

**YENİ YÖNTEMLERLE AMFİFİLİK POLİMER SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Timur ŞANAL

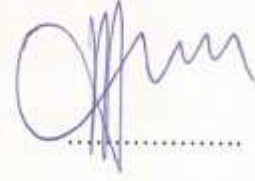
**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK
Ağustos 2010**

KABUL:

Timur ŞANAL tarafından hazırlanan “YENİ YÖNTEMLERLE AMFİFİLİK POLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Bilim Uzmanlığı Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 19/08/2010

Başkan: Prof. Dr. Baki HAZER(ZKÜ)



Üye: Prof. Dr. Şadi ŞEN(ZKÜ)

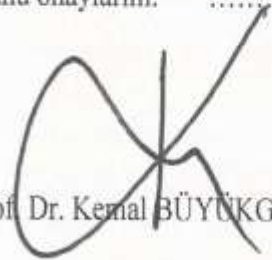


Üye: Yrd. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK(KÜ)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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

Timur ŞANAL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ YÖNTEMLERLE AMFİFİLİK POLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Timur ŞANAL

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Ağustos 2010, 91 Sayfa

Bu çalışma otooksidasyon yoluyla çapraz bağlı polimerik soya yağı elde edilerek zamanın maddenin heterojenlik indisi üzerindeki etkisinin incelenmesi , madde miktarına bağlı olarak değişen çapraz bağlanma yüzdelelerini belirlemek ve çeşitli yağ asitleri ile kombine edilerek sıcaklığa duyarlı bazı yeni poli(N-isopropilakrilamid) (PNIPAM) biyokonjugatların sentezlenmesini içermektedir.

Polimerik soya yağı (PSy), polimerik linoleik asit (PLna), polimerik linolenik asit (PLnlna), polimerik oleik asit(POle) epoksi/peroksi grupları otooksidasyonla elde edilmiştir. Yağların epoksitlenme ve peroksitlenme reaksiyonlarında yüzeylerinde çapraz bağlanma oluşurken bu tabakaların alt kısımlarında çözünebilir kısımlar oluştuğu gözlenmiştir.

Epoksitlerin açılmasıyla hidroksil grupları oluşmuştur. Hidroksil uçlu kopolimerleri belirlemede elementel analiz metotlarından NMR ve FT-IR kullanılmıştır. Polimerik yağ ve yağ asitlerinin hidroksil pikleri FT-IR 3400 cm^{-1} de gözlenmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Poli(N-isopropilakrilamit)'in polimerik soya yağı, polimerik linoleik asit, polimerik linolenik asit ve polimerik oleik asit gibi biyobozunur polimerler ile kopolimerizasyonu genel olarak serbest radikal redoks polimerizasyon yöntemi ile seryum amonyum nitrat (CAN) ın nitrik asit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla kullanılan polimerik soya yağı ve polimerik yağ asitlerinin otooksidasyonu gerçekleştirilerek oluşan peroksit gruplarının Fe (III) tuzu varlığında hidroksil gruplarına dönüştürülmesi sağlandı.

Değişen miktarlarda NIPAM içeren PSy-g-PNIPAM kopolimer serileri hazırlanarak ısıya duyarlı PNIPAM ın alt kritik çözünme sıcaklığı değerlerindeki değişimler incelenmiştir. Çapraz bağlı PNIPAM konjugatların alt kritik çözelti sıcaklıkları (LCST) çözelti sıcaklığına karşı çizilen geçirgenlik değerleri eğrisinden belirlendiler.

Günümüzde kullanılan malzemelerin önemli bir kısmı atık olarak doğayı kirletmektedir. Çevre kirliliğine sebep olarak yaşayan tüm canlıların olumsuzluklar yaşamasına sebep olan bu durumun önüne geçebilmek amacıyla sentetik polimerlere biyobozunur özellikteki polimerlerin entegre edilerek doğada kalma sürelerinin kısaltılması konusunda yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada amfifilik kopolimer eldesinin gerçekleştirilerek sentetik olarak elde edilen bir malzemeye biyobozunur özellik katılması amaçlanmıştır. Ayrıca otookside soya yağından saf polimer filmleri üretilmiştir ve karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonlarında ¹H NMR, FT-IR, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), elementel analiz ve termal analiz (DSC,TGA) yöntemleri kullanıldı.

Anahtar Sözcükler : Otooksidasyon, Soya Yağı, Yağ Asitleri, Kopolimer, Poli(N-isopropilakrilamit), Seryum Tuzları, Serbest Radikal Redoks Polimerizasyonu.

Bilim Kodu: 405.04.02.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMPHIHILIC POLYMERS WITH NEW TECHNIQUES

Timur ŞANAL

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

Thesis Advisor: Prof. Dr. Baki HAZER

August 2010, 91 Pages

In this work the purpose is to obtain crosslinked polymeric soybean oil by autooxidation and to investigate the effect of time on the PDI, to determine the percent of crosslinking depending on change in amount of raw materials and as a result to synthesize novel thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) bioconjugates by combining various fatty acids.

Polymeric soy bean oil, polymeric linoleic acid, polymeric linolenic acid and polymeric oleic acids epoxy/peroxy groups are obtained by autooxidation. It is seen that resolvable components occurred under the surface, while crosswise connection occurred over the surface of oil during epoxidation and peroxidation reactions.

ABSTRACT (continued)

Hydroxyl groups was obtained by opening epoxides. Structures of hydroxy functionalized copolymer were identified by using elemental analysis, NMR and FT-IR methods. Hydroxy signals of the polymeric oil/oily acids were observed in their FT-IR spectra at 3400 cm^{-1} .

Polymeric soy bean oil of Poly(N-isopropylacrylamide) was synthesized by copolymerization of biodegradable polymers such as polymeric linoleic acid, polymeric linolenic acid and polymeric oleic acid by means of free radical redox polymerization with cerium ammonium nitrate (CAN) in nitric acid solution. The peroxide groups, which was obtained by the autooxidation of polymeric soy bean oil and polymeric fatty acids, was converted to hydroxyl groups in the presence of Fe (III) salt.

The changes in the values of lower critical solution temperature of PNIPAM, which is sensitive to heat are examined by preparing PSy-g-PNIPAM copolymer series including various quantities of NIPAM. The lower critical solution temperatures of cross-linked PNIPAM conjugates were set by the curve of transmittance drawn against solution temperature.

Most of the materials used today are contaminating the environment. In order to prevent pollution and the negativities that all living things face, the studies on shortening the length of their stay in nature by integrating biodegradable polymers to synthetic polymers are becoming more common.

In conclusion, it is aimed to add biodegradability to a synthetic material by using amphiphilic copolymers. Moreover, pure polymer films were produced from auto-oxidized soybean oil and the characterization was carried out. The methods of ^1H NMR, FT-IR, Gel Permeation Chromatography (GPC), elemental analysis and thermal analysis (DSC, TGA) were used for the characterization of the products.

Anahtar Sözcükler :Autooxidation, Soybean Oil, Fatty Acids, Copolymer, Poly(N-isopropylacrylamide), Cerium Salts, Free Radical Redox Polymerization.

Bilim Kodu: 405.04.02.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince değerli bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, destek ve yardımları ile her zaman yanımda olan değerli hocam sayın **Prof. Dr. Baki HAZER**'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana verdikleri moral ve desteklerden dolayı tüm Polimer Teknolojisi araştırma grubu üyelerine teşekkür ederim.

Maddi desteklerinden dolayı araştırmacı olarak yer aldığım 2010-13-02-07 nolu tez projesi için Z.K.Ü. Araştırma Fonuna ve 108T423 kodlu Araştırma projesi için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Yalova üniversitesi mühendislik fakültesi polimer mühendisliği bölümü başkanı Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM ve bölümde yer alan hocalarıma yüksek lisans tezimi tamamlama süresince bana verdikleri desteklerden dolayı ayrıca şükranlarımı sunarım.

Teknik çabalarından dolayı H. Zekeriya Doğan abime çok teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca maddi, manevi her konuda bana destek olan aileme; anneme, babama ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL:.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 POLİMERLER.....	3
2.1. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	4
2.1.1. Basamaklı Polimerizasyon.....	4
2.1.2. Katılma Polimerizasyonu.....	5
2.1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	5
2.1.3. Redoks Polimerizasyonu.....	5
2.1.3.1. Seryum İyonu İçeren Redoks Polimerizasyon Sistemleri.....	6
2.1.3.2. Mangan İyonu İçeren Redoks Polimerizasyon Sistemleri.....	8
2.1.3.3 Redoks Polimerizasyonunun Avantajları.....	8
BÖLÜM 3 BİTKİSEL YAĞLAR.....	9
3.1 YAĞ ASİTLERİ.....	10
3.1.1 Doymuş yağ asitleri.....	10
3.1.2 Doymamış yağ asitleri.....	11

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

3.2 SOYA YAĞI	12
3.2.1 Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri	13
3.2.1.1 Linoleik Asit.....	13
3.2.1.2 Linolenik Asit.....	13
3.2.1.3 Oleik Asit	14
3.3 DOYMAMIŞ YAĞLARDA MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ.....	15
3.3.1 Yağların Ootoksidasyonu.....	15
3.3.2 Ootoksidasyon Mekanizması	16
BÖLÜM 4 KOPOLİMERLER	19
4.1. BLOK KOPOLİMERLER	19
4.2. GRAFT (AŞI) KOPOLİMERLER	19
4.3. AMFİFİLİK KOPOLİMERLER	20
BÖLÜM 5 POLİMER JELLER.....	21
5.1. UYARIYA DUYARLI JELLER.....	21
5.1.1. Sıcaklığa Duyarlı Jeller.....	21
5.1.2 PNIPAM'ın Homo ve Kopolimerleri.....	22
BÖLÜM 6 DENEYSEL KISIM	25
6.1 KULLANILAN MADDELER	25
6.2 KULLANILAN CİHAZLAR	26
6.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR).....	27
6.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	27
6.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	27
6.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	27
6.2.5 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	27
6.2.6 Elementel Analiz.....	27

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

6.2.7 Soğutmalı Vakumlu Kurutucu (Freeze Dryer)	28
6.2.7.1 Soğutmalı Vakumlu Kurutucu (Freeze Dryer) Çalışma Şeması	28
6.2.8 Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı ve Kontakt Termometre	32
6.2.9 Vakumlu Etüv	33
6.2.10 Terazı	33
6.3. DENEYLERİN YAPILIŞI	33
6.3.1. Soya Yağı / Yağ Asitlerinin Otooksidasyonu	33
6.3.2. Fe ³⁺ Katalizörlü Epoksit Reaksiyonları	33
6.3.3. Demirli Polimerik Yağ Peroksitlerinin Saflaştırılması	33
6.3.4. Ce(IV)-Soya Yağı Redoks Sistemi ile Graft Kopolimer Sentezi.....	33
6.3.5. Ce(IV)-Yağ Asitleri Redoks Sistemi ile NIPAM ın Graft Kopolimerizasyonu	34
BÖLÜM 7 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
7. 1 BLOK KOPOLİMERLERDE NIPAM BLOKLARININ % MİKTARI	39
7. 2 FT-IR ANALİZ SONUÇLARI	41
7.3 ¹ H NMR ANALİZ SONUÇLARI	41
7.4 ISIYA DUYARLI ÖZELLİKLERİ.....	42
7.5 KOPOLİMERLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİ.....	43
KAYNAKLAR	47
EK AÇIKLAMALAR A ¹ H-NMR ANALİZLERİ.....	55
EK AÇIKLAMALAR B FT-IR ANALİZLERİ	69
EK AÇIKLAMALAR C DSC ANALİZLERİ.....	77
EK AÇIKLAMALAR D TGA ANALİZLERİ.....	85
ÖZGEÇMİŞ	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Serbest radikal polimerizasyonu büyüme basamağı	5
Şekil 3.1 Triglicerit Sentezi	9
Şekil 3.2 Yağ asidi zincir çeşitleri; doymuş (a), doymamış (b), tekli (c) ve konjüge (d)	10
Şekil 3.3 Soya yağı içerisinde bulunan yağ asitlerinin % değerleri	12
Şekil 3.4 Linoleik Asit	13
Şekil 3.5 α -Linolenik Asit	14
Şekil 3.6 Oleik Asit	14
Şekil 3.7 Yağ asidi ve esterlerin ootoksidasyon açısından reaktiviteleri (Haward et al. 1967).	15
Şekil 3.8 Ootoksidasyon mekanizması (Nawar et al. 1996).	16
Şekil 3.9 Ootoksidasyon esnasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit ve epoksit oluşması (Çakmaklı et al. 2005).	17
Şekil 3.10 Polimerik soya yağının hidrosillenmesi	18
Şekil 5.1 PNIPAM'ın kimyasal yapısı	22
Şekil 6.1 PNIPAM-g-PSy graft kopolimerinin sentezi	34
Şekil 7.1 Yağlarda / Yağ asitlerinde epoksit açılması.....	38
Şekil 7.2 PNIPAM-g-PLina graft kopolimerine ait FT-IR spektrumu (PLinaOH-0.5)	41
Şekil 7.3 Soya yağının ¼ ü oranında NIPAM içeren polimerin ¹ H NMR spektrumu (st-PSyN-1, çizelge 7.9)	42
Şekil 7.4 PNIPAM-g-PSy graft kopolimerlerinin geçirgenliklerinin sıcaklığa bağlılığı (400 nm)(PsbN-1:st-PSyN-1, PsbN-2:st-PSyN-2, PsbN-4:st-PSyN-4)	43
Şekil 7.5 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (ft-PSyN-1, çizelge 7.9)	44
Şekil 7.6 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (ft-PSyN-4, çizelge 7.9)	44
Şekil 7.7 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (ft-PSyN-2, çizelge 7.9)....	45
Şekil A-1 Soya yağı (Çotanak) ¹ H NMR spektrumu	56
Şekil A-2 Soya yağının ¼ ü oranında NIPAM içeren polimere ait 1H NMR spektrumu (ft-PSyN-1, çizelge 7.9).....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil A-3 Soya yağının $\frac{1}{4}$ ü oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (st-PSyN-1, çizelge 7.9).....	57
Şekil A-4 Soya yağının $\frac{1}{4}$ ü oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-1, çizelge 7.9).....	57
Şekil A-5 Soya yağının $\frac{1}{2}$ si oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (st-PSyN-2, çizelge 7.9).....	58
Şekil A-6 Soya yağının $\frac{1}{2}$ si oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-2, çizelge 7.9).....	58
Şekil A-7 Soya yağı ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (st-PSyN-3, çizelge 7.9).....	59
Şekil A-8 Soya yağı ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-3, çizelge 7.9).....	59
Şekil A-9 Soya yağının 2 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (ft-PSyN-4, çizelge 7.9).....	60
Şekil A-10 Soya yağının 2 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (st-PSyN-4, çizelge 7.9).....	60
Şekil A-11 Soya yağının 2 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-4, çizelge 7.9).....	61
Şekil A-12 Soya yağının 5 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (ft-PSyN-5, çizelge 7.9).....	61
Şekil A-13 Soya yağının 5 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (st-PSyN-5, çizelge 7.9).....	62
Şekil A-14 Soya yağının 5 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-5, çizelge 7.9).....	62
Şekil A-15 Soya yağının 6 katı NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-7 , çizelge 7.11)	63
Şekil A-16 Soya yağının $\frac{1}{8}$ i oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-6, çizelge 7.9).....	63
Şekil A-17 Hidroksillenmiş linoleik asitin ^1H NMR spektrumu (Plina OH).....	64
Şekil A-18 Linoleik asit ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (PLinaOH-0.5, çizelge 7.12)	64

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil A-19 Linoleik asitin 6 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ¹ H NMR spektrumu (PLInaOH-3, çizelge 7.12)	65
Şekil A-20 Hidroksillenmiş linolenik asitin ¹ H NMR spektrumu (PLIn OH)	65
Şekil A-21 Linolenik asit ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait ¹ H NMR spektrumu (PLInOH-0.5, çizelge 7.12)	66
Şekil A-22 Linolenik asitin 6 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ¹ H NMR spektrumu (PLInOH-3, çizelge 7.12)	66
Şekil A-23 Hidroksillenmiş oleik asitin ¹ H NMR spektrumu (Pole OH)	67
Şekil A-24 Oleik asit ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait ¹ H NMR spektrumu (PoleOH-0.5, çizelge 7.12)	67
Şekil A-25 Oleik asitin 6 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ¹ H NMR spektrumu (PoleOH-3, çizelge 7.12)	68
Şekil B.1 Soya yağının ¼ ü oranında NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-1 , çizelge 7.9)	70
Şekil B.2 Soya yağının ½ si oranında NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-2 , çizelge 7.9)	70
Şekil B.3 Soya yağı ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-3 , çizelge 7.9)	71
Şekil B.4 Soya yağının 2 katı NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-4 , çizelge 7.9)	71
Şekil B.5 Soya yağının 5 katı NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-5 , çizelge 7.9)	72
Şekil B-6 Soya yağının 6 katı oranında NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-7 , çizelge 7.11)	72
Şekil B.7 Soya yağının 1/8 i oranında NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-6 , çizelge 7.9)	73
Şekil B.8 Hidroksillenmiş Otookside Linoleik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PLInaOH-0.5, çizelge 7.12)	73
Şekil B.9 Hidroksillenmiş Otookside Linoleik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PLInaOH-3, çizelge 7.12)	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil B.10 Hidroksillenmiş Otookside Linolenik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PLnlnOH-0.5, çizelge 7.12).....	74
Şekil B.11 Hidroksillenmiş Otookside Linolenik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PLnlnOH-3, çizelge 7.12).....	75
Şekil B.12 Hidroksillenmiş Otookside Oleik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PoleOH-0.5, çizelge 7.12)	75
Şekil B.13 Hidroksillenmiş Otookside Oleik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PoleOH-3, çizelge 7.12)	76
Şekil C-1 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (ft-PSyN-2, çizelge 7.9)... 78	78
Şekil C-2 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (ft-PSyN-3, çizelge 7.9)... 78	78
Şekil C-3 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (ft-PSyN-5, çizelge 7.9)... 79	79
Şekil C-4 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (st-PSyN-1, çizelge 7.9)... 79	79
Şekil C-5 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (st-PSyN-2, çizelge 7.9)... 80	80
Şekil C-6 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (st-PSyN-3, çizelge 7.9)... 80	80
Şekil C-7 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (st-PSyN-4, çizelge 7.9)... 81	81
Şekil C-8 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (st-PSyN-5, çizelge 7.9)... 81	81
Şekil C-9 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (tt-PSyN-1, çizelge 7.9) ... 82	82
Şekil C-10 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (tt-PSyN-2, çizelge 7.9) . 82	82
Şekil C-11 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (tt-PSyN-3, çizelge 7.9) . 83	83
Şekil C-12 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (tt-PSyN-4, çizelge 7.9) . 83	83
Şekil C-13 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (tt-PSyN-5, çizelge 7.9) . 84	84
Şekil D-1 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (ft-PSyN-1, çizelge 7.9) .. 86	86
Şekil D-2 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (ft-PSyN-3, çizelge 7.9) .. 86	86
Şekil D-3 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (tt-PSyN-1, çizelge 7.9)... 87	87
Şekil D-4 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (tt-PSyN-2, çizelge 7.9)... 87	87
Şekil D-5 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (tt-PSyN-3, çizelge 7.9)... 88	88
Şekil D-6 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (tt-PSyN-4, çizelge 7.9)... 88	88
Şekil D-7 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (tt-PSyN-5, çizelge 7.9)... 89	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 7.1 2 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (21 g soya, petri kabı çapı (Ø) =16 cm).....	35
Çizelge 7.2 2.1 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (22 g soya, petri kabı çapı (Ø) =16 cm).....	36
Çizelge 7.3 0.5 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (3.4 g soya, petri kabı çapı (Ø) =10 cm).....	36
Çizelge 7.4 0.7 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (5.1 g soya, petri kabı çapı (Ø) =10 cm).....	36
Çizelge 7.5 1 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (7.6 g soya, petri kabı çapı (Ø) =10 cm).....	36
Çizelge 7.6 1.2 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (8.4 g soya, petri kabı çapı (Ø) =10 cm).....	37
Çizelge 7.7 1.4 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (10.0 g soya, petri kabı çapı (Ø) =10 cm).....	37
Çizelge 7.8 1.8 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (13.0 g soya, petri kabı çapı (Ø) =10 cm).....	37
Çizelge 7.9 Hidroksillenmiş polimerik soya yağı ile NIPAM ın 40 °C de 12 saat süreyle polimerleşme koşulları ve sonuçları.....	39
Çizelge 7.10 Soya yağı – PNIPAM kopolimerlerindeki PNIPAM bloklarının miktarı (İkinci Deneme)	40
Çizelge 7.11 Soya yağı – PNIPAM kopolimerlerindeki PNIPAM bloklarının miktarı (Üçüncü Deneme)	40
Çizelge 7.12 Hidroksillenmiş doymamış yağ asidi polimerleri – NIPAM graft kopolimerlerinde PNIPAM miktarları	40
Çizelge 7.13 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin sıcaklık-absorbans değerleri (1:st-PSyN-1, 2:st-PSyN-2, 4:st-PSyN-4).....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: santigrat derece
A	: absorbans
G	: gram
mL	: mililitre
nm	: nanometre
M _w	: molekül ağırlığı ağırlıkça ortalaması
M _n	: molekül ağırlığını sayıca ortalaması
MW/MD	: heterojenlik indeksi
R	: serbest radikal

KISALTMALAR:

NMR	: Nükleer manyetik rezonans
FT-IR	: Fourier transformlu infrared spektrofotometre
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
TGA	: Termal gravimetrik analiz
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
NIPAM	: N-isopropilakrilamid
PNIPAM	: Poli(N-isopropilakrilamid)
PSy	: polimerik soya yağ
PLina	: linolenik asit polimeri
PLlna	: linolenik asit polimeri
Pole	: oleik asit polimeri
ft-PSyN-1	: Soya yağının ¼ ü oranında NIPAM içeren polimer (Birinci Deneme)
ft-PSyN-2	: Soya yağının ½ si oranında NIPAM içeren polimer (Birinci Deneme)
ft-PSyN-3	: Soya yağı ile eşit miktarda oranında NIPAM içeren polimer (Birinci Deneme)
ft-PSyN-4	: Soya yağının 2 katı oranında NIPAM içeren polimer (Birinci Deneme)
ft-PSyN-5	: Soya yağının 5 katı NIPAM içeren polimer (Birinci Deneme)
st-PSyN-1	:Soya yağının ¼ ü oranında NIPAM içeren polimer (İkinci Deneme)

- st-PSyN-2 :Soya yağının $\frac{1}{2}$ si oranında NIPAM içeren polimer (İkinci Deneme)
st-PSyN-3 :Soya yağı ile eşit miktarda NIPAM içeren polimer (İkinci Deneme)
st-PSyN-4 :Soya yağının 2 katı oranında NIPAM içeren polimer (İkinci Deneme)
st-PSyN-5 :Soya yağının 5 katı oranında NIPAM içeren polimer (İkinci Deneme)
tt-PSyN-1 :Soya yağının $\frac{1}{4}$ ü oranında NIPAM içeren polimer (Üçüncü Deneme)
tt-PSyN-2 : Soya yağının $\frac{1}{2}$ si oranında NIPAM içeren polimer (Üçüncü Deneme)
tt-PSyN-3 : Soya yağı ile eşit miktarda NIPAM içeren polimer (Üçüncü Deneme)
tt-PSyN-4 : Soya yağının 2 katı oranında NIPAM içeren polimer (Üçüncü Deneme)
tt-PSyN-5 : Soya yağının 5 katı oranında NIPAM içeren polimer (Üçüncü Deneme)
tt-PSyN-6 : Soya yağının $\frac{1}{8}$ i oranında NIPAM içeren polimer (Üçüncü Deneme)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Dünyada petrol esaslı sentetik polimer üretimi 1980'lerden sonra 100 milyon tonu aşmıştır. Günümüzde toplam sentetik polimer üretimi, toplam çelik üretiminden fazladır. Bu petrol esaslı sentetik polimerlerin uzun süre kullanılan, dayanıklı tüketim malzemeleri dışında kalan bölümü çok kısa zaman içinde atık olmakta ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Plastik atık problemi, geri dönüşüm çalışmaları ile giderilmeye çalışılmakta, fakat geri dönüşüm maliyetlerinin çok yüksek olması ve bu işlemle elde edilen malzemenin dayanıklılığının azalması önemli bir eksiklik olarak görülmektedir. Yakma yöntemi ise hem pahalı hem de tehlikelidir. Yanma sonrasında oluşan zehirli gazlar canlı sağlığını tehdit etmektedir.

Bütün bunlar göz önüne alınarak, tıp ve eczacılıkta, tarım alanında, gıda sektöründe ve paketleme malzemesi olarak kullanılabilen, fiziksel ve kimyasal etkileriyle doğal hayata zarar vermeyen, doğada kendiliğinden parçalanabilen polimerlerin, bunların türevlerinin ve karışımlarının üretilmesi plastik çevre kirliliğine bir çare olarak son yıllarda büyük önem kazanmıştır.

Biyobozunur materyaller birçok maddeden ve kaynaktan yapılabilir. Örneğin soya, keten, ayçiçeği gibi doğal bitkilerden elde edilen doğal yağlar biyopolimerler için en önemli kaynaklardan biridir. Bu yağların içinde en çok trigliseritler bulunur. Trigliserit yağların çok çeşitli uygulama alanları olduğundan dolayı modifikasyonla fiziksel ve kimyasal özelliklerini dolayısıyla mekanik ve termal özelliklerini değiştirerek yeni polimerler elde edilir.

Ayrıca sentetik polimerlerin yerine geçebilecek bakteriyel polyesterler; bitki ve balık yağlarıyla bakterileri besleyerek poli-3-hidroksialkanoat elde edilebilir (Hany et al. 2004, Hazer et al. 1998) . Fakat yenilenebilir kaynaklardan biyobozunur malzeme elde etmek bakteriyel polyester elde etmekten daha düşük maliyetlidir.

Bu çalışmada, çeşitli biyobozunur kopolimerlerin sentezi amaçlanmış ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Polimerik soya yağı (PSy), polimerik linoleik asit (PLina), polimerik linolenik asit (PLlna) ve polimerik oleik asit (Pole) ile N-isopropilakrilamit (NIPAM) in birleşmeleri sağlanarak ısıya duyarlı biyobozunur ve biyouyumlu özelliklerdeki yeni polimer serilerinin hazırlanması amaçlanmıştır.

Biyobozunur polimerlerin ayrıca biyouyumluluklarından dolayı medikal uygulama alanları vardır. Yağları modifiye ederek hücre büyüme tabana bakteri yapışması protein yapışması gibi özellikler incelenip yeni türden doku mühendisliğine uygun malzeme üretim seçenekleri araştırılmıştır (akmaklı et al. 2005-2007).

BÖLÜM 2

POLİMERLER

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, dekoratif, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanlarında ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar, yapıştırıcılar türü malzemelerin üretiminde yararlanılan temel girdilerdir. Günümüzde polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak farklı yapı ve özelliklerde polimerler sentezlenmiş ve bu polimerlerden yapılan ürünler hızla; metal ve seramik türü malzemelerin yerlerini almışlardır.

Blok ve graft kopolimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre amfifilik, elastomer ve/veya biyobozunur özellikler kazanırlar. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yer almaktadır (Hazer 2003). Özellikle biyobozunur olmayan sentetik polimerler, polistiren ve polimetil metakrilata; polipropilen glikol, polietilen glikol gibi hidrofilik polimerler blok kopolimere amfifilik özellik kazandırır. Ayrıca yenebilir yağlar, bakteriyel polyesterler yine bu sentetik polimerlere biyobozunur özellik kazandırır. Son yıllarda sıcaklığa duyarlı polimerler alanındaki çalışmalar güncel araştırma konularının başında gelmektedir. Bu nedenle, biyobozunur blok/graft kopolimerlerin yapısına N-isopropilakrilamid polimerleri katılarak farklı fizikokimyasal özellik gösteren sıcaklığa duyarlı yeni polimerler sentezlenmektedir (Hay et al. 2004, Li et al. 2005, Yin X et al. 2006, Park et al. 2007).

Polimer çözeltilerinin fizikokimyasında, doku mühendisliğinde ve ilaç salım sistemlerinde sıcaklığa bağlı olarak büzülen ve şişen PNIPAM türünde polimerlerin önemi giderek artmaktadır. Bu çalışmada, PNIPAM'ın biyobozunur olan polimerik yenebilir yağlar ve çeşitli yağ asitleri ile değişik kopolimerlerinin hazırlanması amaçlanmıştır. Elde edilen polimerlerin karakterizasyonları için spektroskopik, termal ve fiziksel yöntemler kullanılmıştır.

Amfifilik PNIPAM kopolimerlerinin fizikokimyasal karakteristiklerinin incelenmesi tıbbi uygulamalarına ışık tutacaktır.

Polimerler monomer çeşitlerine göre, homopolimerler ve kopolimerler olarak iki gruba ayrılırlar. Homopolimerler tek tür monomerlerin polimerleşmesiyle elde edilirler. Kopolimerler iki yada daha fazla monomer biriminden oluşmuş polimerlerdir.

2.1. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı ve katılma polimerizasyonu adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirlerine katılırlar. Basamaklı polimerizasyon üzerinden elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimeri denir.

2.1.1. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerler; kondensasyon, Michael katılması, Diels-Alder katılması, Friedel-Crafts, üretilen oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içerisindeki en uygun olan ve dolayısıyla en fazla kullanılanı kondensasyon tepkimeleridir.

Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır.

2.1.2. Katılma Polimerizasyonu

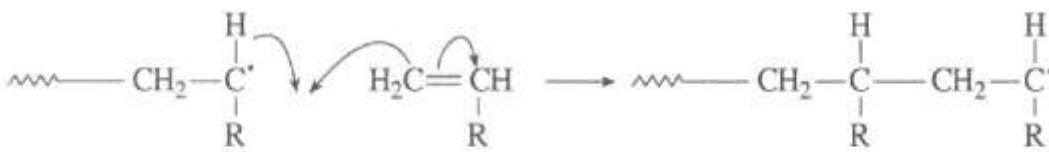
Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Bir katalizör yardımıyla oluşturulan aktif merkez üzerinden yürüyen zincir reaksiyonu ile elde edilirler. Aktif merkezin durumuna göre katılma polimerizasyonu; (i) serbest radikal, (ii) katyonik, (iii) anyonik, (iv) koordinasyon ve (v) halka açılması polimerizasyonu olarak sınıflandırılabilir.

2.1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir diğer yoludur.

Radikalik katılma polimerizasyonu, yan tepkimeleri önlemek amacıyla genelde 150 °C den düşük sıcaklıklarda yürütülür. Bu sıcaklıklarda parçalanarak yeterli sayıda radikal üretebilecek kimyasalların sayısı fazla değildir. Organik peroksitler, organik hidroperoksitler, organik azo bileşikleri ve metal alkiler gibi bileşikler bu koşulu sağlarlar.

Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar. Diğer π -elektronu zincir ucuna aktarılır.



Şekil 2.1 Serbest radikal polimerizasyonu büyüme basamağı

2.1.3. Redoks Polimerizasyonu

Yükseltgenme ve indirgenme ajanları arasında gerçekleştirilen polimerizasyona redoks polimerizasyonu denir. Tepkimelerde yükseltgen olarak kullanılan Ce(IV), Mn(III), Cu(II) gibi geçiş metallerinin basit organik moleküllerle kompleks oluşturularak serbest radikaller oluşturmaları yoluyla polimerizasyon başlatılır. Bu tür tepkimelerde yükseltgeyici olarak genellikle peroksitler, persülfatlar, peroksidifosfatlar ve geçiş metallerinin tuzları kullanılır.

Bu yükseltgeyiciler vinil monomerlerinin sulu polimerizasyon tepkimelerinde indirgenme ajanları olarak kullanılan alkoller, aldehitler, aminler, tiyollerle redoks sistemini oluştururlar.

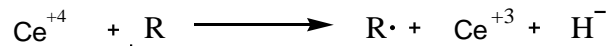
Redoks tepkimeleri düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir, reaksiyon oranı ortamda bulunan metal iyonları yada peroksitlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak kontrol edilebilir. Yapılan araştırmalar ışığında seryum bazlı katalizörler en uygun sistem olarak görülmektedirler.

2.1.3.1. Seryum İyonu İçeren Redoks Polimerizasyon Sistemleri

Asidik ortamdaki seryum iyonları birçok organik madde için iyi bilinen oksitleme ajanlarıdır. Aynı zamanda, bu iyonlar indirgeme ajanları ile oluşturdukları kombinasyonlarla vinil polimerizasyonu başlatıcısı da olabilirler. Seryum iyonları ile ilgili olarak ilk deneme 1979 yılında Singh tarafından akrilonitrilin polimerizasyonu için yapılmıştır (Studer et al. 2005). Uygun indirgenme ajanları olarak literatürde alkoller (Koizerman et al. 1959), polioller (Pradkan et al. 1979), ketonlar (Santappa et al. 1968), asitler (Subramanian et al. 1968), aminler (Chaudhuri et al. 1972), tiyoller (Chakrabarty et al. 1985) ve tiyöreler (Pramanick et al. 1979) belirtilmiştir.

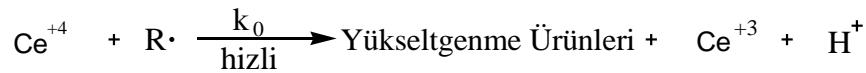
DeneySEL sonuçlara bağlı olarak, vinilik radikal polimerizasyonunun kinetik olarak reaksiyon ilerlemesi aşağıdaki şemada olduğu gibi belirtilmiştir (Nagarajan et al. 1994).

(I) a. Seryum iyonu ile indirgenme ajanının reaksiyonu

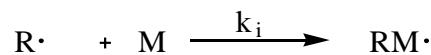


R· : indirgenme ajanının oluşturduğu serbest radikal

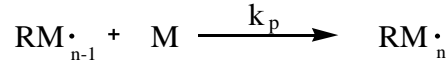
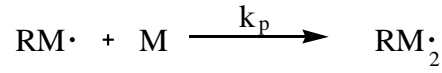
b. Oluşan radikal ile Ce⁺⁴ ün yükseltgenme ürünlerini verme reaksiyonu



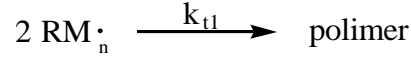
(II) Serbest radikal ile monomer arasındaki polimerizasyonun başlangıcı



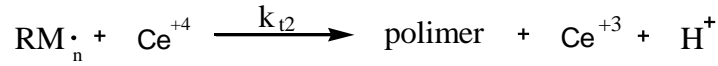
(III) Reaksiyonun ilerlemesi



(IV) a. Karşılıklı sonlanma



b. Ce^{+4} ile linear sonlanma



Ce(IV) bazlı redoks sistemlerinin akrilik polimerizasyonunda çok etkili termal başlatıcı olduğu belirlenmiştir (Studer et al. 2005).

Farklı çalışmalarda, redoks polimerizasyon yöntemi ile seryum amonyum nitrat varlığında Poli(glisidil azid)-diol ile metil metakrilatın sulu nitrik asit çözeltisi ortamındaki polimerizasyonu gerçekleştirilerek Poli(glisidil azid)-Poli(metil metakrilat) blok kopolimeri elde edilmiştir.

Arslan tarafından yapılan çalışmada nitrik asidin , seryum iyonlarının ve diol konsantrasyonunun oluşan blok kopolimer verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir;

Asit konsantrasyonunun azalmasının verimi arttırdığı,

Diol konsantrasyonunun artmasının verimin arttırdığı,

Seryum iyonlarının artışının verimi arttırdığı belirlenmiştir.

Bu nedenle yaptığımız çalışmada önceki çalışmalara dayanarak seryum amonyum nitrat tuzunun çözünürlüğünü arttırmak amacıyla tetra bütül amonyum hidrojen sülfat kullanılmıştır.

Elde edilen kopolimerler termoplastik elastomer özelliklerinde oldukları için kompozit materyallerin hazırlanmasında kullanılabilirler yorumu yapılmıştır (Arslan et al. 2001).

2.1.3.2. Mangan İyonu İçeren Redoks Polimerizasyon Sistemleri

Sulu ortamdaki çeşitli monomerlerin polimerizasyonunda malonik asit, izobütirik asit, siyanoasetik asit, gliserol ve etilen glikol gibi organik maddeler varlığında oksitleme ajanı olarak manganın pirofosfat, sülfat, perklorat ve asetat bileşikleri kullanılmıştır.

