İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RAFT YÖNTEMİ İLE STİRENLENMİŞ YAĞ ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazlı ÇAĞLAR

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RAFT YÖNTEMİ İLE STİRENLENMİŞ YAĞ ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Nazlı ÇAĞLAR
(506091048)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Melek Tüter (İTÜ)
Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ (İÜ)

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca tüm imkanları sağlayan; bilgi, deneyim ve sonsuz sabrı ile kılavuz olan sayın hocam Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımızda maddi olanak sağlayan BAP birimine, katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarıma içten ve fedakarca yaptıkları desteklerden dolayı çok sevdiğim ve saydığım Dr. Neslihan ALEMDAR, Ar. Gör. Pelin YAZGAN, Ar. Gör. Çiğdem TAŞDELEN-YÜCEDAĞ ve Uzm. Işık YAVUZ'a çok teşekkür ederim.

Attığım her adımda olduğu gibi çalışmalarım esnasında da destekleriyle beni yalnız bırakmayan sevgili ailem Gülseren ÇAĞLAR ve Yusuf ÇAĞLAR'a çok teşekkür ederim.

Haziran 2011

Nazlı Çağlar

(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **i**
İÇİNDEKİLER ..... **iii**
KISALTMALAR ..... **v**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
ÖZET ..... **xi**
SUMMARY ..... **xiii**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. TEORİK BÖLÜM **3**
2.1 Yağlar 3
2.1.1 Yağların yapısı 3
2.1.1.1 Yağ asitlerinin özellikleri 7
2.1.2 Ticari öneme sahip yağlar 8
2.1.3 Yağların sınıflandırılması 8
2.2 Alkid Reçineleri 9
2.2.1 Ana reaksiyonlar ve reçine yapısı 10
2.2.2 Alkid reçinelerin sınıflandırılması 10
2.2.3 Modifiye alkid reçineler 11
2.3 İzosiyanatlar 11
2.4 Kontrollü / Yaşayan Radikal Polimerizasyonu 12
2.4.1 Raft polimerizasyonu 15
2.4.2 Raft ajanları 16
2.4.3 Raft polimerizasyon reaksiyonları 17
2.5 Vinil Monomerler 18
2.5.1 Stiren 19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **21**
3.1 Kullanılan Kimyasallar 21
3.2 Karakterizasyon 21
3.3 Stirenlenmiş Yağ Üretiminde Geliştirilen Yeni Yöntem 21
3.4 Stirenlenmiş Yağ Üretiminde Ara Ürünlerin Elde Edilmesi 25
3.4.1 Kısmi gliserid eldesi 25
3.4.2 PS-DDAA ve PS-BDAA'nın üretimi 25
3.5 KG-STDI'in PS-DDAA ve PS-BDAA ile Reaksiyonu ile Stirenlenmiş Yağ Eldesi 26
3.6 Ürünlerin Film Özelliklerinin İncelenmesi 27
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME **29**
4.1 Kısmi Gliserid Eldesi 29
4.2 Raft Ajanlarının Sentezi 29
4.3 PS-DDAA ve PS-BDAA Eldesi 29
4.3.1 KG-STDI ürününün PS-DDAA ve PS-BDAA ile reaksiyonu 33

4.3.2 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ve 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürünlerin film özelliklerinin incelenmesi 42
5. VARGILAR VE ÖNERİLER 45
KAYNAKLAR..... 47
ÖZGEÇMİŞ..... 51

KISALTMALAR

KG	**:** Kismi Gliserid
RAFT	**:** Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization)
PS	**:** Polistiren
TDI	**:** 2,4- Toluen diizosiyanat
GPC	**:** Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography)
FT-IR	**:** Fourier Transform Infrared
^{1}H – NMR	**:** Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
DSC	**:** Differential Scanning Calorimetry
TGA	**:** Thermal Gravimetric Analysis
PDI	**:** Polidispersite
ABS	**:** Akrilonitril-bütadien-stiren terpolimeri
SAN	**:** Stiren akrilonitril

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çeşitli bitkisel yağların % yağ asit kompozisyonları..... 6
Çizelge 2.2 : Dünyada en fazla üretimi yapılan yağ bitkileri ve yağ içerikleri 8
Çizelge 2.3 : İyot sayısına göre yağların sınıflandırılması 9
Çizelge 2.4 : Alkid reçinelerin yağ uzunluklarına göre sınıflandırılması.....11
Çizelge 4.1 : Farklı reaksiyon süreleriyle üretilen PS-BDAA ürünlerinin molekül ağırlıkları 32
Çizelge 4.2 : Farklı reaksiyon süreleriyle üretilen PS-BDAA ürünlerinin özellikleri 34
Çizelge 4.3 : BDAA miktarının film özelliklerine etkisi.....35
Çizelge 4.4 : Yapıdaki PS-DDAA oranının stirenlenmiş yağ ürününün film özelliklerine etkisi 37
Çizelge 4.5 : Yapıdaki PS-BDAA oranının stirenlenmiş yağ ürününün film özelliklerine etkisi 37
Çizelge 4.6 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ve 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürünlerinin film özellikleri 43

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Yağ oluşumunun genel reaksiyonu 3
Şekil 2.2 : Gliserol, mono-, di- ve trigliseridin yapısı..... 4
Şekil 2.3 : Alkid reçinelerin ana bileşenlerinin sembolik gösterimi 10
Şekil 2.4 : Alkid reçine molekülünün şematik gösterimi 10
Şekil 2.5 : Kaplama reçinelerinde kullanılan tipik diizosiyanatlar 12
Şekil 2.6 : Tersinir deaktivizasyon ile tek moleküllü aktivasyon mekanizması.....14
Şekil 2.7 : Tersinir atom veya grup transfer yöntemi ile deaktivasyon mekanizması 14
Şekil 2.8 : Tersinir zincir transfer yöntemi ile eşzamanlı gerçekleşen deaktivasyon aktivasyon mekanizması 14
Şekil 2.9 : RAFT ajanının poli-RAFT ajanına dönüşümü.....16
Şekil 2.10 : Çoğalan radikal ve faal olmayan poli RAFT ajanı arasında simetrik eşitlik.....16
Şekil 2.11 : Tiokarboniltio RAFT ajanının genel yapısı 17
Şekil 2.12 : Tiokarboniltio RAFT ajanı çeşitleri 17
Şekil 2.13 : RAFT mekanizmasının adımları 18
Şekil 2.14 : Vinil monomerlerin RAFT polimerizasyon mekanizması.....19
Şekil 2.15 : Stiren polimerizasyonu 19
Şekil 3.1 : DDAA ve BDAA'nın polimerizasyon reaksiyonları 22
Şekil 3.2 : KG-STDI eldesi.....22
Şekil 3.3 : KG-STDI'ın PS-DDAA ile stirenlenmesi 23
Şekil 3.4 : KG-STDI'nın PS-BDAA ile stirenlenmesi.....24
Şekil 3.5 : Kısmi Gliserid Eldesi.....25
Şekil 3.6 : S-1-Dodesil-S'-(α,α'-dimetil-α"-asetik asit)-tritiokarbonat sentezi.....26
Şekil 3.7 : S-S'-Bis(α,α'-dimetil-α"-asetik asit)-tritiokarbonat sentezi 26
Şekil 4.1 : 1.5 saatlik polimerizasyon ile elde edilen PS-DDAA ve PS-BDAA'nın GPC Kromatogramları.....30
Şekil 4.2 : PS-DDAA ve PS-BDAA'nın FT-IR Spektrumu.....30
Şekil 4.3 : PS-DDAA'nın ^{1}H NMR spektrası.....31
Şekil 4.4 : PS-BDAA'nın ^{1}H NMR spektrası.....32
Şekil 4.5 : KG-STDI'ın 5419 g/mol molekül ağırlığındaki PS-BDAA ile stirenlenmiş ürününün FT-IR spektrumu.....33
Şekil 4.6 : 1/0.02:Stiren/BDAA mol oranı ile elde edilen polistirenin GPC Kromatogramı 35
Şekil 4.7 : 90OH(E)TDI(0.5E)PS-BDAA kodlu ürünün FT-IR Spektrumu 36
Şekil 4.8 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ürününün FT-IR Spektrumu.....38
Şekil 4.9 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürününün FT-IR Spektrumu 38
Şekil 4.10 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ve 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürünlerinin GPC Kromatogramı.....39

Şekil 4.11 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ürününün ^{1}H NMR Spektrası.....40
Şekil 4.12 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürününün ^{1}H NMR Spektrası.....40
Şekil 4.13 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ürününün TGA eğrisi 41
Şekil 4.14 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürününün TGA eğrisi.....41

RAFT YÖNTEMİ İLE STİRENLENMİŞ YAĞ ÜRETİMİ

ÖZET

Yağların modifikasyonu, organik kaplama malzemelerinin film özelliklerini iyileştirmek amacıyla sıklıkla uygulanan bir prosestir. En önemli modifiye yağlardan biri de stirenlenmiş yağlardır. Fakat klasik yöntemle elde edilen stirenlenmiş yağlar, homopolistiren oluşumu nedeniyle istenilen film özelliklerine sahip olamamaktadır. Homopolimerizasyonun önlenmesi için bugüne kadar çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon tekniklerinden biri olan tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization-RAFT) yöntemi ile homopolimerizasyon önlenebilmekte, polimer yapısının kontrolü ve dar molekül dağılımlı polimerlerin eldesi sağlanabilmektedir. Bu metod ile polimerlerin zincir molekül ağırlıkları ve molekül dağılımları önceden tahmin edilebilmektedir.

Yapılan bu çalışmada, öncelikle S-1-Dodesil-S'-(α,α'-dimetil-α"-asetik asit)-tritiokarbonat ve S-S'-Bis(α,α'-dimetil-α"-asetik asit)-tritiokarbonat RAFT ajanları literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Bu RAFT ajanları varlığında bir ve iki karboksil fonksiyonlu polistiren elde edilmiştir. Polimerizasyonda optimum değerler 1/0.01:Stiren/RAFT ajanı oranı kullanılarak 1.5 saat sürdürülen reaksiyon ile elde edilmiştir. Ayçiçek yağından elde ettiğimiz kısmi gliserid 2,4 toluen diizosiyanat ile reaksiyona sokularak katılma ürünü elde edilmiştir. Elde edilen karboksil fonksiyonlu polistiren örnekleri, katılma ürününe eklenerek stirenlenmiş yağ elde edilmiştir. Elde edilen polimer ve stirenlenmiş yağ ürünlerinin moleküler ağırlık ve polidispersiteleri GPC analizi ile gözlenmiştir. FT-IR ve ^{1}H NMR analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Termal dayanımlarının ölçülmesi için TGA analizi yapılmıştır. Ürünlerin film özellikleri uygun standartlara göre incelenmiştir.

Elde edilen polimer ve stirenlenmiş yağ örneklerinin düşük polidispersiteye (<1.5) sahip oldukları gözlenmiştir. Stirenle modifiye edilmiş yağın kısa sürede kuruyan; alkali, asit ve suya dayanıklı filmler verdikleri görülmüştür. Yapıdaki yağ oranının artması filmlerin yapışma ve esneklik özellikleri iyileştirmiştir. En iyi filmler ortamda %10 hidroksil grubu serbest bırakılarak 1/0.5/0.11:kısmi gliserid/TDI/polistiren(bir karboksil fonksiyonlu) ve 1/0.48/0.06:kısmi gliserid/TDI/polistiren(iki karboksil fonksiyonlu) mol oranı kullanılarak elde edilen stirenlenmiş yağlarda gözlenmiştir.

STYRENATED OIL PRODUCTION BY RAFT METHOD

SUMMARY

The modification of oils is the process which is frequently applied to improve the film properties of organic coating materials. One of the important modified oils is the styrenated oils. However, styrenated oils which produced by classical method don't show good film properties because of homopolystyrene formation. On the purpose of preventing the homopolymerization, various methods have been developed until now.

Homopolymerization can be stopped, polymer structure can be controlled and polymers with narrow polydispersities can be obtained by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT) method which is one of the controlled/living free radical polymerization techniques. Chain molecule weights and polydispersities of polymers could be presupposed by means of this method.

At this study, firstly, S-1-Dodecyl-S'-(α,α'-dimethyl-α"-acetic acid)-trithiocarbonate ve S-S'-Bis(α,α'-dimethyl-α"-acetic acid)-trithiocarbonate RAFT agents were synthesized according to literature. Mono and dicarboxyl functionalized polystyrene was derived by using this RAFT agents. Optimum values of polymerization were obtained after the reaction with 0.1/0.01:Styrene/RAFT agent ratio for 1.5 hour. Addition product was gained by the reaction of partial glyceride produced from sunflower oil and 2,4 toluene diisocyanate. Styrenated oil was derived by combining the carboxyl functionalized polystyrene to the addition product. Molecular weight and polydispersities of the polymers and styrenated oil samples were viewed by GPC analysis. FT-IR and ^{1}H NMR were used for structured lighting. Thermal resistances were observed by TGA analysis. Film properties of the products were searched according to related standarts.

It is viewed that obtained polymers and styrenated oil samples have low polydispersities (<1.5). Styrene modified oils gave good films which were short time-dried; resistant to alkaline, acid and water. Increasing oil ratio in the structure improved the adhesion and flexibility of the films. The best films were seen at the samples which were produced with 1/0.5/0.11:partial glyceride/TDI/polystyrene (mono carboxyl functionalized) and 1/0.48/0.06:partial glyceride/TDI/polystyrene(di carboxyl functionalized) by releasing %10 free hydroxyl group in the medium.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bitkisel yağlar, toksik olmayan, doğa dostu, kolayca biyobozunabilen malzemelerdir [1]. Bu özelliklerinden dolayı organik kaplama malzemelerinde olduğu kadar sabun, deterjan, vakslar gibi endüstriyel mamullerin üretiminde de tercih edilmektedir. Bitkisel yağların başlıca içeriğini trigliseritler oluşturmaktadır [2]. Yerfıstığı yağı, hindistan cevizi yağı, soya fasülyesi yağı, ayçiçek yağı, susam yağı, keten tohumu yağı ticari ürünlerde geniş ölçüde kullanılan bazı önemli bitkisel yağlardır [3]. Fakat, çeşitli sıcaklık, basınç, kayma gerilimi, metal yüzey ve ortam koşulları altında gösterdiği düşük termo-oksidasyon kararlılığı, düşük sıcaklık davranışı ve diğer bozunma prosesleri nedeniyle bitkisel yağların doğal haliyle kullanımı endüstriyel akışkanlar olarak sınırlandırılmıştır [1].

Trigliserid yağlar organik kaplama malzemelerinde kullanıldıkları zaman, film özelliklerini geliştirmek amacıyla stiren ile modifikasyon prosesleri yaygın şekilde uygulanmaktadır [4-10]. Fakat klasik stirenleme ile üretilen ürünlerin film özellikleri homopolimer oluşumu nedeniyle istenilen düzeyde olmamaktadır. Homopolimerizasyonu en aza indirmek ve polimer yapısının kontrolünü sağlamak için laboratuvarlarımızda birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [11-15]. Bu çalışmalardaki metod, vinil gruplarını yağın yapısına sokmak veya büyük oranda yağ içeren makrobaşlatıcı üretip makromonomer eldesini sağlamak olmuştur. Önceki çalışmalarda, termal olarak kararsız azo grupları bulunan makrobaşlatıcı üretmek için kısmi gliserid karışımı ve 4,4'-azobis-4-siyanopentanoil klorit (ACPC) reaksiyona sokulmuştur. Stirenin polimerizasyonu, bu makrobaşlatıcı kullanılarak 2,2',6,6'-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) ile gerçekleştirilmiştir. Üründe kontrollü yapı ve düşük polidispersite belirlenmiş ve yağ bazlı vinil makromonomer ile reaksiyona sokulduktan sonra iyi film özellikleri saptanmıştır [11].

Diğer bir çalışmada, makrobaşlatıcı, keten tohumu yağının yapısında hidroperoksit grupları oluşturularak elde edilmiştir. Bu makrobaşlatıcı kullanılarak tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization - RAFT) metodu ile stirenleme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. RAFT ajanı olarak fenasil morfolin ditiokarbamatın (PMDC) kullanıldığı bu proseste, üründe iyi film özellikleri ve dar polidispersite gözlenmiştir. Ayrıca, RAFT tekniği ile iyi kontrol sağlanabildiği kanıtlanmıştır [13].

RAFT metodu, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon metodlarından biridir ve büyük polimerlerin moleküler yapılarının kontrolü için güçlü bir araçtır. Polar gruplara yüksek toleransı ve çok yönlülüğü ile özellikle fonksiyonel polimerler için avantajlara sahiptir. Bunun yanında, bu metod kullanıldığında zincirlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri önceden tahmin edilebilmektedir [16].

RAFT metodu kullanılarak stirenlenmiş yağ elde edilen bu çalışmada ;

- Ayçiçek yağından kısmi gliserid karışımının elde edilmesi,
- Bir ve iki karboksil fonksiyonlu RAFT ajanı sentezi,
- RAFT ajanı varlığında RAFT metodu kullanılarak bir ve iki karboksil fonksiyonlu polistiren eldesi,
- Kısmi gliserid karışımının elde edilen karboksil fonksiyonlu polistirenler ile reaksiyona sokularak yağın stirenlenmesi amaçlanmıştır.

