

**EPOKSİLENMİŞ SOYA YAĞI İLE KARBOKSİLENMİŞ-
POLİ(ETİLEN GLİKOL) POLİMERİNİN KATILMA
TEPKİMESİ İLE ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN
HAZIRLANMASI**

**PREPARATION OF CROSSLINKED POLYMERS BY THE
ADDITION REACTION OF EPOXIDIZED SOYBEAN OIL
WITH CARBOXYLATED POLY(ETHYLENE GLYCOL)
POLYMERS**

KAAN KOYUNCU

YRD. DOÇ. DR. CENGİZ UZUN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

KAAN KOYUNCU' nun hazırladığı “Epoksilenmiş soya yağı ile karboksillenmiş-poli(etilen glikol) polimerinin katılma tepkimesi ile çapraz bağlı polimerlerin hazırlanması” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Tuncer Çaykara

Başkan.....

Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN

Danışman

Prof. Dr. Belma Işık

Üye

Prof. Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI

Üye

Doç. Dr. Murat Torun

Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Fileme ...

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içinde bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahriyat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

31/01/2014

İmza

KAAN KOYUNCU

ÖZET

EPOKSİLENMİŞ SOYA YAĞI İLE KARBOKSİLENMİŞ-POLİ(ETİLEN GLİKOL) POLİMERİNİN KATILMA TEPKİMESİ İLE ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN HAZIRLANMASI

Kaan Koyuncu

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Cengiz Uzun

Temmuz 2015, 107 sayfa

Bu çalışmada, epoksilenmiş soya yağı (ESO) ile uç grupları karboksillenmiş-poli(etilen glikol)'ün, (PEGDA), katılma polimerizasyonu ile ESOPEGDA polimerlerin sentezi çalışılmıştır. ESOPEGDA sentezinin birinci aşamasında; soya yağı, performik asit yöntemiyle epoksilenmiş ve ürün FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MALDI-TOF yöntemleriyle karakterize edilmiştir. ESO'nun FT-IR spektrumunda 830 cm⁻¹'de, ¹H-NMR spektrumunda 3,2 ppm epoksi grubu hidrojen piki, ¹³C-NMR spektrumunda 55-60 ppm epoksi karbon pikleri gözlenmiştir. MALDI-TOF kütle spektrometresiyle molekül ağırlığı 934 g/mol, Paquot metodu ile epoksi miktarı 4,20 mmol-epoksi/g-ESO olduğu bulunmuştur. İkinci aşamada; molekül ağırlığı 200-1500 g/mol olan PEG polimerlerinin hidroksi uç grupları TEMPO katalizörü varlığında NaOCl oksidasyonu ile karboksillenmiş ve PEGDA200, PEGDA600, PEGDA1000 ve PEGDA1500 polimerleri hazırlanmıştır. Spektroskopik özellikler FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve ESI-Q-TOF-MS spektrometresi yöntemleriyle, ısısız özellikleri TGA ve DSC çalışmaları ile karakterize edilmiştir. PEGDA polimerlerinin FT-IR spektrumunda geniş 3500-2500 cm⁻¹ karboksilik asit (-COOH) bandı, 1720 cm⁻¹ de karboksilik asit karbonil (C=O) gerilme bandı gözlenmiştir. PEGDA200, PEGDA600, PEGDA1000 polimerlerin ¹H-NMR spektrumlarında karboksilik asit proton pikleri sırasıyla 8,85 ppm, 7,50 ppm, 5,50 ppm'de, ¹³C-NMR spektrumlarında

karboksilik karbon pikleri 172-175 ppm'de belirlenmiştir. PEGDA200, PEGDA600, PEGDA1000 ve PEGDA1500 polimerlerinin ESI-Q-TOF-MS çalışmasında ortalama sayıca molekül ağırlıkları (M_n) sırasıyla 390, 680, 1050, 1420 Da bulunmuştur. PEGDA polimerlerinin TGA termogramlarında iki basamaklı ısıl bozunma gözlenmiştir. PEGDA200, PEGDA600, PEGDA1000 ve PEGDA1500 polimerlerin DSC termogramlarından camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla -43, -58, -56, -37 °C'da gözlenmiş, PEGDA1000 ve PEGDA1500 polimerlerinin erime sıcaklıkları 27 °C ve 41 °C, erime entalpileri 84,11 ve 114,9 J/g bulunmuştur.

Son aşamada; ESOPEGDA polimerleri, 1,00, 0,87, 0,75 mol-ESO/mol-PEGDA mol oranlarındaki karışımların 120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtılması ile hazırlanmıştır.

ESOPEGDA polimerlerinin FT-IR spektrumunda 3500 cm^{-1} 'de hidroksi gerilme, 1200 cm^{-1} 'de ester karbonili eğilme piki gözlenmiştir. ESOPEGDA polimerlerinin TGA termogramlarında 2 basamaklı ısıl bozunma olduğu görülmüştür. ESO2PEGDA200, ESO2PEGDA600, ESO2PEGDA1000 ve ESO2PEGDA1500 polimerlerin DSC termogramlarında camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla -25, -42, -48, -54 °C bulunmuştur. ESOPEGDA200, ESOPEGDA600, ESOPEGDA1000 polimerleri düşük kristalinite nedeniyle küçük erime piki vermiştir. ESO1PEGDA1500, ESO2PEGDA1500 ESO3PEGDA1500 erime sıcaklıkları sırasıyla 19, 18 ve 22 °C, erime entalpileri 35, 42, ve 47 J/g olduğu bulunmuştur.

ESOPEGDA polimerlerinin değme açıları su, etilen glikol ve parafin kullanarak çalışılmıştır. ESO1PEGDA200-ESO1PEGDA1000 arası örneklerin su ile verdiği değme açılarının 90° den küçük olduğu, ESO2PEGDA1000-ESO3PEGDA1500 arası polimerlerin su damlası ile verdiği açının 90°'den büyük olduğu bulunmuştur. ESOPEGDA polimerlerin Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}) bileşen değerleri 19-26 mJ/m^2 aralığında çıkmıştır. γ^{LW} , yüzey geriliminde apolar etkileşimlerin katkısını verir. ESOPEGDA polimerlerin Lewis asidi özelliğini veren γ^+ değerlerinin (0-1,12 mJ/m^2) çok küçük çıkması, ve polimerlerin Lewis bazı özelliğini veren γ^- değerlerinin (6,38-20,81 mJ/m^2) büyük olması, polimerlerin yapısında Lewis bazı (elektron verici) olarak davranan yapıların olduğunu gösterir. ESOPEGDA polimerlerinin bileşeni olan PEGDA ana zincirindeki eterik oksijen üzerindeki iki adet elektron çifti nedeniyle Lewis bazı olarak davrandığı önerilebilir. ESOPEGDA polimerlerin toplam yüzey gerilimi/enerjisi $\gamma^{top} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$ apolar ve polar bileşenlerin toplamından oluşmaktadır ve bu değerlerin 22,30-19,28 mJ/m^2 aralığında değiştiği hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bitkisel yağ, yağ modifikasyonu, yağ epoksidasyonu, PEG karboksilasyonu, ESO PEGDA katılma polimerizasyonu.

ABSTRACT

PREPARATION OF CROSSLINKED POLYMERS BY THE ADDITION REACTIONS OF EPOXYDIZED SOYBEAN OIL WITH CARBOXYLATED POLY(ETHYLENE GLYCOL) POLYMERS

Kaan Koyuncu

Master Degree, Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Cengiz Uzun

July 2015, 107 Pages

In this study, the synthesis of ESOPEGDA polymers via addition polymerization of epoxidized soybean oil with end group carboxylated polyethylene glycol was investigated. The first step of ESOPEGDA synthesis, soybean oil was epoxidized through performic acid method and the yield was characterized by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and MALDI-TOF mass spectrometry techniques. In the FT-IR spectrum of ESO, the peak of epoxy group is observed at 830 cm^{-1} , epoxy proton peaks at 3,2 ppm in the $^1\text{H-NMR}$ spectrum and epoxy carbon peaks between 50-60 ppm in the $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum. The molecular weight is determined as 934 g/mol by MALDI-TOF mass spectrometer, and epoxy content is found to be 4,20 mmol epoxy/ g ESO with Paquot method.

At the second stage, hydroxyl end groups of PEG polymers with molecular weight 200-1500, g/mol were carboxylated through NaOCl oxidation in the presence of TEMPO catalyst and PEGDA200, 600, 1000, 1500 polymers were prepared.

Spectroscopic properties were investigated by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and ESI-Q-TOF-MS spectroscopic techniques whereas thermal properties were characterized by TGA and DSC studies. In the FT-IR spectrum of PEGDA polymers, a broad band around $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ due to carboxylic acid ($-\text{COOH}$) and a stretching band at 1720 cm^{-1} due to carboxylic acid carbonyl (C=O) were observed.

In the $^1\text{H-NMR}$ spectra of PEGDA200, 600, 1000 polymers carboxylic acid proton peaks appeared at 8,85 ppm, 7,50 ppm and 5,50 ppm, respectively, whereas in $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of those polymers carboxylic acid carbon peaks were observed between 172-175 ppm. The number average molecular weights (M_n) of PEGDA200-1500 polymers studied by ESI-Q-TOF-MS, were determined as 390, 680, 1050, 1420 Da, respectively. In the TGA thermograms of PEGDA polymers a two step thermal degradation was observed. From the DSC thermograms of PEGDA 200-1500 polymers, the glass transition temperatures were observed as -43° , -58° , -56° and -37°C , respectively. The melting temperatures of PEGDA 1000 and 1500 polymers were found to be 27°C and 41°C . The melting enthalpies were determined as 84,11 and 114,9 J/g.

At the last stage, ESOPEGDA polymer mixtures were prepared by heating the mixtures of 1,00, 0,87, 0,75 mol ESO/mol PEGDA molar ratios at 120°C for two hours. In the FT-IR spectrum of ESOPEGDA polymers, the hydroxyl peak at 3500 cm^{-1} and the ester carbonyl peak at 1200 cm^{-1} were observed. In the TGA thermograms of ESOPEGDA polymers, two steps thermal degradation were observed. The T_g values of ESO2PEGDA 200-1500 polymers were found to be -25° , -42° , -48° , -54°C from their DSC thermograms.

The contact angle values of ESOPEGDA polymer films were investigated using water, ethylene glycol and paraffin. The contact angle of polymers between ESO1PEGDA200-ESO1PEGDA1000 samples with water yields an angle less than 90° whereas the angle formed between ESO2PEGDA1000-ESO3PEGDA1500 and water results with a value greater than 90° . Lifshitz- Van der Waals component values (γ^{LW}) of ESOPEGDA polymers occurred in the range of 19-26 mJ/m^2 , γ^{LW} implies the contribution of nonpolar interactions in surface tension. Extremely low values (0,1- 1,12) implying the Lewis acid property of ESOPEGDA polymers and high values of γ^- (6,38-20,81 mJ/m^2) implying the Lewis base property of polymers show that in the structure of polymers there exist, some structures behaving like a Lewis base (electron donor) as a component of the ESOPEGDA polymers, it may be suggested that PEGDA may be behaving like a Lewis base due to the two electron pairs placed on etheric oxygen of the main chain. The total surface tension energy of ESOPEGDA polymers $\gamma^{\text{tot}} = \gamma^{\text{LW}} + \gamma^{\text{AB}}$ is a resultant value of the polar and nonpolar components and the values have been evaluated to change between the range of 2,20-19,28 mJ/m^2 .

Keywords: Vegetable oil, vegetable oil modification, epoxidation, PEG carboxylation, ESOPEGDA addition polymerization.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen ve hayata bakış açısını her zaman örnek alacağım, çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Cengiz UZUN'a verdiği emek, gösterdiği sabır ve hoşgörü için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel tecrübelerinden ve laboratuvar olanaklarından faydalandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Belma Işık'a verdiği destek ve motivasyon için,

İnsani ve ahlaki her yönden bana ışık tutan, güler yüzü ve tecrübelerini benden esirgemeyen Değerli Hocam Prof. Dr. Bekir Salih'e sunduğu imkanlar için,

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Hocam Doç Dr. Ömür Çelikkıçak ve Arş. Gör. Mehmet Atakay'a,

Öğrencilik hayatım boyunca bana iş olanağı sağlayan değerli patronlarım Sayın Rüştü Alparslan ve Sayın Mehmet Kadir Tuygun'a,

Çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve karşılaştığım her türlü problemde desteğini gördüğüm Matin Yazdani'ye Onur Mevlüt Özer'e, Serhad Tilki'ye ve Mohammad Reza Ghaffarlou'ya,

Maddi manevi her türlü desteklerini benden esirgemeyen hayatımdaki en değerli varlıklarım olan aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER.....	ix
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimer Sentezinde Kullanılan Yağlar	3
2.2. Bitkisel Yağların Kimyasal Modifikasyonu	4
2.2.1. Bitkisel Yağların Ozonlanması.....	6
2.2.2. Tiyol-en klik reaksiyonları	8
2.2.3. Bitkisel Yağların Metatez Reaksiyonu	8
2.2.4. Bitkisel Yağlardan Kısmi Gliserit Sentezi	9
2.2.5. Bitkisel Yağların Allilik Karbon Üzerinden Modifikasyonu	10
2.2.5.1 Bitkisel Yağların Hidroformilasyonu	10
2.2.5.2. Bitkisel Yağların Diels Alder Modifikasyonu.....	11
2.2.5.3. Bitkisel Yağların İzosiyanat modifikasyonu	12
2.2.6. Bitkisel Yağların Hidroformilasyonu	13
2.2.7. Bitkisel Yağların Ritter Modifikasyonu	14
2.3. Epoksilenmiş Yağların Kimyasal Modifikasyonu ve Polimerizasyonu	15
2.3.1. Bitkisel Yağların Epoksilenmesi	15
2.3.2. Epoksilenmiş Yağlardan Poliöl Sentezi ve Polimer Sentezinde Kullanılması.....	16
2.3.3. Epoksi halka açılma polimerizasyonu	17
2.3.4. Epoksilenmiş Yağların Amin Modifikasyonu Polimerizasyonu	19
2.3.5. Epoksi Sülfonik Asit Modifikasyonu	22
2.4. Epoksilenmiş Yağların Karboksilik Asit Modifikasyonu ve Polimerizasyonu.....	23
2.4.1.Epoksilenmiş Yağların Açılmesi	23
2.4.2. Epoksilenmiş Bitkisel Yağların Di-karboksilik Asitler ile Polimerizasyonu.....	27
2.5. Polietilenglikol Polimerinin Uç Gruplarının Karboksilasyonu	34

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	37
3.2. Deneysel Teknikler.....	38
3.2.1. Soya Sağıının Saflaştırılması.....	38
3.2.2. Yağların Epoksidasyonu.....	39
3.2.3. Epoksi Miktar Tayini.....	39
3.2.4. PEG Polimerlerinin Oksidasyonu.....	40
3.2.5. PEGDA Polimerlerinin Asit-Baz Titrasyonu ile Moleküler Ağırlık Tayini	40
3.2.6. Çapraz Bağlı ESOPEGDA Polimerinin Sentezi.....	40
3.2.7. Polimerlerin Değme Açısı Ölçümleri	41
3.3. Spektroskopik Ölçümler	42
3.3.1. ATR-FT-IR Karakterizasyonu.....	42
3.3.2. NMR Karakterizasyonu	42
3.3.3. ESI-MS Analizi	42
3.3.4. Matriks-Yardımlı Lazer Desorpsiyon/İyonlaştırılmalı-Uçuş zamanlı-Kütle Spektrometresi (MALDI-TOF-MS) ile Molekül Ağırlığı Tayini	43
3.4. Isısal Karakterizasyon.....	43
3.4.1. DSC Analizi.....	43
3.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	43
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	44
4.1. ESO'nun FT-IR ile İncelenmesi	44
4.2. ESO'nun ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR ile İncelenmesi.....	46
4.3. ESO'un MALDI-TOF kütle spektroskopisi incelemesi	49
4.4. PEG Polimerlerinin Oksidasyonunun FT-IR ile İncelenmesi	51
4.5. PEGDA Moleküllerinin ¹ H-NMR ¹³ C-NMR ile İncelenmesi	54
4.6. PEGDA polimerlerin ESI-Q-TOF- MS ile İncelenmesi	60
4.7. PEGDA Moleküllerinin Titrasyon ile Molekül Ağırlığının Belirlenmesi.....	64
4.8. PEGDA Polimerlerinin TGA/DTG ve DSC Sonuçları	65
4.9. Çapraz Bağlı ESOPEGDA Polimerlerinin FT-IR Analizi	71
4.10. Çapraz Bağlı ESOPEGDA Polimerlerinin TGA/DTG ve DSC Sonuçları.....	79
4.11. ESOPEGDA Polimerlerinin Değme Açısı ve Yüzey Gerilimi Sonuçları	90
5. SONUÇLAR.....	93
KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	107

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 2.1 Bitkisel Yağların Yağ Asidi Özellikleri	4
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan bazı maddeler ve kimyasal yapıları	38
Çizelge 3.2. PEG oksidasyonunda kullanılan reaktif miktarları	40
Çizelge 3.3. ESOPEGDA polimerlerin karışım oranları ve dönüşüm yüzdeleri	41
Çizelge 4.1. ESO ve SO örneklerinin karakteristik FT-IR band değerleri.....	45
Çizelge 4.2. TG türleri ve hesaplanan epoksileme sonrası MW ve MW ⁺ Na değerleri ve MALDI spektrumunda gözlenen ESO içeriğindeki ETG'ların m/z değerleri	51
Çizelge 4.3. PEG ve PEGDA örneklerinin karakteristik FT-IR band değerleri.....	52
Çizelge 4.4. PEGDA600 örneği için bulunana M _i ve N _i değerleri.....	61
Çizelge 4.5. PEGDA polimerlerinin ESI ve Titrasyon yöntemiyle belirlenen M _n değerleri	65
Çizelge 4.6. PEGDA ve PEG1000 polimerlerini TGA/DTG sonuçları	66
Çizelge 4.7. PEGDA örneklerin DSC sonuçları ve PEG DSC literatür değerleri.....	69
Çizelge 4.8. Sentezlenen polimerlerin karakteristik FT-IR band değerleri.....	74
Çizelge 4.9. ESOPEGDA çapraz bağlı polimerlerin TGA/DTG sonuçları.....	84
Çizelge 4.10. ESOPEGDA çapraz bağlı polimerlerin DSC verileri.....	87
Çizelge 4.11. Polimerlerin üç ayrı sıvıdaki değme açıları.....	92
Çizelge 4.12 Polimerlerin yüzey enerji bileşenleri (mJ/m ²	92

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1 Trigliserit molekülü.....	3
Şekil 2.2 Yağların modifikasyonları.....	5
Şekil 2.3 Trigliseritlerin ester değişim reaksiyonları.....	6
Şekil 2.4 Yağların ozonoliz reaksiyonu.....	7
Şekil 2.5 Bitkisel yağların etilen glikol ile ozonoliz reaksiyonu.....	7
Şekil 2.6 Maleikleştirilmiş soya yağı ile TMP-3MP ile fotopolimerizasyonu.....	8
Şekil 2.7 Yağ asidinden elde edilen monomerin ADMET polimerizasyonu (R= CH ₂ CH ₂)	9
Şekil 2.8 Yağların ATMET polimerizasyon reaksiyonu (metil akrilat zincir durdurucu olarak kullanılmıştır).....	9
Şekil 2.9 Soya yağı maleat yarı ester sentezi.....	10
Şekil 2. 10 Yağların maleat yarı esterinin radikalik kopolimerizasyonu.....	11
Şekil 2.11 SOMA ve polialkol ile poliester sentezi.....	11
Şekil 2.12 Yağların izosiyanat modifikasyonu.....	12
Şekil 2.13 Yağların izotiyosiyanat modifikasyonu.....	13
Şekil 2.14 Yağlardan poliöl sentezi.....	14
Şekil 2.15 Yağların Ritter reaksiyonu.....	15
Şekil 2.16 Yağların perasitler ile epoksidasyonu.....	16
Şekil 2.17 Epoksilenmiş yağların halka açılması reaksiyonları.....	16
Şekil 2.18 Poliüretan sentezi.....	17
Şekil 2.19 ESO'nun halka açılma polimerizasyonu.....	18
Şekil 2.20 Epoksilenmiş palmye yağı ve THF polimerizasyonu.....	18
Şekil 2.21 Epoksilenmiş keten tohumu yağı ile halka açılma polimerizasyonu reaktif bileşenleri	19

Şekil 2.22 Epoksilenmiş Trigliserit ile amin uçlu Trigliserit polimerizasyonu.....	19
Şekil 2.23 Epoksilenmiş keten tohumu yağı ve metilen di anilin polimerizasyonu.....	20
Şekil 2.24 ESO piridin türevi polimerizasyon şeması.....	21
Şekil 2.25 ESO vinil benzen sülfonik asit modifikasyonu ve polimerizasyonu.....	22
Şekil 2.26 Epoksilenmiş yağ akrilik modifikasyon.....	23
Şekil 2.27 ESO maleik anhidrit modifikasyonu ve polimerizasyonu	24
Şekil 2.28 a) Akriliklenmiş soya yağı b) tersiyer bütıl fenol furfural c) Diels Alder reaksiyon polimerizasyon ürünü	26
Şekil 2.29 Trigliserit sinamat esterinin polimerizasyonu ve kopolimerizasyonu	27
Şekil 2.30 Malonik asit ve ESO reaksiyonu	28
Şekil 2.31 ESO sebakik asit diglisidil eter bisfenol A reaktifleri	29
Şekil 2.32 ESO ve laktik asit polimerizasyonu	30
Şekil 2.33 Poli(10-hidroksiandekanoat)-ko-[10-(hidroksimetil)-dekanoat] sentezi.....	30
Şekil 2.34 Epoksilenmiş yağ ve anhidrit polimerizasyonu	31
Şekil 2.35 Sentezlenen yeni polimerlerin şematik gösterimi	32
Şekil 2.36 ESO, SOMA, MAPP katılma polimerizasyonu	33
Şekil 2.37 ESO diglisidil eter bisfenol A, tetrahidroftalik anhidrit reaktifleri	34
Şekil 2.38 PEGDA sentezi	35
Şekil 2.39 PEG polimerinin süksinik anhidrit ile modifikasyonu	35
Şekil 2.40 PEG polimerinin KMnO ₄ ile oksidasyonu	35
Şekil 2.41 Krom trioksit ve sülfürik asit ile PEGDA sentezi	36
Şekil 2.42 PEG polimerinin NaOCl oksidasyonu	36
Şekil 3.1. Epoksi miktar tayini titrasyon tepkimesi.....	39
Şekil 4.1. Soya yağının epoksilenmesi tepkimesi a) SO, b) ESO	45
Şekil 4.2. FT-IR spektrumu a) SO, b) ESO	46

Şekil 4.3. Soya yağının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	47
Şekil 4.4. Epoksilenmiş Soya yağının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	48
Şekil 4.5. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu a) SO, b) ESO.....	49
Şekil 4.6. ESO örneğın MALDI-TOF kütle spektrumu	50
Şekil 4.7. PEG polimerinin TEMPO oksidasyonu reaksiyonu.....	52
Şekil 4.8. PEG polimerlerinin FT-IR spektrumları a) PEG200, b) PEG600, c) PEG1000 ve d) PEG1500	52
Şekil 4.9. PEGDA polimerlerinin FT-IR spektrumları (a) PEGDA200, (b) PEGDA600, (c) PEGDA1000 ve (d) PEGDA1500.....	53
Şekil 4.10. PEGDA polimerlerinin 1730 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} pik yükseklik oranının molekül ağırlığı ile değişimi.....	53
Şekil 4.11. PEGDA200 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	55
Şekil 4.12. PEGDA600 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	55
Şekil 4.13. PEGDA1000 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	56
Şekil 4.14. PEGDA1500 $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	57
Şekil 4.15. PEGDA200 $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	58
Şekil 4.16. PEGDA600 $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	58
Şekil 4.17. PEGDA 1000 $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	59
Şekil 4.18. PEGDA1500 $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	59
Şekil 4.19. PEGDA600 ESI kütle spektrumu.....	62
Şekil 4.20. PEGDA200 molekülünün ESI kütle spektrumu.....	62
Şekil 4.21. PEGDA1000 ESI kütle spektrumu.....	63
Şekil 4.22. PEGDA1500 di asit molekülünün ESI-kütle spektrumu.....	63
Şekil 4.23. PEGDA200 polimerinin NaOH titrasyonunda pH ve iletkenlik değişim grafiği	64

Şekil 4.24. (a) PEG1000, (b) PEGDA200 ve (c) PEGDA600 polimerlerin TGA/DTG termogramı	67
Şekil 4.25. (a) PEGDA1000 ve (b) PEGDA1500 polimerlerin TGA/DTG termogramı ...	68
Şekil 4.26. (a) PEGDA200, (b) PEGDA600, (c) PEGDA1000 ve (d) PEGDA1500 örneklerin DSC termogramı	70
Şekil 4.27. a) PEGDA1500, b) PEGDA1000, c) PEGDA600, d) PEGDA200, ve e) ESO örneklerin FT-IR spektrumları	71
Şekil 4.28. ESO'nun epoksi ve PEGDA'in karboksi gruplarının verdiği katılma reaksiyonu	72
Şekil 4.29. a) ESO1PEGDA200, b) ESO2PEGDA200, c) ESO3PEGDA200 polimerlerinin FT-IR spektrumları.....	74
Şekil 4.30. a) ESO1PEGDA600, b) ESO2PEGDA600, c) ESO3PEGDA600 polimerlerinin FT-IR spektrumları.....	75
Şekil 4.31. a) ESO1PEGDA1000, b) ESO2PEGDA1000, c) ESO3PEGDA1000 polimerlerinin FT-IR spektrumları.....	75
Şekil 4.32. (a) ESO1PEGDA1500, (b) ESO2PEGDA1500, (c) ESO3PEGDA1500 polimerlerinin FT-IR spektrumları.....	76
Şekil 4.33. Polimerlerin FT-IR spektrumları (a) ESO1PEGDA200, (b) ESO1PEGDA600, (c) ESO1PEGDA1000, (d) ESO1PEGDA1500	76
Şekil 4.34. Polimerizasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları a) ESO1PEGDA200 polimerizasyon öncesi, b) ESO1PEGDA200, c) ESO2PEGDA200 polimerizasyon öncesi, d) ESO2PEGDA200, e) ESO3PEGDA200 polimerizasyon öncesi, f) ESO3PEGDA200	77
Şekil 4.35. Polimerizasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları a) ESO1PEGDA600 polimerizasyon öncesi b) ESO1EGDA600 c) ESO2PEGDA600 polimerizasyon öncesi, d) ESO2PEGDA600, e) ESO3PEGDA600 polimerizasyon öncesi, d) ESO3PEGDA600.....	78
Şekil 4.36. Polimerizasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları a) ESO1PEGDA1000 polimerizasyon öncesi b) ESO1PEGDA1000 c) ESO2PEGDA1000	

polimerizasyon öncesi d) ESO2PEGDA1000, e) ESO3PEGDA1000 polimerizasyon öncesi, f) ESO3PEGDA1000.....	78
Şekil 4.37. Polimerizasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları a) ESO1PEGDA1500 polimerizasyon öncesi b) ESO1PEGDA1500 c) ESO2PEGDA1500 polimerizasyon öncesi d) ESO2PEGDA1500, e) ESO3PEGDA1500 polimerizasyon öncesi, f)ESO3PEGDA1500.....	78
Şekil 4.38. a) ESO1PEGDA200, b) ESO2PEGDA200, (c) ESO3PEGDA200 örneklerin TGA/DTG termogramı.....	80
Şekil 4.39. a) ESO1PEGDA600,b) ESO2PEGDA600,(c) ESO3PEGDA600 örneklerin TGA/DTG termogramı.....	81
Şekil 4.40. (a) ESO1PEGDA1000, (b) ESO2PEGDA1000, (c) ESO3PEGDA1000 örneklerin TGA/DTG termogramı	82
Şekil 4.41. (a) ESO1PEGDA1500, (b) ESO2PEGDA1500, (c) ESO3PEGDA1500 örneklerin TGA/DTG termogramı	83
Şekil 4.42. ESO1PEGDA polimerlerinin T_g sıcaklığının PEGDA M_n değerleri ile değişimi	85
Şekil 4.43. (a) ESO1PEGDA200, (b) ESO2PEGDA200, (c) ESO3PEGDA200 örneklerin DSC termogramı.....	88
Şekil 4.44 (a) ESO1PEGDA600, (b) ESO2PEGDA600, (c) ESO3PEGDA600 örneklerin DSC termogramı.....	88
Şekil 4.45. (a) ESO1PEGDA1000, (b) ESO2PEGDA1000, (c) ESO3PEGDA1000 örneklerin DSC termogramı	89
Şekil 4.46. (a) ESO1PEGDA1500, (b) ESO2PEGDA1500, (c) ESO3PEGDA1500 örneklerin DSC termogramı	89

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Da	Dalton
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _m	Erime sıcaklığı
ΔH _m	Erime entalpisi
γ	Yüzey gerilimi enerjisi (mJ/m ²)

Kısaltmalar

¹³ C-NMR	Karbon (13) nükleer manyetik rezonans
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
4MP	4-Metil piridin
4VP	4-vinil piridin
4VBSA	4-Vinil benzen sülfonik asit
ADMET	Asiklik dien metatez
AESO	Akrilik asit takılmış epokside edilmiş soya yağı
ATMET	Asiklik trien metatez
CO	Hint yağı
DG	Digliserit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

EMO	Epoksi modifiye edilmiş metil oleat
ESO	Epoksi modifiye edilmiş soya yağı
ESOCA	Sinnamik asit takılmış epokside edilmiş soya yağı
ESI-Q-TOF-MS	Elektrosprey iyonlaşma kuadropol uçuş zamanlı kütle spektroskopisi
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
MAPP	Maleik anhidrit takılmış poli(bütadien)
MESO	Monometil maleat takılmış soya yağı
MESOMA	Monometil maleat ve maleik anhidrit takılmış soya yağı
MR	Metil risinoleat
PEG	Poli(etilen glikol)
PEGDA	Poli(etilen glikol) diasit
SESO	Vinil benzen sülfonik asit takılmış soya yağı
SMA	Stiren- maleik anhidrit kopolimer
SO	Soya yağı
SOMA	Maleik anhidrit katılmış soya yağı
TBAB	Tetrabütil amonyum bromür
TEMPO	2,2,6,6 -Tetrametil-1-piperidiniloksi- 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMP-3MP	Trimetilol propan tris (3-merkaptopropionat)
TPPB	Tetrafenil fosfonyum bromür

GİRİŞ

1. GİRİŞ

Fosil yakıtlara bağımlılığın azaltılması için doğal kaynaklardan polimer sentez çalışmaları son yıllarda oldukça hızlanmıştır. Bu çalışmalarda ortak amaç, doğal kaynaklardan hammaddenin sürekli sağlanması, çevreye duyarlı ve biyo-bozunur polimerlerin elde edilmesidir. Bitki tohumlarından elde edilen yağların (trigliserit) yenilenebilir kaynak olarak kullanıldığı bu çalışmalarda trigliseritlerin özellikle ester grupları, karbon-karbon çift bağları ve allilik karbon grupları kimyasal olarak modifiye edilerek polimerler hazırlanmaktadır [1-8]. Çalışmalarda en çok kullanılan yağlara; soya, keten, tung ağacı, palmiye, ayçiçek, mısır, kanola, pamuk, hint yağı bitkisi ve kanola tohumu yağı örnek olarak verilebilir.

Trigliseritlerin ester gruplarının gliserinolizi ve alkolizi sonucu elde edilen monogliseridlerin dihidroksi grupları poliester sentezinde (alkid reçine) kullanıldığı gibi maleik-anhidrit ile modifiye edilerek stiren ile serbest radikal polimerizasyonu sonucu termoset polimerler hazırlanmaktadır [9].

Bitkisel yağların çift bağlarının kimyasal modifikasyonu oldukça geniş bir çalışma alanı oluşturmaktadır. Çift bağların kimyasal modifikasyonlarına; epoksileme, oksidasyon, ozonlama, dimerizasyon/trimerizasyon, Diels-Alder katılması, Fridel Craft açillemesi, tiyol-en katılması gibi örnekler verilebilir [1,4].

Bitkisel yağların/yağ asitlerinin çift bağlarına Diels-Alder halka katılması ve tiyol-en katılma reaksiyonları ile hidroksi, amin, karboksi grupları takılarak biyo-bazlı monomerler/polimerler hazırlanmaktadır [10]. Stemmelen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada üzüm çekirdeği yağını tiyol-en reaksiyonu ile tiyo-etilen amin takıp epoksilenmiş yağlar ile epoksi reçine hazırlamıştır [11]. Yağların çift bağlarının hidroksi-metilasyonu ve hidroksi grubunun maleik anhidrit ile kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilen vinil grupları stiren ile polimerizasyon reaksiyonu vermekte ve çapraz bağlı polimerler hazırlanmaktadır [12].

Epoksi modifiye edilmiş yağlar üzerinden birçok kimyasal modifikasyonlar yürütülerek biyo-esaslı lineer polimerler/çapraz bağlı polimerler elde edilmektedir [5-8]. Bitkisel yağların (trigliserit) çift bağları epoksi halkasına dönüştürülüp, epoksi halkasının HCl, HBr, CH₃OH, HN(CH₂CH₂OH)₂ ile açılması sonucunda sentezlenen polioller [1,2] poliüretan ve poliester sentezinde kullanılabilir [13,14]. Triglisitlerin çift bağları, stiren

divinilbenzen ile çapraz bağı kopolimer sentezi gerçekleştirilebildiği gibi [15,16] epoksilenmiş soya yağının akrilik asit, metakrilik asit ve bu monomerlerin anhidritleri kullanılarak yapılan kimyasal modifikasyon sonucu soya yağı molekülüne yaklaşık 6 vinil grubu takılıp termoset kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [17,18].

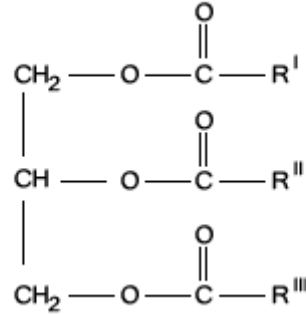
Bitkisel yağların kimyasal modifikasyonu sonucu elde edilen biyo-esaslı polimerlerin; plastik, kompozit, inşaat yapı ve biyo-malzeme olarak kullanılabilir olması bu konudaki çalışmaları oldukça arttırmıştır. Özellikle, fosil yakıtlarından elde edilen hammaddelerin tükenebilirliği ve çevre zararları insanları yenilenebilir hammadde arayışına yönlendirmiştir [19,20].

Bu çalışmada epoksilenmiş soya yağı (ESO) ile iki hidroksi uç grubu karboksillenmiş-poli(etilen glikol)'ün, (PEGDA), katılma tepkimesi ile çapraz bağı polimerlerin sentezi çalışılmıştır. ESO ve PEGDA kullanılarak hazırlanmış çapraz bağı polimerlerin sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; soya yağı, hidrojen peroksit ve formik asit kullanılarak epoksilenmiştir. İkinci aşamada; molekül ağırlığı 200, 600, 1000 ve 1500 g/mol olan hidroksi uç gruplu PEG polimerleri TEMPO katalizörü varlığında NaOCl oksidasyonu ile karboksillenmiştir. Son aşamada, PEGDA'in karboksilik asit grupları ile ESO'in epoksi gruplarının verdiği katılma polimerizasyonu, tetrabütül amonyum bromür (TBAB) katalizörü varlığında, gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler, FT-IR, DSC, TGA, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ESI-MS, MALDI-TOF-MS, Değme Açısı ve Çözünürlük çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Elde edilen ürünler ilerdeki biyokimyasal ve ısı depolama uygulama çalışmaları için temel oluşturacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Sentezinde Kullanılan Yağlar

Bitkisel yağların en önemli bileşeni trigliseritlerdir. Trigliseritler Şekil 2.1’de belirtildiği gibi gliserin’e bağlı yağ asitlerinin esterleridir. Bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen en önemli faktör yağ asitleri üzerinde bulunan çift bağların sayısı ve konumlarıdır [21]. Yağ asitlerinin zincir uzunluğu 8 karbon sayısından 22 karbon sayısına kadar çeşitlilik içermekle birlikte bir yağ asidinde 3 çift bağ bulunabilmektedir [22,23]. Bir trigliserit üzerinde bulunan çift bağ sayısı Çizelge 2.1’de verilmiştir [24]. Diğer yağlardan farklı olarak Hindistan cevizi yağı ve palmye yağında 12 ve 14 karbon içeren yağ asitleri çoğunluktadır [25]. Vernonya yağı ve hint yağında ise spesifik olarak epoksi grubu ve hidroksi grubu bulunmaktadır [26]. Çift bağlar üzerinde yapılan modifikasyonlarla ve sonrası polimerizasyonlarla alkid reçineler, poliester, poliesteramit, poliüretan gibi polimerler sentezlenebilir [27-30].



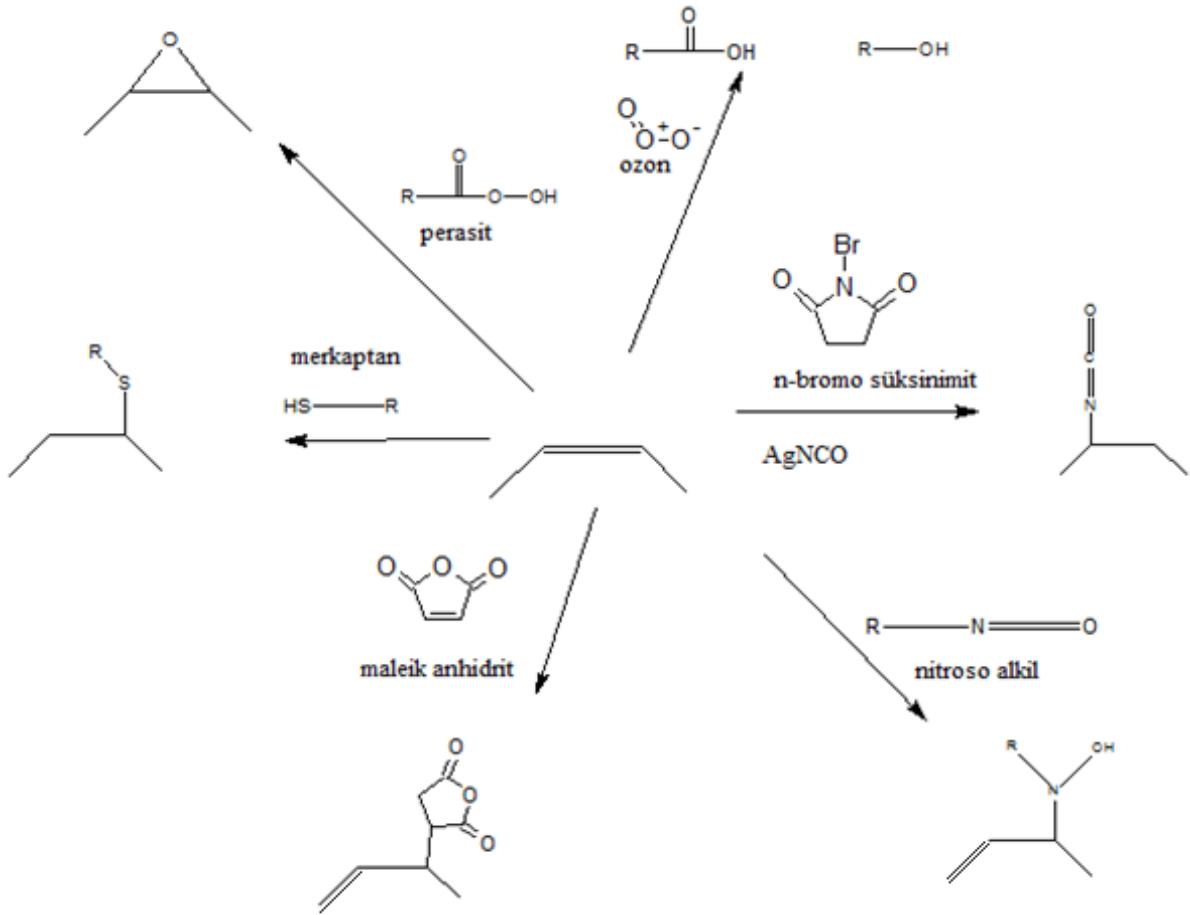
Şekil 2.1 Trigliserit molekülü

Çizelge 2.1 Bitkisel Yağların Yağ Asidi Özellikleri

Bitkisel Yağ Çeşitleri	Trigliserit üzerindeki çift bağ sayısı	Yağ asitleri (% $m_{asit}/m_{yağ}$)				
		Palmitik	Stearik	Oleik	Linoleik	Linolenik
<i>Palmiye</i>	1,7	42,8	4,2	40,5	10,1	-
<i>Zeytin</i>	2,8	13,7	2,5	71,1	10,0	0,6
<i>Yerfıstığı</i>	3,4	11,4	2,4	48,3	31,9	-
<i>Kanola</i>	3,8	4,0	2,0	56,0	26,0	10,0
<i>Susam</i>	3,9	9,0	6,0	41,0	43,0	1,0
<i>Pamuk tohumu</i>	3,9	21,6	2,6	18,6	54,4	0,7
<i>Mısır</i>	4,5	10,9	2,0	25,4	59,6	1,2
<i>Soya</i>	4,6	11,0	4,0	23,4	53,3	7,8
<i>Ayçiçek</i>	4,7	5,2	2,7	37,2	53,8	1,0
<i>Keten tohumu</i>	6,6	5,5	3,5	19,1	15,3	56,6

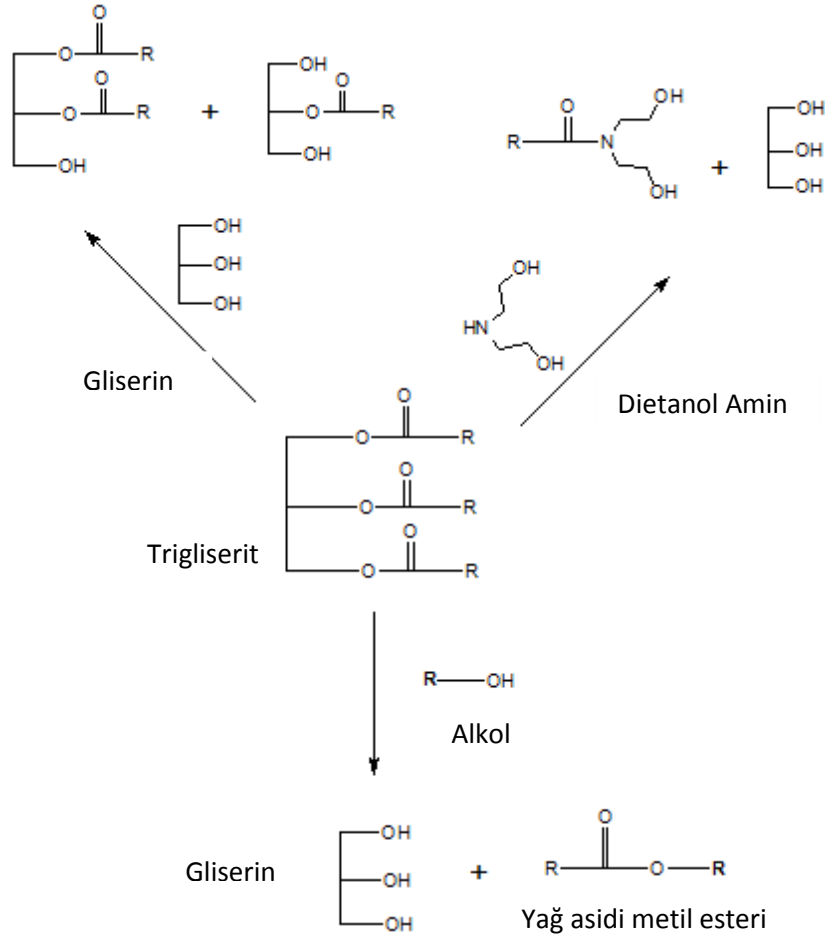
2.2. Bitkisel Yağların Kimyasal Modifikasyonu

Allilik karbonlar, çift bağlar ve ester grupları trigliseritler üzerindeki aktif grupları belirtmektedir. Polimerizasyonlar bu aktif gruplar üzerinden yürümektedir [31]. Trigliserit moleküllerinin çift bağlar üzerindeki reaksiyonları Şekil 2.2’de verilmiştir. Trigliserit üzerindeki çift bağların ozonlama işlemi ile asit ve alkol uç gruplu bileşenler elde edilebilir [32]. Tiyol grupları radikalik başlatıcı ile çift bağlarla reaksiyon vererek tiyol-en modifikasyonunu oluşturmaktadır [33]. N-bromo süksinimit ile bromlanmış trigliseritler kolaylıkla AgNCO ile izosiyanat modifikasyonu verebilmektedir. Diels Alder katılması ile Maleat katılması gerçekleştirilebilir [34]. Nitroso grubu ile trigliseritlere nitrozo modifikasyonu yapılabilir [35].



Şekil 2.2 Yağların modifikasyonları

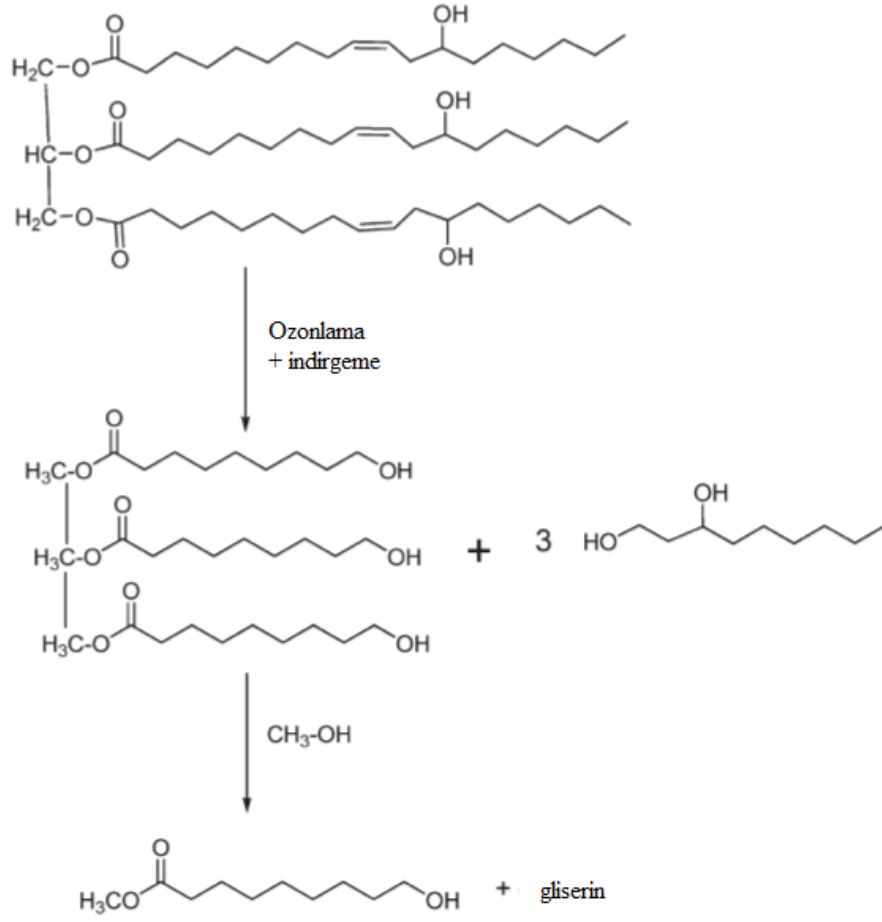
Trigliserit molekülünün ester değişim reaksiyonları Şekil 2.3 'de belirtilmiştir. Trigliserit moleküllerinden ester değişimi reaksiyonları ile monogliserit ve digliserit molekülleri sentzlenebilir [36]. Sentezlenen monogliserit izosiyanatlar [37] ile poli ürean, di asiterle poliester [38] sentzlenebilir. Trigliseritler dietanol aminlerle amit oluşturabilmektedirler [39]. Ester değişimi reaksiyonları ile yağ asidi alkil esterleri elde edilebilir [40].



