

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ(STİREN-KO-KLOROMETİL STİREN)'İN TRİGLİSERİD YAĞLARIN  
MODİFİKASYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tuğba HAYRİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı**

**HAZİRAN 2019**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ(STİREN-KO-KLOROMETİL STİREN)'İN TRİGLİSERİD YAĞLARIN  
MODİFİKASYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tuğba HAYRİ  
(506161040)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet Tuncer ERCİYES**

**HAZİRAN 2019**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506161040 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Tuğba HAYRİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “POLİ(STİREN-KO-KLOROMETİL STİREN)'İN TRİGLİSERİD YAĞLARIN MODİFİKASYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Ahmet Tuncer ERCİYES** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Melek TÜTER** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ** .....  
İstanbul Üniversitesi

**Teslim Tarihi** : **02.05.2019**  
**Savunma Tarihi** : **13.06.2019**





*Aileme,*



## ÖNSÖZ

Yüksek Lisansım süresince bilgisini ve desteğini esirgemediğim yanımda olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ahmet Tuncer ERCİYES'e teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman olumlu düşünceleri ve dostluğu ile yanımda olan Doç. Dr. Fatih BİLDİK'e teşekkür ederim.

Her koşulda yanımda olduklarını bildiğim, bu zorlu süreçte hayatımı kolaylaştırmaya çalışan aileme, annem Saniye HAYRİ ve babam Mustafa HAYRİ'ye, tüm desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca inancımı kaybedip kendimi kötü hissettiğim her zaman bana elini uzatıp yoluma tekrar inanarak devam etmemi sağlayan, başarıma sonsuz inancı olduğunu bildiğim Dinçer HAYRİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Yürüdüğüm bu yolda benimle birlikte yürümeyi tercih eden, cesaret veren, mutluluğumu ve mutsuzluğumu paylaşan sevgili Osman ŞENEL'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak desteklerini her zaman yanımda hissettiğim arkadaşlarım Burcu GENCER, Ebru KAHRAMAN ve Kardelen KAYA'ya teşekkür etmek isterim.

Haziran 2019

Tuğba HAYRİ  
Kimya Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖNSÖZ.....</b>	<b>vii</b>
<b>KISALTMALAR .....</b>	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ.....</b>	<b>xiii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>	<b>xv</b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>xvii</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>xix</b>
<b>1. GİRİŞ....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORİK KISIM .....</b>	<b>3</b>
2.1 Bitkisel Yağlar.....	3
2.1.1 Bitkisel yağların genel yapısı .....	4
2.1.2 Bitkisel yağların polimerizasyonu .....	8
2.1.3 Bitkisel yağların yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılması .....	11
2.1.4 Bitkisel yağ kökenli poliüretanlar .....	13
2.2 Polimerizasyon .....	14
2.2.1 Polimerizasyon mekanizmaları .....	14
2.2.2 Serbest radikal polimerizasyonu .....	15
2.2.3 Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu .....	18
2.2.4 Nitroksit aracılı radikalik polimerizasyon.....	23
2.2.5 Stirenin polimerizasyonu .....	25
2.2.6 Poli(St-ko-CMS) kopolimerinin aminlenmesi .....	27
<b>3. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>31</b>
3.1 Kullanılan Kimyasallar .....	31
3.2 Karakterizasyon.....	31
3.3 Ayçiçek Yağından Kısmi Gliseridlerin Sentezi .....	32
3.4 Poli(St-ko-CMS) Sentezi.....	32
3.5 Hidroksil Gruplu Polimerin (Poli(St-OH)) Sentezlenmesi .....	33
3.6 Klasik Üretan Yağının Sentezi .....	33
3.7 Poli(St-OH) ile Ayçiçek Yağının Modifikasyonu.....	33
3.8 Poli(St-OH)-AY Ürünlerinin Film Özelliklerinin İncelenmesi .....	33
<b>4. SONUÇLAR .....</b>	<b>35</b>
4.1 Ayçiçek Yağından Kısmi Gliseridlerin Sentezi .....	35
4.2 Poli(St-ko-CMS)'nin Sentezlenmesi .....	36
4.3 Poli(St-OH)'ın Sentezi .....	37
4.4 Poli(St-OH)-AY Ürünlerinin Eldesi.....	38
4.5 Klasik Üretan Yağının Sentezi .....	41
4.6 Son Ürünlerin Film Özellikleri .....	42
<b>5. VARGILAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>43</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>45</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>49</b>



## KISALTMALAR

<b>St</b>	: Stiren (Styrene)
<b>CMS</b>	: 1,4-klorometilstiren (Chloromethyl styrene)
<b>CLRP</b>	: Kontrollü/Yaşayan Radikalik Polimerizasyon (Controlled/Living Radical Polymerization)
<b>NMRP</b>	: Nitroksit Aracılı Radikal Polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Radical Polymerization)
<b>TEMPO</b>	: 2,2,6,6-Tetrametilpiperidinil-1-oksi (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxy)
<b>BPO</b>	: Benzoil Peroksit (Benzoyl Peroxide)
<b>TDI</b>	: 2,4-Toluen Diizosiyanat (Toluene Diisocyanate)
<b><sup>1</sup>HNMR</b>	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi ( Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)
<b>FT-IR</b>	: Fourier-Transform Infrared Spektroskopisi (Fourier-Transform Infrared Specroscopy)
<b>GPC</b>	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromotography)
<b>ASTM</b>	: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (American Society for Testing and Materials)