Böylece, RAFT yöntemi kullanılarak önceden tahmin edilebilir molekül ağırlığına ve düşük polidispersiteye sahip stirenlenmiş yağ örnekleri elde edilecektir. Ayrıca polimerin uygun molekül ağırlığının, RAFT ajanı oranının ve polimer/yağ oranı etkisinin araştırılması ile daha iyi film özelliklerine sahip ürün eldesi hedeflenmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

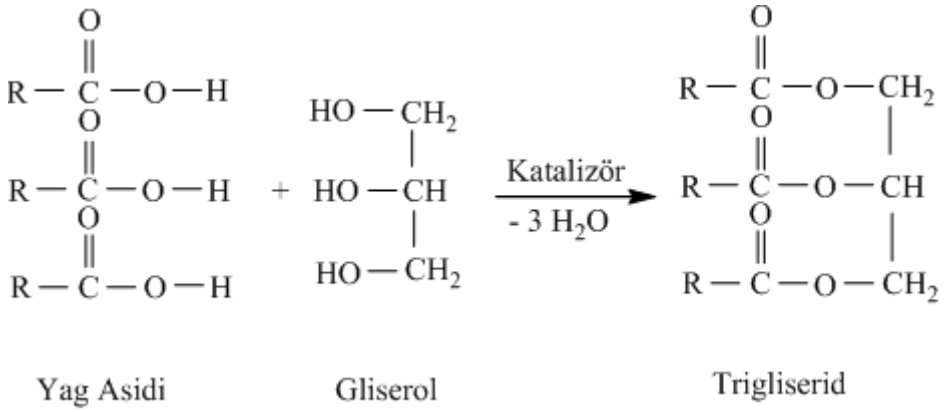
2.1 Yağlar

Yağlar, bitkisel ve hayvansal kaynaklı olup suda çözünmemekte ama etil eter, kloroform, hekzan gibi birçok organik çözücüde çözünmektedirler. Sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Yağların bazıları oda sıcaklığında katı halde(fats); bazıları ise sıvı halde(oils) bulunur. Bu durum sadece fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır [17].

Yağların başlıca içeriği trigliserid yağlardır. Yağlarda trigliseridler dışında % 0.5-2 oranında değişen miktarlarda mono-digliseridler, fosfaditler, serebrositler, steroller, yağ asitleri, yağda eriyen vitaminler (A, D, E ve K), renk ve koku maddeleri bulunmaktadır. Tüm bu gruba kimyada "lipit" denilmektedir [17].

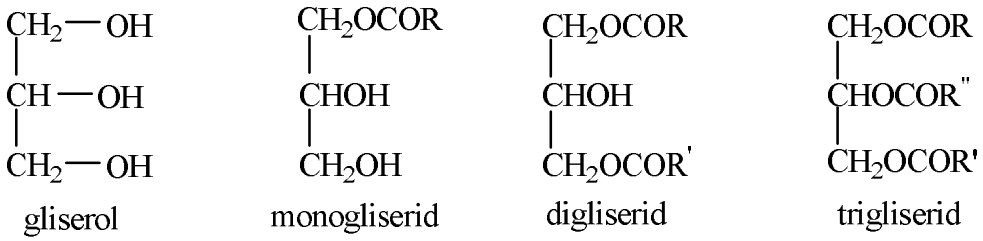
2.1.1 Yağların yapısı

Yağlar, gliserin ve farklı uzunluktaki yağ asitlerinden meydana gelen esterlerdir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi gliserol, yağ asitleriyle uygun bir ortamda esterleşerek trigliseridleri oluşturmaktadır. Bitkilerde ise katalizör yerine enzim devreye girmektedir [3, 17].



Şekil 2.1 : Yağ oluşumunun genel reaksiyonu

Gliserol, Şekil 2.2'de gösterilmiş olan mono-, di- ve trigliserid oluşturabilen üç asit radikali ile birleşme özelliğine sahiptir. Yağlar, çok düşük oranda da olsa mono- ve digliserid içermektedirler [18, 19].



Şekil 2.2: Gliserol, mono-, di- ve trigliseridin yapısı

Yağın yapısında bulunun diğer önemli madde 16 veya daha fazla karbon atomlu uzun hidrokarbon zincirlerden oluşan yağ asitleridir. Yağ asitleri, yağın temel yapısının oluşturan trigliseridler bünyesinde yer almaktadırlar, yağa fiziksel ve kimyasal özelliklerini vermektedirler. Yağın % serbest asit tayini, yağ içinde serbest halde bulunan yağ asitlerinin miktarından belirlenebilmektedir. Bazı yağ asitlerinin bileşimleri Çizelge 2.1'de verilmektedir [17, 20]

Yağ içinde bulunan yağ asitleri 3 ana grupta toplanabilmektedir:

- Doymuş yağ asitleri
- Doymamış yağ asitleri
- Farklı kimyasal yapı gösteren yağ asitleri

Doymuş yağ asitleri, yağ asit zincirinin başında metil, sonunda karboksil grubu bulunan ve $CH_3(CH_2)_nCOOH$ genel formulü ile gösterilen gruptur. Genellikle "homolog seri" halinde yani zincirlerinde çift sayıda karbon atomu içerir halde bulunur. Karbon sayısı arttıkça donma ve kaynama noktalarında artma, buhar basınçlarında ise azalma görülmektedir. Oksidatif bozulmalara karşı oldukça dayanıklı olan bu yapılar asetik ve bütirik asit ile suya her oranda karışabilmektedirler. Bütirik asit, kaproik asit, kaprilik asit, kaprik asit, laurik asit, mirisitik asit, palmitik asit, stearik asit, araşidik asit, behenik asit, lignoserik asit doğada yaygın olarak bulunan doymuş yağ asitlerindendir [17].

Yağ asitlerinin karbon zinciri üzerindeki farklı karbon atomları arasında bir veya birden fazla çift bağ içeren yağ asitleri "doymamış" olarak adlandırılmaktadır. Doymamış yağ asitleri, zincirdeki çift bağ sayısına göre gruplandırılmaktadır:

- Monoen yağ asitleri: Bir çift bağ içeren molekül ($C_nH_{2n-2}O_2$)
- Dien yağ asitleri: İki çift bağ içeren molekül ($C_nH_{2n-4}O_2$)
- Trien yağ asitleri: Üç çift bağ içeren molekül
- Polien yağ asitleri: Üçten fazla çift bağ içeren molekül.

Doymamış yağ asitleri genellikle çift karbon atomlu zincirlere sahiptir ve homolog sıra dizilimindedir. Aynı sayıda karbon içeren doymuş yağ asitlerine göre daha düşük derecede ergir. Bu nedenle yapısında yer aldığı yağa sıvı özellik vermektedir. Ayrıca aynı zincir uzunluğuna sahip doymuş yağ asitlerine göre kırılma indisleri yüksek, yoğunluk ve özgül ağırlıkları fazla, buhar basınçları daha fazla, molekül ağırlıkları ise daha azdır. Oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, araşidonik asit doymamış yağ asitlerine verilebilecek örneklerdir.

Doymamış yağ asitlerinin içerdikleri çift bağlar halojenlere (iyot) katılma reaksiyonu verdiklerinden her asit ve yağlar için birer sabit iyot sayısı vardır. 100 g asit veya yağın bağladığı iyot miktarının mg olarak ifadesine "iyot sayısı" denilmektedir.

Farklı kimyasal yapı gösteren yağ asitleri ise dallanma gösteren veya tek sayılı karbonlar içeren yağ asitleridir. Bazı bitkisel ve hayvansal yağların molekül yapısında oksijen, hidroksil, metil gibi atom veya molekül grupları bulunabilmektedir. Bunlara dallanma gösteren (substitüe olmuş) yağ asitleri denir. Dallanma gösteren yağ asitlerinin bu dallarında sadece metil grubu varsa "izo yağ asitleri" olarak adlandırılır.

Yağlarda çok az miktarda uzun zincirli hidroksi asitler, asetilenik yağ asitleri, siklopropenoid yağ asitleri, epoksi yağ asitleri, siklopentonoid yağ asitleri, furanoid yağ asitleri bulunabilmektedir. Ayrıca olarak yağların içinde bulunmayan, fakat katı ve sıvı yağların üretimi sırasında oluşan yağ asitleri (yapay yağ asitleri) de vardır[17].

Çizelge 2.1: Çeşitli bitkisel yağların % yağ asit kompozisyonları

Yağ Asidi	Tipi	Molekül Detayları	Soya Fasülyesi	Ayçiçek	Kanola	Pamuk	Hindistan Cevizi	Hurma Çekirdeği	Keten Tohumu
Lorik	Doymuş	C_{12}:0[a]	-	-	-	-	41-56	41-55	0
Palmetik	Doymuş	C_{16}:0	7-14	3-10	2-6	17-31	4-12	6-11	6
Stearik	Doymuş	C_{18}:0	1-6	1-10	1-2	1-4	1-5	1-4	4
Oleik	Doymamış	C_{18}:1	19-30	14-65	50-66	13-44	3-12	10-23	19
Linoleik	Doymamış	C_{18}:2	55-81	20-75	18-30	33-59	1-4	1-54	16
Linolenik	Doymamış	C_{18}:3	4-11	< 1	6-14	< 2	< 1	-	53

[a] İlk rakam karbon zincir uzunluğunu, ikinci rakam doymamış karbon bağlarını göstermektedir.

2.1.1.1 Yağ asitlerinin özellikleri

Yağ asitlerinin fonksiyonlu kısmı, düz ve dallanmış zincirlere bağlı olarak bulunan karboksil (-COOH) grubudur. Ortamda su veya buhar olduğunda yağlar, hidrolize olarak gliserin ve yağ asidine ayrılmaktadır ve ortama verdiği hidrojen iyonu nedeniyle zayıf asidik karakter göstermektedir. Karboksil grubuna bağlı radikal uzadıkça ortama verdiği hidrojen iyonu azalmaktadır.

Karboksil grubu alkoller ile reaksiyona girerek esterleri oluşturmaktadırlar. Ayrıca, KOH, NaOH ve diğer metal hidroksitlerle sabunlaşma gerçekleştirmektedir.

Yağ asitlerinin radikallere bağlı olarak da özelliklerinde bir takım değişiklikler gerçekleşmektedir. Özellikle doymamış yağ asitlerine radikallerin bağlanmasıyla yapılarında fiziksel ve kimyasal değişiklikler meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların en önemlileri:

- Otooksidasyon,
- Polimerizasyon (Kuruma reaksiyonları),
- Katılma Reaksiyonu

Otooksidasyon: Yağ bünyesinde bulunan doymuş veya doymamış yağ asitleri su, oksijen, ağır metal iyonları ve ışık faktörlerinden birinin veya birkaçının etkisi ile oksiasitlere dönüşmektedir. Doymuş yağ asitlerinin oksiasitlere dönüşümü su, hidrojen peroksit, oksijenin etkisi ile olmaktadır; doymamış yağ asitlerinin dönüşümü ise sadece oksijenin etkisi ile olmaktadır[yemek]. Yağların, havadaki oksijenle temas ettiklerinde bir veya birden fazla çift bağ içeren doymamış yağ asitlerinin kendi kendilerine oluşturduğu reaksiyona otooksidasyon denilmektedir.

Polimerizasyon (Kuruma reaksiyonları): Yağların polimerize olmasıyla değişen kimyasal yapısı fiziksel özelliklerini de doğrudan değiştirmektedir. Oksidatif polimerizasyon sonucu doymamış yağlar kurumakta ve katılaşmaktadır.

Katılma Reaksiyonu: Doymamış yağ asitlerindeki çift bağların özel şartlar altında hidrojenle doyurulması ile yağın erime noktası yükselmektedir. Bu özellikten yararlanılarak sıvı yağlar katılaştırılıp margarin elde edilmektedir [17].

2.1.2 Ticari öneme sahip yağlar

Yağlar, bitkisel ve hayvansal kanynaklı olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Dünya çapında incelenen 4500 bitki türünün yaları incelenmiş ve 100 kadarının ticari öneme sahip olduğu gözlenmiştir. Bunlardan 22 tanesi ticari olarak yaygın olarak kullanılmıştır. Ülkemizde tropik bitkiler hariç bütün yağlık bitkiler yetişmektedir.

Bitkisel yağ kaynakları; ayçiçeği, çiğit, susam, kolza, aspir, soya fasülyesi gibi tohumlardan elde edilen yağlar ve zeytin, badem, fındık, palm meyvesi, hindistan cevizi, ceviz, avokado gibi meyvelerden elde edilen yağlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çizelge 2.2'de en fazla üretimi olan yağ bitkileri ve içerdikleri yağ yüzdeleri verilmiştir [17].

Çizelge 2.2 : Dünyada en fazla üretimi yapılan yağ bitkileri ve yağ içerikleri

Yağ Bitkisi	Ortalama Yağ Oranı (%)
Hindistan cevizi (Kopra)	65-68
Brezilya palmı (Babassa)	60-65
Susam	50-55
Palm meyvesi	45-50
Palm çekirdeği (Palm kernel)	45-50
Amerikan yer fıstığı	45-50
Kolza tohumu	40-45
Ayçiçek tohumu	35-45
Aspir tohumu	30-35
Zeytin	25-30
Pamuk tohumu (Çiğit)	18-20
Soya fasülyesi	18-20

Hayvansal yağ kaynakları ise çok fazla değildir. Günümüze kadar 1500 kara ve deniz hayvanı incelenmiş ve hayvansal yağ kaynakları:

- Kara hayvanlarının iç yağları, kuyruk yağları
- Deniz hayvanlarından elde edilen yağlar
- Kara hayvanlarının sütünden elde edilen yağlar olarak 3 gruba ayrılmıştır [17].

2.1.3 Yağların sınıflandırılması

Yağlar, iyot sayılarına ve ticari alanlarına göre iki sınıfa ayrılmaktadır:

İyot sayısına göre sınıflandırma : İyot sayısı, yağ asitleri zincirinde doymamış bağlara bağlanan iyot miktarının mg olarak ifadesidir. İyot sayısı 100'ün altında olan

yağlar kurumayan, 100-130 arasında olan yağlar yarı kuruyan, 130'un üzerindeki yağlar ise kuruyan yağlar olarak sınıflandırılmaktadır. Çizelge 2.3'te yağların iyot sayısına göre sınıflandırılması gösterilmiştir [17].

Çizelge 2.3: İyot sayısına göre yağların sınıflandırılması

Sınıf	Yağ Çeşidi	İyot Sayısı
Kurumayan Yağlar	Palm meyve yağı	48-60
	Palm çekirdek yağı	16-23
	Zeytinyağı	78-89
	Çay tohumu yağı	80-87
	Fındık yağı	84-90
	Yer fıstığı yağı	85-98
Yarı Kuruyan Yağlar	Pamuk yağı	90-103
	Kolza yağı	98-106
	Susam yağı	103-115
	Mısırözü yağı	116-130
	Ayçiçek yağı	120-137
Kuruyan Yağlar	Soya yağı	103-152
	Haşhaş yağı	132-140
	Tütün tohumu yağı	135-147
	Aspir yağı	140-150
	Kenevir yağı	150-166
	Keten yağı	176-204

Yağlarda kuruma; yağ asidi zincirindeki doymamış bağlara oksijen atomunun yerleşmesi ile gerçekleşmektedir.

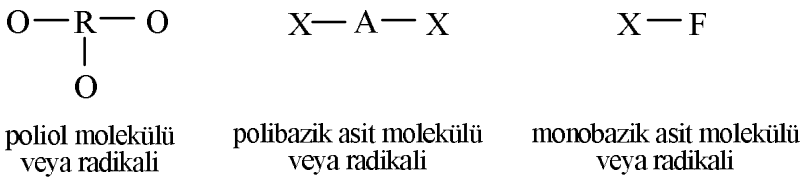
2.2 Alkid Reçineleri

Alkid reçineler, yarım asırdan fazla zamandır kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır. Polihidrik alkoller ve polibazik asitlerin reaksiyonu, "alkid" olarak adlandırılmaktadır. Diğer bir adlandırma ise "poliester"dir. Bu tanım, yapısında sadece monobazik asitleri, genellikle uzun zincirli yağ asitlerini bulunduran poliesterleri içerecek şekilde daraltılmıştır [21].

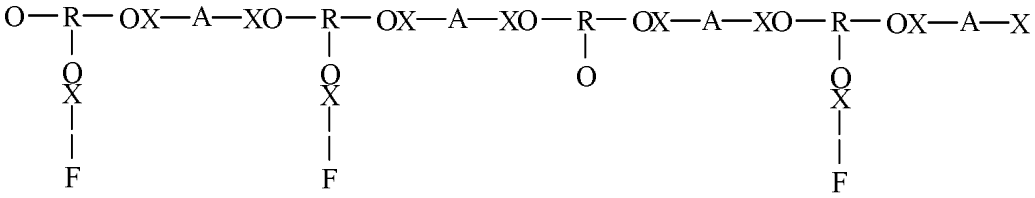
Alkid reçineler, sağladığı avantajlar nedeniyle kaplama endüstrisinde fazlasıyla tercih edilmektedir ve üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Alkidlerin çok yönlü olması, alkid teknolojisinde farklı oranlarda çok çeşitli reaksiyon bileşikleri kullanılarak elde edilen reçinelerde benzer özellikler yakalanabilmektedir. Ayrıca ulaşılabilirliği ve nispeten ucuz olması kaplama endüstrisinde fırın aletlerinde evsel boyamaya kadar çok geniş alanda kullanımını sağlamaktadır [21].

2.2.1 Ana reaksiyonlar ve reçine yapısı

Alkid reçinelerin sentezinde ana reaksiyonlar: esterfikasyon ile polikondenzasyon ve esterlerin birbiri yerine geçmesi reaksiyonlarıdır. Şekil 2.3'te gösterilen semboller, alkid reçinelerin ana bileşenlerini sembolize etmektedir. Ayrıca Şekil 2.4'te alkid reçine molekülünün şematik gösterimi bulunmaktadır [21].



