



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Halka Açılma Polimerizasyonu ile Poli(linoleik asit)-g-Poli(ϵ -kaprolakton) ve Poli(linolenik asit)-g-Poli(ϵ -kaprolakton) Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sema ALLI ^{a*}, Pınar GEÇİT ^b, Murat GÜREL ^b, Abdulkadir ALLI ^b

^a Polimer Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

^b Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: semaalli@duzce.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, linoleik asit (Lina) ve linolenik asit (Linl)'ler otooksidasyona uğratarak polimerik linoleik asit peroksit (PLina) ve polimerik linolenik asit peroksit (PLinl) elde edildi. Lina ve Linl'lerin otooksidasyonu hava ortamında oda sıcaklığında gerçekleştirilerek % 1.10-1.20 peroksit içeren, % 98 çözünür kısımlarına sahip yapıları elde edildi. Biyobozunur poli(linoleik asit)-g-poli(ϵ -kaprolakton) ve poli(linolenik asit)-g-poli(ϵ -kaprolakton) graft kopolimerler, otokside olmuş linoleik asit ve linolenik asit'lerin karboksilik asit grupları ile ϵ -kaprolakton monomeri arasındaki halka açılma polimerizasyonu ile elde edildiler. Poli(linoleik asit)-g-poli(ϵ -kaprolakton) ve poli(linolenik asit)-g-poli(ϵ -kaprolakton) graft kopolimerlerin instristik viskozite değerleri belirlendi. Elde edilen graft kopolimerlerin karakterizasyonları ¹H NMR, FT-IR, TGA, DSC ve GPC teknikleri kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler: *Otooksidasyon, ϵ -kaprolakton, Linoleik asit, Linolenik asit, Instristik Viskozite.*

Synthesis and Characterization of Poly(linoleic acid)-g-Poly(ϵ -caprolactone) ve Poly(linolenic acid)-g-Poly(ϵ -caprolactone) Graft Copolymers via Ring Opening Polymerization

ABSTRACT

In this study, PLina /PLinl peroxides were obtained by the auto-oxidation of linoleic acid (Lina) and linolenic acid (Linl) respectively. The autooxidation of Lina and Linl under air condition at room temperature rendered waxy soluble polymeric peroxide, having soluble fraction more than 98 weight percent (wt%) and containing up to 1.10-1.20 wt % of peroxide. Biodegradable poly (linoleic acid)-g-poly(ϵ -caprolactone) and poly (linolenic

acid)-g-poly(ϵ -caprolactone) graft copolymers were synthesized via ring opening polymerization between autoxidized linoleic acid and linolenic acid peroxide initiators's carboxylic acid groups and ϵ -caprolactone monomer. The intrinsic viscosity values of poly (linoleic acid)-g-poly(ϵ -caprolactone) and poly (linolenic acid)-g-poly(ϵ -caprolactone) graft copolymers were determined. The graft copolymers obtained were characterized by ^1H NMR, FT-IR, TGA, DSC and GPC techniques.

Keywords: Autooxidation, ϵ -caprolacton, Linoleic acid, Linolenic acid, Intrinsic Viscosity.

I. GİRİŞ

Yenilenebilir kaynakların enerji ve malzeme uygulamalarında kullanımı, hem endüstriyel hem de akademik ortamlarda önemli derecede dikkat çekmektedir. [1,2]. Günümüzde ticari olarak temin edilebilen birçok polimer yenilenemeyen kaynaklardan elde edilmektedir ve dünya genelinde kullanılan tüm petrol ve gazın yaklaşık % 7'sini oluşturmaktadır [2]. Fosil yağlarının sürekli tükenmesi, petrol ve çevre fiyatlarındaki çarpıcı dalgalanmalar nedeniyle, yenilenebilir kaynaklardan polimerik malzemelerin geliştirilmesi önemli bir ihtiyaç haline gelmektedir [3]. En yaygın olarak kullanılan yenilenebilir hammaddeler arasında bitkisel yağlar, polisakkaritler (esas olarak selüloz ve nişasta), odun ve proteinler bulunmaktadır [4]. Bitkisel yağlar, hazır bulunabilirliği, doğal olarak biyobozunabilirliği ve düşük toksisitesi nedeniyle yenilenebilir kimyasallar ve polimerler için umut verici olmaktadır [5-6].

Yağlar ve yağ asitleri hava oksijeni ve güneş ışığı altında peroksidasyon, epoksidasyon ve propoksidasyon yoluyla polimerik yağ/yağ peroksidi vermek üzere polimerleştirilebilir [7]. Doymamış yağ/yağ asidi otoksidasyonu, iki çift bağ arasındaki metilen grubundan hidrojenin tutulması sonucu, polimerik yağ /yağ asidi peroksitleri meydana gelir ve hiçbir katalizör kullanılmaksızın direk vinil monomerleriyle polimerizasyona uğratılırlar [8]. Yenilenebilir bir kaynak olan soya yağı otoksidasyona uğratılıp metil metakrilat ve n-butil metakrilat ile graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu polimerlerin Fibroblast ve macrophage hücreleri ile hücre büyütme çalışmaları yapılmış, Staphylococcus epidermidis ve Escherichia coli gibi bakterilerin malzeme üzerine yapışmaları incelenmiştir [9]. Daha sonra, soya yağıyla hazırlanan bakteriyel polyester (PHA-soya), otokside keten tohumu yağı (PLO) ve otokside linoleik asit (PLina), metil metakrilat monomeri ile graft ve multi graft kopolimerleri hazırlanıp protein adsorpsiyon, bakteri yapışma, hücre yapışma ve biyoyuymululuk çalışmaları yapılmıştır [9,10]. Otokside polimerik linoleik asit (PLina) ve otokside polimerik linolenik asit (PLinl) hiç bir çözücü ve başlatıcı kullanılmaksızın serbest radikal polimerizasyon ile N-izopropilakril amit ile polimerleştirilip PLina-g-PNIPAM ve PLinl-g-PNIPAM graft kopolimerler sentezlenmiştir. Bu kopolimerlerin sıcaklığa duyarlı davranışları incelenmiştir [11]. Poli(linoleik asit)-g-poli(metil metakrilat) graft kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Au / poli (linoleik asit)-g-poli (metil metakrilat) / n-Si diyotu üretilmiş, diyotun ana elektriksel karakteristikleri araştırılmıştır [12-14].Çeşitli bitkisel yağ bazlı polimerik sistemler geliştirilmiştir [15]. Modifiye edilmiş bitkisel yağlar, yağ asitleri zincirlerinde karbon-karbon çift bağlarından yararlanarak, termal [13] veya katyonik [16] polimerizasyon yöntemleri ile biyolojik olarak yenilenebilir polimerlerin hazırlanması için kullanılmıştır. Akrilik çift bağları olan bitkisel yağlar, daha yüksek reaktivite gösterirler ve iyi termal ve mekanik özelliklere sahip termosetleri elde etmek için serbest radikal polimerizasyona uğrayabilirler [17]. Son zamanlarda, nispeten yeni

polimerizasyon yöntemleri, asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET) [18] ve halka açma metatez polimerizasyonu (ROMP) [19], bitkisel yağ bazlı polimerleri sentezlemek için kullanılmıştır.