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2. 1:</b> Yaygın yağ asitlerinin isimleri, formülleri ve yapısal gösterimleri.....	<b>5</b>
<b>Çizelge 2. 2:</b> Bazı doğal yağların içerdikleri yağ asidi yüzdeleri, yapılarındaki çifte bağ sayıları ve iyot değerleri. ....	<b>6</b>
<b>Çizelge 2. 3:</b> TEMPO/BPO oranlarına göre farklı örneklerin; dönüşüm, moleküler ağırlık ve polidispersite değerleri. ....	<b>26</b>
<b>Çizelge 4. 1:</b> Değişen polimer yüzdelerine göre kullanılan malzemelerin oranları. .	<b>40</b>
<b>Çizelge 4. 2:</b> Stirenlenmiş yağ ürünlerinin özellikleri. ....	<b>40</b>
<b>Çizelge 4. 3:</b> Ürünlerin karşılaştırmalı film sonuçları. ....	<b>42</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2. 1: 04.01.2000-03.11.2016 tarihleri arası günlük hampetrol fiyatları. ....	3
Şekil 2. 2: Trigliserid molekülünün genel gösterimi. ....	5
Şekil 2. 3: Trigliserid molekülü üzerindeki reaktif bölgeler. ....	7
Şekil 2. 4: Bitkisel yağlardan polimer sentezi yöntemleri. ....	9
Şekil 2. 5: Kuruyan yağların oksidasyon mekanizması. ....	13
Şekil 2. 6: Polimerizasyon yöntemleri. ....	14
Şekil 2. 7: Serbest radikalik polimerizasyonda başlama adımı. ....	16
Şekil 2. 8: Serbest radikalik polimerizasyonda başlama adımı. ....	17
Şekil 2. 9: Serbest radikalik polimerizasyonda başlama adımı. ....	17
Şekil 2. 10: FRP-CLRP ilerleme mekanizmaları genel gösterimi. ....	21
Şekil 2. 11: FRP-CLRP ilerleme mekanizmaları genel gösterimi. ....	21
Şekil 2. 12: FRP-CLRP ilerleme mekanizmaları genel gösterimi. ....	22
Şekil 2. 13: FRP-CLRP ilerleme mekanizmaları genel gösterimi. ....	22
Şekil 2. 14: NMRP mekanizması. ....	23
Şekil 2. 15: Nitroksit aracılı radikalik polimerizasyon şeması. ....	24
Şekil 2. 16: Nitroksit aracılı radikalik polimerizasyon şeması. ....	25
Şekil 2. 17: Stirenin NMRP yöntemi ile polimerizasyon şeması. ....	25
Şekil 2. 18: Cl grubu içeren maddelerin aminlenme reaksiyon grafikleri. ....	27
Şekil 2. 19: Klorometillenmiş polistirenin aminlenme reaksiyonu için dönüşüm- zaman grafiği. ....	28
Şekil 2. 20: n-butilamin ve 2-amino-1-butanol'ün yapısal gösterimleri. ....	29
Şekil 2. 21: Benzil klorür (1) ve Klorometillenmiş polistiren (2)'nin 2-amino-1- butanol ile aminlenmesi. ....	29
Şekil 2. 22: Klorometillenmiş polistirenin 2-amino-1-butanol ile aminlenmesinin dönüşüm grafiği. ....	30
Şekil 4. 1: Trigliseridten kısmi gliserid karışımı eldesi reaksiyon şeması. ....	35
Şekil 4. 2: NMRP yöntemi ile Poli(St-ko-CMS) eldesi reaksiyon şeması. ....	36
Şekil 4. 3: Poli(St-ko-CMS)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	37
Şekil 4. 4: Hidroksil fonksiyonel polimerin eldesi reaksiyon şeması. ....	37
Şekil 4. 5: Poli(St-OH)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. ....	38
Şekil 4. 6: Poli(St-OH)-AY ürününün sentezi reaksiyon şeması. ....	39
Şekil 4. 7: Poli(St-OH)-AY örneklerinin FTIR spektrumları. ....	41
Şekil 4. 8: Klasik ürethan yağının FTIR spektrumu. ....	41



## POLİ(STİREN-KO-KLOROMETİL STİREN)'İN TRİGLİSERİD YAĞLARIN MODİFİKASYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

### ÖZET

Üretan yağlarının, yağ bazlı yüzey kaplama malzemesi olarak oldukça sık kullanıldığı bilinmektedir. Fakat, üretan yağlarının sentezinde yağlar, modifiye edilmeden kullanıldıklarında, bir yüzey kaplama malzemesinden beklenen bazı özellikler sağlanamamaktadır. Bu sebeple modifiye edilmeleri gerekmektedir.

Bu çalışmadaki amaç da yağların modifikasyonunda kullanılacak bir polimer sentezlemektir.

İlk olarak vinil monomerlerinden stiren (St) ve klorometil stiren (CMS) kullanılarak poli(St-ko-CMS) kopolimeri sentezlenmiştir. Kopolimerizasyon sırasında polimerin molekül ağırlığının kontrol edilebilmesi için Kontrollü/Yaşayan Radikalik Polimerizasyon (CLRP) yöntemlerinden Nitroksit Aracılı Radikalik Polimerizasyon (NMRP) tekniği kullanılmıştır. Ardından hidroksil fonksiyonel polimer elde edebilmek için bu kopolimer 2-amino-1-butanol ile reaksiyona sokulmuştur. Bu şekilde hidroksil (-OH) fonksiyonel gruplarına sahip polimer, (poli(St-OH)), elde edilmiştir.

Bunun yanında; ayçiçek yağı da, -OH gruplarına sahip olabilmesi için, gliserol ile reaksiyona sokulmuş ve böylece, hidroksil gruplarına sahip kısmi gliserid karışımı elde edilmiştir.