Şekil 2.3: Alkid reçinelerin ana bileşenlerinin sembolik gösterimi



Şekil 2.4: Alkid reçine molekülünün şematik gösterimi

2.2.2 Alkid reçinelerin sınıflandırılması

Alkid reçineler kuruma özelliği ve yağ uzunluklarına göre sınıfladırılmaktadır. Kuruyan veya kurumayan olarak nitelendirilmesi, alkid filmlerin hava ile oksidasyon gerçekleştirerek kuruyabilme özelliğine bağlıdır. Bu özellik, reçine kompozisyonu içindeki polidoymamış yağ asitlerinden kaynaklanmaktadır. Alkid reçine içinde bulunan yağ asitleri, kuruyan yağ tipinde ise nu alkid reçinesi de kuruyan; hidistan cevizi yağı gibi kurumayan yağ tipinde ise alkid reçine de kurumayan tipte olmaktadır [21].

Alkid reçineler için diğer bir sınıflandırma ise Çizelge 2.4'te belirtilen yağ uzunluklarına göre yapılmaktadır [17].

Çizelge 2.4: Alkid reçinelerin yağ uzunluklarına göre sınıflandırılması

Reçine Sınıfı	% Yağ
Çok uzun yağ	>70
Uzun yağ	56-70
Orta yağ	46-55
Kısa yağ	<45

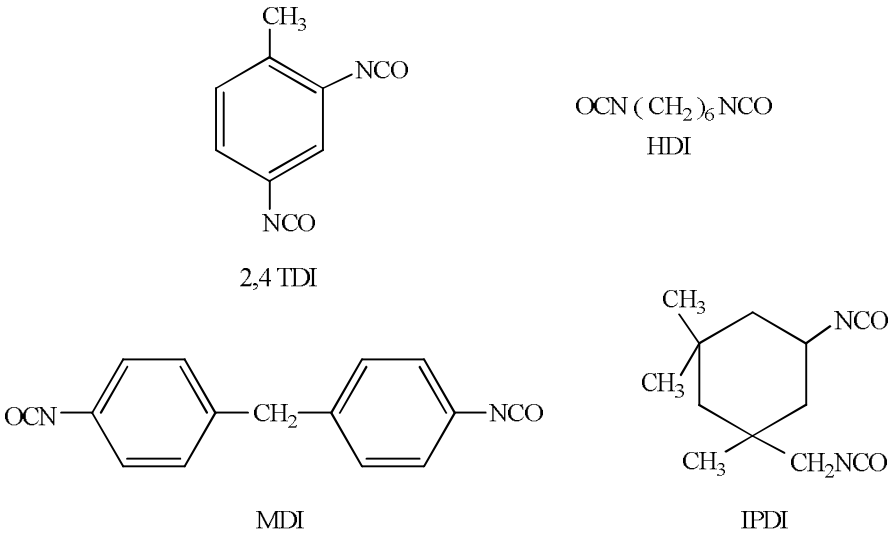
Yağın uzunluğu, kuruma özelliğini etkilemektedir. Kısa yağ alkidlerindeki yağ asit zincirlerinin daha az olması ve oksijen yardımıyla birbirleri arasında çapraz bağ yaptıkları alanın daha aralıklı olması nedenleriyle hava ile kuruma daha yavaş olmaktadır. Fakat çok çeşitli çözücü kullanılabilme avantajı ile uçucu çözücüler tercih edilerek kısa yağ alkidlerinin yüzey kuruması geliştirilebilmektedir [21].

2.2.3 Modifiye alkid reçineler

Alkid reçineleri darbelere dayanımı, korozyon direnci, kuruma gibi özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla modifiye edilmektedir. Bu işlem, kimyasal olarak olabildiği gibi farklı reçinelerin karışımı ile de gerçekleşebilmektedir. Viniltoluen, stiren, akrilik, üretan alkidleri kimyasal olarak modifiye edilmiş alkidlerdendir. Alkidlerin stiren, vinil toluen, metil stiren ile modifiyesi ile kuruma süresini kısaltma, sabunlaşma direncinde artma, yapışma özelliğinde artma sağlanabilmektedir [18].

2.3 İzosiyanatlar

İzosiyanat grubu, kendisi ve diğer birkaç grup ile yüksek reaktiflik göstermektedir. Oda sıcaklığında veya kısmen yüksek sıcaklıklarda belirli alkoller, aminler, fenoller ve su içinde aktif hidrojen atomları içeren birçok grupla egzotermik reaksiyona girmektedirler. Amin grupları, en reaktif olan gruplardır. Bu yüzden hidroksi grupları, izosiyanatlar ile iyileştirilen reçinelerde kullanılan en yaygın reaktif gruptur. Amin grupları, bloklanmış izosiyanatın iyileştirilmesiyle oluşturulan elektrokaplama reçineleri ile kullanılmaktadır.



Şekil 2.5 : Kaplama reçinelerinde kullanılan tipik diizosiyanatlar

Şekil 2.5'te gösterildiği gibi aromatik ve alifatik yapıda çeşitli poliizosiyanatlar bulunmaktadır. Aromatik poliizosiyanatlar genelde daha reaktiftirler. Düşük molekül ağırlıklı diizosiyanatlar, kaplama üretiminde üretan alkid ve bloklanmış izosiyanat çapraz bağlayıcıları hazırlamada kullanılmaktadırlar. Toluen diizosiyanat (TDI), üretan alkidleri için kullanılan ana izosiyanattır. Aslında TDI; 2,4 ve 2,6 izomerlerinin karışımıdır. TDI ve difenil metan diizosiyanat (MDI) gibi aromatik izosiyanatlardan elde edilen ürünler, sararmaya eğilimlidirler. Bu yüzden hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve izoforon diizosiyanat (IPDI) gibi alifatik izosiyanatların kullanımı daha fazladır. Trimetil hekzametilen diizosiyanat (TMDI) ve hidrojenlenmiş difenil metan diizosiyanat (H_{12}MDI) da talep edilen bir diğer izosiyanattır.

İzosiyanat ile reaksiyon yapılan sistemler kuru olmasına dikkat edilmesi ve düşük nem içerikli çözücüler kullanılmaması gerekmektedir. Su, ikincil alkollerle aynı hızda izosiyanat grubuyla reaksiyona girer; ilk ürün, birincil amin ve karbondioksite ayrışan kararsız karbamik asit (RNHCOOH) olur. Daha sonra bu amin grubu, fazla izosiyanat ile reaksiyona girebilmektedir.

2.4 Kontrollü / Yaşayan Radikal Polimerizasyonu

Kontrollü / yaşayan radikal polimerizasyonu, polimerik materyal hazırlamada bugün halen en yaygın uygulanan prosestir. Ticari sentetik polimerlerin yaklaşık %50'si bu method ile üretilmektedir. Dar molekül dağılımlı-sonlanan fonksiyonel polimerler, yüksek saflıktaki blok kopolimerler, yıldız polimerler, makromonomerler, makro

başlatıcılar ve daha kompleks diğer yapıların hazırlanmasına olanak vermektedirler. Tercih edilmesinin nedeni, bu yöntem ile çok çeşitli monomerlerin polimerize ve kopolimerize edilebilmesi ve bunun sonucu olarak çeşitli marketler için materyal spektrumu sağlamasıdır. Titiz proses koşullarına gerek olmayan bu polimerizasyon yöntemi kullanılarak polimerin molekül ağırlık dağılımı, kompozisyonu ve yapısal mimarisinde kontrol sağlanabilmektedir [22].

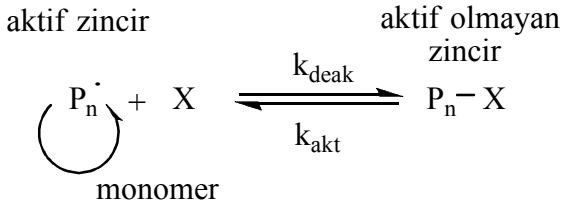
Kontrollü / yaşayan radikal polimerizasyonu ile istenilen kombinasyondaki özelliklere sahip özel polimerler elde edilebilmektedir. Yaşayan polimerizasyonla kompleks yapıların kontrolü, büyük ölçüde uygulanan grup transfer polimerizasyon teknikleri kadar yaşayan anyonik ve katyonik polimerizasyon teknikleri de kullanılarak sağlanmaktadır. Fakat serbest radikal polimerizasyonu, daha kolay olduğu için bu tekniklere göre daha caziptir. İyonik teknikler çok az sayıda vinil monomerle sınırlanmaktadır. Halbuki serbest radikal mekanizması ile tüm vinil monomerler pratik bir şekilde homo ve kopolimerize olabilmektedir. En önemli serbest / yaşayan radikal polimerizasyon tipleri : Atom transfer radikal (ATRP) (geçiş metal katalizlenmiş radikal polimerizasyon olarak da bilinmektedir) polimerizasyonu, kararlı – serbest radikal (SFRP) (nitroksit – aracılıklı polimerizasyon olarak da bilinmektedir) polimerizasyonu ve tersinir – katılma ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonudur [22].

Yaşayan radikal polimerizasyonunda çoğalan radikallerin konsantrasyonu, çoğunlukla geleneksel radikal polimerizasyonu ($\leq 10^{-7}$ M) ile aynı veya daha azdır. Kontrol sağlamak ve yaşayan zincirleri yüksek fraksiyonda tutmak için aktif haldeki zincirlerin yaşam süresi, geleneksel prosesten ($<<$1-10s) önemli derecede az olmak zorundadır. Aktif ve aktif olmayan türler arasında hızlı bir denge oluşmaktadır. Daha sonra tüm çoğalan türler, zincir büyümesi için eşit avantaja sahip olmaktadır. Tüm zincirler, aralıklı olarak büyümektedir [23].

Mekanizmalarına göre aktivasyon-deaktivasyon prosesleri, birkaç alt sınıfa ayrılabilmektedir [23]:

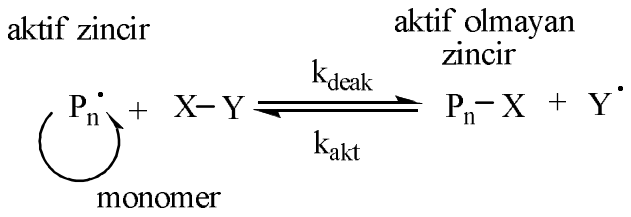
(a)İlk sınıf, tersinir bağlanma ile deaktivizasyon veren ve Şekil 2.6'da görüldüğü gibi tek moleküllü aktivasyon prosesi içeren gruptur. Burada P_n^*, çoğalan radikaldir (aktif zincir). X, deaktivatördür ve çoğunlukla kararlı radikaldir. X, ayrıca difeniletilen gibi elektron (diamanyetik) türler de olabilir. Bu durumda P_n-X, devamlı radikal veya

düşük spin kobalt (II) kompleksi gibi geçiş metal kompleksi olabilir. Bu sistemlerden nitroksit-aracılıklı polimerizasyon (NMP) en iyi bilinen prosestir [23].



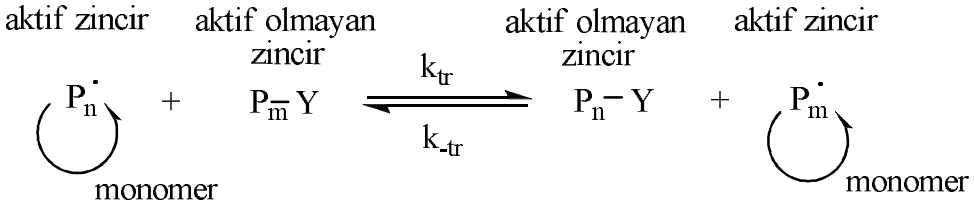
Şekil 2.6 : Tersinir deaktivizasyon ile tek moleküllü aktivasyon mekanizması

(b) İkinci sınıf, tersinir atom veya grup transfer yöntemi ile deaktivasyon vermekte ve biyomoleküler aktivasyon prosesi içermektedir (Şekil 2.7). Y'nin yüksek oksidasyon durumunda metal olduğu X-Y deaktivatörü, bir geçiş metal kompleksidir. $Y^{\cdot}$, daha sonra düşük oksidasyon halinde metaldir ve monomere bağlı olarak inerttir. $Y^{\cdot}$, Şekil a da gösterilen proses için katalizör olarak değerlendirilebilir. En iyi bilinen örnek atom transfer radikal polimerizasyonudur (ATRP) [23].



Şekil 2.7 : Tersinir atom veya grup transfer yöntemi ile deaktivasyon mekanizması

(c) Diğer grup ise, tersinir (dejenere) zincir transfer yöntemi ile eşzamanlı deaktivasyon ve aktivasyon vermektedir (Şekil 2.8). Bu grup için en iyi bilinen mekanizma ise tiokarboniltio bileşikleri ile tersinir katılma-ayrılma zincir transferidir (RAFT) [23].



Şekil 2.8 : Tersinir zincir transfer yöntemi ile eşzamanlı gerçekleşen deaktivasyon aktivasyon mekanizması

Tersinir zincir transfer prosesi, ideal radikalleri bakımından diğer sınıflardan farklıdır. Radikaller, aktivasyon-deaktivasyon denge esnasında ne yok edilebilir ne de oluşturulabilir. Bu, yaşayan ve yaşamayan türlerin dengelenmesi için basit bir

prosestir. Prosesi sürdürmek için eklenen bir başlatıcı ile radikaller oluşturulmak zorundadır [23].

2.4.1 Raft polimerizasyonu

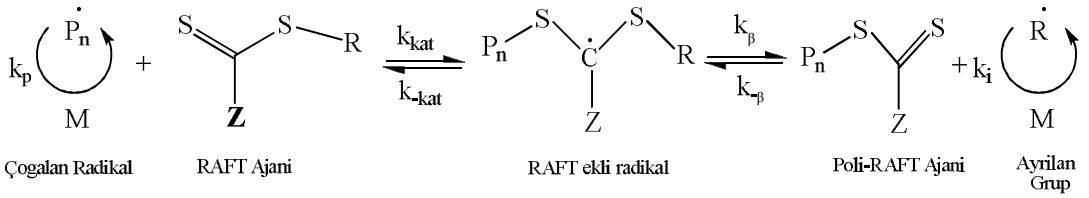
RAFT prosesi ile polimer sentezi konusunda yayınlardaki büyük artış, polimer bilimi ve polimer uygulamalarındaki önemini göstermektedir. Molekül yapısının kontrolünün sağlandığı bu teknik, büyük polimerlerin dizaynı için güçlü bir araçtır. Düşük polidispersite ve önceden tahmin edilebilir molekül ağırlığına sahip zincirlerin özelliği büyüklüğünün, kompozisyonunun ve homojenliğinin değerlendirilebilme avantajının olmasıdır [16].

Tersinir katılma – ayrılma zincir transfer prosesi, sentetik kimyada 1970 başlarından beri kullanılmaktadır. Vinil klorit polimerizasyonunda monomere zincir transferi, rapor edilen ilk polimerizasyon içerikli tersinir katılma – ayrılma zincir transfer prosesi örneği olarak değerlendirilebilir. Fakat, polimerizasyon kontrolünde tersinir katılma – ayrılma zincir transfer prosesi ajanlarının kullanımına dair ilk raporlar 1980 sonlarında görülmektedir. Yaşayan polimerizasyonun bazı özelliklerini gösteren tersinir katılma – ayrılma zincir transfer prosesi ile polimerizasyon ilk olarak 1995'te rapor edilmiştir. RAFT polimerizasyonu ismi 1998'te tiokarboniltio RAFT ajanları açık literatürde ilk kez rapor edildiği zaman koyulmuştur [16].

RAFT polimerizasyonu, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon metodlarından en etkili olanlardan biridir. Bu metodun ATRP ve NMP'ye göre en önemli avantajı, monomer ve çözücü içinde çok çeşitli fonksiyonelliğe (-OH, -COOH, $CONR_2$, NR_2, SO_3Na, v.b.) tolerans sağlamasıdır. Bu durum, farklı reaksiyon koşulları altında polimerizasyon gerçekleştirebilmeye ve kontrollü bir şekilde çok çeşitli monomerlerin polimerizasyon ve kopolimerizasyonuna olanak sağlamaktadır [22].

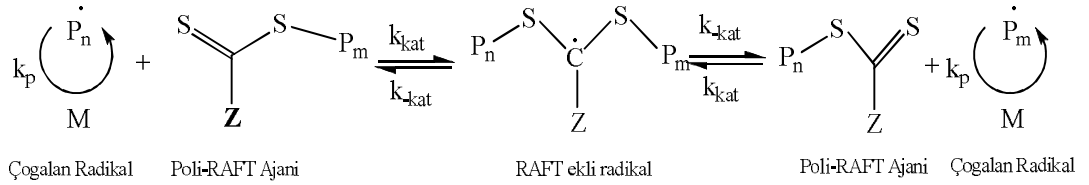
Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri, moleküler ağırlık ve ürün polimerin yapısını kontrol etmek için bir kinetik stratejiye dayanmaktadır. Radikal-radikal sonlandırmayı bütünüyle aradan kaldırmak yerine büyüyen polimer radikalinin faal olmayan türler olarak tersinir yakalaması yoluyla büyüyen polimer zinciri oluşmaktadır. Bu, RAFT prosesinde RAFT ajanları olarak bilinen ditioester bileşenleri kullanılarak elde edilmektedir. Orta karbon merkezli radikali meydana getirmek için çoğalan radikal, ditioesterin tiokarbonil sülfür merkezini eklemektedir. Sonra, bu karbon merkezli radikal, çoğalan radikali tekrar oluşturmak veya yeni

karbon merkezli radikali serbest bırakmak (ayrılan grup) için Şekil 2.9'da görüldüğü gibi β-bölünmeye uğrayabilmektedir [16].