Blok ve graft kopolimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre amfifilik, elastomer ve/veya biyobozunur özellikler kazanır. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yer almaktadır [20]. Özellikle biyobozunur olmayan sentetik polimerler, polistiren ve polimetil metakrilat; polipropilen glikol, polietilen glikol gibi hidrofilik polimerler blok kopolimere amfifilik özellik kazandırır. Ayrıca yenebilir yağlar, bakteriyel polyesterler yine bu sentetik polimerlere biyobozunur özellik kazandırır. Bakteriyel polyesterlerin poli(metil metakrilat) ve poli(etilen glikol) ile graft kopolimerleri [21-23] ilaç salınım sistemlerinde kullanılarak doku mühendisliği malzemelerine çeşitlilik verirler. Doku mühendisliği uygulamalarında araştırılmakta olan diğer lineer alifatik poliesterler; poli(kaprolakton) (PCL) ve poli(hidroksi bütirat) (PHB)'dir. Poli(α -hidroksi ester) ailesinin bir üyesi olan PCL, yarı kristalin yapısal özelliğe sahip biyobozunur bir sentetik polimerdir [24]. PCL birçok farklı polimerle uyumlu karışım oluşturma eğilimindedir. Bu özellikleri sayesinde PCL, doku mühendisliği çalışmalarında hem tek başına, hem de diğer polimerlerle birlikte görev alabilmektedir [25].

Bu çalışmada, linoleik asit (Lina) ve linolenik asit (Linl)'ler otooksidasyona uğratarak polimerik linoleik asit peroksit (PLina) ve polimerik linolenik asit peroksit (PLinl) elde edildiler. Lina ve Linl'lerin otooksidasyonu hava ortamında oda sıcaklığında gerçekleştirilerek %1.10-1.20 peroksit içeren, % 98 çözünür kısımlarına sahip yapıları elde edildi. Biyobozunur Poli(linoleik asit)-g-poli(ϵ -kaprolakton) ve Poli(linolenik asit)-g-poli(ϵ -kaprolakton) graft kopolimerler, otookside olmuş linoleik asit ve linolenik asit'lerin karboksilik asit grupları ile ϵ -kaprolakton monomeri arasındaki halka açılma polimerizasyonundan elde edildiler.

II. MALZEME VE YÖNTEM

A. KULLANILAN CİHAZLAR

A.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (GRÜBLAB) Laboratuvarında bulunan Bruker Biospinir marka Avance III 400MHz model NMR cihazı kullanılmıştır.

A.2. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (DÜBİT) Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka IR Prestige 1 model FT-IR cihazı kullanılmıştır.

A.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

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

A.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

A.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)

EcoSEC HLC-8320GPC TOSOH marka GPC cihazı ile numunelerin molekül ağırlığı ölçümü yapılmıştır. Solvent olarak THF kullanılmıştır.

B. DENEYSEL YÖNTEM

B.1. Linoleik Asit ve Linolenik Asit'in Otooksidasyonu

Otookside polimerik yağ asitlerini oluşturmak için, 10 cm çapına sahip petri kaplarına konulan belirli miktarda yağ asitleri oda sıcaklığında 3 ay güneş ışığına maruz bırakıldı. 3 ay sonunda, yüzeyde polimer jel film tabakası bulunan viskoz bir sıvı elde edildi. Oluşan polimerik yağ asitleri oda sıcaklığında 24 saat kloroformda bekletilip sonra süzüldü. Çözelti evaporatörde uçuruldu. Elde edilen çözünebilir polimerik yağ asitleri vakumlu etüvde kurutuldu. Polimerik yağ asitlerinin molekül ağırlıkları GPC yöntemi ile bulundu.

B.2. Otookside Polimerik Yağ Asitlerinin Peroksit Tayini

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

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

$$S = S_{\text{çözelti}} - S_{\text{kör}} = \text{Harcanan tiyosülfat} \quad (2)$$

Burada N normalite, E eşdeğergram, T polimer miktarı (gr), S sarfiyat (ml), S_{çözelti} çözelti sarfiyatı ve S_{kör} kör deneme sarfiyatıdır. Otooksidasyon sonunda elde edilen polimerik yağ asit peroksitleri, %2 den daha az çapraz bağ yoğunluğuna sahip viskoz sıvılardır. Polimerik linoleik asit peroksit (PLIna) ve polimerik linolenik asit peroksitteki (PLInI) peroksijen içerikleri sırasıyla %1.10 ve %1.20 bulundu.

B.3. Graft Kopolimerlerin Viskozitelerinin Ölçümü

Graft kopolimerlerin viskozite ölçümleri ubbelohde viskozimetresi kullanılarak yapıldı. Bunun için viskozimetre 5 lt su banyosu içerisine konulup sıcaklık 25°C ye getirildi. İlk olarak kloroformun viskozimetreden akış süresi ölçülüp daha sonra derişimleri 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.4 (gr/100 ml kloroform) olan polimer çözeltilerinin akış süreleri ölçüldü. İntrinsik viskozitenin hesabı için her bir graft

kopolimer çözeltisi için ilk olarak $[\eta]_{sp}$ spesifik viskozite değerleri hesaplandı. $[\eta]_{sp}$ değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$[\eta]_{sp} = [(t-t_0) / t_0] / C$$

Eşitlikte; t polimer çözeltinin akış süresi, t₀ çözücünün akış süresi ve C polimer çözeltinin derişimi; $[\eta]_{sp}/C$ değerlerinin C a karşı grafiğı çizilerek, doğrunun C=0 iken y eksenini kestiğı noktaya intrinsik viskozite yada limit viskozite sayısı $[\eta]$ denir.

B.4. Halka Açılma Polimerizasyonu İle PLina-g-PCL Graft Kopolimerlerin Sentezi

Halka açılma polimerizasyonu inert ortamda argon gazı altında yapılmıştır. Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belli miktarda polimerik linoleik asit peroksit (PLina) ve ε-kaprolakton monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek atmosfere kapalı bir şekilde 110 °C da ve 24 saat'te polimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen ürün kloroform da çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Ürün vakum altında kurutuldu ve tartıldı.

B.5. Halka Açılma Polimerizasyonu İle PLinl-g-PCL Graft Kopolimerlerin Sentezi

Halka açılma polimerizasyonu inert ortamda argon gazı altında yapılmıştır. Şilenk tüpüne argon gazı ortamında kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü ilave edildi. Üzerine belli miktarda polimerik linolenik asit peroksit (PLinl) ve ε-kaprolakton monomeri eklendi. Karışım yağ banyosuna yerleştirilerek atmosfere kapalı bir şekilde 110 °C ve 24 saat'te polimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen ürün kloroform da çözülüp petrol eterinden çöktürülerek saflaştırıldı. Ürün vakum altında kurutuldu ve tartıldı.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

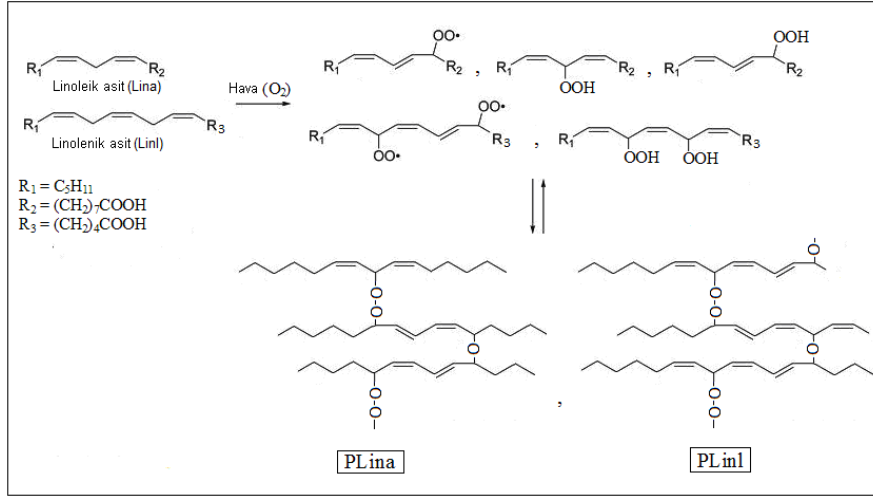
A. Yağ Asitlerinin Otooksidasyonu

Belirli miktardaki yağ asitleri havanın oksijeni ile otookside edilerek polimerik otookside yağ asitleri elde edilmiştir. Tablo 1'de linoleik asit ve linolenik asidin laboratuvar ortamında otooksidasyonu ve karakterizasyonu incelenmiştir.

