T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AYÇİÇEĞİ YAĞI RAFİNASYON ATIĞINDAN DOYMAMIŞ POLİETER SENTEZİ VE STİRENLE KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Ayşe AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

KONYA, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AYÇİÇEĞİ YAĞI RAFİNASYON ATIĞINDAN DOYMAMIŞ POLİETER SENTEZİ VE STİRENLE KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Ayşe AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 08 /02/ 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
(Üye)

Yrd. Doç.Dr. Ahmet KOÇAK
(Üye)

Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ
(Danışman)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AYÇİÇEĞİ YAĞI RAFİNASYON ATIĞINDAN DOYMAMIŞ POLİETER SENTEZİ VE STİRENLE KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Ayşe AYDIN

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

2010, 80 sayfa

Bu tez çalışmasında ayçiçeği yağı rafinasyon atığı fatty asidin glisidilmetakrilat ile reaksiyonundan fatty asidin glisit esteri sentezlenerek propilen oksitle kopolimerizasyonu ve elde edilen doymamış ester gruplu poli(eter-ester)in özellikleri incelenmiştir.

Çalışmada propilen oksidin (PO) glisit esteri (FAGE) ile $BF_3.O(C_2H_5)_2$ katalizörlüğünde katyonik halka açılması polimerizasyon tekniği ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerleşme reaksiyonu için en uygun şart araştırılmış, bu amaçla deneyler, 0°C'da farklı mol oranı ve sürede incelenmiştir. İnceleme sonucu en uygun reaksiyon şartı FAGE:PO mol oranı için 1:1, girdilere göre katalizör miktarı %1 ve 5 saat süre olarak belirlenmiş ve % 84 verim ile poli(eter-ester) elde edilmiştir. Elde edilen poli(eter-ester)in yapısı FTIR ve ^{1}H NMR spektroskopisi yöntemi ile aydınlatılmış, stiren ile kompozitleri oluşturularak çapraz bağlı poli(eter-ester) reçinelerinin sertlik analizleri, ultrases tayini ve ayrıca TGA ve DSC analizleri yapılmıştır. Sentezlenen polieter, epoksi reçinede modifikatör olarak da kullanılmış, reçine özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: fatty asit, polieter, halka açılması polimerizasyonu

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF UNSATURATED POLYETHER FROM REFINING WASTE OF SUNFLOWER OIL AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMERS WITH STYRENE

Ayse AYDIN

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assos. Prof. Gulnare AHMETLI
2010, 80 Pages

In the present study, the properties of polyether containing unsaturated ester groups, obtained from the copolymerization of propylene oxide with glycidyl ester of fatty acid (FAGE) in the presence of cationic catalyst, were investigated.

Propylene oxide (PO) reacted with glycidyl ester (FAGE) by cationic ring opening polymerization in the presence of $BF_3.O(C_2O_5)_2$. The best conditions were investigated for polymerization. Therefore, different mole ratios and reaction time were performed separately. The best yield, 84 %, were obtained at 0^oC using mol ratios of FAGE:PO (1:1), catalyst 1%, for 5 hours. The structures of the obtained polyether were confirmed by FTIR and ^1H NMR spectroscopy. The polyether composite materials was obtained with styrene and strength analyses, ultrasound speed measurements, TGA and DSC analyses of crosslinked polyether resins was performed. Synthesized polyether was used as modificator in epoxy resin too and investigated its effect to epoxy resin properties.

Keywords: fatty acid, polyether, ring opening polymerization

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma ayrıca Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından da desteklenmiştir.

Tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca maddi, manevi her türlü desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ' ye ve Prof. Dr. Refika KURBANLI' ya sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm saygıdeğer hocam Doç. Dr. Sultan KURBANLI' ya, Kimya Mühendisliği ve Kimya Bölümü öğretim üyelerine ayrıca aileme ve değerli eşime teşekkür ederim.

Ayşe AYDIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa no

ÖZET i

ABSTRACT ii

ÖNSÖZ iii

ŞEKİL LİSTESİ vii

TABLO LİSTESİ viii

GRAFİK LİSTESİ ix

1.GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER 3

2.1. Biyopolimerler 3

2.2. Bitkisel Yağlar 5

2.2.1. Trigliserid Yağının Yapısı 5

2.2.2. Yağ Bazlı Polimerler 10

2.2.2 1. Oksipolimerleştirilmiş yağlar 10

2.2.2.2. Poliesterler 11

2.2.2.3. Vinil polimerleri 12

2.2.2.4. Epoksi reçineler 13

2.2.2.5. Poliamidler 13

2.2.2.6. Poliüretanlar 14

2.2.3. Yağlarda Metatez Prosesi 15

2.2.4. Yağ Bazlı Polimer Kompozitler 15

2.3. Ayçiçek Yağının Rafinasyonu 16

2.3.1. Degumming (Musilaj Giderme) 19

2.3.2. Nötralizasyon 20

2.3.3.Ağartma (Renk Giderme) 20

2.3.4. Koku Giderme (Deoderizasyon) 21

2.3.5. Vinterizasyon (Soğuklatma) 22

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 23

3.1. Doğal Yağ ve Yağ Asitleri ile Yapılan Çalışmalar 23

3.2. Halka Açılımı ile Polieter Sentezi 29

3.3. Stirenin Çapraz Bağlayıcı Olarak Kullanımı 32

4. MATERYAL VE METOD 34

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 34

4.1.1. Propilen oksit (PO) 34

4.1.2. Epiklorhidrin (ECH) 35

4.1.3.Stiren (St) 35

4.1.4. Ayçiçeği yağı rafinasyon atığı fatty asit (FA) 36

4.1.5. Ticari D.E.R. 321 Epoksi reçinesi (ER) 37

4.1.6. ER Sertleştiricisi 37

4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler 37

4.3. Fatty Asit Glisit Esterinin (FAGE) Sentezi 38

4.4. Doymamış Polieterin (PE) Sentez Yöntemi 39

4.5. Stiren- Polieter Kompozitinin Oluşturulması 39

4.6. Epoksi Toluen Oligomerinin (ETO) Sentezi 39

4.7. FTIR Analizi 40

4.8. ^{1}H NMR Analizi 40

4.9. TGA Analizi 40

4.10. DSC Analizi 40

4.11. Ultrasonik Hız Ölçümü 40

4.12. Çift Bağ (İyot Sayısı) Tayini 41

4.13. Epoksit Grubu Tayini 41

4.14. Ester Sayısı Tayini 42

4.15. Asit Sayısı (Karboksil Grubu) Tayini 43

4.16. PE- ER Numunelerinin Hazırlanması 43
4.17. PE- ER Numunelerinin Kalıplanması 44
4.18. PE- ER Numunelerinin Çekme Testi 45
4.19. PE- ER Numunelerinin Sertlik Tayini 45
4.20. Yumuşama Noktasının Tayini 46
5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME 47
5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu 48
5.1.1. FA, FAGE ve PE numunelerinin FTIR analiz sonuçları 48
5.1.2. PE numunesinin ^{1}H NMR analiz sonuçları 51
5.2. PO/ FAGE Kopolimerinin (PE) Sentezi İçin En Uygun Şartın Belirlenmesi 52
5.2.1. PO/ FAGE kopolimer verimine sürenin etkisi 52
5.2.2. PO/ FAGE kopolimer verimine girdilerin mol oranının etkisi 53
5.3. PO/ FAGE Kopolimerinin Kırılma İndisi 54
5.4. Kimyasal Analizler 54
5.4.1. FA ve FAGE' nin asit sayıları 54
5.4.2. İyot sayısı 55
5.4.3. Epoksit sayısı 56
5.4.4. Ester sayısı 57
5.5. Stiren/ PE Reçinelerinin Fizikomekanik ve Termal Özellikleri 58
5.5.1. Stiren/ PE reçinelerinin sertlik tayini 58
5.5.2. Stiren/ PE reçinelerinin TGA sonuçları 58
5.5.3. Stiren/ PE reçinelerinin DSC sonuçları 62
5.5.4 Stiren/ PE reçinelerinin ultrases geçirgenlikleri 62
5.6. PE ile Modifiye Kompozitlerin Fiziko-Mekanik ve Isısal Özellikleri 64
5.6.1. PE ile modifiye edilen ER ve (ETO+ER) kompozitlerinin çekme test sonuçları 64
5.6.2. PE ile modifiye edilen ER kompozitlerinin sertlik test sonuçları 65
5.6.3. PE ile modifiye edilen ER kompozitlerinin yumuşama noktaları 65
6. SONUÇLAR 67
7. KAYNAKLAR 70
8. EKLER 75

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Trigliserid molekülü 5
Şekil 2.2. Trigliserid molekülünün sentezi 6
Şekil 2.3. Fatty asit zinciri 7
Şekil 2.4. Oksipolim erizasyon reaksiyonu 11
Şekil 2.5. Poliester sentezi 12
Şekil 2.6. Makromonomer metodu ile trigliserid yağının stirenleştirilmesi 12
Şekil 2.7. Fatty asitten poliüretan sentezi 13
Şekil 2.8. Yağ bazlı poliamid sentezi 14
Şekil 2.9. Yağ bazlı poliüretan sentezi 14
Şekil 2.10. Katalitik metatez reaksiyonları 15
Şekil 2.11. Ayçiçek yağı rafinasyonu şeması 18
Şekil 3.1. Halka açılması reaksiyonu ile heterozincirli polieter sentezi 29
Şekil 4.1. Propilen oksidinkimyasal yapısı 34
Şekil 4.2. Epiklorhidrinin kimyasal yapısı 35
Şekil 4.3. Kalıplanmış kompozitlerin boyutları 44
Şekil 5.1. FAGE' nin sentez reaksiyonu 47
Şekil 5.2. PO/FAGE kopolimerinin sentez reaksiyonu 47
Şekil 5.3. Sentezlenen ETO' nun formülü 48
Şekil 5.4. Saf linoleik asitin FTIR spektrumu 48
Şekil 5.5. FA' nın FTIR spektrumu 49
Şekil 5.6. FAGE' nin FTIR spektrumu 49
Şekil 5.7. PE' in FTIR spektrumu 50
Şekil 5.8. PE' in ^{1}H NMR spektrumu 51
Şekil 5.9. 9:1 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin TGA eğrisi 58
Şekil 5.10. 8:2 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin TGA eğrisi 59
Şekil 5.11. 7:3 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin TGA eğrisi 59
Şekil 5.12. 6:4 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin TGA eğrisi 60
Şekil 5.13. 5:5 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin TGA eğrisi 60
Şekil 5.14. 7:3 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin DSC eğrisi 62

TABLO LİSTESİ

Sayfa no

Tablo 2.1. Doğal yağlarda bulunan bazı yağ asitleri 6
Tablo 2.2. Bazı yağ asitlerinin fiziksel özellikleri 7
Tablo 2.3. Bazı bitkisel yağların % yağ asidi içeriği 8
Tablo 2.4. Doymamış fatty asitlerin ve trigliseridlerin İ.S. değerleri 9
Tablo 2.5. Fatty asitler için IR absorpsiyon bantları 9
Tablo 2.6. Fatty asitler için ^{1}H kimyasal shift değerleri 10
Tablo 4.1. Propilen oksidin fiziksel özellikleri 35
Tablo 4.2. Stirenin fiziksel özellikleri 36
Tablo 4.3. Ayçiçeği yağı fatty asit atığının yağ kompozisyonu 36
Tablo 4.4. D.E.R. 321 Epoksi reçinesinin karakteristik özellikleri 37
Tablo 4.5. Çekme testi için PE - ER numunelerinin hazırlanmasında kullanılan oranlar 44
Tablo 4.6. Çekme testi için PE – (%25 ER+ %75 ETO) numunelerinin hazırlanmasında kullanılan oranlar 44
Tablo 5.1. FA, FAGE ve PE' in FTIR spektrumunda görülen bantlar 50
Tablo 5.2. PE' in ^{1}H NMR spektrumunda görülen pikler 51
Tablo 5.3. FAGE için farklı sürelerde elde edilen deney sonuçları 52
Tablo 5.4. PO:FAGE farklı mol oranlarıyla elde edilen deney sonuçları 53
Tablo5.5.PO:FAGE farklı mol oranlarında sentezlenen polieterlerin kırılma indisleri…...54
Tablo 5.6. FA ve FAGE numunelerinin asit sayısı 55
Tablo 5.7. İyot sayıları 55
Tablo 5.8. Epoksit sayıları 56
Tablo 5.9. Ester sayıları 57
Tablo 5.10. Stiren/PE reçinelerinin sertlik değerleri 58
Tablo 5.11. Farklı oranlardaki stiren/PE reçinelerinin sıcaklıkla kütle kaybı değerleri 61
Tablo 5.12. Stiren/PE Numunelerinin Ultrases Geçirgenlikleri 63
Tablo 5.13. PE/ ER numunelerinin çekme test sonuçları 64
Tablo 5.14. Polieter- ETO numunelerinin çekme test sonuçları 64
Tablo 5.15. Polieter- ER numunelerinin sertlikleri 65
Tablo 5.16. Polieter- ER numunelerinin yumuşama noktası 66

GRAFİK LİSTESİ

Sayfa no

Grafik 5.1. Farklı oranlardaki stiren/PE reçinelerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri 61

1. GİRİŞ

Polimerler teknik amaçlar için geniş alanda kullanılmaktadırlar. Kullanım alanına bağlı olarak polimerlerin termal kararlılık, esneklik, kimyasallara direnç, biyolojik bozunabilirlik, metal yüzeyine adhezyon, elektrik iletkenliği ve yanmazlık gibi birçok kendine özgü özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Polimer sentezinde kullanılan monomer yapısı bu özellikleri doğrudan etkilemektedir. Örneğin, aromatik polimerler yüksek sıcaklığa dayanıklı; halojen içeren polimerler ise yanmazdırlar. Hayatımızın vazgeçilmez malzemelerinden biri haline gelen plastiklerin büyük bir kısmı sentetik olduğundan ve üretimleri petrol kaynaklarına dayalı yapıldığından hem enerji kaynaklarının tükenmesine sebep olmakta hem de doğaya giderek daha fazla zarar vermektedir. Plastikler, atık maddelerin %20' sini oluşturmakta, üretilen plastiklerin %33' lük gibi büyük bir kısmı da ambalaj yapımında kullanılmaktadır. Azımsanmayacak bu rakam çevre için büyük bir tehdit oluşturmaktadır.

Son yıllarda petrol kıtlığına bağlı olarak yenilenebilir kaynaklardan biyopolimer polimer sentezi daha çok önem kazanmıştır. Gelişen teknolojiyle beraber, günümüzde biyolojik dönüşümlü plastikler alanında birçok gelişme kaydedilmektedir. Biyopolimerler olarak da adlandırılan bu tür, sentetik plastiklerden yapılmakta ve suda çözünen, sentetik biyolojik dönüşümlü ve ışınsal dönüşümlü olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Ticari alanda biopol olarak adlandırılan biopolimerlerin başlıcalarından olan PHB(poli-3-hidrobütanoik asit) bazı tür bakterilerden elde edilen glükozdan oluşmaktadır. Cerrahi alanda, vucut içinde zamanla çözünme özelliğinden dolayı birçok özel uygulamada kullanılan biopolimerler, bu tür kullanımlardan sonra, dokuz ay içerisinde mikroorganizmalar tarafından ortadan kaldırılabilmektedir. Bunların yanında kullanılan kopolimerler vasıtasıyla günlük kullanımda da örneğin; şampuan şişelerinde ya da paketleme işlerinde kullanılmaktadır, fakat biyopolimerler fiyat açısından, benzer işlerde kullanılan polieter ile kıyaslandığında yaklaşık olarak yedi kat pahalı olduğu gerçeği göz önüne alınırsa malesef gereken ölçüde yaygınlaşamadığını görürüz. Ama

kullanıldığı alanların yaygınlaştıkça fiyatının da makul seviyelere ineceği kuşkusuzdur.

Yine aynı amaçla, çevreye zararsız şekilde güneş ışığına maruz kalarak 60 günde dönüşebilen polimer malzemeler de üretilmektedir. Bu amaçla karbonil grubu polimer zinciri içerisinde kullanılabilir, çünkü ışığı absorplayabilen bu enerjiyi polimer zincirini kırmak için kullanabilmektedir. %1 oranında karbonil içeren polimerler 2 gün içinde bozunabilirken, karbonil grupsuz polimerler güneş ışığı altında 300 günde bozunmaktadır. Sentetik dönüşümlü plastik türü ise %50 oranında nişasta ve polietilenden oluşmaktadır. Oluşan malzeme yakıldığı zaman, mikroorganizmalar nişastayı tüketmekte yani karbondioksit ve suya parçalamakta, aynı zamanda suda çözünmektedirler. Genelde alışveriş poşetlerinde kullanılmaya başlanan bu tür yine aynı sebeple henüz yeterince yaygınlaşamamıştır.

Biyopolimerler için trigliserid yağları en önemli kaynaklardan biridir. Yağ bazlı biyopolimerler, petrol bazlı monomerlerden elde edilen polimerlerle karşılaştırıldığında daha üstün özelliklere sahiptirler. Bunlar biyolojik olarak parçalanabilir olup petrol polimerlerinden daha ucuzdurlar (Güner ve ark 2006).

Trigliserid yağlarının fiziksel özelliklerinin yapılarında bulunan fatty asitlere bağlı olarak değiştirilebilir olmaları farklı özellikli polimerler sentezinde önemli olmuştur. Örneğin, keten tohumu yağı genelde boya bağlayıcıları sentezinde kullanılmaktadır, çünkü yapısındaki reaksiyona girme özellikli doymamış fatty asitler atmosferik oksidasyonla kürlenebilir. Hint yağı izosiyanat ve karboksil grupları ile reaksiyona girebilen hidroksil grupları içerdiğinden polimer ağı (IPNs) için önemli reaktanttır. Artık doğrusal, çapraz bağlı veya dallanmış polimerler sentezi için yağlarda fatty asit dağılım fonksiyonu, bilgisayar simülasyonu ve moleküler bağlanırlık ile seçilebilir (Wool ve ark 2002). Bu metotla sentezlenen materyaller basınca duyarlı tutkallar, elastomerler, kauçuklar ve kompozitler üretimi için kullanılabilir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. BİYOPOLİMERLER

Plastikler hayatımızın her aşamasında yanı başımızdalar; ilk plastik sandviç paketlerinin 1957 yılından itibaren kullanılmaya başlandığını, PET (polietilen teraftalat) soda şişeleri için 1973'te ilk kez patent alındığını görüyoruz. Geçen bu 35 yıl içinde PET şişelerin günlük yaşantımızda büyük bir yer tuttuğunu ve böyle devam edeceğini söyleyebiliriz. Plastik malzemeler, çevresel etkilerine dikkat edilmeksizin, yavaşça günlük yaşamımızın vazgeçilmez parçası haline geldiler. Her yıl dünya çapında yaklaşık olarak 500 milyar ile 1 trilyon arasında plastik torba kullanılmaktadır. Ancak üzücü olan, plastiklerin bu kadar "kaçınılmaz ve korkunç" bir şekilde hayatımıza girmesi değil, henüz plastik geri dönüşüm oranlarının istenilen düzeye ulaşmamış olmasıdır. Geri dönüşümü olanaklı plastiklerde bile geri dönüşüm miktarları çok düşük düzeylerde kalmaktadır. Zamanla teknik üstünlüklerinden dolayı çok kullanışlı hale gelen polimerler, kullanım süreleri sona erdikten sonra, atık olarak çevrede büyük kirlilik haline gelmeye başlamıştır (Tütüncü ve Deniz 2008).

Plastik malzemelerin bu etkileri canlı yaşamını tehdit eder hale gelmeye başlayınca, "yeşil" hareketle birlikte yenilenebilir biyobozunur polimerler (biyoplastik) önem kazanmıştır (Scott 2000). Günümüzde artık malzeme biliminde herhangi bir malzemenin çevreye olan etkisi, o malzemenin ne kadar "yeşil" olduğunu ifade etmektedir. Bir başka deyişle malzemenin üretiminden, atığının giderimine kadar ne kadar enerji tüketildiği, kullanılan enerjinin yenilenebilir kaynaklardan sağlanıp sağlanmadığı veya üretim esnasında zehirli, tehlikeli kimyasallar kullanılıp kullanılmadığına göre "ne kadar yeşil" olduğu konusunda karar verilebilmektedir.

Biyoplastik malzemeler kullanım açısından geleneksel plastiklerle aynı başarımı (performansı) vererek, biyolojik bir çevrim içerisinde geri dönüştürülebilmektedir. Bugünlerde biyoplastikler ve özellikle nişasta bazlı plastikler (polilaktik asit gibi), biyobozunurluğun gerekli olduğu hızlı servis ürünleri, ambalajlama, tarım ve hijyen ürünlerinin paketlenmesi gibi alanlarda kullanım

olanağı bulmaktadır. Biyobozunurluğun dışında geleneksel ürünlere karşı gelişmiş teknik özelliklerinden dolayı biyoplastikler başka yeni sektörlerde de gittikçe önemli hale gelmektedir. Çevresel kaygılar arttıkça yenilenebilir doğal kaynaklardan üretilebilen biyobozunur polimerlere olan ilgi de gün geçtikçe artmaktadır.

Doğal ürünler ve bunların atıkları biyolojik olarak bozunarak doğal karbon çevrimine geri dönerler. Bu çevrimde ilk ürün tohum olarak işlev gören biyokütledir. Biyokütle oluşturma, ayrıca karbonu daha genişletilmiş bir sistemde bağlayarak yakmaya kıyasla daha fazla çevresel yarar sağlamaktadır. Organik atıkların doğal olarak ayrıştırıldığı ve giderildiği bu doğal sürecin kullanımı ile geleneksel olarak kullanılan mekanik geri dönüşüm ve yakmayla enerji kazanımına göre önümüzdeki yıllarda daha fazla tercih edilebileceği düşünülmektedir (Nanda ve ark 2007).

Eğer yapay polimerler bu sisteme dahil edilmek isteniyorsa, polimerler üzerinde yapılacak bazı değişikliklerle tamamen biyobozunabilir hale getirilmelidir. Biyopolimerler su ile biyobozunma(hidro-biyobozunma) ile biyolojik olarak parçalanabilen doğal ürünlerdir. Ancak teknolojik olarak, uygun kullanım alanı bulabilmeleri için kimyasal olarak da işlenmeleri gerekmektedir. Günümüzde üretilen ticari ambalajlama polimerleri, gerçek zaman ölçeğinde (içerisinde koruyucu-antioksidanlar- içerdiği için) biyobozunur değildir. Bu sorunun çözümü, aynı anda hem tüketicinin gereksinimleri karşılayabilen ve hem de kullanıldıktan sonra biyolojik çevrime katılabilen polimerik malzemelerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Geçmiş 20 yıllık zaman diliminde bozunabilen polimerler için iki farklı uygulama alanı ortaya çıkmıştır: Birincisi, biyobozunurluğun ürünün bir işlevi (fonksiyonu) olduğu durumdur. Buna örnek olarak maliyeti önemli olmayan, yaralara uygulanan geçici dikişler ve kontrollü ilaç salınımı sistemleri verilebilir. İkinci uygulama ise daha fazla yer tutan ambalajlama polimerlerinde görülmektedir. Biyolojik kaynaklara dayanan polimerlerin, aynı zamanda biyobozunur da oldukları için yapay polimerlere kıyasla daha ‘yeşil’ olduğu düşünülür. Bir polimerik malzemenin biyolojik uyumluluğu arttıkça ambalaj malzemesi olarak daha kullanışlı hale gelmektedir. Bu nedenle ambalajlama sektöründe kağıt malzemelerin yerini büyük ölçüde geliştirilmiş biyobozunur poliolefinler almaya başlamıştır. Genel olarak poliolefinler, ısı geri kazanımıyla yakılabilen veya mekanik olarak enerji içeriği kullanılmak üzere geri dönüştürülebilen, geri kazanım ve çevrim işlemlerinde

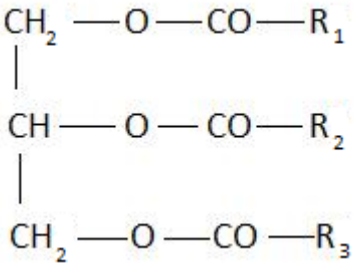
daha fazla enerji sağlayan malzemelerdir. Geliştirilmiş biyobozunur poliolefinler ise yaklaşık 20 yıldır tarım ürünlerinde ticari olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin bazıları ince film ve lif üretiminde, geleneksel poliolefinlerle tamamen aynı teknolojik davranışlar (işleme başarımı, mekanik özellikler vb.) göstermektedir.

Günümüzde plastik atıkların %25' i geri dönüşüm süreçleriyle toplanmaktadır ve Avrupa'da geri dönüşüm çevrimine giren plastiklerin %65' i yakma sistemi, kalanı ise ikincil hammaddeler ve ürünlere dönüştürülmektedir. Yani kalan %75' lik kısım çöp alanlarına dönmektedir. Buna göre polimerlerin biyolojik çevrime katılması geleneksel geri dönüşüm sistemlerinin kullanılmasına bir alternatif olarak dikkate alınmalıdır (TS-ISO 14040 1995).