Şekil 2.9 : RAFT ajanının poli-RAFT ajanına dönüşümü

RAFT ajanının R grubu seçilmektedir; böylece çoğalan türlerin tercihindeki RAFT-ekli radikalden β-bölünmeye uğramaktadır, fakat polimeri tekrar başlatabilme kabiliyetine sahiptir. Sonuç olarak ilk RAFT ajanı (S=C(Z)SR), Şekil 2.10'den gözlendiği gibi hızlı bir şekilde poli-RAFT ajanına dönüşmektedir. R·, daha çok çoğalan türlere dönüşmektedir ve en sonunda çoğalan radikal ve faal olmayan poli RAFT ajanı arasında simetrik eşitlik oluşmaktadır [16].



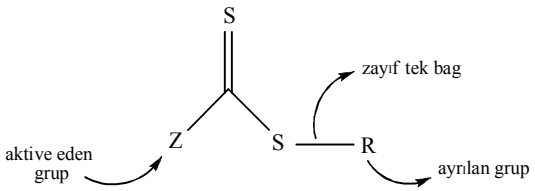
Şekil 2.10 : Çoğalan radikal ve faal olmayan poli RAFT ajanı arasında simetrik eşitlik

Kontrolü sağlamak için, çeşitli reaksiyon hızlarının hassas dengesi gerekmektedir. Bunu sağlamak amacıyla faal olmayan türler aktif alandan çok konsantrasyona göre büyüklük sırasına dizilmektedir. Ama bu iki form arasında değişim çok hızlı olmaktadır. RAFT ajanının reaktivitesi, polimerik çoğalan radikalin reaktivitesi ve kararlılığına uygun hale getirilmek zorundadır. Bu ayrı basamakların mekanizma, kinetik ve termodinamik bilgileri uygun RAFT ajanı ve reaksiyon koşulları seçiminde büyük ölçüde yardımcı olmaktadır [16].

2.4.2 Raft ajanları

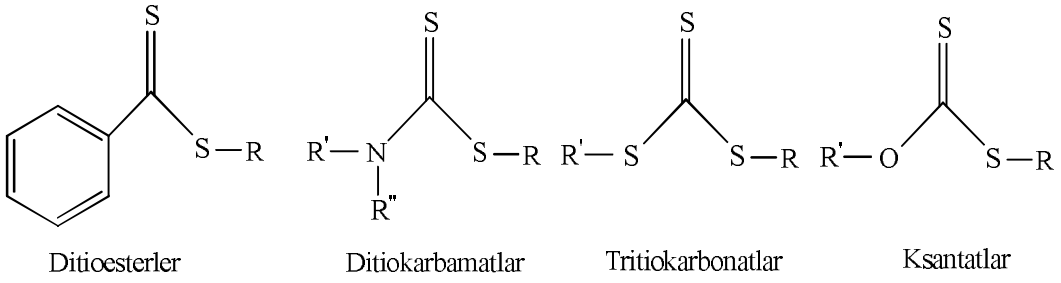
RAFT prosesinde ayrılma, ara radikal konsantrasyonunun düşük seviyede kalmasına yetecek kadar hızlı olmalıdır ve bu ara radikal, başlatıcı veya radikal tuzak olarak rol almamalıdır. Çoğu zincirler, transfer reaksiyonlarına katılan faal olmayan türler olmaktadır [22].

Önceden tahmin edilebilir moleküler ağırlık ve dar polidispersiteye sahip çok çeşitli polimerler üretebilen tiokarboniltio bileşiği en etkili zincir transfer ajanı olarak bulunmuştur. Tiokarboniltio bileşiğinin genel gösterimi Şekil 2.11'de verilmiştir. Ayrıca, reaksiyon sonunda zincir sonları halen aktiftir; bu, yaşayan polimerizasyonun esas özelliğini yansıtmaktadır. Proses, "RAFT polimerizasyonu" olarak adlandırılmıştır. Kavramsal olarak benzer bir yaklaşım aynı zamanda Zard'ın grubu tarafından öne sürülmüştür. Ksantatların zincir transfer ajanları olarak kullanımı radikalin çift bağa bağlanmasına olanak vermiş ve radikal türlerin ksantata dejeneratif transferi, yan ürün oluşumunu sınırlandırmıştır. >1.05 dar molekül ağırlık dağılımlı polimerler gözlenmiştir [22].



Şekil 2.11 : Tiokarboniltio RAFT ajanının genel yapısı

Z grubuna bağlı olarak yapıları Şekil 2.12'de gösterilmekte olan dört alt gruba ayrılır: ditioesterler, ditiokarbamatlar, tritiokarbonatlar ve ksantatlar [22].

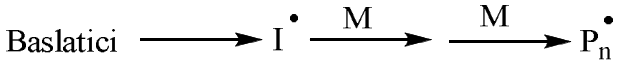


Şekil 2.12 : Tiokarboniltio RAFT ajanı çeşitleri

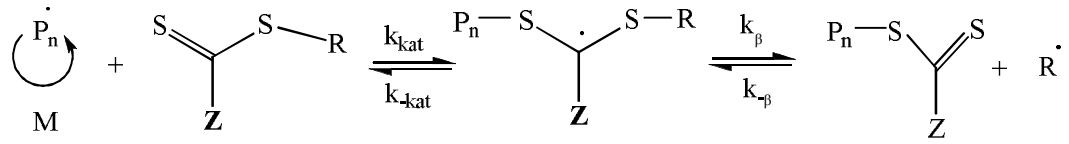
2.4.3 Raft polimerizasyon reaksiyonları

Şekil 2.13'te görüldüğü gibi Raft polimerizasyonu başlatma, zincir transfer, tekrar başlatma, zincir dengeleme ve sonlanma reaksiyonlarından oluşmaktadır [22].

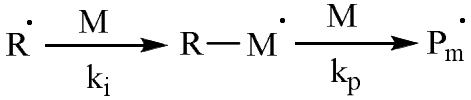
Başlatma:



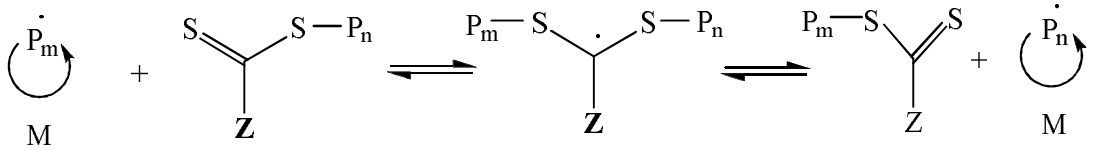
Zincir Transfer:



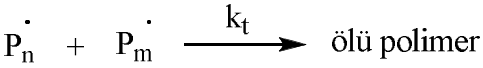
Tekrar Başlatma:



Zincir Dengeleme:



Sonlanma:

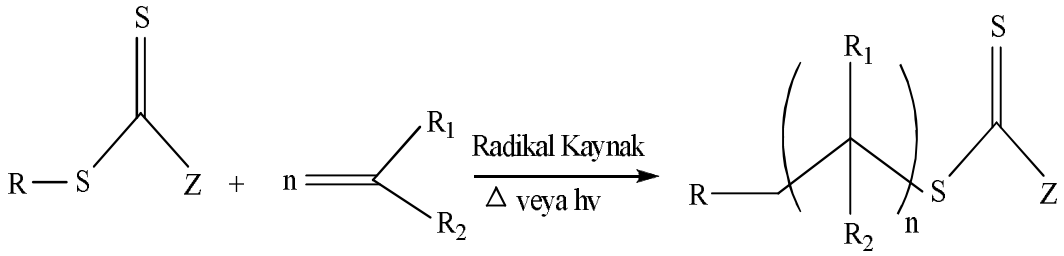


Şekil 2.13 : RAFT mekanizmasının adımları

2.5 Vinil Monomerler

Polipropilen, polivinil klorür, polivinil asetat, polimetilmetakrilat, polivinil alkol, polivinil asetal, polistiren, poli vinil eter, poli vinil sinnamat, politetrafloroetilen, polivinil pirolidon, polietilen genel olarak vinil polimerler olarak adlandırılan bileşiklerdir. En basit vinil polimer olan polietilen, etilen monomerinden elde edilmektedir. Etilen molekülleri polimerize olduğunda, çift bağların ekseni boyunca birbirlerine bağlanmakta ve atomlararası tek bağ ile bağlı binlerce karbon atomundan oluşan uzun zincirleri oluşturmaktadır. Asetilene HCl, HF, CH_3COOH ve CH_3OH eklenerek sırası ile vinil klorit, vinil florit, vinil asetat ve vinil metil eter oluşabilmektedir. Bu monomerlerin, çeşitli methodlar ile polimerizasyonu gerçekleştirilmekte ve elde edilen termoplastikler, enjeksiyon kalıplama ve kalıptan

çıkarma yoluyla işlenmektedir. Vinil monomerlerin RAFT metodu ile polimerizasyon mekanizması Şekil 2.14'te verilmiştir [22].

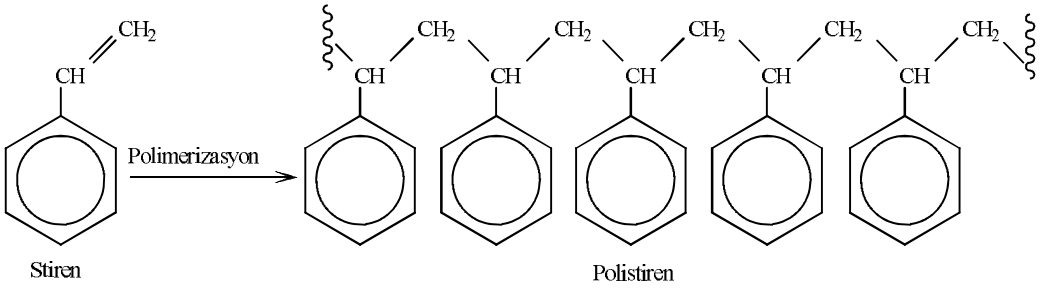


Şekil 2.14 : Vinil monomerlerin RAFT polimerizasyon mekanizması

2.5.1 Stiren

Stiren, çeşitli polimer ürünlerinin önemli bir hammaddesidir. Üretilen stirenin neredeyse %50'si polistiren yapımında; %20'si elastomerler, reçinelerin ısıl sertleşimi ve polimer dispersiyonu için; %15'i ABS ve SAN kopolimerleri; %10'u genişletilmiş polistiren ve geri kalanı ise çeşitli kopolimerler ve özel materyaller için kullanılmaktadır [24].

Polistiren (PS), ticari olarak petrolden üretilen bir sıvı hidrokarbon olan stiren monomerinden elde edilmektedir. PS, normalde oda sıcaklığında termoplastiktir. Fakat, kalıplama ve kalıptan çıkarma için yüksek sıcaklıklarda eritilebilmekte ve daha sonra tekrar katılaştırılabilmektedir. PS, benzenin aromatik halka yapısına benzer bir kimyasal yapıdadır; Şekil 2.15'de gösterildiği gibi her karbonu, fenil grubuna bağlı diğer karbon ile bağlanmış uzun zincirli bir hidrokarbondur [22].



Şekil 2.15 : Stiren polimerizasyonu

Polimerin molekül ağırlığı arttıkça molekül başına dolaşıklık sayısı, güç ve ayrıca genişleme yeteneği artmaktadır [24]. Büyük molekül bağlarının kırılması için daha çok enerji gerekmektedir.

PS, koruyucu olarak birçok kullanım alanına sahiptir. Ana uygulama alanı, elektronik ürünlerin ve beyaz eşyaların koruyucu paketleridir. Mükemmel termal yalıtım ve mekanik dayanım özelliğine sahip olmasından dolayı yiyecek paketlemesinde, inşaat sektöründe yalıtım malzemesi olarak da kullanımı yaygındır. Basınca dayanımı çok iyidir. Asit, alkali ve tuzlara karşı da üstün bir direnç göstermektedir [22].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Ayçiçek yağı ticari olarak satın alınmıştır. Gliserol, karbon disülfür, tetrabütilamonyum hidrojen sülfat ve 2,4-Toluen diizosiyanat (TDI) Merck; alikuot 336 ve stiren Sigma Aldrich; 1-dodekanetiol ise Riedel-de Haën firmasından temin edilmiştir ve analitik saflıktadır. Stiren, hacimce 2/1 oranında hazırlanan Al_2O_3/K_2CO_3 kolonundan geçirme yöntemi ile saflaştırılarak kullanılmıştır.

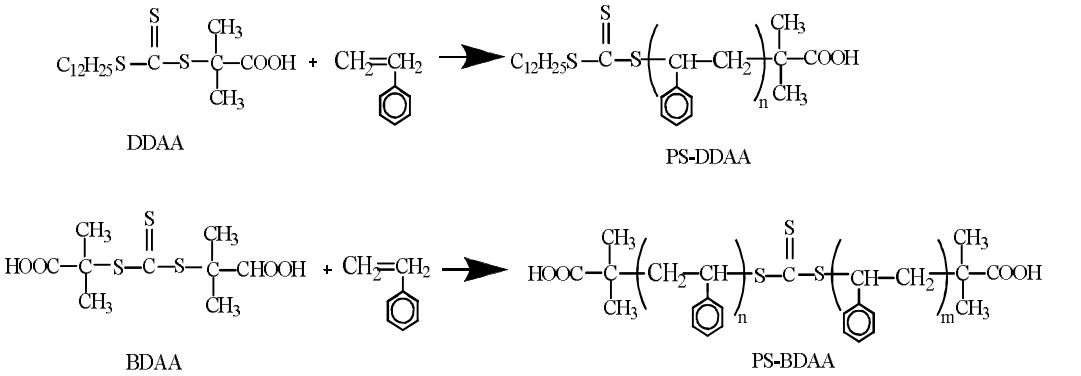
3.2 Karakterizasyon

Elde edilen polimerler ve stirenlenmiş yağ örneklerinin molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı, polistiren standartlarıyla kalibre edilmiş Jel Geçirgenlik Kromatografi (Gel Permation Chromatography - GPC) (Agillent 1100 series) analizi ile belirlenmiştir. Analizde çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. Çalışmalarda elde edilen yapıların aydınlatılması için FT-IR (Perkin–Elmer FT-IR Spektrum One B) ve ^1H NMR Spektrometresi (Bruker AC250 (250.133 Mhz) kullanılmıştır. Polimer ve stirenlenmiş yağ örnekleri çözmek için $CDCl_3$ çözücüsü kullanılmıştır. Termal özelliklerinin belirlenmesi için TGA (Perkin Elmer Diamond TG/DTA) analizi gerçekleştirilmiştir.

Yaş analiz olarak asit ve hidroksil değeri tayin edilmiştir [25].
Stirenlenmiş yağ örneklerinin film özellikleri, ASTM standartlarına uygun biçimde incelenmiştir [26-29].

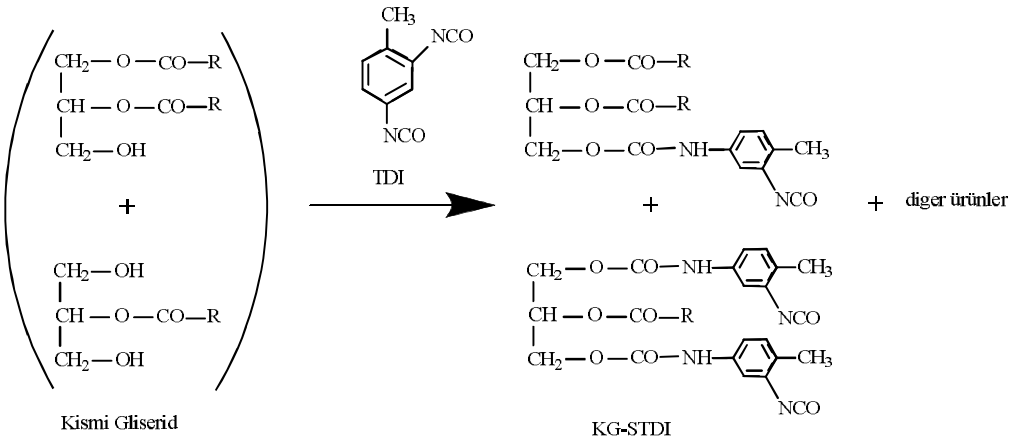
3.3 Stirenlenmiş Yağ Üretiminde Geliştirilen Yeni Yöntem

Stirenlenmiş yağ üretiminde bu çalışmada geliştirilen yeni yöntemin prensibi aşağıda görülmektedir [30].