Mn(III) basit organik moleküllerle kompleks oluşturmak üzere reaksiyona girerek ünimoleküler olarak bozunmayı sağlayıp serbest radikal oluşumu ile polimerizasyonu başlatır. Polietilen glikol ile akrilonitrilin redoks polimerizasyonunda Mn(III) katalizör olarak kullanılmış ve PEG-b-Akrilonitril kopolimeri elde edilmiştir (Çakmak 1993).

Bakır, hidrojen peroksit, demir, vanadyum iyonlarını da içeren redoks polimerizasyon sistemlerinin de kullanılabilir olduğu yapılan literatür araştırması ile anlaşılmıştır.

Ayrıca 2006 yılında Liu yapmış olduğu çalışmada potasyum diperyodatnikelat(IV)-poli(dietilen glikol ftalik anhidrit) redoks sistemini kullanarak yüksek verimde metilmetakrilatın kopolimerini elde etmiştir.

2.1.3.3 Redoks Polimerizasyonunun Avantajları

Redoks polimerizasyonunun diğer metodlara göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilme, yan tepkimelerin çok az olması gibi avantajları vardır.

Ayrıca Ce(IV)-organik asit sistemi kullanılarak hazırlanan uç grup olarak amino, hidrosikarboksilik ve karboksilik asit grupları içeren suda çözünebilir polimerlerin ilaç salınım sistemlerinde etkin bir şekilde kullanılabilmesi ümit edilmektedir.

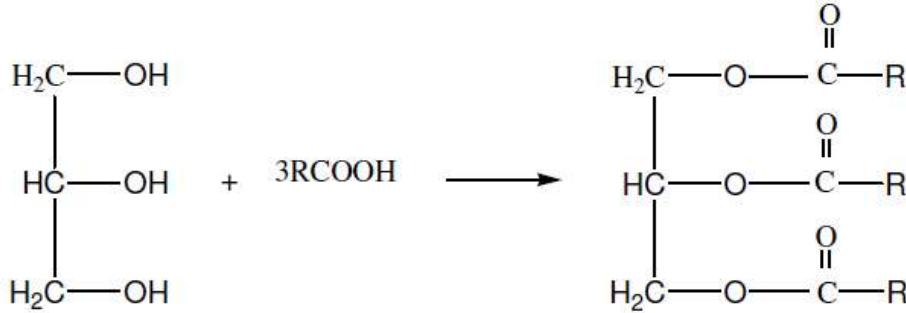
BÖLÜM 3

BİTKİSEL YAĞLAR

Yağ oda sıcaklığında yüksek vizkoziteye sahip, yüksek miktarda karbon ve hidrojen içeren, ana bileşeni trigliserit olan suyla karışmayan ancak diğer yağlarla kolayca karışabilen maddelerdir.

Bu bileşikler kloroform, eter gibi organik çözücülerde çözünürler.

Yağlar cinslerine göre çeşitli yağ asitlerini değişik miktarlarda trigliseridleri halinde içerirler. Trigliseritler yapay olarak elde edilebilir. Genel trigliserit sentezi şekilde gösterilmiştir:



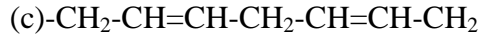
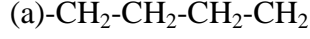
Şekil 3.1 Trigliserit Sentezi

Soya yağı trigliseritleri ağırlıklı olarak %7 alfa-linolenik asit (C-18:3); %51 linoleik asit (C-18:2) ve %23 oleik asit (C-18:1) doymamış yağ asitlerini içermektedir. Aynı zamanda doymuş yağ asitleri olarak %4 stearik asit ve %10 palmitik asit de bulunmaktadır.

Özet olarak; 100 gram soya yağı 16 g doymuş yağ asidi, 23 g tekli doymamış yağ asidi ve 58 g çoklu doymamış yağ asidi içermektedir.

3.1 YAĞ ASİTLERİ

Yağ asitleri trigliserid molekülünün en büyük kısmını oluşturdıklarından bir yağın kimyasal ve fiziksel özellikleri, büyük ölçüde bünyesinde içerdiği yağ asitlerinin özelliklerine bağlıdır. Her bir asidin bir diğerinden farkı, zincirdeki karbon atom sayısı ve eğer mevcutsa, karbon atomları arasındaki çift bağların yeri ve sayısıdır.



Şekil 3.2 Yağ asidi zincir çeşitleri; doymuş (a), doymamış (b), tekli (c) ve konjüğe (d)

Bazı yağlar doymuş bazıları da doymamıştır, doymuş yağlarda hiç çift bağ yokken doymamış yağlarda en az bir tane doymamış çift bağ vardır.

3.1.1 Doymuş yağ asitleri

Doymuş yağ asitlerinin zincirlerinde çift bağlar veya başka fonksiyonel gruplar bulunmaz. "Doymuş" terimi hidrojenle ilişkili olarak kullanılır, karboksilik asit [-COOH] grubundaki karbon dışındaki diğer karbonların olabildiğince çok hidrojenle bağ kurmuş olduğu anlamını taşır.

Bazı doymuş yağ asitleri:

- Bütirik: CH₃(CH₂)₂COOH
- Laurik: (dodekanoik asit): CH₃(CH₂)₁₀COOH
- Miristik: (tetradekanoik asit): CH₃(CH₂)₁₂COOH
- Palmitik: (hekzadekanoik asit): CH₃(CH₂)₁₄COOH
- Stearik: (oktadekanoik asit): CH₃(CH₂)₁₆COOH
- Araşidik: (eikozanoik asit): CH₃(CH₂)₁₈COOH

3.1.2 Doymamış yağ asitleri

Doymamış yağ asitleri benzer şekillidir, ancak zincir üzerinde bir veya daha fazla alken grubu vardır. Bir alken grubunda, bir "-CH₂-CH₂-" bağ yerine "-CH=CH-", yani birbirine çift bağla bağlanmış iki karbon vardır.

Bir alken grubunun iki yanında ona bağlı olan karbon atomları ya *cis* ya da *trans* konumda olabilir.

Cis

Cis konumda bu iki komşu karbon, çift bağın aynı tarafındadırlar. Çift bağla birbirine bağlı atomlar bu bağın eksenini etrafında dönemediklerinden, *cis* izomeri durumunda yağ asidinin zinciri bu noktada bükük olur ve zincirin hareket serbestliği azalır. Bir zincirde ne kadar çok *cis* konumlu çift bağ olursa zincirin esnekliği o derece azalır. Çok sayıda *cis* bağı olan yağ asitlerinin en serbestçe hareket edebildikleri bir ortamda bile oldukça eğri bir biçimleri olur. Örneğin, bir tane çift bağlı oleik asitte bir "köşe" bulunur; linolenik asit, iki çift bağıyla, belirgin bir eğriliğe sahiptir; alfa-linolenik asit ise üç *cis* bağından dolayı çengel görünümlü olmayı tercih eder. Hareket serbestliği olmayan ortamlarda, örneğin yağ asitleri lipit zarında fosfolipitlerin parçası iken veya yağ damlacıklarındaki trigliseritlerin parçası iken, *cis* bağları yağ asitlerinin sıkı istiflenmelerine engel olur, bu da lipit zarının veya yağ damlasının ergime sıcaklığını azaltır.

Trans

Trans konumda çift bağlı karbonlara komşu iki karbon çift bağın karşı taraflarında yer alırlar. Bu yüzden zincir fazla eğilmez ve bu tür yağ asitlerinin şekilleri doymuş yağ asitlerine benzerler.

Doğada bulunan çoğu doymamış yağ asidinde her bir çift bağın ardından 3n' sayıda karbon atomu vardır ve bu çift bağlar *cis* konumludur. *Trans* konumlu yağ asitlerinin hemen hepsi yapaydırlar.

Bazı doymamış yağ asitleri:

- Alfa-linolenik asit: CH₃CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH
- Linoleik asit: CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH

- Araşidonik
asit: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
- Oleik asit: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Doymamış yağ asitlerinin şekilleri arasındaki farklar, ayrıca doymuş ve doymamışlar arasındaki şekil farkları, biyolojik süreçler ve biyolojik yapıların (hücre zarları gibi) özelliklerini belirlemede önemli rol oynarlar.

Yağların modifikasyonu ile poliesterler, poliüretanlar, poliamidler, epoksi reçineleri, poliesteramidler ve polinaftoller oluşturulmaktadır.

Genel olarak az kuruyan ve yarı kuruyan yağlardan ayçiçeği, soya yağı ve keten tohumu yağı gibi yağlar modifiye edilerek poliester yapılır. Biyobozunur poliesterlerin tıbbi aletlerde uygulama alanları vardır.

3.2 SOYA YAĞI

Soya yağı linoleik ve linolenik isimli, mutlaka alınması gereken iki adet çok önemli yağ asidini içerir. Bu nedenlerle, sağlıklı bir yaşam ve dengeli beslenme için oldukça gereklidir.

Dünyada yağlı tohumlar üretiminin yaklaşık yarısını soya oluşturur. Soya yağı gıda endüstrisi dışında, biyodizel, mürekkep, plastikleştirici, kreyon, boya ve mum yapımında da kullanılır.

Soya yağı % 4-11 linolenik, % 44-62 linoleik asit içeriği ile linolenik grubu yağlar arasında yer almaktadır. Ayrıca soya yağı yapısında yaklaşık olarak % 0.4 miristik asit, % 7-14 palmitik asit, % <0.5 palmitoleik asit, % 1.4-5.5 stearik asit ve % 19-30 oleik asit içerir (Kılıç 2002).

Soya yağının toplam doymuş yağ asidi içeriği ise % 9-20 arasında değişmektedir.

* Palmitik asit (C16:0)	10.65
* Stearik asit (C18:0)	4.57
* Oleik asit (C18:1)	23.48
* Linoleik asit (C18:2)	52.79
* Linolenik asit (C18:3)	5.70

Şekil 3.3 Soya yağı içerisinde bulunan yağ asitlerinin % değerleri

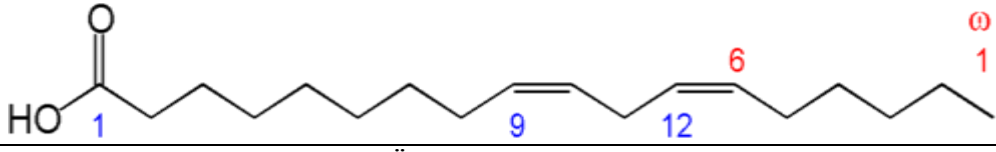
3.2.1 Soya Yağında Bulunan Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri

Esansiyel Yağ Asitleri

İnsan vücudu, iki tanesi hariç, ihtiyaç duyduğu bütün yağ asitlerini kendi oluşturabilir. Oluşturamadığı, linoleik asit ve alfa-linolenik asit, bitki ve balık yağlarında bol miktarda bulunurlar. Vücutta yapılmadıkları ve besin yoluyla alınmaları gerektiğinden gerekli (veya esansiyel) yağ asitleri olarak adlandırılırlar. Gerekli yağ asitleri prostaglandin adlı hormonumsu bileşiklerin oluşumunda kullanılırlar.

3.2.1.1 Linoleik Asit

Omega-6 yağ asitlerindendir. Oda sıcaklığında renksiz bir sıvıdır. Kimyasal olarak linoleik asit, yapısında 2 adet cis formunda çiftli bağ içeren 18 karbonlu bir karboksilik asit türevidir.

IUPAC Adı	cis, cis-9,12-oktadekadienoik asit
	
Özellikleri	
Molekül Formülü	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Mol Ağırlığı	280.45 g/mol
Yoğunluk	0.9 g/cm ³
Erime Noktası	-5 °C
Kaynama Noktası	365°C

Şekil 3.4 Linoleik Asit

3.2.1.2 Linolenik Asit

α ve γ şeklinde birbirlerinin izomeri olan 2 farklı formları vardır. α -Linolenik Asit omega-3, γ -Linolenik Asit omega-6 yağ asitlerindendir.

- α -Linolenik Asit

Kimyasal olarak α -Linolenik asit, yapısında 3 adet cis formunda çiftli bağ içeren 18 karbonlu bir karboksilik asit türevidir.

IUPAC Adı	cis,cis,cis-9,12,15-oktadekatrienoik asit
Molekül Formülü	$C_{18}H_{30}O_2$
Mol Ağırlığı	278.43 g/mol

Şekil 3.5 α -Linolenik Asit

3.2.1.3 Oleik Asit

Omega-9 yağ asitlerindendir. Çeşitli hayvansal ve bitkisel kaynaklardan elde edilebilen tekli doymamış bağ içeren 18 karbonlu bir karboksilik asit türevidir.

IUPAC Adı	(9Z)-oktadek-9-enoik asit
Molekül Formülü	$C_{18}H_{34}O_2$
Mol Ağırlığı	282.4614 g/mol
Yoğunluk	0.9 g/cm ³
Erime Noktası	13-14 °C
Kaynama Noktası	360 °C

Şekil 3.6 Oleik Asit

Bazı yağlar bir yüzey üzerinde yayılıp hava temasında bırakılırsa sertleşir. Bu tür yağlara kuruyan yağlar denir. Kuruyan yağların ortak özelliği moleküllerinde fazla sayıda çift bağ içermeleridir. Bu yağların çift bağları konjuge veya izole durumda olabilir.

Yağların sertleşmesine yağların otooksidasyonu denir. Yağların sertleşmesi radikalik bir polimerizasyon olup polimerizasyonda oluşan ilk ürün kararsız bir hidroperoksittir.

Kuruyan yağlara haşhaş, ceviz, ayçiçeği; yarı kuruyan yağlara pamuk, mısır, hardal yağı örnek verilebilir. Bu yağlar boyamalarda, yüzey kaplamalarında, baskı mürekkebinde kullanılır. Zeytin, hint, koko yağları iyot indeksleri çok düşük olduğundan dolayı kuruma özelliği göstermezler.

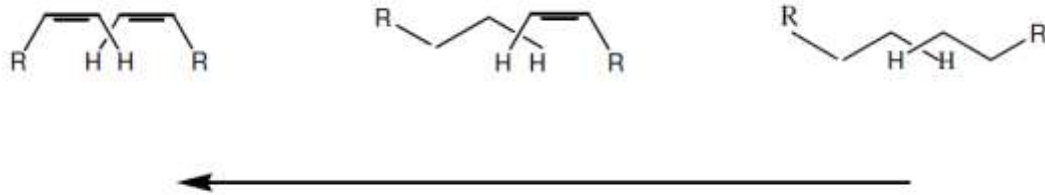
3.3 DOYMAMIŞ YAĞLARDA MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

Doymamış yağlarla aşağıda belirtilen modifikasyon şekilleri uygulanarak istenilen özelliklerde malzemeler elde edilebilir:

1. Peroksitlerle çift bağların epoksidasyonu
2. Stiren ve divinil benzen karışımıyla polimerleşme
3. Maleik anhidrit reaksiyonları
4. Metatez reaksiyonları
5. Otooksidasyon

3.3.1 Yağların Otooksidasyonu

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

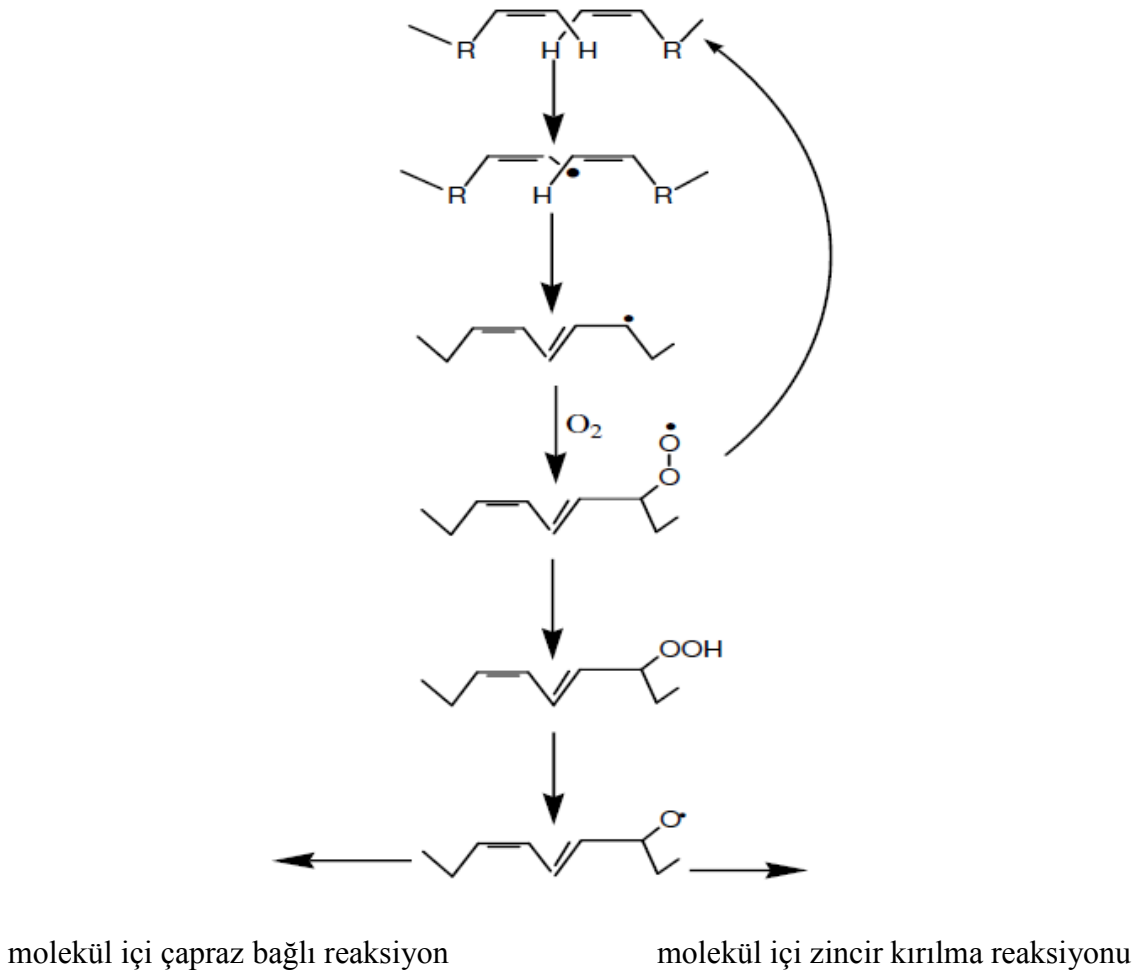


Şekil 3.7 Yağ asidi ve esterlerin otooksidasyon açısından reaktiviteleri (Haward et al. 1967).

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

3.3.2 Otooksidasyon Mekanizması

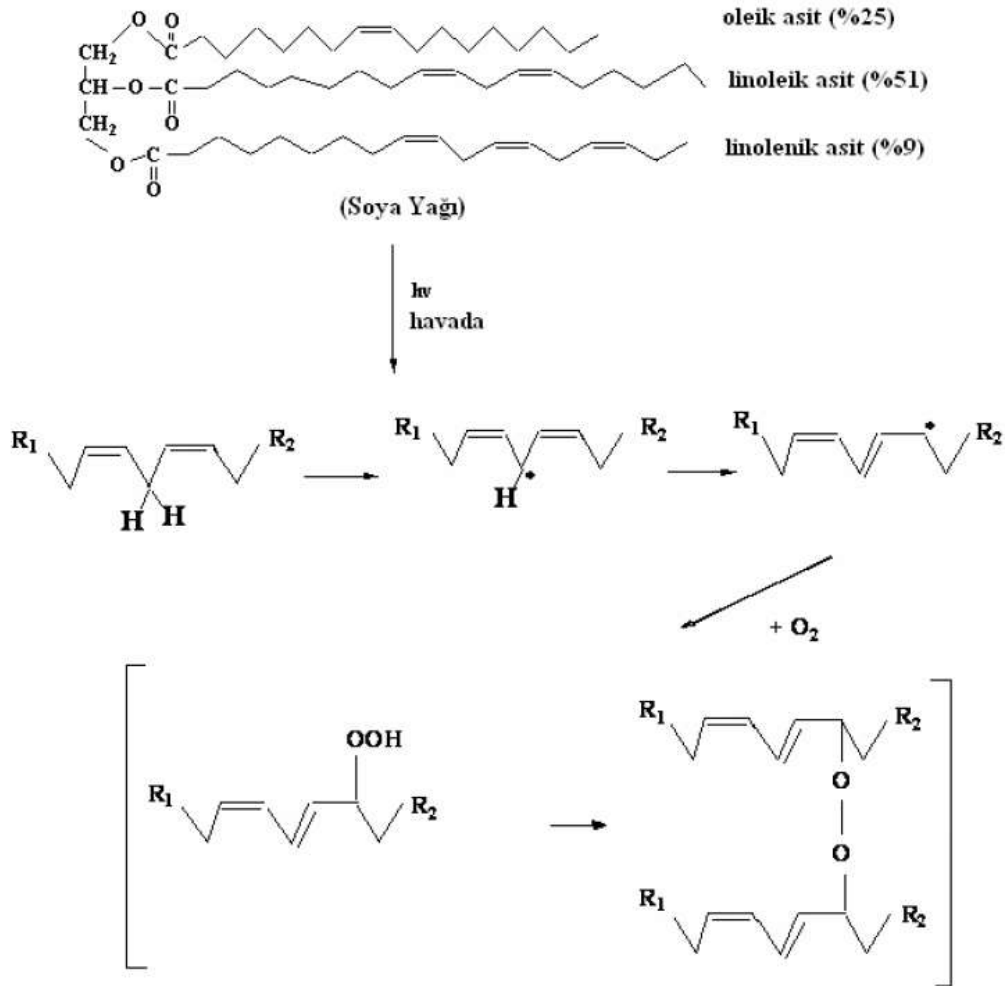
Otooksidasyon mekanizması başlama, büyüme ve sonlanma şeklinde olur. Başlama basamağında, allil metil grubu içeren doymamış yağ asitinden hidrojen ayrılmasıyla başlar. Büyüme basamağında, serbest radikal oksijenle reaksiyona girerek peroksi radikalleri oluşturur (ROO \cdot). Bu reaksiyon sonlanma oluncaya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



Şekil 3.8 Otooksidasyon mekanizması (Nawar et al. 1996).

Bizim laboratuvarlarımızda kuruyan yağların otooksidasyonu yöntemiyle çapraz bağlı ve çözünen yağ polimerler elde edildi. Otooksidasyon esnasında havanın oksijeni ile kuruyan

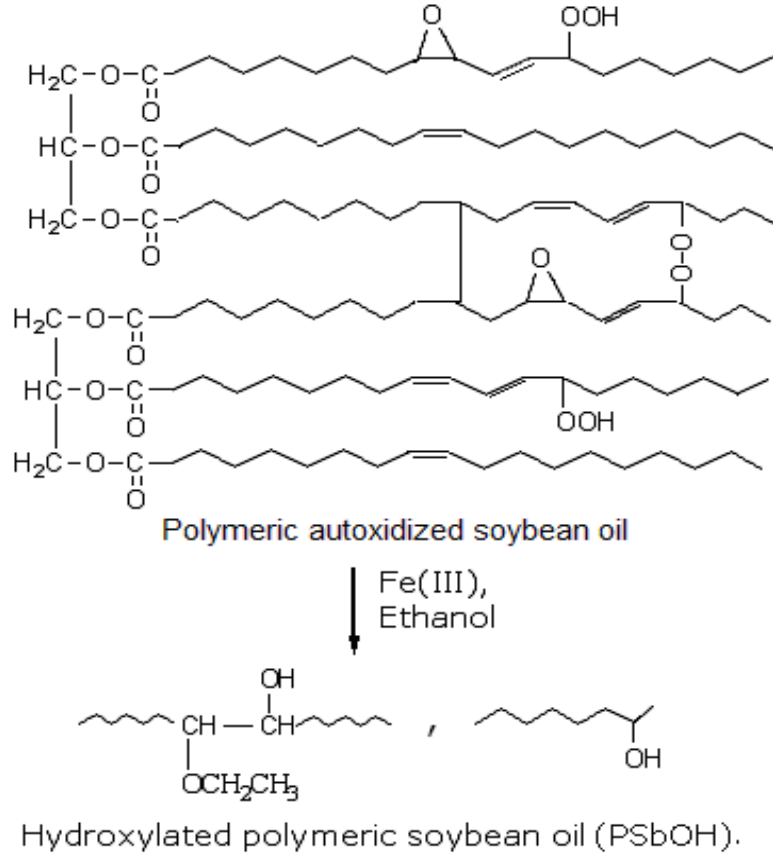
yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit ve epoksitler oluştu (Çakmaklı et al. 2005) (Şekil 3.9). Doğal biyobozunur polimerler elde etmek için otooksidasyon sadece havanın oksijeni ile yapıldı.



Şekil 3.9 Otooksidasyon esnasında havanın oksijeni ile kuruyan yağların çift bağları açılarak hidroperoksit, peroksit ve epoksit oluşması (Çakmaklı et al. 2005).

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

Bu çalışmada otooksidasyon yoluyla elde edilen polimerik yağların peroksit gruplarının redoks olarak serbest radikal polimerizasyonun da kullanılmasının yanında mevcut epoksit grupların değerlendirilmesi amacıyla yeni bir yöntem uygulanmıştır. Epoksit grupların Fe(III) tuzlarıyla açılma reaksiyonlarının sonucunda hidroksil gruplarına dönüştürülmesi (Gash et al. 2000-2003, Falk et al. 2004) gerçekleştirilmiş ve biyobozunur özelliğe sahip yeni seri kopolimer elde edilmiştir.



Şekil 3.10 Polimerik soya yağının hidroksillenmesi

BÖLÜM 4

KOPOLİMERLER

4.1. BLOK KOPOLİMERLER

İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi ile blok kopolimer yapısı oluşur. Blok kopolimerlerin ana zincirlerinde farklı monomerlerden oluşan homopolimerik bloklar yer alır. Doğal blok kopolimerlerle karşılaşmamıştır. Sentetik blok kopolimerler çeşitli polimerizasyon yöntemleriyle hazırlanabilir.

Plurronics, Spandex ve Hytrel gibi ticari blok kopolimerlerde üretilmektedir.

4.2. GRAFT (AŞI) KOPOLİMERLER

Graft kopolimerlerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının (aşılama noktaları) sayısı az ya da çok olabilir. Aşı kopolimerlerin özellikleri, genelde, homopolimerlerinin özellikleri arasına düşer. Aşı kopolimerler çok değişik yollardan sentezlenebilir.

Dallanmış yapılarından dolayı genellikle proses için avantajlı olan düşük erime vizkozitesine sahiptirler. Graft kopolimerler yapısal olarak çeşitlilik (ana zincir uzunluğu, bileşim, yan dal uzunlukları vb.) gösterebildikleri için birçok farklı özellik gösterebilecek potansiyele sahip oldukları düşünülmektedir (Miller. P.J. et al 2001).

İyi faz ayrımları sergilediklerinden dolayı termoplastik elastomerlerin eldesinde kullanılırlar. Ayrıca günümüzde kullanılan uygulama alanlarına örnekler verecek olursak; graft kopolimerler karbon nanotüplerde, ilaç salınım sistemlerinde, çeşitli sensörlerin hazırlanmasında, doku mühendisliği vb. alanları söyleyebiliriz. Pamuk, nişasta, jelatin, selüloz ve jüt gibi doğal polimerler üzerine de yoğun aşılama çalışmaları yapılmıştır.

4.3. AMFİFİLİK KOPOLİMERLER

Amfifilik kopolimerler hidrofobik ve hidrofilik polimerlerden ibaret hem polar hem non-polar fazlara ilgi duyan kopolimerlerdir (Riess 2003, Berda et al. 2007). Birbiriyle uyuşmayan bloklardan oluşan bu kopolimerlerin amfifilik tabiatı onlara seçimli çözücülerde çok farklı özellikler kazandırır. Kütle yapısı içinde olduğu gibi aynı zamanda yüzeyde de mikrofaz ayrımına sebep olurlar.

Seçimli ortam varlığında, çözücü içinde veya yüzeylerde, kendi içlerinde düzenlenmeleri, bir bloka göre çözücü ortamında diğer blok çökeceğinden dolayı koloidal dağılım halini alır ve böylece miseller şeklinde yığılımlara, mikroemülsiyonlara ve absorplanmış polimer tabakalarının oluşmasına sebep olurlar. Miselin ortasında çökmüş blok, dış çeperde çözünen bloklar saçılmış halde bulunurlar (Carrot et al. 1997).

Tarak şeklinde amfifilik graft kopolimerler genel olarak başlıca ana zincir üzerindeki bir aktif merkezden polimerizasyon gerçekleştirilerek (grafting from) veya büyüyen bir zincir ana zincir üzerine atak yaptırılarak (grafting to) ya da bir makromonomer yanında bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilir (Wesslen et al. 1989, Bo et al. 1992).

Amfifilik kopolimerler çok geniş bir bileşim aralığı, morfolojileri ve sahip oldukları özelliklerinden dolayı literatürde dikkate değer bir ilgi odağı olmaya devam etmektedir. Amfifilik polimerlerin sentezi anyonik polimerizasyon, RAFT, ATRP ve CLICK reaksiyonları (Gacal et al. 2005) ile zincir boyu iyi belirlenmiş olarak gerçekleştirilmektedir.

Misel oluşumları nedeniyle amfifilik kopolimerler özellikle boya endüstrisinde lateks olarak, yüzey örtücü ve yapıştırıcı olarak; biyoteknolojide ilaçların kaplanması ve yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadırlar (Gitsov et al. 1992, Lande et al. 2007, Wesslen et al. 1989, Wesslen et al. 1992, Knauss et al. 1997).

Dış uyarılara cevap veren akıllı polimerler endüstri ve tıp alanında özellikle kontrollü ilaç salınımında büyük oranda ilgi çekicidir ve geniş bir uygulama alanına sahiptir.

BÖLÜM 5

POLİMER JELLER

Polimer zincirlerinin kovalent, iyonik, hidrojen ve bunun gibi bağlarla birbirlerine bağlanmasına çapraz bağlanma denir. Çapraz bağlı polimerlerde zincirler birbirlerine güçlü kovalent bağla bağlandıklarından çözücülerde çözünmezler. Çapraz bağlı polimerler uygun bir çözücüde bekletildiğinde şişme özelliği gösterirler. Şişebilen çapraz bağlı polimerler jel olarak tanımlanır (Rabek 1980).

5.1. UYARIYA DUYARLI JELLER

Uyarıya cevap veren jeller üzerindeki araştırmaların çoğu sıcaklık veya pH'daki küçük değişimlere cevap veren hidrojeller üzerinde yoğunlaşmıştır. Bununla beraber; iyonik kuvvet, çözücü, basınç, ışık hassasiyeti, elektrik-manyetik alandaki değişimlere cevap veren jeller ve glukoz gibi kimyasallara duyarlı jellerle çalışılmaktadır (Dagani 1997).

Jellerin uyarıya duyarlı özellikte olması (sıcaklık, pH gibi değişimlere cevap vermesi) onların sensörler, ilaç salınım sistemleri, robotik cihazlar, moleküler ayırma sistemleri ve oyuncaklar gibi pek çok alanda kullanılmalarına olanak sağlar.

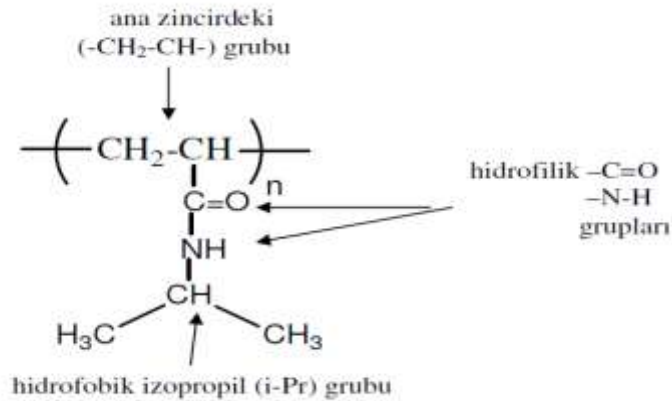
5.1.1. Sıcaklığa Duyarlı Jeller

Polimer jel sıcaklık gibi bir dış uyarana karşı bir davranış değişikliği gösterirse bu tür polimerlere sıcaklığa duyarlı polimer jeller denir. Bu tür jellerin mikro yapılarında, dış uyarıya maruz kaldıklarında tersinir bir değişim gözlenmektedir (Galaev 1994). Bu tersinir değişim yavaş yavaş olabildiği gibi, ani bir değişim şeklinde de gözlenebilmektedir. Bu olay termodinamik olarak hacimsel faz geçişi olarak adlandırılır. Dış uyarının sıcaklık olmasıyla bu geçişin gerçekleştiği sıcaklık ise hacimsel faz geçişi sıcaklığı veya alt kritik çözelti sıcaklığı "lower critical solution temperature" (LCST) olarak adlandırılmaktadır.

Bir polimer jelde, faz geçişi polimer şebekesinin genişlemesine yol açan itme kuvveti ve şebekenin büzülmesine neden olan çekim kuvveti arasındaki dengenin değişmesinden kaynaklanmaktadır. İtme kuvveti iyonizasyon nedeniyle oluşurken; çekim kuvveti ise hidrofobik etkileşim olup, polimerin yapısı itibariyle Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır (Petrovic et al. 2000).

5.1.2 PNIPAM'ın Homo ve Kopolimerleri

1968 de Heskins ve Guillet'in PNIPAM'ın sıcaklığa duyarlı polimer olduğunu rapor etmesinden sonra bu alanda çalışmalar hızla arttı. Bu tür polimerlerin büyük ilgi görmesinin nedeni sulu ortamdaki sıcaklığa bağlı davranışlarıdır. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü azalmaktadır ve bu durum alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) adı verilen bir sıcaklıkta, hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya keskin bir geçiş ile sonlanmaktadır. Bu geçişin gerçekleştiği sıcaklık yaklaşık 32 °C bulunmuştur (Heskins and Guillet 1968, Hirokawa and Tanaka 1984, Schild and Tirrell 1990, Feil et al. 1993, Chen and Hoffman 1995). PNIPAM'ın yüksek sıcaklıklarda zincirler arasındaki hidrofobik etkileşimleri artarak yapısında bağlı tuttuğu suyu bırakır. Hidrofobik yapıya neden olan PNIPAM'ın alkil grupları ve ana zincirdeki $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ gruplarıdır. Doğrusal PNIPAM kopolimer zincirleri LCST değerinin altındaki bir sıcaklıkta su içinde uzamış halde bulunur. Bunun nedeni, çevredeki su molekülleri ile kopolimer zincirlerinin amid grupları arasında oluşan hidrojen bağlarıdır. Çözelti sıcaklığı LCST değerinde ve üzerinde kopolimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları kırılır ve yapısında tuttuğu su moleküllerini bırakır. Polimer zincirleri sıcaklık artışıyla çözünür halden çözünmez hale geçiş gösterirler (Bulmus et al. 2001). LCST sıcaklığının altında kopolimer zinciri üzerindeki amid grupları su molekülleri ile hidrojen bağı yapar ve su moleküllerini tutar.



Şekil 5.1 PNIPAM'ın kimyasal yapısı

Farklı tür PNIPAM polimerleri tasarlarken asıl amaç, yapıya hidrofilik / hidrofobik kopolimerler ilave ederek LCST civarında polimere yeni uyarıya cevap özellikleri kazandırmak ve faz geçiş sıcaklığını kontrol etmektir.

PNIPAM'ın çeşitli monomerlerle oluşturduğu blok kopolimerlerin LCST değeri, PNIPAM'ınki ile hemen hemen aynıdır. Bunu aksine PNIPAM'ın hidrofilik monomerlerle oluşturduğu kopolimerlerin LCST değerleri ise PNIPAM'ınkinden yüksek (Petrovic et al. 2000, Hirose and Shibayama 1998), hidrofobik monomerlerle oluşturduğu kopolimerlerininkiler ise düşüktür (Katayama 1992, Makino et al. 2000).

PNIPAM'ın düşük olan su absorpsiyonunu ve mekanik dayanıklılığını arttırmak için, polimer PNIPAM monomeri ve çapraz bağlayıcı dışında, akrilamid (AA) veya akrilik asit (AA) gibi bir üçüncü monomeri de içerebilir (Champ et al. 2001, Xue et al. 2001, Makino et al. 2000). Normal PNIPAM jelinin sıcaklığa cevap verme hızı düşüktür. PNIPAM'ı soğutarak makromoleküler yapının düzgünlüğü artırılarak cevap verme hızı artırılmıştır. Böylece daha hızlı bir su bırakma sağlanmıştır (Zhang and Zhuo 1999).

