T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AYÇİÇEĞİ YAĞI RAFİNASYON ATIĞI YAĞ ASİDİNDEN EPOKSİT GRUPLU POLİMER SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sevgi PISTIL GÜRLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

KONYA, 2010

T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AYÇİÇEĞİ YAĞI RAFİNASYON ATIĞI YAĞ ASİDİNDEN EPOKSİT GRUPLU POLİMER SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DANIŞMAN: Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ

Sevgi PISTIL GÜRLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA,2010

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AYÇİÇEĞİ YAĞI RAFİNASYON ATIĞI YAĞ ASİDİNDEN EPOKSİT GRUPLUPOLİMER SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sevgi PISTIL GÜRLER

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 asit konjuge aside dönüştürülerek önce epiklorhidrinle reaksiyonundan glisit esteri sentezlenmiş, daha sonra homopolimerizasyonu yapılarak sentezlenen doymamış epoksit gruplu polimerin özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapısı FTIR spektroskopisi ve kimyasal analiz yöntemi ile aydınlatılmış, homopolimer stiren ile çapraz bağlanarak reçinelerin TGA analizleri yapılarak stiren oranının termal özelliklere etkisi incelenmiştir. Sentezlenen homopolimer, ticari epoksi reçinede modifikatör olarak da kullanılmış, homopolimerin epoksi reçinenin fiziko-mekanik, termal ve kaplama özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: fatty asit, homopolimerizasyon, epoksi reçine, TGA

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF POLYMER WITH EPOXIDE GROUP FROM THE WASTE FATTY ACID OF SUNFLOWER OIL REFINING PROCESS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Sevgi PISTIL GÜRLER

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

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

In this thesis investigation, the waste product of the sunflower oil refinement, the fatty acid, has been transformed into a conjugate acid to firstly synthesise the glycidyl ester via the epichlorohydrin reaction. After this homopolymerisation has been carried out in order to investigate and analyse the properties of the synthesised unsaturated polymer with epoxide group.

By carrying out FTIR spectroscopy and chemical analysis process, the structure of the synthesised compounds have been illuminated and then homopolymer crosslinked with styrene. TGA analysis has been carried out on the obtained resins to investigate the effects of styrene ratio on thermal characteristics. The sythesised homopolymer has also been used for modification purposes in commercial epoxide resin. Furthermore the effects of the physico-mechanicals, thermal and coating properties of the homopolymer on the epoxide resin have been investigated.

Keywords: fatty acid, homopolymerization, epoxy resin, TGA

ÖNSÖZ

Bu çalışma hayatıma birçok şey kattı. Kendimi tanınama mesleğimi tanımama yardımcı oldu. Çalışmalar sırasına yeri geliyor kendime güvenim artıyordu yeri geliyor ben bir şey bilmiyormuşum diyordum. Yeni şeyler öğrenmenin hazzı mutluluk getiriyordu hayatıma.

Bir deney düzeneği kurulur, kurarken arkadaşlarından hocalarından yardım alırsın. Saatlerce başında beklersin bu arada boş durmazsın çıkan kirli malzemeler yıkanır, deneyin aşamasına göre ilaveler yapar çıkarırsın. Süre dolar elde ettiğin numuneye belli analizler yaparsın sonuçlar istenildiği gibi değildir. Tekrar baştan yaparsın aynı şeyleri. Sonuçlar istenildiği gibi çıkana kadar sürer bu serüven.

Sonra fark edersin ki kimyasallar, yöntem aynı olsa da bu tekrarlar çok şey öğretmiştir sana. Pratikleşirsin. Birkaç kişi beraber kurarken düzeneği artık yalnız kurabilirsin. Hatta küçük mucitlikler bile yapmışsındır düzenek üzerinde.

Bu çalışmalar sana sabrı, pes etmemeyi, deney gereçleri ile arkadaşlığı öğretir. En önemlisi iyi ki böyle bir mesleğim var diyorsan zaten bu çalışma vermiştir meyvesini.

Bu çalışma benim için küçük dünyamın büyük başarısıdır….

Bu tez çalışmamın yapılmasında her türlü yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımda bana daima yol gösteren engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli
Danışmanım Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ ve değerli hocam Prof.Dr.Refika KURBANLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Aşkın, sevginin, paylaşmanın, güvenin, desteğin ne demek olduğunu anlamamda en yılgın zamanlarımda her zaman yanımda olan can yoldaşım eşim Cengiz GÜRLER'e sonsuz teşekkürler.

Ayrıca bugünlere gelmemde emeği geçen, sevgisini ve desteğini bir an olsun eksik etmeyen aileme, Konya'da hem aile hem dost olan her zaman yanımda olan dostlarım Aşr.Gör.Eda TAĞA ve Aşr.Gör.Özlem GÖKDOĞAN'a teşekkür ederim.

Sevgi PISTIL GÜRLER

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİL LİSTESİ.....vii
TABLO LİSTESİ ix
GRAFİK LİSTESİ x
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 14
2.2.2.6. Poliüretanlar 14
2.2.3. Yağlarda Metatez Prosesi 15
2.2.4. Yağ Bazlı Polimer Kompozitler 16
2.3. Ayçicek Yağının Rafinasyonu 17
2.3.1. Degumming (Müsilaj 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. Ayçiçeği yağı rafinasyon atığı fatty asit (FA) 34
4.1.2. Epiklorhidrin (ECH) 35
4.1.3. Stiren (St) 36
4.1.4. Ticari D.E.R 321 Epoksi reçinesi (ER) 36
4.1.5. ER sertleştiricisi 37
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler 37
4.3. Konjuge Fatty Asidin (KFA) Sentezi 38
4.4. Konjuge Fatty Asit Glisit Esterinin (KFAGE) Sentezi 39
4.5. Doymamış KFAGE Homopolimerinin (HP) Sentezi 39
4.6. Homopolimerin Stiren ve Diaminle Çapraz Bağlanması 40
4.7. FTIR Analizi 40
4.8. TGA Analizi 40
4.9. Çift Bağ (İyot Sayısı) Tayini 40
4.10. Epoksit Grubu Tayini 41
4.11. Ester Sayısı Tayini 42
4.12. Asit Sayısı (Karboksil Grubu) Tayini 42
4.13. HP-ER numunelerinin Hazırlanması 43
4.14. HP-ER numunelerinin Kalıplanması 43
4.15. HP-ER numunelerinin Çekme Testi 44
4.16. HP- ER numunelerinin Sertlik Tayini 45
4.17. HP- ER numunelerinin Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi 45
4.18. Ultrasonik Hız Ölçümü 45
5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME 47
5.1.Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu 48
5.1.1. KFA, KFAGE ve HP numunelerinin FTIR analiz sonuçları 48
5.1.2. Kimyasal Analizler 51

5.1.2.1. KFA ve KFAGE' nin asit sayıları 51
5.1.2.2. İyot sayısı 52
5.1.2.3. Epoksit Sayısı 53
5.1.2.4. Ester Sayısı 53
5.2. Stirenle Çapraz Bağlı HP'in Termal Özellikleri 54
5.3. HP ile Modifiye Kompozitlerin Fiziko-Mekanik, Termal ve Kaplama Özellikleri 57
5.3.1. HP ile modifiye edilen ER kompozitlerinin çekme test sonuçları 57
5.3.2. HP ile modifiye edilen ER kompozitlerinin sertlik test sonuçları 58
5.3.3. HP ile modifiye edilen ER kompozitlerinin termal analizi 58
5.3.4. HP ile modifiye edilen ER'nin kaplama özellikleri 62
5.3.5. HP-ER Numunelerinin Ultra ses Geçirgenlikleri 64
6.SONUÇLAR 67
7. KAYNAKLAR 70
8. EKLER 76

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Trigliserid molekülü 5
Şekil 2.2. Trigliserid molekülünün sentezi 6
Şekil 2.3. Fatty asit zinciri: a) doymuş; b) doymamış; c) izole çift bağlı; d) konjuge çift bağlı 7
Şekil 2.4. Oksipolimerizasyon reaksiyonu 11
Şekil 2.5. Poliester sentezi: a) hidroksi asidin polikondensasyonu; b) diol ve dikarboksilik asidin polikondensasyonu; c) laktonların halka açılması reaksiyonu 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 15
Şekil 2.10. Katalitik metatez reaksiyonları: a) aklilidenin gruplarının değişimi; b) fatty asitlerin metatez reaksiyonu; c) halka açılımı ile metatez polimerizasyonu (ROMP); d) akrilik dien metatez polimerizasyonu 15
Şekil 2.11. Ayçiçeği yağı rafinasyonu şeması 18
Şekil 3.01. Halka açılması reaksiyonu ile hetero zincirli polieter sentezi 29
Sekil 4.1. Epiklorohidrinin kimyasal yapısı 35
Şekil 4.2. Digliserid eter bisfenol-A (DGEBA)'nın kimyasal yapısı 37
Şekil 4.3. Konjuge fatty asidin sentez düzeneği 39
Şekil 4.4. Kalıplanmış kompozitlerin boyutları 43
Şekil 5.1. Konjuge fatty asidin sentezi 47
Şekil 5.2. KFAGE' nin sentez reaksiyonu 47
Şekil 5.3. KFAGE homopolimerinin sentez reaksiyonu 47
Şekil 5.4. Homopolimerin stirenle çapraz bağlanması 48
Şekil 5.5. Homopolimerin diaminle çapraz bağlanması 48
Şekil 5.6. FA'nin FTIR spektrumu 49
Şekil 5.7. KFA'nin FTIR spektrumu 49

Şekil 5.8. KFAGE'nin FTIR spektrumu 50
Şekil 5.9. HP'in FTIR spektrumu 50
Şekil 5.10. %15 stiren oranında elde edilen stiren/HP reçinesinin TGA eğrisi 54
Şekil 5.11. %20 stiren oranında elde edilen stiren/HP reçinesinin TGA eğrisi 54
Şekil 5.12. %25 stiren oranında elde edilen stiren/HP reçinesinin TGA eğrisi 55
Şekil 5.13. Saf polistirenin TGA eğrisi 55
Şekil 5.14. Saf epoksi reçinenin TGA eğrisi 59
Şekil 5.15. %10 HP içeren kompozitin TGA eğrisi 59
Şekil 5.16. %20 HP içeren kompozitin TGA eğrisi 60
Şekil 5.17. Kaplamanın atmosfer ortamındaki görüntüsü 63
Şekil 5.18. Kaplamanın asidik ortamdaki görüntüsü 63
Şekil 5.19. Kaplamanın bazik ortamdaki görüntüsü 64
Şekil 5.20. Kaplamanın tuzlu su ortamındaki görüntüsü 64

TABLO LİSTESİ

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 trigliseritlerinin 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. Ayçiçeği yağı fatty asit atığının yağ kompozisyonu 35
Tablo 4.2. Stirenin fiziksel özellikleri 36
Tablo 4.4. D.E.R. 321 epoksi reçinesinin karakteristik özellikleri 37
Tablo 4.5. Çekme testi için HP - ER numunelerinin hazırlanmasında kullanılan oranlar 43
Tablo 5.1. FA, KFA, KFAGE ve HP' in FTIR spektrumunda görülen bantlar 51
Tablo 5.2. KFA Ve KFAGE numunelerinin asit sayısı 52
Tablo 5.3. İyot sayıları 52
Tablo 5.4. Epoksit sayıları 53
Tablo 5.5. Ester sayıları 53
Tablo 5.6. Farklı stiren oranlarındaki çapraz bağlı homopolimerin sıcaklıkla kütle kaybı değerleri 56
Tablo 5.7. HP – ER numunelerinin çekme test sonuçları 57
Tablo 5.8. HP- ER numunelerinin sertlikleri 58
Tablo 5.9. HP/ER kompozitlerinin kütle kaybı sonuçları 60
Tablo 5.10. HP-ER numunelerinin kaplama özellikleri 62
Tablo 5.11. HP/ER numunelerinin ultra ses geçirgenlikleri 65

GRAFİK LİSTESİ

Grafik 5.1. Farklı stiren oranlarındaki çapraz bağlı homopolimerin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi 6

Grafik 5.2. HP/ER kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi 7

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. Örn., 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 glikozdan oluşmaktadır. Cerrahi alanda, vücut 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 biyopolimerleri fiyat açısından, benzer işlerde kullanılan poliethen ile kıyaslandığında yaklaşık olarak yedi kat pahalı olduğu gerçeği göz önüne alınırsa maalesef 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 ve 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 biopolymerler, 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. Örn; keten tohumu yağı genelde boya bağlayıcıları sentezinde kullanılmaktadır, çünkü yapısındaki reaksiyona girme özellikli doymamış fatty asitler atmosferik oksidasyonla küflenebilir. Hint yağı izosiyanat ve karboksil grupları ile reaksiyona girebilen hidroksil grupları içerdiğinden polimer ağı (IPNs) için önemli reaktantdır. Artık doğrusal, çapraz bağlı veya dallanmış polimerler sentezi için yağlarda fatty asit dağılım fonksiyonu bilgisayar benzetimi ve moleküler bağlanırlık ile seçilebilir (Wool ve ark 2002). Bu metotla sentezlenen materyaller basınca duyarlı tutkallar, elastomerler, kauçuklar ve kompozitler üretimi için kullanılabilirdirler.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. BİYOPOLİMERLER

Plastikler hayatımızın her aşamasında yanı başımızdalar; ilk plastik sandviç paketlerinin 1957 yılından itibaren kullanılmaya başlandığını, PET (polietilen tereftalat) 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, biyobozunurluğunun 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

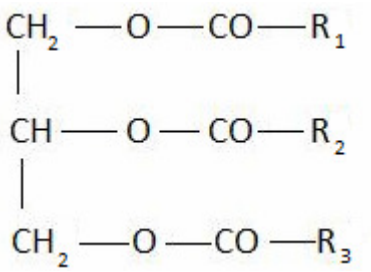
daha fazla enerji sağlayan malzemelerdir. Geliştirilmiş biyobozunur poliolefinler ise yaklaşık 20 yıldır tarım ürünlerinde ticari olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin bazıları ince film ve lif üretiminde, geleneksel poliolefinlerle tamamen aynı teknolojik davranışlar (işleme başarımı, mekanik özellikler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

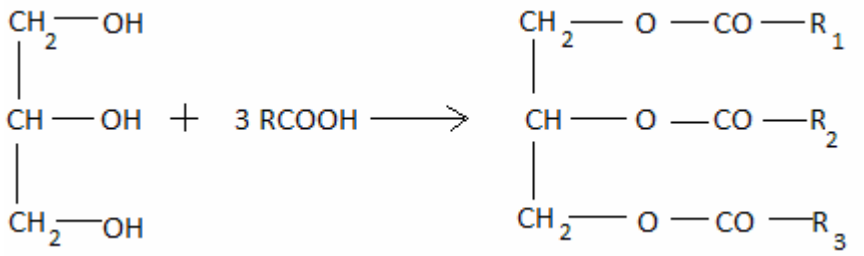
2.2. BİTKİSEL YAĞLAR

2.2.1. Trigliserid Yağının Yapısı

"Yağ" kelimesi, normal sıcaklık derecelerinde sıvı olan trigliseritler 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



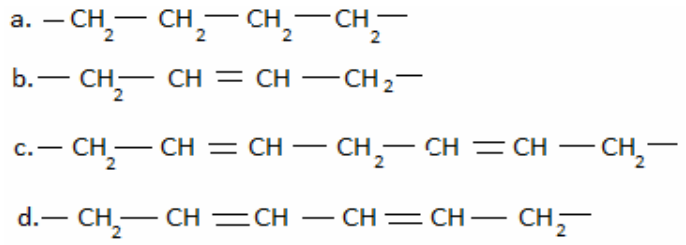
Şekil 2.2. Trigliserid molekülünün sentezi

Yağ asitleri (fatty asit) trigliserid molekülünün kütlece %94-96'nı 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 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	0.850	16.3	1.4449*

*60ºC'daki değeri

Trigliserid yağlarından, genelde keten tohumu, ayçiçeği, hintyağı, soya fasulyesi, hurma, uzun koza tohumu yağları, yağla modifiye polimerlerin sentezinde kullanılmaktadırlar. Yağların fatty asit içeriği ekin 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'de 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 etkiyen en önemli parametre doymamışlık derecesidir. Doymamışlığın ortalama değeri iyot sayısı (İ.S.-100 g numunedeki çift bağa birleşen iyodun mg 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 trigliseritlerinin İ.S. değerleri Tablo 2.4'de verilmiştir.

