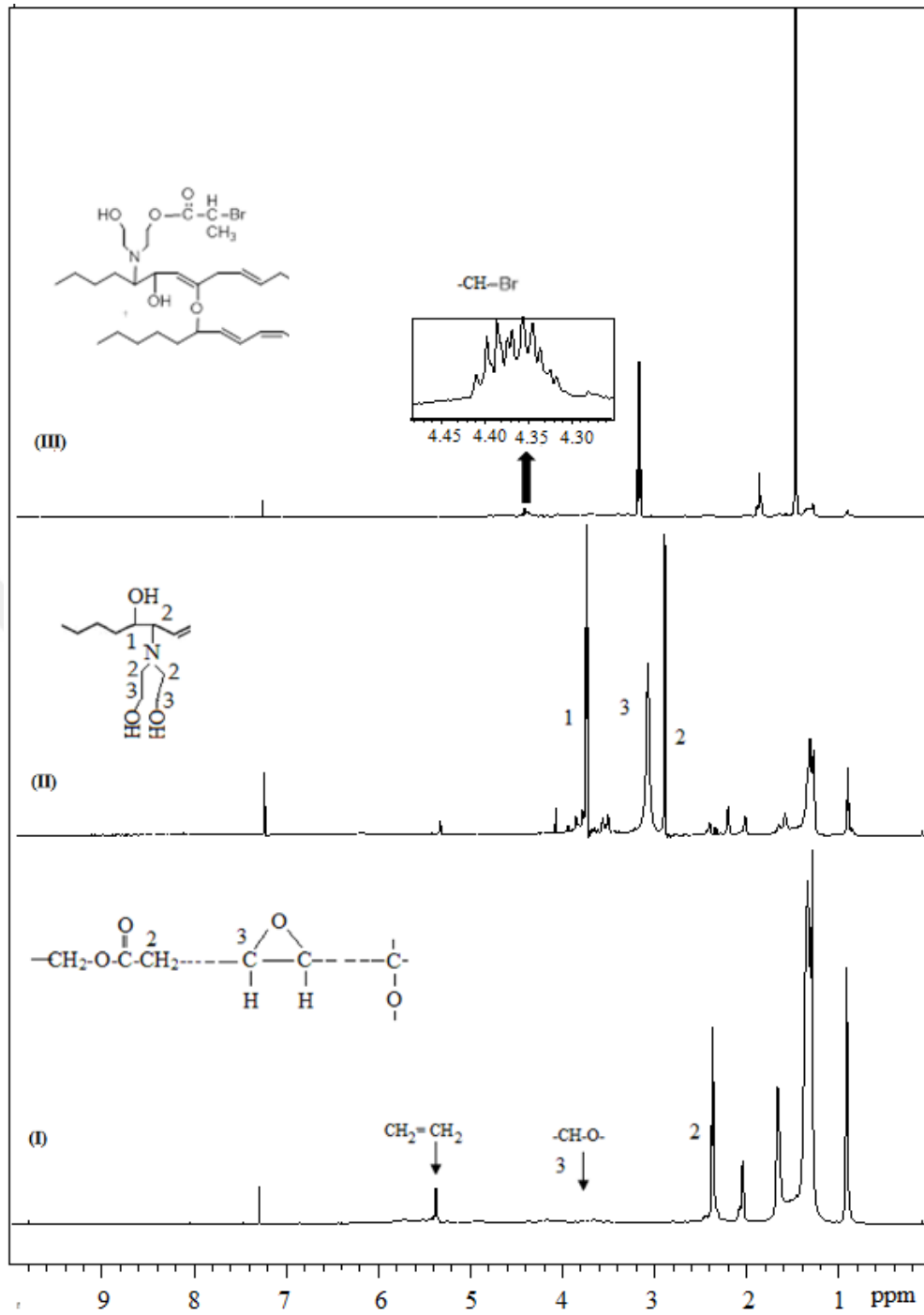
Şekil 6.9. Hidroksillenmiş polimerik linoleik asidin 2-bromopropiyonil bromür ile bromlama reaksiyonu.

6.4. ATRP YÖNTEMİ İLE GRAFT KOPOLİMER ELDESİ

ATRP yöntemi ile bromlanmış polimerik yağ asiti (ATRP-MIM 1 ve ATRP-MIM 2) ATRP başlatıcısı olarak kullanılıp stiren monomeri ile kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu iki ayrı başlatıcı için reaksiyon gerçekleştirilmiş ve bunların çözücü, monomer ve başlatıcı derişimi etkisi incelenmiştir. Ayrıca kinetik çalışması yapılmıştır. Aşağıda herbir başlatıcı için elde edilen sonuçlar ve bulgular araştırılmıştır.



Şekil 6.10. ATRP yöntemi ile graft kopolimer sentezi.



Şekil 6.11. Linoleik yağ asidi polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. (I) Polimerik yağ asidi (PLina), (II) Dietanol aminle hidroksillenmiş yağ asidi polimeri, (III) 2-bromopropiyonil bromürle bromlanmış polimerik yağ asidi.

6.4.1. ATRP-MIM 1 Başlatıcısı ve Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu

6.4.1.1. Monomer Değişiminin İncelenmesi

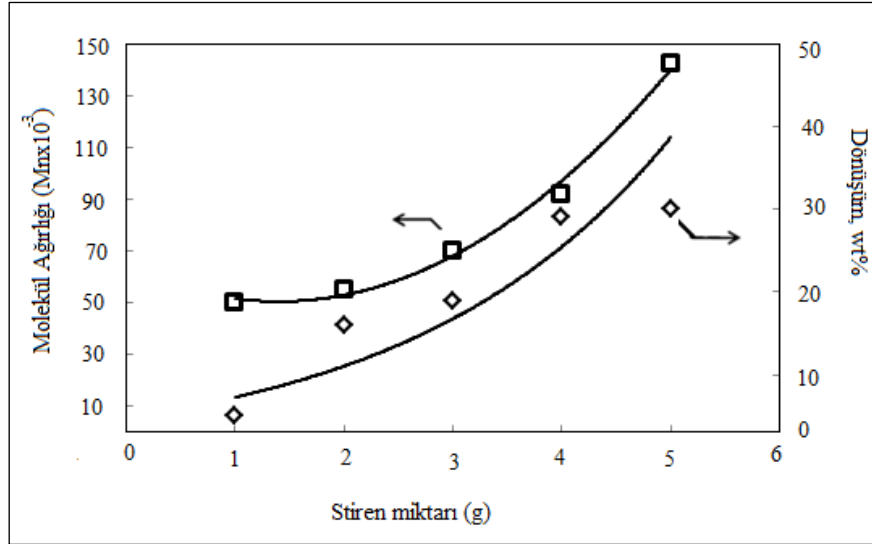
Çizelge 6.2. ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerizasyon üzerine monomer etkisi [I]:[M]=1:10, 1:20, 1:30, 1:40, 1:50. 80 °C Toluen:1 ml T: 80 °C t:24 saat
PLina:1.00 g, CuBr: 0.143 g, PMDETA: 0.519 g.

No	Stiren (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	PLina* (wt %)	PSty* (wt %)	Mn,SEC (kDa)	Mw,SEC (kDa)	PDI
PLSt-1	1.05	0.094	4.60	27.31	72.69	49.87	119.84	2.40
PLSt-2	2.09	0.509	16.50	24.12	75.88	54.29	91.08	1.68
PLSt-3	3.14	0.744	18.00	-	-	-	-	-
PLSt-4	4.18	1.540	29.73	15.85	84.15	92.87	182.19	1.96
PLSt-5	5.23	1.860	29.88	13.68	86.32	142.85	320.35	2.24

*¹H-NMR'dan hesaplandı.

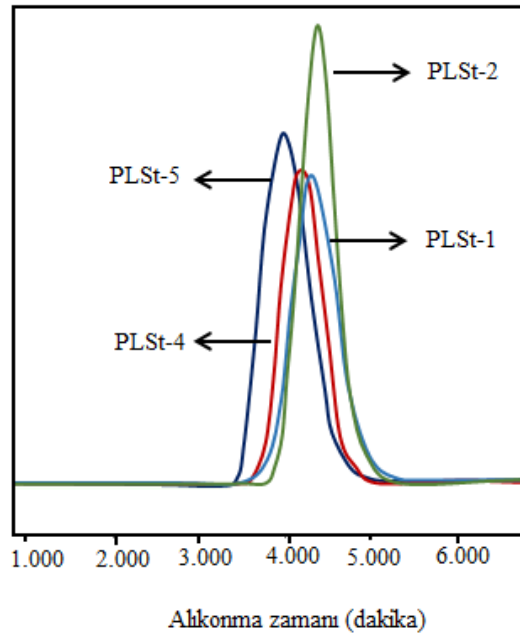
PLina-g-PSty graft kopolimerlerin reaksiyon şartları verilmiştir (Çizelge 6.2). PLina-g-PSty graft kopolimerlerin sentezi için PLina miktarları sabit tutulup stiren miktarları değiştirilmiştir. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan blokların % oranları ¹H-NMR dan belirlenmiştir. PLSt-1'de % 72.69 PLSt-2'de % 75.88 PLSt-4'de % 84.15 ve PLSt-5'de ise % 86.32 fazla polistiren (PSty) bulunduğu hesaplanmıştır.

ATRP-MIM1 ile elde edilen graft kopolimerin PLSt-1 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 49870 Da iken PLSt-5 kodlu polimerin molekül ağırlığı 142850 Da olarak GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur (Çizelge 6.2).



Şekil 6.12. ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerdeki stiren miktarına karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişimi.

PLina-g-PSty graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları, ilave edilen stiren miktarının artırılmasıyla artmıştır (Şekil 6.12). PLina-g-PSty graft kopolimer PLSt-1 molekül ağırlığı (Mn) 49870 Da, PLSt-2 molekül ağırlığı (Mn) 54290 Da, PLSt-4 molekül ağırlığı (Mn) 92870 ve PLSt-5 molekül ağırlığı (Mn) 142850 Da'dur. PLina-g-PSty graft kopolimerlerin molekül ağırlığı üstel olarak artmıştır (Şekil 6.13).

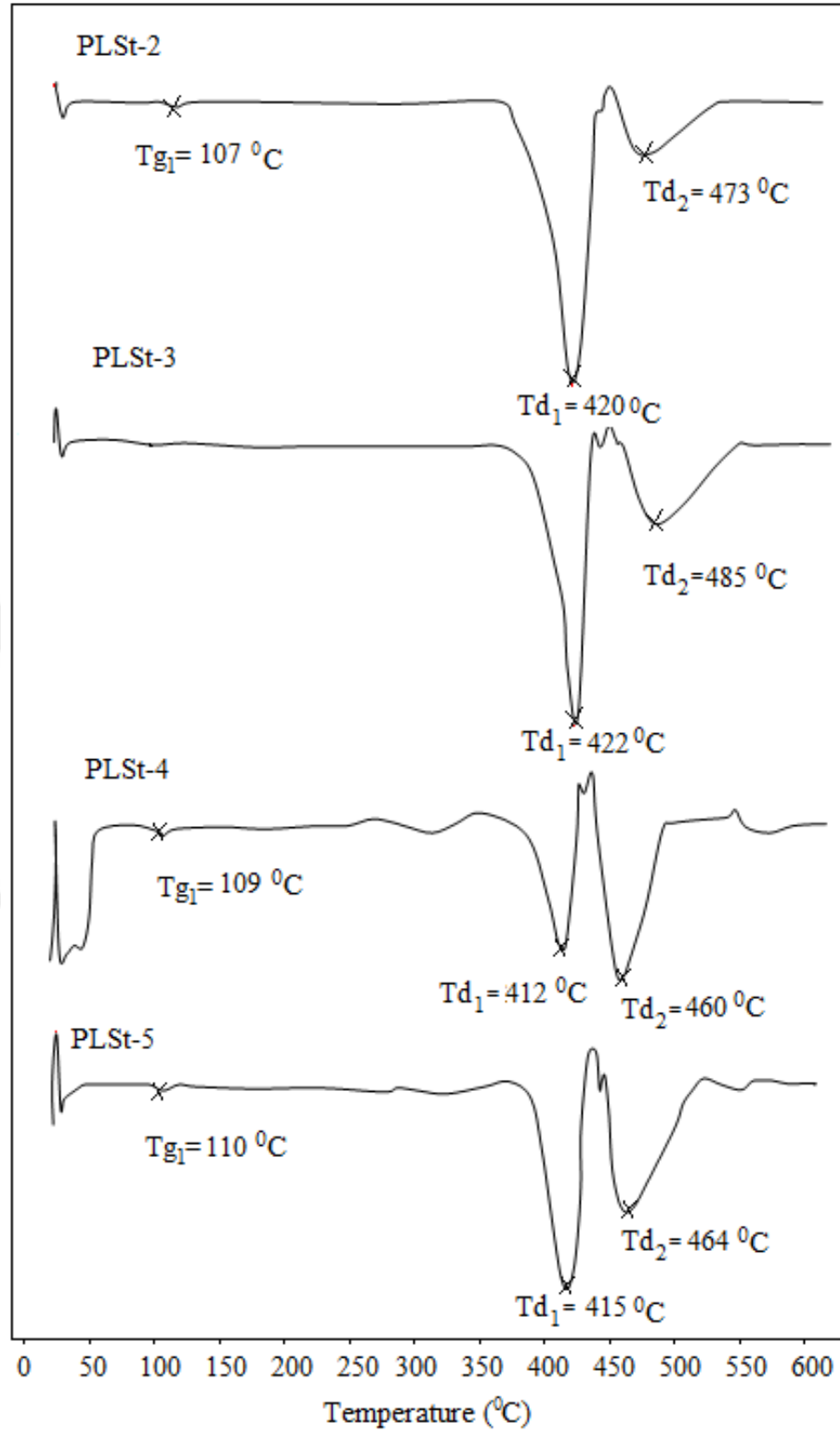


Şekil 6.13. ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerin (PLSt Seri) GPC diyagramları.

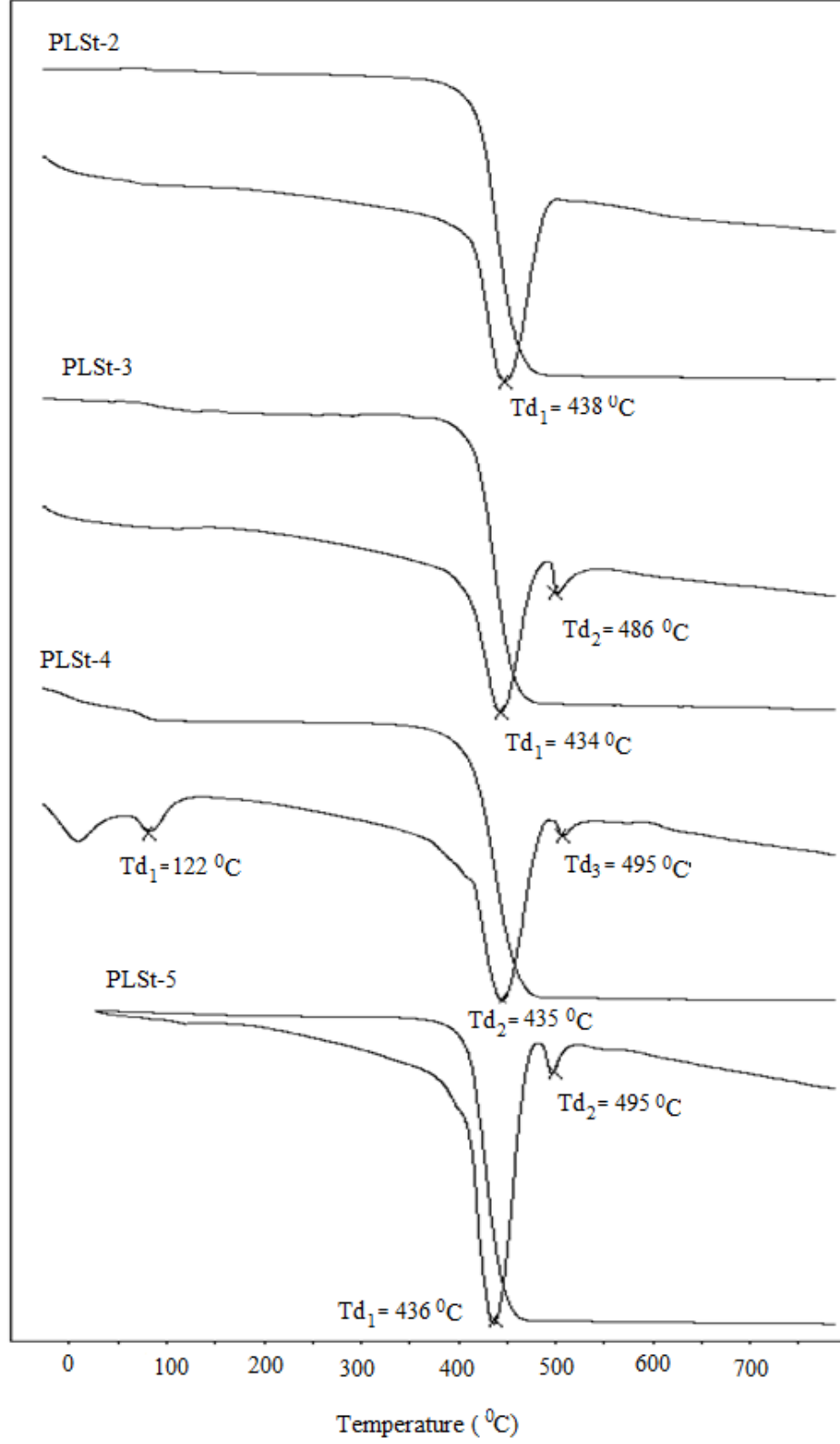
Çizelge 6.3. ATRP-MIM 1 ile elde edilen PLina-g-PSty (PLSt) graft kopolimerin termal özellikleri.

No	DSC (°C)					TGA (°C)		
	T_{g1}	T_m	T_{d1}	T_{d2}	T_{d3}	T_{d1}	T_{d2}	T_{d3}
PLina [1]	-	29	170	353	463	170	353	463
PSty [1]	100	-	417	-	-	417	-	-
PLSt-2	107	-	420	473	-	438	-	-
PLSt-3	-	-	422	485	-	434	486	-
PLSt-4	109	-	412	460	-	122	435	495
PLSt-5	110	-	415	464	-	436	495	-

PLina-g-PSty graft kopolimerlerin TDSC diyagramları görülmektedir (Şekil 6.14). Homo polistiren (PSty) 100 °C’de Tg ve PLina da 29 °C’de Tm göstermektedir [1]. PLSt-2 graft kopolimeri % 24.12 PLina ve % 75.88 PSty içeren graft kopolimer 107 °C’de Tg vermektedir. PLSt-4 graft kopolimeri % 15.85 PLina ve % 84.15 PSty içeren graft kopolimer 109 °C’de Tg vermektedir. PLSt-5graft kopolimeri % 13.68 PLina ve % 86.32 PSty içeren graft kopolimer 110 °C’de Tg vermektedir.



Şekil 6.14. ATRP-MIM 1 başlatıcı ile sentezlenen PLIna-g-PSty graft kopolimerdeki stiren etkisini gösteren DSC diyagramları.



Şekil 6.15. ATRP-MIM 1 ile başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki stiren etkisini gösteren TGA diyagramları.

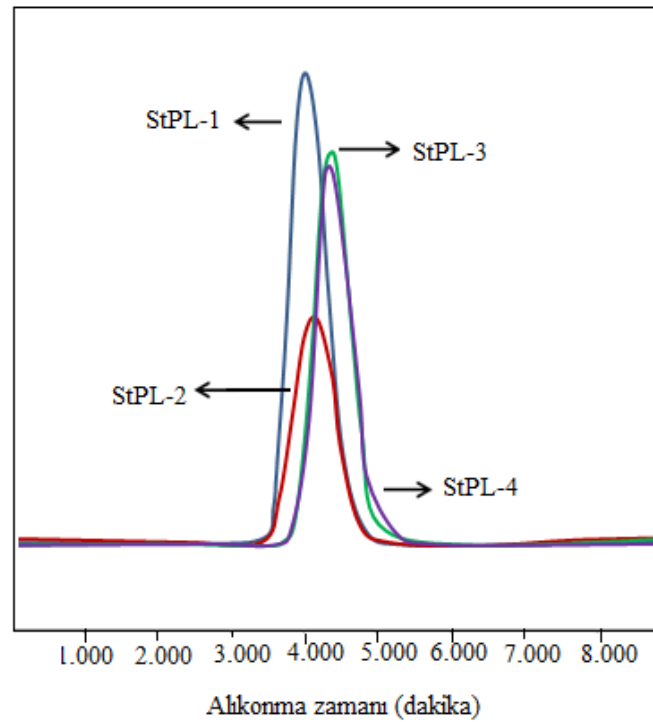
PLina-g-PSty graft kopolimerlerin TGA diyagramları verilmiştir (Şekil 6.15). Homo polistiren bir bozunma sıcaklığı ($T_d=417$ °C) ve PLina da ise üç bozunma sıcaklığı ($T_d=173$ °C, $T_d=353$ °C ve $T_d=463$ °C) görülmektedir. PLSt-2'nin bozunma sıcaklığı $T_d=438$ °C'dir. PLSt-3 $T_d=434$ °C ve $T_d=486$ °C olan iki bozunma sıcaklığı göstermektedir. PLSt-4 $T_d=122$ °C, $T_d=435$ °C ve $T_d=495$ °C'de üç bozunma sıcaklığı göstermektedir. PLSt-5 $T_d=436$ °C ve $T_d=495$ °C'de iki bozunma sıcaklığı göstermektedir.

6.4.1.2. Başlatıcı Değişiminin İncelenmesi

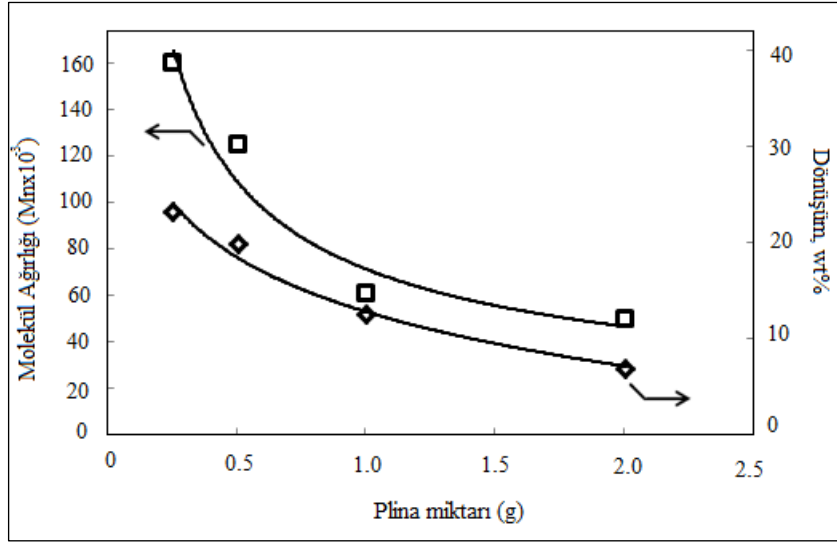
Çizelge 6.4. ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerizasyon üzerine başlatıcı etkisi
t:24 saat, Toluen:1 ml, T:80 °C, Stiren:2.09 g.