Hidrofilik amid grupları ile hidrofobik izopropil gruplarını birarada içeren, PNIPAM, 32 °C de alt kritik sıcaklığı gösteren ısıya duyarlı bir polimerdir (Schild 1992, Aseyev et al. 2004, Plamper et al. 2007, Xu et al. 2007, Heng et al. 2005, Çaykara et al. 2006). Bu polimer 32 °C in altında suda çözünür fakat bu sıcaklığın yukarısında çözünmez, çöker. Isıya duyarlı polimerlerin alt kritik sıcaklığını değiştirmek amacıyla kimyasal modifikasyonu ve kopolimerlerinin hazırlanması başlıca araştırma konularındandır ve bu zamana kadar başlıca fosfokolin, poli(D,L-laktat), aljinat, propil akrilik asit, sistamin bisakrilamid, imidazol, arjinin-glisin-aspartik asit, polistiren, polietilen glikol, polipropilen glikol ve polimerik yağ kopolimerleri sentezlenmiştir (Hazer et al. 2008).

Aynı zamanda; sıcaklık ve pH'a aynı anda duyarlı, çözücüye duyarlı, ışığa duyarlı, elektrik alana duyarlı ve biyokimyasal olaylara duyarlı jellerin sentezleri de literatürde belirtilmiştir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL KISIM

6.1 KULLANILAN MADDELER

- 1- **Soya Yağı:** Yemeklik olarak piyasada satılanlardan alınmıştır.
- 2- **Linoleik Asit (%70 wt):** Fluka AG firmasından temin edilmiştir. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 3- **Otksidasyona Uğratılmış Yağ/Yağ Asitleri:** Laboratuarda hazırlanarak kullanılmıştır.
- 4- **N-izopropilakrilamid (NIPAM):** Sigma-Aldrich Co. ürünü olup hekzan üzerinden saflaştırılarak kullanılmıştır.
- 5- **Metanol:** Türk Henkel Kimya Sanayii ve Merck ürünü olup blok kopolimerizasyonunda fraksiyonlu çöktürme prosesinde çöktürücü olarak kullanılmıştır.
- 6- **Tetrahidrofuran (THF):** Merck den satın alınmıştır.CaH₂ üzerinden destillenerek kullanılmıştır.
- 7- **Petrol eteri (40/60):** Riedel de Haen firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 8- **Dietileter (C₂H₅OC₂H₅):** Merck firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

- 9- **Hekzan:** Riedel de Haen firmasından temin edilmiştir. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 10- **Kloroform (CHCl₃):** Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 11- **Tetrabütülamonyumhidrojensülfat [(CH₃CH₂CH₂CH₂)₄N(HSO₄)] (TBAHS):** Fluka A.G. den alınmış. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 12- **Nitrik Asit (HNO₃) % 65:** Merck firmasından temin edilmiştir. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 13- **Serik amonyum nitrat, Ce(NH₄)₂(NO₃)₆, (CAN):** Fluka A.G. den alınmış ve 105 °C de 1 saat kurutulduktan sonra kullanılmıştır.
- 14- **Etanol (C₂H₅OH) :** Merck firmasından temin edilmiş ve firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 15- **Sodyum Sülfat:** Merck firmasından temin edilmiştir. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 16- **Kalsiyum hidrür (CaH₂):** Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

6.2 KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada sentezlenen maddeler bölümümüzde bulunan aletler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen maddelerin karakterizasyonları Fatih Üniversitesi NMR Laboratuvarı, ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve bölümümüzde bulunan cihazlarla yapılmıştır. Analizlerin ve sentezlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

6.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR)

¹H NMR spektrumları Bruker Ultra Shield 400 Mhz spektrometre cihazı ile çözücü olarak CDCl₃, standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak alınmıştır.

6.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Sentezlenen maddelerin infrared spektrumlarının alınmasında JASCO FT/IR–300E model bilgisayar kontrollü FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Polimer örneklerinin spektrumları CHCl₃'de çözülerek KBr diskler arasında ince bir film haline getirilerek alınmıştır.

6.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Elde edilen çözünebilir graft kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları Polymer Laboratories PL-GPC 220 marka Jel Geçirgenlik Kromatografi cihazı ile ölçülmüştür. Cihaz polistiren standartlarında kalibre edilmiş, taşıyıcı sıvı olarak CHCl₃ kullanılmış ve akış hızı 1.0 mL/dk olarak ayarlanmıştır.

6.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Polimerlerin Tg (camsı geçiş sıcaklığı) ve Tm (erime geçiş sıcaklığı)' nı gösteren termogramlar Perkin Elmer Diamond DSC cihazı ile alınmıştır. Ölçümler dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile -60 ile 120 °C arasında azot atmosferinde alınmıştır.

6.2.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen polimerlerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları, 20-600 °C sıcaklık aralığında, N₂ (azot) atmosferinde ve 10 °C/dk ısıtma hızında PERKIN ELMER/Pyris 1 Model termogravimetrik analiz cihazı ile incelenmiştir.

6.2.6 Elementel Analiz

Sentezlenen graft kopolimerdeki % N, % H, % C içerikleri CHNS–932 Model LECO marka elementel analiz cihazıyla bulunmuştur. Her bir graft kopolimerdeki %N miktarından kopolimer zincirinde bulunan % PSB ve % PNIPAm miktarları hesaplanmıştır.

6.2.7 Soğutmalı Vakumlu Kurutucu (Freeze Dryer)

Kolloidal dağılımın çözücüsünü kurutarak ortamdan uzaklaştırmak amacıyla Christ marka Alpha 1-2 LD Plus model soğutmalı vakumlu kurutucu cihazı ve ortam basıncını düşürmek amacıyla da Vacubrand marka RZ 2.5 model pompa kullanılmıştır.

6.2.7.1 Soğutmalı Vakumlu Kurutucu (Freeze Dryer) Çalışma Şeması

-Öncelikli olarak numuneyi koyduktan sonra plastik kapatma haznesinin tam olarak oturduğundan emin olunuz.

-Vakum tıplarının iyice kapalı olduğunu kontrol ediniz.

-Kenetlenmenin tam olarak gerçekleşebilmesi için periyodik aralıklarla plastik kapatma haznesinin uç kısımlarının yağlanması gerekir.

-Dışarıdan hava giriş-çıkışının sağlandığı kısmın kapalı olması gerekmektedir (kapatmak için saat yönünde çeviriyoruz).



-Pompa ve cihazı açma-kapama düğmelerine ayrı ayrı basarak çalıştırırız.



cihaz açma-kapama düğmesi



pompa açma-kapama düğmesi

-Ekranda görüntü çıkar.

-İngilizce dilini seçerek ilerleriz (next dememiz gerek).

Sırası ile; ---LDplus Control System

---Softkeys

---Values Window

---Softkey-Mode

---Softkey-Menu

---Process&Equipment Info

---F D Process kısımlarına next diyerek ilerliyoruz



---Tutorial Finished kısmında (ok) tuşuna basmamız gerekiyor.



Daha sonra ekranda



Mode tuşuna basarız.

Daha sonra ;



-Freezing

-Warm up Vacuum Pump

-Main Drying

yazan kısımda (**kurutma işlemi uygulayacağımız numuneyi cihaza koymadan önce belli bir süre buzlukta bekleterek dondurma işlemini yaptığımız için**) warm up vacuum pump kısmını seçerek işleme başlarız.



Bir müddet sonra sıcaklığın düştüğü gözlenir.

Belli bir süre sonra cihaz main drying (asıl kurutma) e geçirilir. Sonrasında da kurutma yapılacağı süre kadar cihaz ve pompa çalışır vaziyette bırakılır.

!!! Olabilecek elektrik kesintisi ihtimaline karşılık çalışır vaziyette bıraktığımız cihazı periyodik olarak kontrol etmek gerekir.

- Kapatma işlemi yaparken;
- Önce pompayı düğmesinden kapatırız.
- Cihazı aç-kapa düğmesinden kapatırız.
- Cihazın diğer tarafında bulunan havaya açma kısmını çevirerek sistemi havaya açarız.

6.2.8 Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı ve Kontakt Termometre

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

6.2.9 Vakumlu Etüv

Sentezlenen polimerler, 100 mbar' a kadar düşük basınçlara inebilen Nüve marka EV 018 model bir vakum etüvünde, sıcaklıkla bozunan ürünler için oda sıcaklığında, diğerleri için 30 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Basıncı 100 mbar' a düşürmek için Vacubrand marka RZ 2.5 model vakum pompası kullanılmıştır.

6.2.10 Terazı

Maksimum 220 g tartım yapabilen, 0.0001 g hassasiyette Precisa marka X3220A model terazı kullanılmıştır.

6.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

6.3.1. Soya Yağı / Yağ Asitlerinin Otoksidasyonu

Belirli miktarlarda soya yağı, linoleik asit, linolenik asit, oleik asit petri kabına dökülmüştür ve oda sıcaklığında belli sürelerde güneş ışığına maruz bırakılarak otoksidasyona uğratılmıştır.

6.3.2. Fe³⁺ Katalizörlü Epoksit Reaksiyonları

Genel olarak Fe³⁺ katalizörlü epoksit reaksiyonlarında epoksıde yağ veya yağ asitlerinden, katalizörden ve etanolden belirli oranlarda alınarak karıştırılmıştır ve 2 gün bekletilmiştir.

6.3.3. Demirli Polimerik Yağ Peroksitlerinin Saflaştırılması

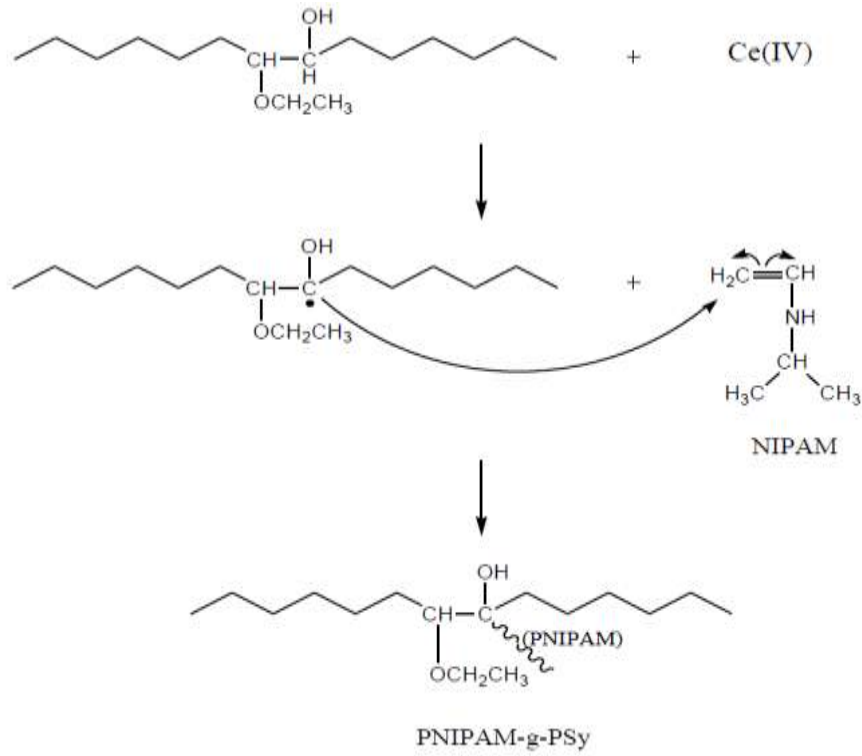
Genel olarak saflaştırma işleminde çözme-çöktürme işlemi uygulandı, örnekler tetrahidrofuranda çözümlü suyun içinde çöktürülmüştür. Suyun içinde çöken polimerik yağ vakum altında 1 gün kurutulmuştur.

6.3.4. Ce(IV)-Soya Yağı Redoks Sistemi ile Graft Kopolimer Sentezi

Belirli miktarda polimerik soya yağı, CAN (Seryum amonyum nitrat) çözeltisi ve N-izopropilakrilamit (NIPAM) deney tüpüne konuldu. Yaklaşık olarak 10 mg tetrabütülamonyumhidrojensülfat (TBAHS) polimerik soya yağının N-izopropilakrilamit (NIPAM)' ın sulu reaksiyon ortamındaki çözünürlüklerini artırmak için eklendi.

Reaksiyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için homojen reaksiyon karışımından yaklaşık 3 dakika argon gazı geçirildi. Deney tüpünün ağzı kapatılarak 40 °C sabit sıcaklıktaki su

banyosuna yerleştirildi. Reaksiyon ortamı polimerizasyon süresince karıştırıldı. Polimerizasyon süresinin bitiminde, reaksiyon karışımı metanolde çöktürüldü, ürün vakum altında kurutulduktan sonra saflaştırmak için kloroformda çözülüp tekrar metanolde çöktürüldü. Saf kopolimerler dekantasyon ve süzme yöntemleri ile toplandı ve vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutuldu.



Şekil 6.1 PNIPAM-g-PSy graft kopolimerinin sentezi

6.3.5. Ce(IV)-Yağ Asitleri Redoks Sistemi ile NIPAM ın Graft Kopolimerizasyonu

Belli miktarda çeşitli polimerik yağ asitleri alınarak NIPAM ile kopolimerizasyon işlemi soya yağı için uygulanan prosedür aynen takip edilerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Yapıları ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ürünlerin termal analizleri de DSC ve TGA ile incelenmiştir.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Soya yağı otooksidasyon yoluyla polimerik soya peroksit makrobaşlatıcısına dönüştürüldü. Bunun için belirli çaplarda petri kaplarına belirli miktarlarda soya yağı konularak düz bir yüzey üzerinde belirli sürelerde oda sıcaklığında güneş ışığına maruz bırakıldı. Hava oksijeni soya yağındaki doymamış yağ asitleri ile etkileşerek serbest radikal polimerizasyonu üzerinden polimerik soya oluşumuna yol açtı. Zamanla polimerleşen soya peroksit makrobaşlatıcının molekül ağırlıkları değişimi incelenerek otooksidasyon kinetiği takip edildi.

Çizelge 7.1-7.8 incelendiği zaman 9, 16 ve 25 gün sonunda düzgün bir molekül ağırlığı artışı gözlenirken çoğunlukla 37. günün sonunda molekül ağırlığının birdenbire düştüğü görülmektedir. Bu durum yüzeyden iç kısımlara doğru güneş ışığının ve hava oksijeninin difüzyonunun değişken oluşu sebebiyle belki açıklanabilir. Ancak çizelge 7.3 de 0.5 mm kalınlığındaki soya tabakasının zamanla molekül ağırlığı sayı ortalaması değerlerinin düzenli bir artış gösterdiği de gözlenmektedir.

Çizelge 7.1 2 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (21 g soya, petri kabı çapı (Ø) =16 cm)

Run No	Soya Yağı Kalınlığı (mm)	Bekleme Süresi (gün)	Mn	Mw	PDI
Sy-21	2	9	52593	83836	1.59
Sy-21	2	16	34581	60731	1.76
Sy-21	2	25	76822	189382	2.47
Sy-21	2	37	39014	74920	1.92

Çizelge 7.2 2.1 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (22 g soya, petri kabı çapı (Ø) =16 cm)

Run No	Soya Yağı Kalınlığı (mm)	Bekleme Süresi (gün)	Mn	Mw	PDI
Sy-22	2.1	9	52300	81695	1.56
Sy-22	2.1	16	92344	181791	1.97
Sy-22	2.1	25	68492	195940	2.86
Sy-22	2.1	37	23974	41380	1.73

Çizelge 7.3 0.5 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (3.4 g soya, petri kabı çapı (Ø) =10 cm)

Run No	Soya Yağı Kalınlığı (mm)	Bekleme Süresi (gün)	Mn	Mw	PDI
84	0.5	9	17218	29844	1.73
92	0.5	16	26828	48060	1.79
100	0.5	25	58548	308186	5.26
108	0.5	37	119892	191800	1.60

Çizelge 7.4 0.7 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (5.1 g soya, petri kabı çapı (Ø) =10 cm)

Run No	Soya Yağı Kalınlığı (mm)	Bekleme Süresi (gün)	Mn	Mw	PDI
85	0.7	9	16301	29280	1.79
93	0.7	16	45739	82513	1.80
101	0.7	25	29395	141174	4.80
109	0.7	37	199002	378959	1.90

Çizelge 7.5 1 mm kalınlığındaki soya yağının otooksidasyon süresince molekül ağırlığının değişimi (7.6 g soya, petri kabı çapı (Ø) =10 cm)

Run No	Soya Yağı Kalınlığı (mm)	Bekleme Süresi (gün)	Mn	Mw	PDI
86	1	9	41247	74896	1.82
94	1	16	18102	33441	1.85
102	1	25	92197	184209	2.00
110	1	37	32262	57383	1.78

Çizelge 7.6 1.2 mm kalınlığındaki soya yağıının otooksidasyon süresince moleköl ağırlığıının değişimi (8.4 g soya, petri kabı apı (Ø) =10 cm)

Run No	Soya Yağı Kalınlığı (mm)	Bekleme Süresi (gün)	Mn	Mw	PDI
87	1.2	9	7181	10239	1.43
95	1.2	16	19814	35540	1.79
103	1.2	25	41738	72416	1.73
111	1.2	37	940	1447	1.54

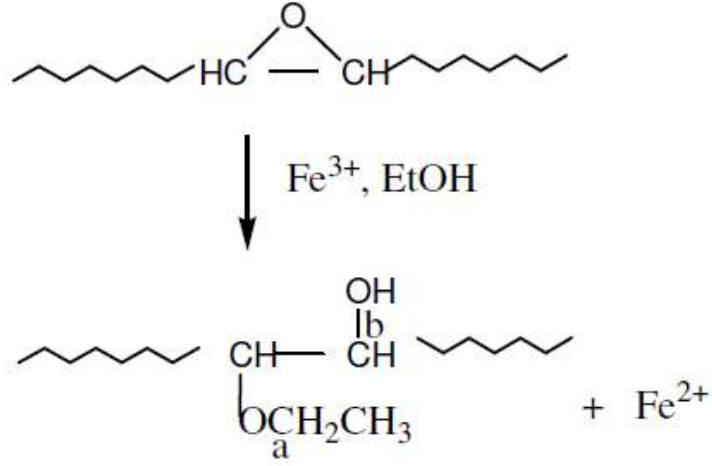
Çizelge 7.7 1.4 mm kalınlığındaki soya yağıının otooksidasyon süresince moleköl ağırlığıının değişimi (10.0 g soya, petri kabı apı (Ø) =10 cm)

Run No	Soya Yağı Kalınlığı (mm)	Bekleme Süresi (gün)	Mn	Mw	PDI
88	1.4	9	3738	6227	1.67
96	1.4	16	9468	17926	1.89
104	1.4	25	68168	140057	2.05
112	1.4	37	3834	6553	1.71

Çizelge 7.8 1.8 mm kalınlığındaki soya yağıının otooksidasyon süresince moleköl ağırlığıının değişimi (13.0 g soya, petri kabı apı (Ø) =10 cm)

Run No	Soya Yağı Kalınlığı (mm)	Bekleme Süresi (gün)	Mn	Mw	PDI
89	1.8	9	2220	3837	1.73
97	1.8	16	7873	12745	1.62
105	1.8	25	28203	49886	1.77
113	1.8	37	25623	44516	1.74

Doymamış bitkisel yağların hava oksijeni ile oksidasyona uğratılarak peroksit, hidroperoksit ve epoksit grupları üzerinden polimerizasyonu gerçekleştirilebilir. Okside olmuş polimerik soya yağı (PSy-ox) bir serbest radikal polimerizasyon makrobaşlatıcısı olarak vinil monomerlerinin polimerizasyonu gerçekleştirilebilir (Hazer 2001). PSy-ox un etil alkol çözeltisi içinde bir Fe (III) tuzu ile reaksiyonu oksitlenmiş grupların hidrosil gruplarına dönmesine yol açar (Hazer 2008, Keleş 2009).



Şekil 7.1 Yağlarda / Yağ asitlerinde epoksit açılması

Bu çalışmada, bu yolla elde edilen hidroksillenmiş soya yağı polimeri (PSy-OH) ve çeşitli yağ asitlerinin hidroksil grupları Ce (IV) tuzları varlığında (Arslan 1999) N-izopropilakrilamidin (NIPAM) polimerizasyonunda kullanılarak PNIPAM-g-PSy, PNIPAM-g-PLina, PNIPAM-g-PLnlna ve PNIPAM-g-Pole graft kopolimerleri sentezlendi. Elde edilen graft kopolimerlerin spektroskopik, termal ve fizikokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Çizelge 7.9 Hidroksillenmiş polimerik soya yağı ile NIPAM ın 40 °C de 12 saat süreyle polimerleşme koşulları ve sonuçları

Run No	PSy-OH (g)	NIPAM (g)	(HNO ₃) mol/L	Ce +4 mol/L (ml)	Polimer Verimi	
					(g)	(wt %)
ft-PSyN-1	1.00	0.25	3	0.05 (3 ml)	0.28	22.4
st-PSyN-1	1.00	0.25	3	0.05 (3 ml)	0.41	33
tt-PSyN-1	1.00	0.25	3	0.05 (3 ml)	0.53	42
ft-PSyN-2	1.00	0.50	3	0.05 (3 ml)	0.78	52
st-PSyN-2	1.00	0.50	3	0.05 (3 ml)	0.67	45
tt-PSyN-2	1.00	0.50	3	0.05 (3 ml)	0.78	52
ft-PSyN-3	1.00	1.00	3	0.05 (3 ml)	1.47	73.5
st-PSyN-3	1.00	1.00	3	0.05 (3 ml)	1.51	76
tt-PSyN-3	1.00	1.00	3	0.05 (3 ml)	1.42	71
ft-PSyN-4	1.00	2.00	3	0.05 (3 ml)	2.52	84
st-PSyN-4	0.50	1.00	3	0.05 (3 ml)	1.19	79
tt-PSyN-4	0.50	1.00	3	0.05 (3 ml)	1.14	76
ft-PSyN-5	1.00	5.00	3	0.05 (3 ml)	1.05	17.5
st-PSyN-5	0.50	2.50	3	0.05 (3 ml)	2.40	80
tt-PSyN-5	0.50	2.50	3	0.05 (3 ml)	2.56	85
tt-PSyN-6	2.00	0.25	3	0.05 (3 ml)	1.52	67

7. 1 BLOK KOPOLİMERLERDE NIPAM BLOKLARININ % MİKTARI

PNIPAM kopolimerleri tamamen sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir.

Kopolimerlerdeki azot(N) içeriği NIPAM'ın başlangıçta konan miktarı azaldıkça azalmaktadır. PNIPAM bloklarındaki azotun elementel analizinden aşağıdaki eşitlik kullanılarak graft kopolimerdeki NIPAM miktarı bulunabilir.

$$\text{NIPAM, mol\%} = (\text{N}/\text{No}) \times 100$$

N, elementel analizle belirlenen graft kopolimerdeki azotun ağırlıkça yüzdesi (%) ve No ise saf PNIPAM azot içeriğinin ağırlıkça yüzdesi (%)’dir. PSy-g-PNIPAM graft kopolimerin PSy içeriği aşağıda verilen benzer eşitlikle bulunabilir.

$$\text{PSy, mol\%} = 100 - \text{NIPAM, mol\%}$$

Çizelge 7.10 Soya yağı – PNIPAM kopolimerlerindeki PNIPAM bloklarının miktarı (İkinci Deneme)

Numune Adı	PSy-OH +NIPAM (g)	% N	% NIPAM
St-PSyN-1	1.00 + 0.25	10.69	86.21
St-PSyN-2	1.00 + 0.50	9.05	72.98
St-PSyN-3	1.00 + 1.00	11.05	89.11
St-PSyN-4	0.50 + 1.00	10.99	88.63
St-PSyN-5	0.50 + 2.50	10.64	85.81

Çizelge 7.11 Soya yağı – PNIPAM kopolimerlerindeki PNIPAM bloklarının miktarı (Üçüncü Deneme)

Numune Adı	PSyOH + NIPAM (g)	% N	% NIPAM
tt-PSyN-1	1.00 + 0.25	6.05	48.79
tt-PSyN-2	1.00 + 0.50	6.86	55.32
tt-PSyN-3	1.00 + 1.00	6.07	48.95
tt-PSyN-4	0.50 + 1.00	6.47	52.18
tt-PSyN-5	0.50 + 2.50	10.00	80.65
tt-PSyN-6	2.00 + 0.25	5.12	41.29
tt-PSyN-7	0.50 + 3.00	10.44	84.19

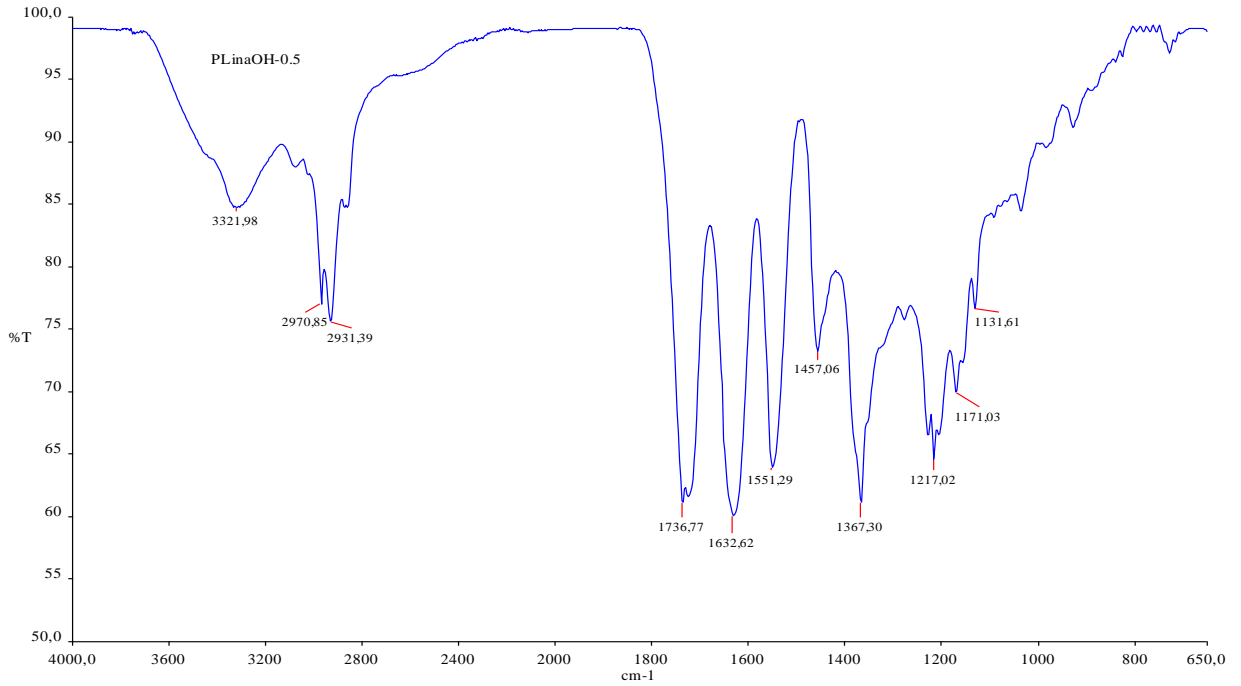
Çizelge 7.12 Hidroksillenmiş doymamış yağ asidi polimerleri – NIPAM graft kopolimerlerinde PNIPAM miktarları

Run No	PLina (g)	PLln (g)	Pole (g)	NIPAM (g)	Polymer Yield (g)	NIPAM (%)	Mn	Mw	PDI	
PLinaOH-0.5	0.50	-	-	0.50	0.79	79	61.69	857	1433	1.67
PLinaOH-3	3.00	-	-	3.00	2.84	81	76.13	738	1042	1.41
PLlnOH-0.5	-	0.50	-	0.50	0.87	87	58.55	988	2361	2.39
PLlnOH-3	-	3.00	-	3.00	3.24	93	76.13	983	1822	1.85
PoleOH-0.5	-	-	0.50	0.50	0.76	76	57.82	904	1372	1.52
PoleOH-3	-	-	3.00	3.00	2.99	85	77.58	719	932	1.30

7.2 FT-IR ANALİZ SONUÇLARI

FT-IR analizi sonucunda PNIPAM-g-yağ asidi kopolimerleri 3320 cm^{-1} dalga boyunda hidroksil grubuna ait karakteristik pik yayvan şekilde gözlenmiştir. Ayrıca 1640 cm^{-1} dalga boyunda (-NH) yapısına ait pik, 1740 cm^{-1} dalga boyunda karbonil (C=O) piki ve 1170 cm^{-1} dalga boyunda da karbon oksijen bağı gösteren pik gözlenmiştir. Örnek olarak PNIPAM-g-PLina graft kopolimerinin FT-IR spektrumu şekil 7.2 de gösterilmiştir.

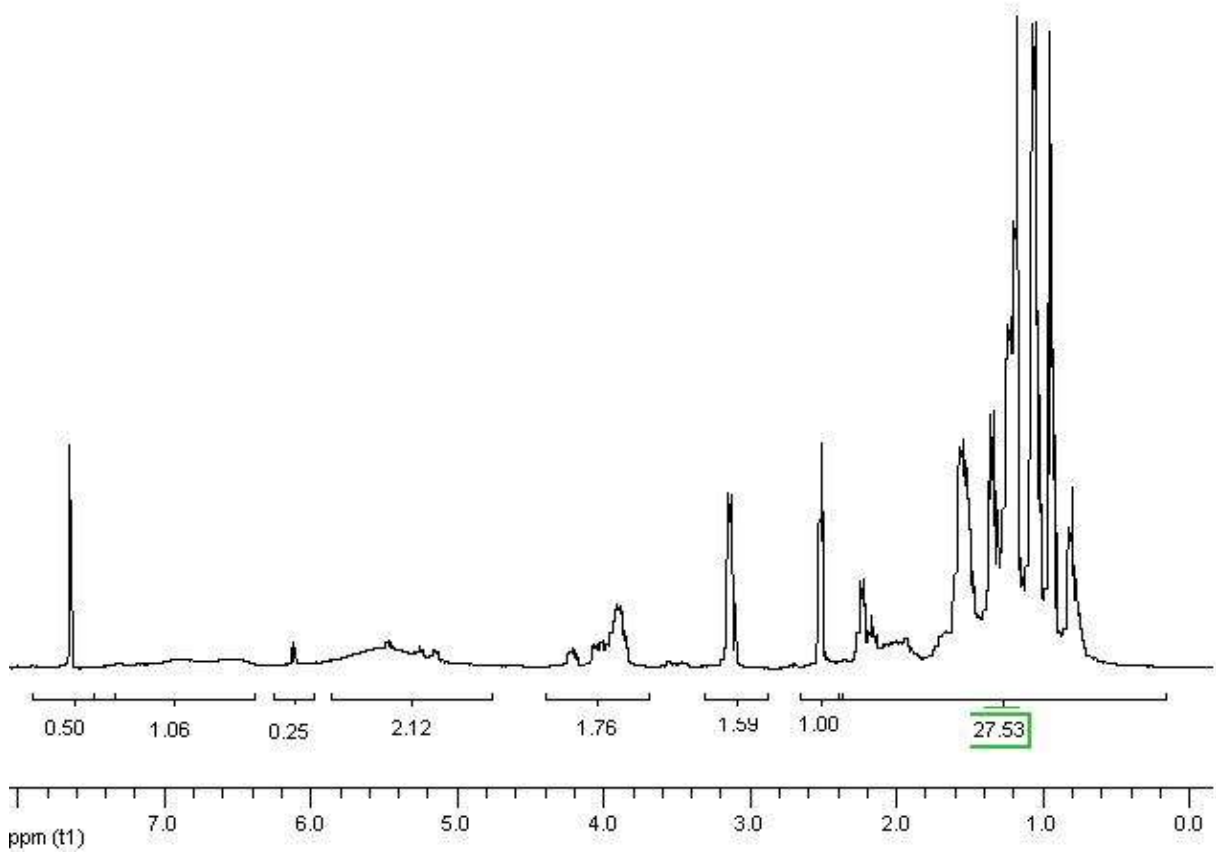
Elde edilen polimerik yağ/yağ asitlerine ait FT-IR spektrumları Ek Açıklamalar B, ^1H NMR spektrumları Ek Açıklamalar A da sunulmaktadır.



Şekil 7.2 PNIPAM-g-PLina graft kopolimerine ait FT-IR spektrumu (PLinaOH-0.5)

7.3 ^1H NMR ANALİZ SONUÇLARI

^1H NMR analizinde 5.4-6.2 ppm aralığında yağ asidi makroperoksitlerinin vinil protonlarına ait pikler, 2.5 ppm de (-CH₂COOH) grubuna ait pik ve 3.8-4.2 ppm aralığında da (-CN-NH-) grubuna ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 7.3 Soya yağının ¼ ü oranında NIPAM içeren polimerin ^1H NMR spektrumu (st-PSyN-1, çizelge 7.9)

7.4 ISIYA DUYARLI ÖZELLİKLERİ

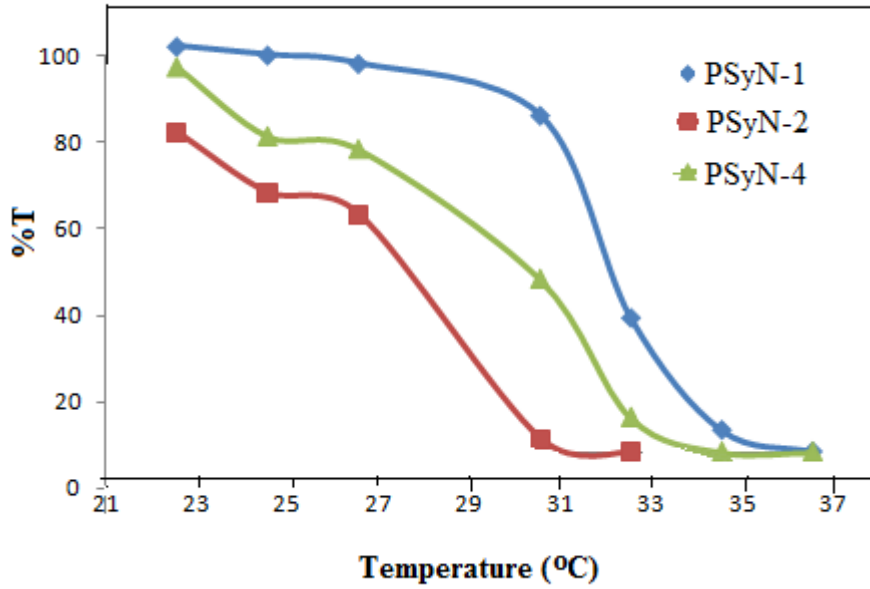
Saf PNIPAM ın alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) adı verilen bir sıcaklıkta sıcaklık artışına bağlı olarak azalan çözünürlüğü sonlanmaktadır. Bu değer yaklaşık 32 °C olarak belirlenmiştir.

PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerinin sulu ortamdaki sıcaklığa bağlı davranışları da görünür bölgedeki 400-500-600 nm dalga boylarında absorbans değerlerinin ölçümü ile incelendi.

Kopolimer içerisinde soya polimer miktarının artışıyla alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) 32 °C nin altında 29 °C civarında gözlenmektedir. Şekil 7.4 de alt kritik çözelti sıcaklığını veren eğriler görülmektedir. PSyN-1 e ait alt kritik sıcaklığının 30 °C civarında oluşu dikkate değerdir.Çünkü hidrofobik yapı (soya yağı) bu polimerde en düşüktür.