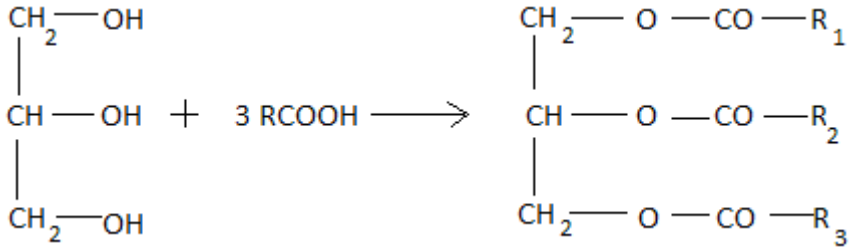
2.2. BİTKİSEL YAĞLAR

2.2.1. Trigliserid Yağının Yapısı

"Yağ" kelimesi, normal sıcaklık derecelerinde sıvı olan trigliseridler için kullanılır. Bitkilerden elde edilen ve suda çözünmeyen trigliserid, bir gliserol molekülü ile üç yağ asidinden elde edilen doğal bir esterdir (Şekil 2.1). Ayrıca suni/yapay yolla aynı reaksiyonla sentezlenebilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.1. Trigliserid molekülü



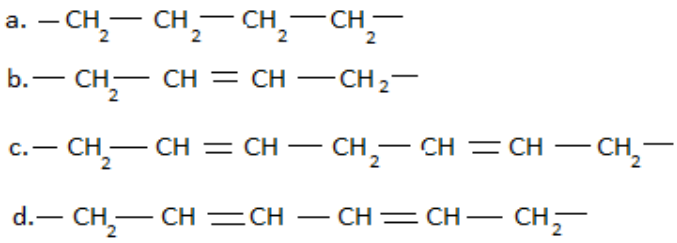
Şekil 2.2. Trigliserid molekülünün sentezi

Yağ asitleri (fatty asit) trigliserid molekülünün kütlece %94-96' sını oluşturmaktadırlar. Doğal yağlarda en çok bulunan yağ asitleri ve yapıları Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Doğal yağlarda bulunan bazı yağ asitleri (Güner ve ark 2006)

Asit	**Formülü**	**Kimyasal yapısı**
Miristik asit	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Palmitik asit	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Palmitoleik asit	$C_{16}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
Stearik asit	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Oleik asit	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linoleik asit	$C_{18}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_4CH=CH\text{-}CH_2\text{-}CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linolenik asit	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH=CH\text{-}CH_2\text{-}CH=CH\text{-}CH_2\text{-}CH=CH(CH_2)_7COOH$
A-Eleostearik asit	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH=CH\text{-}CH=CH\text{-}CH=CH(CH_2)_7COOH$

Tablo 2.1' den görüldüğü gibi, yağ asitleri doymuş ve doymamış olabilir. Doymamış yağ asitlerinde bir veya birden fazla çift bağlar vardır. Eğer karbon zincirlerindeki çift bağlar en azından iki karbon atomu ile ayrılmış ise bunlara "izole edilmiş çift bağlar" denir. Eğer tekli ve çift bağlar tek karbon atomları ile ayrılmış ise bunlara "konjuge çift bağlar"denir.



Şekil 2.3. Fatty asit zinciri: a) doymuş; b) doymamış; c) izole çift bağlı; d) konjuge çift bağlı

Ayrıca, bazı doğal yağ asitleri farklı yapıya sahip olup hidroksil, epoksi grupları ya da üçlü karbon bağları bulundurduklarından dolayı farklı fiziksel özelliklerde olabilirler (Tablo 2.2).

Tablo 2.2. Bazı yağ asitlerinin fiziksel özellikleri (Güner ve ark 2006)

Asit	Viskozite, cP, 110 °C	Yoğunluk, g/cm^3, 80 °C	Erime sıcaklığı, °C	Kırılma indisi, n_D^{70}
Miristik asit	2.78	0.8439	54.4	1.4273
Palmitik asit	3.47	0.8414	62.9	1.4209
Stearik asit	4.24	0.8390	69.6	1.4337
Oleik asit	3.41	0.8500	16.3	1.4449*

*60ºC'taki değeri

Trigliserid yağlarından, genelde keten tohumu, ayçiçeği, hintyağı, soya fasülyesi, hurma, uzun koza tohumu yağları, yağla modifiye polimerlerin sentezinde kullanılmaktadırlar. Yağların fatty asit içeriği ekim ve büyüme şartlarına, saflaştırma metoduna bağlı olarak değişebilir. Keten yağı daha çok linoleik ve linolenik asitlerini içermektedir. Bazı yağların fatty asit içeriği Tablo 2.3' te verilmiştir.

Tablo 2.3. Bazı bitkisel yağların % yağ asidi içeriği (Johnson ve Fritz 1989).

Fatty asit	Hint yağı	Keten yağı	Hurma yağı	Kolza tohumu yağı	Soya yağı	Ayçiçeği Yağı
Palmitik asit	1.5	5	39	4	12	6
Stearik asit	0.5	4	5	2	4	4
Oleik asit	5	22	45	56	24	42
Linoleik asit	4	17	9	26	53	47
Linolenik asit	0.5	52	—	10	7	1
Risinoleik asit	87.5	—	—	—	—	—
Diğer	—	—	2	2	—	—

Fatty asit ve yağların özelliklerini etkileyen en önemli parametre doymamışlık derecesidir. Doymamışlığın ortalama değeri iyot sayısı (İ.S.-100 g numunedeki çift bağa birleşen iyodun g miktarı) ile ifade edilir. Trigliserid yağları İ.S. değerine göre 3 gruba ayrılır; kuruyan, yarı-kuruyan ve kurumayan yağlar:

1. Kurumayan yağlar; İS < 100, film tabakası oluşmaz.
2. Az kuruyan yağlar; 100 < İS <140, belirgin olmayan film tabakası oluşturur.
3. Kuruyan yağlar; 140 < İS, belirgin bir film oluşturur.

İyot sayısı bitkisel yağlarda sabit değildir. Yetiştirilen yer, tohumun olgunluğu, iklim şartları önemlidir. Bazı fatty asitlerin ve onların trigliseridlerinin İ.S. değerleri Tablo 2.4' te verilmiştir.

Tablo 2.4. Doymamış fatty asitlerin ve trigliseridlerin İ.S. değerleri (Bailey 1996)

Fatty asit	C atomunun sayısı	Çift bağ sayısı	Asit için İ.S.	Trigliserid için İ.S.
Palmitoleik asit	16	1	99.8	95.0
Oleik asit	18	1	89.9	86.0
Linoleik asit	18	2	181.0	173.2
Linolenik asit ve α-eleostearik asit	18	3	273.5	261.6
Risinoleik asit	18	1	85.1	81.6
Licanik asit	18	3	261.0	258.6

Yağların yapı analizi için FTIR spektroskopi ve NMR metotları yaygın olarak kullanılmaktadır. Tablo 2.5' te bazı fatty asitlerin IR absorpsiyon bantları, Tablo 2.6' da ^{1}H kimyasal kayma değerleri verilmiştir (Blayo ve ark 2001).

Tablo 2.5. Fatty asitler için IR absorpsiyon bantları (Blayo ve ark 2001).

Absorpsyion bantı, cm^{-1}	Fonksiyonellik
3500	Serbest gliserolün –OH grubu
2930–2850	$-CH_2-$ grubu
1700	–COOH grubu için C=O
1160	Ester grubunun C–O–C bağı
720	Fatty asidin alifatik zincirinin $-(CH_2)_n-$ birimi
1650- 3010	Keten tohumu yağı için linoleik asidinin konjuge olmayan doymamış bağı
990	Tung yağı için eleostearik asidinin konjuge doymamış bağı
970	Tung yağı için eleostearik asit zincirinin *trans* konumu

Tablo 2.6. Fatty asitler için ^{1}H kimyasal shift değerleri (Blayo ve ark 2001)

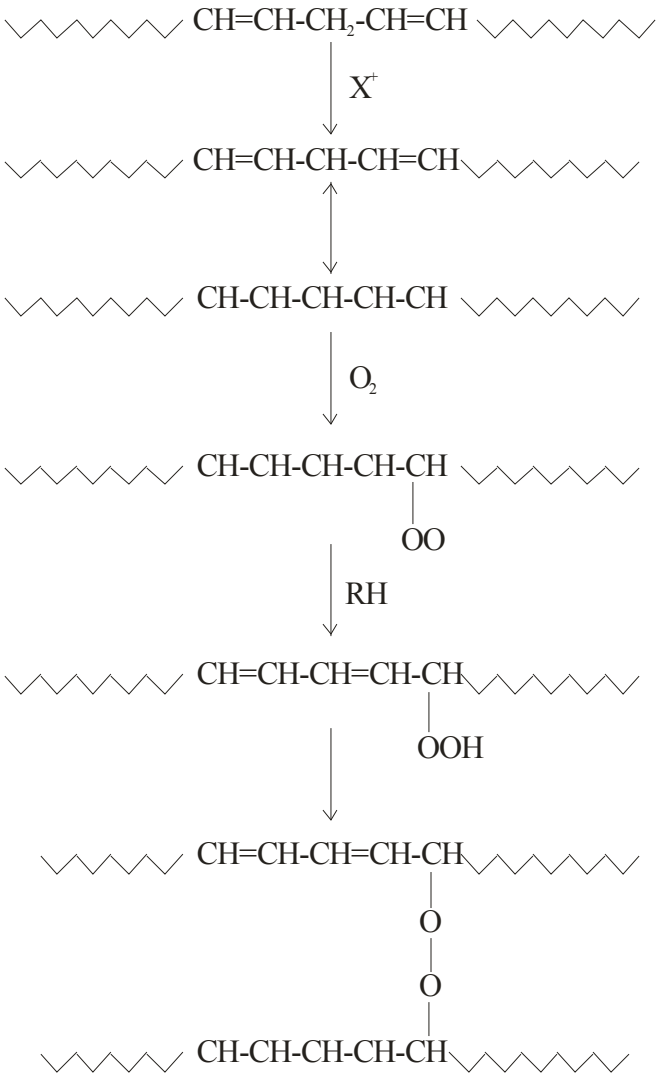
^{1}H kimyasal shift, ppm	Protonlar
0.88	(CH_3–$(CH_2)_n$–CH=CH– ($n > 3$)
0.97	(CH_3–CH_2–CH=CH–)
1.2–1.3	–CH_2–
1.6	– CH_2–C=O
2.0	– CH_2–CH_2–CH=CH–
2.3	–CH_2–C=O
2.8	– CH_2–CH=CH–
4.1–4.3	Gliserid kısmının protonları
5.3	–CH=CH–

2.2.2. Yağ Bazlı Polimerler

Her ne kadar en geniş kullanım alanı kaplama endüstrisinde olsa bile, son yıllarda farklı uygulamalarda da yağ bazlı polimerler denenmektedir. Trigliserid yağlarından poliester, poliamid, poliüretan, epoksi reçineler gibi birçok polimer çeşitleri elde edilmiştir.

2.2.2.1. Oksipolimerleştirilmiş yağlar

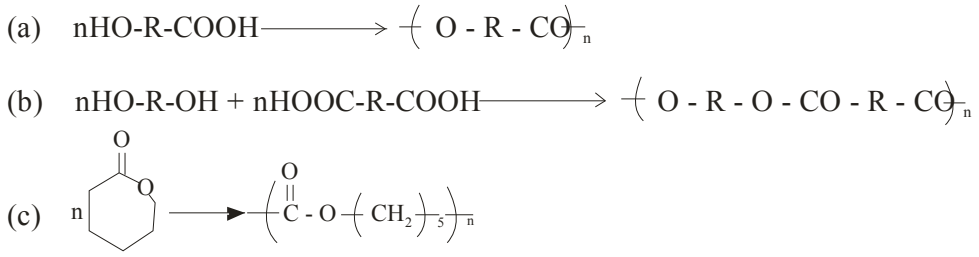
Oksipolimerizasyon trigliserid yağlarının modifikasyonunda yaygın kullanılan metotlardan biridir (Şekil 2.4). Yapısında çift bağ bulunduran yağlar oksitlendiğinde polimerleştirilebilirler. Oksitlenmiş yağlar yüksek viskozite ve iyi kaplama özellikli ürünlerde kullanılan yağ bazlı bağlayıcıların üretiminde uygulanmaktadırlar (Güner ve ark 1998).



Şekil 2.4. Oksipolimerizasyon reaksiyonu

2.2.2.2. Poliesterler

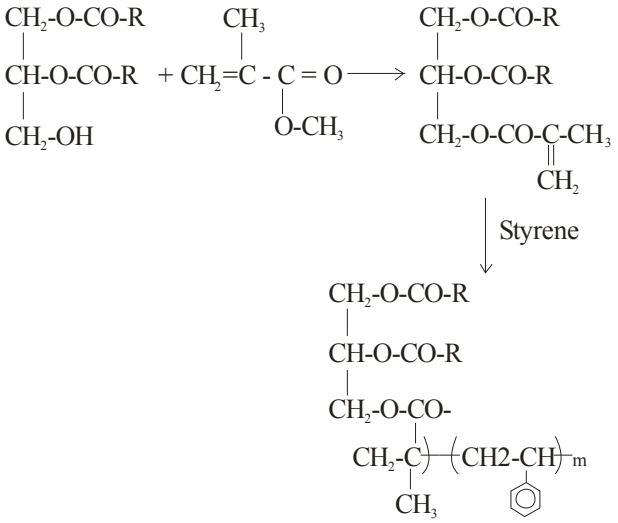
Biyobozunabilir poliesterler tıbbi amaçlar için yararlı materyallerdir. Poliesterler hidroksi- veya dikarboksilik asitlerin diollerle, yada laktonların halka açılması reaksiyonu (Şekil 2.5) ile sentezlenebilir (Güner ve ark 2006).



Şekil 2.5. Poliester sentezi: a) hidroksi asidin polikondensasyonu; b) diol ve dikarboksilik asidin polikondensasyonu; c) laktonların halka açılması reaksiyonu

2.2.2.3. Vinil polimerleri

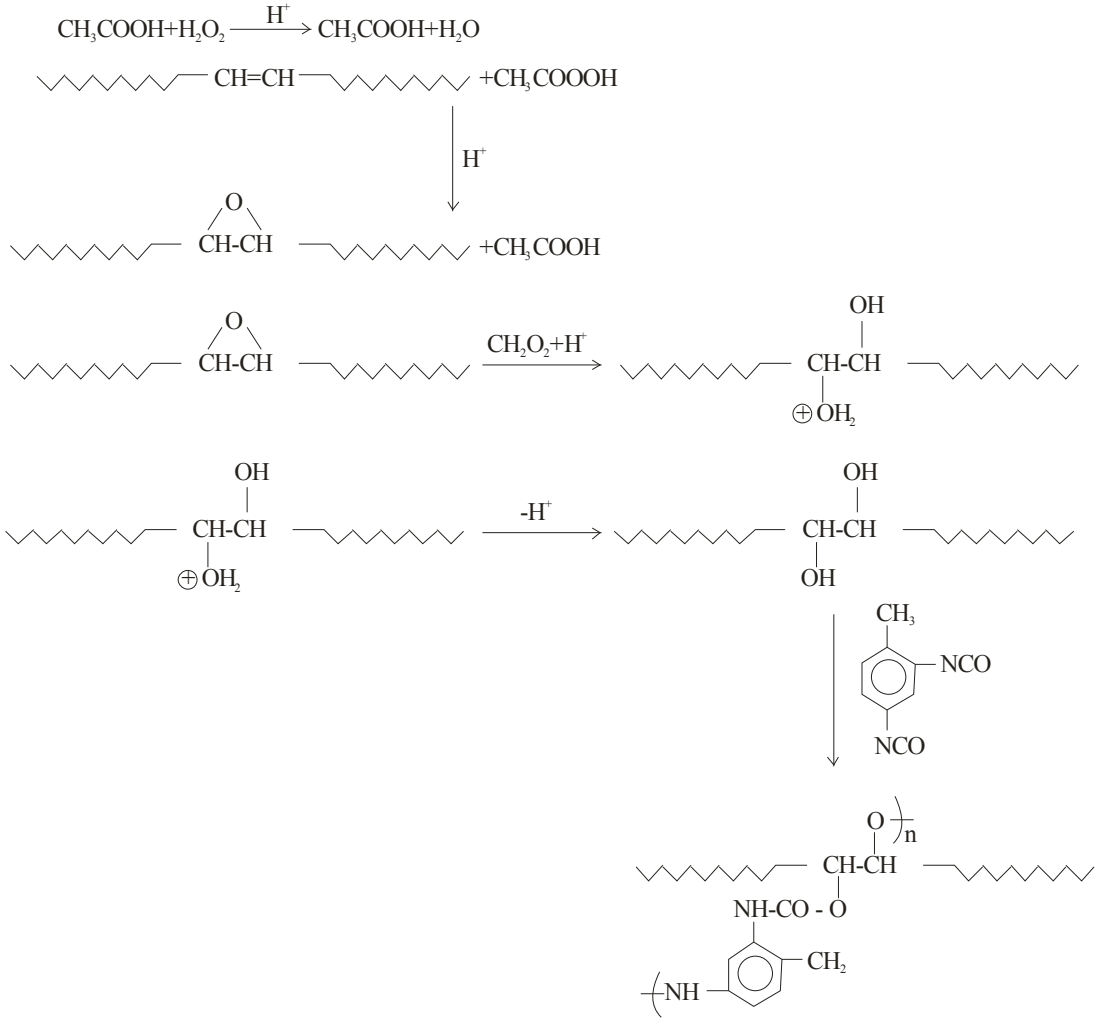
Trigliserid yağlarının en eski modifikasyon reaksiyonlarından birisi kuruyan veya yarı kuruyan yağların stiren, siklopentadien gibi vinil monomerleriyle kopolimerizasyonudur. Kopolimerler yüzey kaplama materyallerinin elde edilmesinde kullanılmaktadırlar. Stiren bu amaçla kullanılan önemli bir monomerdir. Yağların stirenle kopolimerizasyonu genelde benzoil peroksit başlatıcısı ile radikal polimerizayonla gerçekleştirilmektedir. Diğer bir metot makromonomer tekniğidir (Şekil 2.6). İlk önce hidroksil grubu bulunduran yağın bir vinil monomeri ile (akrilik veya metakrilik asit gibi) reaksiyonundan makromonomer sentezlenir. Daha sonra makromonomer ya homopolimerleştirilir, ya da stirenle kopolimerleştirilir (Gültekin ve ark 2000).



Şekil 2.6. Makromonomer metodu ile trigliserid yağının stirenle kopolimerleştirilmesi

2.2.2.4. Epoksi reçineler

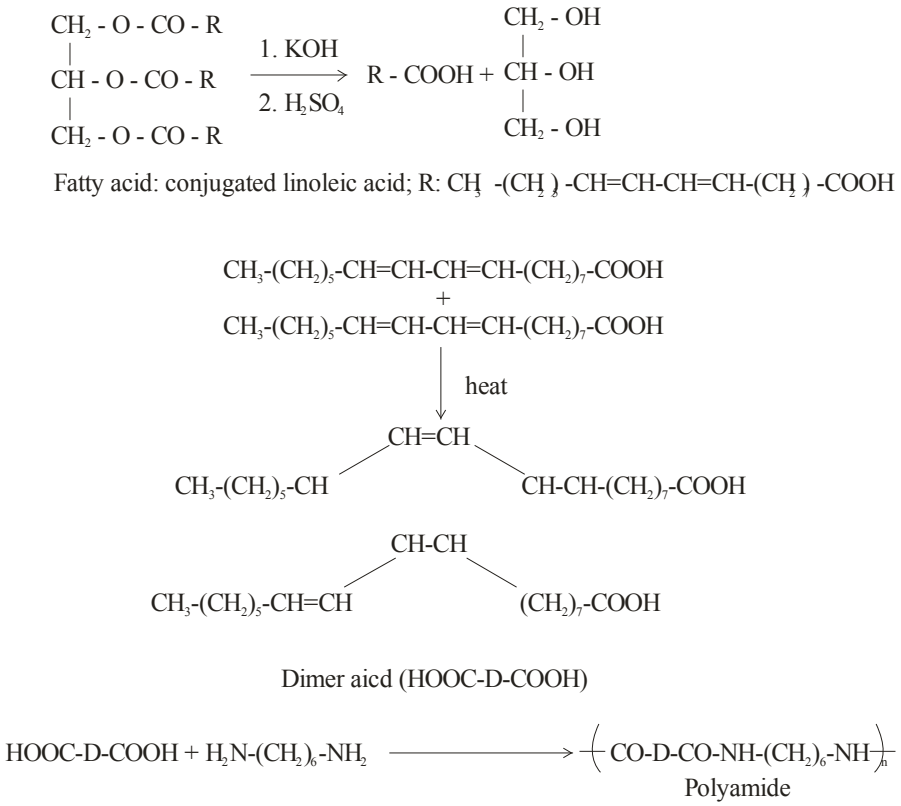
Epoksitlenmiş yağlar PVC için önemli plastikleştirici ve stabilizördürler. Doymamış fatty asitler kimyasal oksidasyonla epoksi türevlerine dönüştürülebilirler. Epoksitlenmiş yağlar aynı zamanda çeşitli polimerlerin elde edilmesinde de kullanılabilirler (Güner ve ark 2006). Şekil 2.7' de epoksi fatty asitten poliüretan sentezi verilmiştir.



Şekil 2.7. Fatty asitten poliüretan sentezi

2.2.2.5. Poliamidler

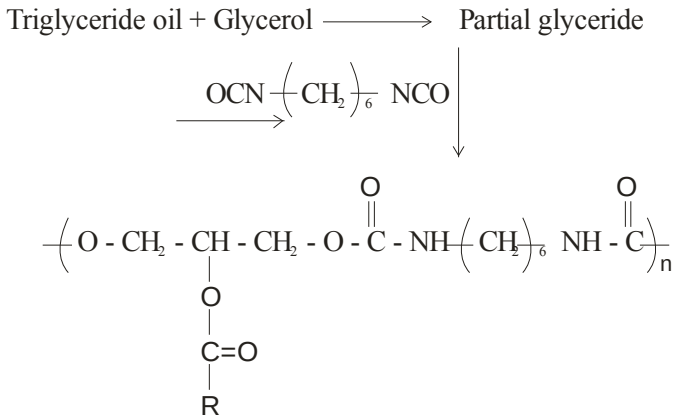
Yağ bazlı poliamidler boya sanayisinde yaygın kullanım alanı bulmuşlardır. Yağlardan poliamid sentezi Şekil 2.8' de verilmiştir (Oldring and Tuck 2000).



Şekil 2.8. Yağ bazlı poliamid sentezi

2.2.2.6. Poliüretanlar

Organik çözücülerde çözünür yağ bazlı poliüretanlar, diizosiyanatların hidroksil gruplu yağlarla (örn., hint yağı) veya yağ ve gliserolden elde edilen kısmi gliseridlerle reaksiyonundan sentezlenir (Şekil 2.9).

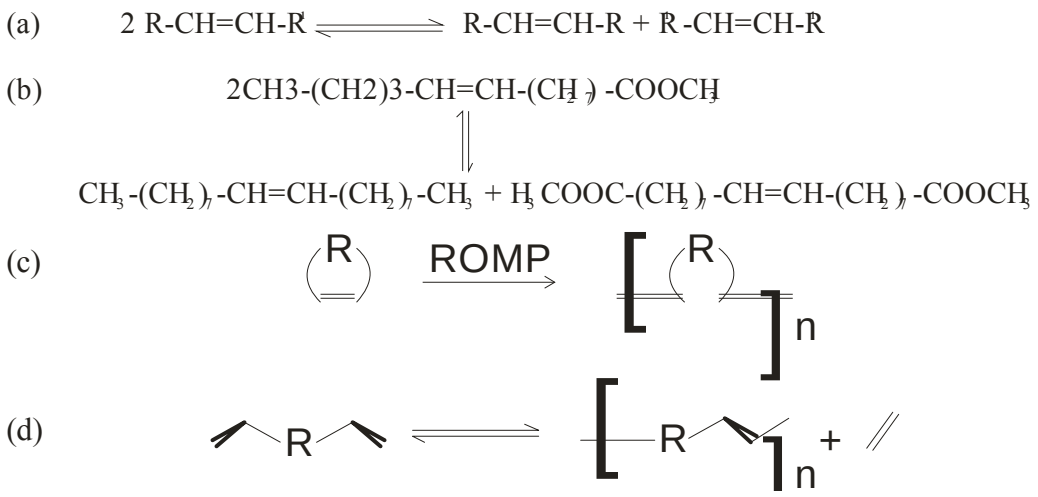


Şekil 2.9. Yağ bazlı poliüretan sentezi

Eğer bu tür polimerler ayçiçeği veya keten tohumu yağı gibi kuruyan veya yarı-kuruyan yağlardan sentezlenirse, iyi kaplama özelliklerinden dolayı boya eldesinde kullanılabilirler (Güner ve ark 2002).