No	PLina-Br (g)	CuBr (g)	PMDETA (g)	Dönüşüm (%)	PLina* (wt %)	PSty* (wt %)	Mn,SEC (kDa)	Mw,SEC (kDa)	PDI
StPL-1	0.25	0.04	0.13	23.72	16.25	83.75	159.66	318.78	1.99
StPL-2	0.50	0.07	0.26	19.81	20.45	79.55	124.35	250.38	2.01
StPL-3	1.00	0.14	0.52	12.5	24.12	75.88	60.38	112.81	1.87
StPL-4	2.00	0.29	1.04	6.85	54.86	45.14	49.47	110.87	2.24

*¹H-NMR'dan hesaplandı.



Şekil 6.16. ATRP-MIM 1 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki başlatıcı etkisini gösteren GPC diyagramları.



Şekil 6.17. ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerdeki PLina-Br (ATRP-MIM 1) miktarına karşı graft kopolimerin molekül ağırlığı değişimi.

ATRP-MIM 1 başlatıcısı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerlerinde stiren miktarı sabit tutulup PLina-Br miktarı arttırılmıştır. 0.25 g PLina-Br miktarı sonunda % 23.72 iken 2.0 g PLina-Br miktarı sonunda % 6.85 polimer dönüşümü elde edilmiştir. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan blokların % oranları ¹H-NMR'dan belirlenmiştir. StPL-1'de % 16.25 StPL-2'de % 20.45 StPL-3'de % 24.12 ve StPL-3'de ise % 54.86 PLina bulunduğu hesaplanmıştır.

ATRP-MIM1 ile elde edilen graft kopolimerlerdeki StPL-1 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 159660 Da iken StPL-4 kodlu polimerin molekül ağırlığı 49470 Da GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur (Çizelge 6.4).

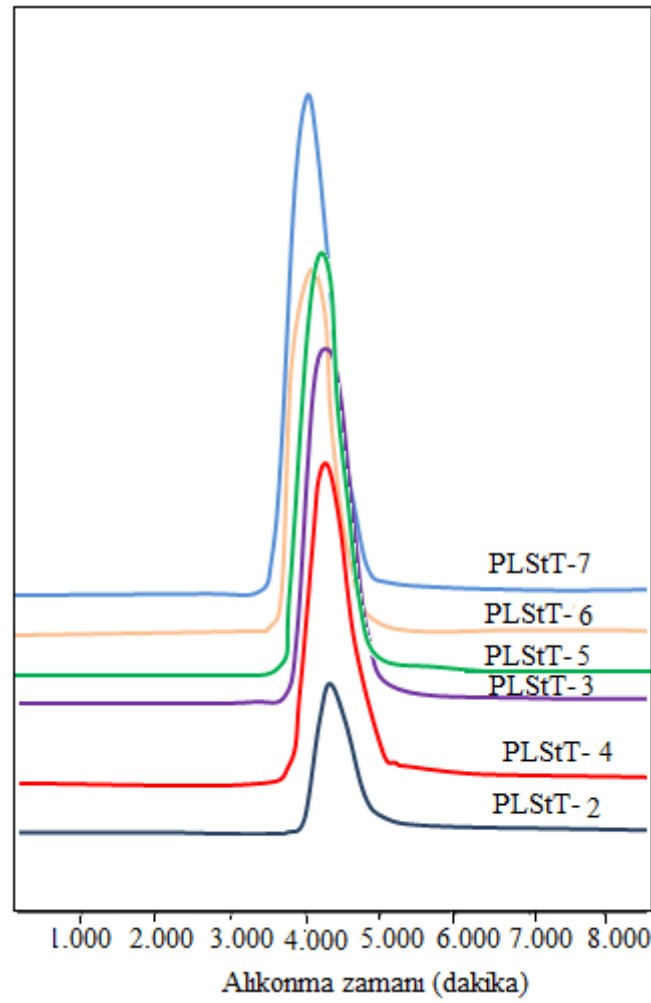
6.4.1.3. Kinetik Çalışmasının İncelenmesi

PLina-g-PSty iki bloklu graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir (Çizelge 6.5). Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. 1 saatin sonunda polimer dönüşümü % 1.84 iken 24 saat sonunda % 16.50 polimer dönüşümü elde edilmektedir.

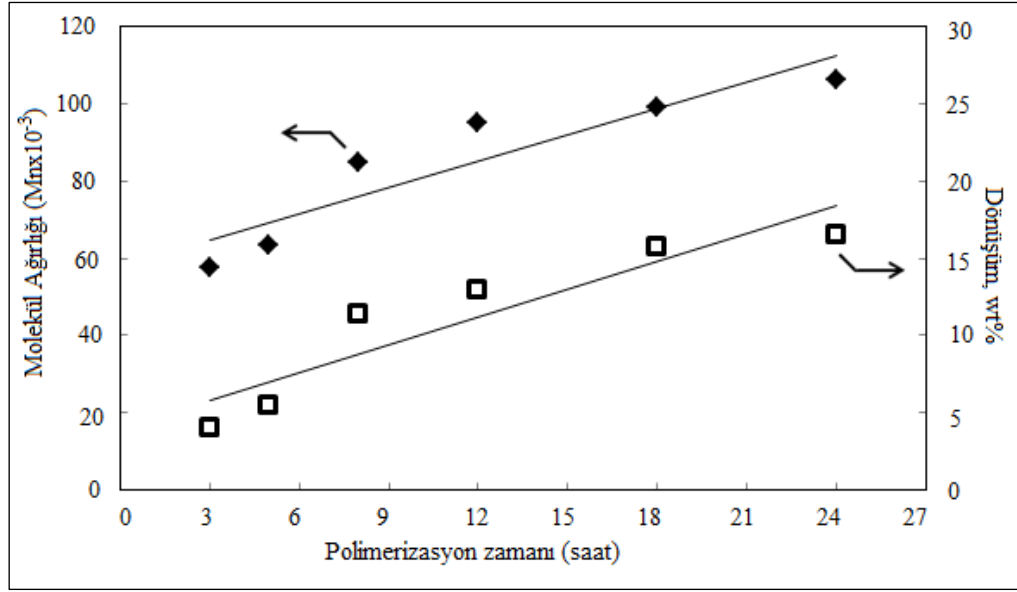
PLStT-2 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 57830 Da iken PLStT-7 kodlu polimerin molekül ağırlığı 106430 Da GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur (Çizelge 6.5).

Çizelge 6.5. PLina, stiren 80 °C’de atom transfer radikal polimerizasyon ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimer üzerine polimerizasyon zamanının etkisi. [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=[1]:[20]:[1]:[3] PLina-Br=1.00 g,Stiren=2.09 g.

No	Saat (sa)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	Mn,SEC (kDa)	Mw,SEC (kDa)	PDI
PLStT-1	1	0.06	1.84	-	-	-
PLStT-2	3	0.12	3.98	57.83	113.20	1.96
PLStT-3	5	0.17	5.44	63.40	156.57	2.47
PLStT-4	8	0.35	11.45	84.90	173.57	2.04
PLStT-5	12	0.40	12.94	94.97	190.90	2.01
PLStT-6	18	0.49	15.76	99.19	191.00	1.92
PLStT-7	24	0.51	16.50	106.43	226.71	2.13



Şekil 6.18. ATRP-MIM 1 ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerinin polimerizasyon kinetiği GPC diyagramları.



Şekil 6.19. ATRP-MIM 1 ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerinin polimerizasyon zamanına göre molekül ağırlığı (Mn) değişimi.

6.4.2. ATRP-MIM 2 Başlatıcısı ve Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile PLina-g-PSty Graft Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu

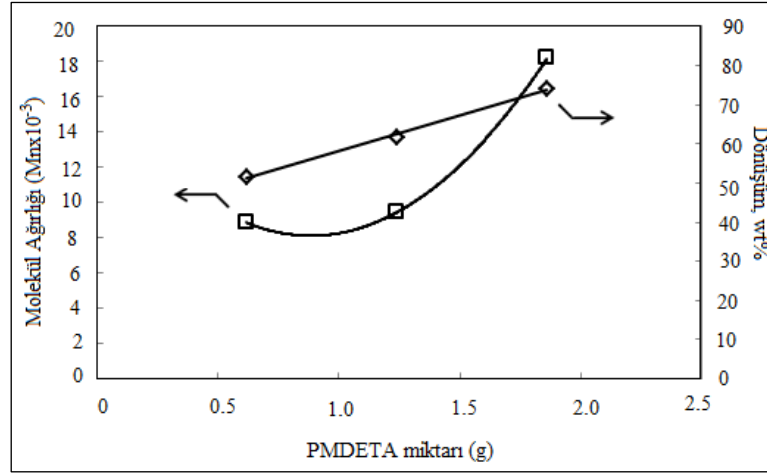
6.4.2.1. Ligant Değişiminin İncelenmesi

Çizelge 6.6. [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:5/10/15 oranları kullanılarak PMDETA'nın graft kopolimer üzerine etkisi. 80 °C'de 5 saat, Toluen=1 ml.

No	PLina-Br (g)	Stiren (g)	PMDETA (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	Mn,SEC (kDa)	Mw,SEC (kDa)	PDI
PLStLi-1	1.00	2.24	0.62	1.67	51.54	8.85	12.56	1.42
PLStLi-2	1.00	2.24	1.24	2.00	61.72	9.45	13.62	1.44
PLStLi-3	1.00	2.24	1.86	2.40	74.01	18.15	29.62	1.63

ATRP-MIM 2 başlatıcısı stiren monomeri ile atom transfer radikal polimerizasyonu yöntemi ile PLina-g-PSty polimerleri sentezlenmiştir. Polimerizasyon üzerine ligantın etkisi araştırılmıştır.

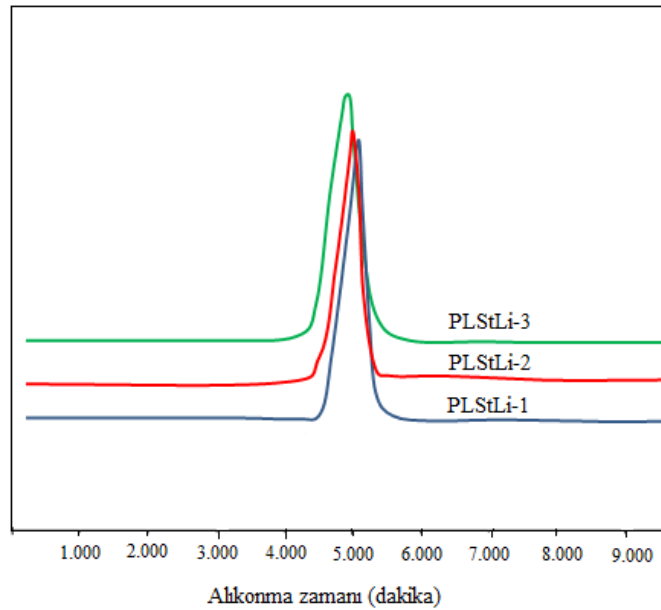
[PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:5/10/15 oranları kullanılmıştır. En yüksek verimin [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:15 oranında olduğu gözlenmiştir. Aşağıda ligant miktarına karşı dönüşüm %'si, molekül ağırlığı değişimi ve GPC diyagramı verilmiştir.



Şekil 6.20. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft kopolimerdeki ligant (PMDETA) miktarına karşı graft kopolimerin % dönüşüm ve molekül ağırlığı değişim grafiği.

PLina-g-PSty iki bloklu graft kopolimerlerdeki ligantın polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:5 oranında dönüşüm % 51.54, [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:10 oranında dönüşüm % 61.72 ve [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:15 oranında dönüşüm ise % 74.01 polimer dönüşümü elde edilmektedir.

ATRP-MIM2 ile elde edilen graft kopolimerin PLStLi-1 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 8850 Da iken PLStLi-3 kodlu polimerin molekül ağırlığı 18150 Da GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur (Çizelge 6.6).



Şekil 6.21. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki ligant (PMDETA) etkisini gösteren GPC diyagramları.

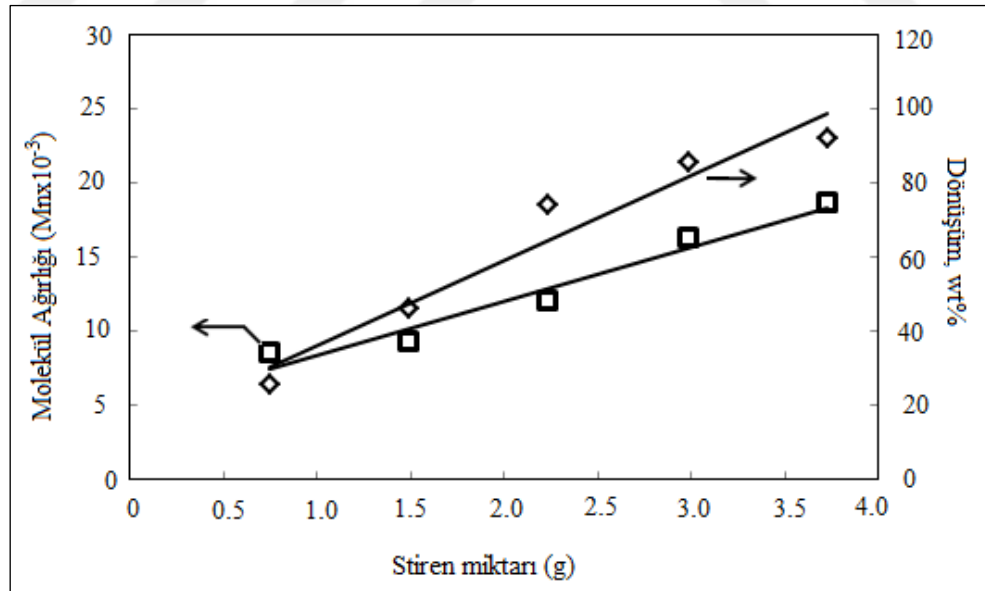
6.4.2.2. Monomer Değişiminin İncelenmesi

[PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=[1]:[10/20/30/40/50]:[5]:[15] şeklinde 80 °C de yağ banyosunda Ar gazı altında 1 ml toluen kullanılarak monomer değişimi incelendi. Reaksiyon 5 saat sürdürüldü.

Çizelge 6.7. PLina-Br ve stirenin 80 °C ve 5 saatte atom transfer radikal polimerizasyon ile sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine stiren miktarının etkisi [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=[1]:[10/20/30/40/50]:[5]:[15][PLina-Br]=1.00 g.

No	Stiren (g)	Dönüşüm (wt, %)	PLina* (wt, %)	PSty* (wt, %)	Mn _{SEC} (kDa)	Mw _{SEC} (kDa)	PDI
5PLSt-1	0.75	25.77	22.95	77.05	8.54	12.35	1.45
5PLSt-2	1.49	46.06	-	-	9.24	13.33	1.44
5PLSt-3	2.24	74.01	-	-	-	-	-
5PLSt-4	2.99	85.62	18.93	81.06	16.28	24.92	1.53
5PLSt-5	3.73	91.89	15.74	84.26	18.64	29.47	1.58

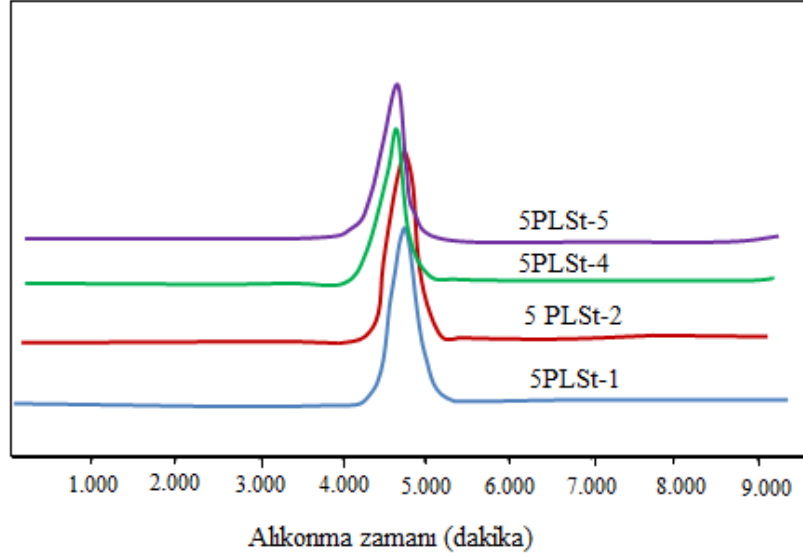
*¹H-NMR'dan hesaplandı.



Şekil 6.22. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft kopolimerdeki stiren miktarına karşı graft kopolimerin % dönüşüm ve molekül ağırlığı değişim grafiği.

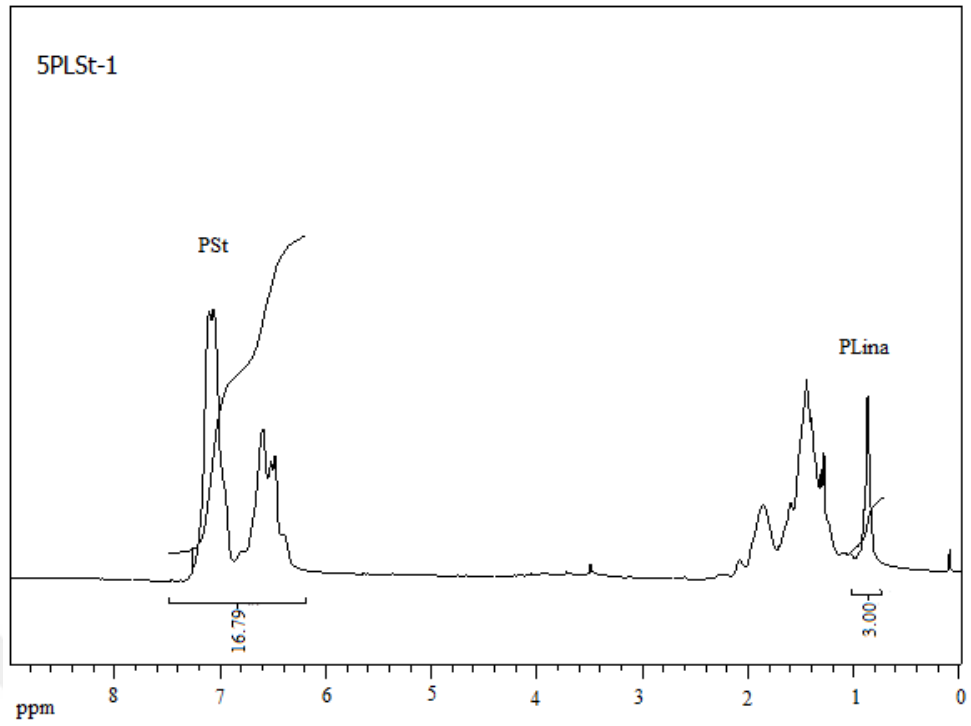
PLina-g-PSty iki bloklu graft kopolimerlerin stiren miktarının artışına karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir (Çizelge 6.7). 0.75 g stiren miktarı sonunda %

25.77 iken 3.73 g stiren miktarı sonunda % 91.89 polimer dönüşümü elde edilmektedir. 5PLSt-1 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 8540 Da iken 5PLSt-5 kodlu polimerin molekül ağırlığı 18640 Da GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

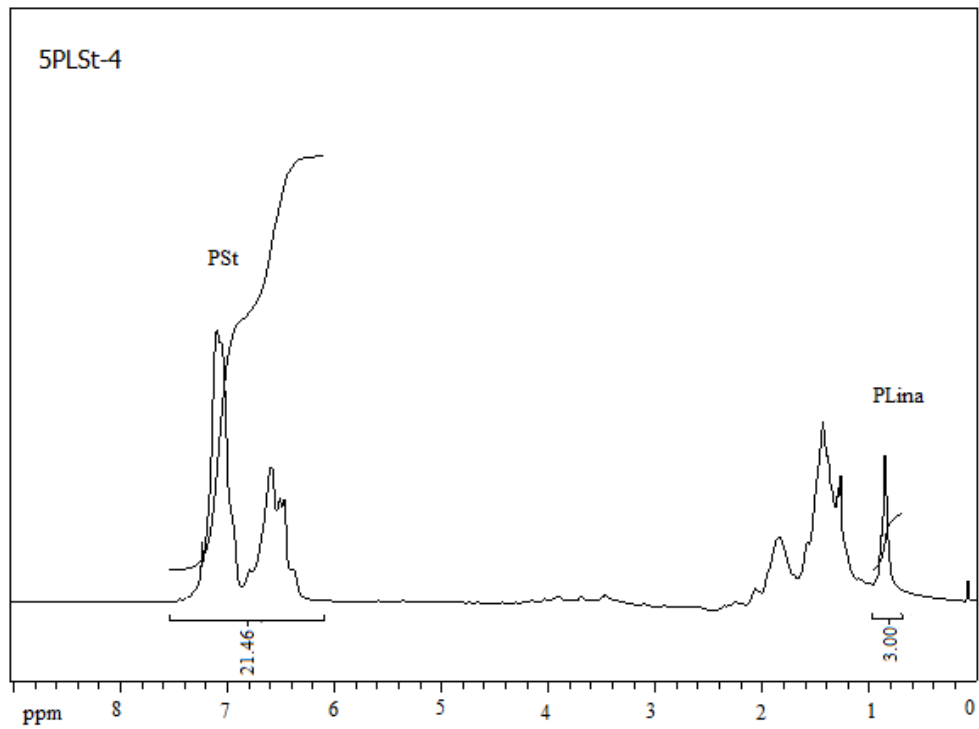


Şekil 6.23. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki stiren etkisini gösteren GPC diyagramları.

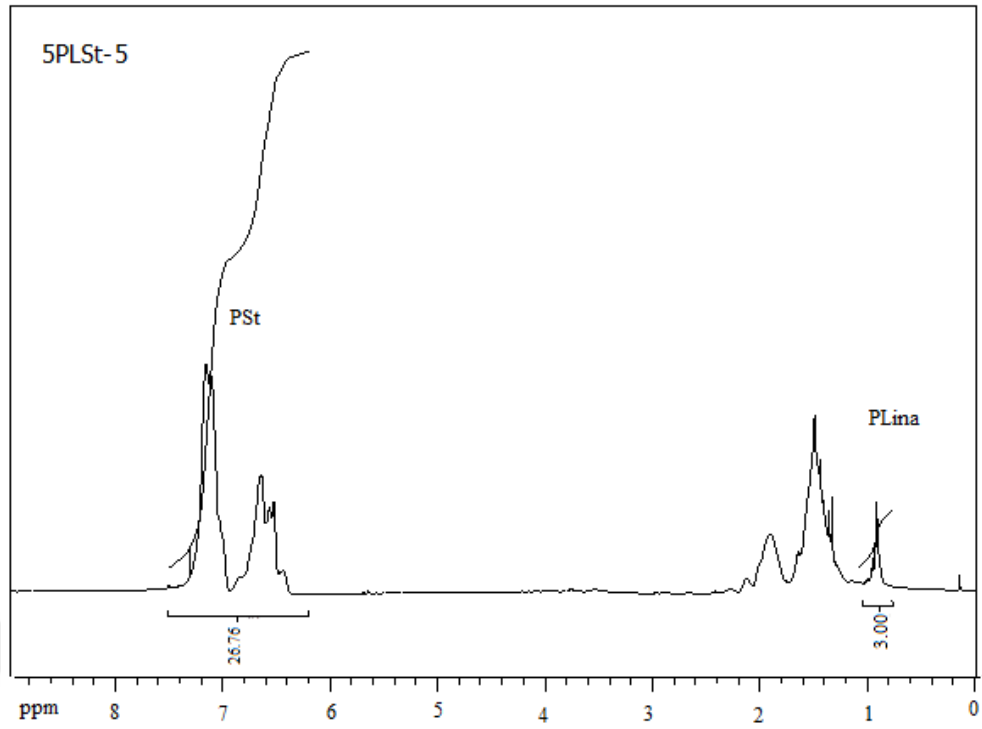
PLina-g-PStygraft kopolimerlerin PLina-Br miktarı sabit tutulup stiren miktarı değiştirilmiştir (Çizelge 6.7). Miktar artışı $^1\text{H-NMR}$ 'dan hesaplanmıştır. 5PLSt-1 graft kopolimerindeki PSty % 77.05 iken, 5PLSt-5 graft kopolimerde % 84.26 PSty bulunmaktadır. 5PLSt-1, 5PLSt-4 ve 5PLSt-5 graft kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir (Şekil 6.24-25-26). Spektrum üzerinde 0.9 ppm de PLina'ya ait $-\text{CH}_3$ piki ve 6.5 - 7.2 ppm de ise PSty ait pikler belirgin bir şekilde görülmektedir.