Çizelge 7.13 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin sıcaklık-absorbans değerleri (1:st-PSyN-1, 2:st-PSyN-2, 4:st-PSyN-4)

Run No	(Nm)	23 °C	25 °C	27 °C	29 °C	31 °C	33 °C
1	400	0.006	0.034	0.041	0.103	0.102	0.498
	500	0.024	0.038	0.042	0.050	0.105	0.335
	600	0.012	0.027	0.024	0.032	0.083	0.213
2	400	0.125	0.219	0.225	0.238	1.413	---
	500	0.102	0.195	0.189	0.203	0.888	---
	600	0.062	0.150	0.147	0.155	0.541	---
4	400	0.046	0.135	0.150	0.182	0.399	1.083
	500	0.062	0.145	0.155	0.170	0.300	0.736
	600	0.031	0.113	0.116	0.128	0.224	0.490

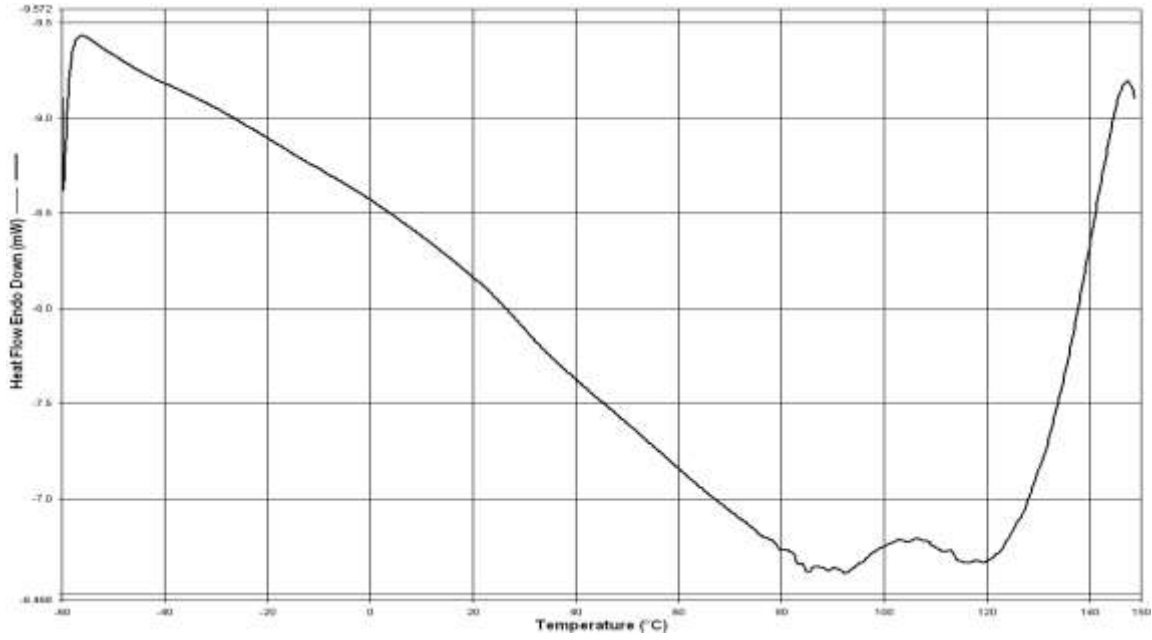


Şekil 7.4 PNIPAM-g-PSy graft kopolimerlerinin geçirgenliklerinin sıcaklığa bağlılığı (400 nm)(PsbN-1:st-PSyN-1, PsbN-2:st-PSyN-2, PsbN-4:st-PSyN-4)

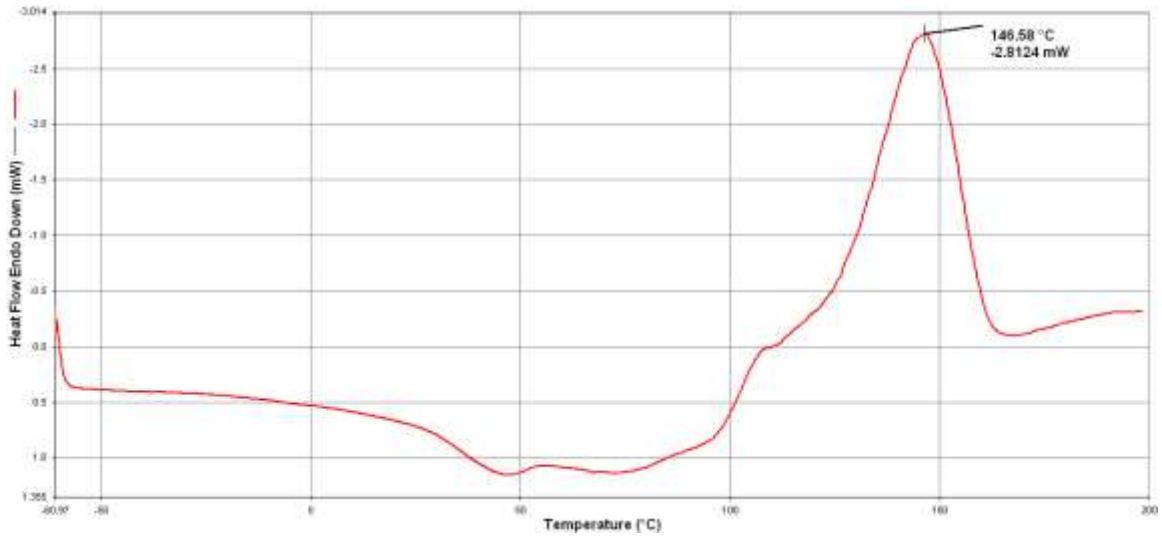
7.5 KOPOLİMERLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİ

Kopolimerlerin termal analizleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile yapıldı.

20 °C ile 80 °C aralığında genel olarak camsı geçiş sıcaklığı gözlemlendiği diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) spektrumlarından anlaşılmaktadır (Şekil 7.5, 7.6).



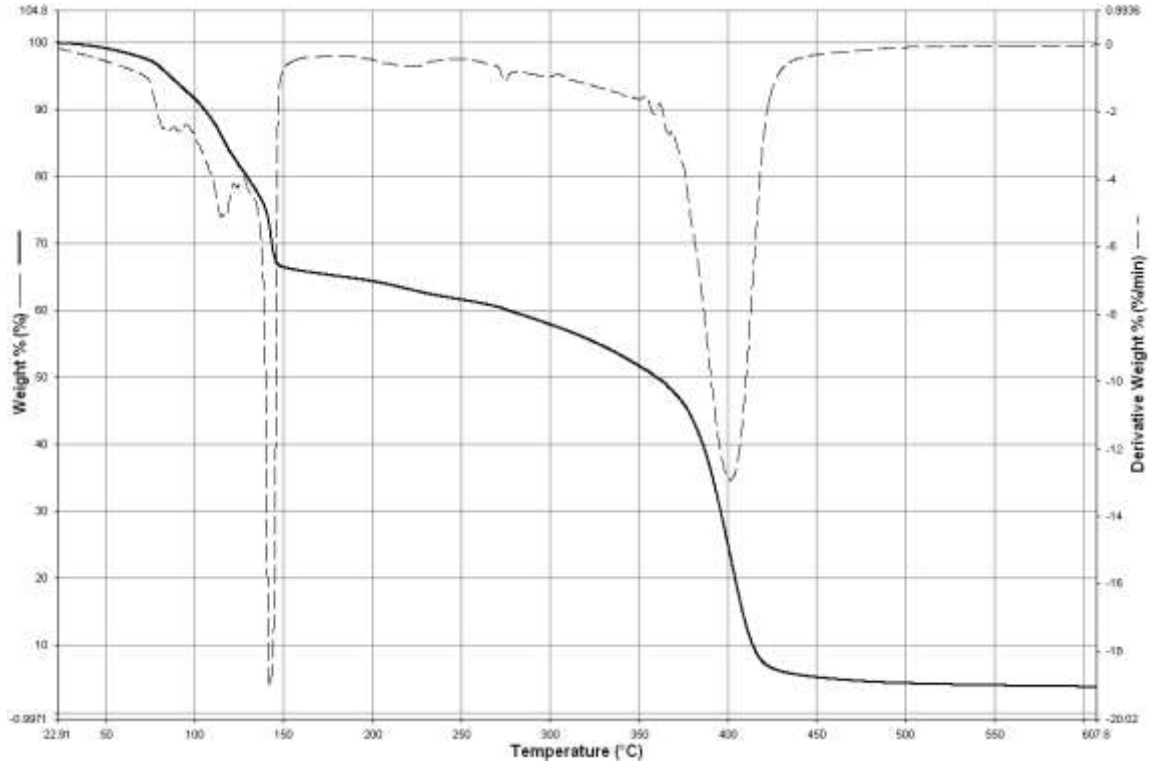
Şekil 7.5 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (ft-PSyN-1, çizelge 7.9)



Şekil 7.6 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (ft-PSyN-4, çizelge 7.9)

Saf PNIPAM ın camsı geçiş sıcaklığının yaklaşık 130 °C olduğu göz önüne alındığında bu kopolimerlerde daha düşük sıcaklıklarda camsı geçiş sıcaklığının gözlenmesi soya polimerinin plastikleştirici etkisinden kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir (Allı 2008).

Termogravimetrik analizlerde de havasız ortamda blok kopolimer 600 °C ye kadar ısıtılarak ağırlık kayıpları gözlemlendi. Tipik bir termogravimetrik analiz (TGA) spektrumu şekil D-2 de görülmektedir.



Şekil 7.7 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (ft-PSyN-2, çizelge 7.9)

Termogravimetrik analiz (TGA) eğrilerinde genellikle 150 °C ve 400 °C civarında iki değişik bozunma sıcaklığı gözlenmektedir. Düşük bozunma sıcaklıklarının soya bloklarının bozunması, yüksek bozunma sıcaklıklarının da PNIPAM bloklarının bozunması şeklinde olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak, hidroksillenmiş soya yağı başlatıcı olarak kullanılarak PNIPAM ın serbest radikal redoks polimerizasyonu gerçekleştirilerek soya yağı-PNIPAM dallanmış graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Fizikokimyasal, spektrometrik ve termal karakterizasyonla bu yapılar aydınlatılmıştır.

KAYNAKLAR

- Ashby R D, Foglia T A, Solaiman D K Y, Liu C K, Nunez A and Eggink G** (2000) Viscoelastic properties of linseed oil-based medium chain length poly(hydroxyalkanoate) films: effects of epoxidation and curing. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 27, pp. 355-361.
- Bamford C H and Jenkins A D** (1955) Termination reaction in vinyl polymerization *Nature*, 176: 78.
- Bernaerts K V, Willet N, Camp W V, Jerome R and Du Prez F E** (2006) pH- Responsive diblock copolymers prepared by the dual initiator strategy. *Macromolecules*, 39: 3760-3769.
- Bouer R S** (1979) Epoxy Resin Chemistry, *Advances in Chemistry Series 114 American Chemical Society*.
- Brister E H, Johnson T, King C L, and Thames C** (2000) In Speciality Monomers and Polymers ;Havelka, K.O., McCormik, C.L., Eds; Oxford University Press, pp. 159-169.
- Can E, Küseföglu S, and Wool R P** (2000) Thermosetting Liquid Molding Resins Form Renewable Resources. I. Synthesis and Polymerization of Soy Oil Monoglyceride Maleates *Journal Of Applied Polymer Science*, pp. 69-77.
- Capek I and Akashi M J M S** (1993) On the kinetics of free radical. polymerization of macromonomers. *Rev. Macromol.Chem.Phys.*, Vol.C33: 369.
- Champ S, Xue W, Huglin M B** (2001) A novel semi-automated apparatus to concentrate aqueous polymer solutions with a thermosensitive hydrogel. *Polymer*, 42 (15):6439-6445.
- Chee C K, Rimmer S, Soutar I and Swanson L** (2001) Manipulating the thermoresponsive behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide). In: Stimuli-responsive water soluble and amphiphilic polymers. *ACS Symposium Series*, 780: 223–237.
- Chen G and Hoffman A S** (1995) Temperature-induced phase transition behaviors of random vs. graft copolymers of *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid. *Nature*, 373: 49.
- Chen J, Soucek M D, Simonsick W and Celikay R W** (2002) Synthesis and Photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil. *Polymer*, Vol. 43, pp. 5379-5389.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin Ö, Açıkgöz S And Can M** (2007) Polymeric Linoleic acid-Polyolefin Conjugates: Cell Adhesion and biocompatibility. *J Amer Oil Chem Soc*, Vol. 84, pp. 73–81.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin Ö and Cömert F B** (2005) Synthesis and Characterization of Polymeric Soybean Oil-g-Methyl Methacrylate (and n-butyl Methacrylate) Graft Copolymers: Biocompatibility and Bacterial Adhesion. *iomacromolecules*, Vol. 6, pp. 1750-1758.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin Ö, Kizgut S, Köksal M and Menciloğlu Y** (2004), Synthesis and Characterization of Polymeric Linseed Oil Grafted Methyl Methacrylate or Styrene. *Macromolecular Bioscience*, Vol. 4, pp. 649-655.
- Çakmaklı B, Hazer B, Yagcı Y** (1991) Polymerization of acrylamide by the redox system cerium(IV) with poly (ethylene glycol) with azo groups. *Eur.Polym.J.*, 27: 101-103.
- Erbil C, Gökçeören A T and Polat Y O** (2007) N-Isopropylacrylamide-acrylamide Copolymers Initiated by Ceric Ammonium Nitrate in Water. *Polymer Int.*, Vol. 56, pp. 547-556.
- Falk B and Crivello J V** (2005) Synthesis and modification of Epoxy and Hydroxy functional microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, pp. 1574-1585.
- Feil H, Bae Y H, Feijen J and Kim S W** (1993) Effect of comonomer hydrophilicity and ionization on the lower critical solution temperature of N-isopropylacrylamide copolymers. *Macromolecules*, 26: 2496-2500.
- Ganachaud F, Balic R, Monteiro M J and Gilbert R G** (2000) Propagation rate coefficient of poly(N-isopropylacrylamide) in water below its lower critical solution temperature. *Macromolecules*, 33(23): 8589-8596.
- Gehrke S H** (1993) Synthesis, equilibrium swelling, kinetics, permeability and applications of environmentally responsive gels. *Adv.Polym.Sci.*, 110: 81-144.
- Gregorio J R, Luca de M A, Gerbase A E and Brasil M C** (2007) Organic-Inorganic Hybrid Films Based on Hydroxylated Soybean Oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, Vol. 84, pp.289-295.
- Güner F S, Yagcı Y and Erciyes A T** (2006) Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym.Sci.*, 31:633-670.
- Güner F S, Erciyes A T, Kabasakal O S and Yagcı Y** (1998) New aspects on the modification of triglyceride oils. *Recent Res. In Oil Chem*, Vol. 2, pp 31-51.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hales M, Barner-Kowollik C, Davis T P and Stenzel M H** (2004) Shell-cross-linked vesicles synthesized from block copolymers of poly(D,L-lactide) and poly(*N*-isopropylacrylamide) as thermoresponsive nanocontainers. *Langmuir*, 20: 10809-10817.
- Hay D N T, Rickert P G, Seifert S and Firestone M A** (2004) Thermoresponsive nanostructures by self-assembly of a poly(*N*-isopropylacrylamide)-lipid conjugate. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (8): 2290-2291.
- Hawker C J, Frechet J M J, Grubbs R B and Dao J** (1995) Preparation of hyperbranched and star polymers by a "living", self-condensing free radical polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (43): 10763-10764.
- Hazer B, Çakmaklı B, Tekin İ Ö and Cömert F B** (2005) Synthesis and Characterization of Polymeric Soybean Oil-g-Methyl Methacrylate (and n-Butyl Methacrylate) Graft Copolymers: Biocompatibility and Bacterial Adhesion. *Biomacromolecules.*, Vol. 6, pp. 1750-1758.
- Hazer B and Allı A** (2008) Poly(*N*-isopropylacrylamide) Thermoresponsive Cross-Linked Conjugates Containing Polymeric Soybean Oil and/or Polypropylene Glycol
- Hazer B, Arslan H and Eroğlu M S** (2001) Ceric Ion Initiation of Methyl Methacrylate From Poly(Glycidyl Azide)-Diol. *European Polymer Journal.*, Vol. 37, pp. 581-585.
- Hazer B and Arslan H** (1999) Ceric Ion Initiation of Methyl Methacrylate Using Polytetrahydrofuran Diol and Polycaprolactone Diol. *European Polymer Journal.*, Vol. 35, pp. 1451-1455.
- Hazer B** (1985) Multi block copolymers by polymeric initiators via-free radical mechanism. *Agnew.Macromol.Chem.*, 129: 31.
- Hazer B, Çakmak İ and Güner S** (1991) Peroksi ve azo grubu içeren makrobaslatıcılar ile çok bloklu kopolimer sentezi. *Doga-Tr.J. of Chemistry.*, 15: 177-184.
- Hazer B** (1992) New macromonomeric initiators (macroinimers). II.Gelation in the bulk polymerization of styrene with macroinimers. *Makromol. Chem.*, 193: 1081-1086.
- Hazer B** (1995b) Graft copolymers by free radical coupling reactions:1) Pol(methyl methacrylate)-polybutadiene graft copolymers. *Macromol. Reports*, 32 (4): 477-484.
- Hazer B** (1995d) Synthesis of macroazoinimers and their use in vinyl polymerization. *Macromol. Reports*, A32: 889-895.
- Hazer B** (1996) Macromonomeric initiators. *The polymeric Materials Encyclopedia (Ed:J.C.Salamone) CRC Press, Inc. Florida.* 6: 3911-3918.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hazer B** (1997) Macrointermediates for block and graft copolymers. *Handbook of Engineering Polymeric Materials (Ed:N.P. Cheremisinoff) Marcel Dekker, Inc. New York*. Chapter 47: 725-734.
- Hazer B and Savaskan S** (1998) Cross-linked multicomponent copolymers with macromonomer peroxyinitiators (MMPI). *Eur.Polym.J.*, 34: 863-870.
- Hazer B, Demirel S , Borcakli M, Eroglu M S, Cakmak M and Erman B** (2001) Free radical crosslinking of unsaturated bacterial polyester obtained from soybean oily acids. *Polymer Bulletin*, 46: 389-394.
- Hazer B** (2003) Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers. *Biopolymers*, 10 (6):181-208.
- Heitz W, Lattekamp M, Oppenheimer Chr and Anand P S** (1983) Synthesis of block sequences by radical polymerization. *ACS Symp.Ser.*, 212: 337-356.
- Heitz W, Oppenheimer Chr, Anand P S and Qiu X** (1984) The synthesis of block polymers by use of polyazoesters. *Macromol.Chem.*, 6: 47-53.
- Heskins M and Guillet J E** (1968) Solution properties of poly(N-isopropylacrylamide). *J. Macromol. Sci. Chem.*, 2 (8): 1441-1455.
- Hillmyer M A, Robertson M L and Chang Kwanho** (2009) Phase Inversion in Poly(lactide/Soybean Oil Blends Compatibilized by Poly(isoprene-b-lactide) Block Copolymers. *Applied Mat. and Interfaces.*, Vol. 1, No. 10, pp. 2390-2399.
- Hillmyer M A, Robertson M L and Gramlich W M** (2010) Reactive Compatibilization of Poly(L-Lactide) and Conjugated Soybean Oil. *Macromolecules.*, Vol. 43 , pp. 2313-2321.
- Hillmyer M A, Robertson M L, Gramlich W M and Chang K** (2010) Toughening of Poly(lactide with Polymerized Soybean Oil. *Macromolecules.*, Vol.43, pp. 1807-1814.
- Hirotsu S** (1993) Coexistence of phases and the nature of first-order phase transition in poly-N-isopropylacrylamide gels. *Adv. Polym. Sci.*, 110:1-26.
- Howard J A and Ingold K U** (1967) Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. UV. The hydroperoxy radical in chain propagation and termination. *Can. J. Chem.*, Vol. 45, pp. 785-792.
- Kabra B G and Gehrke S H** (1991) Synthesis of fast response, temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) gel. *Polymer Communications*, 32(11): 322-323.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kambayashi Y, Tero-Kubota S, Yamamoto Y, Kato M, Nakano M, Yagi K and Keiki O** (2003) Formation of Superoxide Anion during Ferrous Ion-Included Decomposition of Linoleic Acid Hydroperoxide under Aerobic Conditions. *J. Biochem.*, Vol. 134, pp. 903-909.
- Katayama S** (1992) Chemical condition responsible for thermoswelling or thermoshinking type of volume phase transition in gels: effect of relative amounts of hydrophobic to hydrophilic groups in the side chain. *J.Phys.Cem.*, 96 (13): 5209-5210.
- Keles E and Hazer B** (2009) Synthesis of Segmented Polyurethane Based on Polymeric Soybean Oil Polyol and Poly(Ethylene Glycol). *J. Polym. Environ.*, Vol. 17, pp. 153-158.
- Keri A T, Bill R and Ned A P** (2004) Factors Influencing the Autoxidation of Fatty Acids: Effect of Olefin Geometry of the Nonconjugated Diene. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, pp. 9240-9247.
- Khodaei M M, Salehi P, Zolfigol M A and Zeinoldini S** (2002) Catalytic Alcoholysis and Hydrolysis of Epoxides by Ferric Hydrogensulfate. <http://preprint.chemweb.com/orgchem/01112002>.
- Krishnamurti K, Shilsakar M M and Sivassamban M A** (1989) Water soluble Epoxy Resins Fatty Acid Esters. *Paint Resin*, pp 31-34.
- Kujawa P, Segui F, Shaban S, Diab C, Okada Y, Tanaka F and Winnik F M** (2006) impact of end-group association and main-chain hydration on the thermosensitive properties of hydrophobically modified telechelic poly(N-isopropylacrylamides) in water. *Macromolecules*, 39 (1): 341348.
- Kundu P P and Larock R C** (2005) Novel Conjugated Linseed Oil-Styrene- Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal polymerization. 1. Effect of Monomer Concentration on the Structure and Properties. *Biomacromolecules*, Vol. 6, pp. 797-806.
- Larock R C, Hanson M V and Li F** (2001) Soybean Oil-Divinylbenzene Thermosetting Polymers: Synthesis, Structure, Properties and Their Relationships. *Polymer.*, Vol. 42, pp. 1567-1579.
- LaScala J and Wool R P** (2005). Property analysis of triglyceride based thermosets. *Polymer*, Vol. 46, pp. 61–69.
- Li C, Burma N J, Haq I, Turner C, Armes S P, Castelletto V, Hamley I W and Lewis A L** (2005) Synthesis and characterization of biocompatible, thermoresponsive ABC and ABA triblock copolymer gelators. *Langmuir*, 21 (24): 11026-11033.
- Li F and Larock R C** (2000) Thermosetting Polymers From Cationic Copolymerization of tung oil: synthesis and characterization. *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 78 pp. 1044–1056.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Li F and Larock R C** (2001) New soybean Oil-styrene-divinylbenzene Thermosetting copolymers. III.
- Li F, Hanson M V and Larock R C** (2001) Soybean oil-divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships. *Polymer*, Vol. 42, pp 1567-1579.
- Li F, Perrenoud A and Larock R C** (2001) Thermophysical and mechanical properties of novel Polymers prepared by the cationic copolymerization of fish oils, styrene and divinylbenzene. *Polymer*, Vol. 42, pp. 10133-10145.
- Liu H Y and Zhu X X** (1999) Lower critical solution temperatures of N-substituted acrylamide copolymers in aqueous solutions. *Polymer*, 40 (25): 6985-6990.
- Lutz J-F, Akdemir Ö and Hoth A** (2006) Point by point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: Is the age of poly(NIPAM) over? *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (40): 13046-13047.
- Maeda T, Kanda T, Yonekura Y, Yamamoto K and Aoyagi T** (2006) Hydroxylated poly(Nisopropylacrylamide) as functional thermoresponsive materials. *Biomacromolecules*, 7 (2): 545-549.
- Meier M A R, Schubert U S and Metzger J O** (2007) Plant Oil Renewable Resources as Green Alternatives in Polymer Science. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 36, pp. 1788-1802.
- Muller A H E, Yan D and Wulkow M** (1997) Molecular parameters of hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization. 1. Molecular weight distribution. *Macromolecules*, 30 (23): 7015-7023.
- Nassar E J, Calefi P S, Ciuffi K J, Mello C, Marçal L, Caetano B L, Molina E F, Rocha L A and Lima de M S A** (2008) Thermoanalysis of Soybean Oil Extracted By Two Methods. *Quim. Nova.*, Vol. 31, No 3, pp.527-529.
- Nuopponen M, Ojala J and Tenhu H** (2004) Aggregation behaviour of well defined amphiphilic diblock copolymers with poly(N-isopropylacrylamide) and hydrophobic blocks. *Polymer*, 45 (11): 3643-3650.
- Otake K, Inomata H, Konno M and Saito S** (1990) Thermal-analysis of the volume phase transition with N-Isopropylacrylamide gels. *Macromolecules*, 23(1): 283-289.
- Parker W E, Witnauer L P and Swern D** (1975) Peroxides. IV.2 Aliphatic diperoxides. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (8): 1929-1931.
- Peppas L B ve Peppas N** (2002) Kontrollü salım sistemlerinde kullanılan polimerler. *Kontrollü Salım Sistemleri.*, Editör. Ayla Z. Gürsoy., s. 21-40.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

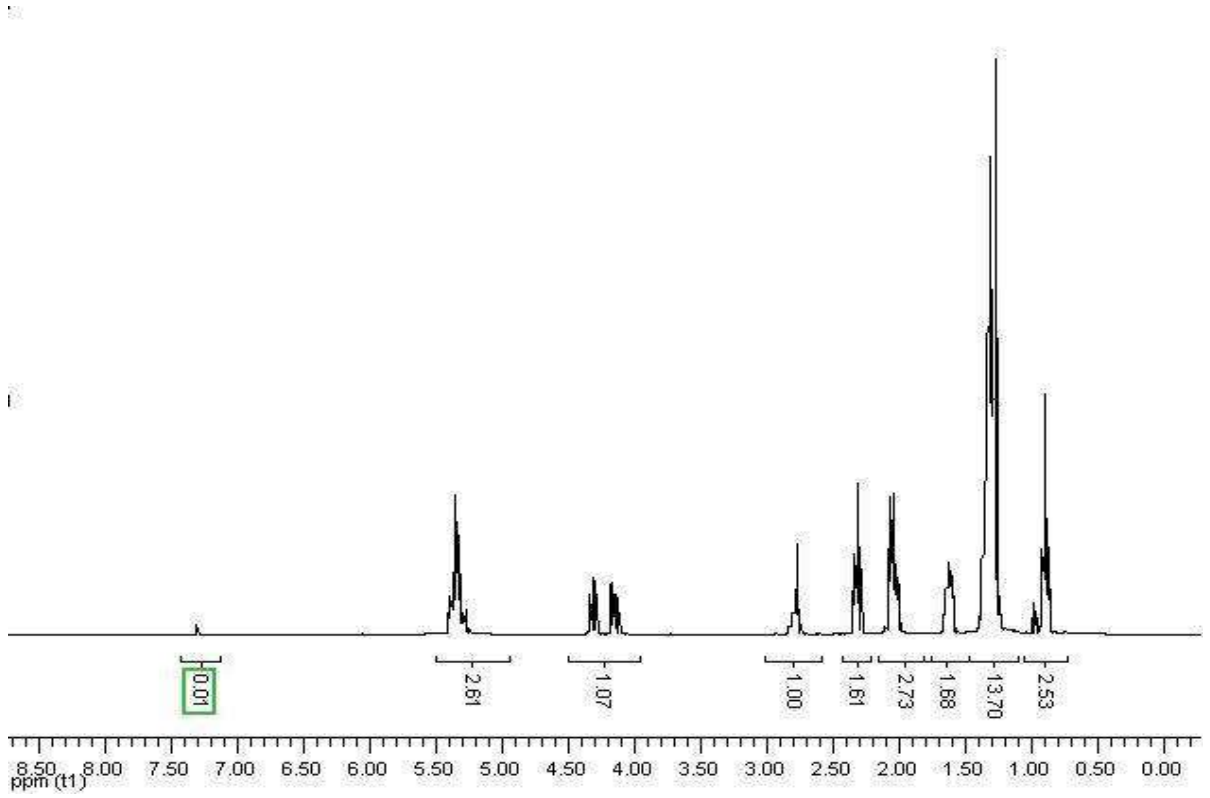
- Percot A, Zhu X X and Lafleur M** (2000) A simple FTIR spectroscopic method for the determination of the lower critical solution temperature of N-isopropylacrylamide copolymers and related hydrogels. *Jour.Polym.Sci. Part-B-Polym.Phys.*, 38(7): 907-915.
- Porter N A, Caldwell S E and Mills K A** (1995) Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids*, Vol. 30(4), pp.277-290.
- Rabek J F** (1980) Experimental methods in polymer chemistry. *John Wiley and Sons, USA*, s:10-14, 54-56, 299-331, 527-542,549-580.
- Ramkisson-Ganorkar C, Gutowska A, Liu F, Baudys M and Kim S W** (1999) Polymer molecular weight alters properties of pH-/temperature-sensitive polymeric beads. *Pharmaceutical Research*, 16: 819-827.
- Ranta D** (2001) Mechanical Properties And Morphology of epoxidized soybean-oilmodified epoxy resin. *Polymer International*, Vol. 50, pp. 179-184.
- Revillon A and Hamaide T** (1982) Macromer copolymerization reactivity ratio determined by GPC analysis. *Polymer Bulletin*, 6: 235.
- Rzaev Z M O, Dinçer S and Piskin E** (2007) Functional copolymers of N-isopropylacrylamide for bioengineering applications. *Prog. Polym. Sci.*, 32(5): 534-595.
- Ringsdorf H, Venzmer J and Winnik F M** (1991) Interaction of hydrophobically-modified poly-N-isopropylacrylamides with model membranes - or playing a molecular accordion. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 30 (3): 315-318.
- Saçak M** (2002) Polimer Kimyası. Ankara Üniversitesi Kitabevi.
- Shibayama M, Mizutani S and Nomura S** (1996) Thermal properties of copolymer gels containing N-isopropylacrylamide. *Macromolecules*, 29(6): 2019-2024.
- Sousa G R, Magalhaes W F, Freitas R F S** (1998) Glass transition and thermal stability of poly(N-isopropylacrylamide) gels and some of their copolymers with acrylamide. *Polym. Degrad. Stab.*, 61: 274-281.
- Tallman K A, Roschek B and Jr Porter N A** Factors Influencing the Autoxidation of Fatty Acids: Effect of Olefin Geometry of the Nonconjugated Diene *Jacs.*, Vol. 126, pp. 9240-9247.
- Tallman K A, Roschek Jr B and Porter N A** (2004) Factors Influencing the autoxidation of fatty acids: Effect of olefin geometry of the nonconjugated diene. *J Am Chem Soc.*, 126 (30): 9240-9247.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

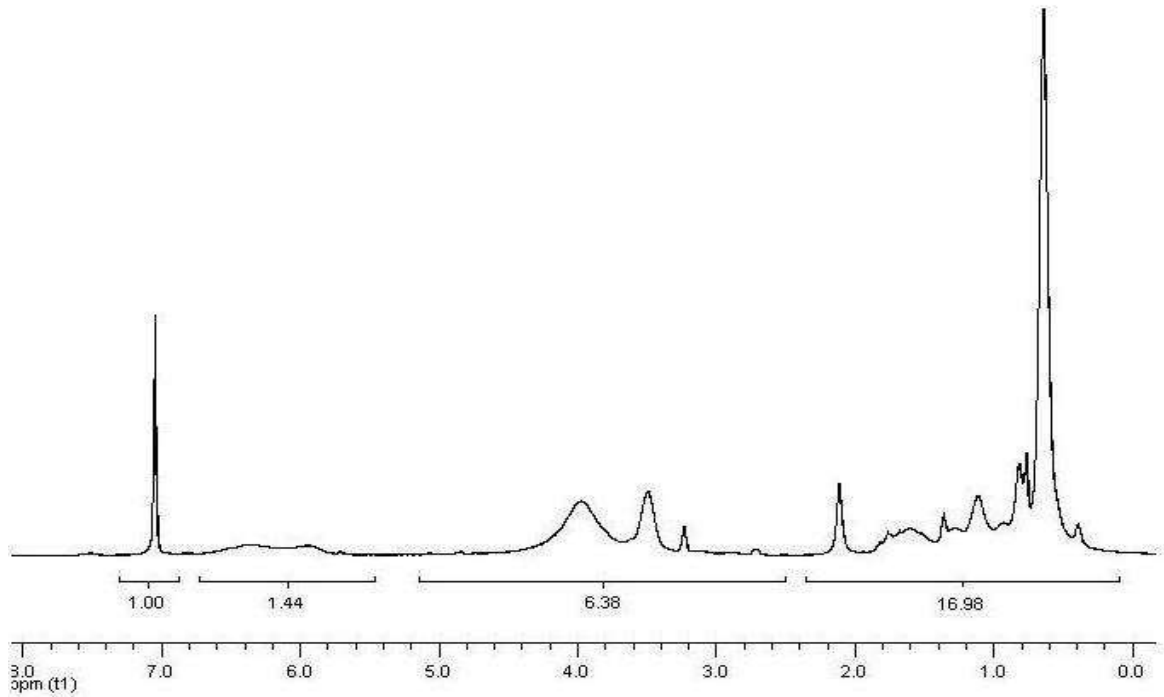
- Udipi K** (1979) Epoxidation of styrene-butadiene block polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 23, pp. 3301.
- Uyama H, Kuwabara M, Tsujimoto T and Kobayashi S** Enzymatic Synthesis and curing of Biodegradable Epoxide-Containing Polyesters from Renewable Resources. *Biomacromolecules*, Vol. 4, pp. 211-215.
- Van Krevelen D W** (1980) Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure. *2nd impression, Elsevier*, Amsterdam.
- Wang C, Fu S, Zha L, Min K, Yang W and Gao H** (2005) Thermosensitive Poly(N-Isopropylacrylamide) Nanocapsules with Controlled Permeability. *Polymer.*, Vol. 46, pp. 1087-1093.
- Wang Y, Yuan K, Li Q, Wang L, Gu S and Pei X** (2005) Preparation and Characterization of Poly(N-Isopropylacrylamide) Films on A Modified Glass Surface via Surface Initiated Redox Polymerization. *Materials Letters.*, Vol.59, pp. 1736-1740.
- Warwel S, Bruse F, Demes C, Kunz M and Gen Klaas M R** (2001) Polymers and Surfactants on the basis of renewable resources. *Chemosphere*, Vol. 43, pp. 39–48.
- Woodward A E and Smets G** (1995) The preparation and characterization of block copolymers. *J.Polym.Sci.*,17 (83): 51-64.
- Xu J, Ye J and Liu S** (2007) Synthesis of well-defined cyclic poly(N-isopropylacrylamide) via click chemistry and its unique thermal phase transition behavior. *Macromolecules*, 40 (25): 9103-9110.
- Yagci Y, Inomata H and Saito S** (1992) Solubility parameter of an N-isopropylacrylamide gel. *Macromolecules*, 25 (11): 2997-2998.
- Zhang X Z and Zhuo R X** (1999) A novel method to prepare a fast responsive, thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel. *Macromol.Rapid Com.*, 20(4): 229-231.

