İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONTROLLÜ/YAŞAYAN SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE STİRENLENMİŞ YAĞ ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

Neslihan ALEMDAR

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

MART 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONTROLLÜ/YAŞAYAN SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE STİRENLENMİŞ YAĞ ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ
Neslihan ALEMDAR
(506032005)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 Eylül 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Mart 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yusuf YAĞCI (İTÜ)
Prof. Dr. Nuran DEVECİ (İTÜ)
Prof. Dr. M. Ali GÜRKAYNAK (İÜ)
Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)

MART 2009

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren ve her türlü olanağı sunan sayın hocalarım Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES, Prof. Dr. Yusuf YAĞCI ve Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a en derin saygı ve teşekkürümü ifade etmek isterim. Tez izleme komitesinde yer alan sayın hocam Prof. Dr. Nuran DEVECİ'ye de ayrıca teşekkür ederim.

Doktora eğitimim için İTÜ'ye geçişim esnasında, bana vermiş olduğu desteği ve yardımlarını hiçbir zaman unutmayacağım sayın hocam Prof. Dr. Hasan SAYGIN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, çalışmalarımıza maddi olarak katkı sağlayan TÜBİTAK'a ve İ.T.Ü BAP birimine teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen, arkadaşlarım Işık YAVUZ, Ercan ÖZDEMİR, M. Atilla TAŞDELEN, Yasemin YÜKSEL DURMAZ, Eda GÜNGÖR, Osman EKSİK, Çiğdem TAŞDELEN ve Esra ENGİN'e teşekkür etmek isterim.

Bu zorlu süreçte, destekleriyle varlıklarını hissettiren ve bana cesaret veren aileme özellikle de annem Meliha ALEMDAR ve kardeşim Serkan ALEMDAR'a bir kez daha çok teşekkür ederim.

Ve son olarak tezimi, bugünümü görmeyi en çok isteyen, hayatımın huzuru sevgili babam İ. Nesuhi ALEMDAR'ın anısına ithaf ettiğimi söylemek isterim.

Mart 2009

Neslihan Alemdar
Kimya Yük. Müh.

İÇİNDEKİLER

..... **Sayfa**

ÖNSÖZ……..iii
İÇİNDEKİLER……..... v
KISALTMALAR……. vii
ÇİZELGE LİSTESİ…… ix
ŞEKİL LİSTESİ…….. xi
ÖZET…… xv
SUMMARY…….xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ…….....**. 1**
2. TEORİK KISIM…….. **. 3**
2.1 Yağlar……... 3
2.1.1 Yağların yapısı……..... 4
2.1.2 Doğal yağların trigliserid kompozisyonu……..... 6
2.1.3 Yağ çeşitleri…….. 7
2.1.3.1 Keten yağı…….. 7
2.1.3.2 Ayçiçeği yağı……. 7
2.1.4 Yağların sınıflandırılması……. 7
2.1.5 Kuruma prosesi…… 8
2.1.5.1 Konjuge olmayan sistemlerin kuruması…….. 9
2.1.5.2 Konjuge sistemlerin kuruması…… 13
2.1.6 Modifiye kuruyan yağlar……...14
2.2 Sentetik Reçineler…… 14
2.2.1 Katılma polimerizasyonu……..15
2.2.2 Kondenzasyon polimerizasyonu……... 15
2.2.3 Alkidler……. 16
2.2.3.1 Standart alkid reçineleri…….. 16
2.2.3.2 Alkid reçinelerinin üretim yöntemi……18
2.2.3.3 Modifiye alkid reçineleri……19
2.3 Kaplama Teknolojisinin Gözden Geçirilişi……..22
2.4 Boya Kaplama Endüstrisi ile Yağların İlişkisi……22
2.5 Yaşayan Polimerizasyon……..23
2.5.1 Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu……24
2.5.2 Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonun sınıflandırılması……26
2.5.2.1 Nitroksid ortamlı polimerizasyon (NMRP)…… 28
2.5.2.2 Tersinir katılma – bölüşme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) 30
2.5.2.3 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)……33
2.5.3 NMRP, RAFT ve ATRP tekniklerinin karşılaştırılması……..35
3. DENEYSEL KISIM……. **39**
3.1 Kullanılan Kimyasallar…….. 39
3.2 Karakterizasyon…… 39

3.3 4,4' – Azobis(siyanopentanoil klorür) (ACPC)'nin Eldesi……40
3.4 Kısmi Gliseridlerin Elde Edilmesi…… 40
3.5 Kısmi Gliseridlerin Asit ve Hidroksil Değerlerinin Tayini…….....41
3.6 Monogliserid ve Digliserid Karışımlarının Tayini……42
3.7 Yağ Bazlı Makrobaşlatıcının Sentezi……43
3.8 NMRP Tekniği ile Tempo Varlığında Yağ Bazlı Makrobaşlatıcının Stirenlenmesi……43
3.9 NMRP Tekniği ile Elde Edilen Ürünün Zincir Büyütme Reaksiyonu…….....44
3.10 TEMPO Yokluğunda Yağ Bazlı Makrobaşlatıcının Stirenlenmesi…….. 44
3.11 Yağ Bazlı Makromonomerin Sentezi……44
3.12 Yağ Bazlı Makromonomer ile Stirenlenmiş Yağın Polimerizasyonu…….....45
3.13 Fenasil Morfolin Ditiokarbamatın Sentezi (PMDC)……..45
3.14 Yağ Bazlı Makrobaşlatıcının RAFT Polimerizasyonu ile Stirenlenmesi…….. 45
3.15 RAFT Tekniği ile Elde Edilen Ürünün Zincir Büyütme Reaksiyonu……46
3.16 RAFT Ajanı Varlığında Elde Edilen Ürünün Makrobaşlatıcı ile Reaksiyonu……..…….....46
3.17 Klasik Yöntem ile Yağların Stirenlenmesi…… 46
3.18 Hava Üflenmiş Keten Yağının Eldesi…… 47
3.19 Peroksit Değerinin Tayini…….. 47
3.20 Hava Üflenmiş Keten Yağının TEMPO Varlığında Stirenlenmesi……... 47
3.21 Hava Üflenmiş Keten Yağından Elde Edilen Polimerin Zincir Büyütme Reaksiyonu……..…….....48
3.22 Hava Üflenmiş Keten Yağından Elde Edilen Polimere Monomersiz Isıl İşlemin Uygulanması…….……..... 48
3.23 Hava Üflenmiş Keten Yağının RAFT Ajanı Varlığında Stirenlenmesi……48
3.24 Elde Edilen Ürünlerin Film Özelliklerinin İncelenmesi…… 49
4. SONUÇLAR ve YORUMLAR…… 51
4.1 NMRP Tekniği ile Yağların Stirenlenmesi……51
4.2 RAFT Polimerizasyon Tekniği ile Yağların Stirenlenmesi…… 67
4.3 Hava Üflenmiş Keten Yağının NMRP Tekniği ile Stirenlenmesi…….. 78
4.4 Hava Üflenmiş Keten Yağının RAFT Polimerizasyon Tekniği ile Stirenlenmesi……..……86
5. VARGILAR……..……91
KAYNAKLAR…….. 95
ÖZGEÇMİŞ…….105

KISALTMALAR

CLRP	**:**	Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyon (Controlled/Living Radical Polymerization)
NMP	**:**	Nitroksid Ortamlı Polimerizasyon (Nitroxide Mediated Polymerization)
ATRP	**:**	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization)
RAFT	**:**	Tersinir Katılma- Bölüşme Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer Polymerization)
IPN	**:**	Polimer Ağı (Interpenetrating Polymer Network)
TEMPO	**:**	2,2,6,6 - Tetramethylpiperidinyl-1-oxy
ACPA	**:**	4,4'–Azobis(siyanopentanoik asit)
ACPC	**:**	4,4'–Azobis(siyanopentanoil klorür)
PMDC	**:**	Fenasil Morfolin Ditiokarbamat (Phenacyl Morpholine Dithiocarbamate)
TDI	**:**	Toluen Diizosiyanat
2-HEMA	**:**	2-Hydroksi Metaakrilat
AIBN	**:**	2,2'-Azoizobutronitril
BPO	**:**	Benzoil Peroksit
GPC	**:**	Jel Geçirgenlik Kromotografisi (Gel Permeation Chromatography)
FT-IR	**:**	Fourier Transform Infrared
NMR	**:**	Nükleer Mağnetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
KG	**:**	Kısmi Gliserid
AY	**:**	Ayçiçeği Yağı
KY	**:**	Keten Yağı
SY	**:**	Stirenlenmiş Yağ
HY	**:**	Hava Üflenmiş Yağ

ÇİZELGE LİSTESİ

		Sayfa
Çizelge 2.1 :	Bazı yağ asitlerinin bileşimleri …….....	6
Çizelge 2.2 :	Modifiye alkid reçineler……..	21
Çizelge 2.3 :	NMRP, RAFT ve ATRP sistemlerinin karşılaştırılması….....	36
Çizelge 4.1 :	Ayçiçeği ve keten yağından elde edilen kısmi gliseridlerin asit, hidroksil değerleri, kısmi gliserid bileşimleri……..	52
Çizelge 4.2 :	TEMPO yokluğunda ve değişen TEMPO miktarlarında elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri (ayçiçeği yağı, sıcaklık:130 ºC, 72 sa)…….	56
Çizelge 4.3 :	TEMPO yokluğunda ve değişen TEMPO miktarlarında elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri (keten yağı, sıcaklık: 130 ºC, 72 sa)…….....	57
Çizelge 4.4 :	TEMPO'nun ekivalent miktarı varlığında, farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen stirenlenmiş yağların dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değişimi (makrobaşlatıcı/TEMPO mol oranı:1/2, sıcaklık: 130 ºC)…….. ……	58
Çizelge 4.5 :	Kontrollü ve klasik şartlar altında hazırlanan stirenlenmiş yağ örneklerinin film özellikleri…….	64
Çizelge 4.6 :	SY-TEMPO2 ile yağ bazlı makromonomerin 130 ^{o}C 'deki reaksiyonu ile elde edilen ürünün film özellikleri…….....	67
Çizelge 4.7 :	RAFT ajanı yokluğunda ve değişen RAFT ajanı miktarlarında elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri (çözücü:dioksan, sıcaklık:90 ºC, süre:24 saat)……	71
Çizelge 4.8 :	Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen stirenlenmiş yağların dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değişimleri (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, 90 ºC, çözücü : dioksan)…….	72
Çizelge 4.9 :	Farklı reaksiyon süreleri için elde edilen stirenlenmiş yağların dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değişimleri (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, 90 ºC, çözücü : ksilen)……...	73
Çizelge 4.10 :	Kontrollü ve klasik şartlar altında hazırlanan stirenlenmiş yağ örneklerinin film özellikleri……..	77
Çizelge 4.11 :	SY-RAFT2'nin yağ bazlı makrobaşlatıcı ile reaksiyonuyla elde edilen ürünün film özellikleri…….....	78

Çizelge 4.12 : TEMPO varlığında farklı peroksid değerlerine sahip hava üflenmiş keten yağından elde edilen polimer ürünlerinin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri (süre:72 saat)……... 82
Çizelge 4.13 : TEMPO miktarının molekül ağırlığı ve polidispersite üzerine etkisi (sıcaklık:130 °C, süre:72 sa)……. 83
Çizelge 4.14 : Tekrar ısıtma ve zincir genişletme reaksiyonlarıyla elde edilen örneklerin molekül ağırlığı ve polidispersite değerlerinin değişimleri (sıcaklık:130 °C)…….. 84
Çizelge 4.15 : Kontrollü ve klasik stirenleme şartlarında hazırlanan stirenlenmiş yağların film özellikleri…….. 85
Çizelge 4.16 : PMDC miktarının molekül ağırlığı ve polidispersite üzerine etkisi (sıcaklık:90 °C, süre:24 saat)…… 88
Çizelge 4.17 : PMDC varlığında (serbest radikallere ekivalent miktarda) farklı reaksiyon süreleri için elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri…….. 88
Çizelge 4.18 : PMDC varlığında ve yokluğunda elde edilen stirenlenmiş keten yağ örneklerinin film özellikleri……... 90

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Trigliseridlerin yapısı……. 4
Şekil 2.2 : Gliserol, -mono, -di, -tri gliserdlerin yapısal gösterimi..... 5
Şekil 2.3 : Hidroperoksit oluşumu……... 12
Şekil 2.4 : Konjuge çift bağlı alkidler için oksidatif kuruma prosesi……..… 13
Şekil 2.5 : Çift bağların kırılmasıyla uzun zincirli polimerlerin eldesi…..... 15
Şekil 2.6 : Basit ester oluşumu..... 15
Şekil 2.7 : Yarı ester oluşumu……..... 16
Şekil 2.8 : Siklik esteri……. 16
Şekil 2.9 : Monogliseridlerin oluşumu……..……..... 18
Şekil 2.10 : Kontrollü polimerizasyonun sınıflandırılmasında esas alınan 4 farklı mekanizma…… 27
Şekil 2.11 : NMRP ‘ nin anahtarı……..... 29
Şekil 2.12 : TEMPO varlığında polimerizasyonun adımları……. 30
Şekil 2.13 : RAFT ajanının yapısı…….. ……..……..... 31
Şekil 2.14 : Basitleştirilmiş RAFT mekanizması……..... 31
Şekil 2.15 : RAFT mekanizmasının tüm adımları ……..... 32
Şekil 2.16 : ATRP dengesi ……... 34
Şekil 2.17 : ATRP mekanizması……...…… 34
Şekil 4.1 : ACPA ve ACPC’nin FT-IR spektrumları……..... 52
Şekil 4.2 : Yağ bazlı makrobaşlatıcının sentez adımları……. 53
Şekil 4.3 : TEMPO varlığında stirenlenmiş yağ eldesi……... 53
Şekil 4.4 : Ayçiçeği yağı bazlı makrobaşlatıcının TEMPO varlığında stirenlenmesi ile elde edilen ürün (SY-TEMPO2) (a) ayçiçeği yağı ile elde edilen makrobaşlatıcı (b) nin FT-IR spektrumu……..……. 54
Şekil 4.5 : Keten yağı bazlı makrobaşlatıcının TEMPO varlığında stirenlenmesi ile elde edilen ürün (SY-TEMPO2) (a) keten yağı ile elde edilen makrobaşlatıcı (b) FT-IR spektrumu.……. 54
Şekil 4.6 : Ayçiçeği yağı ile elde edilen NMRP ürünü ve makrobaşlatıcıya ait ^{1}H-NMR spektrumları……... 55
Şekil 4.7 : Keten yağı ile elde edilen NMRP ürünü ve makrobaşlatıcıya ait ^{1}H-NMR spektrumları…… 56
Şekil 4.8 : Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen SY-TEMPO2 örneklerinin GPC eğrileri……... 58
Şekil 4.9 : TEMPO’nun ekivalent miktarı varlığında yağ bazlı makrobaşlatıcı ve stirenin kontrollü polimerizasyonun da (NMRP) molekül ağırlığı ve polidispersitenin dönüşümle ilişkisi (sıcaklık: 130 ºC)…… 59
Şekil 4.10 : SY-TEMPO2 eldesinde zamana karşı ln($[M]_0$/[M]) grafiği…..... 60
Şekil 4.11 : SY-TEMPO2 eldesinde dönüşümün zamana göre değişimi…….. 60

Şekil 4.12 : Ayçiçeği yağ bazlı orjinal polimer (a) ve zincir genişletme reaksiyonu ile elde edilen polimer (b)e ait GPC eğrileri…… 61
Şekil 4.13 : Keten yağı bazlı orjinal polimer (a) ve zincir genişletme reaksiyonu ile elde edilen polimer (b)e ait GPC eğrileri…… 62
Şekil 4.14 : Klasik yöntem ile elde edilen stirenlenmiş yağın GPC eğrisi…..... 63
Şekil 4.15 : SY-TEMPO2 örneğinden elde edilen filmin (a) ve klasik örneğin filminin (b) metanol ekstrakt fazına ait FT-IR spektrumları……. 63
Şekil 4.16 : Yağ bazlı makromonomerin sentezi……... 65
Şekil 4.17 : Yağ bazlı makromonomer ile stirenlenmiş yağın reaksiyonu…..... 65
Şekil 4.18 : SY-TEMPO2 örneğinin yağ bazlı makrobaşlatıcı ile reaksiyonu ile elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)……. 66
Şekil 4.19 : Fenasil morfolin ditiokarbamat (PMDC)'ın sentez adımları……. 67
Şekil 4.20 : Fenasil morfolin ditiokarbamat 'ın ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$) 68
Şekil 4.21 : Fenasil morfolin ditiokarbamat 'ın ^{13}C-NMR spektrumu…… 69
Şekil 4.22 : PMDC varlığında yağ bazlı makrobaşlatıcının stirenlenmesi…… 69
Şekil 4.23 : Yağ bazlı makrobaşlatıcı (a) ve PMDC varlığında RAFT tekniği ile stirenlenmiş yağ örneği (b)nin FT-IR spektrumları……..... 70
Şekil 4.24 : Yağ bazlı makrobaşlatıcı ve PMDC varlığında RAFT tekniği ile stirenlenmiş yağ örneğinin ^{1}H-NMR spektrumları…… 70
Şekil 4.25 : Çözücü olarak dioksan kullanılarak PMDC varlığında yapılan stiren-yağ kopolimerizasyonunda molekül ağırlığı ve polidispersitenin dönüşümle ilişkisi (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC)……... 72
Şekil 4.26 : Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen SY-RAFT2 örneklerinin GPC eğrileri (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC, çözücü: dioksan)…….…… 73
Şekil 4.27 : Çözücü olarak ksilenin kullanıldığı, RAFT ajanı PMDC varlığında yapılan stiren-yağ kopolimerizasyonunda molekül ağırlığı ve polidispersitenin dönüşümle ilişkisi (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC)…….. 74
Şekil 4.28 : Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen SY-RAFT2 örneklerinin GPC eğrileri(makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC, çözücü: ksilen)…….. 75
Şekil 4.29 : RAFT polimerizasyonu ile dioksanda yağ bazlı makrobaşlatıcının stirenlenmesinde zamana karşı $\ln([M]_0/[M])$ grafiği (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC)… 75
Şekil 4.30 : RAFT polimerizasyonu ile ksilende yağ bazlı makrobaşlatıcının stirenlenmesinde zamana karşı $\ln([M]_0/[M])$ grafiği (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC)……. 76
Şekil 4.31 : RAFT polimerizasyon tekniği ile farklı çözücü ortamlarında makrobaşlatıcı ve stirenin kopolimerizasyonuyla elde edilen ürünlerin dönüşüm- zaman ilişkisi……..... 76
Şekil 4.32 : Yağın yapısında hidroperoksid oluşumu (a) TEMPO varlığında hava üflenmiş keten yağının stirenlenmesi (b)…….. 79
Şekil 4.33 : Hava üflenmiş keten yağı (a) ve oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda TEMPO varlığında 130 °C de elde edilen stirenlenmiş yağ örneği (b)nin FT-IR spektrumu…..... 80

Şekil 4.34 : Oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda TEMPO varlığında 130 °C de elde edilen stirenlenmiş yağ örneğinin ^{1}H-NMR Spektrumu……..... 81
Şekil 4.35 : Keten yağı (a) hava üflenmiş keten yağı (b) serbest radikallere ekivalent miktarda TEMPO varlığında 130 °C de elde edilen stirenlenmiş yağ örneği (c)nin GPC eğrileri……. 82
Şekil 4.36 : TEMPO sonlu polimerlerin birleşme ve ayrılma reaksiyonları.… 84
Şekil 4.37 : PMDC varlığında hava üflenmiş keten yağının stirenlenmesi….. 86
Şekil 4.38 : Hava üflenmiş keten yağı (a) ve serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC varlığında RAFT polimerizasyonu ile elde edilen ürün (b)ün FT-IR spektrumları 87
Şekil 4.39 : Hava üflenmiş keten yağının 24 saat (a) ve 72 saat (b) reaksiyon sürelerinde serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC varlığında stirenlenmesiyle elde edilen ürünlere ait GPC eğrileri ……... 89

KONTROLLÜ / YAŞAYAN SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE STİRENLENMİŞ YAĞ ÜRETİMİ

ÖZET

Son zamanlarda, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri (CLRP) olarak gösterilen, nitroksid ortamlı radikal polimerizasyon (NMRP), tersinir katılma – bölüşme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) ve atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), önceden tahmin edilebilir molekül ağırlıklı ve dar polidispersiteli karmaşık makromoleküler yapıların üretiminde çok yönlü olarak kullanıldıklarından son yıllarda oldukça fazla ilgi çekmektedir. Ayrıca CLRP teknikleri, monomerlerin ve çözücülerin çok fazla saflaştırılmasını gerektirmediğinden ve çok çeşitli fonksiyonel grupları tölere edebildiğinden iyonik polimerizasyon tekniklerine göre daha avantajlı olarak görülmektedir.

NMRP, reaksiyon ortamına TEMPO (2,2,6,6 - Tetramethylpiperidinyl–1-oxy) gibi kararlı bir serbest nitroksid radikalinin eklenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Böylece, elde edilen ürünün polidispersitesi, TEMPO'nun kapatıcı vasıta gibi davranma özelliğinden dolayı, klasik yöntemlerle elde edilenlere göre daha düşük olmaktadır. RAFT tekniğinde ise, zincir transfer ajanı olarak RAFT ajanı kullanılmaktadır ve bu RAFT ajanı reaksiyon esnasında kontrollü polimerizasyonu sağlamak için ara radikaller oluşturmaktadır.

Trigliserid yağlar organik kaplama malzemelerinin üretiminde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Kaplama uygulamalarında daha iyi film özellikleri elde etmek için yağlar çeşitli yöntemlerle modifiye edilmektedirler ve bu yöntemler arasında vinil monomerleri ile yağların kopolimerizasyonu önemli bir yer işgal etmektedir. Kullanılan en yaygın vinil monomeri ise stirendir. Klasik stirenizasyon prosesinde, homopolistiren oluşumu muhtemeldir. Homopolimerin oluşumu ise zayıf film özeliklerine sebep olmaktadır.

Bu özellikler göz önüne alınarak yapılan bu çalışmada, homopolimerizasyonun minimize edildiği ve polimer yapısının kontrol edilebildiği NMRP ve RAFT polimerizasyon teknikleri kullanılarak stirenlenmiş yağ üretilmiştir.

Yağ bazlı makrobaşlatıcı ve hava üflenmiş keten yağından yola çıkılarak yağların stirenlenmesi için yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar aşağıda anlatılmıştır:

Termal olarak dayanıksız azo gruplarına sahip yağ bazlı makrobaşlatıcı, kısmi gliserid ile ACPC (4,4'–Azobis(siyanopentanoil klorür))'nin reaksiyonu ile elde edilmiştir.

Yağ bazlı makrobaşlatıcının NMRP tekniği ile stirenlenmesi:

Stirenlenmiş yağ, yağ bazlı makrobaşlatıcı kullanılarak TEMPO varlığında stirenin polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Elde edilen polimerler GPC, ^{1}H-NMR ve FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir. Bu metot da, serbest radikallere ekivalent miktarda TEMPO kullanıldığında, elde edilen polimerler düşük polidispersite (<1.5) değeri vermiştir ve stirenin homopolimerizasyonu önlenmiştir.

TEMPO sonlu zincir uçlarının aktivasyonu sayesinde zincir büyütme reaksiyonları başarıyla gerçekleştirilmiş ve böylece daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde edilmiştir. Oluşan ürünler yapışma ve esneklik hariç iyi film özellikleri göstermiştir. Zayıf olan özellikler ise, nihai polimerin yağ bazlı makromonomer ile reaksiyonuyla

iyileştirilmiştir. Böylece, NMRP tekniği ile TEMPO varlığında mükemmel film özelliklerine sahip stirenlenmiş yağ üretilmiştir.

Yağ bazlı makrobaşlatıcının RAFT polimerizasyon tekniği ile stirenlenmesi:

Yağ bazlı makrobaşlatıcı, RAFT polimerizasyon tekniği ile zincir transfer ajanı olarak fenasil morfolin ditiokarbamat (PMDC) varlığında stirenlenmiştir. Elde edilen polimerler GPC, ^{1}H-NMR ve FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir.

Serbest radikallere ekivalent miktarın iki katı kadar PMDC kullanıldığında, nispeten dar molekül ağırlık dağılımı elde edilmiştir. Bu şartlarda homopolistiren oluşmamıştır ve bu da zincir transfer prosesinde PMDC'nin etkinliğini göstermektedir. Makrotransfer ajan olarak nihai polimer kullanılarak stiren ile yapılan zincir büyütme reaksiyonuyla, polimerizasyon prosesinin yaşayan karakteri doğrulanmıştır. Kontrollü teknik ile elde edilen ürünlerin filmleri, yapışma ve esneklik dışında iyi film özellikleri göstermiştir. Zayıf olan bu özellikleri iyileştirmek için, RAFT tekniği ile elde edilen nihai polimer, yağ bazlı makrobaşlatıcı ile modifiye edilmiştir. Bu şekilde elde edilen modifiye polimer iyi film özellikleri vermiştir.

Hava üflenmiş keten yağının NMRP tekniği ile stirenlenmesi:

Bu kısımda, TEMPO varlığında stirenin NMRP'sinde makrobaşlatıcı olarak hidroperoksid gruplarına sahip hava üflenmiş keten yağı kullanılmıştır. Elde edilen polimerler GPC, ^{1}H-NMR ve FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir. Geliştirilmiş film özellikli stirenlenmiş yağ üretiminde, serbest radikallere ekivalent miktarda TEMPO kullanıldığında, molekül ağırlığı ve polimer yapısı üzerinde daha iyi bir kontrol sağlanmıştır. Daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde etmek için, bu polimerlerin stiren ile zincir büyütme reaksiyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Artan zincir uzunluğu ile daha iyi film özellikli stirenlenmiş yağ elde edilmiştir.

Hava üflenmiş keten yağının RAFT polimerizasyon tekniği ile stirenlenmesi:

Hidroperoksid gruplarına sahip hava üflenmiş keten yağı, RAFT polimerizasyon tekniği ile PMDC varlığında stirenlenmiştir. Elde edilen polimerler GPC, ^{1}H-NMR ve FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir. Peroksid gruplarının bozunmasıyla oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC kullanıldığında, yaşayan karakterli ve düşük polidispersiteli (<1.5) ürünler elde edilmiştir. PMDC varlığında elde edilen ürünlerin film özellikleri yeterince iyi çıkmıştır.

Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, yağ bazlı sistemler için de NMRP ve RAFT polimerizasyon tekniklerinin kullanılabileceği görülmüştür. Bu polimerizasyon teknikleri kullanılarak elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin klasik yönteme göre daha iyi film özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca kontrollü yapıya sahip bu ürünler homojen ve saydam filmler vermiştir.

PRODUCTION OF STYRENATED OIL BY CONTROLLED / LIVING FREE RADICAL POLYMERIZATION

SUMMARY

Over the past decade, controlled/living radical polymerization (CLRP) techniques such as nitroxide mediated radical polymerization (NMRP), reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) and atom transfer radical polymerization (ATRP) have generated a great deal of attention because of its versatility in producing complex macromolecular architectures with pre-estimated molecular weights and very narrow polydispersity (M_w/M_n). Moreover, CLRP methods do not require strict purification of monomers and solvents and tolerate a variety of functional groups. For these reasons, they have more advantages than the anionic polymerization technique.

NMRP method can be attained by the addition of stable free nitroxide radical such as TEMPO (2,2,6,6- Tetramethylpiperidinyl-1-oxy) to the reaction medium. Since TEMPO behaves as a capping agent, this technique offers a product with a lower polydispersity compared to the conventional methods. In RAFT polymerization method, RAFT agent is used as a chain transfer agent. RAFT agent forms adduct radicals during the reaction to provide controlled polymerization.

Triglyceride oils are widely used in the production of organic coating materials. In order to obtain better film properties in coating applications, oils are modified with various methods. Among these methods copolymerization of oils with vinyl monomers occupies an important place, styrene being the most widely used monomer. In the classical styrenation process, homopolystyrene formation is likely to occur and the presence of homopolymer leads to poor film properties.

By taking this fact into account, in this work, styrenated oil was produced by NMRP and RAFT polymerization methods by which homopolymerization can be minimized and polymer structure can be controlled.

For doing this, the following steps were performed using two different initial materials as oil based macroinitiator and air blown linseed oil.

The oil based macroinitiator having thermally unstable azo groups was prepared by the reaction of partial glycerides (PGs) with 4, 4'- azobis – 4 cyanopentanoyl chloride (ACPC).

Styrenation of oil based macroinitiator by NMRP technique :

Styrenated oil was prepared through the polymerization of styrene by using this oil based macroinitiator in the presence of TEMPO. The polymers obtained were characterized by GPC, ^{1}H-NMR and FT-IR spectroscopy techniques. In this method, when equivalent amount of TEMPO to free radical was used resulting samples exhibited narrow polydispersity (<1.5) and homopolymerization of styrene was avoided.

Due to the possibility of the activation of TEMPO terminated chain ends, chain extension reactions were also successfully carried out and samples with higher molecular weight were obtained. The formed products exhibited good film properties except adhesion and flexibility. These properties were improved by the reaction of

final polymer with oil based macromonomer. Thus, styrenated oil with excellent film properties was produced by NMRP technique in the presence of TEMPO.

Styrenation of oil based macroinitiator by RAFT polymerization technique :

Oil based macroinitiator was styrenated by RAFT polymerization technique in the presence of phenacyl morpholine dithiocarbamate (PMDC) as chain transfer agent. The polymers obtained were characterized by GPC, ^{1}H-NMR and FT-IR spectroscopy techniques.

When PMDC was used twice of equivalent amount to free radicals, relatively narrow molecular weight distribution was achieved. No homopolystyrene was detected in these conditions, indicating efficiency of PMDC in the chain transfer process. Livingness character of the polymerization process was confirmed by chain extension with styrene using the polymer as macrotransfer agent. Samples obtained by controlled technique have good film properties except adhesion and flexibility. In order to improve poor film properties, the polymer sample obtained by RAFT technique was further modified by reaction with the oil based macroinitiator. The resulting material gave good film properties.

Styrenation of air blown linseed oil by NMRP technique :

In this method, air blown linseed oil bearing hydroperoxide groups was used as a macroinitiator in NMRP of styrene in the presence of TEMPO. The polymers obtained were characterized by GPC, ^{1}H-NMR and FT-IR spectroscopy techniques. Better control over structure and molecular weight was attained when equivalent amount of TEMPO to free radical was used yielding styrenated oil with enhanced film properties. Chain extension of this polymer with styrene was also successfully carried out to obtain copolymer with higher molecular weight. With increasing chain length, styrenated oil samples with better film properties could be obtained.

Styrenation of air blown linseed oil by RAFT polymerization technique :

Air blown linseed oil having hydroperoxide groups was styrenated by RAFT polymerization technique in the presence of PMDC. The polymers obtained were characterized by GPC and FT-IR spectroscopy techniques. When PMDC amount was equivalent to free radicals formed with decomposition of peroxide groups, polymers were obtained with livingness character and low polydispersity (<1.5). The films of sample obtained in the presence of PMDC have sufficient film properties.

As a result, it was understood that NMRP and RAFT polymerization method are also applicable for oil based system. The samples prepared controlled polymerization technique exhibited better film properties compare to those of the samples obtained by conventional method. Additionally, these products with controlled structure gave homogenous and transparent films.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Bilindiği üzere yağlar, kuruma özelliklerinden dolayı organik kaplama malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadırlar. Ancak, elde edilen ürünler, istenilen özellikleri tam olarak sağlayamamaktadır. Bu nedenle, endüstride kaplama malzemelerinin üretimi için, yağlar çeşitli yöntemler ile modifiye edilmektedirler. Bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılanı yağların stirenlenmesidir. Ancak yağların klasik yöntemlerle stirenlenmesi halinde, yapıda stirenin homopolimeride oluşmakta ve bu da ürün özelliğini bozmaktadır.

Bu nedenle, daha önce laboratuvar çalışmalarımızda, homopolimerizasyonun önlendiği [1-6] ve polimer yapısının kontrol edilebildiği yöntemler geliştirilmiştir.

Yapılan bu çalışmada ise, kontrol edilebilen yapılı, önceden tahmin edilebilen molekül ağırlıklı ve düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezi için önemli bir teknik olan kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Çünkü malzeme biliminin hızlı bir şekilde ilerlemesiyle, polimerik malzemelerin kullanımı oldukça gelişmiştir ve bu yüzden gerekli polimerik malzemelerin moleküler seviyede dizaynı önemli hale gelmiştir. Yaşayan kontrollü radikal polimerizasyonu, dar molekül ağırlığı dağılımlı ve önceden tahmin edilebilir molekül ağırlıklı kontrol edilebilen polimer yapılarının sentezinde oldukça geniş bir alan açmıştır [7,8].

Kontrollü yapılı ve dar molekül ağırlığı dağılımlı ürünlerin eldesinde, kontrollü radikal polimerizasyonu, monomerlerin ve çözücülerin çok sıkı bir şekilde saflaştırılmasını gerektirmediğinden ve çeşitli fonksiyonel grupların varlığına izin verdiğinden, iyonik polimerizasyona göre daha avantajlıdır. Ayrıca, iyonik polimerizasyon oldukça kompleks reaksiyon şartlarını gerektirmektedir [9]. Bu sebeple, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu son zamanlarda (Controlled Living Radical Polymerization – CLRP) polimer kimyasında ve endüstride oldukça dikkat çekmektedir [10,11].

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri içinde, nitroksid ortamlı radikal polimerizasyon (nitroxide mediated radical polymerization-NMRP), atom transfer radikal polimerizasyonu (atom transfer radical polymerization – ATRP) ve tersinir katılma – bölüşme zincir transfer polimerizasyonu (reversible addition – fragmentation chain transfer polymerization - RAFT) en önemli olanlarıdır ve başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [12,13].

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniklerinin yağ bazlı sistemlerde kullanılmasına yönelik olarak yapılan bu çalışmada;

- Ayçiçeği ve keten yağından elde edilen yağ bazlı makrobaşlatıcının,
  - NMRP tekniği kullanılarak stirenlenmesi
  - RAFT polimerizasyon tekniği kullanılarak stirenlenmesi
- Hava üflenmiş keten yağının,
  - NMRP tekniği ile stirenlenmesi
  - RAFT polimerizasyon tekniği ile stirenlenmesi

hedeflenmiştir.

Böylece, kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri kullanılarak hem stirenin homopolimerizasyonunun önlenmesi hem de kontrol edilebilen molekül ağırlığına sahip dar molekül ağırlık dağılımlı (<1.5) stirenlenmiş yağ örneklerinin hazırlanması amaçlanmıştır. Çalışmada ulaşılmak istenen bir başka önemli hedef ise, klasik yöntemle hazırlanan örneklerle karşılaştırıldığında, çok daha iyi film özelliklerine sahip ürünlerin elde edilmesidir.

2. TEORİK KISIM

Polimerler doğal ve sentetik kaynaklardan elde edilen kovalent bağlı uzun moleküllerden oluşmuş materyal gruplarıdır. Mühendislik alanındaki çalışmalar sayesinde, ticari olarak üretilen birçok sentetik polimer, modern toplumlarda pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır. Ancak sentetik polimerler, biyobozunma prosesine maruz kaldıklarından ve sınırlı petrol kaynaklarından dolayı çevreyle dost değildirler. Bu sebeple biyobozunabilir ve çevreyle dost polimerlerin geliştirilmesi günümüzün acil bir ihtiyacıdır. Ayrıca doğal petrol kaynaklarının hızla tükenmeside bu ihtiyacı doğrulamaktadır. Dünya fosil yakıt kaynaklarının giderek azalması gibi global bir gerçeğe de yaklaşmaktadır. Petrokimyasalların maliyetinin yükselmesi ve doğal kaynakların hızla tükenmesi bilim adamlarını ve yenilikçileri çevremizde her an bulunabilen plastik materyaller için çevresel sürdürülebilirlik ve bozunabilirlik gibi önemli faktörlere sahip yeni alternatif kaynakların araştırılmasına yöneltmiştir ve yenilenebilir kaynakları gündeme getirmiştir. Bitkisel yağlar ve diğer lipitler, böylesi materyallerin önemli yenilenebilir kaynaklarını oluşturmaktadır. Doğal ve modifiye yağlar önemli fonksiyonel özellikli polimerlerin üretilmesinde kullanılabilmektedir [14].

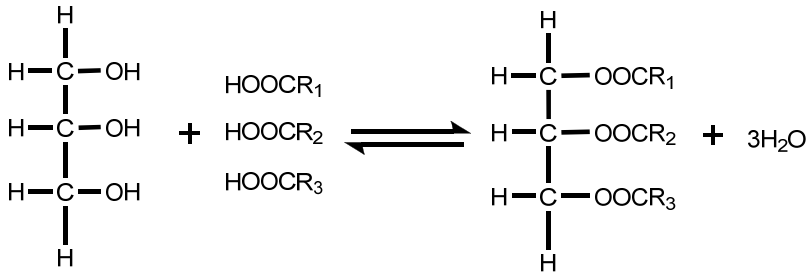
2.1 Yağlar

Doğal olarak oluşan trigliseridler, yenilebilir doğal kaynaklar arasında olup biyobozunabilir polimerlerin üretimi için önemli bir başlangıç maddesidir [15]. Keten yağı, tung yağı gibi trigliserid yağlar yapılarındaki çift bağlar ve polimerizasyona sebep olan fonksiyonel grupları sayesinde polimer kaynağı olarak kullanılmaktadırlar [16]. Trigliserid yağların çift bağları reaktivitelerini artırmak için epokside edilebilmekte veya hidroksil gruplarına dönüştürülmektedir [14]. Yalnızca birkaç yağ, yapısında doğal olarak hidroksi veya epoksi gibi özel fonksiyonel gruplar içermektedir [17]. Trigliserid yağların yapısında, C=C çift bağı, konjuge olmayan vinil grupları bulunmaktadır. Yağların yapılarında bulunan bu çift bağlar, polimerize plastikleri oluşturmak için, zincir büyüme mekanizması yoluyla kullanılmaktadırlar.

Hidroksil ya da epokside fonksiyonel gruplar ise, polimer oluşturmak üzere uygun bifonksiyonel reaktantlarla polimerize edilebildiği için yağları önemli kılmaktadır [18,19]. Bu iki özellik sayesinde yağlar, tek ana zincir yapısında elastikliği ve aynı zamanda plastikliği kontrol etmek için eşsiz bir kaliteye sahiptir [20,21]. Adım büyüme polimerizasyonun da, hidroksil grupların çapraz bağlanması adeta birbirinin içine geçmiş polimer ağına (IPN) sebep olmaktadır [21].

2.1.1 Yağların yapısı

Yağlar, ağırlıklı olarak yağ asitlerinin gliseril esterlerinden bir başka deyişle trigliseridlerden oluşan bitki veya hayvan orijinli suda çözünmeyen, uçucu olmayan yüksek sıcaklıklarda kararsız olan maddelerdir ve günlük yaşamımızın büyük bir bölümünü oluşturmaktadır [22]. Bazı özel durumlar (kakao yağı) hariç genelde bütün yağlar çeşitli bileşimlere sahip farklı trigliserid karışımlarından oluşmaktadır [23].



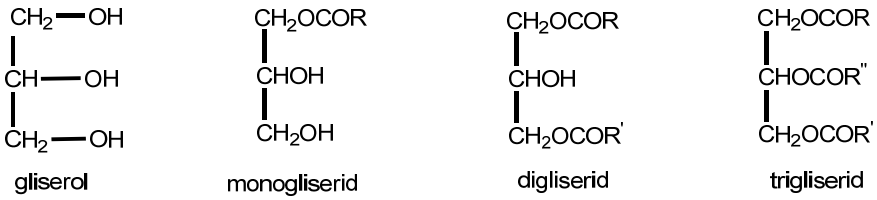
Şekil 2.1 : Trigliseridlerin yapısı.