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

Fatty asit	C atomunun Sayısı	Çift bag 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'de 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 gliserolun –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)

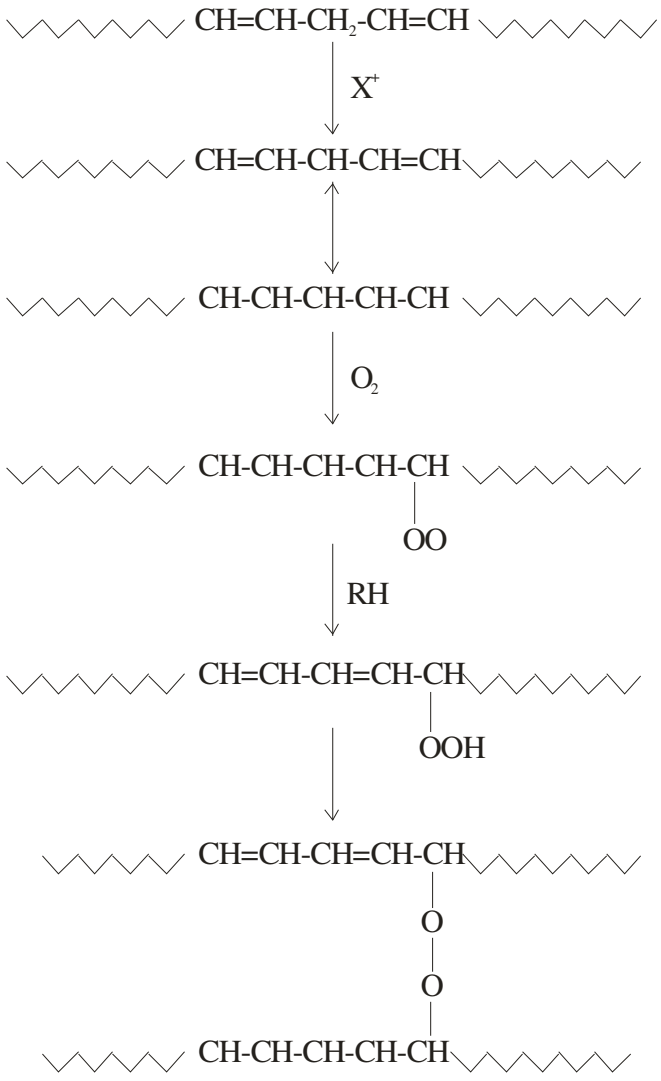
^{1}H kimyasal shift, ppm	Protonlar
0.88	(CH_3–$(CH_2)_n$–CH=CH– ($n > 3$)
0.97	(CH_3–CH_2–CH=CH–)
1.2–1.3	–CH_2–
1.6	– CH_2–C=O
2.0	– CH_2–CH_2–CH=CH–
2.3	–CH_2–C=O
2.8	– CH_2–CH=CH–
4.1–4.3	Gliserid kısmının protonları
5.3	–C*H*=C*H*–

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

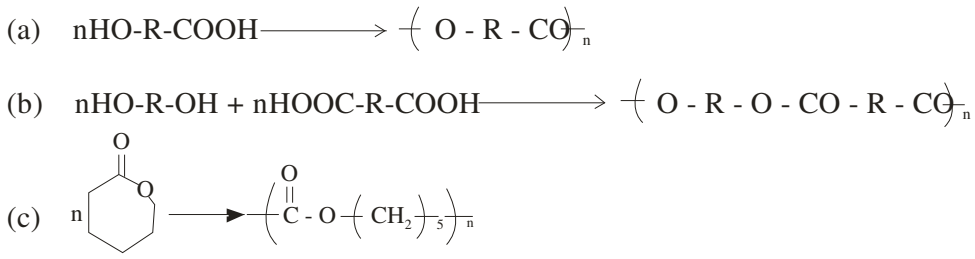
Oksipolimerizasyon trigliserid yağlarının modifikasyonunda yaygın kullanılan metotlardan biridir (Şekil 2.4). Yapısında çift bağ bulunduran yağlar oksitlendiğinde polimerleştirilebilirler. Oksitlenmiş yağlar yüksek viskozite ve iyi kaplama özellikli ürünlerde kullanılan yağ bazlı bağlayıcıların üretiminde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



Şekil 2.4. Oksipolimerizasyon reaksiyonu

2.2.2.2. Poliesterler

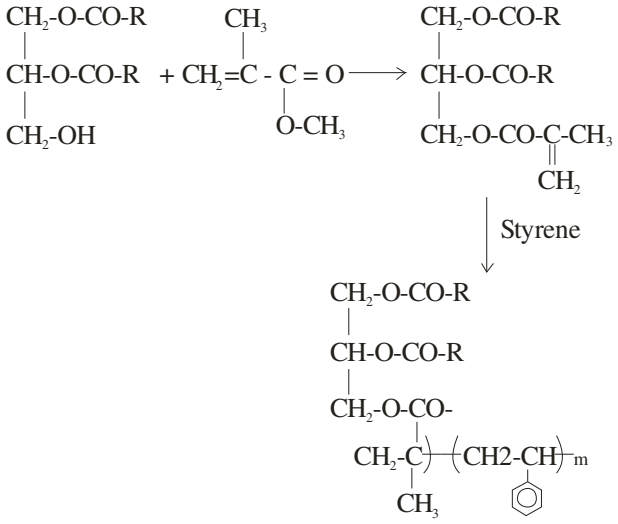
Biyobozunabilir poliesterler tıbbi amaçlar için yararlı materyallerdir. Poliesterler hidroksi- veya dikarboksilik asitlerin diollerle, ya da laktonların halka açılması reaksiyonu (Şekil 2.5) ile sentezlenebilir (Güner ve ark 2006).



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

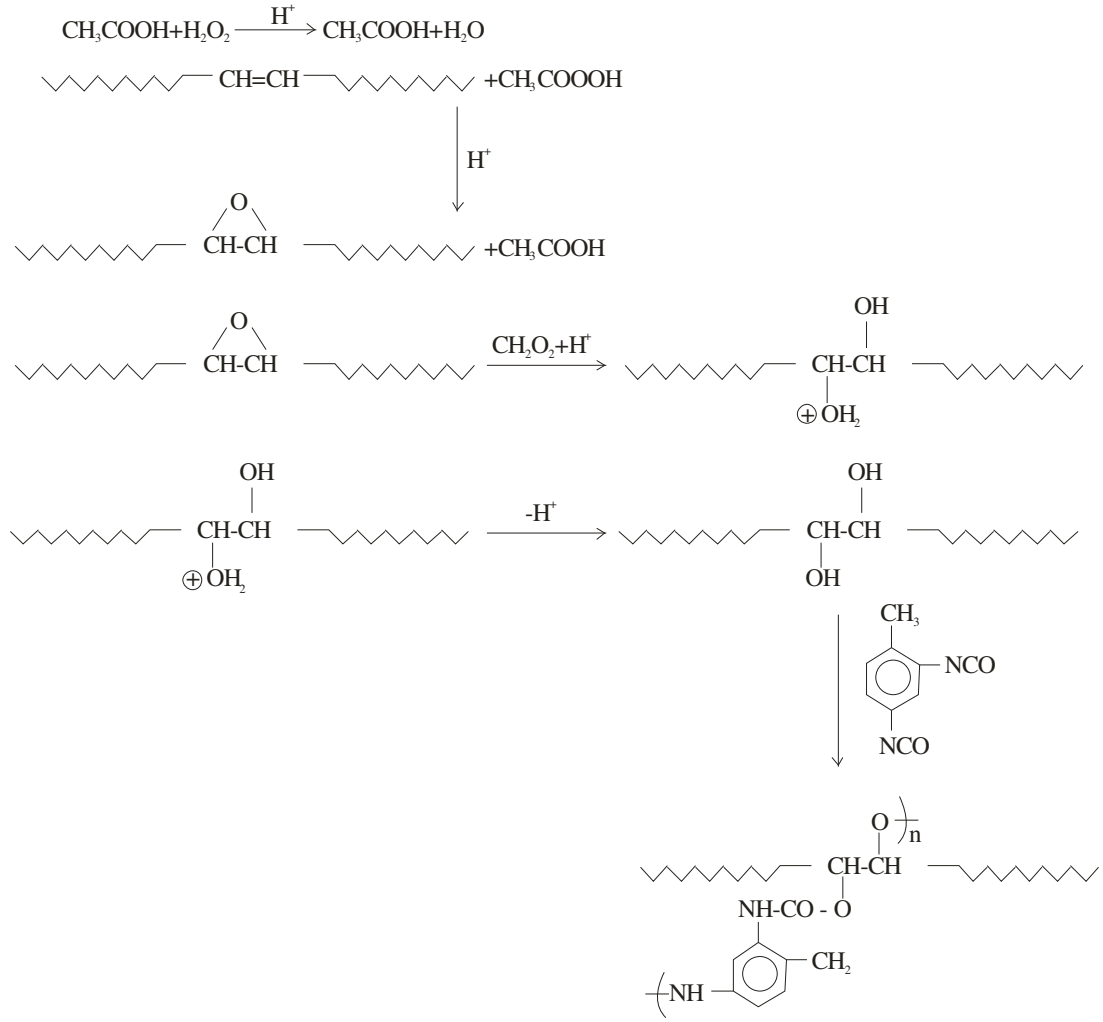
Trigliserid yağlarının en eski modifikasyon reaksiyonlarından birisi kuruyan veya yarı kuruyan yağların stiren, siklopentadien gibi vinil monomerleriyle kopolimerizasyonudur. Kopolimerler yüzey kaplama materyallerinin elde edilmesinde kullanılmaktadırlar. Stiren bu amaçla kullanılan önemli bir monomerdir. Yağların stirenle kopolimerizasyonu genelde benzoil peroksit başlatıcısı ile radikal polimerizayonla gerçekleştirilmektedir. Diğer bir metot makromonomer tekniğidir (Şekil 2.6). İlk önce hidrokil 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 stirenleştirilmesi

2.2.2.4. Epoksi reçineler

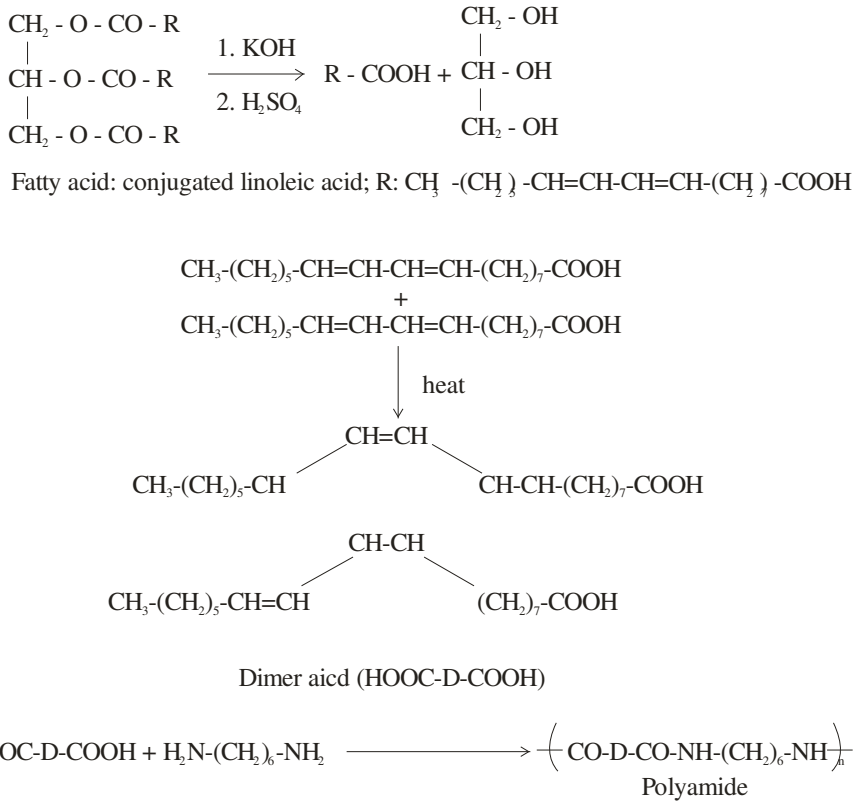
Epoksitlenmiş yağlar PVC için önemli plastikleştirici ve stabilizördürler. Doymamış fatty asitler kimyasal oksidasyonla epoksi türevlerine dönüştürülebilirler. Epoksitlenmiş yağlar aynı zamanda çeşitli polimerlerin elde edilmesinde de kullanılabilirler (Güner ve ark 2006). Şekil 2.7'de epoksi fatty asitten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



Şekil 2.7. Fatty asitten poliüretan sentezi

2.2.2.5. Poliamidler

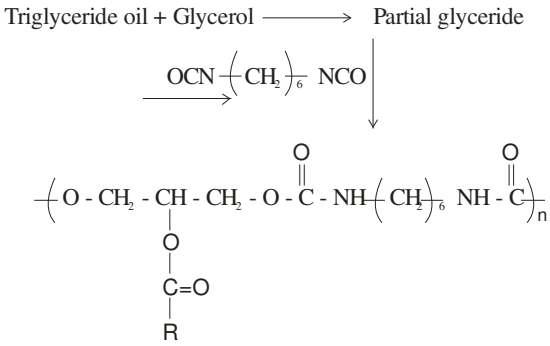
Yağ bazlı poliamidler boya sanayisinde yaygın kullanım alanı bulmuşlar. Yağlardan poliamid sentezi Şekil 2.8'de verilmiştir (Oldring and Tuck 2000).



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).

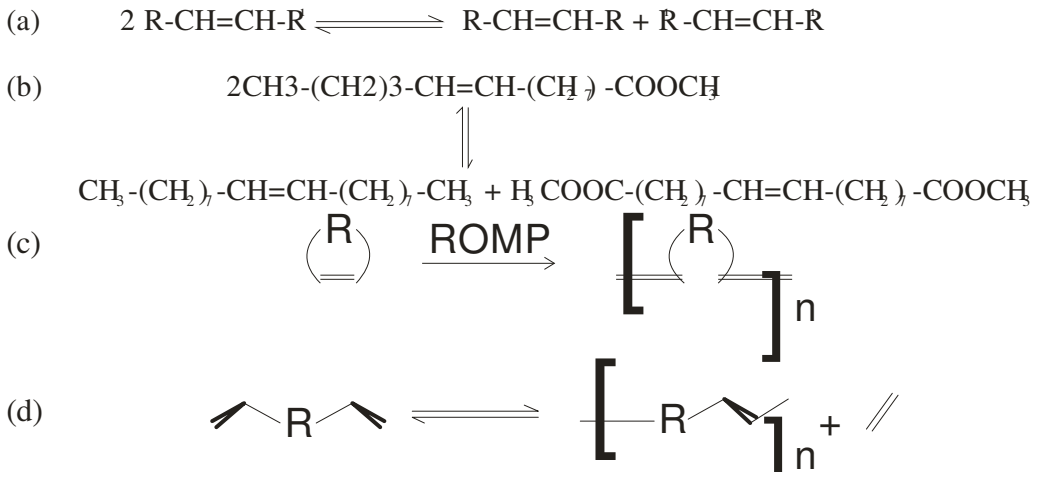


Şekil 2.9. Yağ bazlı poliüretan sentezi

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 aklililiden 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) aklililiden 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 dek mümkün olamamıştır.