2.2.3. Yağlarda Metatez Prosesi

Olefinlerin katalitik metatezi ilk olarak Banks ve Bailey (1964) tarafından araştırılmıştır. Metatez reaksiyonunda olefinler akliliden gruplarının değişimi ile yeni olefinlere dönüştürülmüştür. Fatty asitlerin metatezi ise ilk olarak Van Dam ve ark (1972) tarafından yapılmıştır. Bitkisel yağların metatezi ile geliştirilmiş kuruyan yağlar sentezlenmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Katalitik metatez reaksiyonları: a) akliliden gruplarının değişimi; b) fatty asitlerin metatez reaksiyonu; c) halka açılımı ile metatez polimerizasyonu (ROMP); d) akrilik dien metatez polimerizasyonu

2.2.4. Yağ Bazlı Polimer Kompozitler

Polimer kompozitler uzay ve askeri, inşaat, elektrik-elektronik, tıp, denizcilik gibi birçok alanlarda geniş kullanım alanına sahiptirler. Kompozitler iki ve daha fazla materyalin karışımından oluşmaktadır. Kompozitlerde dolgu malzemeleri olarak karbon veya grafit, cam, çelik, aromatik amidler kullanılabilir (Fried 2003).

Son yıllarda özellikle ambalaj sektöründe sentetik polimerlerin yerini biyobozunur polimerler almaya başlamıştır. Bu amaca yönelik önerilen sistemler: (1) sentetik biyopolimerler, (2) doğal biyopolimerler ve (3) sentetik-/biyopolimer kompozitleridir. Sentetik biyopolimerler mekanik olarak oldukça yüksek performansa sahip olmaları ve doğada hızlı bir şekilde parçalanmalarına rağmen üretimleri oldukça zor ve maliyetlidir. Bu sebeple de kullanımları henüz yaygın hale gelmemiştir. Doğal polimerler ise ucuz ve yenilenebilen kaynaklara dayalı üretilmelerine rağmen işlenmeleri zor, mekanik özellikleri düşük olduğundan plastik yapımında doğrudan kullanılmaları bugüne kadar mümkün olamamıştır.

Bu sebeple günümüzde doğal biyopolimerlerin sentetik polimerlerle belirli oranlarda işlenmesiyle elde edilen sentetik-/biyopolimer kompozitleriyle ilgili çalışmalar giderek artmaktadır. Bu biyopolimerlerin sentetik polimere girdisiyle birlikte sentetik polimerin doğada parçalanma hızı artmaktadır. Yağ bazlı polimerlerden hazırlanan kompozitler birçok alanda büyük ilgi görmüştür. Hint yağından sentezlenen poliüretan reçineler elektrot materyali olarak kullanılan grafit kompozitlerin hazırlanması için kullanılmaktadır. Uzun ömürlü ve dayanıklı kompozitler hazırlanmasında ise en çok kullanılan yağ soya yağıdır (Mendes ve ark 2002). Günümüzde ise nanokompozitler polimer biliminde önem taşımaktadır. Doğal yağ bazlı polimerlerden elde edilen biyobozunabilir nanokompozitler ise yüksek esneklik özellikli silika hibrit kaplamalar elde edilmesine neden olmuştur (Hiroshi ve ark 2003).

2.3. AYÇİÇEK YAĞININ RAFİNASYONU

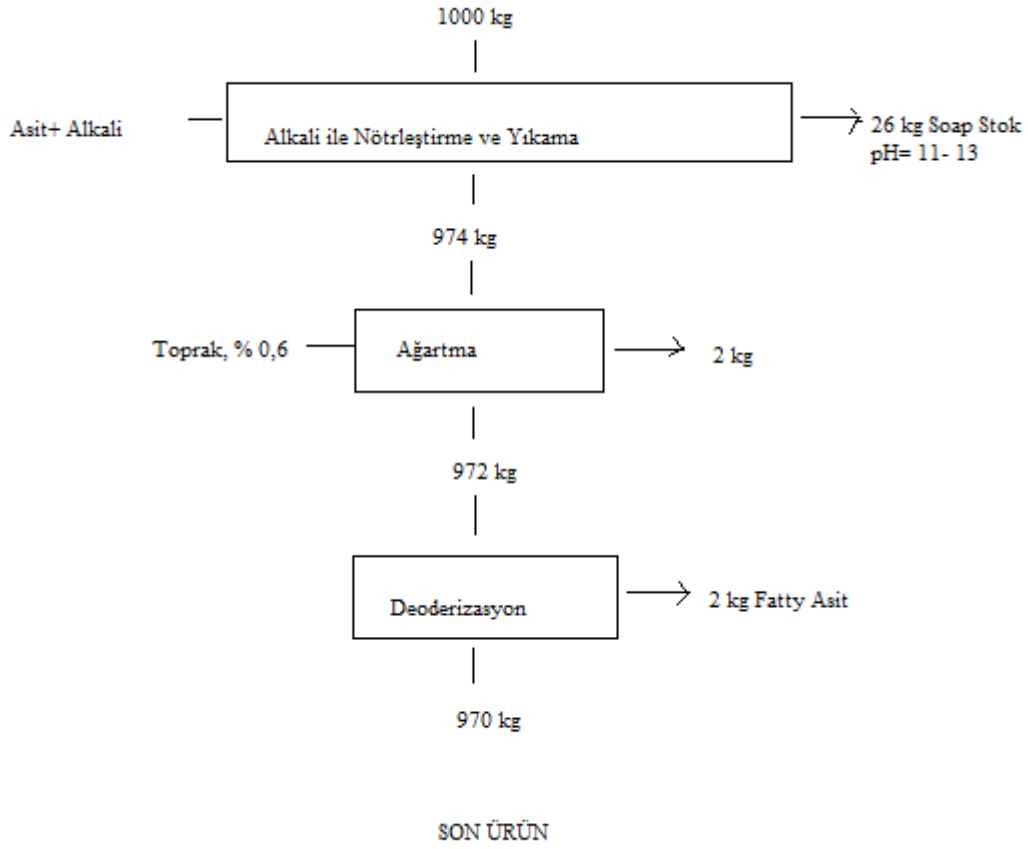
Önceleri sadece ham yağ içinde bulunan serbest yağ asitlerini giderme işlemine "rafinasyon" deniliyordu. Son zamanlarda ise, rafinasyon deyimi, ham yağdan başlayarak degumming, nötralizasyon, ağartma, deoderizasyon ve vinterizasyon işlemlerinin tümünü kapsamaktadır. Kelime anlamı olarak da, yağlardaki serbest yağ asitleri, fosfatitler, yapışkan maddeler ve diğer safsızlıkları gidermek için yapılan saflaştırma işlemlerinin tümünü kapsar. Rafinasyon işlemini kısaca berrak ve normal

tatta yağ elde etmek için ham yağda bulunan ve istenmeyen tüm maddelerin yağdan uzaklaştırılması olarak tanımlayabiliriz (Şekil 2.11).

Özetle belirtmek gerekirse ayçiçeği yağı için kimyasal rafinasyon işlemi başlıca üç aşama ihtiva eder. Bunlardan ilki, fosforik asit uygulaması ile suda çözünmeyen fosfatitleri ayırma işlemidir. Daha sonra alkali ilavesiyle yağı nötrleştirmenin yanında yağda bulunan pigmentlerin parçalanması, fosfor ihtiva eden maddeler ile metallerin, proteinlerin ve oksitleyici maddelerin tutulması sağlanır. Santrifüj kullanımı ile sabunsu ve diğer istenmeyen maddelerden arındırılan yağ bir veya iki defa su ile yıkandıktan sonra tekrar santrifüjden geçirilir. Nötrleştirme ve yıkama işleminden sonra, fosfor miktarı 5mg/ kg, sabunsu ve diğer bulaşık maddelerin miktarı ise 30mg/ kg' dan daha aza indirilmektedir.

İkinci aşama ağartmadır. Bu amaçla %0,5- 1 oranında iyi kaliteli ağartma toprağı kullanılır. Renk maddeleri, sabunsu maddeler ve fosfatidlerin ağartma toprağı yüzeyine tutunmaları ile yağdan ayrılmaları sağlanır. Ağartılan yağ, daha sonra vaks ve kokudan arındırma işlemine tabi tutularak serbest yağ asitleri, aldehitler, ketonlar, hidrokarbonlar ve diğer istenmeyen maddeler yağdan ayrılır. Bu ayırma, yağa gönderilen kızgın su buharının taşıyıcı etkisinden yararlanarak gerçekleştirilir.

Deoderizasyon işleminin gereğince uygulanması ile yağın tadı, dayanımı ve diğer kalite unsurlarının normal değerlerde olması sağlanır. Nötr yağ kaybının önemli sebeplerinden bazıları sabunlaştırma arasında fazla alkali kullanılması, soapstok fazının ayrılması ve yağın ağartma toprağına bağlanmasıdır.



Şekil 2.11. Ayçiçek yağı rafinasyonu şeması

Sanayide ayçiçeği yağı rafinasyon atık maddeleri genel olarak yeni ürünlere dönüştürme proseslerinde değerlendirilmediği gibi atık ürün olarak çevre kirliliğine de sebep olmaktadır. Hem bu atıkların çevre kirliliğine sebep olmasının önlenmesi, hem de ülke ekonomisine katkıda bulunabilecek daha değerli ürünlere dönüştürülmesi çalışmamızın temel amacını teşkil etmektedir. Ayçiçeği yağı rafinasyon atıkları; asit yağ, fatty asit ve soapstok adları verilen aşağıdaki formlarda olan hammaddelerdir (A.O.A.C., 1980).

Asit yağ: R_1- COOH

Fatty asit: R_2- COOH

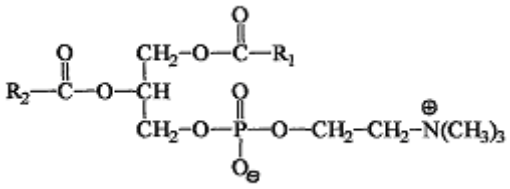
Soap stok: R_3-COO^-Na^+

2.3.1. Degumming (Musilaj Giderme)

Türkiye'de yetiştirilen ayçiçeği, soya, keten vb. gibi yağlı tohumlar fosfatitlerce zengindir (%1-2,5). Bunlardan müsilaj giderilmezse rafinasyonda kayıplar olur. Ayrıca yağlı tohumlarda bir de patolojik etkenler veya yaralanmalar sonucu meydana gelen zamksı maddeler de bulunur. Müsilaj gidermede hidroklorik asit, fosforik asit kullanılır. Türkiye'de bugün daha çok, sodyum klorür veya pirofosfatın %40-65' lik çözeltisi kullanılır. Bu çözeltiden ham yağa %2- 3 oranında katılır ve yağ karıştırılarak 40-50 ºC' a kadar ısıtılır. İşlem sonunda çöken sulu tabaka santrifüjlenerek yağdan ayrılır.

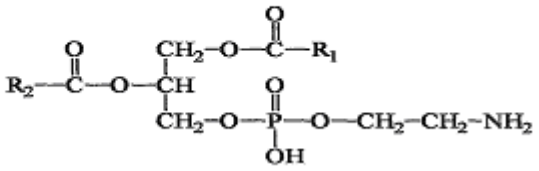
Bu işlem, nötralizasyon öncesi bütün yağlara uygulanır. Burada elde edilen en önemli yan ürün lesitindir.

LESİTİN

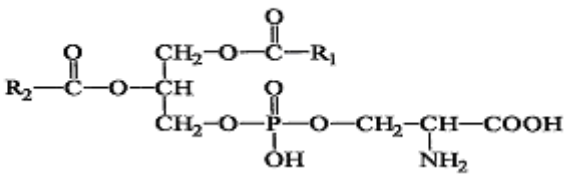


Diğer önemli fosfatitler ve formülleri aşağıda verilmiştir:

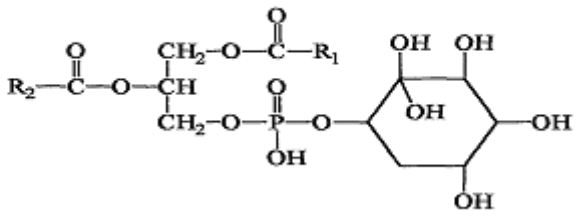
KOLAMİN - KEFALİN



SERİN - KEFALİN



İNOZİT - FOSFATİT



2.3.2. Nötralizasyon

Ham yağda direkt yemeklik olarak kullanılmasını engelleyecek kadar yüksek oranda bulunan serbest yağ asitlerinin giderilmesi işlemine 'Nötralizasyon' denir. Burada sodyum hidroksit veya sodyum karbonat çözeltileri kullanılır. Nötralizasyon sonucu serbest yağ asitleri yanı sıra, ham yağda bulunan pigmentler, sülfürlü bileşikler, yağda çözünmeyen ve suda çözünen maddeler de uzaklaştırılır.

Ayrıca, yüksek derecede vakumda damıtılarak serbest yağ asitlerinin yağdan ayrılması işlemi de uygulanmaktadır.

2.3.3. Ağartma (Renk Giderme)

Yağ sanayiinde ağartma işleminin amacı, ham yağın doğal olarak içerdiği ve tohumun yağa işlenmesi sırasında oluşan renk maddelerinin uzaklaştırılmasıdır. Bu iş için tonsil, bentonit gibi çeşitli adlar altında satılan ve sanayide "ağartma toprağı" genel adı ile bilinen adsorbant maddeler kullanılır. Son zamanlarda bu amaçla, sülfirik veya hidroklorik asitle muamele edilip, aktif hale getirilen diğer topraklar da kullanılmaktadır. Ayrıca aktif kömür de kullanılır. Aktif kömür, özellikle kırmızı, mavi ve yeşil renklerin adsorbsiyonunda kullanılır. Pahalı olması ve fazla yağ emmesi nedeniyle yalnız başına kullanılmaz. Kullanılacak ağartma toprağının miktarı yağın rengine, toprağın aktivitesine bağlı olarak değişir.

Yağın içerisindeki renk veren maddelerden bazıları aşağıda verilmiştir:

Adı	Kapalı formülü
Karoten	$C_{40}H_{58}$
Likopen	$C_{40}H_{56}$
Ksantofil	$C_{40}H_{56}O_2$
Biksin	$C_{25}H_{29}O_4$
Krosetin	$C_{20}H_{24}O_4$
Azafrin	$C_{27}H_{28}O_4$

2.3.4. Koku Giderme (Deoderizasyon)

Koku alma işleminin amacı istenmeyen koku ve tat maddelerinin yağdan uzaklaştırılmasıdır. Koku alma işlemini kısaca yağın tat ve kokusunu bozan bazı uçucu maddeleri, su buharı ile yağdan ayırmak şeklinde tanımlayabiliriz. Koku alma için; kurutma ve gazları uçurma, ısıtma, koku alma, soğutma, boşaltma işlemleri uygulanır. Bu işlem normal olarak nötralizasyon ve ağartma işleminden sonra yapılır. Uygun bir koku giderme işlemi, yüksek kaliteli, bozulmaz, yumuşak ve kokusuz özelliklere sahip sıvı yağ üretimine imkan sağlar. Bu yağlardan margarin, kızartmalık ve salatalık yağların imalatında faydalanılır. Sıvı ve katı yağlarda deoderizasyon, direkt buhar kullanma suretiyle, sıvı ve katı yağlardan nisbeten uçucu olan koku verici unsurların giderilmesi işlemidir. Katı ve sıvı yağlara kötü koku veren maddelerin, uçuculuk farkları çok değişik olduğundan, bu işlem uygun olmaktadır. Uçucu safsızlıkların uçucu olmayan katı ve sıvı yağlardan temizlenmesi için özel bir cihaz kullanılır. Bu cihaz damıtmayı kolaylaştırma için 200-260 °C gibi yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılıp, vakum altında tutulan yağın içine enjeksiyonla direkt buhar verilmesini temin eder. Buharın iyi bir verimle kullanılması, sıcak yağın atmosferik oksidasyondan korunması ve yağın muhtemel hidrolizinin önlenmesi için deoderizasyon, düşük vakumda yapılır.

Yağın içinde koku giderici maddelerin konsantrasyonu düşüktür. Pamuk yağında % 0,1' den daha azdır. Şayet koku alma işlemi uygun bir şekilde uygulanırsa yağda kötü koku yayan maddecikler tamamen temizlenebilir. Kötü koku yayan

maddelerin temizlenmesinin yanı sıra, deoderize FFA (serbest yağ asidi) miktarı da %0,04 ve %0,02' ye kadar düşürülür. Ayrıca ağartmadan sonra hala peroksit mevcutsa, bu da deoderizasyon esnasında yağın içinden alınarak yağın aynı zamanda stabilitesi de geliştirilmiş olur. Deoderizasyon işlemi yalnız bir su buharı damıtma işlemi değildir. Arzu edilmeyen koku ve aroma veren bileşiklerin arınması işine ek olarak bir takım kimyasal reaksiyonlarda gerçekleştirilir. Bunlar deoderize edilen yağın stabilitesi ve kalitesi için gereklidir.

2.3.5. Vinterizasyon (Soğuklatma)

0°C dolayında veya daha düşük sıcaklıklarda, yemeklik sıvı yağlarda doymuş yağ asitleri ve trigliseritleri kristallendirerek çöktürüp, süzmekle yapılan ayırma işlemine "vinterizasyon" denir. Böylece soğuğa dayanıklı, özellikle kış aylarında bile berrak bir görünüme sahip yemeklik yağ elde edilir. Vinterizasyonun başarılı olabilmesi için yağ mutlaka diğer rafinasyon aşamalarından geçmiş olmalıdır. Aksi halde ortamdaki serbest asitlik, yapışkan maddeler ve renk maddeleri kristalizasyonu güçleştirir.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatür araştırmalarından bilindiği gibi termal dayanıklılık, adhezyon, antikorozyon gibi özelliklere sahip polimer materyallerinin elde edilmesinde reaksiyon kabiliyetli polifonksiyonel gruplar içeren polimer ve kopolimerler sentezi büyük pratik öneme sahiptirler. Çeşitli amaçlar için sentezlenen polimerlerin özellikleri direkt olarak monomerin yapısına bağlı olmaktadır. Özellikle geri kazanılabilen kaynaklardan yararlanarak bu tür polimerlerin eldesi çevresel önem de taşımaktadır. Doğal yağlar ve yağ asitleri bu tür yenilenir kaynaklardandır ve petrolden elde edilen monomerlere göre daha ucuz ve biyolojik olarak parçalanabilirdirler.

3.1. Doğal Yağ ve Yağ Asitleri ile Yapılan Çalışmalar

Yapılan çalışmalarda doğal yağ ve yağ asitlerinden elde edilen polimerler: poliesterler, poliamidler, epoksi reçineler, akrilik reçineler, poliüretanlar, poliesteramidler olarak gruplandırılabilir. Bunlardan poliesterler, poliüretanlar, üretan alkid reçineleri, epoksi reçineler kaplama olarak uygulama alanına sahiptirler.

Asit yağlar, bitkisel yağların rafinasyon artığı olan soapstockların sülfürik asitle muamele edilmesi (acidulated soapstcok = acid oil) sonucunda elde edilmektedir (Şenköylü, 2001). Bu yağların % 75-95' i elde edildiği bitkisel ham yağ kaynağının yağ asitlerinden ibarettir. Geri kalan kısmını ise, okside olmuş yağ asitleri, fosfatid, sterol, tokoferol, karotenoid ve yağda eriyen diğer maddeler oluşturmaktadır. Yapısındaki yağ asitlerin büyük kısmı serbest yağ asitleri, çok az bir kısmı trigliserit formundadır (Vila ve Esteve-Garcia, 1996).

Şenköylü (2001), asit yağlardaki serbest yağ asitlerinin düzeyinin total lipitlerin % 80-90' ına kadar yükselebildiğini bildirmektedir. Ancak, asit yağlardaki yağ asitlerinin emilimi nötr yağlara göre % 9 daha azdır (Bornstein ve Lipstein, 1963).

Balevi (1996) yaptığı çalışmada yağların bünyelerinde bulundurdukları yağ asidi kompozisyonları yönünden farklılık gösterdiklerini ortaya koymuştur. Bitkisel yağlar uzun zincirli doymamış yağ asitleri, hayvansal yağlar ise uzun zincirli doymuş yağ asitleri bakımından zengindir. Bitkisel yağlar da kendi aralarında ihtiva ettikleri yağ asitleri yönünden farklıdırlar. Örn., zeytin yağı oleik asit gibi tek çift bağa sahip olan yağ asidi (MUFA-tekli doymamış yağ asidi $C_{18:1}$) , ayçiçeği yağı ise linoleik asit gibi ikili çift bağa sahip olan yağ asitleri (PUFA-çoklu doymamış yağ asidi $C_{18:2}$) yönünden zengindir.

Yazıcıgil ve Ahmetli (2008) ayçiçeği rafinasyon atığı fatty asidin klorlanma ve glisidil metakrilatla esterleşme reaksiyonları ile fatty asidin stirenle kopolimerizasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Fatty asidin klorlu türevi (ClFA) ve glisit esteri (GEF) epoksi reçinede modifikatör olarak kullanılmış, kompozitlerin TGA analizleri yapılmıştır. ClFA ile hazırlanan kompozitin yanmaya dayanıklılığının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen kopolimerin ise yüksek adhezyona sahip ve termal kararlığı olduğu görülmüştür.

Yazıcıgil ve ark (2006) yaptıkları diğer çalışmada fatty asidin glisit esterini ve stirenle kopolimerini sentezlemişlerdir. Kopolimer yapısı IR spektroskopisi ve kimyasal analiz metotları ile karakterize edilmiş, adhezyon ve termal özellikleri incelenmiştir. Kopolimerin 300ºC' taki kütle kaybı %12, adhezyonu ise %93 olmuştur.

Uzun zincirli yağ asitlerinden alkid reçineleri sentezi ve akrilatlarla kopolimerizasyonu Uschanov ve ark (2008) tarafından yapılmıştır. Fatty asit çift bağının izomerizasyonu ve konjuge bağa dönüşümü polietilenglikol ve KOH ortamında 140°C' ta gerçekleştirilmiştir. Daha sonra fatty asit, izoftalik asit (benzoik asit) ve pentaeritrioldan alkid reçineleri sentezlenerek bunların akrilatlarla kopolimerleri elde edilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Reaksiyon ürünleri IR, NMR ve GC-MS spektroskopi metotlarıyla analiz edilmişlerdir.

Mercangöz ve ark (2004) soya yağının süperkritik CO_2 ortamında potasyum permangatın sulu çözeltisinde polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon 25 ve 50ºC' ta farklı basınçlarda (70, 120 ve 130 bar) reaktörde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonuna reaktör tipi (kesikli ve yarı-kesikli), süre gibi parametrelerin de etkisi araştırılmıştır.

Slivniak ve Domb (2005) risinoleik (RA) ve laktik asitlerden (LA) farklı RA:LA oranlarında termal polikondensasyonla molekül kütlesi 2000-8000 olan ve polilaktik asidin RA ile transesterleşmesinden yüksek molekül kütlesine sahip kopoliesterler sentezlemişlerdir. Sentezlenen kopoliesterler oda sıcaklığında sıvı halde olup %20-50 RA içermektedirler. Kopoliesterlerin yapısı ^{1}H NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Nahar tohumlarından elde edilen bitkisel yağdan farklı poliesterler Dutta ve ark. (2004) tarafından sentezlenmiştir. Çalışmada yağdaki asit sayısı, iyot değeri, nem oranı gibi parametreler tayin edilmiştir, IR spektroskopik analizi yapılmıştır. Poliesterler, yağın monogliseridinin ftalik ve maleik anhidritlerle reaksiyonundan elde edilmiştir. Poliesterler IR spektroskopik analiz metodu ile karakterize edilmiş, kuruma süresi, vizkozite, sertlik, kimyasallara karşı dayanıklılık gibi özellikleri belirlenmiştir.

Bitkisel yağ bazlı poli(ester-amid) Mahapatra ve Karak (2004) tarafından sentezlenmiştir. Çalışmada Nahar tohumlarından elde edilen bitkisel yağ kullanılmıştır. Önce metanol ve sodyum metoksit ortamında yağdan fatty asidin metil esteri elde edilmiş, daha sonra dietanol aminle reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen fatty asidin dietanol amidinin ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve adipik asitle poli(ester-amid)leri 180-190°C' ta 2,5-3,5 saat sürede elde edilmiştir. Poli(ester-amid)lerin yapısı FT-IR, ^{1}H NMR srektrumları ile aydınlatılmıştır. Poli(ester-amid)ler metil-etil-keton peroksitle sertleştirilerek kaplama özellikleri incelenmiştir.

Mahapatra ve Karak (2007) yaptıkları diğer çalışmada poli(ester-amid) reçinesini stiren ile sertleştirmiştir. Polimerin yapısı FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR srektrumları ile aydınlatılmıştır. Polimerin çözünürlüğü oda sıcaklığında 7 gün süre içerisinde çeşitli çözücülerde denenmiştir. Poli(ester-amid) reçinenin kaplama özelliklerinin incelenerek kuruma süresinin 3 saat, adhezyonun %100, termal kararlılığının ve yanmaya karşı dayanıklılığının yüksek olduğu belirlenmiştir.