Yapısal olarak trigliserid, bir gliserol molekülünün üç yağ asidi molekülü ile olan kondenzasyon ürünüdür (Şekil 2.1). Bu reaksiyon sonucunda üç molekül su ve bir molekül trigliserid oluşmaktadır [22].

Trigliseridler, alkali varlığında ısıtıldıklarında, gliserol ve yağ asit karışımı vermektedir [24].

Gliserol: Gliserol, mono-, di-, trigliserid oluşturmak üzere bir, iki, üç asit radikali ile birleşme özelliğine sahiptir. R, yağ asiti zincirini göstermek üzere bu komponentlerin yapıları aşağıda verilmiştir.

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağlar çok düşük oranda da mono- ve di- gliserid içermektedirler (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Gliserol, -mono, -di, -tri gliseridlerin yapısal gösterimi.

Doğal bitkisel yağlar, nadiren saf gliseridlerden oluşur fakat genelde her bir gliserol molekülü doymuş ya da doymamış iki veya üç farklı yağ asitiyle birleşmektedir. Muhtemel birleşimler fazladır ve oluşan esterler kararlı değildir. Depolanma veya işlenmeleri sürecinde çeşitli gliseridler arasında asit radikallerinin tekrar düzenlenmesinden dolayı özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Yaşlandırma veya proses sürecinde gliseridlerin kısmi bozunması, yağ asitlerinin serbest kalmasına sebep olmaktadır. Bu asitlerin varlığı ve miktarı yağların davranışını etkilemektedir [25,26].

Yağ asitleri : Yağ asitleri, yaklaşık 16 veya daha fazla karbon atomlu uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşmaktadır ve bu zincirlerin sonlarında karboksil grubu (- COOH) bulunmaktadır. Trigliseridlerin içerdikleri yağ asitleri;

-doymuş/doymamış karakterde

-düz zincirli/dallanmış zincirli

olabilmektedir [25]. Bazı yağ asit bileşimleri Çizelge 2.1 de verilmektedir [24].

Doymuş yağ asitlerinde her bir dört değerlikli karbon atomu tamamen doymuştur. Doymamış yağ asitleri ise bir, iki veya üç etilenik linke veya çift bağa sahiptir. Yağ asitlerinin bu iki tipi aşağıda verildiği şekilde gösterilmektedir:

Doymuş asit : $CH_3CH_2CH_2(CH_2)_{14}CH_2.COOH$

Doymamış asit : $CH_3CH_2CH=CH.CH_2CH=CH.CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$

Birden fazla çift bağ içeren doymamış asitlerde, bir sonra gelen çift bağ diğerlerinden izole edilebilmekte veya mümkün olduğu kadar yakın olarak gruplandırılmaktadır ve birbirlerinden sadece C-C linkiyle ayrılmaktadır. Bu durumda yağ asitleri konjuge yağ asitleri olarak tanımlanmakta ve aşağıda gösterildiği gibi formüle edilmektedir.

$CH_3(CH_2)_3CH=CH.CH=CH.CH=CH.(CH_2)_7COOH$

Çizelge 2.1 : Bazı yağ asitlerinin bileşimleri.

Yağ asiti Adı	Karbon sayısı	Tipi	Formülü
Laurik	12	Doymuş	CH_3-$(CH_2)_{10}$COOH
Miristik	14	Doymuş	CH_3-$(CH_2)_{12}$COOH
Palmitik	16	Doymuş	CH_3-$(CH_2)_{14}$COOH
Stearik	18	Doymuş	CH_3-$(CH_2)_{16}$COOH
Arakhidik	20	Doymuş	CH_3-$(CH_2)_{18}$COOH
Oleik	18	Doymamış	$CH_3(CH_2)_7CH$= $CH(CH_2)_7$COOH
Risinoleik	18	Doymamış	CH_3-(CH_2)-CHOH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$COOH
Linoleik	18	Doymamış	CH_3-$(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$COOH
Linolenik	18	Doymamış	C_2H_5-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$COOH
Oleostearik	18	Doymamış	CH_3-$(CH_2)_3$-CH=CH-CH=CH-CH=CH-$(CH_2)_7$COOH
Lisanik	18	Doymamış	CH_3-$(CH_2)_3$-CH=CH-CH=CH-CH=CH-$(CH_2)_4$-CO-$(CH_2)_2$COOH

2.1.2 Doğal yağların trigliserid kompozisyonu

Aynı veya benzer yağ asitlerinden oluşmalarına rağmen doğal yağlar, fiziksel özellikleri açısından birbirlerinden oldukça farklı özellik gösterirler. Bu farklılıklar büyük oranda, yağ asit komponent oranlarındaki farklılıklardan meydana gelmektedir. Ayrıca yağ asitinin kompozisyonu da bu farklılıkta önemli bir rol oynamaktadır. Trigliseridler basit ve karışık olmak üzere iki çeşittir. Basit trigliseridlerde yağ asitinin üçüde aynıdır, karışık trigliseridlerde ise üç farklı yağ asiti mevcuttur. Yağların büyük çoğunluğu trigliseridlerin kompleks karışımlarından oluşmaktadır. Örneğin, zeytinyağı asıl olarak oleik, linoleik, palmitoleik asitlerinden oluşmaktadır.

1900 yılından önce yağların basit trigliseridlerden ziyade, büyük oranda karışık trigliseridlerden oluştuğunu gösteren kalitatif ispatlar bulunmuştur. Yağların kantitatif gliserid kompozisyonlarının ilk detaylı incelemesi Hilditch ve arkadaşları tarafından 1927'lerde başlatılmıştır ve o günden bu yana aralıksız devam etmektedir.

İyi bilinen eşit dağılım teorisi bu çalışmalardan çıkmıştır. Buna göre doğal yağlardaki yağ asit komponentleri, tüm trigliserid molekülleri arasında mümkün olduğunca çok dağılma eğilimi göstermektedirler.

Bazı araştırmacılar hayvan yağlarının, rastgele dağılım yaklaşımına uymuş olabileceğini işaret etmişlerdir ve yağların biyosentezlerinde veya takip eden biyokimyasal proseslerinde her bir adımın rastgele oluştuğunu farz etmişlerdir. Bu yüzden, hayvan yağlarındaki yağ asitleri rastgele dağılırken birçok bitkisel yağda eşit şekilde dağılmakta ve bundan dolayı da bitki ve hayvan kökenli sentetik enzimler arasında temel bir farklılık olabilmektedir.

2.1.3 Yağ çeşitleri

2.1.3.1 Keten yağı

Keten yağının önemli bir çoğunluğu, linolenik asitten oluşmuştur ki bu da yağa, iyi kuruma ve yapışma özelliği vermektedir. Ancak sararmaya eğilimi bulunmaktadır.

2.1.3.2 Ayçiçeği yağı

Düşük oranda linolenik yüksek oranda linoleik asit içermektedir. Soya yağı ile benzer tarzda kurumaktadır. Sararma düzeyi daha düşüktür [24].

2.1.4 Yağların sınıflandırılması

Boya tekniği açısından, yağları, kuruma özelliklerine göre kuruyan, yarı kuruyan ve kurumayan yağlar olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür.

Yağların kuruyan, yarı kuruyan, kurumayan özellikleri, içerdikleri yağ asitlerinin doymuş-doymamış bağ sayısına göre değişmektedir. Doymamışlık karakteri ise iyot sayısıyla ifade edilip, yüksek iyot sayısı, fazla doymamış bağı, düşük iyot sayısı ise daha az doymamış bağı göstermektedir.

Buna göre iyot indisi değerleri,
Kuruyan yağlar için > 170
Yarı kuruyan yağlar için 100 – 170
Kurumayan yağlar için < 100 şeklinde ifade edilmektedir.

İyot değeri, çift bağların açılmasıyla 100 gram yağ asiti ve yağ ile reaksiyona giren iyodun gram olarak miktarıdır. İyot sayısının belirlenmesi ile bir yağın oksidatif kuruma kapasitesini tahmin etmek mümkündür. Örneğin, keten yağının iyot değeri 180'dir.

Doymamışlığın tipi aynı zamanda yağların kuruma hızını da etkilemektedir. Konjuge doymamış yağ asitlerinden oluşan gliseridlerin kuruma özellikleri ve reaktiviteleri, izole çift bağ içeren asitlerinkine göre daha fazladır. Konjüge çift bağ, oksidatif kuruma prosesini hızlandırmaktadır. Keten yağı gibi yağlar, sık sık hem havada hem de vakum altında, konjüge olmayan çift bağların tekrar düzenlenmesi ve böylece mevcut olan konjügasyonun artırılması için ısıtılmaktadır [24,25].

Kuruyan yağlar: Emme özelliği olmayan yüzeylere (cam satıh) sürüldükleri zaman 2 – 4 gün içinde sert bir film oluşturmaktadır. Örnek : keten yağı. Keten tipi kuruyan yağlar iki veya üç çift bağ içeren yağ asitlerinin gliseridlerinden oluşmaktadırlar.

Yarı kuruyan yağlar : Emme özelliği olmayan yüzeye sürüldükleri zaman, çok daha uzun bir süre içinde film oluşturmaktadır. Ancak bu film boya için yeterli film sertliğini vermeyip, yumuşak ve elastikdir. Örnek : ayçiçeği yağı, soya yağı, haşhaş yağı, mısır yağı. Soya yağı gibi yarı kuruyan yağlar, yalnızca bir veya iki çift bağ içeren asitlerden oluşmaktadır.

Kurumayan yağlar : Emme özelliği olmayan yüzeye sürüldüklerinde çok uzun zaman geçse de, herhangi bir film oluşturma özelliği göstermeyen yağlardır. Örnek : zeytinyağı, palm yağı, hint yağı, kastor yağı. Kastor yağı gibi kurumayan yağlar kuruma özelliğine sahip olmayan doymuş yağ asitlerinin gliseridlerinden oluşmakta veya çok küçük miktarda tek bir tane çift bağlı asit içermektedir.

2.1.5 Kuruma prosesi

Bir yağın herhangi bir ilave olmaksızın kendiliğinden oksijenle reaksiyona girme kabiliyetine otooksidasyon denmektedir. Çift bağlar şeklinde kendini gösteren, doymamış mevkilere sahip olan yarı kuruyan ve kuruyan yağlar oksijene karşı çok hassastır ve otooksidasyonla zaman içinde sert hale geçerek film oluşturmaktadır. Bu film oluşumu tersinmez bir prosestir. Bu proses kuruma prosesi olarak adlandırılmaktadır. Orjinal yağ ispirto gibi çözücülerde çözünürken kuruyan film bu çözücülerde çözünmez ve bu yüzden yapısı orjinal yağdan oldukça farklıdır. Bu özelliğinden dolayı kuruma prosesi, boya kaplamaları uygulamalarında çok

kullanılan ve istenen bir özelliktir [25-27]. Kuruma prosesinde yer alan kimyasal reaksiyonlar oldukça komplekstir, fakat önemli bir kısmı doymamış gliseridlerin çift bağlarındaki reaksiyonlar ve atmosferik oksijen ile olan reaksiyondur. Kuruma sürecindeki prosesler, sıcaklıktan oldukça fazla etkilenmektediler. Polimerizasyon, yüksek sıcaklıklarda düşük sıcaklıklara göre daha fazla rol oynamaktadır. Düşük sıcaklıklarda asıl proses oksidasyondur. Tüm kuruma prosesi ışık yokluğunda çok daha yavaş olmaktadır. Ayrıca kükürt dioksit ve havadaki diğer kirliliklerde kurumayı geciktirmektedir [26]. Reaksiyon hızı, sıcaklık, ışık, yağda ya da kaplamadaki ağır metallerin ve inhibitörlerin durumu gibi reaksiyon şartlarına bağlıdır [14].

2.1.5.1 Konjuge olmayan sistemlerin kuruması

Keten yağı % 60 oranında linolenik asit içermektedir ve konjuge olmayan yağa örnektir. Konjuge olmayan yağlarda linolenik asit içeriği kuruma prosesinde önemli bir rol oynamaktadır çünkü bu sistemlerde, otooksidasyon prosesi, linolenik asit gibi doymamış yağ asitlerinin atmosferik oksijen ile dehidrojenasyonu ile başlamaktadır. Sonuç olarak dehidrojenlenmiş radikaller oluşmaktadır. Hidroperoksidlerin oluşumuyla zincir polimerizasyonu başlamaktadır. Ayrıca büyük moleküller oluşturmak üzere çapraz bağlanma meydana gelmektedir [14].

Kuruyan yağlarda yağ asitlerinin yapısında bulunan çift bağlar ve doymamış merkezler sayesinde, kuruma, çapraz bağlanma ve polimerizasyon gerçekleşmektedir.

Kurumanın kimyasal mekanizması, oksidatif radikal zincir reaksiyon prosesi olarak oluşturulmuştur ve aşağıda gösterildiği şekilde dört adımda özetlenmiştir [14,24,26]:

- indüksiyon periyodu: Boya filminin uygulandığı andan oksijenin absorblanmaya başladığı ana kadar olan süreçtir. Yağda fiziksel ve kimyasal olarak herhangi bir değişmenin gözlenmediği reaksiyonun başlangıcındaki periyoddur. Bu periyod süresince doğal antioksidan bileşikler tüketilmektedir. İndüksiyon periyodu başlangıçta yavaştır fakat otokatalitik reaksiyondur ve hızı gittikçe artmaktadır.
- Peroksidlerin oluşumu: İlk indüksiyon peryodundan sonra hidroperoksidlerin genel şeklini -CH(OOH).CH=CH- oluşturmak için, oksijenin, etilenik gruplarına komşu karbon atomları üzerine absorblandığı düşünülmektedir.

Reaksiyon farkedilir olur ve oksijen tutma oldukça fazla olmaktadır. Oksijenin ve olefinlerin ayrı etkileşimi hidroperoksid oluşumunu takiben meydana gelmektedir.

Çift bağların konjügasyonu, trans doymamışlığın cis doymamışlığa izomerizasyonuyla gerçekleşmektedir.

- Peroksidlerin bozunması: Oluşan bu hidroperoksidler, daha sonra kısa zincirli karboksilik asitlerini içeren bileşikler vermek üzere bir seri reaksiyona maruz kalmaktadır. Yüksek serbest radikal konsantrasyonu oluşturmak için hidroperoksidler ayrışmaya başlamakta ve reaksiyon otokatalitik olarak gerçekleşmektedir.

- Polimerizasyon: Oluşan serbest radikaller çift bağlar arasında çapraz bağlanma yoluyla polimerizasyona neden olmaktadır. Polimerizasyon ve bölünmeler başlamakta, yüksek molekül ağırlıklı çapraz bağlı ürünler ve düşük molekül ağırlıklı karbonil ve hidroksil bileşikleri, karbondioksit ve su oluşmaktadır.

Oksidatif kuruma periyodunu özellikle de birkaç hafta süre alan oksijen absorblama ve polimerizasyon adımını hızlandırmak için boyaya kuruma ajanı eklenebilmektedir. Bu ajanlar, kurutucular olarak adlandırılmakta ve reçinelerin kurumalarını optimize etmek için oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda boyalarda kullanılmaktadırlar. Kurutucular, farklı metallerin karboksilat türevleridir. Kurutucu metallerin aksiyonu film kuruduğu zaman dahi durmamakta, filmin yaşamı boyunca devam etmektedir ve böylece son gevrekliğine ve kırılganlığına katkıda bulunmaktadır. Metalin kurutucu etkisi, metalin boya ortamında tamamen çözünmesi sağlandığında asit radikalinin şekline bağlı değildir.

Kurutucular:

- İndüksiyon periyodunu azaltır
- Oksijen absorbsiyon hızını artırır
- Peroksidlerin oluşumu ve bozunmasına yardım eder
- Gereken oksijen miktarını azaltır.

Kurutucular üç farklı grupta sınıflandırılmaktadır;

Oksidasyon katalizörleri:

Bu kurutucular öncü kurutucular olarak adlandırılmakta ve boya filminin oksijen absorbsiyonuna aynı zamanda peroksidlerin oluşumuna ve bozunmasına yardım etmektedir. Bu ürünler içinde en etkin olanı kobalt bazlı olan kurutucudur.

Polimerizasyon katalizörleri:

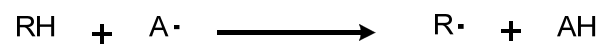
İkincil kurutuculardır. Boya filmin kurumasına yardım eder. Kurşun, zirkonyum içermektedir.

Yardımcı katalizörler:

Kalsiyum, lityum, potasyum ve çinko bazlıdır. [24].

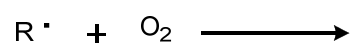
Kuruma mekanizmasına örnek olarak linoleik asitde hidroperoksid oluşumu aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2.3)

İlk adımda bir radikal oluşturmak için α metilen grubundan dehidrojenasyon olduğuna inanılmaktadır. Böyle bir hidrojen ekstraksiyonu belirli miktarda enerji gerektirdiğinden bazı araştırmacılar serbest bir radikal ile reaksiyon yoluyla hidrojenin uzaklaştırıldığı fikrini önermişlerdir. Böylece A radikali, R radikalini oluşturmak için linoleat molekülünden (RH) hidrojen çıkarmaktadır (eşitlik 2.1) :



(2.1)

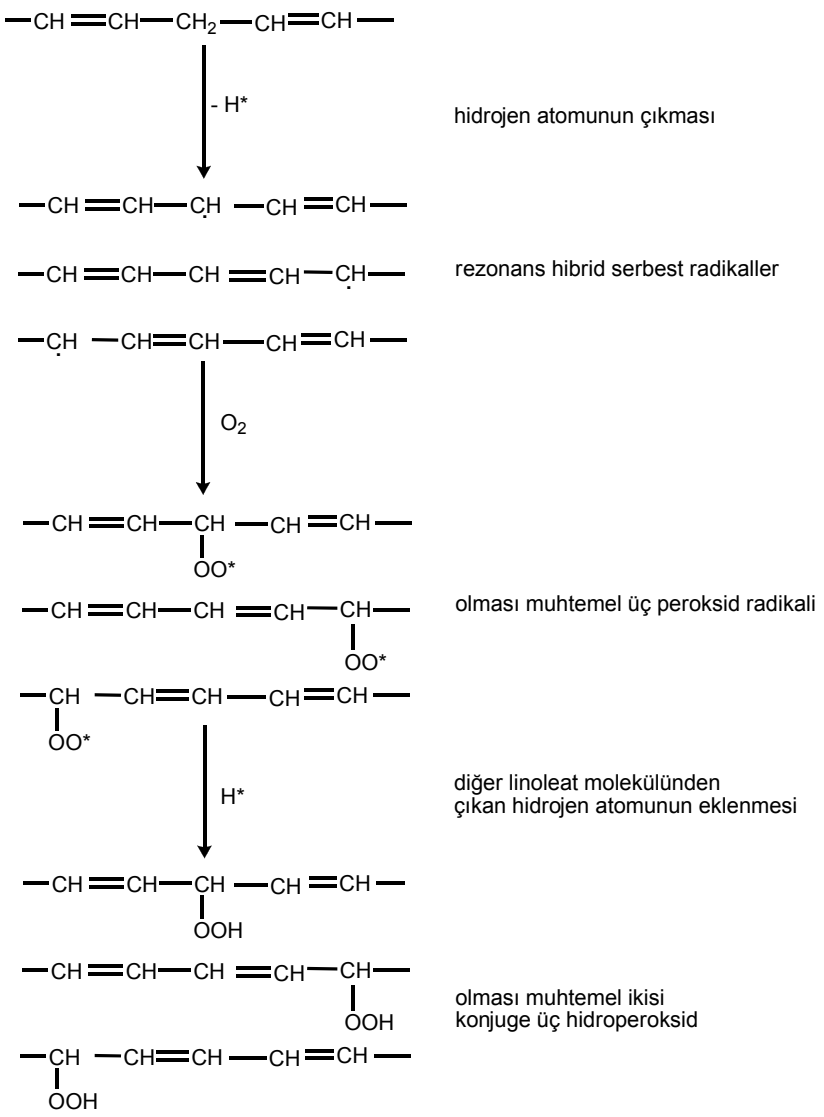
Radikal diğer tarafındaki çift bağlara allilik olduğundan, rezonans hibrid serbest radikaller, çift bağların konjüge hale geçmesiyle oluşmaktadır. Bunu takiben eşitlik 2.2 ve 2.3 de verilen reaksiyonlar olmaktadır. Burada net reaksiyon hidroperoksid oluşumudur.



(2.2)



(2.3)



Şekil 2.3 : Hidroperoksid oluşumu.

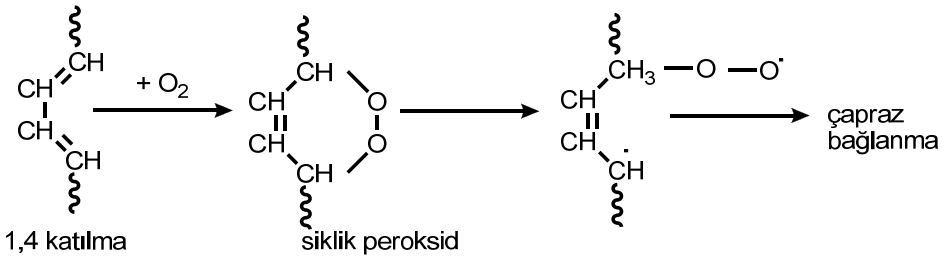
Hidroperoksid oluşumunda oksidasyon süresince linoleatın cis, cis doymamış yapısı cis, trans ve trans, trans izomerlerine dönüştürülmektedir. Privett ve çalışma arkadaşları oluşan linoleat hidroperoksidlerinin en az % 90 'nının konjuge olduğunu belirtmişlerdir. Oksidasyon 0 ^{o}C de yürütüldüğünde hidroperoksidler baskın olarak cis, trans izomerleridir. Ancak oda sıcaklığında oksidasyon büyük oranda doymamış trans, trans üretmektedir. Etil veya metil linoleat hidroperoksidleri rölatif olarak düşük erime göstermekte ve sonuç olarak kristalizasyon ile saflaştırmak zor olmaktadır.

Yukarıda tanımlanan linoleatın otooksidasyonu, serbest radikal içeren zincir reaksiyonlarının karakteristik özelliklerini göstermektedir.

2.1.5.2 Konjuge sistemlerin kuruması

Tung yağı büyük oranda eleostearik asit içermektedir ve konjuge yağlara örnektir. Konjüge yağlar, polimerizasyona ve oksidasyona konjuge olmayan yağlardan daha fazla isteklidir. Yağ eğer konjuge çift bağ içeriyorsa belirlenen iyot değeri tamamlanmayan halojen absorbsiyonundan dolayı düşük olmaktadır. Bu polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerizasyon ürünü, suya ve baza karşı oldukça dayanıklı bir üründür. Konjuge yağ sisteminde filmin kurumasında, Faulkner 1,6- peroksidi tanımlamış ve otooksidasyonun hidroperoksid gruplarından ziyade siklik peroksidler sayesinde olduğunu önermiştir (Şekil 2.4). Burada temel reaksiyon, siklik peroksidler ve dienler oluşturmak için C=C çift bağlar üzerine oksijenin atak etmesidir. Peroksidler daha sonra allilik metilen grupları ile reaksiyona girmekte veya termal olarak zincir reaksiyon mekanizması başlatan radikalleri üretmek için ayrışmaktadırlar. Ortamda bulunan C-C ya da C-O-C bağları sayesinde polimerler oluşmaktadır [14,26,28]. Konjuge sistemlerin kuruması, aşağıda belirtilen adımları içermektedir;

- İndüksiyon : Bu proses eleostearik asitin otokataliziyle başlamaktadır. Oksijen alımı yavaşça artmaya başlamaktadır.
- Başlama : Film atmosferden oksijen absorblamaya devam etmektedir ve absorbsiyon sonucunda filmin kütlesi artmakta ve eleostearik asitin çift bağları tekrar düzenlenme prosesine maruz kalmaktadır. Bu düzenleme ile filmde hidroksil ve hidroperoksid grupları oluşmaktadır.
- Çapraz bağlanma : Yukarıda belirtilen iki adımı takiben, çapraz bağlanmadan dolayı çift bağların sayısı azalmakta ve böylece daha büyük molekül oluşmaktadır.



Şekil 2.4 : Konjuge çift bağlı alkidler için oksidatif kuruma prosesi.

2.1.6 Modifiye kuruyan yağlar

Kuruyan yağların özelliklerini iyileştirmek için birkaç metod önerilmektedir ve bu metodların en ilgi çekenleri yağ asitlerini içerenlerdir.

Ayırma : Yağ kendisiyle tamamen karışmayan bir çözücü ile muamele edilmektedir. Yağın çözücüye oranında farklılığın olduğu iki farklı tabaka oluşturulmaktadır. Doymamış gliseridlerin doymuş olanlardan kısmi olarak ayrılması sağlanmaktadır. Bu ayrılma kuruma sürelerini yansıtmaktadır. Bir fraksiyon daha hızlı kururken diğeri daha yavaş kurumaktadır. Fraksiyonlar üzerinde prosesin tekrar edilmesiyle gliseridlerin daha fazla ayrılması sağlanabilmektedir.

Doymamış bileşiklerle reaksiyon : Kullanılan doymamış bileşikler, doymamış yağ asit zincirlerindeki çift bağlar ile reaksiyona giren bileşiklerdir. Kullanılan en yaygın doymamış bileşikler maleik anhidrid, stiren, siklopentadien'dir.

Stiren, doymamış yağlar ile istenen ürünleri vermek üzere ısıtılabilmektedir. Stirenlenen yağın özellikleri kullanılan stirenin oranına bağlıdır. Stirenlenmiş yağlar sert film vermek üzere çabuk kurumaktadırlar.

Yağ asitlerinin mono ve digliseridleri : Mono ve digliseridler normalde doğal kuruyan yağlarda bulunmamaktadır. Ancak çeşitli işlemlerle hazırlanabilmektedir. Örneğin, yağ, gliserol ile inert bir atmosferde katalizör varlığında 270 ^{o}C ve 280 °C'ye ısıtılmaktadır. Bu işlem sonucunda elde edilen ürün, mono- , di- ve değişmeden kalan trigliserid karışımıdır.

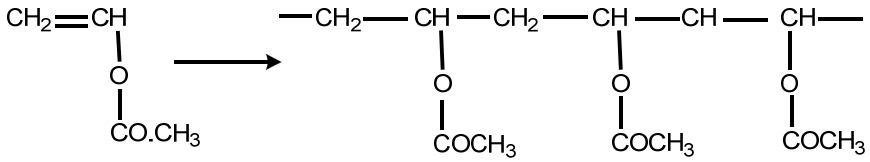
Monogliseridler daha önemlidir. Bu gliseridler zaman zaman vernikler için plastikleştirici olarak kullanılmaktadırlar. Fakat monogliseridlerin esas kullanımı alkidlerin üretimindedir. Yapılarındaki iki serbest hidroksil radikali oldukça kolay esterifiye edilmektedirler.

2.2 Sentetik Reçineler

Hem boya hem de plastik endüstrisinde mevcut olan sentetik reçineler, reçineli materyallerin oluşumunun sistematik olarak araştırılmasının sonucudur. Modern sentetik reçineler aslında polimerlerdir ve monomerlerden oluşmuştur ve üretimleri katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere iki yöntem ile olmaktadır. Uygulanan polimerizasyon, monomerin tipine bağlıdır.

2.2.1 Katılma polimerizasyonu

Belirli monomer tipleri, genellikle katalizör varlığında basit katılma reaksiyonlarıyla polimerize olmaktadırlar. Reaksiyon çift bağlara katılmayı içerir ve vinil asetatın polimerizasyonu buna iyi bir örnektir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : Çift bağların kırılmasıyla uzun zincirli polimerlerin eldesi.

Uzun zincir polimerler çift bağların açılmasıyla meydana gelmektedir. Uzun zincirli bu polimerlerin doğal yapısı termoplastiktir. Birden daha fazla monomer katılma polimerizasyonunda yeralabilmektedir. Örneğin vinil asetat, bütil maleat ile kopolimerize edilebilmektedir.

Etilen gruplarını >C=C< içeren katılma polimerizasyon reaksiyonları, vinil, akrilik ve polistiren reçinelerinin üretiminde temel reaksiyondur. Fakat etilen linklerinin polimer oluşturmak için kırılma kolaylığı eklenen grupların yapısına bağlı olarak değişmektedir. Etilen ve propilen vinil asetatdan çok daha zor bir şekilde polimerize olmaktadır.

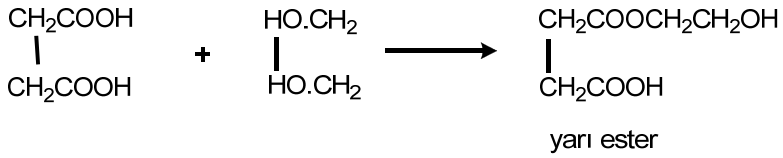
2.2.2 Kondenzasyon polimerizasyonu

Monobazik asit ile monohidrik alkol arasında yapılan basit bir reaksiyon ile su çıkmaktadır ve basit ester üretilmektedir (Şekil 2.6). Başka herhangi bir reaksiyon olmamaktadır.



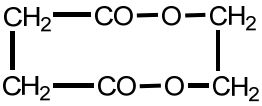
Şekil 2.6 : Basit ester oluşumu.

Fakat dibazik asit ve dihidrik alkol kullanılırsa karışık bir reaksiyon serisi oluşmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 : Yarı ester oluşumu.

Bu şekilde oluşan yarı ester, daha sonra su kaybederek siklik esteri (Şekil 2.8) verebilmektedir.



Şekil 2.8 : Siklik esteri.

Ya da başka bir olasılıkta ya alkol ya da asit molekülleriyle reaksiyon vermesidir. Bu yolla oldukça büyük moleküller, su çıkmasını içeren reaksiyon serileriyle meydana gelmektedir. Bu tip bir reaksiyon alkid oluşumunun temelidir [26].

2.2.3 Alkidler

2.2.3.1 Standart alkid reçineleri

Boya üretiminde kullanılan bağlayıcılara verilecek en önemli örnek alkid reçineleridir. Alkid reçineleri boya endüstrisinde mevcut olan sentetik reçinelerin en büyük grubunu oluşturmaktadır ve bu reçinelerin tüketimi diğer reçinelere oranla daha büyüktür. Alkid reçineleri, esas itibariyle polialkollerle, dikarboksilli asitlerin bir polikondenzasyon reaksiyonu ile meydana getirdikleri poliester reçinelerdir. Ancak oluşan film yetersiz olduğu için zaman içinde yapılan araştırmalarda, yağlarla modifiye edilmiş alkid reçineleri (oil - modified alkyds) ortaya çıkmıştır. Bunlar, polialkollerle dikarboksilli asitlerin, yağ asitleriyle meydana getirdiği polikondenzasyon ürünüdür. Böylece, alkid reçineleri yağla plastifiye edilmişlerdir. Bu yüzden standart alkid reçineleri aynı zamanda yağ içerikli alkid reçineleri olarak adlandırılmaktadır.

Alkid reçineleri yukarıda da bahsedildiği üzere monokarboksilli asitler (yağ asitleri), polialkoller, dikarboksilli asitler olmak üzere üç ana hammadde grubunu içermektedirler.

Monokarboksilli asit olarak yağ asitleri kullanılmaktadır. Polialkol olarak gliserin, en çok kullanılandır. Dikarboksilli asit olarak da, ftalik asit anhidrit, fumarik asit, maleik asit kullanılabilmektedir. Alkid reçinelerinin karakterini, yukarıda belirtilen üç ana hammadde grubunun seçimi ve bunların moleküldeki dağılımı tayin etmektedir. Monobazik yağ asitinin miktarı ve yapısı reçinenin kuruma karakterini belirlemektedir. Doymuş yağ asitlerinden, yarı kuruyan veya plastikleştirici reçineler üretilmektedirler. Yağ ve yağ asitinin moleküldeki payı, yağ asitinin doymuş yada doymamış olması, kullanılan polialkolün cinsi alkid reçinelerinin karakterini temelden etkilemektedir [25].

Boya uygulamaları için, alkid reçinelerinin formülasyonunda, aşağıda anlatılan iki önemli parametre rol oynamaktadır [24].

Hidroksil değeri : Alkid reçinesindeki serbest ve mevcut hidroksil fonksiyonalitesinin miktarının belirlenmesine yardım etmektedir.

Bu parametre, reçinenin aşağıda belirtilen özelliklerine etki etmektedir;

- Pigment ıslatıcılığı: Artan hidroksil değeri polar pigmentlerin ıslanmasına yardım etmektedir.
- Suya dayanıklılık: Suya direnç yönünden yüksek OH değeri istenmeyen bir durumdur.
- Çapraz bağlanma: Belirli OH değeri, alkid üzerindeki OH grupları, izosiyanat veya amino grup reçineleri ile çapraz bağlanma veya kuruma için kullanılıyorsa önemlidir.
- Malzemeye yapışma

Yağ uzunlukları ve yağ yapısı : Kullanılan yağın özellikleri ve uzunluğu alkid reçinesinin doğasını esas olarak belirlediğinden bu parametreler son derece önemlidir.

Alkid reçinelerindeki yağ miktarı, alkidlerin özelliklerini belirleyen en önemli değişkendir ve reçinede trigliserid olarak mevcut olan yağın yüzdesi ile ilişkilidir.

Kısa yağ alkidleri : $\leq$ % 45 yağ

Orta yağ alkidleri : $\leq$ % 50 $\geq$ % 45 yağ

Uzun yağ alkidleri : $\geq$ % 55 yağ

Buna ilave olarak, kullanılacak modifiye edici komponentlerle de, alkid reçinesinin karakteri istenilen yöne çevrilmektedir. Farklı modifiye edici komponentlerin alkid molekülüne sokulmasıyla, alkidin kuruması ve sertleşmesi hızlandırılmakta, yapışması ve atmosferik korozyona karşı dayanıklılığı artırılmaktadır. Ayrıca, filmi parlaklığı, elastikiyeti, suya, asite, baza, yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılığı da artırılmaktadır [25] .

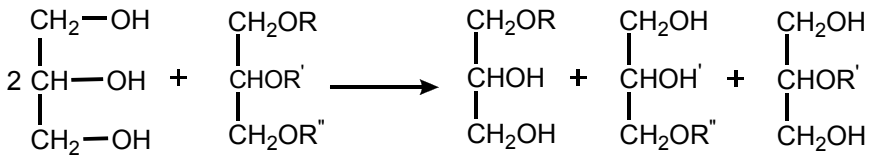
2.2.3.2 Alkid reçinelerinin üretim yöntemi

Alkid reçineleri, yukarıda da belirtildiği gibi, belirlenen viskozite, asit değeri veya su kaybı elde edilinceye kadar poliol ve poliasitlerin polikondenzasyonu ile elde edilmektedir. Alkid reçinelerinin üretim yöntemleri arasında, bir kimyasal proses olan monogliserid prosesi yer almaktadır.

Yağ hammadde olarak kullanılacaksa yağ ile farklı ham maddelerin uyum sorunu olduğundan iki adımda sentezin gerçekleşmesi gerekmektedir.

- Kullanılan poliolün bir kısmı ile yağın alkolizi
- Kalan poliol ve poliasitin esterifikasyonu

Yağ ve poliolün bir kısmı 240-270 ^{o}C arasında genellikle alkali bir katalizör varlığında ısıtılmaktadır. Kullanılan katalizörün miktarı kullanılan yağ miktarının % 0.01-0.05' i kadardır. Monogliseridlerin oluşumu Şekil 2.9'da gösterilmektedir.



Şekil 2.9 : Monogliseridlerin oluşumu.

Elde edilen monogliserid aslında monoester, diester, triester ve gliserol karışımıdır. Genelde ürün, reaksiyon şartlarına bağlı olmaksızın % 40'dan daha fazla monogliserid içermemektedir. Bu oran reaksiyon ortamının homojen olması için yeterlidir ve ikinci adımda yer alan prosesin ilerlemesine izin vermektedir.

Bazı yağların alkid reçineleri, boyalarda ve belirli kaplamalarda direkt olarak kullanılmaktadır. Örneğin, keten yağı tek başına veya diğer yağlarla birlikte ahşap ve korozyona karşı astarlarda kullanılmaktadır. Kireç bazlı yağlar ise, mat boyalarda, iç

kaplama uygulamalarında, eski malzemelerin kaplamalarında, aynı zamanda koruma amaçlı olarak da kullanılmaktadırlar [24].

2.2.3.3 Modifiye alkid reçineleri

Alkid reçineleri, kuruma, uygulama, dış direnç ve korozyona direnç gibi spesifik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla modifiye edilmektedir. Modifikasyon iki yolla yapılmaktadır [24];

- Diğer reçinelerle karıştırma (ancak bu durumda reçinelerin birbirleriyle uyum problemi ile karşılaşılabilir).
- Kimyasal modifikasyon

Kimyasal olarak modifiye edilen alkidler arasında;

- Stiren bazlı alkidler
- Viniltoluen bazlı alkidler
- Akrilik (metil metaakrilat) modifiye alkidler, epoksi modifiye alkidler (epoksi esterler)
- Üretan alkidler

yeralmaktadır.

Modifiye alkidlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.2 de toplu olarak verilmiştir [25].

Modifiye alkid reçineleri arasında yeralan stiren bazlı alkidlerde, stiren temel monomerdir ve kolayca polimerize olma özelliğine ve karakteristik bir kokuya sahiptir. Stiren-alkid kopolimerizasyon reaksiyonları, genellikle serbest radikal polimerizasyonu ile olmaktadır ve peroksid gibi bir katalizör varlığında çözelti ya da emülsiyon polimerizasyonu ile inert bir ortamda gerçekleştirilmektedir. Stirenin alkide eklenmesi, yağ asit zincirinde bulunan çift bağlarda olmaktadır. Ancak, stiren, alkidlerle kopolimerizasyondan ziyade, yağ asiti üzerindeki çift bağlarla karşılaştırıldığında, stirende bulunan çift bağların reaktivitesinden dolayı homopolimerizasyon oluşturmaya eğilimlidir. Stirenin bu şekilde kendi kendine polimerizasyonu boya endüstrisinde çok az ilgi çekmektedir.

Bu yüzden alkid reçinesi, kopolimerizasyonu gerçekleştirebilmek için mümkün olan en yüksek çift bağ miktarını içermesi gerekmektedir. Kopolimerizasyon sonucunda elde edilen ürün; polistiren, modifiye olmayan alkid ve stiren – graft alkid karışımından ibarettir [24-26].Homopolimerizasyona eğilimin azalması için, polimerizasyona az miktarda metilstiren eklenebilmektedir.

% 15 - 40 oranında stiren içeren bu reçinelerin avantajları;

- Kuruma hızında,
- Sertlikte,
- Suya ve baza karşı dayanıklılıkta iyileşme göstermektedir.

Ayrıca bu reçineler zor metallere iyi yapışma özelliğine sahiptirler.

Dezavantajları ;

- Azaltılmış oksidatif çapraz bağlanma ve bozunmalara karşı duyarlılıktan dolayı çözücüye karşı dayanıklılığı zayıftır.

Daha düşük stiren içeren daha uzun yağ tipleri, elverişsiz kuruma şartlarından, düz alkidlere göre daha az etkilenmektedir. Ancak strenlenmiş alkidlerin sağlamlıkları iyi değildir.