Bu sebeple günümüzde doğal biyopolimerlerin sentetik polimerlerle belirli oranlarda islenmesiyle 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 duyurmuştur. 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).

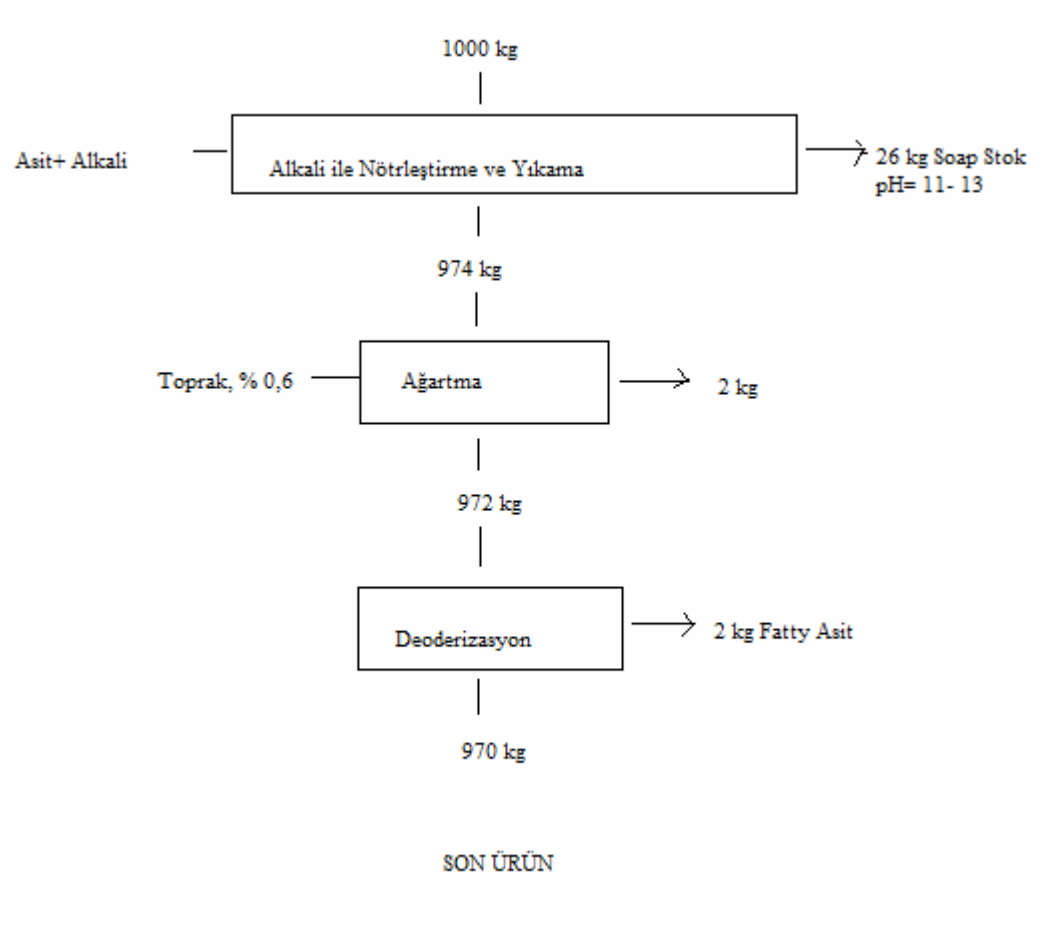
2.3. AYÇİÇEK YAĞININ RAFİNASYONU

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 fosfatitlerin 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. Ayçiçeği 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

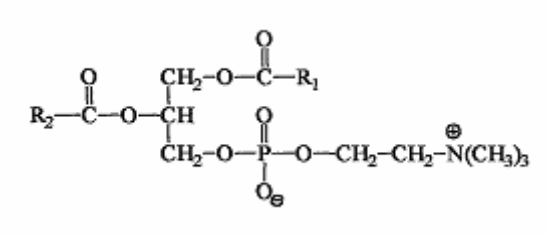
Fatty asit: R_2- COOH

Soap stok: R_3-COO^-Na^+

2.3.1. Degumming (Müsilaj Giderme)

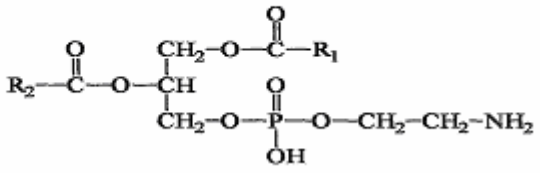
Türkiye'de yetiştirilen ayçiçeği, soya, keten vb. gibi yağlı tohumlar fosfatitlerce zengindir (%1-2,5). Bunlardan müsilaj giderilmezse rafinasyonda kayıplar olur. Ayrıca yağlı tohumlarda bir de patolojik etkenler veya yaralanmalar sonucu meydana gelen zamksı maddeler de bulunur. Müsilaj gidermede hidroklorik asit, fosforik asit kullanılır. Türkiye'de bu gün 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.

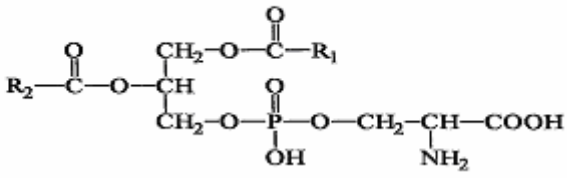


Diğer önemli fosfatitler ve formülleri aşağıda verilmiştir:

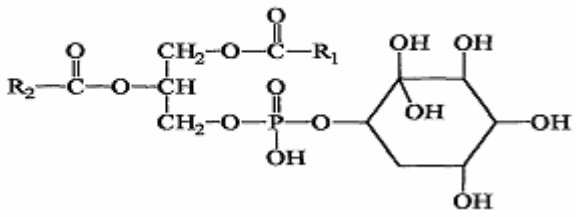
KOLAMİN - KEFALİN



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 sanayinde 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, sülfürik 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 nispeten 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 temizlenmesi 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. zeytinyağı 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 kopolimerizasyonu 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 adhezyon ve termal kararlı 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'daki 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 polietilen glikol ve KOH ortamında 140°C'da 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'da 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 trans esterleşmesinden 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, viskozite, 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'da 2,5-3,5 saat sürede elde edilmiştir. Poli(ester-amid)lerin yapısı FT-IR, ^{1}H NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Poli(ester-amid)ler metil-etil-keton peroksitle sertleştirilerek kaplama özellikleri incelenmiştir.

Mahapatra ve Karak (2004) yaptıkları diğer çalışmada poli(ester-amid) reçinesini stiren ile sertleştirilmiştir. Polimerin yapısı FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spektrumları 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 maleikleştirilmiş monogliserid (MMG), toluen diizosiyanat (TDI), hidroksille sonlandırılmış polibütadien (HPB) ve etilen daimin kullanmışlardır. Önce ayçiçeği yağının maleik anhidritle 200ºC'da 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 metil etil ketonda çözülerek 3 saat 50ºC'da homojen dağılım için karıştırılmış, TDI ilave edilerek 70ºC'da reaksiyona 3 saat daha devam edilmiştir. Etilen daimin 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 kaplaman 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'da 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'da 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 edilmiştir; 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 yapına dodesilbenzen sülfonik asit katalizörlüğünde (%3) trans esterleşme ile bağlanmış, film yapısı ^{1}H NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Sonuçlar fatty asit metil esterinin bağlanması ile kaplamanın kuruma sıcaklığının 255°C'dan 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

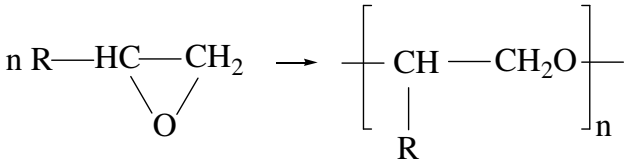
etkidiği belirlenmiştir. Bor içeren poliüretan kaplamanın 220°C'a kadar termal dayanıklı ve %5'lik NaOH çözeltisinde 50 saat bozunmadan kalabildiği gözlemlenmiştir.

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

3.2. Halka Açılımı ile Polieter Sentezi

Tarafımızda 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 2.1). 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 adezyon 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 metakrilat'ın (GMA) $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$ katyonik katalizörlüğünde halka açılması ile kopolimerzasyonu 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(ter-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 araştırmışlar. Kopolimerzasyon 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 oranları sırasıyla %49, %50 ve %55 olarak gözlemlemişlerdir.

Başka bir çalışmada alkilen oksitlerin maleik asitle 40°C'da 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 alüminyum oksan/asetil aseton katalizörlüğünde halka açılması ile homo- ve kopolimerizasyonu Warwel ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Reaksiyondan poli(metil ω-epoksi alkanoat) 100°C'de 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 alil 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 makro molekül yapısının yükseldiği bulunmuştur. Bu sonuçları temel alarak, oligomer sistemden kaplamanın iki aşamada oluşumu önerilmiştir. İlk aşama polimerizasyon sonucunda makro moleküler 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'de 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 trans esterleşmenin deiyonize su içerisindeki polimerlerin çapraz bağ yapısını bozduğu ileri sürülebilir (Suyama ve ark 2006).

Atta ve ark (2006) 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 konsantrasyon 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 alil 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 atığının konjuge çift bağlı fatty aside dönüştürülerek bazik ortamda epiklorhidrinle reaksiyonundan fatty asidin glisit esterinin sentezi, sonuncunun benzoil peroksit başlatıcı ortamında homopolimerizasyonundan yan zincirde epoksit grubu bulunduran doymamış homopolimerin sentezi ve epoksi reçinede modifikatör olarak kullanımı, homopolimerin çapraz bağlı polimere dönüştürülmesi, bunların karakterizasyonunda kullanılan kimyasal maddeler ve deney sistemi anlatılmıştır.

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında fatty asit atık olarak ZADE Yemeklik Bitkisel Yağ Rafinasyon ve Soğuk Pres Tesisleri'nden (Konya) temin edilmiştir. Stiren (St), epiklorohidrin (ECH), radikalik başlatıcı olarak ise benzoil peroksit (BPO) Merck firmasından temin edilmiştir.

Deney süresince ayrıca PEG 300, fosforik asit, I_2, $Na_2S_2O_3$, KOH, NaOH, HCl, epoksi reçine (D.E.R. 321), sertleştirici Polypox H 043, CH_3OH, C_2H_5OH, aseton, nişasta, fenolftalein indikatörü vb. kimyasal maddeler de kullanılmıştır.

4.1.1. Ayçiçeği yağı rafinasyon atığı fatty asit (FA)

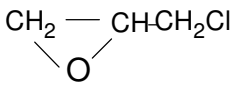
Yazıcıgil (1998) yaptığı çalışmada Zade Fabrikası (Konya) ayçiçeği yağı rafinasyon atığı olan fatty asit atığını kullanmış, atığın yağ asidi kompozisyonunu Gaz Kromotoğrafi ile analiz etmiştir (Tablo 4.1). Tablo 4.1'den görüldüğü gibi, atığın %54,59'nu *cis*-linoleik asit, %24,41'ni oleik asit oluşturmaktadır.

Tablo 4.1. Ayçiçeği yağı fatty asit atığının yağ kompozisyonu

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	0.5
$C_{18:2}$ 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

4.1.2. Epiklorhidrin (ECH)

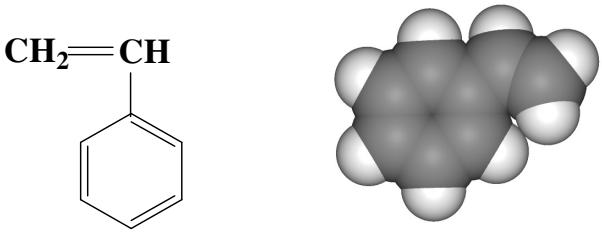
Epiklorhidrin, propilenden sentezlenir ve sentetik gliserin prosesinin ara ürünüdür. Kimyasal yapısı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Sekil 4.1. 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.

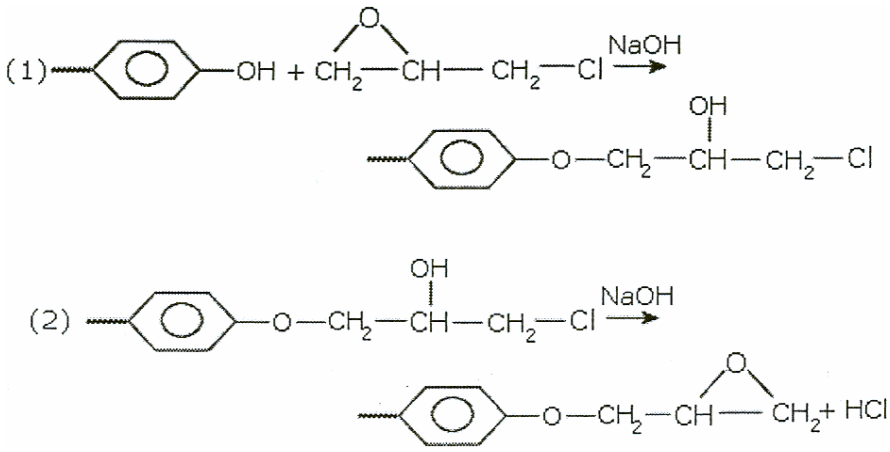
Tablo 4.2. Stirenin fiziksel özellikleri

Formülü	C_8H_8
M A (g/mol)	104,14
k.n. (˚C)	145,2
D (g/mL)	0,9060

4.1.4. 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. Genelde de en yaygın olarak kullanılan epoksi reçineleri alkali katalizör eşliğinde epikloroanhidrin ile bisfenol-A'nın reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 4.2). 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'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Digliserid eter bisfenol-A (DGEBA)'nın kimyasal yapısı

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

4.1.5. 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 (Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Enstrümantal laboratuarı / KONYA)

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

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

Seteram Thermagravimetric Analyzer (Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Enstrümantal laboratuarı / KONYA)

Vakumlu etüv (Nüve EV 018), etüv (Nüve FN 500) (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü/ KONYA)

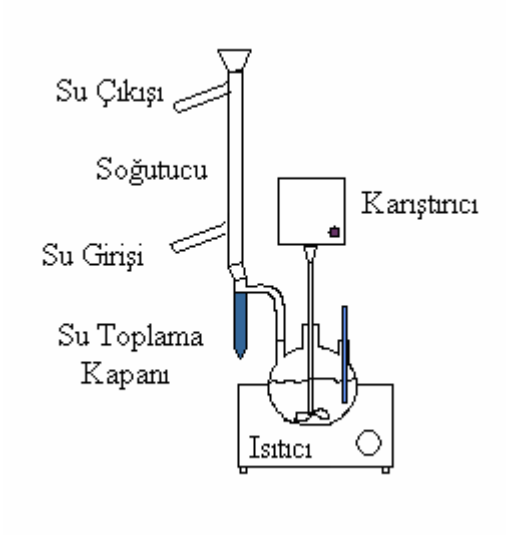
Heidolph marka Evaporatör (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü/ KONYA)

Olympus marka Bx51 model (DP25 marka kamera) Mikroskop

Deneylerde kullanılan cam malzemeler: Dean-Stark cihazı, 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. Konjuge Fatty Asidin (KFA) Sentezi

Sentez, Dean-Stark cihazı, geri soğutucu, termometre ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış sistemde gerçekleştirildi. Şekil 4.3'de deney düzeneği görülmektedir. 300 g PEG 300 üzerine 295,5 g FA ve 135 mL %45'lik KOH çözeltisi eklendi. Karışım 140ºC'da 3 saat sürekli olarak karıştırıldı. Kaynatma işleminde buharlaşan su, sürekli olarak ortamdan uzaklaştırıldı. Karışım daha sonra 100ºC'a kadar soğutularak 111 mL %85'lik H_3PO_4 ile asitlendirildi ve 95ºC'da 0,5 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Karışım ayırma hunisine alınarak koyu renkli KFA tabakası ayrıldı, iki kez daha %60'lık H_3PO_4 ile 95ºC'da 0,5 saat ısıtma işlemi yapılarak su ve PEG'den arındırmak için yıkandı.