Tablo 1. Linoleik asit ve linolenik asidin hava oksijeni ile güneş ışığında otooksidasyonu ve karakterizasyonu.

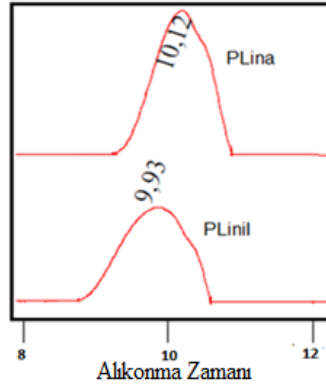
Polimerik Linoleik asit (PLina) peroksit*							
Linoleik asit (g)	Linolenik asit (g)	Oksidasyon zamanı (gün)	Verim (g)	-O-O (%wt)	Molekül Ağırlığı		PDI
					Mn (Da)	Mw (Da)	
10.01	-	90	9.95	1.10	1870	2800	1.49
-	10.08	90	10.01	1.20	2820	4790	1.69

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

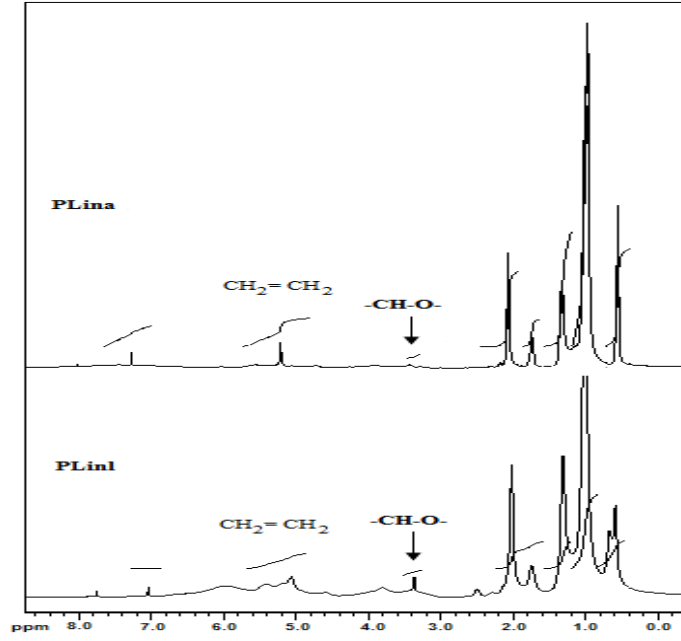


Şekil 1. Linoleik asit ve Linolenik asitin otooksidasyon şeması.

Otookside yağ asitleri; 1H NMR, GPC ve peroksijen analiziyle karakterize edildi. Tablo 1’de linoleik asidin ve linolenik asidin laboratuvar ortamında otooksidasyon şeması verilmiştir. 90 günün sonunda linoleik asidin GPC molekül ağırlığı 1870 Da (PDI:1.49) ve linolenik asidin GPC molekül ağırlığı 2820 Da (PDI:1.69) olarak bulunmuştur. Havada yağ asidinin otooksidasyonu polidoymamış yağ asidi zincirindeki iki çift bağ arasındaki bir metilen grubundan hidrojen uzaklaşması ile gerçekleşmektedir. Elde edilen ürünler kloroformdan ekstrakte edildi ve % 2 den daha az çapraz bağlı yapı içeren viskoz sıvı yapılar elde edildi. PLina ve PLinl’nin peroksijen içerikleri sırasıyla ağırlıkça %1.10 ve %1.20 bulundu. GPC diyagramı şekil 2’de verilmiştir.

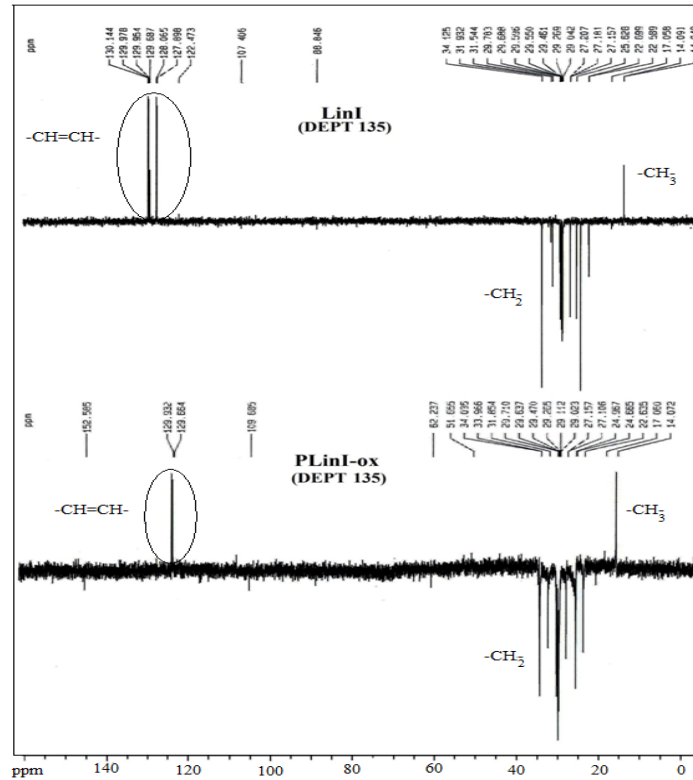


Şekil 2. Polimerik linoleik asit (PLina) ve polimerik linolenik asit’in (PLinl) GPC diyagramı.



Şekil 3. Polimerik linoleik asit (PLina) ve polimerik linolenik asit'in (PLinI) ^1H NMR spektrumları.

Otookside linoleik asit ve otookside linolenik asidin ^1H NMR sonuçları şekil 3'de görülmektedir. Otooksidasyonla oluşmuş polidoyunmuş yağ asitlerinin $-\text{CH-O}-$ oksit grupları 3.4-3.8 ppm kimyasal kayma arasında görülmektedir. Ayrıca, yağ asitlerinin vinil protonları 5.6-6.3 ppm'de, $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ gruplarına ait protonlar 2.3 ppm'de görülmektedir.



Şekil 4. Otookside olmamış linolenik asit (LinI) ve otookside polimerik linolenik asitlerin (PLinI) ^{13}C NMR dept 135 spektrumları.