Şekil 2.3 Trigliseritlerin ester değişim reaksiyonları

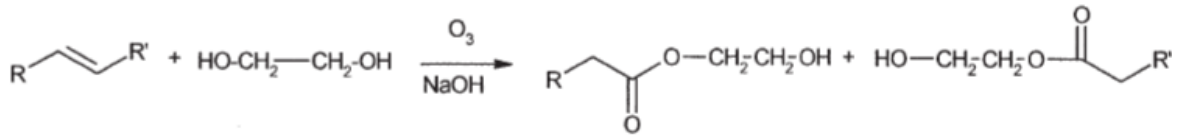
2.2.1. Bitkisel Yağların Ozonlanması

Bitkisel yağların ozonlanması sonucunda çift bağlar oksitlenerek hidroksi ve karboksi uç gruplu bileşikler elde edilebilir. Hint yağının ozonlanması sonucunda elde edilen 9-hidroksinonanoik asit metil esteri sentezi Şekil 2.4 'de belirtilmiştir. 9-hidroksinonanoik asit metil esteri ile yüksek kristalin poliester sentezlenebilmektedir. DSC analizlerinde 70°C'de erime sıcaklığı gözlenmiş camsı geçiş sıcaklığı -38 °C bulunmuştur. TGA analizlerine göre polimerlerin 250 °C'ye kadar kararlı oldukları gözlenmiştir [41] .



Şekil 2.4 Yağların ozonoliz reaksiyonu

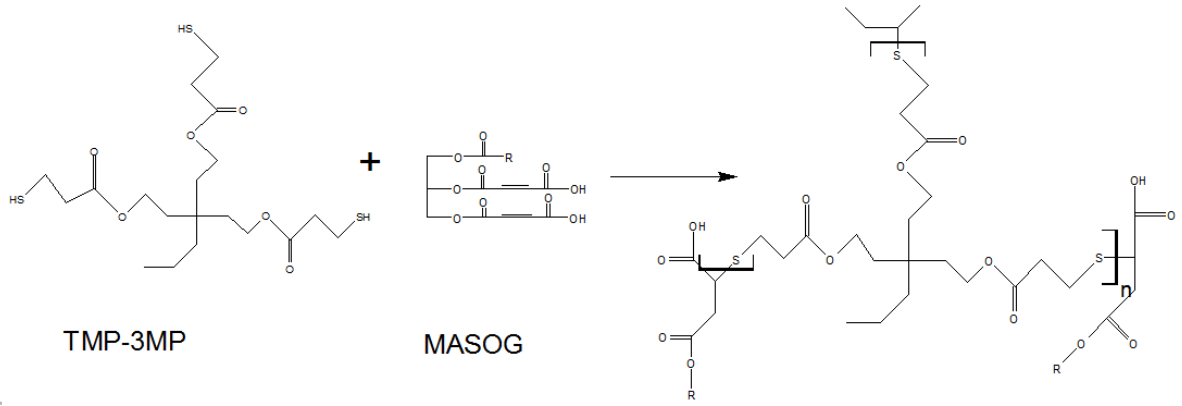
Petrovic ve arkadaşları soya yağından ve kanola yağından ozonlama ile poliöl sentezlemişlerdir. Soya yağı molekülünde 2,55 hidroksi grubu var iken kanola yağında bu sayı 2,8'dir. Sentezlenen poliöl molekülleri kullanılarak fenilen diizosiyanat ile poliüretan sentezlenmiş ve DSC ile camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Kanola yağından elde edilen poliüretan 36 °C, soya yağından elde edilen poliüretan ise 22 °C camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir [32]. Asit uçları oluşmasını engellemek için ozonoliz reaksiyonuna etilen glikol eklenerek sadece hidroksi uçlu bileşikler sentezlenebilmiştir [42] (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Bitkisel yağların etilen glikol ile ozonoliz reaksiyonu

2.2.2. Tiyol-en Klık Reaksiyonları

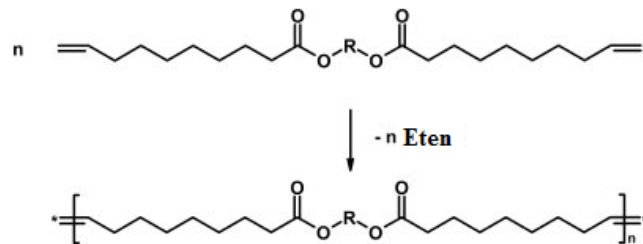
Ronda ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada rafine edilmiş soya yağı gliserol ile reaksiyona sokularak monogliserit ve digliserit sentezi gerçekleştirilir. Sentezlenen mono ve digliseritlerin üzerine ise maleik anhidrit takılır. Maleik asit esteri modifiye edilmiş soya yağı üzerindeki C=C bağı üzerine tiyol-en reaksiyonu ile pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropionat) bileşiği ve trimetilolpropan tris(3-merkaptopropionat) (TMP-3MP) ile ayrı ayrı 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon UV başlatıcı ile polimerizasyon gerçekleştirilmiş olmaktadır. Polimerizasyonun kinetiği NMR ile incelenmiş polimerler üzerinde de TGA incelenmesi gerçekleştirilmiştir [43] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Maleikleştirilmiş soya yağı ile TMP-3MP ile fotopolimerizasyonu

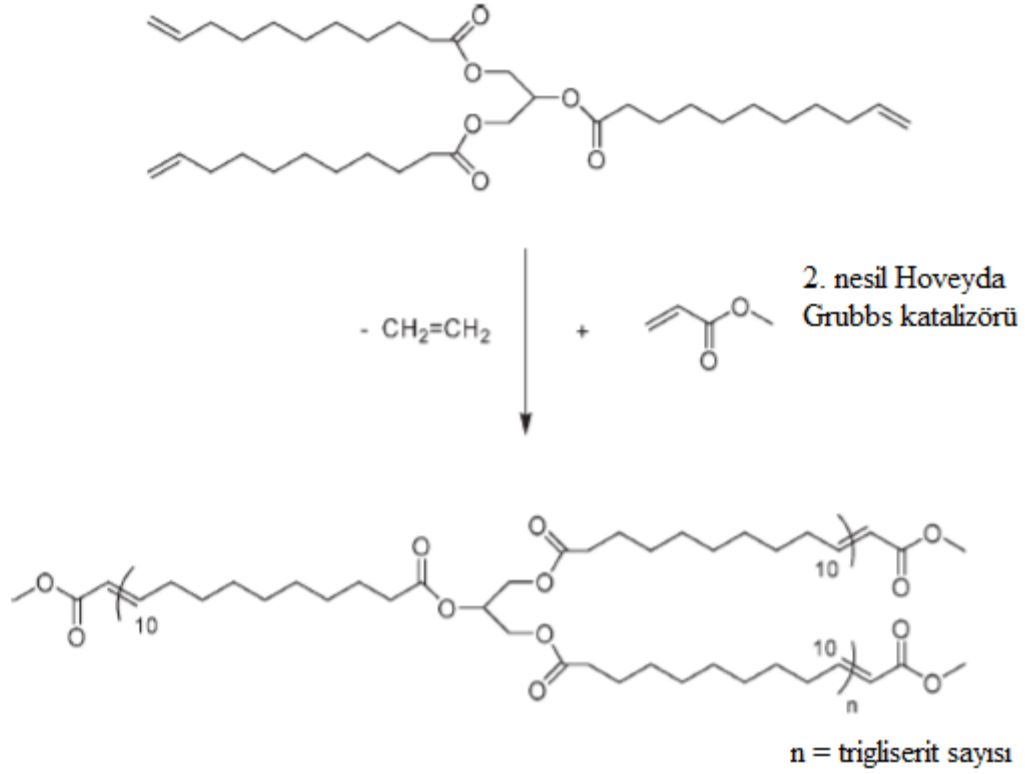
2.2.3. Bitkisel Yağların Metatez Reaksiyonu

Bitkisel yağların metatez reaksiyonları ile yeni monomerler sentezlenebilir. Bu sayede bitkisel yağların homopolimerizasyonları daha kolaylıkla gerçekleşebilir. Zeytin yağı, soya yağı ve keten tohumu yağı gibi oleik, linoleik ve linolenik asit içeren yağlardan yüksek molekül ağırlıklı ve çok hızlı kuruma özelliğine sahip monomerler sentezlenebilir (Şekil 2.7) [44].



Şekil 2.7 Yağ asidinden elde edilen monomerin ADMET polimerizasyonu (R= CH₂CH₂)

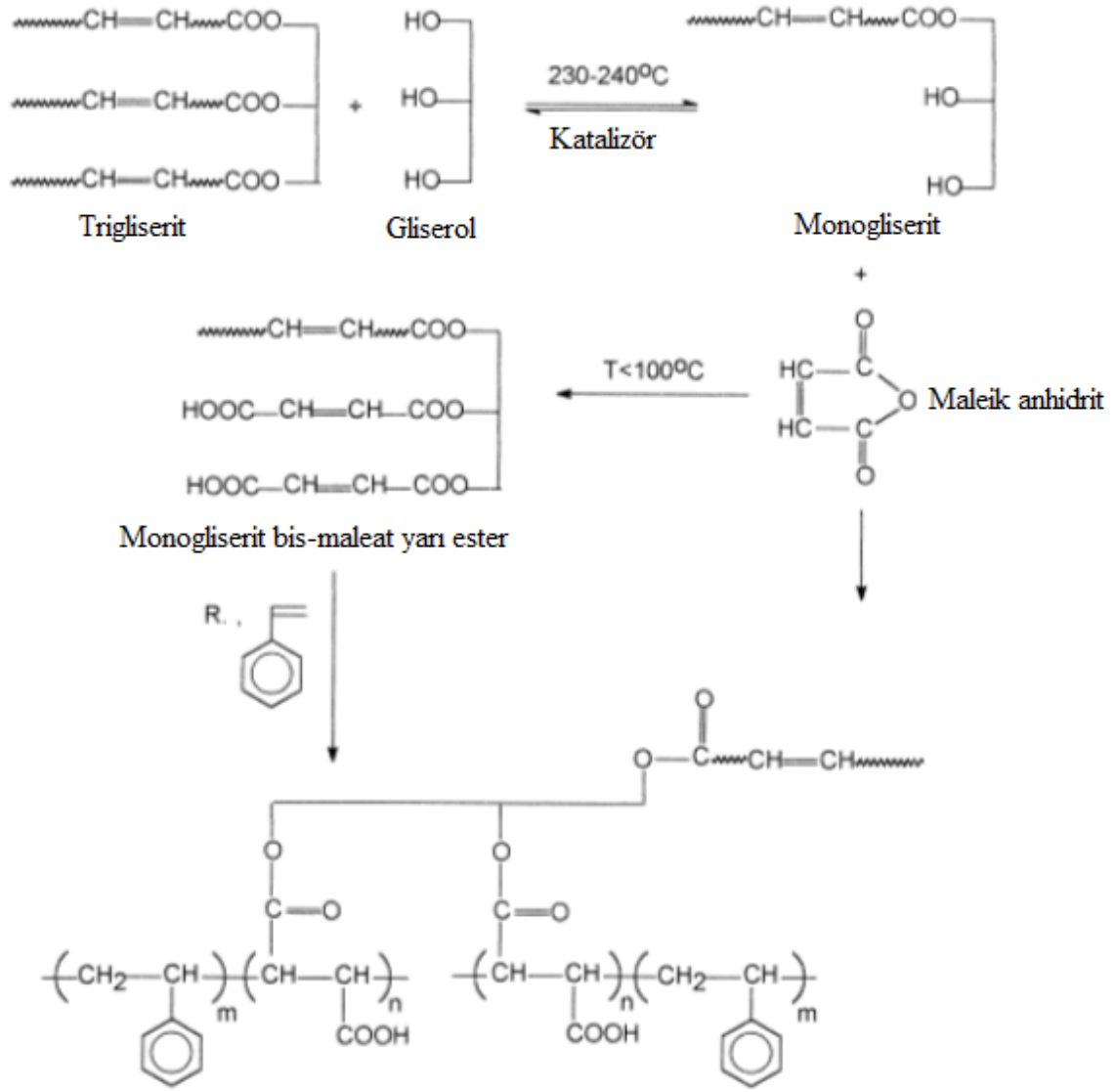
Ursula Biermann ve arkadaşları yüksek oranda oleik asit içeren ayçiçek yağı ile asiklik trien metatez reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Zincir durdurucu olarak metil akrilat kullanmışlardır. Asiklik trien metatez (ATMET) sonucunda yüksek oranda doymamış hiper dallanmış poliestерler elde edilmektedir [45] (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Yağların ATMET polimerizasyon reaksiyonu (metil akrilat zincir durdurucu olarak kullanılmıştır).

2.2.4. Bitkisel Yağlardan Kısmi Gliserit Sentezi

Trigliserit molekülü gliserin ile reaksiyona sokularak monogliserit ve digliserit elde edilerek (Şekil 2.9) yapıda bulunan hidroksi grubu ile maleik anhidrit takılması gerçekleştirilebilir. Hazırlanan maleat içeren monogliserit ve digliseritler stiren ile serbest radikal polimerizasyonu vermektedirler [46].

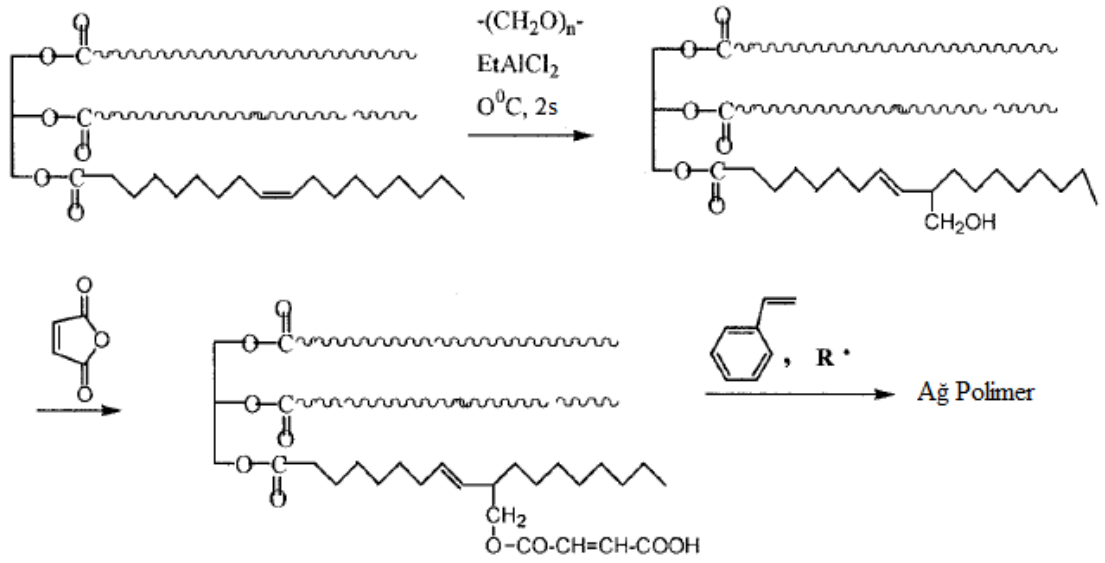


Şekil 2.9 Soya yağı maleat yarı ester sentezi

2.2.5. Bitkisel Yağların Allilik Karbon Üzerinden Modifikasyonu

2.2.5.1. Bitkisel Yağların Hidroformilasyonu

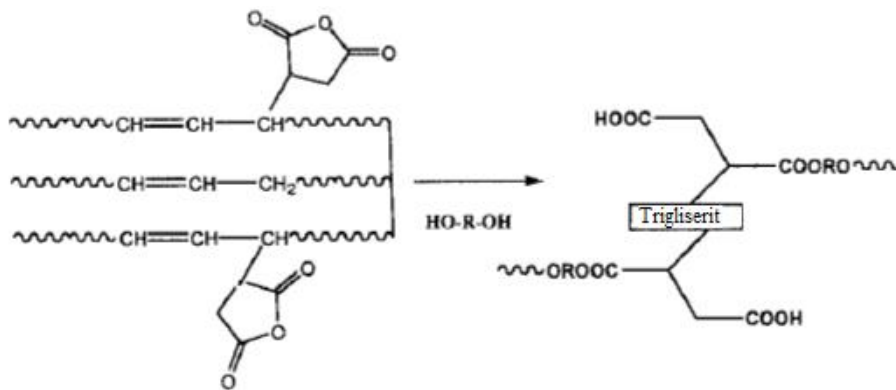
Trigliseritler üzerine paraformaldehit ile Lewis asidi varlığında allilik karbona hidroksi metil grubu takılabilir. Hidroksi metil grubu üzerinden trigliserit molekülleri maleik anhidrit ile modifiye edilip stiren ile kopolimerizasyon gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.10) [12].



Şekil 2.10 Yağların maleat yarı esterinin radikalik kopolimerizasyonu

2.2.5.2. Bitkisel Yağların Diels Alder Modifikasyonu

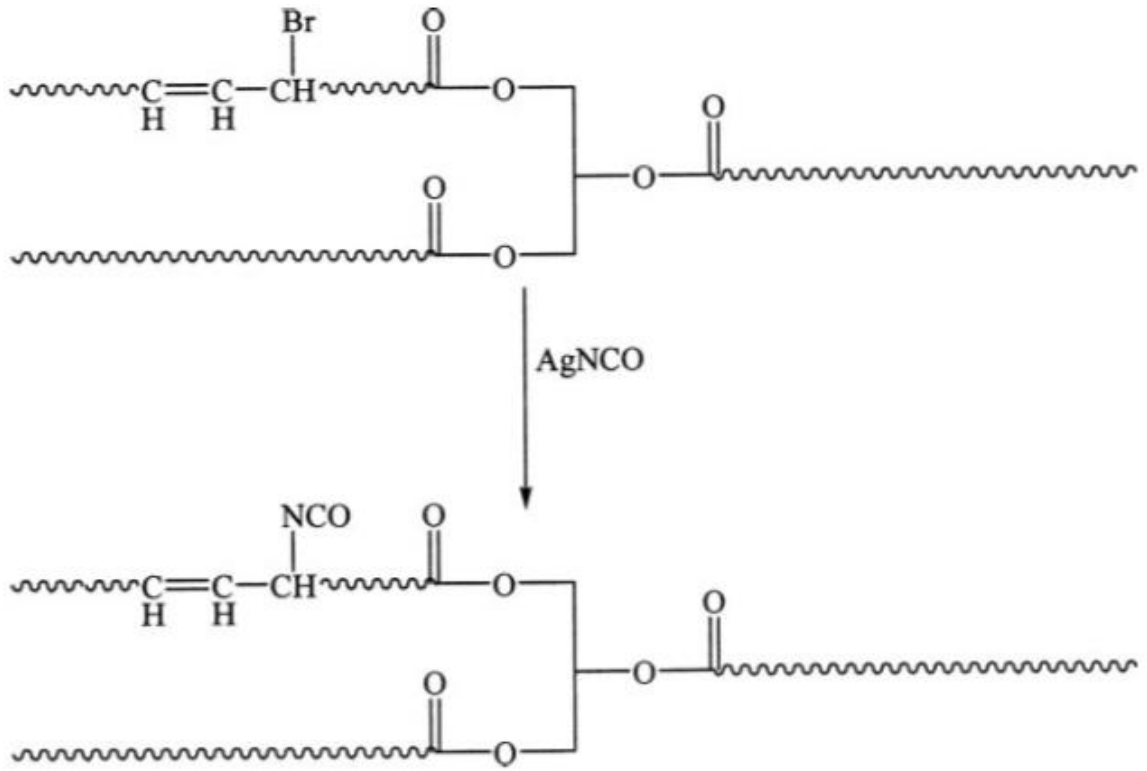
Diels-Alder reaksiyon mekanizması ile trigliseritlere maleik anhidrit katılması gerçekleştirilebilir. Diels-Alder reaksiyonu ile maleik anhidrit katılması sonucunda reaktif kısım çift bağlar değil anhidrit kısmıdır. Maleik anhidrit ve hidroksi grupları ile basamaklı polimerizasyon elde edilebilir (Şekil 2.11). Maleik anhidrit katılmış trigliserit molekülleri etilenglikol, gliserol, pentaeritritol, mezoeritritol, *D*-arabinoz, *D*-sorbitol, miyo-inositol, PEG 160, PEG 400, PEG 600, hint yağı gibi polioller kullanılarak basamaklı polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir [47]. Maleik anhidrit takılmış yağlar ile modifiye edilen poli(vinil alkol) yüzeyleri hidrofobik karakter kazanmaktadır [48].



Şekil 2.11 SOMA ve polialkol ile poliester sentezi

2.2.5.3. Bitkisel Yağların İzosiyanat modifikasyonu

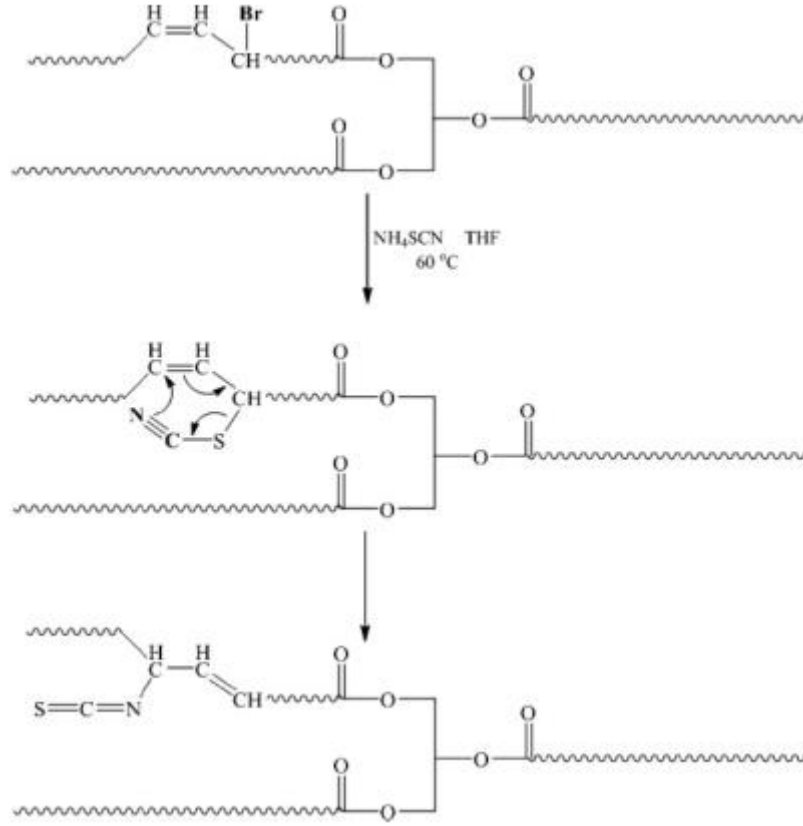
Çaylı ve arkadaşları trigliseritlerden poliüretan sentezlemek için izosiyanat grubunu trigliseritlere takmayı başarmışlardır. İlk aşamada Trigliserit üzerindeki çift bağlara n-bromo süksinimit ile brom takılmış ikinci aşamada ise gümüş izosiyanat ile trigliseritler üzerinde izosiyanat modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Modifiye edilmiş trigliseritler ile gliserin ve trietilen tetraamin ile poliüretan polimerizasyonunu yapmışlardır (Şekil 2.12). Sentezlenen polimerler DSC ile analiz edilmiş ve gliserinden elde edilen poliüretanın camısı geçiş sıcaklığı 19 °C, trietilen tetra amin'den elde edilen poliüre'nin ise 31 °C bulunmuştur [49].



Şekil 2.12 Yağların izosiyanat modifikasyonu

Çaylı ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada allilik olarak bromlanmış soya yağı kullanılmıştır. NH₄SCN ile tiyosiyanat takılması gerçekleştirilir. Modifikasyondan sonra ısıl yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilir ve izotiyosiyanat modifiye edilmiş trigliseritler sentezlenmiş olmaktadır (Şekil 2.13). İzotiyosiyanat modifiye edilmiş trigliseritler ile etilen glikol, gliserol ve hint yağı ile poli(tiyüretan) lar sentezlenmiş olmaktadır. Etilen glikolden sentezlenen poli(tiyüretan)'ın camısı geçiş sıcaklığı DSC analizinde -39 °C - 58 °C aralığında, gliserinden sentezlenen poli(tiyüretan)'ın -39°C - 126°C aralığında, hint yağından sentezlenen poli(tiyüretan)'ın ise -38 °C - -17 °C aralığında

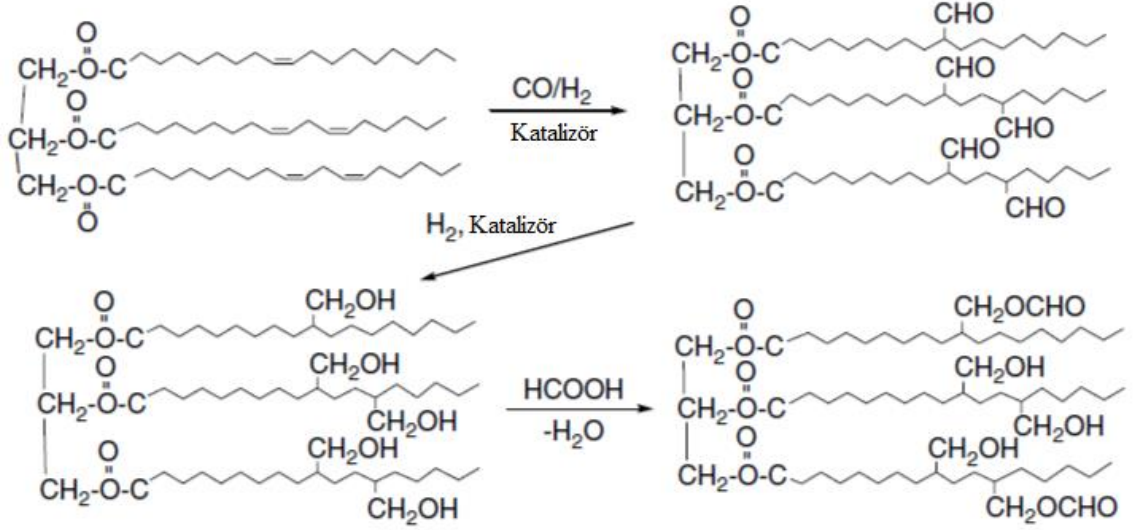
bulunmuştur. TGA analizlerinde polimerlerin bozunmaya başlama sıcaklığı 200 °C olarak bulunmuştur[50].



Şekil 2.13 Yağların izotiyosiyanat modifikasyonu

2.2.6 Bitkisel Yağların Hidroformilasyonu

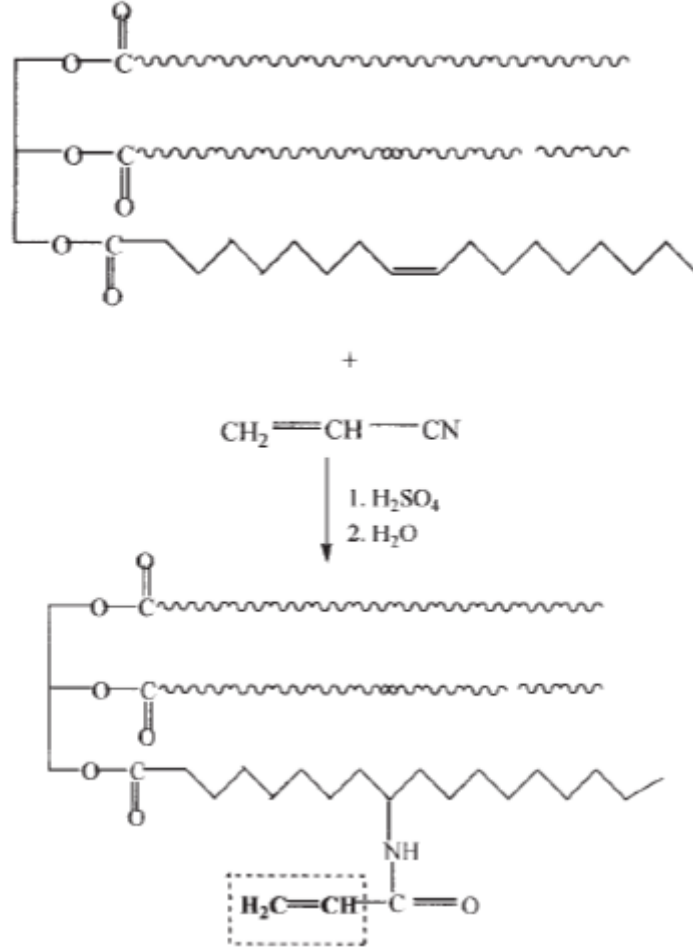
Petrovic ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada hidroformilasyon yöntemi ile poliolsentezi gerçekleştirilmiştir. H₂ ve CO ile önce aldehit uç grupları sentezlenmiş ve H₂ ile alkol uç grupları için indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Formik asit ile esterleşme yapılarak fonksiyonel hidroksi grup sayısı 5 ile 2.6 aralığında poliolsentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen poliolsentezi ve metilen diizosiyanat ile poliüretan sentezi gerçekleştirilmiştir. (Şekil 2.14) [51].



Şekil 2.14 Yağlardan poliöl sentezi

2.2.7. Bitkisel Yağların Ritter Modifikasyonu

Eren ve arkadaşları akril amit ile trigliseritleri Ritter reaksiyonu ile çift bağlar üzerinden modifiye etmişlerdir (Şekil 2.15). Ritter reaksiyonu ile modifiye edilmiş ve stiren ile kopolimerizasyonu gerçekleştirilen polimerde soya yağından elde edilen camsı geçiş sıcaklığı $40\text{ }^\circ\text{C}$, ayçiçek yağından elde edilen polimerde $30\text{ }^\circ\text{C}$ bulunmuştur [52].

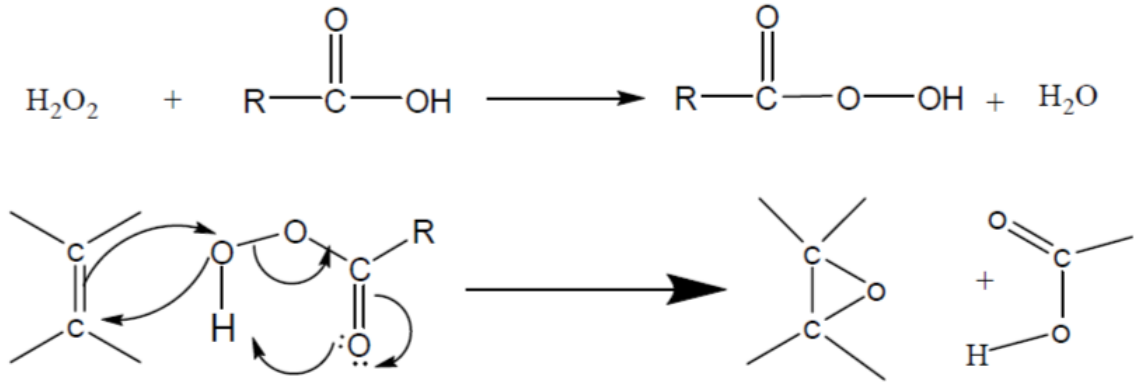


Şekil 2.15 Yağların Ritter reaksiyonu

2.3 Epoksilenmiş Yağların Kimyasal Modifikasyonu ve Polimerizasyonu

2.3.1. Bitkisel Yağların Epoksilenmesi

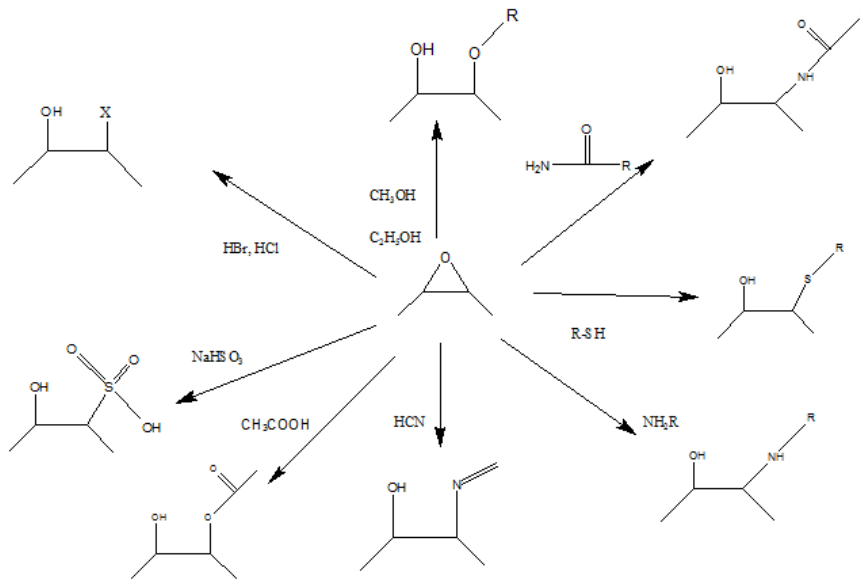
Trigliseritlerin epoksilenmesinde kullanılan genel metod; perasitlerin kullanılmasıdır. Perasitler H_2O_2 varlığında karboksilik asitlerin perasitlere yükseltgenmesi ile oluşurlar. Epoksidasyon reaksiyonunda genellikle formik asit veya asetik asit kullanılmaktadır (Şekil 2.16). Perasitler kararsız olduklarından reaksiyon içerisinde sentezlenir ve katalizör olarak sıvı inorganik asitler kullanılmakla birlikte H_2SO_4 'in en etkili katalizör olduğu bulunmuştur [53]. İnorganik katalizörler dışında asidik iyon değiştirici reçineler kullanılmış ve tekrar tekrar kullanım konusunda avantaj sağladığı belirlenmiştir [54]. Yan reaksiyonları önlemek, katalizörü tekrar kullanabilmek için enzim katalizörü kullanarak epoksidasyon gerçekleştirilebilir [55].



Şekil 2.16 Yağların perasitler ile epoksidasyonu

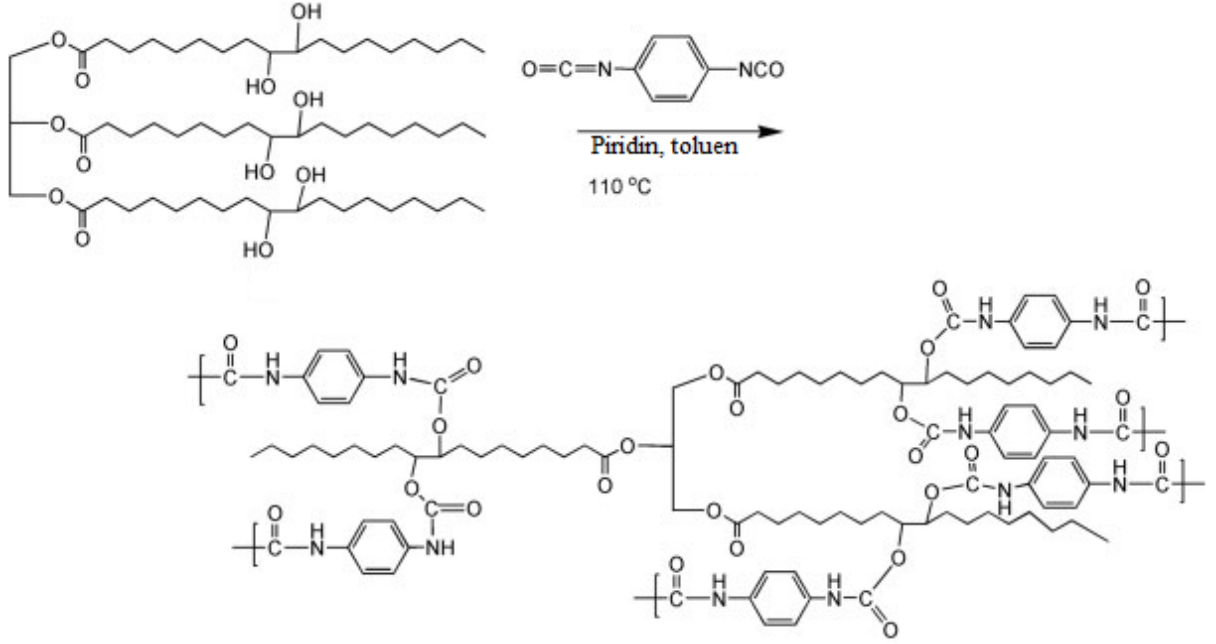
2.3.2. Epoksilenmiş Yağlardan Poliöl Sentezi ve Polimer Sentezinde Kullanılması

Epoksi modifiye edilmiş bitkisel yağlardan birçok yöntemle poliöl sentezlenebilir (Şekil 2.17). Epoksi halkasının takılması sonucunda asidik ortamda halka açılması sağlanarak genellikle poliüretan sentezi için poliöl sentezi gerçekleştirilebilmektedir [28] [56-57]. Epoksi grubu amin uç gruplu n-butil amin ile açılarak poliöl sentezi gerçekleştirilebilir [58]. Epoksi halkasının amit ile açılması sonucu hidroksi alkil amit, H_2S ile hidroksi merkaptan, HCN ile açılması sonucu hidroksi nitril ve NaHSO_3 ile hidroksi sülfonat, NaN_3 ile hidroksi içeren azit sentezi gerçekleştirilmiş olmaktadır.[59-61]



Şekil 2.17 Epoksilenmiş yağların halka açılması reaksiyonları

Zhao ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada epoksilenmiş trigliseritlerden fonksiyonel 3 ve 6 hidroksi grubu taşıyan poliöl sentezleyerek fenilen diizosiyanat ile poliüretan hazırlamışlardır (Şekil 2.18). Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları; 3 hidroksi grubu taşıyan trigliseritten üretilen poliüretanın 10 °C, 6 hidroksi bulunduran trigliseritten üretilen poliüretanın ise -1 °C bulunmuştur [13].

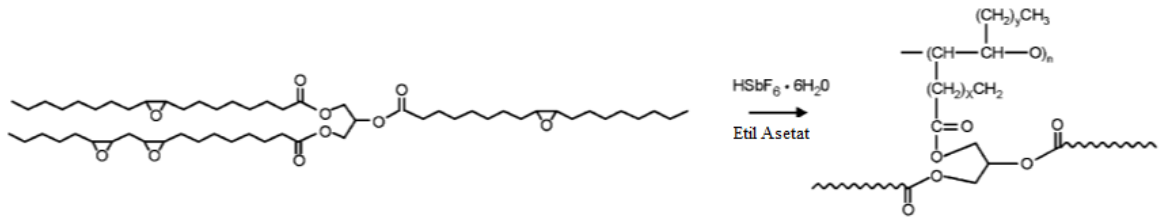


Şekil 2.18 Poliüretan sentezi

2.3.3. Epoksi Halka Açılma Polimerizasyonu

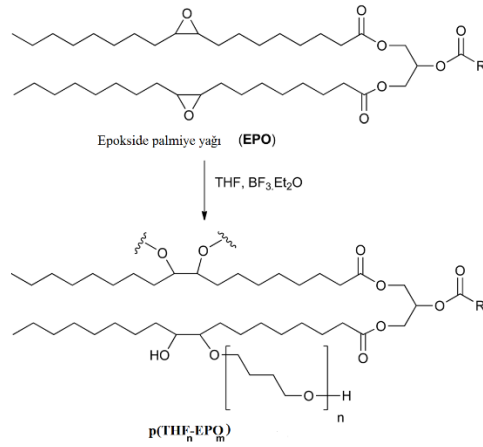
Pettarin ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada epoksilenmiş soya yağı ve diglisidil eter bisfenol A molekülü 1-metil imidazol katalizörü ile katılma polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Epoksilenmiş soya yağı kütlece %20-100 kullanılmış ve ürünün mekanik özellikleri incelenmiştir [62].

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada süper asit olan floroantimonik asit hegzahidrat (HSbF₆.6H₂O) bileşiği ile epoksilenmiş soya yağı halka açılım polimerizasyonu ile polimerleştirilmiş ve hazırlanan örneklerdeki camsı geçiş sıcaklığı -13 °C - -21 °C aralığında bulunmuş ve TGA analizi ile 200 °C'ye kadar ısısal kararlılıkta olduğu bulunmuştur (Şekil 2.19) [63].



Şekil 2.19 ESO'nun halka açılma polimerizasyonu

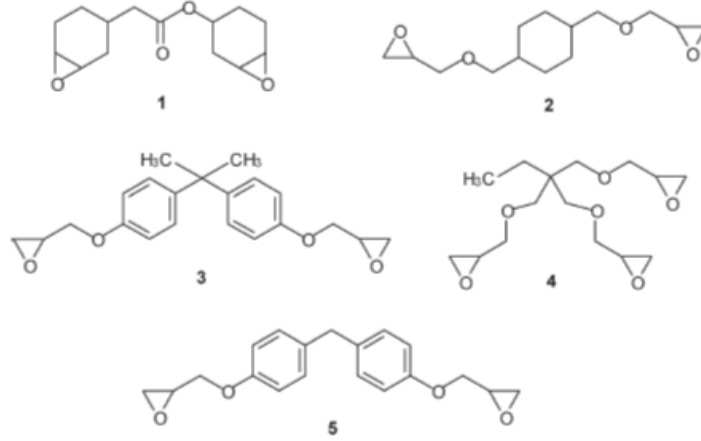
Tetrahidrofuran ve epoksilenmiş palmye yağı kuvvetli bir asit varlığında polimerizasyona sokularak makromonomer elde edilmiş ve oluşan poliöl üzerinden ise metilen diizosiyanat ile poliüretan sentezlenmiştir [64] (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Epoksilenmiş palmye yağı ve THF polimerizasyonu

Epoksilenmiş soya yağı, bisfenol A diglisidil eter, bisfenol A, propoksilat diglisidil eter, 3,4-epoksisiklohegzilmetil-3,4-epoksisiklohegzan-karboksilat bileşikleri ile kuvvetli asit katalizörlüğünde polimer sentezlenmektedir [65].

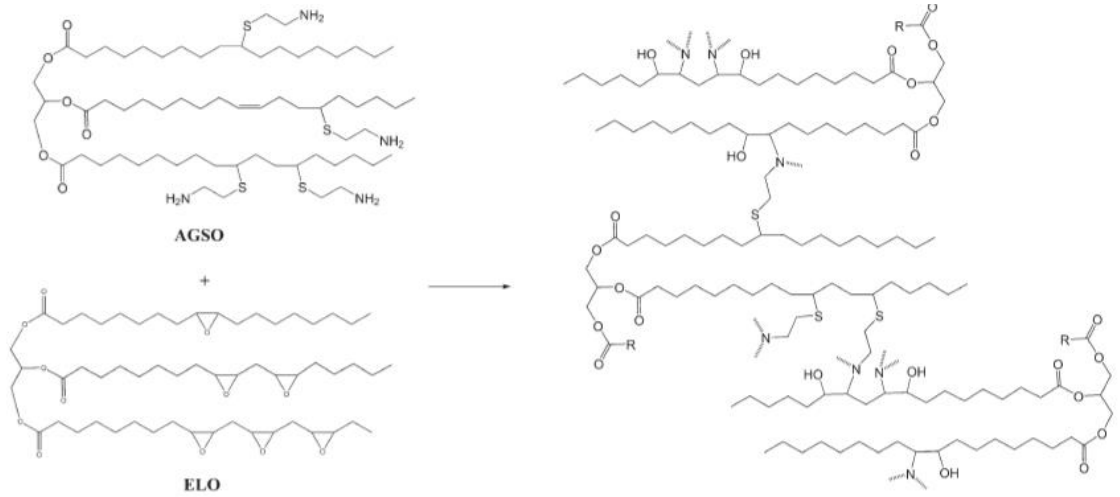
Epoksilenmiş keten tohumu yağı ile 3,4-epoksi siklohegzil metil-3,4-epoksi siklo hegzan karboksilat (1), 1,4-siklo hegzan di metanol diglisidil eter (2), bisfenol A diglisidil eter (3), trimetilolpropan triglisidil eter (4) ve bis(4-(glisidiloksi fenil) metan (5) bileşikleri ile triaril sülfonyum hegzafloantimonat katalizörlüğünde fotopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.21) [66].



Şekil 2.21 Epoksilemiş keten tohumu yağı ile halka açılma polimerizasyonu reaktif bileşenleri

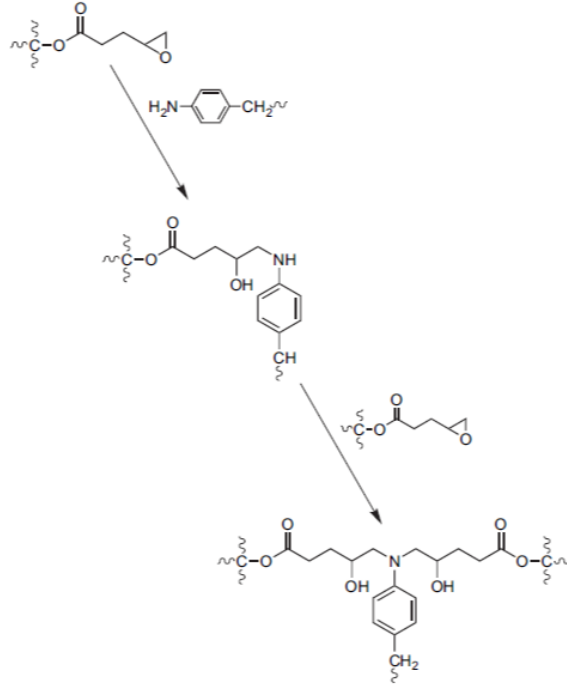
2.3.4. Epoksilenmiş Yağların Amin Modifikasyonu Polimerizasyonu

Stemmelen ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada sisteamin hidroklorür ile trigliserit üzerine tiyol-en modifikasyonu yapılmış, modifikasyon sonucunda elde edilen amin uçlu trigliseritler ile epoksilenmiş trigliseritler ile çapraz bağlı polimer sentezi (Şekil 2.22) gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin yapılan DSC analizi sonucunda camısı geçiş sıcaklığı -38 °C olarak bulunmuştur [11].