Şekil 4.3. Konjuge fatty asidin sentez düzeneği

4.4. Konjuge Fatty Asit Glisit Esterinin (KFAGE) Sentezi

14,5 g KFA numunesi benzende çözüldü ve üzerine 8 mL %40'lık KOH çözeltisi ilave edilerek 40ºC'da 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.

4.5. Doymamış KFAGE Homopolimerinin (HP) Sentezi

10 g KFAGE, 150 mL' lik bir balona alınarak termometre ve karıştırıcı ile donatılmış sisteme yerleştirildi. Daha sonra başlatıcı olarak kütlece KFAGE'nin %1 oranında benzoil peroksit ilave edilip 80ºC 5 saat sürede reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sıcaklığı deney boyunca sabit tutuldu.

4.6. Homopolimerin Stiren ve Diaminle Çapraz Bağlanması

Homopolimerin, kütlece farklı oranlarda (%15, 20 ve 25) stiren (benzoil peroksit başlatıcılığında) ve daiminle çapraz bağlanması sıcaklıkla gerçekleştirildi. Numuneler 2'er saat 80ºC, 100ºC ve 120ºC ve 150ºC'da bekletildi.

4.7. FTIR Analizi

KFA, KFAGE ve homopolimerin yapısı FTIR spektrumu yardımı ile aydınlatıldı. IR spektrumlarında karakterize bantların yerleri saptanarak; her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi.

4.8. TGA Analizi

Numuneler 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 tayin edildi.

4.9. 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'de çözüldü. Sonra üzerine 25 mL iyot çözeltisi (2,57 g iyot 100 mL etanolde hazırlanmış) ilave edildi ve çalkalandı. Üzerine 30-35°C'ye kadar ısıtılmış 200 mL su ilave edildi. Erlenin ağzı kapakla kapatıldı ve iyicene çalkalanıp 5 dakika karanlıkta bekletildi. Sonra iyodun fazlası 0,1N $Na_2S_2O_3$ ile nişasta indikatörü kullanılarak titre edildi. Aynı şartlarda numunesiz kontrol deneyi yapıldı. Titrasyona mavi-mor renk kaybolana kadar devam edildi. İyot sayısı (İ.S.), g I_2 / 100 g numune olarak aşağıdaki formül ile hesaplandı:

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

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

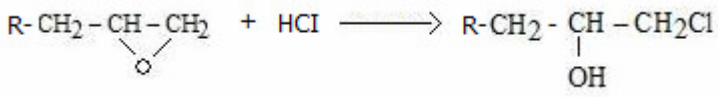
V_2 : Numunenin titrasyonu için sarf olunan 0,1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi (mL),

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

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

4.10. 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) analiz 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

4.11. 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).

4.12. Asit Sayısı (Karboksil Grubu) Tayini

Bu tayin KFA ve KFAGE için hesaplanan miktarda etil alol ve dietileter' den 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:

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

V : İlave edilen KOH hacmi (mL)

m : Numune miktarı (gr)

A.S. : Asit sayısı

4.13. HP-ER numunelerinin Hazırlanması

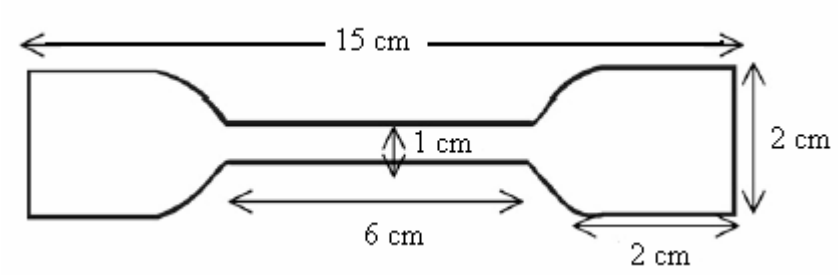
Sentezlenen HP, ticari epoksi reçinede (ER) modifikatör olarak kullanılmış, bu polimerin epoksi reçinenin fiziko-mekanik ve ısı özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sertleştirici olarak izoforondiamin (ticari ismi Polypox H 043) kullanılmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan oranlar Tablo 4.5'de verilmiştir.

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

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

4.14. HP-ER numunelerinin Kalıplanması

ASTMD 638 standardına (Plastiklerin Çekme Özellikleri için Standart Test Metotları) uygun kalıplar kullanılarak numuneler hazırlandı. Numuneler kalıplarda önce 40ºC' da bir gün hava kabarcıklarının çıkması için bekletildi. Daha sonra sıcaklık 80ºC' a yükseltilerek sertleştirme işlemine 2 saat devam edildi. Son olarak numuneler 120ºC 'da 2 saat daha bekletilerek kalıplardan alındı. Elde edilen kompozitlerin boyutları Şekil 4.4' de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Kalıplanmış kompozitlerin boyutları

4.15. HP-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 düsen 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 1-5’ te verilmiştir.

4.16. HP- 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.

4.17. HP- ER numunelerinin Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi

Çelik metal plakalar HP-ER numuneleri ile ayrı ayrı 100–120 μm kalınlığında kaplandı. Kaplanmış plakalar oda sıcaklığında kurutuldu.

Kaplamaların adhezyon özelliklerinin incelenmesi için 'Lattice notch' metodu kullanıldı. Kaplanan plakalar üzerinde 3x3 mm ebadında kareler oluşturuldu ve üzerine bir bant yapıştırılıp bant kuvvetle çekildi. Toplam kare sayısından (a) kopan karelerin sayısı (b) çıkarılarak kalan karelerin sayısı % adhezyon olarak hesaplandı.

$$\%\,\text{Adhezyon} = \left(\frac{a-b}{a}\right) x\,100$$

Korozyon en genel anlamda malzemelerin çevre etkisiyle bozularak kullanılmaz hale gelmesidir. Korozyon ülke ekonomisi için çok önemlidir. Her yıl, yıllık çelik üretiminin dörtte biri kadar bir kayba sebep olmaktadır. Bunun bir ulusa verdiği zarar, yıllık ulusal gelirin %3-4'ü kadar olabilir. Kentlerin havası, yağmur suları (sülfürik asit ya da nitrik asit izleri) ve deniz suyu korozyonun başlıca etkenleridir. Bu nedenle kaplamaların antikorozyon özelliklerinin incelenmesi için saf su ile %3'lük NaCl, %10'luk HCl ve %10'luk NaOH çözeltileri hazırlandı, birer beher içine alındı. Kaplanan plakalar tuz, asit ve baz çözeltilerinde 15 gün süreyle bekletilerek durumları gözlemlendi. Ayrıca kaplama atmosfer ortamında 3 ay bekletilerek durumu Olympus marka mikroskopla incelendi.

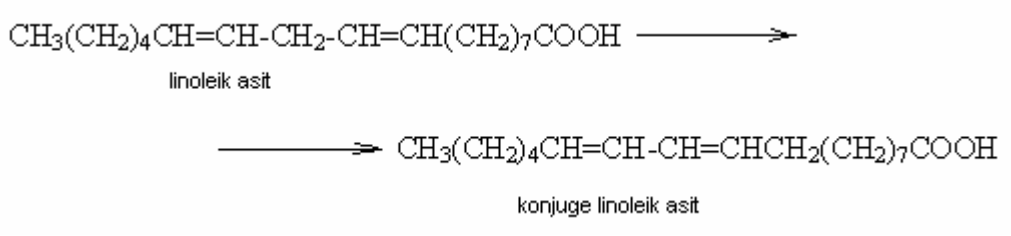
4.18. Ultrasonik Hız Ölçümü

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

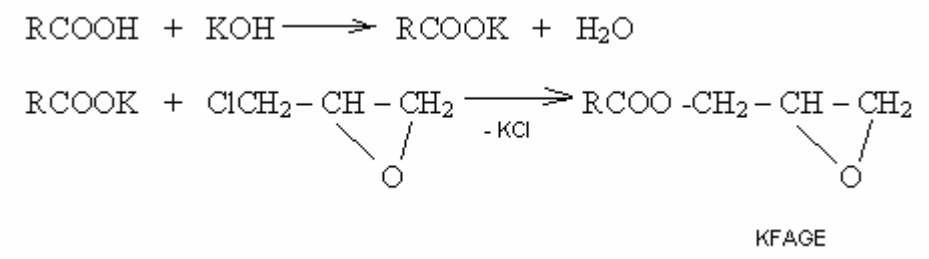
ölçümleri yapılmıştır. Puls –eko yöntemi en çok kullanılan yöntem olup, prensibi prop tarafından gönderilen ses dalgalarının malzeme içinde bir süreksizliğe çarptıktan sonra tekrar propa yansıması esasına dayanır. Bu çalışmada doğrudan temas tekniği ile ultrasonik hız ölçümü yapılmıştır. Bu tip testte, 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.

5. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

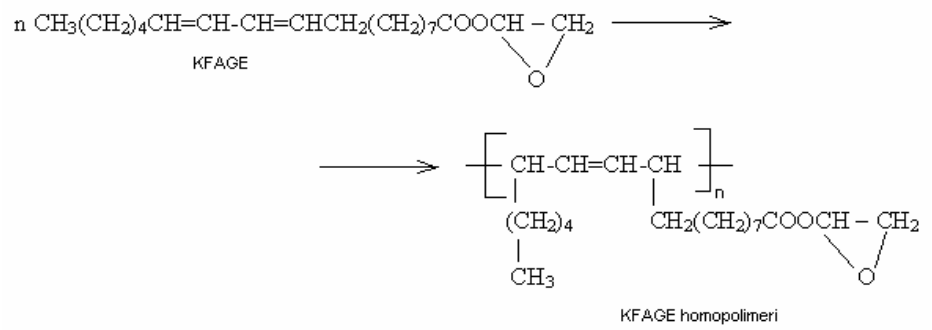
KFA'in sentezi Şekil 5.1'de, KFAGE'nin sentez reaksiyonu Şekil 5.2'de, KFAGE'nin homopolimerleşme reaksiyonu Şekil 5.3'de, homopolimerin stirenle çapraz bağlanması Şekil 5.4'de, daiminle çapraz bağlanması Şekil 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Konjuge fatty asidin sentezi



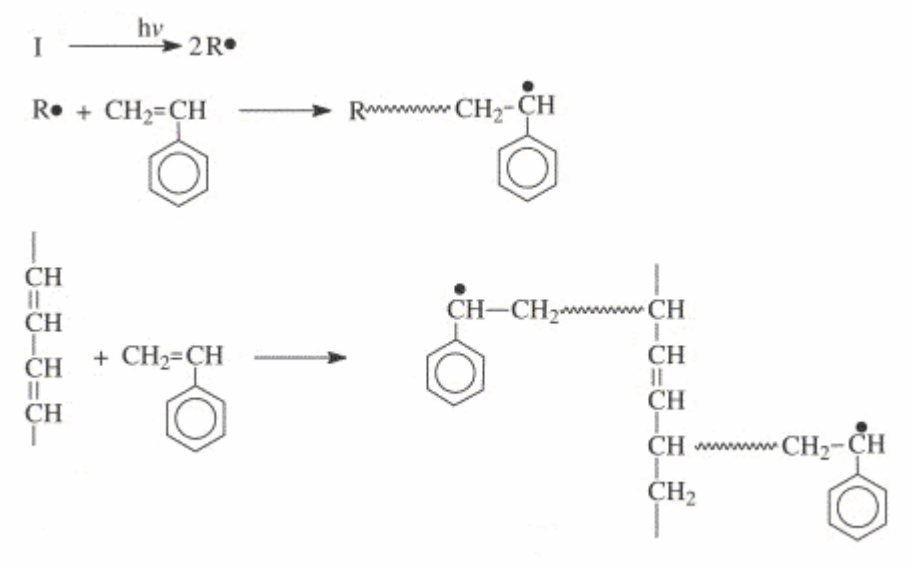
Şekil 5.2. KFAGE' nin sentez reaksiyonu



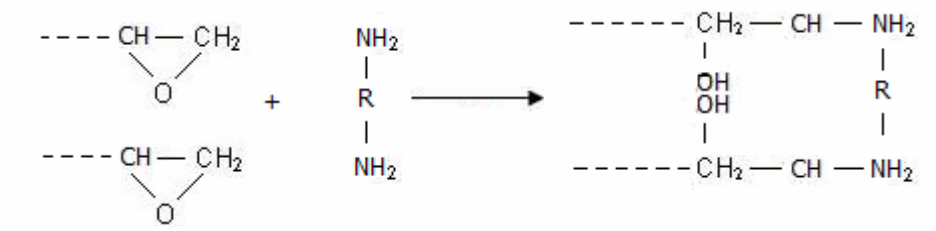
Şekil 5.3. KFAGE homopolimerinin sentez reaksiyonu

Şekil 5.3'den görüldüğü gibi KFAGE'nin polimerizasyonundan, ana zincirde çift bağ, yan grupta ise ester ve epoksit grupları bulunan doymamış homopolimer sentezlenmiştir.