Tüm bu işlemlerin sonrasında poli(St-OH) polimeri ve kısmi gliserid karışımı, 2,4-Toluendiizosiyanat (TDI) ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sonucunda izosiyanat grupları vasıtasıyla polimer ve yağ birbirine bağlanarak “stirenlenmiş yağ” (modifiye üretan yağı) elde edilmiştir. Kısmi gliserid miktarına göre, farklı oranlarda poli(St-OH) polimeri kullanılarak, stirenlenmiş yağ örnekleri hazırlanmıştır. Yağ örneklerinden poli(St-OH)-AY-142, poli(St-OH)-AY-60 ve poli(St-OH)-AY-50 ürünlerinin reaksiyonları sırasında, çözünmeyen katı kısımların oluştuğu görülürken, poli(St-OH)-AY-40 ve poli(St-OH)-AY-30 örneklerinin ise homojen olduğu görülmüştür.

Bu çalışma boyunca; elde edilen ara ürün ve son ürünlerin karakterizasyonu için FTIR (yapısal analiz), <sup>1</sup>H-NMR (yapısal analiz), ve GPC (moleküler ağırlığının tayini) analizleri yapılmıştır. Malzemenin oluşturduğu filmlerin özelliklerini belirlemek için ise ilgili bazı ASTM (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu) standardına uygun test yöntemleri kullanılmıştır.

Çalışmanın son kısmında ise, başarılı şekilde elde edilen poli(St-OH)-AY-40, poli(St-OH)-AY-30 ve klasik üretan yağı örneklerinin film özellikleri incelenmiştir. Modifiye edilmiş numuneler, klasik üretan yağına göre daha iyi film özellikleri

göstermiştir. Bununla birlikte; poli(St-OH)-AY-40 örneğinin, poli(St-OH)-AY-30'a kıyasla daha iyi alkali dayanımı özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

Sonuçlar ışığında, bu çalışmada geliştirilen poli(St-OH)-AY-40 numunesinin, yağ temelli bir bağlayıcı olarak kullanılabilirliği anlaşılmıştır.



# **INVESTIGATION OF THE USAGE OF POLY(STYRENE-CO-CHLOROMETHYL STYRENE) IN THE MODIFICATION OF TRIGLISERID OILS**

## **SUMMARY**

Urethane oils are one of the most frequently used oil based surface coating materials. They are produced by reactions of hydroxyl containing oil derivatives and isocyanate groups. But; the properties expected from surface coating materials cannot be provided when the oils are used alone in the production of urethane oil. In order to improve these properties, triglyceride oils must be modified. Therefore, triglyceride oils should be modified in various ways. One of the most common ways used for this purpose is the modification with vinyl monomers.

The aim of this study is to synthesize a polymer which can be used in the modification of oils.

First of all, to obtain hydroxyl containing oil derivatives, partial glycerides mixture was synthesized, as a result of the glycerolysis reaction of the oils with glycerol. Commercially purchased sunflower oil have been used in this reaction.

After that, a copolymer, named poly(St-co-CMS), was produced by using Styrene (St) and Chloromethyl Styrene (CMS). St and its derivatives are the most widely used in the oil modifications as vinyl monomer.

Generally, in polymerization of vinyl monomers like styrene, Free Radical Polymerization (FRP) method is preferred. However, FRP method has some disadvantages. During polymerization, control of molecular weight and narrow polydispersity can not be provided with this method. Because of this, in this study, Nitroxide Mediated Radical Polymerization process (NMRP) that is one of the technics of Controlled/Living Radical Polymerization (CLRP) has been preferred. For this reason, copolymerization of St and CMS have been made in presence of TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl piperidinyl-1-oxy). TEMPO is a kind of control agent using in NMRP technic. It periodically provide to equilibrium between dormant and active species with reversibly reactions during the copolymerization.

For the characterization of the obtained poly(St-co-CMS), <sup>1</sup>H-NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) analysis were used. In addition, GPC (Gel Permeation Chromatography) analysis was performed to determine the molecular weight of the copolymer. The results of these analyses are detailed in the following sections.

To obtain polymer having hydroxyl group, it was desired to react the copolymer with an amine alcohol compound. For this purpose, poly(St-co-CMS) was reacted with 2-amino-1-butanol. The amount of the 2-amino-1-butanol compound used was determined according to the <sup>1</sup>H-NMR results of the copolymer. After all, instead of the chlorine groups on the copolymer chain, -OH groups on the amine group compound were placed. <sup>1</sup>H-NMR analysis was performed to observe to complete of

the reaction. The complete disappearance of the peak due to the  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  groups in the spectrum of analysis showed that the reaction was over. Consequently, hydroxyl functional polymer (poly(St-OH)) was obtained.

After all of these processes, the having hydroxyl groups, polymer and the partial glyceride mixture were reacted with 2,4-toluene diisocyanate (TDI). As a result of this reaction, polymer and oil were connected together by isocyanate groups to obtain styrenated oil (modified urethane oil). According to the amount of partial glyceride, styrenated oil samples were prepared using different proportions of poly(St-OH) polymer. In the synthesis of the products of poly(St-OH)-AY-142, poly(St-OH)-AY-60 and poly(St-OH)-AY-50, insoluble solid particles were appeared. On the other hand, poly(St-OH)-AY-40 and poly(St-OH)-AY-30 samples were found to be homogeneous.

Samples were taken from the reaction medium at certain intervals during these reactions and FT-IR analyses were performed. In this way, the magnitude of the isocyanate peak appearing in the FTIR spectrum was observed. These reactions were continued until this peak disappeared completely. As a result, styrenated oil samples (styrene modified oil) were obtained.