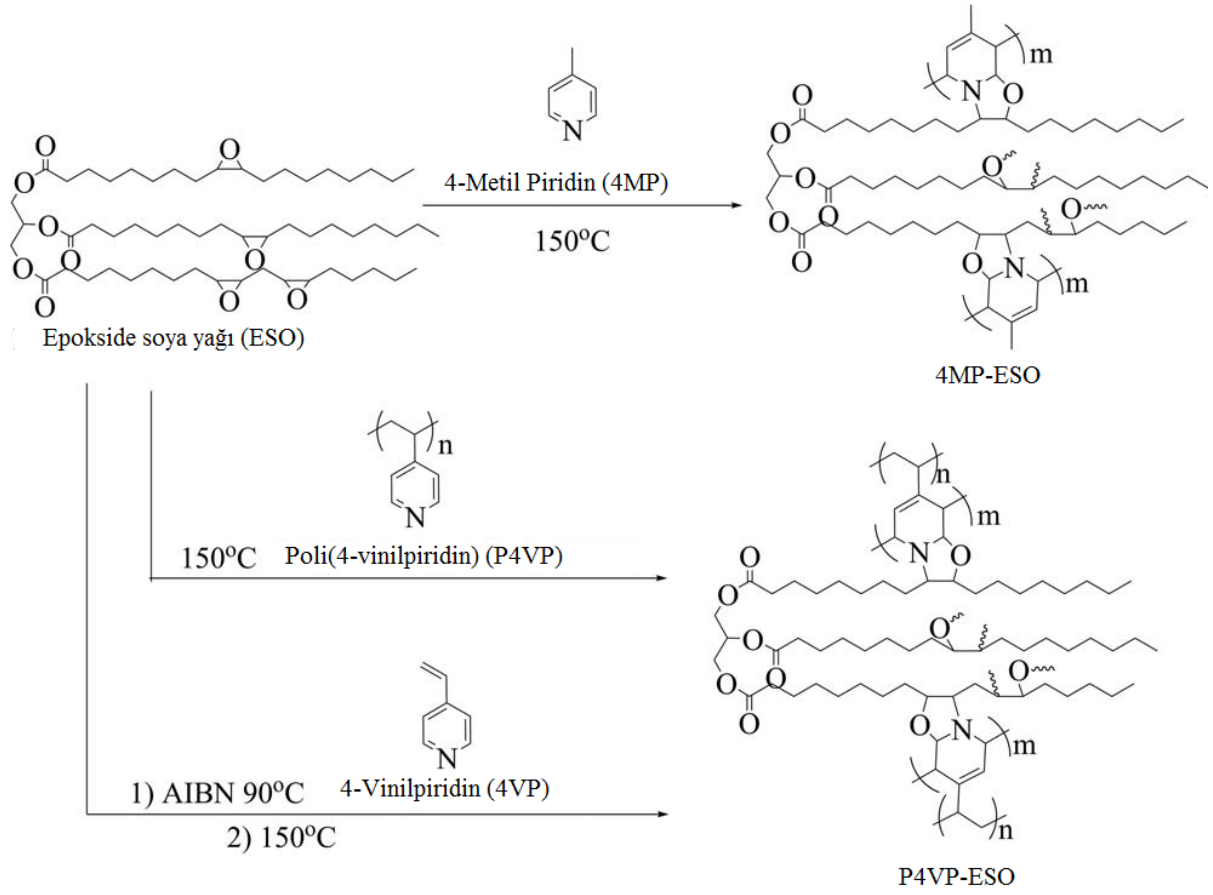
Şekil 2.22 Epoksilenmiş trigliserit ile amin uçlu trigliserit polimerizasyonu

Earls ve arkadaşları yaptıkları çalışmada epoksilenmiş keten tohumu yağı ile 4,4-metilen dianilin ile polimerleştirilerek camısı geçiş sıcaklığı 133°C'ye kadar ulaşan polimerler elde etmişlerdir (Şekil 2.23) [67]. Lee ve arkadaşları hegzametilendiamin ile polimerizasyon gerçekleştirmişlerdir [68].



Şekil 2.23 Epoksilenmiş keten tohumu yağı ve metilen dianilin polimerizasyonu

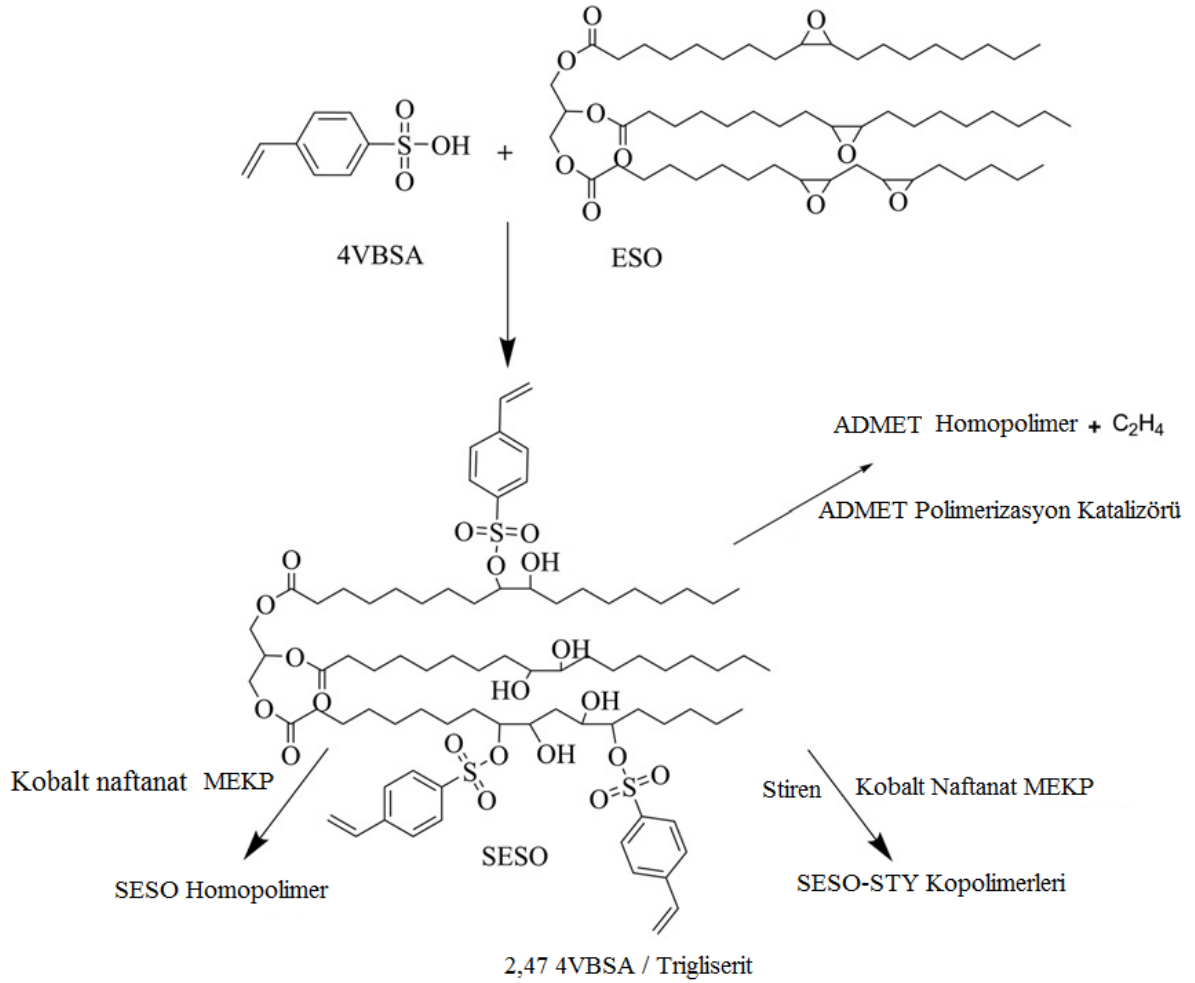
Öztürk (2011) ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada piridin türevleri ile epoksilenmiş soya yağından yeni polimerler sentezleyip karakterize etmişlerdir. Epoksilenmiş soya yağı 4-metilpiridin (4MP), 4-vinilpiridin(4VP), poli(4-vinilpiridin) ile katılma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Katılma reaksiyonunu takiben epoksi grubu ile piridin grubu arasında yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşmiş piridon grubu oluşmuştur. Bu gruplar da Diels-Alder reaksiyonu ile polimerize edilebilmiştir (Şekil 2.24). Sentezlenen 4MP ESO ve P4VP-ESO polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları -10.5°C ve 70.5°C bulunmuştur [69].



Şekil 2.24 ESO piridin türevi polimerizasyon şeması

2.3.5. Epoksi Sülfonik Asit Modifikasyonu

Mutlu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada 4-vinilbenzen sülfonik asit (4VBSA) ile modifiye edilmiş epoksilenmiş soya yağının polimerizasyonu çalışılmıştır. Bir trigliseritte 2.47 4VBSA grubu bulunmaktadır (Şekil 2.25). ADMET, homopolimerizasyon ve stiren ile kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. ADMET polimerizasyonu için 2. nesil Hoveyda-Grubbs katalizörü kullanılmıştır [70].



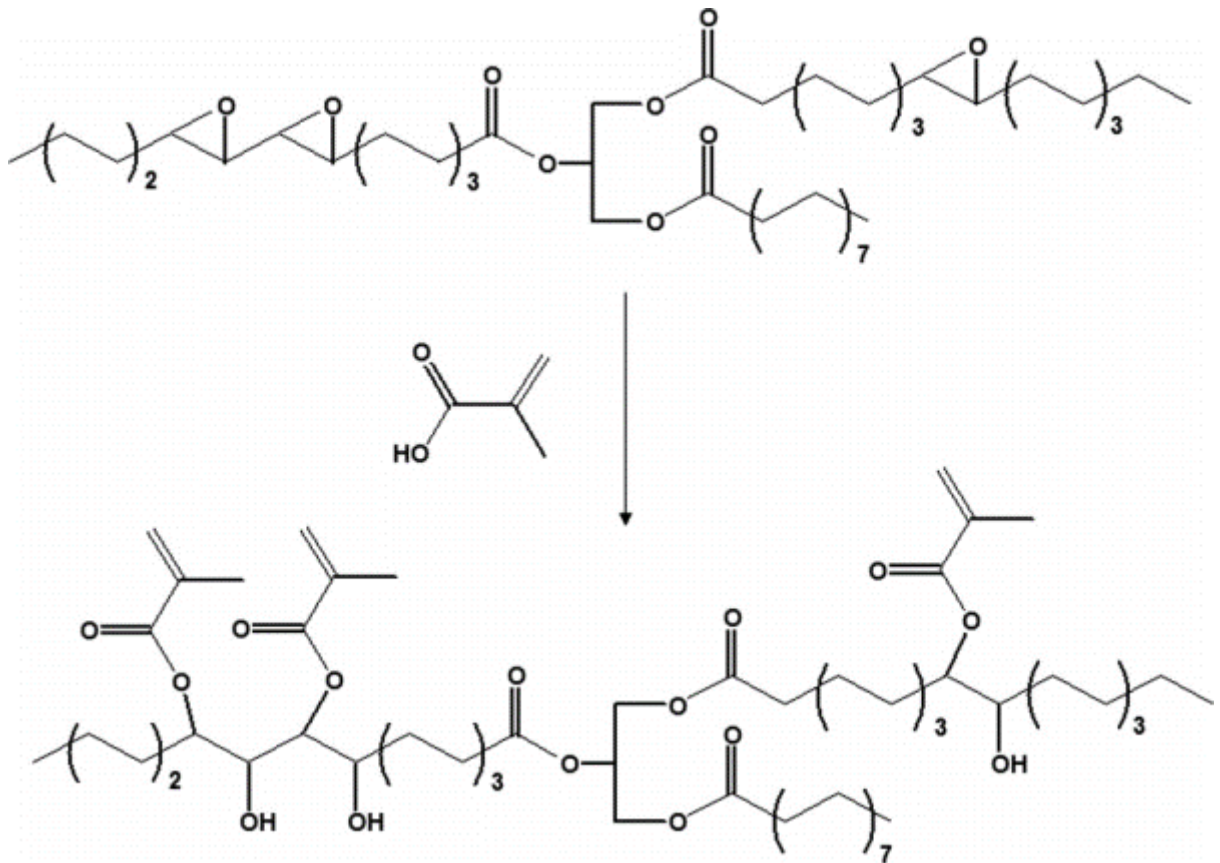
Şekil 2.25 ESO vinil benzen sülfonik asit modifikasyonu ve polimerizasyonu

2.4. Epoksilenmiş Yağların Karboksilik Asit Modifikasyonu ve Polimerizasyonu

2.4.1. Epoksilenmiş Yağların Açılmesi

Epoksilenmiş soya yağı akrilik ve metakrilik asit ile açilnenek yeni monomerler sentezlenebilir. Sentezlenen monomerlerin homopolimerleri elde edildiği gibi stiren, divinil benzen ve metil metakrilat gibi monomerlerle de kopolimerizasyonları gerçekleştirilebilmektedir [71].

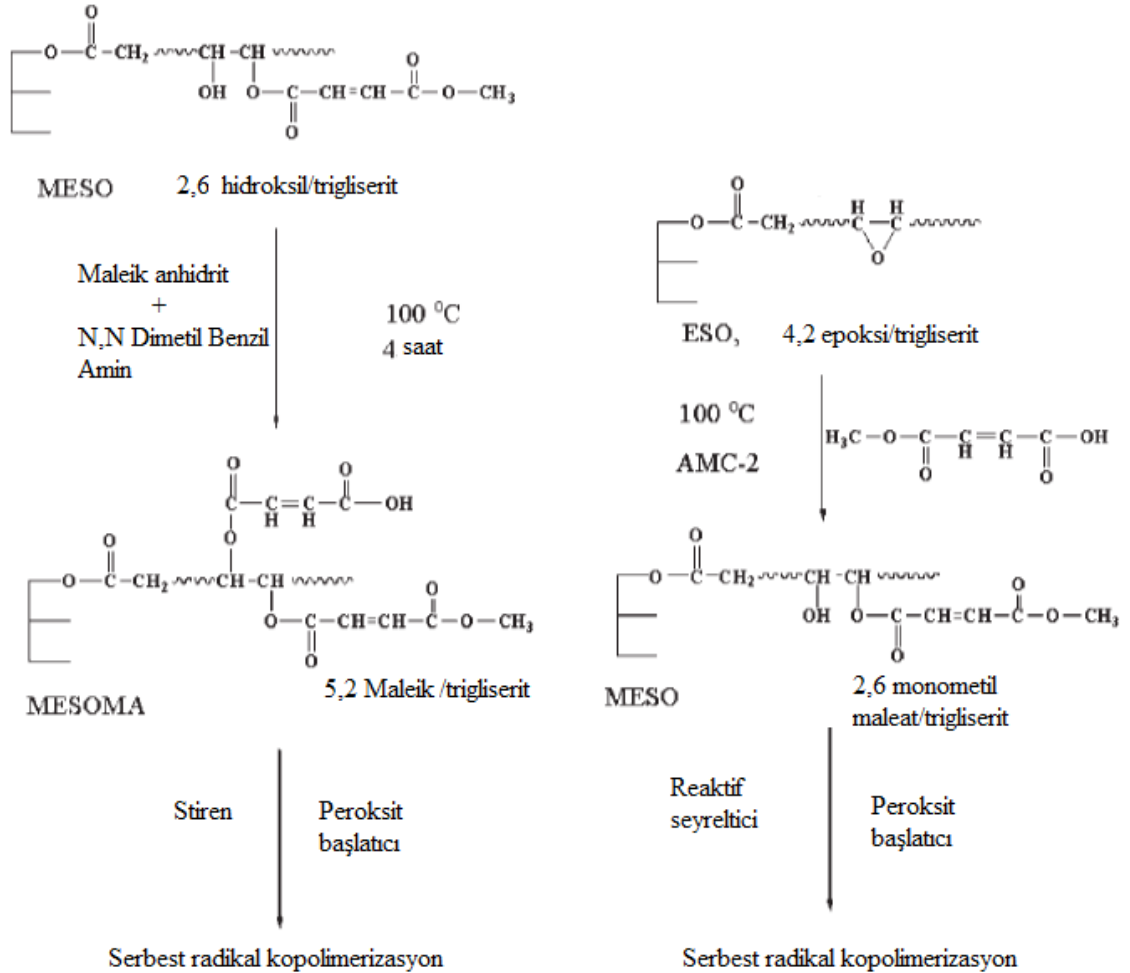
Modifikasyon sonucunda akrilik monomerler takılarak serbest radikalik polimerizasyon gerçekleştirilebilir. Adekunle ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada epoksi halkaları metakrilik asit ile açılmış ve kalan hidroksi grubu ise metakrilik anhidrit ile modifiye edilmiştir. ^{13}C NMR ve ^1H NMR ile epoksi modifikasyonunun %97'sinin gerçekleştirildiğini de ispatlamışlardır. 160°C 'de ısısal polimerizasyon gerçekleştirmiş TGA ve DSC ile analiz edilmiştir (2.31) [72]. Sentezlenen polimerin mekanik özelliklerini de incelemişlerdir [17].



Şekil 2.26 Epoksilenmiş yağ akrilik modifikasyonu

Epoksi moleküllerinin karboksi grubu ile açılması katalizörlü ve katalizörsüz [73] yürüyebilmektedir. Karboksi epoksi reaksiyonlarında tersiyer aminler ve amin tuzları ile yapılan çalışmalar da göze çarpmaktadır [74].

Esen ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada epoksilenmiş soya yağı monometil maleat ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonucunda sentezlenen makromonomer ile ısısal, fotokimyasal homopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen makromonomerin stiren, vinil asetat, metil metakrilat ile kopolimerizasyonu da gerçekleştirilmiş (Şekil 2.32). Yapılan çalışmalara ek olarak monometil maleat modifiye edilmiş trigliserit üzerindeki hidroksi grupları da maleik anhidrit ile modifiye edilmiş ve bir molekül üzerinde 4,9 maleat doymamışlık barındıran trigliseritler sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni makromonomerler de stiren ile kopolimerleştirilmiştir [75].



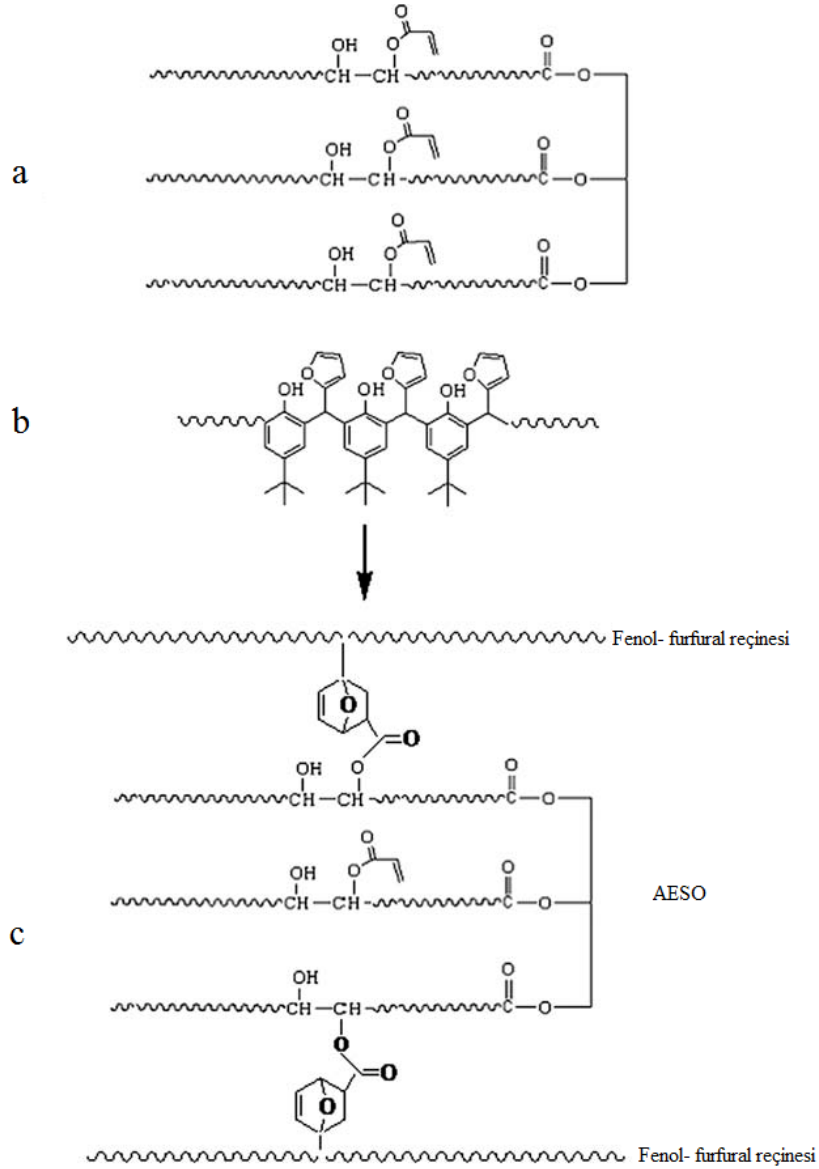
Şekil 2.27 ESO maleik anhidrit modifikasyonu ve polimerizasyonu

Bir çalışmada enzim ve sülfürik asit katalizörleri kullanarak reaksiyon içerisinde oluşan performik asit ile epoksidasyon gerçekleştirilmiştir. Epoksileme sonucunda akrilik asit ile modifiye edilerek metil metakrilat ile kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Novozim435 enzimi ile yapılan epoksidasyon sonucunda ve kimyasal modifikasyon sonucunda yapılan epoksidasyon ile aynı akrilat değerleri ortaya çıkmış lipaz açil/transferaz enzimi ile yapılan reaksiyon sonucunda daha az akrilik asit modifikasyona katılabılmıştır. Yapılan analizler sonucunda akrilat sayısı azaldıkça çapraz bağ yoğunluğu ve camsı geçiş sıcaklığında azalma görülmüştür [76].

La Scala ve arkadaşları da farklı iyot sayılarına sahip bitkisel yağları epoksilemiş sonra akrilik asit ile modifiye ederek stiren ile kopolimerizasyon gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı $-50\text{ }^{\circ}\text{C} - 92\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında bulunmuştur [77].

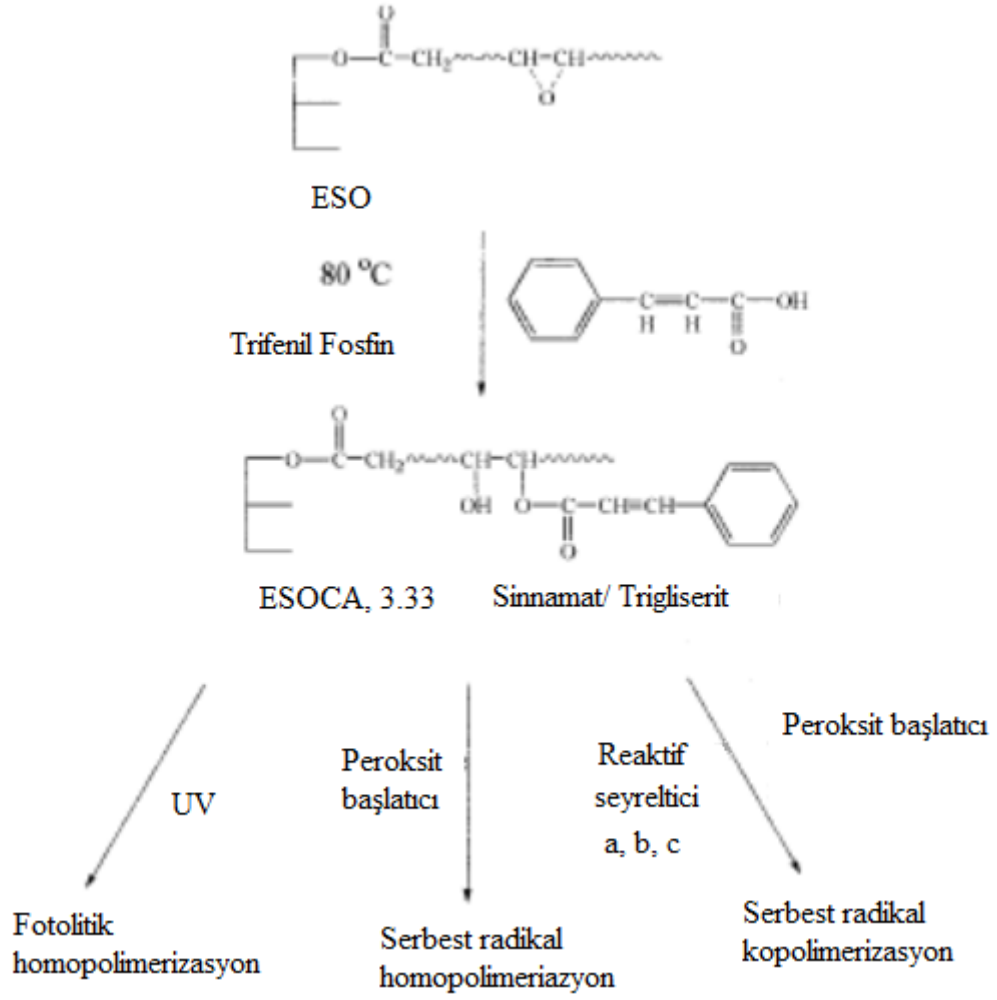
Epoksi modifikasyonunda çoğunlukla kimyasal epoksilenmiş bitkisel yağlar kullanılmıştır. Vernonya yağı doğal olarak epoksi grubu içeren vernolik asit içermektedir. Vernonya yağının bulunan doğal epoksi grubu akrilik ve metakrilik asit ile modifiye edilerek fotopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir [78].

Akrilik takılmış epoksi soya yağı ile p-tersiyer bütil fenol furfural reçinesi ile Diels-Alder reaksiyonu ile polimerizasyon gerçekleştirilmiştir ve polimerizasyon Şekil 2.33'de belirtilmiştir. Polimerizasyon FT-IR ile incelenmiş 5 kez 140°C 'ye ısıtılıp soğutulma işlemi gerçekleştirildikten sonra FT-IR spektrumunda furan halkası pikleri ortadan kaybolmuştur [79].



Şekil 2.28 a) Akriliklenmiş soya yağı b) tersiyer bütül fenol furfural c) Diels Alder reaksiyon polimerizasyon ürünü

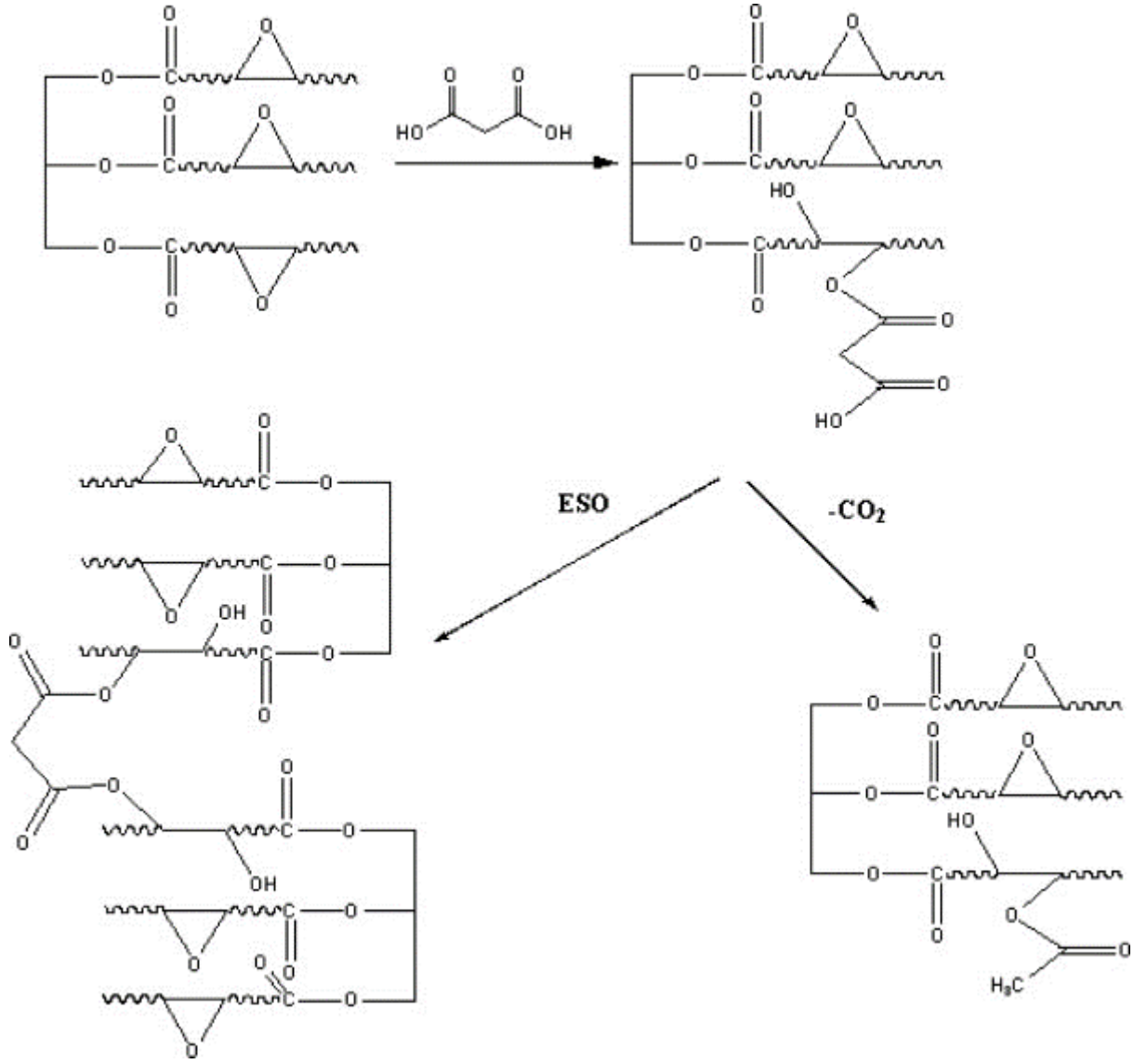
Esen ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada epoksilenmiş soya yağı sinamik asit ile reaksiyona sokularak sinamik esteri elde edilir. Bir trigliseritte 3.33 sinamik asit bulunmaktadır. Elde edilen makromonomerin stiren, vinilasetat ve metil metakrilat ile kopolimerleri, fotopolimerizasyon ile homopolimer sentezlenmiştir (Şekil 2.34) [80].



Şekil 2.29 Trigliserit sinamat esterinin polimerizasyonu ve kopolimerizasyonu

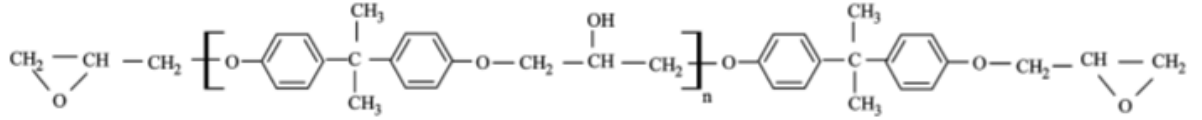
2.4.2. Epoksilenmiş Bitkisel Yağların Di-karboksilik Asitler ile Polimerizasyonu

Malonik asit ve epoksi modifiye edilmiş soya yağı ile yerinde köpük sentezlenebilir. Karbondioksit çıkışı sayesinde köpük oluşmaktadır. Reaksiyon esnasında polimerizasyon sıcaklığını artırmak dekarboksilasyonun artmasına ve çapraz bağ yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda ise daha yumuşak polimer meydana gelmektedir (Şekil 2.35) [81].

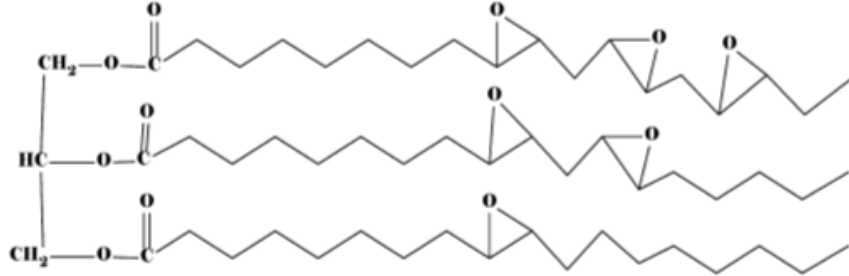


Şekil 2.30 Malonik asit ve ESO reaksiyonu

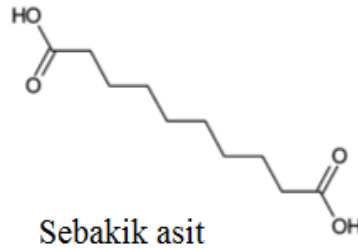
Roudsari ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada epoksilenmiş soya yağı diglisidil eter bisfenol A ve sebakik asit ile polimerizasyon çalışılmıştır (Şekil 2.36) [8].



Diglisidil eter bisfenol a



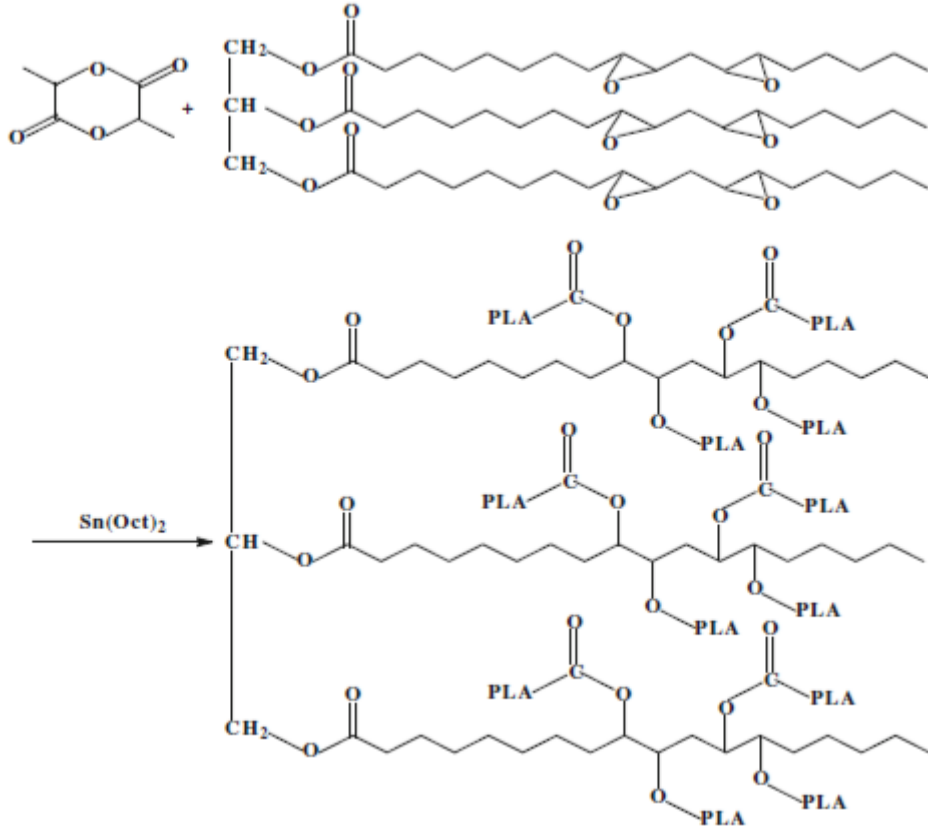
ESO



Sebakik asit

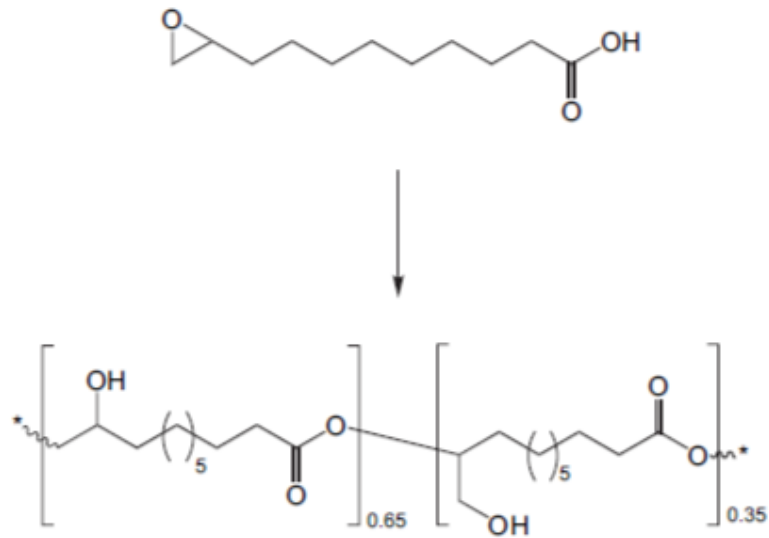
Şekil 2.31 ESO sebakik asit diglisidil eter bisfenol A reaktifleri

Soya yağı ile karboksilik asit ve hidroksi grubu barındıran l-lactide katılma polimerizasyonu ile yıldız şekilli dendrimer polimerleri elde edilebilir. (Şekil 2.37) [82].



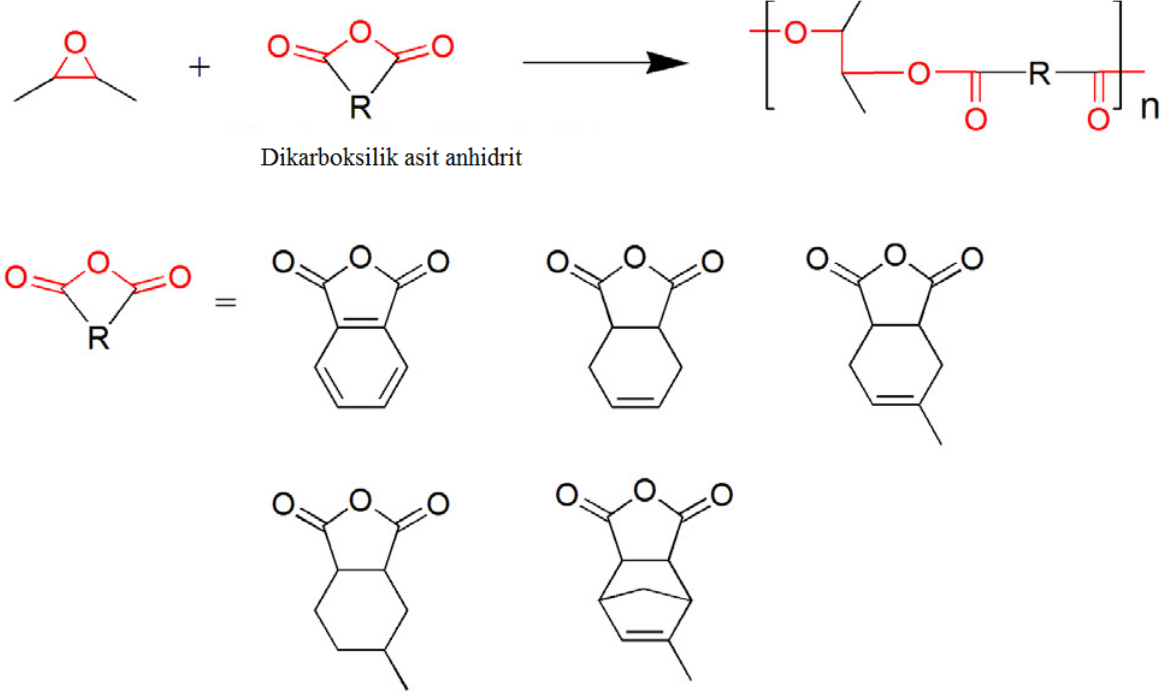
Şekil 2.32 ESO ve laktik asit polimerizasyonu

White ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada epoksi uç grubuna sahip yağ asidinin homopolimerizasyonu çalışılmış ve katılma polimerizasyonunda TPPB (tetrafenil fosfonyum bromür), TBAB (Tetrabütül amonyum bromür) katalizörleri kullanılmıştır (Şekil 2.38) [6].



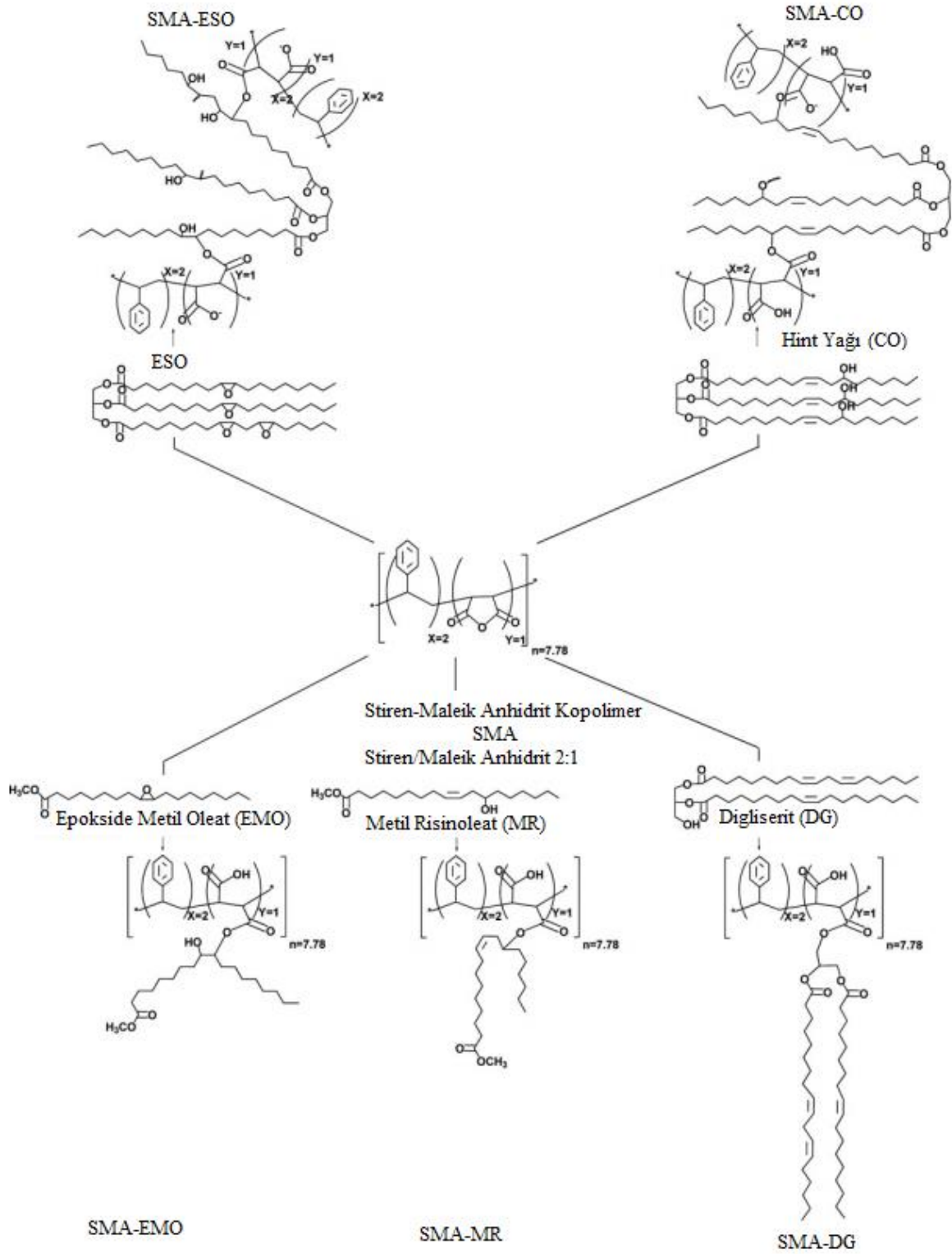
Şekil 2.33 Poli(10-hidroksiandekanoat)-ko-[10-(hidroksimetil)-dekanoat] sentezi

Epoksilenmiş yağlar ile çeşitli dikarboksilik asit anhidritleri ile tersiyer amin, imidazol ve alüminyum asetil asetonat katalizörleri varlığında poliester sentezi gerçekleştirilmiştir. (Şekil 2.39) [5].



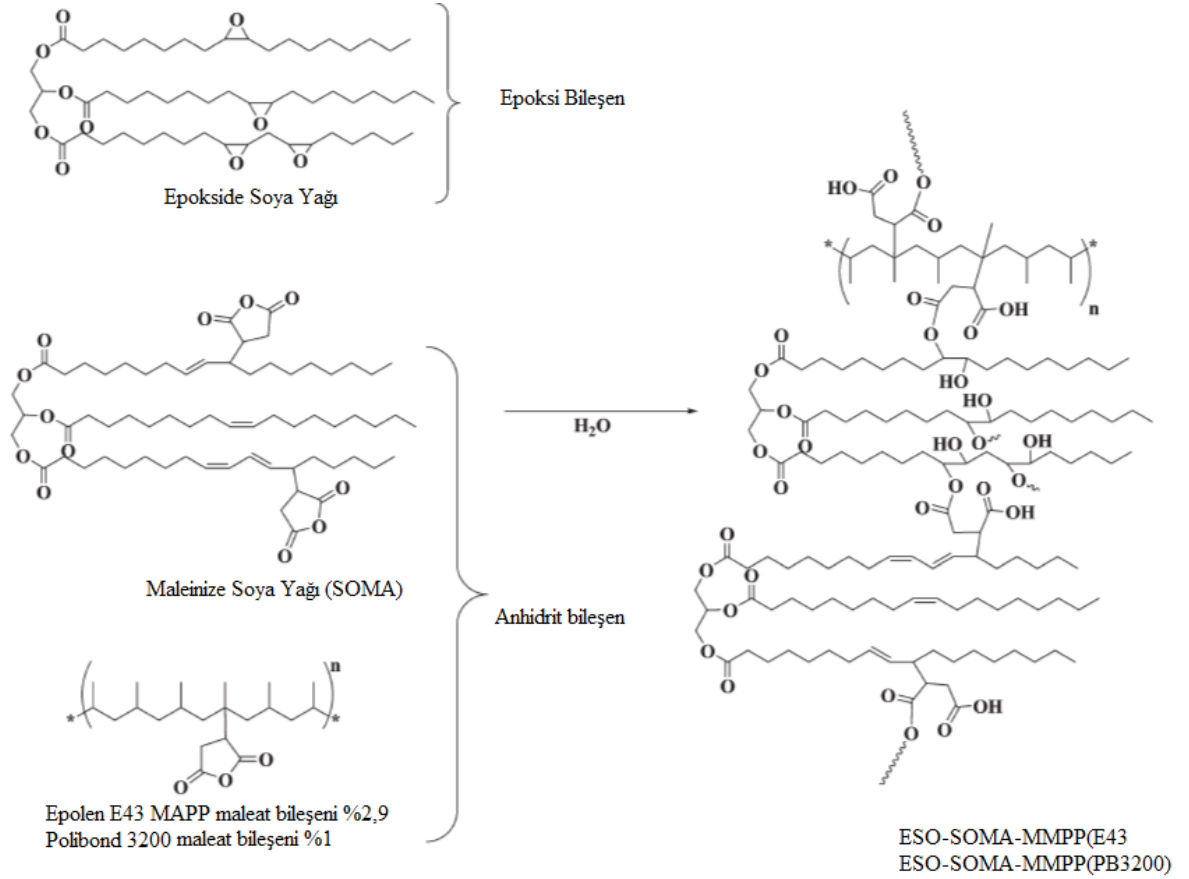
Şekil 2.34 Epoksilenmiş yağ ve anhidrit polimerizasyonu

Öztürk ve arkadaşının yaptığı bir çalışmada stiren, maleik anhidrit kopolimeri sentezlenip çapraz bağlayıcı ya da aşılama olarak kullanılmaktadır (SMA2000, Stiren: Maleik Anhidrit 2:1). Epoksilenmiş metil oleat, epoksilenmiş soya yağı, metil risinoleat, hint yağı ve soya yağı digliserit ile SMA 2000 kopolimeri basamaklı polimerizasyonu yapılmıştır. Kopolimerlerin FT-IR, TGA, DSC analizleri yapılmış ve SMA epoksilenmiş soya yağı ve SMA hint yağının camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 70°C ve 66°C olduğu bulunmuştur (Şekil 2.40) [83].