Şekil 5.4 ve 5.5'de ise doymamış homopolimerin sırasıyla stiren ve diaminle çapraz bağlanma reaksiyonları gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Homopolimerin stirenle çapraz bağlanması

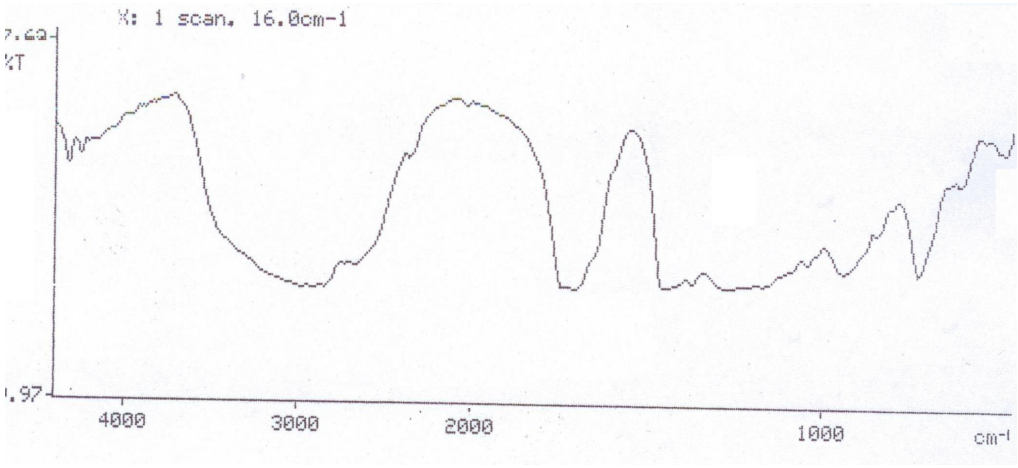


Şekil 5.5. Homopolimerin diaminle çapraz bağlanması

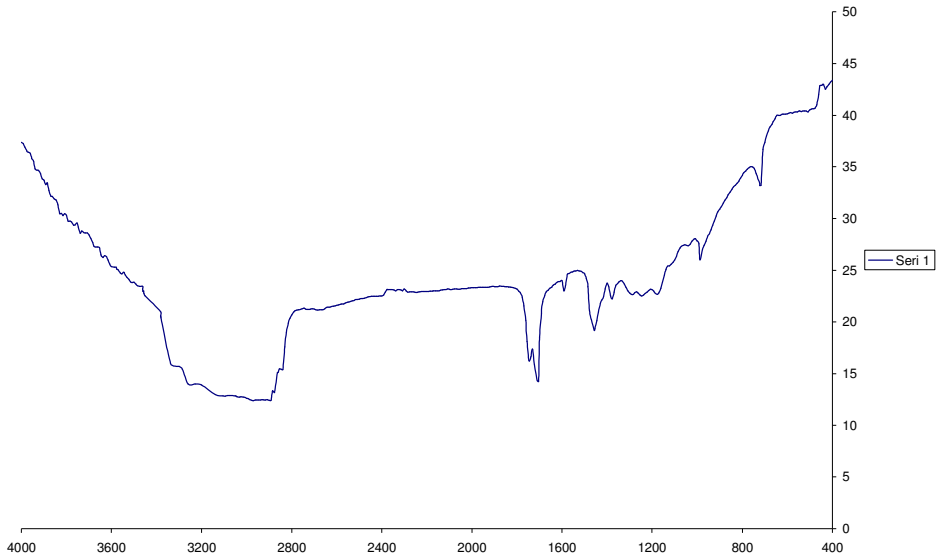
5.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

5.1.1. KFA, KFAGE ve HP numunelerinin FTIR analiz sonuçları

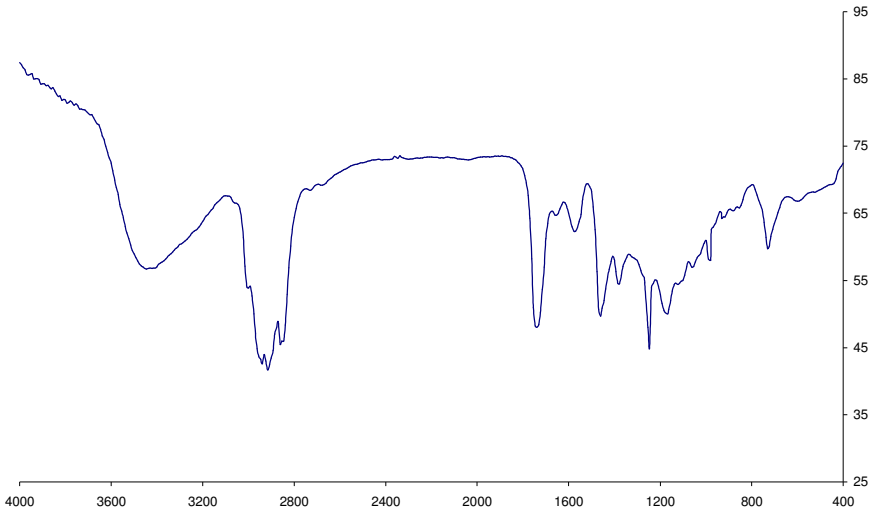
FA, KFA, KFAGE ve HP bileşiklerinin kimyasal yapıları FTIR spektroskopisi yardımıyla anlaşılmıştır (Şekil 5.6, 5.7, 5.8 ve 5.9)



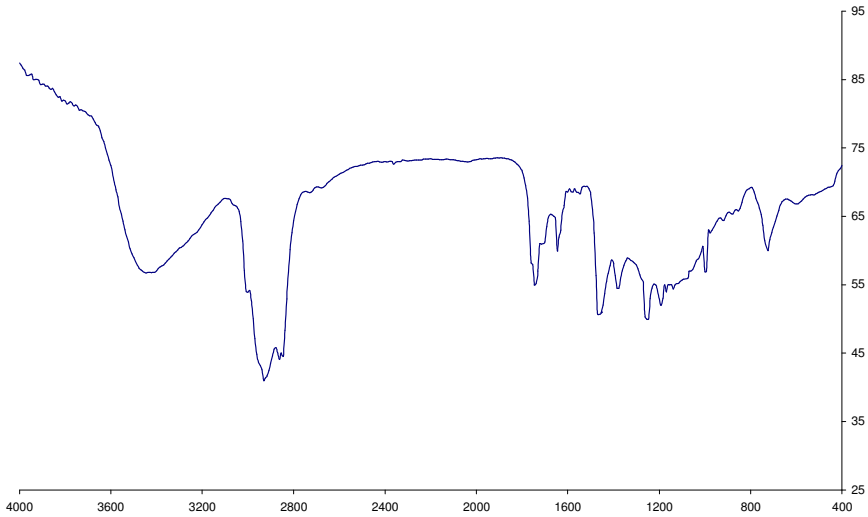
Şekil 5.6. FA' nin FTIR spektrumu



Şekil 5.7. KFA' nin FTIR spektrumu



Şekil 5.8. KFAGE'nin FTIR spektrumu



Şekil 5.9. HP'in FTIR spektrumu

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

Tablo 5.1. FA, KFA, KFAGE ve HP' in FTIR spektrumunda görülen bantlar

Fonksiyonlu Grup	FA için görülen Bantlar, cm^{-1}	KFA için görülen Bantlar, cm^{-1}	KFAGE için görülen Bantlar, cm^{-1}	HP için görülen Bantlar, cm^{-1}
Asidin OH grubu	2600- 3000	2500-3000	-	-
Asitlerde alifatik C –H düzlem içi eğilmesi $-CH_2-C=O$ için	1450	1453	1453	1459
Fatty asit $–(CH_2)_n-$ birimi	724	722	723	718
Asit O-H düzlem dışı eğilmesi	940	940	-	-
Ester için C-O-C	-	-	1166	
CH	-	-	-	2885
C=C	-	-	-	1646
C=C (konjuge)		1592	1584	-
C=C (cis)	1661	-	-	-
C=C (trans-trans konjuge)		987	990	-
Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi CH_3 için	1380	1384	1384	1377
C = 0 asit	1700	1705	-	-
C=O gerilmesi ester	-	-	1740	1746
Epoksit	-	-	1246	1253
Eter	-	-	-	-

5.1.2. Kimyasal Analizler

5.1.2.1. KFA ve KFAGE' nin asit sayıları

FA, KFA ve KFAGE 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)

KFA ve KFAGE için de aynı yöntem uygulanmış ve hesaplanan değerler Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. KFA ve KFAGE numunelerinin asit sayısı

Madde	Asit sayısı, mg KOH/g
FA	102,54
KFA	98,6
KFAGE	10,15
HP	9,8

Tablo 5.2'den görüldüğü gibi, KFAGE numunesinde asit sayısının KFA'e göre çok küçük değer olması, KFA'den onun glisit esteri sentez reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

5.1.2.2. İyot sayısı

Çift bağ tayini FA, KFA, KFAGE ve HP'e uygulanmış ve sonuçlar Tablo 5.3' de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. İyot sayıları

Madde	**İyot Sayısı**
FA	172,41
KFA	168
KFAGE	160,7
HP	92,3

KFAGE'inde iyot sayısının çok az değişmesi, bileşiğin yapısında çift bağın aynı kaldığını göstermektedir. HP numunesinde ise çift bağ sayısında bir azalma görülmektedir ki, bu da homopolimerizasyon reaksiyonunun çift bağ hesabına yürüdüğünü göstermektedir.

5.1.2.3. Epoksit Sayısı

Epoksit grubu tayini KFAGE ve sentezlenen HP'e uygulanmıştır. KFAGE numunesi için yapılan epoksit sayısı hesabı aşağıda gösterilmiştir:

V_1: 83 mL
V_2: 77,6 mL
m: 0,2222 g

% ES: (83 – 77,6) * 0,43 * 100 / 0,2222 = 10,5
Deney sonuçları Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Epoksit sayıları

Madde	**Epoksit Sayısı**
KFAGE	10,5
HP	8,73

HP numunesinde epoksit grubunun bulunması, homopolimerleşme reaksiyonunun KFAGE'nin çift bağından yürüdüğünü göstermektedir.

5.1.2.4. Ester Sayısı

Bu tayin KFAGE ve HP'e uygulanmış, deney sonuçları Tablo 5.5'de verilmiştir.

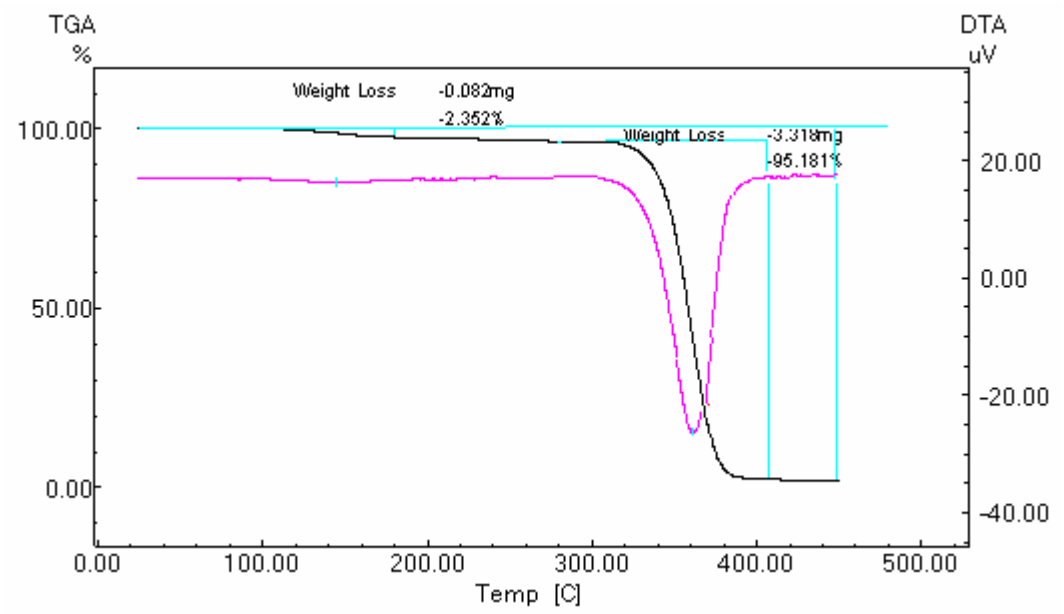
Tablo 5.5. Ester sayıları

Madde	Ester Sayısı
KFAGE	347
HP	340,1

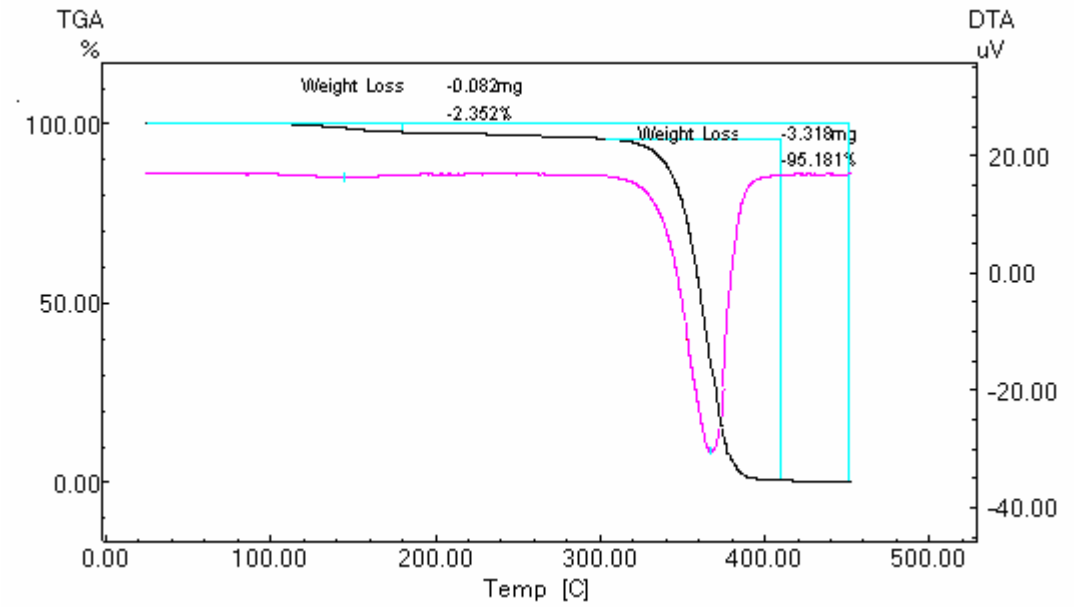
Elde edilen sonuçlar, HP numunesinin ester sayısında önemli bir değişiklik olmadığı göstermektedir.

5.2. Stirenle Çapraz Bağlı HP'in Termal Özellikleri

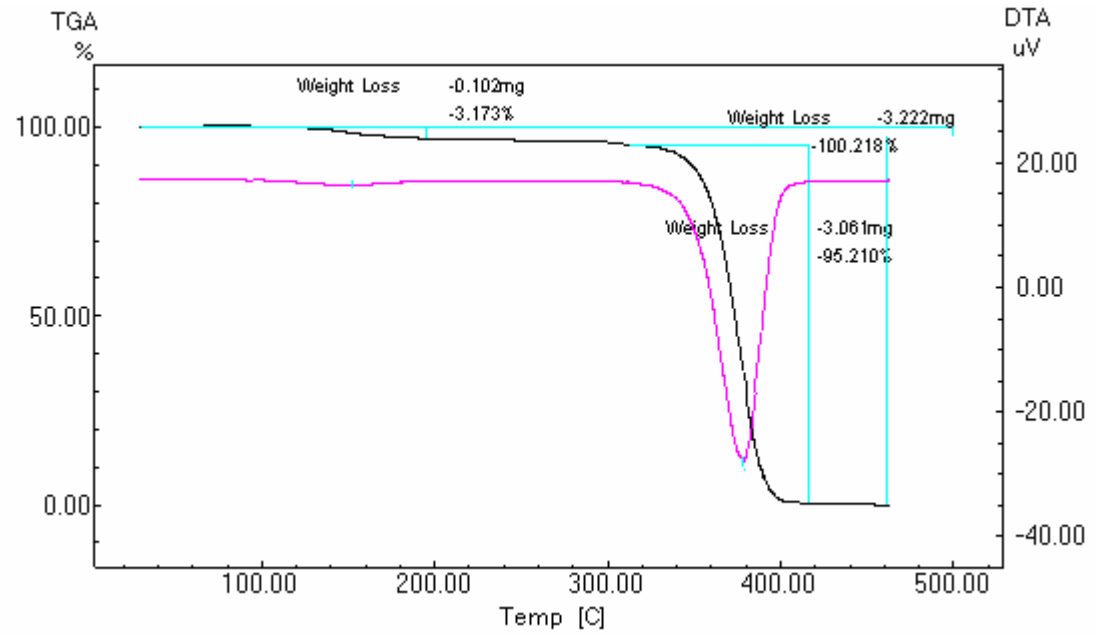
Daiminle çapraz bağlanmada yumuşak bir polimer elde edildiğinden, sadece stirenle çapraz bağlı HP'in termal özellikleri incelenmiştir. Saf PS ve stirenle çapraz bağlı numunelerin termal analiz eğrileri sırasıyla Şekil 5.10-5.13'de gösterilmiştir. Şekil 5.10-5.13'de verilen TGA eğrilerinden elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.6 ve Grafik 5.1'de verilmiştir.