In the last part of the study, the film properties of the poly(St-OH)-AY-40, poly(St-OH)-AY-30 and classic urethane oil samples were investigated. For this purpose, some ASTM standards were used. These tests are drying time, flexibility, adhesion, durability (against to water, acid and alkali solutions) tests.

Consequently, modified samples showed better film properties than conventional urethane oil. Additionally; poly(St-OH)-AY-40 was found to have better alkali resistance than poly(St-OH)-AY-30.

In summary, it is understood that poly(St-OH)-AY-40 sample developed in this study can be used as an oil based binder.

## 1. GİRİŞ

Bitkisel yağların, yağ bazlı yüzey kaplama malzemelerinin üretiminde çok fazla miktarlarda kullanıldığı bilinmektedir. Yağlar tek başlarına kullanıldığında, bir yüzey kaplama malzemesinden beklenen bazı özellikleri sağlayamamaktadırlar. Bu sebeple modifiye edilmeleri gerekmektedir. Yağların modifikasyonu için birçok yöntem mevcuttur. Vinil monomerleriyle kopolimerizasyon, sözü edilen yöntemlerin en önemlilerindedir. Laboratuvarımızda vinil modifikasyonu üzerine çok sayıda çalışma yürütülmüştür [1-6].

Söz konusu çalışmalarda, makromer ve makrobaşlatıcı yöntemleri geliştirilmiştir. Makromer yönteminde ilk olarak, yağ moleküllerine vinil yapılarının yerleştirilmesiyle makromer sentezlenir ve ardından; elde edilmiş makromer, vinil monomerleriyle polimerize edilir. Makrobaşlatıcı yönteminde ise; diazo yapısı, makrobaşlatıcı oluşturmak üzere yağ molekülüne yerleştirilir ve vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılır. Böylece, makrobaşlatıcıdan gelen yağ yapılarının polimer iskeletine bağlanmasıyla, istenilen modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş olur.

Diğer taraftan; metillenmiş abietik asit [2], diizosiyanatlar, alkoksisilan [3] ve benzoksazin gibi vinilik olmayan monomerler ile de çalışılmış ve modifikasyon başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada amaçlanan; yukarıda bahsedilen çalışmaların devamı olarak, bitkisel yağların modifikasyonunda kullanılacak, farklı bir strateji ile yeni bir yağ kopolimeri elde etmektir.

Bunun için ilk olarak, poli(St-ko-CMS) diye isimlendirilen fonksiyonel bir kopolimer sentezlenmiştir. Bu sentez Kontrollü/Yaşayan Polimerizasyon tekniklerinden biri olan, “Nitroksit Aracılı Radikalik Polimerizasyon (NMRP)” yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu kopolimer, hidroksil (-OH)

fonksiyonel gruplarına sahip polimer elde etmek için, 2-amino-1-butanol ile reaksiyona sokulmuştur.

Ayçiçek yağı kullanılarak hazırlanmış hidroksil gruplarına sahip kısmi gliserid karışımı ve hidroksil fonksiyonel polimer, TDI ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyonun sonucunda; yağda ve polimerde bulunan  $-OH$  grupları,  $-N=C=O$  grupları üzerinden birbirlerine bağlanarak “stirenlenmiş yağ (üretan yağı)” elde edilmiştir. Bu reaksiyonda kullanılacak malzemelerin optimum miktarını belirlemek için denemeler yapılarak, farklı stirenlenmiş yağ örnekleri hazırlanmıştır. Bu modifiye yağ örneklerinin ve klasik üretan yağının bazı film özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

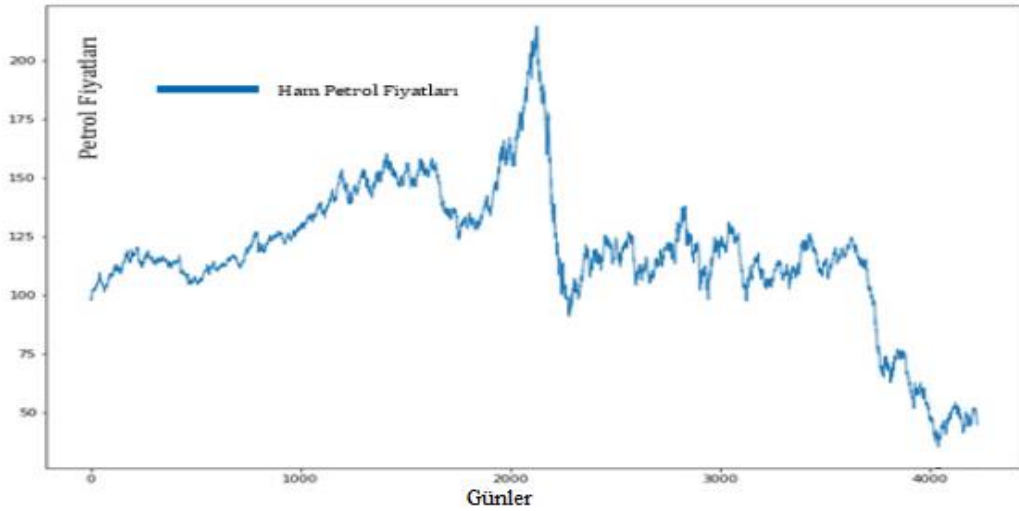
Sonuç olarak; modifiye edilmiş örneklerin, klasik üretan yağına göre daha iyi film özellikleri sergiledikleri görülmüş ve bu polimerin, yağ bazlı organik yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.