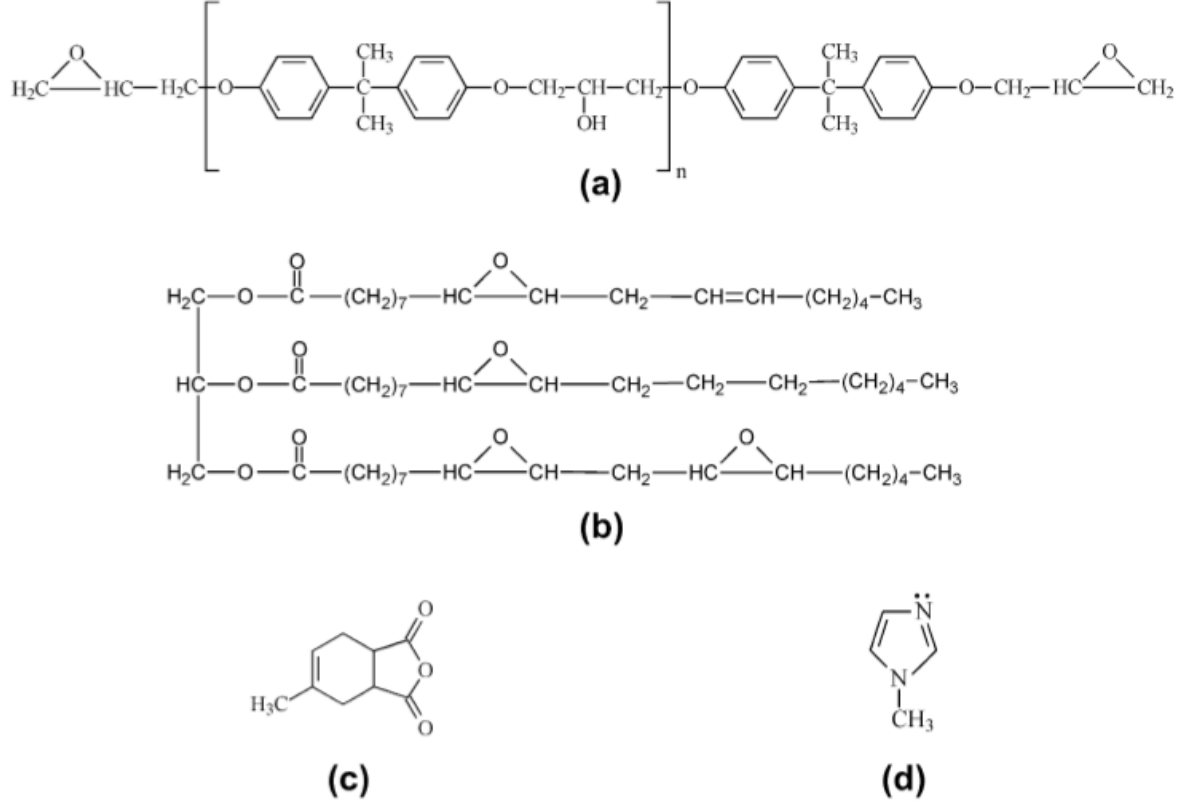
Şekil 2.35 Sentezlenen yeni polimerlerin şematik gösterimi

Maleik takılmış trigliserit molekülü epoksilenmiş trigliseritler ile reaksiyona sokularak tamamen bitkisel polimer elde edilmektedir. Tamamen bitkisel polimerin dışında da maleik anhidrit takılmış polibütadien (MAPP) polimeri maleik anhidrit takılmış trigliserit (SOMA) ile birlikte belirli oranlarda kullanılarak epoksilenmiş trigliserit (ESO) ile katılma polimerizasyonu gerçekleştirildiğinde daha sert polimerler elde edilmektedir (Şekil 2.41) [84].



Şekil 2.36 ESO, SOMA, MAPP katılma polimerizasyonu

Epoksilenmiş soya yağı bisfenol A diglisidil eter (a) ve tetrahidroftalik anhidrit ile farklı oranlarda kopolimer sentezlenmiştir. Epoksi soya yağı miktarı arttıkça polimerin yoğunluğunda sertliğinde ve esnekliğinde azalmalar görülmüştür (Şekil 2.42) [85].

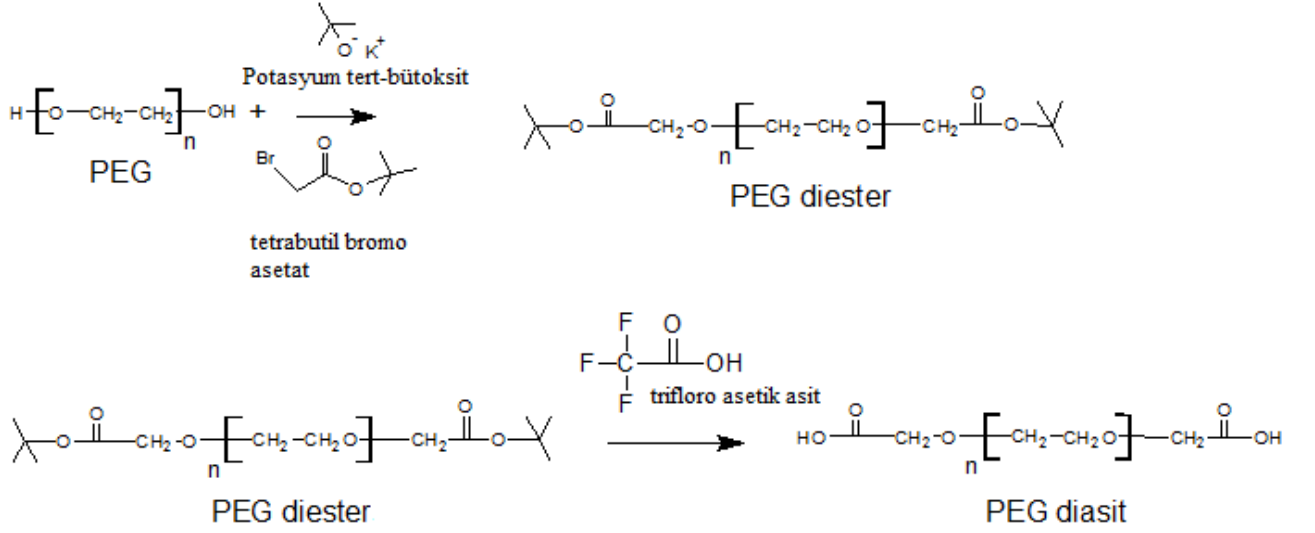


Şekil 2.37 ESO diglisidil eter bisfenol A, tetrahidroftalik anhidrit reaktifleri

2.5. Polietilenglikol Polimerinin Uç Gruplarının Karboksilasyonu

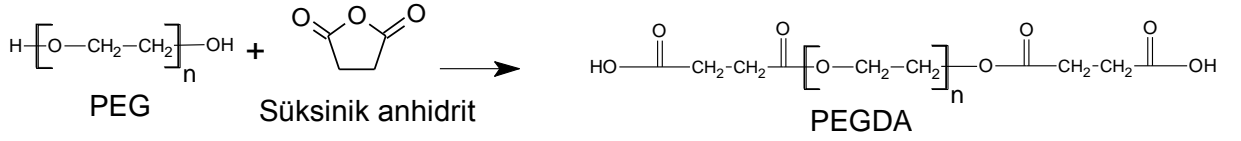
PEG karboksilasyon reaksiyonu 5 farklı yöntem ile yapılmaktadır.

1. Toluen içerisinde çözülmüş PEG polimeri çözeltisine potasyum ter-bütoksit ve tetrabutil bromo asetat eklenerek, PEG di-esterleri elde edilir. PEG di-esterleri trifloro asetik asit içerisinde çözümlenerek hidroliz edilir ve diklormetan etil eter (v/v 1/4) karışımında çöktürülerek PEGDA ayrılır [86].



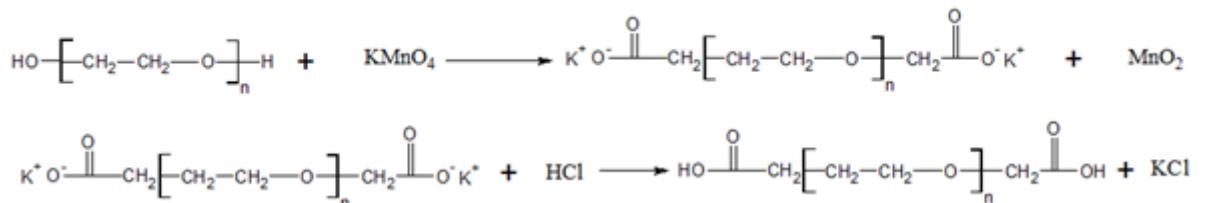
Şekil 2.38 PEGDA sentezi

2. PEG polimerindeki hidroksi uç grupları süksinik anhidrit dibütüilkalay oksit katalizörü kullanarak azot atmosferi altında 180°C sıcaklıkta modifiye edilmektedir [87].



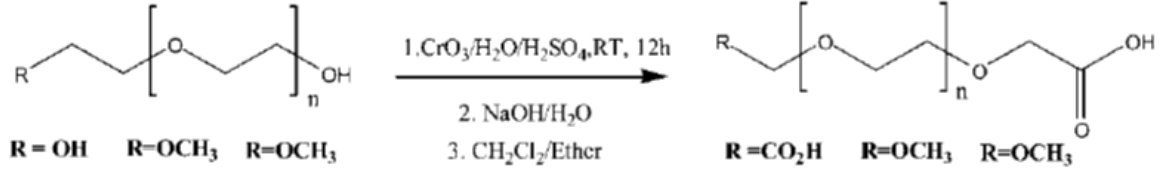
Şekil 2.39 PEG polimerinin süksinik anhidrit ile modifikasyonu

3. PEG polimerleri potasyum permanganat kullanılarak okside edilmiştir. Çöken MnO₂ süzülmüştür. Çözelti derişik HCl ile pH'ı 2'ye getirilip PEGDA molekülleri diklormetan ile ekstrakte edilmiştir [88].



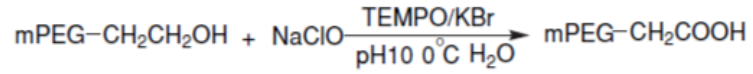
Şekil 2.40 PEG polimerinin KMnO₄ ile oksidasyonu

4. PEG polimerindeki hidroksi uçları krom trioksit ve sülfürik asit ile 8 saat bekletilerek karboksilik aside yükseltgenmektedir. Sodyum klorür ile doymun hale getirilen sulu çözeltiden diklormetan ile PEGDA molekülleri ekstrakte edilmektedir [89].



Şekil 2.41 Krom trioksit ve sülfürik asit ile PEGDA sentezi

5. PEG polimerleri TEMPO katalizörü ile NaOCl oksidasyonu gerçekleştirilerek uç hidroksi grupları karboksilik aside yükseltgenmiştir (Şekil 2.30) [90].



Şekil 2.42 PEG polimerinin NaOCl oksidasyonu

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Ham soya yağı (Sunar Mısır Yem Sanayii, Adana)

PEG 200, 600, 1000, 1500, BDH

Hidrobromik asit (% 48 m/m), Riedel de Haen

Buzlu asetik asit, Merck

Kloroform, Merck

Potasyum Bromür, Merck

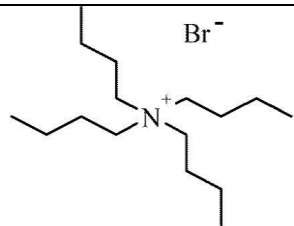
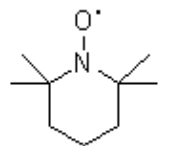
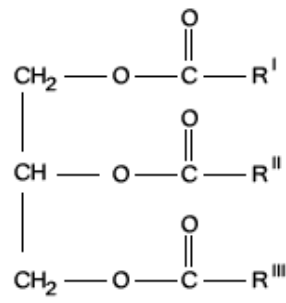
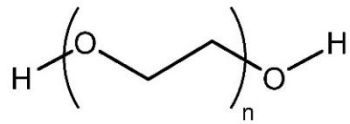
Tetra bütül amonyum bromür, TBAB Merck

Kristal mor indikatörü, Sigma Aldrich

2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloksi, 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin 1-oksil (TEMPO), Aldrich

Formik asit (% 80-85 m/m), Hidrojen peroksit (% 50 m/m), Etil asetat, Sodyum hipoklorit (% 15-16 aktif klor m/m) teknik olarak kullanılmıştır. Teknik diklorometan P₂O₅ üzerinden damıtılmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan bazı maddeler ve kimyasal yapıları.

Bileşiğin adı	Bileşiğin kimyasal yapısı
TBAB	
TEMPO	
Trigliserit	
Poli(etilen glikol)	

3.2. Deneysel Teknikler

3.2.1. Soya Sağıının Saflaştırılması

400 g soya yağı 100 mL etil asetat ile karıştırılarak viskozitesi düşürüldü. % 1'lik (m/m) 400 mL NaOH çözeltisi eklenerek karıştırıldı ve ayırma hunisinde çalkalandı. Sabunlaşan serbest yağ asitleri süzüldü ve 3 defa saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilerek organik fazdan uzaklaştırıldı. Etil asetat fazı ayrıldı ve düşük basınçta çözücü uzaklaştırıldı.

3.2.2. Yağların Epoksidasyonu

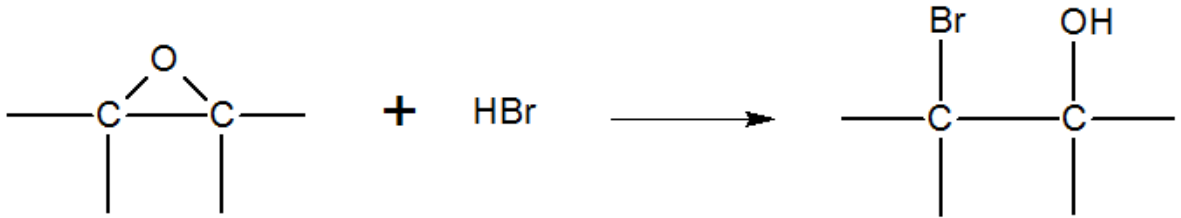
Trigliseritler üzerindeki çift bağlar perasitlerle reaksiyon vererek epoksi halkaları oluşturabilirler. Gamage ve arkadaşları reaksiyon içerisinde performik asit sentezleyerek trigliserit moleküllerine epoksi halkası takmışlardır [91]. Bu çalışma referans alınarak yapılan soya yağının epoksilenmesi çalışmasında;

500 mL'lik iki boyunlu balona 100 gr (0.115 mol) soya yağı alındı ve üzerine 14 mL (0,25 mol) formik asit (% 80-85 m/m) buz banyosunda eklendi. Bu karışıma, hidrojen peroksit (% 50 m/m, 68mL) (1 mol) damla damla buz banyosunda 2 saatlik sürede eklendi. Ekleme tamamlandıktan sonra 55 °C'de 7 saat ısıtıldı. Örnek ayırma hunisine alınarak etil asetat ve damıtık su eklendi. Su fazının pH'ı nötrleşinceye kadar su ile yıkandı, organik faz ayırıldı. Organik fazın çözücüsü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Epoksilenmiş soya yağındaki epoksi miktarı (g/mol) ise Paquot metoduna göre belirlendi.

3.2.3. Epoksi Miktar Tayini

ESO örneğinden yaklaşık 0,3 g örnek 0,0001 g duyarlılıkta tartılarak alınır, 10 mL kloroformda çözüldü, içerisine kristal violet indikatöründen 4 damla damlatıldı. Buzlu asetik asit ile hazırlanmış 0,1 M'lık hidrobromik asit (HBr) çözeltisi ile titre edildi. Mavi yeşil renk, gözlemlenene kadar titrasyona devam edildi. Mavi yeşil renk gözlemlendiğinde kullanılan hidrobromik asit'in hacmi kaydedildi [92]. Aşağıdaki denklem ile mol-epoksi/g-ESO oranı hesaplandı.

$$\text{mol-epoksi/g-ESO oranı} = (V_{\text{HBr}} \times M_{\text{HBr}}) / m_{\text{ESO}}$$



Şekil 3.1. Epoksi miktar tayini titrasyon tepkimesi

Kristal violet indikatör çözeltisinin hazırlanması: 0,1gr kristal mor indikatörü 10 mL asetik asitte çözülerek hazırlandı.

3.2.4. PEG Polimerlerinin Oksidasyonu

Çizelgede verilen miktarlardaki PEG ve KBr 50 mL saf suda çözüldü. TEMPO 40 °C 5 mL sıcak suda çözülerek eklendi, % 1'lik (m/m) sodyum hidroksit çözeltisi ile pH 10'a ayarlandı. Karışım buz banyosuda soğutuldu ve damla damla NaOCl (% 15-16 aktif klor m/m) çözeltisi eklendi. Çözeltinin pH'ı azaldıkça birkaç damla % 1'lik NaOH çözeltisi eklenerek pH 10 civarında tutuldu. Çözeltinin pH'ı uzun süre sabitlendiğinde ekleme sonlandırıldı ve harcanan NaOCl hacmi kaydedildi. Deneylerde kullanılan miktarlar Çizelge 3.2'de verilmiştir [93].

Çizelge 3.2. PEG oksidasyonunda kullanılan reaktif miktarları

PEG M _n	PEG g	KBr g, (mol)	TEMPO g, (mol)	NaOCl mL
PEG 200	7	0,07 (4,2 x 10 ⁻⁴)	0,02 (1,28 x 10 ⁻⁴)	80
PEG 600	8	0,07 (4,2 x 10 ⁻⁴)	0,02 (1,28 x 10 ⁻⁴)	22
PEG 1000	12	0,07 (4,2 x 10 ⁻⁴)	0,02 (1,28 x 10 ⁻⁴)	41
PEG 1500	15	0,07 (4,2 x 10 ⁻⁴)	0,02 (1,28 x 10 ⁻⁴)	20

Reaksiyon tamamlandıktan sonra derişik HCl (% 35, m/m) ile ortamın pH'ı 1'e getirilerek düşük basınçta su uzaklaştırıldı. PEGDA etil asetat ile ekstrakte edildi, Na₂SO₄ ile kurutulup süzöldü. PEGDA etil asetatın düşük basınçta uzaklaştırılması sonucu elde edildi. PEGDA dikloro metanda çözüldü ve n-hekzan ile çöktürölerek saflaştırıldı.

3.2.5. PEGDA Polimerlerinin Asit-Baz Titrasyonu ile Moleköl Ağırlık Tayini

Yaklaşık 120 mg PEGDA örneği 0,0001 g duyarlılıkta tartıldı ve 50 mL saf suda çözüldü. Standartlaştırılmış 0,05 M NaOH ile titre edildi. Titrasyonda pH ve iletkenlik ölçümleri aynı anda yapılarak dönüm noktası Şekil 4.2'deki grafikten okundu. Grafik'ten bulunan dönüm noktası kullanılarak karboksilik asit mol miktarı hesaplandı ve bulunan mol sayısının yarısı tartılan örneğin ağırlığına bölünerek ortalama sayıca moleköl ağırlığı (M_n) belirlendi.

3.2.6. Çapraz Bağlı ESOPEGDA Polimerinin Sentezi

PEGDA ve ESO'dan Çizelge 3.3 de gösterilen oranlarda maddeler alındı. Toplam ağırlığın yaklaşık % 1'i oranında tetrabutil amonyum bromür katalizörü eklendi, 50 °C sıcaklığa ısıtılarak homojen karışım elde edildi. Kütle polimerizasyonu 120 °C 'de 4 saat bekletilerek

elde edildi. Etil asetat ile yıkanan çapraz bağlı polimerin ağırlığı tartıldı ve kütlece çapraz bağlanma verimi hesaplandı. Çizelge 3.3'deki oranların hesaplanmasında PEGDA 200, PEGDA 600, PEGDA 1000 ve PEGDA 1500 için M_n değerleri sırasıyla 390, 680, 1025, 1450 olarak belirlenmiştir. ESO'nun molekül ağırlığı 936 olarak kabul edilmiş ve mol başına epoksi miktarı 4,20 olarak alındı.

Çizelge 3.3. ESOPEGDA Polimerlerin karışım oranları ve dönüşüm yüzdeleri

	mol ESO/mol PEGDA	% Dönüşüm (kütle/kütle)	Karışımda Kütlece % PEGDA
ESO1PEGDA200	1,00	84	29,63
ESO2PEGDA200	0,87	85	32,5
ESO3PEGDA200	0,75	92	36,00
ESO1PEGDA600	1,00	86	42,73
ESO2PEGDA600	0,87	88	46,08
ESO3PEGDA600	0,75	85	49,88
ESO1PEGDA1000	1,00	90	52,36
ESO2PEGDA1000	0,87	89	56,56
ESO3PEGDA1000	0,75	86	59,52
ESO1PEGDA1500	1,00	89	60,60
ESO2PEGDA1500	0,87	90	63,90
ESO3PEGDA1500	0,75	90	67,24

3.2.7. Polimerlerin Değme Açısı Ölçümleri

Değme açılarını ölçebilmek için polimerlerin film haline getirilmeleri gerekmektedir. Film haline getirmek için Çizelge 3.3'de belirtilen örnek karışımları yaklaşık 0,8 g hazırlandı ve 120 °C'de 1 saat inert atmosferde karıştırılarak ön polimerizasyon işlemine tabi tutuldu. Ön polimerizasyon gerçekleştirildikten sonra önceden hazırlanmış teflon kalıbın içerisine viskoz sıvı döküldü ve önceden 120 °C'ye ayarlanmış etüvde 4 saat kadar ısıtıldı. Elde edilen filmler değme açısı ölçümlerinde kullanıldı.

Değme açıları KRUSS DSA 100 model temas açısı cihazı kullanılarak 25 °C’de ölçülmüştür. Polimerlerin su, etilen glikol ve parafin sıvıları ile değme açıları ölçülmüş ve yüzey gerilimleri hesaplanmıştır.

3.3. Spektroskopik Ölçümler

3.3.1. ATR-FT-IR Karakterizasyonu

FT-IR spektrumları Nicolet IS10 FT-IR spektrofotometre (Thermo Scientific) ile ATR modunda alınarak elde edilmiştir. Spektrum çözünürlüğü 4 cm⁻¹, tarama sayısı 64 olarak uygulanmıştır. Elmas kristalin internal yansıtıcı bileşen olarak kullanıldığı sistemde yansıma açısı 45°’dir. Her bir spektrum 4000-550 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında çekilmiştir. Alınan spektrumların analizi OMNIC Software programı kullanılarak yapılmıştır.

3.3.2. NMR Karakterizasyonu

Örnekler oda sıcaklığında CDCl₃ ile çözülmüş ve Bruker 400 MHz-AV FT-NMR spektrometresi kullanılarak ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları kaydedilmiştir. Spektrumlar ACD NMR Processor programı ile değerlendirilmiştir.

3.3.3. ESI-MS Analizi

ESI-MS ile analiz edilen polimer örnekleri, 1 µg/mL derişiminde 1:1 (v/v) su ve metanol çözücülerinin karışımı içerisinde hazırlanmıştır. Her bir analizde hazırlanan örnek çözeltileri içerisinde 1,0 µL hacminde örnek alınmıştır. Örnekler, HPLC sisteminden gönderilen Su:metanol 1:1 (v/v) karışımından oluşan mobil fazla karıştırılarak kütle spektrometresine gönderilmiştir. Çalışmalarda herhangi bir ayırma kolonu kullanılmamıştır. Çalışmadaki tüm kütle spektrometrik analizler, elektrosprey iyonlaştırma (ESI) kaynağı bulunduran Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF-MS cihazı (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) ile yapılmıştır. Analiz edilen örnekler, uygun çözücüler içerisinde hazırlanıp Agilent 1200 serisi HPLC ile 0,3 mL/dk akış hızıyla ESI-Q-TOF kütle spektrometresine gönderilmiştir. Örnekler, pozitif iyon ve 4 GHz yüksek çözünürlük modunda analiz edilerek, veriler 100-3200 m/z aralığında kaydedilmiştir. **ESI parametreleri:** 10 L/dk akışla gönderilen püskürtücü ve kurutucu gazların sıcaklığı 350 °C, püskürtücü gaz basıncı 40 psi, kapiler voltajı 4000 V ve fragmentor voltajı 175 V. Cihaz, her analiz öncesinde içeriği bilinen standart bir çözelti kullanılarak kalibre edilmiştir.

3.3.4. Matriks-Yardımlı Lazer Desorpsiyon/İyonlaştırılmalı-Uçuş Zamanlı-Kütle Spektrometresi (MALDI-TOF-MS) ile Molekül Ağırlığı Tayini

MALDI-MS analizleri, Voyager-DETM PRO MALDI-uçuş zamanlı-kütle Spektrometresi (Applied Biosystems, Amerika) kullanılarak yapılmıştır. 337 nm dalga boyunda çalışan azot lazeri kullanılmış ve uygulanan lazer enerjisi gerekli oldukça değiştirilmiştir. İyonlara yaklaşık 20 kV kadar bir hızlandırma potansiyeli uygulanmıştır. Spektrumlar lineer modda alınmıştır. Kütle spektrumları yaklaşık 1000 lazer vuruşu toplanarak elde edilmiştir. Analizlerde α -Siyano-4-hidroksisinamik asit (CHCA) (metanol içerisinde, 20 mg/mL derişimde) matriks olarak kullanılmıştır. Polimer çözeltisi (10 mg/mL, metanol içerisinde) : matriks çözeltisi oranı 1:5 (v/v) olacak şekilde iyice karıştırılıp homojen hale getirildikten sonra elde edilen örnek-matriks karışımları bir MALDI örnek plakasındaki her bir spota 0,5 ile 1,0 μ L hacimleri arasında uygulanıp açık havada kurutulmuştur.

3.4. Isısal Karakterizasyon

3.4.1. DSC Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri, TA Instruments Q20 DSC model diferansiyel taramalı kalorimetre kullanarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 5-10 mg ağırlığındaki örnekler alüminyum kaplarında tartılıp (0,0001 g duyarlılıkta) alüminyum kapak ile kapatılarak kapsül oluşturmak için preslenmiştir. Referans olarak alüminyum örnek kapları kapağı ile birlikte preslenerek kullanılmıştır. DSC çekimi, Azot atmosferinde, -80 ile 150 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızıyla yapılmıştır. PEGDA 200-1500 polimerlerinin ve Çizelge 3.3'de verilen polimerlerin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir.

3.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA analizleri, Extar 6000 Model, termogravimetrik analizör kullanılarak yapılmıştır. Vakumda kurutulmuş örneklerden yaklaşık olarak 10 mg platin kefeye yerleştirilip 20-700°C sıcaklık aralığında, 20 °C/dk ısıtma hızında, 20 mL/azot akışında termogramlar kaydedilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

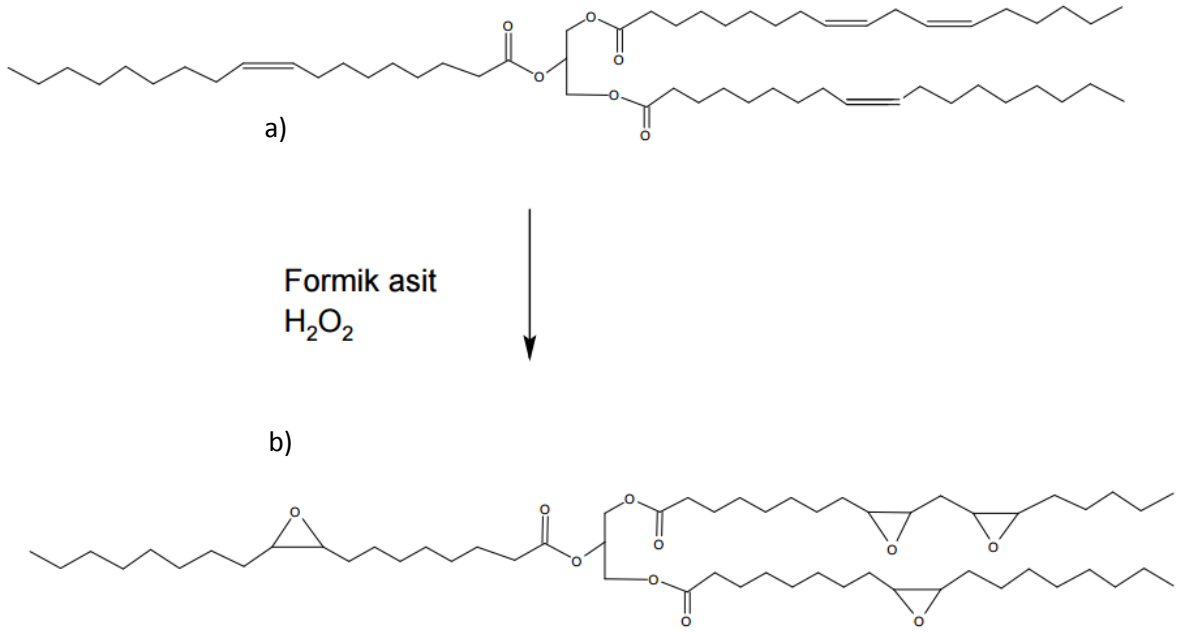
Bu çalışmada, epoksilenmiş soya yağı (ESO) ile iki hidroksi uç grubu karboksillenmiş-poli(etilen glikol)'ün, (PEGDA), katılma polimerizasyonu ile çapraz bağlı polimerlerin sentezi çalışılmıştır. ESO ve PEGDA kullanılarak hazırlanmış çapraz bağlı polimerlerin sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; soya yağı, hidrojen peroksit ve formik asit kullanılarak epoksilenmiştir. İkinci aşamada; molekül ağırlığı 200-1500 g/mol olan PEG polimerleri TEMPO katalizörü varlığında NaOCl oksidasyonu ile karboksillenmiştir. Son aşamada, PEGDA'in karboksilik asit grupları ile ESO'in epoksi gruplarının verdiği katılma polimerizasyonu, tetrabutil amonyum bromür (TBAB) katalizörü varlığında, gerçekleştirilmiştir. Tüm aşamalarda ürünler karakterize edilmiştir.

4.1. ESO'nun FT-IR ile İncelenmesi

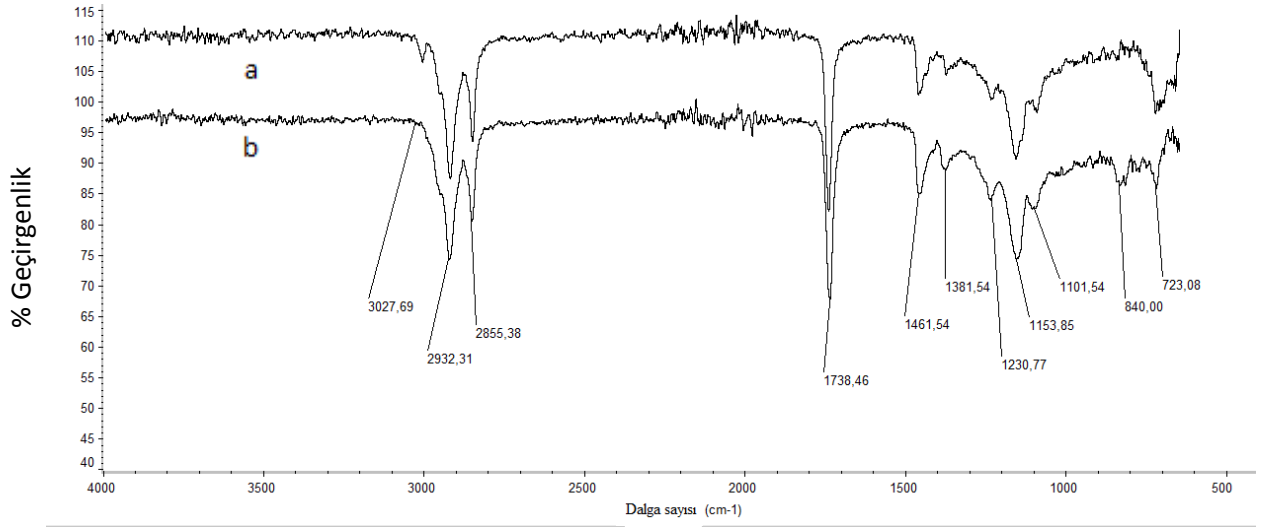
Soya yağının epoksilenmesi yağ asitlerinin çift bağları üzerinden yürümektedir (Şekil 4.1). Formik asit ve hidrojen peroksit kullanılarak yapılan epoksileme reaksiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği FT-IR spektrumları kaydedilerek belirlenmiştir. Ham soya yağı (SO) ve epoksilenmiş yağın (ESO) elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir. İki spektrum incelendiğinde SO'nun yağ asitlerinde bulunan olefin hidrojeni -CH=CH- gerilme piki 3009 cm^{-1} de gözlenmiştir ve epoksidasyon reaksiyonu sonrası kaybolmuştur. ESO örneğinin epoksi halka oksijeni eğilmesini veren pik 833 cm^{-1} de görülmüştür [94]. Spektrumlarda gözlenen diğer pikler (Çizelge 4.1.); 2920 cm^{-1} asimetric CH_2 gerilmesini, 2852 cm^{-1} simetric CH_2 gerilmesini, 1461 cm^{-1} asimetric CH_3 eğilmesini ya da simetric CH_2 eğilmesini, 1378 cm^{-1} simetric CH_3 eğilmesini, 1740 cm^{-1} ester karbonil grubu gerilmesini, 1236 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} ve 1104 cm^{-1} ise ester gerilmelerini 723 cm^{-1} ise CH_2 zincir grubunun eğilmesini vermektedir [91].

Çizelge 4.1. ESO ve SO örneklerinin karakteristik FT-IR band değerleri

Fonksiyonel Gruplar	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
-CH=CH- gerilmesi	3009
Asimetrik CH ₂ gerilmesi	2920
Simetrik CH ₂ gerilmesi	2852
Ester karbonil gerilmesi	1740
Asimetrik CH ₂ eğilmesi	1461
Ester Karbonil eğilmesi	1236, 1153, 1104
Epoksi oksijen eğilmesi	833
CH ₂ zincir eğilmesi	723



Şekil 4.1. Soya yağının epoksilenmesi tepkimesi a) SO, b) ESO

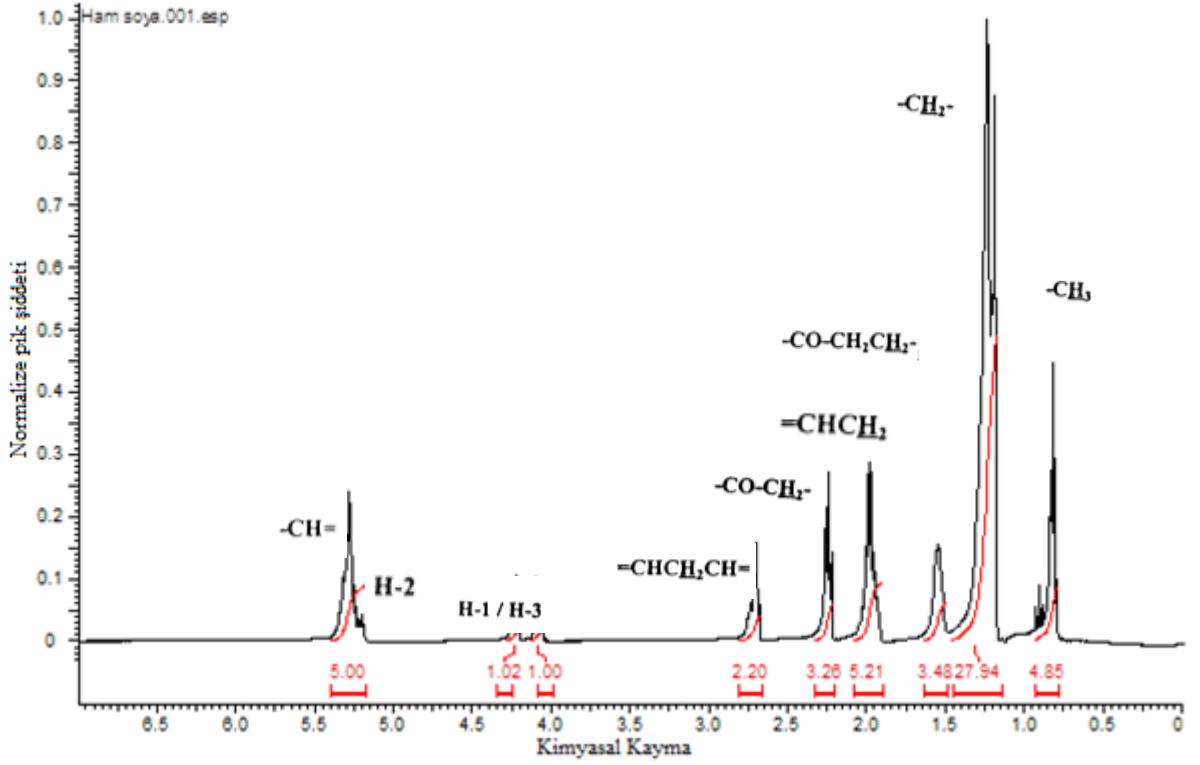


Şekil 4.2. FT-IR spektrumları a) SO, b) ESO

ESO'daki epoksi miktarı deneysel teknikte belirtilen HBr katılması ile analiz edilmiş ve epoksi miktarı 4,20 mmol/g bulunmuştur. Saremi ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada epoksi miktarı 3.81 mmol/g olan epoksilenmiş soya yağı sentezleyebilmişlerdir [95].

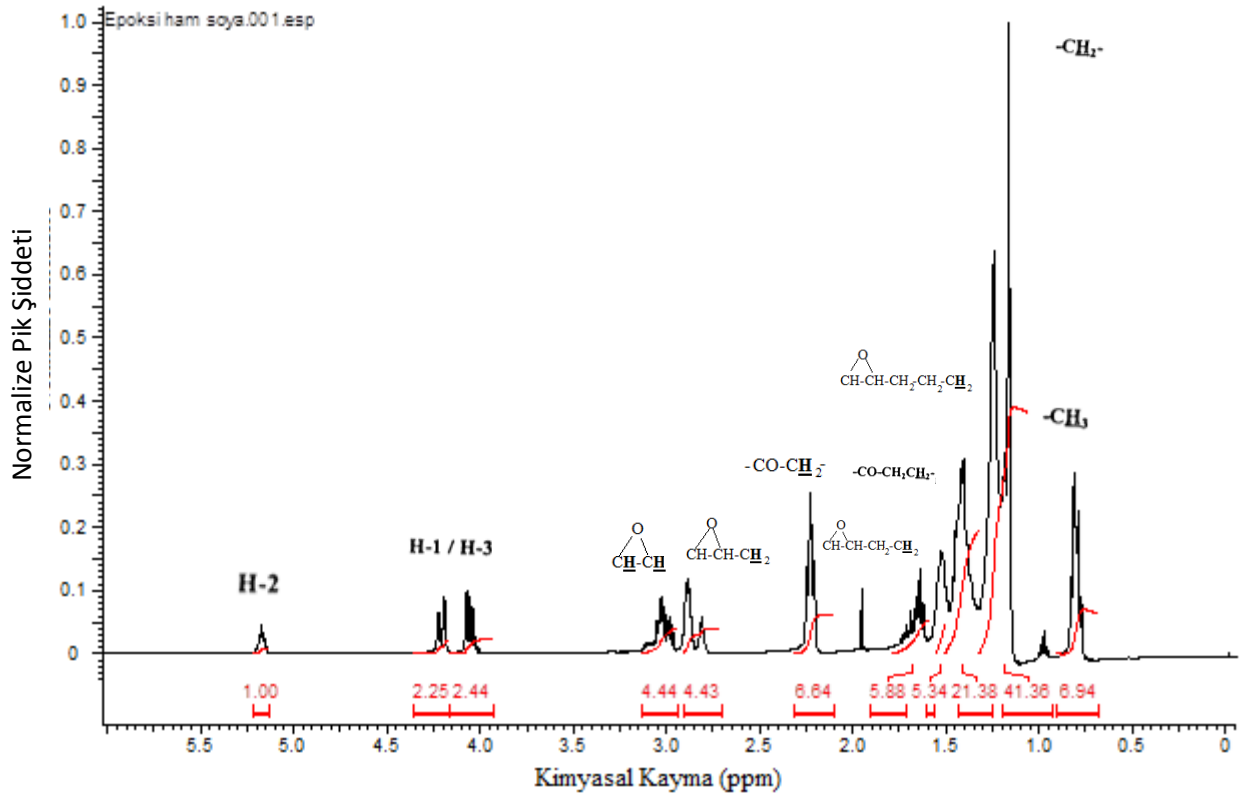
4.2. ESO'nun $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile İncelenmesi

Soya yağının epoksilenmesi $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları kaydedilerek incelenmiş ve spektrumlar Şekil 4,3-5'de verilmiştir. SO $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda olefinik $-\text{CH}=\text{CH}-$ protonları 5,3-5,2 ppm kimyasal kayma değerinde, gliserol'e ait $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ protonu 5,2 ppm, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ protonları ise 4,1-4,3 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Doymamış bisallilik veya allilik metilen protonları ise 2,6-2,7 ppm, 1,9-2,0 ppm aralığında çıkmaktadır. Ester grubuna α ve β pozisyonlarındaki $-\text{OCOCH}_2-$ ve $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ protonları 2,30 ve 1,60 ppm'de pik vermektedir. Yağ asitlerinin doymuş metilen grupları 1,2 ppm, uç metil ($-\text{CH}_3$) grubu ise 0,8 ppm kimyasal kayma değerinde pik vermektedir [96].



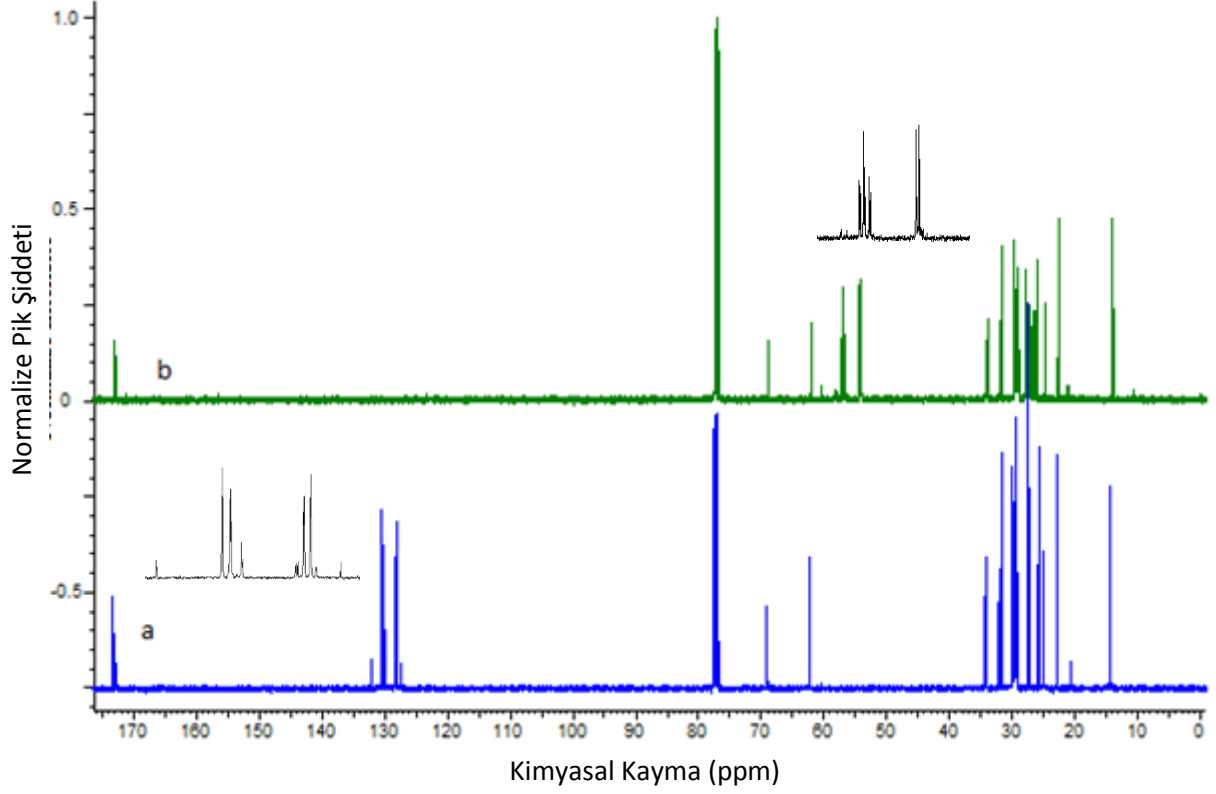
Şekil 4.3. Soya yağının ¹H-NMR spektrumu

Soya yağının ¹H-NMR spektrumunda 5,2 kimyasal kayma değerinde görülen **-CH=CH-** piki epoksileme sonucu kaybolmuş ve ESO'un spektrumunda 3,0 ve 3,2 ppm bölgesinde epoksi grubuna ait **-CH-CH-**, proton piki oluşmuştur. Gliserol'e ait protonlar **-CH₂-CH-CH₂-** piki 5,1-5,2, **-CH₂-CH₂-CH₂-** protonları 4,0 ve 4,2 ppm kayma değerlerinde gözlenmiştir. Epoksi grubuna komşu metilen (**-CH₂-**) protonları 2,8-3,0 ppm değerinde, karbonile α konumundaki **CH₂** protonu 2,2-2,3 ppm aralığında, epoksi grubuna α konumundaki **-CH₂-** protonları 1,6 ve 1,8 ppm değerinde, karboksil grubuna β **CH₂** protonu 1,5-1,6 değerinde, epoksi grubuna β **CH₂** protonları 1,3-1,5 ppm değerinde, doymuş metilen protonları 1,1-1,3 ppm değerinde, terminal **CH₃** protonları ise 0,7-0,8 ppm değerinde pikler vermektedirler. Bu sonuçlar literatür değerleri ile uyumlu çıkmıştır [97]. Proton oranları kullanılarak epoksi grubu miktarı analizi yapılmamıştır. Paquot metodu ile bulunan 4,20 mmol/g ESO oranı ve ESO örneklerinin MALDI çalışması soya yağının epoksilenmesinin gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 4.4. Epoksilenmiş Soya yağının ^1H -NMR spektrumu

SO'nun ^{13}C -NMR spektrumlarında $-\text{HC}=\text{CH}-$ karbon atomları 125 ve 130 ppm aralıklarında pik vermektedirler. Epoksi halkası takılması ile birlikte bu karbon pikleri kaybolmuş ve epoksi karbonu ile özdeşleşen 55-60 ppm aralığında karbon pikleri oluşmuştur [98].

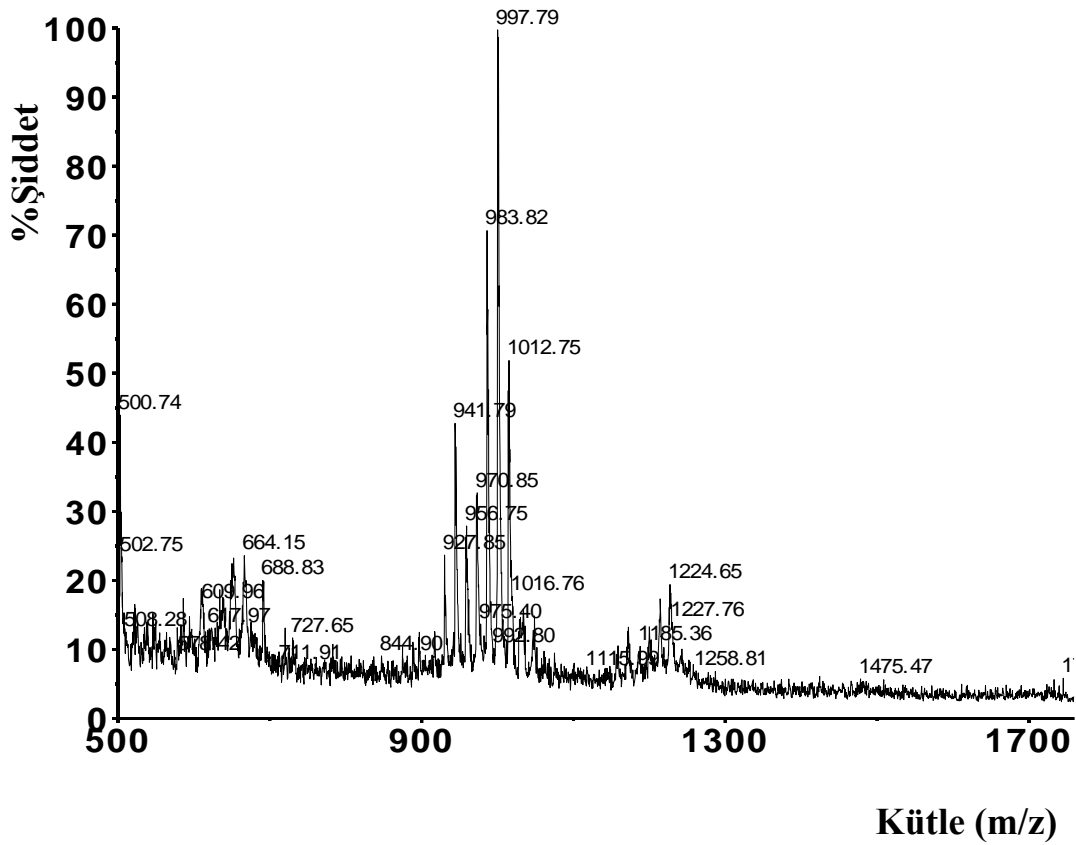


Şekil 4.5. ^{13}C -NMR spektrumu a) SO, b) ESO

4.3. ESO'un MALDI-TOF Kütle Spektroskopisi ile İncelenmesi

Yağların (trigliseridlerin, TG) yağ asit içeriği çoğunlukla palmitik (P,16:0), stearik (S,18:0), oleik (O, 18:1), linoleik (L,18:2) ve linolenik (Ln,18:3) asit türlerinin kombinasyonundan oluşmaktadır. Burada parantez içerisinde sırasıyla yağ asidinin sembolü, karbon sayısı ve çift bağ sayısı verilmiştir. TG'lerin en çok rastlanan yağ asidi kombinasyonları; LLL, LnLL, LnLP, PLL, OOL, PLO, PLP, OOO, POO, POP ve SOO olarak verilebilir [99]. Bu kombinasyonların molekül ağırlıkları ve içerdikleri çift bağ sayıları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Ayrıca, bu verilere göre soya yağının epoksilenmesi sonucu oluşabilecek (epoksi-trigliserid, ETG) molekül ağırlığı aynı Çizelgede Na^+ katkılı ve katkısız olarak hesaplanıp verilmiştir. Bu veriler epoksilediğimiz soya yağının (ESO) MALDI analiz sonucunun değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Şekil 4.6'da ESO yağının MALDI-TOF kütle spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda gözlenen ESO iyon m/z pikleri 927,88, 941,79, 956,75, 983.82, 997,79, 1011,75, 1016,76 olarak bulunmuştur. Bu iyon pikleri $[\text{EPLO}+\text{Na}^+]$, $[\text{EPLL}+\text{Na}^+]$, $[\text{ELnLP}+\text{Na}^+]$, $[\text{ELLO}+\text{Na}^+]$, $[\text{ELLL}+\text{Na}^+]$, $[\text{ELLLn}+\text{Na}^+]$ molekül iyon piklerinin olduğu teorik değerler ile karşılaştırılarak Çizelge 4.2'de belirlenmiştir. 1016,75 m/z değerinde gözlenen iyon pikinin yağın oksidasyonu sonucu oluşan $[\text{ELLL}+\text{O}_2+\text{Na}^+]$ olduğu düşünülmektedir. 900-1100 aralığındaki iyon şiddetleri ve

m/z değerleri kullanılarak ESO'nun ortalama moleköl ağırlığı 934 g/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca, her bir iyon türünün fraksiyonlarından mol başına epoksi grup miktarı 5,1 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Bu değer deneysel olarak 4,2 mmol epoksi/g ESO olarak bulunmuştur. Deneysel sonucun teorik değerden az olmasının mono/digliserit ve okside olmuş yağ miktarından kaynaklandığı düşünölmektedir. Kütöe spektrumunda 600-800 m/z aralığında çıkan pikler soya yağının içeriğinde bulunan digliserit türlerin epoksilenmesi sonucu oluşun moleküllere ait piklerdir. Karmalm ve arkadaşları epoksilenmiş soya yağının MALDI-TOF kütöe spektrumunu kaydetmiş ve aynı sonucu elde etmiştir. Bu değerlendirmeye göre soya yağının epoksilenmesinin başarıyla gerçekleştirildiği söylenebilir [100].