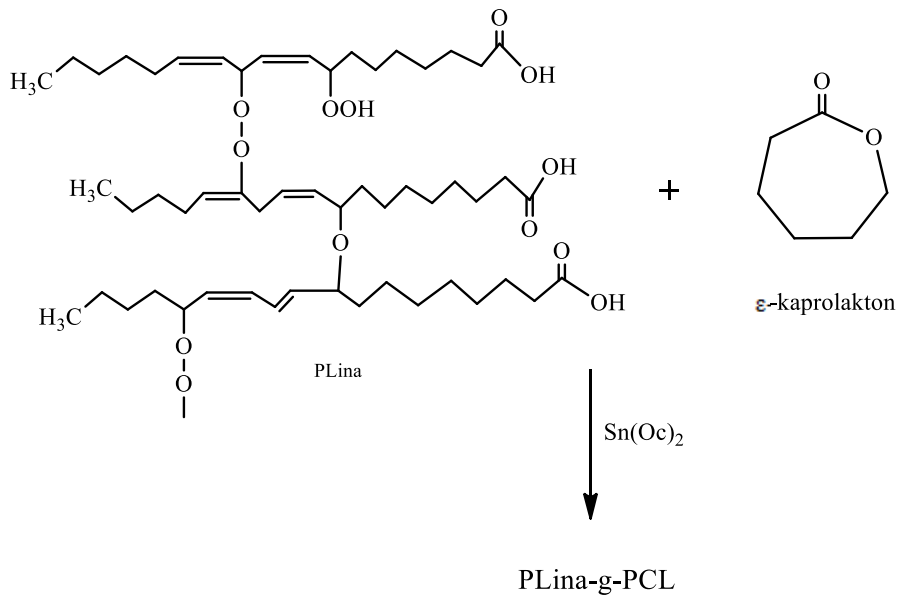
Otookside PLinl ve otookside olmamış Linl'lerin karakteristik piklerini içeren ^{13}C NMR dept 135 spektrumları şekil 4' de verilmiştir. Şekil 4'de gösterilen ^{13}C NMR dept 135 spektrumuna göre, $-\text{CH}_2$ grupların pikleri negatif bölgede, $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ grupları pozitif bölgede pik vermektedir. Otookside olmamış linoleik asitin 6 adet $-\text{CH}$ karbon atomları 130.14, 129.98, 129.95, 129.69, 128.07 ve 127.9 ppm'lerde pikler vermektedir. Otookside polimerik linolenik asitte ise sadece 2 adet karbon atomuna ait pik görülmekte olup bunlar sırasıyla 129.94 ve 129.67 ppm de bulunmaktadır. 4 adet karbon atomuna ait pikler kaybolmuştur. Böylece, $-\text{CH}$ grupları arasındaki çift bağlarda otooksidasyonun olduğunu göstermektedir.

B. PLina-g-PCL Graft Kopolimerlerin Karakterizasyonu

Tablo 2. PLina-g-PCL graft kopolimerlerin 110 °C de reaksiyon koşulları. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat) / Monomer : 1/100).

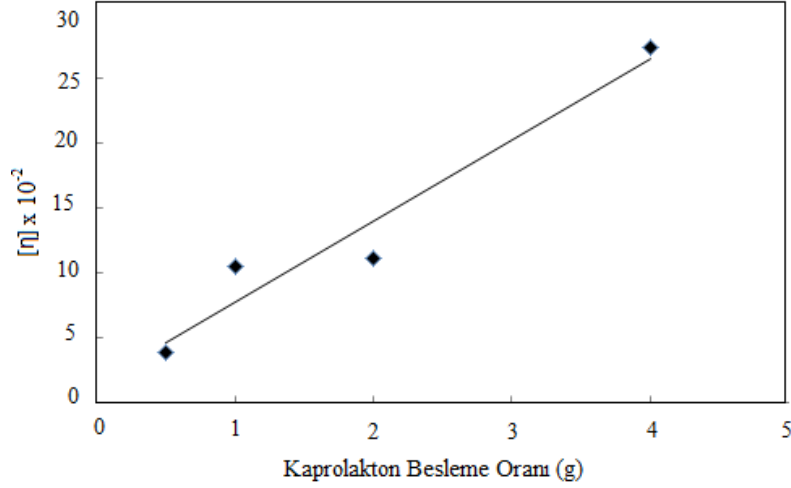
No	PLina (g)	ϵ -CL (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (wt %)	$[\eta]$ (1×10^{-2})
PCL	-	2.00	1.698	84.9	-
PLina-1	0.50	0.50	0.808	72.1	3.90
PLina-2	0.51	1.00	1.262	80.8	10.53
PLina-3	0.51	2.00	2.258	83.6	11.20
PLina-4	0.52	3.00	3.077	87.4	11.28
PLina-5	0.51	4.00	3.254	90.0	27.42

Elde edilen polimerik linoleik yağ asidi (PLina) halka açılma polimerizasyonu ile kalay (II) 2-etil hegzanoat katalizörü varlığında polimerik linoleik yağ asidinin karboksilli asit grupları ile ϵ -kaprolakton (CL) monomeri arasındaki reaksiyondan PLina-g-PCL graft kopolimerleri sentezlendi. Polimerizasyon koşulları Tablo 2' de gösterilmiştir. Şekil 5'de halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PLina-g-PCL graft kopolimerin reaksiyon şeması verilmiştir.

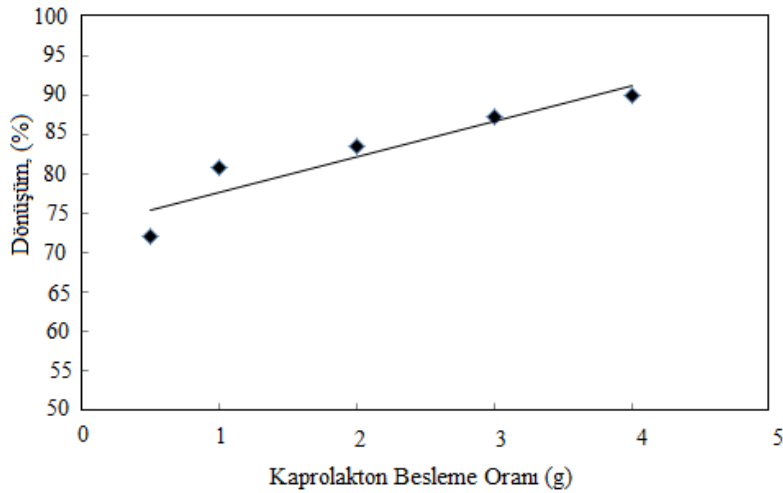


Şekil 5. Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen PLina-g-PCL graft kopolimerin reaksiyon şeması.

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Bundan faydalanarak polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı belirlenebilmektedir. PLina-1 PLina-2 PLina-3 ve PLina-4 graft kopolimerlerinin iyi çözüldüğü kloroform çözücüsü kullanılarak polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Bu graft kopolimerlerinin instristik viskozite olarak bilinen $[\eta]$ değerleri belirlenmiştir. instristik viskozite molekül ağırlığı ile doğru orantılıdır. Instristik viskozite değeri arttıkça polimerin molekül ağırlığı da artmaktadır. Tablo 2 ve Şekil 6'de PLina-g-PCL kopolimerlerin yapısındaki ϵ -kaprolakton miktarının arttıkça instristik viskozite değerlerinin arttığı ve buna bağlı olarak da molekül ağırlıklarının arttığı görülmektedir.