## 2. TEORİK KISIM

### 2.1 Bitkisel Yağlar

Günümüzde ticari polimerler ve polimerik malzemeler, çoğunlukla petrol ve türevi hammadde kaynaklarından elde edilmektedirler. Ağırlıkça hafif olan bu tip malzemeler, endüstrinin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmakta olup, kullanıcılarına; mükemmel mekanik özellikler, yüksek dayanım ve düşük kullanım maliyeti gibi avantajlar sağlamaktadırlar [9-11].

Ancak; petrol ve türevi hammadde kaynaklarının zamanla azalması, fiyatlarındaki önemli dalgalanmalar (Şekil 2.1), küresel ısınma ve çevresel kirliliğe yol açması gibi endişeler, “yenilenebilir”, başka doğal hammadde kaynak arayışlarını da kaçınılmaz hale getirmiştir [9,11].



**Şekil 2. 1:** 04.01.2000-03.11.2016 tarihleri arası günlük hampetrol fiyatları [6].

Yenilenebilir kaynakların, petrol ve türevi kaynaklı hammaddelerin yerini alabilmesinin önündeki güçlük; hem yeni ve orijinal reaksiyon tekniklerinin ve katalizörlerinin geliştirilmesi ve hem de elde edilen ürünlerin, sahip oldukları

özellikler bakımından, fosil kaynaklardan elde edilen ürünlerle “yarışabilir” niteliklere sahip olması gerekliliğidir [7].

Bu amaçla; gerek akademik gerekse de endüstriyel alanda, giderek artan oranlarda alternatif doğal hammadde kaynakları araştırılmış ve bitkisel yağlar, polisakkaritler, doğal kauçuklar, şekerler ve proteinler üzerinde yapılan birçok çalışmanın sonucunda; bitkisel yağların, polimer ve polimerik malzemelerin eldesinde “kullanılabilir” olduğu tespit edilmiştir [9-11].

Bu seçimde bitkisel yağların, diğer doğal kaynaklara göre öne çıkan avantajlarını aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür [8];

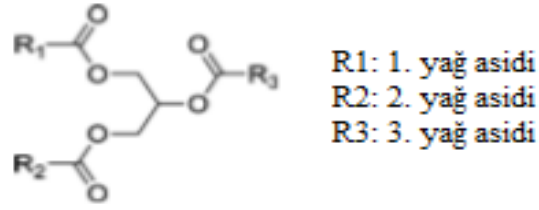
1. Bitkisel yağlar doğal olarak polimer olmamakla birlikte, kolaylıkla polimer oluşturabilecek monomerler haline dönüştürülebilirler.
2. Bitkisel yağlarla hidrofobik polimerler sentezlenebilir.
3. Bitkisel yağlarla, petrol ve türevi kaynaklı malzemelerle benzer yapısal özelliklere sahip, monomerler elde etmek mümkündür.

Bütün bunlara ek olarak; doğal biyo-bozunabilirlik, düşük toksisite, uçucu organik kimyasallar içermemesi, kolay kullanılabilirlik, üstün çevre dostu özellikleri ve uygun fiyat gibi avantajları sayesinde, bitkisel yağların endüstride kullanımı hızla artmaktadır [9,11,15]. 2001-2005 yılları arasında yaklaşık 120 milyon ton bitkisel yağın, çeşitli endüstriyel faaliyetlerde kullanıldığı tespit edilmiştir [9].

Gıda ve yem endüstrisinden sonra boya, sabun, kaplama, monomer ve polimer üretimi bitkisel yağların başlıca kullanım alanları olup, kullanım miktarlarındaki artışa paralel olarak üretiminde de büyük artışlar kaydedilmektedir [9].














### **2.1.1 Bitkisel yağların genel yapısı**

Bitkisel yağların ana bileşeni trigliseridlerdir ve ağırlıkça yaklaşık %93-98'ini oluştururlar [13,15]. Trigliseridlerin yanında digliseridler, monogliseridler ve fosfogliseridler de bulunabilmektedirler [9]. Trigliseridler, 3 mol yağ asidi ile 1 mol gliserolün birleşmesi sonucu oluşurlar (Şekil 2.2). Yağ asitleri ve gliserolipitler, tohumun gelişme sürecinde tohum içerisinde eş zamanlı olarak oluşurlar. Bu yapılar zaman içerisinde önce digliseridleri ardından da trigliseridleri oluştururlar [10].



**Şekil 2. 2:** Trigliserid molekülünün genel gösterimi [5].

**Çizelge 2. 1:** Yaygın yağ asitlerinin isimleri, formülleri ve yapısal gösterimleri [3].

Yağ Asidi İsimleri	Formülleri	Yapısal Gösterimi
Kaprilik	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	
Kaprik	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	
Laurik	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	
Miristik	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	
Palmitik	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	
Palmitoleik	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	
Stearik	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	
Oleik	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	
Linoleik	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	
Linolenik	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	
α-Eleostearik	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	
Risinoleik	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	
Vernolik	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	

Bitkisel yağlar yaklaşık 15 farklı tipte yağ asidi içerebilirler (Çizelge 2.1). Bunlardan bazıları laurik, palmitik ve stearik asit gibi doymuş, bazıları ise oleik ve linoleik asitler gibi doymamış yapıda olabilirler. Doymamış yağ asitleri, yapılarında 1-3 adet çifte bağ bulundurlar [10].

Bitkinin geliştiği koşullara bağlı olarak, trigliseridlerin her biri, değişik tip ve oranlarda yağ asidi içeriğine sahiptir (Çizelge 2.2). Örneğin; soya fasulyesi, ayçiçeği ve keten tohumu gibi ılıman bölge bitkilerinden elde edilen yağlarda, uzun zincirli yağ asitlerine (C18), hindistan cevizi ve palmiye gibi tropikal bölge bitkilerinden elde edilen yağlarda ise, daha kısa zincirli yağ asidine (C12-C14) rastlanır [9].