Gündüz ve ark (2004) suya dayanıklı ve havada kuruyabilen ayçiçeği yağ bazlı poliüretan reçine sentezlemişlerdir. Sentezde maleinleştirilmiş monogliserid (MMG), toluen diizosiyanat (TDI), hidroksille sonlandırılmış polibütadien (HPB) ve etilen daimin kullanmışlardır. Önce ayçiçeği yağının maleik anhidritle 200ºC' ta 3 saat süre ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş, daha sonra reaksiyon karışımı 100ºC'a kadar soğutularak ortama gliserol ilave edilerek monogliserid elde edilmesi sağlanmıştır. Sentezlenen MMG, HPB ile metiletil ketonda çözülerek 3 saat 50ºC' ta homojen dağılım için karıştırılmış, TDI ilave edilerek 70ºC' ta reaksiyona 3 saat daha devam edilmiştir. Etilen diamin kullanılarak 30 μm kalınlığında polimer kaplama oluşturularak adhezyon, aşınmaya dayanıklılık ve sertlik testleri yapılarak iyi sonuçlar elde edilmiştir.

%44 Linolenik asit, %20 oleik asit ve %14 linoleik asit içeren keten yağından poliüretan kaplama sentezi Ahmad ve ark. (2002) tarafından gerçekleştirilmiştir. Önce fatty asidin perasetik asitle reaksiyonundan dihidroksi fatty asit elde edilmiş, sonuncunun toluen-2,4-diizosiyanatla çeşitli oranlarda polimerizasyonundan poliüretanlar sentezlenmiştir. Polimerin karakterizasyonunda FT-IR ve ^{1}H NMR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Poliüretanların ksilende çözülerek çelik plakalar üzerinde kaplamaları elde edilmiş ve ısı etkisiyle sertleştirilmiştir. %10 oranında toluen-2,4-diizosiyanatla elde edilen kaplamanın daha yüksek fiziko-mekanik ve antikorozyon özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Soya yağı fatty asitlerinin poliolleri Javni ve ark (2003) tarafından sentezlenmiş ve çeşitli izosiyanatlarla reaksiyonundan poliüretanlar elde edilmiştir. Poliüretanların esneklik özelliği izosiyanatların yapısına bağlı olarak

alifatik<sikloalifatik<aromatik sırada değişmektedir. Aromatik triizosiyanatlar poliüretana yüksek yoğunluk, camsı geçiş, çekmede dayanıklılık kazandırdığı halde, düşük kopmada uzama, toluende şişme özellikleri kazandırmaktadır. Alifatik di- ve triizosiyanatlarla elde edilen poliüretanlarda ise düşük çekmede dayanıklılık özelliği olduğu halde, diğer fiziko-mekanik özellikleri yüksektir.

Diğer bir araştırmada hintyağı kullanılmış, bu yağ asidinin dietanolamin türevi, daha sonra akriloil klorürle reaksiyonundan ise triakrilat-amid türevi sentezlenmiştir. Sonuncunun trimetilol propan triakrilat veya tripropilen glikol diakrilatla fotopolimerizasyonu yapılmıştır. Polimer filmlerin iyi kaplama özellikli oldukları belirlenmiştir (Rao ve Palanisamy 2008).

Zhang ve Ding (1997) hint yağı, tolien diizosiyanat ve metilmetakrilat kullanarak yağ bazlı poliüretan-polimetilmetakrilat polimer ağını sentezlemişlerdir. Başlatıcı olarak benzoil peroksit –dimetilanilin karışımı kullanılmıştır. Elde edilen polimer kalıpta oda sıcaklığında sertleştirilmiştir. Polimerin mekanik, adhezyon ve termal özelliklerine metilmetakrilat miktarının (%40, 50 ve 60 olarak) etkisi incelenmiş, en iyi sonuçlar %50 oranında gözlemlenmiştir. Elde edilen polimer metal yüzeyine yüksek adhezyon özelliği göstermiştir.

Güner ve ark (2002) ayçiçeği yağ bazlı üretan yağlarını 3 farklı izosiyanatı (toluen diizosiyanat, hekzametilen diizosiyanat ve poli(1,4-bütandiol) tolien 2,4-diizosiyanat) farklı oranlarda kullanarak sentezlemişlerdir. Aynı zamanda ayçiçeği ve keten tohumu yağı alkid reçineleri de hazırlanarak karşılaştırma yapılmıştır. Sonuçlar üretan yağlarının kaplama ve viskozite özellikleri izosiyanat miktarına ve yapısına bağlı olduğunu göstermiştir. Üretan yağında izosiyanat miktarının artması viskoziteyi yükseltmekte ve kaplamanın kuruma süresini azaltmaktadır. Alkid reçinelerine göre, üretan yağlarının su ve baza direnci daha yüksek olmuştur.

Hint yağı bazlı poliüretan (HPÜ) ve polistiren-divinilbenzen (PSN) polimer ağı radikal polimerizasyonla sentezi Kumar ark (1987) tarafından yapılmıştır. 60 HPÜ/40 PSN oranında elde edilen polimerin mekanik özellikleri daha iyi sonuçlar

vermiştir. Polimerin termal özelliklerinin incelenmesinde ise TGA analiz metodu kullanılmıştır.

Kundu ve Larock (2008) keten yağını stiren-divinilbenzen terpolimerinin sentezinde değerlendirmişlerdir. Reaksiyonda katalizör olarak Co, Ca ve Zr metalleri kullanılmıştır. Reaksiyon 50:20:30 oranında keten yağı:stiren:divinilbenzen karışımı ile 2 saat 80°C, 24 saat 120°C ve 24 saat 160°C' ta yapılmıştır. Ekstraksiyonla belirlenmiştir ki, sonuç polimer %64-77 çapraz bağlı üründür. Sentezlenen terpolimerin fiziko-mekanik ve ^{1}H NMR spektroskopi analizleri yapılmıştır. Terpolimer 300°C' a kadar termal dayanıklı olup, 500°C' ta maksimum termal parçalanması %82 değerindedir.

Aydın ve ark (2004) yaptıkları çalışmada anhidrit türü ve miktarının alkid reçinesinin kaplama ve viskozite özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Ayçiçeği yağ bazlı alkid reçinesinin sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir: 1) Ayçiçeği yağı ve gliserolden monogliserid elde edlimiştir; 2) Kısmi gliseridle anhidritin esterleşme reaksiyonu yapılmıştır. Çalışmada glutarik, maleik, suksinik ve ftalik anhidritler kullanılmıştır. Alkid reçinelerinin viskozitesinin yağ/anhidrit oranı azaldıkça artmakta olduğu belirlenmiştir. Tüm reçineler iyi kaplama özellikleri göstermişlerdir.

Johansson ve Johansson (2008) çeşitli fatty asitlerin metil esterlerinin poliester/melamin reçinesi (hekzametoksimetill melamin) ile elde edilen kaplamaların özelliğine etkisini incelemişlerdir. Fatty asit metil esteri reçine yapısına dodesilbenzen sülfonik asit katalizörlüğünde (%3) transesterleşme ile bağlanmış, film yapısı ^{1}H NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Sonuçlar fatty asit metil esterinin bağlanması ile kaplamanın kuruma sıcaklığının 255°C' tan 130°C' a kadar azaldığını göstermiştir.

Akram ve ark (2008) hintyağından borla modifiye poliester ve sonuncudan poliüretan sentezlemişlerdir. Sentezlenen her 2 bileşiğin spektral (IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR), fiziko-kimyasal ve termal (TGA, DSC) analizleri yapılmıştır. Poliüretan kaplamanın termal ve fiziko-kimyasal özelliklerini borun önemli derecede

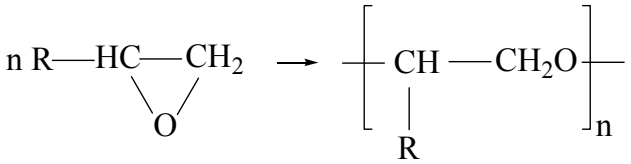
etkilediği belirlenmiştir. Bor içeren poliüretan kaplamanın 220°C' a kadar termal dayanıklı ve %5' lik NaOH çözeltisinde 50 saat bozunmadan kalabildiği gözlemlenmiştir.

Antonsson ve ark (2008) tarafından yapılan çalışmada kağıt sanayi atığı olan ligninin keten yağı ile poliesterini sentezlemişlerdir. Lignin-keten yağı bileşiğinin kağıt üzerinde hidrofob özellik göstermesi, ekonomik biyokaynaktan kağıt kaplamaların elde edilmesinde kullanabilirliğini göstermektedir.

3.2. Halka Açılımı ile Polieter Sentezi

Tarafımızdan araştırılan literatür bilgilerinde, yapılan çalışmaların diğer bir kısmı ise halka açılması reaksiyonlarından polieter sentezi ve doymamış ürünlerde stirenin çapraz bağlayıcı olarak kullanımı ile ilgilidir.

Polieterler, polikondensasyon, iyon polimerizasyonu veya halka açılması reaksiyonları ile sentezlenebilir (Şekil 3.1). Heterozincirli polieterlerin en önemli bileşikleri aldehit ve organik oksitlerin polimerleşme ürünleridir (poliformaldehit, poliasetaldehit, polipropilenoksit, epoksit reçinesi). Karbon zincirli polieterler, vinil alkil eterlerinin iyon polimerizasyonundan sentezlenirler (polivinilmetil eteri, polivinilizobutil eteri). Polieterler ve onların kopolimerleri yüksek adhezyon ve elastik özellikli bileşiklerdir (Knunyans ve ark. 1965).



Şekil 3.1. Halka açılması reaksiyonu ile heterozincirli polieter sentezi (Knunyans ve ark. 1965)

Bütilen oksit (BO) ve glisidil metakrilatın (GMA) $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$ katyonik katalizörlüğünde halka açılması ile kopolimerizasyonu Ahmetli ve ark (2008) tarafından araştırılmıştır. Reaksiyon verimine girdilerin mol oranı, sıcaklık, süre

katalizör miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiş, en uygun reaksiyon şartı olarak 0ºC, 4 saat süre, BO:GMA oranı 2:1 olarak bulunmuş, bu şartlarda reaksiyon verimi %82 olmuştur. Sentezlenen kopolimer ^{1}H NMR, FTIR ve kimyasal analiz metotları ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen oligo(eter-ester) stirenle çapraz bağlanarak farklı oranlarda kompozitleri hazırlanmış, numunelerin TGA analizleri yapılmış, tüm kompozitlerin 300ºC'a kadar dayanıklı oldukları görülmüştür.

Ahmetli ve ark (2007) bütilen oksit (BO) ve propilen oksidin (PO) glisidil metakrilatla (GMA) $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$ katyonik katalizörlüğünde halka açılması ile kopolimerzasyon kinetiğini de araştırmışlardır. Kopolimerizasyon reaksiyonunun kinetik parametreleri ve aktivasyon enerjisi hesaplanmış, PO/GMA reaksiyonu için E = 22.36 kJ/mol, BO/GMA reaksiyonu için E = 30.88 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar PO ile reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Her iki reaksiyonda da alkilen oksitlerin GMA'a göre reaksiyona girme yeteneğinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada propilen oksidin halka açılması polimerizasyonu Fe/Zn çift metal siyanür (DMC) kompleksi katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörün özellikle az doymamışlığa sahip polieter poliollerin sentezinde etkili olduğu belirlenmiştir. DMC katalizörü çinko klorür ve potasyum heksasiyanoferrat içermektedir (Chen ve ark. 2004).

Pujari ve ark (2006) dimetakrilik eter-ester serilerini (MEE), çözücü kullanmadan α,ω-dihidroksi poli(oksitetrametilen), (politetrahidrofuran, PTHF) ile ftalik anhidrit ve glisidil metakrilattan (GMA) hazırlamışlardır. MEE, GMA ile polimerize etmişler, terpolimer boncuklarını optik mikroskop kullanarak incelemişler ve gözenek hacmini karakterize etmişlerdir. Boncukların morfolojisinin MEE'nin molekül ağırlığı ve mol oranına bağlı olduğu, MEE'nin molekül ağırlığının yükselmesiyle gözenekliliğin de yükseldiğini bulmuşlardır. Sonuç olarak MEE'nin 1580, 2580 ve 3480 molekül ağırlıklarındaki gözeneklilik oranlarını sırasıyla %49, %50 ve %55 olarak gözlemlemişlerdir.

Başka bir çalışmada alkilen oksitlerin maleik asitle 40°C' ta tetraalkil amonyum katalizörlüğünde hidroksil grubu içeren oligomer ve kopolimerleri sentezlenmiş, elde edilen ürünler poliüretan üretiminde uygulanmıştır (Hesio ve Osuke 1987).

Petrokimyasal bileşiklerden elde edilen epoksitlerin, yüksek molekül ağırlıklı polieterler elde etmek için alüminyumoksan/asetil aseton katalizörlüğünde halka açılması ile homo- ve kopolimerizasyonu Warwel ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Reaksiyondan poli(metil ω-epoksi alkanoat) 100°C' ta 72 saatte %56-92 verimle elde edilmiş ve C_{10}, C_{11} ve C_{14} ω-epoksi alkanoatlar ile 1,2-decene oksidin kopolimerizasyonu 24-48 saat sürede aynı koşullar altında yapılmıştır (M_w=1.5 × 10^5–8.3 × 10^5 g/mol) (Warwel ve ark. 2000).

Alloin ve Sanchez, halka açılması polimerizasyonu ile yüksek basınçlı reaktörde iki oksiran, etilen oksit ve allil glisidil eterinin kopolieterlerini elde etmiştir (Alloin ve Sanchez 1995).

Diğer bir çalışmada 7-tetradecene oksidin *cis* (%30) ve *trans* (%70) izomerlerinin başlatıcı olarak metiltriflorometan sülfonat ile (metil triflat) halka açılması polimerizasyonu araştırılmıştır. Temel reaksiyon ürünlerinin lineer polieter, silik dimer [2,3,5,6 tetra(*n*-heksil)dioksan], ve 7-tetradekanon olduğu belirlenmiştir ve halka açılması reaksiyonunun kinetiği NMR spektroskopisi ile incelenmiştir. Çalışmada cis ve trans izomerlerin hız sabitleri belirlenmiş, cis izomerle reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Clericuzio ve ark. 1999).

Başka bir çalışmada, polieterlerden polipropilen oksit, polibutandien monoksit ve polistiren oksidin polieterlerinin IR spektrumları araştırılmıştır. Polipropilen oksidin polieteri IR absorpsiyonu 3300–650 cm^{-1} aralığında incelenerek, polieterin amorf ile kristal yapılarının IR spektrumlarının farklı olduğu gözlemlenmiştir. Polibutandien monoksit için vinil grupları dışındaki CH_2 ve CH'ın iki bandının ve C-O-C bandının belirlenmesi polimerin epoksit halkasının açılmasıyla oluşumunu göstermektedir. Polistiren oksit için ise 697 ve 755 cm^{-1}

bantları karakteristiktir. Bazı bantların şekli ve şiddetinin kristal izotaktik polistirene benzer olduğu gözlemlenmiştir (Kawasaki ve ark. 1960).

3.3. Stirenin Çapraz Bağlayıcı Olarak Kullanımı

Doymamış poliester ve stirenden elde edilen poliester kaplamalarının yapısı ve özellikleri üzerine polimerizasyon sıcaklığının etkisi Sukhareva ve ark (1969) tarafından incelenmiştir. Polimerizasyon sırasında stiren ve doymamış poliesterin vinil gruplarının yarısı reaksiyona girdiğinde makromolekül yapısının yükseldiği bulunmuştur. Bu sonuçları temel alarak, oligomer sistemden kaplamanın iki aşamada oluşumu önerilmiştir. İlk aşama polimerizasyon sonucunda makromoleküler yapının oluşumunu kapsamaktadır ve ikinci aşama bu yapılar arasında güçlü bağların oluşmasıdır.

Stiren ile çapraz bağlanmış doymamış poliesterlerin parçalanmasına alkollerin etkisi Suyama ve ark. tarafından 300°C' ta de-iyonize su içerisinde incelenmiştir. De-iyonize su içerisinde poliester zincirlerinin degradasyonu ile çapraz bağlı olmayan polimerler elde edilmiştir. 1-tetradekanol ve 3-pentadesilfenol gibi uzun alkil zincirine sahip fenol ve alkollerin ortama eklenmesiyle çapraz bağ bozunması artmıştır. Ancak diollerin varlığında, bu bileşikler uzun alkil zincirlerine sahip olsalar dahi çapraz bağ bozunmasının artmadığı gözlemlenmiştir. Bu bulgularla transesterleşmenin deiyonize su içerisindeki polimerlerin çapraz bağ yapısını bozduğu ileri sürülebilir (Suyama ve ark 2006).

Atta ve ark (2005) tarafından, polietilentereftalat atığının mangan asetat katalizörlüğünde dietilen- veya tetraetilen glikol varlığında depolimerizasyonundan oluşan oligomerlerin NaOH katalizörlüğünde epiklorhidrin ile reaksiyonu ile gerçekleştirilmiş ve epoksi reçine elde edilmiştir. Üretilen oligomerler doymamış poliester üretimi için maleik anhidrit ve etilen glikol ile kondense edilmiştir. Elde edilen doymamış poliester reçinelerin kimyasal yapısı ^{1}HNMR ile incelenmiştir. Vinil ester reçineleri, serbest radikalik başlatıcı ve hızlandırıcı ortamında stirende çözünmüş doymamış poliester reçineleri için çapraz bağlayıcı maddeler olarak

kullanılmıştır. Epoksit reçinelerde sertleştirici olarak 2-amino etil piprazin kullanılmış ve çelik üzerinde kaplama özelliklerini incelenmiştir. Sonuç olarak epoksit reçinelerinin ester gruplarına sahip oldukları ve yüksek çapraz bağ yoğunluğundan dolayı alkali ve asit çözücülerin karşı yüksek dayanıklılık gösterdikleri açıklanmıştır.

Paci ve Campana tarafından, doymamış poliester-stiren reçinelerinde, radikal çapraz bağlı reaksiyonların kinetik hızına ve aktivasyon enerjisine katalizör konsantrasyonunun etkisi incelenmiş, proseste katalizör olarak kullanılan kobalt oktanoatın %0,05- %0,3 kontsantrasyon oranları araştırılmıştır. Sonuç olarak kobalt oktanoatın her %0,1 oranının polimerin çift bağının aktivasyon enerjisini, 2.3 kcal mol^{-1} azalttığı bulunmuştur (Paci ve Campana 1985).

Diğer bir çalışmada ftalik asit, maleik asit ve 1,2-propandiol girdileri kullanılarak sentezlenen doymamış poliesterler stiren ile çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlı ve çapraz bağlanmayan ürünlerin nitrojen ve hava ortamında 500°C sıcaklıkta bozunmaları incelenmiştir (Fink 1985).

Alekseyeva ve Spasskii, doymamış poliesterlerin vinil ve allil monomerleri ile kopolimerleşmesi konusunda polidietilenglikolfumaratın stirenle kopolimerlerini elde etmişler, IR-spektroskopisi ve kimyasal metotlarla kopolimerin yapısını ve doymamış bağ sayısını araştırmışlardır (Alekseyeva ve Spasskii 1962).

Birley ve ark (1981) tarafından propilen glikol, tereftalik asit ve maleik anhidritten elde edilen doymamış poliester stirenle çapraz bağlanmış, kopolimer ^{13}C NMR ve IR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Çapraz bağlanma prosesi IR spektroskopisi ile direkt olarak gözlemlenmiş, kopolimerdeki stiren birimlerinin mol fraksiyonları ^{13}C NMR ile belirlenmiştir.

4. MATERYAL VE METOD

Bu bölümde ayçiçeği yağı rafinasyon atığından, yan grupta doymamış bağ ve ester grubu içeren polieter sentezi ve stirenle kopolimerlerinin karakterizasyonunda kullanılan kimyasal maddeler, ayrıca bunların özellikleri ve deney sistemi anlatılmıştır.

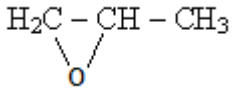
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında fatty asit atık olarak ZADE Yemeklik Bitkisel Yağ Rafinasyon & Soğuk Pres Tesisleri'nden (Konya) temin edilmiştir. Stiren (St), epiklorohidrin (ECH), propilen oksit (PO), eter, katyonik katalizör $BF_3O(C_2H_5)_2$, radikalik başlatıcı olarak ise benzoil peroksit (BPO) kullanılmıştır. Bu kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir.

Deney süresince ayrıca I_2, $Na_2S_2O_3$, KOH, NaOH, HCl, epoksi reçine (D.E.R. 321), sertleştirici Polypox H 043 (izoforondiamin), CH_3OH, C_2H_5OH, aseton, nişasta, fenolftalein indikatörü vb. kimyasal maddeler kullanılmıştır.

4.1.1. Propilen oksit (PO)

Propilen oksidin kimyasal yapısı Şekil 4.1' de gösterilmiştir. Fiziksel özellikleri ise Tablo 4.1' de verilmiştir.



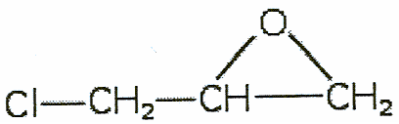
Şekil 4.1. Propilen oksidin kimyasal yapısı

Tablo 4.1. Propilen oksidin fiziksel özellikleri

Formülü	C_3H_6O
MA (g/mol)	58
k.n. (˚C)	34,2
D (g/mL)	0,8313
n_D^{20}	1,3632

4.1.2. Epiklorhidrin (ECH)

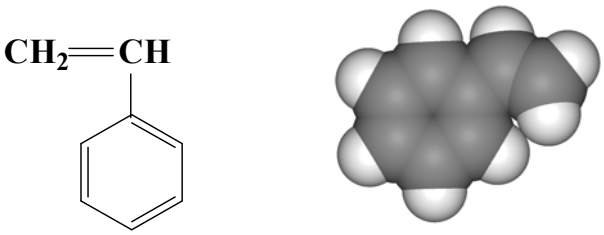
Epiklorhidrin, propilenden sentezlenir ve sentetik gliserin prosesinin ara ürünüdür. Kimyasal yapısı Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Sekil 4.2. Epiklorohidrinin kimyasal yapısı

4.1.3. Stiren (St)

Stirenin kimyasal yapısı aşağıdaki şekildedir:



Stiren açık sarı renkte, keskin kokulu ve yağımsı bir sıvıdır. Polimerizasyon sırasında ısı açığa çıkaran ve patlayıcı hale gelebilen bir maddedir. Stiren; hızlı bir şekilde kopolimerize oluşunun yanında, kaynama noktasının yeterince yüksek olmasından dolayı, sıcak poliester üzerine buharlaşma olmaksızın ilave edilebilir. Çözünürlüğü yüksek olduğu için, fazla miktarda poliesteri çözebilir. Stirenin fiziksel özellikleri Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Stirenin fiziksel özellikleri

Formülü	C_8H_8
M A (g/mol)	104,14
k.n. (˚C)	145,20
D (g/mL)	0,9060

4.1.4. Ayçiçeği yağı rafinasyon atığı fatty asit (FA)

Yazıcıgil (1998) yaptığı çalışmada ZADE Yemeklik Bitkisel Yağ Rafinasyon & Soğuk Pres Tesisleri (Konya) ayçiçeği yağı rafinasyon atığı olan fatty asit atığını kullanmış, yağ asidi kompozisyonunu Gaz Kromotoğrafisi ile analiz etmiştir (Tablo 4.3). Atığın %54,59' unu *cis*-linoleik asit, %24,41' ini oleik asit oluşturmaktadır.

Tablo 4.3. Ayçiçeği yağı fatty asit atığının yağ kompozisyonu (Yazıcıgil 1998)

Fatty asit	%
$C_{12:0}$	0.26
$C_{14:0}$	0.34
$C_{16:0}$	7.95
$C_{16:1}$	0.38
$C_{18:0}$	3.97
$C_{18:1}$	24.41
$C_{18:1}$ cis	0.93
$C_{18:2}$ trans	0.50
$C_{18:2}$ cis	54.59
$C_{20:0}$	0.33
$C_{18:3}$ trans	0.57
$C_{18:3}$ cis	0.15
$C_{20:1}$	1.56
$C_{22:0}$	0.97
$C_{22:1}$	2.29
$C_{24:0}$	0.61

4.1.5. Ticari D.E.R 321 epoksi reçinesi (ER)

D.E.R.-321 – aromatik seyreltici ile modifiye edilmiş bisfenol-A ve epiklorohidrinin reaksiyon ürünü olan epoksi reçinedir. D.E.R 321 epoksi reçinesi sıcak veya soğuk olarak poliamin, poliamid veya onların türevleri ile kürleştirilebilir. Anhidrit türü kürleştirici kullanıldığında ise yüksek sıcaklık gerekmektedir. Epoksi reçine kompozit yapımında, koruyucu kaplamalar eldesinde, yapıştırıcı olarak kullanılabilir. D.E.R.-321 epoksi reçinesinin özellikleri Tablo 4.4' te verilmiştir.

Tablo 4.4. D.E.R. 321 epoksi reçinesinin karakteristik özellikleri

Özellikler	Değer
Epoksit ekivalent kütlesi (g/eq)	180-188
Epoksit %' si	22,9-23,9
Epoksi grup içeriği (mmol/kg)	5320-5560
Yoğunluk (g/mL)	1,14 (25ºC için)
Parlama noktası (ºC)	121

4.1.6. ER sertleştiricisi

Polypox H 043 sikloalifatik poliamin olup epoksi reçinelerde sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Polypox H 043 ile kürleştirilmiş epoksi kaplamalar yüksek kimyasal ve mekanik özelliklere, UV ışınlarına ve suya karşı dirence sahip olmaktadırlar.