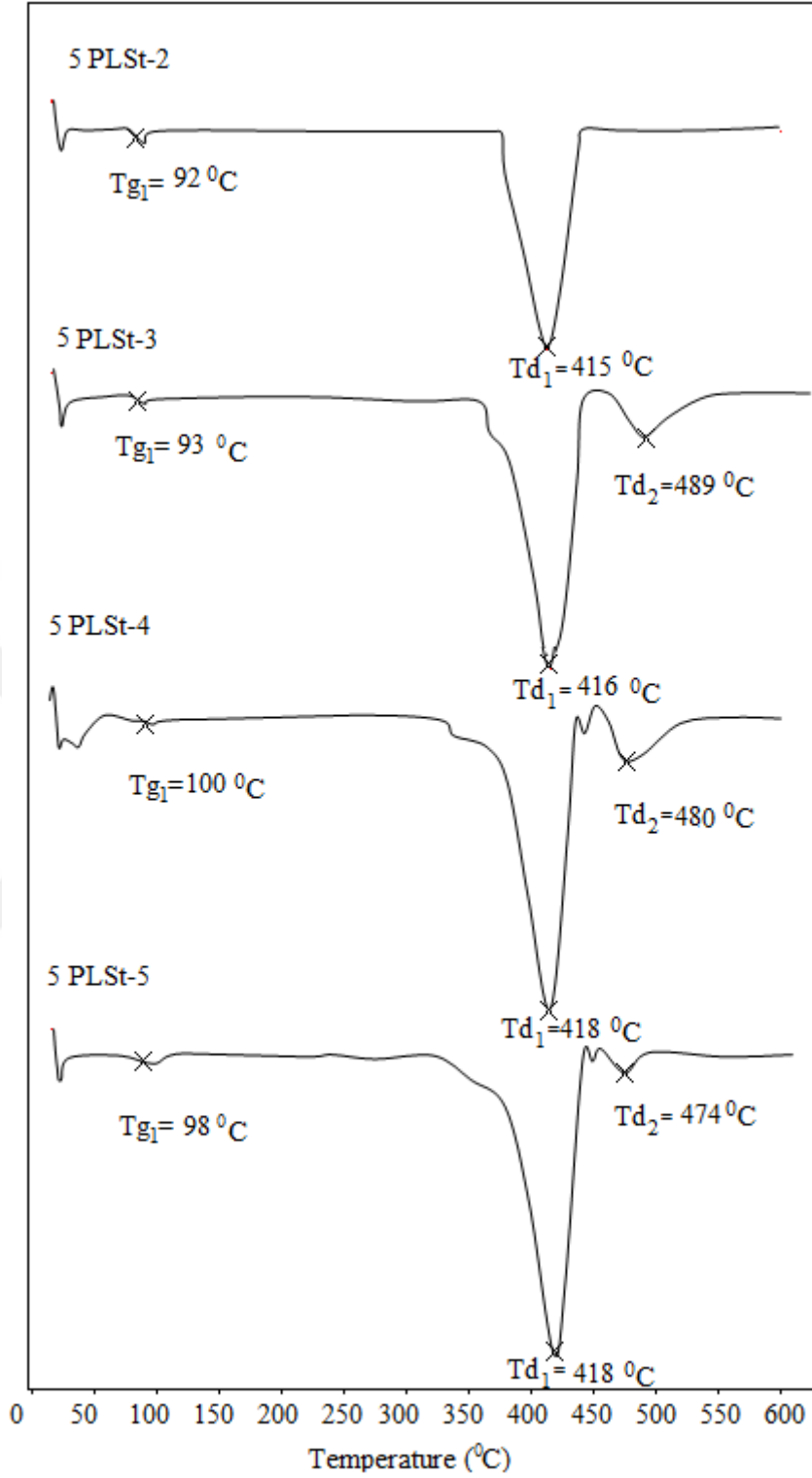
Şekil 6.24. PLina-g-PSty graft kopolimerin 5PLiSt-1 ^1H -NMR spektrumu.



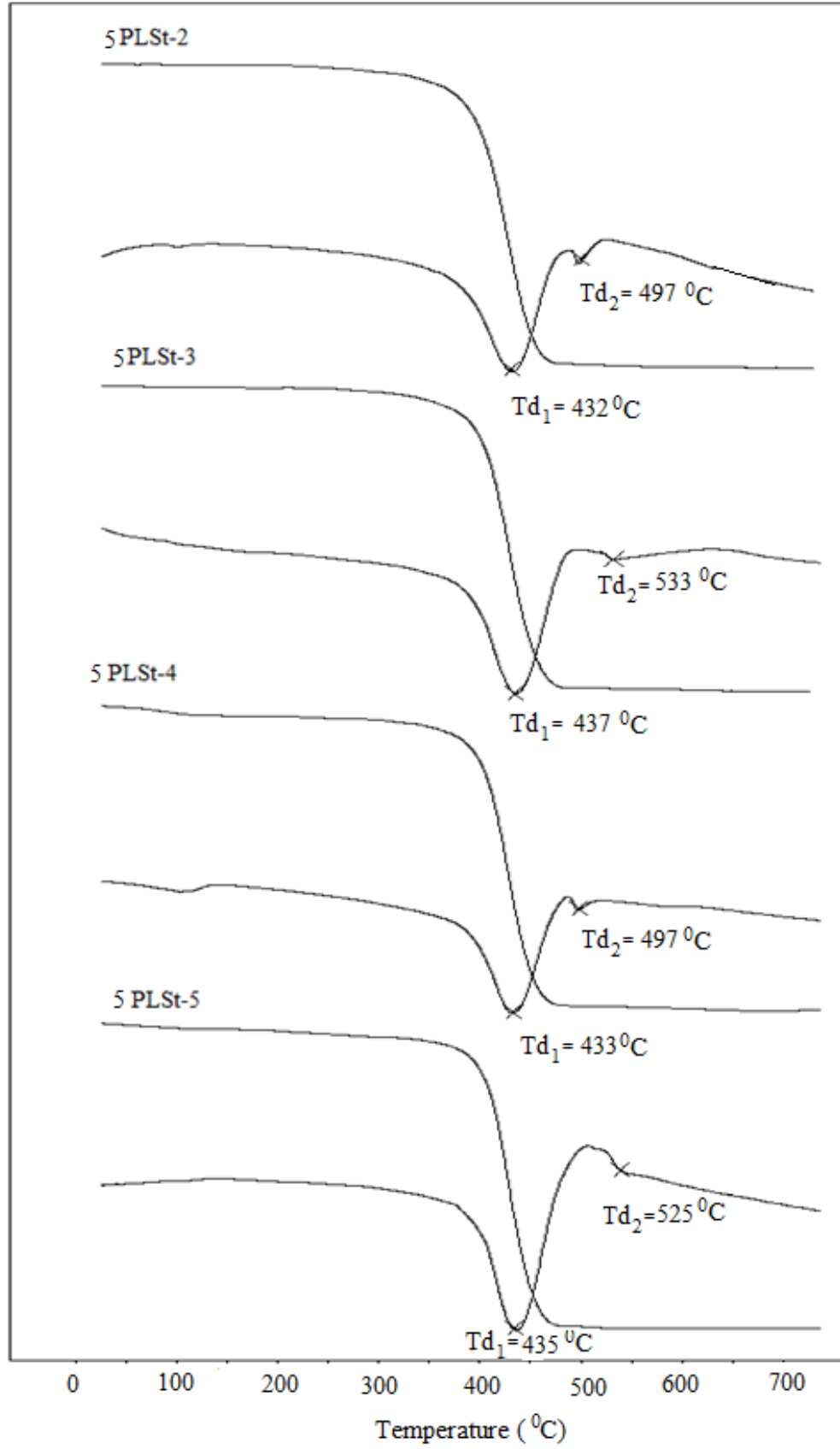
Şekil 6.25. PLina-g-PSty graft kopolimerin 5PLiSt ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 6.26. PLina-g-PSty graft kopolimerin 5PLiSt-5 ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 6.27. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki stiren etkisini gösteren DSC diyagramları.



Şekil 6.28. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerdeki stiren etkisini gösteren TGA diyagramları.

Çizelge 6.8. ATRP-MIM 2 ile elde edilen PLina-g-PSty (5PLSt) graft kopolimerin termal özellikleri.

No	DSC (°C)					TGA (°C)		
	T_{g1}	T_m	T_{d1}	T_{d2}	T_{d3}	T_{d1}	T_{d2}	T_{d3}
PLina [1]	-	29	170	353	463	170	353	463
PSt [1]	100	-	417	-	-	417	-	-
5PLSt-2	92	-	415	-	-	432	497	-
5PLSt-3	93	-	416	489	-	437	533	-
5PLSt-4	100	-	418	480	-	433	497	-
5PLSt-5	98	-	418	474	-	435	525	-

ATRP-MIM 2 ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin TDSC diyagramları görülmektedir (Şekil 6.27). 5PLSt-2 graft kopolimeri % 22.95 PLina ve % 77.05 PSt içeren graft kopolimer 92 °C’de Tg vermektedir. 5PLSt-4 graft kopolimeri % 18.93 PLina ve % 81.06 PSt içeren graft kopolimer 100 °C’de Tg vermektedir. 5PLSt-5 graft kopolimeri % 15.74 PLina ve % 84.26 PSt içeren graft kopolimer 98 °C’de Tg vermektedir.

ATRP-MIM 2 ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin TGA diyagramları verilmiştir (Şekil 6.28). Homo polistiren bir bozunma sıcaklığı ($T_{d1}=417$ °C) ve PLina da ise üç bozunma sıcaklığı ($T_{d1}=173$ °C, $T_{d2}=353$ °C ve $T_{d3}=463$ °C) görülmektedir. 5PLSt-2’nin bozunma sıcaklığı $T_{d1}=432$ °C ve $T_{d2}=497$ °C’dir. 5PLSt-3, $T_{d1}=437$ °C ve $T_{d2}=533$ °C olan iki bozunma sıcaklığı göstermektedir. 5PLSt-4 $T_{d1}=433$ °C ve $T_{d2}=497$ °C’de iki bozunma sıcaklığı göstermektedir. 5PLSt-5 $T_{d1}=435$ °C ve $T_{d2}=525$ °C’de iki bozunma sıcaklığı göstermektedir.

6.4.2.3. Başlatıcı Değişiminin İncelenmesi

0.25 g PLinaBr için 2,24 g stiren, 0.128 g CuBr, 0.464 g PMDETA

0.50 g PLinaBr için 2,24 g stiren, 0.256 g CuBr, 0.928 g PMDETA

1.00 g PLinaBr için 2,24 g stiren, 0.512 g CuBr, 1.856 g PMDETA

2.00 g PLinaBr için 2,24 g stiren, 1.024 g CuBr, 3.712 g PMDETA

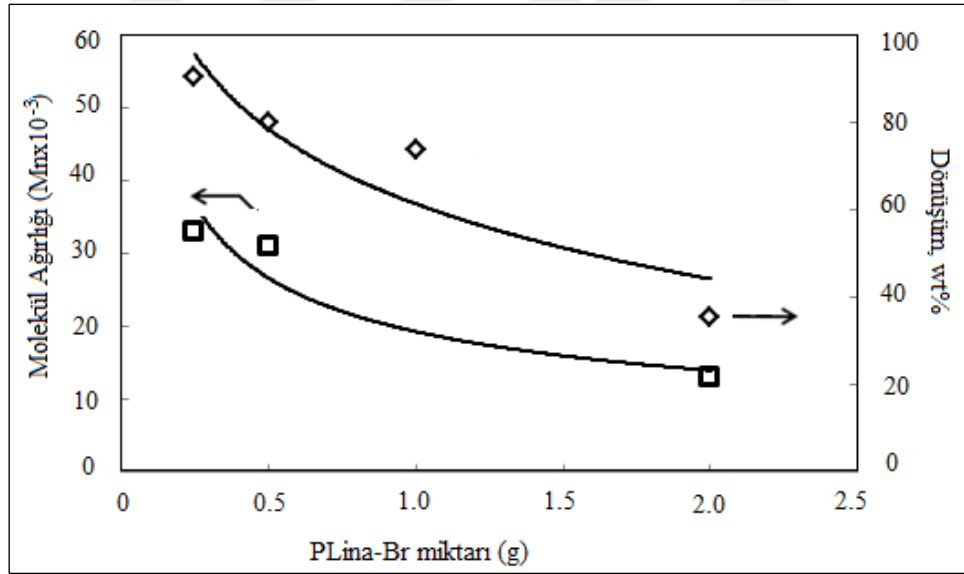
Deneyler 1 ml toluen kullanılarak Ar gazı altında 80 °C’de yağ banyosunda 5 saatte yapıldı.

Çizelge 6.9. PLina-Br ve stirenin 80 °C ve 5 saatte atom transfer radikal polimerizasyon ile sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine başlatıcı miktarının etkisi.

No	PLina-Br (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	PLina* (wt %)	PSty* (wt %)	Mn _{SEC} (kDa)	Mw _{SEC} (kDa)	PDI
5StPL-1	0.25	2.25	90.62	15.40	84.60	33.41	54.05	1.62
5StPL-2	0.50	2.20	80.29	23.08	76.90	31.25	65.57	2.10
5StPL-3	1.00	2.40	74.01	-	-	18.15	29.62	1.63
5StPL-4	2.00	1.50	35.37	27.73	72.27	13.35	21.43	1.61

*¹H-NMR'dan hesaplandı.

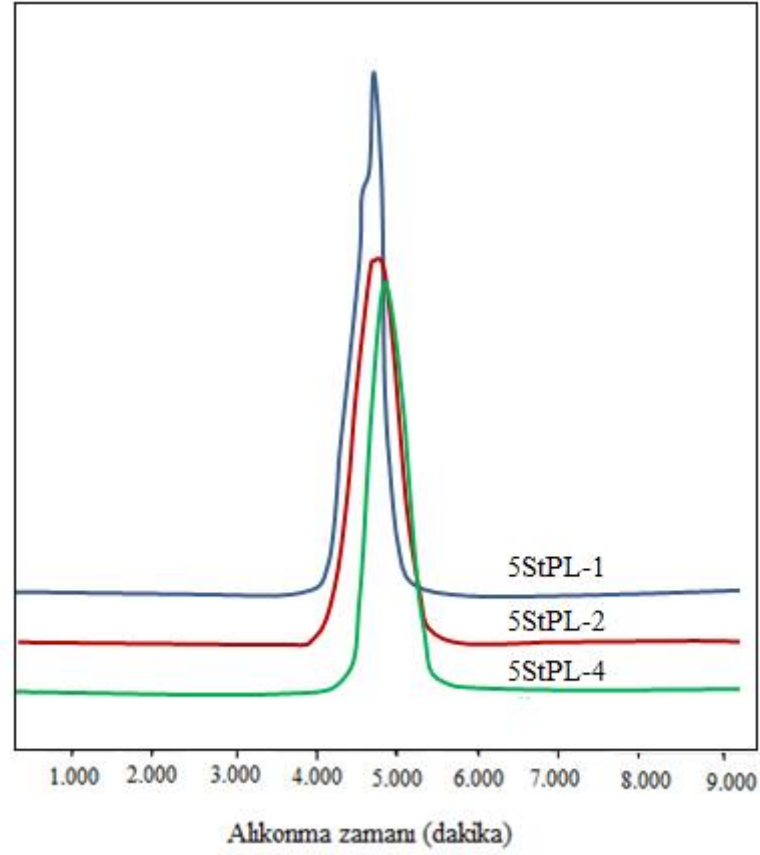
PLina-g-PSty graft kopolimerlerin stiren miktarı sabit tutulup PLina-Br miktarı değiştirilmiştir (Çizelge 6.9). Miktar artışı ¹H-NMR'dan hesaplanmıştır. 5StPL-1 graft kopolimerindeki PLina % 15.40 iken, 5StPL-4 graft kopolimerde % 27.73 PLina bulunmaktadır.



Şekil 6.29. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft kopolimerdeki PLina-Br miktarına karşı graft kopolimerin % dönüşüm ve molekül ağırlığı değişim grafiği.

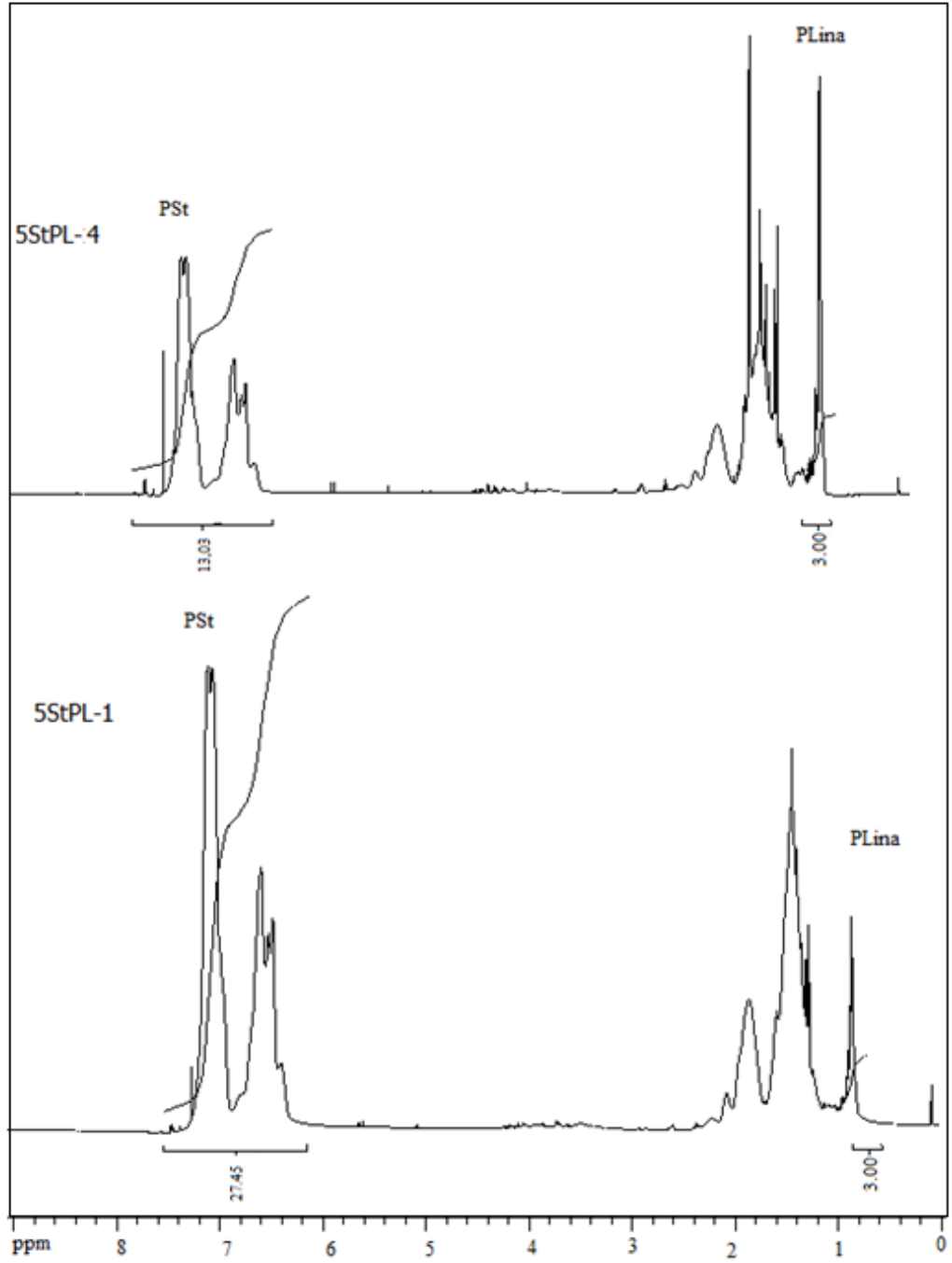
PLina-g-PSty iki bloklu graft kopolimerlerin PLina-Br miktarının artışına karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir (Çizelge 6.9). 0.25 g PLina-Br miktarı sonunda % 90.62 iken 2.00 g stiren miktarı sonunda % 35.37 polimer dönüşümü elde edilmektedir. 5StPL-1 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 33410 Da iken 5StPL-4 kodlu polimerin

molekül ağırlığı 13350 Da GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

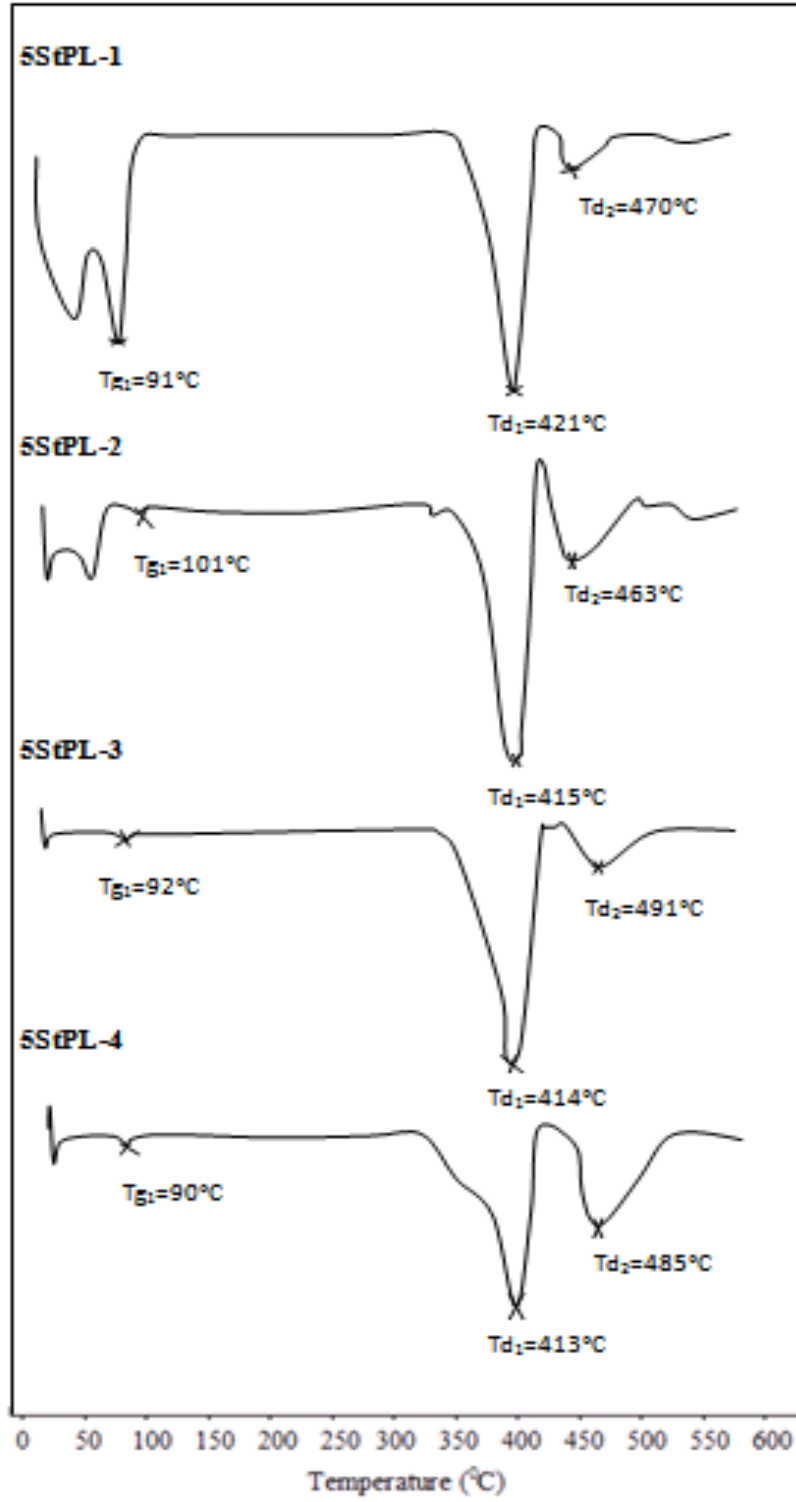


Şekil 6.30. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty kopolimerdeki PLina-Br etkisini gösteren GPC diyagramları.