EK AÇIKLAMALAR A

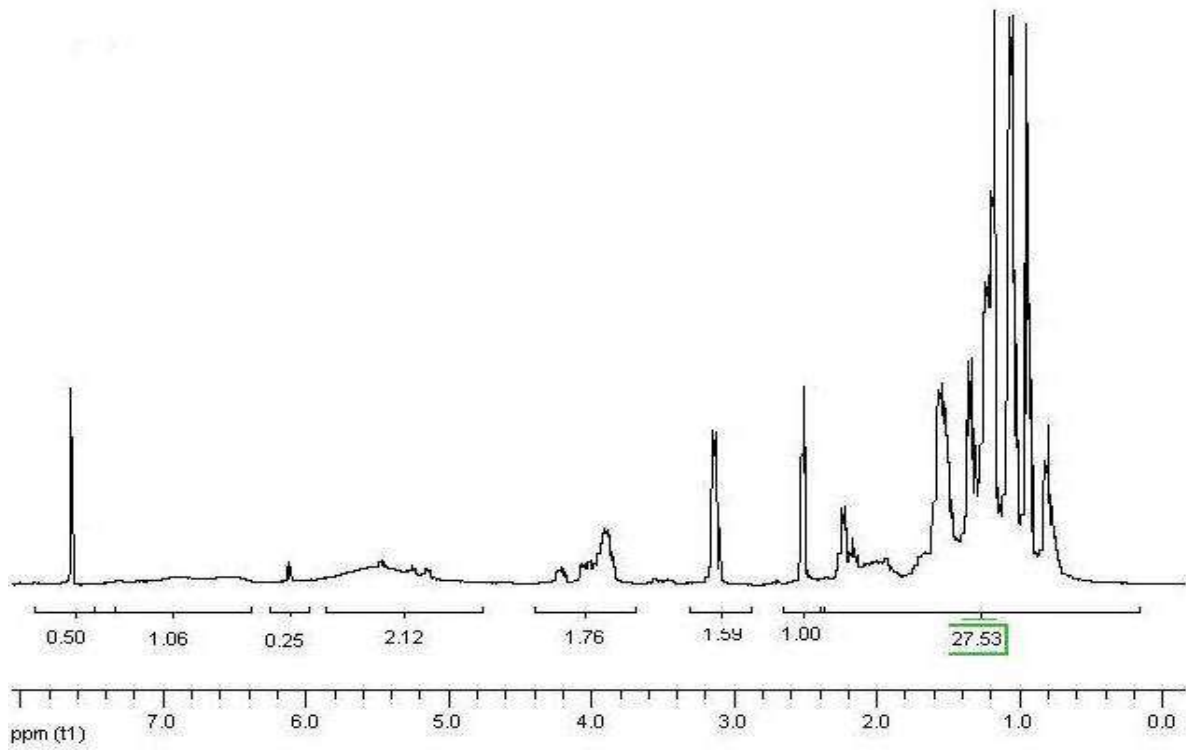
¹H-NMR ANALİZLERİ



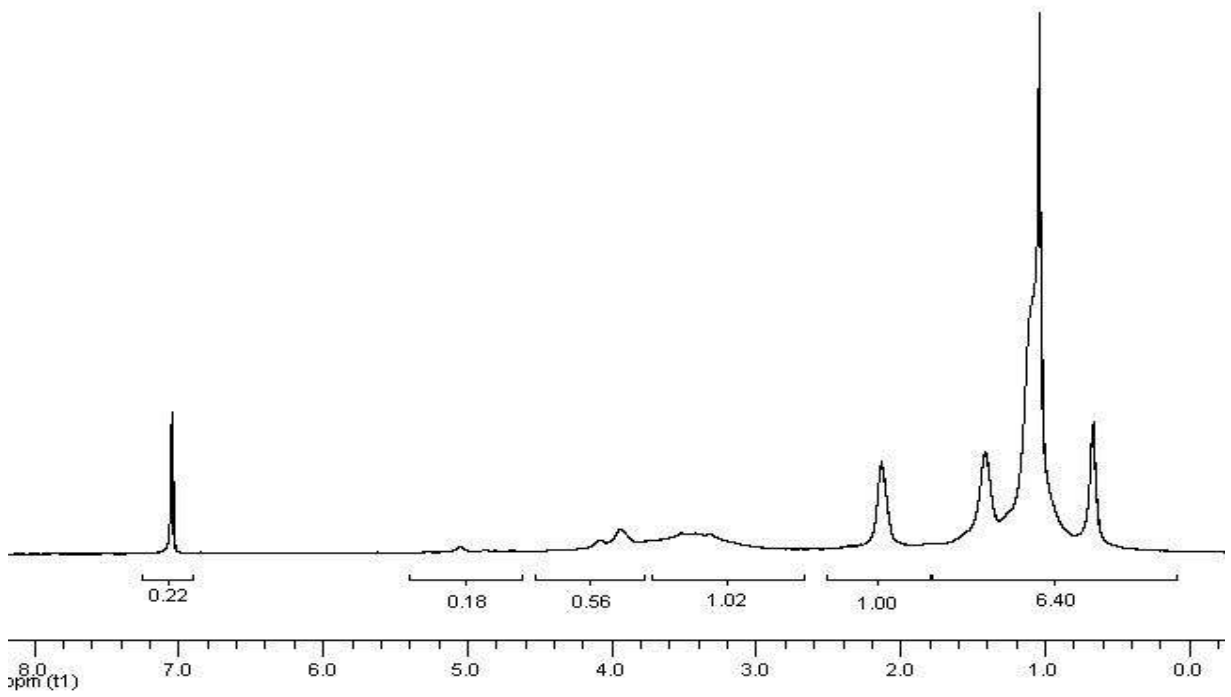
Şekil A-1 Soya yağı (Çotanak) ¹H NMR spektrumu



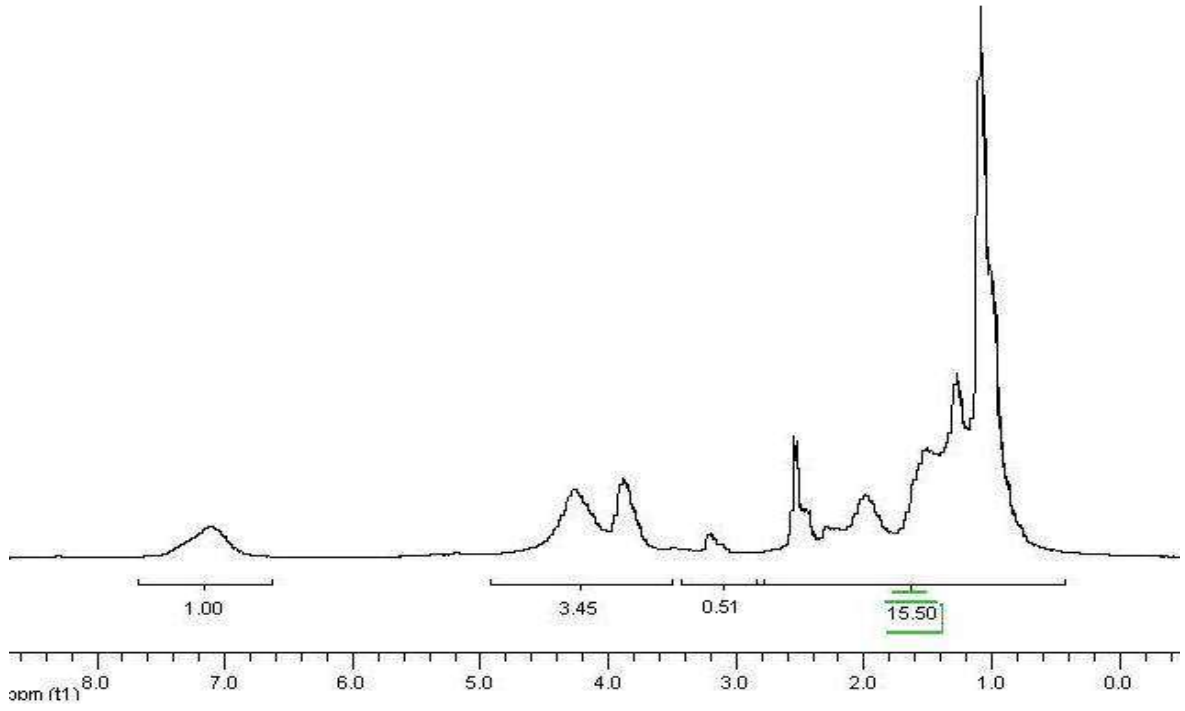
Şekil A-2 Soya yağının 1/4 ü oranında NIPAM içeren polimere ait 1H NMR spektrumu (ft-PSyN-1, çizelge 7.9)



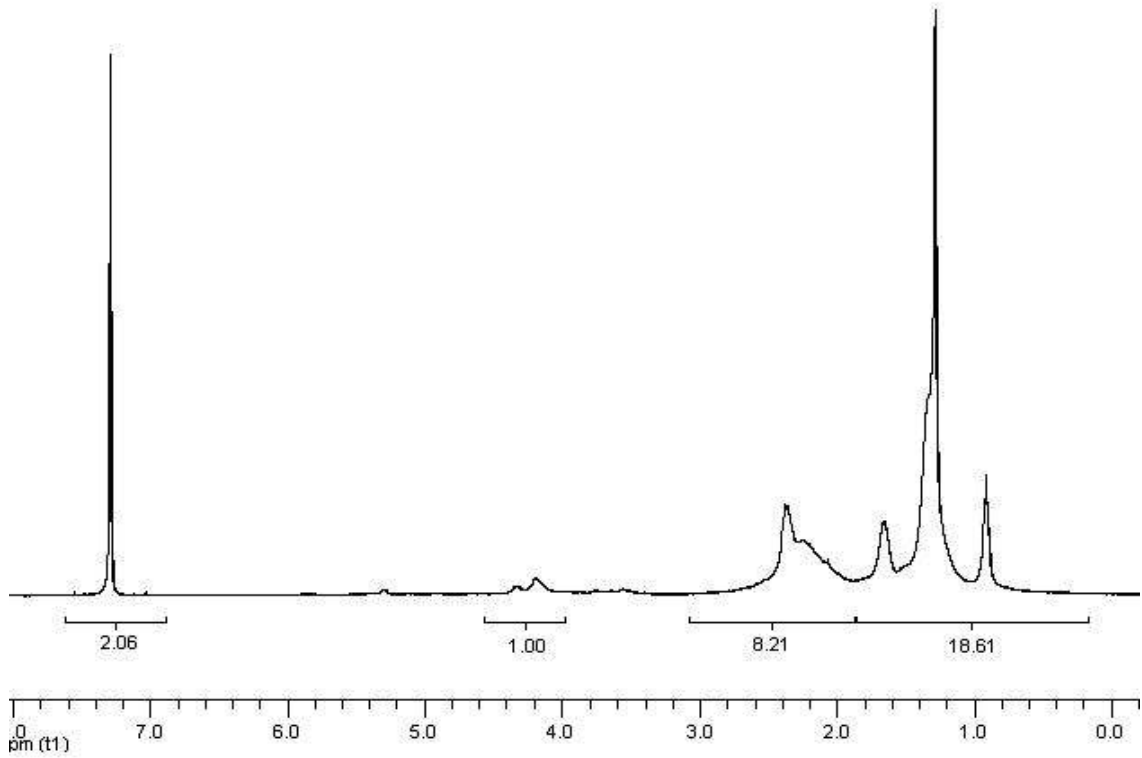
Şekil A-3 Soya yağının ¼ ü oranında NIPAM içeren polimere ait ¹H NMR spektrumu (st-PSyN-1, çizelge 7.9)



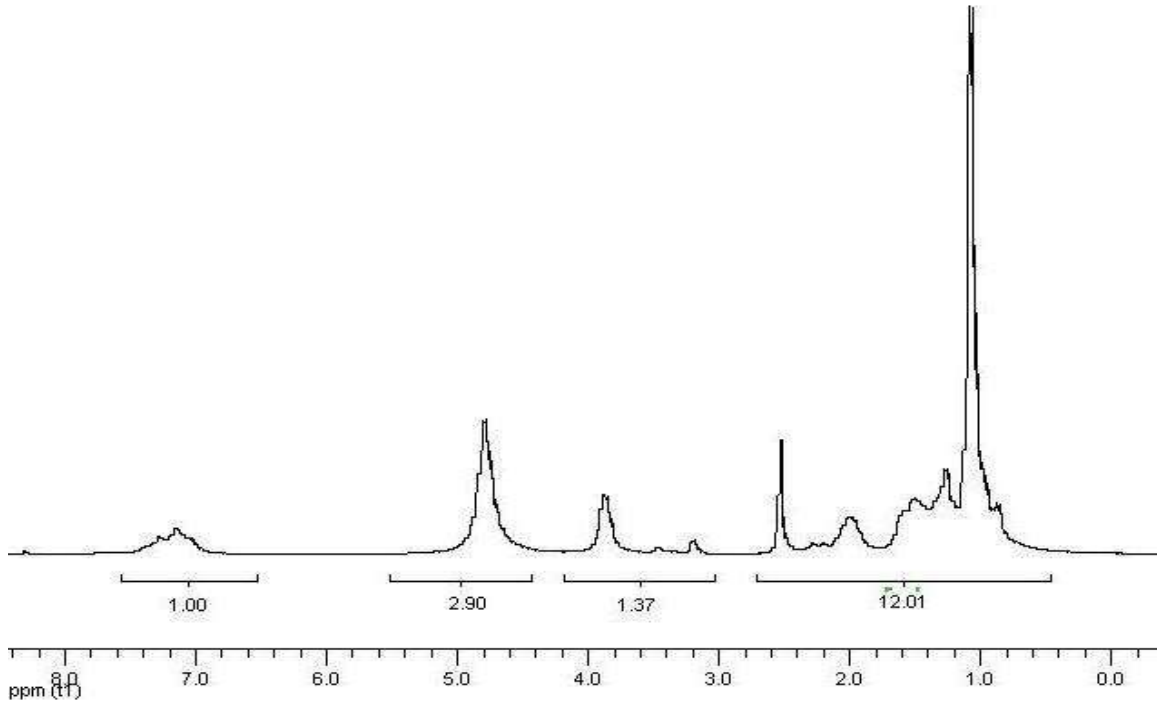
Şekil A-4 Soya yağının ¼ ü oranında NIPAM içeren polimere ait ¹H NMR spektrumu (tt-PSyN-1, çizelge 7.9)



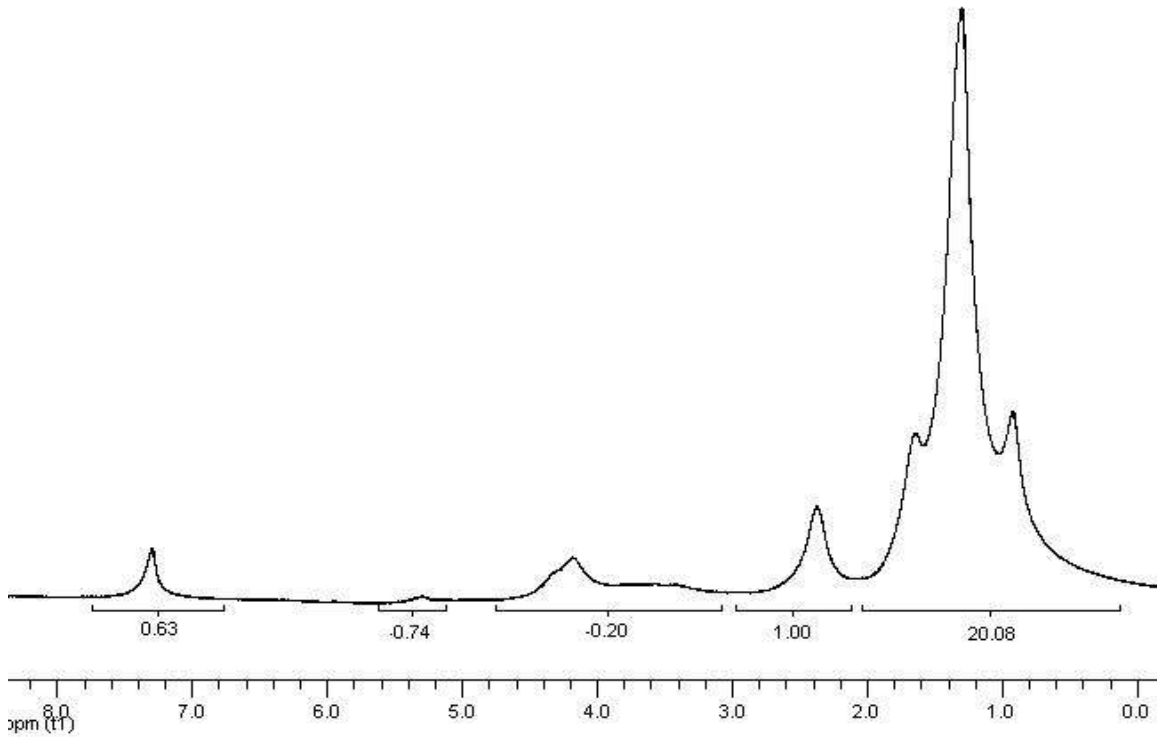
Şekil A-5 Soya yağının ½ si oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (st-PSyN-2, çizelge 7.9)



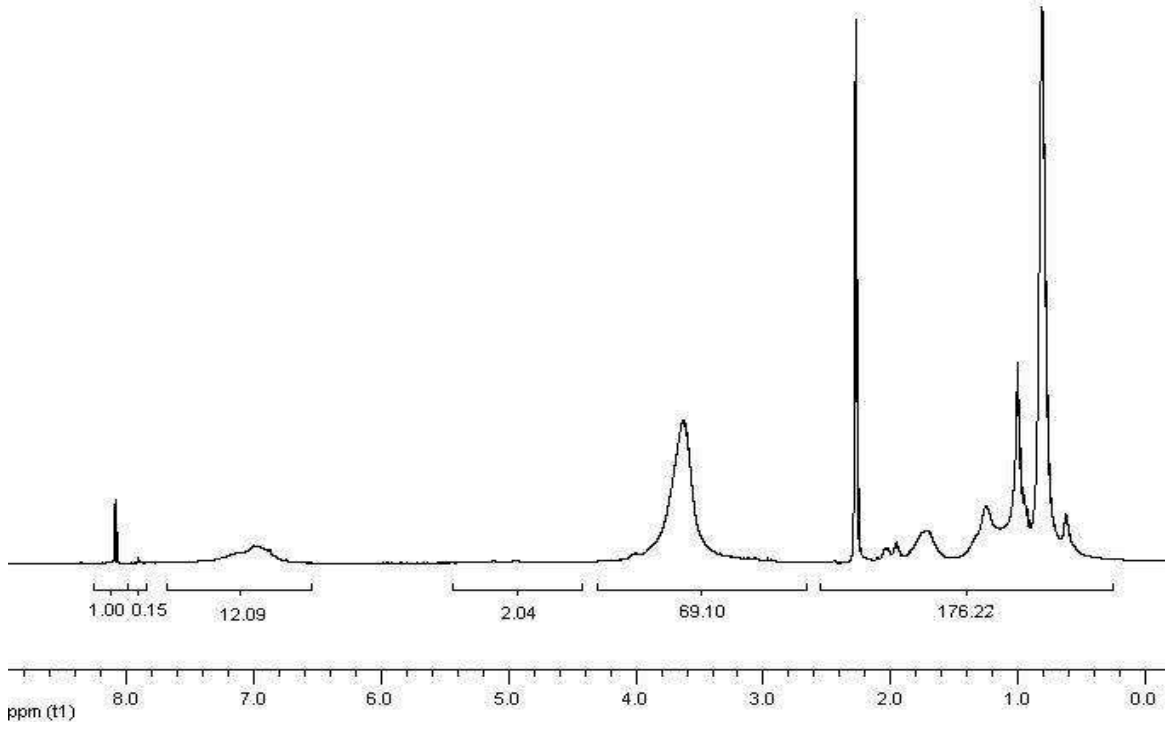
Şekil A-6 Soya yağının ½ si oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-2, çizelge 7.9)



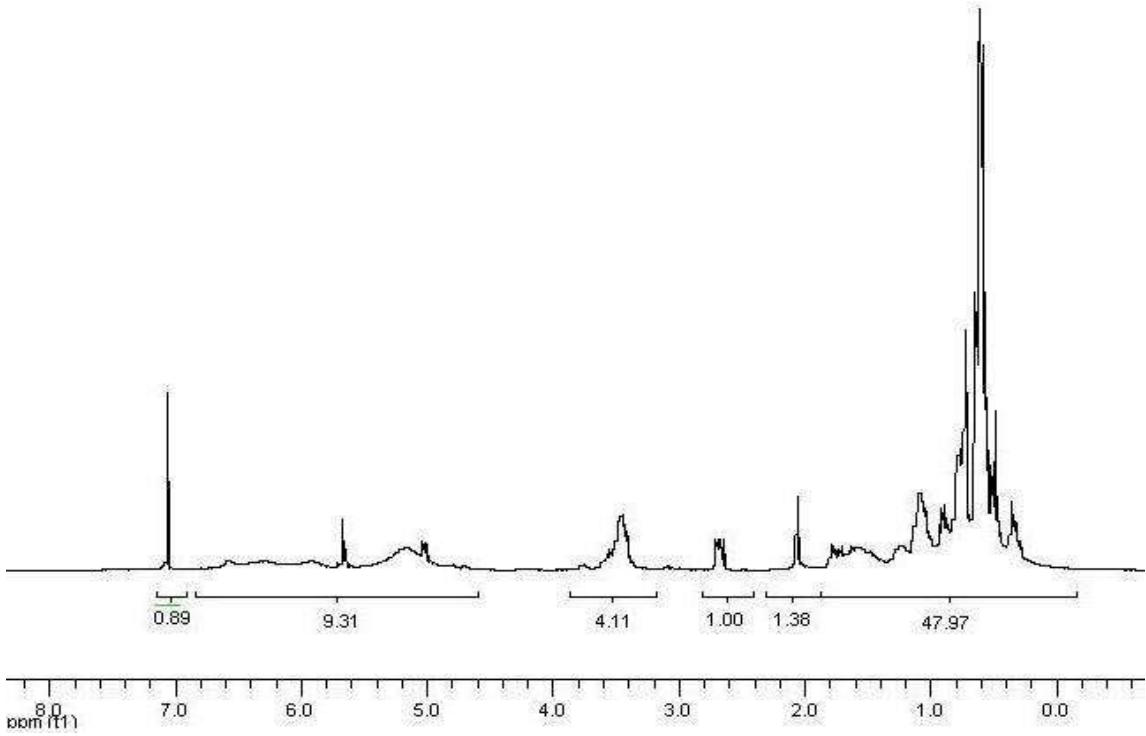
Şekil A-7 Soya yağı ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait ¹H NMR spektrumu (st-PSyN-3, çizelge 7.9)



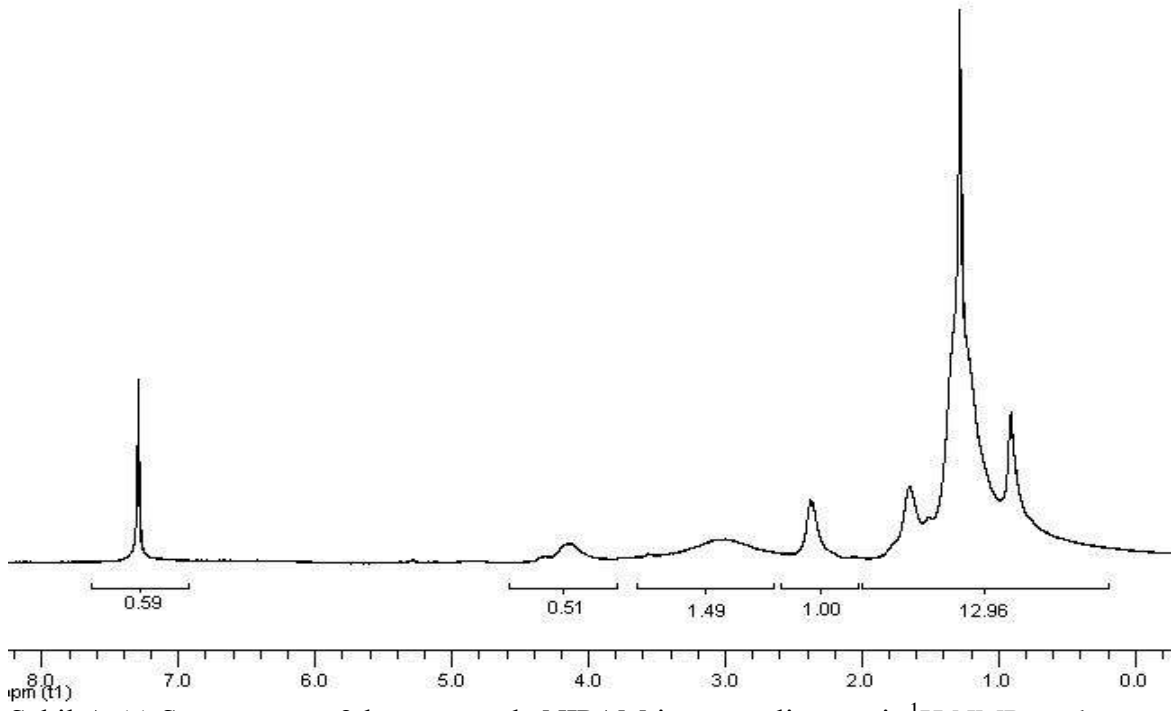
Şekil A-8 Soya yağı ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait ¹H NMR spektrumu (tt-PSyN-3, çizelge 7.9)



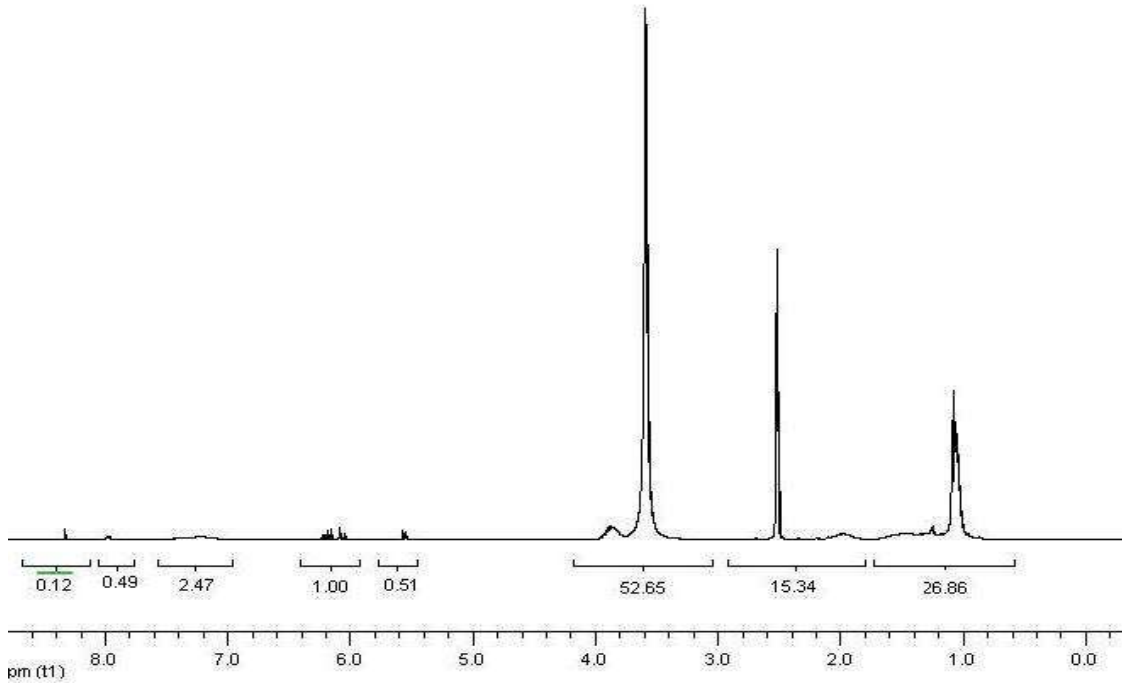
Şekil A-9 Soya yağının 2 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (ft-PSyN-4, çizelge 7.9)



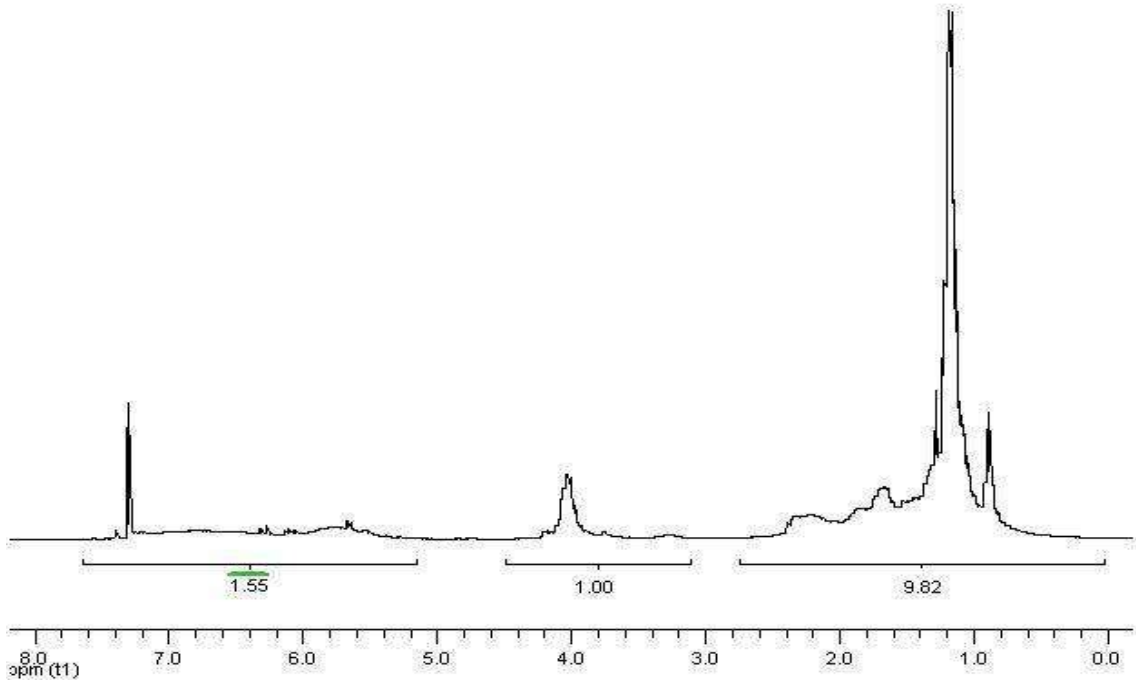
Şekil A-10 Soya yağının 2 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (st-PSyN-4, çizelge 7.9)



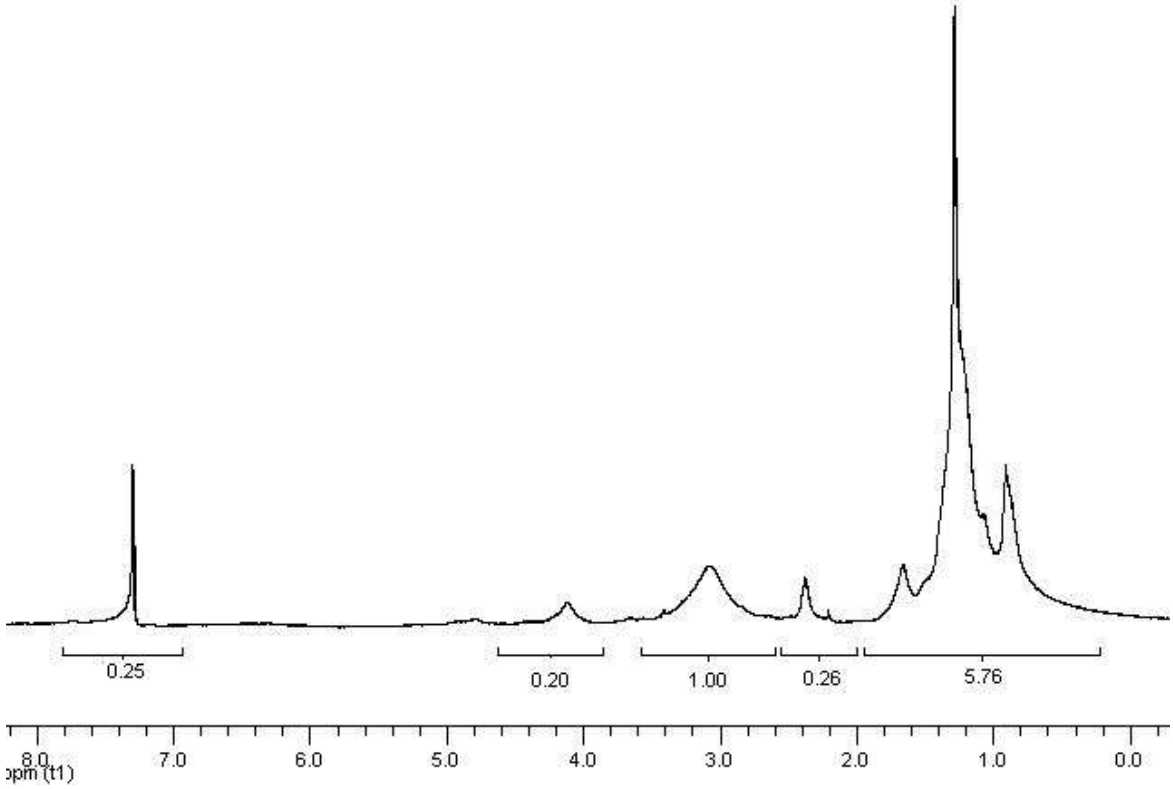
Şekil A-11 Soya yağının 2 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-4, çizelge 7.9)



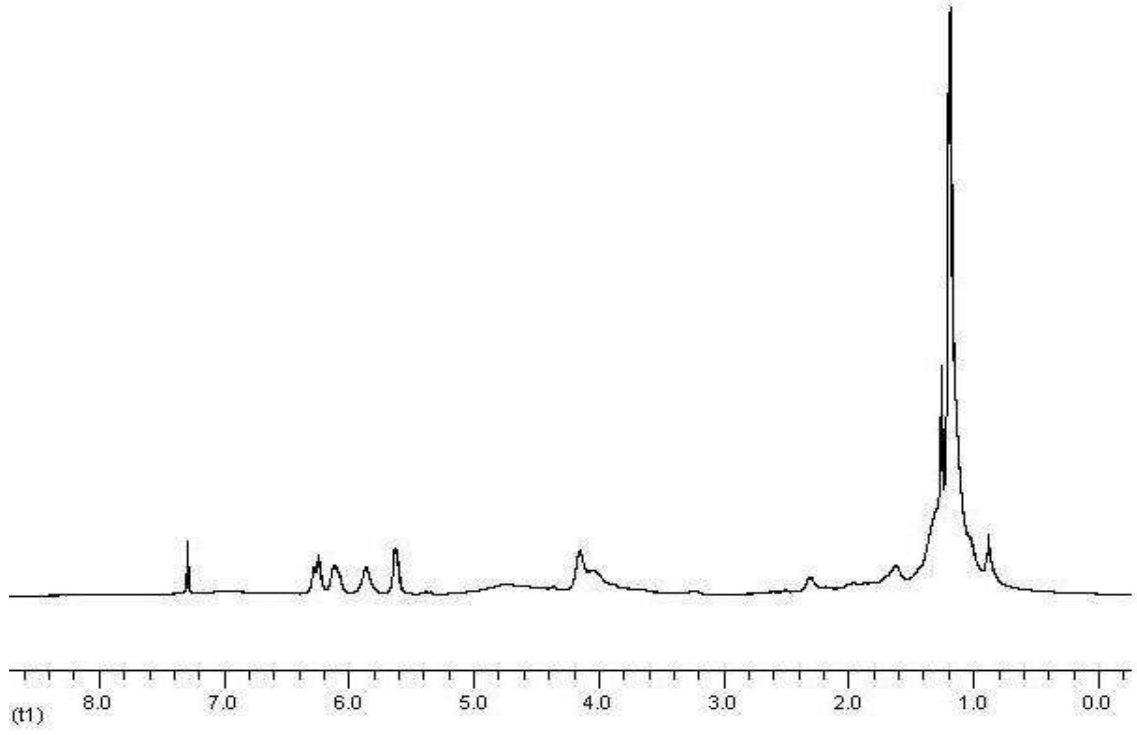
Şekil A-12 Soya yağının 5 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (ft-PSyN-5, çizelge 7.9)



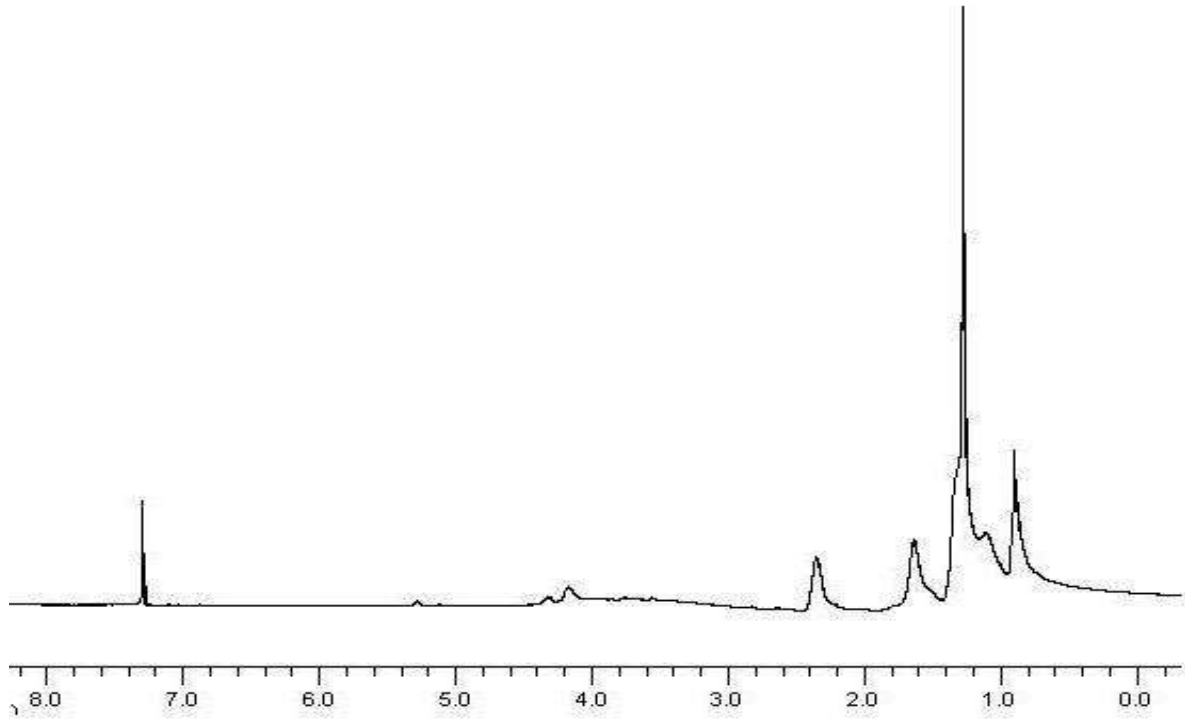
Şekil A-13 Soya yağının 5 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (st-PSyN-5, çizelge 7.9)