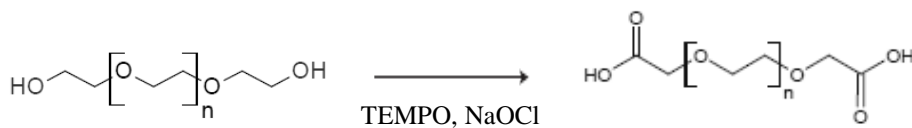
Şekil 4.6. ESO örneğin MALDI-TOF kütöe spektrumu

Çizelge 4.2. TG türleri ve hesaplanan epoksileme sonrası MW ve MW⁺Na değerleri ve MALDI spektrumunda gözlenen ESO içeriğindeki ETG'lerin m/z değerleri

TG	TG(MW g/mol)	Çift Bağ Sayısı	ETG ⁺ Na ⁺ (MW g/mol)	ETG (MW g/mol)	MALDI Gözlenen (m/z) ETG ⁺ Na ⁺
LLLn	876,7	7	1011,7	988,7	1011,7
LLL	878,7	6	997,7	974,7	997,7
LnLP	852,7	5	955,7	932,7	
LLO	880,8	5	983,8	960,8	983,8
PLL	854,7	4	941,7	918,7	941,7
OOL	882,8	4	969,8	946,8	
PLO	856,8	3	927,8	904,8	927,8
PLP	830,7	2	885,7	862,7	
OOO	884,8	3	955,8	932,8	956,8
POO	858,8	2	913,8	890,8	
POP	832,8	1	871,8	848,8	970,8
SOO	886,8	2	941,8	918,8	

4.4. PEG Polimerlerinin Oksidasyonunun FT-IR ile İncelenmesi

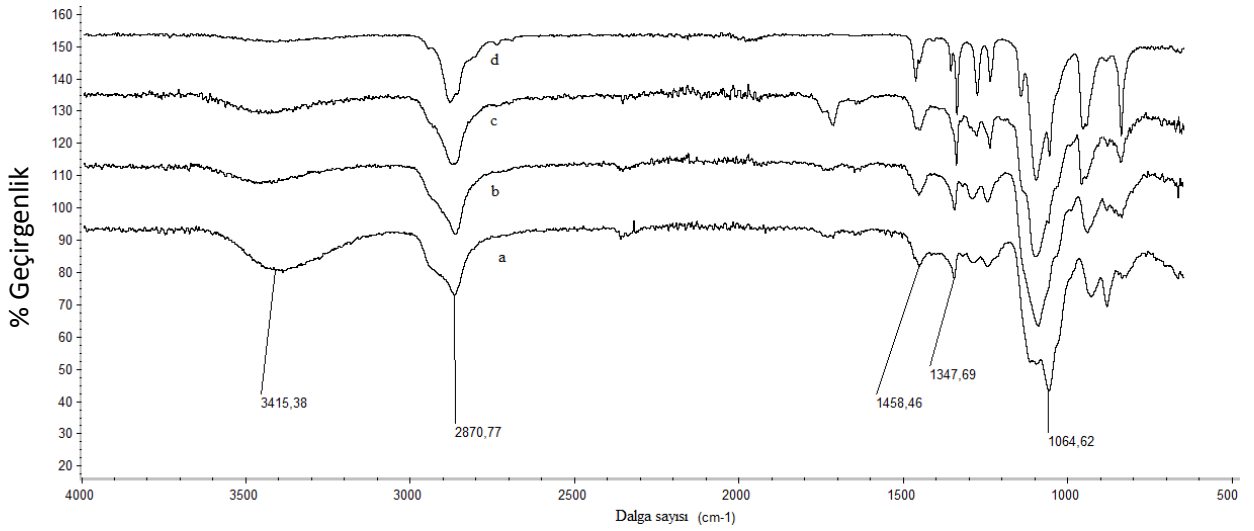
Molekül ağırlığı 200, 600, 1000 ve 1500 g/mol olan hidroksi uç gruplu PEG polimerleri TEMPO katalizörü varlığında NaOCl oksidasyonu ile karboksillenmiş (Şekil 4.7) ve oksidasyon öncesi ve sonrası kaydedilen FT-IR spektrumları Şekil 4.8-9'da verilmiştir. PEG 200-1500 polimerlerinin molekül ağırlığı arttıkça hidroksi (-OH) uç gruplarına ait 3400 cm⁻¹ de gözlenen -O-H gerilme pikleri azalırken 1100 de görülen -CH₂-O-CH₂- eter pikinde artma görülmektedir. Bu durum molekül ağırlığı arttıkça PEG'in birim miktarındaki hidroksi uç gruplarının sayısının azaldığını göstermektedir. PEG polimerinin karakteristik FT-IR bandları Çizelge 4.3'de verilmiştir [101].



Şekil 4.7. PEG polimerinin TEMPO oksidasyonu reaksiyonu

Çizelge 4.3. PEG ve PEGDA örneklerinin karakteristik FT-IR band değerleri.

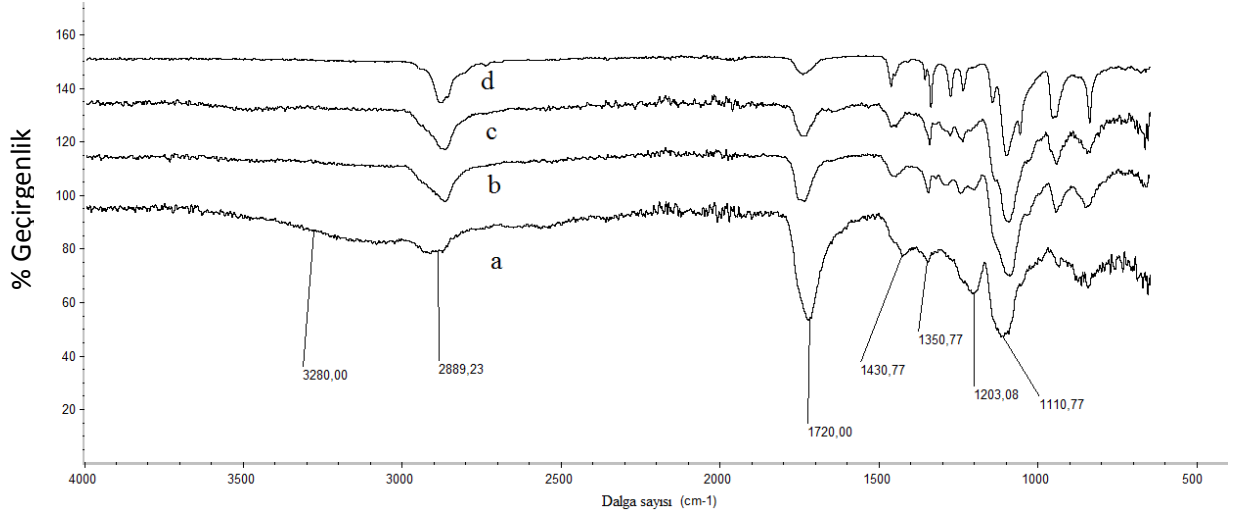
Fonksiyonel Gruplar	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
-OH gerilmesi	3500
-COOH gerilmesi	3500-2500
CH ₂ gerilmesi	2886
C-O gerilmesi	1720
CH ₂ eğilmesi	1457, 1348
C-O eğilmesi	1236
C-O-C eğilmesi	1106



Şekil 4.8. PEG polimerlerinin FT-IR spektrumları a) PEG200, b) PEG600, c) PEG1000 ve d) PEG1500

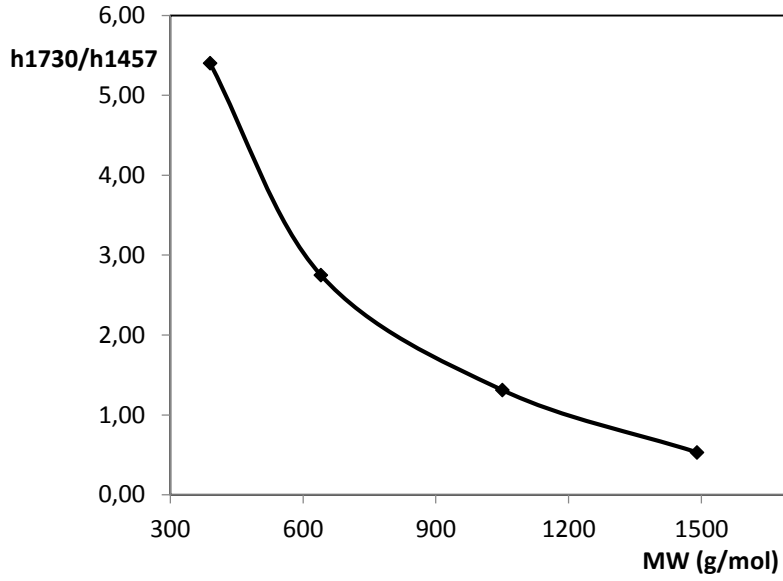
Şekil 4.7’de verildiği gibi PEG polimerlerinin hidroksi uç grupları TEMPO oksidasyonu sonucu karboksilik aside dönüşmektedir. Oksidasyon sonucu hidroksi uç grupların karboksilik aside dönüştüğü PEGDA örneklerinin FT-IR spektrumlarında (Şekil 4.9) net olarak gözlenmektedir. PEGDA örneklerin spektrumunda gözlenen geniş 3500-2500 cm⁻¹ bandı karboksilik asidin (-COOH) O-H gerilmelerine ait olup, 1720 cm⁻¹ de karboksilik asit karbonil (C=O) gerilme bandı gözlenmiştir. PEGDA örneklerin spektrumlarında gözlenen en önemli değişim; molekül ağırlığının azalması ile karbonil pik şiddetinde (1720 cm⁻¹) ve asidik O-H gerilme bandındaki (3500-2500 cm⁻¹) artıştır. Bunun nedeni; molekül ağırlığı azaldıkça PEG polimerinin uç grubundaki hidroksi grupların artması ve bu uç grupların

oksidasyonu sonucu birim miktarda daha fazla karboksilik asit oluşmasıdır. Bu sonuç, titrasyon ile uç grup sayısının bulunması çalışması yapılarak da kanıtlanmıştır (Bölüm 3.2).



Şekil 4.9. PEGDA polimerlerinin FT-IR spektrumları a) PEGDA200, b) PEGDA600, c) PEGDA1000 ve d) PEGDA1500

PEGDA örneklerin FT-IR spektrumundan belirlenen 1457 cm^{-1} -CH₂- eğilme pik yüksekliği ve 1740 cm^{-1} karbonil pik yüksekliği kullanılarak (h_{1740}/h_{1457}) oranı hesaplanmış ve molekül ağırlığına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.10). Grafikten görüldüğü gibi molekül ağırlığı arttıkça karbonil pik oranı azalmaktadır. Bu sonuç, molekül ağırlığı arttıkça uç grup sayısının azalması ile açıklanabilir.

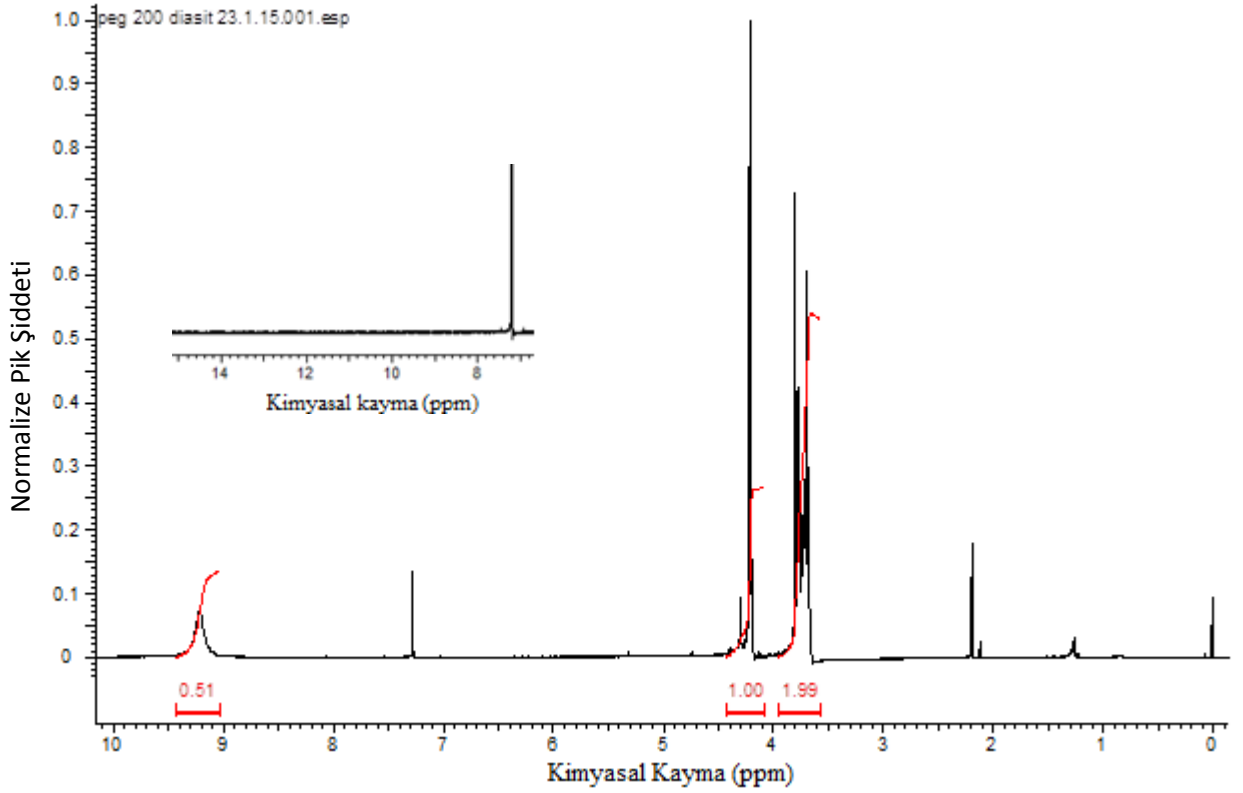


Şekil 4.10. PEGDA polimerlerinin 1730 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} pik yükseklik oranının molekül ağırlığı ile değişimi.

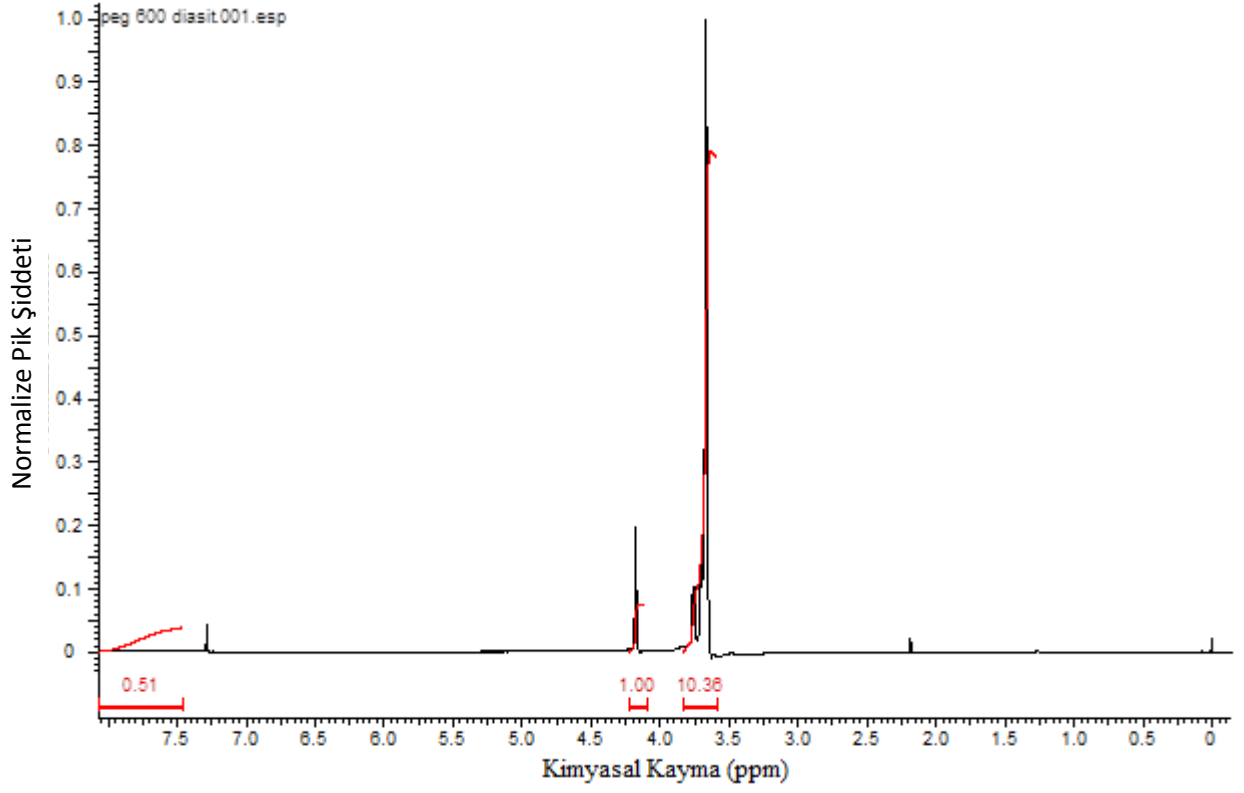
4.5. PEGDA Moleküllerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile İncelenmesi

PEGDA 200-1500 örneklerin kaydedilen $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.11-18'de verilmiştir. PEGDA200 örneğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3 farklı pik gözlenmiştir. Bu pikler; uç metilen protonları $4,09\text{ ppm}$ (s, $-\text{CH}_2\text{COOH}$), zincir metilen protonları $3,48\text{--}3,90\text{ ppm}$ (m, $\text{HO-CO-CH}_2\text{-O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{-CH}_2\text{-CO-OH}$) ve karboksilik asit protonu $8,85\text{ ppm}$ (s, $-\text{COOH}$) kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Aynı spektrumda verilen küçük spektrum, DCCl_3 çözücüsünde kaydedilen örneğin çözeltisine dötero-su (D_2O) eklendiğinde elde edilen spektrumdur ve $8,85\text{ ppm}$ de gözlenen pik kaybolmuştur. Bu sonuç aktif proton varlığını ve $-\text{COOD}$ oluşumunu gösterir. Lele ve Kulkarni $4000\text{--}100.000$ molekül ağırlığındaki PEG polimerini Jone reaktifi ile okside edip PEGDA örnekleri hazırlamış ve aynı $8,4\text{ ppm}$ kimyasal kayma değerlerinde zayıf karboksilik asit ($-\text{COOH}$) proton piki gözlemiştir [102]. PEG oksidasyonu çalışmalarının çoğunda karboksilik asit protonu $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda belirlenememiştir. PEGDA600-PEGDA1500 $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında uç metilen protonları ve zincir metilen protonları aynı kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiş ve artan molekül ağırlığı ile uç metilen proton piki azalmıştır. Bu azalma molekül ağırlığının artması ile birim miktarda azalan uç grup sayısı ile açıklanabilir.

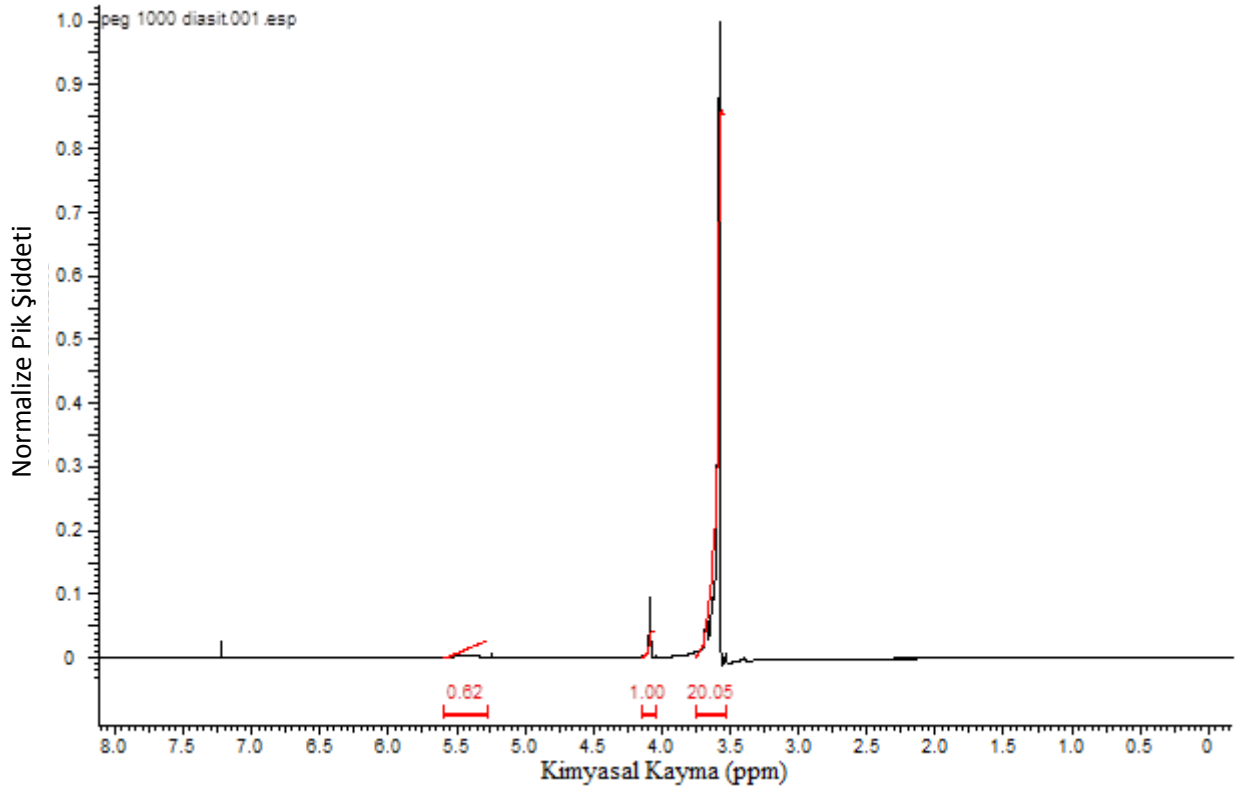
PEGDA600 ve PEGDA1000 örneklerin karboksilik asit protonu olduğu düşünölen pikler şiddeti azalarak 7,50 ve 5,50 ppm kimyasal kayma değörlönde gözlenmiştir. PEGDA1500 örneğinin spektrumunda düşük alan değörlönde karboksilik asit protonu gözlenememiştir. Bu sonuç, molekül ağırlığının artması ile birim miktarda azalan uç grup sayısının azalması ile açıklanabilir.



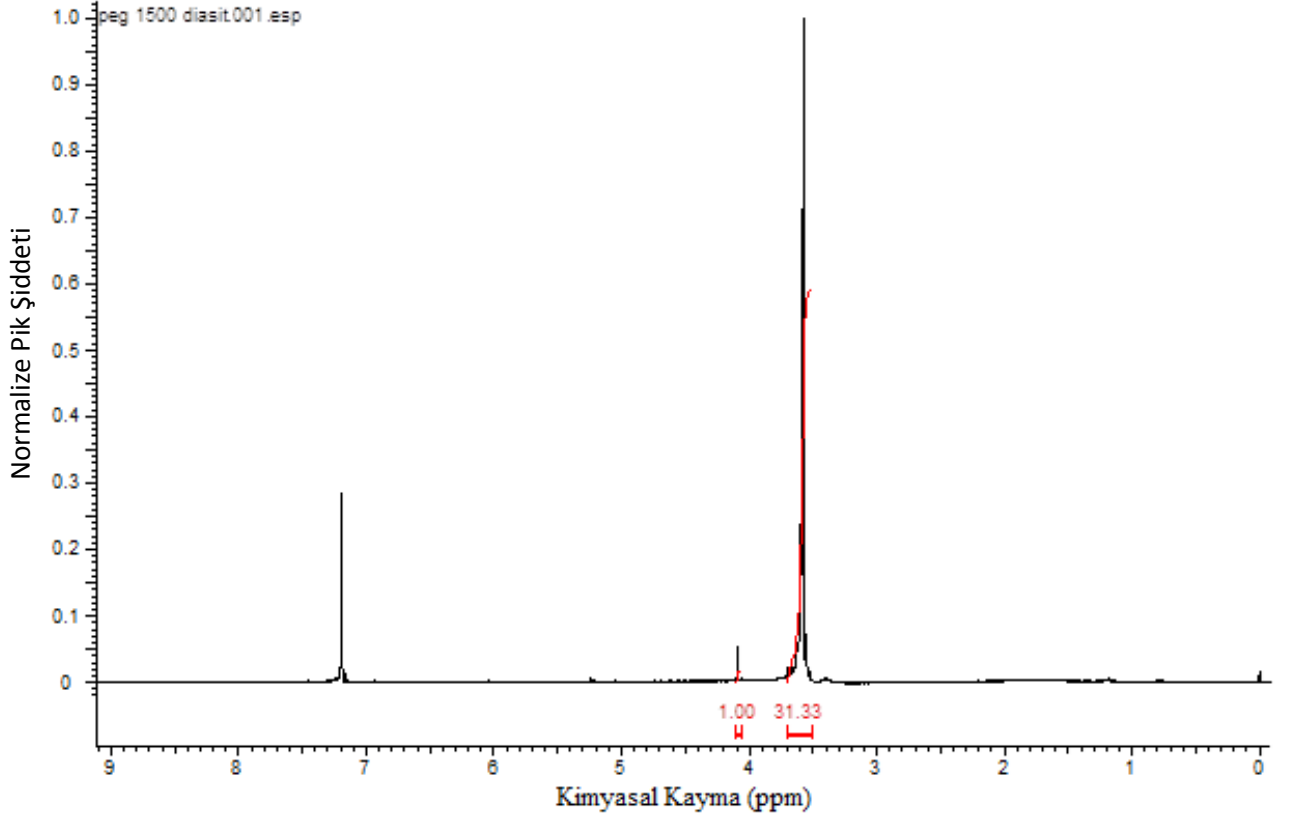
Şekil 4.11. PEGDA 200 ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.12. PEGDA 600 ^1H -NMR spektrumu

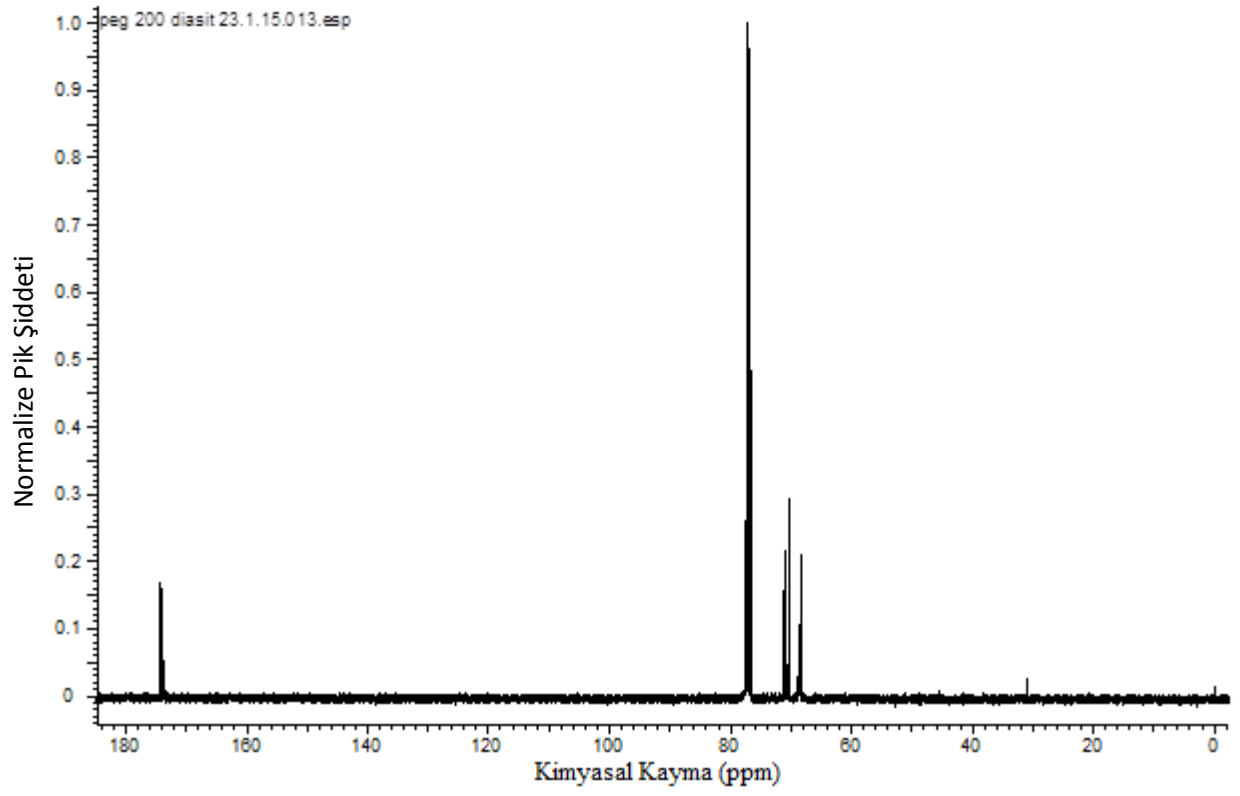


Şekil 4.13. PEGDA1000 ^1H -NMR spektrumu

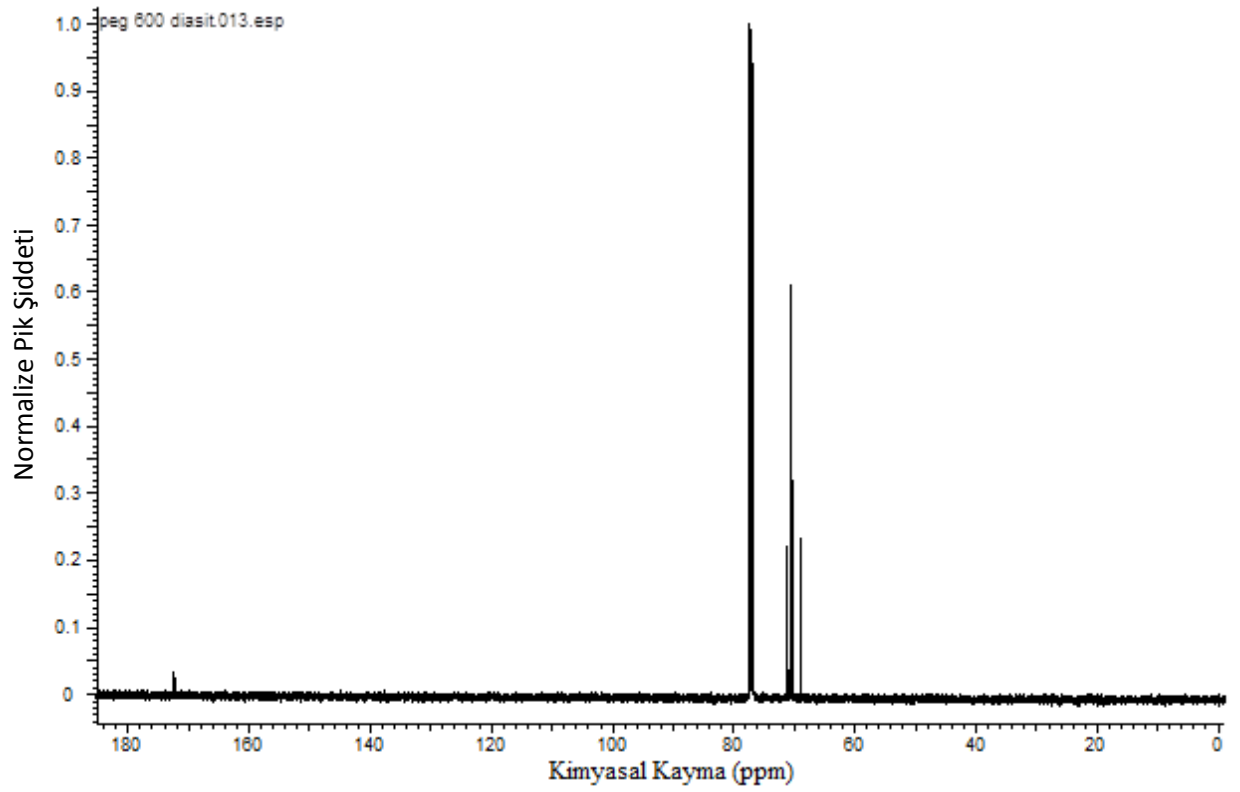


Şekil 4.14. PEGDA1500 ¹H-NMR spektrumu

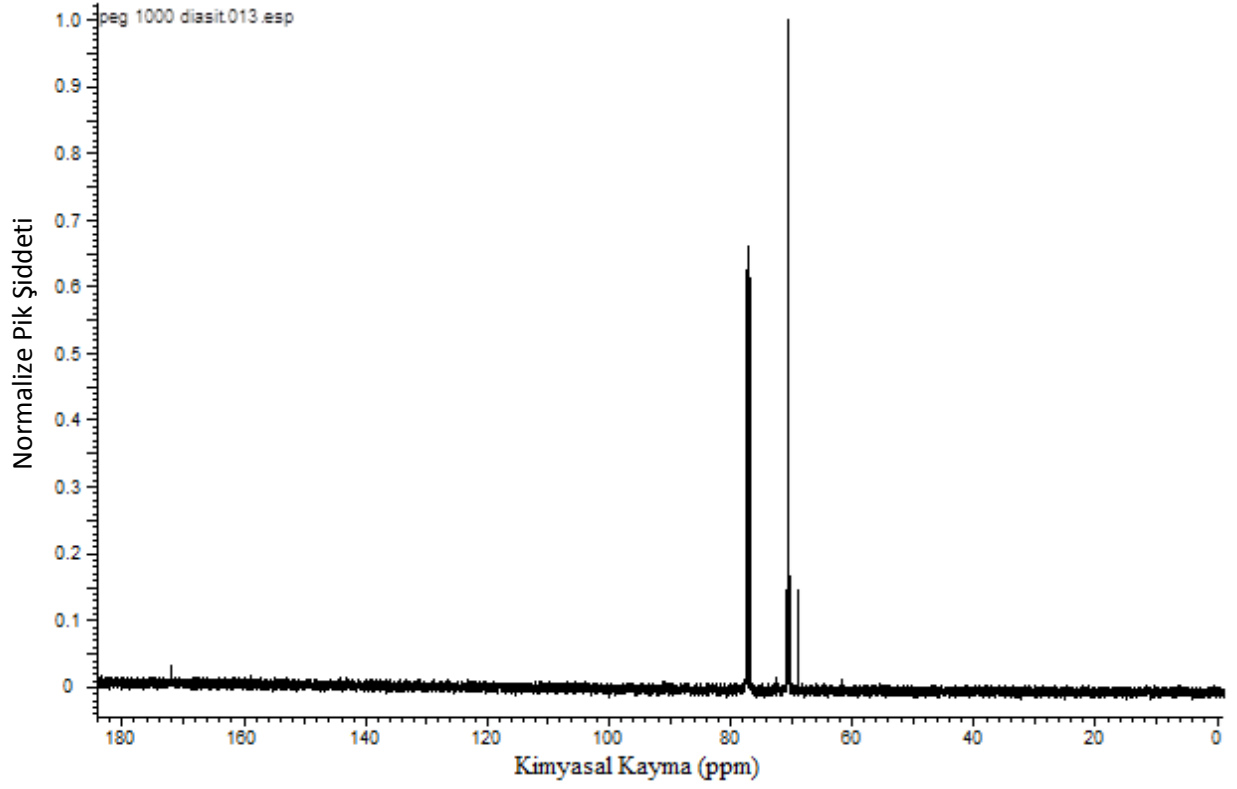
PEGDA200-PEGDA1500 örneklerin ¹³C NMR spektrumlarında karboksilik aside ait karbon atomu 172-175 ppm aralığında pik vermektedir ve pik şiddeti molekül ağırlığı arttıkça azalmakta ve PEGDA1500 molekülünde ise gözükmemektedir. 78 ppm değerinde gözlenen pik ise çözücü olarak kullanılan dötero-kloroforma aittir. Uç metilen karbon piki (HOOC-CH₂-) 70 ppm değerinde gözükmemektedir. Etilen glikol karbonları ise 68 ppm değerinde pik vermektedir.



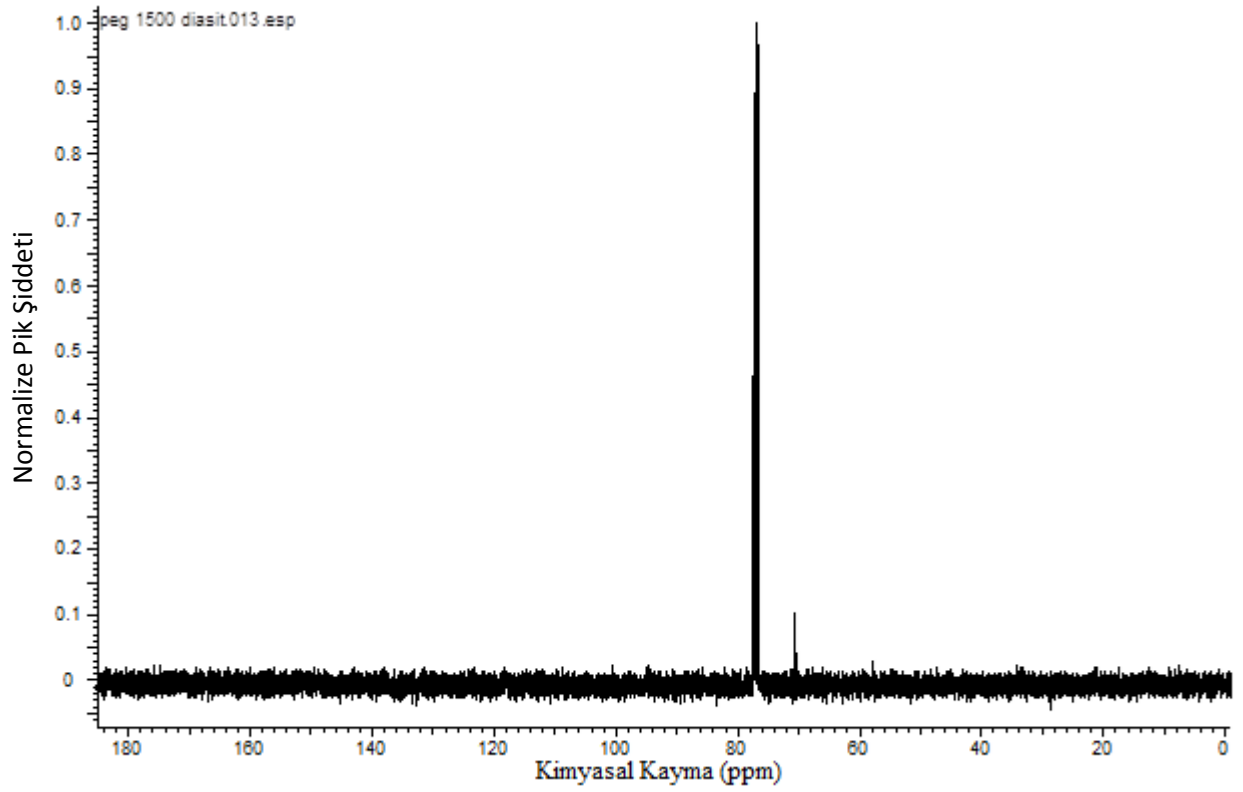
Şekil 4.15. PEGDA200 ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.16. PEGDA600 ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.17. PEGDA 1000 ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.18. PEGDA1500 ^{13}C -NMR spektrumu

4.6. PEGDA Polimerlerin ESI-Q-TOF- MS ile İncelenmesi

PEGDA moleküllerinin ESI-Q-TOF-MS spektrumları Şekil 4.19-22’de verilmiştir. Polimerlerin ESI kütle spektrumlarında gözlenen piklerin m/z değerlerinden polimerlerin farklı molekül ağırlığındaki zincirlerin kütleleri ve sayıca miktarları belirlenerek M_n değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, piklerin m/z değerlerinden polimer zincirlerinin uç gruplarının karboksilik asit olup olmadığı hesaplanmıştır.

PEGDA molekülünün yapısı dikkate alındığında, $HO-CO-CH_2-O(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CO-OH$, spektrumda izlenen her pikin m/z değerleri; tekrarlanan grup $(-CH_2CH_2-O-)_n$ ve uç grupların, $HO-CO-CH_2-O-$ ve $-CH_2-CO-OH$, kütle katkılarının toplamından oluşmaktadır. Ayrıca, her kütle pikine bir adet Na^+ bağlıdır. Bu değerlendirmeye göre; PEGDA600 örneğin kütle spektrumundan okunan ; 465, 509, 553, 597, 641, 685, 729 773, 817 m/z kütle piklerinin herbiri için polimer zincirindeki tekrarlanan grup sayısı (n) net olarak hesaplanmıştır.

$$(m/z \text{ 465 için}) n=(465-23-134)/44=7$$

$$(m/z \text{ 597 için}) n=(597-23-134)/44=10$$

$$(m/z \text{ 817 için}) n=(817-23-134)/44=15$$

Sonuçların tamsayı çıkması, PEG polimerinin TEMPO oksidasyonu sonucu uç gruplarının karboksilik aside dönüştüğünü ve PEGDA sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir. Aynı sonuçlar diğer PEGDA örnekler için de bulunmuştur.

ESI-Q-TOF-MS spektrumlarında +1 m/z pikleri bir tane Na^+ iyonuna tutunur, +2 m/z pikleri 2 tane Na^+ iyonunu tutmaktadır. Bu çalışmada +1 m/z pikleri değerlendirilmiştir. Piklerdeki m/z değerleri kaydedilirken Na^+ iyonunun kütlelerini hesaba katmamız gerekmektedir. PEGDA 200, 600, 1000, 1500 moleküllerinin ESI kütle spektrumlarından okunan m/z değerlerinden Na^+ kütlesi çıkarılarak M_i (Da) değerleri ve her pikteki molekül sayısı (N_i) kaydedilerek polimerlerin M_n değerleri hesaplanmıştır. M_n değerleri Çizelge 4.5’de titrasyon yöntemi ile bulunan M_n ile birlikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir. PEGDA600 örneği için bulunan M_i ve N_i değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. PEGDA600 örneği için bulunana M_i ve N_i değerleri.

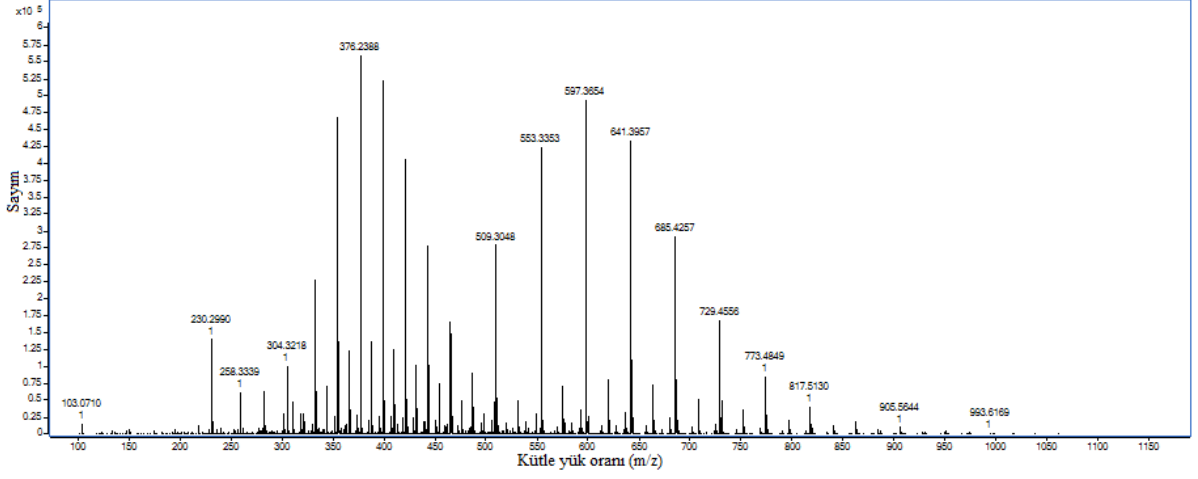
M_i (Da)	N_i	M_i*N_i
486,283175	26773,2	13019356,7
530,281275	55671,5	29521554
574,311575	80131,7	46020562,83
618,342275	91903,8	56828004,77
662,374375	81255,2	53821362,32
706,404875	59035,6	41703035,64
750,434975	39972,2	29996536,91
794,464875	24829,9	19726483,4
838,494975	14797	12407210,15
882,524975	8169,1	7209434,773
926,554575	4164,8	3858914,494
970,584875	1891,6	1835958,35
1014,614275	993,9	1008425,128
1058,626475	468,4	495860,6409
1102,664675	269,8	297498,9293

PEGDA600 polimeri için M_i ve N_i değerlerinden, toplam kütle ($\sum_i N_i * M_i$) ile bulunan toplam molekül sayısı ($\sum_i N_i$) çarpılıp toplam molekül sayısına bölündüğünde PEGDA600 M_n değeri hesaplanmıştır.

$$\sum_i N_i * M_i = 317750199$$

$$\sum_i N_i = 490327,7$$

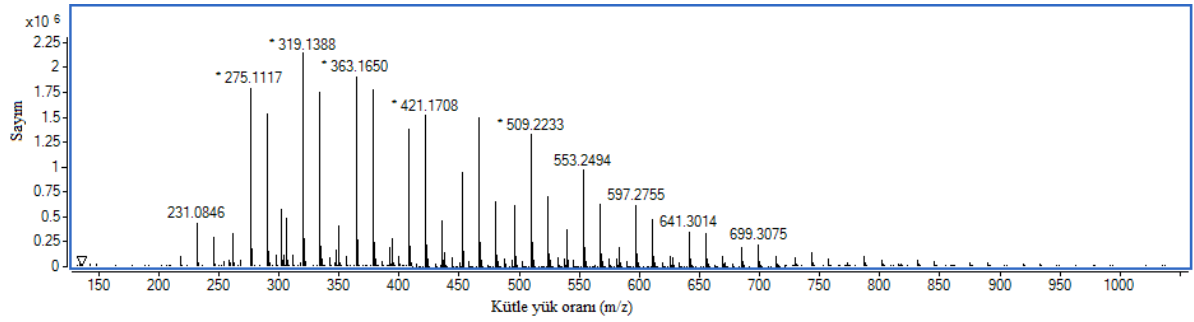
$$M_n = \sum_i N_i * M_i / \sum_i N_i = 648 \text{ Da} \approx 650$$



Şekil 4.19. PEGDA600 ESI kütle spektrumu

PEGDA200 polimeri için M_i ve N_i değerlerinden, toplam kütle ($\sum_i N_i * M_i$) ile bulunan toplam molekül sayısı ($\sum_i N_i$) çarpılıp toplam molekül sayısına bölüldüğünde PEGDA200 M_n değeri hesaplanmıştır.