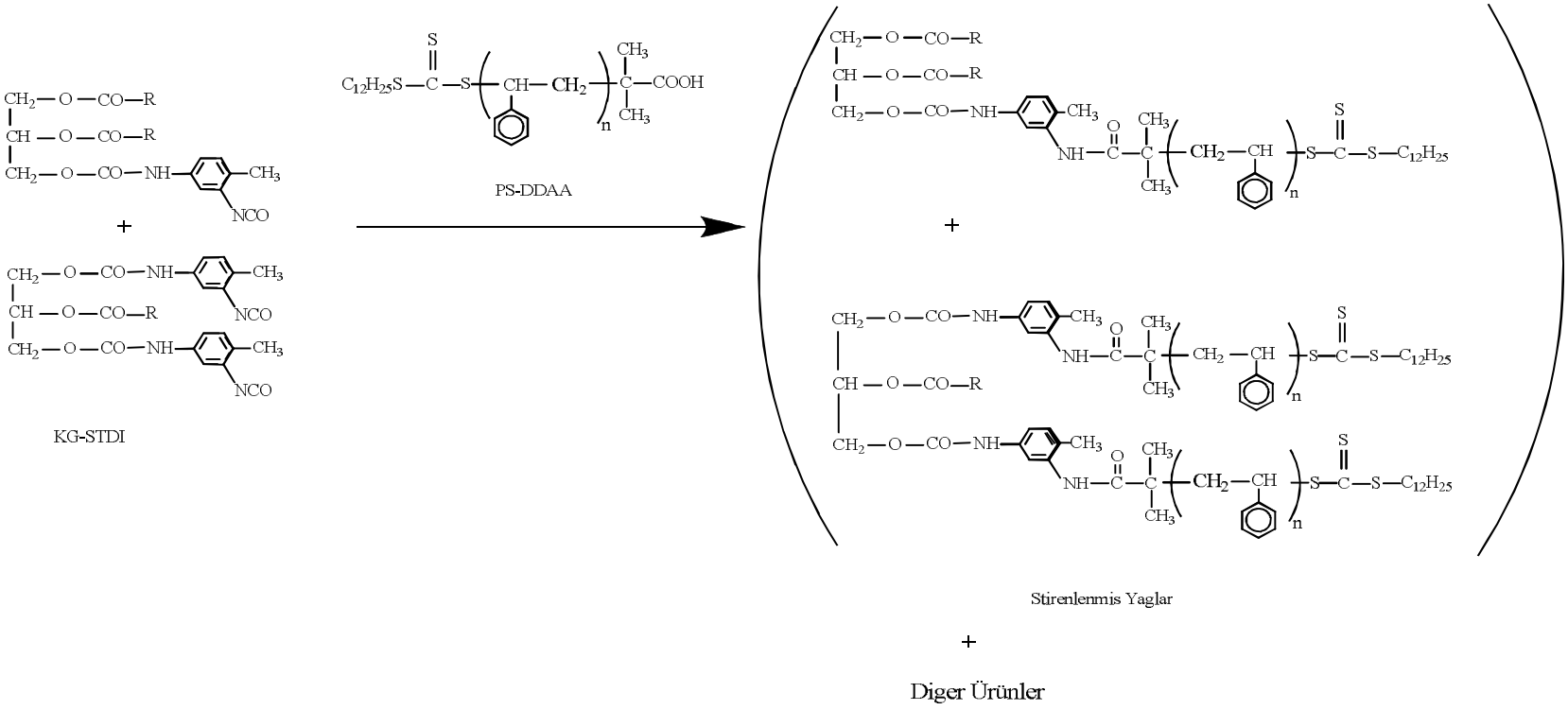
Şekil 3.1 : DDAA ve BDAA'nın polimerizasyon reaksiyonları

Öncelikle karboksilik asit fonksiyon grupları içeren polistiren (PS-DDAA ve PS-BDAA), Şekil 3.1'deki reaksiyon mekanizmasına göre elde edilmiştir. Bu reaksiyonda RAFT ajanının karbon-sülfür tek bağı sıcaklığın etkisiyle açılmakta ve bu kısma polistiren bağlanmaktadır [30].

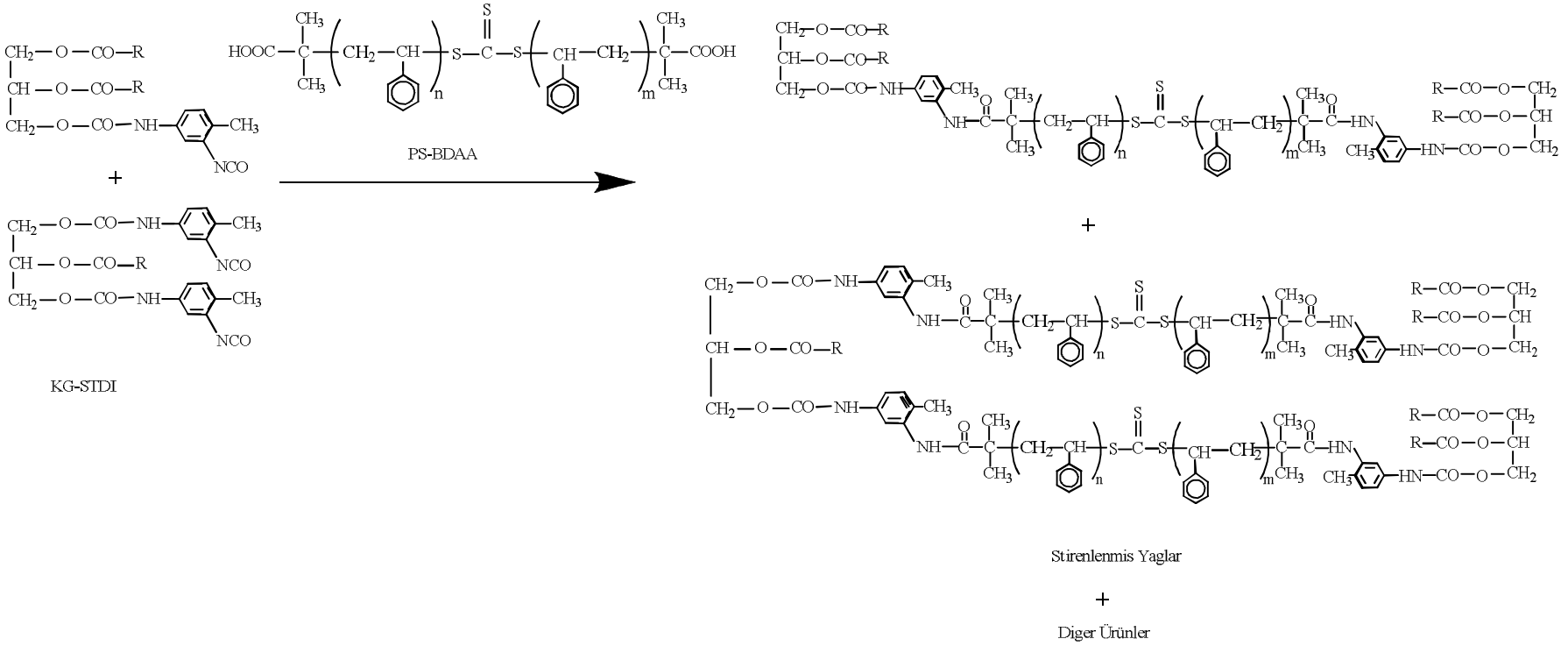


Şekil 3.2 : KG-STDI eldesi

Yağdan elde edilen kısmi gliseridin (KG) hidroksil gruplarının TDI ile reaksiyonu gerçekleştirilerek serbest izosiyanat grupları içeren katılma ürünü (KG-STDI) elde edilmiştir. Bu reaksiyonun mekanizması Şekil 3.2'de belirtilmiştir.



Şekil 3.3 : KG-STDI'ın PS-DDAA ile stirenlenmesi

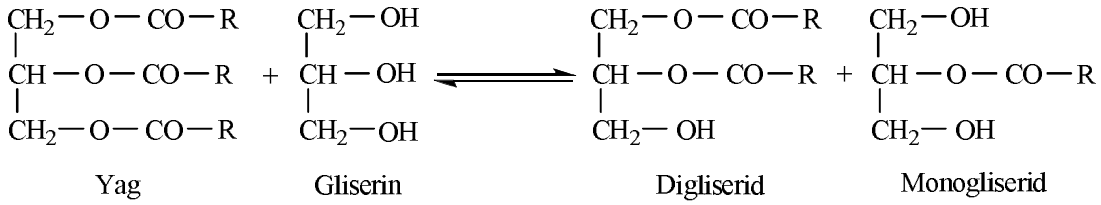


Şekil 3.4: KG-STDI'nın PS-BDAA ile stirenlenmesi

Karboksil grubu içeren PS-DDAA ve PS-BDAA'nın, KG-STDI katılma ürünü ile Şekil 3.3 ve 3.4'te görülen reaksiyonlar gerçekleştirilerek stirenlenmiş yağ elde edilmiştir.

3.4 Stirenlenmiş Yağ Üretiminde Ara Ürünlerin Elde Edilmesi

3.4.1 Kısmi gliserid eldesi



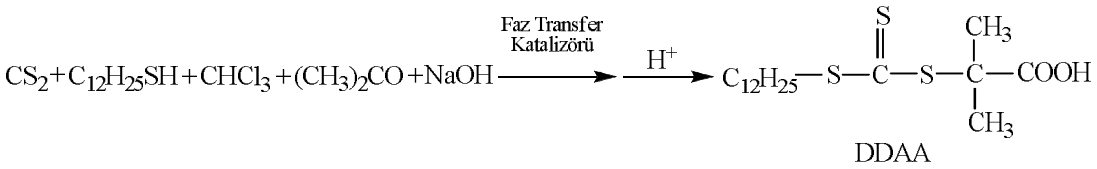
Şekil 3.5: Kısmi Gliserid Eldesi

Kullanılan yağ miktarının ağırlıkça % 8'i kadar gliserin reaksiyon balonuna konulmuştur. Azot atmosferinde mekanik karıştırma ve kontrollü ısıtma sağlanarak sıcaklık 218 ^{o}C' ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta yağ miktarının % 0.1'i kadar $Ca(OH)_2$, katalizör olarak eklenmiştir. Daha sonra sıcaklık 230 ^{o}C' ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta azot atmosferinde 1 saat boyunca reaksiyon devam ettirilmiştir. Bu süre sonunda numune alınarak etanol ile 1/3 oranında seyreltilmiştir. Reaksiyona girmemiş yağ etanolde çözünmeyeceğinden karışım berrak göründüğünde reaksiyonun sonlandığı belirlenmiştir. Ürün, dietil eter ile çözülmesinin ardından 0.2 N H_2SO_4 ile yıkanarak katalizöründen uzaklaştırılmıştır. Distile su ile yıkanarak asit ve serbest gliserinin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Yıkanan çözeltiyi kurutmak için içine susuz sodyum sülfat konuldu ve bir gece bekletilmiştir. Çözücü, rotari evaporatöründe uçurulmuştur. Şekil 3.5'te gösterildiği gibi digliserid ve monogliseridlerden oluşan kısmi gliseridin hidroksil ve asit değeri tayin edilmiştir [9].

3.4.2 PS-DDAA ve PS-BDAA'nın üretimi

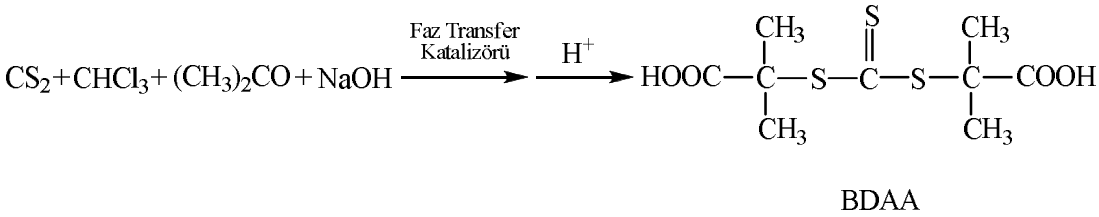
Karboksil fonksiyonel grupları içeren RAFT ajanı varlığında RAFT polimerizasyonu ile polistiren elde edilmiştir. Çalışmada literatüre uygun olarak laboratuvarda tarafımızdan üretilen, bir ve iki karboksil grubu içeren iki çeşit RAFT ajanı kullanılmıştır. İlgili reaksiyon mekanizmaları Şekil 3.6 ve 3.7'de gösterilmektedir.

Ajanların yapısında bulunan propilenoik asit grubu, ayrılan grup olmaktadır. Bu grup, zincir büyümesi boyunca tersinir katılma ve ayrılmada kilit rol üstlenmektedir. [30].



Şekil 3.6 : S-1-Dodesil-S'-(α,α'-dimetil-α"-asetik asit)-tritiokarbonat sentezi

Azot ortamında karbon disülfür, 1-Dodekanetiol, kloroform, aseton ve NaOH'in faz transfer katalizörü(trikaprilmetilamonyum klorür) varlığında 10 ^{o}C'deki reaksiyonu ile bir karboksil fonksiyonlu RAFT ajanı (S-1-Dodesil-S'-(α,α'-dimetil-α"-asetik asit)-tritiokarbonat (DDAA)) elde edilmiştir [30].



Şekil 3.7 : S-S'-Bis(α,α'-dimetil-α"-asetik asit)-tritiokarbonat sentezi

İki karboksil fonksiyonlu RAFT ajanı (S-S'-Bis(α,α'-dimetil-α"-asetik asit)-tritiokarbonat (BDAA))) sentez reaksiyonu, yine azot ortamında 25 ^{o}C'nin altındaki bir sıcaklıkta faz transfer katalizörü(tetrabütilamonyumhidrojen sülfat) ile karbon disülfür, kloroform, aseton ve sodyum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir [30].

DDAA ve BDAA'nın karakterizasyonu için FT-IR ve ^{1}H NMR analizleri yapılmıştır.

DDAA ve BDAA kullanılarak daha önce Şekil 3.1'de belirtilmiş olan mekanizma ile stirenin RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon, molce 1/0.01:Stiren/RAFT ajanı kullanılarak 140 ^{o}C de termal olarak yürütülmüştür [30]. Ürünün GPC ve FT-IR analizi yapılmış ve asit değeri ölçülmüştür.

3.5 KG-STDI'in PS-DDAA ve PS-BDAA ile Reaksiyonu ile Stirenlenmiş Yağ Eldesi

Genel açıklamalarda da belirtildiği gibi KG'lerin hidroksil grupları ile polistirenin asit grupları reaksiyona sokularak yağ özellikli yapı (KG), polistiren zincirine bağlanmıştır. Bu şekilde stirenlenmiş yağ elde edilmiştir.

Öncelikle serbest izosiyanat içeren KG-STDI katılma ürünü elde edilmiştir. Bunun için KG'in, düşük sıcaklıkta daha aktif olan izosiyanat grupları ile reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi reaktivitesi düşük olan izosiyanat grupları ise reaksiyona girmeyerek serbest olarak kalmışlardır. Bu serbest izosiyanat gruplarına karboksil gruplu polistiren (PS-DDAA ve PS-BDAA) ilave edilerek Şekil 3.3 ve 3.4'te gösterilen reaksiyon mekanizmalarıyla stirenlenmiş yağ örnekleri elde edilmiştir. Bu şekilde elde edilmiş olan stirenlenmiş yağ örnekleri için aşağıda belirtilen deney koşulları uygulanmıştır.

Tartımı alınmış kısmi gliserid, belirli hacimde ksilen ile birlikte üç boyunlu reaksiyon balonuna konulmuştur. Balondan azot gazı geçirilerek geri soğutucunun tepesine nemi önlemek amacıyla $CaCl_2$ yerleştirilmiştir. Ayrı bir yerde kısmi gliserid miktarına ekimolar miktarda toluen diizosiyanat ile belirli hacimde ksilen karışımı hazırlanmıştır. Karışım, 30 dakika boyunca reaksiyon balonuna damla damla eklenmiştir. Yağ banyosunda 40-45 ^{0}C' ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra kısmi gliseride ekimolar miktarda karboksil gruplu polistiren eklenmiştir. Reaksiyonun hızlanması için kısmi gliseridin ağırlıkça % 0.02'si kadar kurşun naftanat çözeltisi eklenmiştir. Azot gazı geçirilerek inert bir ortam yaratılmıştır. 90-95 ^{0}C'ye ısıtılarak reaksiyon bu sıcaklıkta 3 saat devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün, metanolde çöktürülerek saflaştırılmış ve vakum etüvünde 40 ^{0}C'de kurutulmuştur [15].

3.6 Ürünlerin Film Özelliklerinin İncelenmesi

Ürünlerin üzerine toplam miktarın %40'ı çözücü olacak şekilde ksilen eklenmiştir. Kurutucu olarak katı ürün miktarının %0.5'i kadar kurşun naftanat, %0.05'i kadar kobalt naftanat eklenmiş ve 24 saat karıştırmaya bırakılmıştır. Daha sonra cam, metal plaka, iki adet cam tüp üzerine ince film çekilmiştir. Cama çekilen film ile kuruma süresi tayin edilmiştir [26].

Filmler, kuruması için 72 saat süresince bekletilmiştir. Esneklik [27], suya dayanıklılık [28] testleri, standartlara uygun olarak metal plaka üzerinde yapılmıştır. Yapışma testleri cam üzerindeki film ile incelenmiştir [29]. Aside ve baza dayanıklılık testleri için cam tüplerin biri %9'luk H_2SO_4 içine, diğeri ise %3'lük NaOH içerisine daldırılarak değişimler gözlenmiştir [28].

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 Kısmi Gliserid Eldesi

Ayçiçek yağı ve gliserin, $Ca(OH)_2$ katalizörü varlığında 230 ^{0}C'de reaksiyona girerek Şekil 3.5'te gösterildiği gibi digliserid ve monogliserid karışımı (kısmi gliserid) elde edilmiştir. Kısmi gliseridin hidroksil değeri 110 mg KOH/g, asit değeri ise 3.56 mg KOH/g bulunmuştur.

4.2 Raft Ajanlarının Sentezi

Bir ve iki karboksilik asit fonksiyonlu raft ajanlarının sentezi literature uygun olarak gerçekleştirilmiştir [30].

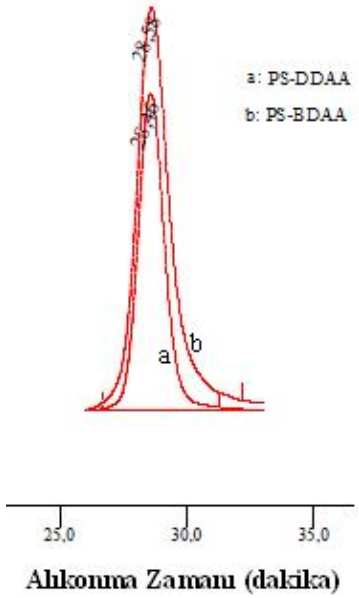
Elde edilen RAFT ajanlarının yapısı FT-IR ve ^{1}H NMR analizleri ile kanıtlanmıştır.

DDAA'nın FT-IR analizinde, C=S ve C=O karakteristik pikleri sırasıyla 1064 ve 1706 cm^{-1}'de gözlenmiştir. ^{1}H NMR analizinde ise COOH grubunda bulunan proton 12.9 ppm'de görülmüştür.