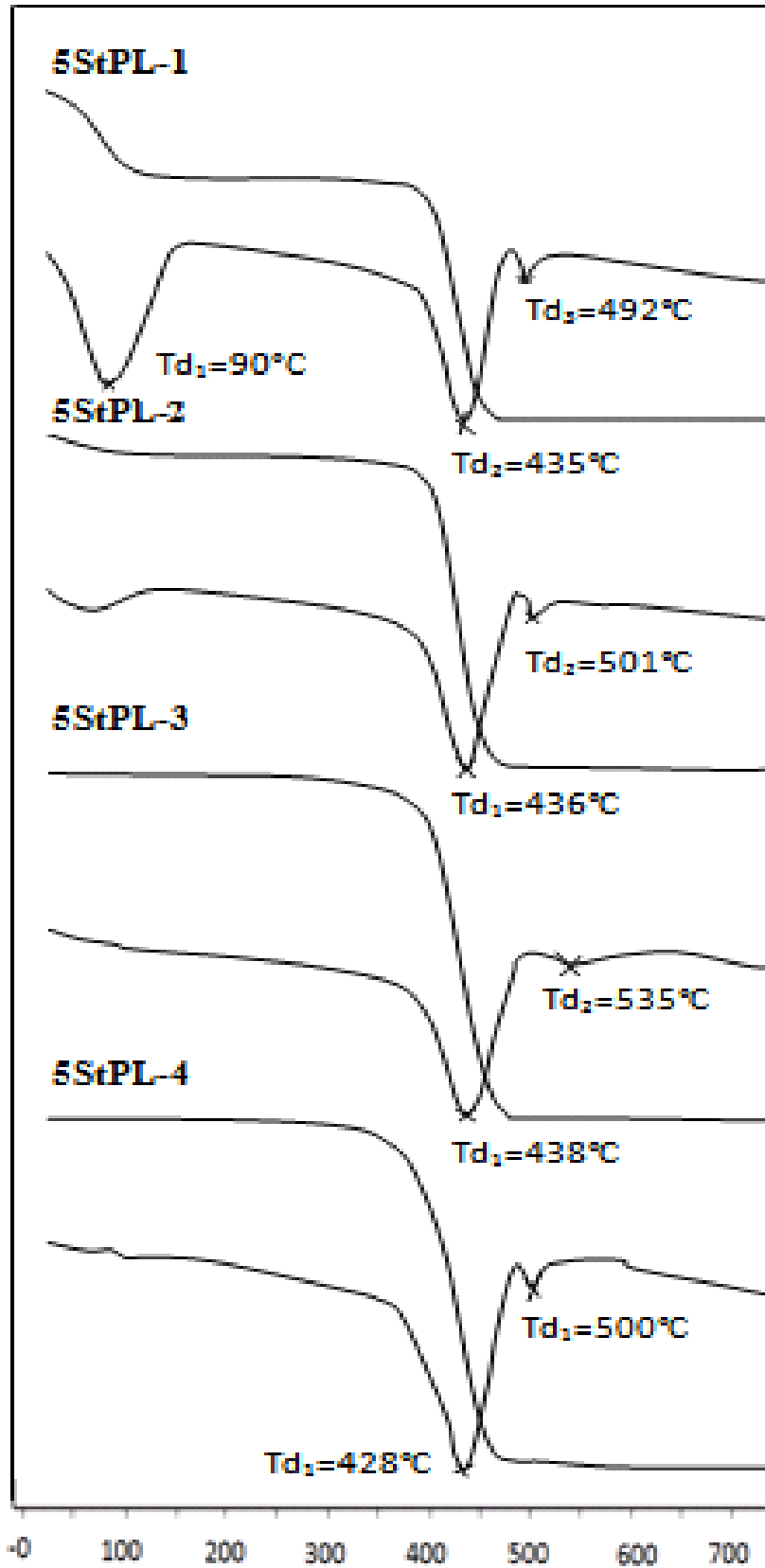
5StPL-1 ve 5StPL-4 graft kopolimerlerinin ^1H -NMR spektrumu görölmektedir (Şekil 6.31). Spektrum üzerinde 0.9 ppm’de PLina’ya ait $-\text{CH}_3$ piki ve 6.5 - 7.2 ppm’de ise PSty ait pikler belirgin bir şekilde görölmektedir.



Şekil 6.31. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin 5StPL-1 ve 5StPL-4 ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 6.32. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty kopolimerdeki PLina-Br etkisini gösteren DSC diyagramları.



Şekil 6.33. ATRP-MIM 2 başlatıcı ile sentezlenen PLina-g-PSty kopolimerdeki PLina-Br etkisini gösteren TGA diyagramları.

Çizelge 6.10. ATRP-MIM 2 ile elde edilen PLina-g-PSty (5StPL) graft kopolimerin termal özellikleri.

No	DSC (°C)			TGA (°C)				
	T_{g1}	T_m	T_{d1}	T_{d2}	T_{d3}	T_{d1}	T_{d2}	T_{d3}
PLina [1]	-	29	170	353	463	170	353	463
PSt [1]	100	-	417	-	-	417	-	-
5StPL-1	91	-	421	470	-	90	435	491
5StPL-2	101	-	415	462	-	-	436	501
5StPL-3	92	-	414	491	-	-	438	535
5StPL-4	90	-	413	485	-	-	428	500

ATRP-MIM 2 ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin TDSC diyagramları görülmektedir (Şekil 6.32). 5StPL-1 graft kopolimeri % 15.40 PLina ve % 84.60 PSty içeren graft kopolimer 91 °C’de Tg vermektedir. 5StPL-2 graft kopolimeri % 23.08 PLina ve % 76.90 PSty içeren graft kopolimer 101 °C’de Tg vermektedir. 5StPL-4 graft kopolimeri % 27.73 PLina ve % 72.27 PSty içeren graft kopolimer 90 °C’de Tg vermektedir.

ATRP-MIM 2 ile elde edilen PLina-g-PSty graft kopolimerlerin TGA diyagramları verilmiştir (Şekil 6.33). Homo polstiren bir bozunma sıcaklığı ($T_{d1}=417$ °C) ve PLina da ise üç bozunma sıcaklığı ($T_{d1}=170$ °C, $T_{d2}=353$ °C ve $T_{d3}=463$ °C) görülmektedir. 5StPL-1’in bozunma sıcaklığı $T_{d1}=90$ °C, $T_{d2}=435$ °C ve $T_{d3}=491$ °C’dir. 5StPL-2, $T_{d1}=436$ °C ve $T_{d2}=501$ °C olan iki bozunma sıcaklığı göstermektedir. 5StPL-3 $T_{d1}=438$ °C ve $T_{d2}=535$ °C de iki bozunma sıcaklığı göstermektedir. 5StPL-4, $T_{d1}=528$ °C ve $T_{d2}=500$ °C’de iki bozunma sıcaklığı göstermektedir.

6.4.2.4. Kinetik Çalışmasının İncelenmesi

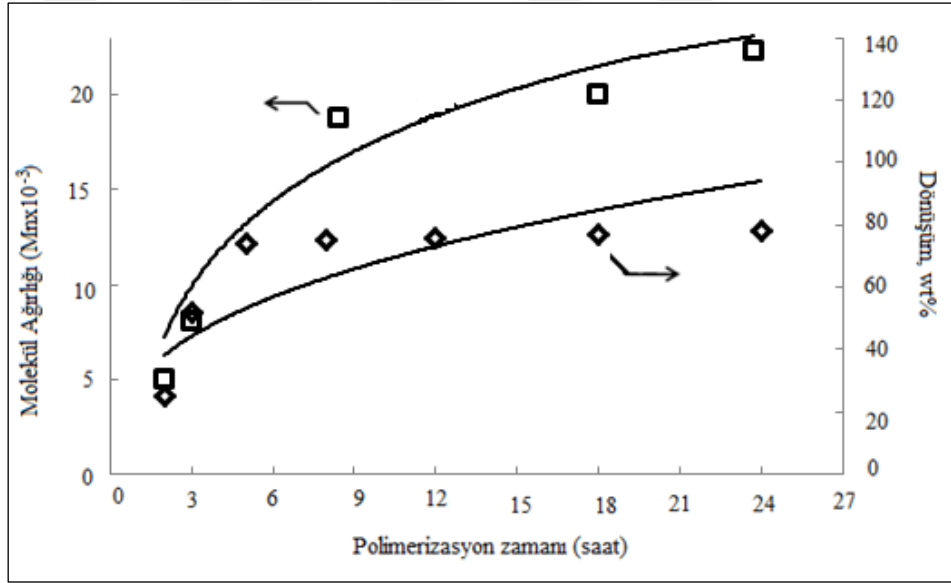
PLina-g-PSty iki bloklu graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Böylece, polimerleşme kinetiği çalışılmıştır. 1 saatin sonunda polimer dönüşümü % 25 iken 24 saat sonunda % 78 polimer dönüşümü elde edilmektedir.

PLina-g-PSty iki bloklu graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelendiğinde 1 saat sonundaki polimerin molekül ağırlığı (M_n) 5030 Da iken 24 saat sonundaki polimerin molekül ağırlığı 22090 Da olduğu GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

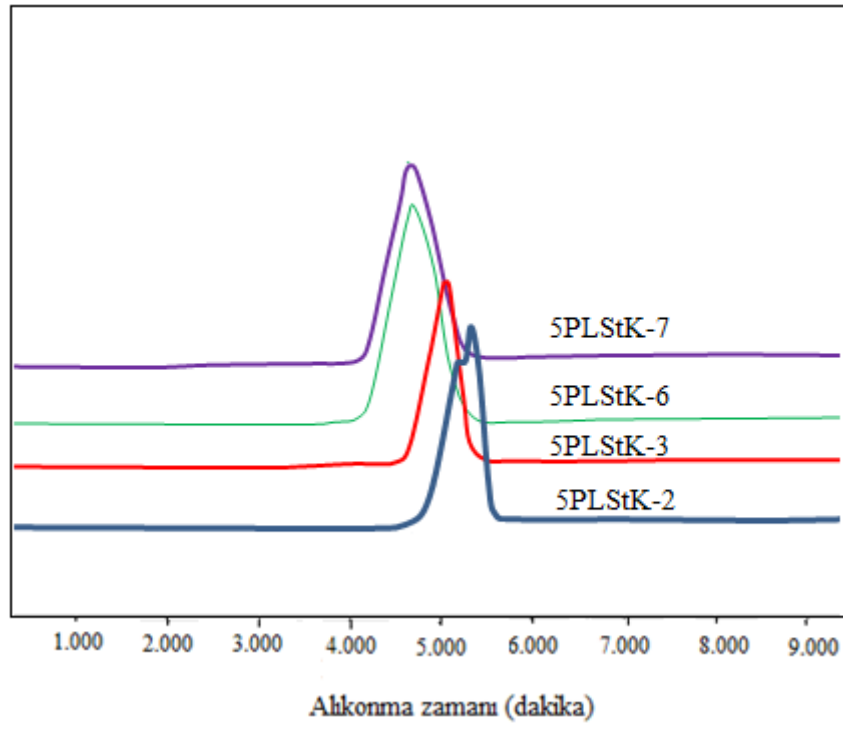
Çizelge 6.11. PLina-Br ve stiren 80 °C’deki atom transfer radikal polimerizasyon ile sentezlenen graft kopolimerizasyon üzerine zamanın etkisi.

CuBr=0.512 g, PMDETA=1.856 g PLina-Br: 1.00 g, Stiren: 2.24 g

No	Zaman (s)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	Mn _{SEC} (kDa)	Mw _{SEC} (kDa)	PDI
5PLStK-1	1	0.82	25.19	5.03	7.25	1.44
5PLStK-2	3	1.68	51.91	8.53	11.72	1.37
5PLStK-3	5	2.40	74.01	18.15	29.62	1.63
5PLStK-4	8	2.43	75.11	-	-	-
5PLStK-5	12	2.47	76.32	-	-	-
5PLStK-6	18	2.51	77.34	19.99	39.30	1.78
5PLStK-7	24	2.55	78.64	22.09	39.66	1.79



Şekil 6.34. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft kopolimerin zamana karşı graft kopolimerin % dönüşüm grafiği ve molekül ağırlığı grafiği.



Şekil 6.35. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft kopolimerin zamana karşı GPC diyagramı.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Linoleik yağ asidi, oda sıcaklığında ve havada peroksidasyon, epoksidasyon ya da perezoksidasyon reaksiyonlarıyla polimerik yağ asidi peroksitlerine dönüştürülmüştür.

Bu tez kapsamında, linoleik asit (Lina) otooksidasyonu polimerik linoleik asit peroksit (PLina) elde edilmiştir. Linoleik asit (Lina) otooksidasyonu oda sıcaklığında atmosfer koşullarında hava oksijeniyle gerçekleştirilmiş olup % 1.10 peroksit içeren, % 98 çözünür kısımlarına sahip yapıları elde edilmiştir. Bu polimerik otookside yağ asidi dietanol amin ile reaksiyonu sonucu hidroksillenmiş yağ asidi sentezi yapıldı.

Hidroksillenmiş yağ asidi 2-bromopropiyonil bromürle etkileştirilerek bromlanmış yağ asiti sentezlendi. Otookside yağ asitlerinin, hidroksillenmiş yağ asitinin ve bromlanmış yağ asitinin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FTIR ve GPC yöntemleriyle karakterizasyonları yapılmıştır.

Bromlanmış yağ asiti olan ATRP-MIM 1 ve ATRP MIM 2 başlatıcı olarak sentezlenen bromlanmış yağ asitleri atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak stiren monomeri ile polimerizasyonu gerçekleştirildi.

Bu graft kopolimerlerin polimerleşme reaksiyonu üzerine ligant miktarının etkisi, zamana bağlı kinetikleri, monomerlerin konsantrasyonları ve başlatıcı konsantrasyonları araştırıldı.

Elde edilen graft kopolimerlerin yapısal karakterizasyonları $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve GPC yöntemleri kullanılarak yapıldı. Termal özellikleri ise DSC, TGA teknikleri kullanılarak yapıldı.

ATRP-MIM 1 başlatıcısı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerlerinde PLina-Br miktarı sabit tutulup monomer miktarı arttıkça polimer dönüşümü artmıştır. 1.05 g stiren miktarı sonunda % 4.60 iken 5.23 g stiren miktarı sonunda % 29.88 polimer dönüşümü elde edilmektedir. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan PSty blokların % oranları monomer miktarı arttıkça arttığı $^1\text{H-NMR}$ ile belirlenmiştir. PLSt-1'de % 72.69 PLSt-2'de % 75.88 PLSt-4'de % 84.15 ve PLSt-5'de ise % 86.32 polistiren (PSty) bulunduğu hesaplanmıştır.

ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerdeki stiren miktarı arttıkça polimerin molekül ağırlığı da artmaktadır. PLSt-1 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 49870 Da, PLSt-2 molekül ağırlığı (Mn) 54290 Da, PLSt-4 molekül ağırlığı (Mn) 92870 ve PLSt-5 molekül ağırlığı (Mn) 142850 Da olduğu GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

ATRP-MIM 1 başlatıcısı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerlerinde stiren miktarı sabit tutulup PLina-Br miktarı arttıkça polimer dönüşümü azalmıştır. 0.25 g PLina-Br miktarı sonunda % 23.72 iken 2.0 g PLina-Br miktarı sonunda % 6.85 polimer dönüşümü elde edilmektedir. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan PLina blokların % oranları PLina-Br miktarı arttıkça arttığı ¹H-NMR ile belirlenmiştir. StPL-1’de % 16.25 StPL-2’de % 20.45 StPL-3’de % 24.12 ve StPL-3’de ise % 54.86 PLina bulunduğu hesaplanmıştır.

ATRP-MIM 1 ile elde edilen graft kopolimerdeki (ATRP-MIM 1) PLina-Br başlatıcı miktarı arttıkça graft kopolimerdeki molekül ağırlığı azalmıştır. StPL-1 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 159660 Da iken StPL-4 kodlu polimerin molekül ağırlığı 49470 Da olduğu GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

ATRP-MIM 1 ile elde edilen PLina-g-PSty iki bloklu graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. 1 saatin sonunda polimer dönüşümü % 1.84 iken 24 saat sonunda % 16.50 polimer dönüşümü elde edilmiştir. Bu sonuca göre polimerizasyon süresi arttıkça polimer dönüşümünün de arttığı bulunmuştur. Polimerizasyon süresi arttıkça graft kopolimerdeki molekül ağırlığı da artmıştır. PLStT-2 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 57830 Da iken PLStT-7 kodlu polimerin molekül ağırlığı 106430 Da GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

ATRP-MIM 2 başlatıcısı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerlerinde liganın polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:5/10/15 oranları kullanılmıştır. [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:5 oranında dönüşüm % 51.54, [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:10 oranında dönüşüm % 61.72 ve [PLina-Br]:[Stiren]:[CuBr]:[PMDETA]=1:30:5:15 oranında dönüşüm ise % 74.01 polimer dönüşümü elde edilmiştir. Polimerizasyondaki ligan miktarı arttıkça polimer dönüşümü de arttığı görülmüştür. Graft kopolimerdeki ligan (PMDETA) miktarı arttıkça polimerin molekül ağırlığı da artmaktadır. ATRP-MIM 2 ile elde edilen graft

kopolimerin 5PLStLi-1 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 8850 Da iken 5PLStLi-3 kodlu polimerin molekül ağırlığı 18150 Da olduğu GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

ATRP-MIM 2 başlatıcısı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerlerinde PLina-Br miktarı sabit tutulup stiren miktarı arttıkça polimer dönüşümü artmıştır. 0.75 g stiren miktarı sonunda % 25.77 iken 3.73 g stiren miktarı sonunda % 91.89 polimer dönüşümü elde edilmektedir. Stiren miktarı arttıkça elde edilen graft kopolimerdeki polistiren miktarı da artmaktadır. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan PSty blokların % oranları monomer miktarı arttıkça arttığı ¹H-NMR ile belirlenmiştir. 5PLSt-1 graft kopolimerindeki PSty % 77.05, 5PLSt-4 % 81.06 ve 5PLSt-5 graft kopolimerde % 84.26 PSty bulunmaktadır. Polimerizasyondaki stiren miktarı arttıkça graft kopolimerdeki molekül ağırlığı da artmıştır. 5PLSt-1 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 8540 Da iken 5PLSt-5 kodlu polimerin molekül ağırlığı 18640 Da GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

ATRP-MIM 2 başlatıcısı ile sentezlenen PLina-g-PSty graft kopolimerlerinde monomer miktarı sabit tutulup PLina-Br miktarı arttıkça polimer dönüşümü azalmıştır. 0.25 g PLina-Br miktarı sonunda % 90.62 iken 2.0 g PLina-Br miktarı sonunda % 35.37 polimer dönüşümü elde edilmektedir. Graft kopolimerlerin yapısında bulunan PLina blokların % oranları PLina-Br miktarı arttıkça arttığı ¹H-NMR'dan hesaplanmıştır. 5StPL-1 graft kopolimerindeki PLina % 15.40 iken, 5StPL-4 graft kopolimerde % 27.73 PLina bulunmaktadır. Polimerizasyondaki PLina-Br miktarı arttıkça polimer dönüşümü azalmaktadır. Polimerizasyondaki PLina-Br miktarı arttıkça graft kopolimerdeki molekül ağırlığı azalmıştır. 5StPL-1 kodlu polimerin molekül ağırlığı (Mn) 33410 Da iken 5StPL-4 kodlu polimerin molekül ağırlığı 13350 Da GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

ATRP-MIM 2 ile elde edilen PLina-g-PSty iki bloklu graft kopolimerlerin zamana karşı polimerleşme koşulları incelenmiştir. Polimerizasyon süresi arttıkça polimer dönüşümü artmıştır. 1 saatin sonunda polimer dönüşümü % 25 iken 24 saat sonunda % 78 polimer dönüşümü elde edilmiştir. Polimerleşme kinetiğinin çalışılması sonucu polimerizasyonun zamana karşı molekül ağırlığının da arttığı bulunmuştur. 1 saat sonundaki polimerin molekül ağırlığı (Mn) 5030 Da iken 24 saat sonundaki polimerin molekül ağırlığı 22090 Da olduğu GPC karakterizasyonu ile bulunmuştur.