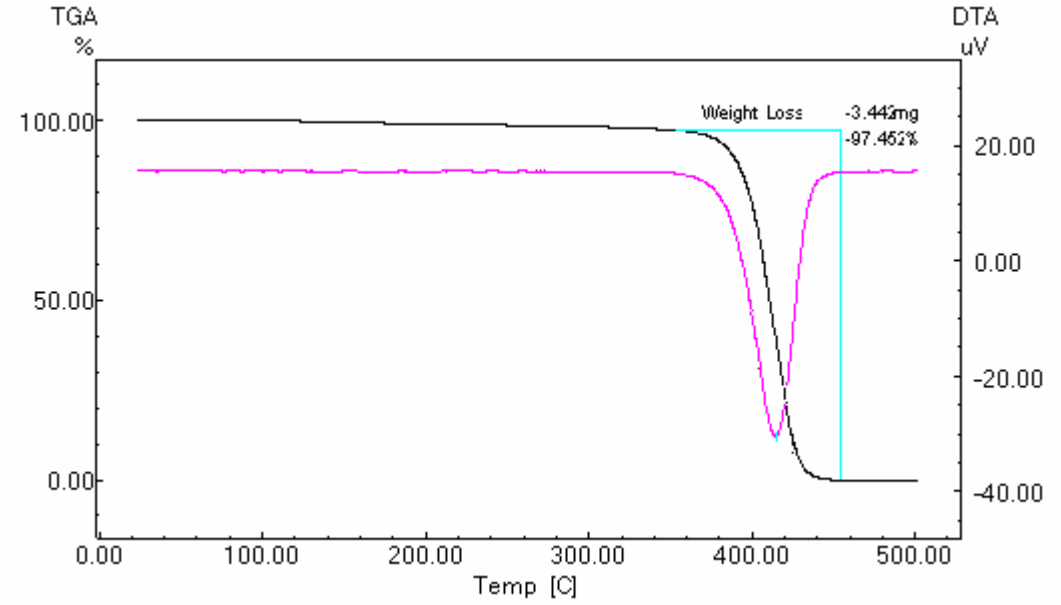
Şekil 5.10. %15 stiren oranında elde edilen stiren/HP reçinesinin TGA eğrisi



Şekil 5.11. %20 stiren oranında elde edilen stiren/HP reçinesinin TGA eğrisi



Şekil 5.12. %25 stiren oranında elde edilen stiren/HP reçinesinin TGA eğrisi

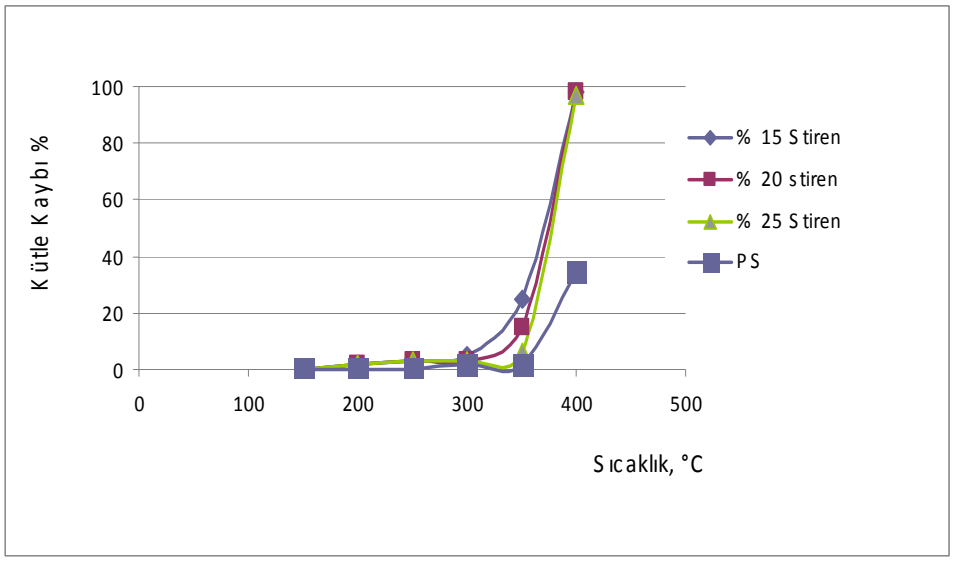


Şekil 5.13. Saf polistirenin TGA eğrisi

Tablo 5.6. Farklı stiren oranlarındaki çapraz bağlı homopolimerin sıcaklıkla kütle kaybı değerleri

Stiren %'si	Kütle kaybı, %					
	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
15	0	2	3	5	25	98
20	0	2	3	3	15	98
25	0	2	3	3	6	97
PS	0	0	0	2	2	35

*PS – polistiren



Grafik 5.1. Farklı stiren oranlarındaki çapraz bağlı homopolimerin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi

Tablo 5.6 ve Grafik 5.1'den görüldüğü gibi, çapraz bağlı HP'in yapısında stiren oranı arttıkça, ısıya dayanıklılığı artmaktadır. Homopolimerlerin 300°C'a kadar hemen hemen termal olarak bozunmadıkları, 350°C sıcaklıkta ise kütle kaybı değerlerinin farklı oldukları gözlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde %25 stiren oranında çapraz bağlanmış HP'in en iyi termal analiz sonucunu verdiği kaydedilmiştir. Çapraz bağlı HP numunelerinin %50 kütle kaybına karşılık gelen sıcaklıklar ise stiren oranının artmasına göre sırasıyla 355°C, 360°C ve 375°C olmuştur.

Farklı oranlarda stiren ile sertleştirilen tüm HP numuneler için elde edilen termal analiz sonuçları polistirenle karşılaştırıldığında ise, 300°C sıcaklığa kadar çapraz bağlı HP numunelerinin termal bozunmaya karşı dayanıklılıklarının polistirene yakın olduğu belirlenmiştir.

5.3. HP ile Modifiye Kompozitlerin Fiziko-Mekanik, Termal ve Kaplama Özellikleri

5.3.1. HP ile modifiye edilen 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. HP ile modifiye edilen ER kompozitlerinin çekme testi de bu şekilde yapılarak elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 5.7'de verilmiştir. HP ile modifiye edilen ER kompozitlerinin çekme test grafikleri ise EK 1-5'de yer almaktadır.

Tablo 5.7. HP – 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	0,20	50,99	20,00
1	0,590	0,396	0,25	2,5	16,66
2	0,720	0,483	0,27	2,65	14
3	**1,860**	**1,248**	**0,84**	**8,26**	**15,33**
4	0,910	0,610	0,34	3,33	15

*0 – saf 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 5.7'den görüldüğü gibi, çekme testinde en iyi sonuçlar HP'in %20 oranında modifikatör olarak kullanıldığı numunelerle elde edilmiştir. Tüm numunelerde HP

miktarı arttıkça e-modül değerinin ER'ye göre bir kadar azaldığı görülmektedir ki, bu da kompozitlerde elastikiyetin azaldığını göstermektedir.

5.3.2. HP ile modifiye edilen ER kompozitlerinin sertlik test sonuçları

HP ile modifiye ER numunelerinin sertlik tayini yapılarak elde edilen sonuçlar Tablo 5.8' de verilmiştir.

Tablo 5.8. HP- ER numunelerinin sertlikleri

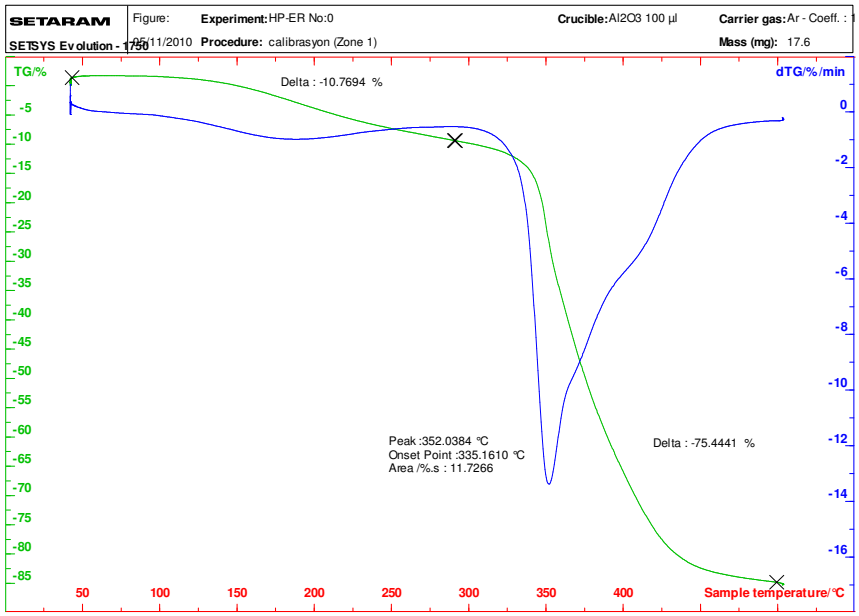
Numune No	Sertlik (Shore D)
0	69
1	75
2	**76,6**
3	76
4	72

*0 – saf ER ile elde edilen numune

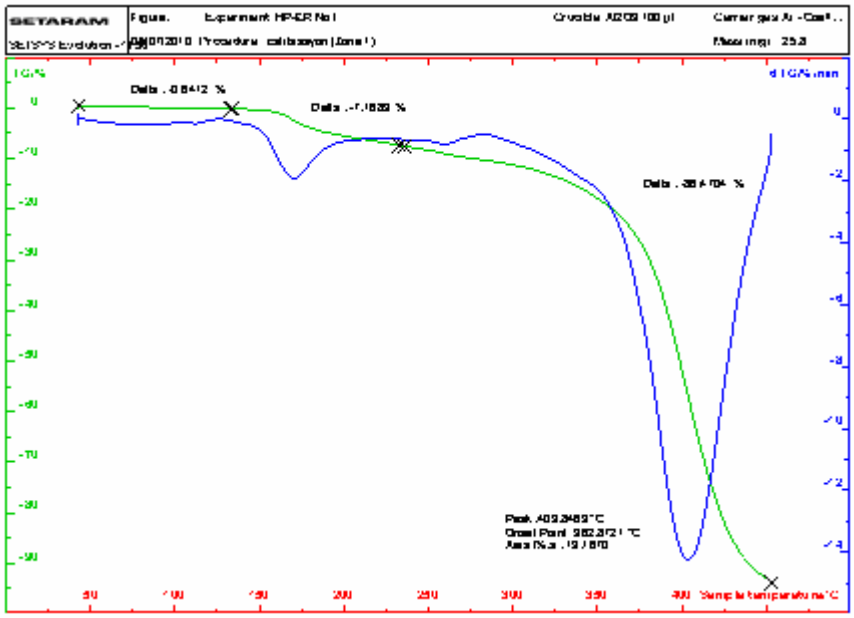
Tablo 5.8'den görüldüğü gibi, homopolimer ER'de modifikatör olarak kullanıldığında, tüm numunelerde saf ER'e göre sertlik artmıştır. En iyi sonuç ise %15 HP oranında gözlemlenmiştir. Tablo 5.7'de verilen değerler göre de, e-modül değerinin, dolayısıyla elastikiyetin en az olduğu numune de %15 HP oranında hazırlanan numunedir.

5.3.3. HP ile modifiye edilen ER kompozitlerinin termal analizi

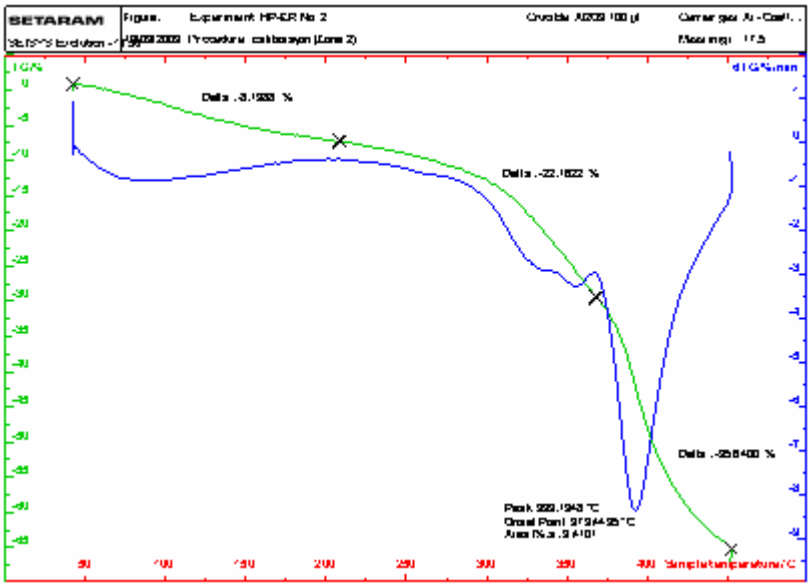
Saf ER ve HP/ER kompozitlerinin termal analiz eğrileri sırasıyla Şekil 5.14-5.16'da gösterilmiştir. Şekil 5.14-5.16'da verilen TGA eğrilerinden elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.9 ve Grafik 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.14. Saf epoksi reçinenin TGA eğrisi



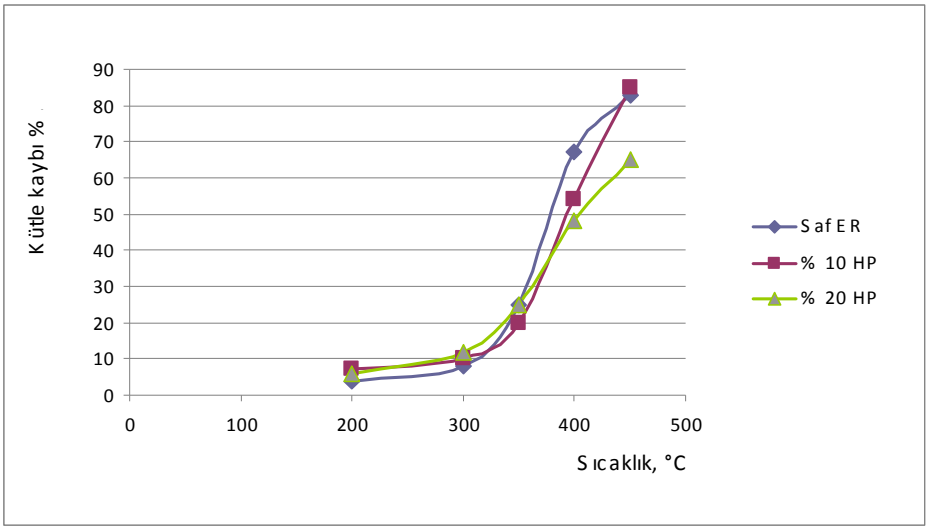
Şekil 5.15. %10 HP içeren kompozitin TGA eğrisi



Şekil 5.16. %20 HP içeren kompozitin TGA eğrisi

Tablo 5.9. HP/ER kompozitlerinin kütle kaybı sonuçları

HP/ER kompoziti	Kütle kaybı, %				
	200°C	300°C	350°C	400°C	450°C
Saf ER	4	8	25	67	83
%10 HP	7	10	20	54	85
%20 HP	6	12.5	25	48	65



Grafik 5.2. HP/ER kompozitlerinin sıcaklıkla kütle kaybı değişimi

Tablo 5.9 ve Grafik 5.2'den görüldüğü gibi, hem saf ER, hem de HP/ER numuneleri iyi termal sonuçlar vermiştir. Saf ER' nin TGA eğrisinde iki parçalanma aşaması görülmektedir. İlk kütle kaybı aşaması 150-280°C aralığında olup, poliaminle çapraz bağlı epoksi reçinenin son propil zincirindeki hidroksilin parçalanması ve olefin oluşumu ile ilgilidir. İkinci kütle kaybı aşaması ise 352°C'da başlamakta ve bisfenol-A grubunun parçalanmasını göstermektedir. Erickson (2007) yaptığı çalışmada, 340°C'ın üzerinde DGEBA epoksi reçinesinin parçalanma ürünleri olarak fenol, 4-izopropilfenol, bisfenol-A'nın oluştuğunu FTIR ve GC analizi ile tesit etmiştir. Neiman ve ark (1962) ise farklı kürleştiricilerle (polietilen poliamin ve maleik anhidrit) çapraz bağlı DGEBA reçinesinin 405°C'da termal bozunmasını inceleyerek epoksi reçinenin %2-5'nin gaz ürünlere dönüştüğünü ve bu ürünler arasında karbon monooksid, karbondioksit, metan ve propilenin daha fazla miktarda bulunduğunu belirlemişlerdir.