Stiren alkidler, endüstriyel boyalarda, astar ve cilaların sprey uygulamalarında, metal cilalarında, lehimlenebilir çinko toz boyalarda ve anti korozif astarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2 : Modifiye alkid reçineler.

Alkid reçine tipi	Avantajları	Dezavantajları
Fenol modifiye	Çabuk kuruma, sert film, daha iyi kimyasal dayanıklılık, iyi yapışma ve daha iyi parlaklık	Sararmaya yatkınlık, daha az atmosferik korozyon dayanıklılığı, muhtemel kırılganlık
Vinil modifiye alkid (stiren, vinil toluen, metil stiren modifiye)	Çabuk kuruma, yüksek sabunlaşma direnci ve artan yapışma karakteri	Düşük çözücü direnci, düşük çizilme direnci
Akril modifiye	Çabuk kuruma, yüksek sabunlaşma direnci ve artan yapışma karakteri, daha iyi atmosferik korozyon direnci	Düşük çözücü direnci, düşük çizilme direnci
Üretan modifiye	Çabuk kuruma, iyi elastikiyet ve yapışma, aşınmaya,suya, kimyasallara daha iyi dayanıklılık	Sararma yatkınlığı (ancak keten/soya yağı alkidlerine nazaran çok daha az)
Silikon modifiye	Uzun süreli yüksek sıcaklık direnci, sararmama, atmosferik korozyon ve kimyasallara karşı direnç, sert film oluşturma ve iyi aşınma mukavemeti	Yüksek fırınlama sıcaklığı, pahalı fiyat
Metalle kuvvetlendirilmiş	Çabuk kuruma, daha iyi su ve alkali dayanıklılığı	Başka reçinelerle sınırlı uyuşma
Epoksi modifiye	Yüksek, elastikiyet, parlaklık, yapışma, alkali ve asitlere karşı daha iyi bir direnç, daha iyi aşınma mukavemeti	Alifatiklerde, aromatiklerde, alkollerde sınırlı çözünme, tebeşirleşme

2.3 Kaplama Teknolojisinin Gözden Geçirilişi

Koruyucu kaplamalarındaki modern gereklilikler son derece geniş ve zordur. Bu gereklilikler, kaplı yüzeyleri, sıradan aşınma veya sürtünmelerden koruma gerekliliğinin ötesindedir. Bazı kaplamaların, (örneğin elektriksel izolasyonda kullanılan) yüksek sıcaklıklara veya nem nüfuzuna karşı son derece dirençli olmaları gerekmektedir. Diğerleri (örneğin deniz verniği ve tenekelerin iç kısımlarının kaplanmasında kullanılan emaye) su veya sulu çözeltilerle uzun süreli temaslara dayanmalıdır

Üretim metodları, birçok özel gerekliliği beraberinde getirmekte ve çabuk kuruyan yüzeyler için özel talep yaratmaktadır. Resimli yayınların geniş çapta kullanımı, reklam malzemelerindeki artış ve yüksek hızda ki baskı prosesi, baskı mürekkebi kullanıcılarının gereksinimlerini büyük oranda artırmıştır. Önceleri belli bir süre, tung ve diğer konjuge yağlar hızlı kuruyan özel kaplamalarda daha zor gereksinimleri karşılamak için oldukça fazla tüketiliyordu. Daha sonraları epoksi reçinelere, üretan polimerlere, silikonlara ve diğer sentetik ortamlara dayalı yeni sistemler, tung yağına olan bağımlılığı büyük oranda düşürmüş ve tung yağı kullanımı önemli derecede azalmıştır.

Modern endüstrinin, kompleks ve geniş çaplı gereklilikleri, boya ve vernik üretiminin, büyük oranda sanattan bilim kategorisine geçişine sebebiyet vermiştir. Günümüzde birçok fabrikada, üretim prosesleri dikkatli bir şekilde laboratuvar kontrolü altında yapılmakta ve revizyon gerektiğinde bilimsel prensiplere uygun olarak serbestçe modifiye ve revize edilmektedir [22].

2.4 Boya Kaplama Endüstrisi ile Yağların İlişkisi

Tarih boyunca, kuruyan yağlar, film oluşturmak üzere boya, vernik ve mürekkepleri de içeren kaplamalarda kullanılmışlardır. Eski mısırda kesin olmamakla birlikte keten yağının boyalarda kullanıldığı söylenmektedir.

Yağların, kaplamaların film oluşturucusu olarak kullanımlarının en basit ve en ilkel yolu direkt olarak kullanılmalarıdır. Kuruyan yağlar doğal yapılarının değiştirilmesiyle daha yararlı hale getirilebilmektedir. Kuruyan yağın kuruma ve viskozite karakterleri, fıçılarda yaşlandırılarak, ısıtılarak, hava üflenerek değiştirilebilmektedir.

Yağların kaplama uygulamalarında direkt olarak kullanımlarının azalmasının iki önemli sebebi, göstermiş oldukları performans ve çevredir. Kendi kendine kuruyan yağların kuruma hızı ve bazen de film özellikleri modern gereksinimleri, ihtiyaçları tam olarak karşılayamamaktadır. Lateks boyaların temizlenmesinde ve uygulanmasındaki kolaylık, yağ bazlı boyaların kaybına sebep olmaktadır. Çözücü bazlı kaplamalara, özellikle de yağ bazlı kaplamalara karşı çevreyi korumak için birçok yaptırımlar getirilmiştir. Bu yaptırımlar yağ bazlı materyallerden daha fazla çevreyle dost diğer kaplama materyallerinin ve sistemlerinin gelişmesine ve ticarileşmesine yol açmıştır.

Kaplama uygulamaları için ürünlerin spesifikasyonları; renk, filmin renk kalıcılığı, oluşma hızı, filmin kuruma hızı, filmin sertliği, yapışması, pigmentlerle ıslanabilirliği, esnekliği, yaşlanma üzerine esnekliğinin kalıcılığı, pigmentlerin reaktivitesi, kurutucuların reaktivitesi, suya, baza, çözücülere karşı dayanıklılığı, viskozitesi gibi çok fazla sayıda faktörü içermektedir. Açıkça görülüyor ki, tek bir ürün bütün bu özelliklere sahip olamamaktadır. Kullanılacak yere göre üründe en iyi performansı sağlamak için uzlaşma sağlanmaktadır [14].

2.5 Yaşayan Polimerizasyon

İdeal yaşayan polimerizasyon sisteminde, çoğalma reaksiyonuna göre daha hızlı bir başlama reaksiyonu mevcut olup, sonlanma veya zincir reaksiyonları olmamaktadır. Yaşayan polimerizasyon ile elde edilen polimerler;

- topoloji (lineer, star, küresel, siklik v.b.),
- komonomerlerin düzenlenmesi ve bileşimi (blok, graft v.b.),
- reaksiyona giren başlatıcı ve monomerin konsantrasyonlarına bağlı olarak önceden belirlenebilen molekül ağırlığı
- dar molekül ağırlığı dağılımı

ile karakterize edilmektedirler [29,30].

ilk yaşayan polimerizasyon, 1956 yılında Michael Szwarc ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilen anyonik polimerizasyondur ve bu çalışma polimer biliminde bir yeniliğe sebep olmuştur [31,32]. N-bütil lityumun varlığında stiren ve tetrahidrofuranın polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bazı katyonik polimerizasyonlarda da yaşayan polimerizasyon şartları sağlanmıştır [33].

Tersinmez zincir sonlanması, anyonik yaşayan polimerizasyonda olduğu gibi yaşayan katyonik polimerizasyonda da mevcut değildir [34].

Son zamanlara kadar yaşayan polimerizasyon iyonik polimerizasyon ile sınırlandırılmıştı. Yaşayan iyonik (anyonik veya katyonik) polimerizasyon sisteminde, zincir sonları birbirini reddeden benzer elektrostatik yüklere sahip olduğundan, karşılıklı etkileşim ile sonlanma reaksiyonları söz konusu değildir ve bu özellikten dolayı sistem, moleküler yapı üzerinde neredeyse mükemmel bir kontrole sahiptir. Fakat bu teknik aynı zamanda bazı dezavantajlara sahiptir. Aktif merkez olarak büyüyen karbonyum iyonu oksijene, suya, karbondioksite karşı aşırı reaktiftir. Bu yüzden, polimerizasyon sistemi bu tür kirliliklerden arındırılmış olmalıdır. Çözücülerin saflaştırılmasında ve kurutulmasında, başlatıcı çözeltisinin elde edilmesinde son derece dikkat gerekmektedir [35,36]. Yaşayan iyonik polimerizasyon için optimum reaksiyon sıcaklığı oldukça düşüktür. Yalnızca, polimerizasyon şartlarında kararlı iyon üretebilen monomerler (stiren, dien v.b) yaşayan iyonik prosesi ile polimerize edilmektedirler. Bu proseslerde fonksiyonel monomerlerin kullanımı; fonksiyonel kısımlar, iyonlar ve karşı iyonlar ile nadiren uyuştuklarından dolayı zor olmaktadır.

İyonik polimerizasyonun bu dezavantajlarından dolayı, halka açılması, grup transferi ve radikal polimerizasyonu gibi pek çok yeni yaşayan polimerizasyon sistemi geliştirilmiştir. Ancak, bu sistemler, yaşayan polimerizasyon konseptiyle temelde uyumsuz olan kaçınılmaz sonlanmaların varlığı nedeniyle, gerçek yaşayan polimerizasyondan ziyade, kontrollü radikal polimerizasyonu veya kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu olarak tanımlanmaktadır [35].

2.5.1 Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu

Son zamanlara kadar, klasik radikal polimerizasyonu, polimer sentezi için kullanılan en geniş ve yaygın yöntemlerden biri olarak düşünülmüştür. Çoğu ticari polimerler ve kopolimerler, suya olan tolerans, daha geniş sıcaklık aralığı, oldukça fazla monomerle çalışma imkânı, polimerizasyon ve/veya kopolimerizasyonun kolaylığı gibi basit reaksiyon şartlarından dolayı radikal polimerizasyonu ile hazırlanmaktadır [37]. Çoğu monomer, komonomerlerin oranlarına bağlı özellik taşıyan kopolimerlerin üretilmesi için kolayca kopolimerize olmaktadır. Fakat klasik radikal polimerizasyonu bazı dezavantajlara sahiptir. Klasik radikal polimerizasyonundaki

temel yetersizlik, polimerizasyon derecesi, polidispersite, uç grup fonksiyonalitesi, zincir yapısı ve bileşimini içeren makromoleküler kontrolün eksikliğidir. Çünkü yaşayan polimerizasyon özelliklerine ulaşmak için en önemli gereksinimler, çoğalma reaksiyonunun hızına kıyasla, başlama reaksiyonun hızının yüksek olması, sonlanma ve transfer reaksiyonlarının olmamasıdır. Fakat klasik serbest radikal polimerizasyonunda başlama hızı çoğalma hızına kıyasla yavaştır ve radikaller arasında bimoleküler sonlanma reaksiyonlarından kaçınmak zordur. Böylece tüm polimerizasyon prosesi boyunca yeni radikaller oluşurken, polimerizasyonun ilk safhalarında yüksek molekül ağırlıklı ölü polimerler oluşmakta ve sonuç olarak molekül ağırlığı dağılımı geniş olmaktadır.

Yine de radikal polimerizasyonunun kontrolü için birkaç yaklaşım mevcuttur. Radikal polimerizasyonunda yaşayan özellikleri elde etme deki temel fikir yaşayan polimerizasyonun gereksinimlerini karşılamak için polimerizasyon sistemini değiştirmektir. Örneğin, kararlı serbest radikal polimerizasyonunda, çoğalma hızı hâlihazırda çok hızlı olduğundan, çoğalma reaksiyonunun hızı ile rekabet edebilmek için başlangıç reaksiyon hızını artırmak yerine, ortama eklenen kararlı radikaller, çoğalma potansiyeline sahip polimer zincirlerini geçici olarak deaktive etmekte ve aktif merkezlerin çok küçük bir bölümünü (çoğalan radikaller) bırakmaktadırlar. Aktif türler (kararlı radikaller ve aktif radikaller) ve hareketsiz türler (deaktive edilmiş polimer zincirleri) arasında kurulan dinamik denge sayesinde çoğalma merkezi, polimer zincirleri arasında yer değiştirmekte ve statik olarak çok sayıdaki polimer zinciri başlangıç hızına yakın bir seviyede, yavaş bir çoğalma hızında büyümektedirler. İkinci gereklilik ise özellikle sonlanma olmak üzere durdurucu reaksiyonların olmamasıdır. Nispeten düşük sonlanma hızlarını elde etme yolları mevcut olmasına rağmen daha önce de belirtildiği gibi radikal polimerizasyon sisteminde, radikal sonlanma reaksiyonlarının önüne geçmek zor olmaktadır. Çoğalma reaksiyonunun hızı eşitlik 2.4 de belirtildiği şekildedir.

$$R_p = k_p [M] [R^*] \quad \textbf{(2.4)}$$

Formülde Rp çoğalma hızı (mol/dm^3/s), kp çoğalma hız sabiti (dm^3/mol/s), [M] monomer konsantrasyonu (mol/dm^3), R^* de aktif radikal konsantrasyonunu(mol/dm^3) göstermektedir. Sonlanma reaksiyon hızı ise,

$$R_t = k_t [R^*]^2 \quad \textbf{(2.5)}$$

eşitlik 2.5 de verilmektedir.

Burada R_t sonlanma hızını ($mol/dm^3/s$), k_t ($dm^3/mol/s$) de hız sabitini göstermektedir. Bu sistemde, kararlı serbest radikaller, aktif radikaller ile kolayca reaksiyona girmekte ve böylece polimerizasyon sisteminde aktif radikal konsantrasyonu düşük tutulmaktadır.

Aktif radikal konsantrasyonuna göre sonlanma reaksiyon hızı ikinci dereceden olurken, çoğalma hızı birinci derecedendir. Bu yüzden aktif radikal konsantrasyonunu azaltarak, sonlanma ile oluşan ölü polimer zincirlerinin sayısı kontrol altına alınabilmektedir. Bu yolla reaktif kalıcı radikallere sahip polimerizasyon sistemi, dönüşüm ile lineer olarak artan molekül ağırlığı ve klasik radikal polimerizasyonuna nazaran daha dar molekül ağırlık dağılımı (polidispersite) gibi yaşayan polimerizasyon özellikleri göstermektedir.

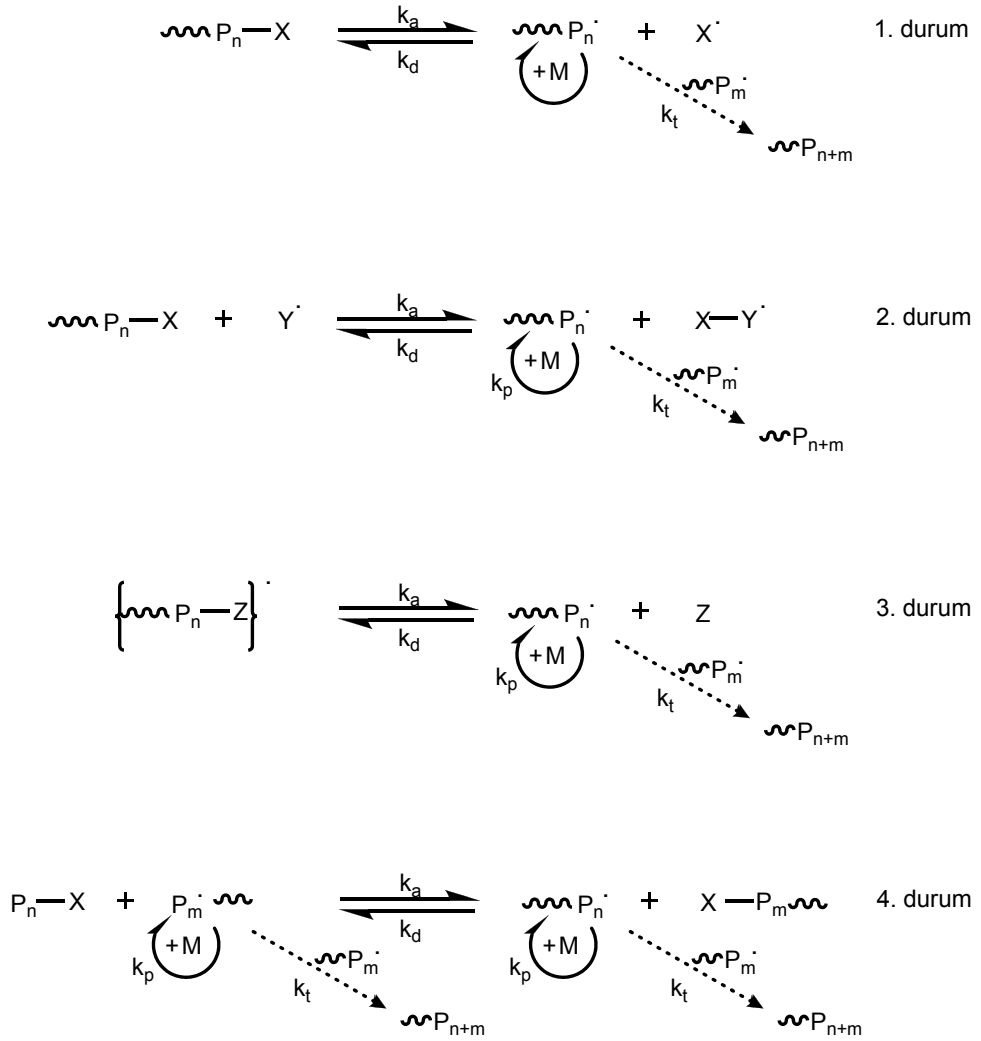
Böylece, kontrolün sağlandığı, daha basit reaksiyon şartları altında daha geniş monomer aralığında yeni ya da iyi bilinen fonksiyonel materyallerin (polimerlerin) sentezine izin veren kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon sistemlerine ilgi günümüzde oldukça artmış ve bu konuda yapılan çalışmalar giderek önem kazanmıştır. Geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri kullanılarak daha önceleri iyonik yaşayan polimerizasyon sistemi ile hazırlanamayan yeni ve iyi bilinen blok, graft ve diğer polimer yapılarının hazırlanması da böylece mümkün olmuştur [38].

2.5.2 Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonun sınıflandırılması

Pratikte, tüm kontrollü/yaşayan polimerizasyon (controlled/living radical polymerization - CLRP) teknikleri, hareketsiz türler ile aktif türler (büyüyen serbest radikaller) arasında kurulan dinamik denge prensibine dayalı olarak çalışmaktadırlar. CLRP'leri bu hareketsiz grupların yapısına göre gruplamak daha basit olsa da, mekanizmaya dayalı olarak sınıflandırma yapmak, elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri ile kullanılan reaktanların konsantrasyonları arasında ilişkinin kurulmasını sağladığından daha uygun olmaktadır. Bu yüzden CLRP'ler, dört farklı mekanizmaya göre (Şekil 10) sınıflandırılmaktadır [39]. Buna göre; çok sayıda monomere uygulanabilen en verimli ve en önemli kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri; nitroksid ortamlı radikal polimerizasyon (nitroxide mediated radical polymerization – NMRP), metal katalizörlü atom transfer radikal polimerizasyonu (atom transfer radical polymerization – ATRP) ve diğer dejenere

transfer prosesleri ile birlikte tersinir katılma – bölüşme zincir transfer polimerizasyonu (reversible addition – fragmentation chain transfer polymerization – RAFT) olmak üzere üç sınıfta toplanmaktadır [40,41].

Özellikle son zamanlarda, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon (controlled / living radical polymerization) teknikleri kullanılarak; çok iyi bilinen polimerik yapıların sentezi ve dizaynına yönelik olarak yapılan birçok çalışma literatürde mevcuttur [42-46].



Şekil 2.10 : Kontrollü polimerizasyonun sınıflandırılmasında esas alınan 4 farklı mekanizma.

Tüm mekanizmalarda; hareketsiz türler, monomerlerle (M) k_p çoğalma hız sabiti ile reaksiyona giren aktif türleri (P_n^*) oluşturmak üzere aktivasyon hız sabiti (k_a) ile tersinir olarak aktive edilmektedir. Çoğalan radikaller, k_d deaktivasyon hız sabitiyle deaktive olabilmekte ya da k_t sonlanma hızı ile diğer büyüyen radikaller ile sonlanmaktadırlar. Bütün CLRP'lerde, radikallerin konsantrasyonu oldukça düşük

tutulduğundan, polimer özelliklerini de önemli ölçüde etkilemediğinden, ortamda az da olsa oluşan sonlanmalar bazen ihmal edilebilmektedir. Bu mekanizmalara göre ;

- 1.durum : NMRP
- 2.durum : ATRP
- 3.durum : RAFT
- 4.durum : Dejenaratif sistemi

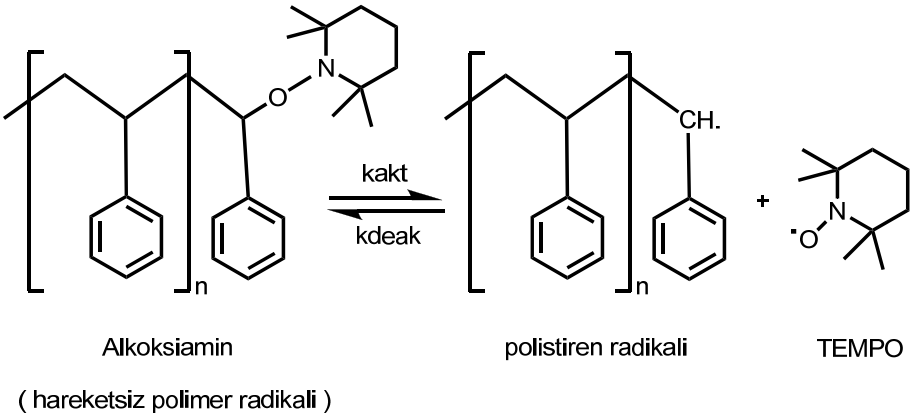
yansıtmaktadır [39]. Bu mekanizmaların detayları ileride anlatılacaktır.

2.5.2.1 Nitroksid ortamlı radikal polimerizasyon (NMRP)

Kararlı serbest radikal polimerizasyonu arasında yer alan nitroksid üzerinden yürüyen polimerizasyon (nitroxide mediated radical polymerization - NMRP), reaksiyon ortamına kararlı bir serbest nitroksid radikalinin ilave edilmesiyle yürütülmektedir [47]. Kararlı serbest nitroksid radikalinin kararlılığı (stabilitesi) ise, radikalin elektronik yapısına bağlıdır. N – O bağı üzerinde çiftleşmemiş elektronun delokalizasyonu, radikale termodinamik kararlılık sağlamaktadır [48]. Polimerizasyon sisteminde, nitroksid radikali, tuzak kurucu madde olarak davranmakta ve çoğalan diğer radikaller ile birleşerek gevşek bir bağ oluşturmaktadır. Oluşan bu bağ, daha yüksek sıcaklıklarda tersinir olarak homolitik ayrışmaya maruz kalmaktadır [49]. Ayrıca bu kararlı radikaller monomerlerden ziyade büyüyen karbon merkezli radikallerle reaksiyona girmeyi tercih ettiğinden, tersinir kapatıcı reaksiyon, zincir ucundaki radikal konsantrasyonunu şiddetli şekilde azaltmaktadır. Bu azalan radikal konsantrasyonundan dolayı sonlanma reaksiyonu bastırıldığı (minimize edildiği) için, yaşayan polimerizasyon karakteri önem kazanmaktadır [50].

NMRP ‘ nin mekanizmasının temeli, Şekil 2.11’de gösterildiği gibi etkin olmayan bir alkoksiamin oluşturmak üzere, aktif polimer radikallerinin TEMPO (2,2,6,6 - tetramethylpiperidinyl-1-oxy) gibi kararlı bir nitroksid radikali ile tersinir olarak deaktivasyonudur. Bu sistemde, polimer büyümesi, kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Monomer ardı ardına meydana gelen aktivasyon ve deaktivasyon reaksiyonları arasında polimer radikallerine eklenmektedir. Şekil 2.11’de gösterilen denge reaksiyonu, büyük ölçüde etkin olmayan alkoksiaminlerin oluşumuna olanak sağlamaktadır. Bu durumda, aktif radikallerin konsantrasyonu klasik serbest radikal polimerizasyonundan daha düşüktür. Sonuç olarak; sonlanma, aktif radikallerin

konsantrasyonuna göre ikinci mertebeden olduğu için, bimoleküler radikal sonlanma hızı çoğalma hızından daha fazla baskı altına alınmaktadır. Bu şartlar altında, polimer radikalleri yaşayan tarzda büyümekte ve dar molekül ağırlık dağılımlı (polidispersite) ve önceden tahmin edilebilir molekül ağırlıklı polimerlerin üretimi mümkün olmaktadır [51].

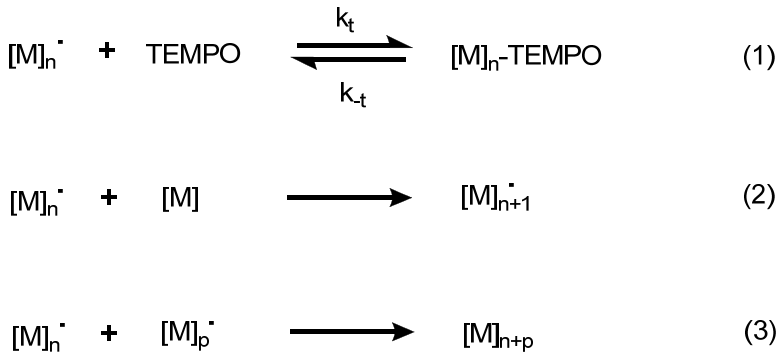


Şekil 2.11 : NMRP ‘ nin anahtarı.

Literatürde yer alan araştırmalar; stiren gibi vinil monomerlerinin bulk serbest radikal polimerizasyonunda, kararlı serbest radikal olarak TEMPO temelli başlatıcıların ya da TEMPO içeren sistemlerin kullanılması halinde, polimerizasyonun yaşayan proses özelliğine sahip olduğunu göstermiştir [10,52-54]. Bu şekilde TEMPO varlığında gerçekleştirilen proses, polidispersitesi düşük, molekül ağırlığı kontrol altına alınabilen polimerlerin üretilmesini olanak sağlamaktadır [55]. TEMPO, ortamda bulunan serbest radikallerin çoğunluğuna difüzyon kontrollü olarak tuzak kurmakta ve kapatıcı vasıta gibi davranmaktadır. TEMPO gibi kararlı bir serbest nitroksid radikali kullanılarak oluşturulan tersinir sonlanma kavramı yaşayan polimerlerin üretimi için kullanılmaktadır [56].

Yine Şekil 2.12’de verilen reaksiyon sistemine göre de, gelişen polimer zincirinin TEMPO ile hızlı bir şekilde tutulması ve bu prosesin termal dönüşümü yaşayan polimerizasyon mekanizmasının kanıtıdır. Reaksiyon 1, TEMPO ve polimerik radikal arasındaki tersinir reaksiyonu göstermektedir. Reaksiyon 1 de gösterilen denge, TEMPO ‘ nun az bir miktarında ve belirli bir sıcaklıkta kararlı hale ulaşıldığında oluşmaktadır. 1. ve 2. reaksiyonun tekrarlanması son polimer ürününün molekül ağırlığında artışa ve daha uzun polimer zincirine sebep olmaktadır. [M_n]’ nin TEMPO ile hızlıca tutulması çoğalan radikallerin konsantrasyonun azalmasına

sebep olmakta ve böylece 3. reaksiyonda tanımlanan normal sonlanma reaksiyonları minimize edilmektedir [57].



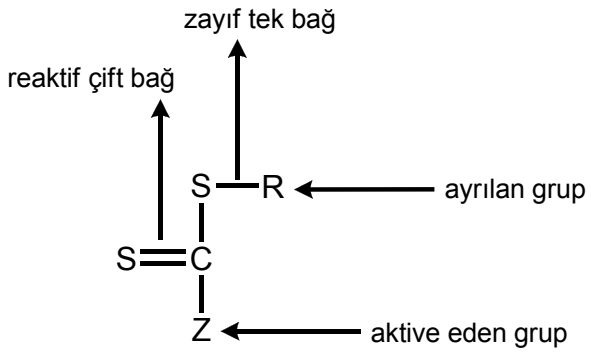
Şekil 2.12 : TEMPO varlığında polimerizasyonun adımları.

2.5.2.2 Tersinir katılma – bölüşme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

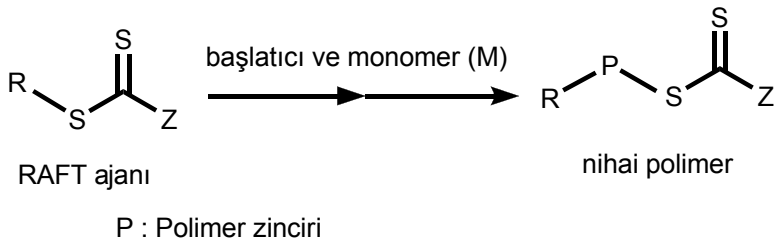
Yaşayan / kontrollü polimerizasyon tekniklerinden biri de, Rizzardo grubu tarafından geliştirilen RAFT tekniğidir. Chiefari ve çalışma arkadaşları ise daha sonra 1998 yılında RAFT polimerizasyonunu daha da geliştirerek mekanizmasını incelemişlerdir [58].

RAFT polimerizasyonu, RAFT ajanı olarak bilinen ve yapısı sekil 2.13'de gösterilen oldukça etkin zincir transfer ajanını içermektedir [58]. Şekil 2.14'de verilen basitleştirilmiş mekanizmadan da görüldüğü gibi, RAFT ajanının R ve Z grupları nihai polimer ürününün zincir sonunda yer almakta ve böylece polimerin uç grubu, istenilen yapıya sahip RAFT ajanının seçilmesiyle önceden dizayn edilebilmektedir [59]. RAFT polimerizasyonu, genellikle klasik radikal başlatıcılarla gerçekleştirilmektedir. Prensipte herhangi bir serbest radikal kaynağı kullanılabilmektedir ancak çoğunlukla 2,2' azobisisobutronitril (AIBN) , potasyum persulfat (KPS), benzoil peroksit (BPO) gibi termal başlatıcılar kullanılmaktadır [60,61]. RAFT prosesi, klasik radikal polimerizasyonunda bulunan başlama, çoğalma ve sonlanma olmak üzere üç temel adımı ve buna ek olarak iki adet dengeyi içeren mekanizma ile yürümektedir.

Polimerizasyon süresince, ditiyo esterler gibi RAFT ajanının, tekrarlanan tersinir transfer olayları, aktif ve hareketsiz türler arasında denge sağlamakta ve bu da polimerizasyonun kontrollü/yaşayan davranışına sebep olmaktadır [61].



Şekil 2.13 : RAFT ajanının yapısı



Şekil 2.14 : Basitleştirilmiş RAFT mekanizması.

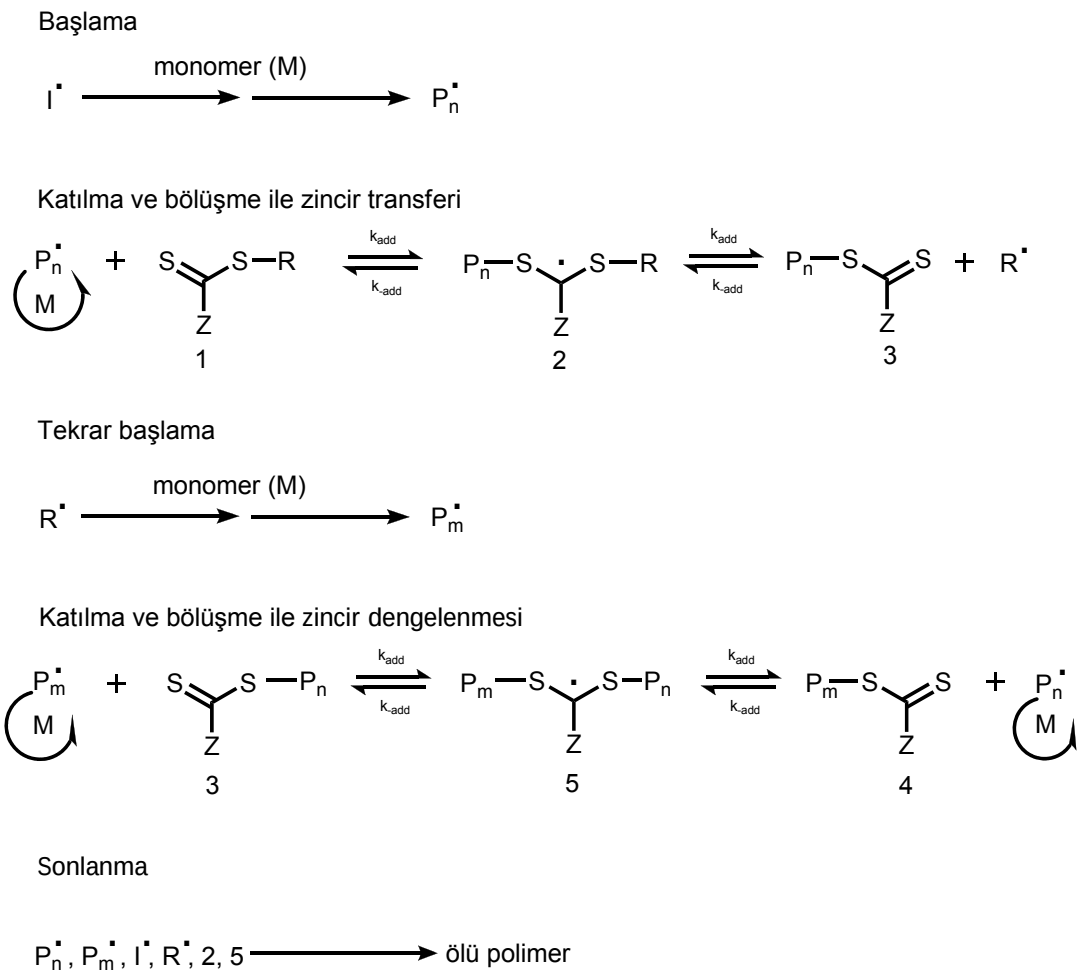
RAFT polimerizasyon mekanizmasının anahtarı, katılma – bölüşme dengesinin birbirini izlemesidir. Mekanizma detaylı olarak Şekil 2.15'de verilmektedir.

RAFT polimerizasyon prosesinde, RAFT ajanından türetilen R^* radikali, polimerik ya da ilk transfer ajanıyla reaksiyona girme ve monomere eklenme arasında paylaşılmaktadır.

Polimerizasyonun ilk safhalarında çoğalan radikalin (P_n^*), tiyokarboniltiyo maddesine eklenmesi, polimerik tiyokarboniltiyo bileşiği 3 ün ve yeni radikalin (R^*) oluşumuna sebep olan ara radikal 2 nin bölünmesini takip etmektedir. Daha sonra R^* radikalinin monomerle (M) reaksiyonu, çoğalan yeni P_m^* radikalini oluşturmakta ve böylece polimerizasyon yeniden başlatılmaktadır. Birbirini takip eden katılma bölüşme adımlarında, çoğalan aktif radikaller (P_n^*, P_m^*) ile hareketsiz polimerik tiyokarboniltiyo bileşikleri arasında ara radikal 5 kullanılarak hızla kurulan denge, bütün zincirlerde eşit büyüme sağlamakta ve dar polidispersiteli polimerlerin üretimine izin vermektedir. Uygun reaksiyon şartlarına dikkat edilmesiyle,

polimerizasyon durdurulduğu ya da tamamlandığı zaman zincirlerin çok büyük bir çoğunluğu tiyokarboniltiyo uç gruplarıyla tutulacaktır. Radikaller zincir denge prosesinde ne oluşmakta ne de zarar görmektedir. Böylece başlangıçta bir kez denge kurulduğunda, polimerizasyon hızının, klasik radikal polimerizasyonun hızına benzer olması gerekmektedir. Bu deneysel verilerle doğrulanmıştır [62].

RAFT polimerizasyonu için tiyokarboniltiyo maddelerinin seçimi çok önemlidir. Hem 1, 3, 4 tiyokarboniltiyo türlerine, çoğalan radikallerin katılması hem de 2 ve 5 ara radikallerinin bölünmesi için, çoğalma hız sabitine oranla yüksek bir hız sabiti gerekmektedir. Bir başka deyişle 1, 3 ve 4 yüksek zincir transfer sabitine sahip olmalıdır.



Şekil 2.15 : RAFT mekanizmasının tüm adımları.

Genel ifadede, 1,3 ve 4 tiyokarboniltiyo bileşiklerine, radikallerin eklenme hızı, Z grubundan son derece etkilenmektedir. Fenil gibi dengeleyici bir grup, radikal gruplarının eklenme hızını arttırmaktadır. Z grubunun, aynı zamanda 2 ve 5 ara

radikallerinin bölünme hızına da etki etmesi beklenmektedir. Bu radikalleri (2 ve 5) stabilize eden gruplar yine bu radikallerin bölünme hızını geciktirmekte ya da tam tersi etki göstermektedir.

Şekil 2.15'de görülen radikal 2' nin polimerik tiyokarboniltiyo türlerine bölünmesinde, yüksek hız sabitine, polimer zincirine (P_n^*) uygun, kolaylıkla, homolitik olarak ayrılan iyi bir R grubunun seçilmesiyle ulaşılmaktadır. R grubunun homolitik ayrılma kabiliyeti, R^* radikalinin kararlılığının ve R sterik bulkunun artmasıyla artmaktadır. [62] . Reaksiyon sürecinde, değişim reaksiyonunun çoğalmaya kıyasla daha hızlı olması şartıyla her bir zincir RAFT ajanından türetilen bir uç grup içermektedir [58].

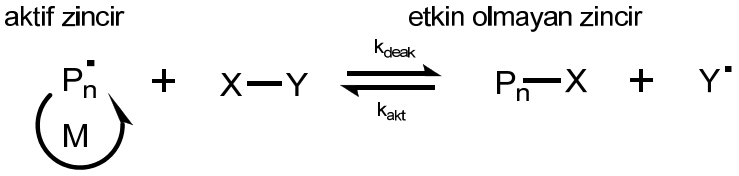
2.5.2.3 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

ATRP sistemi, deneysel kurulumunun kolay olması, ucuz ve kolaylıkla ulaşılabilir katalizörlerin (genellikle alifatik aminlerle oluşturulan bakır kompleksleri, yada pridin bazlı ligandlar ki bunların çoğu ticari olarak mevcuttur) ve basit, ticari olarak mevcut kolayca hazırlanabilen başlatıcıların kullanılması sebebiyle (sıklıkla alkil halojenür) oldukça ilgi çeken başarılı bir CLRP yöntemidir [38,63].

Burada kullanılan, geçiş metal kompleksi reaksiyon ortamında en azından kısmen çözünebilir olmalıdır. Reaksiyon homojen ve heterojen şartlar altında yapılabilmektedir. Homojen bir ortam olduğu zaman genellikle aktivatör ve deaktivatörün konsantrasyonu kontrol edilebildiğinden daha iyi sonuç alınmaktadır [64].

Reaksiyon sıcaklığı ise, oda sıcaklığından 150 ^oC' ye kadar değişebilen bir aralıkta seçilebilmekte ve reaksiyon vakum veya basınç altında gerçekleştirilebilmektedir. Reaksiyonlar suyun varlığında ve nemli ortamda gerek homojen şartlar [65] gerekse heterojen şartlar altında (mikro-emülsiyon) [66] yürütülememektedir.