8. KAYNAKLAR

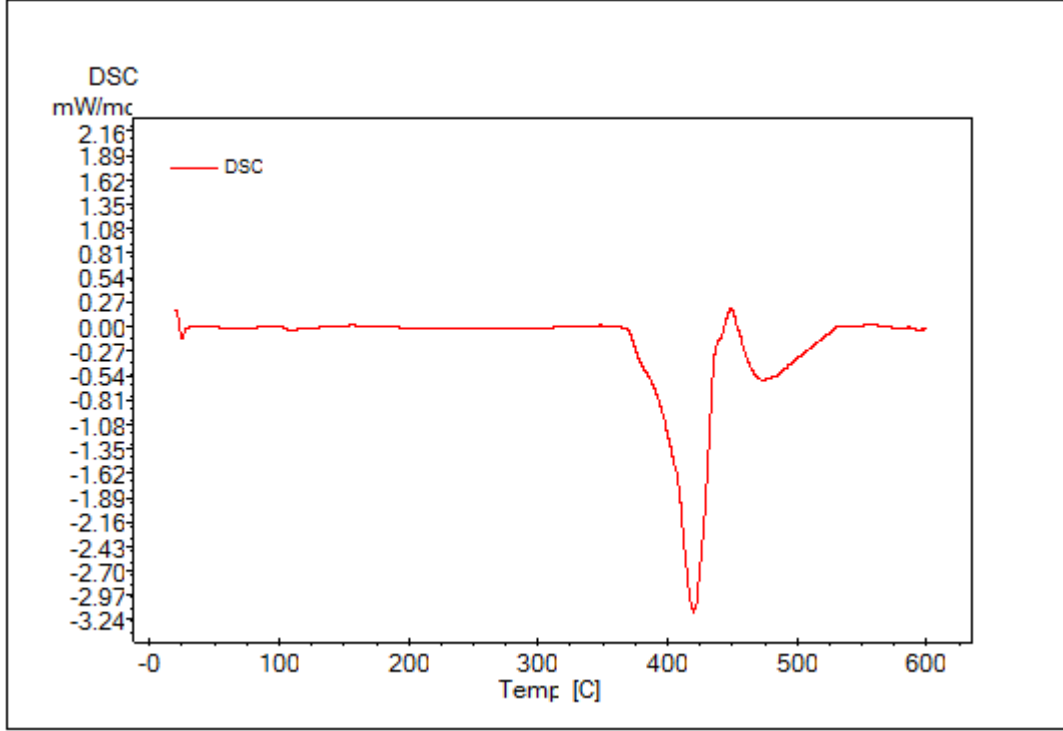
- [1] E. Can, R. P. Wool, and S. Küsefoğlu, “Soybean and castor oil based monomers: Synthesis and copolymerization with styrene,” *Journal of Applied Polymer Science*, c. 102, sayı 3, ss. 2433–2447, 2006.
- [2] R. L. Shogren, Z. Petrovic, Z. Liu, and S. Z. Erhan, “Biodegradation behavior of some vegetable oil-based polymers,” *Journal Polymer Environment*, c. 12, sayı 3, ss. 173–178, 2004.
- [3] B. Cakmakli, B. Hazer, I. O. Tekin, S. Kizgut, M. Koksall ve Y. Menciloglu, “Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene,” *Macromolecular Bioscience*, c. 4, sayı 7, ss. 649–655, 2004.
- [4] B. Çakmaklı, B. Hazer, İ. Ö. Tekin ve F. B. Cömert “Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) graft copolymers: Biocompatibility and bacterial adhesion,” *Biomacromolecules*, c. 6, sayı 3, ss. 1750-1758, 2005.
- [5] B. Çakmaklı, B. Hazer, İ. Ö. Tekin, Ş. Açıkgoz ve M. Can, “Polymeric linoleic acid–polyolefin conjugates: Cell adhesion and biocompatibility,” *Journal of the American Oil Chemists Society*, c. 84, sayı 1, ss. 73–81, 2007.
- [6] A. Allı ve B. Hazer, “Poly(N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol,” *European Polymer Journal*, c. 44, sayı 6, ss. 1701–1713, 2008.
- [7] A. Allı ve B. Hazer, “Synthesis and characterization of poly(N-Isopropyl Acryl Amide)-g-Poly(Linoleic Acid)/Poly(Linolenic Acid) graft copolymers,” *Journal of the American Oil Chemists Society*, c. 88, sayı 2, ss. 255–263, 2011.
- [8] M. Saçak, *Polimer Teknolojisi*, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 2005.
- [9] M. Saçak, *Polimer Teknolojisi*, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 2008.
- [10] S. Basan, S. Yüce ve D. İmren, *Kimyasal Teknolojiler ve Analizler*, Sivas, Türkiye: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 2001, böl. 87.
- [11] C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, “New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations,” *Chemical Reviews*, c. 101, sayı 12, ss. 3661-3668, 2001.
- [12] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, and G. Moad, and S. H. Thang, “Living radical polymerization with reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT Polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents,” *Macromolecules*, c. 32, sayı 21, ss 6977-6980, 1999.
- [13] M. Saçak, *Polimer Kimyası*, Ankara, Türkiye: Gazi Kitabevi, 2002.
- [14] A. Kumar and R. K. Gupta, *Fundamentals of Polymers*, The McGraw-Hill, Singapore: International Edition, 1998.

- [15] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. T. Quisenberry, and Z. Zhou, "Complexities in the ring-opening polymerization of lactide by chiral salen aluminum initiators," *Inorganic Chemistry*, c. 47, sayı 7, ss. 2613–2624, 2008.
- [16] V. Butun, "Synthesis, characterisation and evaluation of novel methacrylate-based water-soluble block copolymers," Doctoral Thesis, Polymer Engineering, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Sussex University, Brighton, England, 1999.
- [17] D. Benoit, C. J. Hawker, E. E. Huang, Z. Lin, and T. P. Russell, "One-step formation of functionalized block copolymers," *Macromolecules*, c. 33, sayı 5, ss. 1505-1507, 2000.
- [18] C. J. Hawker, G. G. Barclay, and J. Dao, "Radical crossover in nitroxide mediated 'living' free radical polymerizations," *Journal of the American Chemical Society*, c. 118, sayı 46, ss. 11467-11471, 1996.
- [19] K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, M. Wei, and B. E. Woodworth, "Zerovalent metals in controlled/'living' radical polymerization," *Macromolecules*, c. 30, sayı 23, ss. 7348-7350, 1997.
- [20] K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, M. Wei, and B. E. Woodworth, "Controlled radical polymerization in the presence of oxygen," *Macromolecules*, c. 31, sayı 17, ss. 5967-5969, 1998.
- [21] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijjs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Living free-radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer: the RAFT process," *Macromolecules*, c. 31, sayı 16, ss. 5559-5562, 1998.
- [22] Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: the RAFT process," *Macromolecules*, c. 32, sayı 6, ss. 2071-2074, 1999.
- [23] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma, and S. H. Thang, "Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) agents: ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps," *Macromolecules*, c. 33, sayı 2, ss. 243-245, 2000.
- [24] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, and C. J. Hawker, "Development of a universal alkoxyamine for 'living' free radical polymerizations," *Journal of the American Chemical Society*, c. 121, sayı 16, ss. 3904-3920, 1999.
- [25] R. Cuervo-Rodriguez, V. Bordegé, M. C. Fernández-Monreal, M. Fernández-García, and E. L. Madruga, "Nitroxide-mediated free-radical copolymerization of styrene with butyl acrylate," *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, c. 42, sayı 17, ss. 4168–4176, 2004.
- [26] M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, "Metal-catalyzed living radical polymerization," *Chemical Reviews*, c. 101, sayı 12, ss. 3689-3746, 2001.
- [27] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, and J. Xia, "Controlled/'living' radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene," *Journal of the American Chemical Society*, c. 119, sayı 4, ss. 674-680, 1997.

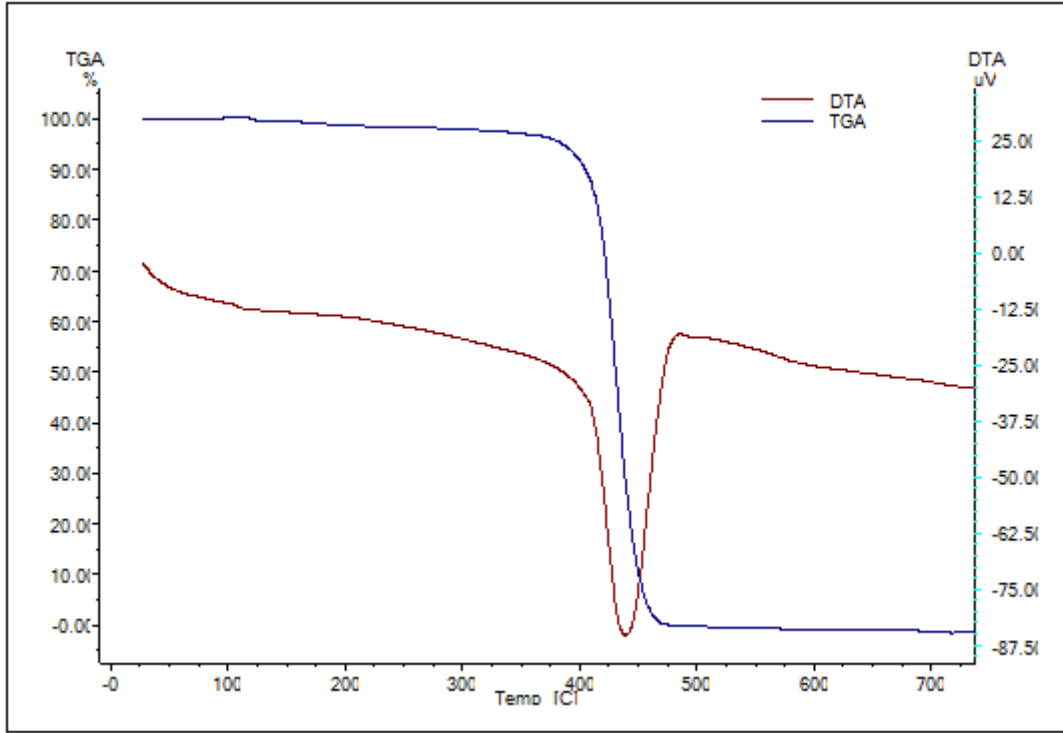
- [28] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, and S. G. Gaynor, "Atom transfer radical polymerization of styrene catalyzed by copper carboxylate complexes," *Macromolecular Chemistry Physics*, c. 199, sayı 10, ss. 2289–2292, 1998.
- [29] Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, "Living random copolymerization of styrene and methyl methacrylate with a Ru(II) complex and synthesis of ABC-type 'block-random' copolymers," *Macromolecules*, c. 31, sayı 17, ss. 5582–5587, 1998.
- [30] X. S. Wang, N. Luo, and S. K. Ying, "Controlled/living polymerization of MMA promoted by heterogeneous initiation system (EPN-X-CuX-bpy)," *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, c. 37, sayı 9, ss. 1255–1263, 1999.
- [31] X. Wang, N. Luo, and S. Ying, "Controlled radical polymerization of methacrylates at ambient temperature and the synthesis of block copolymers containing methacrylates," *Polymer (Guildf)*, c. 40, sayı 14, ss. 4157–4161, 1999.
- [32] S. Angot, K. S. Murthy, D. Taton, and Y. Gnanou, "Atom transfer radical polymerization of styrene using a novel octafunctional initiator: synthesis of well-defined polystyrene stars," *Macromolecules*, c. 31, sayı 21, ss. 7218–7225, 1998.
- [33] K. Matyjaszewski, K. L. Beers, A. Kern, and S. G. Gaynor, "Hydrogels by atom transfer radical polymerization. I. Poly(N-vinylpyrrolidinone-g-styrene) via the macromonomer method," *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, c. 36, sayı 5, ss. 823–830, 1998.
- [34] H. Paik, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, "Synthesis and characterization of graft copolymers of poly(vinyl chloride) with styrene and (meth)acrylates by atom transfer radical polymerization," *Macromolecular Rapid Communications*, c. 19, sayı 1, ss. 47–52, 1998.
- [35] K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, A. Kulfan, and M. Podwika, "Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization. 1. acrylic AB monomers in 'living' radical polymerizations," *Macromolecules*, c. 30, sayı 17, ss. 5192–5194, 1997.
- [36] N. K. Singha and B. Klumperman, "Atom-transfer radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) using CuSCN as the catalyst," *Macromolecular Rapid Communications*, c. 21, sayı 16, ss. 1116–1120, 2000.
- [37] B. Alton, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, New York, USA: Wiley, 1996.

9. EKLER

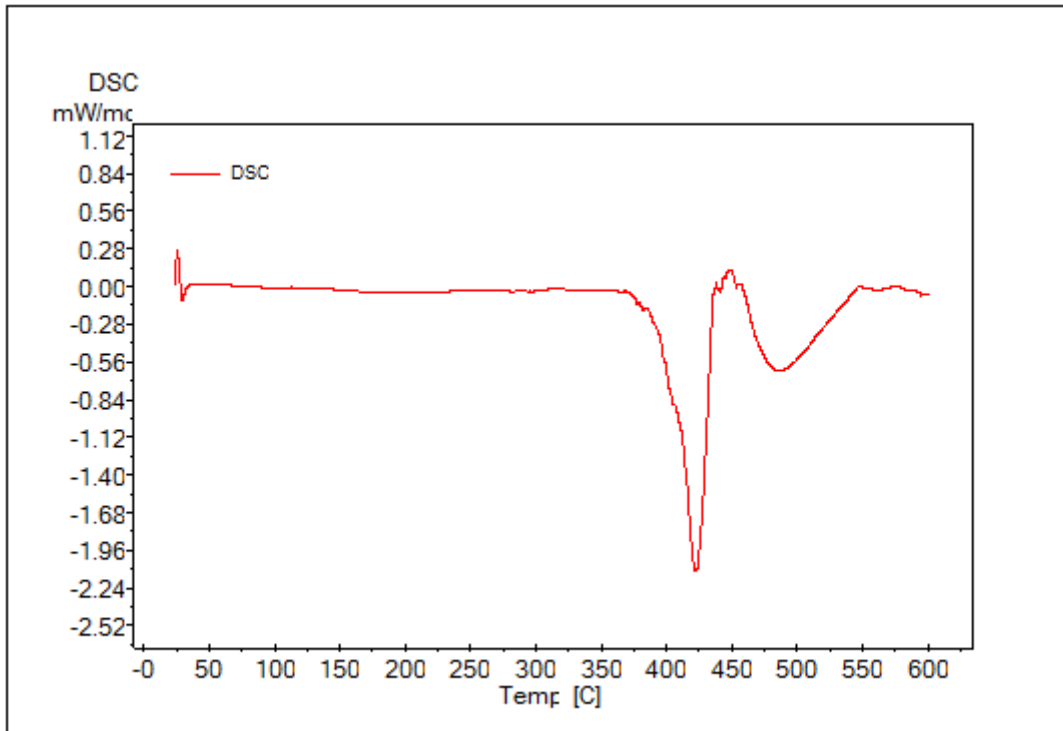
9.1. EK 1:DSC VE TGA DİYAGRAMLARI



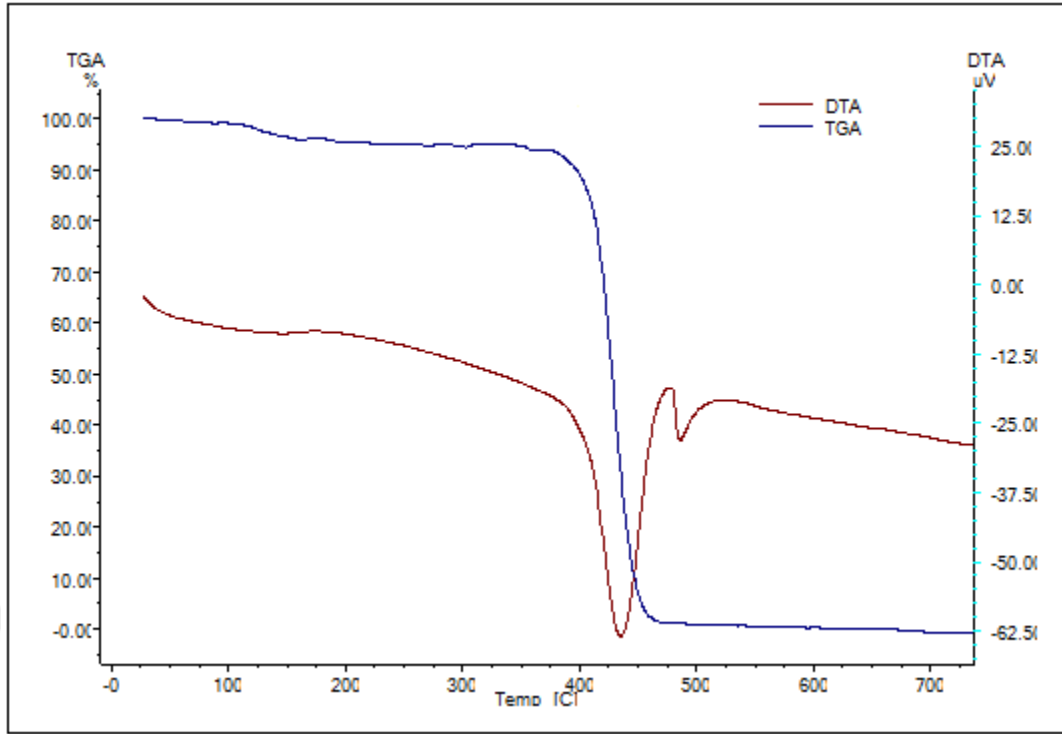
Şekil 9.1. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLSt-2).



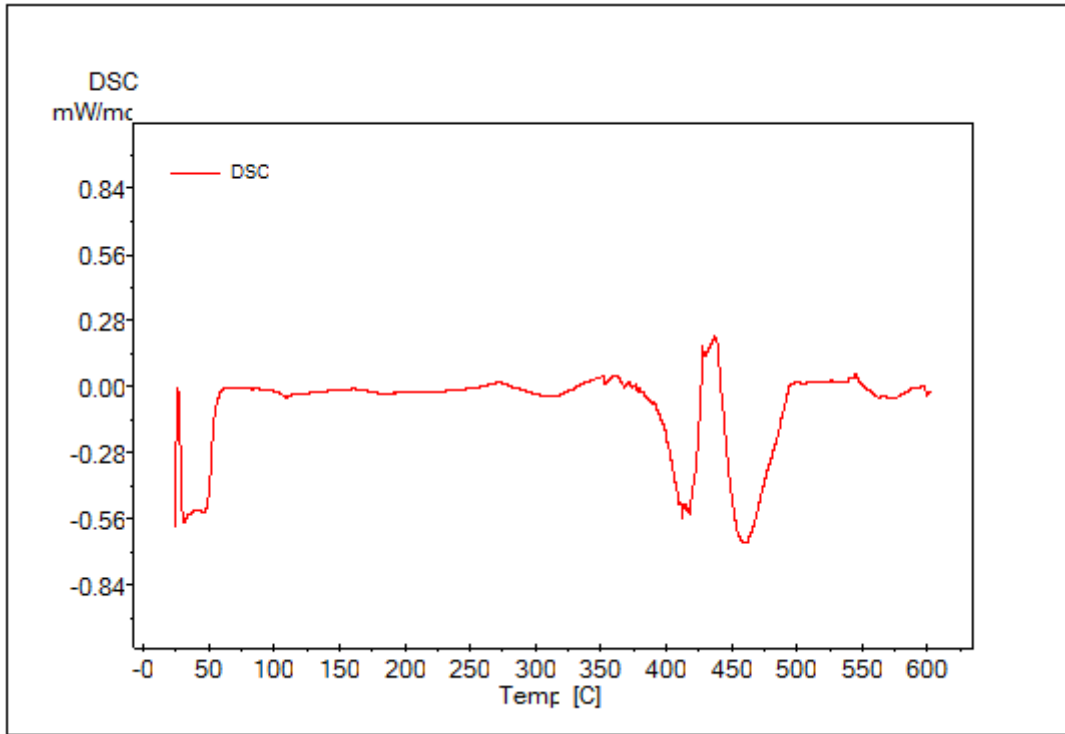
Şekil 9.2. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLSt-2).



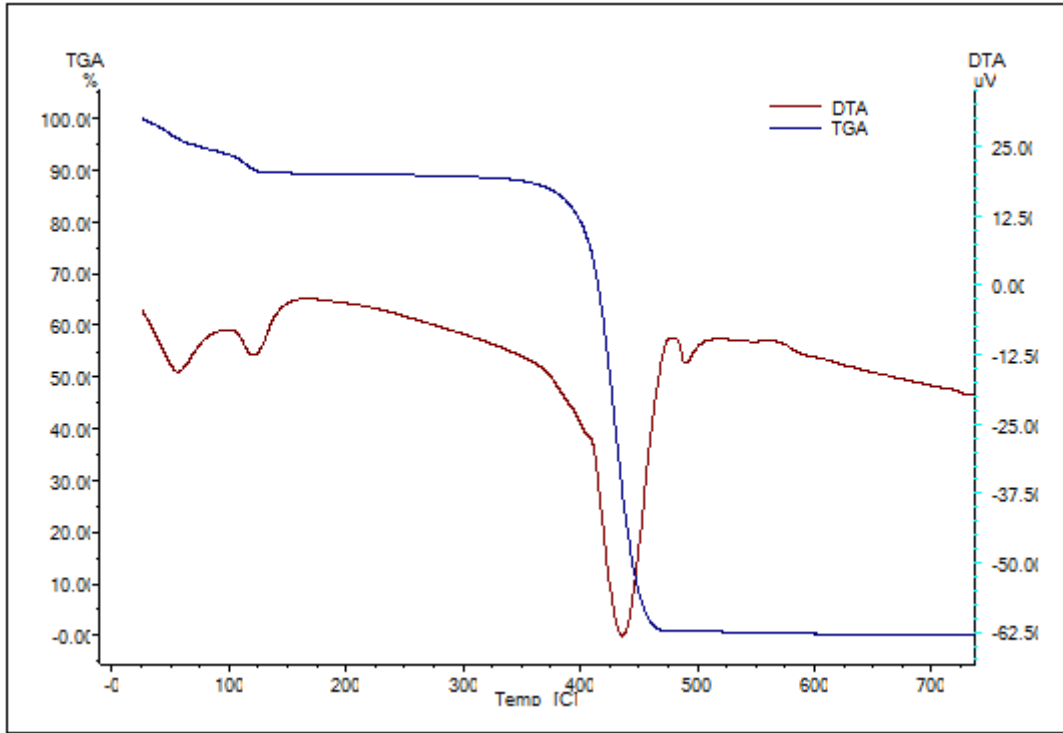
Şekil 9.3. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLSt-3).



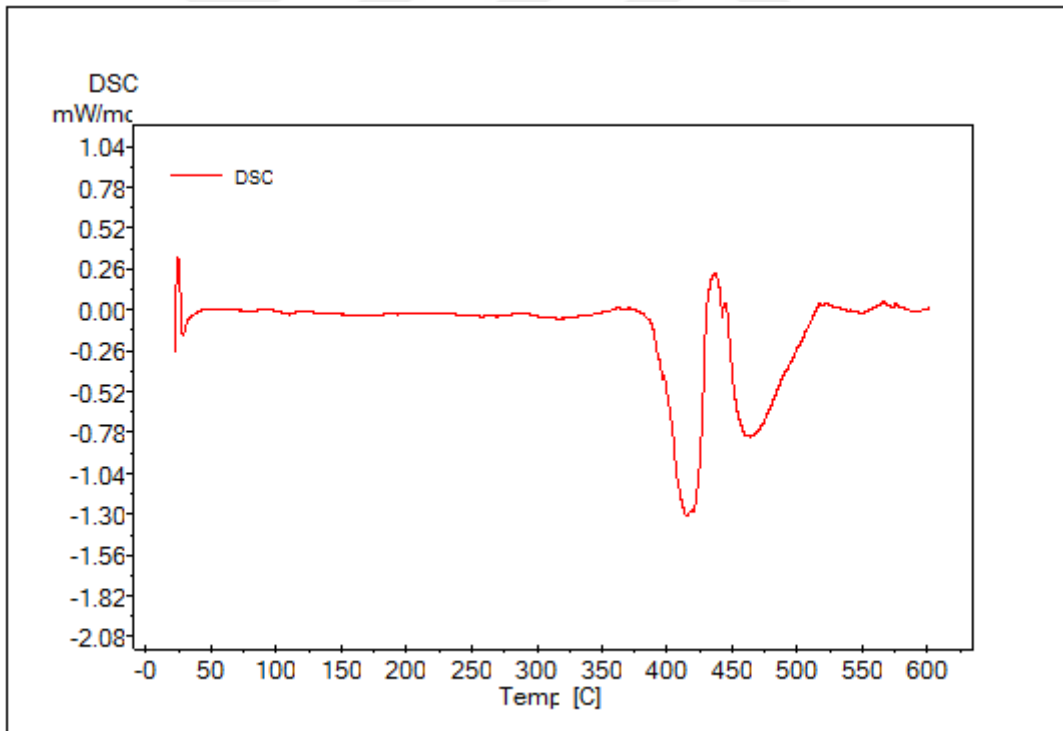
Şekil 9.4. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLSt-3).