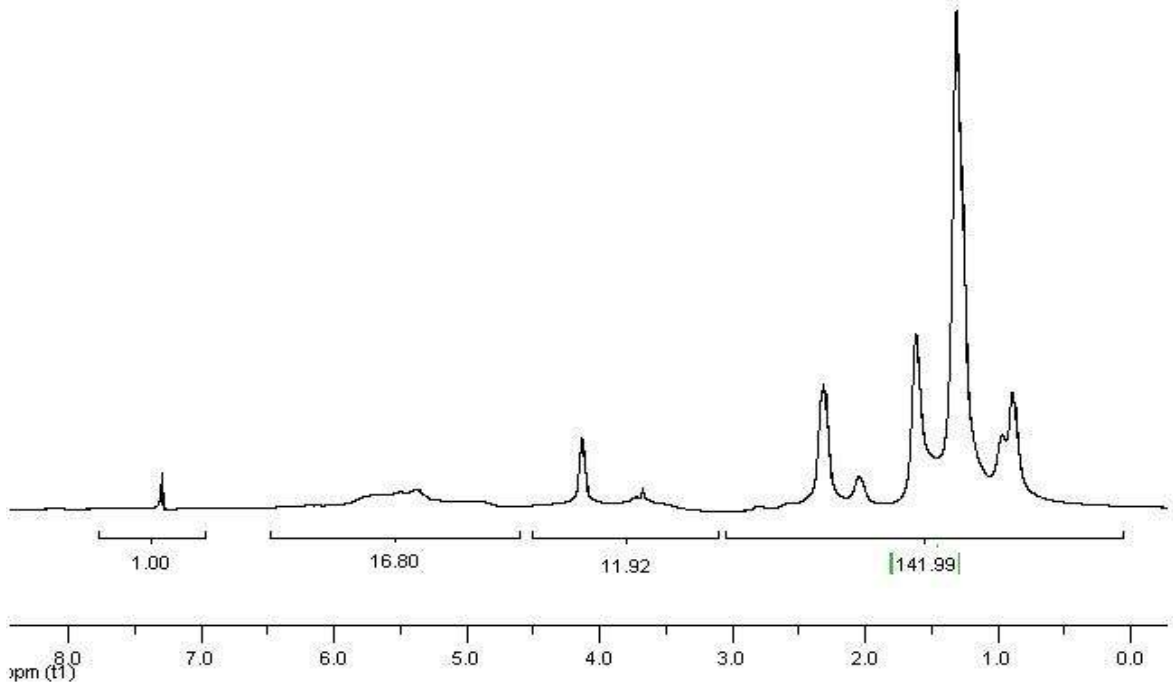
Şekil A-14 Soya yağının 5 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-5, çizelge 7.9)



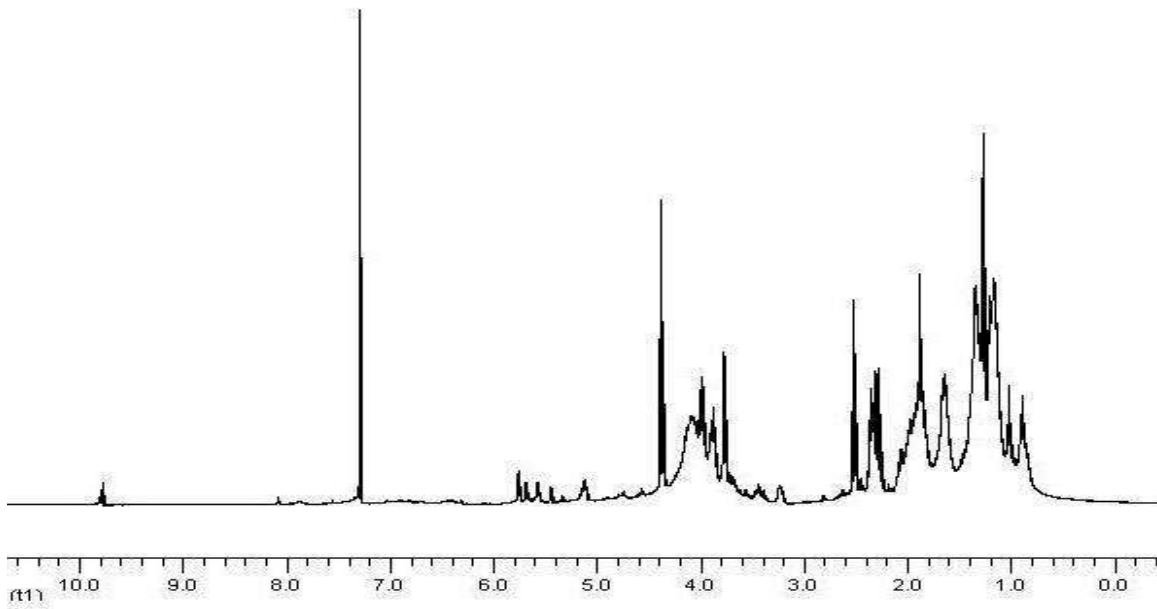
Şekil A-15 Soya yağının 6 katı NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-7 , çizelge 7.11)



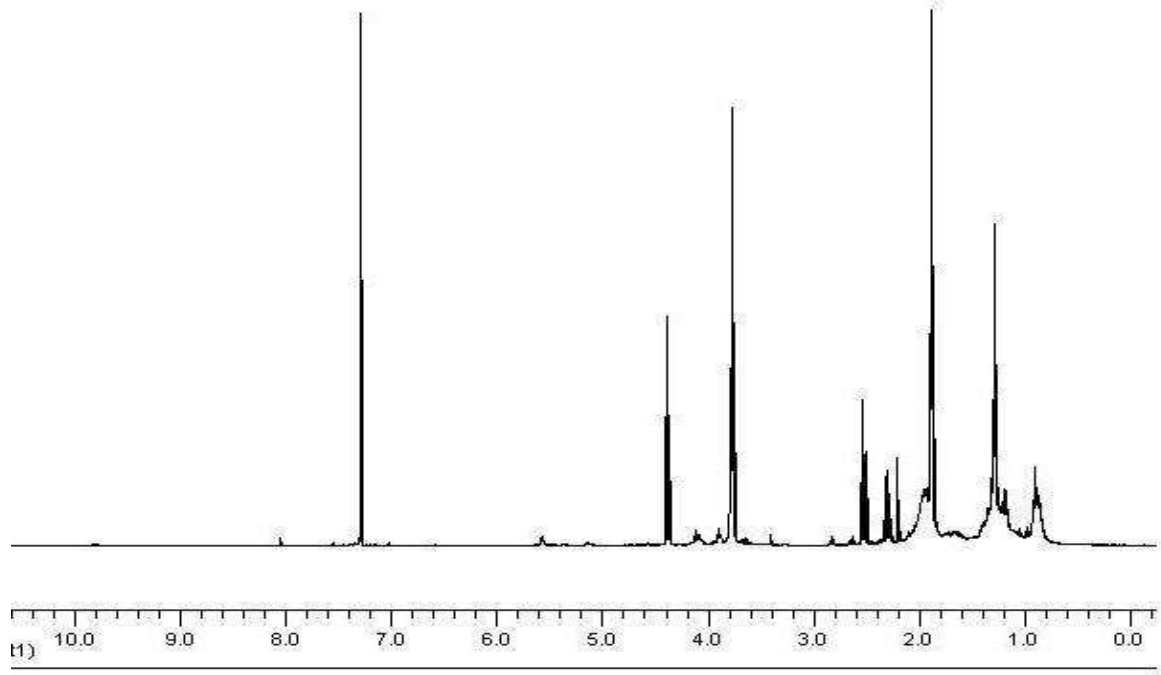
Şekil A-16 Soya yağının 1/8 i oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (tt-PSyN-6, çizelge 7.9)



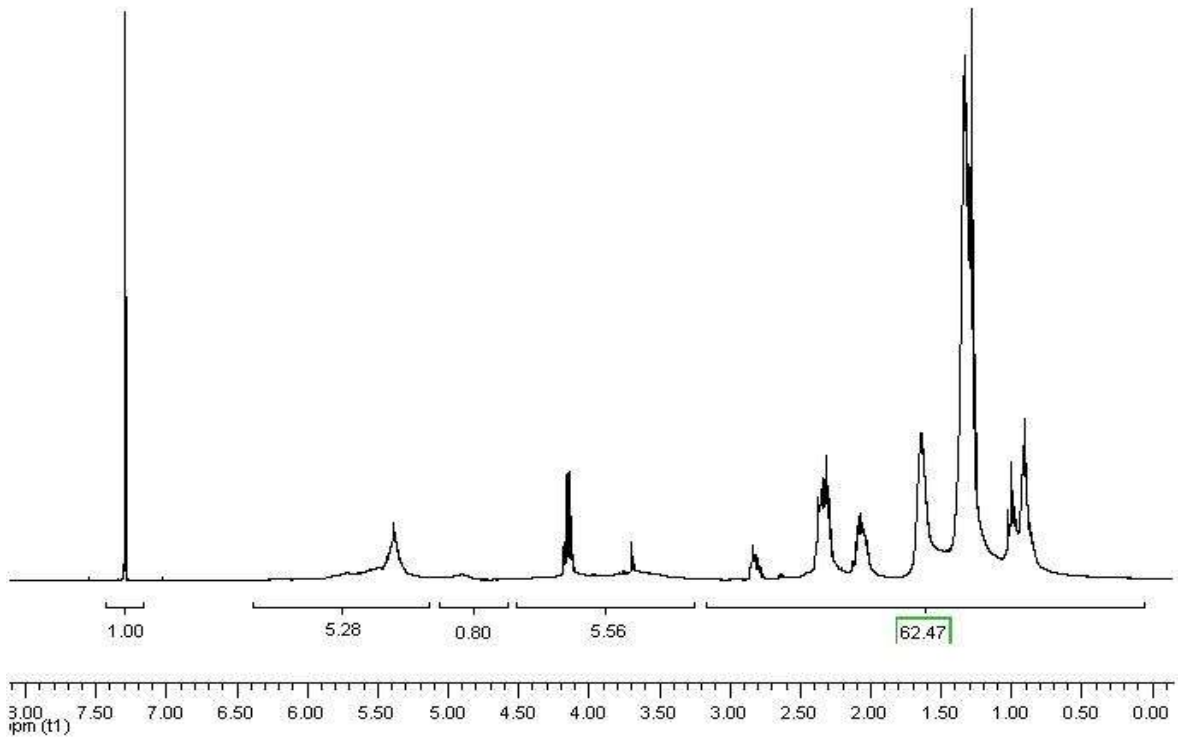
Şekil A-17 Hidroksillenmiş linoleik asitin ^1H NMR spektrumu (Plina OH)



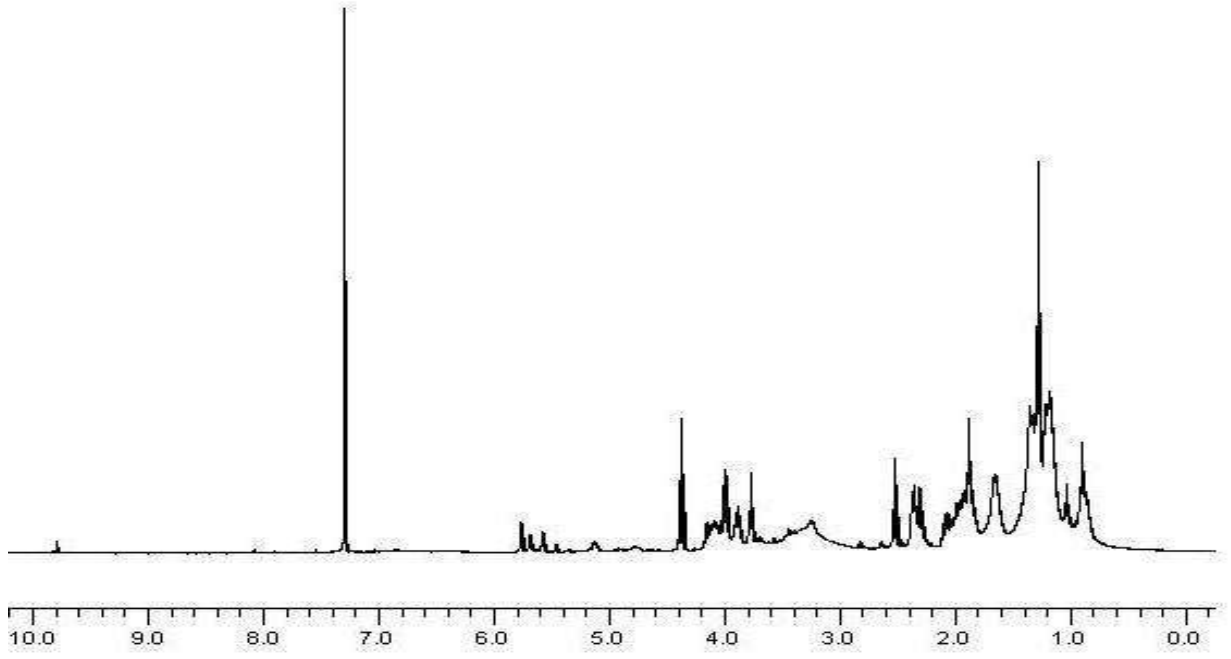
Şekil A-18 Linoleik asit ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (PLinaOH-0.5, çizelge 7.12)



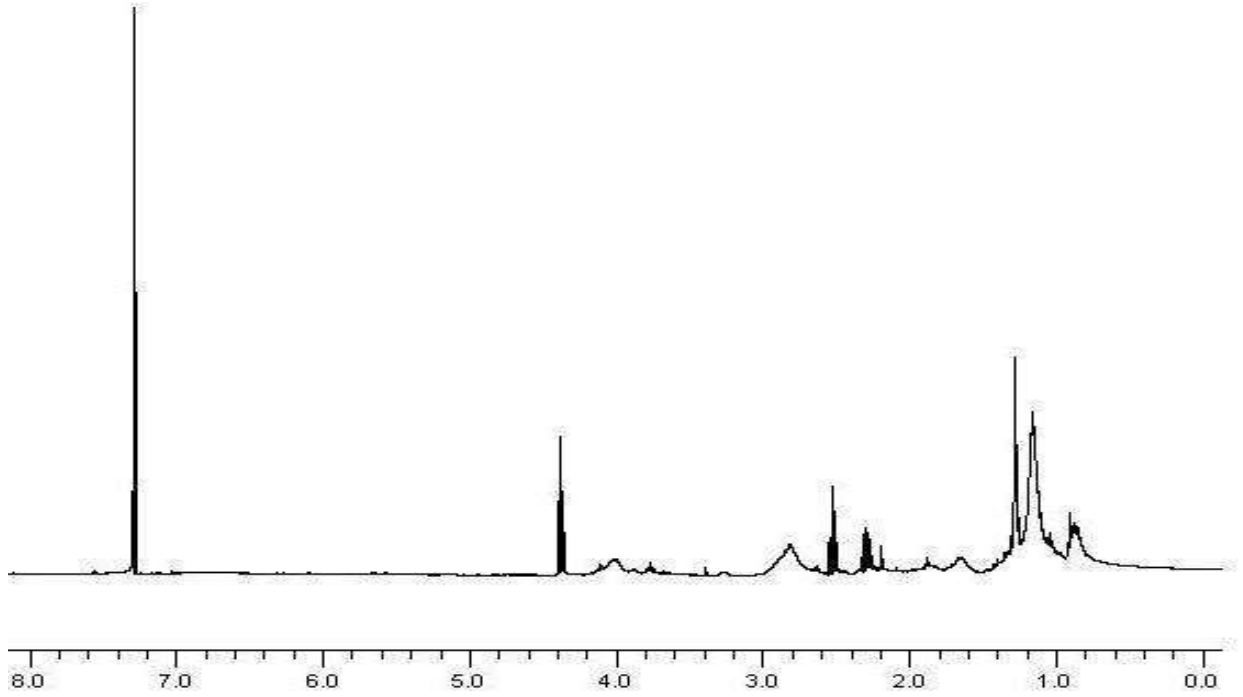
Şekil A-19 Linoleik asitin 6 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (PLInaOH-3, çizelge 7.12)



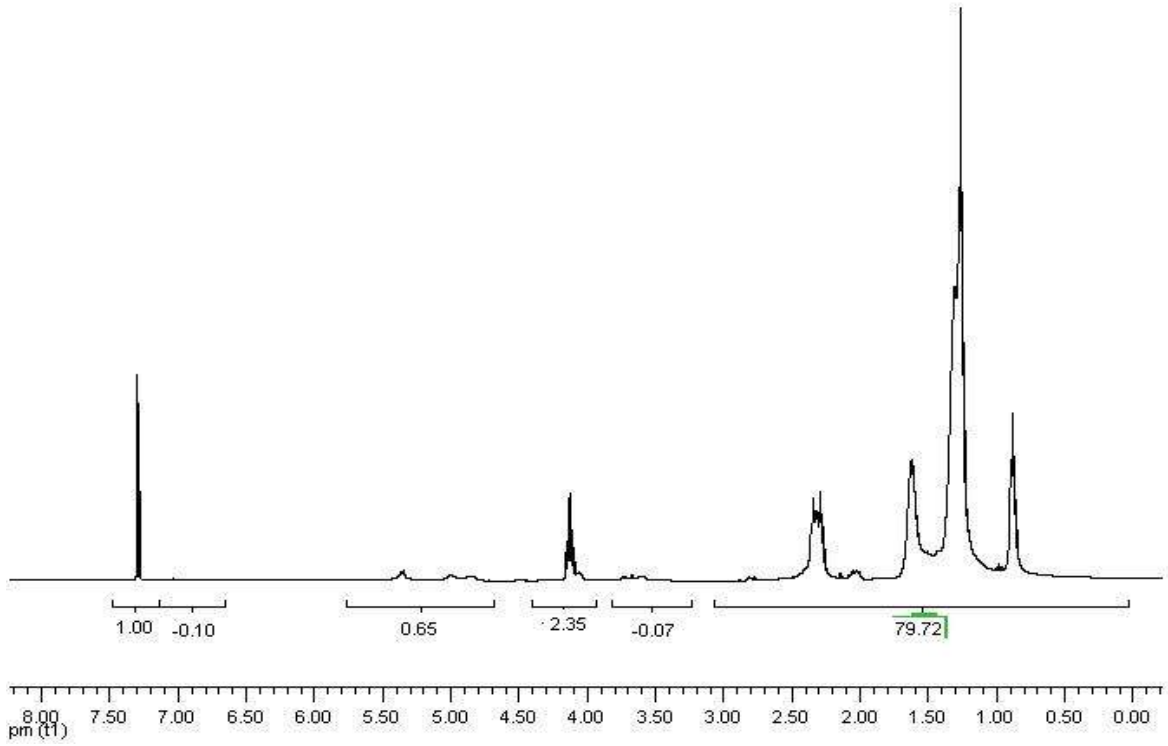
Şekil A-20 Hidroksillenmiş linolenik asitin ^1H NMR spektrumu (PLIn OH)



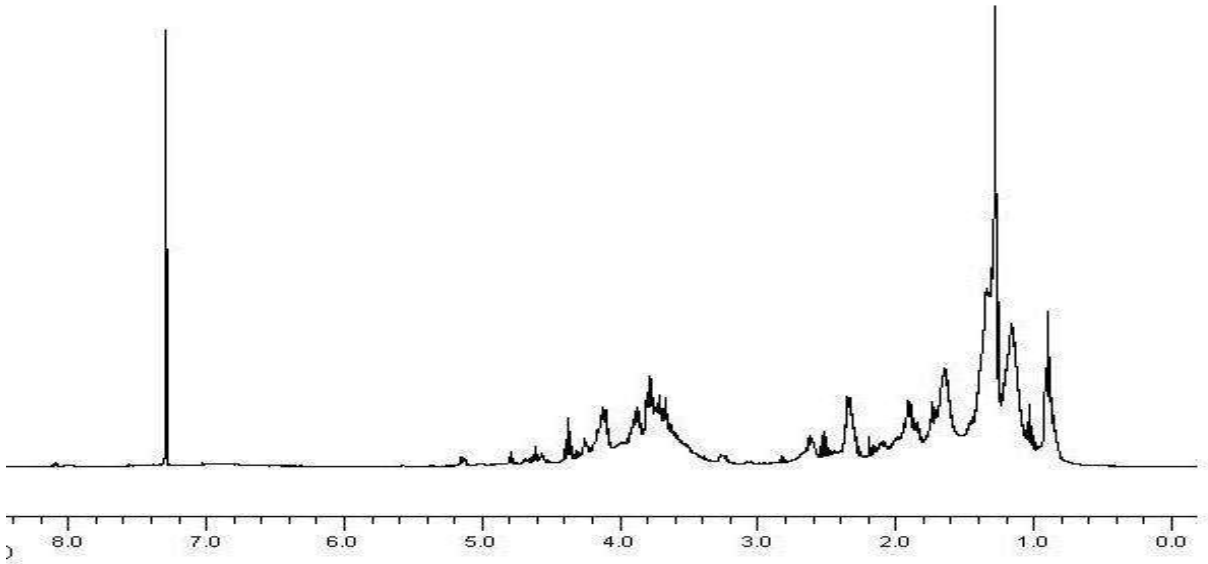
Şekil A-21 Linolenik asit ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (PLnlnOH-0.5, çizelge 7.12)



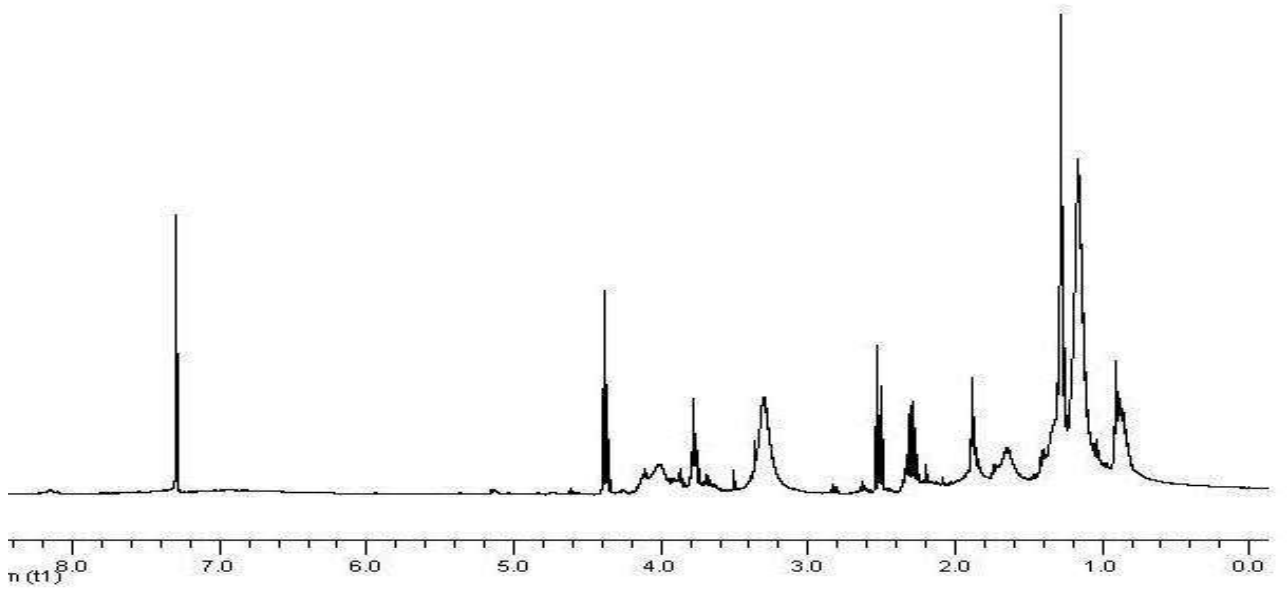
Şekil A-22 Linolenik asitin 6 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (PLnlnOH-3, çizelge 7.12)



Şekil A-23 Hidroksillenmiş oleik asitin ^1H NMR spektrumu (Pole OH)



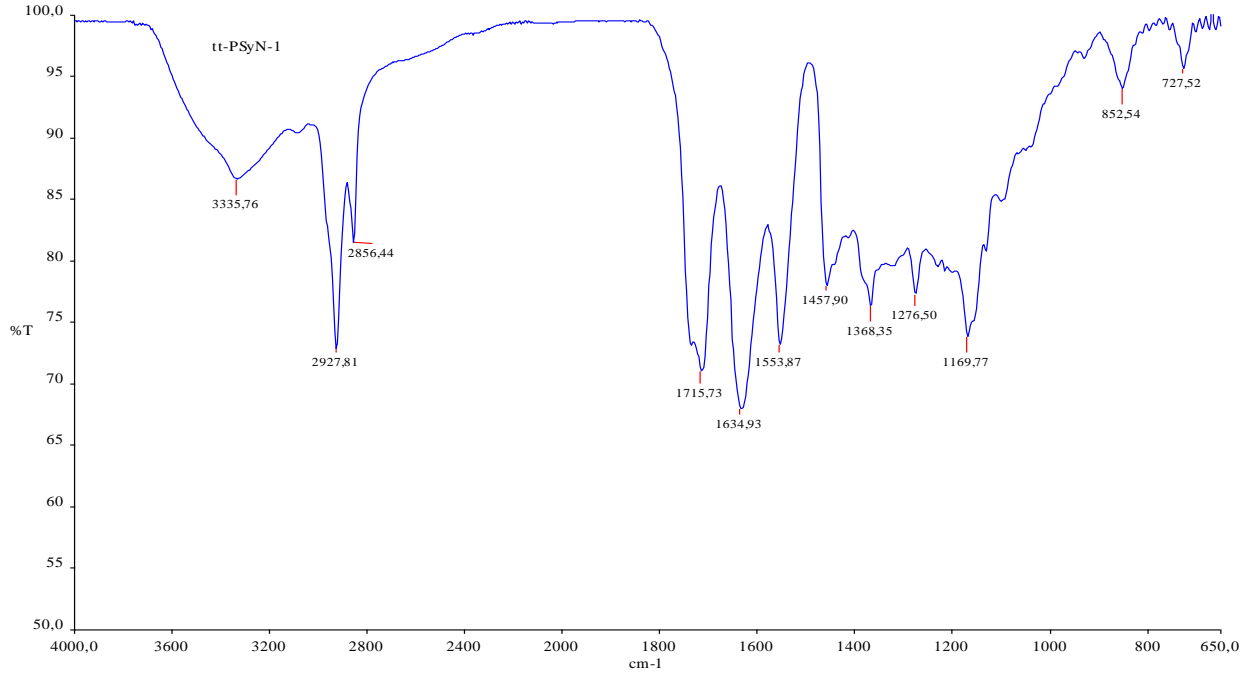
Şekil A-24 Oleik asit ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (PoleOH-0.5, çizelge 7.12)



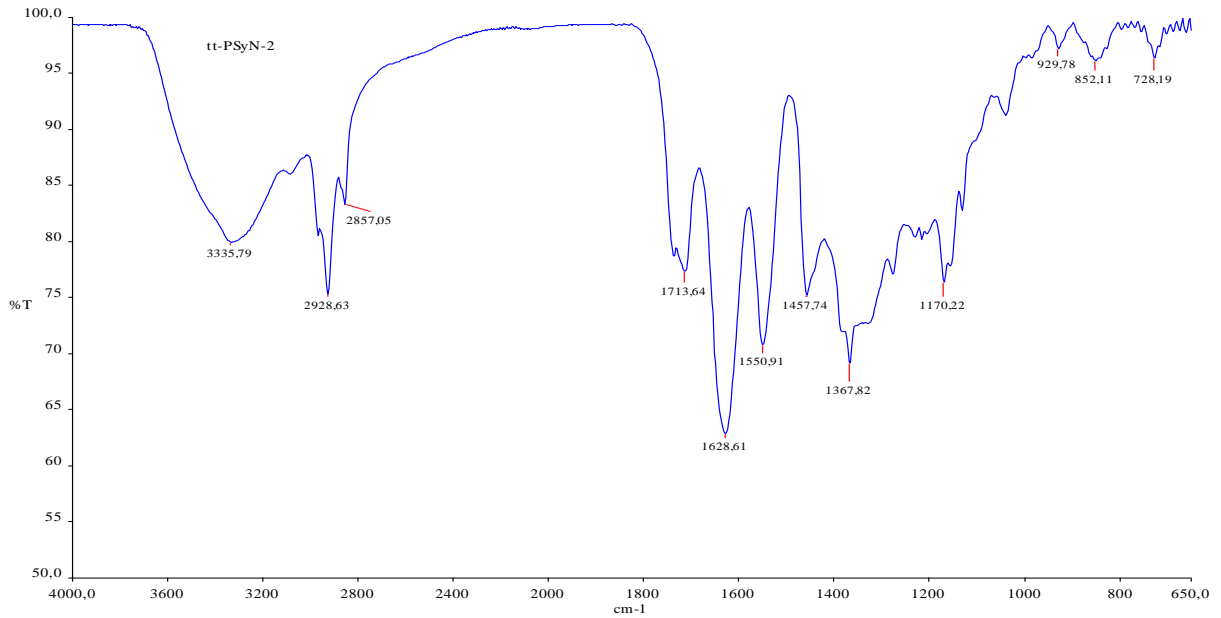
Şekil A-25 Oleik asitin 6 katı oranında NIPAM içeren polimere ait ^1H NMR spektrumu (PoleOH-3, çizelge 7.12)

EK AÇIKLAMALAR B

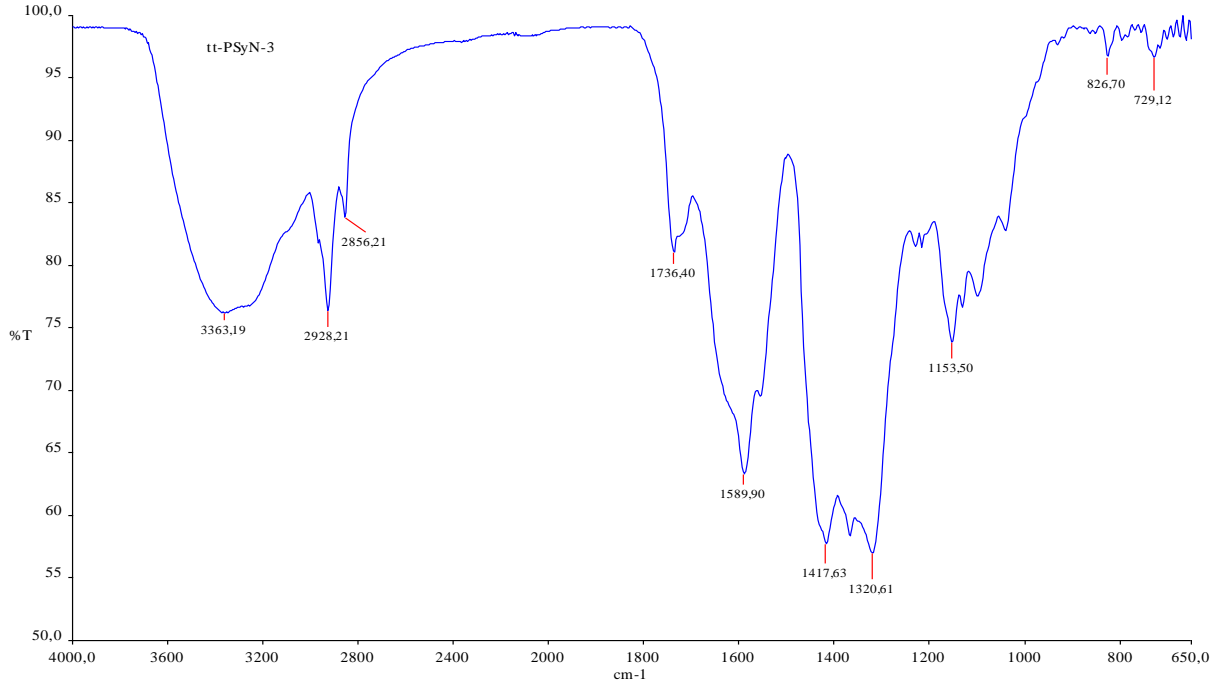
FT-IR ANALİZLERİ



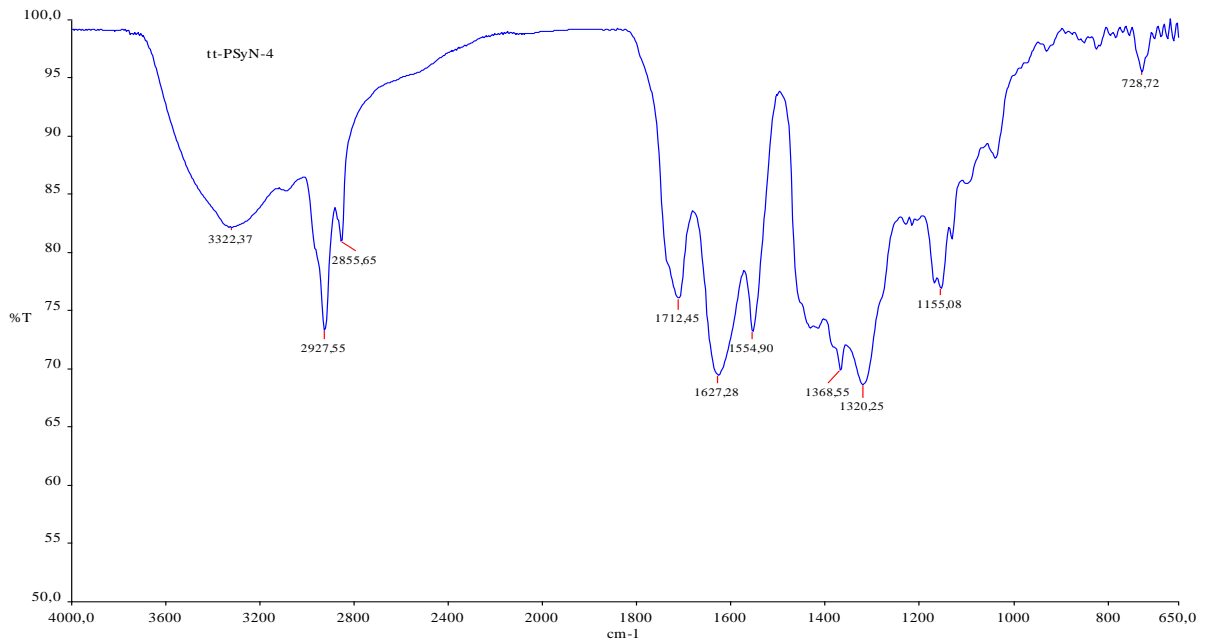
Şekil B.1 Soya yağının $\frac{1}{4}$ ü oranında NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-1 , çizelge 7.9)



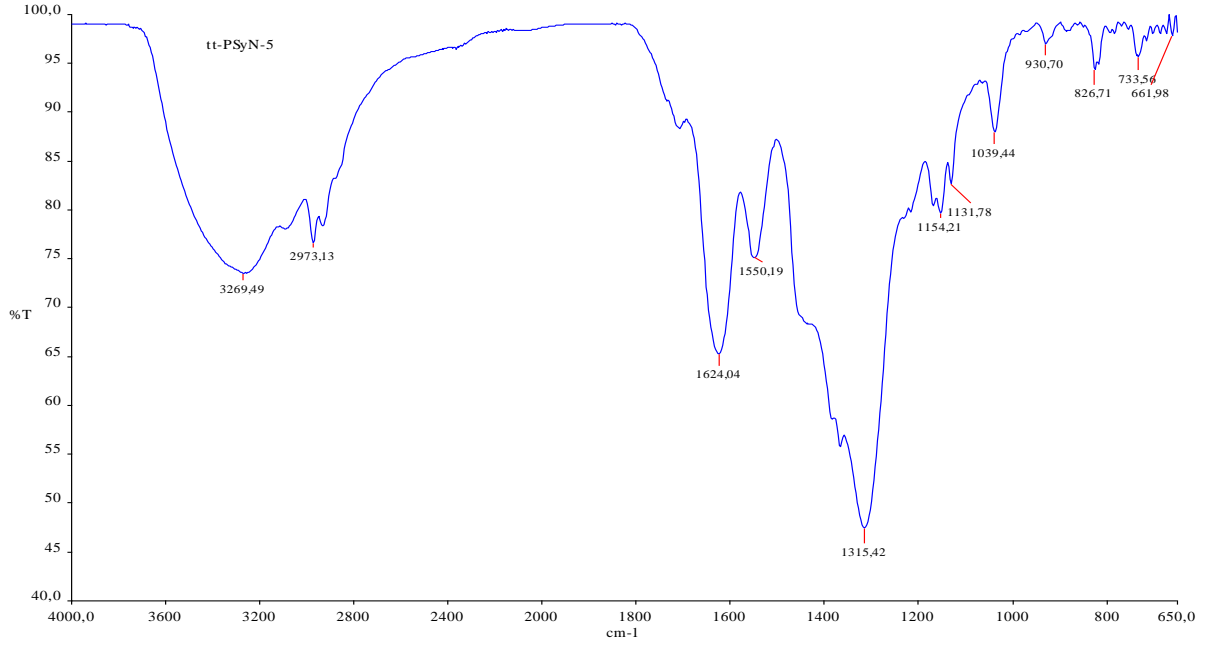
Şekil B.2 Soya yağının $\frac{1}{2}$ si oranında NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-2 , çizelge 7.9)