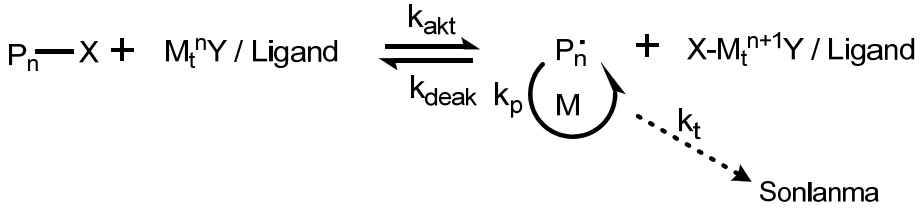
Atom transfer radikal polimerizasyonunun mekanizması, kararlı serbest radikal polimerizasyon sisteminden biraz farklı olarak gerçekleşmektedir (Şekil 2.16). ATRP nin temeli, elektron transfer prosesine dayanır ki bu proses hareketsiz türler ile çoğalan türler arasında tersinir (pseudo) halojen homolitik transferini içermektedir [67].



Şekil 2.16 : ATRP dengesi.

ATRP sisteminde tersinir atom ya da grup transferiyle deaktivasyon ve bimoleküler aktivasyon prosesi söz konusudur. Tanımlanan bu sistemler için, deaktivatör (X-Y) geçiş metal kompleksidir. Bu gösterimde Y daha yüksek oksidasyon durumunda olan metaldir. Y^* ise daha düşük oksidasyon durumundadır ve monomere göre inerttir. ATRP'de kullanılan geçiş metal türü, okside türü ve karbon merkezli radikali (aktif radikal) oluşturmak için organik halojenürden, halojen atomunu çıkarmaktadır [68].

ATRP'nin tekrarlanan aktivasyon ve deaktivasyon doğasını gösteren mekanizma daha detaylı olarak Şekil 2. 17' de verilmektedir.



Şekil 2.17 : ATRP mekanizması.

Mt^n : Geçiş metali

L : Kompleks ligand

P_n : Polimer zinciri

X: Br veya Cl

ATRP sisteminde, çoğunlukla geçiş metali olarak Cu, Fe ve Ru kullanılırken başlatıcı olarak da bir alkil halojenür (genellikle Bromür veya klorür) kullanılmaktadır [69-71].

Reaksiyon ortamında, katalizör olarak, Cu(I)Br'in uygun bir amin ligandı ile oluşturulan kompleksi kullanılmaktadır. Buradaki ligandın görevi Cu(I)Br' nin ortamda çözünür halde kalmasını sağlamak ve onun redoks potansiyelini düşürmektir.

Alkil halojenürle, CuBr-L kompleksinin etkileşmesinde, halojenür, atom halinde yani radikal olarak alkil grubundan kopmakta ve geride polimerizasyonu başlatan alkil

radikali bırakmaktadır. Böylece $CuBr_2$-L kompleksi meydana gelmektedir. Oluşan alkil radikali ortamdaki monomerle polimerleşmeyi başlatmaktadır. Fakat bir anda büyüyen zincirin ucundaki radikale $CuBr_2$-L kompleksinden ayrılan brom, radikal halde katılmaktadır. Yani büyüyen zinciri deaktive etmektedir. Uçtaki halojenür, yukarıda belirtilen mekanizmayla tekrar aktif hale gelmektedir [72]. Burada, aktivasyon hızında (k_{akt}) oluşan aktif radikaller, k_p hızıyla çoğalmakta ve tersinir olarak deaktive (k_{deak}) olmaktadır, aynı zamanda sonlanmaktadırlar (k_t). Reaksiyon ilerlerken kalıcı radikal etkisinin sonucu olarak radikal sonlanma azaltılırken, zincir uzunluğu ve denge, hareketsiz türlere doğru etkili bir şekilde kaymaktadır ($k_{akt} << k_{deak}$) [73-75].

Reaksiyonun bütününde bu aktivasyon-deaktivasyon adımları sürekli tekrar etmekte ve bu da polimerizasyonun kontrollü olarak yürümesini sağlamaktadır.

2.5.3 NMRP, RAFT ve ATRP tekniklerinin karşılaştırılması

Günümüzde, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri olarak kullanılan bu en etkin üç metod (NMRP, RAFT ve ATRP) avantajlarının yanında bazı sınırlamalara da sahiptir. Her bir metodun avantajları ve sınırlamaları 4 tipik özellik karşılaştırılarak tartışılabilmektedir.

Bunlar;

- Polimerize edilebilir monomer aralıkları
- Tipik reaksiyon şartları (sıcaklık, zaman, kirliliklere olan hassaslık vs.)
- Transfer edilebilir uç grup/atomların yapısı
- Katalizör, hızlandırıcı gibi çeşitli katkılar vs.dir.

Çizelge 2.3 ‘ de bu üç sistemin özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu özelliklere göre, nitroksid ortamlı sistemlerin (NMRP) en önemli avantajı sistemde herhangi bir metalin kullanılmaması ve herhangi bir katalizör kullanımını gerektirmemesidir.

Çizelge 2.3 : NMRP, RAFT ve ATRP sistemlerinin karşılaştırılması.

Özellik	Sistem		
	NMRP	ATRP	RAFT
Monomer	*TEMPO için stiren *Yeni nitroksidler için akrilatlar& akrilamidler *NO metaakrilatlar	*Aktif çift bağ içeren hemen hemen bütün monomerler *NO vinil asetat	*Hemen hemen bütün monomerler
Şartlar	*Yüksek sıcaklık (TEMPO için >120 ^{0}C) *Su bazlı sistemlerle çalışılabilir *Oksijene duyarlı	*Geniş sıcaklık aralığı *Oksijene ve M_t li inhibitörlere tolerans	*Daha az reaktif monomerler için yüksek sıcaklıklar *Su bazlı sistemlerle çalışılabilir *Oksijene duyarlı
Uç gruplar	*Alkoksiaminler * Dönüşüm için radikal kimyası gerekir *Termal olarak kararsız * pahalı	*alkil (pseudo) tuzları *Ucuz &bulunabilir *Termal ve foto olarak kararlı *çapraz çoğalma için halojen değişimi	*Ditiyoesterler, iyodidler, metaakrilatlar *Pahalı *Termal olarak ve foto olarak daha az kararlı *Koku/renk
katkılar	*Yok *NMRP açil bileşikleriyle hızlandırılabilir	*Geçiş metal katalizörü *Uzaklaştırılmalı veya geri dönüşüm yapılmalı	*Klasik radikal başlatıcıları *Uç fonksiyonalitesini azaltabilir *Çok fazla yeni zincir üretebilir

Ancak reaksiyon diğer sistemlere göre daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleşmektedir. Ayrıca kararlı bir serbest nitroksid radikali olan TEMPO nispeten küçük denge sabitinden dolayı stiren ve kopolimerlere başarılı bir şekilde uygulanabilmesine rağmen akrilat ve meta akrilat için kullanıldığında doymamış oligomer/polimerler veya zayıf kontrollü polimerler üretmektedir. Bu sebeple bu tür monomerler için farklı nitroksid radikalleri geliştirilmektedir.

RAFT polimerizasyon tekniğinin diğer yöntemlere göre en önemli avantajı radikal olarak polimerleştirilebilen tüm monomerler için potansiyel olarak kullanılabilmesidir. RAFT sistemi ile çok daha az reaktif monomerlerin polimerizasyonu ve yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanması mümkün olmaktadır. Katalizör dejenaratif transfer için gerekmemektedir. Katalizörün rolü radikal başlatıcı tarafından oynanmaktadır. Bu aynı zamanda şu anlama gelmektedir: başlatıcılar bazı arzu edilmeyen uç grupları içermektedir ve sonlanma miktarı parçalanmış başlatıcıların miktarı ile kontrol edilmektedir. Dejenaratif transferin potansiyel dezavantajı her zaman sonlanma için düşük molekül ağırlıklı bir radikalin bulunmasıdır. Buna karşılık, ATRP ve NMRP sistemlerinde yeterli dönüşümlerde sadece uzun zincirler bulunmakta ve bu yüzden daha yavaş bir şekilde sonlanmaktadırlar. Sülfür içeren bileşiklerin bazı sınırlamalarından dolayı yeni etkin transfer edilebilir gruplar için araştırmalar devam etmektedir [39].

ATRP yöntemi ise, geniş bir monomer ve sıcaklık aralığı için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. ATRP, uç grupların maliyeti ve daha kolay katalizör uzaklaştırılması nedeniyle düşük molekül kütle fonksiyonlu polimerlerin üretimi için özellikle uygun olmaktadır. Aynı zamanda zor blok kopolimerlerin ve uç fonksiyonelliğe sahip hibritlerin sentezi için de çok yararlıdır. Ancak reaksiyon için katalizörün bulunması gerekmektedir ve bu katalizör, reaksiyon ortamına girebilmelidir. ATRP sisteminin dezavantajı ise, reaksiyon sisteminde kullanılan bu katalizörün geri dönüşümünü yada uzaklaştırılmasını gerektirmesidir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Ayçiçeği yağı ve keten yağı ticari olarak satın alındı ve alındığı gibi kullanıldı. 4,4' – Azobis(siyanopentanoil klorür) (ACPC)'nin sentezinde kullanılan 4,4' – azobis(siyanopentanoik asit) (ACPA) aldrich firmasından temin edildi. Kararlı serbest nitroksid radikali olarak kullanılan 2,2,6,6 - tetramethylpiperidinyl-1-oxy (TEMPO) (%99, Aldrich) alındığı şekilde kullanıldı. Stiren monomeri (St, %99, Aldrich) kullanılmadan önce içindeki inhibitörleri uzaklaştırmak amacıyla, bazik Al_2O_3 ile dolu özel bir cam kolondan geçirildi. Makromonomer sentezinde kullanılan 2,4-toluen diizosiyanat (TDI, Aldrich) alındığı gibi kullanıldı. 2-hidroksi metaakrilat (2-HEMA, Aldrich) ise kullanılmadan önce içindeki inhibitörleri uzaklaştırmak amacıyla, bazik Al_2O_3 ile dolu özel bir cam kolondan geçirildi. 2,2'-azoizobutronitril (AIBN, Fluka) etanol kullanılarak tekrar kristalize edildi. Benzoil peroksit (BPO) (Aldrich) yağların klasik yöntem ile stirenlenmesinde başlatıcı olarak kullanıldı. RAFT ajanı sentezinde kullanılan, Karbondisülfit (%99.5, Merck) alındığı şekilde kullanıldı, morfolin ise (%99, Merck) metalik sodyum ile azot atmosferinde 24 saat tutuldu ve distillendi. Metanol (%99, Aldrich) alındığı gibi kullanıldı.

3.2 Karakterizasyon

Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı, polistiren standartlarına göre kalibre edilen jel geçirgenlik kromatografi (Gel Permeation Chromatography - GPC) (Agillent 1100 series) ekipmanı kullanılarak belirlendi (Akış hızı: 0.3 mL dak^{-1}, çözücü: Tetrahidrofuran).

Elde edilen ürünlerin yapıları, FT-IR (fourier-transform infrared spectroscopy-Perkin-Elmer FT-IR spektrum One B spectrometer), ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR (nükleer mağnetik rezonans, Bruker AC250, 250.133 Mhz) spektroskopileri ile karakterize edildi. Elde edilen ürünlerin film özellikleri ise, ASTM ve DIN standartlarında belirtilen ekipmanlar kullanılarak incelendi.

3.3 4,4' – Azobis(siyanopentanoil klorür) (ACPC)'nin Eldesi

4,4' – azobis(siyanopentanoik asit) (ACPA) (10 gr) 100 mL benzen içinde azot atmosferi altında ve ışık almayan bir ortamda karıştırıldı ve bir buz banyosuna yerleştirilerek sıcaklığı 0 °C'ye kadar soğutuldu. Bu karışıma, PCl_5 (20 gr), 30 dakika boyunca azar azar eklendi ve 2 saat boyunca bu sıcaklıkta karışması sağlandı. Daha sonra oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmadan bekletildi. Bu süre sonunda oluşan katı ve sıvı faz birbirinden ayrıldı. Ayrılan sıvı fazın içerisindeki benzen ve fosfor oksiklorür 30 °C'de rotary evaparatöründe vakum altında uzaklaştırıldı. Bu işlem sonunda elde edilen sarı renkli katı 10 mL diklormetanda çözülüp 20 mL hekzanda çöktürüldü ve bir gece buzdolabında bekletildi. Katı fazda bulunan asit klorür sıvı fazdan ayrılarak vakumda oda sıcaklığında kurutuldu [76].

3.4 Kısmi Gliseridlerin Elde Edilmesi

Trigliserid yağ (120 g) ve gliserol (10.4 g) reaksiyon balonuna konuldu ve ısıtıldı. Sıcaklık 218 °C'ye ulaştığında, kullanılan yağ miktarının ağırlıkça % 0.1'i kadar $Ca(OH)_2$ katalizör olarak ilave edildi ve sıcaklık 230 °C'ye yükseltildi. Belirli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından alınan örnek, hacimce 3 katı miktarda etanole damlatıldı. Bu işlem esnasında alkol fazı berrak olduğunda, reaksiyon sonlandırıldı. Soğutma işleminden sonra, gliseroliz ürünü dietil eter ile çözülerek ayırma hunisine alındı ve 0.2 N H_2SO_4 ile yıkanarak ortamda bulunan katalizörün uzaklaştırılması sağlandı. Daha sonra ürün, ortamda bulunan asit ve serbest gliserolun giderilmesi için distile su ile yıkandı [6]. Bu şekilde saflaştırılan ürün, bir gece boyunca susuz Na_2SO_4'de bekletilerek kurutuldu ve rotary evaparatöründe eteri uçurulduktan sonra asit ve hidroksil değeri tayin edildi [77].

3.5 Kısmi Gliseridlerin Asit ve Hidroksil Değerlerinin Tayini

Asit değeri tayininde [77], kontrolü sağlamak amacıyla iki numune hazırlandı. Numuneler hassas olarak 1 gram tartıldı ve üzerine hacimce 1/1:etil alkol/benzen eklendi ve hızla çalkalanarak numunenin çözünmesi sağlandı. Ayarlı alkollü KOH ile fenol ftalein indikatörü kullanılarak şeffaf renk pembe renge (menekşe rengi) dönünceye kadar titrasyona devam edildi. Harcanan KOH miktarı not edildi. İki numune için bulunan değerin ortalaması alınarak eşitlik 3.1'e göre asit değeri hesaplandı.

$$\text{Asit değeri} = \frac{56.1 \text{ x harcanan KOH miktarı (mL) x N}}{\text{numune miktarı (gram)}} \qquad \textbf{(3.1)}$$

N: KOH çözeltisinin normalitesi

Hidroksil değeri tayininde [77], kontrolü sağlamak amacıyla iki numune hazırlandı. Numunelerin her biri hassas olarak 1 gram tartıldı. Üzerlerine önceden hazırlanmış olan ve hacimce 1/3: asetik anhidrit / pridin içeren asetillendirici ajandan 5 mL eklendi. Bu şekilde hazırlanan iki numune ve blank önceden 100 ^{0}C ' ye ısıtılmış yağ banyosuna daldırıldı ve bir saat süresince bu sıcaklıkta bekletildi. Süre sonunda numuneler ve blank çıkarıldı ve soğuması beklendi. Soğuduktan sonra her birine 2 mL distile su konarak tekrar yağ banyosuna daldırıldı ve 10 dakika sonra çıkarıldı. Daha sonra, numune kaplarının üzerine konulmuş olan huniler 10 mL etil alkol ile yıkandı. Böylece, huni üzerinde yoğunlaşan kısımlar numune içine alındı. Önceden hazırlanan ayarlı alkollü KOH ile timol mavisi indikatörü kullanılarak sarımsı renk maviye dönünceye kadar titrasyon yapıldı ve harcanan KOH miktarı tespit edilerek eşitlik 3.2 ile hidroksil değeri hesaplandı. İki numune için bulunan değerin ortalaması alındı.

$$\text{Hidroksil değeri} = \frac{(V_{blank} - V_{numune}) \text{ x } 56.1 \text{ x N}}{\text{numune miktarı (gram)}} + \text{asit değeri} \qquad \textbf{(3.2)}$$

N: KOH çözeltisinin normalitesi

3.6 Monogliserid ve Digliserid Karışımlarının Tayini

Monogliserid ve digliserid karışımlarının tayini periyodik asit yöntemine göre yapılmıştır [78].

Burada en önemli husus periyodik asit çözeltisinin hazırlanmasıdır. Periyodik asit çözeltisini hazırlamak için, 2.7 gram periyodik asit 50 mL distile suda çözüldü ve 950 mL asetik asit ile 1000 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözelti koyu şişede saklandı.

Hazırlanan periyodik asit çözeltisinin uygunluğunun test edilmesi gerekmektedir. Bunun için, 0.5-0.6 gram gliserol 50 mL suda çözüldü ve üzerine 50 mL periyodik asit çözeltisi ilave edildi. Blank olarak da 50 mL su üzerine 50 mL periyodik asit çözeltisi ilave edildi ve üzerleri kapatılarak yarım saat bekletildi. Yarım saat sonunda 20 mL doymuş KI çözeltisi ilave edildi ve karıştırıldı. En fazla 5 dakika bekledikten sonra 100 mL su ilave edildi ve ayarlı $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile kahve renk açılıncaya kadar titre edildi. Rengin açıldığı noktada taze hazırlanan nişasta indikatörü 3- 4 damla damlatılarak mavi renk oluşumu gözlendi ve bu mavi renk açılıncaya kadar titrasyona devam edildi. Blank için harcanan sarfiyat ile numune için harcanan sarfiyatın oranında;

$$0.75 < \frac{V_{numune}}{V_{blank}} < 0.76 \qquad \textbf{(3.3)}$$

eşitlik 3.3 de verilen şart sağlandı. Böylece periyodik asit çözeltisinin kullanımının uygunluğu onaylandı.

Belirli miktarda alınan numune bir miktar kloroformda çözüldükten sonra kloroform ile 100 mL'ye tamamlandı. Daha sonra 100 mL distile su ilave edilerek ağzı kapalı bir şekilde fazların ayrılması için 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım ayırma hunisine alındı ve 5 dakika sonra alttaki faz alındı. Bu fazdan 90 mL alınarak üzerine 0.08 mL % 56'lık perklorik asit ilave edildi ve 1 dakika karıştırıldı. Yaklaşık 10 dakika bekletilen bu çözeltinin 50 mL'si alınarak, 50 mL periyodik asit çözeltisinin üzerine ilave edildi. Üzeri saat camı ile kapatılarak yarım saat bekletildi. Daha sonra önceden hazırlanan % 15'lik KI (20 mL) eklenerek, 5 dakikayı aşmayacak şekilde bekletildi ve 100 mL distile su ilave edilerek ayarlı $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile kahve renk açılıncaya kadar titrasyon yapıldı. Bu noktada nişasta indikatörü damlatılarak

oluşturulan mavi renk tamamen kayboluncaya kadar titrasyona devam edildi. Blank için ise, numune konulması dışında aynı prosedür uygulandı.

Burada blank için harcanan sarfiyat ile numune için harcanan sarfiyat arasında;

- $V_{blank} / V_{numune} > 0.8$ **(3.4)**
- $V_{blank} - V_{numune} > 4$ **(3.5)**

eşitlik 3.4 ve 3.5' de verilen kriterler sağlanıncaya kadar denemeler yapıldı. Bu kriterlerin sağlandığı noktada harcanan sarfiyatlar (mL) not edilerek eşitlik 3.6'ya göre monogliserid yüzdesi hesaplandı.

$$\%\sum MG = \frac{1.15 \text{ x } (V_{blank} - V_{numune}) \text{ x N x } 17.927}{\text{numune miktarı (gram)}} \quad \textbf{(3.6)}$$

N: $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin normalitesi

3.7 Yağ Bazlı Makrobaşlatıcının Sentezi

Kısmi gliserid karışımı reaksiyon balonuna konuldu ve üzerine reaksiyon sırasında açığa çıkacak olan HCl'ye ekivalent miktarda pridin eklendi. Daha sonra bu karışıma, diklormetanda çözülen ACPC (kısmi gliseridin hidroksil değerine ekivalent miktarda), 0 °C sıcaklıkta ve azot atmosferi altında azar azar karıştırılarak ilave edildi. Reaksiyon, kontrollü bir ısıtıcıda 35 °C sıcaklıkta ve 80 saat süresince devam ettirildi. Elde edilen ürün dietil eter ile çözülerek önce seyreltik H_2SO_4 ile daha sonrada distile su ile yıkandı ve susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Eterin uzaklaştırılması için rotary evaparatöründe 30 °C sıcaklıkta vakum altında bir saat tutuldu.

3.8 NMRP Tekniği ile Tempo Varlığında Yağ Bazlı Makrobaşlatıcının Stirenlenmesi

Yağ bazlı makrobaşlatıcı (0.1 g, $7.6x10^{-5}$ mol) ve stiren (0.5 g, $4.8x10^{-3}$ mol) ve TEMPO (2,2,6,6 - Tetramethylpiperidinyl–1-oxy) (oluşan serbest radikallere göre değişen ekivalent miktarlarda) reaksiyon balonuna konuldu. Oksijeni elimine etmek için, reaksiyon ortamından 10 dakika boyunca azot gazı geçirildi ve daha sonra reaksiyon balonu önceden ısıtılmış yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon sıcaklığının 130 °C'de sabit kalması için kontrollü ısıtıcı kullanıldı. Gereken reaksiyon süresi

sonunda, reaksiyon balonu soğutularak polimerizasyon durduruldu. Reaksiyon karışımı metanolde çöktürüldü ve birkaç kez metanol ile yıkandı. Elde edilen ürün süzüldü ve 30 °C'de vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu. Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı. Ürünlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC analizi ile belirlendi. Yapısal karakterizasyonları ise FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopileri ile gerçekleştirildi.

3.9 NMRP Tekniği ile Elde Edilen Ürünün Zincir Büyütme Reaksiyonu

TEMPO sonlu kısımlara sahip stirenlenmiş polimer (0.06 g, $1.9x10^{-5}$ mol) ksilende çözüldü. Daha sonra karışıma stiren (0.56 g, $5.4x10^{-3}$ mol) eklendi ve bu ortamdan 10 dakika azot gazı geçirildi. 130 °C sıcaklıkta ve 72 saat süresince reaksiyon devam ettirildi. Bu sürenin sonunda elde edilen polimer yukarıda anlatılan yöntem ile saflaştırıldı.

3.10 TEMPO Yokluğunda Yağ Bazlı Makrobaşlatıcının Stirenlenmesi

TEMPO yokluğunda polimerizasyonda, yağ bazlı makrobaşlatıcı (0.5 g, $7.6x10^{-5}$ mol) ve stiren (0.5 g, $4.8x10^{-3}$ mol), 70 °C sıcaklıkta ve 8 saat süreyle reaksiyona tabi tutuldu. Bu süre sonunda elde edilen ürün ksilende çözülerek metanolde çöktürüldü. Bu şekilde saflaştırılan ürün vakum altında kurutuldu. Elde edilen örneğin molekül ağırlığı ve polidispersitesi GPC analizi ile belirlendi.

3.11 Yağ Bazlı Makromonomerin Sentezi

Yağ bazlı makromonomer literatürde verilen prosedüre göre hazırlandı [79]. Bu prosedüre göre, belirli miktarda kısmi gliserid karışımı ve 2-HEMA ve kuru ksilen reaksiyon balonuna konularak 40-50 °C'ye kadar ısıtıldı. Daha sonra ekivalent miktarda toluendiizosiyanat, 30 dakika boyunca yavaş yavaş ilave edildi. Ayrıca, ortamda bulunan yağın ağırlıkça % 0.02 olacak miktarda % 24'lük kurşun naftanat çözeltisi eklendi. Sıcaklık 90 – 95 °C sıcaklığa set edildi ve reaksiyon 4 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda reaksiyon, balon soğutularak durduruldu ve reaksiyon karışımı, reaksiyona girmeyen monomerlerden arındırılmak için metanolde çöktürüldü.

3.12 Yağ Bazlı Makromonomer ile Stirenlenmiş Yağın Polimerizasyonu

Film özelliklerini (özellikle kırılganlık) iyileştirmek için, stirenlenmiş yağ ile yağ bazlı makromonomerin reaksiyonu gerçekleştirildi. Bunun için, seçilen stirenlenmiş yağ örneği (0.2g, 6.24 x 10^{-5} mol) ksilende çözüldü. Daha sonra karışıma yağ bazlı makromonomer (0.6 g, 1.9 x 10^{-4} mol) eklendi. Reaksiyon, azot ortamında 130 °C sıcaklıkta 72 saat süresince yürütüldü. Reaksiyon ürünü aynı saflaştırma işlemlerine tabi tutuldu ve kurutuldu. Ürünün yapısı GPC ve ^{1}H-NMR analizi ile karakterize edildi.

3.13 Fenasil Morfolin Ditiokarbamatın Sentezi (PMDC)

Karbondisülfit (6 mL, 0.1 mol), morfolinin (17.24 g, 0.2 mol) 20 mL metanol çözeltisine 0 °C sıcaklıkta damla damla karıştırılarak eklendi. 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırmaya devam edildi. Daha sonra metanolde çözülmüş 4 g NaOH bu çözeltiye ilave edildi. Oluşan morfolin ditiokarbamat sodyum tuzu, 60 mL etil asetatda çöktürüldü ve filtre edildi, dietil eter ile yıkandı ve elde edilen ürün vakumda 50 °C'de 6 saat kurutuldu.

Morfolin ditiokarbamat sodyum tuzu (3.5 g), önce 20 mL N-metil pirolidon içine alındı. Bu karışıma 4 g ($2x10^{-2}$ mol) fenasil bromid oda sıcaklığında eklendi ve 6 saat süresince karıştırıldı ve 150 mL buzlu suya döküldü. Ürün filtre edildi ve su ile yıkandı. Oda sıcaklığında vakumda 24 saat kurutuldu. Ham ürün metanolde tekrar kristallendirildi ve beyaz kristal elde edildi (4.6 g ürün, verim: 86.8%). Mp: 131 ^{0}C [80].

3. 14 Yağ Bazlı Makrobaşlatıcının RAFT Polimerizasyonu ile Stirenlenmesi

RAFT tekniği ile yapılan polimerizasyon deneylerinde, dioksan ve ksilen olmak üzere iki farklı çözücü kullanılarak iki ayrı deney serisi gerçekleştirildi. RAFT ajanı olarak kullanılan PMDC (oluşan serbest radikallere göre değişen ekivalent miktarlarda) reaksiyon balonuna konularak uygun çözücü ile çözüldü ve üzerine yağ bazlı makrobaşlatıcı (0.1 g, $7.6x10^{-5}$ mol) ve stiren (0.5 g, $4.8x10^{-3}$ mol) eklendi. İnert bir ortam sağlamak amacıyla, reaksiyon ortamından 10 dakika boyunca azot gazı geçirildi ve reaksiyon balonu önceden ısıtılmış yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon sıcaklığının 90 °C'de sabit kalması için kontrollü ısıtıcı kullanıldı.

Gereken reaksiyon süresi sonunda, reaksiyon balonu soğutularak polimerizasyon durduruldu. Reaksiyon karışımı metanolde çöktürüldü ve birkaç kez metanol ile yıkandı. Elde edilen ürün süzüldü ve 30 °C'de vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu. Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı. Ürünlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC analizi ile belirlendi. Yapısal karakterizasyonları ise FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopileri ile gerçekleştirildi.

3.15 RAFT Tekniği ile Elde Edilen Ürünün Zincir Büyütme Reaksiyonu

RAFT polimerizasyon tekniği ile elde edilen stirenlenmiş yağ (0.07 g, $6.7x10^{-6}$ mol) dioksanda çözüldü ve üzerine stiren (1.07 g, $0.1x10^{-1}$ mol) eklendi. Reaksiyon ortamından 10 dakika azot gazı geçirildi. Zincir büyütme reaksiyonu 90 °C sıcaklıkta ve 48 saat yürütüldü. Bu süre sonunda elde edilen ürün, yukarıda anlatılan yöntem ile saflaştırıldı.

3.16 RAFT Ajanı Varlığında Elde Edilen Ürünün Makrobaşlatıcı ile Reaksiyonu

RAFT polimerizasyon ürününün kırılganlığını yok etmek amacıyla, RAFT polimerizasyon tekniği ile elde edilen nihai ürün, yağ bazlı makrobaşlatıcı ile tekrar reaksiyona sokuldu. Bunun için, seçilen stirenlenmiş yağ (0.16g, $2.57x10^{-5}$ mol) dioksanda çözüldü. Daha sonra karışıma yağ bazlı makrobaşlatıcı (0.09 g, $6.87x10^{-5}$ mol) eklendi. Reaksiyon, azot ortamında 90 °C sıcaklıkta 48 saat süresince yürütüldü. Reaksiyon ürünü, aynı saflaştırma işlemlerine tabi tutuldu ve kurutuldu. Molekül ağırlığı ve polidispersitesi GPC analizi ile belirlendi.

3.17 Klasik Yöntem ile Yağların Stirenlenmesi

Karşılaştırma ürünleri için, literatürde verilen prosedüre [81] göre klasik yöntem ile stirenlenmiş yağ örnekleri hazırlandı. Ayçiçeği yağı/keten yağı (5.5 g, $4.4x10^{-3}$ mol), stiren (4.5 g, $4.3x10^{-2}$ mol), ksilen (2.3 g, $2.17x10^{-2}$ mol) ve benzoil peroksit (0.06 g, $2.48x10^{-4}$ mol) inert bir ortamda 150 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyona sokuldu. Bu sürenin sonunda, reaksiyon karışımı metanolde çöktürüldü ve birkaç kez metanol ile yıkandı. Elde edilen ürün süzüldü ve vakum etüvünde 30 ^{0}C'de 24

saat kurutuldu. Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı. Ürünlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri GPC analizi ile belirlendi.

3.18 Hava Üflenmiş Keten Yağının Eldesi

Belirli miktarda keten yağı, sıcaklık kontrollü ve mekanik karıştırıcılı bir sistemde, 80 °C'ye ısıtıldı. Bu sıcaklık değerine ulaşıldığında, 3 ve 18 saat olmak üzere iki farklı süre için, sistemden 2 L/dak debi ile hava geçirildi. Bu şekilde elde edilen hava üflenmiş keten yağlarının peroksid değerleri literatürde verilen prosedüre göre tayin edildi [77].

3.19 Peroksid Değerinin Tayini

Tayin için iki numune ve blank hazırlandı. Bunun için öncelikle 1'er gram örnek hassas olarak tartıldı ve üzerine 10 mL kloroform eklenerek hızla çalkalandı ve çözünmesi sağlandı. Daha sonra örneklerin üzerine 15 mL asetik asit ve 1 mL doymuş KI çözeltisi konarak 1 dakika çalkalandı ve 5 dakika karanlıkta bekletildi. Bu süre sonunda 75 mL distile su eklendi. Titrasyon için günlük olarak hazırlanan nişasta indikatöründen birkaç damla damlatıldı ve mor/siyah renk gözlendi. Oluşan bu koyu renk şeffaf renge dönünceye kadar ayarlı $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titrasyon yapıldı ve hesaplama aşağıda verilen 3.7 eşitliğine göre yapıldı [77].

$$\text{Peroksid değeri} = \frac{1000 \text{ x } (V_{blank} - V_{numune}) \text{ x } N}{\text{numune miktarı (gram)}} \qquad \textbf{(3.7)}$$

N : $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin normalitesi

İki numune için bulunan değerin ortalaması alınarak peroksid değeri hesaplandı.

Yukarıda anlatılan bu tayin yöntemiyle, peroksid değerleri, 3 ve 18 saat hava üfleme süreleri için sırasıyla 163 ve 485 meq peroksid-oksijen/ kg yağ olarak bulundu.

3.20 Hava Üflenmiş Keten Yağının TEMPO Varlığında Stirenlenmesi

Hava üflenmiş keten yağı (1.0 g, 7.2×10^{-4} mol), stiren (1.0 g, 9.6×10^{-3} mol), çözücü olarak ksilen (2.5 g, 2.3×10^{-2} mol) ve TEMPO (serbest radikallere göre değişen ekivalent miktarda) reaksiyon balonuna konuldu. Oksijeni uzaklaştırmak için, reaksiyon karışımından 10 dakika azot geçirildi. Böylece polimerizasyon için inert

bir ortam sağlandıktan sonra, reaksiyon balonu önceden ısıtılmış yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon sıcaklığının 130 °C'de sabit kalması için kontrollü ısıtıcı kullanıldı. Gereken reaksiyon süresi sonunda, reaksiyon balonu soğutularak polimerizasyon durduruldu. Reaksiyon karışımı metanolde çöktürüldü ve birkaç kez metanol ile yıkandı. Elde edilen ürün süzüldü ve 30 °C'de vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu. Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.

3.21 Hava Üflenmiş Keten Yağından Elde Edilen Polimerin Zincir Büyütme Reaksiyonu

TEMPO uç gruplarına sahip stirenlenmiş yağ (0.2 g, $3.5x10^{-5}$ mol) ksilende çözüldü. Bu karışıma stiren (0.5 g, $4.8x10^{-3}$ mol) eklendi ve 10 dakika azot gazı geçirildi. Zincir büyütme reaksiyonları, 130 °C sıcaklıkta, 24 ve 72 saat olmak üzere iki farklı reaksiyon süresi için yapıldı. Bu sürelerin sonunda elde edilen ürünler, yukarıda belirtilen şekilde saflaştırıldı.

3.22 Hava Üflenmiş Keten Yağından Elde Edilen Polimere Monomersiz Isıl İşlemin Uygulanması

TEMPO sonlu polimer (0.4 g, $7.1x10^{-5}$ mol) ksilende çözüldü ve 10 dakika azot atmosferinde tutuldu. Reaksiyon balonu 130 °C'ye ısıtıldı ve 24 ve 72 saat boyunca bu sıcaklıkta karıştırıldı. Elde edilen ürünler, saflaştırmak için metanolde çöktürüldü ve vakumda kurutuldu.

3.23 Hava Üflenmiş Keten Yağının RAFT Ajanı Varlığında Stirenlenmesi

Hava üflenmiş keten yağı (1.0 g, $7.2x10^{-4}$ mol), stiren (1.0 g, $9.6x10^{-3}$ mol), çözücü olarak dioksan (2.5 g, $2.8x10^{-2}$ mol) ve PMDC (RAFT ajanı) (serbest radikallere göre değişen ekivalent miktarda) reaksiyon balonuna konuldu. Oksijeni uzaklaştırmak için, reaksiyon karışımından 10 dakika azot geçirildi. Böylece polimerizasyon için inert bir ortam sağlandıktan sonra, reaksiyon balonu önceden ısıtılmış yağ banyosuna daldırıldı. Reaksiyon sıcaklığının 90 °C'de sabit kalması için kontrollü ısıtıcı kullanıldı. Gerekli reaksiyon süresi sonunda, reaksiyon balonu soğutularak polimerizasyon durduruldu. Reaksiyon karışımı metanolde çöktürüldü ve birkaç kez metanol ile yıkandı. Elde edilen ürün süzüldü ve 30 °C'de vakum

etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu. Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.

3.24 Elde Edilen Ürünlerin Film Özelliklerinin İncelenmesi

Elde edilen polimerizasyon ürünleri % 70 katı kısım olacak şekilde ksilen ile seyreltildi. Seyreltilen numunelere, kurutucu görevi yapan kobalt naftanat (katı kısıma göre metalin ağırlık yüzdesi olarak % 0.05 oranında) ve kurşun naftanat (katı kısıma göre metalin ağırlık yüzdesi olarak % 0.5 oranında) ilave edildi ve 24 saat boyunca karıştırıldı ve bu süre sonunda cam/metal yüzeylere uygulandı.

Bükülme [82], suya dayanıklılık [83], yapışma testleri [84] için ilgili standartlarda belirtildiği gibi metal (teneke) plakalar kullanıldı.

Asite dayanıklılık [83], baza dayanıklılık [83] testleri için cam tüpler daldırma yöntemi ile kaplandı. Sertlik [85], kuruma süresi (set-to-touch) [86] testleri için cam yüzeyler kullanıldı. Filmler, cam levhalara ve metal plakalara otomatik film aplikatörü ile çekildi.

4. SONUÇLAR ve YORUMLAR

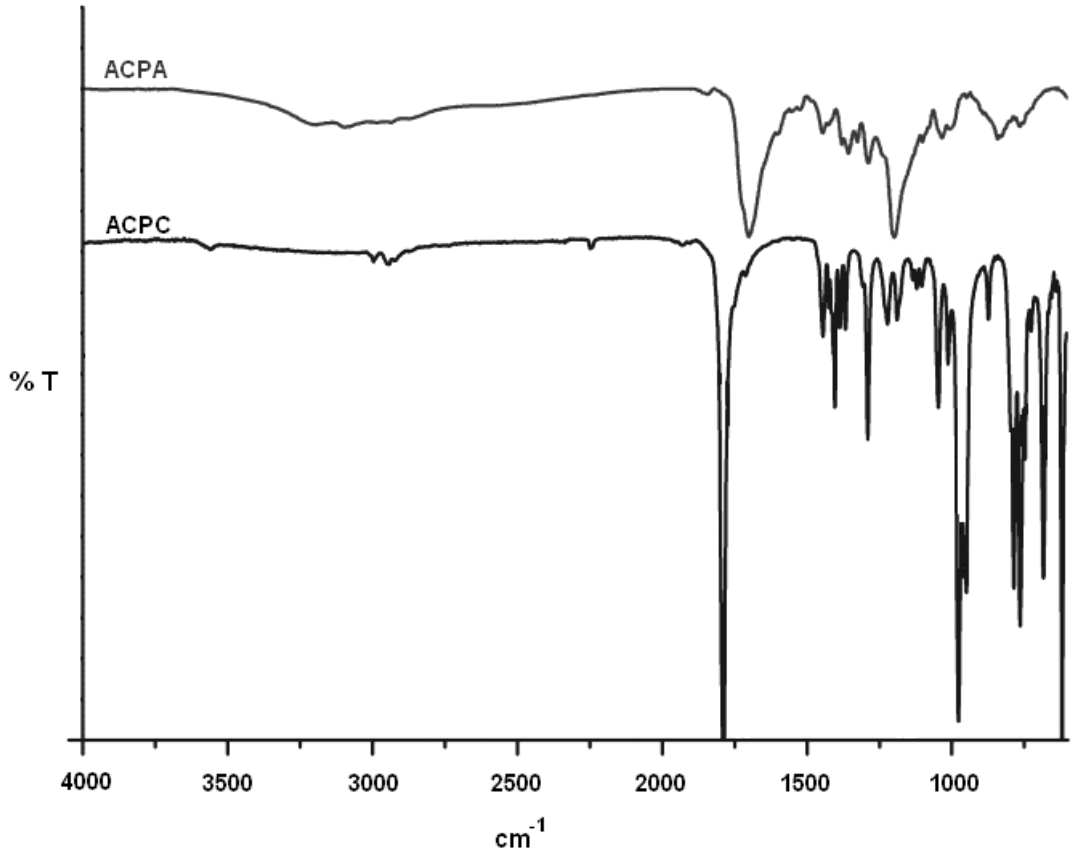
4.1 NMRP Tekniği Kullanılarak Yağların Stirenlenmesi

Bu çalışmanın temel amacı, trigliserid yağlardan kontrollü tarzda polimerlerin üretilmesidir. Mevcut metotlar, klasik serbest radikal polimerizasyonunu içerirler. Yapılan bu çalışma ise, yağ bazlı sistemlerin kopolimerizasyonunda ilk defa uygulanan kontrollü polimerizasyon tekniğini içermektedir. Kontrollü radikal polimerizasyonunun keşfi, kontrollü yapıya sahip polimerik malzemelerin üretimi için önemli bir araç olmuştur. Teorik kısımda da açıklandığı üzere, NMRP, stiren ve trigliserid yağ karışımını içeren sistemler için de uygulanabilir gözükmektedir. Bu kontrollü yöntemle, klasik yağ-stiren kopolimer üretiminde dezavantaj olarak görülen homopolistiren oluşumu ve yüksek polidispersite değerlerinin önlenebileceği düşünülmüştür. Yağ temelli makrobaşlatıcı vasıtasıyla, yağ segmentleri, polimer ürününe sokulmuştur.