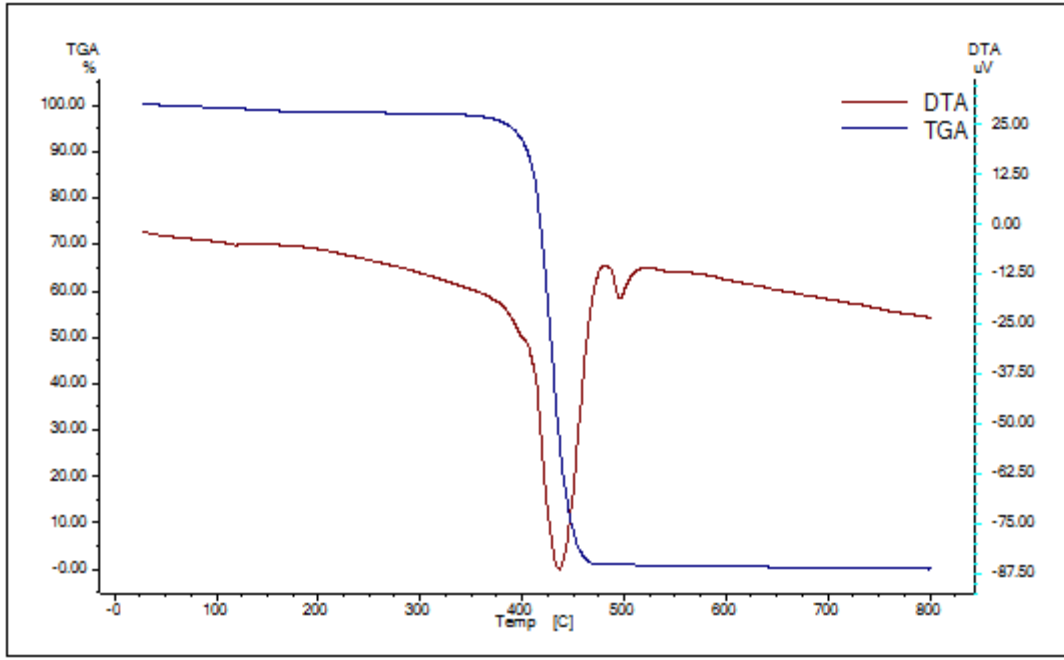
Şekil 9.5. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLSt-4).



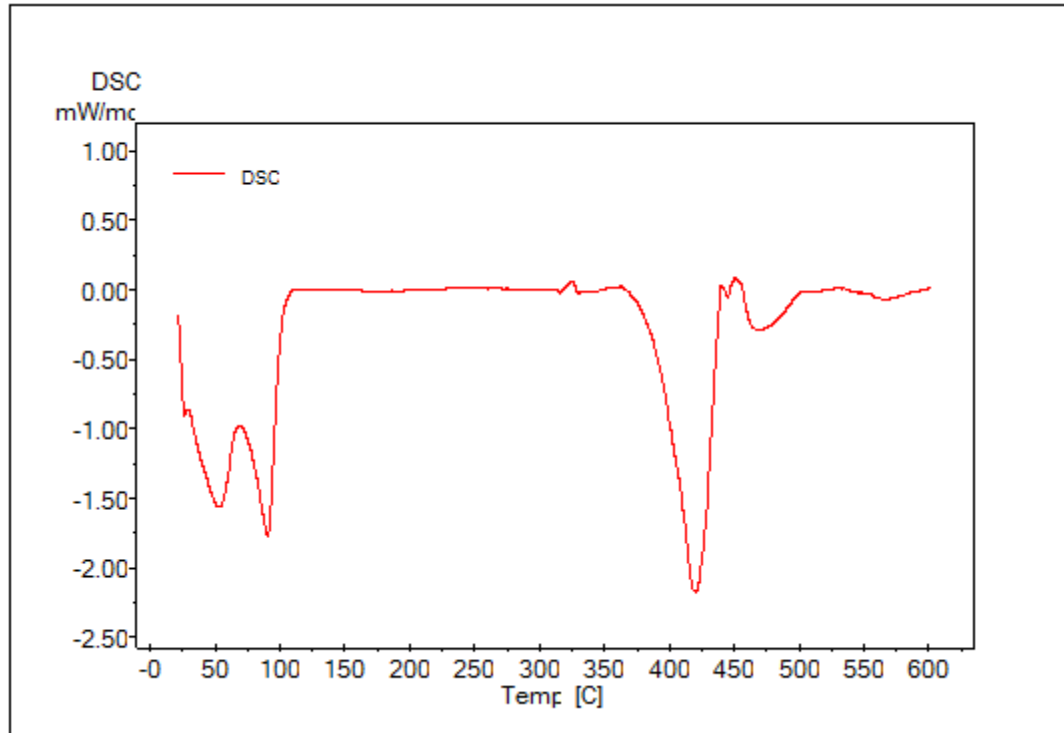
Şekil 9.6. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLSt-4).



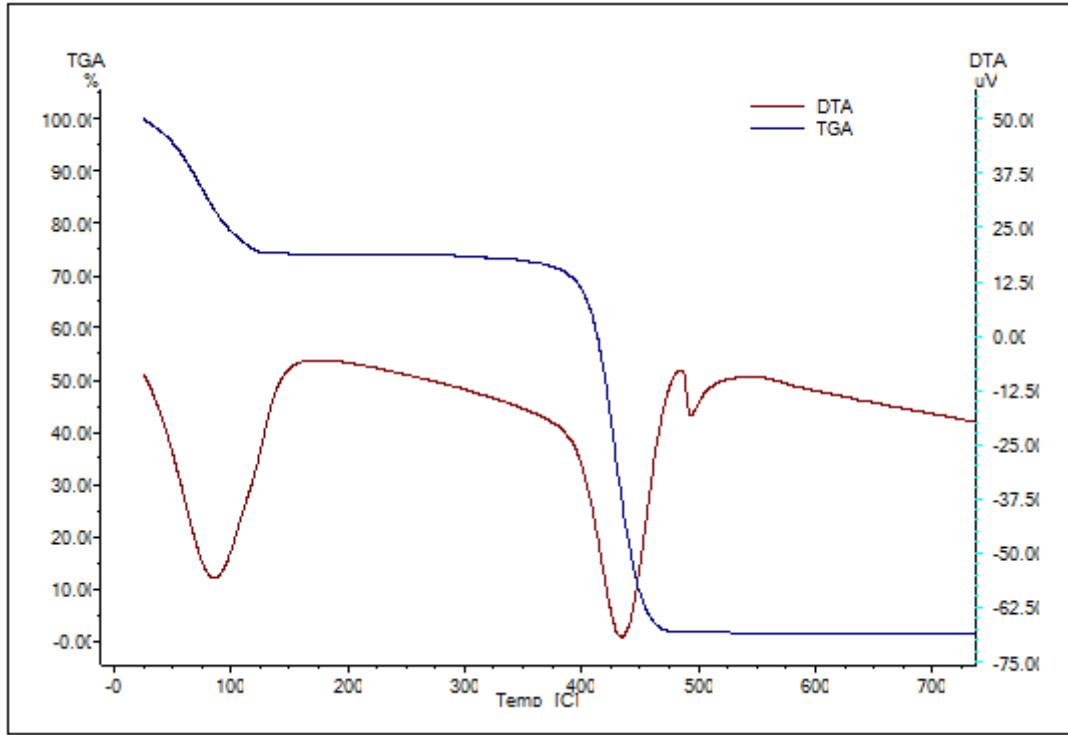
Şekil 9.7. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (PLSt-5).



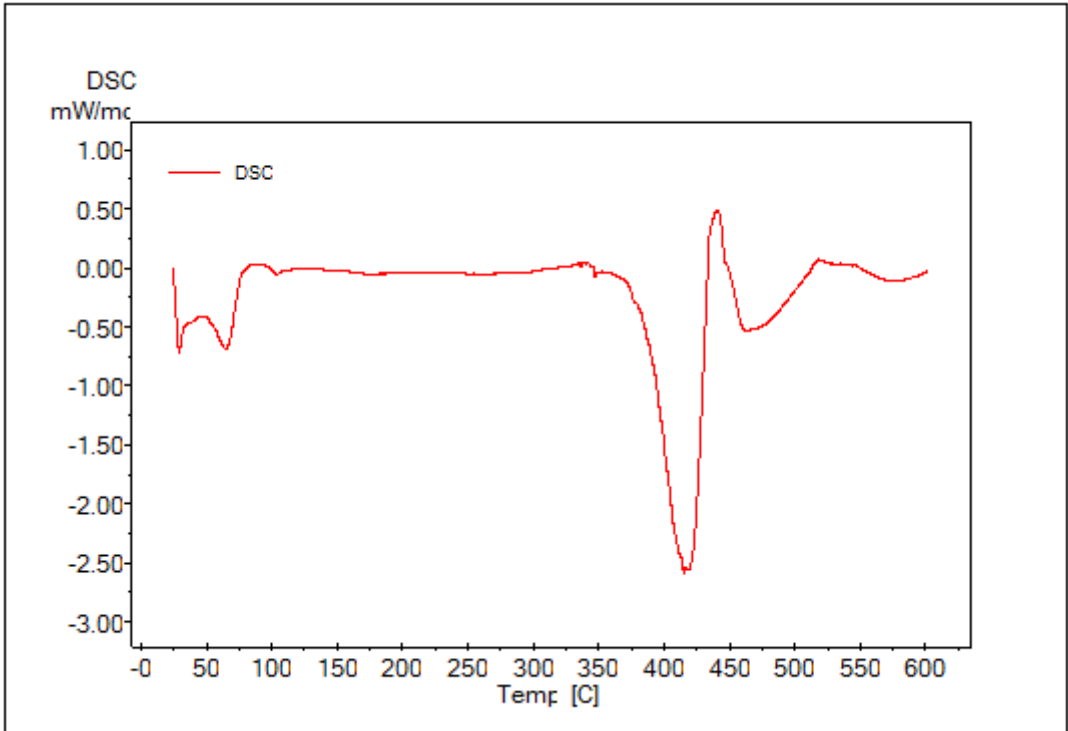
Şekil 9.8. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (PLSt-5).



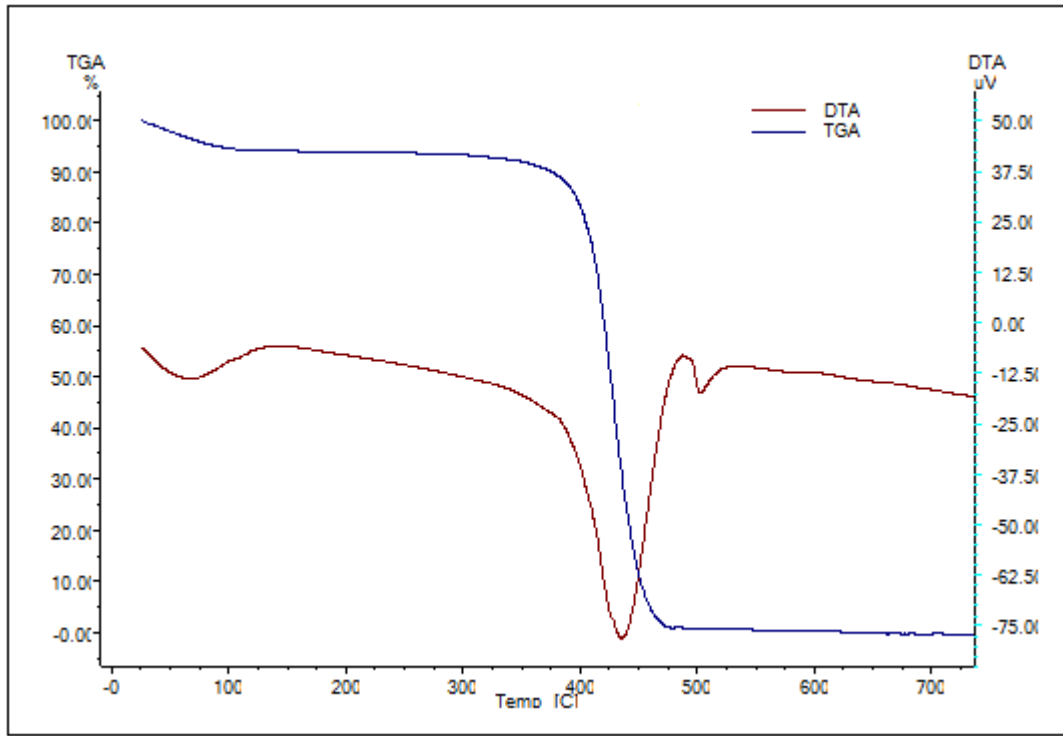
Şekil 9.9. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5StPL-1).



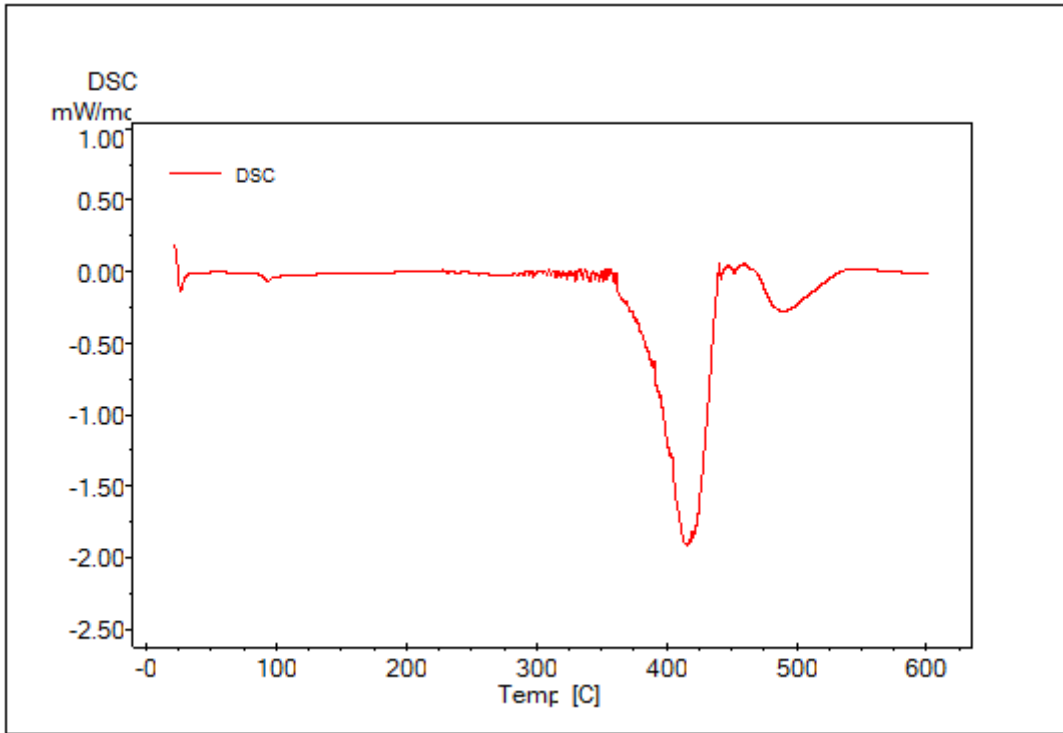
Şekil 9.10. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5StPL-1).



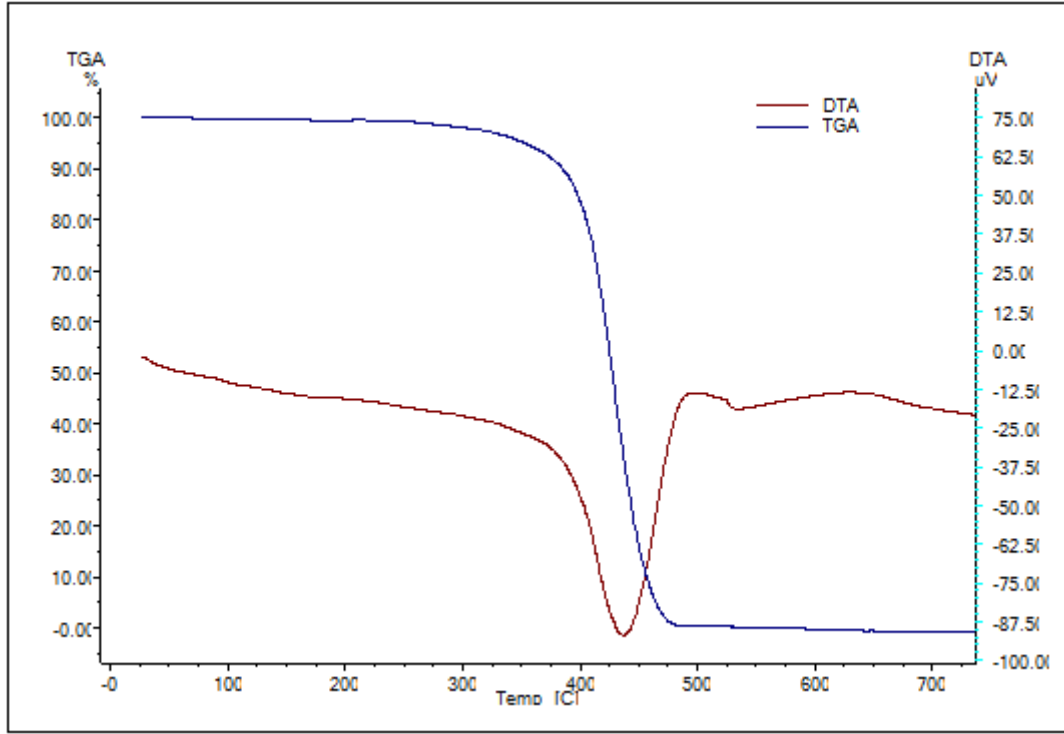
Şekil 9.11. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5StPL-2).



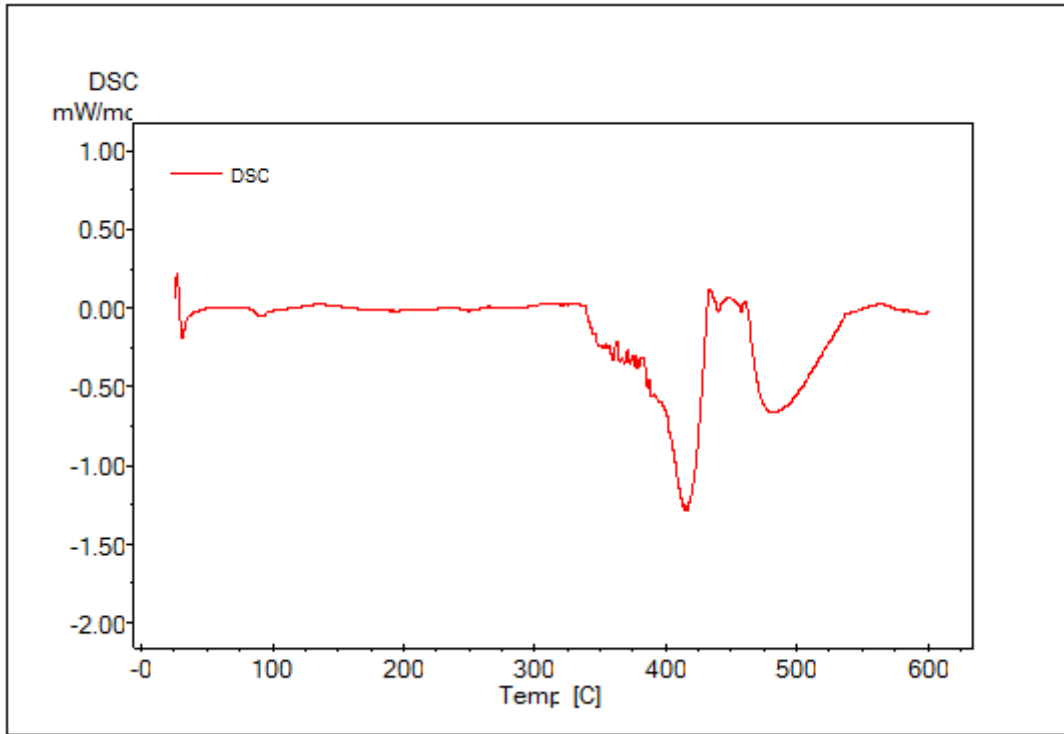
Şekil 9.12. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5StPL-2).



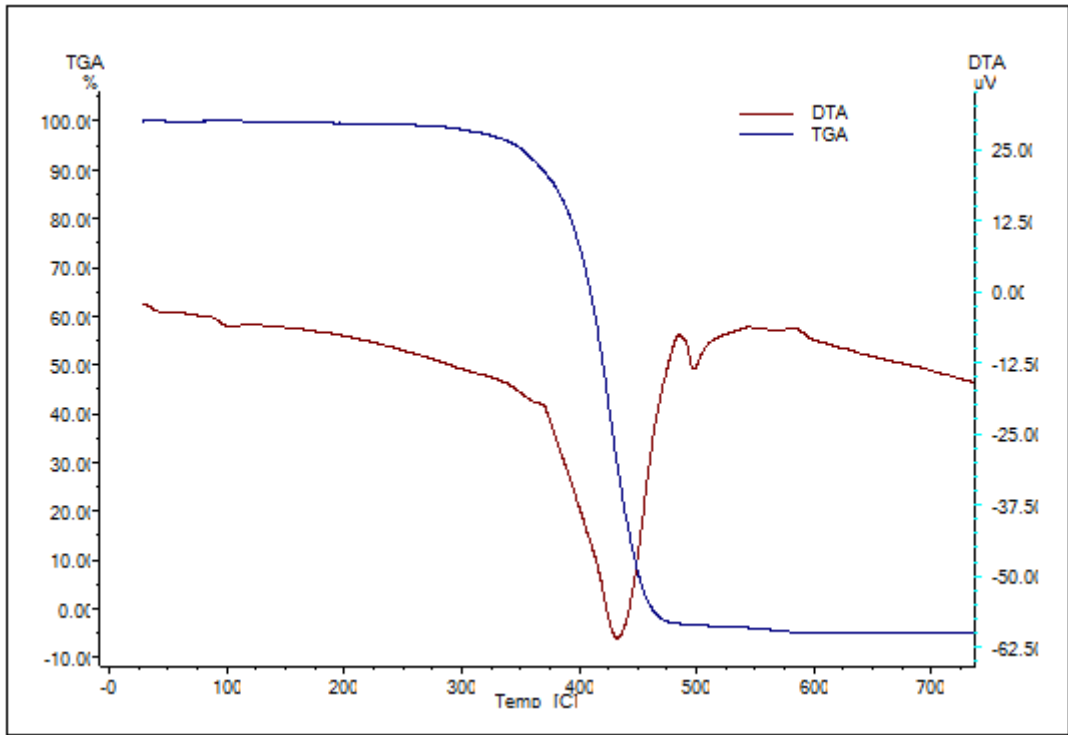
Şekil 9.13. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5StPL-3).