BDAA için yapılan FT-IR analizinde 1061 cm^{-1}'de gözlenen C=S ve 1691 cm^{-1}'de gözlenen C=O pikleri ve ^{1}H NMR analizinde 12.1 ppm'de COOH grubunun protonunu gösteren pik ile, yapının başarılı bir şekilde sentezlendiği kanıtlanmıştır.

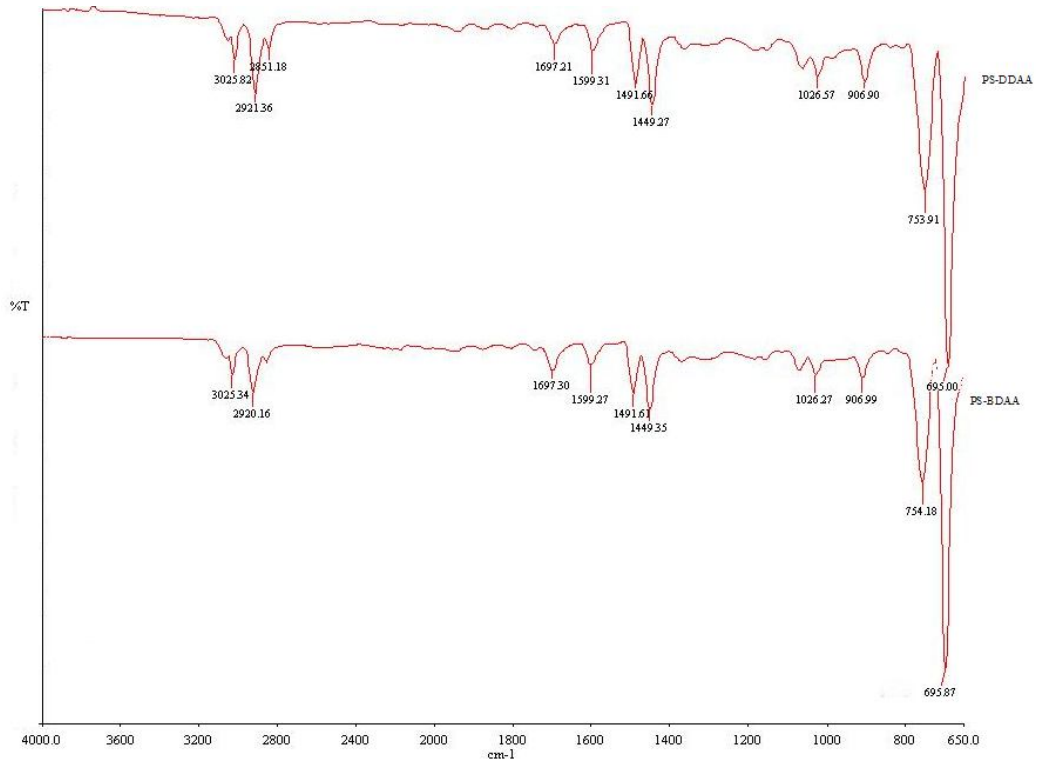
4.3 PS-DDAA ve PS-BDAA Eldesi

PS-DDAA ve PS-BDAA, molce 1/0.01:Stiren/RAFT ajanı oranı ile 140 ^{0}C'de termal olarak elde edilmiştir [30]. BDAA'nın karboksil fonksiyonelliğinin bozulmaması için başlatıcı kullanılmamıştır. 1.5 saatlik reaksiyon sonunda elde edilen PS-BDAA'nın GPC analizi, FT-IR, ^{1}H NMR analizleri yapılmıştır. Ayrıca asit değeri ölçülmüştür.



Şekil 4.1 : 1.5 saatlik polimerizasyon ile elde edilen PS-DDAA ve PS-BDAA'nın GPC Kromatogramları

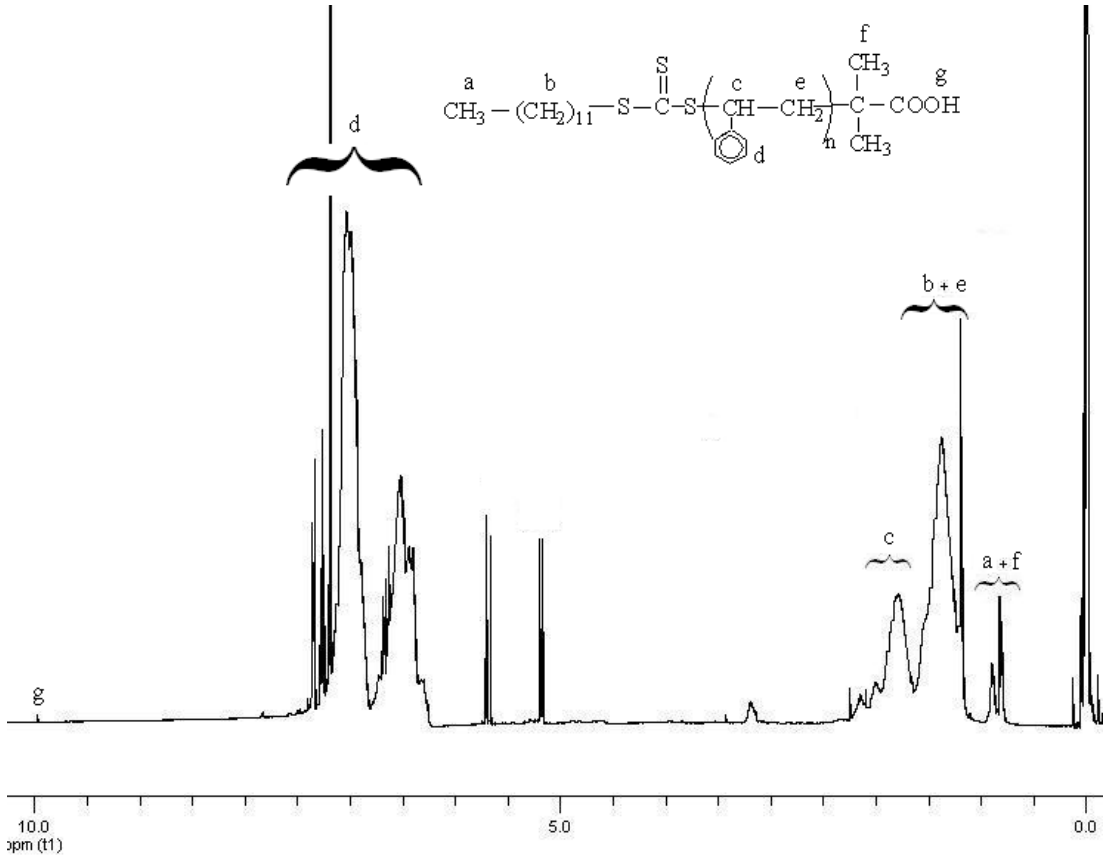
Şekil 4.1'de görüldüğü gibi 1.5 saat reaksiyon sonunda PS-DDAA ve PS-BDAA için molekül ağırlıkları sırasıyla 6.589 ve 5.419 g/mol bulunmuştur. Polidispersiteleri ise uniform ve sırasıyla 1.08, 1.20 olarak elde edilmiştir. RAFT ortamında elde edilen polimerler, dar molekül ağırlığına (<1.5) sahip olmaktadırlar. 1 civarında elde edilen bu polidispersite değeri ile ürünün kontrollü/yaşayan polimer olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.2 : PS-DDAA ve PS-BDAA'nın FT-IR Spektrumu

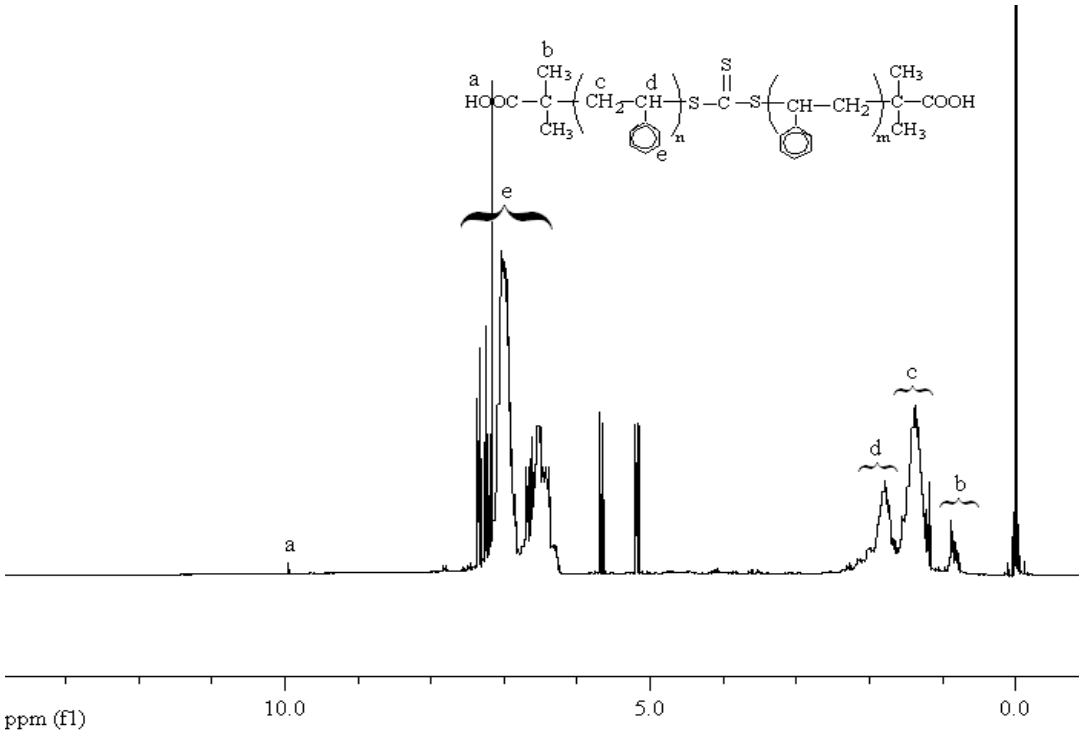
Şekil 4.2'de görülen FTIR anazinde 1599 cm^{-1}'deki pikler stirenin yapıya bağlandığını, 1697 cm^{-1}'deki pikler, yapıdaki C=O grubunu göstermektedir. Yapıdaki OH grubu ise 3025 cm^{-1}'deki aromatik CH'ları belirten pik altında kalmıştır.

Şekil 4.3'te gösterilmiş olan ^1H NMR analizinde görüldüğü gibi 6.2-7.4 ppm arasında PS-DDAA'nın yapıdasındaki stirende bulunan aromatik kısım görülmektedir. Aromatik gruba bağlı CH pikleri 1.7 ppm'de gözlenmiştir. Yaapıdaki OH gruplarının varlığı ise 10 ppm'deki pik ile kanıtlanmıştır. 5.2 ve 5.6 ppm'deki pikler, monomer halde kalmış stirenin pikleri olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.3 :PS-DDAA'nın ^1H NMR spektrası

PS-BDAA'nın ^1H NMR analizinde stirenin aromatik kısımları, 6.1-7.2 ppm aralığında görülmektedir. 10.1 ppm'de COOH grubunda bulunan tek protonun piki singlet olarak görülmektedir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 : PS-BDAA'nın ^{1}H NMR spektrası

Elde edilen PS-DDAA ve PS-BDAA'nın asit değerleri tayin edilmiş; sırasıyla 15 ve 27 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1 : Farklı reaksiyon süreleriyle üretilen PS-BDAA ürünlerinin molekül ağırlıkları

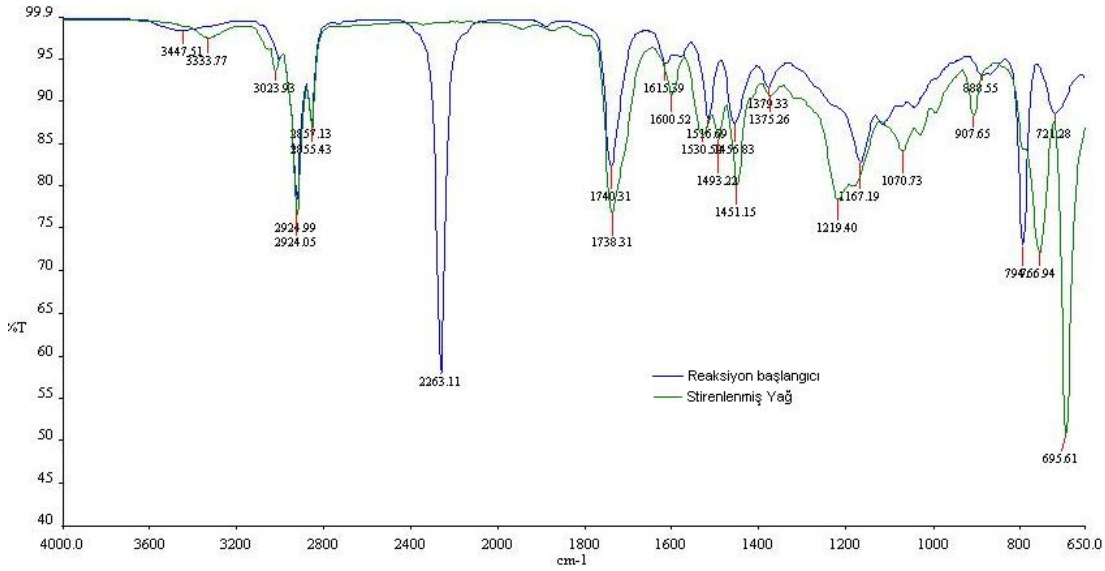
Reaksiyon Süresi (saat)	1.5	2.5	3.5
Molekül Ağırlığı (M_n) (g/mol)	5419	6237	6938
M_n/M_w (PDI)	1.08	1.09	1.15

Farklı polimerizasyon sürelerinde PS-BDAA ürünleri elde edilmiş, molekül ağırlıkları ve polidispersitelerindeki değişimler gözlenmiştir. Çizelge 4.1'de verilen sonuçlara göre polimerlerin zincir boylarının, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak artmış olduğu görülmüştür. Zincir kısaldıkça polidispersite değerinde azalma ve ideal yaşayan polimerizasyon şartlarına (PDI=1.00) yaklaşma sağlanmıştır. İdeal

şartlara bu kadar yakın olan polidispersitelerinde değerleri, serbest radikal polimerizasyonunun ne kadar iyi kontrol edildiğini göstermiştir.

4.3.1 KG-STDI ürününün PS-DDAA ve PS-BDAA ile reaksiyonu

Daha önce de açıklandığı gibi KG'in hidroksil grupları, TDI'ın daha aktif olan para konumundaki izosiyanat grubu ile düşük sıcaklıkta reaksiyona sokulmuş, diğer izosiyanat grubu serbest kalmıştır. Serbest kalan izosiyanat grupları, ekivalent miktarda COOH olacak şekilde Çizelge 4.1'de verilen PS-BDAA örnekleri ile reaksiyona sokulmuştur. 5419 g/mol ağırlıklı PS-BDAA kullanılarak elde edilen stirenlenmiş yağın FT-IR spektrumu aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 4.5 :KG-STDI'ın 5419 g/mol molekül ağırlığındaki PS-BDAA ile stirenlenmiş ürününün FT-IR Spektrumu

FT-IR analizinde 2263 cm^{-1}'de görülen izosiyanat grubuna ait N=C pikinin, 3 saatlik reaksiyon sonunda kaybolduğu gözlenerek reaksiyon sonlandırılmıştır (Şekil 4.5). Reaksiyon başlangıcında yağın ester grubu 1742 cm^{-1}'de pik vermiştir. Reaksiyon sonunda oluşan stirenlenmiş yağda oluşan C=O grupları nedeniyle bu pikte genişleme gözlenmiştir. Başlangıçta 3447 cm^{-1}'de gözlenenen yağın OH grubu reaksiyon sonunda sonlanmış ve NH grubunun oluşmasıyla 3333 cm^{-1}'de yeni bir pik gözlenmiştir. 1615 cm^{-1}'de gözlenen pik ise stirenin aromatik C=C gruplarını göstermektedir.

6237 g/mol ve 6938 g/mol ağırlığındaki PS-BDAA ile aynı prosedür uygulanarak KG-STDI ürünü stirenlenmiş ve ürünlerin film özellikleri incelenmiştir. Bu örneklere ait değerler Çizelge 4.2'den izlenebilmektedir.

Polimerler molekülünün büyümesiyle polar gruplar azalacağından bu polimerler kullanılarak stirenlenmiş yağ ürününlerinin yapışma ve esneklik özelliğinin azaldığı görülmektedir. Artan polimerizasyon derecesi ile yan reaksiyonlar veya zincirlerin sonlanma olasılığı arttığı için kontrol ve yaşayan karakter özelliği kaybedilmektedir. 1.5 saat polimerizasyon ile elde edilen PS-BDAA'nın KG'e bağlanması sonucu oluşan ürünün filmi, diğer polimerlere oranla nispeten iyi özellikler vermektedir. Fakat elde edilen nitelikler kabul edilemez düzeydedir. Bu sonuçlara göre molekül ağırlığı en dar olan 1,5 saatlik polimerizasyon sonunda elde edilen 5419 g/mol, en uygun molekül ağırlığı seçilmiş ve yapılan deney serilerinde bu ağırlıktaki PS-DDAA ve PS-BDAA polimerlerinden yararlanılmıştır.