Çalışmada, yağ bazlı makrobaşlatıcı birbirini takip eden üç adımda hazırlanmıştır:

İlk adım olarak, makrobaşlatıcının sentezinde kullanılmak üzere, yapısında termal olarak dayanıksız azo grubu bulunan ACPA' dan ACPC'nin sentezi, literatürde verilen prosedüre göre gerçekleştirilmiştir [76]. Elde edilen ürünün karakterizasyonu FT-IR analizi ile yapılmıştır. Şekil 4.1'de ACPA ve ACPC 'ye ait spektrumlar verilmektedir. ACPA' nın spektrumunda, -COOH grubunun gerilme bandı 1700 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} de görülürken, ACPC'nin spektrumunda bu grupların kaybolduğu, bu grupların yerine 1790 cm^{-1} de –C=O grubunun gerilme bandının oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, 3000 – 2900 cm^{-1} ' de $-CH_3$ ve $-CH_2$ gruplarının, 2220 cm^{-1} de ise - CN grubunun gerilme bantları gözlenmektedir. Böylece FTIR spektrumlarından ACPA' dan ACPC'nin sentezlediği kanıtlanmıştır.

İkinci adımda, ayçiçeği ve keten yağından, gliseroliz reaksiyonuyla kısmi gliseridler elde edilmiştir ve asit ve hidroksil değerleri [77], mono-, di-, tri- gliserid bileşimleri [78] literatürde verilen yöntemlere göre belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.1'de toplu halde verilmektedir.



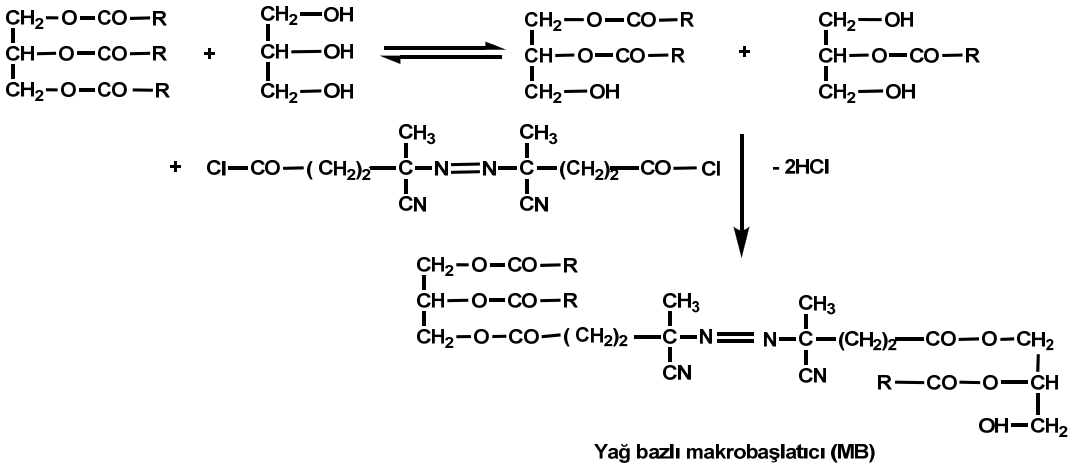
Şekil 4.1 : ACPA ve ACPC'nin FT-IR spektrumları.

Çizelge 4.1: Ayçiçeği ve keten yağından elde edilen kısmi gliseridlerin asit, hidroksil değerleri, kısmi gliserid bileşimleri.

Kısmi gliserid kodu	Yağ çeşidi	Hidroksil değeri (mg KOH/g)	Asit değeri (mg KOH/g)	Kısmi gliserid bileşimi*		
				MG(%)	DG(%)	TG(%)
AY-KG	Ayçiçeği yağı	122	2.36	16.0	78.4	5.6
KY-KG	Keten yağı	110	4.46	12.0	79.0	9.0

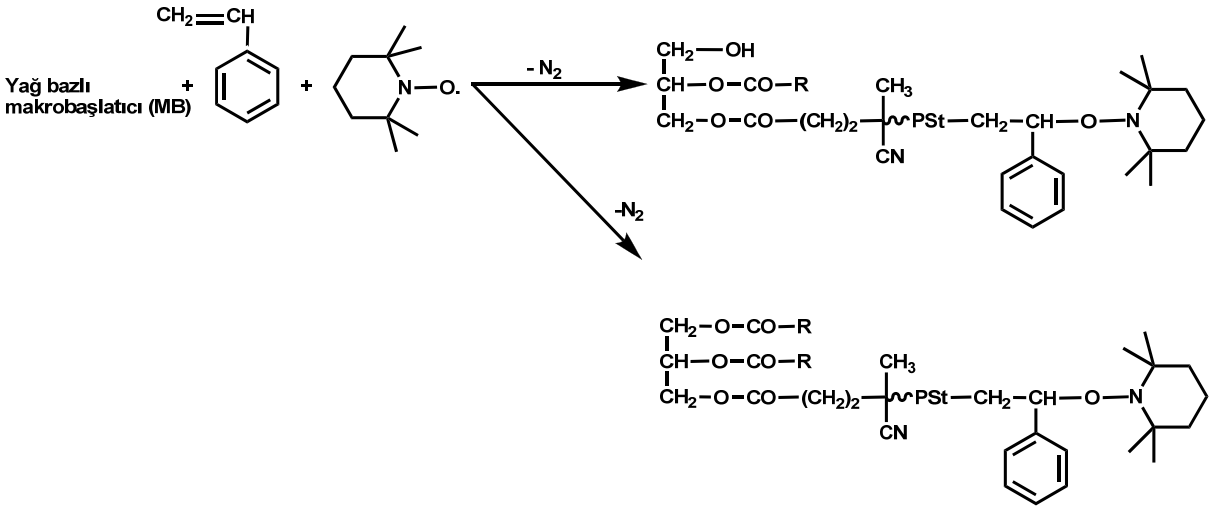
*Periyodik asit yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir.

Üçüncü adımda ise, elde edilen kısmi gliseridler, yağ bazlı makrobaşlatıcıyı sentezlemek üzere ACPC ile esterifikasyon reaksiyonuna sokulmuştur. Makrobaşlatıcı, FT-IR ve ^{1}H-NMR analizleri ile karakterize edilmiş ve molekül ağırlığı GPC analizi ile 1310 g mol^{-1} olarak ölçülmüştür. Makrobaşlatıcının sentez adımları Şekil 4.2'de verilmektedir.



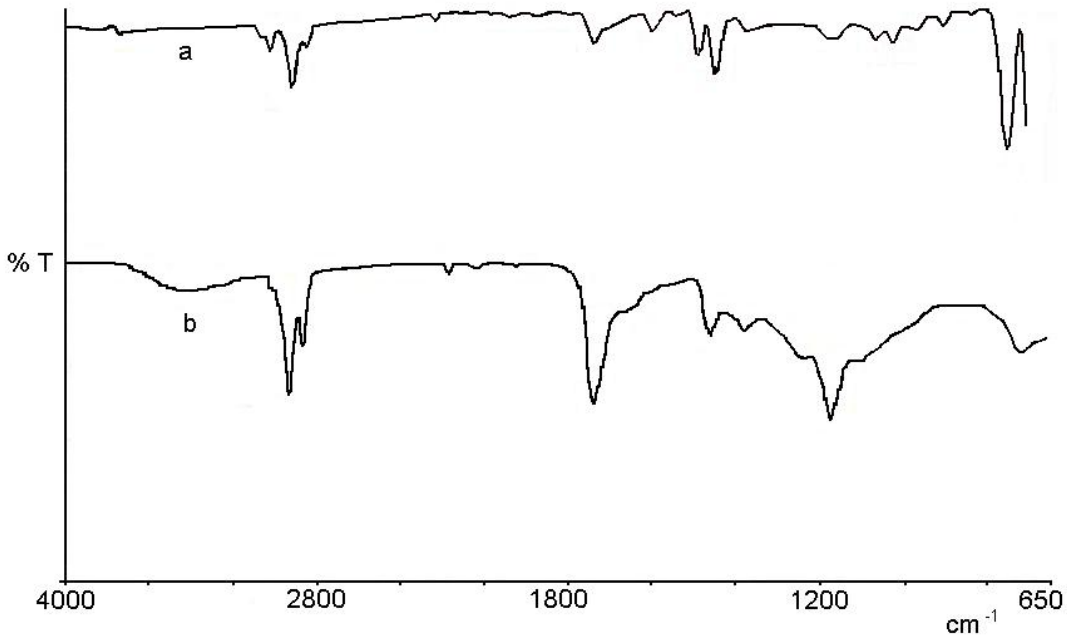
Şekil 4.2: Yağ bazlı makrobaşlatıcının sentez adımları.

Bu yolla elde edilen makrobaşlatıcı, TEMPO 'nun ekivalent miktarı varlığında (serbest radikallere) stiren ile polimerizasyonda kullanılmıştır. Reaksiyon Şekil 4.3'de verilmektedir. Stirenlenmiş yağ örnekleri FT-IR ve ^{1}H-NMR analizleri ile karakterize edilmiştir.

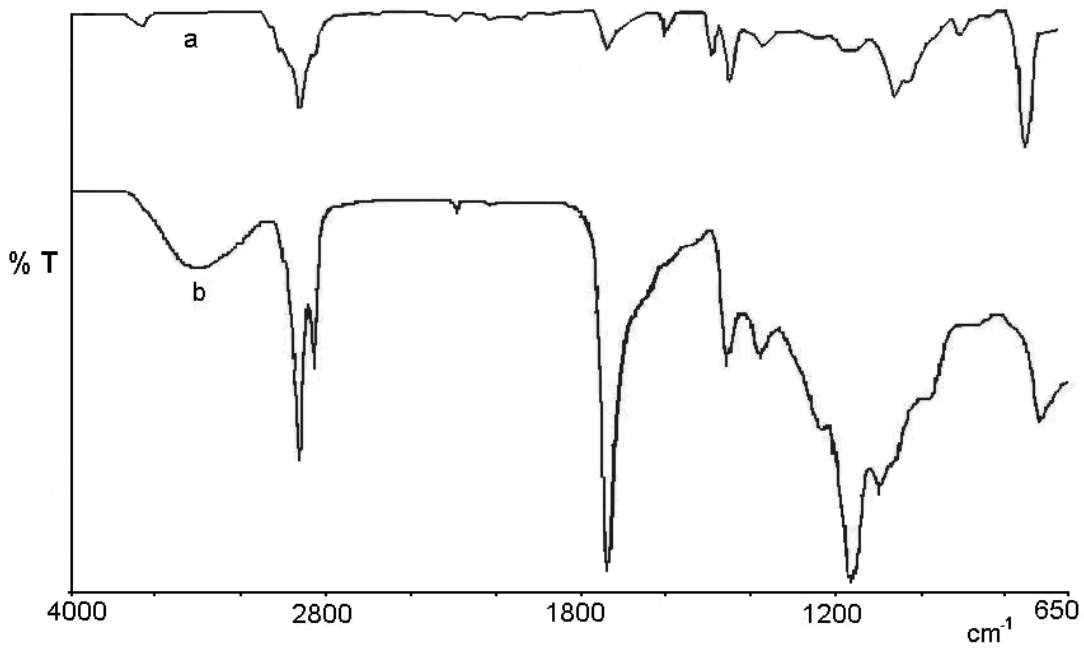


Şekil 4.3 : TEMPO varlığında stirenlenmiş yağ eldesi.

Her iki yağ ile elde edilen stirenlenmiş ürünlerin FT-IR spektrumlarında (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5), yağa ve stirene ait karakteristik pikler sırasıyla 1750 ve 1600 cm^{-1} de görülmektedir.



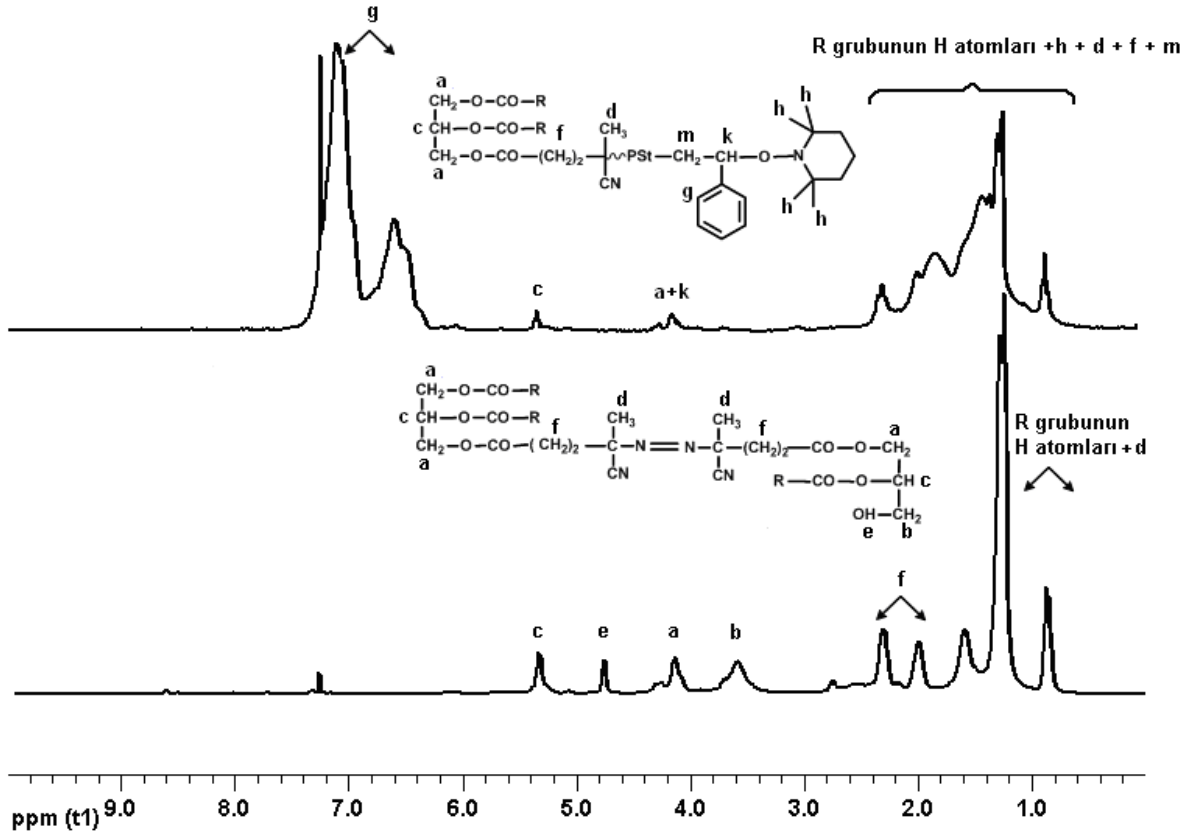
Şekil 4.4 : Ayçiçeği yağı bazlı makrobaşlatıcının TEMPO varlığında stirenlenmesi ile elde edilen ürün (SY-TEMPO2) (a), ayçiçeği yağı ile elde edilen makrobaşlatıcı (b)nın FT-IR spektrumu.



Şekil 4.5 : Keten yağı bazlı makrobaşlatıcının tempo varlığında stirenlenmesi ile elde edilen ürün (SY-TEMPO2) (a) keten yağı ile elde edilen makrobaşlatıcı (b) FT-IR spektrumu.

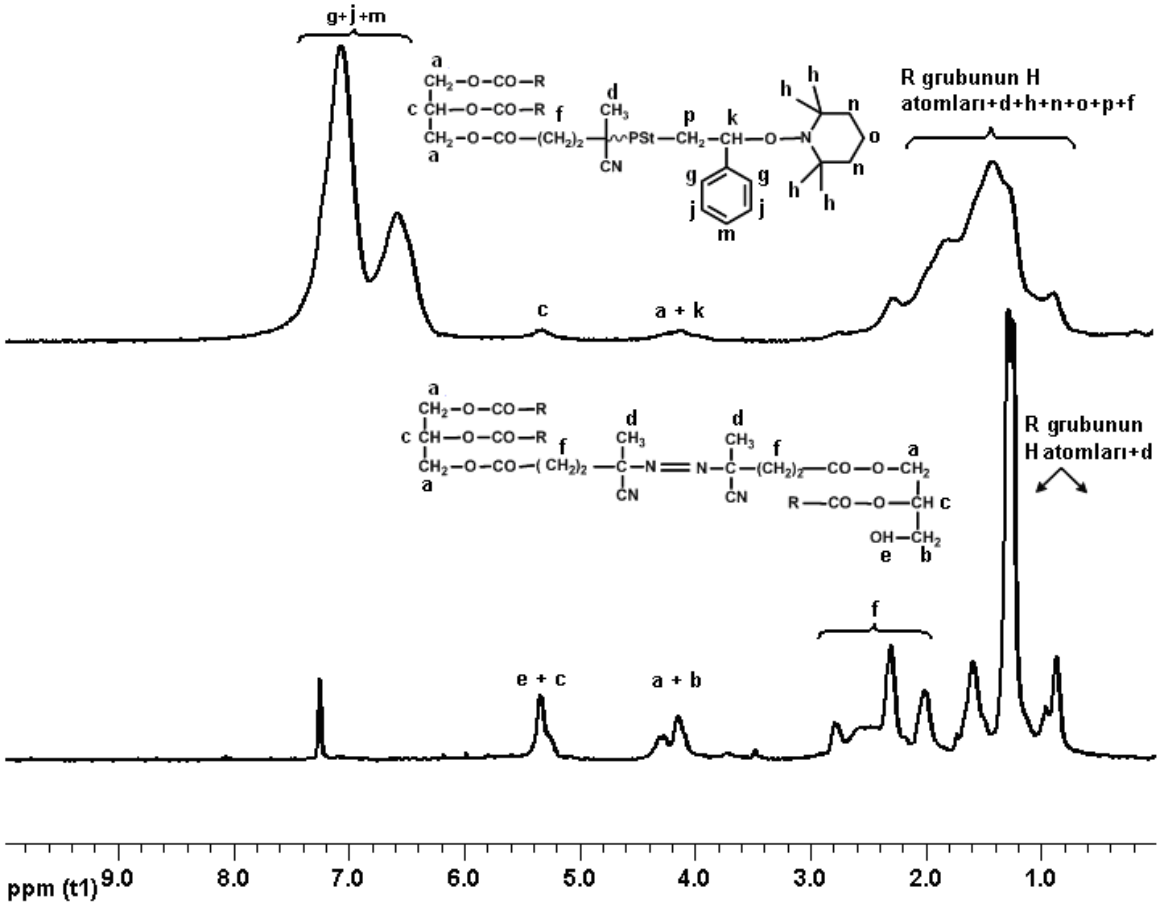
Her iki yağ ile elde edilen polimerizasyon ürünlerine ait ^{1}H-NMR spektrumlarında, (Şekil 4.6- Şekil 4.7) 6.3 – 7.4 ppm deki sinyal, ürünün yapısında bulunan stirenden kaynaklanan aromatik protonları göstermektedir.

TEMPO sonlu polistirende, piperidiniloksi grubuna (-CH(Ph)-ON) bağlı stiren ünitesinin benzilik protonunu, 4.0 ppm ve 4.3 – 4.5 ppm de görülen sinyal seti göstermektedir [12]. 0.8 – 2.5 ppm aralığında çıkan sinyal ise yapıdaki (özellikle azo başlatıcıdaki) CH_2 – CH_3 gruplarından ileri gelmektedir. 1.6 – 2.5 ppm de görülen yoğun ve geniş rezonanslar polimer zincirinde bulunan CH_2 ve CH gruplarına atfedilmektedir. Ayrıca TEMPO kısımlarına uygun rezonanslar 0.2 – 1.6 ppm de görülmektedir ve bunlar CH ve CH_2 protonlarının geniş sinyalleri tarafından kısmen maskelenmektedir.



Şekil 4.6 : Ayçiçeği yağı ile elde edilen NMRP ürünü ve makrobaşlatıcıya ait ^{1}H-NMR spektrumları.

TEMPO miktarının, stirenlenmiş ürün üzerinde etkisini incelemek için, sabit [yağ bazlı makrobaşlatıcı]/[stiren] mol oranında seri deneyler yapılmıştır. Ayçiçeği yağı ve keten yağı için elde edilen sonuçlar, sırasıyla Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de verilmektedir.



Şekil 4.7: Keten yağı ile elde edilen NMRP ürünü ve makrobaşlatıcıya ait ^{1}H-NMR spektrumları.

Çizelge 4.2 : TEMPO yokluğunda ve değişen TEMPO miktarlarında elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri (ayçiçeği yağı, sıcaklık:130 °C, 72 sa).

Numune kodu	Ayçiçeği yağ bazlı makrobaşlatıcı/ TEMPO[a]	Dönüşüm[b] (%)	Molekül ağırlığı[c] (M_n)	Polidispersite (M_w/M_n)
SY	-	60.2	17360	2.01
SY-TEMPO1	1/1	52.3	12420	1.76
SY-TEMPO2	1/2	20.4	3200	1.37
SY-TEMPO3	1/4	19.2	1270	1.36

[a] Mol oranı
[b] Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.
[c] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.

Çizelge 4.3 : TEMPO yokluğunda ve değişen TEMPO miktarlarında elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri (keten yağı, sıcaklık:130 °C, 72 sa).

Numune kodu	Keten yağı bazlı makrobaşlatıcı/ TEMPO[a]	Dönüşüm[b] (%)	Molekül ağırlığı[c] (M_n)	Polidispersite (M_w/M_n)
SY	-	48.17	13573	2.11
SY-TEMPO1	1/1	41.21	12423	2.09
SY-TEMPO2	1/2	24.22	2334	1.38
SY-TEMPO3	1/4	17.69	1256	1.29

[a] Mol oranı
[b] Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.
[c] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.

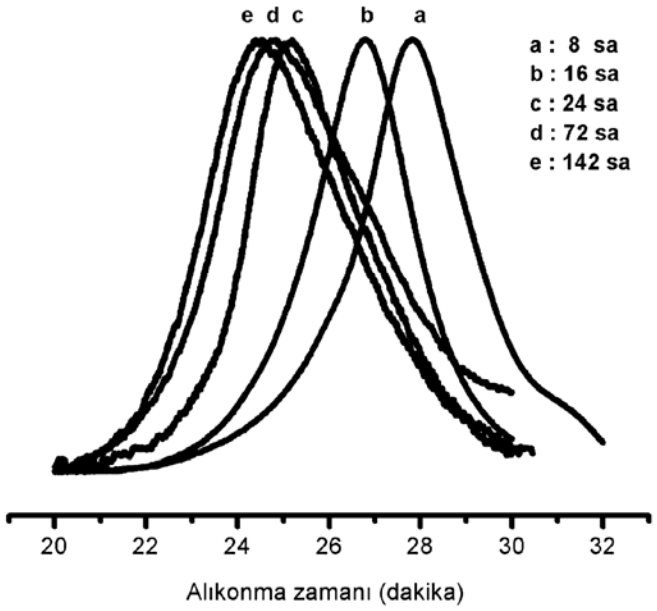
Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'den görüldüğü üzere, polimerizasyon hızı, TEMPO'nun polimerizasyon sistemine dâhil edilmesiyle önemli ölçüde azalmış ve zincir uzunlukları üzerinde kontrol sağlanmıştır ve nispeten dar molekül ağırlık dağılımlı polimerler elde edilmiştir. Bu, NMRP'nin karakteristik özelliğidir. Oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda stabil nitroksit radikali kullanıldığında, polimerizasyon daha kontrollü olmaktadır.

Polimerizasyonun yaşayan doğasını doğrulamak için, ayçiçeği yağ bazlı makrobaşlatıcı kullanılarak, TEMPO'nun serbest radikallere ekivalent miktarı varlığında stiren ile farklı reaksiyon süreleri için polimerizasyon deneyleri yapılmıştır ve elde edilen ürünlerin molekül ağırlıkları, polidispersiteleri ve dönüşümleri belirlenmiştir. Sonuçlar, Çizelge 4.4 ve Şekil 4.8' de verilmektedir. Bütün reaksiyon süreleri için polidispersite değerlerinin 1.5'un altında olduğu görülmektedir ki buda yaşayan polimerizasyon karakterini göstermektedir. Bütün GPC eğrileri, düşük polidispersite değerleri ile uyum gösteren tek model dağılım göstermektedir. GPC eğrileri artan reaksiyon süresiyle yüksek molekül ağırlığına doğru kaymaktadır. Sınırlı zincir büyümesi, polimerizasyon sisteminde bulunan kısmi gliserid yapısından kaynaklanan sınırlı difüzyona ve radikallere ulaşımın sterik olarak engellenmesine atfedilebilir.

Çizelge 4.4 : TEMPO'nun ekivalent miktarı varlığında, farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen stirenlenmiş yağların dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değişimi (makrobaşlatıcı/TEMPO mol oranı:1/2, sıcaklık: 130 ºC).

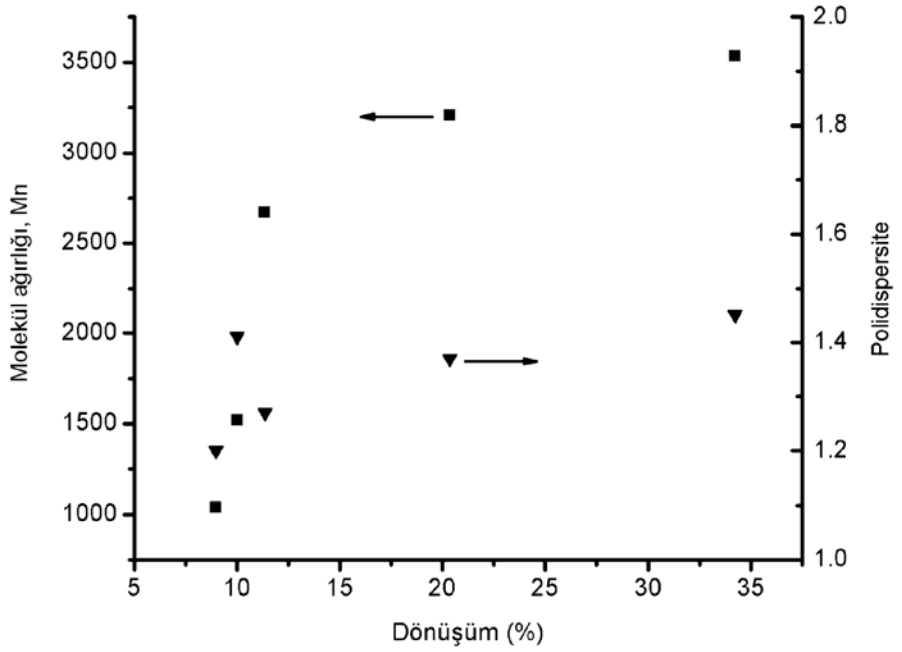
Süre(sa)	Dönüşüm[a] (%)	Molekül ağırlığı[b] (M_n)	Polidispersite (M_w/M_n)
8	8.9	1040	1.20
16	10.1	1520	1.41
24	11.4	2670	1.27
72	20.4	3200	1.37
142	34.2	3530	1.45

[a] Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.
[b] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.



Şekil 4.8: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen SY-TEMPO2 örneklerinin GPC eğrileri.

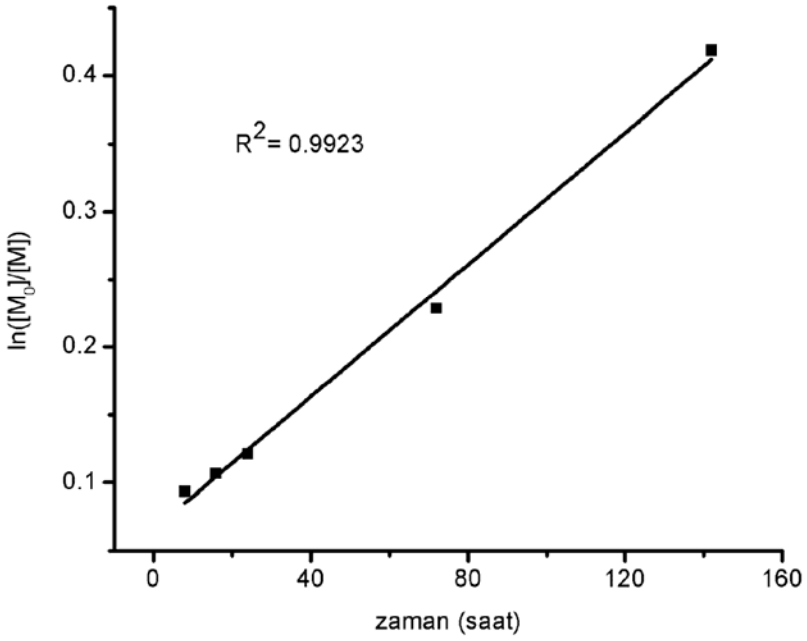
Şekil 4.9'da görülen grafik, farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen ürünlerin molekül ağırlığı ve polidispersitelerinin dönüşümle değişimini göstermektedir.



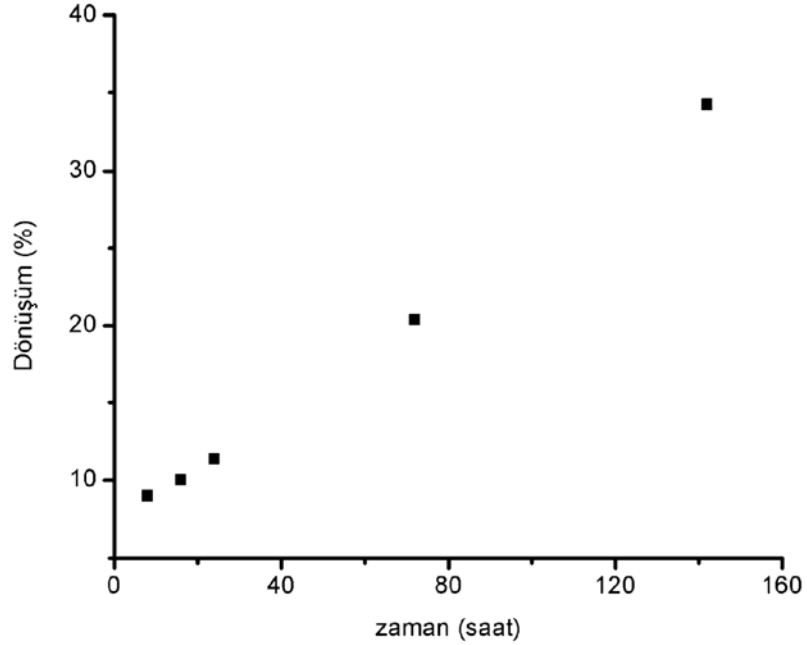
Şekil 4.9 : TEMPO'nun ekivalent miktarı varlığında yağ bazlı makrobaşlatıcı ve stirenin kontrollü polimerizasyonunda (NMRP) molekül ağırlığı ve polidispersitenin dönüşümle ilişkisi (sıcaklık: 130 ºC).

Zamana karşı ln($[M]_0/[M]$)'nin grafiği (Şekil 4.10), birinci derece kinetiği ile uyumlu bir doğru vermektedir. Bu sonuç, kontrollü/yaşayan polimerizasyonun bir özelliği olup, polimerizasyon süresince, çoğalan serbest radikal sayısının yaklaşık olarak sabit kaldığının göstergesidir [87,88].

Şekil 4.11'de ayçiçeği yağı bazlı makrobaşlatıcının TEMPO varlığında farklı reaksiyon sürelerinde stirenlenmesinde dönüşümün zamanla değişimi görülmektedir.



Şekil 4.10 : SY-TEMPO2 eldesinde zamana karşı ln([M]$_0$/[M]) grafiği.



Şekil 4.11: SY-TEMPO2 eldesinde dönüşümün zamana göre değişimi.

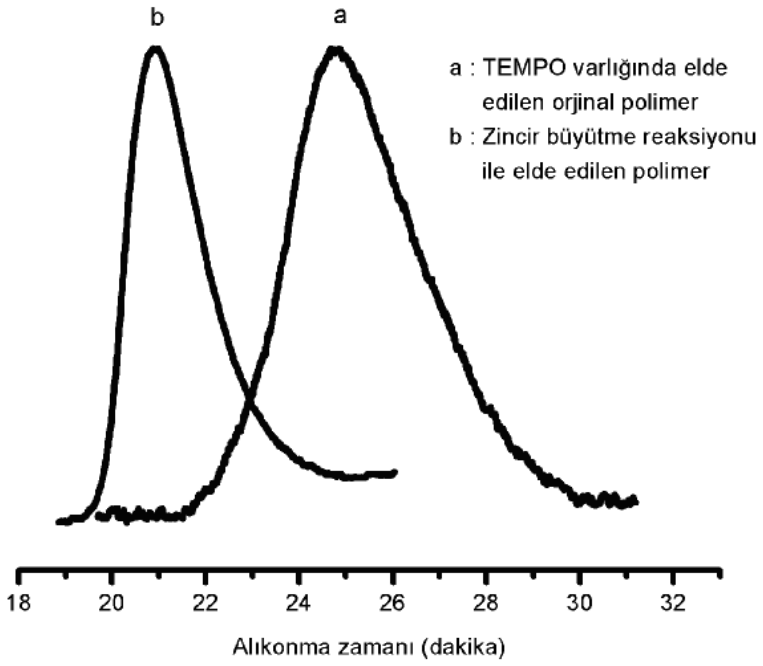
Molekül ağırlığını artırmak ve zincir sonlarında TEMPO parçacıklarının varlığını ispatlamak için, zincir büyütme reaksiyonları yapılmıştır. Bunun için, ayçiçeği yağından yola çıkılarak elde edilen SY-TEMPO2, stiren ile 130 °C sıcaklıkta 72 saat

boyunca tekrar reaksiyona sokulmuştur. Zincir büyütme reaksiyonuyla, molekül ağırlığı 3200 g mol^{-1} (M_w/M_n: 1.37) olan orjinal üründen, molekül ağırlığı 20000 g mol^{-1} (M_w/M_n: 1.28) olan polimer ürünü elde edilmiştir. Bu durumda dönüşüm % 89.83'e ulaşmıştır.

Keten yağı bazlı makrobaşlatıcının TEMPO varlığında stirenlenmesi ile elde edilen ürünün, aynı reaksiyon şartlarında zincir büyütme reaksiyonuyla, molekül ağırlığı 2330 g mol^{-1} (M_w/M_n: 1.38) olan orjinal üründen, molekül ağırlığı 9700 g mol^{-1} (M_w/M_n: 1.39) olan polimer ürünü elde edilmiştir. Bu durumda dönüşüm % 63.57'ye ulaşmıştır.

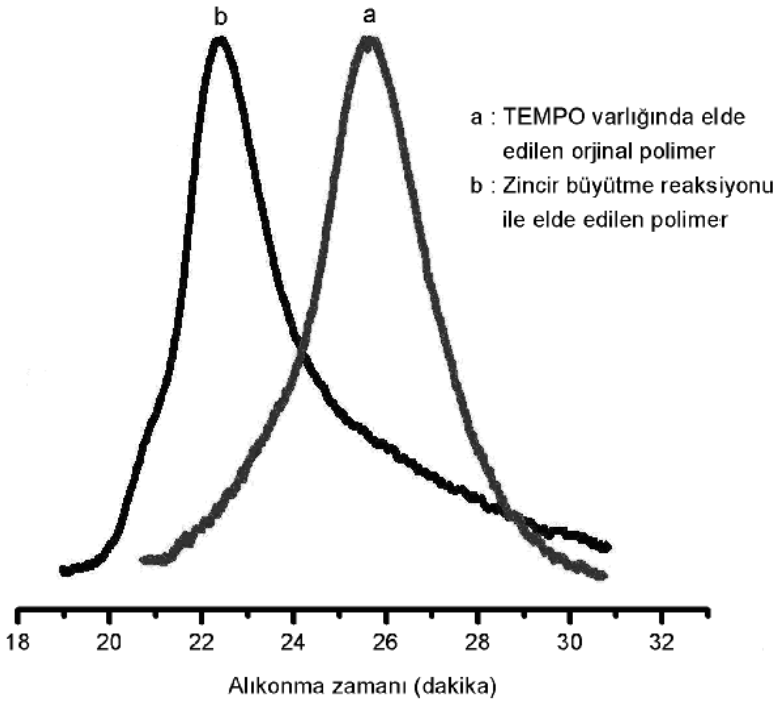
Bu sonuçlar, zincirlerin çoğunun hala aktif olduğunu ve NMRP deney şartlarında polimer zincirlerine daha fazla stiren monomerinin eklenebildiğini göstermektedir.

Orjinal polimerin ve zincir büyütme reaksiyonu sonucu elde edilen ürününün, GPC eğrileri ayçiçeği ve keten yağı için sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilmektedir. Her iki şekilde de zincir büyütme polimerizasyon ürününün GPC eğrisi, daha yüksek molekül ağırlığı tarafına doğru kaymaktadır.



Şekil 4.12 : Ayçiçeği yağ bazlı orjinal polimer (a) ve zincir büyütme reaksiyonu ile elde edilen polimer (b)e ait GPC eğrileri.

Bu durum, yaşayan polimerizasyon karakterini yansıtmaktadır. Benzer davranış, Grass ve arkadaşları tarafından yapılan akrilamidin nitroksid ortamlı kontrollü polimerizasyonunda da görülmektedir [89].

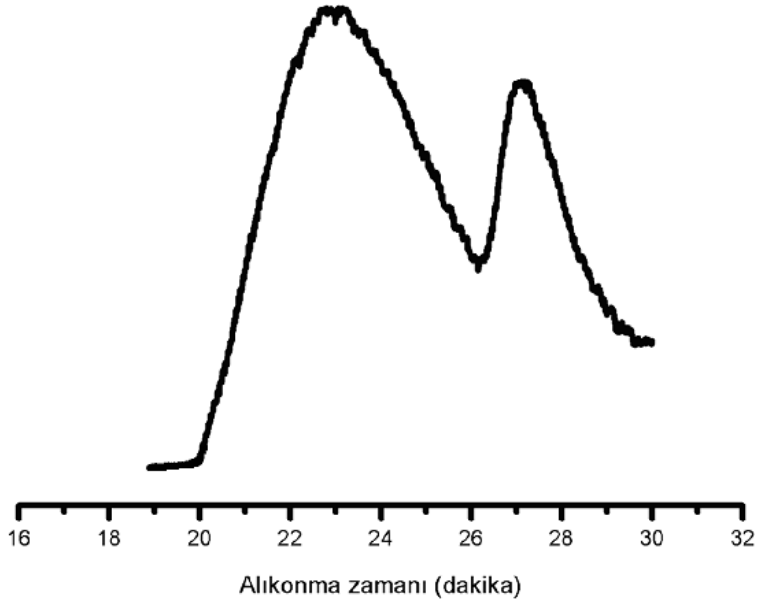


Şekil 4.13 : Keten yağı bazlı orjinal polimer (a) ve zincir büyütme reaksiyonu ile elde edilen polimer (b)e ait GPC eğrileri.