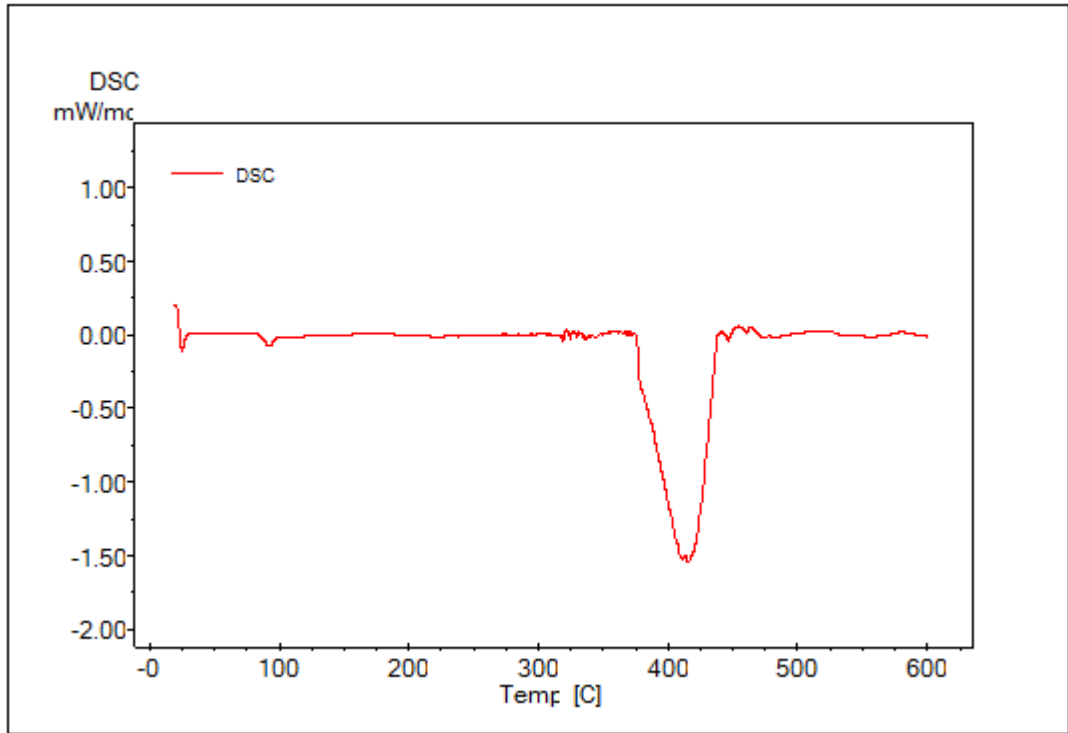
Şekil 9.14. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5StPL-3).



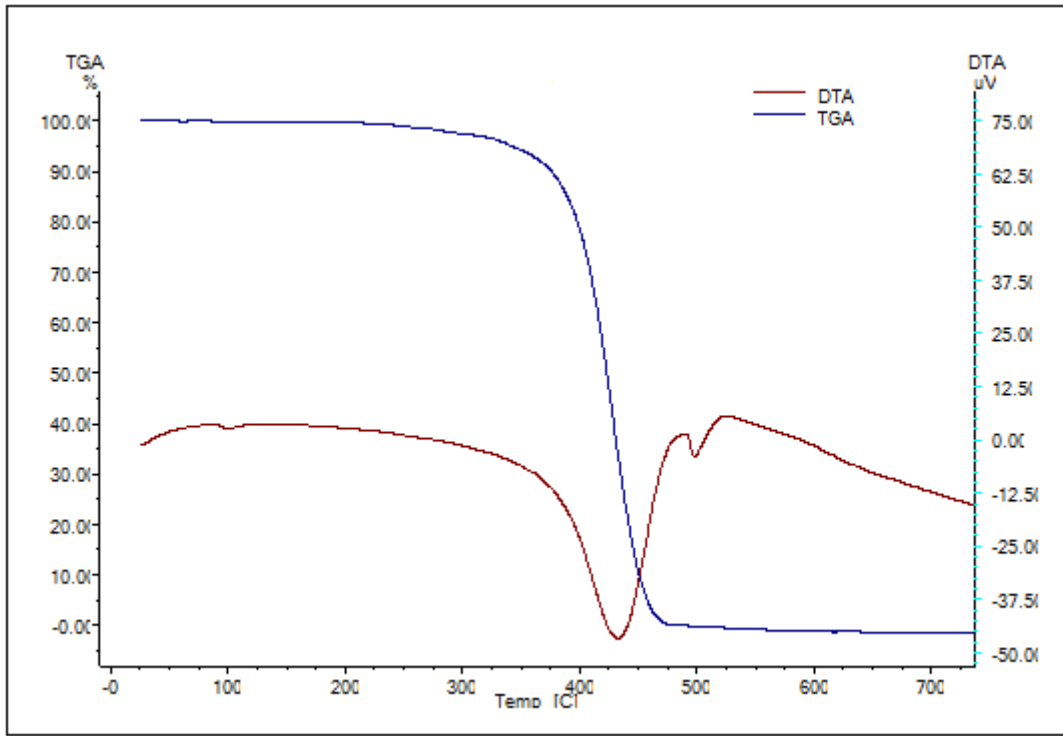
Şekil 9.15. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5StPL-4).



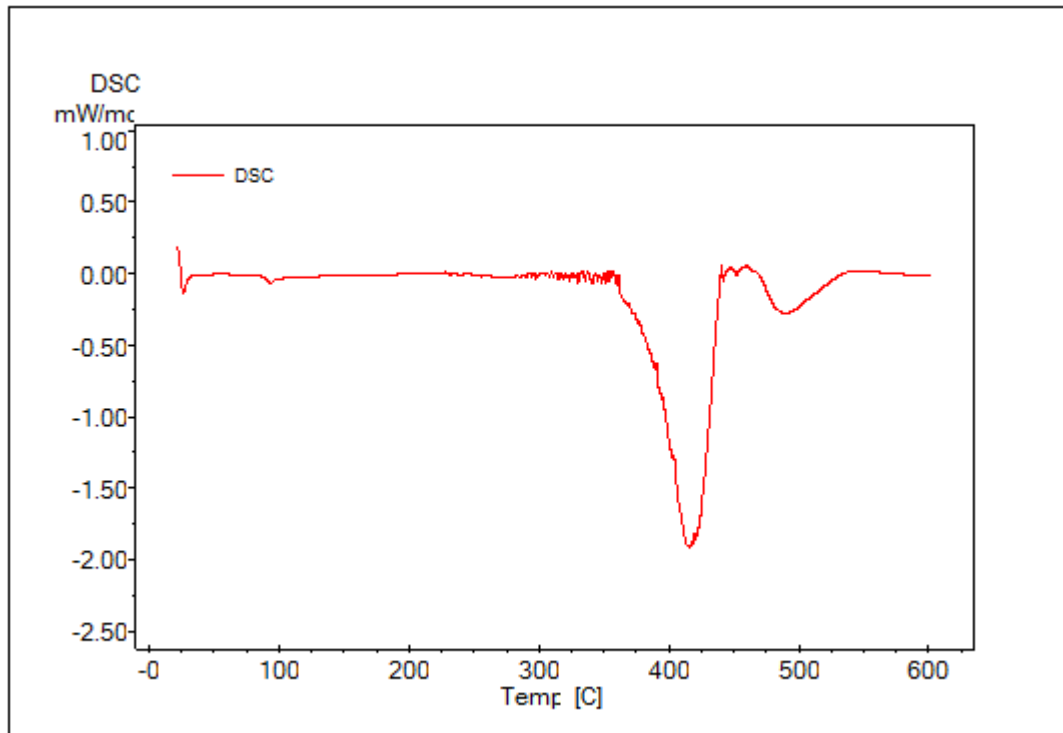
Şekil 9.16. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5StPL-4).



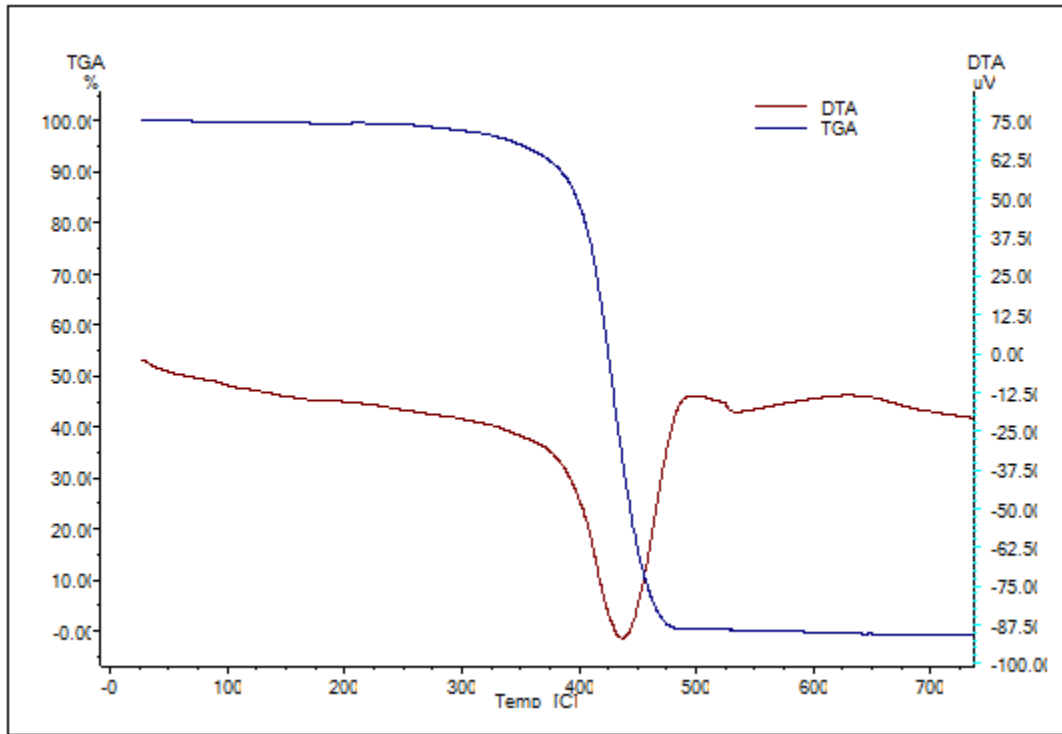
Şekil 9.17. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5PLSt-2).



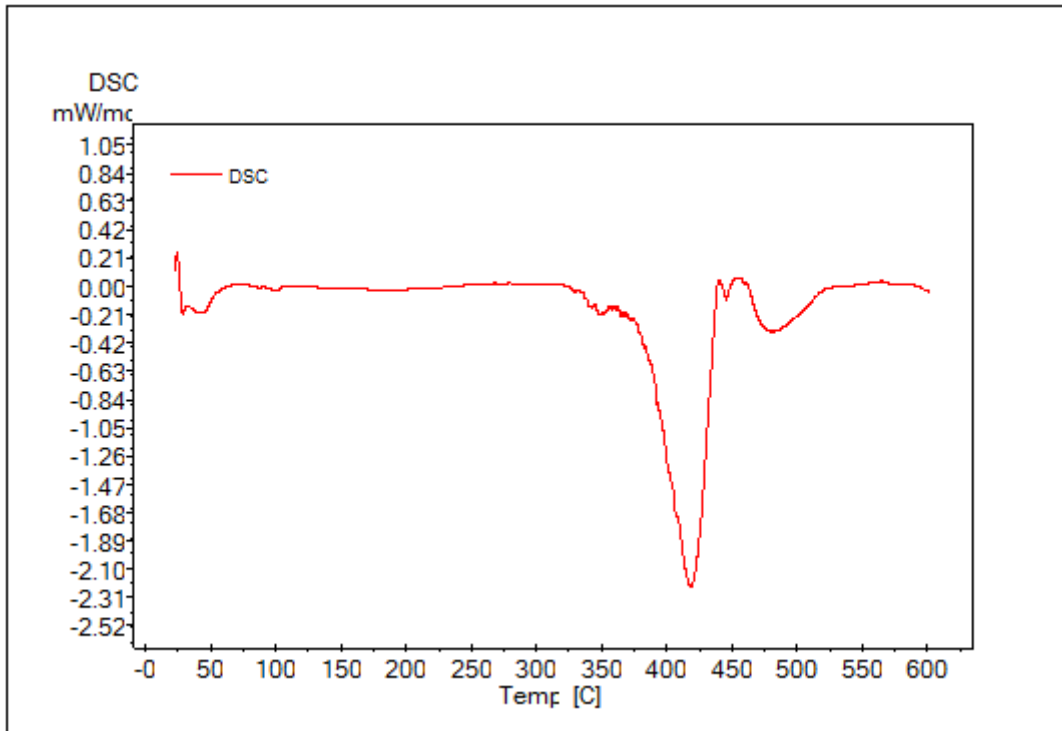
Şekil 9.18. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5PLSt-2).



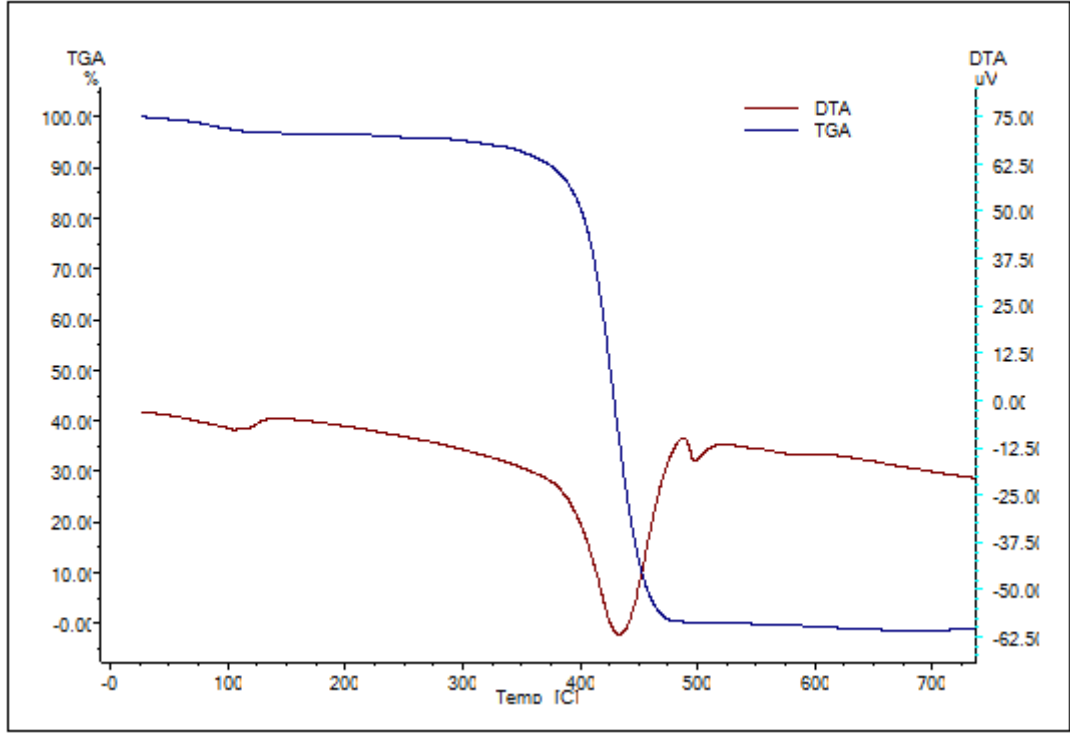
Şekil 9.19. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5PLSt-3).



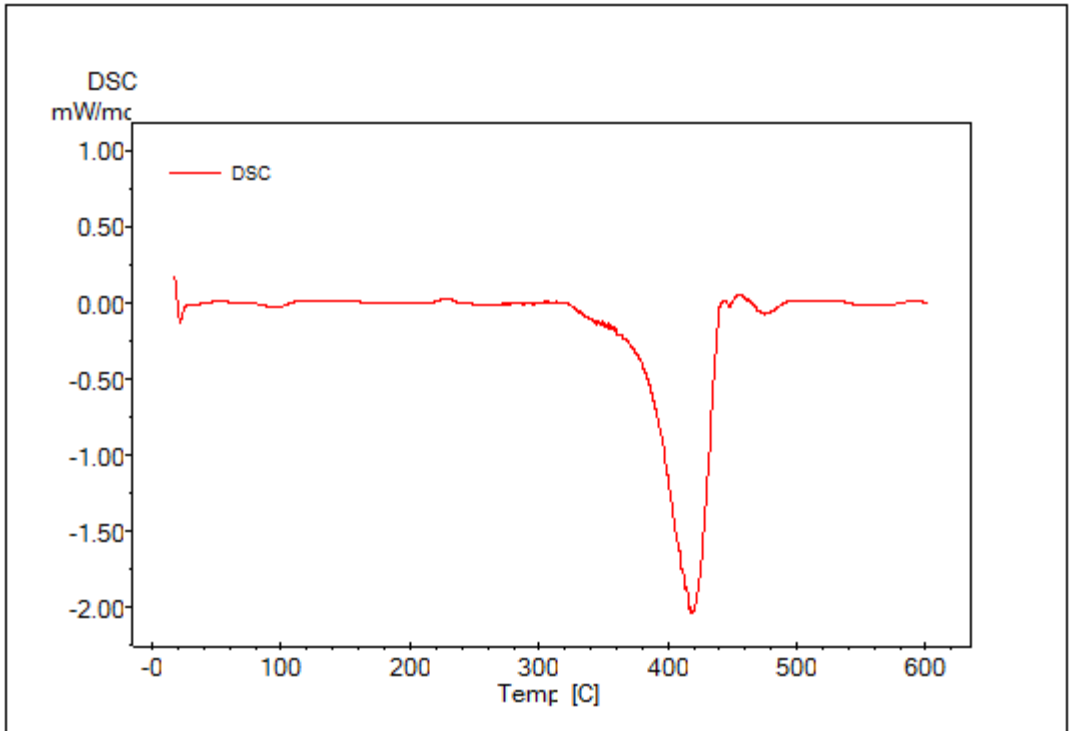
Şekil 9.20. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5PLSt-3).



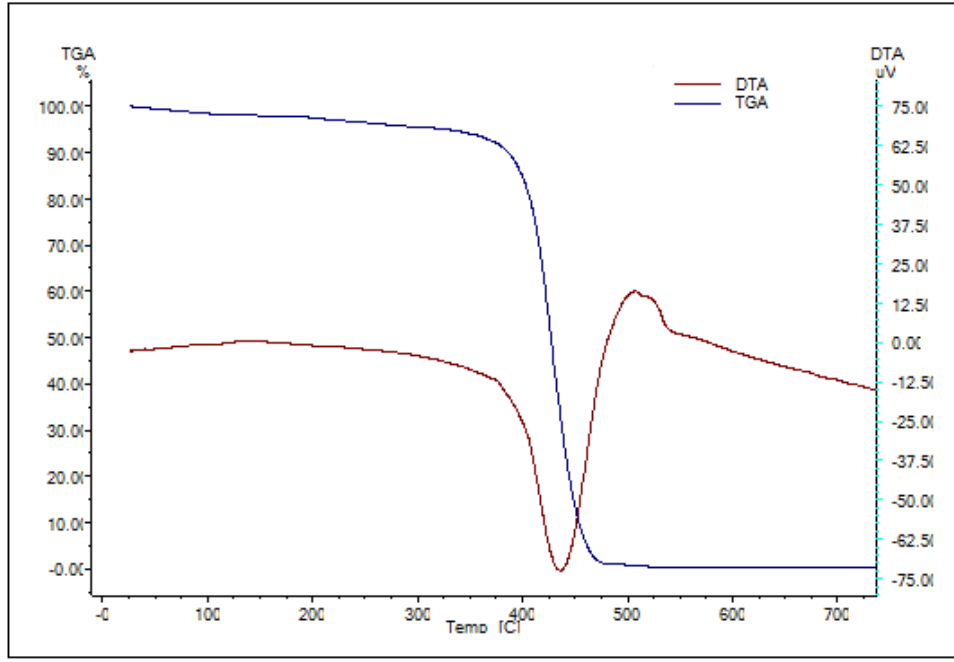
Şekil 9.21. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5PLSt-4).



Şekil 9.22. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5PLSt-4).

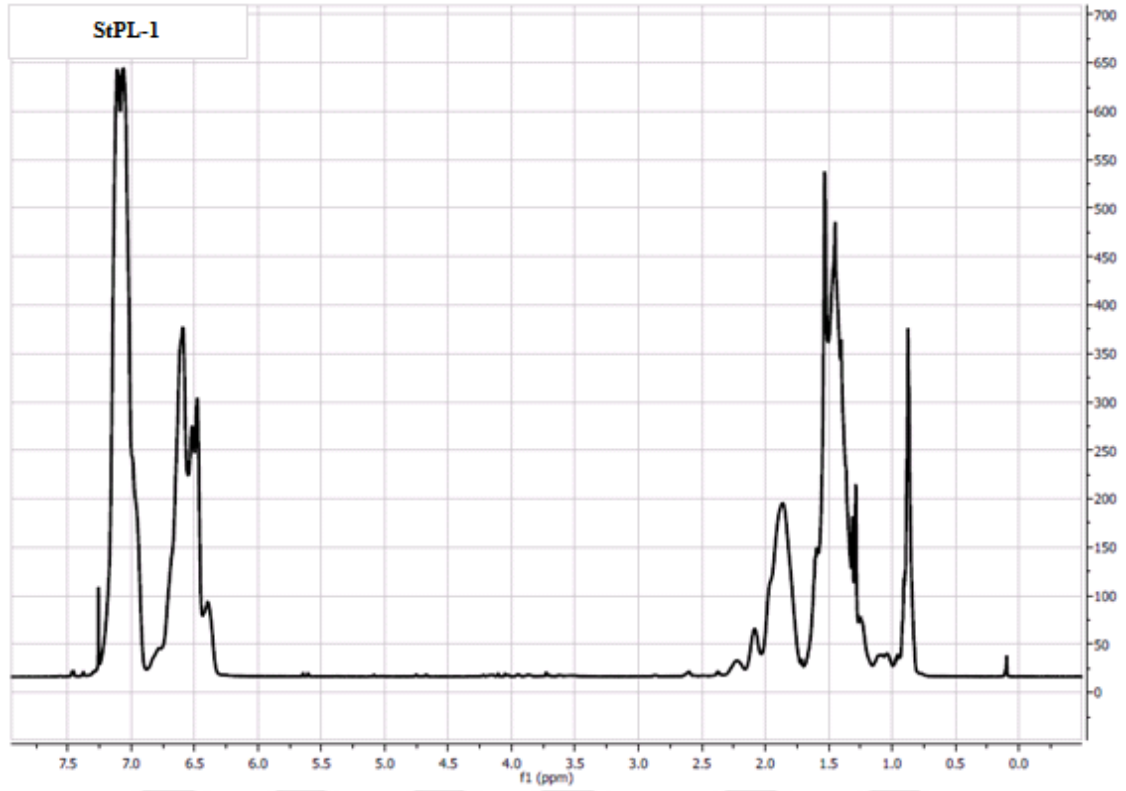


Şekil 9.23. PLina-g-PSty graft kopolimer DSC diyagramı (5PLSt-5).