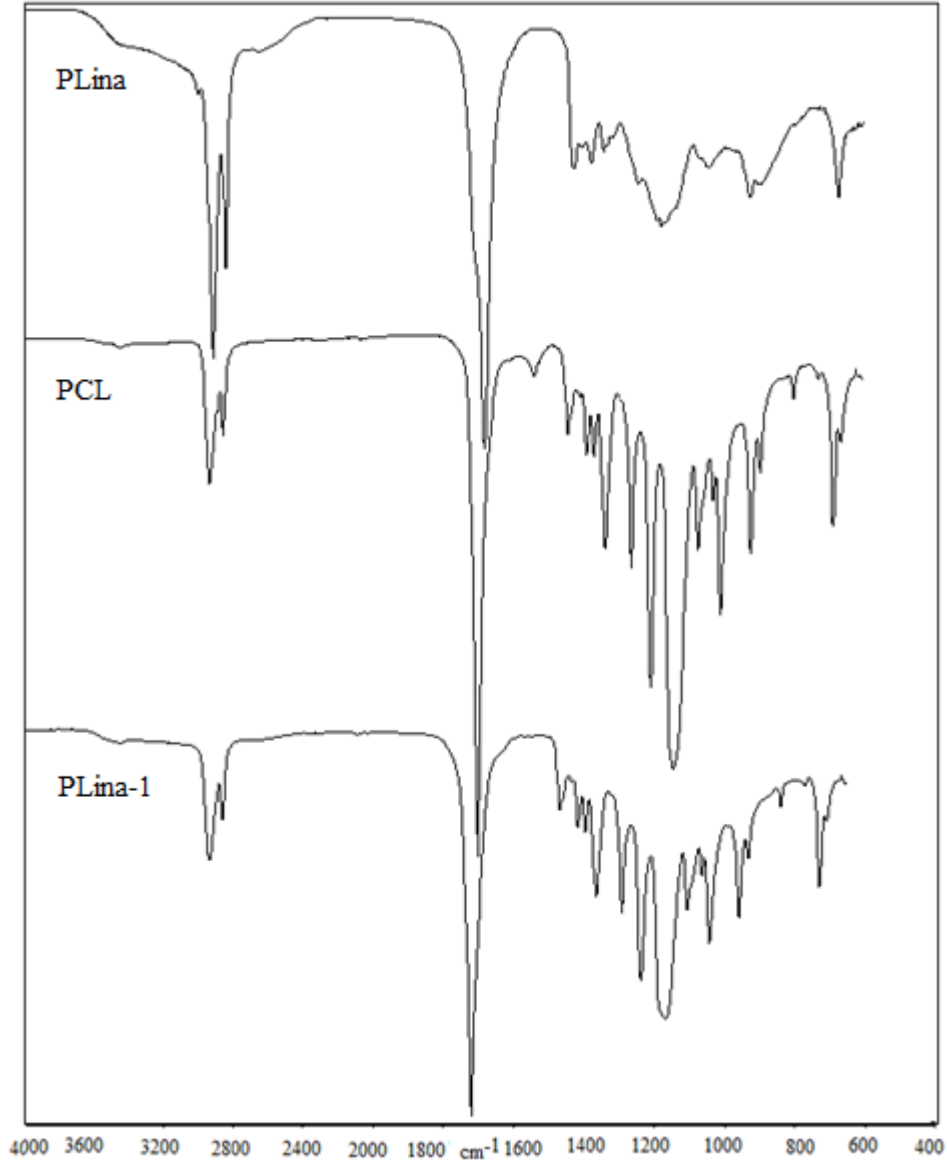


Şekil 6. PLina-g-PCL graft kopolimerlerinde ϵ -CL miktarındaki artışa bağlı olarak instristik viskozitedeki değişim grafiği.



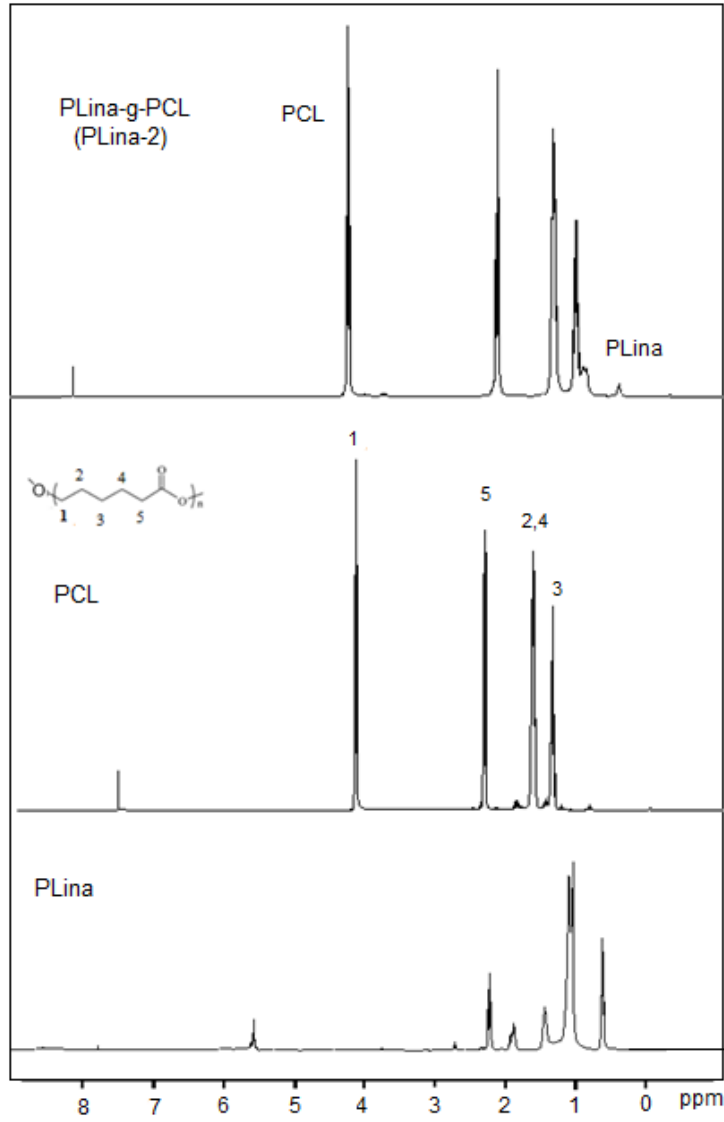
Şekil 7. PLina-g-PCL graft kopolimerinin kaprolakton besleme oranına karşı % dönüşüm grafiği.

Şekil 7'de PLina-g-PCL graft kopolimerinin kaprolakton besleme oranına karşı % dönüşüm grafiği görülmektedir. Başlangıçta eklenen ϵ -kaprolakton miktarı arttıkça PLina-g-PCL graft kopolimerin % polimer dönüşümü giderek artmaktadır. ϵ -kaprolakton oranı 0.50 g iken % 72.10 dönüşüm olurken, 4.00 g iken % 90 polimer dönüşümü elde edilmektedir.



Şekil 8. PCL, PLina ve PLina-g-PCL (PLina-1) polimerlerin FT-IR spektrumları

Şekil 8’de otookside linoleik asit, homo-PCL ve PLina-g-PCL graft kopolimerlere (PLina-1 ve PLina-2) ait FT-IR spektrumu verilmiştir. FT-IR spektrumuna göre; PCL’ ye ait ester gruplarının karbonil (C=O) piki 1750 cm^{-1} ’de ve eter grubuna ait pik 1160 cm^{-1} ’de görülmektedir. PLina’ya ait 2950 cm^{-1} de absorpsiyon bantlarına ait pik, 1720 cm^{-1} de, ester gruplarının karbonilleri ve 1180 cm^{-1} de eter gruplarına ait pikler görülmektedir.



Şekil 9. Polimerik Linoleik asit (PLina), polikaprolakton (PCL) ve PLina-g-PCL graft kopolimerin (PLina-2) ^1H NMR spektrumu.

PLina, PCL ve PLina-g-PCL (PLina-2) graft kopolimerine ait ^1H NMR spektrumları Şekil 9'da görülmektedir. Spektrum üzerinde PCL'ya ait karakteristik pik 4.0 ppm'de ve 0.9 ppm'de PLina'ya ait pik belirgin bir şekilde görülmektedir. PLina-g-PCL graft kopolimerde hem PCL'ya ait karakteristik pik 4.0 ppm'de hemde PLina'ya ait karakteristik pik 0.9 ppm'de görülmektedir.