**Çizelge 2. 2:** Bazı doğal yağların içerdikleri yağ asidi yüzdeleri, yapılarındaki çifte bağ sayıları ve iyot değerleri [3].

Doğal Yağlar	Palmitik Asit (%)	Stearik Asit (%)	Oleik Asit (%)	Linoleik Asit (%)	Linolenik Asit (%)	Çifte Bağ Sayısı	İyot değeri (mg/100g)
Soya Fasülyesi	11.0	4.0	23.40	53.30	7.80	4.6	117-143
Palm	42.8	4.2	40.50	10.10	-	1.7	44-58
Kanola	4.1	1.8	60.90	21.00	8.80	3.9	110-126
Ayçiçek	5.2	2.7	37.20	53.80	1.00	4.7	110-143
Tereyağı	26.0	11.0	28.00	2.00	-	-	29-41
Yerfıstığı	11.4	2.4	48.30	31.90	-	3.4	80-106
Pamuk	21.6	2.6	18.60	54.40	0.70	3.9	90-119
Hindistan Cevizi	9.8	3.0	6.9	2.2	-	-	6-11
Zeytin	13.7	2.5	71.1	10.0	0.6	2.8	75-94
Mısır	10.9	2.0	25.4	59.6	1.2	4.5	102-130
Balık	16	-	11-25	-	-	-	104-110
Keten Tohumu	5.5	3.5	19.1	15.3	56.6	6.6	168-204
Susam	9.0	6.0	41.0	43	1.0	3.9	103-116
Hint	1.5	0.5	5.0	4.0	0.5	2.7	82-88

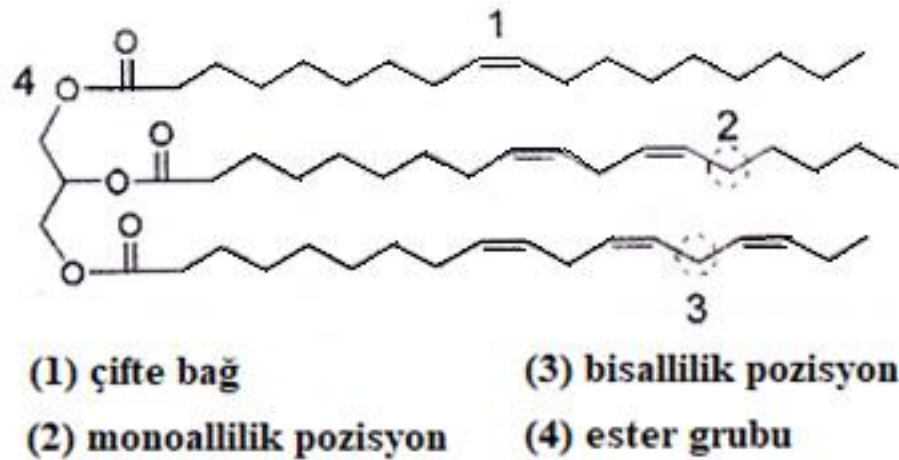
Bunlara ilaveten; egzotik yağlar, yağ asitleri ile birlikte epoksi, siklik grupları ve hidroksiller gibi başka fonksiyonel grupları da içerirler. Çok farklı yağ asitlerinin varlığından kaynaklı olarak bu yağ moleküllerinde, çok değişik yapıda ve çeşitli doymamışlık seviyelerinde olan trigliserid tipleri de bulunabilirler [10,16,17].

Daha açıklayıcı olarak, bitkisel yağların ana bileşeni olan trigliseridler, yağın elde edildiği kaynağa bağlı olarak farklı kompozisyonlarda ve farklı yapısal özelliklerde yağ asitleri içerebilirler. Bu sebeple bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri; yağ asitlerinin zincir uzunlukları, yapılarında buldukları çifte bağ sayısı ve bu çifte bağların yerleri gibi yapısal özellikler tarafından belirlenir [11,14].

Bu arada, yağın doymamışlık derecesinin ölçülmesi de oldukça önemlidir. Bir yağın doymamışlık derecesine iyot değerine bakılarak karar verilir. İyot değeri ise; 100g yağdaki C=C bağları ile reaksiyona giren, g cinsinden iyot miktarı olarak ifade edilebilir. Bir başka söyleyişle, iyot değerinin yüksek olması, yağdaki çifte bağ sayısının da fazla olması anlamına gelir [11,15].

İyot değeri kullanılarak, bitkisel yağları kuruma özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür. Buna göre; iyot değeri >130 olan yağlara kuruyan, 100-130 arasında olanlara yarı kuruyan ve <100 olanlara da kurumayan yağlar adı verilir [11,15].

Bitkisel yağların sahip oldukları çifte bağlar, allilik pozisyonları ve ester ya da başka fonksiyonel gruplar, bu malzemelerin polimer üretiminde monomer olarak kullanımlarına olanak sağlarlar (Şekil 2.3). Bu reaktif bölgeler üzerinden farklı yollar izlenerek polimer elde etmek mümkündür [8].



Şekil 2. 3: Trigliserid molekülü üzerindeki reaktif bölgeler [8].

Bütün bu anlatılanların sonucunda; yağ asitlerinin genel yapısal özelliklerini, aşağıdaki gibi sıralanabilir [9];

1. Yağ asitlerinin çoğunluğu, 8-24 karbon sayılı düz zincirli yapılardır.
2. Doymamış yağ asitlerinin çoğunda, C=C bağları cis konfigürasyonunda yerleşmişlerdir.
3. İki'den fazla çifte bağ bulunduran doymamış yağ asitleri, bis-allilik gruplar içerirler.
4. Bazı özel yağ asitleri, hidroksil veya epoksi gibi fonksiyonel gruplar içerebilirler.