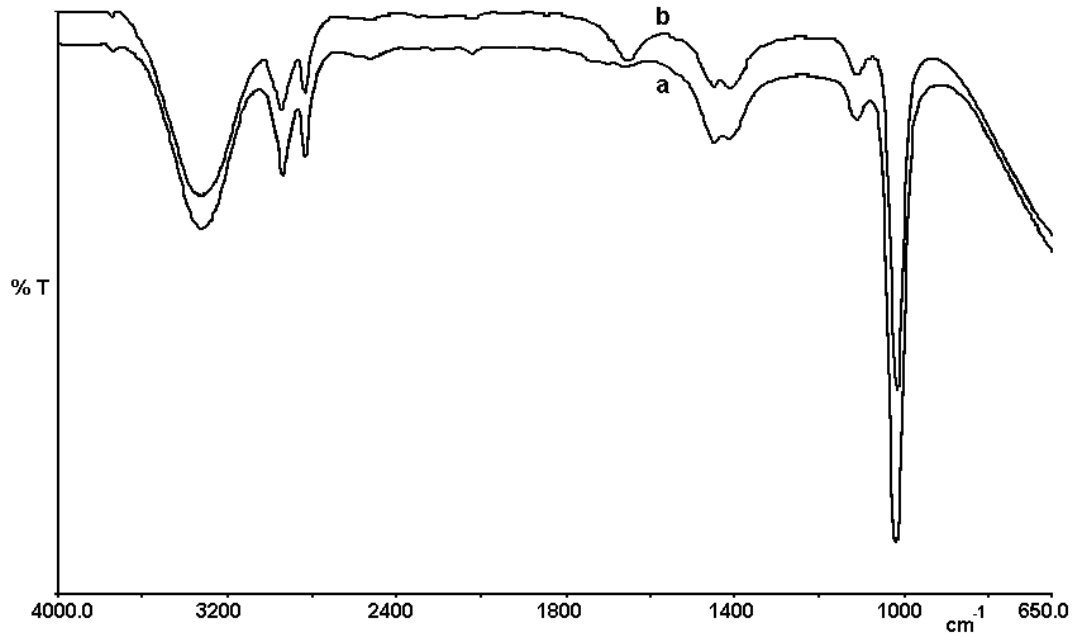
Karşılaştırma için, literatürde verilen prosedüre göre [81] klasik yöntemle stirenlenmiş yağ sentezlenmiştir. TEMPO yokluğunda, beklenildiği üzere, daha yüksek molekül ağırlıklı ve daha yüksek polidispersiteli ürün elde edilmiştir. (SY-KLAS, M_n:3570 g mol^{-1} ve M_w/M_n: 2.71). Ayrıca, klasik yöntemde homopolimerizasyonun da eşzamanlı olarak oluştuğu, bu ürüne ait GPC eğrisinde (Şekil 4.14) daha yüksek alıkonma zamanında görülen omuz ile kanıtlanmaktadır. Açıkça görülüyor ki, yüksek sıcaklıklarda, stirenin kendi kendine polimerizasyonu ile ortamda homopolimer oluşmaktadır.

Kontrollü polimerizasyonda, homopolistiren oluşumunun önlendiğini deneysel olarak kanıtlamak için, NMRP tekniği ile hazırlanan SY-TEMPO2 ve klasik yöntemle stirenlenmiş yağ örneğinin filmleri, 10 dakika boyunca metanolde tutulmuştur ve daha sonra metanol fazı FT-IR analizi ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.15'de görüldüğü üzere, NMRP örneği, aromatik bir pik vermediği halde, klasik stirenlenmiş yağ örneği, 1600 cm^{-1} dalga boyunda stirenden dolayı pik vermektedir.

Bu sonuç, NMRP koşullarında homopolistiren oluşumumun önlenebildiğini açıkça göstermektedir. Ayrıca bu sonuca, filmlerin saydamlıklarının karşılaştırılmasıyla da ulaşılabilir. TEMPO yokluğunda elde edilen ürün opak film verirken, NMRP örneğinin filmi saydam olmuştur.



Şekil 4.14 : Klasik yöntem ile elde edilen stirenlenmiş yağın GPC eğrisi.



Şekil 4.15 : SY-TEMPO2 örneğinden elde edilen NMRP filminin (a) ve klasik örneğin filminin (b) metanol ekstrakt fazına ait FT-IR spektrumları.

Polimerlerin son kullanımı için, kontrollü ve klasik şartlar altında elde edilen ürünlerin film özellikleri ilgili standartlara göre test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmektedir.

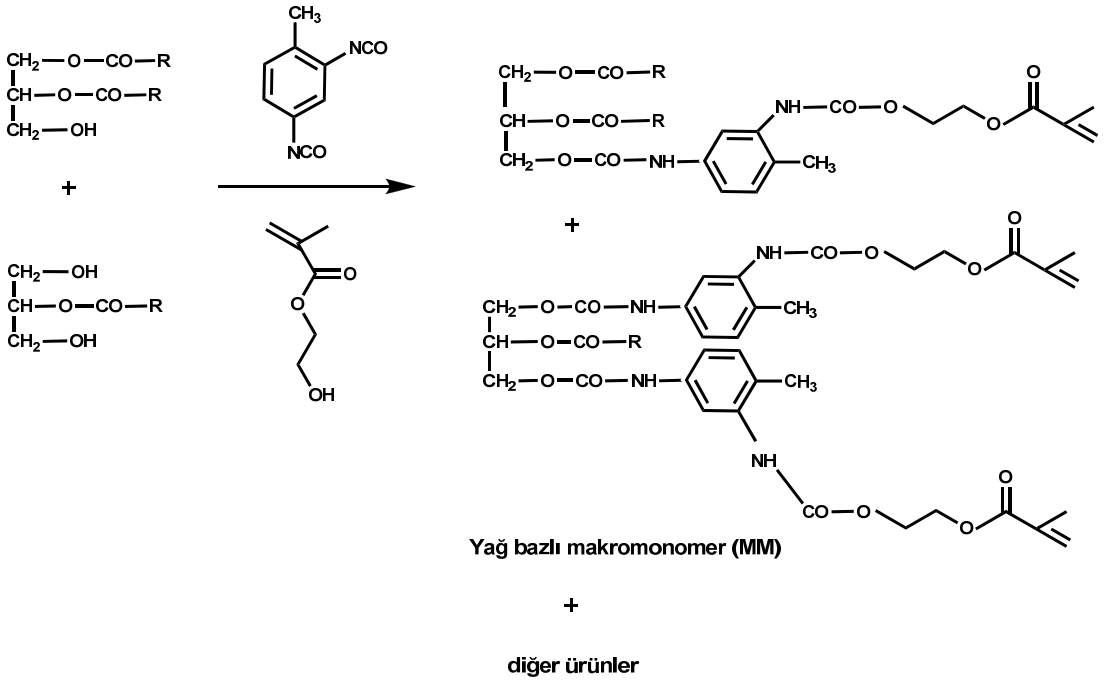
Çizelge 4.5 : Kontrollü ve klasik şartlar altında hazırlanan stirenlenmiş yağ örneklerinin film özellikleri.

Film Özellikleri	SY-TEMPO2*	SY-TEMPO2**	SY-TEMPO-ZG	SY	SY-KLAS
Kuruma Süresi[a] (Set to touch)	1 dak	1 dak 16 sn	1 dak	1.5 dak	5 dak
Yapışma[b]	1B	1B	1B	0B	5B
Esneklik[c]	8 mm	12 mm	3 mm	30 mm	2 mm
Suya Dayanıklılık[d]	Beyazlama 24 saat içinde kaybolmadı	Beyazlama 24 saat içinde kaybolmadı	Beyazlama yok	70 dak	5 dak
Asite dayanıklılık[e]	dy	dy	dy	dy	dy
Baza dayanıklılık[f]	dy	dy	dy	1 sa 37 dak	60 dak
Sertlik(Rocker Hardness)	72	78	70	82	42

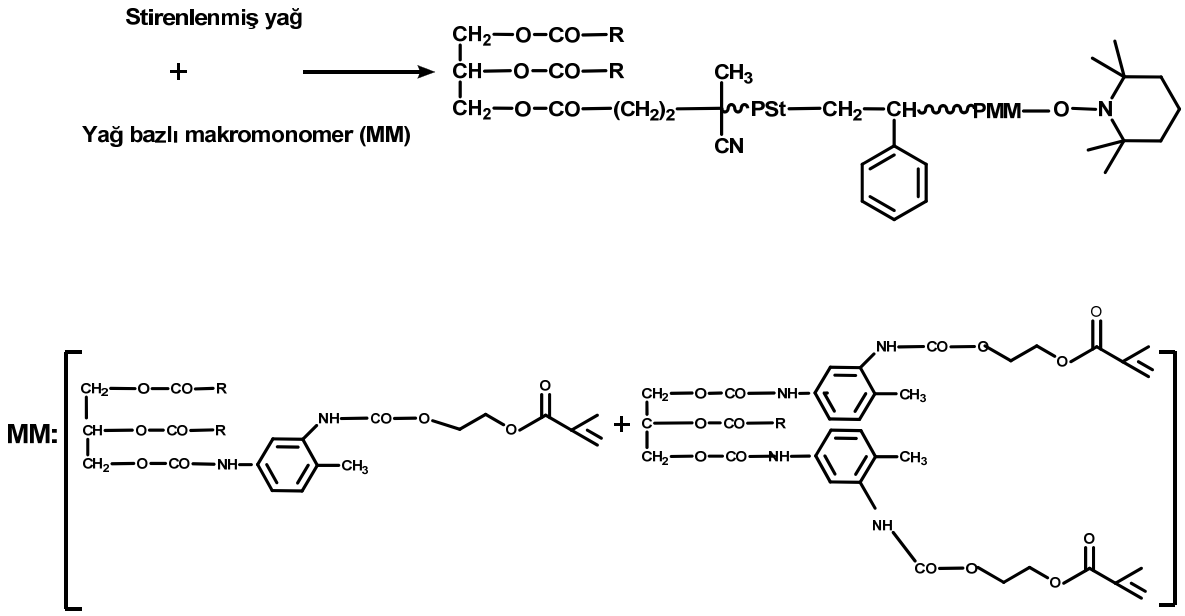
* Ayçiçeği yağından elde edilen ürün.
** Keten yağından elde edilen ürün.
(a) : Test 25 ^{0}C sıcaklıkta ve %60 rölatif nemde yapıldı.
(b) : Metot B uygulandı.
(c) : Filmde çatlamanın olmadığı silindir çapı.
(d) : Filmin renginde oluşan beyazlığın kaybolma süresi.
(e) : % 9 H_2SO_4 çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
(f) : % 5 NaOH çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
dy: Değişme yok (Malzemenin herhangi bir deformasyona, bozunmaya uğramadığını ifade etmektedir).

Çizelge 4.5'den görüldüğü üzere, TEMPO varlığında hazırlanan örnekler, daha kısa kuruma süresine sahip olup suya ve baza karşı daha dayanıklı çıkmıştır. Ancak esneklik ve yapışma özellikleri yeterince iyi çıkmamıştır.

Zayıf olan bu özellikleri iyileştirmek için, yapıya yumuşak kısımlar sokulmuştur. Bunun için, önceden tanımlanan prosedüre [79] göre hazırlanan yağ bazlı makromonomer (MM) (Şekil 4.16), SY-TEMPO2 kullanılarak polimerize edildi (Şekil 4.17). SY-TEMPO2 polimer örneği TEMPO uçlarına sahiptir ve ısıtıldığında yağ bazlı makromonomerin polimerizasyonunu başlatacağı beklenilmiştir.



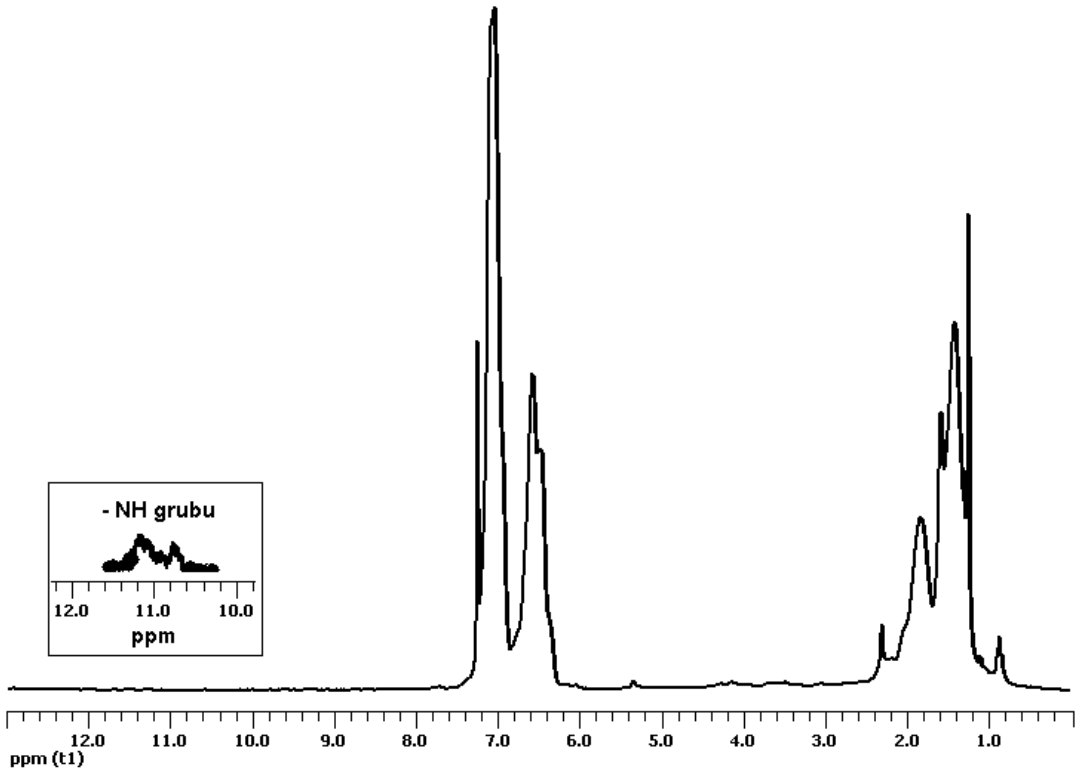
Şekil 4.16 : Yağ bazlı makromonomerin sentezi.



Şekil 4.17 : Yağ bazlı makromonomer ile stirenlenmiş yağın reaksiyonu.

Bu reaksiyon ile elde edilen ürünün karakterizasyonu ^{1}H-NMR ve GPC analizi ile yapılmıştır. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, örneğin ^{1}H-NMR spektrumu 11.8 ve 10.2 ppm de sinyal göstermektedir ki bu da yağ bazlı makromonomerin yapısında bulunan –NH gruplarına atfedilir. Böylece, yağ bazlı makromonomerin, HY-TEMPO2' nin yapısına girdiği doğrulanmaktadır. Bu ürünün molekül ağırlığı ve polidispersitesi

GPC analizi ile sırasıyla 4500 g mol^{-1} ve 1.40 olarak bulunmuştur. Bu durumda, nispeten daha yüksek polidispersitenin görülmesi makromonomerin yapısına bağlanabilir. Ayrıca metaakrilat bazlı monomerlerin daha yüksek polidispersiteli ürünler verdiği bilinmektedir.



Şekil 4.18 : SY-TEMPO2 örneğinin yağ bazlı makrobaşlatıcı ile reaksiyonu ile elde edilen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$).

Bu ürünün film özellikleri Çizelge 4.6' da verilmektedir. Yapıya yumuşak kısımların eklenmesiyle, zayıf olan esneklik ve yapışma özellikleri beklenildiği gibi iyileştirilmiştir.

TEMPO, polimerler için iyi bir ışık stabilizörü (HALS, Hindered amine lights stabilizer) olduğu için, zincir sonundaki TEMPO kısımları, NMRP tekniği ile elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerine daha uzun bir kullanım süresi sağlar. Sonuç olarak, uygulanan bu yeni yöntem, yaşayan polimerleri hazırlamak için basit bir prosedür sağladığı için diğer vinil monomerlerini kullanarak da istenen özelliklere sahip blok ve graft kopolimerlerin üretimi için de kullanılabilir.

Çizelge 4.6 : SY-TEMPO2 ile yağ bazlı makromonomerin 130 ^{o}C 'deki reaksiyonu ile elde edilen ürünün film özellikleri.

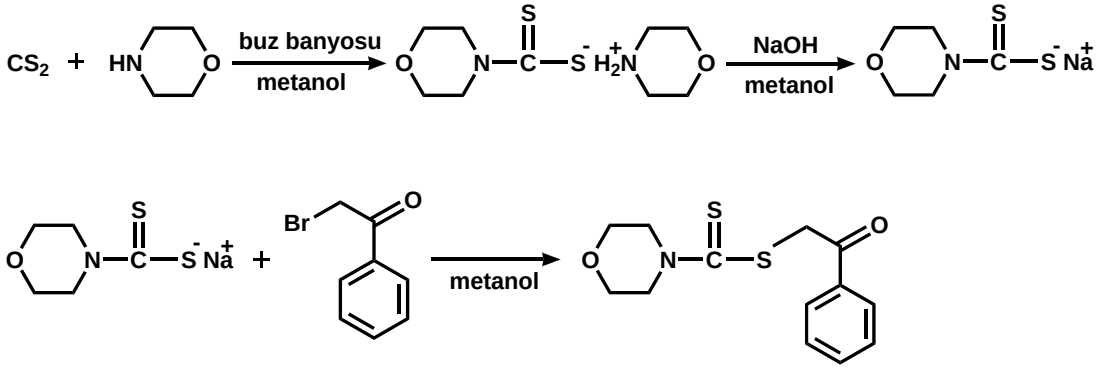
Kuruma süresi[a]	Yapışma[b]	Esneklik[c]	Suya dayanıklılık[d]	Asite dayanıklılık[e]	Alkali dayanıklılık[f]	Sertlik
1 dak 30 sn	5B	1 mm	Beyazlama yok	dy	dy	36

(a) : Test 25 ^{0}C sıcaklıkta ve %60 rölatif nemde yapıldı.
(b) : Metot B uygulandı
(c) : Filmde çatlamanın olmadığı silindir çapı
(d) : Filmin renginde oluşan beyazlığın kaybolma süresi.
(e) : % 9 H_2SO_4 çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
(f) : % 5 NaOH çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
dy: Değişme yok (Malzemenin herhangi bir deformasyona, bozunmaya uğramadığını ifade etmektedir).

4.2 RAFT Polimerizasyon Tekniği ile Yağların Stirenlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, yapısı bölüm 4.1'de tanımlanan ve termal olarak dayanıksız azo gruplarına sahip ayçiçeği yağ bazlı makrobaşlatıcının RAFT ajanı varlığında stirenlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, öncelikle Fenasil Morfolin Ditiokarbamat (PMDC) Şekil 4.19'da verilen reaksiyona göre laboratuarlarımızda sentezlenmiştir [80] ve RAFT ajanı olarak kullanılmıştır. RAFT ajanının genel yapısına göre (Bölüm 2), PMDC'nin yapısında bulunan fenasil, R grubunu, morfolin ise Z grubunu oluşturmaktadır.

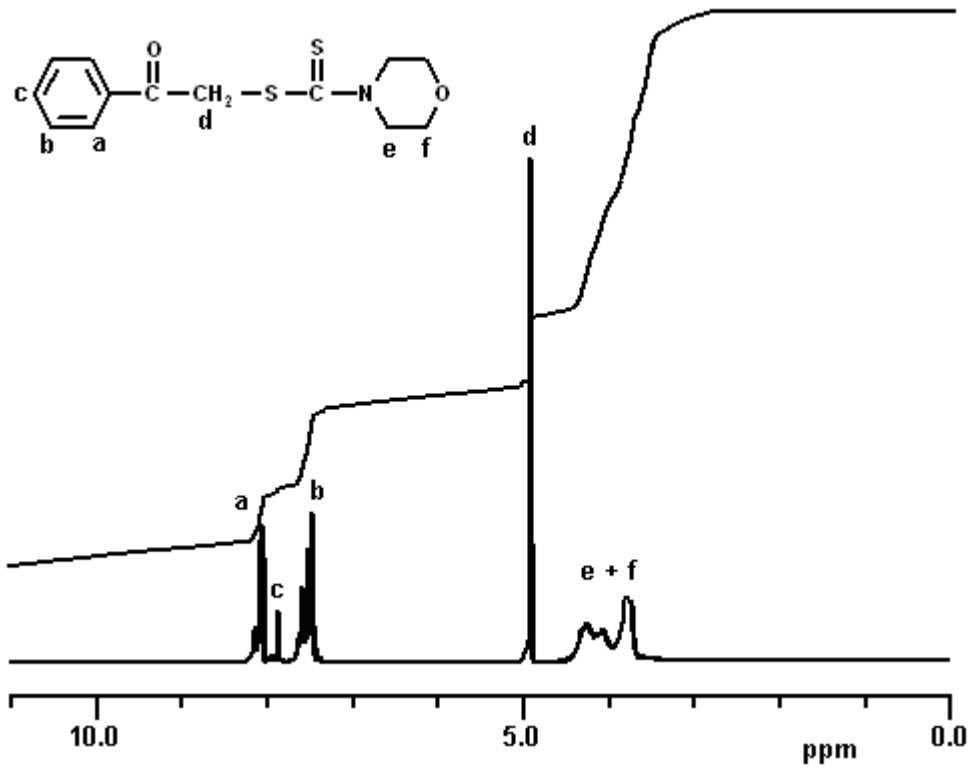
Elde edilen PMDC'nin yapısı ^{1}H-NMR (Şekil 4.21) ve ^{13}C-NMR (Şekil 4.22) analizleri ile kanıtlanmıştır [80].



Şekil 4.19: Fenasil morfolin ditiokarbamat (PMDC)'ın sentez adımları.

Bu ürünün ^{1}H-NMR (Şekil 4.20) spektrumunda, fenil halkasının 5 protonunu 7.4 – 8.1 ppm de görülen multiplet vermektedir. 5 ppm deki singlet, metilen protonlarını

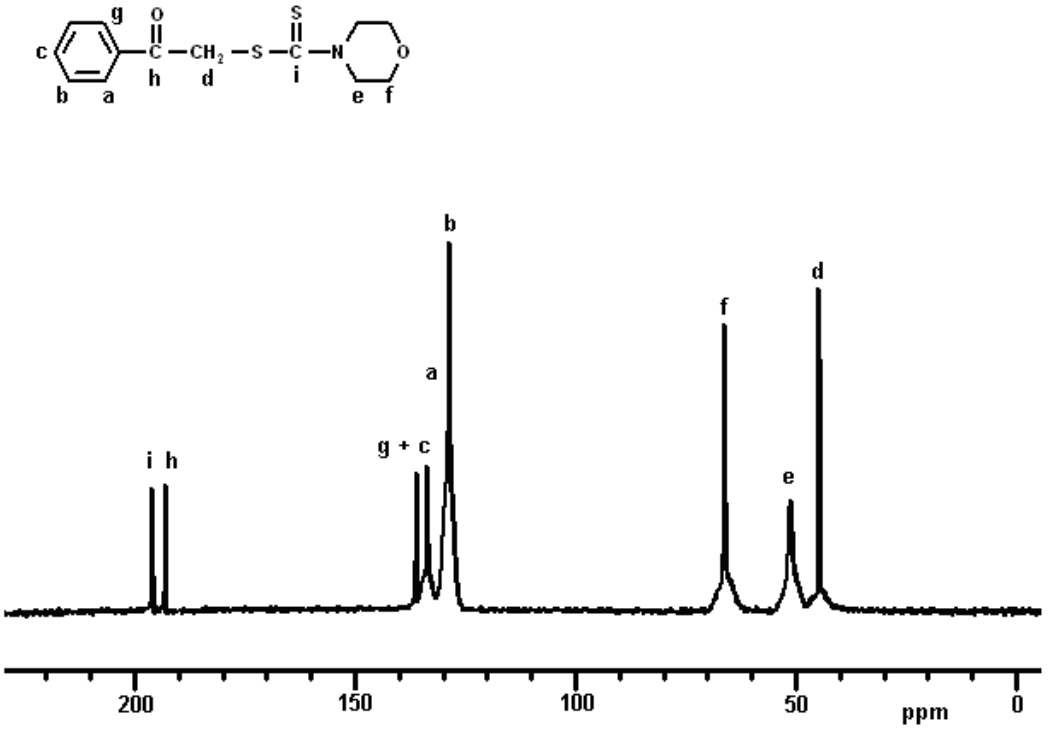
göstermektedir. Morfolin halkasının protonlarının sinyali, multiplet olarak 4 ppm civarında görülmektedir.



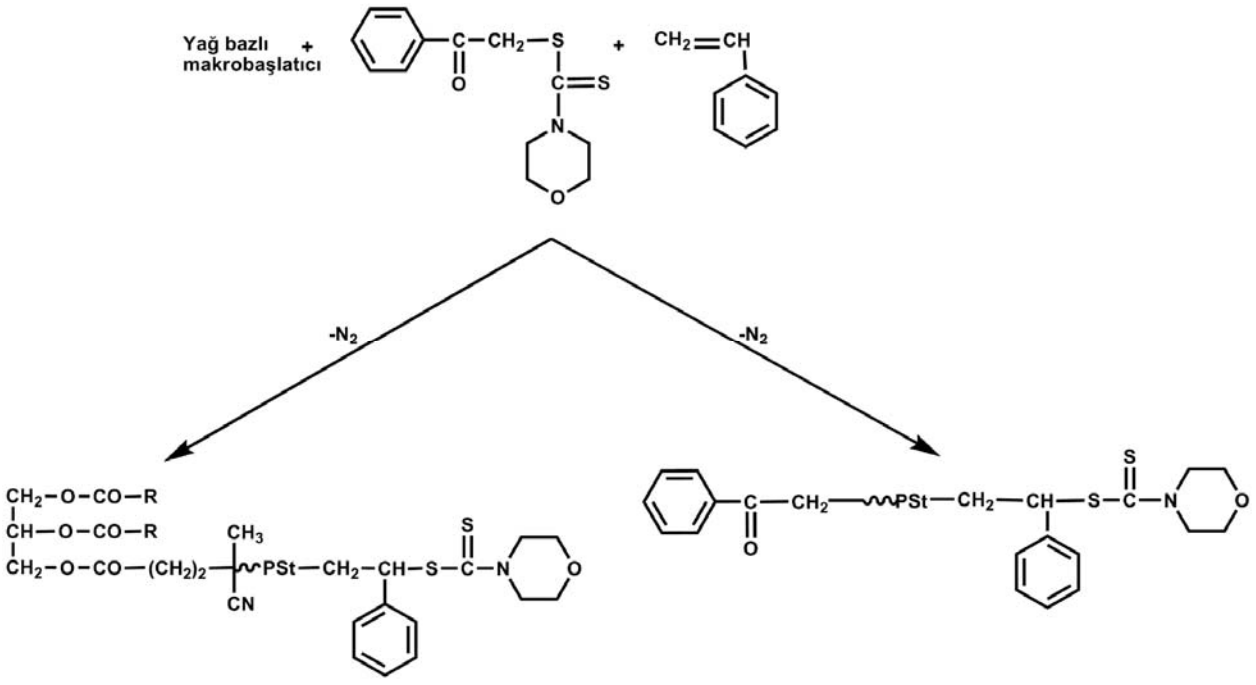
Şekil 4.20 : Fenasil morfolin ditiokarbamat 'ın ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$).

Bu ürünün ^{13}C-NMR spektrumu (Şekil 4.21) karbon atomunun 9 tipini göstermektedir. 195 ve 192 ppm deki iki sinyal sırasıyla karbonil ve tiokarbonil grubunun karbon atomlarını göstermektedir. Fenil halkası üzerindeki tersiyer karbon ise 136 ppm de sinyal vermektedir. 128 ppm deki geniş singlet fenil halkasının orto ve meta pozisyonundaki karbon atomlarına atfedilebilir. Para pozisyonundaki karbon 133 ppm de ayrı bir sinyal vermektedir. Morfolin halkasındaki dört karbon 50 ve 65 ppm de iki sinyal göstermektedir. Metilen karbonlarından kaynaklanan sinyal ise 44 ppm de görülmektedir.

Bu yolla elde edilen ve yapısı aydınlatılan PMDC (zincir transfer ajanı) varlığında yağ bazlı makrobaşlatıcı, stiren ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon Şekil 4.22 de verilmektedir.

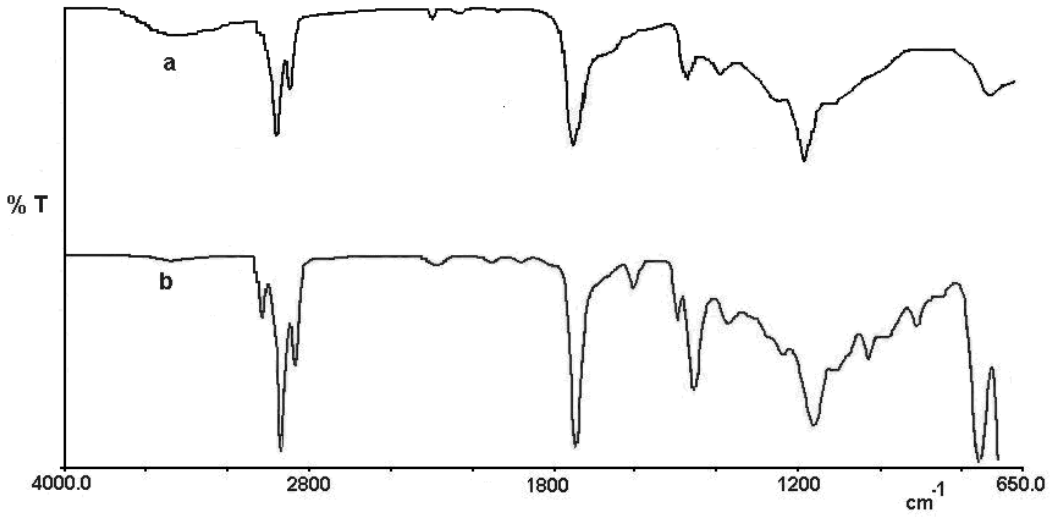


Şekil 4.21 : Fenasil morfolin ditiokarbamat 'ın ^{13}C-NMR spektrumu.

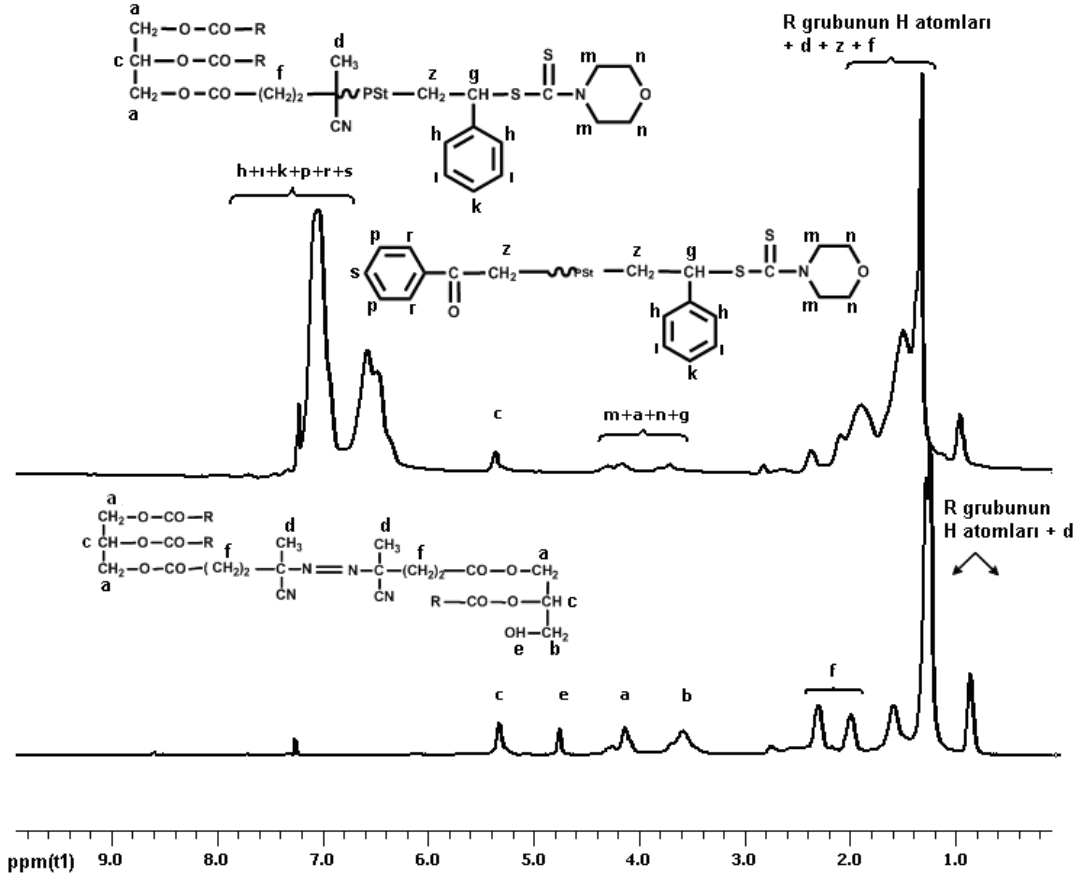


Şekil 4.22 : PMDC varlığında yağ bazlı makrobaşlatıcının stirenlenmesi.

Elde edilen stirenlenmiş yağ örneğinin karakterizasyonu FT-IR (Şekil 4.23) ve ^{1}H NMR (Şekil 4.24) analizleri ile yapılmıştır. Ürünün FT-IR analizinde, hem yağ hem de stirenin karakteristik pikleri sırasıyla 1750 ve 1600 cm^{-1} deki görülmektedir.



Şekil 4.23 : Yağ bazlı makrobaşlatıcı (a) ve PMDC varlığında RAFT tekniği ile stirenlenmiş yağ örneği (b)nin FT-IR spektrumları.



Şekil 4.24 : Yağ bazlı makrobaşlatıcı ve PMDC varlığında RAFT tekniği ile stirenlenmiş yağ örneğinin ^{1}H-NMR spektrumları.

RAFT ajanı miktarının, stirenlenmiş ürünün molekül ağırlığı ve polidispersitesi üzerine etkisini incelemek için, [yağ bazlı makrobaşlatıcı]/[stiren] sabit mol oranında ve çözücü olarak dioksan kullanılarak bir seri deney yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.7 : RAFT ajanı yokluğunda ve değişen RAFT ajanı miktarlarında elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri (çözücü:dioksan, sıcaklık:90 °C , süre:24 saat).

Ürün kodu	Yağ bazlı makrobaşlatıcı/ PMDC [a]	Dönüşüm[b] (%)	Molekül ağırlığı[c] (M_n)	Polidispersite (M_w/M_n)
SY	-	60.2	17360	2.01
SY-RAFT1	1/2	44.66	12400	1.69
SY-RAFT2	1/4	41.49	8200	1.46
SY-RAFT3	1/6	38.56	6940	1.45

[a] Mol oranı
[b] Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.
[c] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.

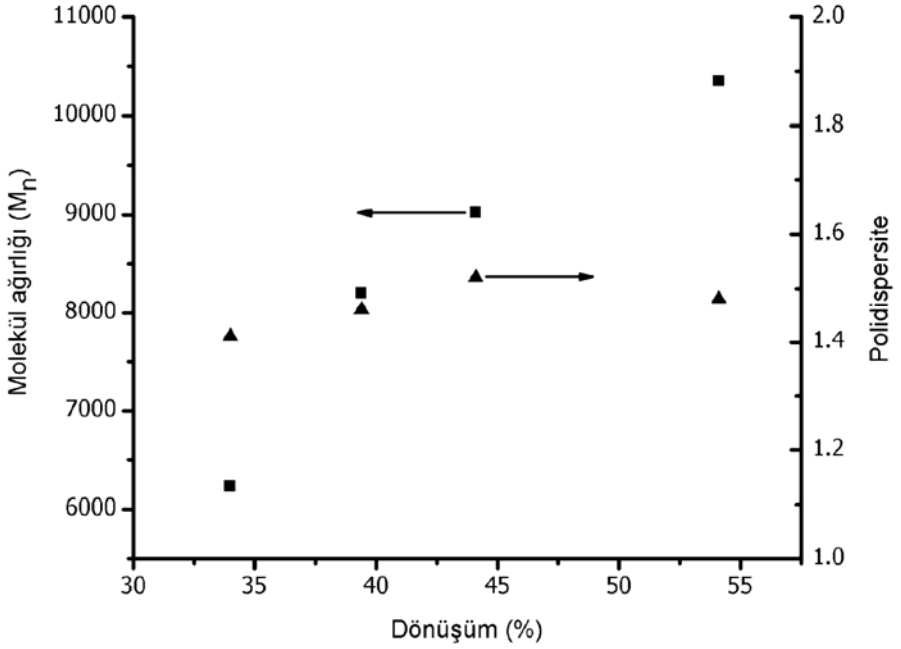
Çizelge 4.7'den görüldüğü üzere, ortamda oluşan serbest radikallere ekivalent miktarın iki katı ya da daha yüksek miktarda PMDC kullanıldığında nispeten daha düşük polidispersiteli ürünler elde edilmiştir. PMDC'nin fazla miktarda ortamda bulunması, daha fazla zincir transferine ve zincirlerin daha kontrollü bir tarzda büyümesine sebep olmaktadır [90]. RAFT polimerizasyon mekanizmasına göre, katılma-bölüşme reaksiyonlarıyla molekül ağırlığı üzerinde iyi bir kontrolü garanti etmek için genellikle transfer ajanının konsantrasyonu başlatıcının konsantrasyonundan daha yüksek tutulmaktadır [61].

Polimerizasyonun yaşayan doğasını doğrulamak için, zamana bağlı olarak, PMDC (serbest radikallere ekivalent miktarın iki katı kadar) varlığında polimerizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen örneklerin, dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.8'de ve Şekil 4.25'de verilmektedir. Tüm reaksiyon süreleri için, yaşayan polimerizasyon karakterini gösteren düşük polidispersite değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.8 : Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen stirenlenmiş yağların dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değişimleri (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, 90 ºC, çözücü : dioksan).

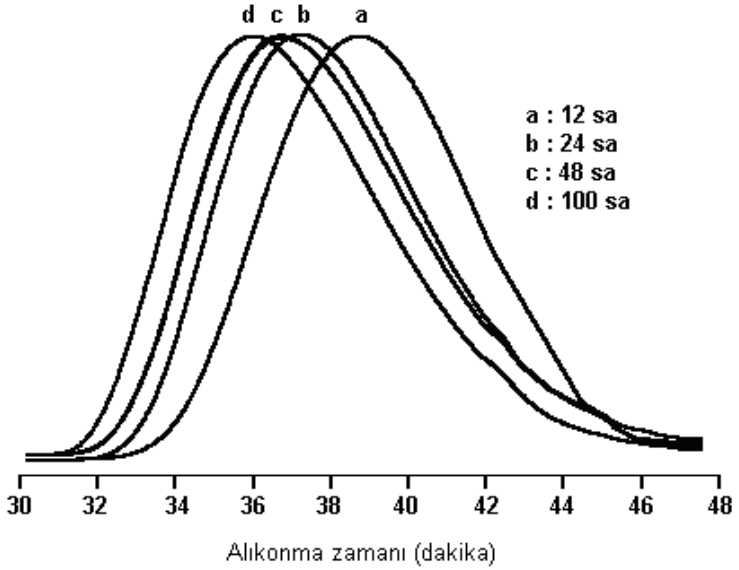
Süre(sa)	Dönüşüm[a] (%)	Molekül ağırlığı[b] (M_n)	Polidispersite (M_w/M_n)
12	33.99	6230	1.41
24	39.49	8200	1.46
48	44.10	9020	1.52
100	54.10	10350	1.48

[a] Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.
[b] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.