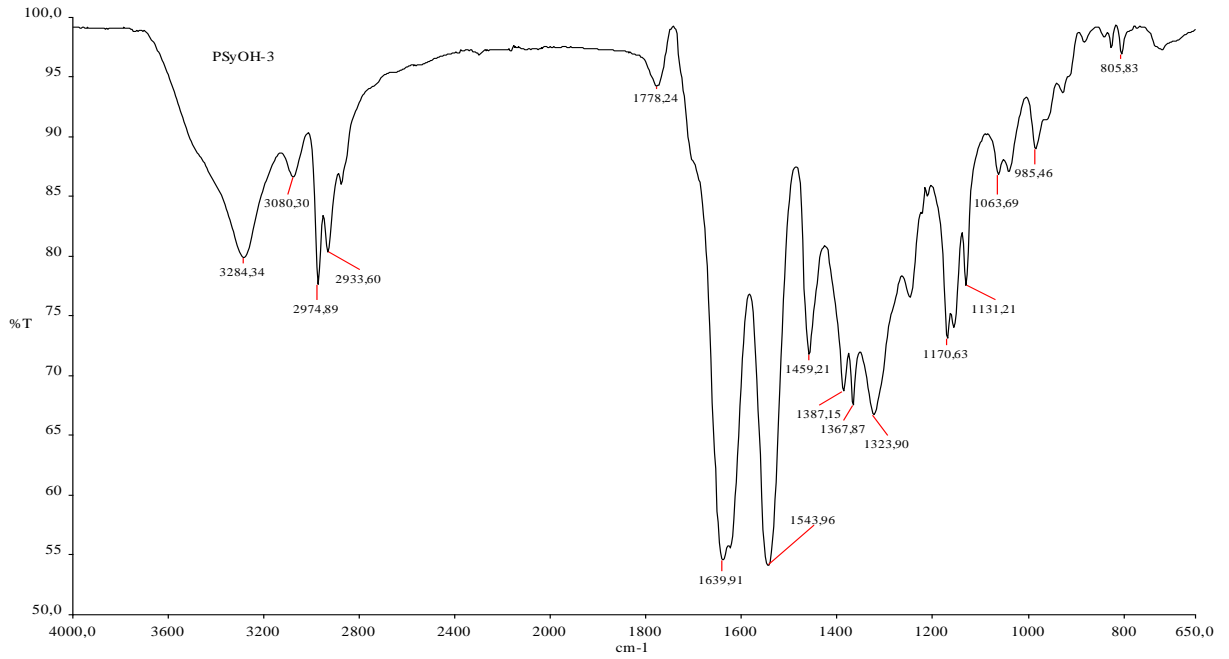
Şekil B.3 Soya yağı ile eşit miktarda NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-3 , çizelge 7.9)



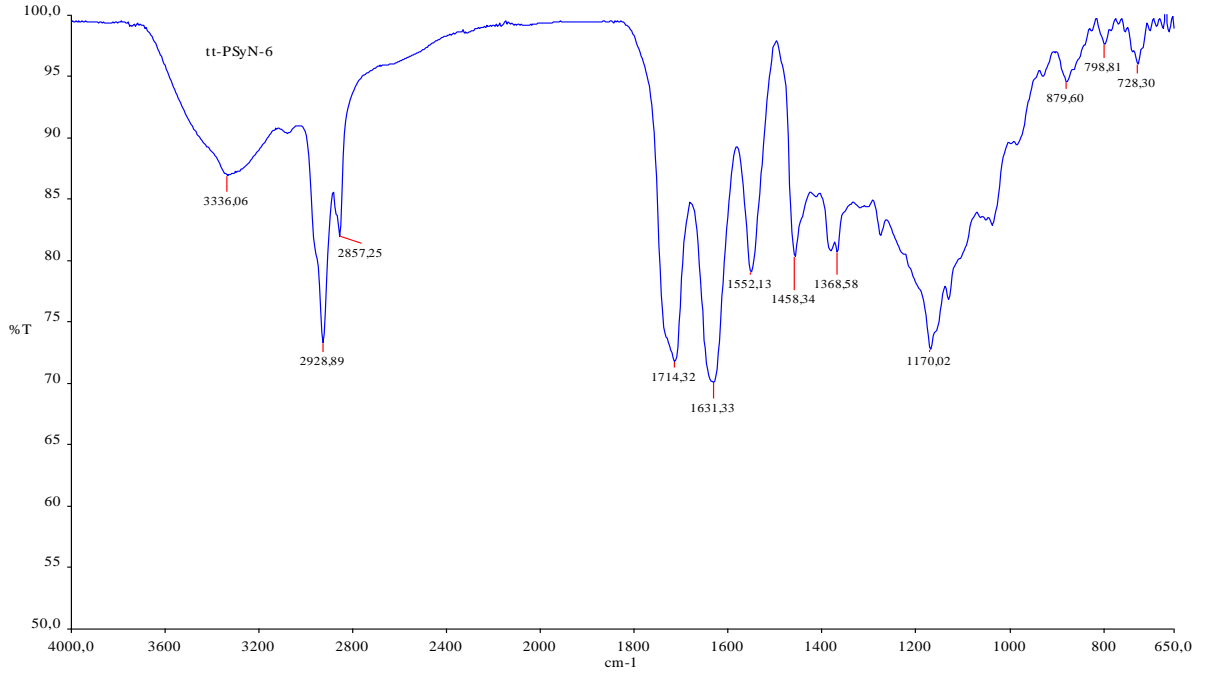
Şekil B.4 Soya yağının 2 katı NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-4 , çizelge 7.9)



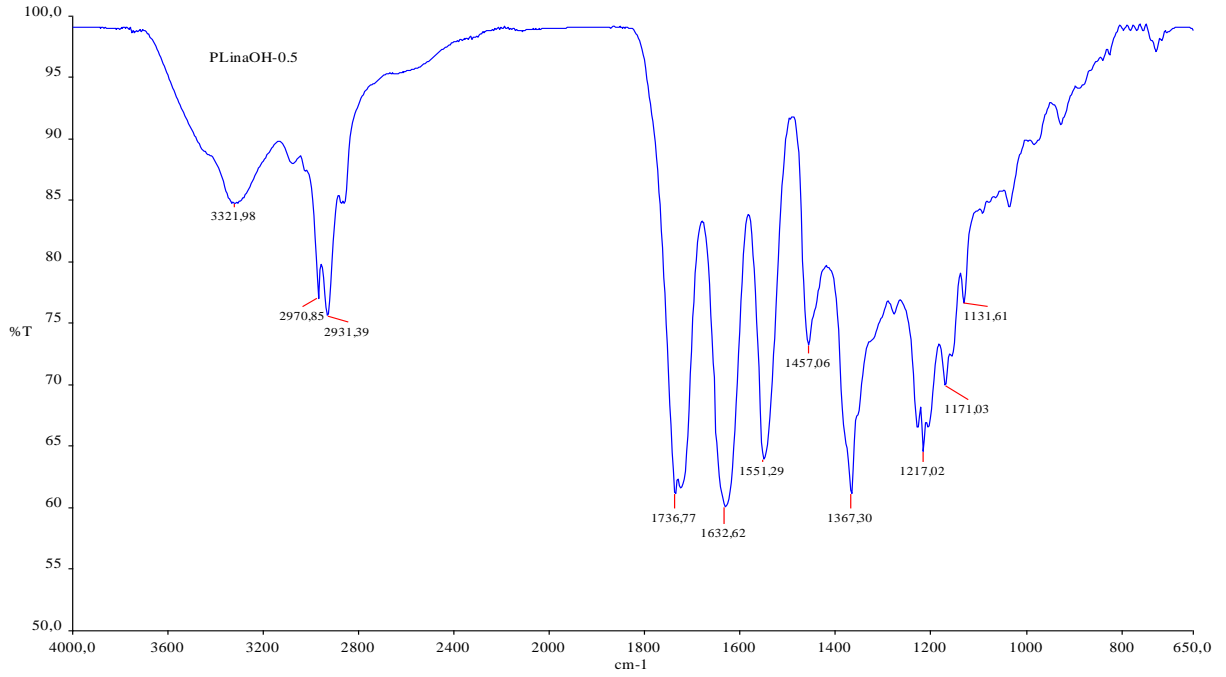
Şekil B.5 Soya yağının 5 katı NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-5 , çizelge 7.9)



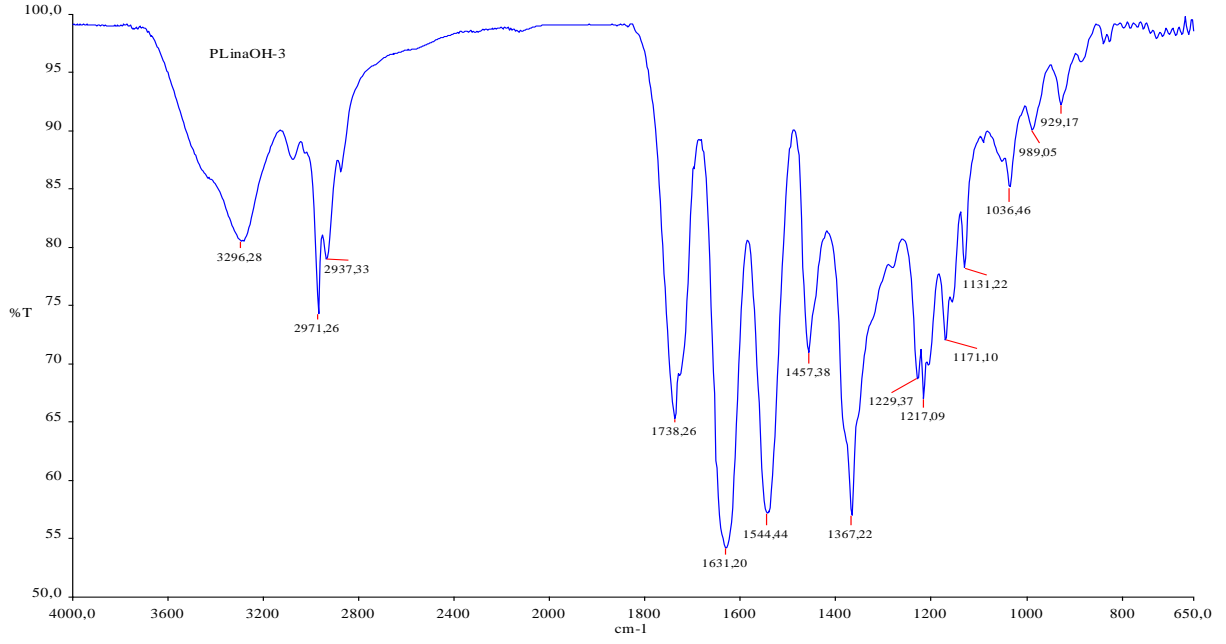
Şekil B-6 Soya yağının 6 katı oranında NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-7 , çizelge 7.11)



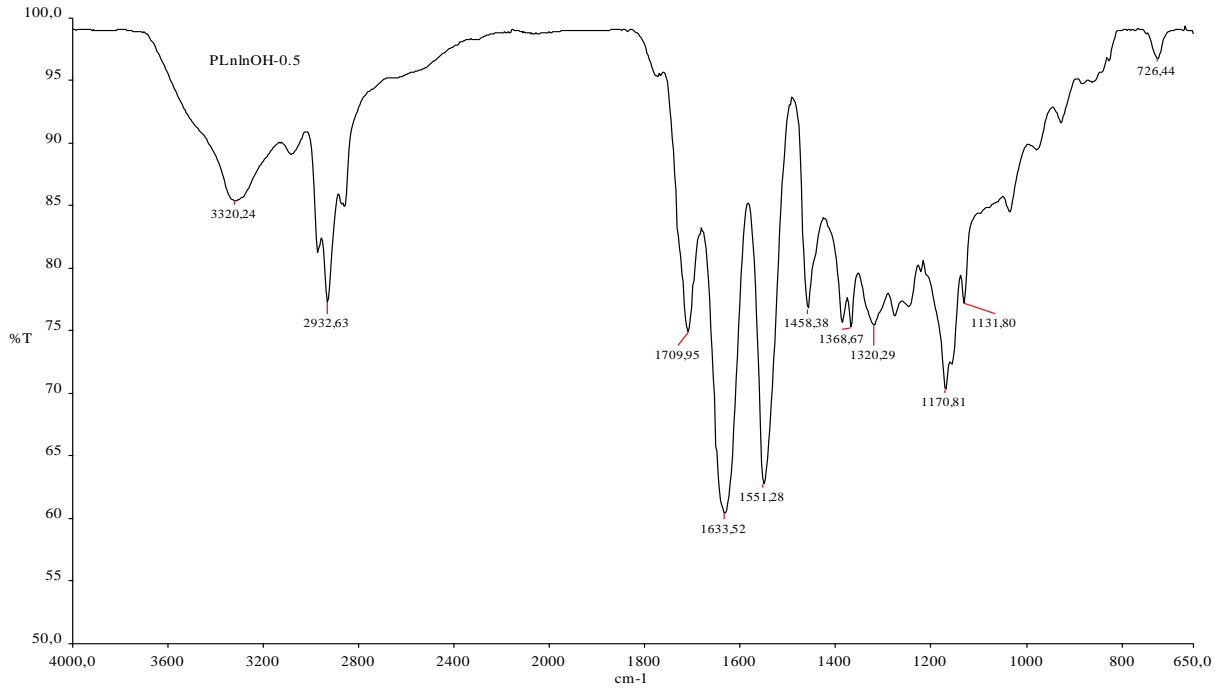
Şekil B.7 Soya yağının 1/8 i oranında NIPAM içeren polimere ait FT-IR spektrumu (tt-PSyN-6 , çizelge 7.9)



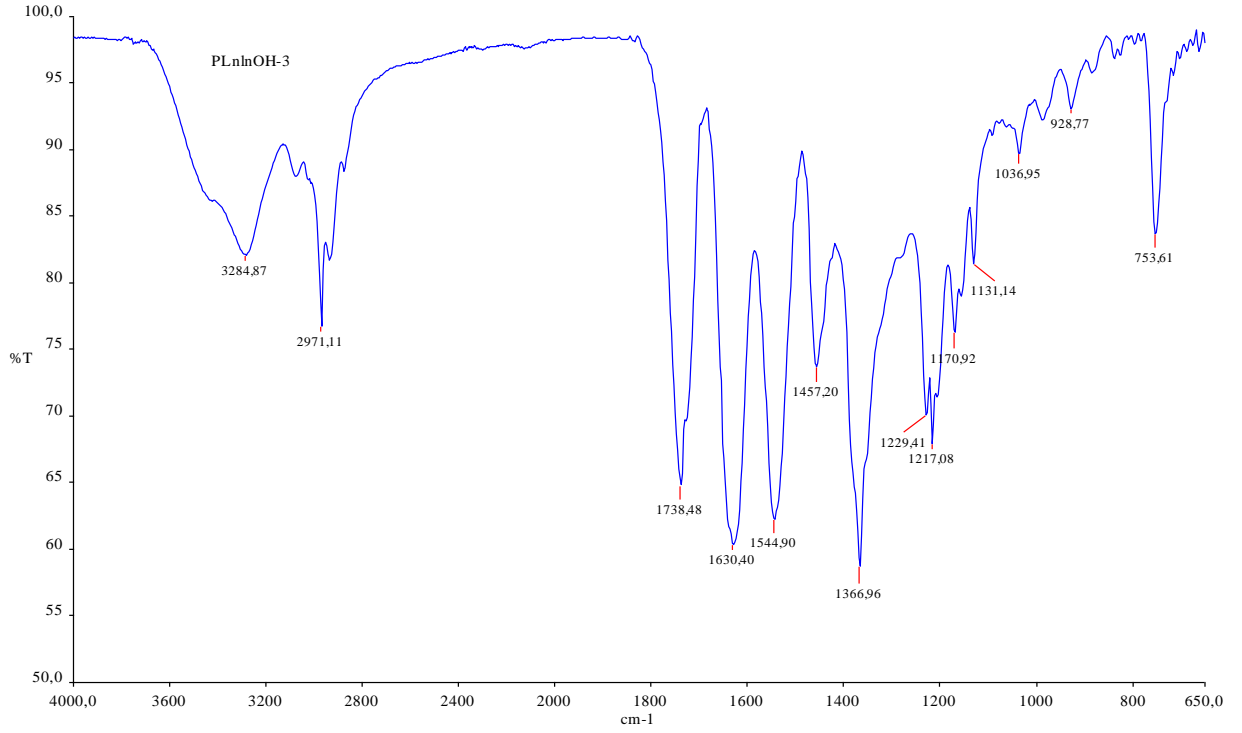
Şekil B.8 Hidroksillenmiş Otokside Linoleik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PLinaOH-0.5, çizelge 7.12)



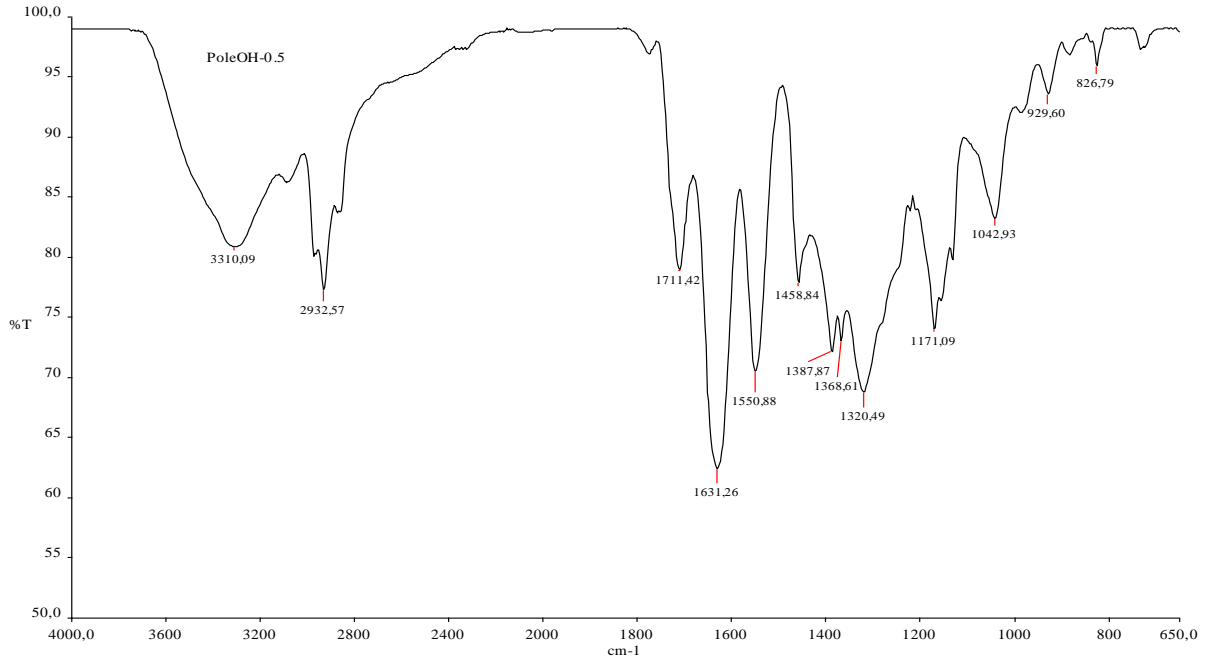
Şekil B.9 Hidroksillenmiş Ootokside Linoleik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PLinaOH-3, çizelge 7.12)



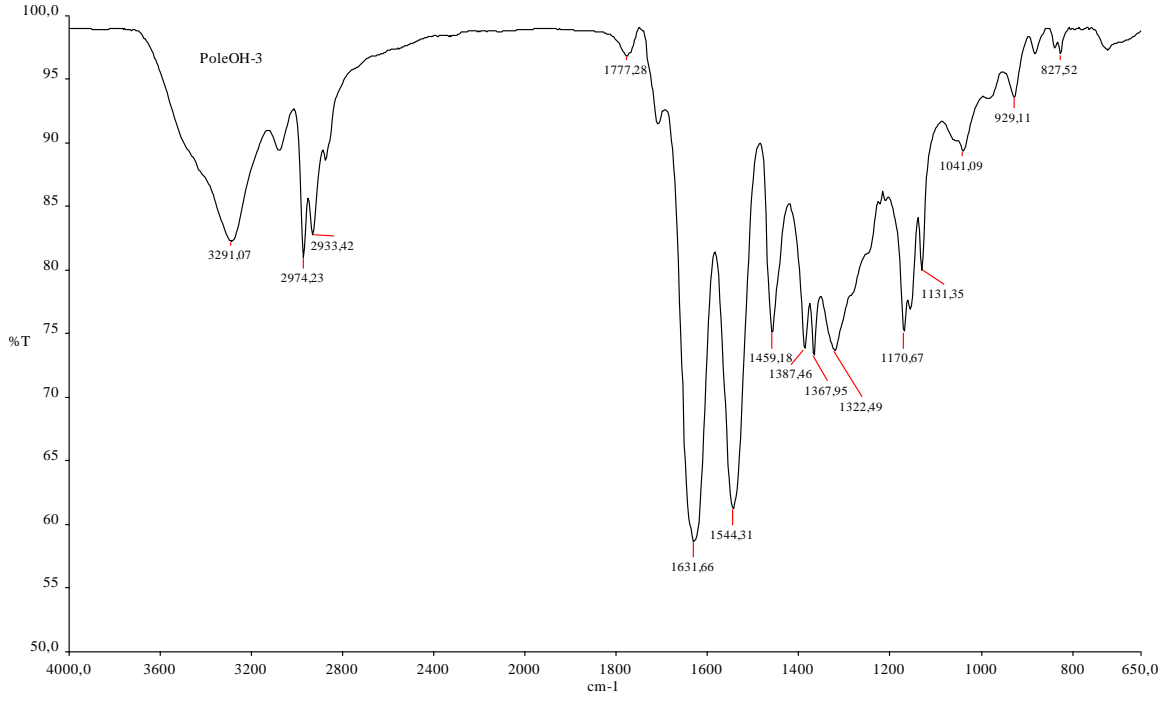
Şekil B.10 Hidroksillenmiş Ootokside Linolenik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PLlnnOH-0.5, çizelge 7.12)



Şekil B.11 Hidroksillenmiş Otookside Linolenik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PLnlnOH-3, çizelge 7.12)



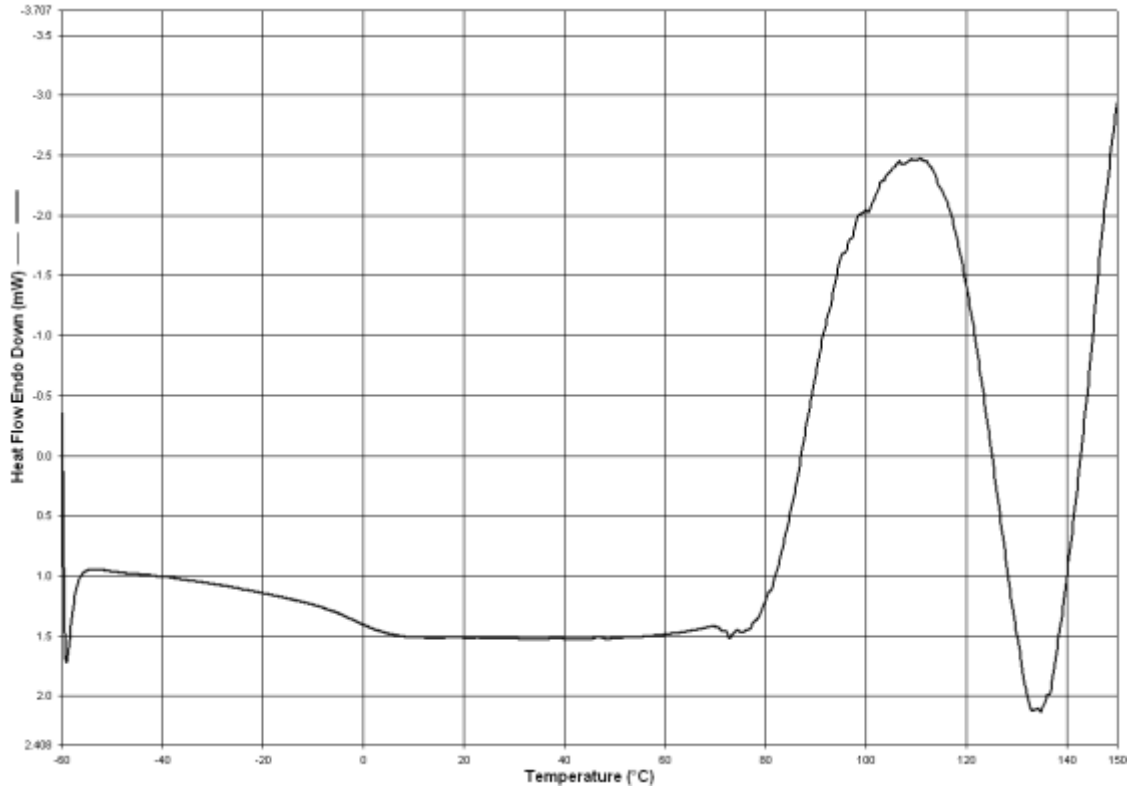
Şekil B.12 Hidroksillenmiş Otookside Oleik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PoleOH-0.5, çizelge 7.12)



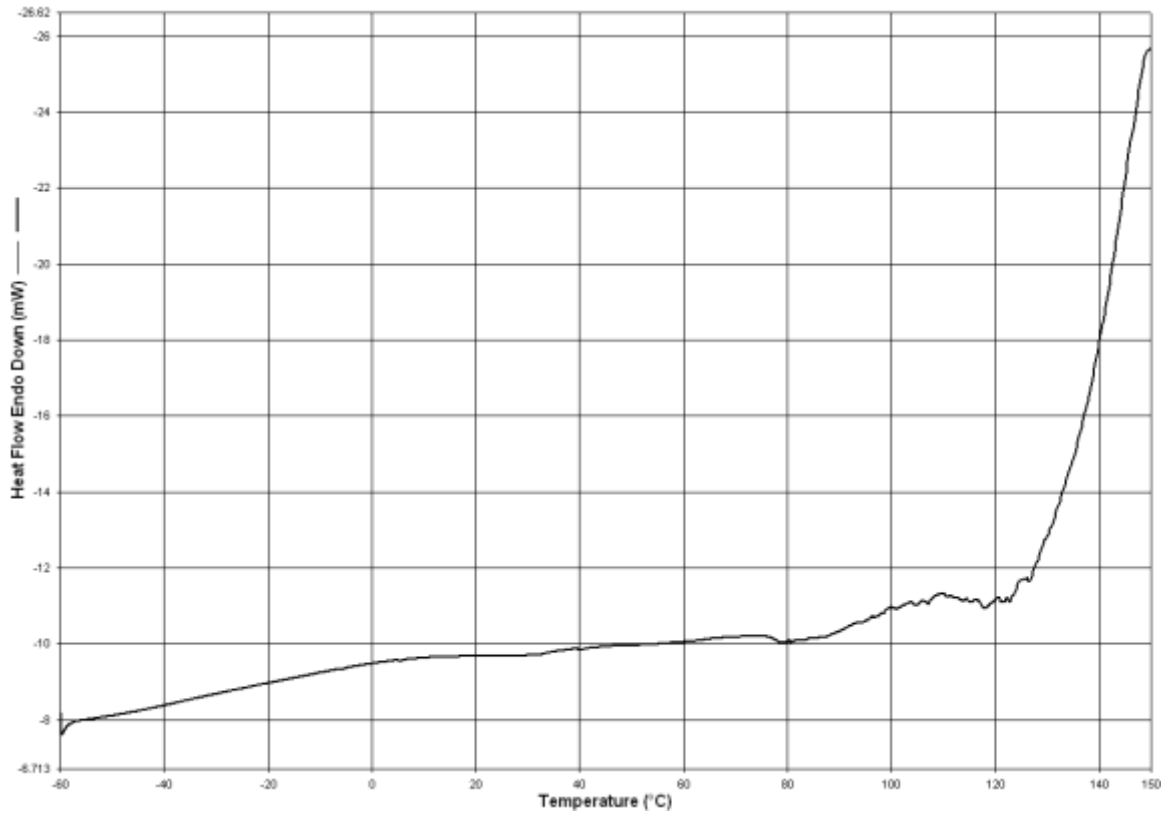
Şekil B.13 Hidroksillenmiş Otookside Oleik Asit Polimerinin FT-IR Spektrumu (PoleOH-3, çizelge 7.12)

EK AÇIKLAMALAR C

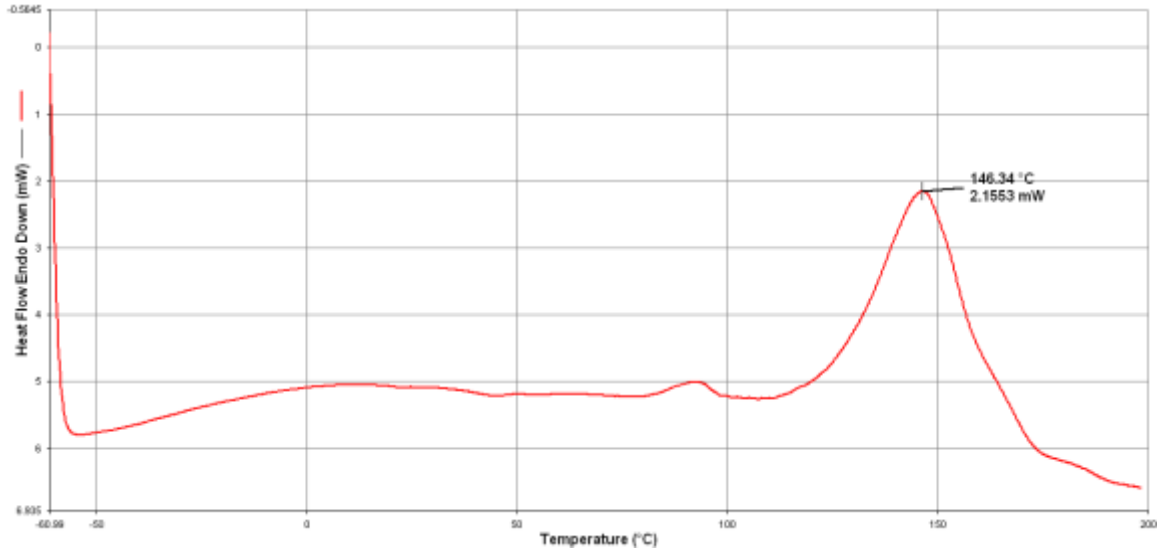
DSC ANALİZLERİ



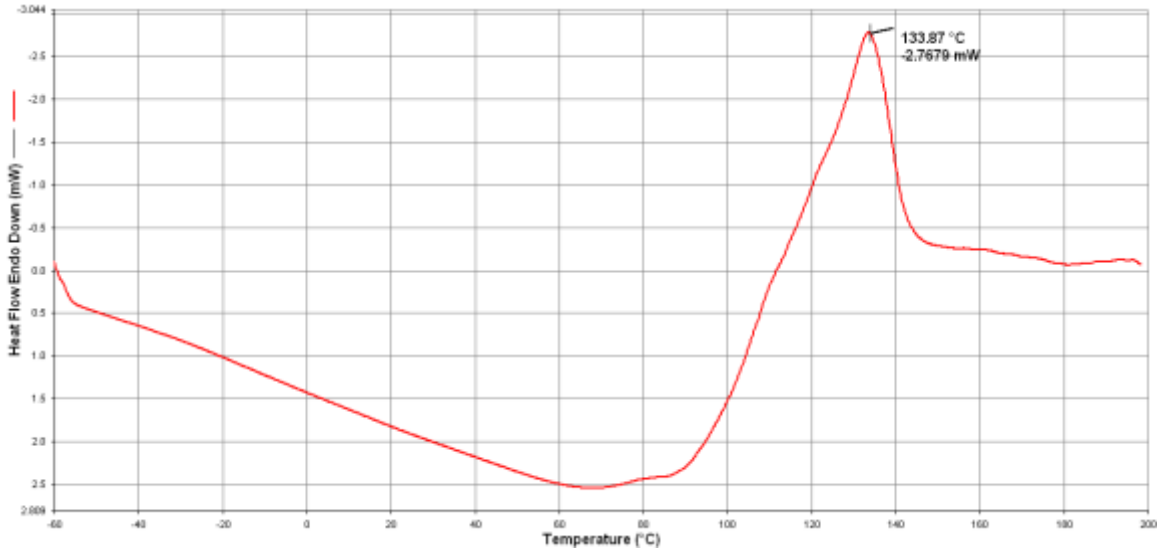
Şekil C-1 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (ft-PSyN-2, çizelge 7.9)



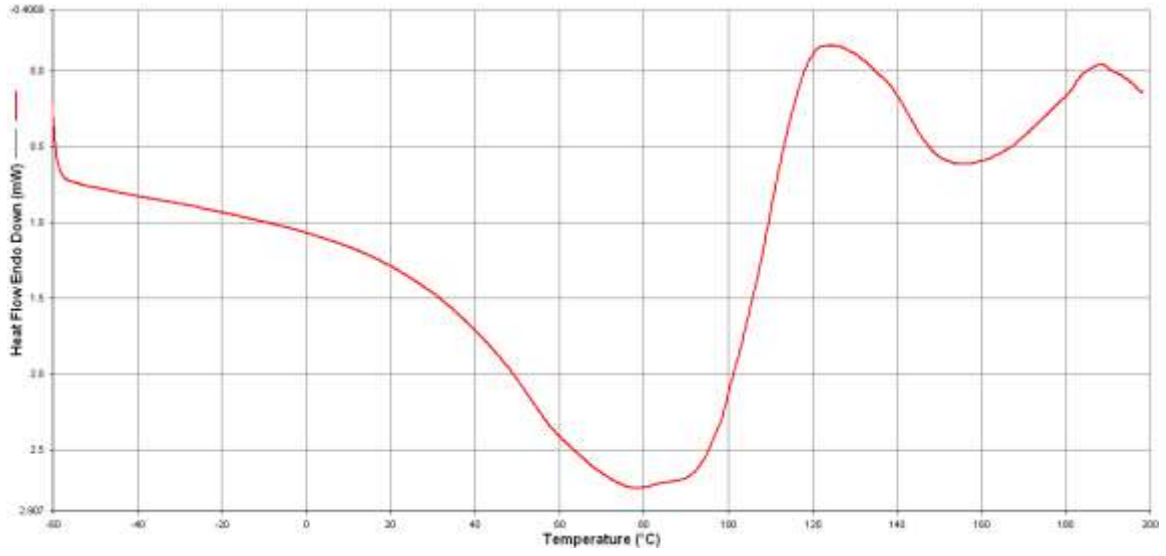
Şekil C-2 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (ft-PSyN-3, çizelge 7.9)



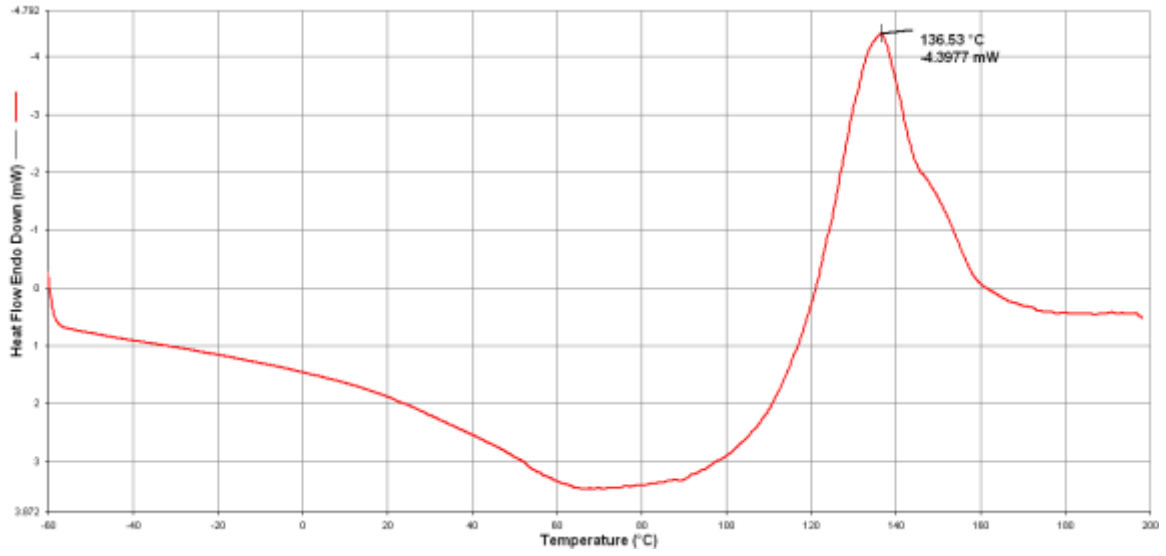
Şekil C-3 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (ft-PSyN-5, çizelge 7.9)