### **2.1.2 Bitkisel yağların polimerizasyonu**

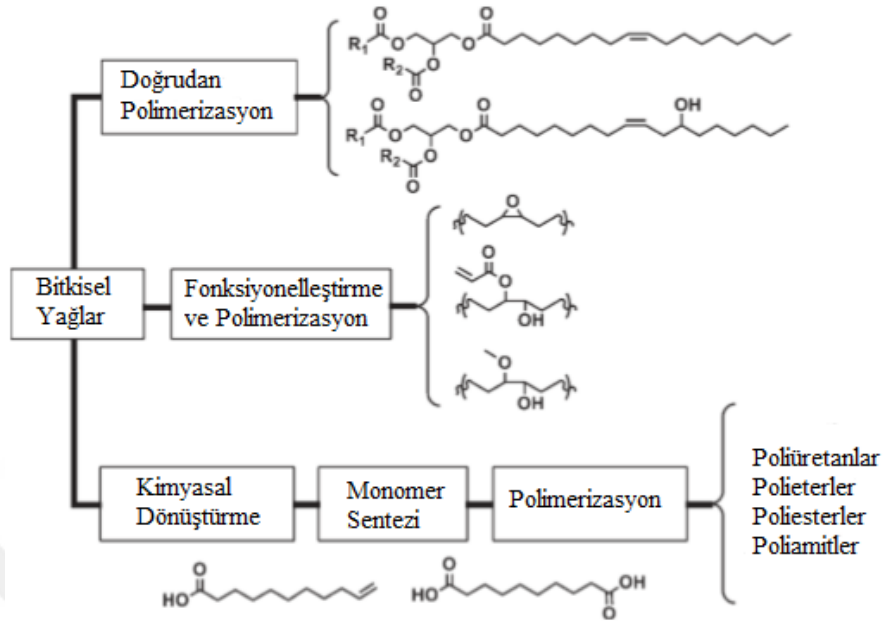
Bitkisel yağlar ve türevleri, uzun zamandır boya ve yüzey kaplama endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır [5]. Son zamanlarda, üstün termofiziksel ve mekanik özellikler gösteren ve birçok uygulamaya yatkın yeni polimerik malzemeler, endüstriyel olarak bitkisel yağ ve türevlerinden üretilmektedirler [9].

Bitkisel yağ kökenli polimerizasyon proseslerinde; serbest radikal, katyonik, olefin metatezi ve kondenzasyon gibi polimerizasyon teknikleri kullanılmaktadır[5]. Ayrıca; bitkisel ya da katı yağların epoksitlenmiş yağlara veya poliollere dönüştürülmeleri de mümkündür [9]. Bitkisel yağlardan elde edilen polimerler, lineer ve termoplastik yapıdan, çapraz bağlı termoset yapıya kadar, çok çeşitli özelliklere sahip olarak elde edilebilirler.

Bazı durumlarda; bitkisel kaynaklardan elde edilen polimerler, klasik petrol kökenli polimerler ile yarışabilir, hatta çevresel açıdan bakıldığında çok daha üstün özellikler de gösterebilirler. Bu süreçte; hala çeşitli zorlayıcı problemlerle karşılaşılma birlikte, bunları aşma ve bitkisel yağlardan elde edilmiş daha iyi özelliklerde malzemeler üretme çalışmaları da hızla devam etmektedir. Örneğin; polimerik malzemelerin reçetelerinde bulunan petrol kökenli monomerlerin miktarları azaltılıp, bitkisel yağlardan elde edilen monomerlerin kullanımına gidilmesi ve uygun olduğu sürece, reçete içindeki miktarlarının arttırılmaya çalışılması önemli görülmelidir. Böylece; elde edilen son reçetede, yenilenebilir kaynakların miktarı arttırılmış olacaktır [5].

Bunlara ilaveten, yenilenebilir kaynaklardan elde edilmiş malzemelerin kullanım alanlarını genişletmek için, çeşitli yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılarak, kontrollü polimer yapıları elde etmek de mümkün olmaktadır [5].

Genellikle, bitkisel yağlardan polimer sentezlenmesi 3 temel yöntemle gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4: Bitkisel yağlardan polimer sentezi yöntemleri [7].

Birincisi; yağ asit zincirindeki çifte bağların veya diğer reaktif fonksiyonel grupların varlığından faydalanarak, doğrudan polimerizasyon işleminin yapılmasıdır.

İkincisi; çifte bağların ya da var olan fonksiyonel grupların, daha kolay polimerize edilebilir hale dönüştürülmesi için yapılan kimyasal modifikasyonların ardından gerçekleştirilen polimerizasyon işlemidir.

Üçüncü yöntem ise; polimer sentezinde kullanılan monomerlerin üretiminde kullanılacak platform kimyasallarının elde edilmesi için bitkisel yağlara uygulanan kimyasal dönüştürme işlemidir [10,11,13].

Bitkisel yağların doğrudan polimerleştirilmesi işlemi, genellikle reaktif fonksiyonel grupların eksiklikleri nedeniyle zordur. Yine de düşük molekül ağırlıklı polimer elde etmek için bazı bitkisel yağların, yüksek sıcaklıkta ve azot atmosferi altında termal polimerizasyonunun çalışıldığı görülmüştür. Ayrıca, bu zor şartların üstesinden gelebilmek için, stiren ve divinil benzen gibi olefinik monomerler, bitkisel yağlarla kopolimerize edilebilirler [7].