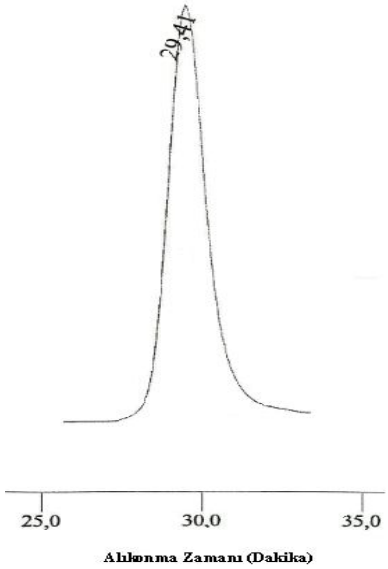
Çizelge 4.2 : Farklı reaksiyon süreleriyle üretilen PS-BDAA ürünlerinin özellikleri

Reaksiyon Süresi (saat)	1.5	2.5	3.5
Molekül Ağırlığı (M_n) (g/mol)	5419	6237	6938
M_n/M_w	1.08	1.09	1.15
Yapışma[a]	2B	1B	0B
Esneklik[b] (mm çap)	30	30	30

[a]Yağa bağlanmış ürünün yapışma özelliği

[b]Yağa bağlanmış ürünün esneklik özelliği

RAFT ajanı oranının etkisini incelemek üzere molce 0.1/0.02:Stiren/BDAA ile polimerizasyon gerçekleştirilip aynı prosedür ile KG-STDI'a bağlanmıştır. GPC analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6). Ayrıca yapışma ve esneklik özellikleri incelenmiştir; sonuçlar Çizelge 4.3'te belirtilmiştir.



Şekil 4.6 : 1/0.02:Stiren/BDAA mol oranı ile elde edilen polistirenin GPC Kromatogramı

Çizelge 4.3 : BDAA miktarının film özelliklerine etkisi

Numune Kodu	Stiren/BDAA (mol/mol)	Reaksiyon süresi (saat)	Molekül Ağırlığı (M_n) (g/mol)	M_w/M_n	Kuruma Zamanı	Yapışma[b]	Esneklik[c]
PS-BDAA	1/0.01	1	2430	1.147	1 dakika 25 saniye	2B	8 mm
PS-2BDAA	1/0.02	1	2443	1.148	4 dakika 13 saniye	1B	12 mm

a Testler, 'Set to touch' yöntemi ile 25 ^{0}C ve %60 bağıl nemde gerçekleştirildi.

b Standartlarda bulunan B test metodu kullanıldı.

c Filmde çatlamaya neden olmayan en küçük silindir çapı.

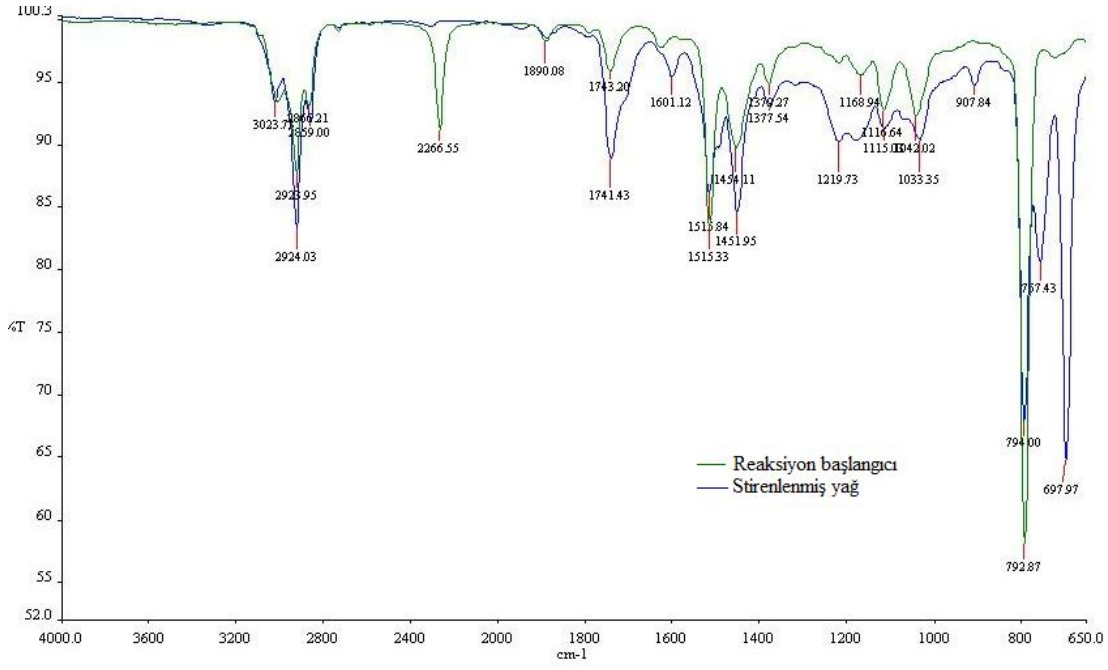
Çizelge 4.3'te de gözlendiği gibi polimerizasyonda iki kat BDAA kullanılması, polistirenin molekül dağılımı ve molekül ağırlığında büyük bir etki yaratmamıştır. Ayrıca bu polimerlerin yağa bağlanmış ürünlerinin (PS-BDAA ve PS-2BDAA) film özelliklerine de önemli bir etkisi olmamıştır. Görülen tek etki, ajan oranının artmasıyla ürünlerin kuruma zamanının artması olmuştur. Bu nedenle 1/0.01:Stiren/BDAA oranı, uygun değer olarak alınmıştır. Tüm deneyler için bu oranda BDAA ve DDAA kullanılarak hazırlanan polistiren kullanılmıştır.

Yapışmayı artırmak ve esneklikte iyileşmeye gitmek için KG'in mevcut hidroksil gruplarına ekimolar miktarın yarısı kadar PS-DDAA kullanılmıştır. KG'in hidroksil gruplarına ve PS-DDAA'nın asit gruplarına ekivalent miktarda TDI kullanılmıştır.

Bu şekilde daha fazla yağın ürün yapısında bulunması ile ürünün esneklik kazanması beklenilmiştir. Fakat yapışması kötü ve aşırı kırılgan filmler elde edilmiştir. Bunun üzerine hidroksil gruplarının % 90'ına ekimolar miktarın dörtte biri kadar PS-DDAA kullanılarak yağın stirenlenmesi gerçekleştirilmiştir. Ortama, hidroksil gruplarının % 90'ını ve PS-DDAA'nın asit gruplarının tamamını kapatacak miktarda TDI konulmuştur. Ortamdaki yağ oranının artması ile film özelliklerinde iyileşmeye gidildiği gözlenmiştir. Fakat kaplama malzemesi olarak kullanılması için gerekli film özellikleri elde edilememiştir. Bu nedenle KG'in hidroksil gruplarının % 90'ına ekimolar miktarın sekizde biri kadar PS-DDAA kullanılıp yine hidroksil gruplarının % 90'ını ve PS-DDAA'nın asit gruplarını kapatacak miktarda TDI kullanılmıştır. Elde edilen ürünün iyi film özelliklerine sahip olduğu Çizelge 4.4'teki değerlerden görülebilmektedir.

Yapıdaki yağ miktarının artması ile ürün filmlerinin esneklik ve yapışma özelliklerinin orantılı olarak iyileştiği fakat kuruma süresinin uzamasına neden olduğu saptanmıştır.

PS-BDAA kullanılarak yukarıda belirtilen prosedürle bir set deney yapılmıştır. FT-IR spekrumunda 2266 cm^{-1}'de gözlenen izosiyanat pikinin reaksiyon sonunda kaybolması gözlenerek reaksiyonun gerçekleştiği kanıtlanmıştır. İncelenen film özellikleri Çizelge 4.5'ten takip edilebilmektedir.



Şekil 4.7 : 90OH(E)TDI(0.5E)PS-BDAA kodlu ürünün FT-IR Spektrumu

Çizelge 4.4 : Yapıdaki PS-DDAA oranının stirenlenmiş yağ ürününün film özelliklerine etkisi

Ürün Kodu	KG[OH] : TDI[NCO] : PS-DDAA[COOH]	Kuruma Süresi[a]	Yapışma[b]	Esneklik[c]
OH(E)TDI(0.5E)PS-DDAA	1:1.5:0.5	3 dakika 36 saniye	1B	8 mm
90OH(E)TDI(0.25E)PS-DDAA	1:1.12:0.22	2 dakika 33 saniye	3B	4 mm
90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA	1:1.01:0.11	2 dakika 55 saniye	5B	1 mm

a Testler 25 ◦C ve % 60 bağıl nem ortamında yapılmıştır (set to touch).

b Standartlardaki B metoduna uygun olarak yapılmıştır.

c Filmde çatlamaya neden olmayan en küçük silindir çapı.

Çizelge 4.5 : Yapıdaki PS-BDAA oranının stirenlenmiş yağ ürününün film özelliklerine etkisi

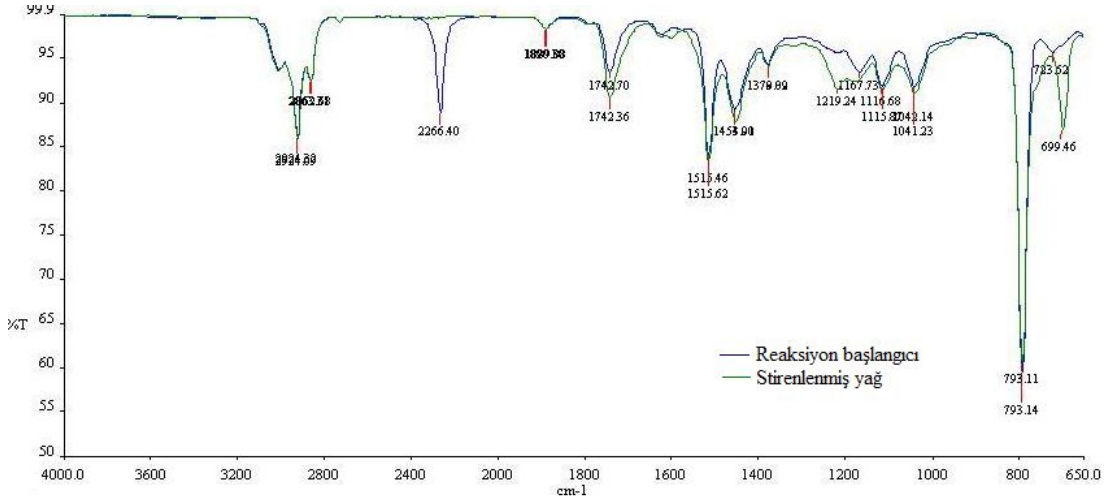
Ürün Kodu	KG[OH] : TDI[NCO] : PS-DDAA[COOH]	Kuruma Süresi[a]	Yapışma[b]	Esneklik[c]
90OH(E)TDI(0.5E)PS-BDAA	1:1.124:0.224	1 dakika 57 saniye	3B	6 mm
90OH(E)TDI(0.25E)PS-BDAA	1:1.012:0.112	2 dakika 34 saniye	5B	2 mm
90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA	1:0.956:0.056	2 dakika 29 saniye	5B	1 mm

a Testler 25 ◦C ve % 60 bağıl nem ortamında yapılmıştır(set to touch).

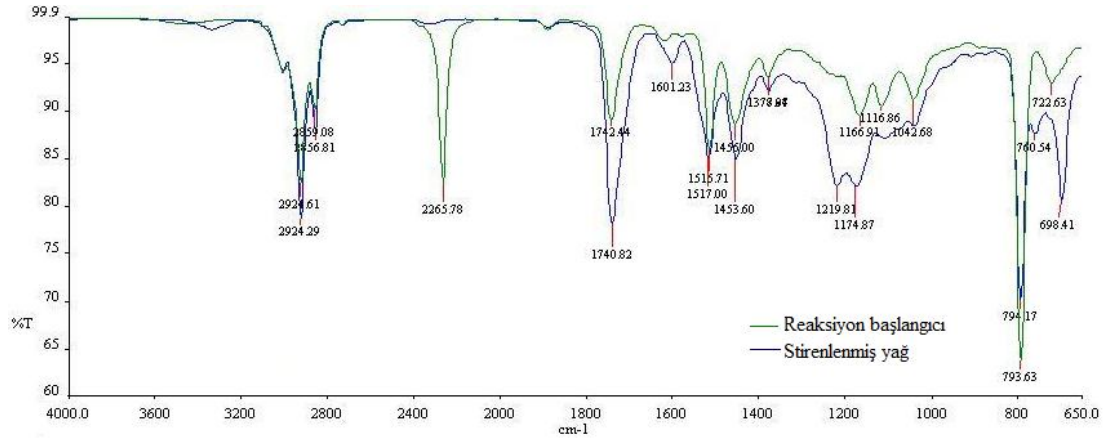
b Standartlardaki B metoduna uygun olarak yapılmıştır.

c Filmde çatlamaya neden olmayan en küçük silindir çapı.

Hidroksil gruplarının % 90'ına ekimolar miktarın sekizde biri kadar PS-DDAA kullanılarak elde edilen 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ve 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürünlerinin FT-IR ve GPC analizleri yapılmıştır. ^{1}H NMR ile ürün yapıları aydınlatılmış; TGA ile termal özellikler incelenmiştir. Film özellikleri ayrıntılı şekilde ele alınmıştır.



Şekil 4.8 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ürününün FT-IR Spektrumu

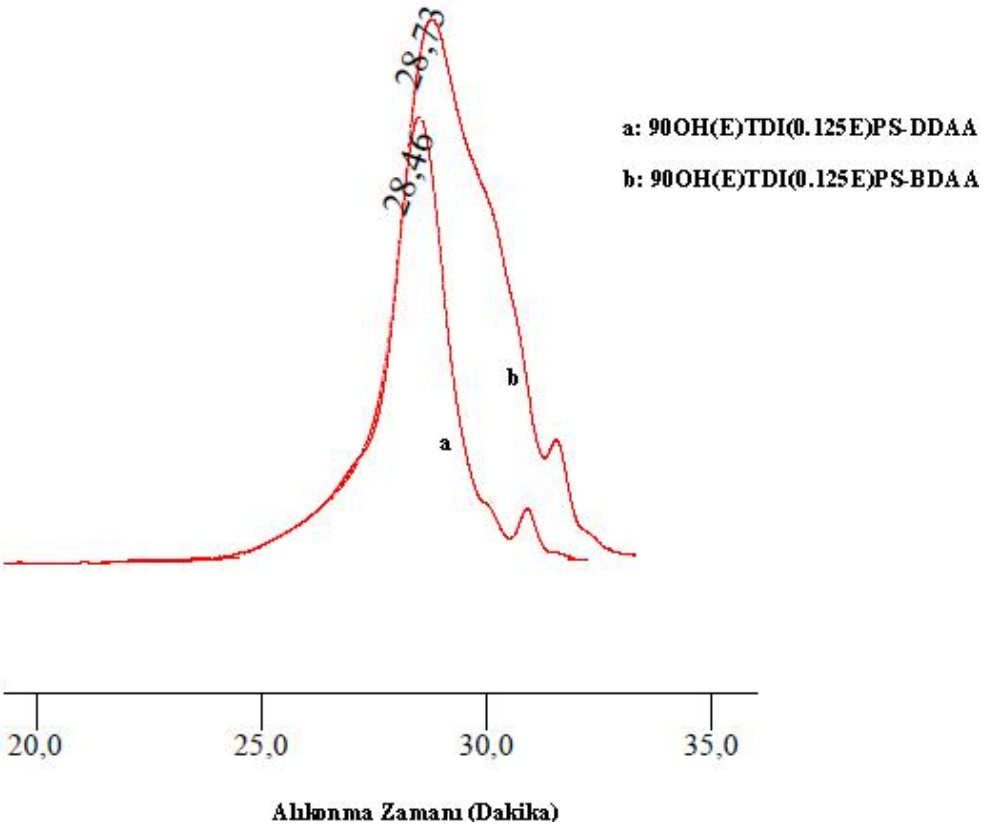


Şekil 4.9: 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürününün FT-IR Spektrumu

Şekil 4.8 ve 4.9'da görülen 2266 ve 2265 cm^{-1}'deki pikin kaybolması gözlenerek reaksiyonun tamamlandığı anlaşılmıştır.

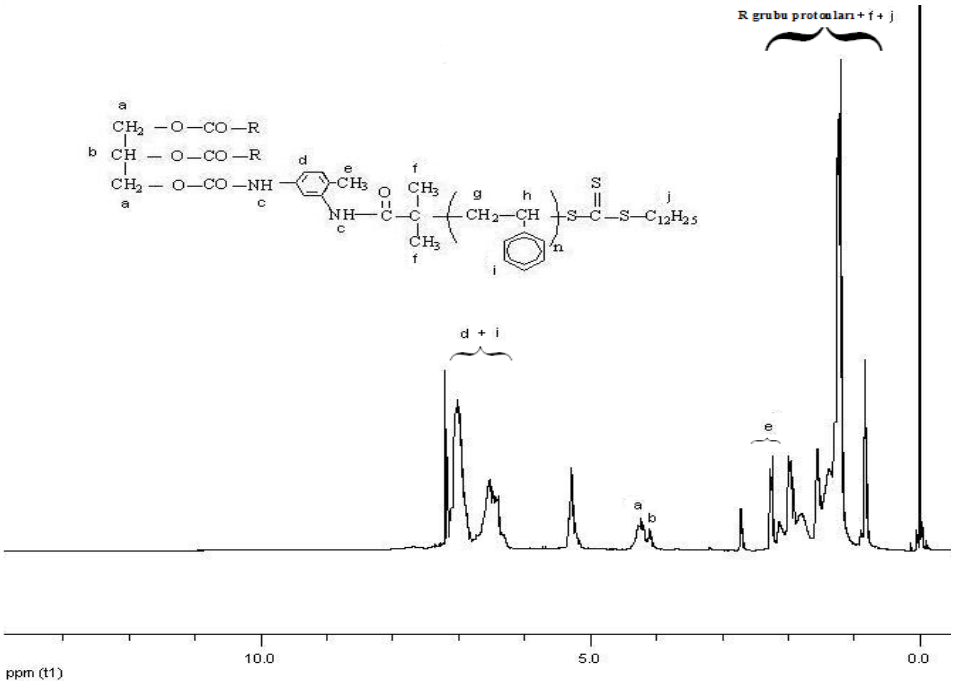
Ürünlerin GPC analizi ile molekül ağırlığı ve moleküler dağılımı saptanmıştır (Şekil 4.10). Molekül ağırlıklarının artması KG-STDI katılma ürününün PS yapısına katıldığını doğrulamaktadır. Düşük molekül ağırlığına sahip KG'in, yapısında

bulunan digliseridlerin polimerle rastgele bağlanması ve zincirin iki uçtan takılma ile devam ederek farklı uzunlukta ürünler oluşturmasından dolayı stirenlenmiş yağ ürünlerinin GPC eğrilerinde sağa doğru genişleme olmuştur. Bu nedenle 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ve 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürünlerinin PDI'ları sırasıyla 1.2 ve 1.5'e yükselmiştir. Pikin sağında görülen küçük omuz yapıdaki trigliseridlerin varlığı nedeniyle oluşmuştur.