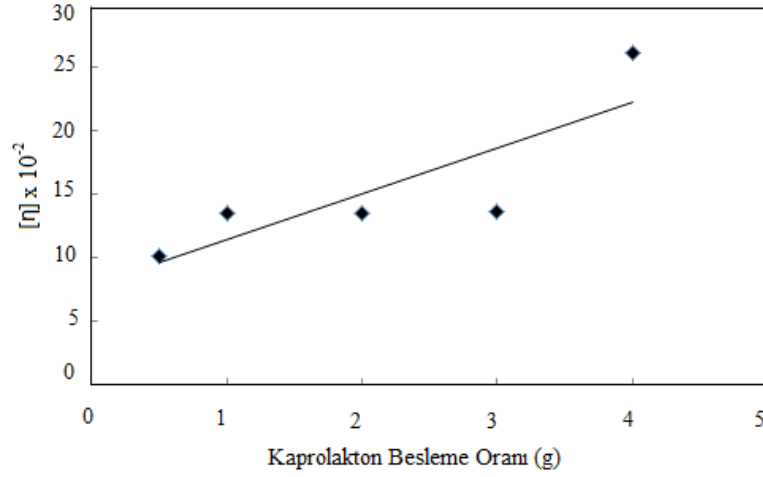
C. PLinl-g-PCL Graft Kopolimerlerin Sentezi

Elde edilen polimerik linolenik yağ asidi halka açılma polimerizasyonu ile kalay (II) 2-etil hekzanoat katalizörü varlığında polimerik linolenik yağ asidinin karboksilli asit grupları ile lakton monomeri arasındaki reaksiyondan PLinl-g-PCL graft kopolimerleri sentezlendi. Polimerizasyon koşulları Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. PLinl-g-PCL graft kopolimerlerin 24 saatte 110 °C de reaksiyon koşulları. Katalizör (Kalay(II)-etil hegzanoat)/ Monomer : 1/100).

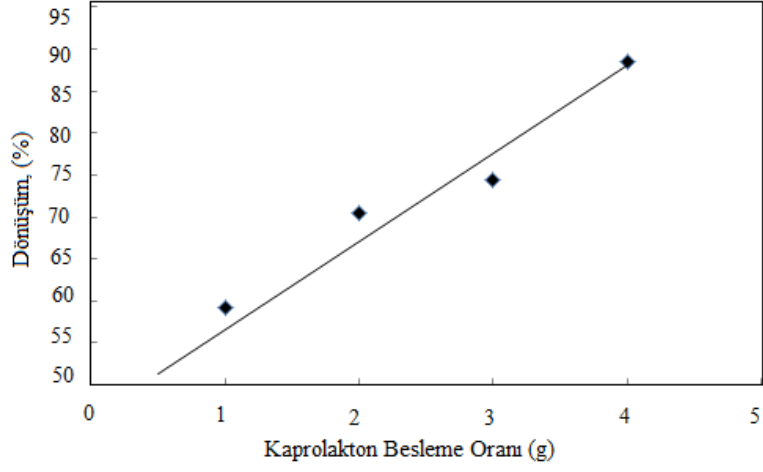
No	PLinl (g)	ϵ -CL (g)	Dönüşüm (wt %)	$[\eta]$ (1×10^{-2})
PLinl-1	0.50	0.50	48.0	10.17
PLinl-2	0.51	1.00	59.3	13.58
PLinl-3	0.51	2.00	70.4	13.58
PLinl-4	0.51	3.00	74.5	13.70
PLinl-5	0.50	4.00	88.5	26.14

Şekil 10’da PLinl-g-PCL kopolimerlerin yapısındaki ϵ -kaprolakton miktarı arttıkça intristik viskozite değerinin arttığı ve buna bağlı olarak da molekül ağırlıklarının da arttığı görülmektedir.

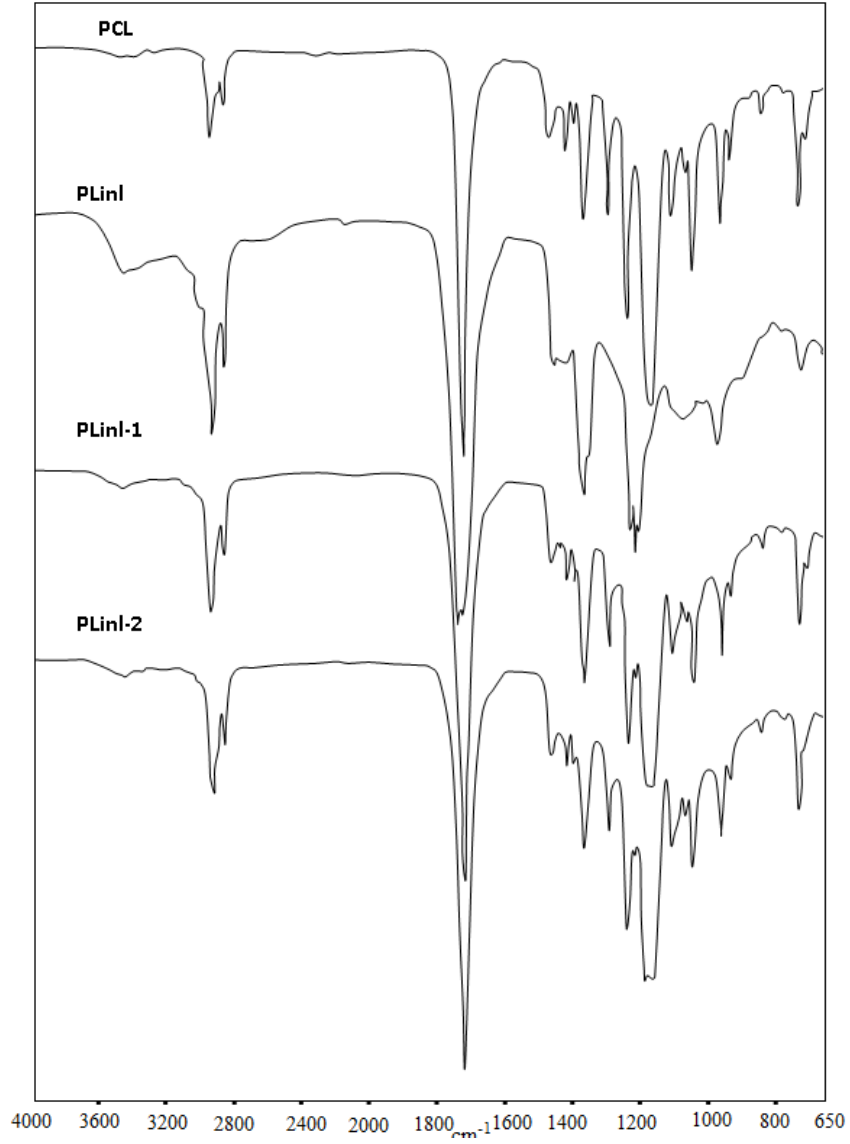


Şekil 10. PLinl-g-PCL graft kopolimerlerinde ϵ -CL miktarındaki artışa bağlı olarak intristik viskozitedeki değişim grafiği.

Şekil 11’de PLinl-g-PCL graft kopolimerinin ϵ -kaprolakton besleme oranına karşı % dönüşüm grafiği verilmiştir. Başlangıçta eklenen ϵ -kaprolakton miktarı arttıkça PLinl-g-PCL graft kopolimerin % polimer dönüşümü giderek artmaktadır. ϵ -kaprolakton besleme oranı 0.50 g iken dönüşüm % 48 olurken, besleme oranı 4.00 g iken polimer dönüşümü % 88.50 olmaktadır.