HP/ER numunelerinin TGA analizi, HP'in ER'ye eklenmesinin ER' nin termal dayanıklılığını iyileştirdiğini göstermiştir. Kompozit yapısında HP oranı arttıkça, ısıya dayanıklılık artmakta, dolayısıyla da char yüzdesi de artmaktadır. Poliaminle çapraz bağlı saf epoksi reçinenin 600°C'daki char yüzdesi %15'dir. %10 ve %20 HP katkılı kompozitlerde char yüzdesi sırasıyla %17,5 ve %32'dir.Char yüzdesinin artması, yanabilen gazların oluşumunu azaltmakta, piroliz reaksiyonunun ekzotermikliğini azaltmakta ve yanan materyalin termal iletkenliğini inhibe etmektedir (Learmonth ve Searle 1969).

Kompozitlerde 300°C'a kadar kütle kaybı değerlerinin yakın olduğu, 350°C'ın üzerinde ise farklı oldukları gözlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde %20 HP oranında elde edilen kompozitin daha iyi termal analiz sonucunu verdiği kaydedilmiştir. HP kompozitlerinin %50 kütle kaybına karşılık gelen sıcaklıklar ise HP oranının artmasına göre sırasıyla 390°C ve 410°C olmuştur.

Farklı oranlarda HP içeren numuneler için elde edilen termal analiz sonuçları saf ER ile karşılaştırıldığında ise, 350°C sıcaklığa kadar HP/ER numunelerinin termal bozunmaya karşı dayanıklılıklarının saf ER'ye yakın, 400°C'ın üzerinde ise daha iyi olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, yüksek sıcaklıkta kompozitlerdeki HP' nin doymamış bağ içermesi nedeniyle çapraz bağlanabileceğini göstermektedir.

5.3.4. HP ile modifiye edilen ER' nin kaplama özellikleri

HP'le yapılan tüm ER numunelerinin çelik plaka yüzeyine yapışma (adhezyon) özelliğinin çok yüksek (%100) olduğu görüldü. Bu nedenle korozyon testi için en iyi oran olan %20 HP/ER numunesi seçildi. Kaplamalar asit, baz ve tuz çözeltilerinde 15 gün, atmosfer ortamında 3 ay bekletildi. Korozyon testinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.10'da verilmiştir.

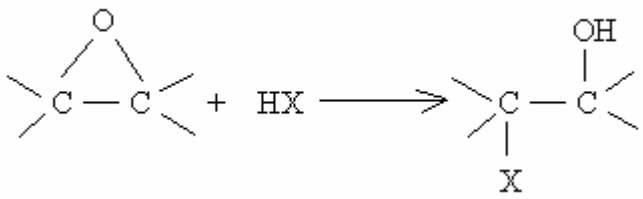
Tablo 5.10. HP-ER numunelerinin kaplama özellikleri

HP %'si	Adhezyon, %	Korozyon test sonuçları			
		%3 NaCl	%10 NaOH	%10 HCl	Atmosfer
20	100	++	++	+	++

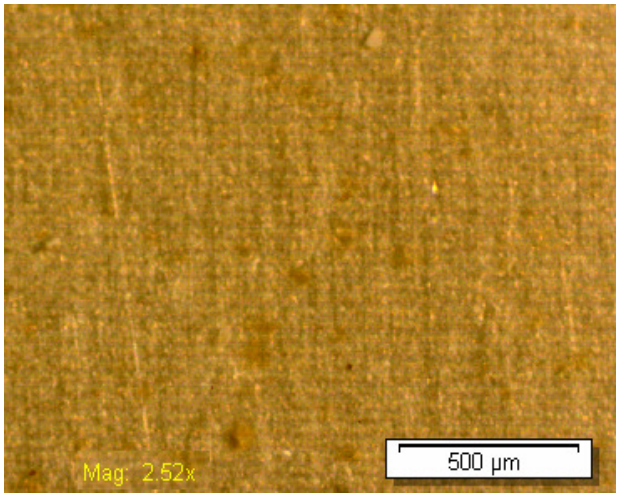
++ : çok iyi , + : iyi; +- : orta , -:kötü

Polimerlerin kimyasal dirençleri reaktif maddenin cinsine ve konsantrasyonuna, polimerik yapıya, sıcaklığa, uygulanan gerilmeye, yüzey pürüzlüğüne ve morfolojisine bağlıdır. Deniz suyu içinde hemen hemen bütün elementler değişik oranlarda bulunur. Bunların çoğunun korozyon üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Deniz suyu içinde bulunan tuzların yaklaşık % 70'ini sodyum klorür oluşturur. İyon olarak da en çok klorür iyonu bulunur. Deniz suyu içinde bulunan iyonların kütlesel olarak yaklaşık yarısı klorür iyonudur.

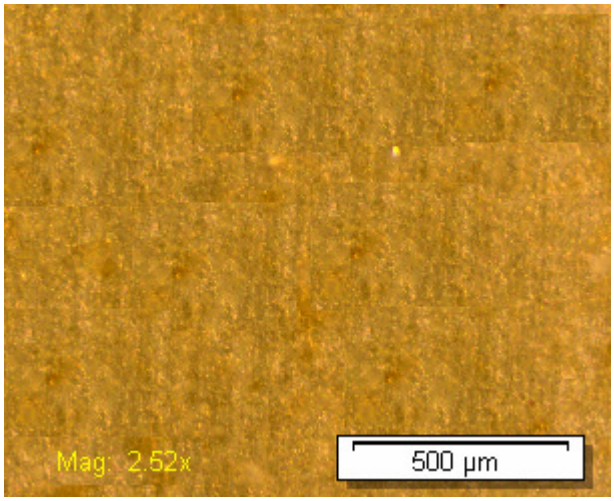
Tablo 5.10'dan görüldüğü gibi HP-ER numunelerinin korozyon direnci tuzlu su, bazik ortam ve atmosfer ortamında çok yüksektir. Fakat korozyon testi sonucu kaplamanın asidin kimyasal etkisine duyarlı olduğu belirlendi. Asidik ortamda kaplamada kabarma ve yüzeyden kopma halleri görülmedi, fakat yüzeyde hafif matlaşma gözlemlendi. Bu durum asidik ortamda kaplamadaki HP'in epoksit grubunun parçalanması ile açıklanabilir:



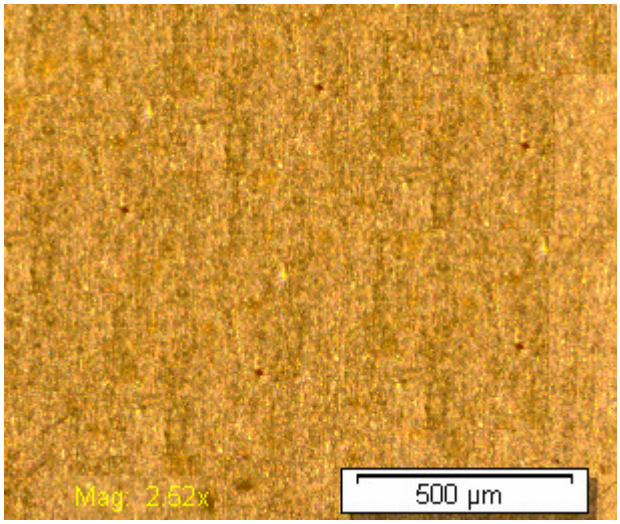
Kaplamaların mikroskopla incelenen atmosferdeki, %10'luk HCl, %10'luk NaOH ve %3'lük NaCl çözeltilerindeki görüntüleri Şekil 5.17-5.20'de verilmiştir.



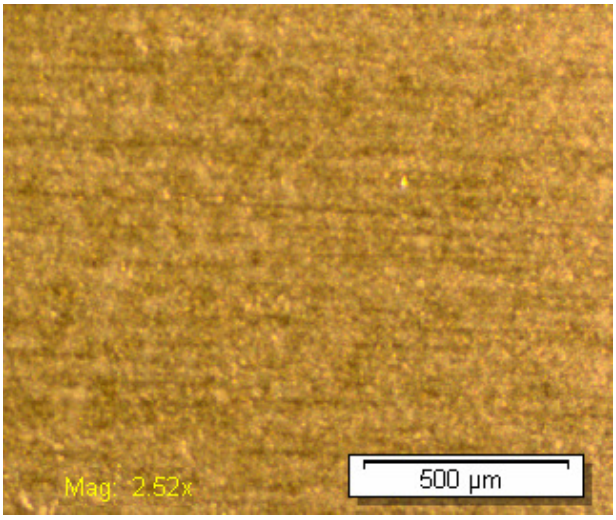
Şekil 5.17. Kaplamanın atmosfer ortamındaki görüntüsü



Şekil 5.18. Kaplamanın asidik ortamdaki görüntüsü



Şekil 5.19. Kaplamanın bazik ortamdaki görüntüsü



Şekil 5.20. Kaplamanın tuzlu su ortamındaki görüntüsü

5.3.5. HP-ER Numunelerinin Ultra ses Geçirgenlikleri

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

Boyuna ultra ses dalgada, dalga hareketi ile parçacık hareketi birbirine paraleldir. Madde içindeki enerjiyi ileten parçacıkların hareketi ultra ses dalgalarının yayılma doğrultusuna dik olan dalgalara enine ultra ses dalgaları adı verilir. Boyuna

dalgalar katı, sıvı ve gaz ortamlarda yayılırken, enine dalgalar yalnız katı ortamlarda yayılırlar. Ultra ses dalgalarının katı içerisinde yayılmaları kullanılarak o katının sahip olduğu elastisite sabitleri tespit edilebilir. Bunun için, enine ve boyuna dalgaların yayılma hızları ölçülmektedir.

Ultra ses metodu ile numune zarar görmemektedir ve çok kalın malzemeler muayene edilebilmektedir. Ultrasonik sistem ile numune içyapısının belirlenmesi, kusurların tespiti, kalite arttırılması önemli olmaktadır ve diğer kullanılan sistemlere göre maliyeti daha düşük ve ucuzdur.

Poisson oranı, Young modülü, enine modül ve boyuna modül gibi esneklik katsayıları yüksek olduğunda bu maddelerde atomlar arası bağların daha kuvvetli olduklarını gösterir. Yani maddelerin esneklik katsayı değerleri yüksek ise bu maddeler gerilim ve basınca daha fazla dayanır. Bunlar sağlam maddelerdirler. Bu katsayıların ultra ses ile ölçülmesi için enine ve boyuna ses dalgası hızları ve maddenin yoğunluklarının bilinmesi yeterlidir.

HP/ER numunelerinin yoğunluk ve ultra ses geçirgenlik ölçümleri yapılmış, elde edilen sonuçlar Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.11. HP/ER Numunelerinin Ultra ses Geçirgenlikleri

Numune No	Yoğunluk (g/cm^3)	Boyuna Ses Dalgası Hızı (m/s)	Enine Ses Dalgası Hızı(m/s)	Boyuna Modül (GPa)	Kayma Modülü (GPa)	Bulk Modülü (GPa)	Poisson Oranı	Young Modülü (GPa)
0	1,1184	2347	900	6,1606	0,9059	4,9527	0,4138	2,5615
1	1,0925	2232	852	5,4401	0,7926	4,3833	0,4147	2,2425
2	1,1061	2275	839	5,7242	0,7785	4,6862	0,4212	2,2128
3	1,0890	2210	829	5,3187	0,7484	4,3208	0,4181	2,1226
4	1,1073	2278	824	5,7445	0,7516	4,7423	0,4247	2,1416

*0 – saf ER ile elde edilen numune

Tüm numunelerin yoğunluğu saf ER ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmektedir. En yüksek değerin %25 HP oranında elde edilmesi, reçinedeki polimer zincirlerinin HP oranının daha yüksek olmasından dolayı daha fazla dallanmış olduğunu göstermektedir. Poisson oranı değerinin küçülmesi malzemenin kalite ve dayanımının arttığını gösterir. Kompozitler içerisinde en düşük Poisson oranı değerinin 2 No'lu numunede (%15 HP oranı) olduğu görülmektedir. Bu sonucu sertlik testinden elde edilen sonuç da desteklemektedir. Saf ER ile karşılaştırıldığında, HP katılması saf ER' nin mukavemetini azaltmış durumdadır.

Ses yalıtımı açısından ise %20 HP oranında elde edilen reçinenin daha iyi olduğu görülmektedir. Çünkü bu numunede hem enine, hem de boyuna ses hızı hem saf ER' den, hem de diğer mol oranlarında elde edilen reçinelerden daha küçük değere sahiptir. Düzenli bir şekilde sıkıştırılan bir cismin buna karşı koyma özelliğini ifade eden Bulk modülü değerlerine ilişkin veriler incelendiğinde de, tüm kompozitlerde bu değer saf ER'ye göre düşük olmuştur.

6. SONUÇLAR

Çalışmada ZADE Yemeklik Bitkisel Yağ Rafinasyon ve Soğuk Pres Tesisleri'nden (Konya) temin edilen fatty asit atığı değerlendirilerek glisit esteri ve yan grupta ester ve epoksit grupları bulunan doymamış homopolimeri sentezlenmiştir.

FA, KFA, KFAGE ve HP'in yapısı FTIR spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır. FTIR spektrumlarında fatty asit $-(CH_2)_4-$ birimi 723-724 cm^{-1}, cis C=C 1661 cm^{-1}, asidin karbonil grubu (C=O) 1700 cm^{-1}'de şiddetli bant olarak, asidin hidroksil grubu (OH) ise 2500-3000 cm^{-1} civarında geniş bant olarak görülmektedir. KFA FTIR spektrumunda 1592 cm^{-1}'de oluşan bant çift bağın konjuge durumunda olduğunu göstermektedir. KFAGE FTIR spektrumunda 2500-3000 cm^{-1} civarındaki geniş bandın kaybolması, 1246 cm^{-1}' de epoksit grubu, 1740 cm^{-1}' de ise ester grubu (C=O) bandının oluşumu, KFA'in karboksil grubunun reaksiyona girdiğini göstermektedir. HP' in FTIR spektrumunda ise çift bağ 1646 cm^{-1}, epoksit grubu 1253 cm^{-1}, ester grubu (C=O) ise 1746 cm^{-1}' de görülmektedir.

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

Çift bağ tayini FA, KFA, KFAGE ve HP'e uygulanmıştır. KFAGE'inde iyot sayısının çok az değişmesi, bileşiğin yapısında çift bağın aynı kaldığını göstermektedir. HP numunesinde ise çift bağ sayısında bir azalma görülmektedir ki, bu da homopolimerizasyon reaksiyonunun çift bağ hesabına yürüdüğünü göstermektedir.

Ester ve epoksit sayısı tayini KFAGE ve HP'e uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar göre HP numunesinin ester sayısında önemli bir değişiklik olmamıştır. HP

numunesinde epoksit grubunun bulunması, homopolimerleşme reaksiyonunun KFAGE'nin çift bağından yürüdüğünü göstermektedir.

Doymamış homopolimerin, termoset polimere dönüştürülmek amacıyla stiren ve diaminle çapraz bağlanması denenmiştir. Stirene çapraz bağlanma benzoil peroksit başlatıcılığında yapılarak sert polimer, daiminle çapraz bağlanmada ise yumuşak polimer elde edilmiştir ve bu nedenle sadece stirenle çapraz bağlı homopolimerlerin termal özellikleri incelenmiştir. Çapraz bağlı HP'lerin yapısında stiren oranı arttıkça, ısıya dayanıklılığının arttığı tespit edilmiştir. %25 stiren oranında çapraz bağlanmış HP'in en iyi termal analiz sonucunu verdiği kaydedilmiştir.