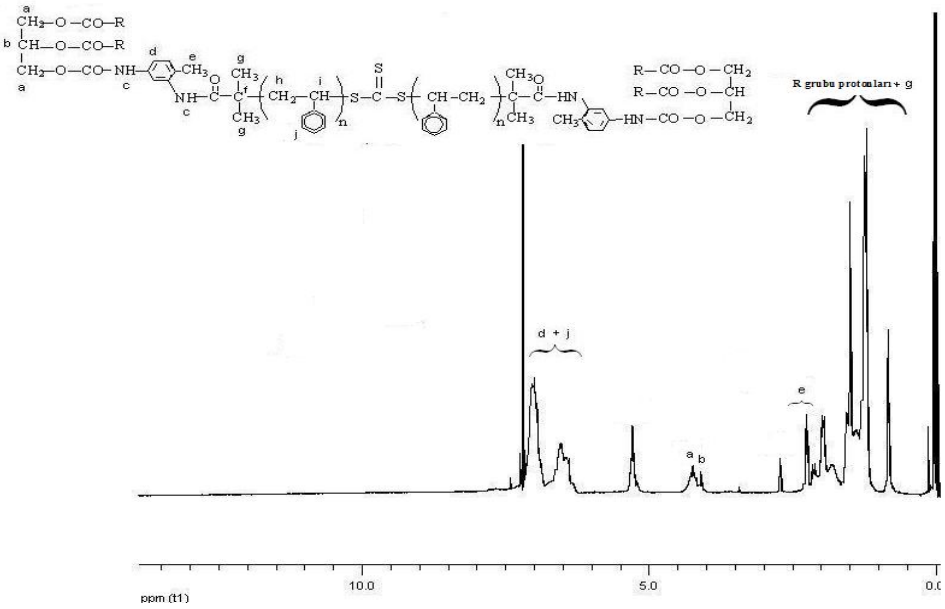


Şekil 4.10 :90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ve 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürünlerinin GPC Kromatogramı

Ürünlerin ^{1}H NMR analizleri gerçekleştirilmiştir. 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ve 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürünlerinin KG'den gelen CH ve CH_2 pikleri sırasıyla 4 ppm civarında gözlenmektedir. TDI'ın CH_3 grubu ise her iki spektrumda da 2.2 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 4.11, 4.12). Ayrıca Şekil 4.6 ve 4.7'de 10 ppm'de gözlenen OH piki, bu bağın kopması nedeniyle kaybolmuştur.

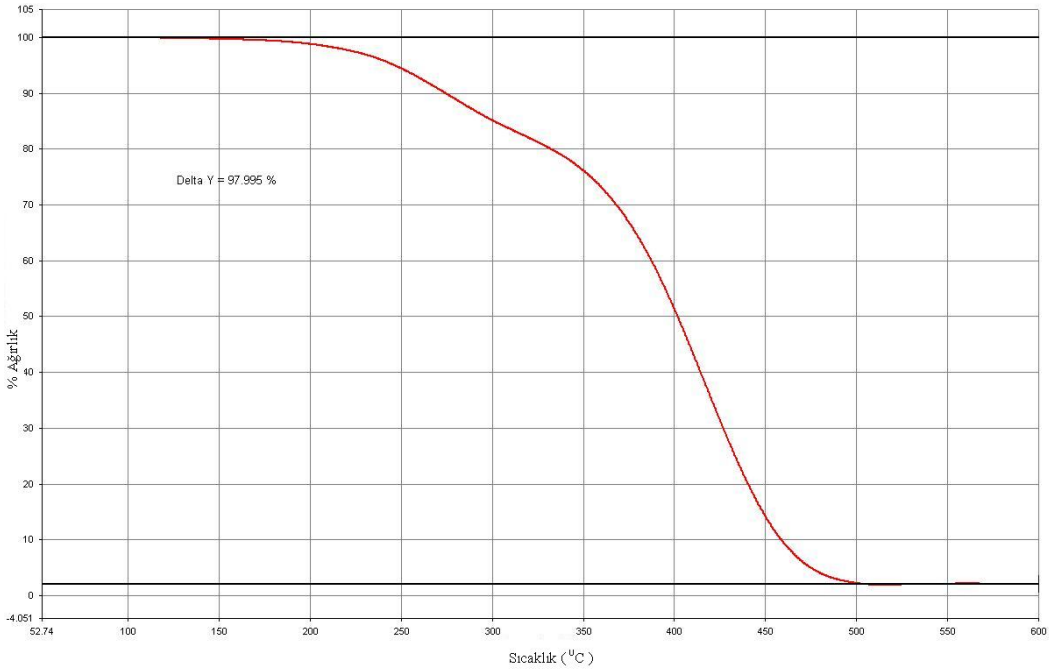


Şekil 4.11 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ürününün ^{1}H NMR Spektrası



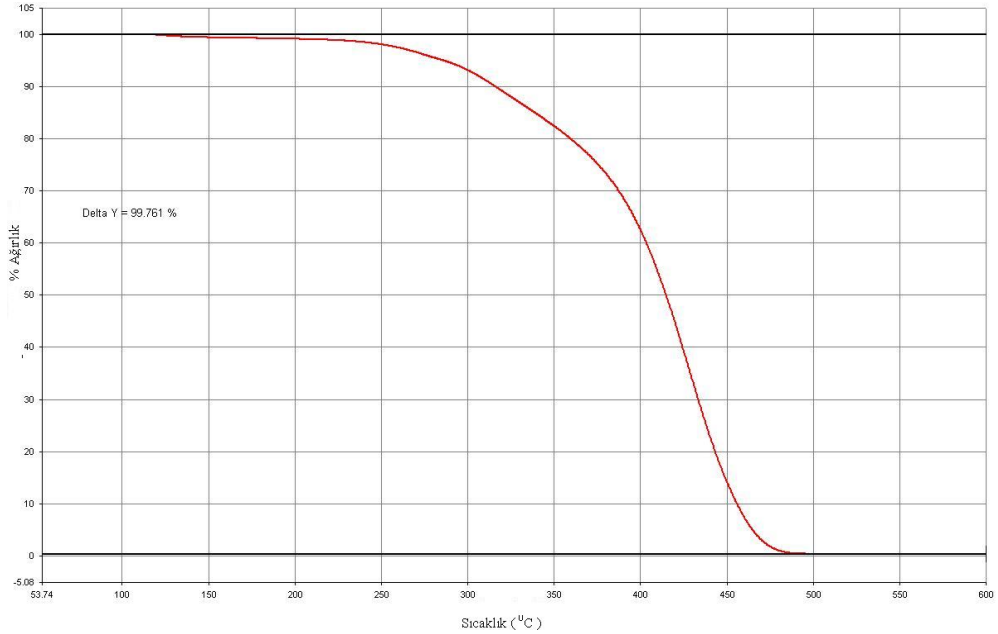
Şekil 4.12 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürününün ^{1}H NMR Spektrası

Şekil 4.13 ve 4.14'te stirenlenmiş yağ ürünlerinin TGA eğrileri verilmiştir. 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA, 160 ^{0}C'de ağırlık kaybına uğramaya başlamakta; 275 ^{0}C'de %10'luk kayıp gözlenmekte; 400 ^{0}C'den sonra çok hızlı azalma göstererek 500 ^{0}C'de % 97'lik bir ağırlık kaybına uğramaktadır.



Şekil 4.13 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ürününün TGA eğrisi

90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA'nın TGA analizinde ise ürün, 120 ^{0}C'de ilk ağırlık kaybını göstermekte; 310 ^{0}C'de %10'luk kayıba uğramakta; 400 ^{0}C'den sonra hızlı bir azalmaya geçmekte ve 500 ^{0}C'de % 99'u bozunma göstermiştir.



Şekil 4.14 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürününün TGA eğrisi

TGA analizi ile, 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ve 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürünlerinin termal dayanımının birbirine yakın olmasına rağmen 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ürününün termal dayanımının kısmen daha iyi olduğu görülmüştür.

4.3.2 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ve 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürünlerin film özelliklerinin incelenmesi

Ürünlerin film özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Su, asit ve alkaliye muhteşem bir dayanım gösteren bu ürünlerin korozyona ve mekanik darbeye dayanımları kanıtlanmıştır. Ayrıca ürünler, çok kısa sürede kuruyan filmler oluşturmuşlardır. Ürünün zayıf olan yapışma ve esneklik özellikleri, yapısındaki yağ oranı arttırılması ile iyileştirilmiş ve böylece Çizelge 4.6'da da görüldüğü gibi iyi film özelliklerine sahip ürünler elde edilmiştir. Bu durum, daha fazla yağın ürün yapısına girerek esneklik kazandırması ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.6 : 90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA ve 90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA ürünlerinin film özellikleri

Film Özellikleri	90OH(E)TDI(0.125E)PS-DDAA	90OH(E)TDI(0.125E)PS-BDAA
Kuruma Süresi[a]	2 dakika 55 saniye	2 dakika 29 saniye
Yapışma[b]	5B	5B
Esneklik[c]	1 mm	1 mm
Suya Dayanıklılık[d]	dy	dy
Aside Dayanıklılık[e]	dy	dy
Alkaliye Dayanıklılık[f]	dy	dy

dy: değişiklik yok; deformasyon veya korozyon yok.
a Test, 'Set to Touch' yöntemine göre 25 ^{0}C ve %60 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir.
b B test metodu uygulanmıştır.
c Filmde çatlamaya neden olmayan silindir çapı (Mandrel Bend Test)
d Test, 25 ^{0}C'de 18 saat distile suda bekletilerek gerçekleştirilmiştir.
e Test, 25 ^{0}C'de 24 saat %9 H_2SO_4 çözeltisi içinde bekletilerek gerçekleştirilmiştir.
f Test, 25 ^{0}C'de 24 saat %5 NaOH çözeltisi içinde bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak RAFT tekniği ile elde edilen stirenlenmiş yağ ürünlerinin iyi film özelliklerine sahip olması, polimerizasyonun kontrol edilebildiği ve homopolimerizasyonun önlenebildiğini göstermektedir.

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kontrollü yapıda stirenlenmiş yağ eldesi için RAFT tekniği kullanılarak

- kontrol edilebilen polimer yapısında
- homopolistirenin önlendiği
- dar molekül dağılıma sahip
- iyi film özellikleri gösteren

ürünler elde edilmiştir. Ayrıca,

- polimerin molekül ağırlığındaki artış ile birlikte kontrolün zorlaştığı
- yapıdaki yağ oranının artmasının ürünün film özelliklerini iyileştirdiği gözlenmiştir.

İyi film özelliklerine sahip bu ürünlerin eldesi ile çalışmada amaçlanan hedefe ulaşılmıştır.

RAFT gibi yeni bir teknik kullanılarak elde edilen stirenlenmiş yağ ürününün film özelliklerinin çok iyi olması nedeniyle kaplama endüstrisinde önemli bir yerde olacağı öngörülmektedir. Bu çalışmanın devamı niteliğinde ürünün termal özelliklerini artırmaya yönelik çalışmalar yapılabilir; farklı RAFT ajanları veya farklı bir kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemi kullanılarak yağın stirenlenmesi üzerine araştırmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Sharma, B. K., Adhvaryu, A. and Erhan, S. Z., 2009: Friction and wear behavior of thioether hydroxy vegetable oil, *Tribology International.*, **42**, 353–358.

[2] Shashidhara, Y. M. and Jayaram, S. R., 2010: Vegetable oils as a potential cutting fluid—An evolution, *Tribology International.*, **43**, 1073–1081.

[3] Kulshrestha, R., 2007: Oils, Fats, Soaps, Detergents and Waxes, competititon Science Vision, Vol. **10**, no. 117, pp. 1165-1172.

[4] Erkal, F. S., Erciyes, A. T. and Yagci, Y., 1993: A new method for the Styrenation of Triglyceride Oils for Surface Coatings, *Journal of Coatings Tech.,* **65,** 37-43.

[5] Erkal, F. S., Usta, S., Erciyes, A. T. and Yagci, Y., 2000: Styrenation of Triglyceride Oils by Macromonomer Technique, *Journal of Coatings Tech.,* **72,** 107-110.

[6] Gültekin, M., Berker, U., Erkal, F. S., Erciyes, A. T. and Yagci, Y., 2000: Styrenation of Castor Oil and Linseed Oil by Macromer Method, *Macromol. Mater. Eng.,* **283**, 15-20.

[7] Kabasakal, O. S., Güner, F. S., Arslan, A., Ergan, A., Erciyes, A. T. and Yağci, Y., 1996: Use of Castor Oil in the Preparation of Various Oil-Based Binders, *J. Coatings Tech.,* **68**, 57-62.

[8] Kabasakal, O. S., Güner, F. S., Erciyes, A. T. and Yağci, Y., 1995: Styrenation of Oils Based Secondary Esters of Castor Oils, *J. Coatings Tech.,* **67**, 47-51.

[9] Güner, F. S., Erciyes, A. T., Kabasakal, O. S. and Yağci, Y., 1998: New Aspects on the Modification of Triglyceride Oils, Recent Research Developments in Oil Chemistry, *Transworld Research Network,* Trivandrum, Vol. **2**, pp. 31-51.

[10] Akbas, T., Beker, Ü. G., Güner, F.S., Erciyes, A.T. and Yagci, Y., 2003: Drying and Semidrying Oil Macromonomers. III. Styrenation of Sunflower and Linseed Oils , *Journal of Applied Polymer Science,* **88**, 2373-2376.

[11] Alemdar, N., Erciyes, A. T. and Yagci, Y., 2009: Styrenation of triglyceride oil by nitroxide mediated radical polymerization, *Progress in Organic Coatings,* **66**, 99-106.

[12] Güner, F. S., Yagci, Y. and Erciyes, A. T., 2006: Polymers from Triglyceride Oils, *Progress in Polymer Science,* **31**, 633-670.

[13] Alemdar, N., Erciyes, A. T. and Bicak, N., 2010: Production of oil-based binder by RAFT polymerization technique, *Progress in Organic Coatings,* **69**, 522-526.

[14] Eksik, O., Tasdelen, M. A., Erciyes, A. T. and Yagci, Y., 2010: In Situ Synthesis of Oil-Based Polymer/Silver Nanocomposites by Photoinduced Electron Transfer and Free Radical Polymerization Processes, *Composite Interfaces,* **17**, 357–369.

[15] Eksik, O., Erciyes, A. T. and Yagci, Y., 2008: In situ Synthesis of Oil Based Polymer Composites Conatining Silver Nanoparticles, *J. Macromol. Sci.,* Part A: *Pure & Appl. Chem.,* **45**, 698-704.

[16] Barner-Kowollik, C., 2008: Handbook of RAFT Polymerization, Wiley-VCH, Weinheim.

[17] Başoğlu, F., 2006: Yemeklik Yağ Teknolojileri, 1.Basım, Nobel Yayın Dağıtım, İzmir.

[18] Paksoy, **A.S.,** 1999, *Boya el kitabı*, Kimya mühendisleri odası, p : 49, İstanbul.

[19] Morgans, W.M., 1990, *Outlines of paint technology thırd edition*, p:158, London.

[20] Beattie, A., Watson, D., Stevens, M., Rae, D., Spooner-Hart, R., 2002: Spray oils beyond 2000: sustainable pest and disease management, University of Western Sydney, New South Wales.

[21] Shahidi, F., 2005: Bailey's industrial oil and fat products, Industrial and Nonedible Products from Oils and Fats, sixth edition, vol. 6, Wiley Interscience, Canada.

[22] Mishra, M. K. and Yagci, Y., 2008: Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, CRC Press Taylor & Francis Group, New York.

[23] Moad, G. and Solomon, D. H., 2006: The Chemistry of Radical Polymerization, Second fully revised edition, Elseiver, Netherlands.

[24] Wünsch, J. R., 2000: Polystyrene : Synthesis, Production and Applications, Rapra Review Reports, Vol. **10**, no. 4., Eds. Dolbery, R., Rapra Technology Limited, UK.

[25] Cocks, L. V. and Rede, C. V., 1996: Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts, Academic Press, London and New York.

[26] ASTM D 1640 – 03, 2009. Standard Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic Coatings at Room Temperature, ASTM International, USA.

[27] ASTM D 522 – 93a, 2008. Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings, ASTM International, USA.

[28] ASTM D 1647 – 89, 1996. Standard Test Methods for Resistance of Dried Films of Varnishes to Water and Alkali, ASTM International, USA.

[29] ASTM D3359 – 09, 2010. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, ASTM International, USA.

[30] Lai, J. T., Filla, D. and Shea, R., 2002: functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents, *Macromolecules,* **35**, 6754-6756.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Nazlı Çağlar

Doğum Yeri ve Tarihi: Çorlu – 25/09/1985

Lisans: Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2003-2008)

Kongreler: EPF 2011-European Polymer Congress (Kabul alındı)