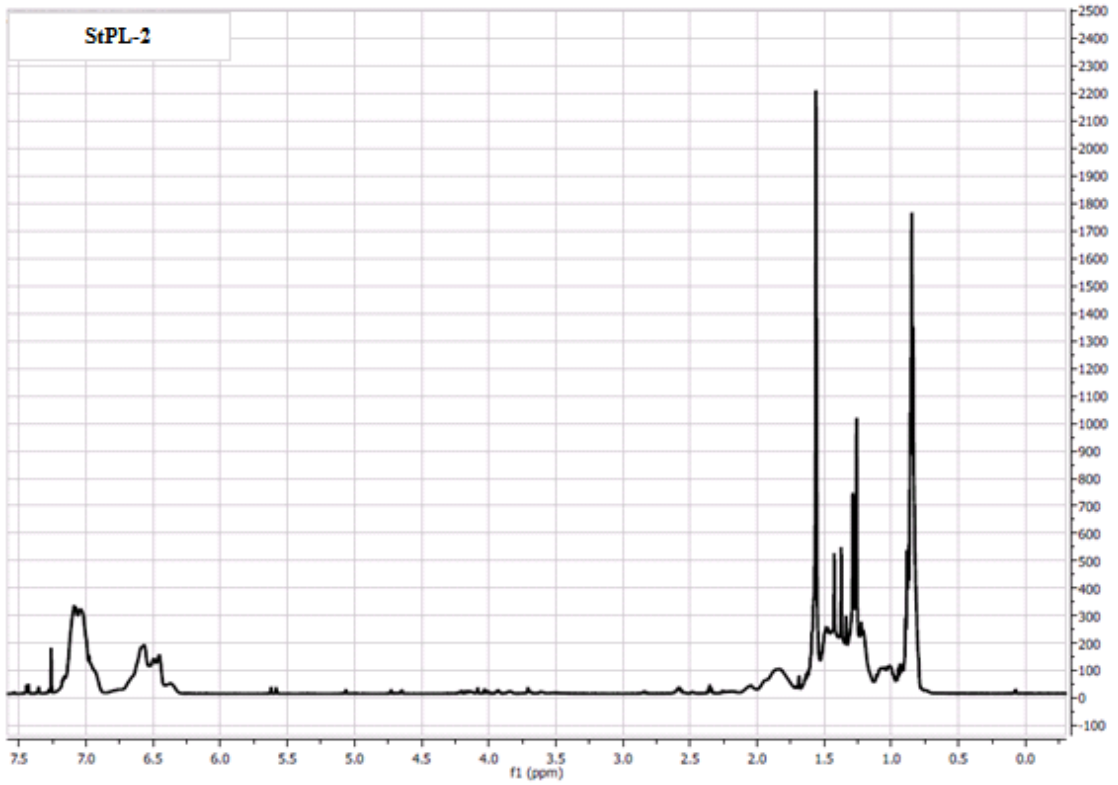


Şekil 9.24. PLina-g-PSty graft kopolimer TGA diyagramı (5PLSt-5).

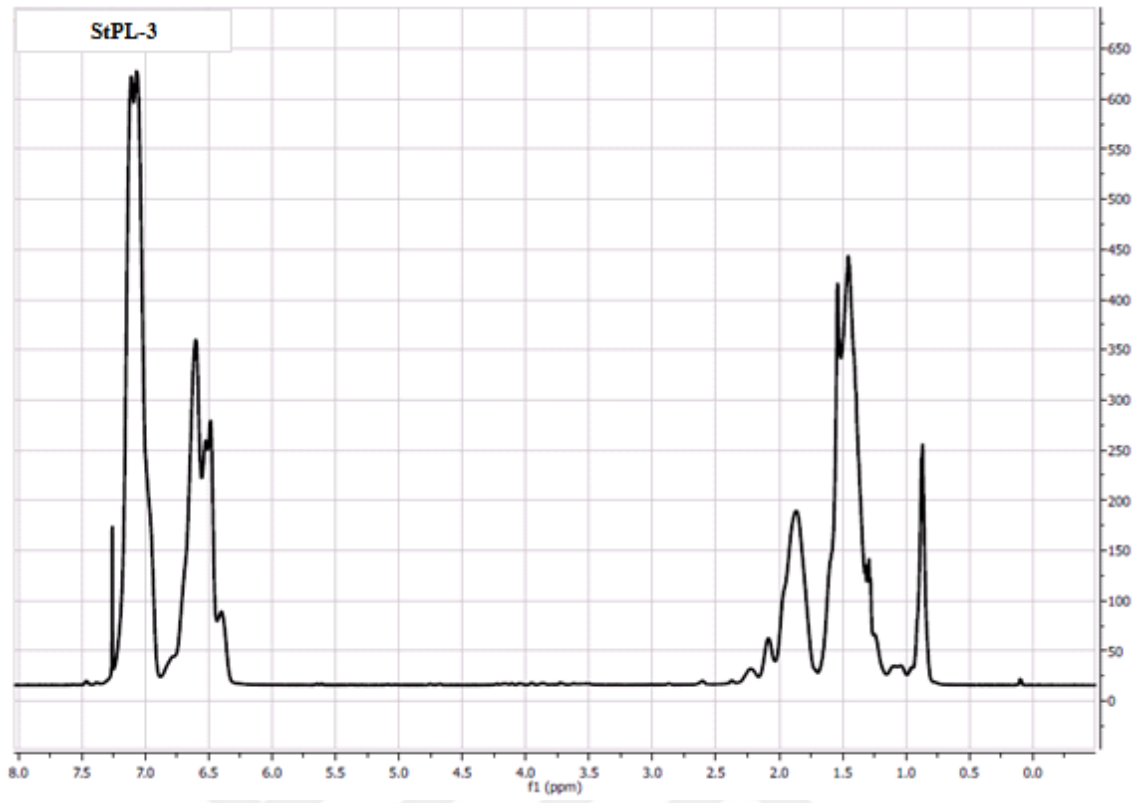
9.2. EK 2: ^1H -NMR SPEKTRUMLARI



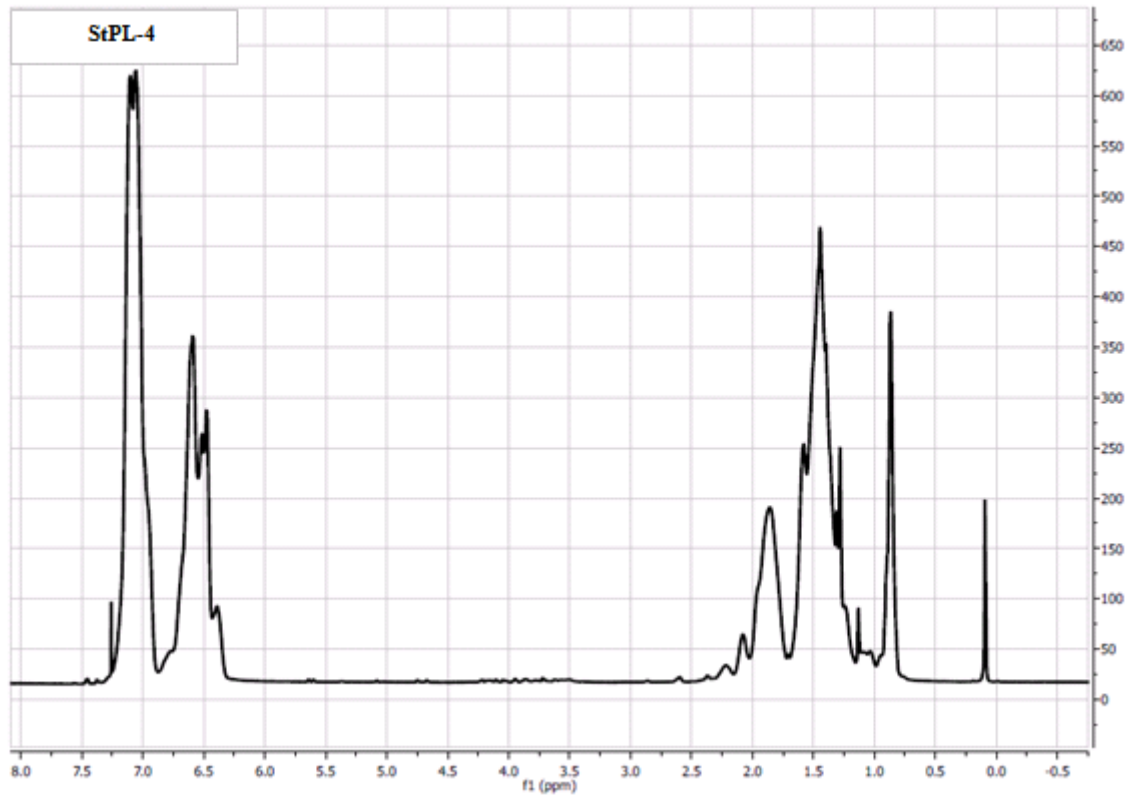
Şekil 9.25. PLina-g-PSty graft kopolimer ^1H -NMR spektrumu (StPL-1).



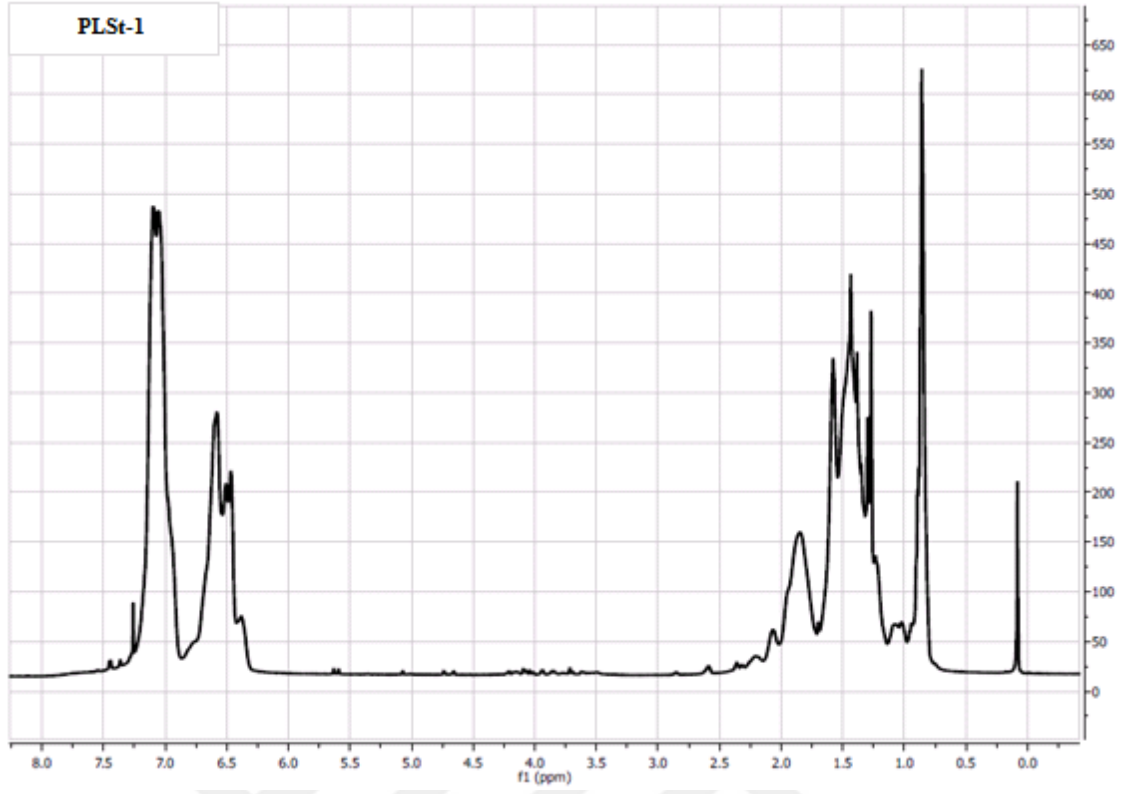
Şekil 9.26. PLina-g-PSty graft kopolimer ^1H -NMR spektrumu (StPL-2).



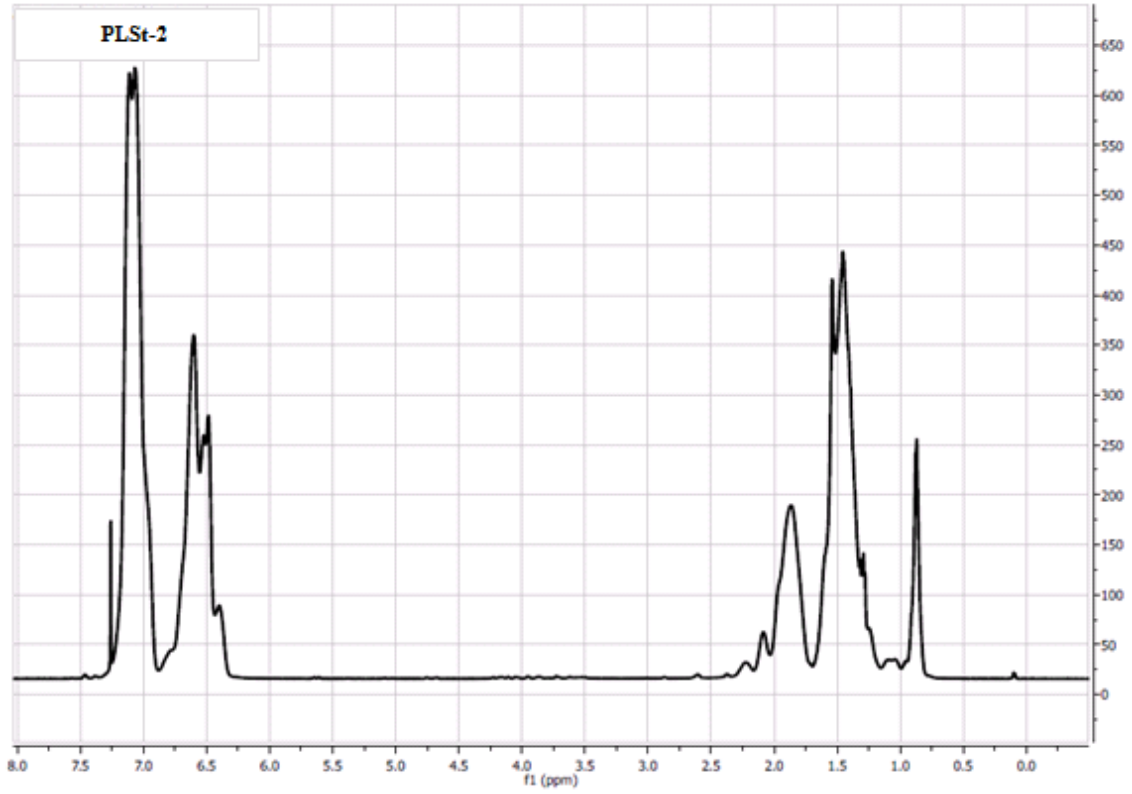
Şekil 9.27. PLina-g-PSty graft kopolimer ^1H -NMR spektrumu (StPL-3).



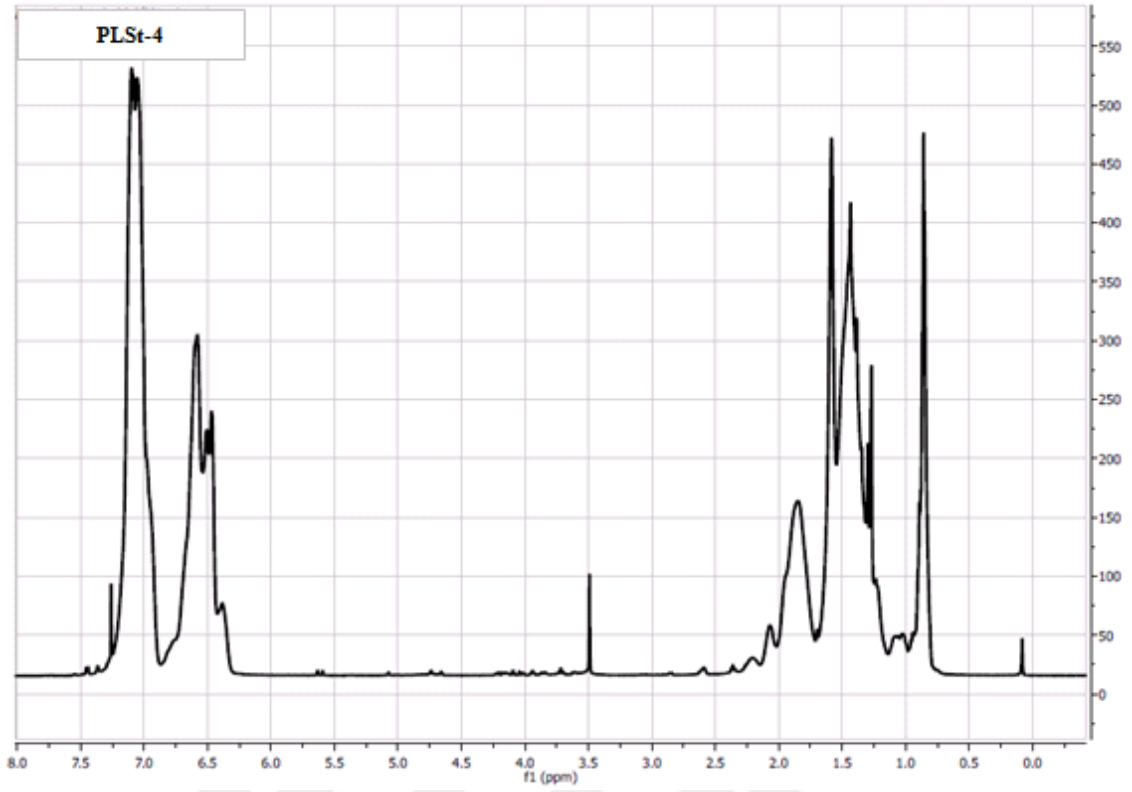
Şekil 9.28. PLina-g-PSty graft kopolimer ^1H -NMR spektrumu (StPL-4).



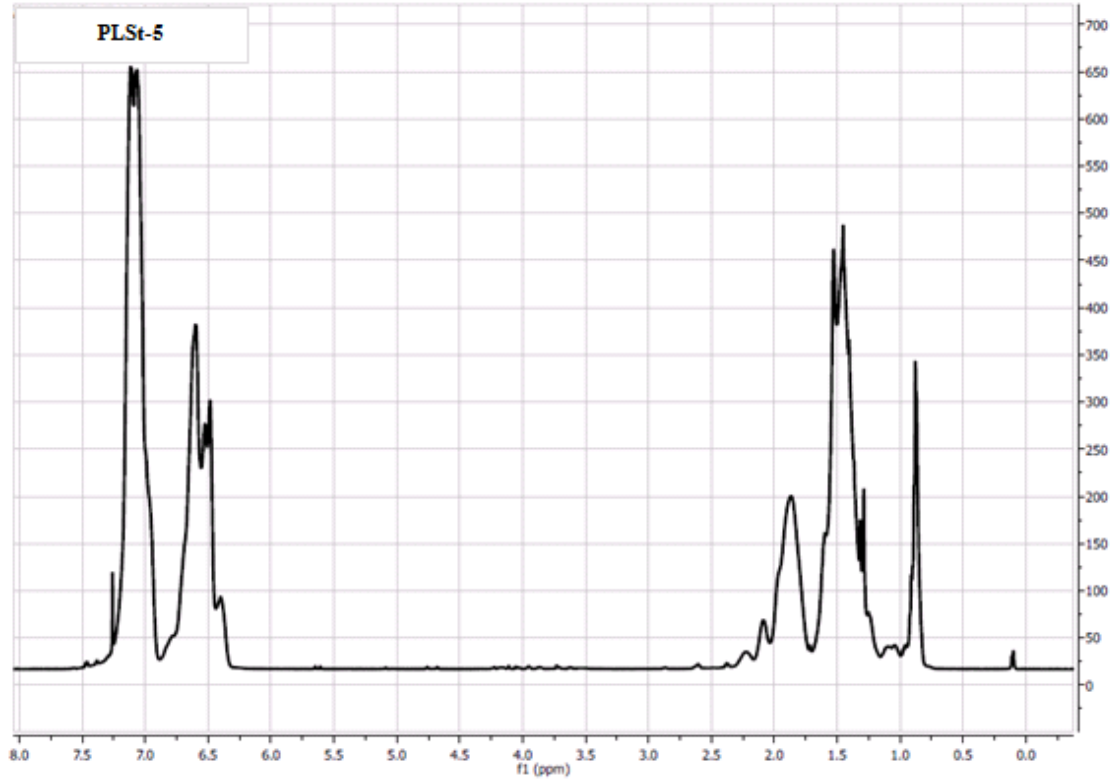
Şekil 9.29. PLina-g-PSty graft kopolimer ^1H -NMR spektrumu (PLSt-1).



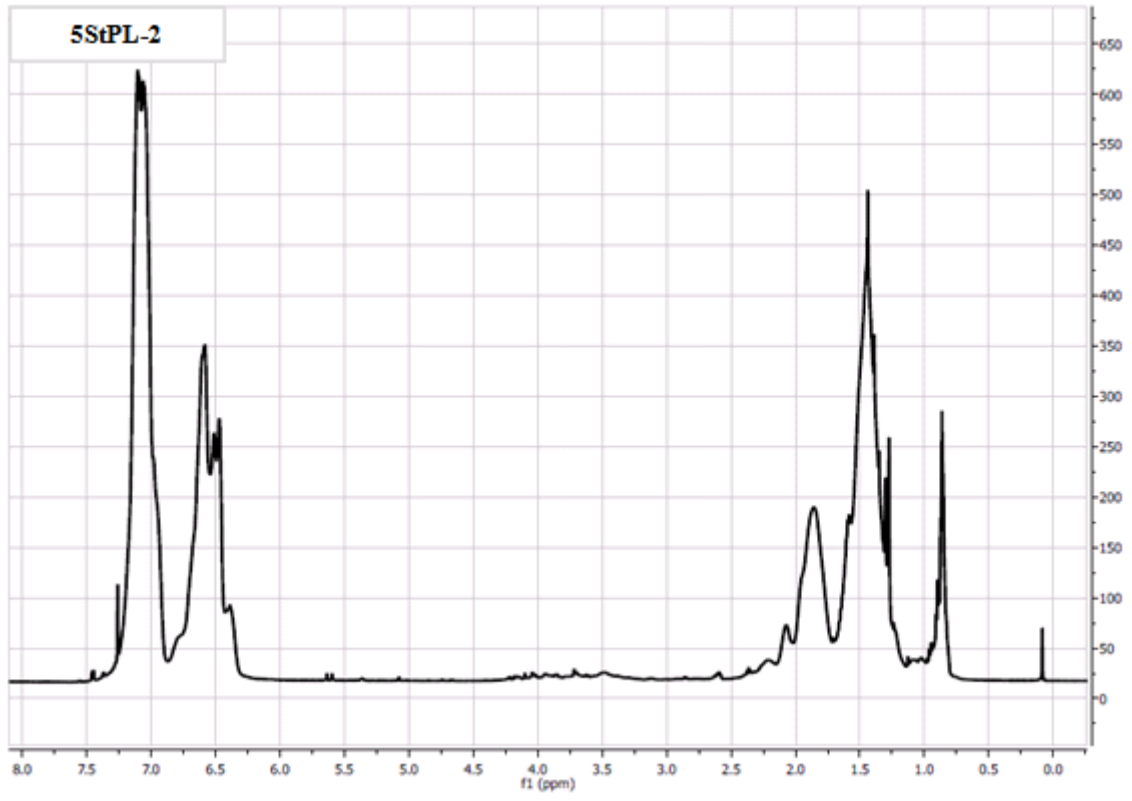
Şekil 9.30. PLina-g-PSty graft kopolimer ^1H -NMR spektrumu (PLSt-2).



Şekil 9.31. PLina-g-PSty graft kopolimer ^1H -NMR spektrumu (PLSt-4).



Şekil 9.32. PLina-g-PSty graft kopolimer ^1H -NMR spektrumu (PLSt-5).



Şekil 9.33. PLina-g-PSty graft kopolimer ^1H -NMR spektrumu (5StPL-2).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Meltem Gündüz
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.01.1992 / Küçükçekmece
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : meltemgunduz92@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizikokimya	Düzce Üniversitesi	2019
Lisans	Kimya Bölümü	Düzce Üniversitesi	2014
Lise		Sefaköy Lisesi	2010