Şekil 4.25 : Çözücü olarak dioksan kullanılarak PMDC varlığında yapılan stiren-yağ kopolimerizasyonunda molekül ağırlığı ve polidispersitenin dönüşümle ilişkisi (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC).

Şekil 4.26'dan görüldüğü gibi, bütün reaksiyon süreleri için elde edilen ürünlerin GPC eğrileri tek model dağılım göstermektedir.



Şekil 4.26: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen SY-RAFT2 örneklerinin GPC eğrileri (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC, çözücü: dioksan).

Çözücü etkisini incelemek için, çözücü olarak ksilenin kullanıldığı bir seri deney de ayrıca yapılmıştır. Bu seride, farklı reaksiyon süreleri için, ksilen ortamında stiren ile yağ bazlı makrobaşlatıcının polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9 ve Şekil 4.27'de verilmektedir.

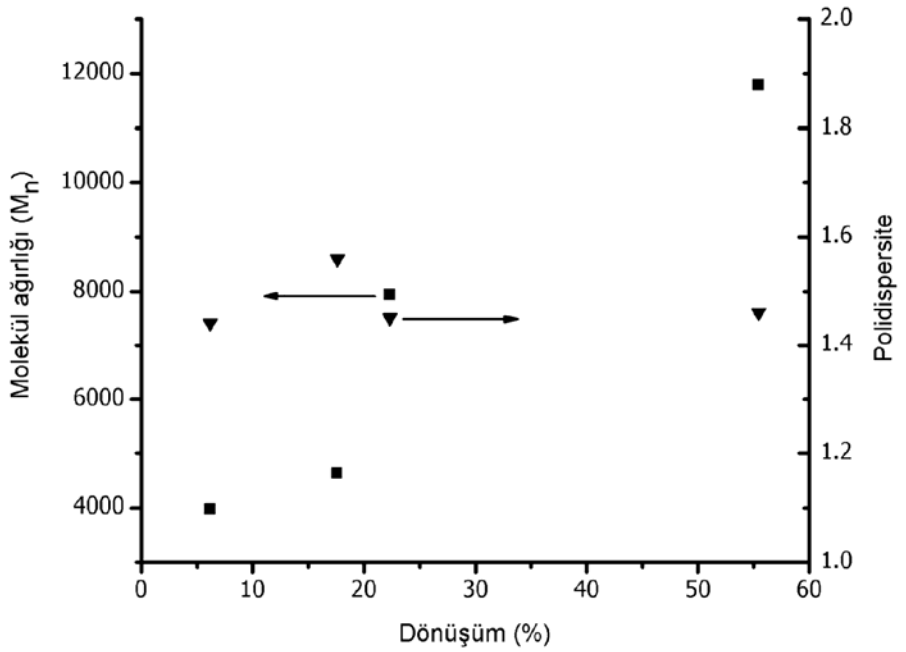
Çizelge 4.9: Farklı reaksiyon süreleri için elde edilen stirenlenmiş yağların dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değişimleri (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, 90 ºC, çözücü: ksilen).

Süre(sa)	Dönüşüm[a] (%)	Molekül ağırlığı[b] (M_n)	Polidispersite (M_w/M_n)
24	6.19	3970	1.44
72	17.6	4630	1.56
100	22.35	7930	1.45
300	55.45	11790	1.46

[a] Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.
[b] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.

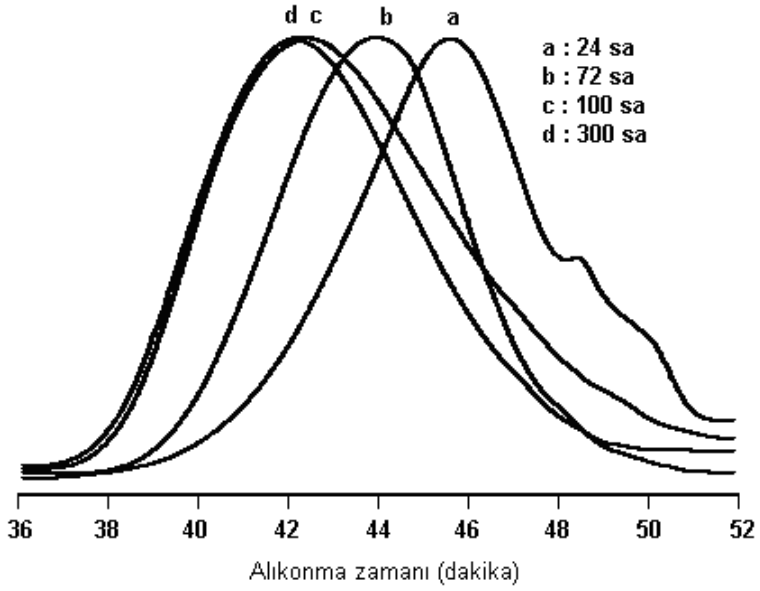
Ksilen ortamında kontrollü şartlar altında farklı reaksiyon süreleri için elde edilen ürünlerin GPC eğrileri Şekil 4.28'de verilmektedir. Görüldüğü üzere, 24 saat reaksiyon süresi için elde edilen GPC eğrisinde bir omuz görülmektedir. Daha uzun alıkonma süresinde ortaya çıkan bu omuz, molekül ağırlığı çok daha düşük olan bir

polimerin, muhtemelen başlangıç polimerinin varlığından ileri gelmektedir. Bunun nedeni, PMDC'nin ksilen deki çözünürlüğünün dioksana oranla daha az olmasıdır. Bu durumda, radikal taşıyan başlangıçtaki kısa zincirler, yalnız çözünen kısmın sağladığı zincir transferi yoluyla büyümekte bir kısmı ise büyümeden kalmaktadır. Şekilde, daha uzun reaksiyon sürelerinde elde edilen polimer örneklerinin GPC eğrilerinde böylesi bir omuz görülmemektedir. Bu sonuç, yukarıdaki düşünceyi doğrulamaktadır. Ayrıca daha uzun reaksiyon sürelerinde katılma ve bölüşme reaksiyonları daha fazla olduğu için kontrol sistemi daha iyi çalışmaktadır.



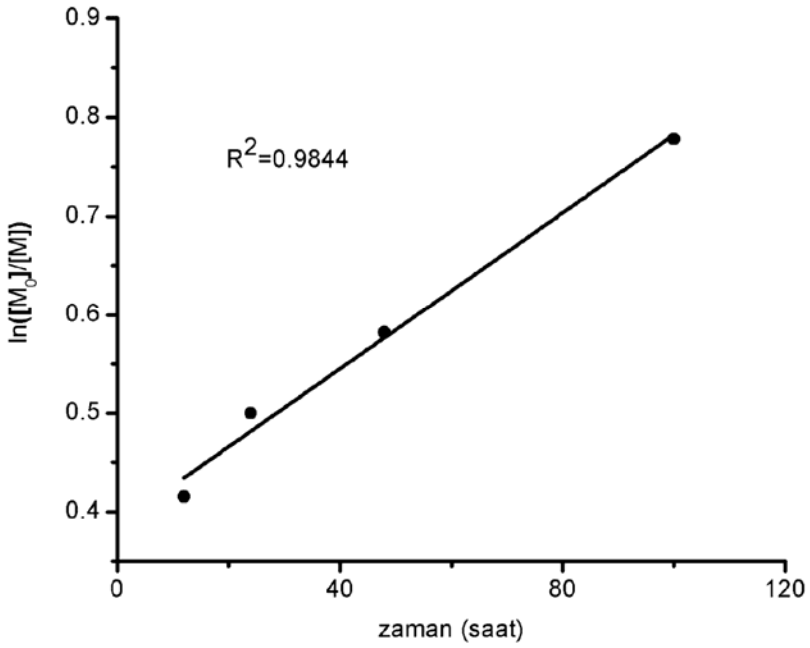
Şekil 4.27: Çözücü olarak ksilenin kullanıldığı, RAFT ajanı PMDC varlığında yapılan stiren-yağ kopolimerizasyonunda molekül ağırlığı ve polidispersitenin dönüşümle ilişkisi (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC).

Dioksan ve ksilen ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, dioksanın PMDC varlığında yapılan polimerizasyon için daha iyi bir çözücü olduğu açıkça görülmektedir. Bunun sonucu olarak dioksan ortamındaki polimerizasyonda, aynı reaksiyon süreleri için daha yüksek dönüşüm ve daha yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılmıştır. Ayrıca polimerizasyon deneylerinde aynı miktarda PMDC'yi çözebilmek için kullanılan ksilen miktarı, dioksan miktarının üç katı kadar olup, ksilen ile yapılan polimerizasyonlar daha seyreltik şartlarda gerçekleştirilmiştir.

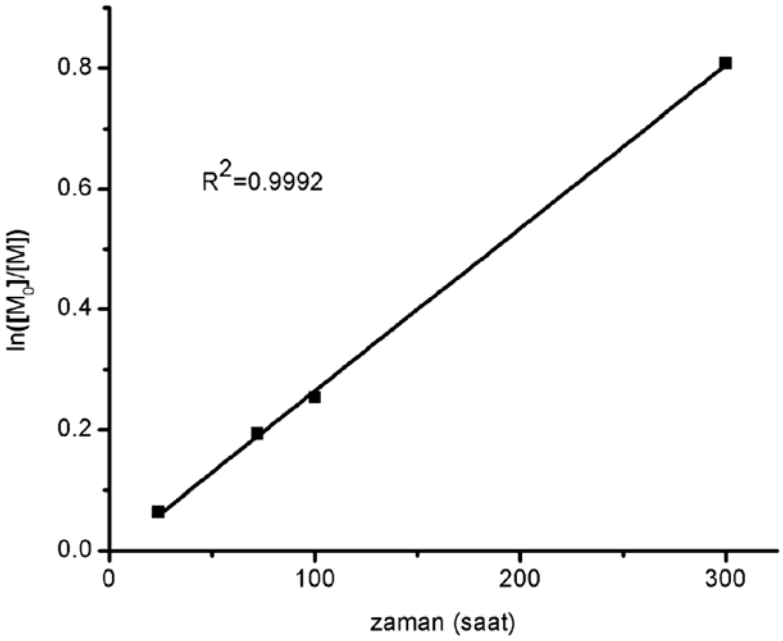


Şekil 4.28: Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen SY-RAFT2 örneklerinin GPC eğrileri(makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC, çözücü: ksilen).

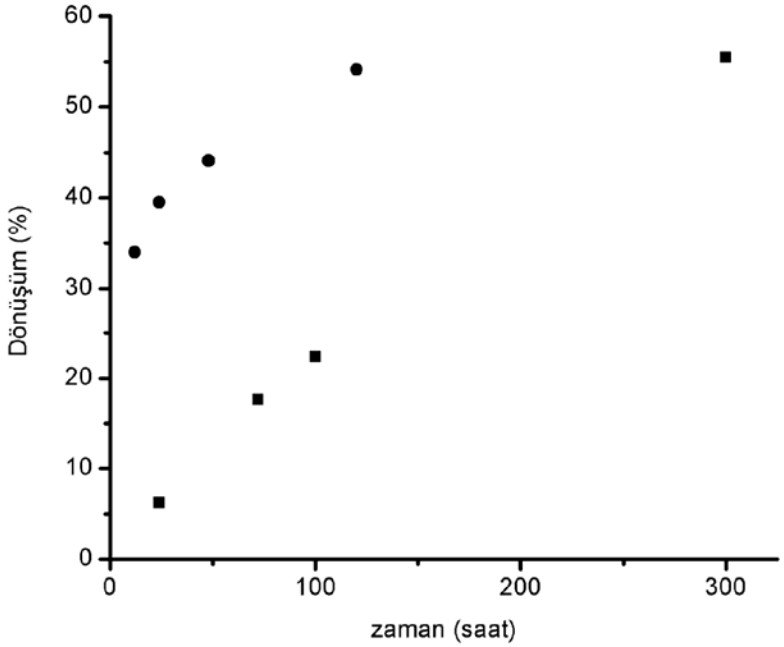
Dioksan ve ksilen için, sırasıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 da zamana karşı $\ln([M]_0/[M])$ yarı logaritmik grafikler verilmektedir. Şekil 4.31 de ise her iki çözücü için, dönüşümün zamanla nasıl değiştiği, karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 4.29 : RAFT polimerizasyonu ile dioksanda yağ bazlı makrobaşlatıcının stirenlenmesinde zamana karşı $\ln([M]_0/[M])$ grafiği (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC).



Şekil 4.30 : RAFT polimerizasyonu ile ksilende yağ bazlı makrobaşlatıcının stirenlenmesinde zamana karşı ln($[M]_0/[M]$) grafiği (makrobaşlatıcı/PMDC mol oranı:1/4, sıcaklık: 90 ºC).



Şekil 4.31 : RAFT polimerizasyon tekniği ile farklı çözücü ortamlarında makrobaşlatıcı ve stirenin kopolimerizasyonuyla elde edilen ürünlerin dönüşüm- zaman ilişkisi.

RAFT polimerizasyonun yaşayan karakterini göstermek ve molekül ağırlığını artırmak için, zincir büyütme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaç için, SY-RAFT2 (M_n:10350 g mol^{-1}, M_w/M_n:1.48) stiren ile 90 ^oC sıcaklıkta 48 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sonucunda, molekül ağırlığı 33670 g mol^{-1} olan (M_w/M_n:1.47) polimer ürünü (SY-RAFT2-ZG) elde edilmiştir.

PMDC varlığında ve yokluğunda elde edilen örneklerin film özellikleri ilgili standartlara göre test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar toplu olarak Çizelge 4.10'da verilmektedir. Film özellikleri incelendiğinde, RAFT ajanı varlığında elde edilen ürünün, yapışma ve esneklik hariç iyi film özellikleri verdiği görülmektedir.

Çizelge 4.10 : Kontrollü ve klasik şartlar altında hazırlanan stirenlenmiş yağ örneklerinin film özellikleri.

Film Özellikleri	**SY-RAFT2**	**SY-RAFT2-ZG**	**SY**	**SY-KLAS***
Kuruma Süresi[a] (Set to touch)	2 dak 40 sn	1 dak 10 sn	1.5 dak	5 dak
Yapışma[b]	2B	1B	0B	5B
Esneklik[c]	3 mm	5mm	30 mm	2 mm
Suya Dayanıklılık[d]	Beyazlama yok	Beyazlama yok	70 dak	5 dak
Asite dayanıklılık[e]	dy	dy	dy	dy
Baza dayanıklılık[f]	dy	dy	1 sa 37 dak	60 dak
Sertlik(Rocker Hardness)	52	51	82	42

* Bölüm 4.1 de tanımlanan örnek kullanıldı.
(a) : Test 25 ^0C sıcaklıkta ve %60 rölatif nemde yapıldı.
(b) : Metot B uygulandı.
(c) : Filmde çatlamanın olmadığı silindir çapı.
(d) : Filmin renginde oluşan beyazlığın kaybolma süresi.
(e) : % 9 H_2SO_4 çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
(f) : % 5 NaOH çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
dy: Değişme yok (Malzemenin herhangi bir deformasyona, bozunmaya uğramadığını ifade etmektedir).

Yapışma ve esneklik özelliklerini iyileştirmek için, 12 saat reaksiyon süresi sonunda elde edilen SY-RAFT2 (M_n: 6230 g mol^{-1}, M_w/M_n: 1.41), yağ bazlı makrobaşlatıcı ile 90 °C sıcaklıkta ve 48 saat süresince tekrar reaksiyona sokulmuştur. Proses sonucunda, molekül ağırlığı 8020 g mol^{-1} (M_w/M_n: 1.70) olan polimer ürünü elde

edilmiştir. Molekül ağırlığındaki bu artış, reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Elde edilen ürünün film özellikleri ilgili standartlara göre test edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmektedir.

Çizelge 4.11 : SY-RAFT2'nin yağ bazlı makrobaşlatıcı ile reaksiyonuyla elde edilen ürünün film özellikleri.

Kuruma süresi[a]	**Yapışma[b]**	**Esneklik[c]**	**Suya dayanıklılık[d]**	**Asite dayanıklılık[e]**	**Alkali dayanıklılık[f]**	**Sertlik**
2 dak	5B	1 mm	Beyazlama yok	dy	dy	34

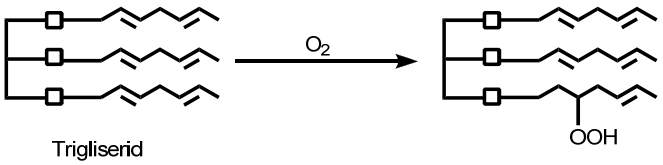
(a) : Test 25 ^{0}C sıcaklıkta ve %60 rölatif nemde yapıldı.
(b) : Metot B uygulandı
(c) : Filmde çatlamanın olmadığı silindir çapı
(d) : Filmin renginde oluşan beyazlığın kaybolma süresi.
(e) : % 9 H_2SO_4 çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
(f) : % 5 NaOH çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
dy: Değişme yok (Malzemenin herhangi bir deformasyona, bozunmaya uğramadığını ifade etmektedir).

Çizelge 4.11'den görüldüğü üzere, polimerin yapısına daha fazla yağ parçalarının girmesiyle esneklik ve yapışma özelliği iyileştirilmiştir.

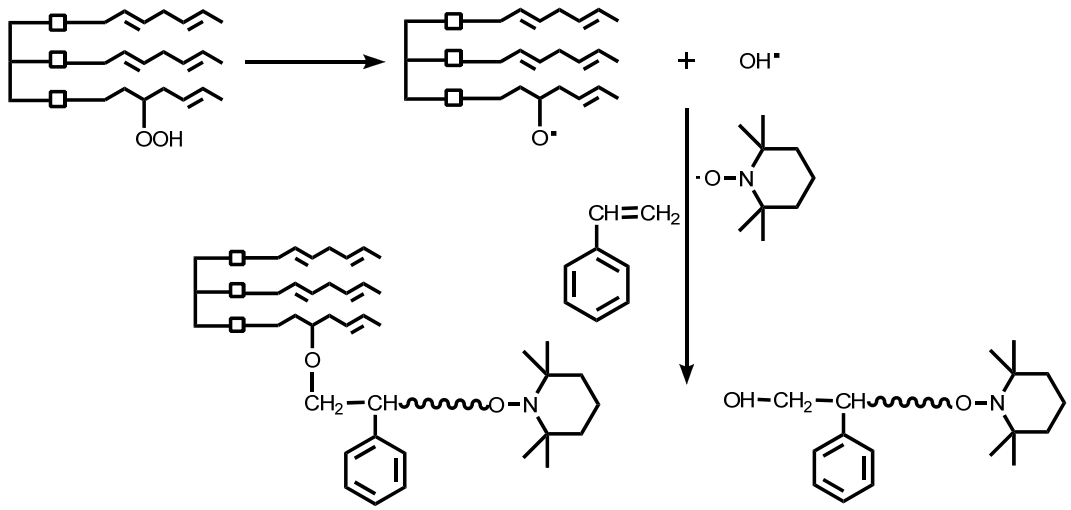
4.3 Hava Üflenmiş Keten Yağının NMRP Tekniği ile Stirenlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, ilk adım olarak hava üfleme prosesi ile keten yağının yapısı üzerinde, başlatıcı radikaller üretebilen hidroperoksid grupları oluşturulmuştur. Bu yöntem ile karmaşık kimyasal modifikasyon işlemleri ve saflaştırma adımları içermeyen ve hava dışında ek bir madde kullanılmadan bir makrobaşlatıcı elde edilmiştir.. İkinci adımda ise, kararlı radikal TEMPO'nun varlığında, çeşitli reaksiyon şartlarında stiren ile polimerizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

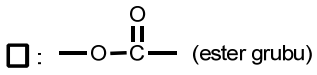
Yağ yapısı üzerinde hidroperoksid oluşumu ve hava üflenmiş keten yağının TEMPO varlığında stirenlenme prosesleri Şekil 4.32'de verilmektedir.



(a) Yağ yapısı üzerinde hidroperoksid gruplarının oluşumu



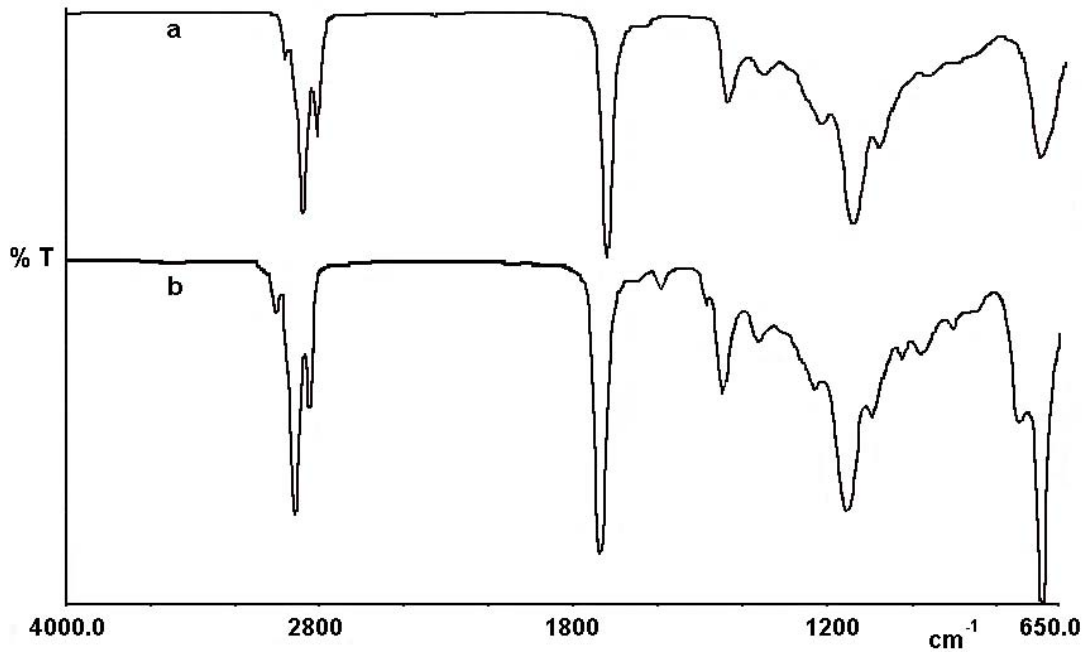
(b) TEMPO varlığında hava üflenmiş keten yağının stirenlenmesi



: polistiren parçaları

Şekil 4.32 : Yağın yapısında hidroperoksid oluşumu (a) TEMPO varlığında hava üflenmiş keten yağının stirenlenmesi (b).

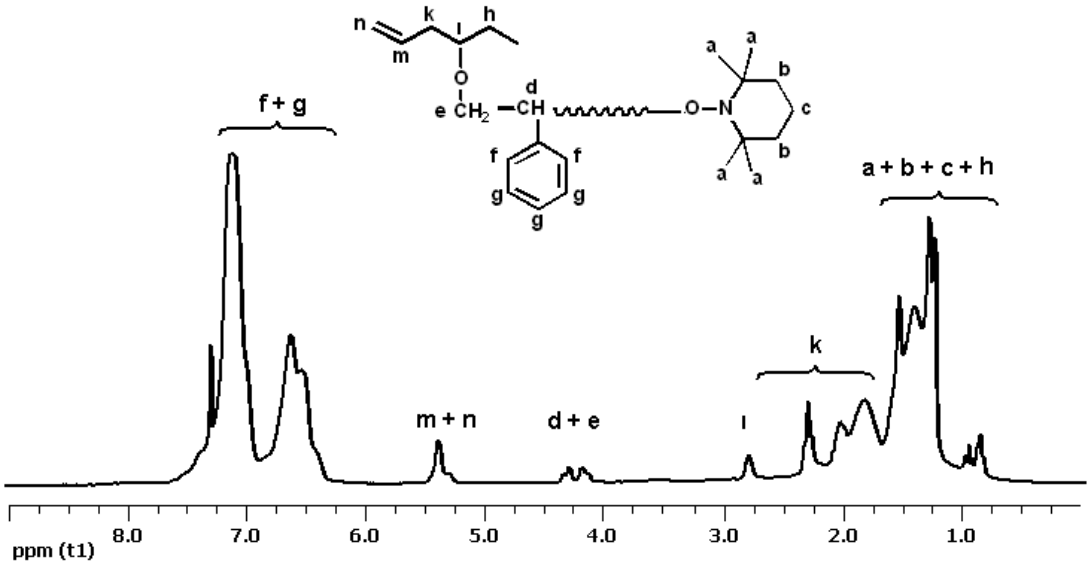
NMRP tekniği ile elde edilen stirenlenmiş yağ örneği FT-IR, ^{1}H-NMR ve GPC analizleri ile karakterize edilmiştir. Bu analizlerde kullanılan polimer örneği, peroksid değeri 485 meq peroksid-oksijen / kg yağ [77] olarak belirlenen hava üflenmiş keten yağı ve peroksid gruplarının bozunmasıyla oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda TEMPO kullanılarak hazırlanmıştır. Stirenlenmiş yağ örneğinin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.33), yağ kısmının ester gruplarına ve stirene ait karakteristik bandlar sırasıyla 1750 ve 1600 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 4.33: Hava üflenmiş keten yağı (a) ve oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda TEMPO varlığında 130 °C de elde edilen stirenlenmiş yağ örneği (b)nin FT-IR spektrumu.

Stirenlenmiş yağın yapısı ^{1}H-NMR analizi ile de aydınlatılmıştır. Şekil 4.34'den görüldüğü üzere, ^{1}H-NMR spektrumunda, ürünün yapısında bulunan ve stirenden kaynaklanan aromatik protonlar 6.3– 7.4 ppm deki sinyallerden görülmektedir. Piperidiniloksi grubuna (-CH(Ph)-ON) bağlı stiren ünitesinin benzilik protonunu ise, 4.3 – 4.5 ppm deki sinyal seti göstermektedir [12]. Yağın CH_2 ve CH grupları 1.6 – 2.5 ppm de görülmektedir. TEMPO kısımları ise 0.2 – 1.6 ppm de sinyal vermektedir.

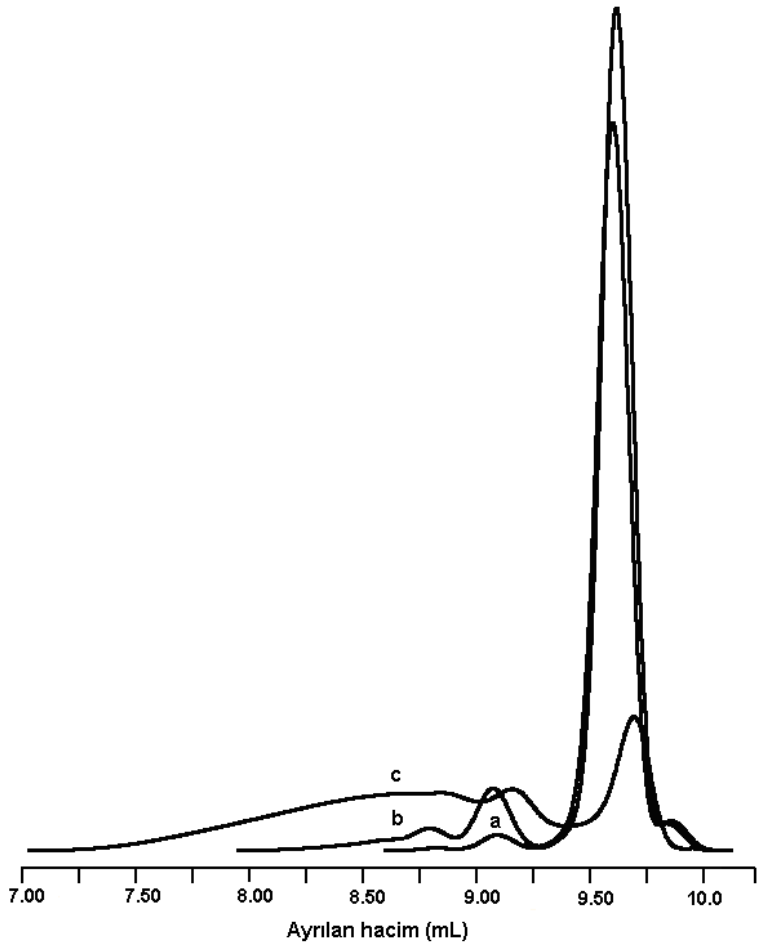
Keten yağı, hava üflenmiş keten yağı ve TEMPO varlığında elde edilen stirenlenmiş yağ örneğine ait GPC eğrileri Şekil 4.35'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, 1.05 polidispersite değerine sahip orjinal keten yağı tek model eğri vermesine rağmen, hava üflenmiş keten yağı (M_w/M_n :1.23) ve stirenlenmiş yağ örneği (M_w/M_n :1.39) GPC eğrilerinde üç adet omuz vermektedir.



Şekil 4.34 : Oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda TEMPO varlığında 130 °C de elde edilen stirenlenmiş yağ örneğinin ^{1}H-NMR spektrumu.

Yağ yapısında oluşan hidroperoksid gruplarının ısı etkisiyle bozunması sonucunda, reaksiyon ortamında hem yağ bazlı radikaller hem de hidroksil radikalleri eşzamanlı olarak oluşmaktadır (Şekil 4.32) [14]. Bu radikallerden kaynaklanan çoğalan zincirlerin çeşitli birleşme ve ayrılma reaksiyonları, farklı zincir uzunluklu polimerik ürünlerin oluşumuna ve GPC eğrisinde tek modelden sapmaya sebep olmuştur.

Stiren ile polimerizasyon deneyleri farklı peroksid değerine (163 meq peroksid-oksijen / kg yağ) sahip keten yağı ile de gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.12'den görüldüğü gibi, peroksid değerinin molekül ağırlığı üzerine etkisi olmamasına rağmen, daha yüksek peroksid değerli yağ kullanıldığında daha yüksek stiren dönüşümü ve daha düşük polidispersite değeri elde edilmiştir.



Şekil 4.35 : Keten yağı (a), hava üflenmiş keten yağı (b) serbest radikallere ekivalent miktarda TEMPO varlığında 130 °C de elde edilen stirenlenmiş yağ örneği (c)nin GPC eğrileri.

Çizelge 4.12 : TEMPO varlığında farklı peroksid değerlerine sahip hava üflenmiş keten yağından elde edilen polimer ürünlerinin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri (süre:72 saat).

Ürün kodu	Peroksid sayısı*	[Peroksid] /[TEMPO] mol/mol	Dönüşüm [a] (%)	Molekül ağırlığı [b] (M_n)	Polidispersite (M_w/M_n)
HY-TEMPO2-DP	163	1/2	44.6	5410	1.59
HY-TEMPO2-YP	485	1/2	65.7	5650	1.39

* meq peroksid oksijen/kg yağ
[a] Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.
[b] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.

Ürünlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımları, kullanılan TEMPO miktarı ile kolaylıkla ayarlanabilmiştir (Çizelge 4.13). Açıkça görülüyor ki; ortamda yeterli miktarda TEMPO radikalinin bulunması, polimerizasyonu daha kontrollü bir tarza zorlamıştır [91].

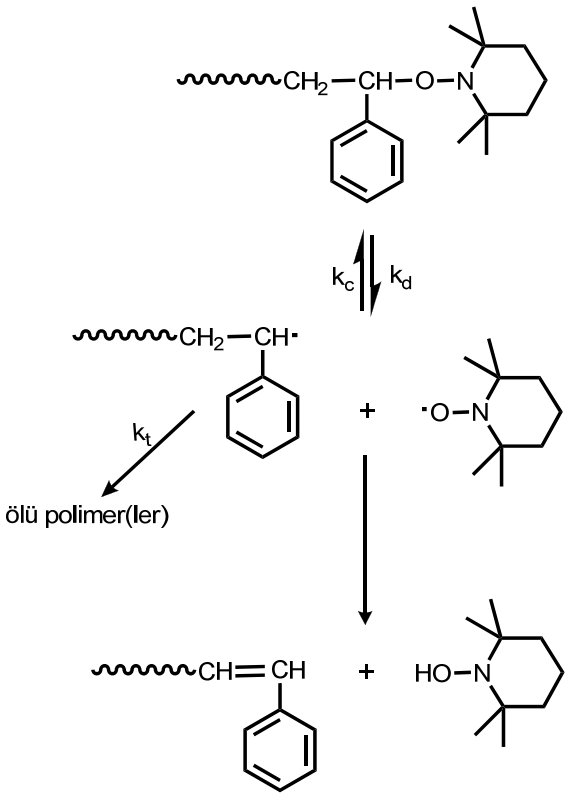
Çizelge 4.13 : TEMPO miktarının molekül ağırlığı ve polidispersite üzerine etkisi (sıcaklık:130 °C, süre:72 sa[*]).

Ürün kodu	**[Peroksid] /[TEMPO] (mol/mol)**	**Dönüşüm[a] (%)**	**Molekül ağırlığı[b] (M_n)**	**Polidispersite (M_w/M_n)**
HY-TEMPO0	-	70.2	10480	2.37
HY-TEMPO1	1/1	68.3	8230	1.49
HY-TEMPO2	1/2	65.7	5650	1.39
HY-TEMPO3	1/3	57.8	5600	1.31

[*] 485 meq oksijen/ kg yağ peroksid değerlikli hava üflenmiş keten yağı kullanıldı.
[a] Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.
[b] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.

TEMPO varlığında prosesin yaşayan doğasından dolayı [92-96] düşük molekül ağırlıklı ürünler elde edilmiştir. Molekül ağırlığını artırmak için, TEMPO uç gruplarına sahip HY-TEMPO2, 130 ^{o}C sıcaklıkta tekrar ısıtılmıştır ve bu işlem sonucunda HY-TEMPO2'nin molekül ağırlığında artış gözlenmiştir (Çizelge 4.14). Bu artış, Şekil 4.36'da tanımlanan reaksiyonlardan görüldüğü üzere aktive olmuş zincirlerin birleşmesinden dolayı olmaktadır [97].

Molekül ağırlığında artış, zincir büyütme reaksiyonuyla da sağlanmıştır. Bu amaç için, HY-TEMPO2, stiren ile 130 °C sıcaklıkta, 24 ve 72 saat boyunca aktif zincir uçları sayesinde reaksiyona sokulmuştur. Bu proses ile elde edilen ürünlere ait sonuçlar Çizelge 4.14'de verilmektedir.



Şekil 4.36 : TEMPO sonlu polimerlerin birleşme ve ayrılma reaksiyonları

Çizelge 4.14 : Tekrar ısıtma ve zincir büyütme reaksiyonlarıyla elde edilen örneklerin molekül ağırlığı ve polidispersite değerlerinin değişimleri (sıcaklık:130 °C).

Ürün kodu	**Süre (saat)**	**Proses**	**Molekül ağırlığı[a] (M_n)**	**Polidispersite (M_w/M_n)**
HY-TEMPO2	72	-	5650	1.39
HY-TEMPO2-TI	24	Tekrar ısıtma	7660	1.42
HY-TEMPO2-TI	72	Tekrar ısıtma	9210	1.53
HY-TEMPO2-ZB	24	Zincir büyütme	9000	1.26
HY-TEMPO2-ZB	72	Zincir büyütme	11660	1.53

[a] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.

Polimerlerin nihai kullanımlarıyla ilgili olarak, kontrollü ve klasik şartlarda hazırlanan ürünlerin film özellikleri ilgili standartlara göre test edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.15'de toplanmıştır.

Bu sonuçlara göre, TEMPO varlığında elde edilen örnekler daha kısa kuruma süresi, daha iyi esneklik ve yapışma özellikleri göstermiş ve baza ve suya karşı daha dayanıklı çıkmıştır. HY-TEMPO0 nispeten daha zayıf film özellikleri göstermiştir. Bu örnek, TEMPO yokluğunda hava üfleme prosesini takiben klasik stirenleme yoluyla elde edildiği için, kontrolsüz polimerizasyon şartlarından dolayı ortamda homopolimer oluşumu gerçekleşmiştir. Homopolimer, oluşumu film özelliklerinin zayıflamasına sebep olmaktadır.

HY-TEMPO2-DP ve HY-TEMPO2-YP ürünlerinin film özellikleri karşılaştırıldığında, yağ kısımlarına daha büyük miktarda polistiren parçaları eklendiği zaman daha iyi film özellikleri elde edildiği görülmektedir. Daha uzun polistiren kısımlarının, ürüne daha iyi film özellikleri sağladığı HY-TEMPO2-TI ve HY-TEMPO2-ZB örneklerinin baza karşı dayanıklılığından da anlaşılmaktadır

Çizelge 4.15 : Kontrollü ve klasik stirenleme şartlarında hazırlanan stirenlenmiş yağların film özellikleri.

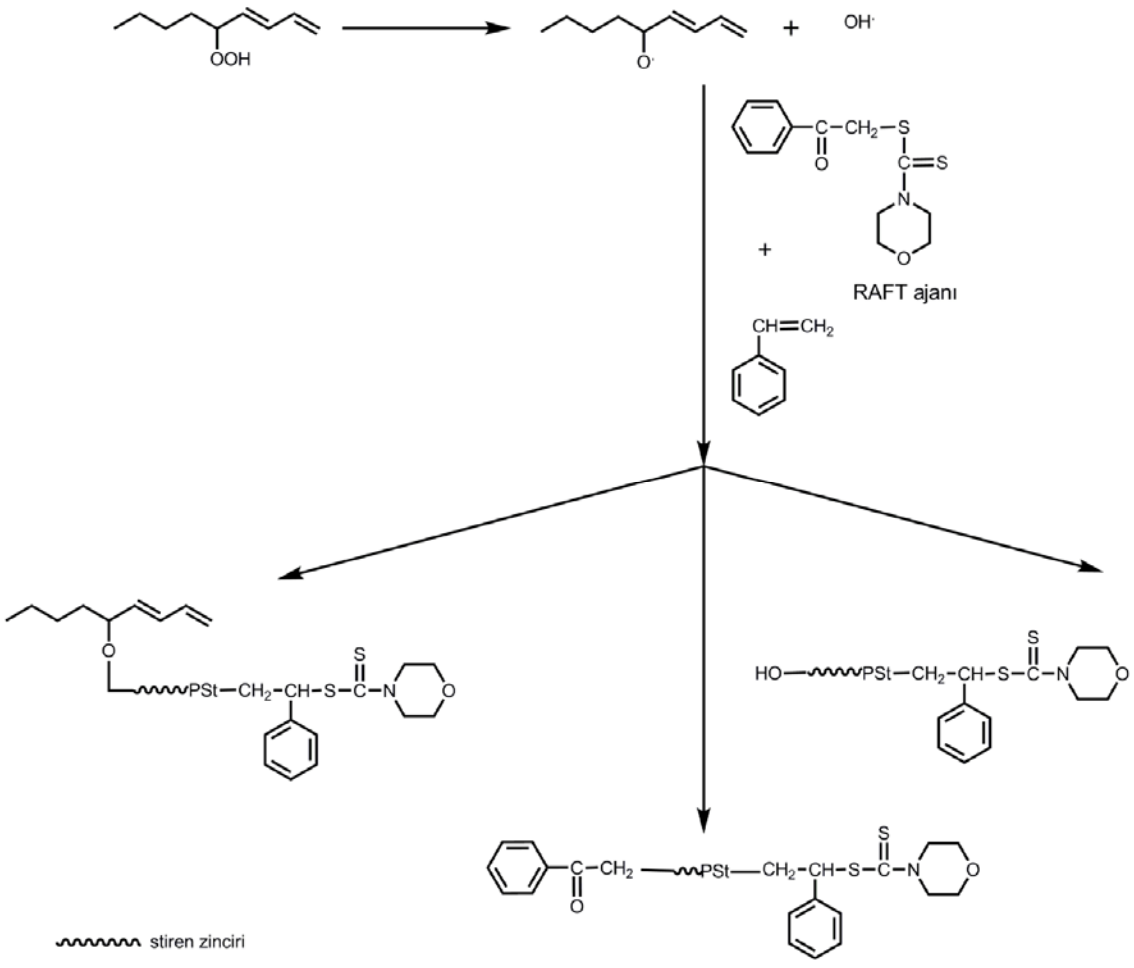
Film Özellikleri	HY-TEMPO2-YP	HY-TEMPO2-DP	HY-TEMPO2-TI	HY-TEMPO2-ZB	HY-TEMPO0
Kuruma Süresi[a] (Set to touch)	3.5 dak	2.15 dak	1.59 dak	1.30 dak	5 dak
Yapışma[b]	5B	5B	5B	5B	4B
Esneklik[c]	1 mm	1 mm	1 mm	1 mm	1 mm
Suya Dayanıklılık[d]	Beyazlama yok	Beyazlama yok	Beyazlama yok	Beyazlama yok	Beyazlama 24 saat içinde kaybolmadı
Asite dayanıklılık[e]	dy	dy	dy	dy	dy
Baza dayanıklılık[f]	65 dak	40 dak	dy	dy	11 dak
Sertlik (Rocker Hardness)	2	1	8	10	10

(a) : Test 25 ^{0}C sıcaklıkta ve %60 rölatif nemde yapıldı.
(b) : Metot B uygulandı.
(c) : Filmde çatlamanın olmadığı silindir çapı.
(d) : Filmin renginde oluşan beyazlığın kaybolma süresi.
(e) : % 9 H_2SO_4 çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
(f) : % 5 NaOH çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
dy: Değişme yok (Malzemenin herhangi bir deformasyona, bozunmaya uğramadığını ifade etmektedir).