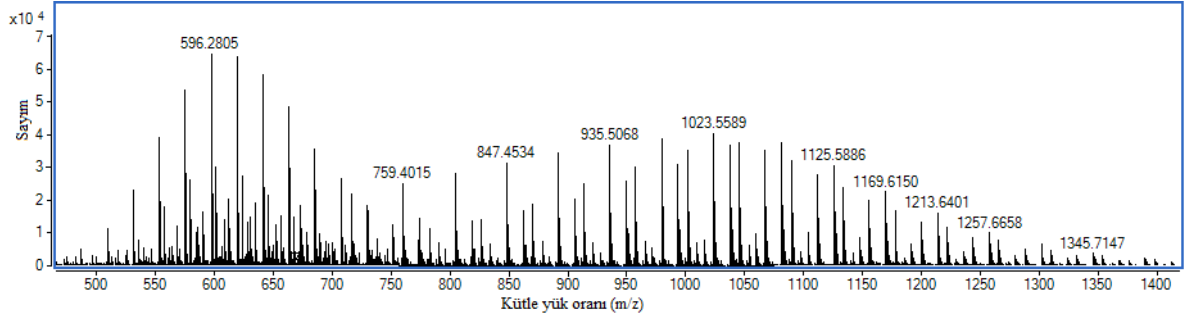
$$\sum_i N_i * M_i = 3508779666 \quad \sum_i N_i = 8864829 \quad M_n = \sum_i N_i * M_i / \sum_i N_i = 395 \text{ Da} \approx 390$$



Şekil 4.20. PEGDA200 molekülünün ESI kütle spektrumu

PEGDA1000 polimeri için M_i ve N_i değerlerinden, toplam kütle ($\sum_i N_i * M_i$) ile bulunan toplam molekül sayısı ($\sum_i N_i$) çarpılıp toplam molekül sayısına bölüldüğünde PEGDA1000 M_n değeri hesaplanmıştır.

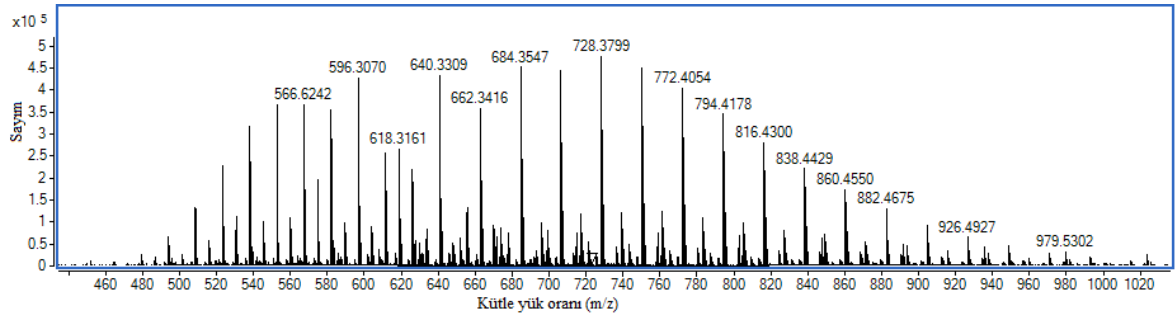
$$\sum_i N_i * M_i = 624581651,9 \quad \sum_i N_i = 591608 \quad M_n = \sum_i N_i * M_i / \sum_i N_i = 1055 \text{ Da} \approx 1050$$



Şekil 4.21. PEGDA1000 ESI kütle spektrumu

PEGDA1500 polimeri için M_i ve N_i değerlerinden, toplam kütle ($\sum_i N_i * M_i$) ile bulunan toplam molekül sayısı ($\sum_i N_i$) çarpılıp toplam molekül sayısına bölüldüğünde PEGDA1500 M_n değeri hesaplanmıştır.

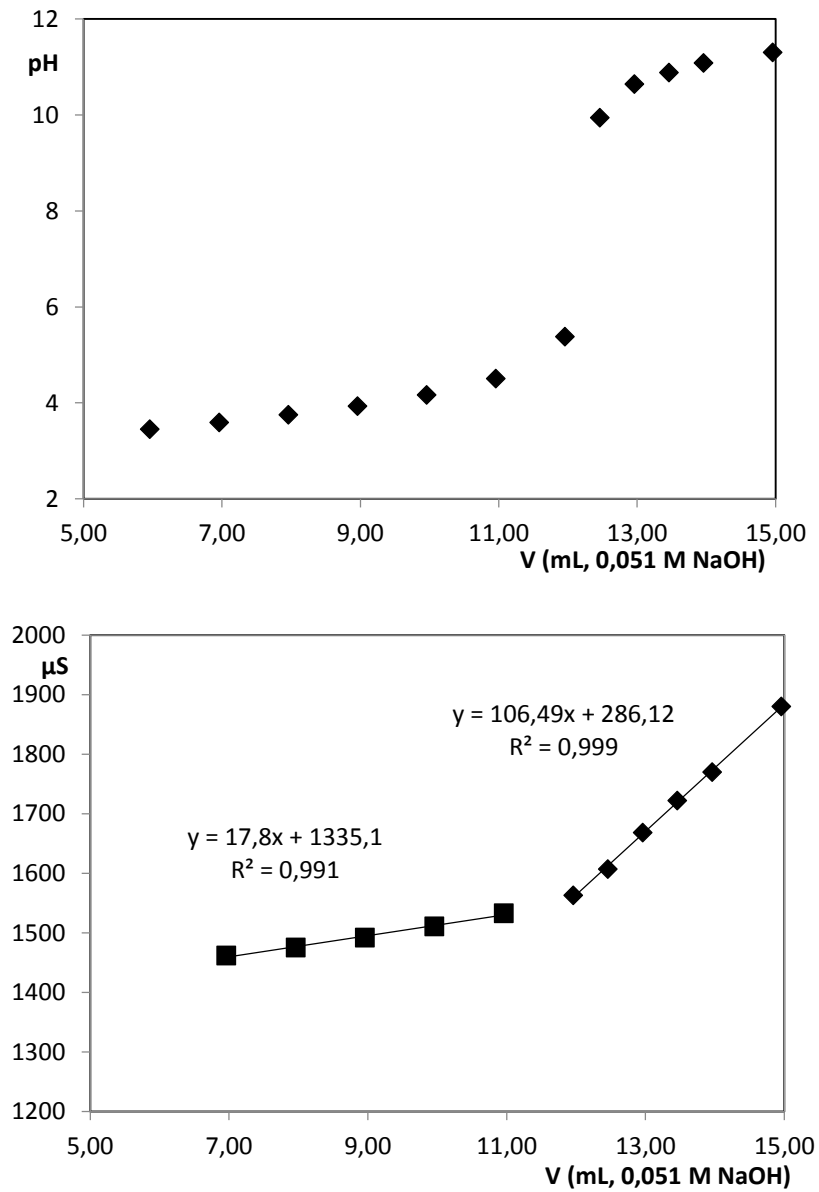
$$\sum_i N_i * M_i = 3683785669 \sum_i N_i = 2597525,1 M_n = \sum_i N_i * M_i / \sum_i N_i = 1418 \text{Da} \approx 1420$$



Şekil 4.22. PEG1500 di asit molekülünün ESI-kütle spektrumu

4.7. PEGDA Moleküllerinin Titrasyon ile Molekül Ağırlığının Belirlenmesi

PEGDA polimerlerinin uç grupları karboksilik asit olduğu için asit baz nötürleşme reaksiyonu ile belirli bir miktar ($m = \sum_i N_i \cdot M_i$) örnekteki karboksilik asit mol sayısı belirlenebilir. Belirlenen karboksilik asit mol sayısının yarısı örnekteki zincir sayısını ($\sum_i N_i$) verir. Sonuçta bu iki değer in oranı $M_n = \sum_i N_i \cdot M_i / \sum_i N_i$, ortalama sayıca molekül ağırlığını verir. PEGDA200 örneği için yapılan titrasyonun pH ve iletkenlik ölçümü ile takip edildiği çalışmada elde edilen grafikler Şekil 4.23’de verilmiştir. PEGDA örneklerin titrasyon yöntemi ile bulunan M_n değerleri, ESI yöntemi ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.5’de verilmiştir. Her iki yöntem ile bulunan M_n değerleri birbirine yakın değerlerdir.



Şekil 4.23. PEGDA200 polimerinin NaOH titrasyonunda pH ve iletkenlik değişim grafiği

Çizelge 4.5. PEGDA polimerlerinin ESI ve Titrasyon yöntemiyle belirlenen M_n değerleri

PEGDA	Titrasyon M_n (g/mol)	ESI M_n (g/mol)
PEGDA200	395	390
PEGDA600	680	650
PEGDA1000	1025	1050
PEGDA1500	1450	1420

4.8. PEGDA Polimerlerinin TGA/DTG ve DSC Sonuçları

PEGDA200, PEGDA600, PEGDA1000 ve PEGDA1500 polimerlerinin ısısal kararlılığı 25-600 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dak ısıtma hızında, azot atmosferinde TGA termogramları kaydedilerek belirlenmiş ve Şekil 4.24-25’ de verilmiştir. Karboksillenmiş örneklerin ısısal özelliklerinin incelenmesi öncesi, çıkış maddesi olarak kullanılan hidroksi uç gruplu PEG polimerlerin ısısal bozunma davranışlarının bilinmesi gerekir. Bu amaçla PEG1000 polimerinin TGA termogramı kaydedilmiş (Şekil 4.24 a), ve tek basamaklı ısısal bozunma verdiği belirlenmiştir. Han ve arkadaşları “poli(etilen glikol)’ün ısısal bozunması” çalışmasında PEG4000 örneğinin tek basamaklı ısısal bozunma verdiğini belirlemişlerdir [103]. Bu sonuç hidroksi uç gruplu PEG polimerlerin tek basamaklı bozunma verdiğini kanıtlamaktadır. PEGDA’lerin ve PEG1000 polimerlerinin TGA/DTG termogramlarından elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmiştir. PEGDA200 ve PEGDA600 polimerleri iki basamaklı ısısal bozunma termogramı vermiştir. Birinci basamak ısısal bozunmanın başladığı sıcaklık (T_{b1}) yaklaşık 100 °C olup PEGDA200 için yaklaşık % 25 ağırlık kaybı (210 °C), PEGDA600 için yaklaşık % 16 ağırlık kaybı (250 °C) ile son bulmuştur. İlk basamakta gözlenen ağırlık kaybının karboksilik asit uç gruplarının ısısal bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PEGDA200 ve PEGDA600 örneklerinin uç karboksi gruplarının kütlece hesaplanan yüzdesi sırasıyla % 22,7 ve 13,8 olup, ilk basamakta oluşan ağırlık kaybına yakın değerlerdir. PEGDA1000 ve PEGDA1500 örneklerinde birinci basamak bozunma DTG eğrisinde gözlenememiştir. PEGDA1000 örneğinin 280 °C sıcaklığa ısınması sonucu oluşan ağırlık kaybı % 9-10 gibi bir değerde olup karboksilik asit yüzdesi ağırlıkça % 8.6 olarak hesaplanmıştır. PEGDA1500 örneğin karboksilik asit uç grup yüzdesi teorik olarak % 6.3 olup bu düşük değer nedeniyle TGA termogramında belirgin bir ağırlık kaybı gözlenmesine yeterli olmamıştır. PEGDA polimerlerinde ikinci basamak ısısal

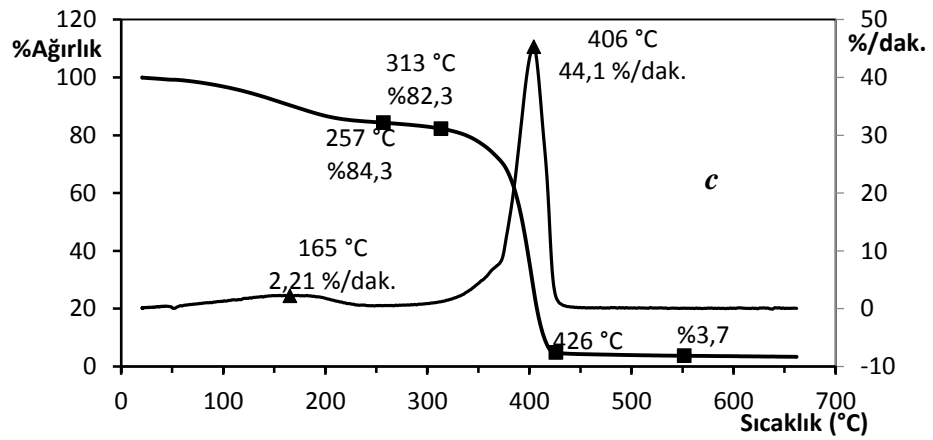
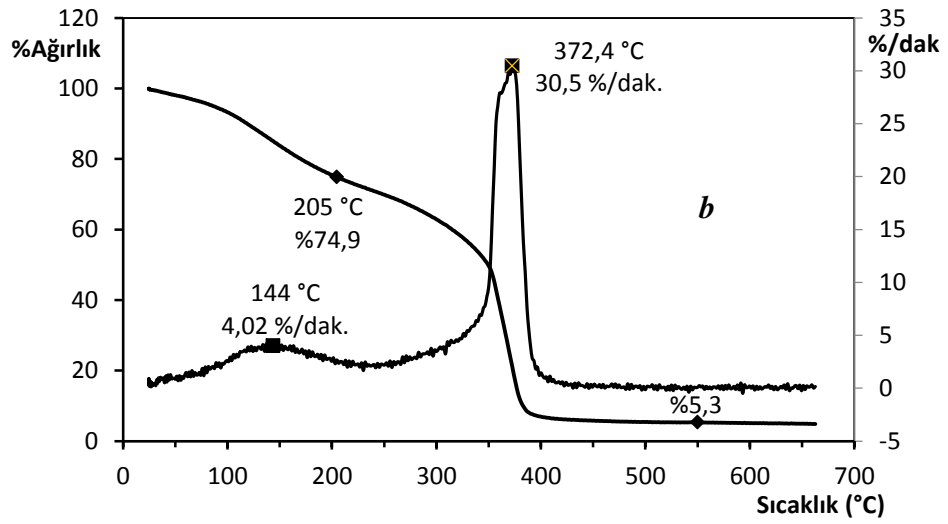
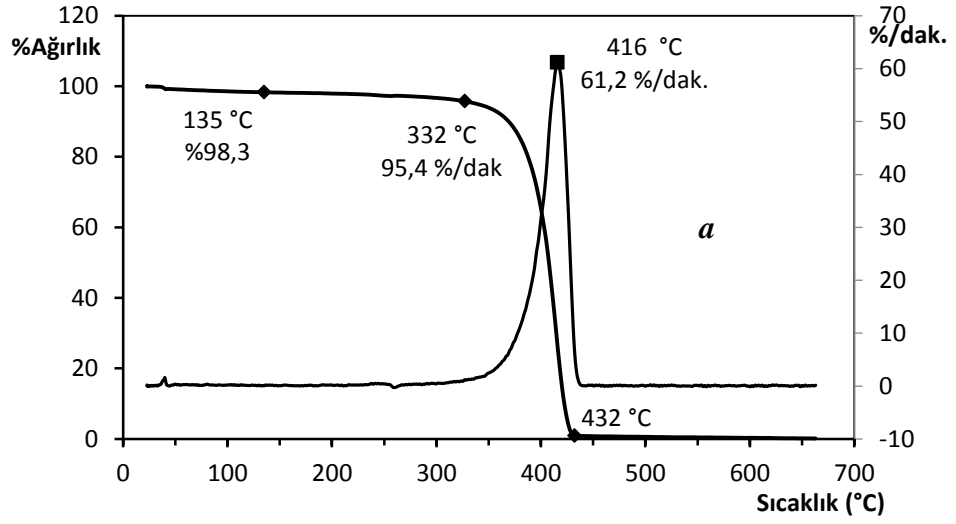
bozunması 300-340 °C sıcaklık aralığında başladığı ve geriye kalan etilen glikol ana zincirlerinin bozunmasının gerçekleştiği düşünülmektedir.

PEG1000 örneğinin maksimum ısıl bozunma hızı verdiği sıcaklık (416 °C, 61,2 %/dak), PEGDA polimerlerinin ikinci basamak bozunma verdiği sıcaklık aralığındadır (372-414 °C). PEGDA polimerlerinin ilk basamakta uç karboksi grupları üzerinden verdiği düşünülen bozunma sonrası geriye kalan yapı PEG polimerlerinin bozunma gösterdiği sıcaklık aralığında ısıl bozunma vermektedir. PEGDA polimerlerin ısıl bozunmalarının ayrıntılı çalışması henüz yapılmamıştır.

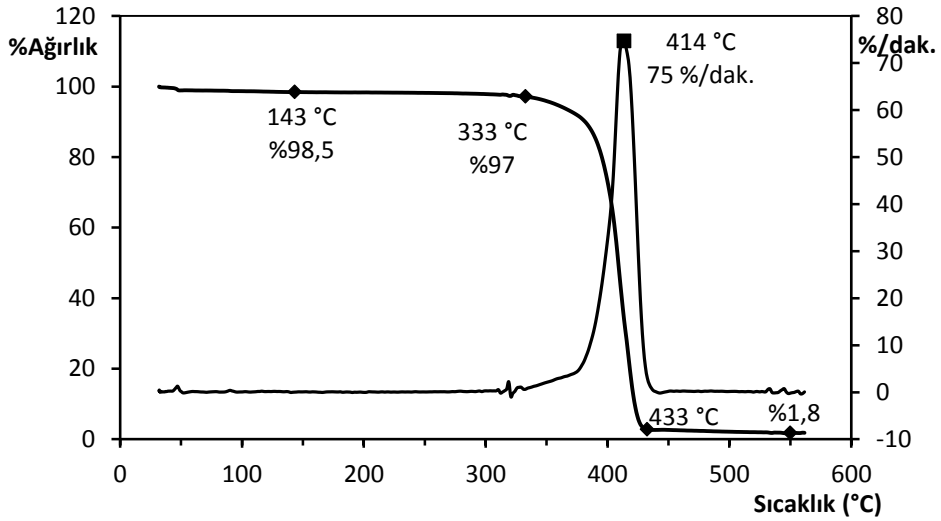
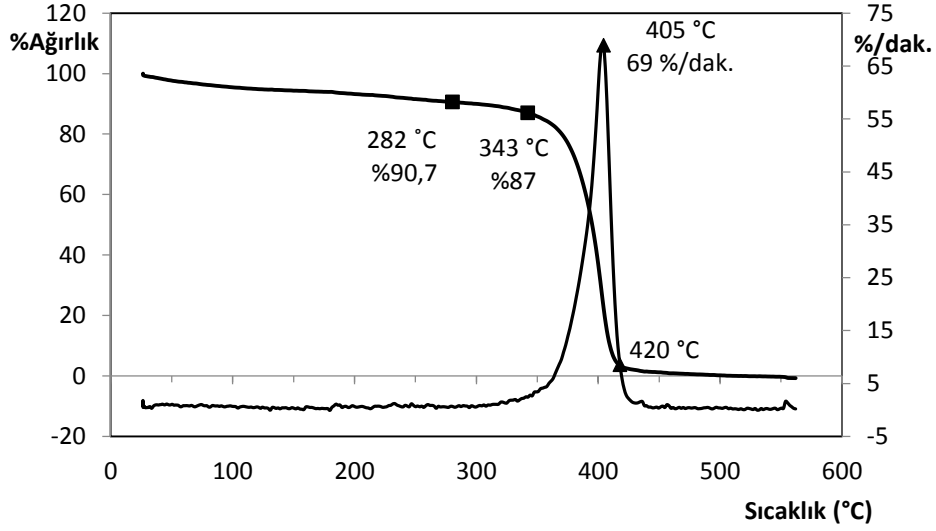
Çizelge 4.6. PEGDA ve PEG1000 polimerlerinin TGA/DTG sonuçları

Örnek	T _{b1} (°C)	T _{b2} (°C)	Birinci basamak Kütle kayıpı (% ağırlık)	PEGDA hesaplanan (-COOH) miktarı (% ağırlık)	Türev, 1. Basamak maksimum sıcaklık (°C)	Türev, 2. Basamak maksimum sıcaklık (°C)
PEG1000	-	330	-	-	-	416
PEGDA200	100	320	26	22,7	144	372
PEGDA600	100	310	15	13,8	165	406
PEGDA1000	150	343	10	8,6	-	405
PEGDA1500	-	333	3	6,3	-	414

Not: PEG1000 örneğin TGA bozunması tek basamaklıdır ve PEGDA örneklerin ikinci basamak bozunmasının gözlemlendiği sıcaklık değerlerine yakın olduğu için aynı kolonda verilmiştir.



Şekil 4.24. (a) PEG1000, (b) PEGDA200 ve (c) PEGDA600 polimerlerin TGA/DTG termogramı.



Şekil 4.25. (a) PEGDA1000 ve (b) PEGDA1500 polimerlerin TGA/DTG termogramı.

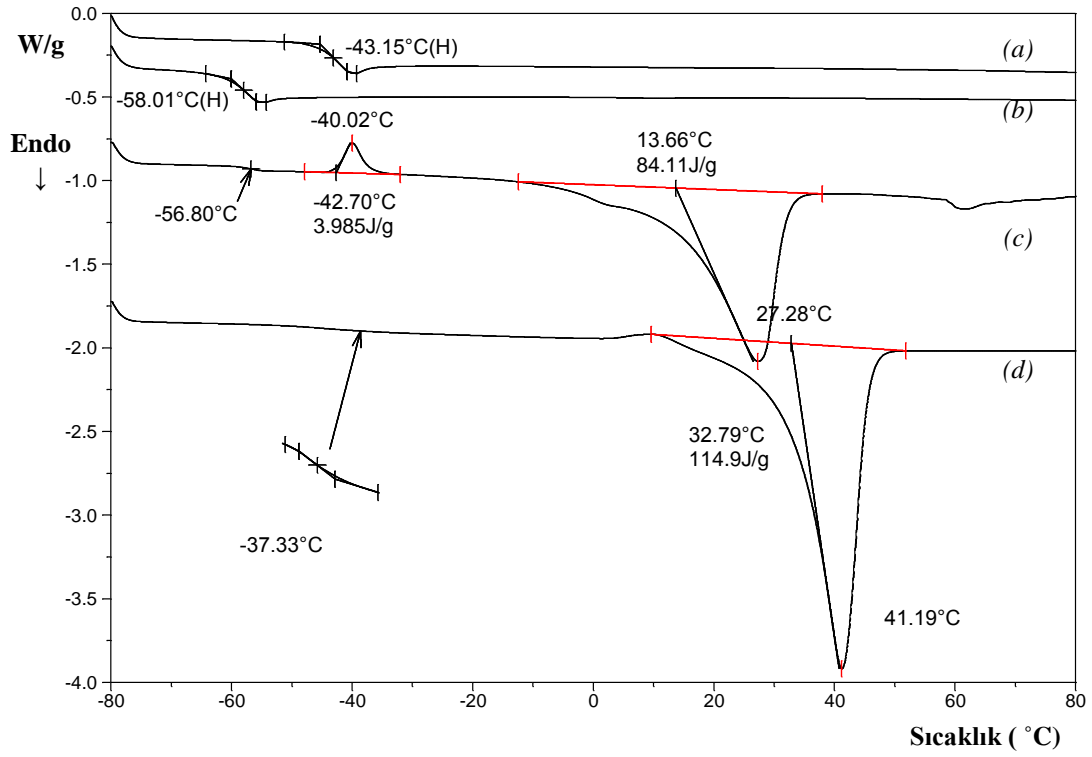
PEGDA200, PEGDA600, PEGDA1000 ve PEGDA1500 polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime özellikleri -80 ile 80 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dak ısıtma hızında, azot atmosferinde DSC termogramları kaydedilerek belirlenmiş ve termogramlar Şekil 4.26'da, verilmiştir. PEGDA'lerin DSC termogramlarından elde edilen veriler, PEG polimerlerinin literatür değerleri ile birlikte Çizelge 4.7'de verilmiştir. Örneklerin termogramlarında camsı geçiş sıcaklığı (T_g), ısıtmada kristallenme sıcaklığı ve entalpi, erime sıcaklığı ve entalpi değerleri belirlenmiştir. PEG polimerlerinin karboksillenmesi sonucu T_g daha yüksek sıcaklıklara yükselmiştir. Örneğin PEG200 örneğinin $T_g = -76$ °C

olan değeri, karboksillenme sonucu $T_g = -43$ °C değerine yükselmiştir. PEGDA200 ve PEGDA600 örneğin termogramında erime piki gözlenmemiştir. Bu sonuç; iki örneğin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Isıtmada kristallenme sadece PEGDA1000 polimerin termogramında gözlenmiştir. PEGDA1000, PEGDA1500 örneklerin termogramında 27 °C ve 41 °C sıcaklıkta erime piki gözlenmiş, erime entalpileri 84 ve 115 J/g olarak bulunmuştur. Her iki örneğin de erime sıcaklığı ve entalpi değerleri PEG örneklerin değerlerinden daha düşük değerlerde bulunmuştur. Erime entalpisinin ve sıcaklığın daha düşük değerlere kayması, karboksi uç grupların kristallenmeyi azaltması olarak düşünülmektedir.

Çizelge 4.7. PEGDA örneklerin DSC sonuçları ve PEG'lerin DSC literatür değerleri

Örnek	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PEG200	-76 ^b	-	-	-
PEGDA200	-43	-	-	-
PEG600	-71 ^b	-	16 ^a	98 ^a
PEGDA600	-58	-	-	-
PEG1000	-63 ^c	-	39 ^{a,d}	137 ^a
PEGDA1000	-56	-40	27	84
PEG1500	-53 ^c	-	43 ^e	152 ^e
PEGDA1500	-37	-	41	115

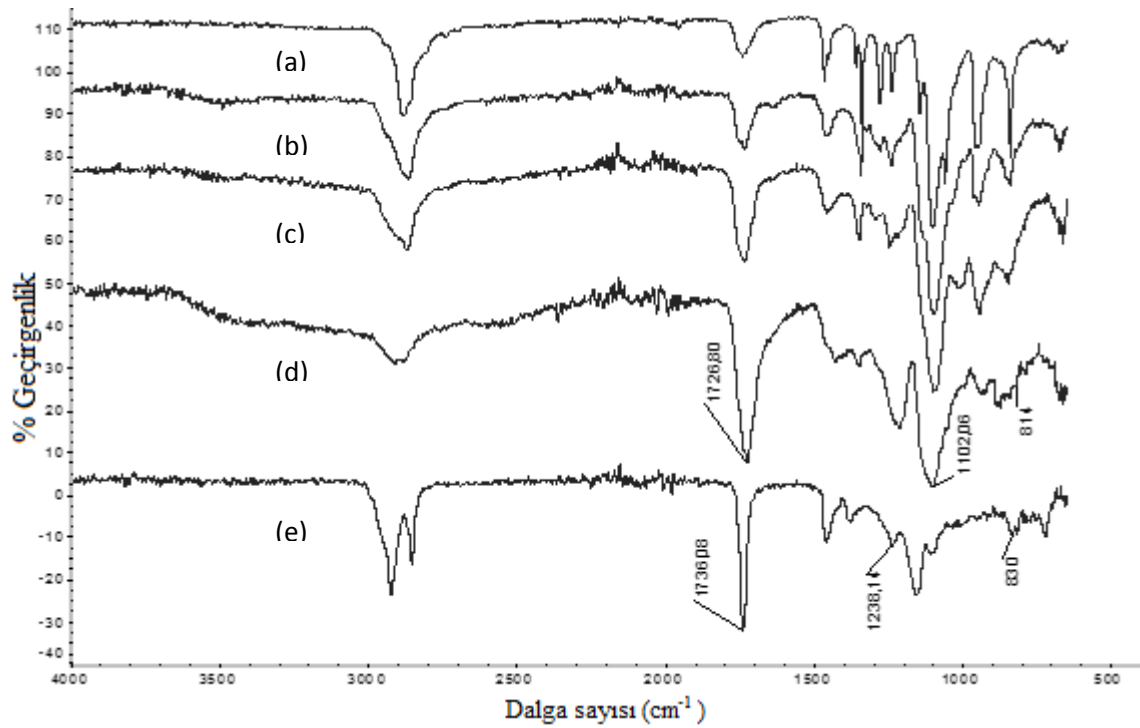
(a)[104], (b) [105], (c)[106], (d) [107], (e) [108]



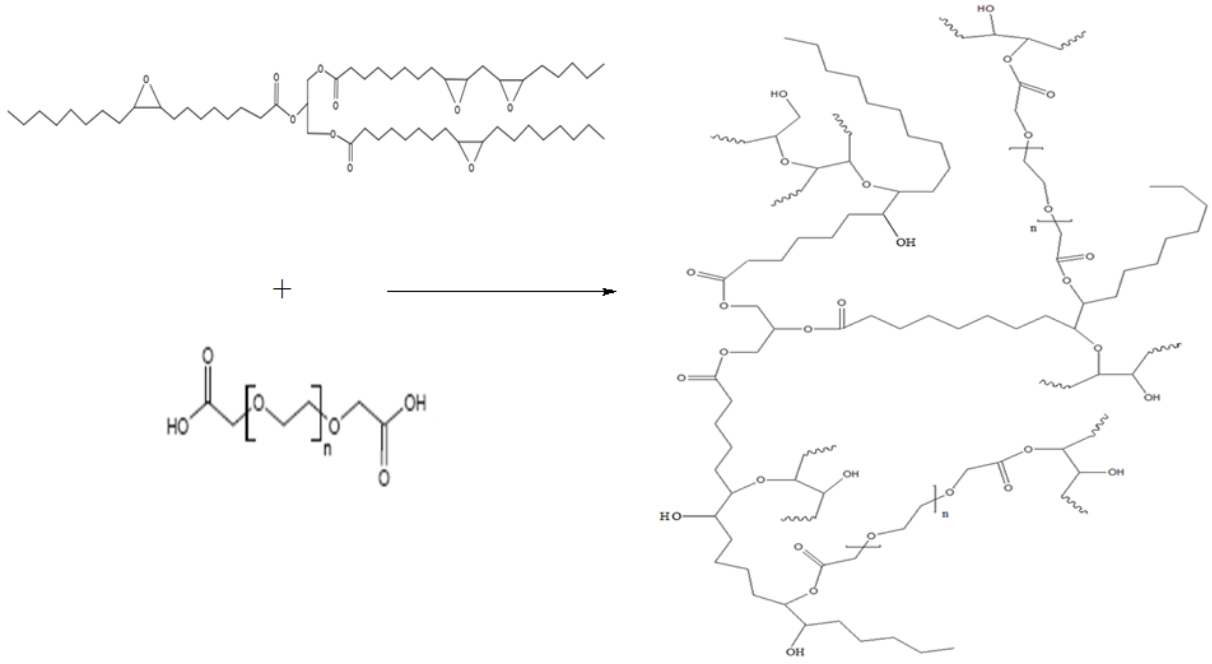
Şekil 4.26. (a) PEGDA200, (b) PEGDA600, (c) PEGDA1000 ve (d) PEGDA1500 örneklerin DSC termogramı

4.9. Çapraz Bağlı ESOPEGDA Polimerlerinin FT-IR Analizi

ESO'nun epoksi ve PEGDA'nın karboksi gruplarının verdiği katılma reaksiyonu (Şekil 4.28.) ve gerçekleştirilen çapraz bağlı ESOPEGDA polimerlerinin hazırlanması çalışmasında reaksiyon FT-IR çalışması ile izlenmiştir. Şekil 4.27'de ESO ve PEGDA örneklerin FT-IR spektrumu verilmiştir. PEGDA örneklerin karboksi grupları spektrumunda 3600-2200 cm^{-1} aralığında geniş absorpsiyon bandı vermiştir. ESO örneğinin spektrumunda 830 cm^{-1} dalga sayısında epoksi grubuna ait zayıf band belirlenmiştir. Çıkış maddelerinin bu pikleri dikkate alınarak polimerizasyon sonucu oluşan ESOPEGDA polimerlerinin FT-IR spektrumları açıklanmıştır.



Şekil 4.27. (a) PEGDA1500, (b) PEGDA1000, (c) PEGDA600, (d) PEGDA200, ve e) ESO örneklerin FT-IR spektrumları.



Şekil 4.28. ESO'nun epoksi ve PEGDA'in karboksi gruplarının verdiği katılma reaksiyonu

Çizelge 3.3'de verilen bileşimde sentezlenen çapraz bağlı ESOPEGDA polimerlerin kaydedilen FT-IR spektrumları Şekil 4.29-32'de verilmiştir. Spektrumlarda karbonil 1740 cm^{-1} pik yüksekliği sabit tutularak spektrumlar düzenlenmiştir. ESOPEGDA polimerlerin spektrumunda gözlenen ortak özellik; PEGDA örneklerin spektrumunda gözlenen $3600\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ karboksilik asit bandının kaybolması ve yerine 3500 cm^{-1} dalga sayısında epoksi halka açılması sonucu oluşan hidroksi (-OH) bandının gözlenmesidir. ESO'nun epoksi 830 cm^{-1} bandının zayıf olması ve PEGDA bileşeninin aynı bölgede absorpsiyon vermesi nedeniyle polimerizasyon sonucu kaybolup kaybolmadığı sonucu hakkında spektrumlardan bilgi edinilememiştir. ESOPEGDA polimerlerinde yapılan HBr titrasyonu, polimerizasyon sonrası epoksi grubunun tamamen tükendiğini göstermiştir. Spektrumlarda gözlenen diğer pikler; 2920 cm^{-1} dalga sayısında asimetric $-\text{CH}_2-$ gerilmesi ve 2850 cm^{-1} dalga sayısında simetric CH_2 gerilmesi göze çarpmaktadır. Ester karbonil gerilmesi 1740 cm^{-1} dalga sayısında gözükmemektedir. 1460 cm^{-1} ve 1340 cm^{-1} dalga sayısında CH_2 eğilmesi gözükmemektedir. 1200 cm^{-1} dalga sayısında C-O eğilmesi görülmektedir. C-O-C eter eğilmesi ise 1105 cm^{-1} dalga sayısında gözükmemektedir.

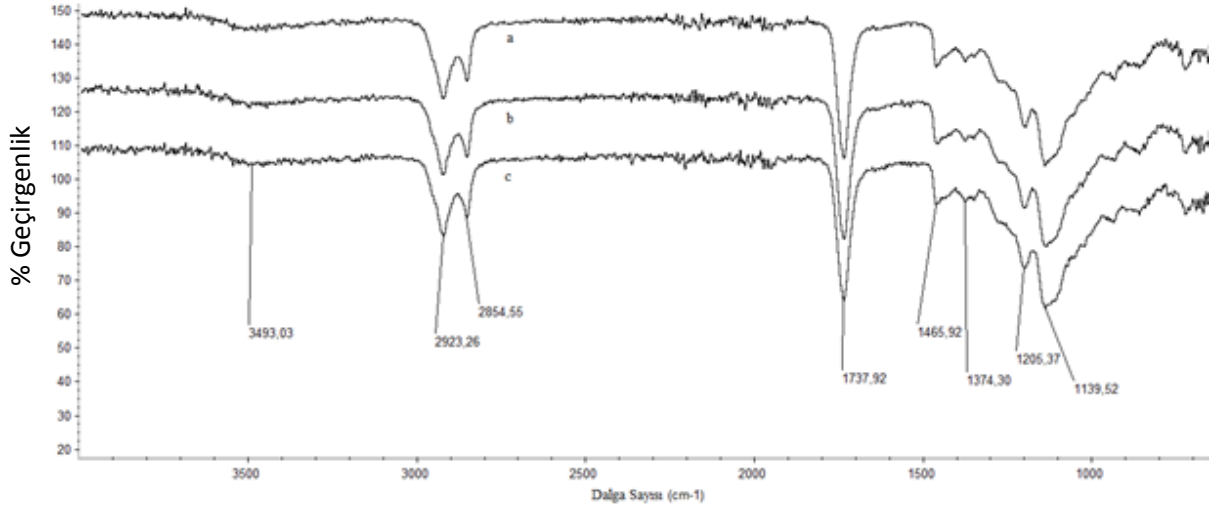
Şekil 4.33'de mol-ESO/mol-PEGDA oranı 1 olan ESOPEGDA polimerlerin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Karbonil piki sabit tutularak düzenlenen spektrumlarda 1100 cm^{-1} eter bandı polimerlerin bileşimini oluşturan PEGDA polimerinin molekül ağırlığı arttıkça artış göstermiştir. Bunun nedeni molekül ağırlığı arttıkça

PEGDA'in ESOPEGDA polimerlerin bileşimindeki ağırlık kesrinin de artmasıdır. PEGDA kütle yüzdesi ESO1PEGDA200 polimerinde %29,63, ESO1PEGDA1500 polimerinde %60,60'dır ve bu sonuca göre PEGDA1500 içeren polimerde daha fazla eter oksijeni içeren $-(CH_2CH_2-O)-$ tekrarlanan grup vardır ve 1100 cm^{-1} pikinin şiddetinin artmasına neden olmuştur. Aynı değişim 2850 cm^{-1} bandında da gözlenmiştir. ESOPEGDA sentezinde kullanılan bileşimdeki PEGDA karboksil grubu mol miktarı, epoksi mol sayısından azdır. Epoksi-karboksi reaksiyonu sonucu ester oluşumu haricinde geriye kalan epoksi gruplarının Şekil 4.28'de verildiği gibi eter oluşumuna gitmesi 1100 cm^{-1} bandının şiddet artışına katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

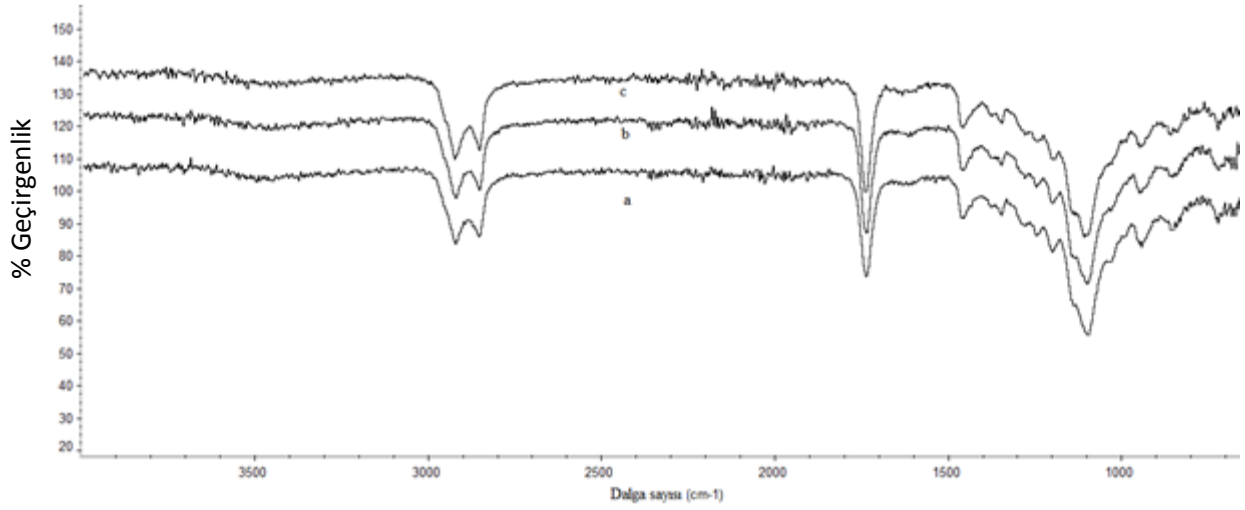
Polimer sentezi için hazırlanan PEGDA ve ESO karışımlarının FT-IR spektrumları alınmış ve polimerizasyon sonrası spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır (Şekil 4.34-37). Bütün polimerizasyon öncesi karışımlarının ve polimerlerin FT-IR spektrumları karşılaştırılmasında gösterildiği gibi polimer spektrumlarında eter bantlarında bir artma gözlenmiştir. Sadece Şekil 4.37'de görülen ESO3PEGDA1500 ve ESO2PEGDA1500 polimerlerinin polimerizasyon öncesi FT-IR spektrumu kristaliniteden dolayı ağırlıklı olarak PEGDA1500 spektrumunu görmemizden dolayı eter bantları arasında yorum yapamamaktayız.

Çizelge 4.8. Sentezlenen polimerlerin karakteristik FT-IR band değerleri

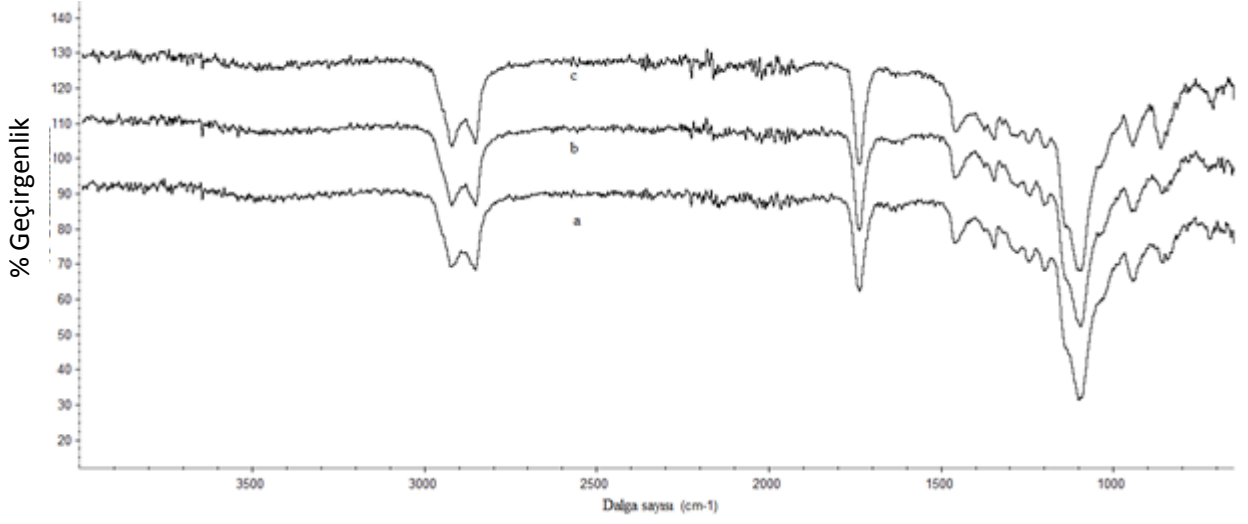
Fonksiyonel Gruplar	Dalga sayısı (cm^{-1})
-OH gerilmesi	3500
-CH ₂ gerilmesi	2920, 2850
-CH ₂ - eğilmesi	1460, 1380
O=C-O ester eğilmesi	1202-1250
C-O-C eğilmesi	1145



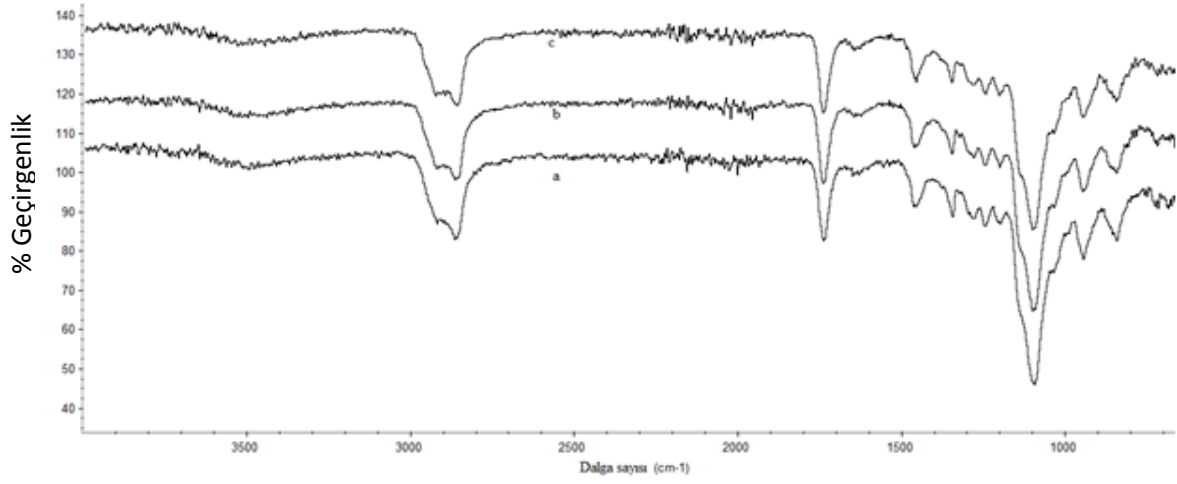
Şekil 4.29. a) ESO1PEGDA200, b) ESO2PEGDA200, c) ESO3PEGDA200 polimerlerinin FT-IR spektrumları.