HP, ticari epoksi reçinede modifikatör olarak kullanılmış, numunelerin çekme testleri yapılmış ve sertlikleri tayin edilmiştir. Sentezlenen HP, epoksi reçinede modifikatör olarak kullanıldığında, tüm numunelerde saf ER' ye göre sertlik artmıştır. En iyi sonuç ise %15 HP oranında gözlemlenmiştir. Çekme testi sonuçlarına göre saf ER daha düşük kopma mukavemetine ve uzamaya sahip olduğu halde, kopolimerlerle modifiye ER' nin daha yüksek kopma mukavemeti ve uzamaya sahip olmuşlardır. Çekme testinde en iyi sonuçlar HP'in %20 oranında modifikatör olarak kullanıldığı numunelerle elde edilmiştir.

HP/ER kompozitlerinin termal özelliği TGA analizi yapılarak incelenmiş ve sonuçlar HP'in ER'ye eklenmesinin ER' nin termal dayanıklılığını iyileştirdiğini göstermiştir. Kompozit yapısında HP oranı arttıkça, ısıya dayanıklılığı, dolayısıyla da char yüzdesi de artmıştır. Kompozitlerde 300°C'a kadar kütle kaybı değerlerinin yakın olduğu, 350°C'ın üzerinde ise farklı oldukları gözlenmiştir. Bu değerler incelendiğinde %20 HP oranında elde edilen kompozitin daha iyi termal analiz sonucunu verdiği kaydedilmiştir.

HP ile modifiye ER' nin kaplama özellikleri de incelenmiş, tüm numunelerin çelik plaka yüzeyine yapışma (adhezyon) özelliğinin çok yüksek (%100) olduğu görülmüştür. HP-ER numunelerinin korozyon direncinin tuzlu su, bazik ortam ve atmosfer ortamında çok yüksek, fakat asidin kimyasal etkisine bir kadar duyarlı olduğu belirlendi ki, bu da kendini yüzeyde çok hafif matlaşma şeklinde göstermiştir.

HP/ER kompozitlerinin ultrasonik hız ölçümleri de yapılmıştır. Tüm numunelerin yoğunluğu saf ER ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu

görülmüştür. En yüksek değerin %25 HP oranında elde edilmesi, reçinedeki polimer zincirlerinin HP oranının daha yüksek olmasından dolayı daha fazla dallanmış olduğunu göstermektedir. Ses yalıtımı açısından ise %20 HP oranında elde edilen reçinenin daha iyi olduğu görülmüştür. Çünkü bu numunede hem enine, hem de boyuna ses hızı hem saf ER' den, hem de diğer mol oranlarında elde edilen reçinelerden daha küçük değere sahip olmuştur.

Sonuç olarak, ER ile yapılan kompozitlerde en iyi HP oranı %20 olarak görülmüştür. Bu oranda yapılan kompozitin saf ER'ye göre termal dayanıklılığı, çekmede % uzaması ve mukavemeti daha yüksek olmuş, ses yalıtımı açısından ise daha iyi sonuçlar vermiştir ki, bu da fatty asit gibi sanayi atığının, ER' nin kullanıldığı alanları daha da genişletmeye olanak sağlayacaktır.

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.

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.

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.

Erickson, K.L., 2007. Thermal Decomposition Mechanisms Common to Polyurethane, Epoxy, Poly(diallyl phthalate), Polycarbonate and Poly(phenylene sulfide), J Therm Anal Calorim, 89, 2, 427-440.

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.

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.

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.

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.

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.

Learmonth, G.S., Searle, D.P., 1969. Thermal Degradation of Phenolic Resins, J Appl Polym Sci, 13, 437.

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.

Neiman, M.B., Kovarskaya, B.M., Golubenkova, L.I., Strizhkova, A.S., Levantovskaya, I.I., Akutin, M.S., 1962. The Thermal Degradation of Some Epoxy Resins, J Polym Sci, 56, 383-389.

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.

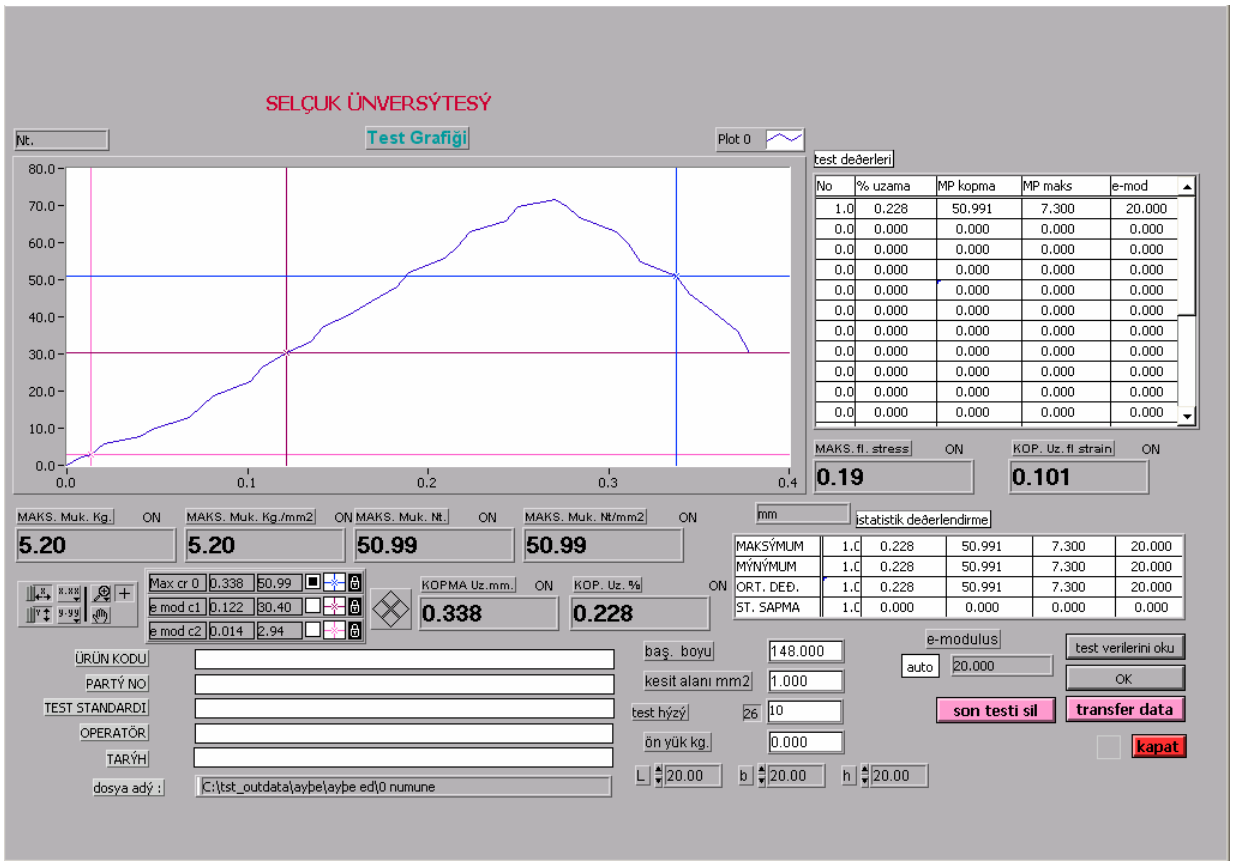
Warwel, S., Wiege, B., Fehling, E., Kunz, M., 2000. Ring-opening Polymerization of Oleochemical Epoxides Catalyzed by Aluminoxane/acetyl Acetone, European Polym J, 36, 12, 2655-2663.

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.

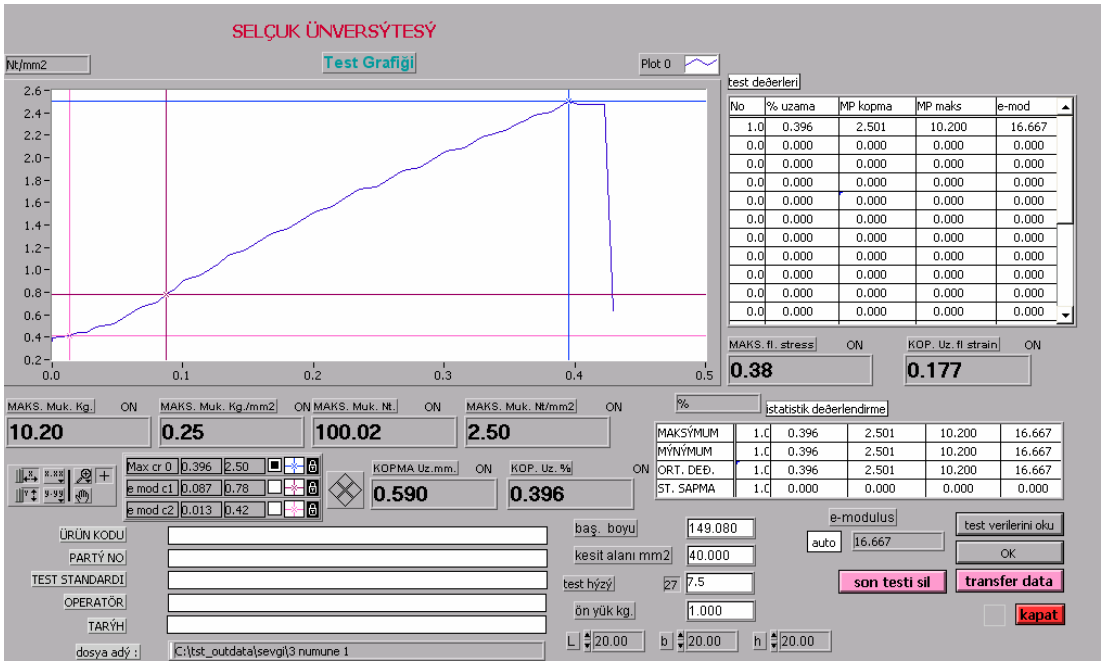
Zhang, L., Ding, H., 1997. Study on the Properties, Morphology, and Applications of Castor Oil Polyurethane–Poly(methyl methacrylate) IPNs, J Appl Polym Sci, 64, 7, 1393-1401.

8. EKLER

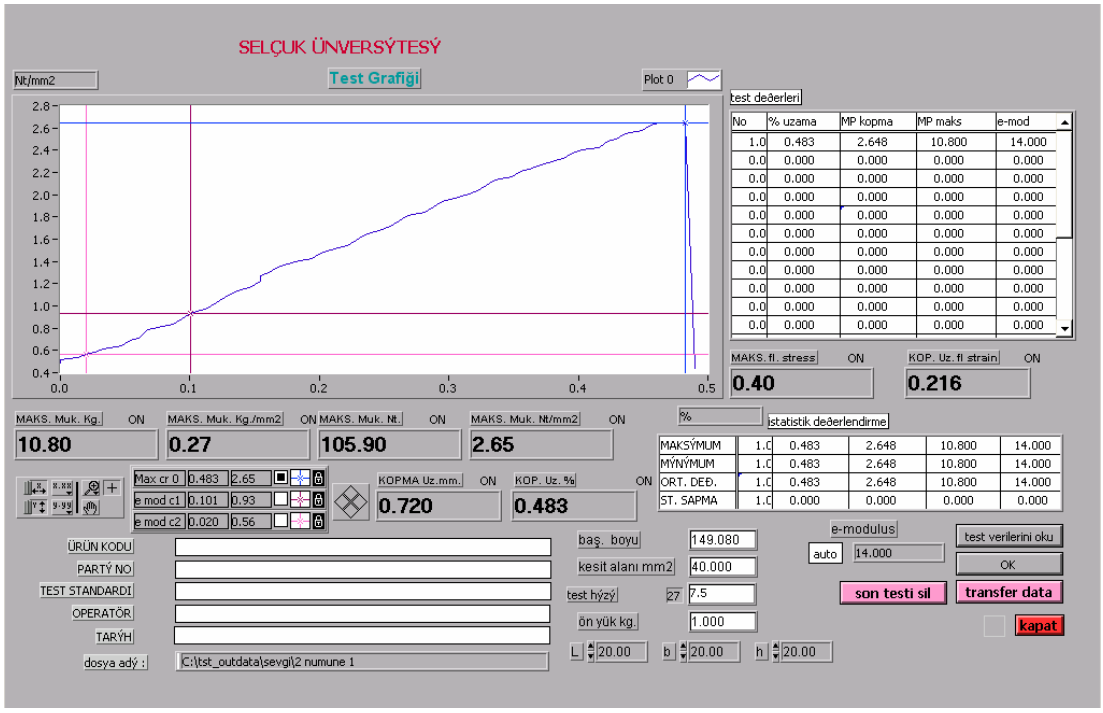
EK 1. Saf Epoksi Reçine' nin (ER) Çekme Test Grafiği



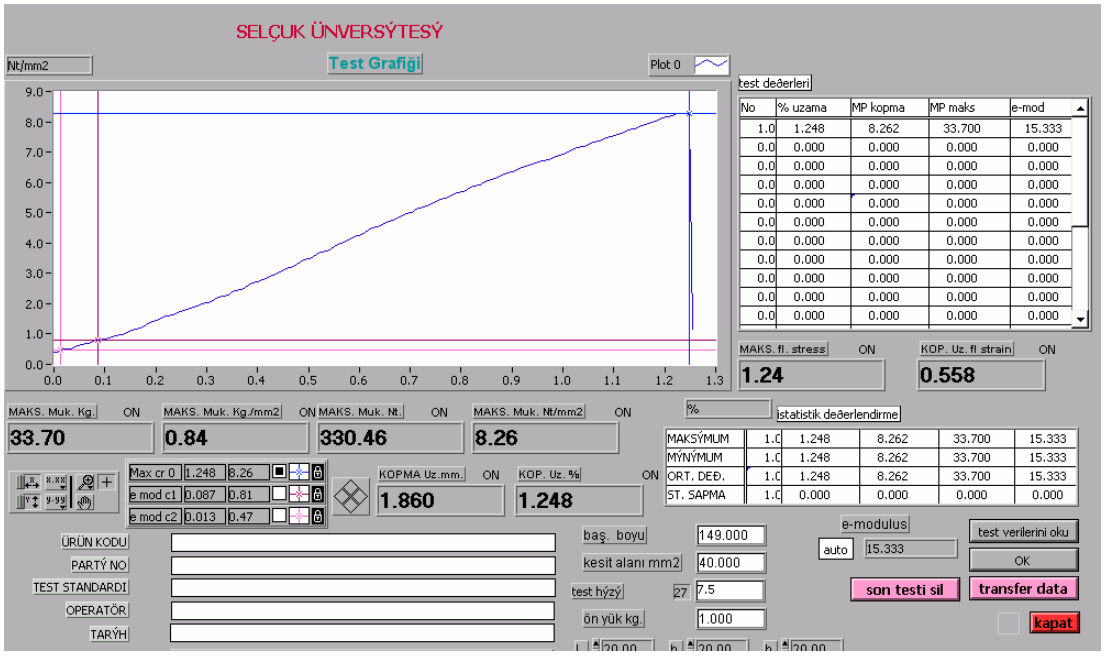
EK 2. 1 No'lu HP – ER Numunesinin Çekme Test Grafiği



EK 3. 2 No'lu HP – ER Numunesinin Çekme Test Grafiği



EK 4. 3 No'lu HP – ER Numunesinin Çekme Test Grafiği



EK 5. 4 No'lu HP – ER Numunelerinin Çekme Test Grafiği