4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler

Perkin Almer 1605 FT-IR Spektrofotometresi (S.Ü., Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Enstrümantel laboratuarı / KONYA)

Sertlik Tayin Cihazı (Shore Durometer TH 210) (S.Ü., Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)

CEAST HDT-VICAT Test Cihazı (S.Ü., Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)

Çekme-Basma Tayin Cihazı (S.Ü., Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)

Seteram Thermagravimetric Analyzer (S.Ü., Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Enstrümantel laboratuarı / KONYA)

Seteram DSC 131 (Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Enstrümantel laboratuarı / KONYA)

Ultrases Cihazı (PR5800 Pulser-Receiver Olympus NDT) (S.Ü., Eğitim Fakültesi, Fizik Bölümü / KONYA)

Boyuna Prop(VRM150 Olympus NDT)

Enine Prop (VRM 153 Olympus NDT)

Yoğunluk kiti (Radwag 220)

Refraktometre: Bellingham+Stanley Limited 60/70 Abbe Refractometer (S.Ü., Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü /KONYA)

Vakumlu etüv (Nüve EV 018), etüv (Nüve FN 500) (S.Ü., Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü/ KONYA)

Heidolph marka Evaporatör (S.Ü., Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü/ KONYA)

Deneylerde kullanılan cam malzemeler; üç boyunlu balon, büret, balon joje, erlen, beher, huni, termometre, baget, pipet, petri kabı, mezür, ayırma hunisi, damlalık (Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer ve Plastikler Araştırma Laboratuarı-KONYA).

4.3. Fatty Asit Glisit Esterinin (FAGE) Sentezi

14,5 g FA numunesi benzende çözüldü ve üzerine 8 mL %40'lık KOH çözeltisi ilave edilerek 40ºC' ta 30 dk. karıştırıldı. Daha sonra 4,4 mL ECH damla-damla ortama ilave edilerek sıcaklık 80ºC' a yükseltildi. Karıştırma işlemine 5 saat devam edildi. Ayırma hunisine alınan karışımdan organik faz ayrıldı ve KCl' den temizlenmesi için $AgNO_3$'la kontrol edilerek beyaz çökelti oluşmayana kadar birkaç defa saf su ile yıkandı. Reaksiyona girmeyen ECH ve benzen vakumlu evaporatörde uzaklaştırıldı.

4.4. Doymamış Polieterin (PE) Sentez Yöntemi

Değişik mol oranlarında PO ve FAGE, 150 mL' lik bir balona alınarak kapağı sıkıca kapatıldı. Balon gerekli sıcaklıkta hazırlanan su banyosuna konularak termometre ve karıştırıcı ile donatılmış sisteme yerleştirildi. Karışım sürekli karıştırılarak 0ºC sıcaklığa ulaştığında içerisine katyonik katalizör ($BF_3O(C_2H_5)_2$) ilave edilip, reaksiyon süresi boyunca değişiklikler gözlendi. Reaksiyon sıcaklığı deney boyunca sabit tutuldu. Süre sonunda reaksiyon ortamına katalizörün aktifliğini durdurmak için 1 mL metanol eklendi, girdi bileşenlerinin fazlası ve metanol vakum distilasyon cihazında 53°C sıcaklık ve 2 mmHg basınç'ta ortamdan uzaklaştırıldı. Vakum sonrası polieter verimi ise balonun son tartımı alınarak hesaplanmıştır.

4.5. Stiren-Polieter Kompozitinin Oluşturulması

En uygun şartta sentezlenen doymamış polieterin stiren ile farklı kütle oranlarında (stiren:doymamış oligo(eter-ester) = 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5) %10 benzoil peroksit başlatıcılığında kompozitleri oluşturuldu. Numuneler 1 cm yüksekliğindeki küçük tüplere alınarak etüvde bir gün süre ile sıcaklığı 85°C' tan 120°C' a yükseltilerek sertleştirildi.

4.6. Epoksi Toluen Oligomerinin (ETO) Sentezi

Karıştırıcı, geri soğutucu ve termometre ile donatılmış sisteme 276 g toluen (3 mol) ve 1, 8 g (ECH'nin kütlece %2'si) katalizör $BF_3O(C_2H_5)_2$ konularak, üzerine 40ºC' ta 92,5 g (1 mol) ECH ilave edilerek 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 60ºC' a kadar ısıtıldı ve 6-7 saat süre karıştırılarak 1,2 mol %40' lık NaOH çözeltisi eklendi. Reaksiyon tamamlandığında oligomer, NaOH ve Cl^- iyonlarından $AgNO_3$ çözeltisi ile test edilerek sıcak su ile birkaç kez yıkanarak temizlendi, toluen ise vakumlu evaporatörde uzaklaştırıldı. Verim %70 olarak hesaplandı.

4.7. FTIR Analizi

FA, FAGE ve PE' in yapısı FTIR spektrumu yardımı ile aydınlatıldı. IR spektrumlarında karakterize bantların yerleri saptanarak; her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi.

4.8. ^{1}H NMR Analizi

Sentezlenen bileşiklerin yapısı ^{1}H NMR spektroskopi yöntemi ile aydınlatıldı. Spektrumlar Bruker Avance DPX-400 spektrometresi kullanılarak 400.13 MHz ve 25°C' ta elde edildi. Çözücü olarak döteryumlanmış kloroform kullanıldı.

4.9. TGA Analizi

Stiren/PE reçineleri toz haline getirildi. Farklı oranlardaki numunelerin her birinden 100 mg alınarak sıcaklık artışıyla bozunmaya karşı dayanıklılığı Seteram Thermagravimetric Analyzer sıcaklığı 10°C/dk hızla artırmak suretiyle 500°C' a kadar tayin edildi.

4.10. DSC Analizi

Setaram DSC -131, çalışma aralığı (-100) –(+450)^{o}C olan DSC cihazi ile polimerik malzemelerde, camsı geçis (Tg), erime (Tm) ve kristallenme sıcaklıkları ile oksidasyon-indüksiyon süresi gibi ısıl analizler gerçekleştirilmektedir. Polimer numunesinin DSC termogramı oda sıcaklığı ile 450°C aralığında ve 10°C/dk ısıtma hızında azot atmosferinde alındı.

4.11. Ultrasonik Hız Ölçümü

Bütün numunelere ait ultrasonik ölçümler S.Ü A.K. Eğitim Fakültesi Fizik Anabilim Dalı Ultrases ve Uygulamaları laboratuarında yapılmıştır. Çalışmada puls-eko yöntemi ile 3,5 Mhz (enine) ve 5MHz (boyuna)' lik proplar ile ultrasonik hız

ölçümleri yapılmıştır. Puls –eko yöntemi en çok kullanılan yöntem olup, prensibi prop tarafından gönderilen ses dalgalarının malzeme içinde bir süreksizliğe çarptıktan sonra tekrar propa yansıması esasına dayanır. Bu çalışmada doğrudan temas tekniği ile ultrasonik hız ölçümü yapılmıştır. Bu tip testte, prop numune ile doğrudan temas halindedir. Sesin proptan numuneye geçişini kolaylaştırmak için numune ile prop arasına bir sıvı (gliserin, gres, ılık ağda veya bal) sürülür.

4.12. Çift Bağ (İyot Sayısı) Tayini

Çift bağ tayini Margoseş metodu ile yapılmıştır. Ağzı kapaklı erlene 0,2-0,4 g numune alınarak üzerine 15 mL etanol konuldu ve su banyosunda 50-60°C' ta çözüldü. Sonra üzerine 25 mL iyot çözeltisi (2,57 g iyot 100 mL etanolde hazırlanmış) ilave edildi ve çalkalandı. Üzerine 30-35°C' a kadar ısıtılmış 200 mL su ilave edildi. Erlenin ağzı kapakla kapatıldı ve iyice çalkalanıp 5 dakika karanlıkta bekletildi. Sonra iyotun fazlası 0,1N $Na_2S_2O_3$ ile nişasta indikatörü kullanılarak titre edildi. Aynı şartlarda bir de numunesiz kontrol deneyi yapıldı. Titrasyona mavi-mor renk kaybolana kadar devam edildi. İyot sayısı (İ.S.), % olarak aşağıdaki formül ile hesaplandı:

$$\%İ.S. = \frac{(V_1 - V_2) \times 0{,}012697}{m} \times 100$$

V_1 : Kontrolün titrasyonu için sarf olunan 0,1N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi (mL),

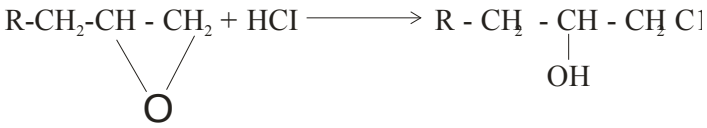
V_2 : Numunenin titrasyonu için sarf olunan 0,1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi (mL),

0,012697: 1 mL 0,1N $Na_2S_2O_3$'e uygun gelen iyot miktarı (g),

m : Oligo(eter-ester) numunesi (g).

4.13. Epoksit Grubu Tayini

Epoksit grubunun tayini, bileşiğin yapısında bulunan epoksit halkasıyla HCI'ün birleştirilmesi esasına dayanır.



2 adet 250 mL' lik erlene 0.2- 0.5 g numune alınarak üzerine 25 mL çözücü karışımı (60 mL susuz aseton + 1,5 mL derişik HCI; aseton yerine dioksan da kullanılabilir) ilave edilip, 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra HCI' ün fazlası fenolftalein ortamında 0,1*N* KOH/H_2O çözeltisi ile pembe renk alana kadar titre edildi (çözücü karışımı kullanılacağı gün hazırlanmalı ve kullanılmadan önce 30 dakika karıştırılmalıdır).

Numunenin dışında bir de kontrol (numunesiz) analizi yapıldı. Epoksit grubunun (E.S.) miktarı % olarak aşağıdaki formül yardımı ile hesaplandı:

$$\%E.S. = \frac{(V_1 - V_2)0.0043.f.100}{m}$$

V_1: Kontrolün titrasyonu için harcanan 0,1*N* KOH, mL

V_2: Numunenin titrasyonu için harcanan 0,1*N* KOH, mL

f: 0,1*N* KOH çözeltisinin faktörü

m: Numune ağırlığı, g

0,0043: 1 mL 0,1*N* KOH' e uygun olan epoksit grubunun miktarı

4.14. Ester Sayısı Tayini

Numunede bulunan ester miktarının tayini için, 250 mL' lik balona 2- 3 g numune alındı ve 25 mL etanol ve 50 mL benzenle karıştırılıp çözüldü. Balona KOH' in alkolde 2N' lik çözeltisinden 25 mL ilave edilip geri soğutucu altında bir saat süreyle kaynatıldı. Soğuduktan sonra KOH 'in fazlası 1N HCl ile fenolftalein indikatörlüğünde titre edildi.

Ester sayısı aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\text{Ester Sayısı} = \frac{56{,}1\ (V_1N_1 - V_2N_2)}{m}$$

N_1 : KOH çözeltisinin normalitesi,

N_2 : HCl çözeltisinin normalitesi,

V_1 :KOH çözeltisinin hacmi (mL),

V_2 :Titrasyonda sarf olunan HCl hacmi (mL),

m :Numune miktarı (g).

4.15. Asit Sayısı (Karboksil Grubu) Tayini

Bu tayin FA ve FAGE için hesaplanan miktarda etil alkol ve dietileterden oluşan karışım ilave edildi ve iyice karıştırıldıktan sonra fenolftalein indikatörü eklenerek hazırlanan 0,1N KOH ile titre edildi. Titrasyon neticesinde karboksil (asit) sayısı aşağıdaki formülle hesaplandı:

V : İlave edilen KOH hacmi (mL)

m : Numune miktarı (gr)

A.S. : Asit sayısı

$$A.S.\ (mgKOH/g) = V_{KOH} * 5,6 / m_{numune}$$

4.16. PE-ER Numunelerinin Hazırlanması

1:1 mol oranında sentezlenen PE, ticari epoksi reçinede (ER) ve %75 ETO-%25 ER karışımında modifikatör olarak kullanılmış, bu kopolimerin epoksi reçinenin fiziko-mekanik ve ısı özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sertleştirici olarak izoforondiamin (ticari ismi Polypox H 043) kullanılmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan oranlar Tablo 4.5 ve 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.5. Çekme testi için PE - ER numunelerinin hazırlanmasında kullanılan oranlar

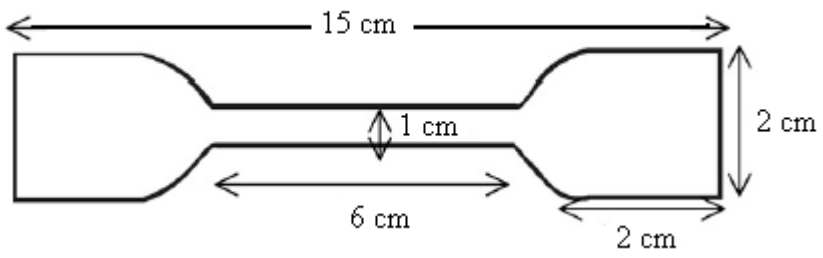
Numune No	ER, g	PE, %	Sertleştirici, %
0	7	-	30
1	7	10	30
2	7	15	30
3	7	20	30
4	7	25	30

Tablo 4.6. Çekme testi için PE – (%25 ER+ %75 ETO) numunelerinin hazırlanmasında kullanılan oranlar

Numune No	%75 ETO+ %25 ER, g	PE, %	Sertleştirici, %
0	7	0	30
1	7	10	30
2	7	20	30

4.17. PE-ER Numunelerinin Kalıplanması

ASTMD 638 standardına (Plastiklerin Çekme Özellikleri İçin Standart Test Metotları) uygun kalıplar kullanılarak numuneler hazırlandı. Numuneler kalıplarda önce 40ºC' ta bir gün hava kabarcıklarının çıkması için bekletildi. Daha sonra sıcaklık 80ºC' a yükseltilerek sertleştirme işlemine 2 saat devam edildi. Son olarak numuneler 120ºC 'ta 2 saat daha bekletilerek kalıplardan alındı. Elde edilen kompozitlerin boyutları Şekil 4.3' te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Kalıplanmış kompozitlerin boyutları

4.18. PE-ER Numunelerinin Çekme Testi

Çekme testi polimerlerde mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en sık kullanılan test yöntemi olup, standartlara göre hazırlanmış numunenin tek eksende, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparılıncaya kadar çekilmesidir. Deney sırasında, standart numuneye devamlı olarak artan bir çekme kuvveti uygulanır, aynı esnada da numunenin uzaması kaydedilir. Birim alana herhangi bir anda düşen yük miktarı ve gerilim olarak tanımlanır. Endüstriyel polimerlerin hemen hemen tümünün karakter çizelgesinde yer alan gerilim direnci ve uzama sonuçları, kopmada erişilen gerilim direnci ve uzamadır.

Çekme Dayanımı: Çekme dayanımı numunenin kopmadan önceki dayanabildiği maksimum gerilimdir. Gerilim numunenin ilk kesitindeki birim alanına herhangi bir anda düsen yük miktarı olarak da tanımlanır. Çekme dayanımı değerleri gerileme karsı uzama grafiklerinden bulunur [27].

$$F / A = Stres$$

Burada, F - kuvvet; A - alan

$$\sigma = \varepsilon * E$$

Burada, σ - çekme gerilim direnci; ε – uzama; E - modül

Çekme Modülü (Young modülü): Çekme modülü, bir malzemenin orantısal limitinin altında kalan gerilim/dayanım oranıdır. Malzemenin deformasyona ne kadar iyi dayandığını gösterir. Çekme modülü, belli bir oranda çekme geriliminin uzama değerine bölünmesi ile elde edilen değerdir.

Kopolimer numunelerinin çekme testi ASTM standardına uygun D 638-01 Plastiklerin Çekme Özelliklerinin test metoduna göre 5 mm/dk hızla yapıldı. Numunelerin çekme test çıktıları EK kısmında verilmiştir.

4.19. PE- ER Numunelerinin Sertlik Tayini

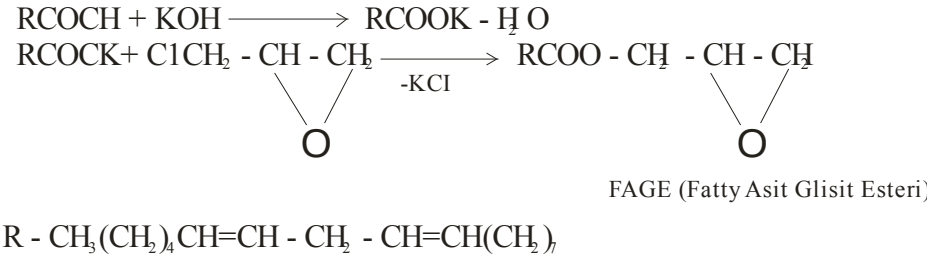
Sertliği ölçülecek numuneler sertlik tayini cihazına yerleştirildi ve en az 3 kez numunelere kuvvet uygulandı ve bu 3 değerin ortalaması hesaplanarak maddenin sertliği Shore-D değeri olarak alındı.

4.20. Yumuşama Noktasının Tayini

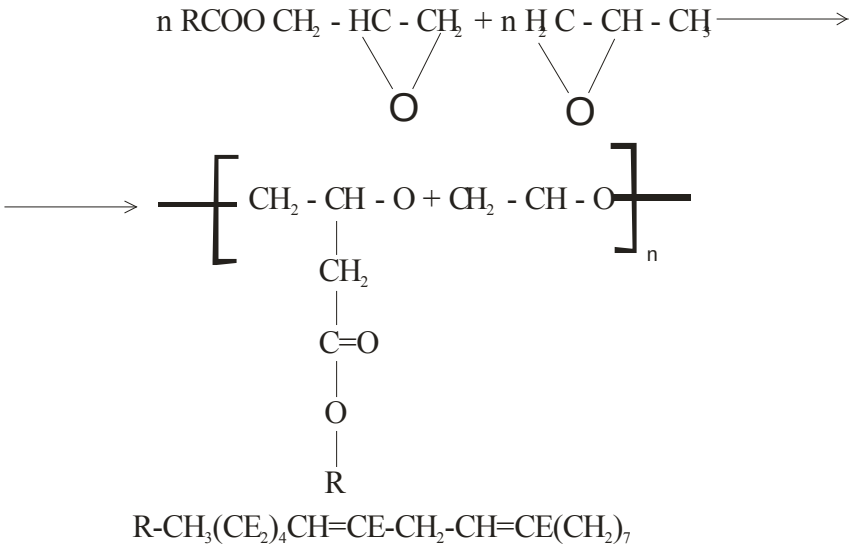
Analiz için hazırlanan numuneler cihazın gliserinle dolu kısmına daldırılarak numunelere 1 mm iğne batana kadar ısıtma yapıldı. Numuneye iğnenin 1 mm battığı andaki sıcaklık VİCAT 'a göre yumuşama sıcaklığı olarak kaydedildi.

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

FAGE' nin sentez reaksiyonu Şekil 5.1' de, PO ve FAGE'nin kopolimerleşme reaksiyonu Şekil 5.2' de, ETO'nun formülü ise Şekil 5.3' te verilmiştir.

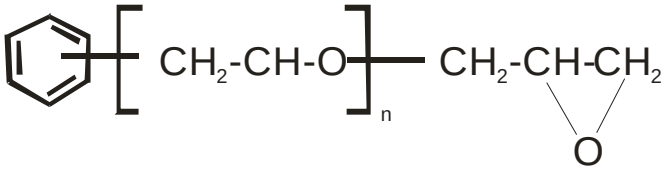


Şekil 5.1. FAGE' nin sentez reaksiyonu



Şekil 5.2. PO/FAGE kopolimerinin sentez reaksiyonu

Şekil 5.2' den görüldüğü gibi, kopolimerizasyon reaksiyonundan yan grupta ester grubu ve çift bağ bulunduran polieter sentezlenmiştir.

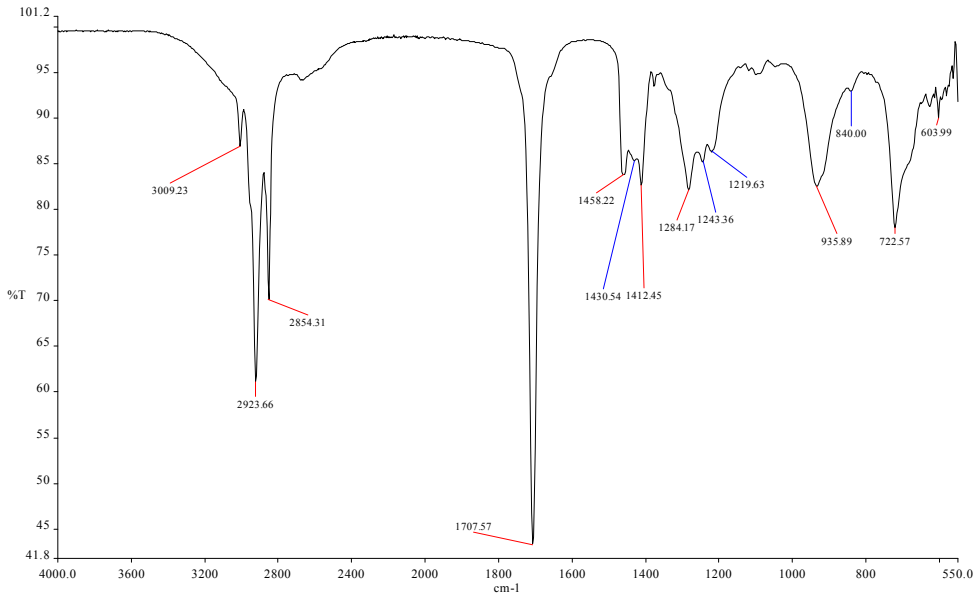


Şekil 5.3. Sentezlenen ETO'nun formülü

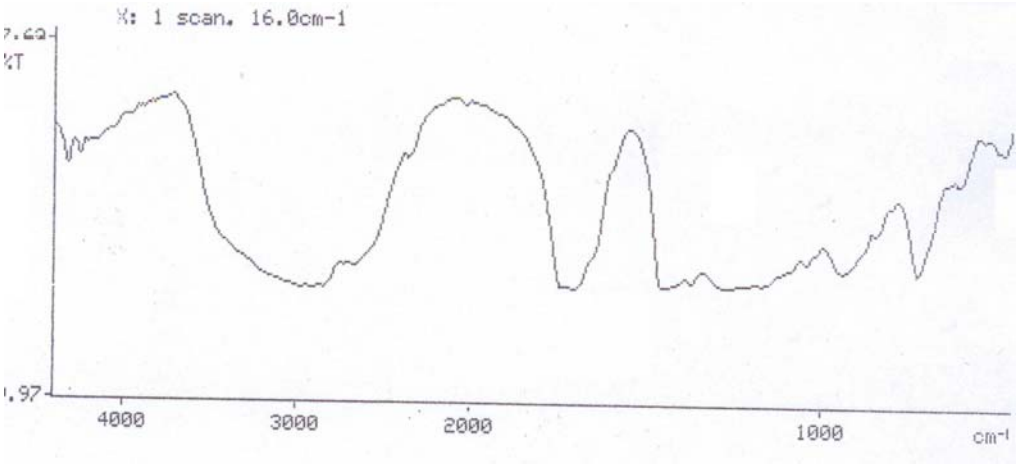
5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

5.1.1. FA, FAGE ve PE numunelerinin FTIR analiz sonuçları

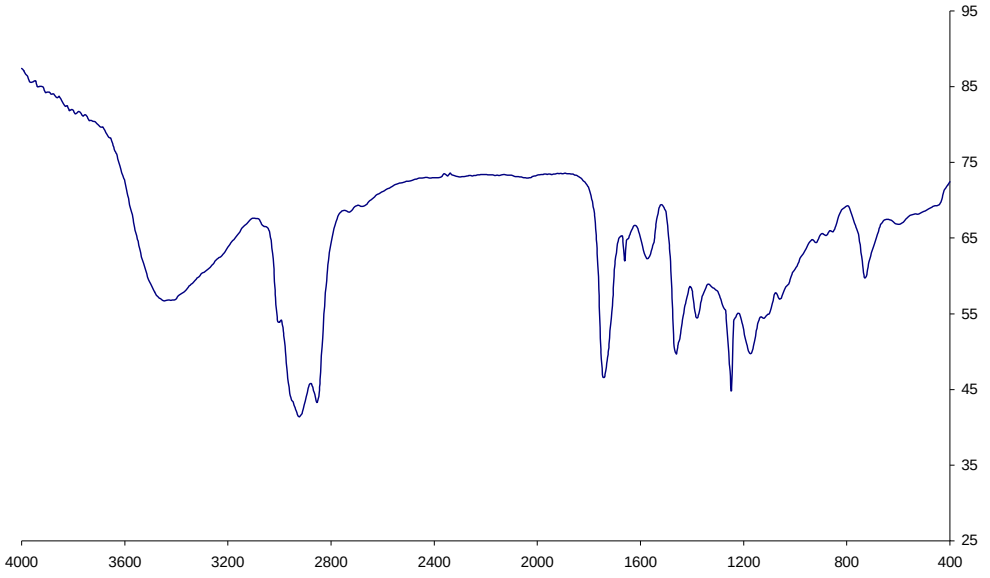
Saf linoleik asit, FA, FAGE ve PE bileşiklerinin kimyasal yapıları FTIR spektroskopisi yardımıyla anlatılmıştır (Şekil 5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7)