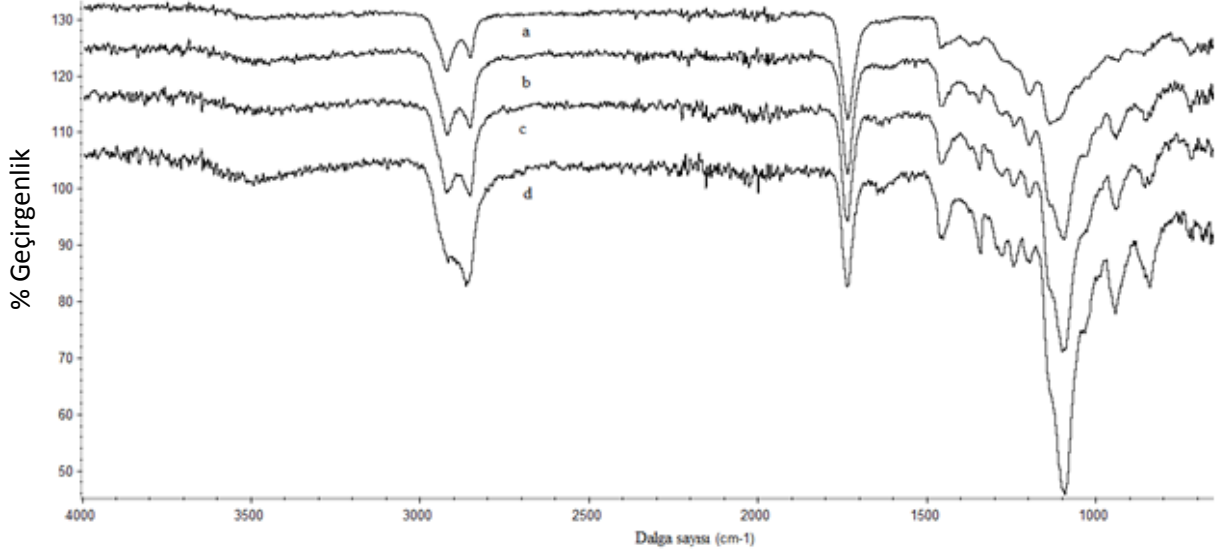
Şekil 4.30. a) ESO1PEGDA600, b) ESO2PEGDA600, c) ESO3PEGDA600 polimerlerinin FT-IR spektrumları



Şekil 4.31. a)ESO1PEGDA1000, b)ESO2PEGDA1000, c) ESO3PEGDA1000 polimerlerinin FT-IR spektrumları

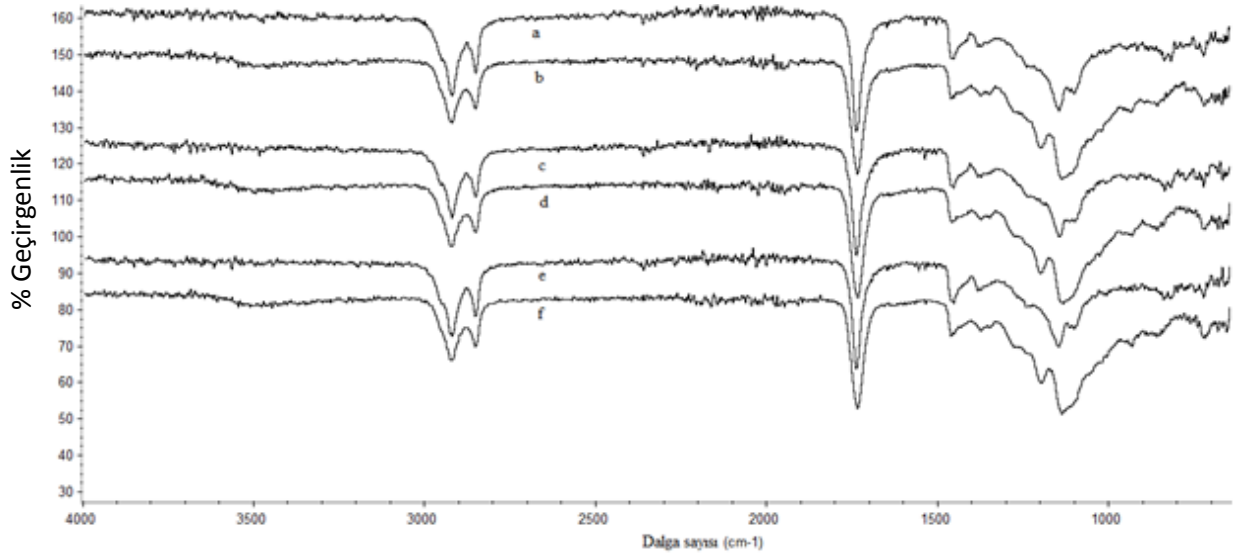


Şekil 4.32. a) ESO1PEGDA1500, b) ESO2PEGDA1500, c) ESO3PEGDA1500 polimerlerinin FT-IR spektrumları

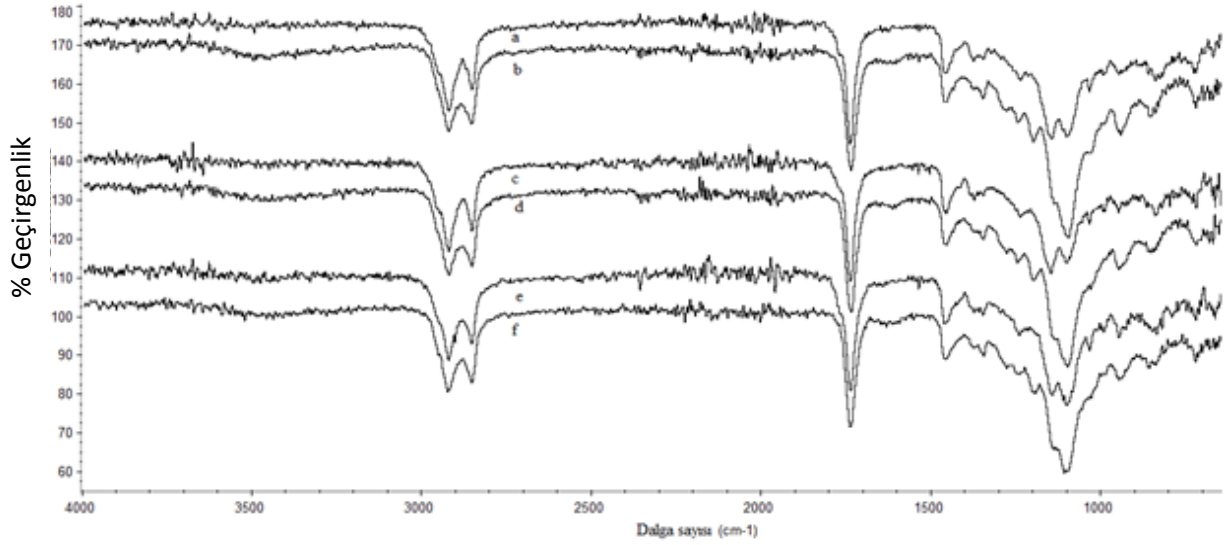


Şekil 4.33. Polimerlerin FT-IR spektrumları a) ESO1PEGDA200, b) ESO1PEGDA600, c) ESO1PEGDA1000, d) ESO1PEGDA1500

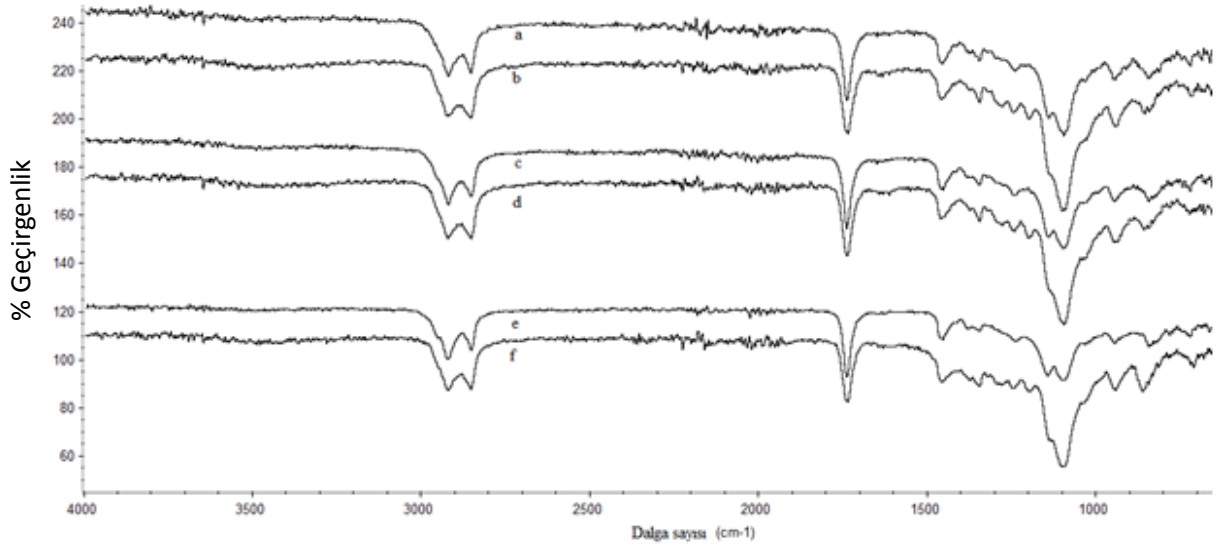
Çapraz bağlı ESOPEGDA polimerleri sentezi için hazırlanan ESO ve PEGDA karışımlarının FT-IR spektrumları alınmış ve polimerizasyon sonrası spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır (Şekil 4.34-37). Karışımların polimerizasyon öncesi ve sonrası spektrumları incelendiğinde; polimerizasyon sonucu 1200 cm^{-1} yeni bir band oluşumu gözlenmiştir. Bu bandın ester ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-$) eğilme bandı olduğu düşünülmektedir. 3500 cm^{-1} hidroksi grubu hidrojen gerilme pikinin oluşumunda epoksi halkasının açılması ile oluşan pik olduğu düşünülmektedir. Bütün örneklerin FT-IR spektrumlarında eter bantlarında (1100 cm^{-1}) polimerizasyon sonucu artma gözlenmiştir. ESO2PEGDA1500 ve ESO3PEGDA1500 örneklerinin polimerizasyon öncesi FT-IR spektrumu kristaliniteden dolayı ağırlıklı olarak PEGDA1500 bileşenin karakteristik özelliğini yansıtmaktadır ve eter bantlarının polimerizasyon sonrası değişimi yorumlanmamıştır.



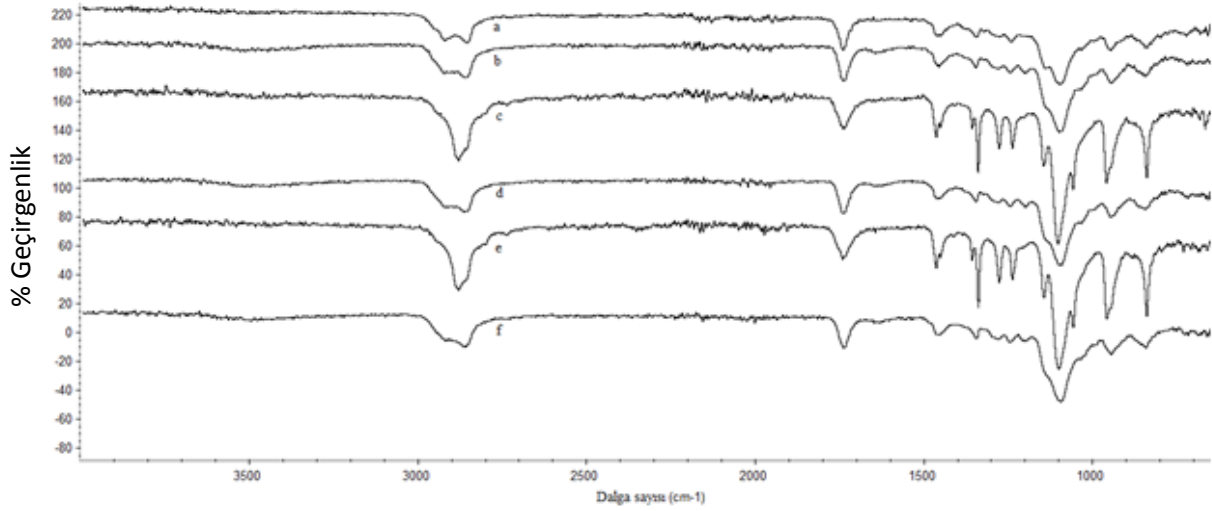
Şekil 4.34. Polimerizasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları a) ESO1PEGDA200 polimerizasyon öncesi, b) ESO1PEGDA200, c) ESO2PEGDA200 polimerizasyon öncesi, d) ESO2PEGDA200, e) ESO3PEGDA200 polimerizasyon öncesi, f) ESO3PEGDA200



Şekil 4.35. Polimerizasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları a) ESO1PEGDA600 polimerizasyon öncesi b) ESO1EGDA600 c) ESO2PEGDA600 polimerizasyon öncesi, d) ESO2PEGDA600, e) ESO3PEGDA600 polimerizasyon öncesi, d) ESO3PEGDA600



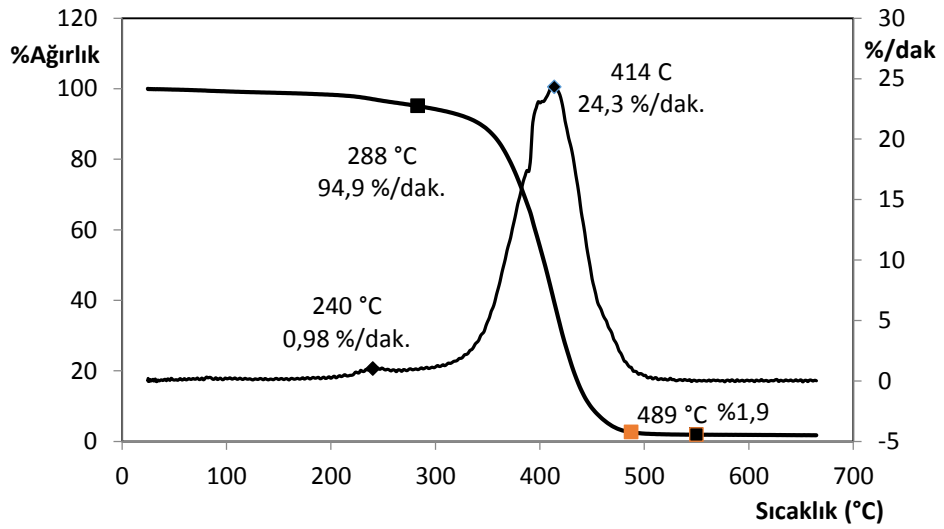
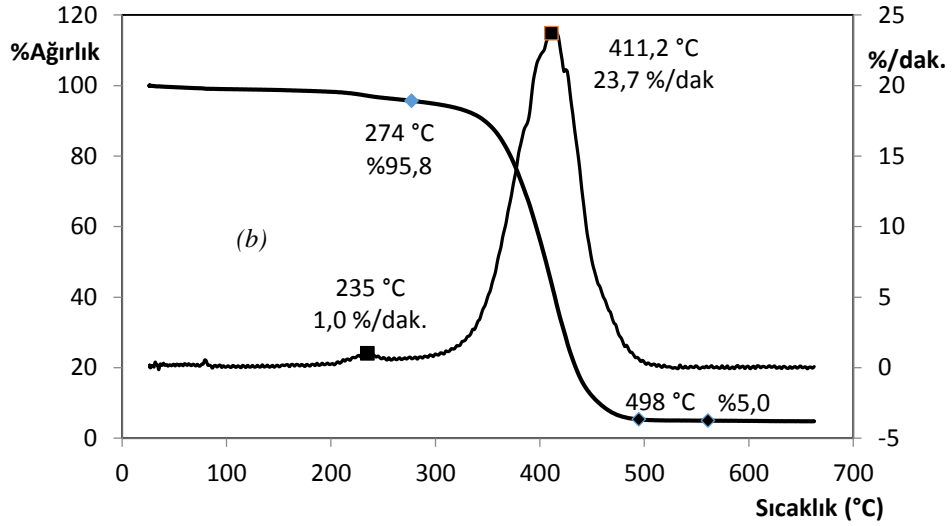
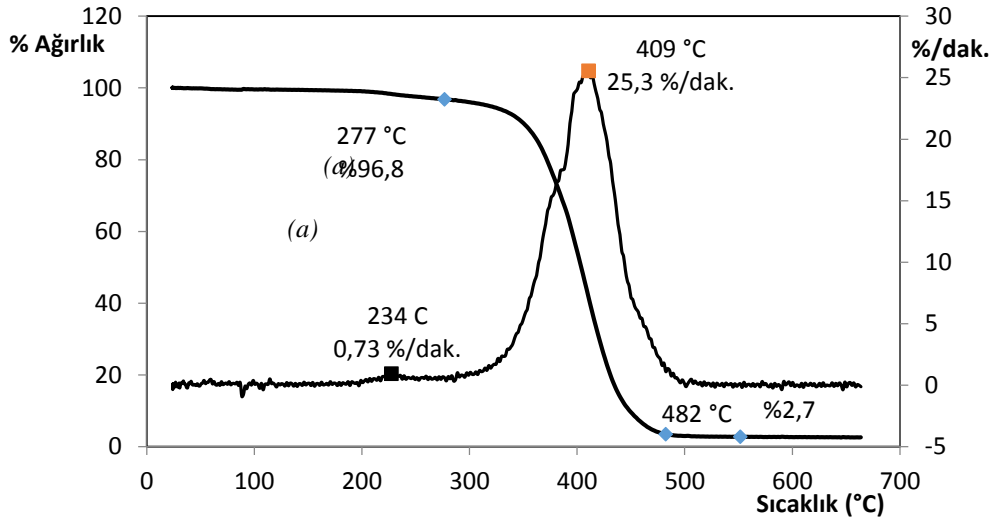
Şekil 4.36. Polimerizasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları a) ESO1PEGDA1000 polimerizasyon öncesi b) ESO1PEGDA1000 c) ESO2PEGDA1000 polimerizasyon öncesi d) ESO2PEGDA1000, e) ESO3PEGDA1000 polimerizasyon öncesi, f) ESO3PEGDA1000



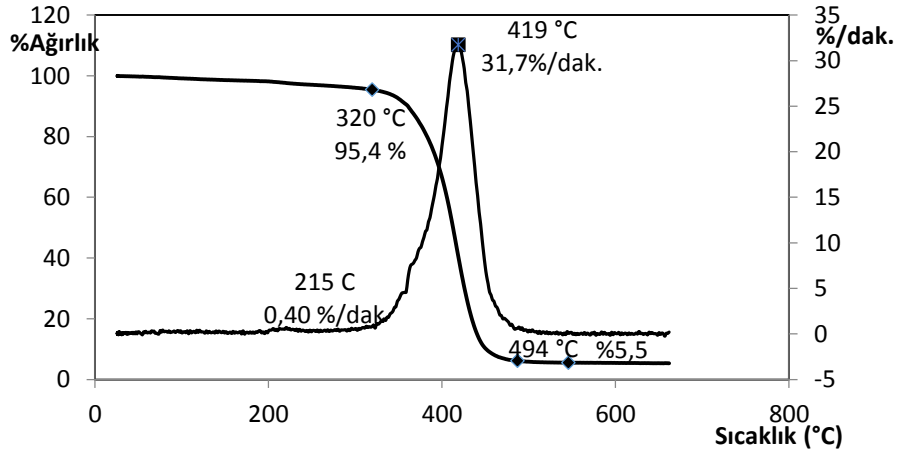
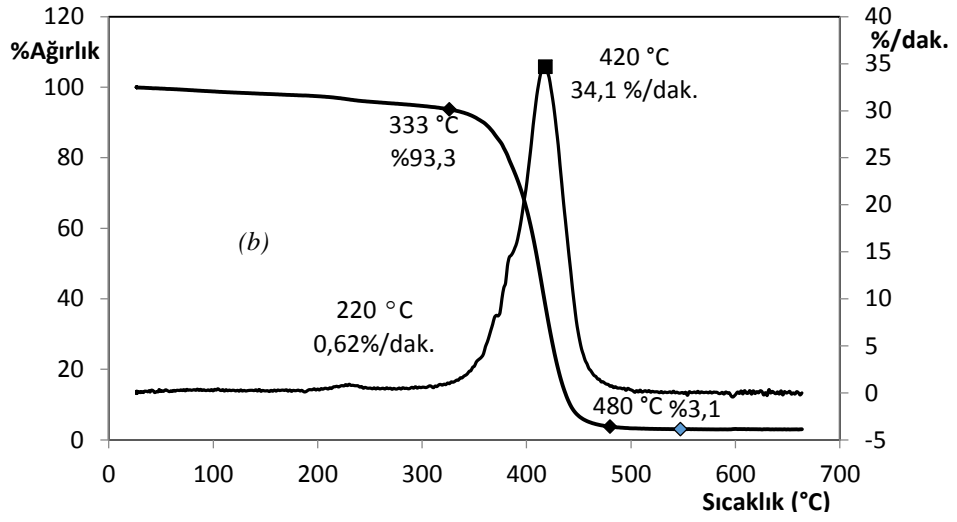
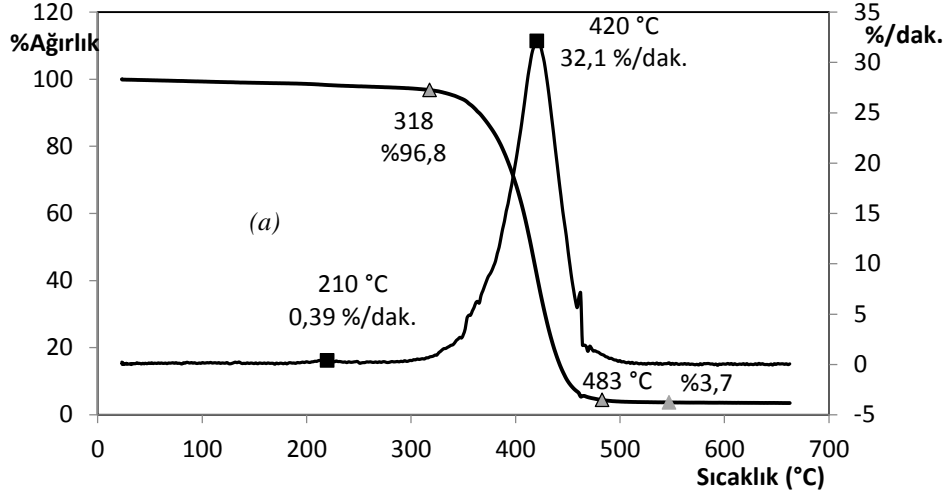
Şekil 4.37. Polimerizasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları a) ESO1PEGDA1500 polimerizasyon öncesi b) ESO1PEGDA1500 c) ESO2PEGDA1500 p. öncesi d) ESO2PEGDA1500, e) ESO3PEGDA1500 polimerizasyon öncesi, f) ESO3PEGDA1500

4.10. Çapraz Bağlı ESOPEGDA Polimerlerinin TGA/DTG ve DSC Sonuçları

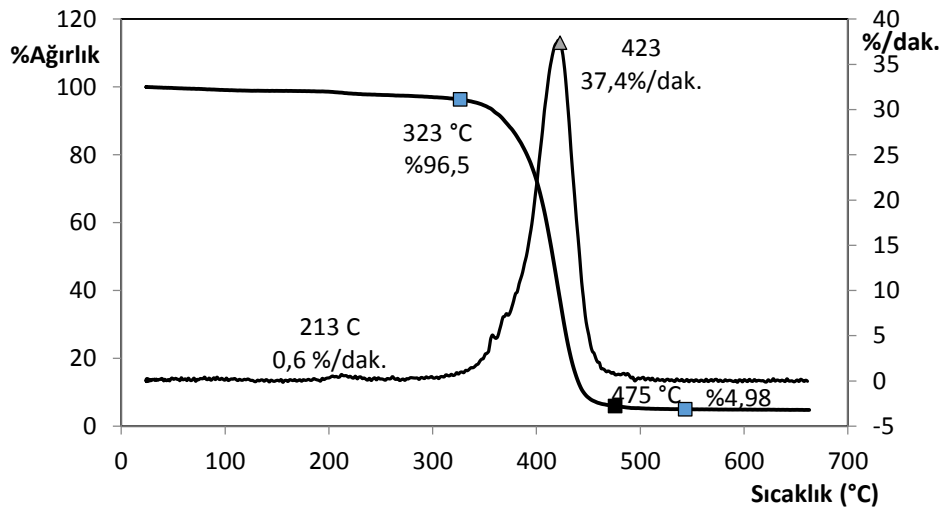
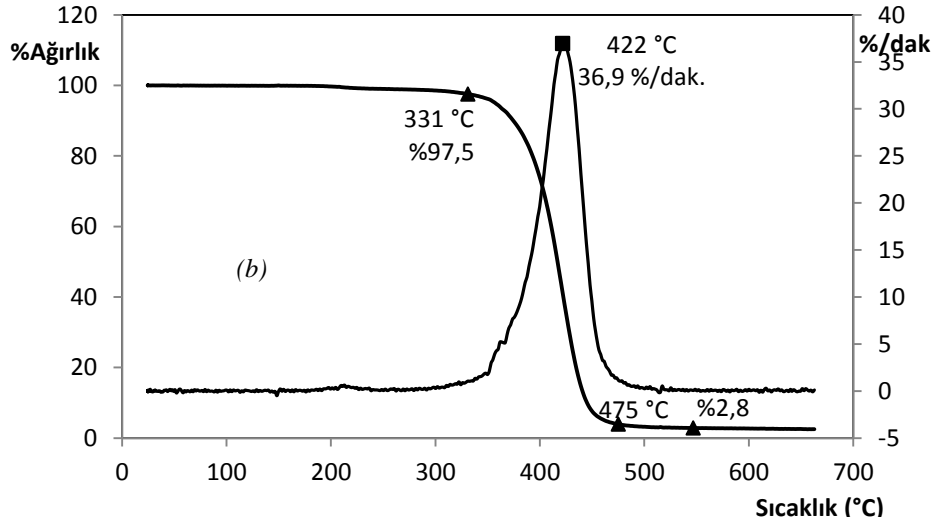
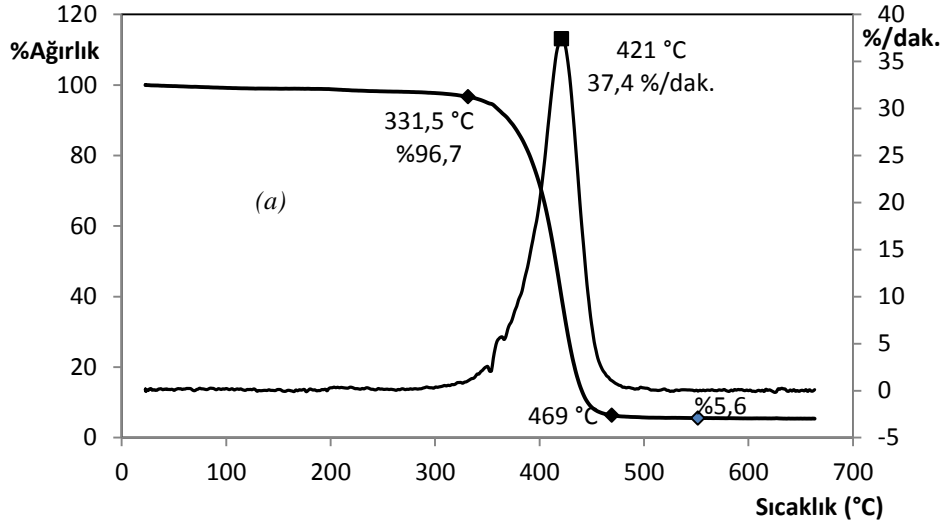
Çapraz bağlı ESOPEGDA polimerlerinin ısısal kararlılığı 25-700 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dak ısıtma hızında, azot atmosferinde TGA termogramları kaydedilerek belirlenmiş ve Şekil 4.38-41’da verilmiştir. ESOPEGDA polimerlerinin TGA/DTG termogramlarından elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9’da verilmiştir. ESOPEGDA polimerlerin TGA termogramlarında 210-240 °C sıcaklık aralığında maksimum bozunma hızı veren ve çok az ağırlık azalmasına neden olan birinci basamak bozunma gözlenmektedir. Polimerlerin yapısındaki reaksiyona girmemiş karboksilik asit uç grupların veya polimerlerin yapısındaki zayıf bağların ısısal bozunması ile oluştuğu düşünülen bozunmanın nedeni henüz araştırılmamıştır. Birinci basamak bozunma ESOPEGDA polimerlerinde yaklaşık %3-7 ağırlık kaybına neden olmuştur. İkinci basamak bozunma yaklaşık 310-330 °C sıcaklık aralığında başlayıp 470-490 °C sıcaklık aralığında son bulmaktadır. Isısal bozunma sonucu geriye kalan % ağırlık 550 °C sıcaklık referans alınarak verilmiştir ve %1-5 aralığında değişmektedir. Geriye kalan ağırlık, organik yapının inert atmosferde ısısal bozunması sonucu karbonizasyona gitmesi ile açıklanabilir. Bu sonuç, TGA termal analizörün kefesinin siyahlaşması ve bek alevinde yakılması ile uzaklaştırılmasından anlaşılmaktadır. İkinci basamak ısısal bozunma hızının maksimuma ulaştığı sıcaklık 410-423 °C olarak gözlenmiştir. Isısal bozunma hızı 23-41,3 %/dak. arasında değişmektedir ve ESOPEGDA sentezinde kullanılan PEGDA’nın M_n değeri arttıkça bozunma hızı artış göstermiştir. M_n değerinin artması ESOPEGDA polimerlerinin bileşimindeki PEGDA’nın ağırlıkça yüzde miktarının artmasına neden olur (Çizelge 4.9). ESO1PEGDA200, ESO1PEGDA600, ESO1PEGDA1000 ve ESO1PEGDA1500 polimerlerinin maksimum bozunma hız değerleri sırasıyla 25,3; 32,1; 36,9 ve 37,9 %/dak olarak bulunmuştur.



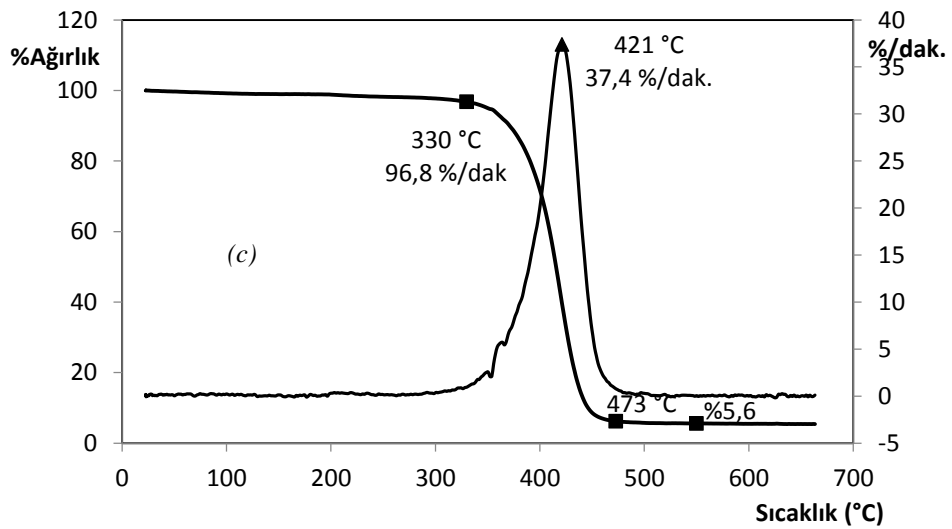
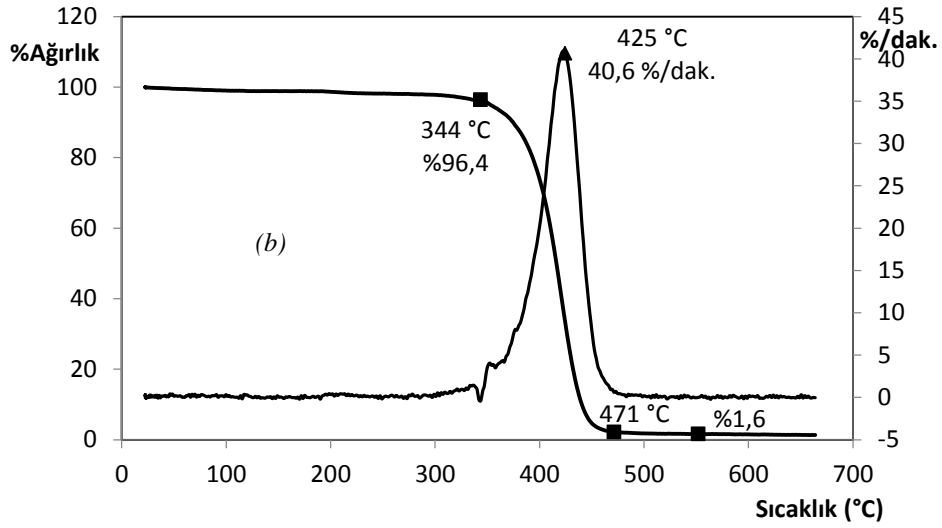
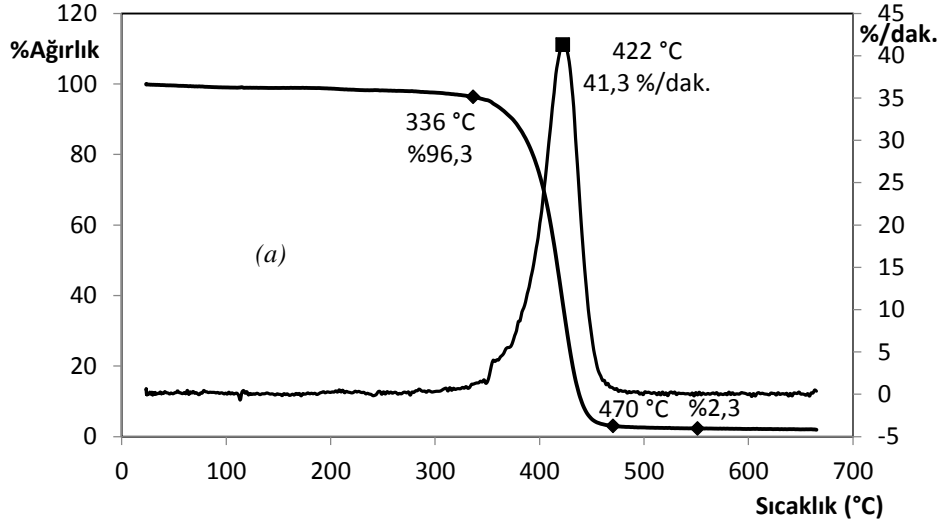
Şekil 4.38. (a) ESO1PEGDA200, (b) ESO2PEGDA200, (c) ESO3PEGDA200 örneklerin TGA/DTG termogramı



Şekil 4.39. a) ESO1PEGDA600, b) ESO2PEGDA600, c) ESO3PEGDA600 örneklerin TGA/DTG termogramı



Şekil 4.40. (a) ESO1PEGDA1000, (b) ESO2PEGDA1000, (c) ESO3PEGDA1000 örneklerin TGA/DTG termogramı



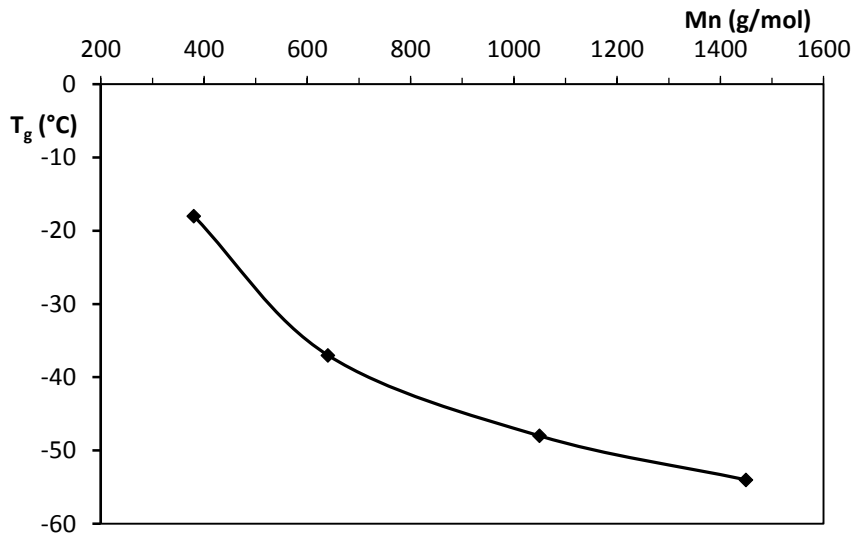
Şekil 4.41. (a) ESO1PEGDA1500, (b) ESO2PEGDA1500, (c) ESO3PEGDA1500 örneklerin TGA/DTG termogramı

Çizelge 4.9. ESOPEGDA Çapraz bağlı polimerlerin TGA/DTG sonuçları

Örnek	T _{ba} (°C)	T _{bi} (°C)	% kalan	T _{max} (°C)	%/dak
ESO1PEGDA200	310	482	2,7	409	25,3
ESO2PEGDA200	310	498	5,0	411	23,7
ESO3PEGDA200	310	490	1,9	414	24,3
ESO1PEGDA600	325	483	3,7	420	32,1
ESO2PEGDA600	330	480	3,1	420	34,1
ESO3PEGDA600	320	494	5,5	419	31,7
ESO1PEGDA1000	330	475	2,8	422	36,9
ESO2PEGDA1000	330	470	5,6	421	37,4
ESO3PEGDA1000	330	475	5,0	423	37,4
ESO1PEGDA1500	330	473	5,6	421	37,9
ESO2PEGDA1500	330	471	1,6	425	40,6
ESO3PEGDA1500	335	470	2,3	422	41,3

T_{ba} : bozunmanın başladığı sıcaklık, T_{bi} : bozunmanın bittiği sıcaklık, % kalan: ısıtma tamamlandığında geriye kalan yüzde ağırlık, T_{max} : bozunmanın maksimum hıza ulaştığı sıcaklık, %/dak.: bozunmada yüzde ağırlığın birim zamandaki değişimi.

Çapraz bağlı ESOPEGDA polimerlerin DSC termogramlarından elde edilen veriler veriler Çizelge 4.10’da verilmiş, DSC termogramları ise Şekil 4.43-46’da verilmiştir. Termogramlardan örneklerin camısı geçiş sıcaklığı (T_g), ısıtmada kristallenme (T_k) ve kristallenme entalpisi (ΔH_k), erime sıcaklığı (T_m) ve erime entalpisi (ΔH_m) değerleri belirlenmiştir. T_g sıcaklıkları incelendiğinde; Çapraz bağlı ESOPEGDA polimerlerin sentezinde kullanılan PEGDA polimerinin M_n arttıkça T_g sıcaklığının azaldığı gözlenmiştir. Bu değişim ESO1PEGDA200, ESO1PEGDA600, ESO1PEGDA1000 ve ESO1PEGDA1500 polimerlerinin T_g değerleri PEGDA polimerlerinin M_n değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.42) daha net olarak gözlenmiştir. PEGDA200 polimerinin -43 °C camısı geçiş sıcaklığı, ESO ile polimerleştirildiğinde elde edilen ESO1PEGDA200 örneğinde T_g -18 °C sıcaklıkta gözlenmiştir. PEGDA1500 polimerinin -37 °C camısı geçiş sıcaklığı, ESO ile polimerleştirildiğinde elde edilen ESO1PEGDA1500 örneğinde T_g -54 °C sıcaklıkta gözlenmiştir. M_n değeri düşük olan PEGDA200 ile elde edilen çapraz bağlı polimerlerde PEGDA200’ün zincir uzunluğunun kısa olması ve çapraz bağların zincir hareketlerini kısıtlaması T_g sıcaklığının artmasına neden olmuştur. M_n değeri büyük olan PEGDA1500 ile elde edilen çapraz bağlı polimerlerde PEGDA1500’ün zincir uzunluğunun uzun olması ve çapraz bağların kristallenmeyi azaltması T_g sıcaklığının azalmasına neden olmuştur. ESO/PEGDA oranı 1/1, 0,87/1 ve 0,75/1 mol/mol kullanılarak hazırlanan çapraz bağlı polimerlerde camısı geçiş sıcaklığı belirgin bir değişim vermemiştir. Örneğin; ESO1PEGDA600, ESO2PEGDA600 ve ESO3PEGDA600 polimerlerinin T_g değerleri sırasıyla -37 °C, -42 °C ve -41 °C olarak belirlenmiştir.

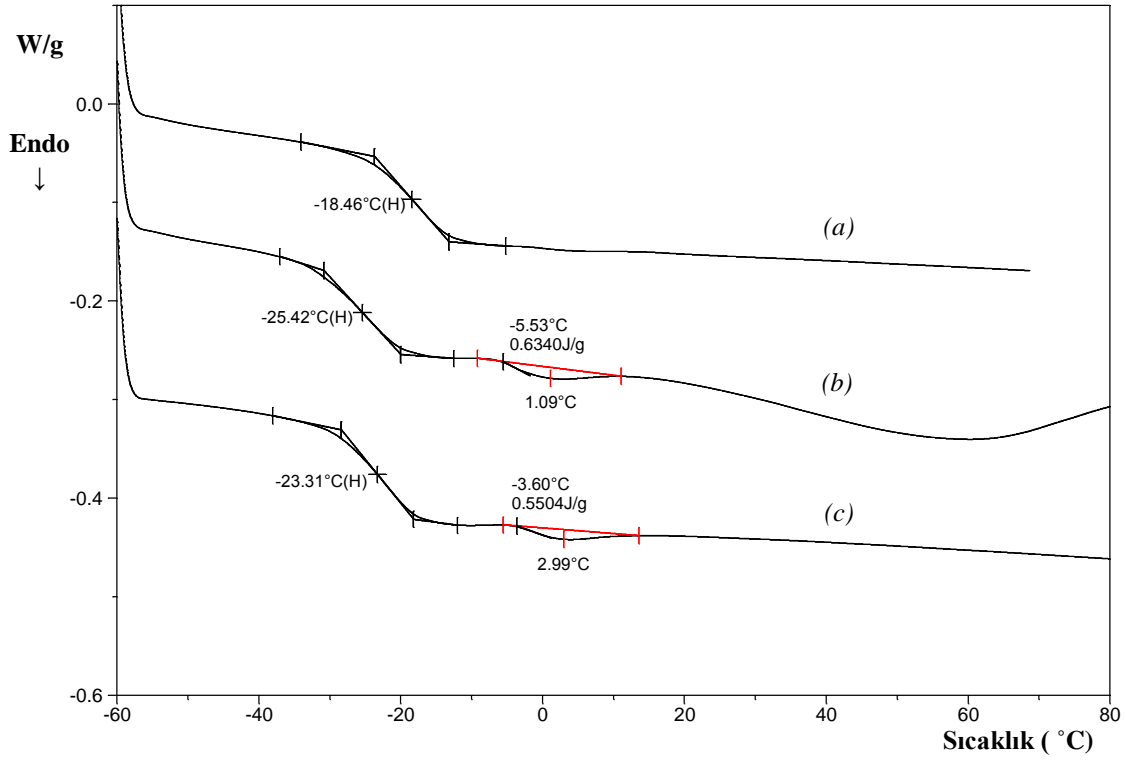


Şekil 4.42. ESO1PEGDA polimerlerinin T_g sıcaklığının PEGDA M_n değerleri ile değişimi

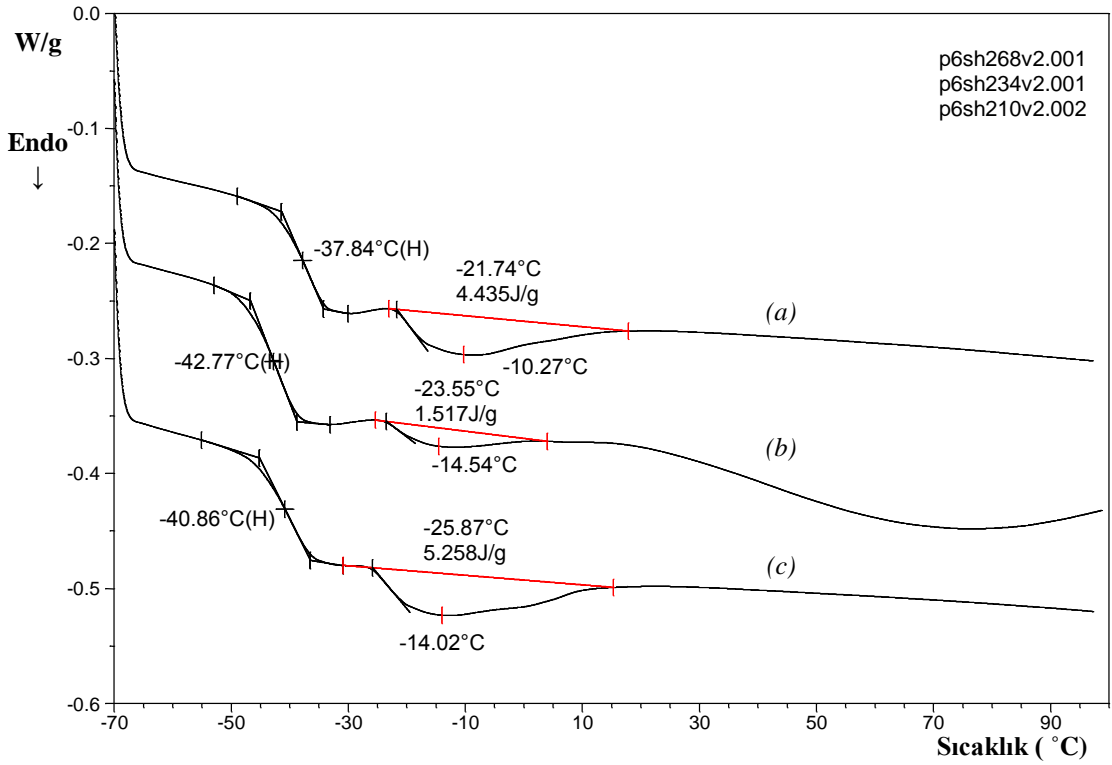
ESOPEGDA1500 örneklerin DSC termogramlarında yaklaşık -30 °C sıcaklıkta ısıtmada kristallenme piki gözlenmiştir. ESO1PEGDA1500, ESO2PEGDA1500 ve ESO3PEGDA1500 örneklerin termogramlarında ekzotermik olarak gözlenen kristallenmenin entalpi değerleri -3,86, -14,89 ve -12,41 J/g olarak belirlenmiştir. DSC çekiminde ön ısıtma yapılarak kaydedilen termogramlarda soğutma aşamasında kristallenme aşamasını tamamlamamış zincirler ısıtmada tekrar hareketlenerek kristallenme vermiştir. Çizelge 4.10'da ve termogramlarda görüldüğü gibi ESO2PEGDA200-ESO3PEGDA1500 arası tüm örnekler erime piki vermiştir. ESO2PEGDA200 ve ESO3PEGDA200 örnekleri 1 ve 3 °C sıcaklıklarda çok az enerji gerektiren erime entalpi ($\approx 0,6$ J/g) olarak erimiştir. ESO1PEGDA600-ESO3PEGDA1000 aralığındaki örneklerde -10 ila -15 °C sıcaklık aralığında düşük entalpi (4,5-5,5 J/g, arası) değerlerinde erime piki vermiştir. Çok düşük entalpi (enerji) olarak erime veren örneklerin yüksek oranda amorf yapıda olduğu söylenebilir. ESOPEGDA1500 örnekler 19-22 °C sıcaklık aralığında erime piki vermiştir. 35-47 J/g entalpi değerlerinde olan bu örneklerin kristalin yüzdesinin diğer örneklere göre yüksek olduğu söylenebilir. Bunun nedeni; PEGDA1500 bileşeninin molekül ağırlığının daha yüksek olması ve ESOPEGDA1500 örneklerde PEGDA1500 miktarının ağırlıkça (%PEGDA) fazla olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.10. ESOPEGDA Çapraz bağlı polimerlerin DSC verileri

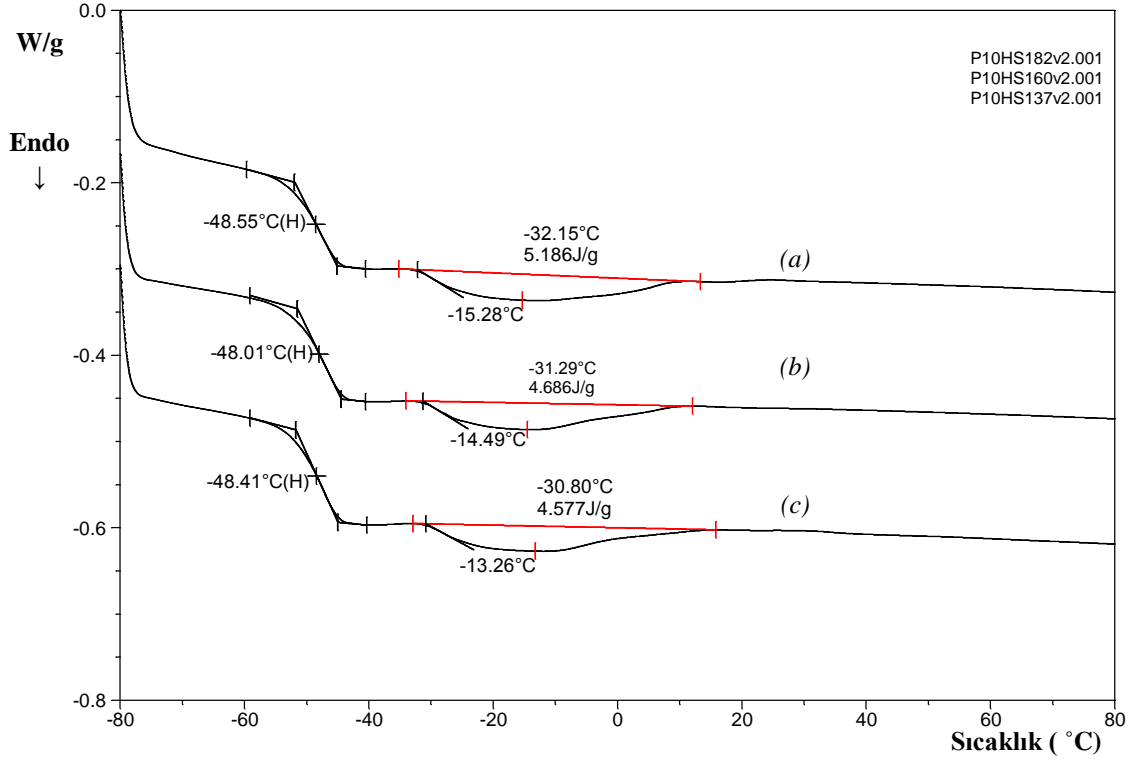
Örnek	T _g (°C)	T _k (°C)	ΔH _k (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	%PEGDA
ESO1PEGDA200	-18	-	-	-	-	29,63
ESO2PEGDA200	-25	-	-	1	0,63	32,5
ESO3PEGDA200	-23	-	-	3	0,55	36,00
ESO1PEGDA600	-37	-	-	-10	4,44	42,73
ESO2PEGDA600	-42	-	-	-14	1,52	46,08
ESO3PEGDA600	-41	-	-	-14	5,26	49,88
ESO1PEGDA1000	-48	-	-	-15	5,19	52,36
ESO2PEGDA1000	-48	-	-	-14	4,69	56,56
ESO3PEGDA1000	-48	-	-	-13	4,58	59,52
ESO1PEGDA1500	-54	-29	-3,86	19	35,62	60,60
ESO2PEGDA1500	-54	-29	-14,89	18	41,90	63,90
ESO3PEGDA1500	-54	-32	-12,41	22	47,00	67,24



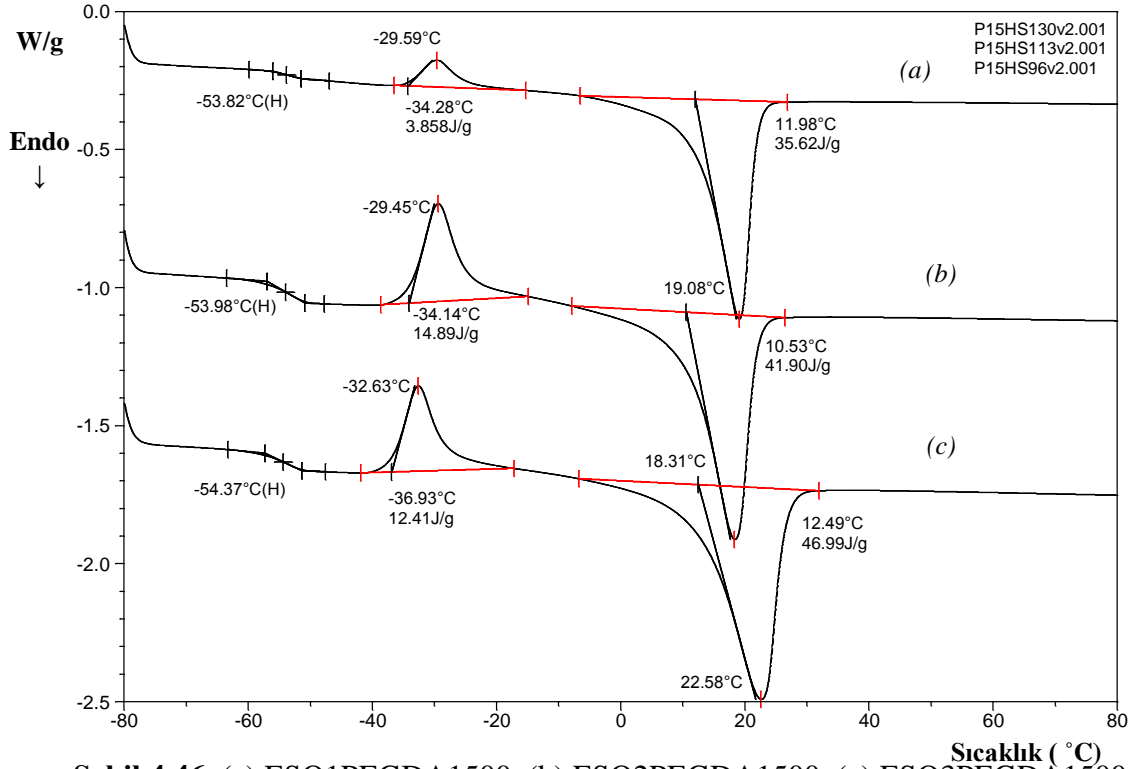
Şekil 4.43. (a) ESO1PEGDA200, (b) ESO2PEGDA200, (c) ESO3PEGDA200 örneklerin DSC termogramı



Şekil 4.44. (a) ESO1PEGDA600, (b) ESO2PEGDA600, (c) ESO3PEGDA600 örneklerin DSC termogramı



Şekil 4.45. (a) ESO1PEGDA1000, (b) ESO2PEGDA1000, (c) ESO3PEGDA1000 örneklerin DSC termogramı



Şekil 4.46. (a) ESO1PEGDA1500, (b) ESO2PEGDA1500, (c) ESO3PEGDA1500 örneklerin DSC termogramı

4.11. ESOPEGDA Polimerlerinin Değme Açısı ve Yüzey Gerilimi Sonuçları

Bu bölümde, film halinde hazırlanmış ESOPEGDA polimerlerin değme açıları üç farklı sıvı kullanılarak, (etilen glikol, parafin ve su) ölçülmüş ve yüzey enerjileri van Oss, Good, ve Chaudhury metodu kullanılarak hesaplanmıştır [109].