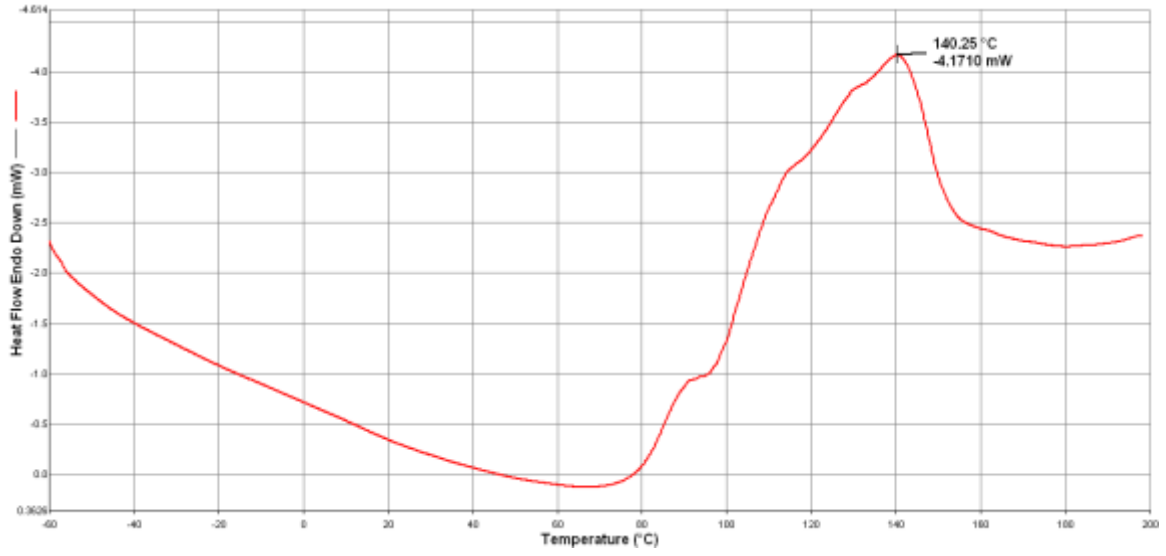
Şekil C-4 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (st-PSyN-1, çizelge 7.9)



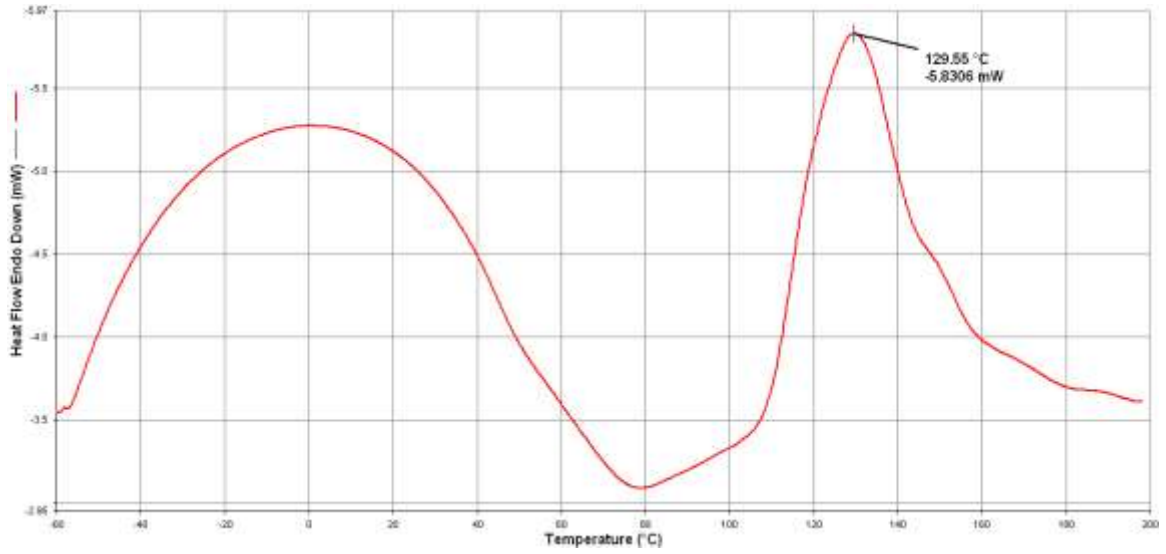
Şekil C-5 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (st-PSyN-2, çizelge 7.9)



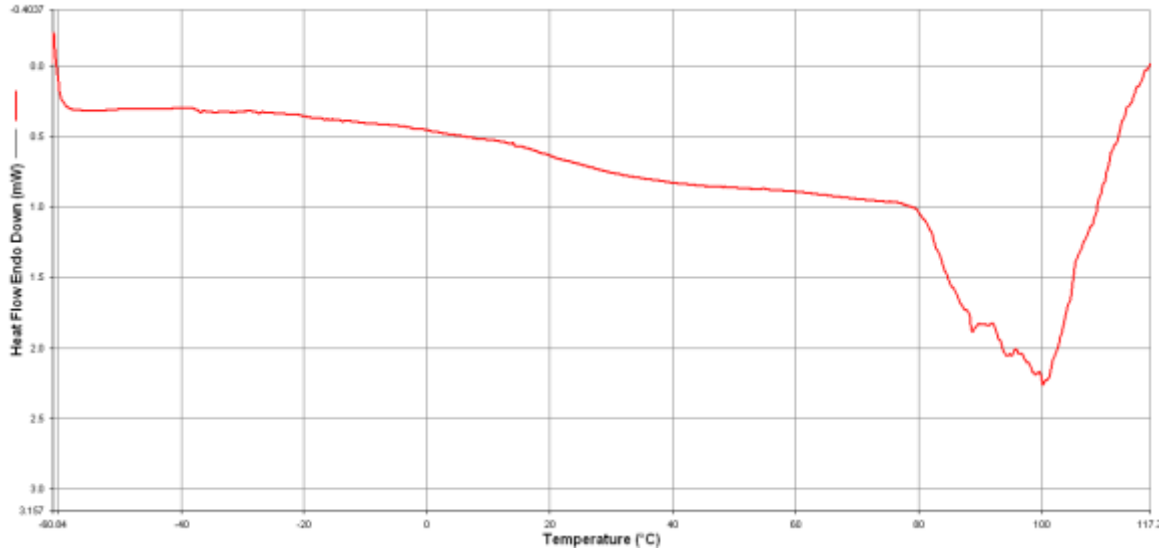
Şekil C-6 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (st-PSyN-3, çizelge 7.9)



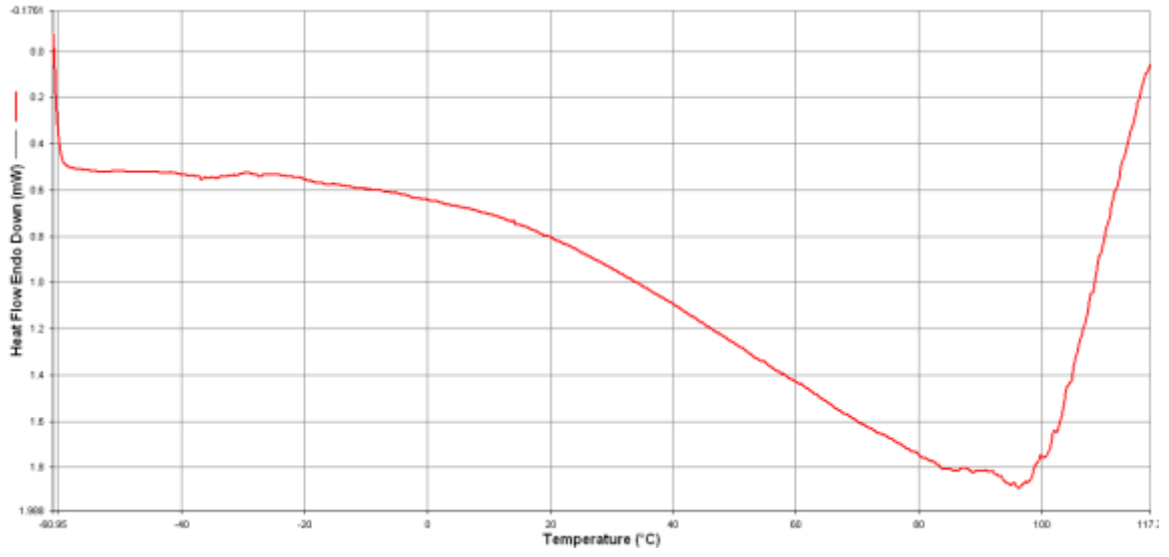
Şekil C-7 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (st-PSyN-4, çizelge 7.9)



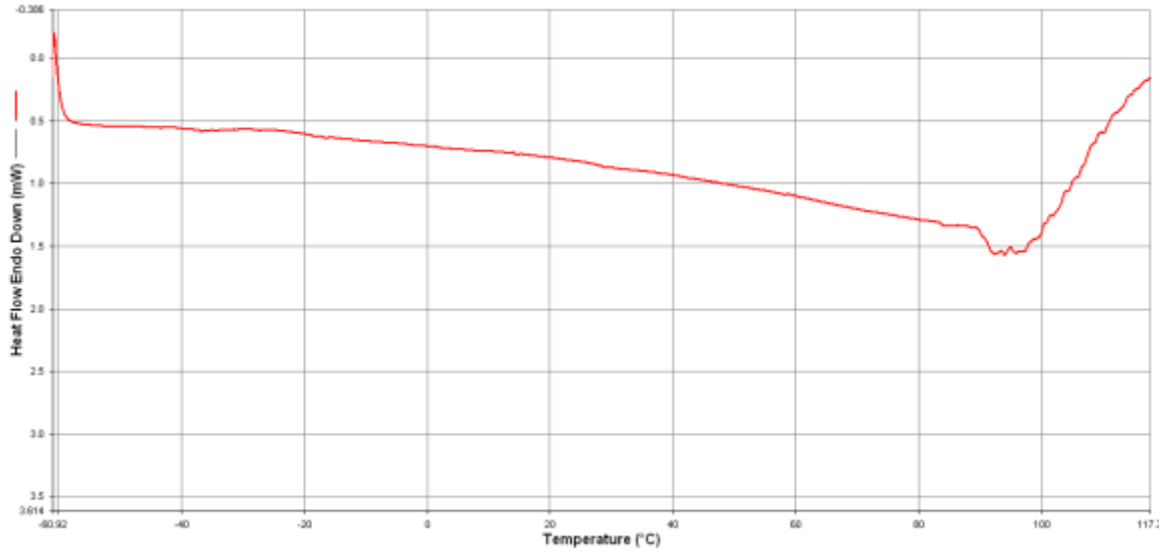
Şekil C-8 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (st-PSyN-5, çizelge 7.9)



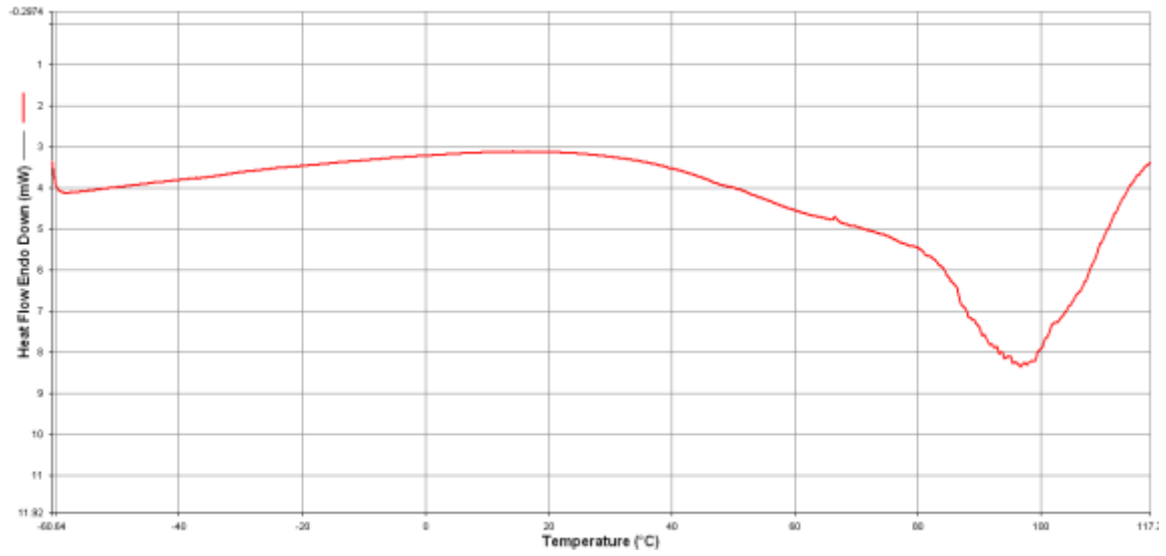
Şekil C-9 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (tt-PSyN-1, çizelge 7.9)



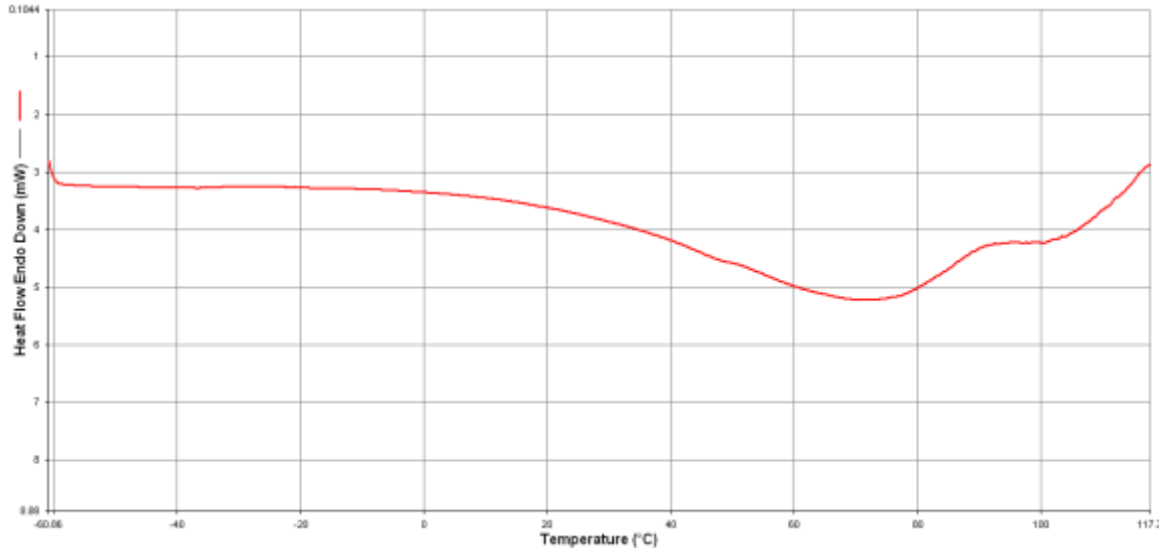
Şekil C-10 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (tt-PSyN-2, çizelge 7.9)



Şekil C-11 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (tt-PSyN-3, çizelge 7.9)



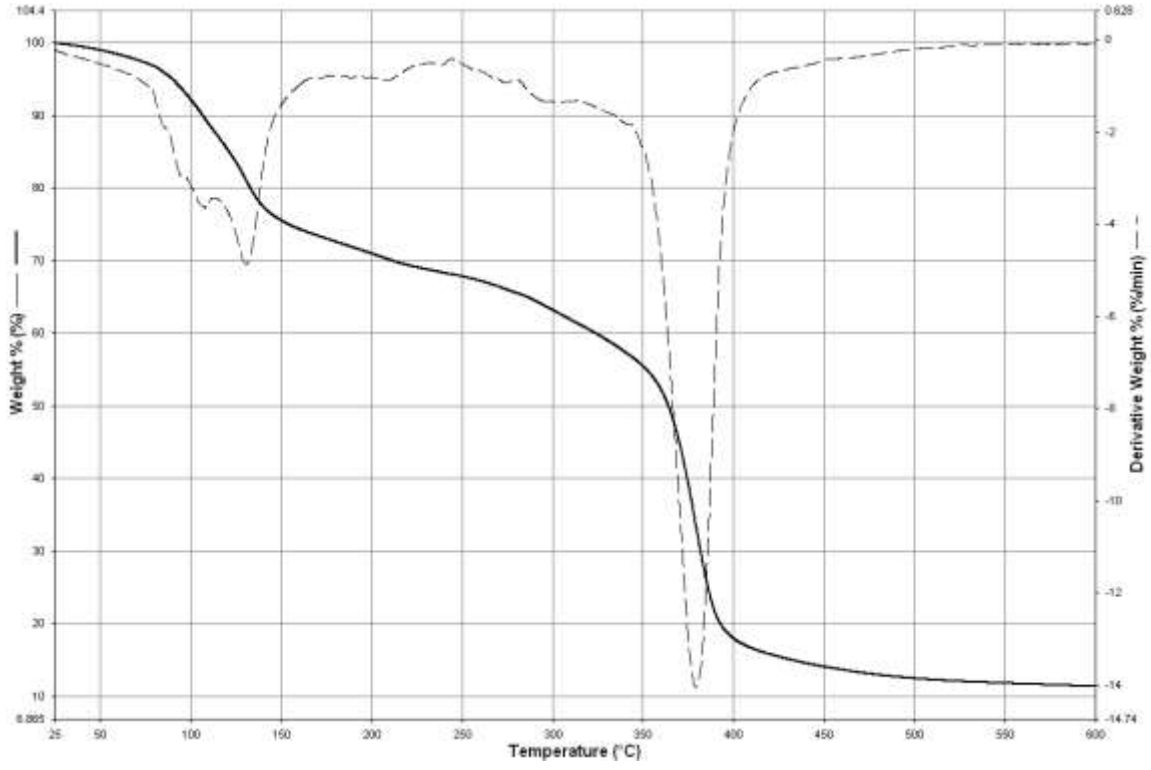
Şekil C-12 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (tt-PSyN-4, çizelge 7.9)



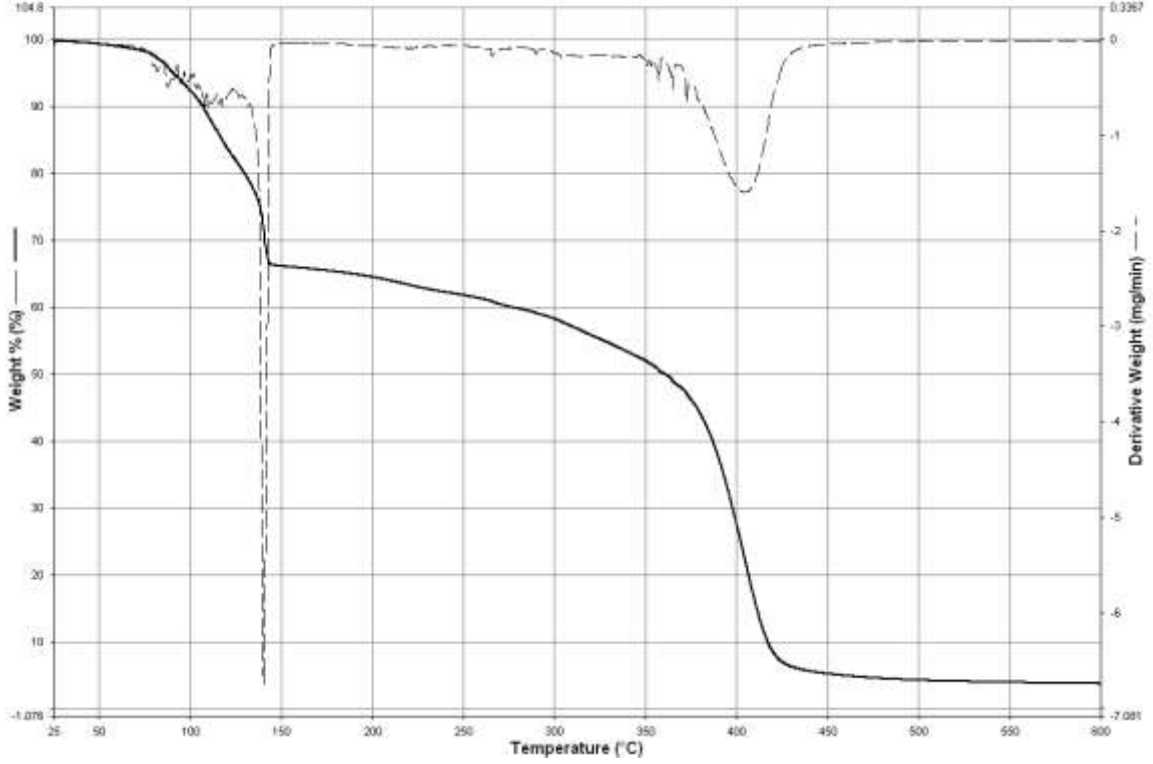
Şekil C-13 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin DSC spektrumu (tt-PSyN-5, çizelge 7.9)

EK AÇIKLAMALAR D

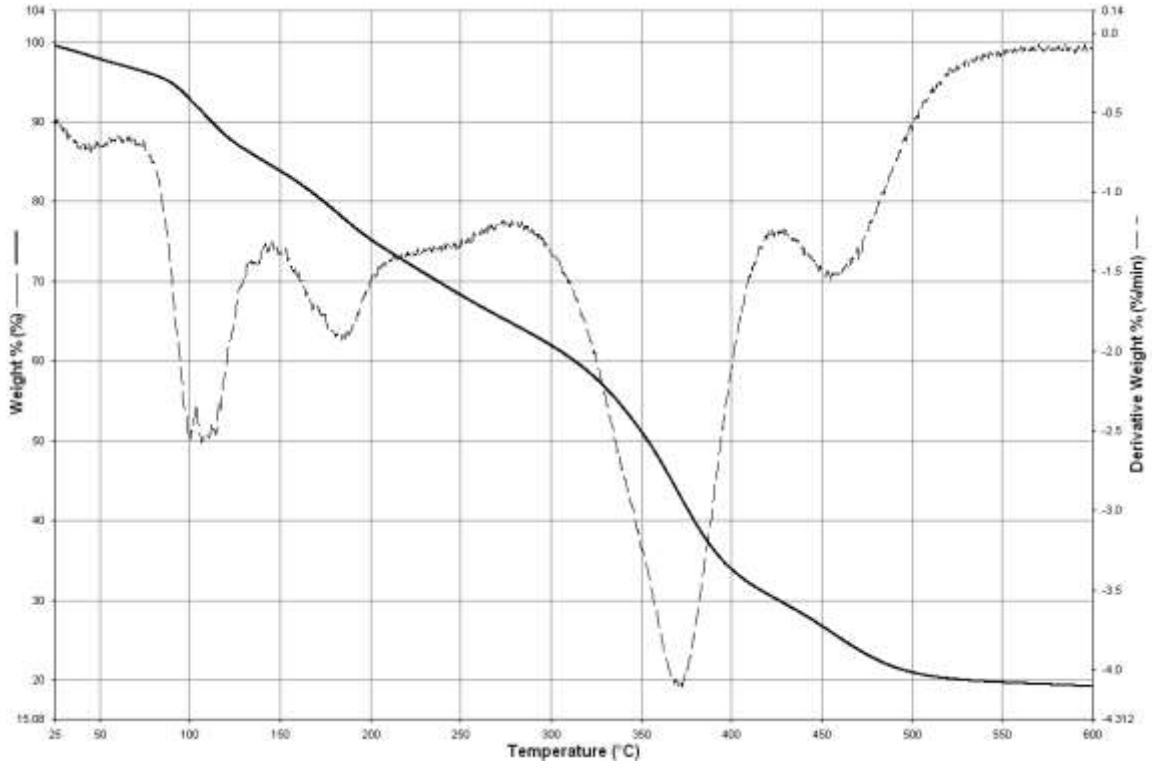
TGA ANALİZLERİ



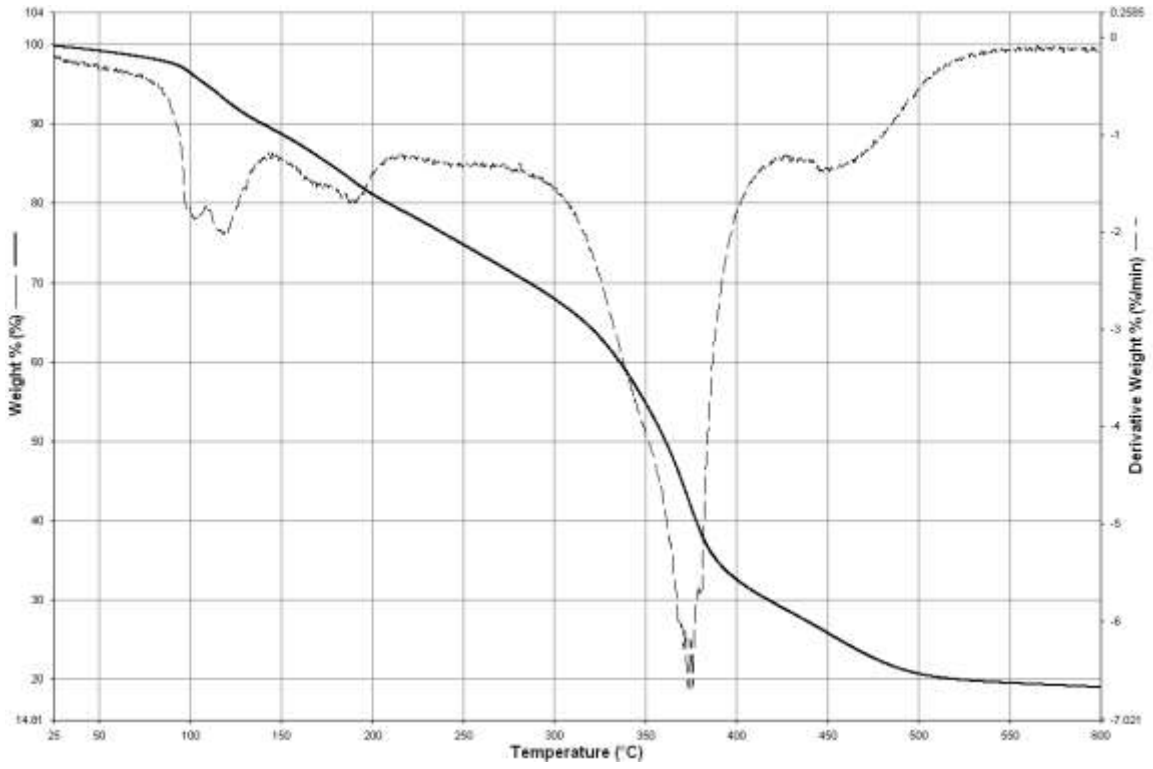
Şekil D-1 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (ft-PSyN-1, çizelge 7.9)



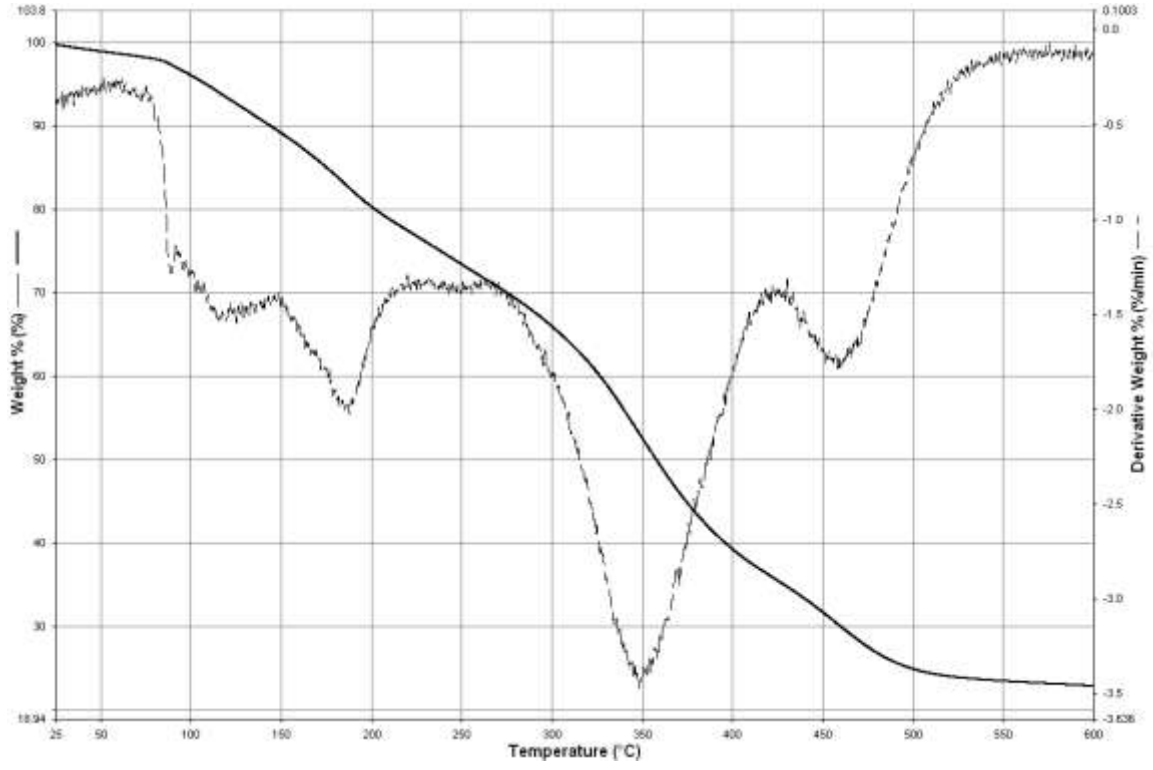
Şekil D-2 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (ft-PSyN-3, çizelge 7.9)



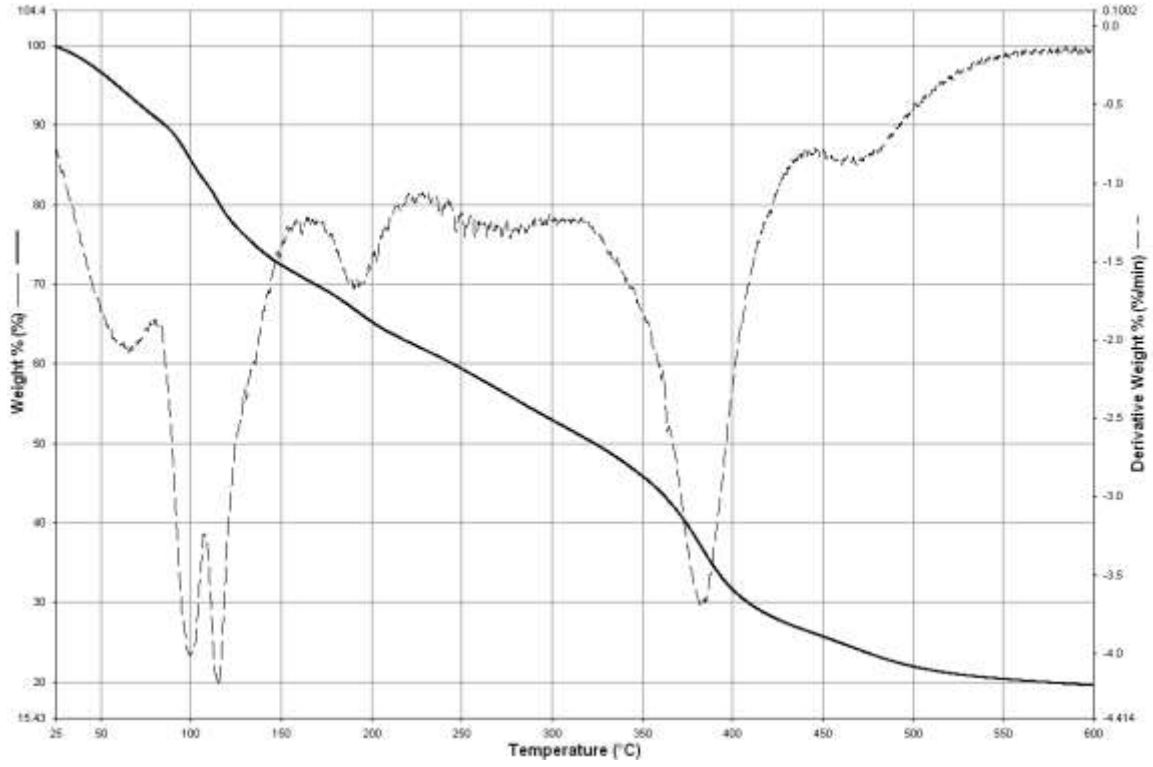
Şekil D-3 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (tt-PSyN-1, çizelge 7.9)



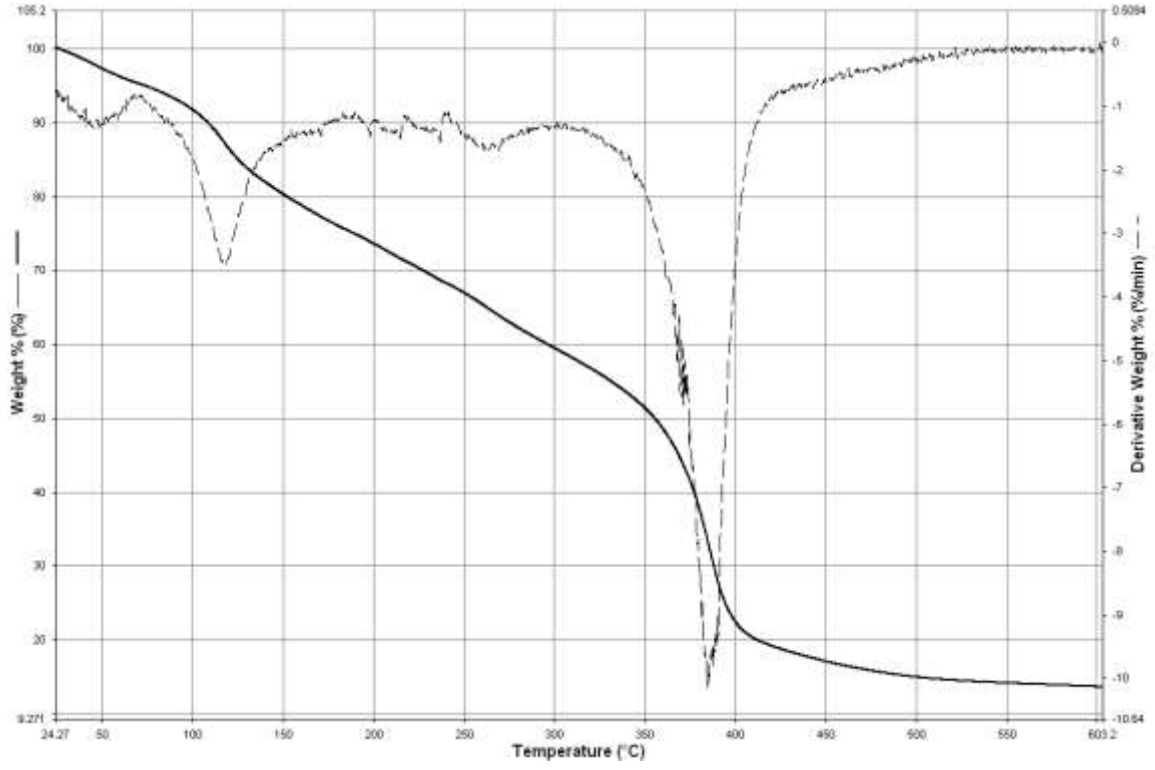
Şekil D-4 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (tt-PSyN-2, çizelge 7.9)



Şekil D-5 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (tt-PSyN-3, çizelge 7.9)



Şekil D-6 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (tt-PSyN-4, çizelge 7.9)



Şekil D-7 PSy-g-PNIPAM graft kopolimerlerin TGA spektrumu (tt-PSyN-5, çizelge 7.9)

ÖZGEÇMİŞ

Timur ŞANAL, 1986 yılında ZONGULDAK'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Zonguldak Anıl Cömert İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini de Zonguldak Mehmet Çelikel Anadolu Lisesinde tamamladı. 2003 yılında girdiği Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Kimya Bölümünden 2008 yılında birinci olarak mezun oldu ve aynı yıl Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Halen yüksek lisans çalışmalarına devam etmektedir. Aynı zamanda 2009 yılı Ağustos ayından bu yana Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Polimer Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Ontemmuz Mahallesi Faik Erteman Sokak
No:102 67100 ZONGULDAK

Tel: (372) 2534388

E-posta: tsanal86@yahoo.com

Timur ŞANAL