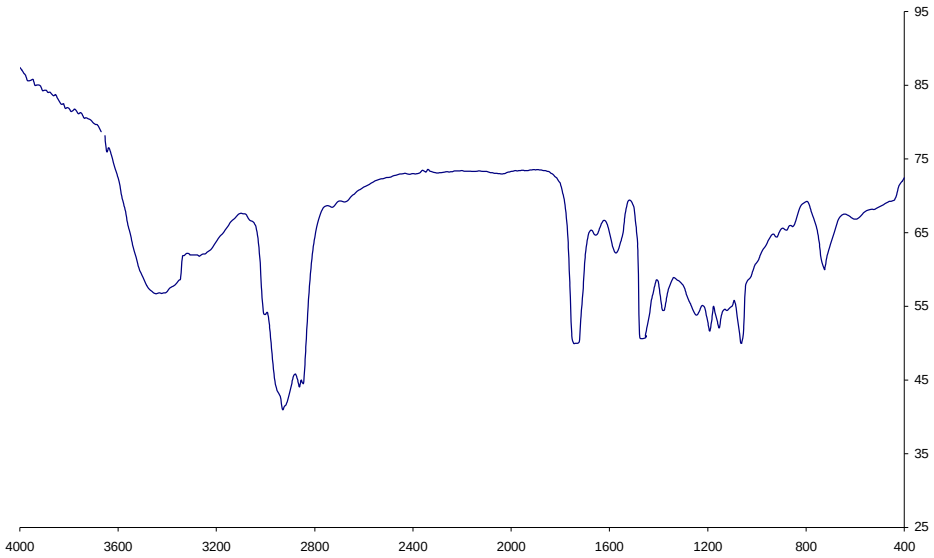
Şekil 5.4. Saf linoleik asidin FTIR spektrumu



Şekil 5.5. FA' nın FTIR spektrumu



Şekil 5.6. FAGE' nin FTIR spektrumu



Şekil 5.7. PE' nin FTIR spektrumu

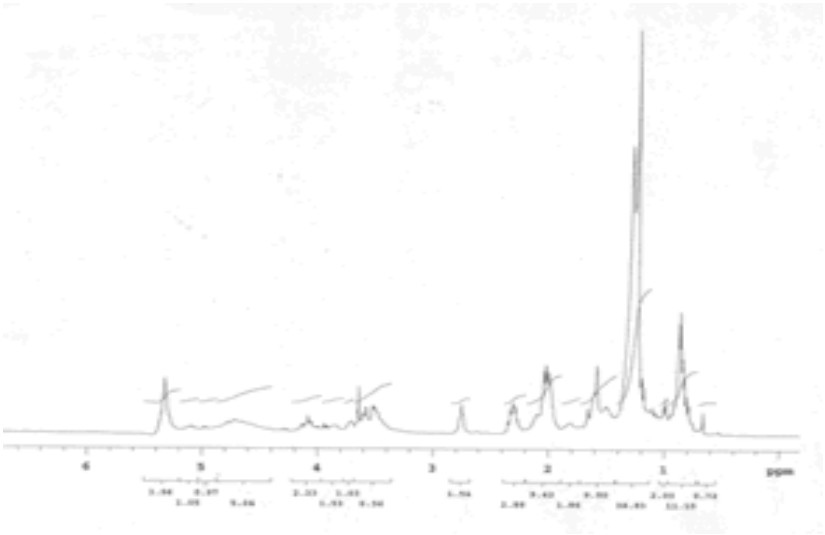
FTIR spektrumunda görünen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen gruplar Tablo 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1. FA, FAGE ve PE'nin FTIR spektrumunda görülen bantlar

Fonksiyonlu grup	Linoleik asit için görülen bantlar, cm^{-1}	FA için görülen bantlar, cm^{-1}	FAGE için görülen Bantlar, cm^{-1}	PE için görülen bantlar, cm^{-1}
Asidin OH grubu	3000-3400	3000-3400	-	-
Asitlerde alifatik C –H düzlem içi eğilmesi $-CH_2-$ C=O için	1458	1450	1453	1455
Fatty asit $–(CH_2)_4-$ birimi	722	724	723	724
Asit O-H düzlem dışı eğilmesi	936	940		
Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi CH_3 için	1388	1380	1384	1382
C=C (cis)		1661		
C = 0 asit	1707	1700	-	-
C=O gerilmesi ester	-	-	1740	1746
Epoksit	-	-	1246	-
Eter	-	-	-	1065

5.1.2. PE numunesinin ^{1}H NMR analiz sonuçları

PE'nin yapı analizi ^{1}H NMR ile de gerçeklestirilmistir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. PE'nin ^{1}H NMR spektrumu

PE' in ^{1}H NMR spektrumu çıktısı EK kısmında verilmiştir. PE için ^{1}H NMR spektrumunda görülen pikler ve buna karşılık gelen protonlar Tablo 5.2' de özetlenmiştir.

Tablo 5.2. PE'nin ^{1}H NMR spektrumunda görülen pikler

^{1}H kimyasal kayma, ppm	Protonlar
0.88	(CH_3–$(CH_2)_n$–CH=CH– ($n > 3$)
1.2–1.3	–CH_2–
1.6	– CH_2–C=O
2.0	– CH_2–CH_2–CH=CH–
2.3	–CH_2–C=O
2.8	– CH_2–CH=CH–
5.3	–CH=CH–

5.2. PO/FAGE Kopolimerinin (PE) Sentezi İçin En Uygun Şartın Belirlenmesi

5.2.1. PO/FAGE kopolimer verimine sürenin etkisi

Polieterin sentez reaksiyonuna süre etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmada farklı sürelerde (3, 4, 5, 8 saat) reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Sabit tutulan deney şartları aşağıdaki şekildedir.

Sabit tutulan deney şartları

PO:FAGE mol oranı : 4:1
$BF_3O(C_2H_5)_2$: girdi bileşenlerinin %1'i (kütlece)
Reaksiyon sıcaklığı : 0°C

Sentezlenen PO/FAGE kopolimerlerinin farklı sürelerde reaksiyon verimleri ve epoksit sayıları tayin edilmiş; elde edilen sonuçlar Tablo 5.3' te verilmiştir.

Tablo 5.3. FAGE için farklı sürelerde elde edilen deney sonuçları

PO:FAGE, SÜRE ETKİSİ											
	PO		FAGE		PO:FAGE mol oranı	$BF_3O(C_2H_5)_2$		T	Süre	Verim	E.S.
	Mol	mL	mol	g		mol	mL	°C	Saat	%	%
1	0,02	1,4	0,005	1,5	4:1	$2,5x10^{-4}$	0,032	0	**3**	51	10,30
2	0,02	1,4	0,005	1,5	4:1	$2,5x10^{-4}$	0,032	0	**4**	62	10,52
3	0,02	1,4	0,005	1,5	4:1	$2,5x10^{-4}$	0,032	0	**5***	84	10,46
4	0,02	1,4	0,005	1,5	4:1	$2,5x10^{-4}$	0,032	0	**8**	85	10,40

* Doymamış poli(eter-ester) sentezi için en uygun deney süresi

Tablo 5.3' ten görüldüğü gibi, reaksiyon 5 saatte tamamlanmış, epoksit sayısının ise süreden fazla etkilenmediği gözlemlenmiştir.

5.2.2. PO/FAGE kopolimer verimine girdilerin mol oranının etkisi

Yapılan kopolimerizasyon çalışmasında FAGE ve PO mol oranları (PO:FAGE) = 1:1' den başlayarak 4:1' e kadar değiştirilmiş, diğer deney şartları sabit tutulmuştur.

Sabit Tutulan Deney Şartları

$BF_3O(C_2H_5)_2$: girdi bileşenlerinin % 1'i (kütlece)
Reaksiyon sıcaklığı : 0ºC
Reaksiyon süresi : 5 saat

Sentezlenen FAGE kopolimerlerinin reaksiyon verimleri, epoksit ve iyot sayıları tayin edilmiş; elde edilen sonuçlar Tablo 5.4' te verilmiştir.

Tablo 5.4. PO:FAGE farklı mol oranlarıyla elde edilen deney sonuçları

PO:FAGE, MOL ORANI ETKİSİ												
	PO		FAGE		PO: FAGE mol oranı	$BF_3O(C_2H_5)_2$		T	Süre	Verim	E.S.	İ.S.
No	mol	mL	mol	g		mol	mL	ºC	saat	%	%	g I_2/100 g PE
1	**0,005**	0.35	**0,005**	1,5	1:1*	$1x10^{-4}$	0,014	0	5	80,00	7,97	156,8
2	**0,010**	0,70	**0,005**	1,5	2:1	$1,5x10^{-4}$	0,019	0	5	80,19	8,13	143,2
3	**0,015**	1,05	**0,005**	1,5	3:1	$2x10^{-4}$	0,026	0	5	80,30	9,56	121,5
4	**0,020**	1,40	**0,005**	1,5	4:1	$2,5x10^{-4}$	0,032	0	5	84,00	10,40	113,0

Tablo 5.4' e göre en yüksek verim PO:FAGE = 4:1 mol oranında %84 olarak görülmektedir. Fakat mol oranı arttıkça iyot sayısının azalması, epoksit sayısının artması 4:1 oranında sentezlenen poli(eter-ester) zincirinin, daha çok FAGE' nin çift bağı hesabına uzadığını göstermektedir. Ayrıca, verimler arasında kayda değer bir fark görülmemiştir. Bu durum da dikkate alınarak fatty asit atığının daha fazla değerlendirilmesi açısından en uygun mol oranı PO:FAGE = 1:1 kabul edilmiş, sonraki deneyler için bu veri sabit tutulmuştur.

5.3. PO/FAGE Kopolimerlerinin Kırılma İndisi

PO:FAGE farklı mol oranlarından (0°C sıcaklık, %1 katalizör miktarı, 5 saat sürede) elde edilmiş polieterlerin kırılma indislerine bakılmış ve sonuçlar Tablo 5.5' te verilmiştir.

Tablo 5.5. PO:FAGE farklı mol oranlarında sentezlenen polieterlerin kırılma indisleri

PO:FAGE mol oranı	Kırılma indisi, n_D^{20}
1:1	1,4557
2:1	1,4553
3:1	1,4548
4:1	1,4543

Tablo 5.5' e göre PO:FAGE mol oranına bağlı olarak kırılma indisi değerlerinin düşmesi, polieter yapısında PO miktarının artması ile polieter yoğunluğunun azaldığını göstermektedir.

5.4. Kimyasal Analizler

5.4.1. FA ve FAGE' nin asit sayıları

FA ve FAGE numunelerinin yapısında bulunan karboksil grubu miktarının tespit edilmesi amacıyla asit sayısı tayini yapılmıştır. FA numunesi için yapılan asit sayısı hesaplaması aşağıda verilmiştir.

m= 10,1417 gr FA numunesi
V_{NaOH} =185,7 mL NaOH
A.S.= 185,7* 5,6 / 10,1417= 102,54 mg KOH/ g (numune)

FAGE için de aynı yöntem uygulanmış ve hesaplanan değerler Tablo 5.6' da verilmiştir.

Tablo 5.6. FA ve FAGE numunelerinin asit sayısı

Madde	Asit sayısı, mg KOH/g
FA	102,54
FAGE	13,10

Tablo 5.6' dan görüldüğü gibi, FAGE numunesinde asit sayısının FA' e göre çok küçük değer olması, FA' ten onun glisit esteri sentez reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

5.4.2. İyot sayısı

Çift bağ tayini FA, FAGE ve değişik mol oranlarında sentezlenen polieterlere uygulanmış ve PO:FAGE= 1:1 mol oranında sentezlenen polieterin iyot sayısı için kullanılan veriler ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir:

V_1: 58,6 mL
V_2: 100,6 mL
m: 0,34 g

% İS: (100,6- 58,6) * 0.012697 * 100 / 0.34 = 156,8 mL/g

FA, FAGE ve diğer mol oranında sentezlenen polieter numunelerinin iyot sayısı tayinleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 5.7' de gösterilmiştir.

Tablo 5.7. İyot sayıları

Madde	**İyot Sayısı**
FA	172,41
FAGE	161,60
PE (PO:FAGE = 1:1)	156,80
PE (PO:FAGE = 2:1)	143,20
PE (PO:FAGE = 3:1)	121,50
PE (PO:FAGE = 4:1)	113,00

FAGE'inde iyot sayısının çok az değişmesi, bileşiğin yapısında çift bağın aynen kaldığını göstermektedir. PE numunelerinde PO 'in mol oranı arttıkça, çift bağ sayısında bir azalma görülmektedir ki, bu da PE zincirinde daha fazla PO birimlerinin bulunabileceği veya reaksiyonun az da olsa FAGE'nin çift bağı hesabına yan zincirden de uzayabileceği anlamına gelmektedir. Fakat iyot sayısındaki yüksek değerler, PO ve FAGE arasındaki reaksiyonun daha çok halka açılımı ile gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir.

5.4.3. Epoksit sayısı

Epoksit grubu tayini FAGE ve girdilerin değişik mol oranlarında sentezlenen polieterlere uygulanmıştır.

Seçtiğimiz polieter (1:1mol oranı) numunesi için yapılan epoksit sayısı hesabı aşağıda gösterilmiştir:

V_1: 81,1 mL

V_2: 87 mL

m: 0,32 g

% ES: (87- 81,1) * 0,0043 * 100 / 0,32 = 7,97

Aynı şekilde diğer numunelerle yapılan deney sonuçları Tablo 5.8' de verilmiştir.

Tablo 5.8. Epoksit sayıları

Madde	**Epoksit Sayısı**
ETO	8,50
FAGE	14,10
PE (PO:FAGE = 1:1)	7,97
PE (PO:FAGE = 2:1)	8,13
PE (PO:FAGE = 3:1)	9,56
PE (PO:FAGE = 4:1)	10,46

PE numunelerinde epoksit grubunun bulunması, reaksiyonun, daha çok girdilerin epoksit gruplarının açılması ile yürüdüğünü, fakat az da olsa FAGE' nin çift bağı hesabına yan zincirden de uzayabileceğini göstermektedir. PO'in mol oranı arttıkça epoksit sayısının az da olsa artması, 4:1 oranında sentezlenen poli(eter-ester) zincirinin, daha çok FAGE' nin çift bağı hesabına uzadığını göstermektedir.

5.4.4. Ester sayısı

Bu tayin FAGE ve farklı mol oranlarında PO:FAGE' den elde edilen polieterlere uygulanmıştır.

Ester sayısı tayini için de FAGE için yaptığımız ester sayısı tayini hesaplama örneği verecek olursak;

N_1: 2N

N_2: 1N

V_1: 25 mL

V_2: 35,8 mL

m: 2,28g

% Ester sayısı: 56,1 * (25 * 2- 35,80 * 1) / 2,28 = 349,4

Aynı şekilde diğer numunelerle yapılan deney sonuçları Tablo 5.9' da verilmiştir.

Tablo 5.9. Ester sayıları

Madde	Ester Sayısı
FAGE	349,4
PE (PO:FAGE = 1:1)	340,6
PE (PO:FAGE = 2:1)	338,2
PE (PO:FAGE = 3:1)	341,0
PE (PO:FAGE = 4:1)	340,1

Elde edilen sonuçlar, PE numunelerinin ester sayısında bir değişiklik olmadığı göstermektedir.

5.5. Stiren/PE Reçinelerinin Fiziko-Mekanik ve Termal Özellikleri

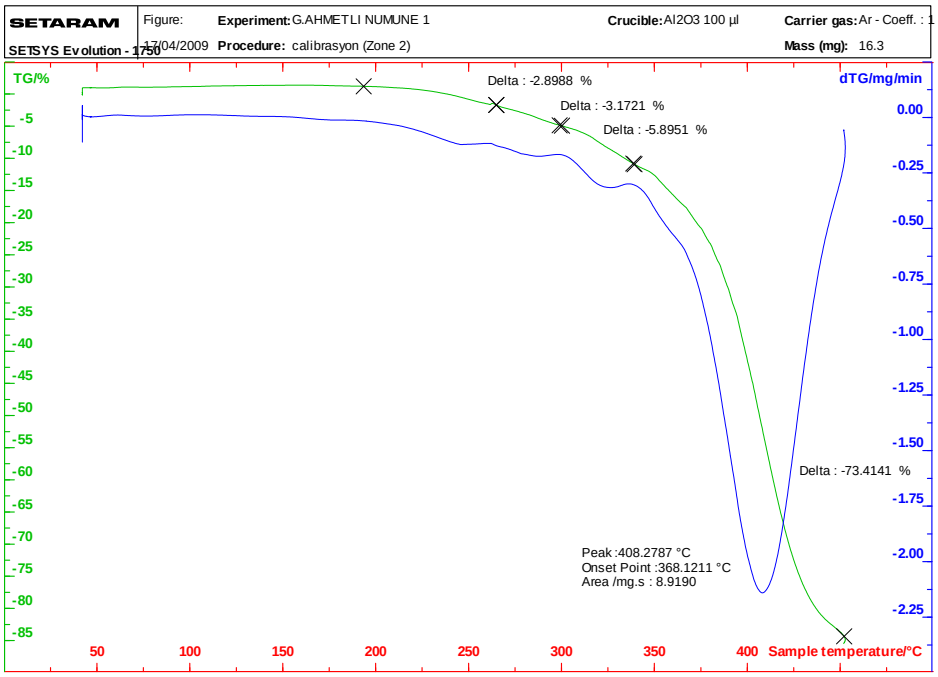
5.5.1. Stiren/PE reçinelerinin sertlik tayini

Benzoil peroksit başlatıcılığında elde edilen stiren/PE reçinelerinin sertlik ölçümü sonuçları, reçine yapısında PE miktarı arttıkça sertliğinin azaldığını göstermektedir (Tablo 5.10).

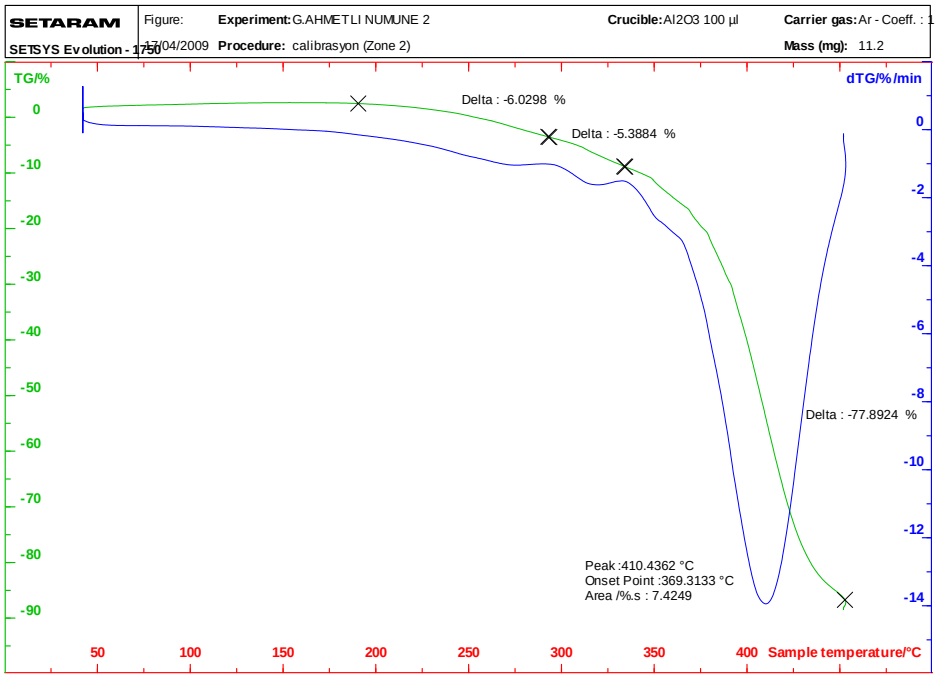
Tablo 5.10. Stiren/PE reçinelerinin sertlik değerleri

Stiren/ PE	**9:1**	8:2	8:2	7:3	6:4	5:5
BPO, kütlece %	**10**	10	1	10	10	10
Sertlik, (Shore D)	**63,2**	62,0	49,0	61,0	56,6	52,8

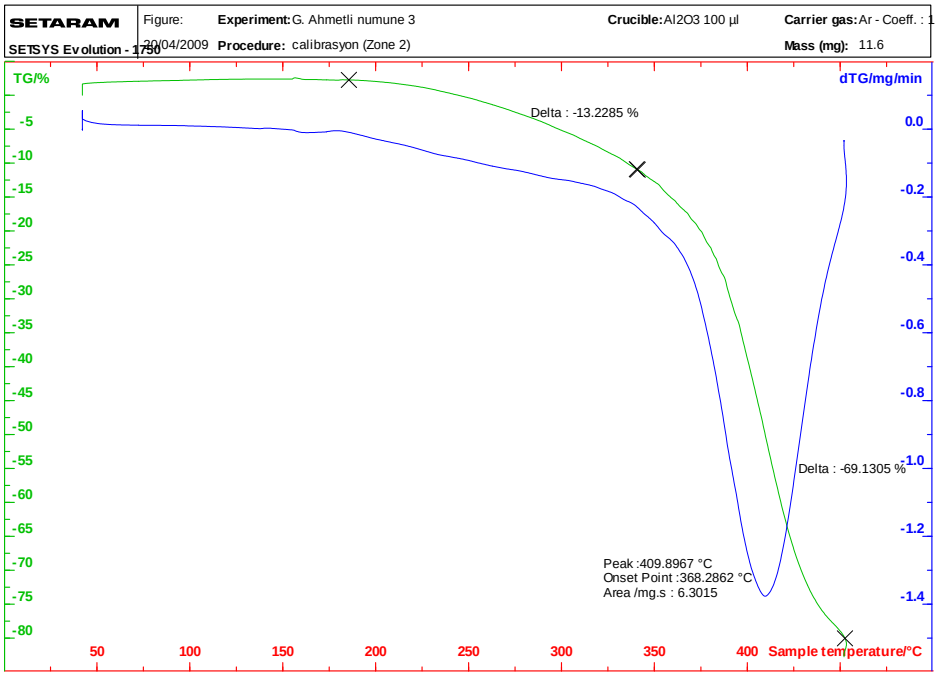
5.5.2. Stiren/PE reçinelerinin TGA sonuçları



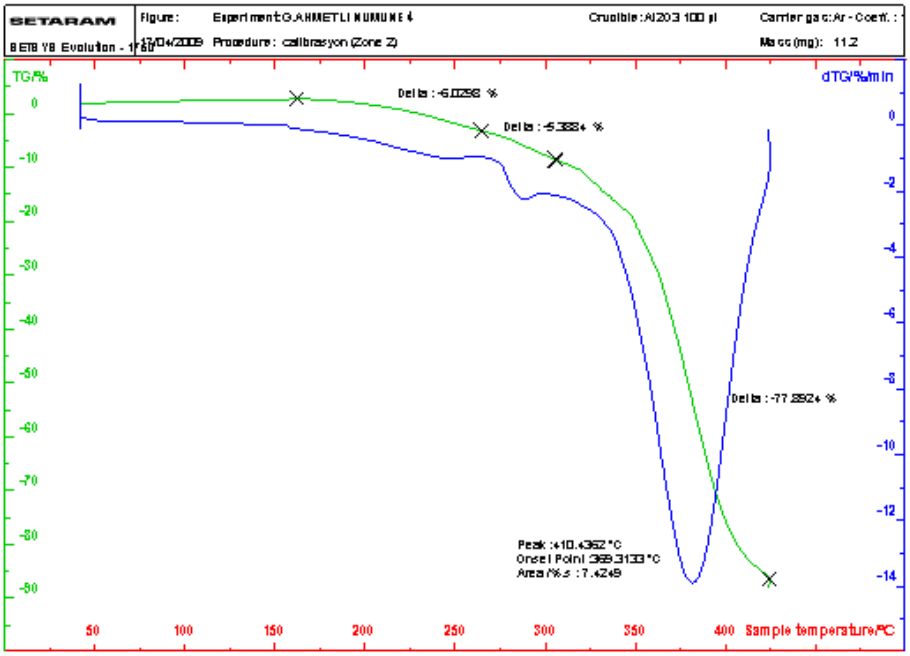
Şekil 5.9. 9:1 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin TGA eğrisi