HY-TEMPO2-ZB ve HY-TEMPO0 örnekleri, aynı sertlik değerini vermelerine rağmen, HY-TEMPO0 homopolimer içeriğinden dolayı zayıf film özellikleri vermiştir. Diğer yandan, HY-TEMPO2-ZG örneğinde, yağ kısmına polistiren segmentlerinin, homopolistiren oluşmaksızın kontrollü şekilde eklenmesi, bu ürünün çok iyi film özelliklerine sahip olmasına sebep olmuştur.

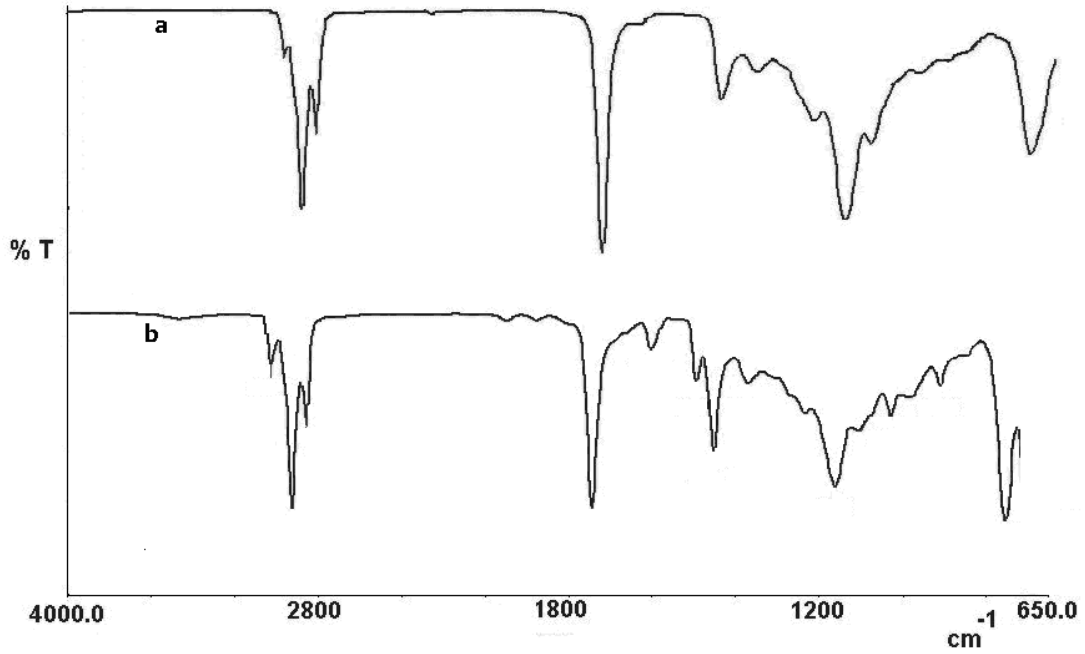
4.4 Hava Üflenmiş Keten Yağının RAFT Polimerizasyon Tekniği ile Stirenlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, RAFT tekniği kullanılarak hava üflenmiş keten yağı stirenlenmiştir. Bunun için, hava üflenmiş keten yağı (peroksid değeri 485 meq peroksid_oksijen/kg yağ), peroksidlerin bozunma sıcaklığı olan 90 °C'de fenasil morfolin ditiokarbamat (PMDC) varlığında [80] Şekil 4.37' de verilen reaksiyonlara göre stirenlenmiştir.



Şekil 4.37 : PMDC varlığında hava üflenmiş keten yağının stirenlenmesi.

Hidroperoksid gruplarının ısı etkisi ile bozunmasıyla oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC varlığında RAFT polimerizasyon tekniği ile elde edilen stirenlenmiş yağ örneğinin FT-IR spektrumu Şekil 4.38 de görülmektedir. 1600 cm^{-1} de görülen gerilme bandı, stirenin yapıya girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.38 : Hava üflenmiş keten yağı (a) ve serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC varlığında RAFT polimerizasyonu ile elde edilen ürün (b)ün FT-IR spektrumları.

Çalışmada, RAFT ajanı miktarının molekül ağırlığı ve polidispersite üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.16'da verilmektedir.

Çizelgede görüldüğü gibi, polimerizasyon reaksiyonunda, ortamda oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC kullanıldığında, polidispersite değerinin 1.5'un altında olması sağlanmıştır. Ekivalent miktarın fazlası kullanıldığında, daha kontrollü bir polimerizasyonun gerçekleştiği, daha dar polidispersiteli ürünün elde edilmesinden anlaşılmaktadır [98,99].

Ayrıca, farklı reaksiyon süreleri için yapılan polimerizasyonlara ait sonuçlardan (Çizelge 4.17) görüldüğü üzere, reaksiyon süresi arttıkça molekül ağırlığı ve dönüşüm artmakta, polidispersite ise 1.5 değerini aşmamaktadır.

Çizelge 4.16 : PMDC miktarının molekül ağırlığı ve polidispersite üzerine etkisi (sıcaklık:90 °C, süre:24 saat).

Ürün kodu	[Peroksid] /[PMDC] (mol/mol)	Dönüşüm[a] (%)	Molekül ağırlığı[b] M_n	M_w/M_n (polidispersite)
Hava üflenmiş keten yağı	-	-	1380	1.23
HY-RAFT0	-	70.2	10484	2.37
HY-RAFT1	1/1	59.36	6639	1.71
HY-RAFT2	1/2	39.28	6648	1.3
HY-RAFT3	1/3	37.2	5006	1.26

[a] Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.
[b] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.

Çizelge 4.17 : PMDC varlığında (serbest radikallere ekivalent miktarda) farklı reaksiyon süreleri için elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri.

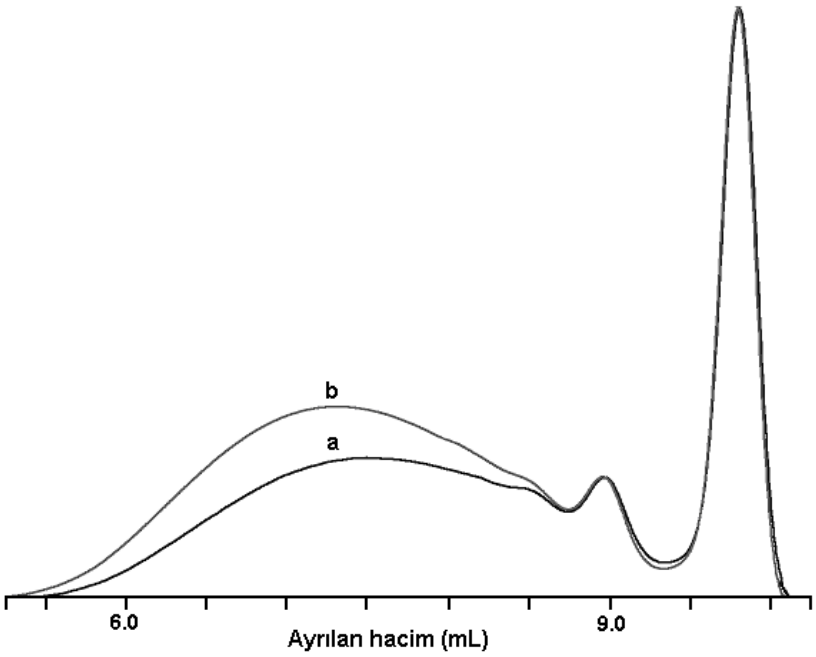
Ürün kodu	Süre (saat)	Dönüşüm[a] (%)	Molekül ağırlığı[b] (M_n)	M_w/M_n (polidispersite)
HY-RAFT2	24	39.28	6648	1.3
HY-RAFT2	72	68.6	8017	1.5

[a] Stirenin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.
[b] Molekül ağırlığı GPC analizi ile belirlendi.

Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen ürünlere ait GPC eğrilerinde (Şekil 4.39) üç pik görülmektedir. Şekil 4.37 de verilen reaksiyonda da görüldüğü üzere, peroksid gruplarının ısı etkisi ile parçalanmaları ile ortamda ayrıca $OH^{\bullet}$ radikalleri de oluşmaktadır.

Stirenin bu radikallere de bağlanarak zincir oluşturması ve bu koşullarda gerçekleşen radikal birleşmesi ve ayrılması reaksiyonlarıyla, farklı molekül ağırlıklı fraksiyonları içeren bir ürünün elde edilmesi kaçınılmazdır. Bu sebeple, polimer ürünlerinin GPC eğrileri tek modelden sapma göstermiştir. Ayrıca, yağ homojen, yani monodispers bir yapıya sahip değildir. Yağın içerisinde çift bağ içeren yağ asitleri olduğu gibi doymuş kısımlarda bulunmaktadır [14]. Dolayısıyla oluşturulan hidroperoksid gruplarının dağılımı yağ içinde homojen değildir. Bu nedenle GPC eğrileri tek modelden sapma göstermiştir.

PMDC varlığında elde edilen ürünün film özellikleri ilgili standartlara göre incelenmiştir (Çizelge 4.18).



Şekil 4.39: Hava üflenmiş keten yağının 24 saat (a) ve 72 saat (b) reaksiyon sürelerinde serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC varlığında stirenlenmesiyle elde edilen ürünlere ait GPC eğrileri.

Çizelge 4.18 : PMDC varlığında ve yokluğunda elde edilen stirenlenmiş keten yağ örneklerinin film özellikleri.

Film özellikleri	HY-RAFT2	HY-RAFT0
Kuruma süresi[a] (set-to-touch)	4 dak. 21 sn	5 dakika
Yapışma[b]	5B	4B
Esneklik[c]	1 mm	1 mm
Suya dayanıklılık[d]	20 dakika	Beyazlık 24 saat içine kaybolmadı
Asite dayanıklılık[e]	dy	dy
Baza dayanıklılık[f]	32 dakika	11 dakika
Sertlik(Rocker Hardness)	24	10

(a) : Test 25 ^{0}C sıcaklıkta ve %60 rölatif nemde yapıldı.
(b) : Metot B uygulandı.
(c) : Filmde çatlamanın olmadığı silindir çapı.
(d) : Filmin renginde oluşan beyazlığın kaybolma süresi.
(e) : % 9 H_2SO_4 çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
(f) : % 5 NaOH çözeltisi ile 24 saat boyunca gerçekleştirildi.
dy: Değişme yok (Malzemenin herhangi bir deformasyona, bozunmaya uğramadığını ifade etmektedir).

Bu sonuçlara göre, hava üflenmiş keten yağının PMDC varlığında stirenlenmesi ile elde edilen ürün, PMDC yokluğunda kontrolsüz şartlarda elde edilene göre daha iyi film özellikleri göstermiştir. Bu durum, özellikle suya dayanıklılık, baza dayanıklılık ve sertlik özelliklerinde açıkça görülmektedir. Polimerizasyonda, yağ kısımlarının kimyasal olarak polistiren segmentlerine bağlanması, ürünlerin esneklik ve yapışma özelliklerini artırmaktadır. Ürünün yapısındaki yağ plastifiyan görevi yapmaktadır.

5. VARGILAR

Bu çalışmada, yağ bazlı makrobaşlatıcı ve hava üflenmiş keten yağından yola çıkılarak NMRP ve RAFT tekniği ile yağlar stitenlenmiştir.

a) Yağ bazlı makrobaşlatıcının NMRP tekniği ile stirenlenmesinde:

- Oluşan serbest radikallere ekivalent ya da daha yüksek miktarda kararlı bir serbest nitroksid radikali olan TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxy) kullanılmasıyla, dar molekül ağırlığı dağılımı (<1.5) gösteren ürünler elde edilmiştir.
- Ürün içinde homopolistiren oluşumu önlenmiştir.
- TEMPO sonlu zincir uçlarının aktivasyonu sayesinde zincir büyütme reaksiyonları başarıyla gerçekleştirilmiştir ve daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde edilmiştir.
- Yapışma ve esneklik dışında iyi film özelliklerine sahip ürünler elde edilmiştir.
- Yapışma ve esneklik özellikleri, nihai polimerin yağ bazlı makromonomer ile zincir büyütme reaksiyonu ile iyileştirilmiştir.
- Böylece, NMRP tekniği kullanılarak TEMPO varlığında çok iyi film özelliklerine sahip stirenlenmiş yağ örnekleri üretilmiştir.

b) Yağ bazlı makrobaşlatıcının PMDC varlığında RAFT polimerizasyon tekniği ile stirenlenmesinde:

- Oluşan serbest radikallere ekivalent miktarın iki katı kadar ya da daha yüksek miktarda PMDC kullanılarak; düşük polidispersiteli (<1.5) ürünler elde edilmiştir.
- Ürün içinde homopolistiren oluşumu önlenmiştir.
- Polimerizasyon için dioksanın daha iyi bir çözücü olduğu anlaşılmıştır.

- Zincir büyütme reaksiyonu ile daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde edilmiştir.
- Elde edilen ürünlerin filmleri, esneklik ve yapışma özellikleri yeterli düzeyde çıkmamıştır. Bu özellikler, nihai polimerin, yağ bazlı makrobaşlatıcı ile tekrar reaksiyona sokulmasıyla modifiye edilmiştir. Böylece oldukça iyi film özelliklerine sahip polimerler elde edilebilmiştir.

c) Hava üflenmiş keten yağının TEMPO varlığında NMRP tekniği ile stirenlenmesinde:

- Yağ molekülleri üzerinde oluşturulan hidroperoksid grupları polimerizasyon prosesinde başlatıcı olarak görev yapmıştır.
- Hidroperoksid gruplarının ve TEMPO radikalinin miktarı, ürünün ve oluşan filmin özellikleri üzerinde etkili olmuştur.
- Serbest radikallere ekivalent miktarda TEMPO kullanıldığında, molekül ağırlığı ve yapı üzerinde daha iyi bir kontrol sağlanmıştır.
- TEMPO sonlu zincir uçlarının aktivasyonu sayesinde zincir büyütme reaksiyonları başarıyla gerçekleştirilmiştir ve daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde edilmiştir.
- Klasik yönteme göre çok daha iyi film özelliklerine sahip stirenlenmiş yağ örnekleri hazırlanabilmiştir.

d) Hava üflenmiş keten yağının PMDC varlığında RAFT polimerizasyon tekniği ile stirenlenmesinde,

- Yağ molekülleri üzerinde oluşturulan hidroperoksid grupları polimerizasyon prosesinde başlatıcı görevi yapmıştır.
- Kullanılan PMDC miktarının molekül ağırlığı ve polidispersite üzerine etki ettiği görülmüştür. Oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC kullanıldığında düşük polidispersiteli (<1.5) ürünler elde edilmiştir.
- Klasik yönteme göre daha iyi film özelliklerine sahip ürünler elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, yapılan bu doktora çalışmasının, NMRP ve RAFT polimerizasyon tekniklerinin büyük moleküllü ve yağ bazlı sistemlerde de uygulanabileceği anlaşılmıştır. Bu polimerizasyon teknikleri kullanılarak elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin klasik yönteme göre daha iyi film özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Erkal, F.S., Erciyes, A.T. and Yagci, Y.**, 1993, A new method for the styrenation of triglyceride oils for surface coatings, *J. Coatings Tech*., **65**, 37-43.

[2] **Erkal, F.S., Usta, S., Erciyes, A.T. and Yagci, Y.**, 2000, Styrenation of triglyeride oils by macromonomer technique, *J. Coatings Tech*., **72**, 107-110.

[3] **Gultekin, M., Berker, U., Erkal, F.S., Erciyes, A.T. and Yagci, Y.**, 2000, Styrenation of castor oil and linseed oil by macromer method, *Macromol. Mater. Eng.*, **283**, 15-20.

[4] **Kabasakal O.S., Güner F.S., Arslan A., Ergan A., Erciyes, A.T. and Yagci, Y.**, 1996, Use of castor oil in the preparation of various oil - based binders, *J. Coatings Tech.*, **68**, 57 – 62.

[5] **Kabasakal O.S., Güner F.S, Erciyes, A.T. and Yagci, Y.**, 1995, Styrenation of oils based secondary esters of castor oils, *J. Coatings Tech.*, **67**, 47-51.

[6] **Güner, F.S., Erciyes, A.T. Kabasakal O.S. and Yagci, Y.**, 1998, New aspects on the modification of triglyceride oils, recent research developments in oil chemistry, Transworld Research Network, Trivandrum, Vol. **2**, pp. 31–51.

[7] **Matyjaszewski, K.**, 2003, Editor, Controlled / living radical polymerization, progress in ATRP, NMP and RAFT, *ACS symposium*, Series 854, Washington, DC; American Chemical Society.

[8] **Matyjaszewski, K. and Davis, T.P.**, 2002, *Handbook of radical polymerization*, Hoboken; Wiley.

[9] **Hua, F.J. and Yang, Y.L.**, 2001, Synthesis of block copolymer by living radical polymerization of styrene with nitroxyl - functionalized poly(ethylene oxide), *Polymer*, **42**, 1361 – 1368.

[10] **Hawker, C.J., Bosman, A.W. and Harth, E.**, 2001, New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations (review), *Chem.Rev.*, **101** (12), 3661-3688.

[11] **Miura, Y., Yamaoka, K. and Abdul Mannan, Md.**, 2006, Syntheses of $AB_2$3 and $AB_4$5 miktoarm star copolymers by combination of the anionic ring – opening polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane and nitroxide - mediated radical polymerization of styrene, *Polymer*, **47**, 510-519.

[12] **Chessa, G., Scrivanti, A., Matteoli, U. and Castelvetro, V.**, 2001, Synthesis of three – and six arms polystyrene via living/controlled free radical polymerisation, *Polymer*, **42**, 9347 – 9353.

[13] **Bernaerts, K. V. and Prez, F. E. D.**, 2006, Dual/heterofunctional initiators for the combination of mechanistically distinct polymerization techniques, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 671-722.

[14] **Shahidi, F.,** *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, sixth ediiton six volume, 2005, p: 314, John Wiley & Sons, New York.

[15] **Das, D., Nayak, S. S., Das, S. K., Nayak, P. L. and Lenka**, **S.,** 1997, *Thermochim. Acta,* **297**, 101–107.

[16] **Nayak, S. S., Das, S. K. and Lenka**, **S.,** 1999, *React. Funct., Polym.*, **40**, 249-254.

[17] **Barrett, L.W., Ferguson, G.S. and Sperling**, **L. H.,** 1993, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1287-1299.

[18] **Barrett, L.W. and Sperling**, **L.H.,** 1993, Naturally functıonalızed trıglyceride oıls ın ınterpenetratıng polymer networks, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **70**, 523-534.

[19] **Sperling, L. H., Carraher, C.E. Quershi, S. P., Manson J. A. and Barrett, l.W.,** 1991, *Biotechonolgy and Polymers*, pp.95-109, Plenum Press, New York.

[20] **Parida, D., Nayak, P., Mishra, K., Lenka, S., Nayak, P. L., Mohanty S. and Rao**, **K. K.,** 1995, *J. Appl. Polym. Sci,* **56**, 1731–1738.

[21] **Barrett, L.W., Sperling, L.H., Gilmer, J. and Mylonakis**, **S. G.,** 1993, *J. Appl. Polym. Sci,* **48**, 1035–1050.

[22] **Swern, D.**, 1979, *Bailey's industrial oil and fat products*, Fourth edition, Vol. 1, John Wiley&Sons, New York.

[23] **Karleskind, A. and Wolff, J.P.**, 1996, *Oils and fats manual*, Intercept limited, UK.

[24] **Deligny, P. and Tuck, N.** 2000, *Resins for surface coatings volume 2 alkyds & polyesters*, p:26, John Wiley&Sons, New York.

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

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

[27] **Güler, Ö.K., Güner, F.S. and Erciyes A.T.**, 2004, Some empirical eguations for oxypolymerization of linseed oil, *Progress in Organic Coatings*, **51**, 365-371.

[28] **Rampley, D.N. and Hasnip, J.A.,** 1976, *Oil colour chem. assos.*, **59**, 356 – 362.

[29] **Hawker, C. J.,** 1994, Molecular weight control by a "living" free-radical polymerization process, *J.Am. Chem.Soc.*, **116**, 11185 – 11186.

[30] **Ohno, K., Izo, Y., Tsujii, Y., Fukuda, T. and Kitano, M.**, 2004, Some aspects of nitroxide - mediated living radical polymerization of N – (p – vinylbenzyl) phthalimide, *European Polymer Journal*, **40**, 81-88.

[31] **Szwarc, M.**, 1956, Living polymers, *Nature*, **176**, 1168 – 1169.

[32] **Szwarc, M., Levy, M. and Milkovich, R.**, 1956, Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block copolymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 – 2657.

[33] **Nagy, A., Majoros, I. and Kennedy, J. P.**, 1997, Living carbocationic polymerization .62. Living polymerization of styrene, p-methylstyrene and p-chlorostyrene induced by the common ion effect Journal of polymer scıence part a-polymer chemıstry, **35** (16), 3341-3347.

[34] **Matyjaszewski, K.**, 1996, *Cationic polymerization: mechanisms, synthesis, and applications*, Marcell Dekker, New York.

[35] **Gaofeng Pan**, 2002, Living/controlled free radical miniemulsion polymerization of styrene, *Ph. D. Thesis*, Lehigh University, Chemical Engineering, USA.

[36] **Miwa, Y., Yamamoto, K., Sakaguchi, M. and Shimada, S.**, 2001, Well-defined polystyrene grafted to polypropylene backbone by "living" radical polymerization with TEMPO, *Macromolecules*, **34**, 2089-2094.

[37] **Braunecker, W. A. and Matyjaszwski, K.**, 2007, Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146.

[38] **Matyjaszewski, K. and Spanswick, J.**, 2005, Controlled/living radical polymerization, *Materials Today*, **8**, 26-33.

[39] **Matyjaszewski, K.**, 2000, Controlled/living radical polymerization, progress in ATRP, NMP and RAFT, *ACS symposıum series 768*, Carnegie Mellon University.

[40] **Sugino, Y., Yamamoto, K., Miwa, Y., Sakaguchi, M. and Shimada, S.**, 2003, Controlled grafting of poly(styrene –ran-n-butyl methacrylate) to isotactic polypropylene with nitroxide-mediated polymerization, *e-polymers*, **7**, 1-8.

[41] **Editorial**, 2006, 50 years of living polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 1039-1040.

[42] **Zhuang, Y., Zhao, X. and Zhang, M.**, 2008, Controlled/living polymerization of styrene catalyzed by cobaltocene, *Polymer*, **49**, 3457-3461.

[43] **Saito, R.**, 2008, Combination of template polymerization and atom transfer radical polymerization: strategy for synthesis of spefically structural polymers, *Polymer*, **49**, 2625-2631.

[44] **Lopez, R.G., D'Agosto F. and Boisson, C.**, 2007, Synthesis of well defined polymer architectures by successive catalytic olefin polymerization and living/controlled polymerization reactions, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 419-454.

[45] **Hirao, A., Sugiyama K. and Yokoyama, H.**, 2007, Precise synthesis and surface structures of architectural per and semifluorinated polymers with well-defined structures, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 1393-1438.

[46] **Liu. X., Zhang, G., Li, B., Bai, Y., Pan, D. and Li, Y.**, 2008, Well defined higher molecular weight polyacrylonitrile via RAFT technique in the presence of disulfide compounds as a source of chain transfer agent, *European Polymer Journal*, **44**, 1200-1208.

[47] **Shim, S.E., Oh, S., Chang, Y. H., Jın, M.J. and Choe, S.**, 2004, Solvent effect on TEMPO-mediated living free radical dispersion polymerization of styrene, *Polymer*, **45**, 4731-4739.

[48] **Cuatepotzo-Diaz, R., Albores-Velaso, M., Saldivar-Guerra, E. and Jimenez, F.B.**, 2004, Nitroxide mediated polymerization using diphenyl aza butane N–oxides.A study of electronic effects and of the [nitroxide] / [initiator] ratio on the polymerization control, *Polymer*, **45**, 815 – 824.

[49] **Abrol, S., Caulfield, M.J., Qiao G.G. and Solomon, D.H.**, 2001, Studies on microgels. 5. Synthesis of microgels via living free radical polymerization, *Polymer*, **42**, 5987 – 5991.

[50] **Tunca, U., Karlıga, B, Ertekin, S., Ugur, A. L., Sirkecioğlu, O. and Hizal, G.**, 2001, Synthesis of asymmetric difunctional initiators and their use in the preparation of block copolymers via ATRP and SFRP, *Polymer*, **42**, 8489 – 8493.

[51] **Ma, W. J., Smith, J. A., McAuley, K.B., Cunningham, B.K. and Georges, M.K.**, 2003, Nitroxide - mediated radical polymerization of styrene in miniemulsion : model studies of alkoxyamine – initiated systems, *Chemical Engineering Science*, **58**, 1163 – 1176.

[52] **Hawker, C.J. and Hedrick, J. L.**, 1995, Accurate control of chain ends by novel living free – radical polymerization process, *Macromlecules*, **28**, 2993 – 2995.

[53] **Georges, M.K., Veregin, R.P. N., Kazmaier, P.M. and Hamer**, **G.K.**, 1993, Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, **26** (11), 2987-2988.

[54] **Miura, Y., Ichikawa, A. and Taniguchi, I.**, 2003, Living radical polymerization of styrene mediated by spiro ring – substituted piperidinyl - N – oxyl radicals.The effect of the spiro rings on the control of polymerization, *Polymer*, **44**, 5187 – 5194.

[55] **Connoly, T.J. and Scaıano, J.C.**, 1997, Reactions of the "stable" nitroxide radical TEMPO relevance to "living" free radical polymerizations and autopolymerization of styrene, *Tetrahedron Letters*, **38** (7), 1133–1136.

[56] **Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L. M. and Georges, M.K.**, 1996, The Pivotal role of excess nitroxide radical in living free radical polymerizations with narrow polydispersity, *Macromolecules*, **29**, 2746-2754.

[57] **Hu, S., Malpert, J. H., Yang, X. and Neckers, D.C.**, 2000, Exploring chromophore tethered aminoethers as potential photoinitiators for controlled radical polymerization, *Polymer*, **41**, 445-452.

[58] **Davies, M., C., Dawkins, J. V. and Hourston D. J.**, 2005, Radical copolymerization of maleic anhydride and substituted styrenes by reversible addition- fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, *Polymer*, **46**, 1739-1753.

[59] **Zhou, N., Lu, L., Zhu, J., Yang, X., Wang, X., Zhu, X. and Zhang Z.**, 2007, Synthesis of polystyrene end-capped with pyrene via reversible addition- fragmentation chain transfer polymerization, *Polymer*, **48**, 1255-1260.

[60] **Zhang, Z., Zhu, J., Cheng, Z. and Zhu, X.**, 2007, Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of styrene in the presence of oxygen, *Polymer*, **48**, 4393-4400.

[61] **Zhang, Z., Zhu, X., Zhu, J. and Cheng, Z.**, 2006, Thermal polymerization of methyl (meth)acrylate via reversible addition- fragmentation chain transfer (RAFT) process, *Polymer*, **47**, 6970 - 6977.

[62] **Moad, G. and Solomon, D. H.**, 2006, *The Chemistry of radical polymerization*, Second fully revised edition, The Netherlands.

[63] **Haiden, G., Wenyen, H., Dongliang, Z., Fanghong, G., Chunlin, L. and Yang, Y.**, 2008, Studies on the development of branching in ATRP of styrene and acrylonitrile in the presence of divinylbenzene, *Polymer*, **49**, 4101-4108.

[64] **Patten, T. E., Xia, J., Abernathy, T. and Matyjaszewski, K.**, 1996, Polymers with very low polydispersities from atom transfer radical polymerization, *Science*, **272**, 866-868.

[65] **Coca, S., Jasieczek, C. B., Beers, K. L. and Matyjaszewski, K.**, 1998, Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization. Homopolymerization of 2-hydroxyethyl acrylate, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **36**, 1417–1424.

[66] **Qiu, J., Charleux, B. and Matyjaszewski, K.**, 2001, Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 2083-2134.

[67] **Singleton, D. A., Nowlan, D. T., III, Jahed, N. and Matyjaszewski, K.**, 2003, Isotope effects and the mechanism of atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **36**, 8609-8616.

[68] **Li, I., Howell, B. A., Matyjaszweski, K., Shigemoto, T., Smith, P. B. and Priddy, D. B.**, 1995, Kinetıcs of decomposition of 2,2,6,6-tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)piperidine and its implications on nitroxyl-mediated styrene polymerization *Macromolecules*, **28**, 6692.

[69] **De Boer, B., Simon, H.K., Werts, M.P.L., Van der Vegte, E. W. and Hadziioannou, G.**, 2000, Living free radical photopolymerization initiated from surface-grafted iniferter monolayers, *Macromolecules*, **33**, 349 – 356.

[70] **Luo, N., Hutchison, J. B., Anseth, K. S. and Bowman, C. N.**, 2002, Surface-initiated photopolymerization of poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate on a diethyldithiocarbamate-mediated polymer substrate, *Macromolecules*, **35**, 2487-2493.

[71] **Wang, J. S. and Matyjaszewski, K.**, 1995, Controlled living radical polymerization – Atom transfer radical polymerization in the presence of transition – metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614-5615.

[72] **Gazi M.**, 2007, Yeni multi-hidroksi fonksiyonlu polimerlerin sentezi ve seçimli bor bağlayıcı olarak kullanılması, *Doktora tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Ensitüsü, İstanbul.

[73] **Fischer, H.**, 2001, The persistent radical effect: A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations, *Chem. Rev.*, **101**, 3581-3610.

[74] **Vana, P., Davis, T. P. and Barner-Kowollik, C.**, 2002, Easy access to chain-length-dependent termination rate coefficients using RAFT polymerization, *Macromolecular Rapid Communications*, **23**, 952-956.

[75] **Tang, W., Tsarevsky, N. V. and Matyjaszewski, K.**, 2006, Determination of Equilibrium Constants for Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 1598-1604.

[76] **Yağcı, Y.**, 1985, Block copolymers by the combination of radical and cationic routes. A new difunctional azo-oxocarbenium initiator for cationic polymerization, *Polymer Commun.*, **26**, 7-8.

[77] **Cocks, L.V. and Rede, C. V.**, 1966, *Laboratory handbook for oil and fat analysts*, Academic Press, London and New York

[78] **Welcher F. J.**, 1963, *Standart methods of chemical analysis*, sıxth edition, D. Van Nostrand Company, Inc, Princeton, New Jersey.

[79] **Eksik, O., Erciyes, A. T. and Yagci,Y.**, 2008, In situ synthesis of oil based polymer composites containing silver nanoparticles, *J. Macromol.Sci., Pure & Appl.Chem.*, **45**, 698–704.

[80] **Tasdelen, M.A., Durmaz, Y.Y., Karagoz, B., Bicak, N. and Yagci, Y.**, 2008, A New photoiniferter/RAFT agent for ambient temperature rapid and well-controlled radical polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* **46**, 3387–3395.

[81] **Hoogsteen, H. M., Young, A. E. and Smith, M. K.**, 1950, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, No.8, 1587-1591.

[82] **DIN 53152**, *Deutsche normen, deutscher normenausschuss* (DNA), October 1959.

[83] **ASTM D 1647 – 89**, Standart test methods for resistance of dried films varnishes to water and alkali, 1991, *Annual book of ASTM standarts*, vol. 06. 01, pp. 236– 237.

[84] **ASTM 3359–90**, Standart test methods for measuring adhesion by tape test, test method B, 1991, *Annual book of ASTM standarts*, vol. 06. 01, pp. 511 – 514.

[85] **ASTM D 2134 – 66**, Standart method of test for softening of organic coatings by plastic compositions, *Annual book of ASTM standarts*, pp. 270 – 273.

[86] **ASTM D 1640 – 03**, Standart test methods for drying, curing, or film formation of organic coatings at room temperature, *Annual book of ASTM standarts*.

[87] **Fischer, A., Brembilla, A. and Lochon, P.**, 2001, Influence of initiator in controlled radical polymerization using nitroxide capping : the case of N,N-dimethylacrylamide. Synthesis of block copolymers of 4-vinylpyridine and N,N-dimethylacrylamide, *European Polymer journal*, **37**, 33–37.

[88] **Zetturland, P. B., Saka, Y., Mchale, R., Nakamura, T., Aldabbagh, F. and Okubo, M.**, 2006, Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene: experimental evidence of chain transfer to monomer, *Polymer*, **47**, 7900- 7908.

[89] **Grassl, B., Clisson, G., Khoukh, A. and Billon, L.**, 2008, Nitroxide-mediated radical polymerization of acrylamide in water solution, *European Polymer Journal*, **44**, 50-58.

[90] **Prescott, S. W., Ballard, M. J., Rizzardo, E., Gilbert, R. G.,** 2006, Rate optimization in controlled radical emulsion polymerization using RAFT, *Macromolecular Theory and Simulations*, **15**, 70-86.

[91] **Macleod, P. J., Veregin R. P. N., Odell, P. G. and Georges M. K.**, 1997, Stable free radical polymerization of styrene: Controlling the process with low levels of nitroxide, *Macromolecules*, **30**, 2207-2208.

[92] **Alam, M., N., Zetterlund, P. B. and Okubo, M.**, 2008, TEMPO-mediated radical polymerization of styrene in aqueous miniemulsion: macroinitiator concentration effects, *Polymer*, **49**, 3428-3435.

[93] **Saka, Y., Zetterlund, P. B. and Okubo, M.**, 2007, Gel formation and primary chain lenghts in nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene and divinylbenzene in miniemulsion, *Polymer*, **48**, 1229-1236.

[94] **Ryan, J., Aldabbagh, F., Zetturland, P. B. and Yamada, B.,** 2008, Nitroxide-mediated controlled/living radical copolymerizations with macromonomers, *Reactive & Functional Polymers*, **68**, 692-700.

[95] **Göbelt, B.**, 2006, Molecular weight distribution in living polymerization, *Progress in Organic Coatings*, **55**, 189-193.

[96] **Wisnoski, D. D., Leister, W., H., Strauss, K. A., Zhao, Z. and Lindsley, C. W.**, 2003, Microwawe-initiated living free radical polymerization: rapid formation of custom Rasta resins, *Tetrahedron Letters*, **44**, 4321-4325.

[97] **Ohno, K., Tsujii, Y. and Fukuda, T.**, 1997, Mechanism and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization. thermal decomposition of 2.2.6.6-tetramethyl–1-polystyroxypiperidines, *Macromolecules*, **30**, 2503–2506.

[98] **Liu, X.H., Zhang, G.B., Li, B.X., Bai, Y.G., Pan, D. and Li, Y.S.**, 2008, Well-defined higher-molecular-weight polyacrylonitrile via RAFT technique in the presence of disülfide compounds as a source of chain transfer agent, *European Polymer Journal*, **44**, 1200-1208.

[99] **Gao, J., Luo, Y., Wang, R., Li, B. and Zhu, S.**, 2007, Kinetics of methyl methacrylate and n-butyl acrylate copolymerization mediated by 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate as a RAFT agent, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, **45**, 3098-3111.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Neslihan Alemdar

Doğum Yeri ve Tarihi: Erzurum - 1974

Adres: Atatürk cad. Altayçeşme mah., Samanyolu sok., Narlıpınar Sitesi A-2 Blok D:2 Maltepe / İSTANBUL

Lisans Üniversite: Atatürk Üniversitesi

Yayın Listesi:

- **Neslihan Alemdar**, A. Tuncer Erciyes, Yusuf Yagci, "Styrenation of triglyceride oil by nitroxide mediated radical polymerization", *Prog. Org. Coat.* **2009** (in press).

- **Neslihan Alemdar**, Bunyamin Karagoz, A. Tuncer Erciyes, Niyazi Bicak, "Surface modification of silica, titania and zinc oxide micro particles with epoxidized soybean oil for preparation of polystyrene composite films", *J. Appl. Polym. Sci.* **2009** (in press).

- **Neslihan Alemdar**, Bunyamin Karagoz, A. Tuncer Erciyes, Niyazi Bicak, "A method for polymethylmetacrylate coating via self-curable unsaturated polyester primers on metal and glass surfaces", *Prog. Org. Coat.* **2007** 60 (1), 69.

- **Neslihan Alemdar**, A. Tuncer Erciyes, Yusuf Yagci, "Styrenation of linseed oil using controlled/living radical polymerization in the presence of TEMPO", *8th National Chemical Engineering Congress* (UKMK – 8), Malatya, TURKEY (2008).

- **Neslihan Alemdar**, Bunyamin Karagoz, A.Tuncer Erciyes, Niyazi Bicak, "Styrenation of sunflower oil by raft polymerization", *7th International paint and auxiliary products industry congress&exhibition*, Istanbul, TURKEY (2008).

- **Neslihan Alemdar**, Bunyamin Karagoz, A. Tuncer Erciyes, Niyazi Bicak, "A method for preparation of pigment particles with oil modified surfaces", *42nd World Polymer Congress* (Macro 2008), Taipei, TAIWAN (2008)

- **Neslihan Alemdar**, A. Tuncer Erciyes, Yusuf Yagci, "Styrenation of triglyceride oil through controlled/living free radical polymerization by the polymerization by the aid of TEMPO", *7th International Conference on Advanced Polymers Via Macromolecular Engineering*, Miami, USA (2007)

- **Neslihan Alemdar**, A. Tuncer. Erciyes, Yusuf Yagci, "Styrenation of triglyceride oil controlled / living free radical polymerization", *6th International Paint, Varnish, Ink & Auxiliary Products Industry Congress & Exhibition*, Istanbul, TURKEY (2006)

- **Neslihan Alemdar**, Bunyamin Karagoz, A.Tuncer Erciyes, Niyazi Bicak, "Hydroxy functional self – curable polyester for primer coating of metal surfaces", *1st* **European Chemistry Congress,** 2006, Budapest, HUNGARY (2006)

- **Neslihan Alemdar**, A.Tuncer Erciyes, Niyazi Bicak, "Production of alternative fuel to biodiesel via boron ester derivatives of fusel oil", 7th *National Chemical Engineering Congress*, Eskisehir, TURKEY (2006)