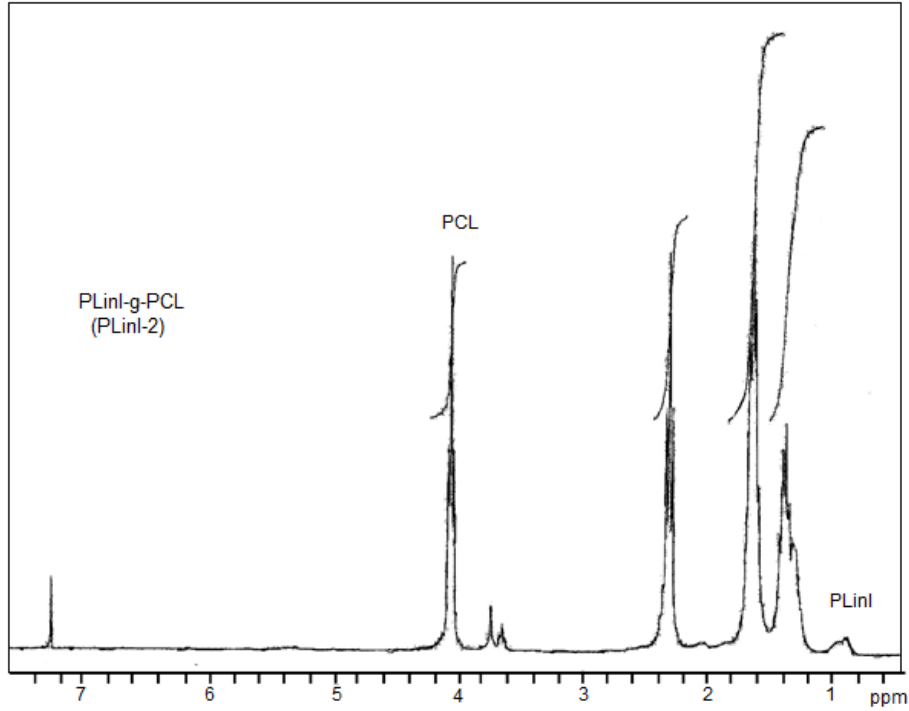


Şekil 11. PLinl-g-PCL grafit kopolimerinin kaprolakton besleme oranına karşı % dönüşüm grafiği.



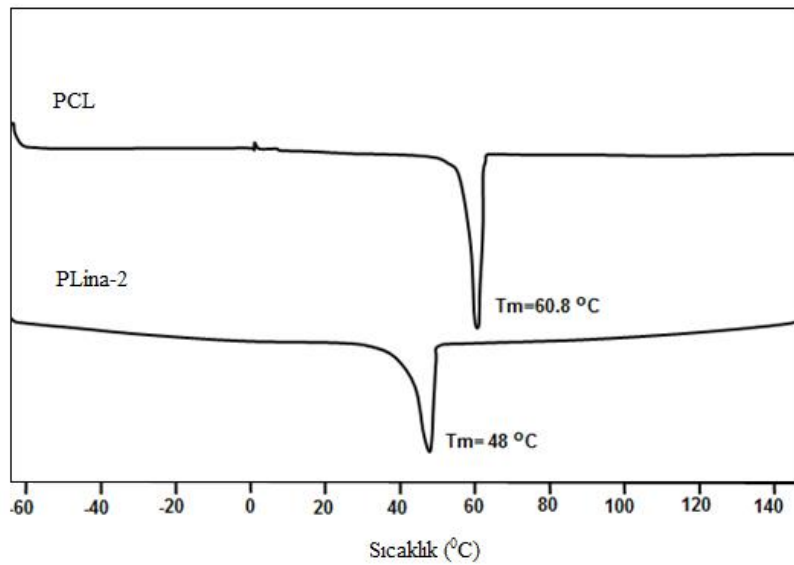
Şekil 12. PCL, PLinl, PLinl-1, PLinl-2 polimerlerin FT-IR spektrumları.

Şekil 12’de PLinl, PCL ve PLinl-g-PCL graft kopolimere (PLinl-1 ve PLinl-2) ait FT-IR spektrumları verilmiştir. FT-IR spektrumuna göre; PCL’ ye ait ester gruplarının karbonil ($-C=O$) piki 1750 cm^{-1} ’de ve eter grubuna ait pik 1160 cm^{-1} de görülmektedir. PLinl’ya ait 2950 cm^{-1} de absorpsiyon bantlarına ait pik, 1720 cm^{-1} de ester gruplarının karbonilleri ve 1180 cm^{-1} de eter gruplarına ait pikler görülmektedir.



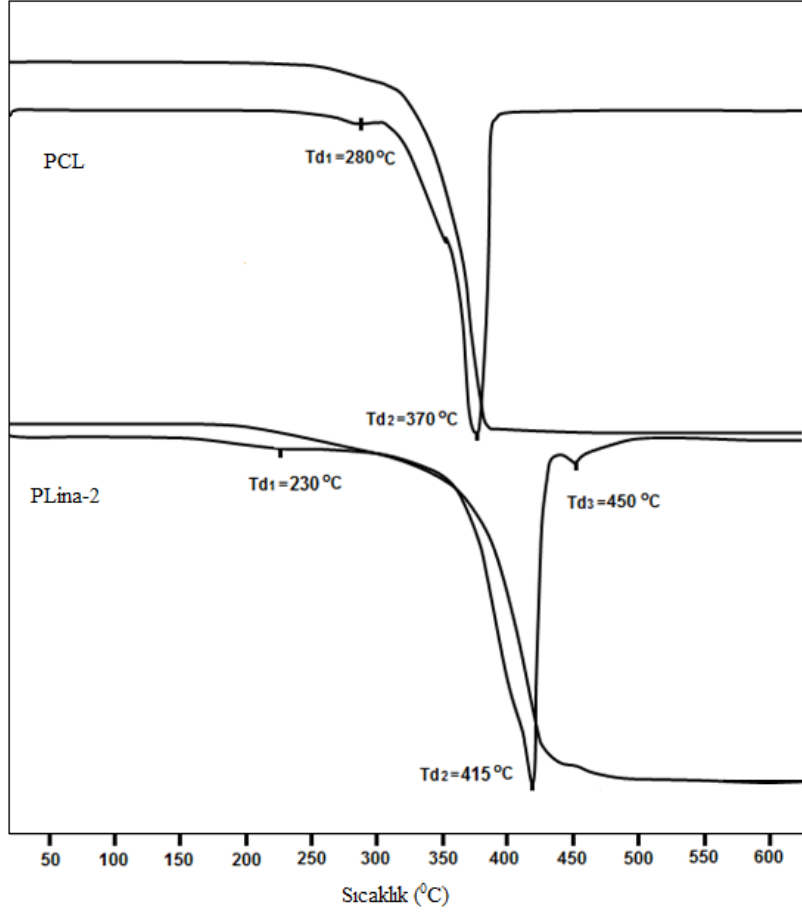
Şekil 13. PLinl-g-PCL graft kopolimerin (PLinl-2) ^1H NMR spektrumu.

Şekil 13’de PLinl-2 graft kopolimerin ^1H NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum üzerinde 0.8 ppm de PLinl’ya ait $-CH_3$ piki; 3.9 ppm de PCL’ye ait pikler görülmektedir.



Şekil 14. PCL, PLina-2 graft kopolimerlerin DSC diyagramları.

Şekil 14’de PCL ve PLina-2’nin DSC diyagramları görülmektedir. Homo polikaprolakton (PCL) 60.8°C’de Tm göstermektedir. PLina-2 graft kopolimeri 48 °C’de Tm vermektedir. PLina-2 graft kopolimer içinde bulunan PLina’nın PCL’nin Tm’sini düşürdüğü görülmektedir.