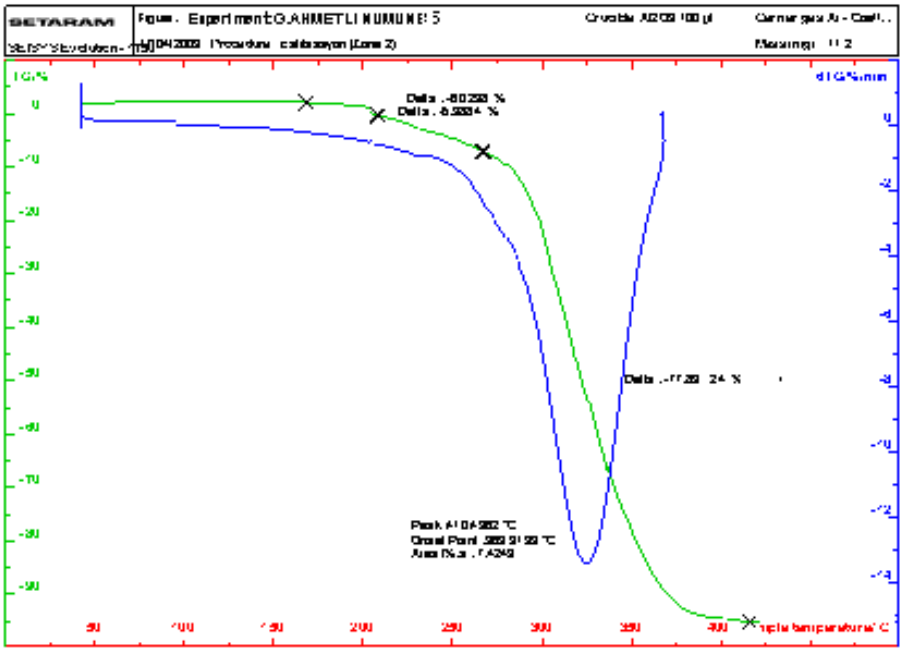
Şekil 5.10. 8:2 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin TGA eğrisi



Şekil 5.11. 7:3 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin TGA eğrisi



Şekil 5.12. 6:4 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin TGA eğrisi

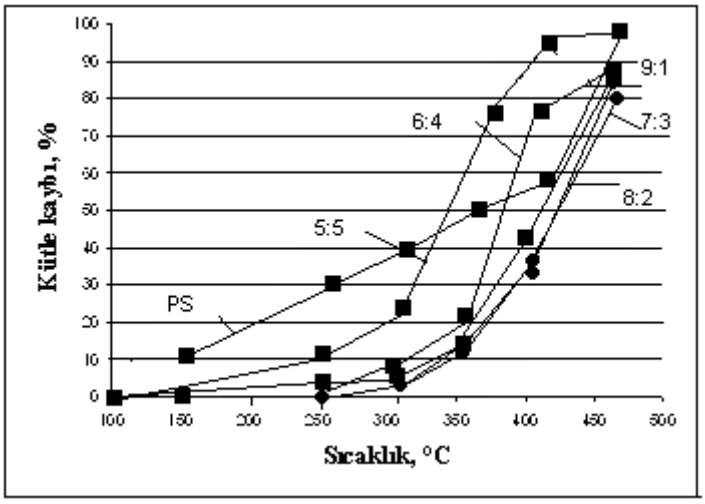


Şekil 5.13. 5:5 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin TGA eğrisi

Tablo 5.11. Farklı oranlardaki stiren/PE reçinelerinin sıcaklıkla kütle kaybı değerleri

Stiren:PE mol oranı	Kütle kaybı, %					
	150°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C
9:1	0	2	5	13	43	85
8:2	0	0	3	13	37	85
7:3	0	0	3	12	36	80
6:4	0	0	8	20	76	87
5:5	0	10	23	77	94	95
PS	10	30	40	50	56	95

*PS – polistiren



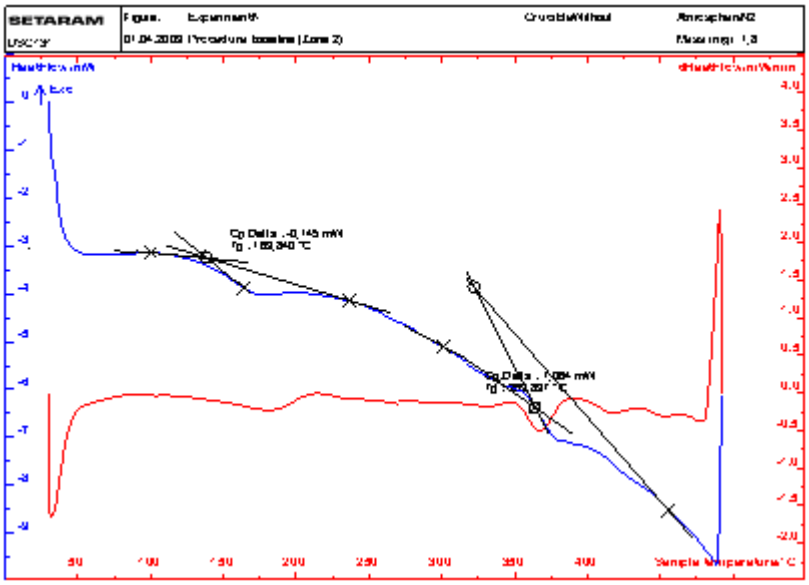
Grafik 5.1. Farklı oranlardaki stiren/PE reçinelerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimleri

Tablo 5.11 ve Grafik 5.1' den görüldüğü gibi, reçinenin yapısında PE oranı arttıkça, ısıya dayanıklılığı artmaktadır. 9:1, 8:2 ve 7:3 oranlarındaki kompozitlerin 300°C' a kadar hemen hemen termal olarak bozunmadıkları, daha yüksek sıcaklıklarda ise yakın kütle kaybı değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde 7:3 stiren:oligo(eter-ester) oranında hazırlanmış reçinenin en iyi termal analiz sonucunu verdiği kaydedilmiştir.

Farklı oranlarda stiren ile sertleştirilen tüm doymamış oligo(eter-ester) numuneler için elde edilen termal analiz sonuçları polistirenle karşılaştırıldığında ise,

oligo(eter-ester) reçinelerin yapılarındaki fonksiyonel grupların miktarına bağlı olarak termal bozunmaya karşı dayanıklılıklarının polistirenden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5.5.3. Stiren/PE reçinesinin DSC sonuçları



Şekil 5.14. 7:3 mol oranında elde edilen stiren/PE reçinesinin DSC eğrisi

Bu oranda elde edilen reçinenin DSC eğrisinden, T_g sıcaklığı 183 ºC, T_m sıcaklığı ise 370 ºC olarak bulunmuştur.

5.5.4. Stiren/PE reçinelerinin ultrases geçirgenlikleri

İnsan kulağının duyarlı olmadığı, frekansı 20 kHz'den yüksek olan seslere ultrases denir. Ses, maddesel ortamlarda yayılan bir enerji türüdür. Ses dalgaları, elastik olarak ortamda yayılırlar ve titreşim enerjisini iletirler. Sıvılardaki ve gazlardaki ses dalgaları boyuna dalgalardır, katıdaki ses dalgaları ise hem enine hem boyuna dalgalardır.

Boyuna ultrases dalgada, dalga hareketi ile parçacık hareketi birbirine paraleldir. Madde içindeki enerjiyi ileten parçacıkların hareketi ultrases dalgalarının

yayılma doğrultusuna dik olan dalgalara enine ultrases dalgaları adı verilir. Boyuna dalgalar katı, sıvı ve gaz ortamlarda yayılırken, enine dalgalar yalnız katı ortamlarda yayılırlar. Ultrases dalgalarının katı içerisinde yayılmaları kullanılarak o katının sahip olduğu elastisite sabitleri tespit edilebilir. Bunun için, enine ve boyuna dalgaların yayılma hızları ölçülmektedir.

Ultrases metotu ile numune zarar görmemektedir ve çok kalın malzemeler muayene edilebilmektedir. Ultrasonik sistem ile numune iç yapısının belirlenmesi, kusurların tespiti, kalite artırılması önemli olmaktadır ve diğer kullanılan sistemlere göre maliyeti daha düşük ve ucuzdur.

Stiren/PE reçinelerinin yoğunluk ve ultrasonik hız ölçümleri yapılmış, sonuçlar Tablo 5.12' de verilmiştir.

Tablo 5.12. Stiren/PE numunelerinin ultrases geçirgenlikleri

St-PE mol oranı	Yoğunluk P (g/cm^3)	Boyuna Ultrases Dalga Hızı V_B (m/s)	Enine Ultrases Dalga Hızı V_E (m/s)
PS	0,9380	2352	1072
9:1	1,0834	4560	2365
8:2	1,0715	2853	1578
7:3	1,0629	1650	1012

Polimerlerde yoğunluk ile dallanma arasında sıkı bir bağıntı vardır. Az dallı zincirler birbirine daha çok yaklaştıkları için daha yoğun; dallanmış zincirler birbirinden daha uzak kaldıkları için yoğunluğu daha düşük bir malzeme oluştururlar. Tablo 5.12' ye göre, tüm numunelerin yoğunluğunun saf PS' le karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek değerin 9:1 St/PE mol oranında elde edilmesi, reçinedeki polimer zincirlerinin stiren oranının daha yüksek olmasından dolayı daha fazla dallanmış olduğunu göstermektedir.

Ses yalıtımı açısından ise 7:3 St/PE mol oranında elde edilen reçinenin daha iyi olduğu görülmektedir. Çünkü bu numunede hem enine, hem de boyuna ses hızı hem saf PS' den, hem de diğer mol oranlarında elde edilen reçinelerden daha küçük değere sahiptir.

5.6. PE ile Modifiye Kompozitlerin Fiziko-Mekanik ve Isısal Özellikleri

5.6.1. PE ile modifiye edilen ER ve (ETO + ER) kompozitlerinin çekme test sonuçları

Çekme testinde numuneler cihazın analiz haznesine yerleştirilerek yukarı doğru çekme yapılır, numunelerin koptuğu andaki uygulanan kuvvet ve uzama miktarı kaydedilir. Elde edilen polieter ile modifiye edilen ER ve ETO kompozitlerinin çekme testi de bu şekilde yapılarak elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 5.13 ve 5.14' te verilmiştir.

Tablo 5.13. PE – ER numunelerinin çekme test sonuçları

Numune No	Kopma-Uzama, mm	Kopma-Uzama, %	Max. Muk. Kg/ mm^2	Max. Muk. N/ mm^2	e- mod
0*	0,338	0,228	5,20	50,99	20,000
1	1,101	0,744	6,40	62,76	12,333
2	**1,068**	**0,721**	**23,70**	**232,40**	**19,333**
3	1,054	0,712	21,90	214,75	18,333
4	1,068	0,721	18,70	183,37	16,071

*0 – saf ER ile elde edilen numune

Tablo 5.14. Polieter – (ETO+ER) numunelerinin çekme test sonuçları

Numune No	Kopmada uzama, mm	Kopmada uzama, %	Max. muk. kg/ mm^2	Max. muk. N/ mm^2	e- mod	Elastiklik, %
0*	1,115	0,753	0,60	5,88	0,714	0
1	112,800	76,200	50	490	66,700	100
2	3300	220	-	-	-	60

*0 – saf (ETO+ER) ile elde edilen numune

Elde edilen analiz sonuçlarından görüldüğü gibi saf ER daha düşük kopma mukavemetine ve uzamaya sahip olduğu halde, kopolimerlerle modifiye ER' nin daha yüksek kopma mukavemeti ve uzamaya sahip olduğu görülmektedir. Tablo 5.13 ve 5.14' ten görüldüğü gibi, çekme testinde en iyi sonuçlar polieterin %15 oranında modifikatör olarak kullanıldığı numunelerle elde edilmiştir. Tüm numunelerde kopolimer miktarları arttıkça e-modül değerinin de arttığı

görülmektedir ki, bu da kompozitlerde elastikiyetin arttığını göstermektedir. Young modülü büyük olan malzemeler, uzama şeklindeki deformasyona karşı dirençlidirler.

5.6.2. PE ile modifiye edilen ER kompozitlerinin sertlik test sonuçları

Kopolimerlerle modifiye ER numunelerinin sertlik tayini yapılarak elde edilen sonuçlar Tablo 5.15' te verilmiştir.

Tablo 5.15. Polieter- ER numunelerinin sertlikleri

Numune No	Sertlik (Shore D)
0*	22,1
1	65
2	**68**
3	63
4	58

*0 – saf ER ile elde edilen numune

Tablo 5.15' ten görüldüğü gibi, kopolimer ER' de modifikatör olarak kullanıldığında, tüm numunelerde saf ER' ye göre sertlik (22,1- Shore D' de) en az 3 kat artmıştır. En iyi sonuç ise %15 PE oranında gözlemlenmiştir.

5.6.3. PE ile modifiye edilen ER kompozitlerinin yumuşama noktaları

Modifiye ER numunelerinin Vicat yumuşama noktaları ise Tablo 5.16' da verilmiştir.

Tablo 5.16. Polieter – ER numunelerinin yumuşama noktası

Numune No	Vicat yumuşama noktası, ºC
0*	45
1	40
2	37
3	32
4	26

*0 – saf ER ile elde edilen numune

Tablo 5.16’ dan görüldüğü gibi, kopolimer ER’ de modifikatör olarak kullanıldığında, saf ER’ nin yumuşama noktası azalmıştır.

6. SONUÇLAR

Yapılan tez çalışmasında ayçiçeği rafinasyon atığı fatty asidin glisit esteri ve $BF_3O(C_2H_5)_2$ katyonik katalizör ortamında propilen oksitle halka açılımı ile gerçekleşen kopolimerizasyonundan yan zincirde ester grubu ve çift bağ bulunduran polieter sentezlenmiştir. Kopolimerleşme reaksiyonuna süre ve girdilerin mol oranının etkisi incelenmiş, kopolimer verimine göre en uygun şart belirlenmiştir. En yüksek verim FAGE : PO = 4:1 mol oranında %84 olarak görülmüştür. Fakat mol oranı arttıkça iyot sayısının azalması, epoksit sayısının artması 4:1 oranında sentezlenen poli(eter-ester)in zincirinin, daha çok FAGE' nin çift bağı hesabına uzadığını göstermektedir. Ayrıca, verimler arasında kayda değer bir fark görülmemiştir. Bu durum da dikkate alınarak fatty asit atığının daha fazla değerlendirilmesi açısından polieter sentezinde en uygun şart olarak 5 saat süre ve PO:FAGE mol oranı = 1:1 kabul edilmiştir. En uygun şartta elde edilen polieterin stirenle farklı mol oranlarında (9:1 ile 5:5) arasında kompozitleri de sentezlenmiştir.

FA, FAGE ve PE'in yapısı FTIR ve ^1H NMR spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır. FTIR spektrumlarında fatty asit $-(CH_2)_4-$ birimi 723-724 cm^{-1}, asidin karbonil grubu (C=O) 1700 cm^{-1}' de şiddetli bant olarak, asidin hidroksil grubu (OH) ise 3000-3400 cm^{-1}civarında geniş bant olarak görülmektedir. FAGE FTIR spektrumunda 3000-3400 cm^{-1} civarındaki geniş bantın kaybolması, 1246 cm^{-1}' de epoksit grubu, 1740 cm^{-1}' de ise ester grubu (C=O) bantının oluşumu, FA'in karboksil grubunun reaksiyona girdiğini göstermektedir. PE' in FTIR spektrumunda ise eter grubu 1065 cm^{-1}, ester grubu (C=O) 1746 cm^{-1}' de görülmektedir.

FA ve FAGE numunelerinin yapısında bulunan karboksil grubu miktarının tespit edilmesi amacıyla asit sayısı tayini yapılmıştır. FAGE numunesinde asit sayısının FA' e göre çok küçük değer olması, FA' in glisit esteri sentez reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

Çift bağ tayini FA, FAGE ve değişik mol oranlarında sentezlenen polieterlere

uygulanmıştır. FAGE'inde iyot sayısının çok az değişmesi, bileşiğin yapısında çift bağın aynen kaldığını göstermektedir. PE numunelerinde PO' in mol oranı arttıkça, çift bağ sayısında bir azalma görülmektedir ki, bu da PE zincirinde daha fazla PO birimlerinin bulunabileceği veya reaksiyonun az da olsa FAGE'nin çift bağı hesabına yan zincirden de uzayabileceği anlamına gelmektedir. Fakat iyot sayısındaki yüksek değerler, PO ve FAGE arasındaki reaksiyonun daha çok halka açılımı ile gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir. PO:FAGE mol oranına bağlı olarak kırılma indisi değerlerinin düşmesi ise polieter yapısında PO miktarının artması ile polieter yoğunluğunun azaldığını göstermektedir.

Ester ve epoksit sayısı tayini FAGE ve farklı mol oranlarında PO:FAGE' den elde edilen polieterlere uygulanmıştır. FAGE ve PE numunelerinin ester sayısında kayda değer bir fark olmaması, kopolimerizasyon reaksiyonunun halka açılımı ile gerçekleştiğini göstermektedir. PE numunelerinde epoksit grubunun bulunması, reaksiyonun, daha çok girdilerin epoksit gruplarının açılması ile yürüdüğünü, fakat az da olsa FAGE' nin çift bağı hesabına yan zincirden de uzayabileceğini göstermektedir. PO'in mol oranı arttıkça epoksit sayısının az da olsa artması, 4:1 oranında sentezlenen poli(eter-ester) zincirinin, daha çok FAGE' nin çift bağı hesabına uzadığını göstermektedir.

Benzoil peroksit başlatıcılığında elde edilen stiren/PE reçinelerinin sertlik ölçümü sonuçları, reçine yapısında PE miktarı arttıkça sertliğinin azaldığını göstermiştir. TGA analiz sonuçlarına göre, 9:1, 8:2 ve 7:3 oranlarındaki kompozitlerin 300°C' a kadar hemen hemen termal olarak hiç bozunmadıkları, daha yüksek sıcaklıklarda ise yakın kütle kaybı değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde 7:3 stiren:oligo(eter-ester) oranında hazırlanmış reçinenin en iyi termal analiz sonucunu verdiği kaydedilmiştir. Bu oranda elde edilen reçinenin DSC analizi de yapılarak, T_g sıcaklığı 183 ºC, T_m sıcaklığı ise 370 ºC olarak bulunmuştur.

Stiren/PE reçinelerinin yoğunluk ve ultrases geçirgenlik ölçümleri de yapılmıştır. Tüm numunelerin yoğunluğunun saf PS' le karşılaştırıldığında daha

yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek değerin 9:1 St/PE mol oranında elde edilmesi, reçinedeki polimer zincirlerinin stiren oranının daha yüksek olmasından dolayı daha fazla dallanmış olduğunu göstermektedir. Ses yalıtımı açısından ise 7:3 St/PE mol oranında elde edilen reçinenin daha iyi olduğu görülmektedir. Çünkü bu numunede hem enine, hem de boyuna ses hızı hem saf PS' den, hem de diğer mol oranlarında elde edilen reçinelerden daha küçük değere sahiptir.

PE, ticari epoksi reçinede modifikatör olarak kullanılmış, numunelerin çekme testleri yapılmış, sertlikleri ölçülmüş ve yumuşama noktaları tayin edilmiştir. Sentezlenen PE, epoksi reçinede modifikatör olarak kullanıldığında, tüm numunelerde saf ER' ye göre sertlik (22,1- Shore D'de) en az 3 kat artmıştır. En iyi sonuç ise %15 PE oranında gözlemlenmiştir. Fakat ER'nin yumuşama noktasında azalma görülmüştür.

Çekme testi sonuçlarına göre ise saf ER daha düşük kopma mukavemetine ve uzamaya sahip olduğu halde, kopolimerlerle modifiye ER' nin daha yüksek kopma mukavemeti ve uzamaya sahip olduğu görülmektedir. Çekme testinde en iyi sonuçlar polieterin %15 oranında modifikatör olarak kullanıldığı numunelerle elde edilmiştir. Tüm numunelerde kopolimer miktarları arttıkça e-modül değerinin de arttığı görülmektedir ki, bu da kompozitlerde elastikiyetin arttığını ve uzama şeklindeki deformasyona karşı dirençli olduğunu göstermektedir.

7. KAYNAKLAR

Ahmad, Sh., Ashraf, S.M., Sharmin, E., Zafar, F., Hasnat, A., 2002. Studies on Ambient Cured Polyurethane Modified Epoxy Coatings Synthesized from Sustainable Resource, Prog Cryst Growth Ch, 45, 83-88.

Ahmetli, G., Kocak, A., Yazıcıgil, Z,. 2007. Kinetics of the Copolymerization of Alkylene Oxides with Glycidyl Methacrylate, J Appl Pol Sci, 106, 6, 3710-3715.

Ahmetli, G., Kocak, A., Soydal, U., 2008. Synthesis and Study of the Oligo(ether-ester)s Based on Butylene Oxide, J Appl Pol Sci, 110, 4, 2016-2020.

Akram, D., Sharmin, E., Ahmad, Sh., 2008. Synthesis, Characterization and Corrosion Protective Properties of Boron-modified Polyurethane from Natural Polyol, Prog Org Coat, 63, 25-32.

Alekseyeva, I., Spasskii, S., 1962. The Copolymerization of Unsaturated Polyesters with Vinyl and Allyl Monomers—XII. Investigation of Polydiethyleneglycolfumarate-styrene Copolymers by Infra-red Spectroscopy and by Chemical Methods, Polym Sci USSR, 3, 3, 440-451.

Alloin, F., Sanchez, J.-Y., 1995. New Solvating Polyether Networks, Electrochim Acta, 40, 13-14, 2269-2276.

Antonsson, S., Henriksson, G., Johansson, M., Lindsrtöm, M.E., 2008. Low Mw-Lignin Fractions Together with Vegetable Oils as Available Oligomers for Novel Paper-coating Applications as Hydrophobic Barrier, Industrial Crops and Products, 27, 98-103.

A.O.A.C., 1980. Offical Methods of Analysis, 13th Edt. Association of Offical Analytical Chemists, Washington.

Atta, Ayman M., Abdel-Raouf, M., Elsaeed, Sh. M., Abdel-Azim, A., 2005. Curable Resins Based on Recycled Poly(ethylene terephthalate) for Coating Applications, Prog Org Coat 55, 1, 50-59.

Aydın, S., Akçay, H., Özkan, E., Güner, F.S., Erciyes, A.T., 2004. The Effects of Anhydride Type and Amount on Viscosity and Film Properties of Alkyd Resin, Prog Org Coat 51, 273–279.

Bailey, A.E., 1996. Bailey' s Industrial Oil and Fat Products, Wiley, New York.

Balevi, T., 1996. Tavuk Rasyonlarına Katılan Çeşitli Yağların Performansı ve Ürünlerin Yağ Asidi Kompozisyonlarına Etkileri, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Banks, R.L., Bailey, G.C., 1964. Olefin Disproportionation—a New Catalytic Process, Ind Eng Chem Prod Res Develop, 3, 170–173.

Birley, A., Dawkins, J., Kyriacos, D., 1981. Unsaturated Polyesters based on Terephthalic acid: 4. Sequence Distribution of Crosslinks in Styrene Cured Resins, Polymer, 22, 6, 812-817.

Blayo, A., Gandini, A., Le Nest, J. F., 2001. Chemical and Rheological Characterizations of Some Vegetable Oils Derivatives Commonly Used in Printing Inks, Ind Crops Prod, 14, 155–167.

Bornstein, S., Lipstein, B., 1963. Some Unusual Waste Vegetable Oils as Fat Supplements in Practical Broiler Rations, World's Poult. Sci J, 19, 172-183.

Chen, S., Zhang, P., Chen, L., 2004. Fe/Zn Double Metal Cyanide (DMC) Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide, Prog Org Coat, 50, 4, 269-272.

Clericuzio, M., Cobianco, S., Fabbi, M., Lezzi, A., Montanari, L., 1999. The cationic ring-opening polymerization of 7-tetradecene oxide with methyl trifluoromethansulfonate, Polymer, 40, 7, 1839-1851.

Dutta, N., Karak, N., Dolui, S.K., 2004. Synthesis and Characterization of Polyester Resins based on Nahar Seed Oil, Prog Org Coat, 49, 146-152.

Hesio, T., Osuke, A., 1987. Patent 57-59834, Japan.

Fink, J.K., 1985. Investigation of the Chlorine Balance in the Degradation of Unsaturated Polyesters based on HET Acid, Polym Degrad Stabil, 13, 2, 147-160.

Fried, R.J., 2003. Polymer Science and Technology (2nd ed), Pearson Education, New Jersey.

Gültekin, M., Beker, U., Güner, F.S., Erciyes, A.T., Yagci, Y., 2000. Styrenation of Castor Oil and Linseed Oil by Macromer Method, Macromol Mater Eng, 283, 15–20.

Gündüz, G., Khalid, A.H., Mecidoğlu, A., Aras, L., 2004. Water-borne and Air-drying Oil-based Resins, Prog Org Coat 49, 259–269.

Güner, F.S., Erciyes, T., Kabasakal, O., Yagcı, Y., 1998. New Aspects on the Modification of Triglyceride Oils. In: S.G. Pandalai, Editor, Recent Research Developments in Oil Chemistry vol. 2, 31–51, Transworld Research Network, India.

Güner, F.S., Gümüsel, A., Calıca, S., Erciyes, A.T., 2002. Study of Film Properties of Some Urethane Oils, J Coat Technol, 74, 929, 55–59.

Güner, F.S., Yagcı, Y., Erciyes, T., 2006. Polymers from Triglyceride Oils, Prog Polym Sci, 31, 7, 633-670.

Hiroshi, U., Mai, K., Takashi, T., Mitsuru, N., Arimitsu, U., Shiro, K., 2003. Green Nanocomposites from Renewable Resources—Plant Oil-clay Hybrid Materials, Chem Mater, 15, 2492–2494.

Javni, I., Zhang, W., Petroviç, Z.S., 2003. Effect of Different Isocyanates on the Properties of Soy-Based Polyurethanes, J Appl Polym Sci, 88, 2912-2916.