Değme açısı ölçümleri Çizelge 4.11’de verilmiştir. Temas açısının 90° veya daha büyük olması yüzeyin ıslatılmaz olması olarak tanımlanır. Bu tanıma göre Çizelge 4.11’de su için ölçülen değerler tam bu sınırdadır. ESO1PEGDA200-ESO1PEGDA1000 arası 90° den küçük olduğu için ıslanabilirlik limitleri içerisinde ve bu polimerler hidrofilik (su ile ıslatılabilir) karakterdedir. ESO2PEGDA1000-ESO3PEGDA1500 arası polimerlerin su damlası ile verdiği açı 90° büyük olduğu için hidrofobik (su ile ıslatılmaz) yapıdadır. Parafin ve etilen glikol sıvıları kullanılarak ölçülen temas açıların hepsi 90° ’nin altındadır ve polimer yüzeylerin parafin ve etilen glikol ile ıslatılabilir olduğunu söyleyebiliriz. Polimerlerin ıslanabilirliğinin en iyi olduğu çözücü parafindir. Temas açısı değerlendirmesini sentezde kullandığımız PEGDA bileşeninin M_n değerine göre değerlendirdiğimizde; PEGDA’nın molekül ağırlığı arttıkça su ile oluşan temas açısı artmaktadır. ESO2PEGDA200, ESO2PEGDA600, ESO2PEGDA1000 ve ESO2PEGDA1500 örneklerin temas açısı sırasıyla $80, 88, 91$ ve 95° olarak bulunmuştur. Bu değişim hidrofilik özelliğin azaldığı sonucunu vermektedir. mol ESO/mol PEGDA oranları aynı (0,87) olan bu polimerlerin sentezinde kullanılan PEGDA ağırlıkça yüzde miktarı %32,50, 49,88, 56,56 ve 63,90’dır. PEGDA ağırlık oranlarının artması, buna istinaden hidrofilik özelliğin azalması uç grup etkisinin etkinliğini ön plana çıkartmaktadır. PEGDA polimerlerinin karboksi gruplarının ESO’nun epoksi gruplar ile reaksiyona girmesi hidrofilik karakteri önlediği düşüncesine neden olmaktadır ve bu konuda yeni çalışmalar yapılarak sonuçlar aydınlatılacaktır. Aynı PEGDA polimerinin artan oranlarda kullanılması da suyun değme açısını arttırmıştır. Örneğin ESOPEGDA600 çapraz bağlı polimer sentezinde PEGDA600’ün ağırlıkça yüzdesi %42,73, 46,08 ve 49,88 olup, artan PEGDA miktarı ile su için değme açısı artmıştır. Bu sonuç beklemediğimiz bir sonuç olup, değme açıları $85^\circ, 88^\circ$ ve 89° olarak bulunmuştur. Örneklerin DSC termogramlarında ESOPEGDA bileşenini oluşturan PEGDA’in M_n değeri arttıkça erime entalpisi artmaktadır. Özellikle PEGDA1500 kullanılan polimerlerde entalpi değeri oldukça artmıştır. Bu sonuca göre; artan M_n değeri ile ESOPEGDA polimerlerinde PEGDA zincirlerinin daha düzenli bir yapıya sahip olması hidrofilik özelliğin azalmasına neden olduğu düşüncesine neden olmaktadır ve konu üzerine çalışmalar yapılacaktır. Su ile değme açılarına göre ESO1PEGDA200

hidrofilik karakteri en yüksek polimer, ESO3PEGDA1500 ise hidrofobik karakteri en yüksek polimer olarak ortaya çıkmıştır.

Film haline getirilmiş ESOPEGDA polimerlerin yüzey enerjileri üç farklı sıvının (su, etilen glikol ve parafin) değme açıları kullanılarak asit-baz metodu ile hesaplanmıştır.

Bu üç sıvının bilinen, γ^{LW} , γ^+ , γ^- , ve γ^s , değerleri [109], kullanılarak yapılan hesaplama sonucu ESOPEGDA polimerlerin bulunan yüzey enerji bileşenleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Polimerlerin yüzey gerilimi/enerjisi (γ), polar (γ^{AB}) ve γ^{LW} apolar bileşenlerin toplamından oluşmaktadır. Polar bileşen ise γ^+ (Lewis asidi) ve γ^- (Lewis bazı) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır.

Sentezlenmiş polimerlerin Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}) bileşen değerleri 19-26 mJ/m² aralığında çıkmıştır. γ^{LW} yüzey geriliminde apolar etkileşimlerin katkısını verir. En yüksek apolar etkileşim ESO3PEGDA600 polimerinde 26,26 mJ/m² olarak bulunmuştur. Polimerlerin γ^+ değerlerinin çok küçük çıkması polimerlerin yapısında Lewis asidi (elektron alıcı) olarak davranan yapıların oldukça az olduğunu gösterir. Çizelge 4.12'deki γ^- değerlerinin büyük olması polimerlerin yapısında Lewis bazı (elektron verici) olarak davranan yapıların olduğunu gösterir. ESOPEGDA polimerlerinin bileşeni olan PEGDA ana zincirindeki eterik oksijen üzerindeki (-CH₂CH₂O-) iki adet elektron çifti nedeniyle Lewis bazı olarak davrandığı önerilebilir. Elektron verici değer bakımından en yüksek polimerin, ESO1PEGDA200 ($\gamma^- = 20,81$ mJ/m²) olduğu bulunmuştur. En yüksek asidik karakteri ESO3PEGDA1500 polimeri taşımaktadır. Polar bileşenin (γ^{AB}) yüzey gerilimini azaltıcı etki yaptığı negatif çıkan sonuçlardan bulunmuştur. Sonuçta, polimerlerin toplam yüzey gerilimi/enerjisi $\gamma^{top} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$ apolar ve polar bileşenlerin toplamından oluşmaktadır ve bu değerlerin 22,30-19,28 mJ/m² aralığında değiştiği hesaplanmıştır.

Çizelge 4.11. Polimerlerin üç ayrı sıvıdaki değme açıları

Örnek	Su	Etilen glikol	Parafin	Ağırlıkça%PEGDA
ESO1PEGDA200	76	70	50	29,63
ESO2PEGDA200	80	75	46	32,50
ESO3PEGDA200	85	78	41	36,00
ESO1PEGDA600	85	79	47	42,73
ESO2PEGDA600	88	82	39	46,08
ESO3PEGDA600	89	83	25	49,88
ESO1PEGDA1000	85	79	43	52,36
ESO2PEGDA1000	91	84	32	56,56
ESO3PEGDA1000	98	89	27	59,52
ESO1PEGDA1500	89	81	37	60,60
ESO2PEGDA1500	95	84	30	63,90
ESO3PEGDA1500	99	91	26	67,24

Çizelge 4.12. Polimerlerin yüzey enerji bileşenleri (mJ/m²)

Örnek	γ^{LW}_K	γ^+_K	γ^-_K	γ^{AB}_K	γ^{TOP}_K
ESO1PEGDA200	19,50	0,09	20,81	2,81	22,30
ESO2PEGDA200	20,75	0,00	18,37	-0,32	20,43
ESO3PEGDA200	22,25	0,05	13,69	-1,66	20,59
ESO1PEGDA600	20,44	0,02	14,51	-1,16	19,28
ESO2PEGDA600	22,82	0,23	12,38	-3,35	19,47
ESO3PEGDA600	26,26	0,61	11,40	-5,27	20,99
ESO1PEGDA1000	21,66	0,06	14,33	-1,91	19,75
ESO2PEGDA1000	24,68	0,46	10,01	-4,27	20,40
ESO3PEGDA1000	25,84	0,85	5,89	-4,47	21,36
ESO1PEGDA1500	23,37	0,17	10,73	-2,69	20,68
ESO2PEGDA1500	25,16	0,34	6,38	-2,95	22,21
ESO3PEGDA1500	26,05	1,12	5,86	-5,12	20,93

5. Sonuçlar

- Bu çalışmada, epoksilenmiş soya yağı (ESO) ile iki hidroksi uç grubu karboksillenmiş-poli(etilen glikol)'ün, (PEGDA), katılma polimerizasyonu ile çapraz bağlı polimerlerin sentezi çalışılmıştır. ESO ve PEGDA kullanılarak hazırlanmış çapraz bağlı polimerlerin sentezi uç aşamada gerçekleştirilmiştir.
- Birinci aşamada; soya yağı, hidrojen peroksit ve formik asit kullanılarak epoksilenmiş ve ESO'nun FT-IR spektrumunda oluşan ve 830 cm^{-1} epoksi bandı, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3.2 ppm kimyasal kayma değerinde oluşan epoksi halkası hidrojen piki epoksidasyonun gerçekleştiğini kanıtlamıştır.
- ESO, asetik asit çözücüsü ile hazırlanmış 0,1M HBr özeltisi ile titre edilerek epoksi miktarı 4.20 mmol/g olduğu bulunmuştur.
- ESO'nun MALDI-TOF kütle spektrometresi incelenmesi sonucunda molekül ağırlığı 934 g/mol olarak bulunmuştur.
- İkinci aşamada; molekül ağırlığı 200-1500 g/mol olan PEG polimerlerinin hidroksi uç grupları TEMPO katalizörü varlığında NaOCl oksidasyonu ile karboksillenmiştir ve PEGDA polimerleri sentezlenmiştir.
- PEGDA polimerlerinin FT-IR spektrumunda gözlenen geniş $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ bandı karboksilik asidin (-COOH) O-H gerilmelerine ait olup, 1720 cm^{-1} de karboksilik asit karbonil (C=O) gerilme bandı gözlenmiştir. Örneklerin molekül ağırlığının azalması ile karbonil pik şiddetinde (1720 cm^{-1}) ve asidik O-H gerilme bandında ($3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) artış gözlenmiştir. Bunun nedeni; molekül ağırlığı azaldıkça PEG polimerinin uç grubundaki hidroksi grupların artması ve bu uç grupların oksidasyonu sonucu birim miktarda daha fazla karboksilik asit oluşmasıdır.
- PEGDA200, PEGDA600, PEGDA1000 polimerlerin $^1\text{HNMR}$ spektrumlarında karboksilik asit proton pikleri sırasıyla 8,85 ppm, 7,50 ppm, 5,50 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözükmemektedir. PEGDA1500 polimerinin karboksilik asit proton piki uç grup sayısının azlığından dolayı gözlenmemiştir.

- PEGDA200, PEGDA600, PEGDA1000 polimerlerin ^{13}C NMR spektumlarında karboksilik karbon pikleri 172-175 ppm kimyasal kayma aralığında gözükmemiştir. PEGDA1500 polimerinin karboksilik asit karbon bandı gözükmemiştir.
- PEGDA200, 600, 1000, 1500 polimerlerinin ESI-Q-TOF-MS çalışmasında ortalama sayıca molekül ağırlıkları (M_n) sırasıyla 390, 650, 1050, 1420 Da bulunmuştur. Aynı polimerlerin, pH ve iletkenlik ölçümü ile izlenen, asit-baz nötrleştirme titrasyonu ile uç grup tayini sonucu M_n değerleri sırasıyla 395, 680, 1025, 1450 Da bulunmuştur.
- PEGDA polimerlerinin TGA termogramlarında ağırlık kaybına neden olan iki basamaklı ısıl bozunma gözlenmiştir. İlk basamakta oluşan ağırlık kaybının karboksilik asit uç gruplarına, ikinci basamak bozunmanın geriye kalan PEG zincirlerinin ısıl bozunmasına ait olduğu düşünülmektedir.
- PEGDA200, PEGDA600, PEGDA1000 ve PEGDA1500 polimerlerin DSC termogramlarından camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla (T_g) -43, -58, -56, -37 °C gözlenmiş, PEGDA 1000 ve PEGDA 1500 polimerlerinin erime sıcaklıkları 27 °C ve 41 °C, erime entalpileri 84,11 ve 114,9 J/g olarak bulunmuştur.
- Son aşamada; Çapraz bağlı ESOPEGDA polimerleri, 1,00, 0,87, 0,75 mol-ESO/mol-PEGDA mol oranlarındaki karışımlar, (TBAB) katalizörü varlığında, 120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtarak polimerleştirilmiştir.
- Sentezlenen çapraz bağlı ESOPEGDA polimerlerin FT-IR spektrumunda 3500 cm^{-1} hidroksi bandı, 1200 cm^{-1} 'de ester karbonili eğilme piki oluşumu gözlenmiştir. 3600-2200 cm^{-1} aralığında görülen karboksilik asit piki kaybolmuştur.
- ESOPEGDA polimerlerinin TGA termogramlarında 2 basamaklı bozunma olduğu görülmüştür. Birinci basamak, DTG eğrisinde daha belirgindir ve 210 °C, -240 °C aralığında maksimum bozunma hızı vermiştir. Birinci basamak ısıl bozunmada kütle kaybı %3-7 aralığındadır. İkinci basamak ısıl bozunma 310-330°C sıcaklık aralığında başlayıp 470-490 °C aralığında son bulmuştur. 550 °C sıcaklığa kadar yapılan ısıtma sonucu geriye ağırlıkça %1-5 madde kalmıştır.

- Çapraz bağlı ESOPEGDA polimerlerin sentezinde kullanılan PEGDA polimerinin M_n değeri arttıkça T_g sıcaklığının azaldığı gözlenmiştir. ESO2PEGDA200, ESO2PEGDA600, ESO2PEGDA1000 ve ESO2PEGDA1500 polimerlerin DSC termogramlarında gözlenen T_g sıcaklıkları sırasıyla -25 °C, -42 °C, -48 °C, -54 °C olarak bulunmuştur. Sadece, ESOPEGDA1500 polimerlerinin ısıtmada kırıstallenme verdiği -30 °C sıcaklıktaki ekzotermik pikten belirlenmiştir.
- ESOPEGDA200, ESOPEGDA600, ESOPEGDA1000 polimerleri düşük kristalinite nedeniyle küçük erime piki vermiştir ve bu piklerden belirlenen (ESO2 örnekleri için) erime sıcaklıkları 1, -14, ve 18 °C, erime entalpileri sırasıyla 0,63, 1,52 ve 4,69 J/g olduğu bulunmuştur. ESOPEGDA1500 polimerleri en yüksek erime sıcaklığına ve entalpisine sahip örneklerdir. ESO1PEGDA1500, ESO2PEGDA1500 ESO3PEGDA1500 erime sıcaklıklarının sırasıyla 19, 18 ve 22 °C erime entalpilerinin sırasıyla 35, 42, ve 47 J/g değerlerinde olduğu bulunmuştur.
- ESOPEGDA polimerlerinin değme açıları su, etilen glikol ve parafin kullanarak çalışılır ve sonuç olarak ESO1PEGDA200-ESO1PEGDA1000 arası örneklerin su ile verdiği değme açıları 90° den küçük olduğu için ıslanabilirlik limitleri içerisinde olduğu ve bu polimerlerin hidrofilik (su ile ıslatılabilir) karakterde olduğu bulunmuştur. ESO2PEGDA1000-ESO3PEGDA1500 arası polimerlerin su damlası ile verdiği açı 90° büyük olduğu için hidrofobik (su ile ıslatılamaz) yapıdadır. Parafin ve etilen glikol sıvıları kullanılarak ölçülen temas açılarının hepsi 90°'nin altındadır ve polimer yüzeylerin parafin ve etilen glikol ile ıslatılabilir olduğunu söyleyebiliriz. Polimerlerin ıslanabilirliğinin en iyi olduğu çözücü parafindir.
- ESOPEGDA polimerlerin sentezde kullanılan PEGDA bileşeninin M_n değeri arttıkça su ile oluşan temas açısı artmaktadır. Örneğin; ESO2PEGDA200, ESO2PEGDA600, ESO2PEGDA1000 ve ESO2PEGDA1500 örneklerin temas açısı sırasıyla 80, 88, 91 ve 95° olarak bulunmuştur.
- ESOPEGDA polimerlerin sentezde kullanılan PEGDA bileşeninin miktarının artırılması da suyun değme açısının arttığı gözlenmiştir. Örneğin ESOPEGDA600 çapraz bağlı polimer sentezinde kullanılan PEGDA600'ün ağırlıkça yüzdesi ESO1PEGDA600, ESO2PEGDA600 ve ESO3PEGDA600 örnekleri için %42.73,

46,08 ve 49,88 olup, artan PEGDA miktarı ile su için değme açısı artmıştır (su değme açıları 85, 88 ve 89°).

- ESOPEGDA polimerlerin Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}) bileşen değerleri 19-26 mJ/m² aralığında çıkmıştır. γ^{LW} , yüzey geriliminde apolar etkileşimlerin katkısını verir. En yüksek apolar etkileşim değeri ESO1PEGDA600 polimerinde 26,26 mJ/m² olarak bulunmuştur.
- ESOPEGDA Polimerlerin Lewis asidi (elektron alıcı) özelliğini veren γ^+ değerlerinin (0-1,12 mJ/m²) çok küçük çıkması, ve polimerlerin Lewis bazı (elektron verici) özelliğini veren γ^- değerlerinin (6,38-20,81 nJ/m²) büyük olması, polimerlerin yapısında Lewis bazı (elektron verici) olarak davranan yapıların olduğunu gösterir. ESOPEGDA polimerlerinin bileşeni olan PEGDA ana zincirindeki eterik oksijen üzerindeki (-CH₂CH₂O-) iki adet elektron çifti nedeniyle Lewis bazı olarak davrandığı önerilebilir.
- ESOPEGDA Polimerlerin toplam yüzey gerilimi/enerjisi $\gamma^{top} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$ apolar ve polar bileşenlerin toplamından oluşmaktadır ve bu değerlerin 22,30-19,28 mJ/m² aralığında değiştiği hesaplanmıştır.
- Sentezlenen ESOPEGDA polimerleri biyokimyasal alanlarda ve ısı depolama çalışmalarında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Desroches M., Escouvois M., Auvergne R., Caillol S., Boutevin B., From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products, *Polymer Reviews*, 52:38–79, **2012**.
- [2] Ronda J. C., Lligadas G., Galia M. Cadiz V., Vegetable Oils as Platform Chemicals for Polymer Synthesis, *European Journal of Lipid Science and Technology*, , 113, 46–58, **2011**.
- [3] Mosiewicki M. A., Aranguren M. I., A Short Review on Novel Biocomposites Based on Plant Oil Precursors, *European Polymer Journal*, 49, 1243–1256, **2013**.
- [4] Espinosa L. M., Meier M.A.R., Plant oils: The Perfect Renewable Resource for Polymer Science, *European Polymer Journal*, 47, 837–852, **2011**.
- [5] Miao S., Wang P., Su Z., Zhang S., Vegetable-Oil-Based Polymers as Future Polymeric Biomaterials, *Acta Biomaterialia*, 10, 1692–1704, **2014**.
- [6] White J. E., Earls J. D., Sherman J. W., Lo'pez L. C., Dettloff M. L., Step-Growth Polymerization of 10,11-Epoxyundecanoic Acid. Synthesis and Properties of a New Hydroxy-Functionalized Thermoplastic Polyester, *Polymer*, 48 (2007) 3990-3998, **2007**.
- [7] Sharma V., Kundu P.P., Condensation Polymers from Natural Oils, *Progress in Polymer Science*, 33, 1199–1215, **2008**.
- [8] Roudsari G. M., Mohanty A. K., Misra, M., Study of the Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2, 2111–2116, **2014**.
- [9] Sounders K. J., *Organic Polymer Chemistry*, Chapman and Hall, London, **1973**.
- [10] Lligadas G., Ronda J. C., Gali M., Cadiz V., Monomers and Polymers from Plant Oils via Click Chemistry Reactions, *Journal Of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 51, 2111–2124, **2013**.
- [11] Stemmelen M., Pessel F., Lapınte V., Caillol S., Habas J.-P., Robin J.-J., A Fully Biobased Epoxy Resin from Vegetable Oils: From the Synthesis of the Precursors by Thiol-ene Reaction to the Study of the Final Material, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 49, 2434–2444, **2011**.
- [12] Eren T., Küsefoğlu S. H., Hydroxymethylation and Polymerization of Plant Oil Triglycerides, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 4037–4046, **2004**.
- [13] Zhao H. P., Zhang J. F., Sun X. S., Hua D. H., Syntheses and Properties of Cross-Linked Polymers From Functionalized Triglycerides, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, 647–656, **2008**.

- [14] Taylan E., Küsefoğlu S. H., Blocked Isocyanates and Isocyanated Soybean Oil as New Chain Extenders for Unsaturated Polyesters, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, 1102–1110, **2011**.
- [15] Lu Y., Larock R. C., Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications. *ChemSusChem*, 2, 136 – 147, **2009**.
- [16] Bhuyan S., Sundararajan S., Andjelkovic D., Larock R., Effect of crosslinking on tribological behavior of tungoil-based polymers, *Tribology International*, 43, 831–837, **2010**.
- [17] Adekunle K., Patzelt C., Kalantar A., Skrifvars M., Mechanical and Viscoelastic Properties of Soybean Oil Thermoset Reinforced with Jute Fabrics and Carded Lyocell Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, 2855–2863, **2011**.
- [18] Beach E. S., Cui Z., Anastas P. T., Zhan M., Wool R. P., Properties of Thermosets Derived from Chemically Modified Triglycerides and Bio-Based Comonomers, *Applied Science* 3, 684-693, **2013**.
- [19] Sathiskumar P.S., Madras G., Synthesis, characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1695-1704, **2011**.
- [20] Li F., Hanson M.V., Larock R.C., Soybean Oil-Divinyl Benzene Thermosetting Polymers : Synthesis, Structure, Properties, and Their Relationships, *Polymer*, Vol 42 Issue 4, 1567-1579, **2001**.
- [21] Ahn B.J.K., *Design and Preparation of Plant Oil-Based Polymers and Their Applications*, Doctoral Thesis, Kansas State University Department of Grain Science and Industry College of Agriculture, Kansas, **2011**.
- [22] Pinzi S., Garcia I. L., Lopez-Gimenez F. J., Luque de Castro M. D., Dorado G., Dorado M. P., The Ideal Vegetable Oil-Based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications, *Energy & Fuels*, 23, 2325-2341, **2009**.
- [23] Fertier L., Koleilat H., Stemmelen M., Giani O., Jolu-Duhamel C., Lapinte V., Jean-Jaques R., The Use of Renewable Feedstock in Uv-Curable Materials-A New Age for Polymers and Green Chemistry, *Polymer Science*, 38, 932-962, **2013**.
- [24] Xia Y., Larock R. C., Vegetable Oil-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties and Applications, *Green Chemistry*, 12, 1893-1909, **2010**.
- [25] Samarth N. B., Mahanwar P. A., Modified vegetable Oil Based Additives as A Future Polymeric Material-Review, *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 5, 1-22, **2015**.

- [26] M. A. R. Meier, Metzger J. O., Schubert U. S., Plant Oil Renewable Resources as Green Alternatives in Polymer Science, *Chemical Society Reviews*, 36, 1788-1802, **2007**.
- [27] Alam M., Alandis N. M., Development of Ambient Cured Polyesteramide Coatings from Linseed Oil : a Sustainable Resource, *Journal of Polymers and the Environment*, 19,391-397, **2011**.
- [28] Guo A., Javni I., Petrovic Z., Rigid Polyurethane Foams Based on Soybean Oil, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 467-473, **2000**.
- [29] Dutta N., Karak N., Dolui S.K., Synthesis and Characterization of Polyester Resins Based on Nahar Seed Oil, *Progress in Organic Coatings*, 49, 146-152, **2004**.
- [30] Saravari O., Phapant P., Pimpan V., Synthesis of Water-Reducible Acrylic-Alkyd Resins Based on Modified Palm Oil, *Progress in Organic Coatings*, 49, 146–152, **2004**.
- [31] Güner F. S., Yağcı Y., Erciyes A. T., Polymers from Triglyceride Oils, *Progress in Polymer Science*, 31, 633-670, **2006**.
- [32] Petrovic Z. S., Zhang W., Javni I., Structure and Properties of Polyurethanes Prepared from, Triglyceride Polyols by Ozonolysis, *Biomacromolecules*, 6, 713-719, **2005**.
- [33] Türünç O., Meier M. A. R., The Thiol-ene (Click) Reaction for the Synthesis of Plant Oil Derived Polymers, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115, 41-54, **2013**.
- [34] Huang Y., Pang L., Wang H., Zhong R., Zeng Z., Yang J., Synthesis and Properties of UV-Curable Tung Oil Based Resins via Modification of Diels–Alder Reaction, Nonisocyanate Polyurethane and Acrylates, *Progress in Organic Coatings*, 76, 654– 661, **2013**.
- [35] Mutlu H., Kusefoglul S. H., Synthesis and Characterization of Polymers from Soybean Oil and p-Dinitrosobenzene, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, 1925–1934 **2009**.
- [36] Bornscheuer U., Stamatis H., Xenakis A., Yamane T., Kolisis F. N., A Comparison of Different Strategies for Lipase-catalyzed Synthesis of Partial Glycerides, *Biotechnology Letters*, Vol. 16 No. 7, 697-702, **1994**.
- [37] Gite V. V., Kulkarni R. D., Hundiwale D. G., Kapadi U. R., Synthesis and Characterisation of Polyurethane Coatings Based on Trimer of Isophorone Diisocyanate (IPDI) and Monoglycerides of Oils, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, Vol 89, B2, 99–192, **2006**.
- [38] Bakare I. O., Pavithran C., Okieimen F. E., Pillai C. K. S., Polyesters from Renewable Resources: Preparation and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 3748 –3755 **2006**.

- [39] Ahamad S., Naqvi F., Verma K. L., Yadav S., Studies on a Newly Developed Linseed Oil-Based Alumina-Filled Polyesteramide Anticorrosive Coating, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 72, 1679–1687, **1999**
- [40] Soumanou M. M., Bornscheuer U. T., Improvement in Lipase-Catalyzed Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters from Sunflower Oil, *Enzyme and Microbial Technology* 33, 97–103, **2003**.
- [41] Petrovic Z. S., Milic J., Xu Y., Cvetkovic I., A Chemical Route to High Molecular Weight Vegetable Oil-Based Polyhydroxyalkanoate, *Macromolecules*, 43, 4120-4125, **2010**
- [42] Tran P., Gravier D., Narayan R., Ozone-Mediated Polyol Synthesis from Soybean Oil, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 82 no 9, 653-659 **2005**.
- [43] Echeverri D. A., Cadiz V., Ronda J. C., Rios L. A., Synthesis of Elastomeric Networks from Maleated Soybean-Oil Glycerides by Thiol-ene Coupling, *European Polymer Journal*, 48, 2040-2049, **2012**.
- [44] Rybak A., Fokou P. A., Meier M. A. R., Metathesis as a versatile tool in oleochemistry, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 797-804, **2008**.
- [45] Biermann U., Metzger J. O., Meier M. A. R., Acyclic Triene Metathesis Oligo- and Polymerization of High Oleic Sun Flower Oil, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 854-862, **2010**.
- [46] Can E., Küsefoğlu S. H., Wool R. P., Rigid Thermosetting Liquid Molding Resins from Renewable Resources. II. Copolymers of Soybean Oil Monoglyceride Maleates with Neopentyl Glycol and Bisphenol A Maleates, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, 972-980, **2002**.
- [47] Eren T., Küsefoğlu S. H., Wool R., Polymerization of Maleic Anhydride-Modified Plant Oils with Polyols, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 187-202, **2003**.
- [48] Çavuşoğlu J., Küsefoğlu S. H., Oleophilic Modification of Poly(vinyl alcohol) Films by Functionalized Soybean Oil Triglycerides, *Journal of Polymer Science*, Vol.119, 2431-2438, **2011**.
- [49] Çaylı G., Küsefoğlu S. H., Biobased Polyisocyanates from Plant Oil Triglycerides: Synthesis, Polymerization, and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 109, 2948-2955, **2008**.

- [50] Çaylı G., Küsefoğlu S. H., Isothiocyanate Derivatives of Soybean Oil Triglycerides: Synthesis, Characterization, and Polymerization with Polyols and Polyamines, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, 125-131, **2010**.
- [51] Petrovic Z. S., Guo A., Javni I., Cvetkovic I. Hong D. P., Polyurethane Networks from Polyols Obtained by Hydroformylation of Soybean Oil, *Polymer International*, 57, 275-281, **2008**.
- [52] Eren T., Küsefoğlu S. H., Synthesis and Poymerization of the Acrylamide Derivatives of Fatty Compounds, *Journal of Polymer Science*, 97, 2264-2272, **2005**.
- [53] Dinda S., Patwardhan A. V., Goud V. V., Pradhan N. C., Epoxidation of Cottonseed Oil by Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed by Liquid Inorganic Acids, *Bioresource Technology*, 99, 3737-3744, **2008**.
- [54] Mungroo R., Pradhan N. C., Goud V. V., Dalai A. K., Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin, *Journal of American Oil Chemical Society*, 85, 887-896, **2008**.
- [55] Biermann U., Friedt W., Lang S., Lühs W., Machmüller G., Metzger J. O., Klaas M. R., Schäfer H. J., Schneider M. P., New Synthesis with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry, *Angewandte Chemie International Edition*, 39, 2206-2224 **2000**.
- [56] Guo A., Cho Y., Petrovic Z. S., Structure and Properties of Halogenated and Nonhalogenated Soy-Based Polyols, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 3900-3910, **2000**.
- [57] Adewuyi A., Oderinde R. A., Lubricant Properties of the Polyol from the Seed Oil of *Lonchocarpus Sericeus*, *Science Diliman*, (July-December) 24:2, 12-20 **2012**.
- [58] Dahlke B., Hellbardt S., Paetow M. Zech W. H., Polyhydroxy Fatty Acids and Their Derivatives from Plant Oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72, 349-353 **1995**.
- [59] Gruber B., Hoefler R., Kluth H., Meffert A., Polyols on the Basis of Oleochemical Raw Materials. *Fett Wissenschaft. Technologie*, 89(4), 147-151 **1987**.
- [60] Biswas A., Sharma B. K., Willett J. L., Advaryu A., Erhan S. Z., Cheng H. N., Azide Derivatives of Soybean Oil and Fatty Esters, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 5611-5616 **2008**.

- [61] Petrovic Z. S., Javni I., Ionescu M., Biological Oils as Precursors to Novel Polymeric Materials, *Journal of Renewable Materials*, Vol. 1, No. 3, 167-186, **2013**.
- [62] Altuna F. L., Pettarin V., Martin L., Retegi A., Mondragon I., Ruseckaite R. A., Stefani P. M., Copolymers Based on Epoxidized Soybean Oil and Diglycidyl Ether of Bisphenol A: Relation Between Morphology and Fracture Behaviour, *Polymer Engineering and Science*, 54, 569-578, **2014**.
- [63] Liu Z., Biswas A., Fluorantimonic Acid Hexahydrate (HSbF₆.6H₂O) Catalysis: the Ring- Opening Polymerization of Epoxidized Soybean Oil, *Applied Catalysis A, General* 453, 370-375, **2013**.
- [64] Clark A. J., Hoong S. S., Copolymers of Tetrahydrofuran and Epoxidized Vegetable Oils: Application to Elastomeric Polyurethanes, *Polymer Chemistry*, 5, 3238-3244, **2014**.
- [65] Demengeot E. A. C., Baliutaviciene I., Ostrauskaite J., Augulis L., Grazuleviciene V., Rageliene L., Grazulevicius J. V., Crosslinking of Epoxidized Natural Oils with Diepoxy Reactive Diluents, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 2028-2038, **2010**.
- [66] Remeikyte A., Ostrauskaite J., Grazuleviciene V., Synthesis and Properties of Photocross-linked Polymers of Epoxidized Linseed Oil with Different Reactive Diluents, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 1290-1298, **2013**.
- [67] Earls J. D., White J. E., Lopez L. C., Lysenko Z., Dettloff M. L., Null M. J., Amine-Cured ω -Epoxy Fatty Acid Triglycerides: Fundamental Structure-Property Relationships, *Polymer*, 48, 712-719, **2007**.
- [68] Lee K. W., Hailan C., Yinhu J., Kim Y. W., Chung K. W., Modification of Soybean Oil for Intermediates by Epoxidation, Alcoholysis and Amidation, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(3), 474-482, **2008**.
- [69] Öztürk C., Küsefoğlu S. H., New Polymers from Epoxidized Soybean Oil with Pyridine Derivatives, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.121, 2976-2984, **2011**.
- [70] Öztürk C., Mutlu H., Meier M. A. R., Küsefoğlu S. H., 4-Vinylbenzene Sulfonic Acid Adduct of Epoxidized Soybean Oil: Synthesis, Free Radical and ADMET Polymerizations, *European Polymer Journal*, 47, 1467-1476, **2011**.
- [71] Khot S. N., Lascala J. J., Can E., Morye S. S., Williams G. I., Palmese G. R., Selim H. Küsefoğlu, Wool R. P., Development and Application of Triglyceride-Based Polymers and Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, 703-723 **2001**.
- [72] Adekunle K., Akesson D., Skrifvars M., Synthesis of Reactive Soybean Oils for Use as a Biobased Thermoset Resins in Structural Natural Fiber Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 3137-3145, **2010**.

- [73] Blank W. J., He Z. A., Picci M., Catalysis of the Epoxy-Carboxyl Reaction, *International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium*, February 21-23, New Orleans, LA USA, **2001**.
- [74] Esen H., Küsefoğlu S., Wool R., Photolytic and Free-Radical Polymerization of Monomethyl Maleate Esters of Epoxidized Plant Oil Triglycerides, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 626-633, **2007**.
- [75] Saithai P., Lecomte J., Dubreucq E., Tanrattanakul V., Effects of Different Epoxidation Methods of Soybean Oil on the Characteristics of Acrylated Epoxidized Soybean Oil-co-Poly(methyl Methacrylate) Copolymer, *Express Polymer Letters* Vol.7, No 11, 910-924, **2013**.
- [76] Scala J. L., Wool R. P., Property Analysis of Triglyceride-Based Thermosets, *Polymer*, 46, 61-69, **2005**.
- [77] Kolot V., Grinberg S., Vernonia Oil-Based Acrylate and Methacrylate Polymers and Interpenetrating Polymer Networks with Epoxy Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.91, 3835-3843, **2004**.
- [78] Çaylı G., Küsefoğlu S., Polymerization of Acrylated Epoxidized Soybean Oil with Phenol Furfural Resins via Repeated Forward and Retro Diels-Alder Reactions, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 120, 1707-1712, **2011**.
- [79] Esen H., Küsefoğlu S. H., Photolytic and Free-Radical Polymerization of Cinnamate Esters of Epoxidized Plant Oil Triglycerides, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, 3882-3888, **2003**.
- [80] Doğan E., Küsefoğlu S. H., Synthesis and In situ Foaming of Biodegradable Malonic Acid ESO Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.110, 1129-1135, **2008**.
- [81] Roudsaari G. M., Mohanty A. K., Misra M., Study of Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2, 2111-2116 **2014**.
- [82] Zou J., Chen X., Shu Y., Zhou H., Huang F., Synthesis, Characterization of Star-Shaped Copolymers of l-lactide and Epoxidized Soybean Oil, *Polymer Bulletin*, 66, 315-326, **2011**.

- [83] Öztürk C., Küsefoğlu S. H., New Polymers from Plant Oil Derivatives and Styrene-Maleic Anhydride Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.116, 355-365 **2010**.
- [84] Öztürk C., Küsefoğlu S. H., Polymerization of Epoxidized Soybean Oil with Maleinized Soybean Oil and Maleic Anhydride Grafted Polypropylene Mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.118, 3311-3317, **2010**.
- [85] Altuna F. I., Esposito L., Ruseckaite R. A., Stefani P. M., Syntactic Foams From Copolymers Based on Epoxidized Soybean Oil, *Composites, Part A* 41, 1238-1244, **2010**.
- [86] Longley C. B., Zhao H., Lozanguiez Y. L., Conover C. D., Biodistribution and Excretion of Radiolabeled 40 kDa Polyethylene Glycol Following Intravenous Administration in Mice, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 102, No 7, 2362–2370, **2013**.
- [87] Rutnakornpituka M., Ngamdeea P., Phinyocheep P., Synthesis, Characterization and Properties of Chitosan Modified with Poly(ethylene glycol)–Polydimethylsiloxane Amphiphilic Block Copolymers, *Polymer* 46, 9742–9752, **2005**.
- [88] Fenga B., Honga R. Y., Wanga L.S., Guoc L., Li H. Z., Dingd J., Zhenge Y., Wei D. G., Synthesis of Fe₃O₄/APTES/PEG Diacid Functionalized Magnetic Nanoparticles for MR Imaging, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 328 52–59, **2008**.
- [89] Fishman A., Acton A., Ruff E. L., A Simple Preparation of PEG-Carboxylates by Direct Oxidation, *Synthetic Communications*, Vol. 34, No. 12, pp. 2309–2312, **2004**.
- [90] Li X. Q., Meng F. T., Ma G. H., Su Z. G., A Simple and Efficient Method for Synthesis of Carboxymethylated Polyethyleneglycol, *Journal of Chemical Research*, 280-281, **2005**.
- [91] Gamage P. K., O'Brien M., Karunanayake L., Epoxidation of Some Vegetable Oils and Their Hydrolysed Products with Peroxyformic Acid-Optimised to Industrial Scale, *Journal of National Science Foundation of Sri Lanka*, 37(4), 229-240, **2009**.
- [92] Paquot C., *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives*, 6th edition, **1979**.

- [93] Bayard F. J. C., *Increasing Drug Retention In Lung Tissue Through Conjugation with Polyethylene-Glycol*, Doctoral Thesis, University of Nottingham, Nottingham, **2013**.
- [94] Saurabh T., Patnaik M., Bhagat S. L., Renge V.C., Studies on Synthesis of Biobased Epoxide Using Cottonseed Oil, *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, Vol. I Issue II January-March, 279-284, **2012**.
- [95] Saremi K., Tabarsa T., Shakeri A., Babanalbandi A., Epoxidation of Soybean Oil, *Annals of Biological Research*, 3 (9), 4254-4258, **2012**.
- [96] Vlahov G., Application of NMR to the Study of Olive oils, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 35, 341-357, **1999**.
- [97] Adhvaryu A., Erhan S. Z., Epoxidized Soybean Oil as a Potential Source of High-Temperature Lubricants, *Industrial Crops and Products*, 15, 247-254, **2002**.
- [98] Karadeniz K., Akı H., Sen M. Y., Çalıkoglu Y., Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Compounds Containing Two Different Functional Groups, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 92, 725-731, **2015**.
- [99] Jakab A., Heberger K., Forgacs E., Comparative Analysis of Different Plant Oils by High-Performance Liquid Chromatography–Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 976, 255–263, **2002**.
- [100] Karmalm P., Hjertberg T., Jansson A., Dahl R., Thermal Stability of Poly(vinyl Chloride) with Epoxidised Soybean Oil as Primary Plasticizer, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 2275–2281, **2009**.
- [101] Shameli K., Ahmad M. B., Jazayeri S. D., Sedaghat S., Shabanzadeh P. , Jahangirian H., Mahdavi M., Abdollahi Y., Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method, *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 6639-6650, ISSN 1422-0067, **2012**.
- [102] Lele B. S., Kulkarni M. G., Single Step Room Temperature Oxidation of Poly(ethyleneglycol) to Poly(oxyethylene)-Dicarboxylic Acid, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70, 883–890 **1998**.
- [103] Han S., Kimb C., Kwon D., Thermal degradation of poly(ethyleneglycol), *Polymer Degradation and Stability* 41, 203-208, **1995**.

- [104] Feldstein M. M., Kuptsov S. A., Shandryuk G. A., Plate N. A., Relation of g-Glass Transition Temperature to the Hydrogen-Bonding Degree and Energy in Poly(N-Vinyl Pyrrolidone) Blends with Hydroxyl-Containing Plasticizers. Part 2. Effects of Poly(Ethylene Glycol) Chain Length, *Polymer* 42, 981-990, **2001**.
- [105] Feldstein M. M., Shandryuk G. A., Plate N. A., Relation of Glass Transition Temperature to the Hydrogen-Bonding Degree and Energy in Poly(N-Vinyl Pyrrolidone) Blends with Hydroxyl-Containing Plasticizers. Part 1. Effects of Hydroxyl Group Number in Plasticizer Molecule, *Polymer* 42, 971-979, **2001**.
- [106] Uemura T., Yanai N., Watanabe S., Tanaka H., Numaguchi R., Miyahara M. T., Ohta Y., Nagaoka M., Kitagawa S., Unveiling Thermal Transitions of Polymers in Subnanometre Pores, *Nature Communications*, DOI: 10.1038/ncomms1091, **2010**.
- [107] Pillin I., Montrelay N., Grohens Y., Thermo-Mechanical Characterization of Plasticized PLA: Is the Miscibility the Only Significant Factor?, *Polymer*, 47 4676–4682, **2006**.
- [108] Constantinescu M., Dumitrache L., Constantinescu D., Anghel E. M., V.T. Popa V. T., Stoica A., Olteanu M., Latent Heat Nano Composite Building Materials, *European Polymer Journal*, 46, 2247–2254, **2010**.
- [109] Adao M. H. V. C., Saramago B. J. V., Fernandes A. C., Estimation of the Surface Properties of Styrene-Acrylonitrile Random, Copolymers from Contact Angle Measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, 217, 94–106, **1999**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Kaan Koyuncu
Doğum Yeri : Karabük
Medeni Hali : Bekar
E-posta : kn.koyuncu@gmail.com
Adresi : Mahfesiğmaz Mahallesi 96. Sokak Kıvanç apt A blok No : 16
Çukurova/Adana

Eğitim

Lise : Ç.E.A.Ş Seyhan Anadolu Lisesi
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü, 2011
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü 2015
Doktora :

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İleri Düzey

İş Deneyimi

Adabey Kimya A.Ş. 2012-2014

Deneyim Alanları

-

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-