Şekil 15. PCL, PLina-2 graft kopolimerlerin TGA diyagramları.

Şekil 15’de PCL ve PLina-2 graft kopolimerlerin TGA diyagramları verilmiştir. Homo polikaprolakton da iki bozunma sıcaklığı görülmektedir. Td₁=280 °C ve Td₂=370 °C’dir. PLina-2 ‘de ise üç farklı bozunma sıcaklığı görülüyor. Bunlar Td₁=230 °C, Td₂=415 °C ve Td₃=450 °C’dir.

IV. SONUÇ

Linoleik asit ve linolenik asit havanın oksijeni ile otooksidasyona uğratarak polimerik linoleik yağ asidi (PLina) ve polimerik linolenik yağ asidi (PLinl) elde edilmiştir. Otookside yağ asitleri; ¹H NMR, GPC ve peroksijen analiziyle karakterize edilmiştir. PLina ve PLinl’nin peroksijen içerikleri sırasıyla ağırlıkça % 1.10 ve % 1.20 bulunmuştur. 90 gün otooksidasyona uğratılan linoleik asidin GPC molekül ağırlığı 1870 Da (PDI:1.49) ve linolenik asidin GPC molekül ağırlığı 2820 Da (PDI:1.69) olarak bulunmuştur. Otookside linoleik asit ve otookside linolenik asitin Polimerik linoleik asit ve polimerik linolenik asit farklı oranlarda ε-kaprolakton monomeri ile halka açılma polimerizasyonuna uğratarak Poli(linoleik asit)-g-poli(ε-kaprolakton) ve Poli(linolenik asit)-g-poli(ε-kaprolakton) graft kopolimerler elde edildi. Poli(linoleik asit)-g-poli(ε-kaprolakton) ve Poli(linolenik asit)-g-poli(ε-

kaprolakton) graft kopolimerlerin instristik viskozite değerleri belirlendi. Plina-g-PCL graft kopolimerinin ve homo-polikaprolaktonun DCS ve TGA analizleri yapıldı.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2015.05.03.381, Proje No: 2016.07.06.487, Proje No: 2016.05.03.468).

V. KAYNAKLAR

- [1] J. J. Bozell, “Feedstocks for the Future Biorefinery Production of Chemicals from Renewable Carbon”, *Clean Soil, Air, Water*, vol. 36, no. 8, pp. 641-647, 2008.
- [2] C. K. Williams and M. A. Hillmyer, “Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews”, *Polym. Rev.* vol. 48, no. 1, pp. 1–10, 2008.
- [3] M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, “10 Years after Rio-Concepts on the Contribution of Chemistry to a Sustainable Development”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 3, pp. 414–436, 2002.
- [4] G.W. Huber, S. Iborra and A. Corma, “Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering”, *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
- [5] M. N. Belgacem and A. Gandini, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, Amsterdam, pp. 39–66, 2008.
- [6] A. Demirbas, “New Biorenewable Fuels from Vegetable Oils”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Util. Environ. Eff.*, vol. 32 no. 7, pp. 628–636, 2010.
- [7] J. Hong, Q Wang and Z. Fan, “Synthesis of multiblock polymer containing narrow polydispersity blocks”, *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27 no. 1, pp. 57-62, 2006.
- [8] B. Hazer, “Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers”, *Biopolymers*, vol. 10, no. 6, pp. 181-208, 2003.
- [9] C. Cheng, E. Khoshdel and K. L. Wooley, “One-pot tandem synthesis of a core–Shell brush copolymer from small molecule reactants by ring-opening metathesis and reversible addition-fragmentation chain transfer (co)polymerizations”, *Macromolecules*, vol. 40, no. 7, 2289-2292, 2007.
- [10] B. Çakmaklı, B. Hazer, I. O. Tekin, Ş. Açıkğöz and M. Can, “Polymeric linoleic acid polyolefin conjugates: Cell adhesion and biocompatibility”, *J Am Oil Chem. Soc.*, vol. 84, no. 1, pp. 73-81, 2007.
- [11] A. Allı, and B. Hazer, “Synthesis and Characterization of Poly (N-isopropyl acryl amide)-g-Poly(Linoleic Acid) / Poly(Linolenic Acid) Graft Copolymers”, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, vol. 88, no. 2, pp. 255–263, 2011.

- [12] H. Çulcu, M. Gökçen, A. Allı and S. Allı, “Current-voltage characteristics of Au/PLiMMA/n-Si diode under ultraviolet irradiation”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 103, pp. 197–200, 2017.
- [13] H. Çulcu, A. Allı, S. Allı and M. Gökçen, “Synthesis and characterization of poly (linoleic acid)-g-poly (methyl methacrylate) graft copolymer with applying in Au/PLiMMA/n-Si diode”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 31, pp. 639–643, 2015.
- [14] M. Yasan, M. Gökçen, A. Allı and S. Allı, “Electrical characterization of Au/poly (linoleic acid)-g-poly(methyl methacrylate) (PLiMMA)/n-Si diode in dark and under illumination”, *Current Applied Physics*, vol. 15, no. 1, pp. 14-17, 2015.
- [15] M. Galia, L.M. de Espinosa, J. C.Ronda,G. Lligadas and V. Cadiz,“Vegetable oil-based thermosetting polymers”, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 112, no. 1, pp. 87–96, 2010.
- [16] F. K. Li and R. C. Larock, “Synthesis, Structure and Properties of New Tung oil-styrene-divinylbenzene copolymers prepared by thermal polymerization”, *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 4, pp. 1018–1025, 2003.
- [17] F. Li and R. C. Larock, “Synthesis, Properties and Potential Applications of Novel Thermosetting Biopolymers from Soybean and Other Natural Oils”, in *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, ed. A. K. Mohanty, M. Misra and L. T. Drzal, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 727–750, 2005.
- [18] S. N. Khot, J. J. Lascalea and et.all, “Development and application of triglyceridebased polymers and composites” *J. Appl. Polym. Sci.*, 82,703–723, 2001. A. Rybak P. A. Fokou, and M. A. R. Meier, “Metathesis as a versatile tool in oleochemistry”, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 110, no. 9, pp. 797–804, 2008.
- [19] P. H. Henna and R. C. Larock. “Rubbery thermosets by ring-opening metathesis polymerization of a functionalized castor oil and cyclooctene”, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, no. 12, pp. 1201–1209, 2007.
- [20] B. Hazer, “Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers”, *Biopolymers*, vol. 10, no. 6, pp. 181-208, 2003.
- [21] B. Hazer, R. W. Lenz, Ç. Çakmaklı, M. Borcaklı and H. Koçer, “Preparation of poly(ethylene glycol) grafted poly(3-hydroxylalkanoate)s”, *Macromol.Chem.Phys.*, vol. 200, no. 8, pp. 1903-1907, 1999.
- [22] B. Hazer, S. İ. Demirel, M. Borcakli, M. S. Eroglu, M. Cakmak and B. Erman “Free radical crosslinking of unsaturated bacterial polyester obtained from soybean oily acids”, *Polymer Bulletin*, vol. 46, no. 5, pp. 389-394, 2001.
- [23] J. O. Iroh “Poly-ε-caprolactone”, *Polymer Data Handbook*, Mark J E (ed.) Oxford University Press, USA, 361-362, 1999.

[24] V. Guarino, F. Causa, P. Taddei, M. Foggia, G. Ciapetti, D. Martini, C. Fagnano, N. Baldini and L. Ambrosio “Polylactic acid fibre-reinforced polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering”, *Biomaterials*, vol. 29, no. 27, pp. 3662–3670, 2008.