Johansson, K., Johansson, M., 2008. Fatty Acid Methyl Ester as Reactive Diluent in Thermally Cured Solvent-Borne Coil-Coatings—The Effect of Fatty Acid Pattern on the Curing Performance and Final Properties, Prog Org Coat, 63, 155-159.

Johnson, R.W., Fritz, E., 1989. Fatty Acids in Industry, Marcel Dekker, New York.

Kawasaki, A., Furukawa, J., Tsuruta, T., Saegusa, T., Kakogawa, G., Sakata, R. 1960. Infra-red Spectra of Polyethers: I. Polyalkylene Oxides, Polymer, 1, 315-329.

Knunyans, İ., Bakarovski, G., Busev, A. ve Varşavski, Y., 1965. Kısa Kimya Ansiklopedisi, Sovyet Ansiklopedisi Yayınları, Moskova.

Kumar, V. G., Rama Rao, M., Guruprasad, T. R., Rao, K.V.C., 1987**.** Correlation of Mechanical Property, Crosslink Density and Thermogravimetric behavior of Castor Oil Polyurethane-Polystyrene Divinyl Benzene Simultaneous IPN Networks, J Appl Polym Sci, 34, 5, 1803-1815.

Kundu, P.P., Larock, R.C., 2008. Effect of Drying Catalysts on the Properties of Thermal Copolymers from Conjugated Linseed oil–styrene–divinylbenzene, Prog Org Coat, In Press.

Mahapatra, S.S., Karak, N., 2004. Synthesis and Characterization of Polyesteramide Resins from Nahar Seed Oil for Surface Coating Applications, Prog Org Coat, 51, 103-108.

Mahapatra, S.S., Karak, N., 2007. Hyperbranched Polyamine: A Promising Curing Agent for a Vegetable Oil- based Poly(ester-amide) Resin, Prog Org Coat, 60, 328-334.

Mendes, R.K., Claro-Neto, S., Cavalheiro, E.T.G., 2002. Evaluation of a New Rigid Carbon- castor Oil Polyurethane Composite as an Electrode Material, Talanta, 57, 909–917.

Mercangöz, M., Küsefoğlu, S., Akman, U., Hortaçsu, Ö., 2004. Polymerization of Soybean Oil via Permanganate Oxidation with Sub/supercritical CO_2, Chem Eng Process, 43, 8, 1015-1027.

Nanda, P.K., Krishna Rao, K., Nayak, P.L., 2007. Biodegradable Polymers. XI. Spectral, Thermal, Morphological, and Biodegradability Properties of Environment-friendly Green Plastics of Soy Protein Modified with Thiosemicarbazide, J Appl Pol Sci, 103, 5, 3134-3142.

Oldring, P.K.T., Tuck, N, 2000. Polyamides. Resins for Surface Coatings, vol. III. New York: Wiley; 131–197.

Paci, M., Campana, F., 1985. Unsaturated Polyester-styrene resins: Effect of the Catalyst Concentration on the Kinetic Rate and Activation Energy of the Radical Crosslinking Reactions, Polymer, 26,12, 1885-1887.

Pujari, N.S., Trivedi, J., Ingavleand, G.C., Ponrathnam, S., 2006. Novel Beaded Polymers from Telechelic Methacrylic Ether Esters, React Funct Polym, 66, 10, 1087-1096.

Rao, B.S, Palanisamy, A., 2008. Synthesis, Photo Curing and Viscoelastic Properties of Triacrylate Compositions based on Ricinoleic Acid Amide Derived from Castor Oil, Prog Org Coat, 68, 416-423.

Scott, G., 2000. Green Polymers, Polym Degrad Stabil, 68, 1, 1-7.

Sukhareva, L. A., Kovrizhnykh, Yu. P., Zubov, P. I., 1969. The Formation of Supermolecular Structures in Polymerization of Unsaturated Polyesters, Polym Sci USSR, 11, 9, 2147-2153.

Suyama, K., Kubota, M., Shirai, M., Yoshida, H., 2006. Effect of Alcohols on the Degradation of Crosslinked Unsaturated Polyester in Sub-critical Water, Polym Degrad Stabil, 91, 4, 983-986.

Slivniak, R., Domb, A.J., 2005. Lactic Acid and Ricinoleic Acid Based Copolyesters, Macromolecules, 38, 13, 5545–5553.

Şenköylü, N., 2001. Yemlik Yağlar, Trakya Üniversitesi Ziraat Fakültesi 59030, Tekirdağ, ISBN 975-93691-1-7.

TS-ISO 14040 Çevre Yönetimi-Hayat Boyu Değerlendirme- Genel Prensipler ve Uygulama, TSE (Eylül 1995).

Tütüncü, K., Deniz, V., 2008. Hangisi Daha Yeşil, Hangisi Daha Çevre Dostu?, Geri Dönüşüm Dergisi, Mart-Nisan.

Uschanov, P., Heiskanen, N., Mononen, P., Maunu, S.L., Koskimies, S, 2008. Synthesis and Characterization of Tall Oil Fatty Acids-based Alkyd Resins and Alkyd–acrylate Copolymers, Prog Org Coat, 63, 92-99.

Van Dam, P.B., Mittelmeijer, M.C., Boelhouwer, C., 1972. Metathesis of Unsaturated Fatty Acid Esters by a Homogeneous Tungsten Hexachloride-tetramethyltin Catalysts, JCS Chem Commun, 78, 1221–1222.

Vila, B., Esteve-Garcia, E., 1996. Studies on Acid Oils and Fatty Acids for Chickens. I.Influence of Age Rate of Inclusion and Degree of Saturation on Fat Digestibility and Metabolisable Energy of Acid Oils, Br. Poult. Sci 37, 105-117.

Warwel, S., Wiege, B., Fehling, E., Kunz, M., 2000. Ring-opening Polymerization of Oleochemical Epoxides Catalyzed by Aluminoxane/acetyl Acetone, European Polym J, 36, 12, 2655-2663.

Wool, R., Knot, S.N., LaScala, J.J., Bunker, S.P., Lu, J., 2002. Affordable Composites and Plastics from Renewable Resources: Part 1: Synthesis of Monomers and Polymers. Advancing Sustainability Through Green Chemistry and Engineering, ACS Symp, Ser 823, 177–204.

Yazıcıgil, Z., 1998. Yağ Sanayi Yan Ürünlerinin İncelenmesi ve Değerlendirilmesi, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

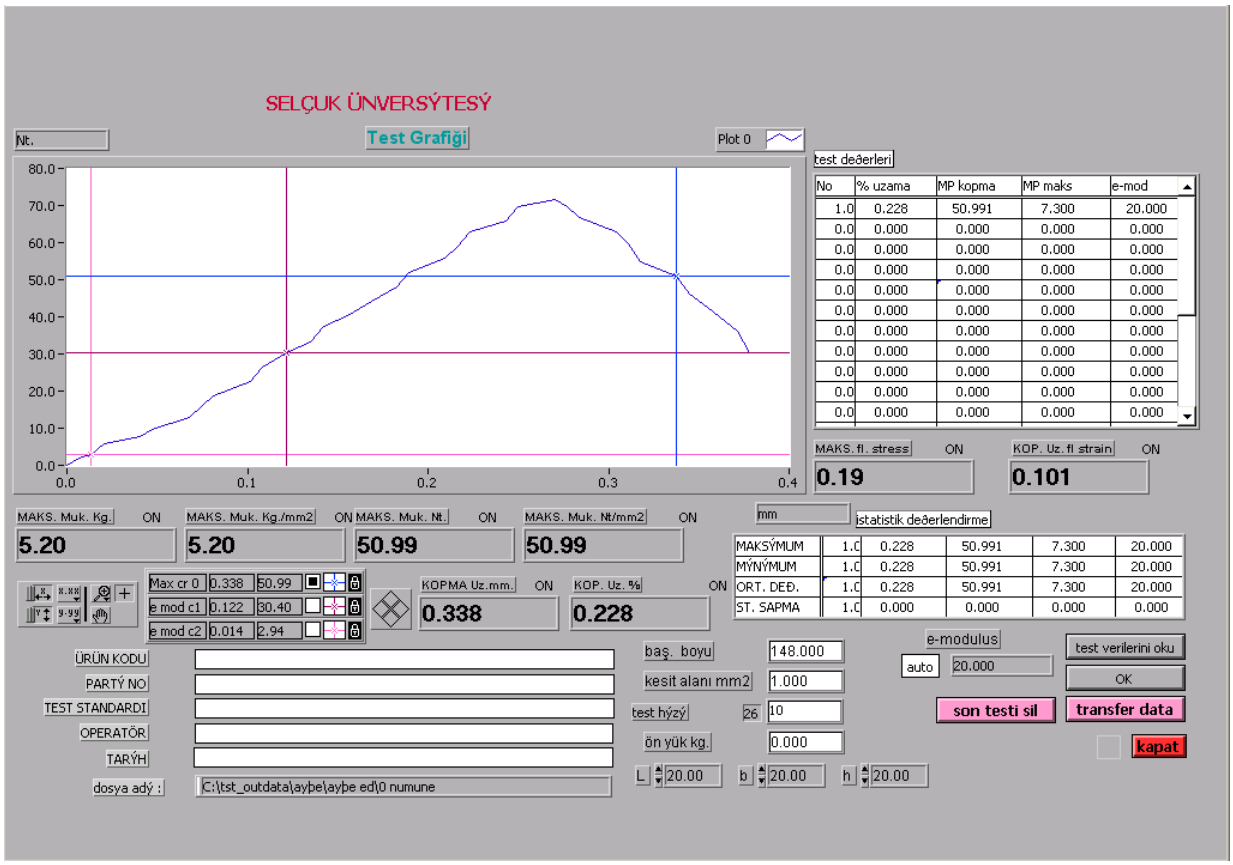
Yazıcıgil, Z., Ahmetli, G., 2008. Synthesis of the Fatty Acid Compounds Obtained from Sunflower Oil Refinig Products, J Appl Pol Sci, 108, 1, 541-547.

Yazıcıgil, Z., Ahmetli, G., Kara, H., Kocak, A., 2006. Investigation of Synthesis of Copolymers from the Waste Products of Industrial Oil Refinement having Adhesion Properties and Strength to the Thermal Destruction", J Polym Environ, 14, 353-357.

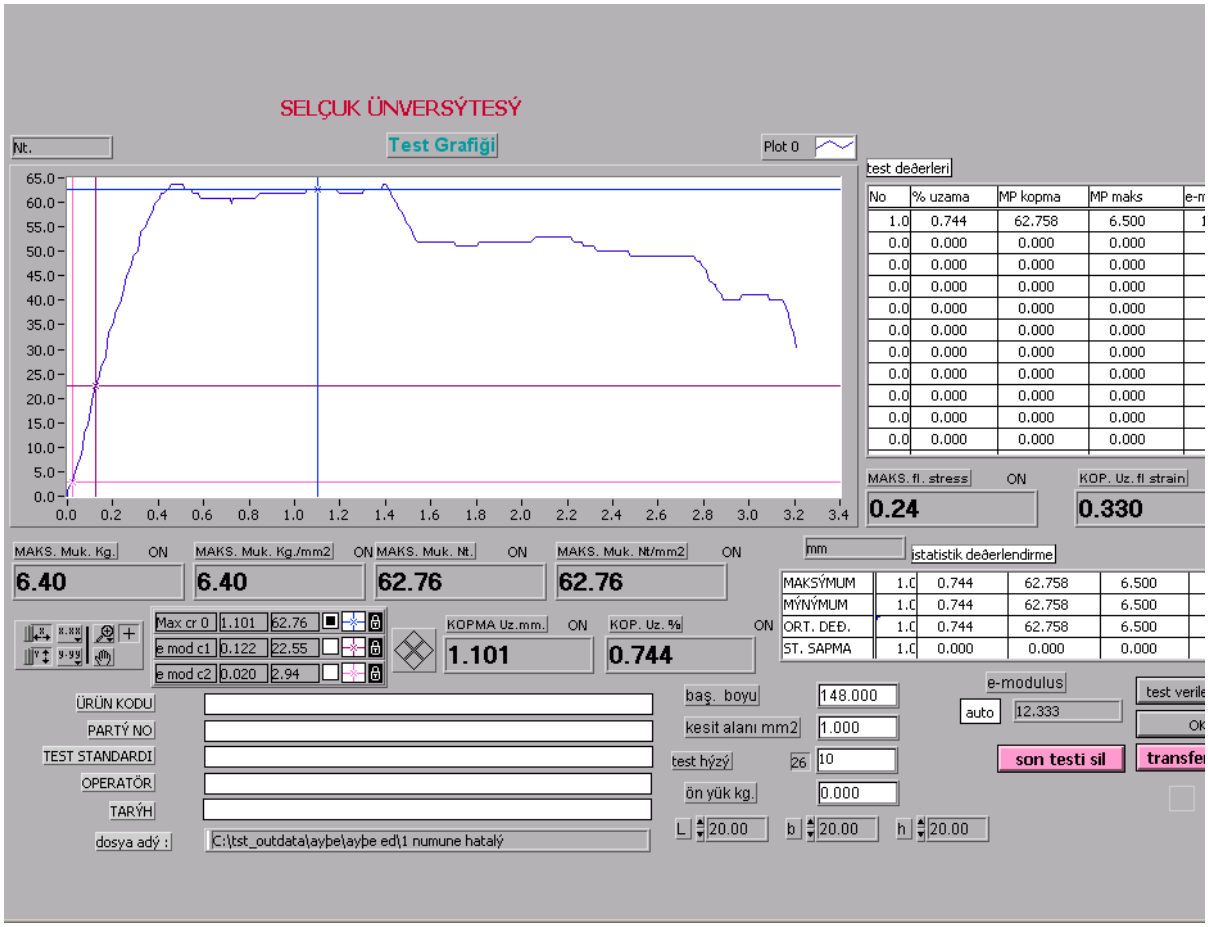
Zhang, L., Ding, H., 1997. Study on the Properties, Morphology, and Applications of Castor Oil Polyurethane–Poly(methyl methacrylate) IPNs, J Appl Polym Sci, 64, 7, 1393-1401.

8. EKLER

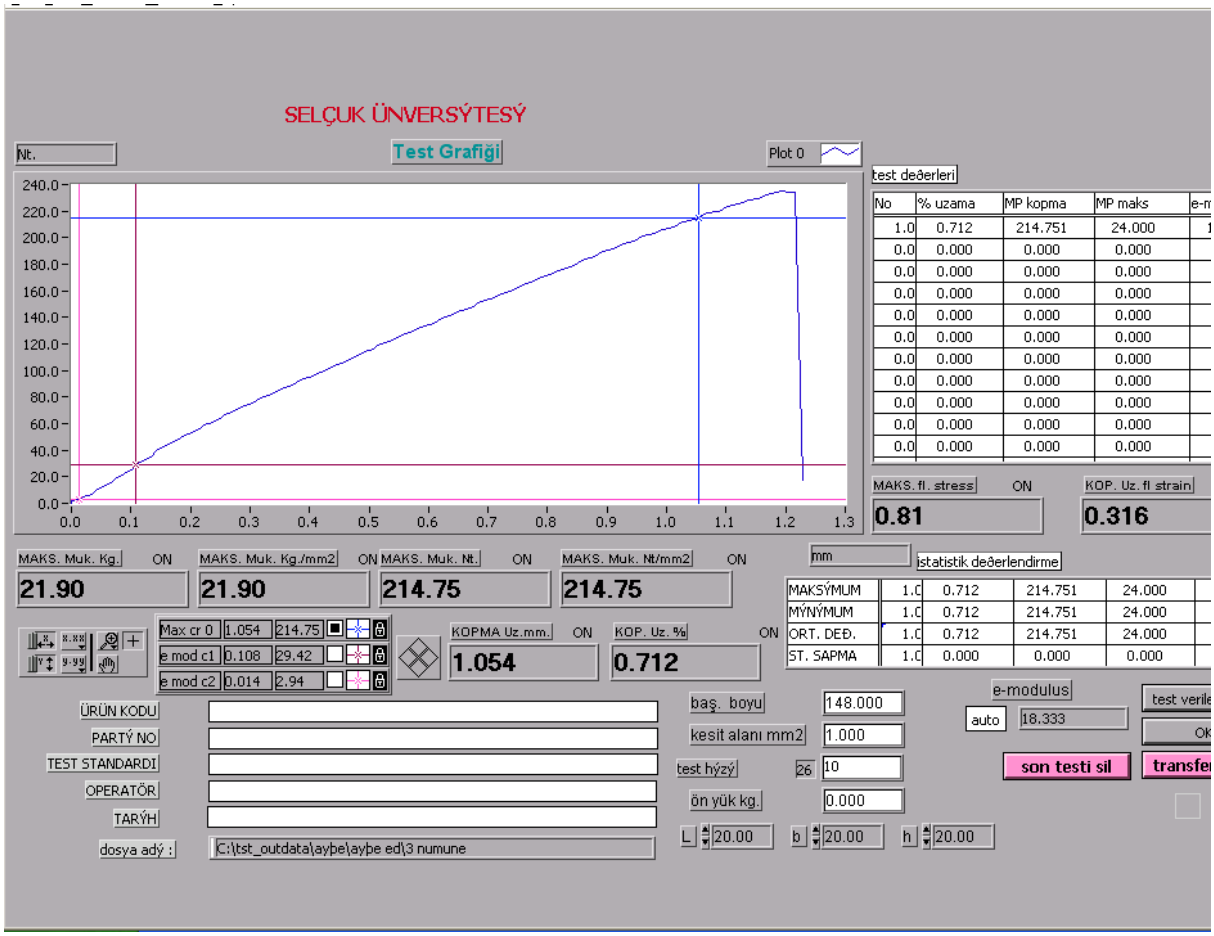
EK 1. Saf Epoksi Reçine' nin (ED) Çekme Test Grafiği



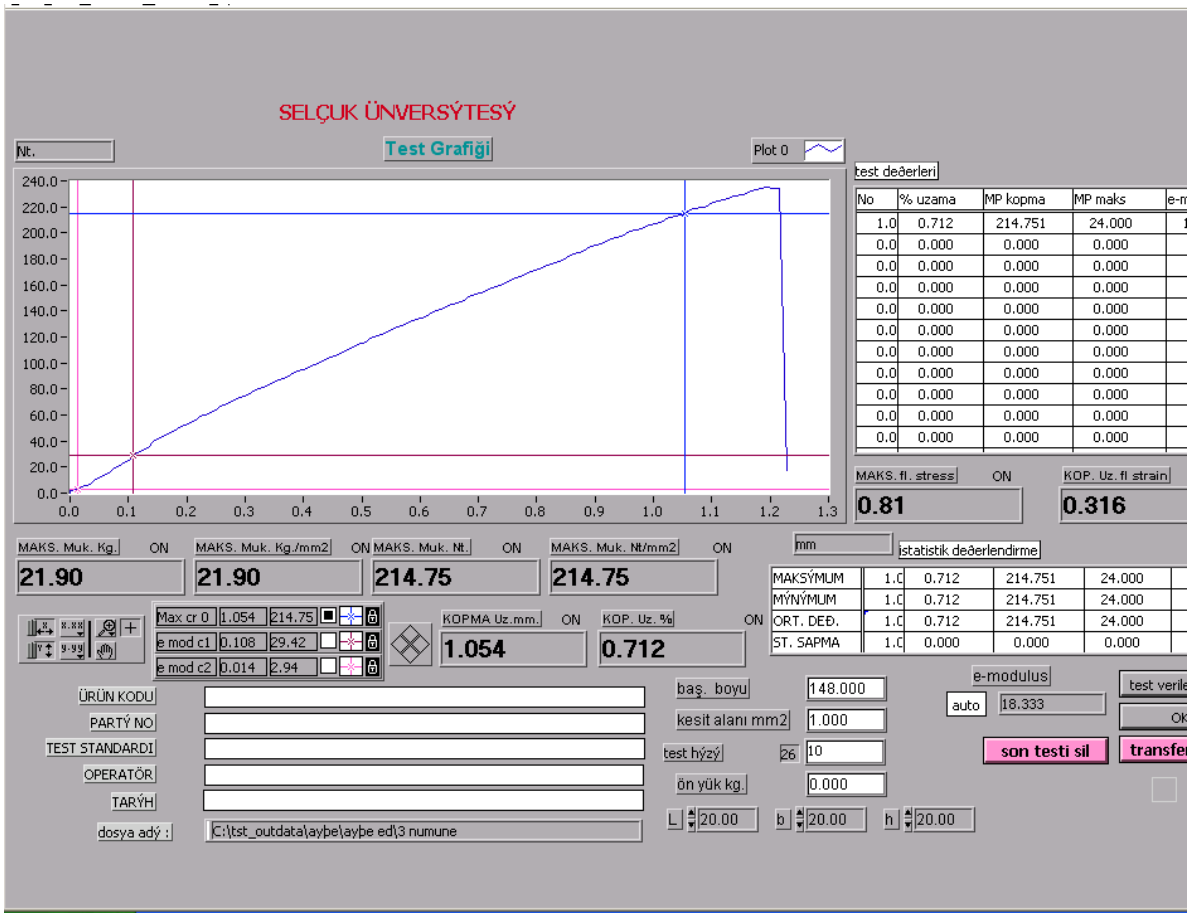
EK 2. 1 Numaralı Polieter – ED Numunelerinin Çekme Test Grafiği



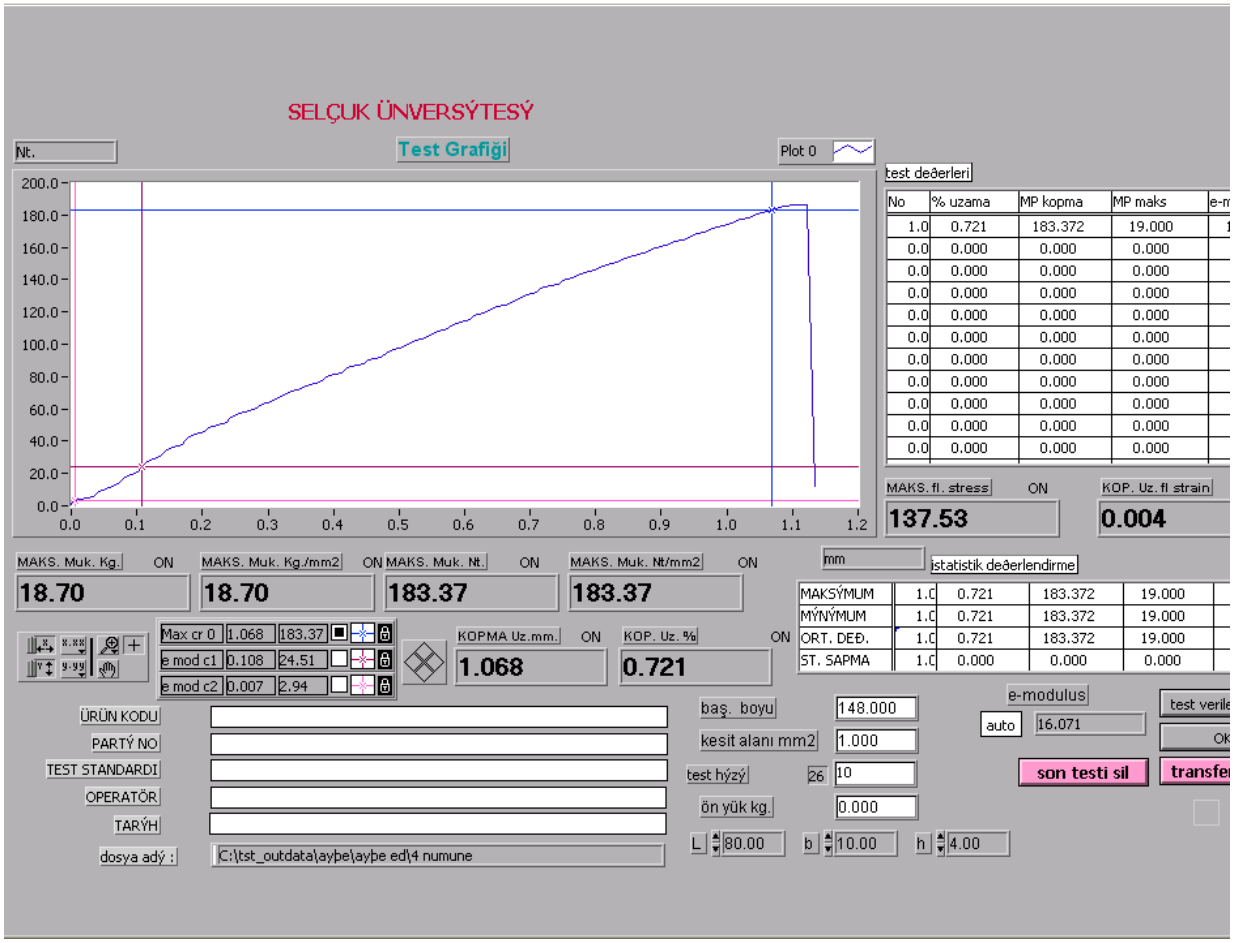
EK 3. 2 Numaralı Polieter – ED Numunelerinin Çekme Test Grafiği



EK 4. 3 Numaralı Polieter – ED Numunelerinin Çekme Test Grafiği



EK 5. 4 Numaralı Polieter – ED Numunelerinin Çekme Test Grafiği



EK 6. PE İçin ^{1}H NMR Spektrumu