Çoğu konjuge olmayan çifte bağlara sahip trigliseridler, serbest radikal polimerizasyonu için yeterli aktiviteye sahip olmadıklarından, bitkisel yağların

türevlerini üretmek ve serbest radikal polimerizasyonuna uygun hale getirmek için, birçok farklı yaklaşım üzerinde çalışılmıştır [9].

Kolayca polimerize olan fonksiyonel grupların elde edilmesi için, trigliseridlerde bulunan çifte bağların işlevselleştirilmesi, yüksek performanslı polimerik malzemelerin eldesinde yaygın kullanılan bir yöntemdir [7].

Tekli oksijen “ene” reaksiyonu doymamış bileşiklerin, allilik C-H bağı fonksiyonlaştırmak için, organik kimya proseslerinde oldukça sık başvuru alan proseslerden biridir. Bu reaksiyon türü, 1950’lerde Schenck tarafından bulunmuştur. Schenck, allilik hidroperoksitlerin, alkenler ile fotokimyasal olarak üretilmiş tekli oksijenin reaksiyonları sonucunda kolayca hazırlanabildiğini göstermiştir. Bu mekanizma üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazladır. Bu reaksiyon, yağ asitlerinin ve türevlerinin allilik pozisyonunu oksitlemek için kullanılır. Bahsedilen reaksiyon, makul koşullarda ve reaktif olarak yalnızca oksijen kullanılması ile gerçekleştirildiğinden, hem ekonomik hem de ekolojik açıdan arzulanan bir süreçtir [7].

Bunların yanında; bitkisel yağların kimyasal dönüşümü, polimer eldesinde kullanılacak yapıya ve fonksiyonelliğe sahip platform kimyasallarının üretimi için uygun bir teknik olarak görülmektedir. Bu tekniğin uygulanmasında çoğunlukla, görece yeni ve kabul görmüş farklı iki yöntem tercih edilir. Bu yöntemler; Asiklik dien metatez (ADMET) polimerizasyonu ve tiyol-ene bağlanmasıdır [7].

C=C çifte bağları ile ester bağları, bitkisel yağların polimerizasyonunda en temel iki kısımdır. Bitkisel yağlar, polioller elde etmek için hidroksil grupları ile kimyasal olarak modifiye edilebilirler. Polioller, poliüretan ve poliesterler gibi, endüstriyel açıdan önemli olan polimerlerin sentezlenmeleri için, hammadde olarak kullanılmaktadırlar [4].

Bitkisel yağ kökenli poliollerin eldesi için; epoksidasyon, hidroformilleme, transesterifikasyon, amidasyon ve tiyol-ene reaksiyonları kullanılabilen yöntemlerdir [4].

Yüksek seviyede reaktiviteye sahip akrilik çifte bağlarla modifiye edilmiş bitkisel yağlar, serbest radikal polimerizasyon için uygundur ve bu yöntemle elde edilen polimerler, iyi termal ve mekanik özellikler gösterirler [5].

Ayrıca, bitkisel yağ kökenli polioller de monomer olarak kullanılabilirler ve diizosiyanatlarla reaksiyona girerek poliüretanları oluştururlar. Bu malzemeler, sahip oldukları özellikleri nedeniyle köpüklerde, yüzey kaplama ve yapıştırıcı endüstrisinde oldukça fazla kullanılmaktadırlar [5].

### **2.1.3 Bitkisel yağların yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılması**

Diğer birçok ticari polimer ya da polimerik malzemeler gibi, kaplama malzemelerinin de çoğunlukla petrol ve türevi hammaddelerden elde edildiğine ve bu hammadde kaynaklarının giderek artan sorunlarına, yukarıdaki bölümlerde değinilmişti. Azalan petrol rezervleri, arz süresinin uzunluğu ve bunlara bağlı olarak fiyat dalgalanmaları ile çevresel riskler, bu sorunların başlıcaları olup, daha ucuz ve kolay bulunabilecek yenilenebilir doğal hammadde kaynaklarına yönelimi zorunlu hale getirmiştir. Bu konudaki çalışmalar başarılı olursa; hem fiyat dalgalanmalarından etkilenilmeyecek hem de çevre sağlığı için "sürdürülebilir üretim" anlamında, önemli bir yol katedilmiş olacaktır [13].

Trigliseridler ve türevlerinin kaplamalarda reçine (binder) ya da katkı maddeleri (additif) olarak kullanılmasının, mağara duvar boyalarına kadar eskiye gittiği düşünülmektedir. Yağ kökenli bu ilk ürünler, doğal yollarla elde edilen ve kuruyan yağlar olarak adlandırılan çeşitli bitkisel veya balık yağları ile yine doğal yollardan meydana gelen pigmentler olarak da, karbon siyahı ve demiroksit bileşiklerinden elde edilmekteydiler [14].

Bilindiği gibi kuruyan yağlar, havadaki oksijene maruz kaldığında veya bir katalizör varlığında oligomerize ya da polimerize olabilen ve doymamışlık derecesi yüksek olan yağlardır [11,19]. Kuruma özelliklerinin dışında, kuruyan yağların sağladığı bir diğer avantaj da, polimerizasyon öncesinde uygulandıkları zemin boşlukları içerisine girip, yüzeyi kaplama işlemi öncesinde, ideal zemin haline getirmeleridir [14].

Kuruyan yağlarda linoleik, linolenik, pinolenik,  $\alpha$ -eleostearik gibi kuruma özelliğine sahip yağ asitleri bulunur. Tüm bu yağ asitlerinde iki veya daha fazla sayıda doymamış birim bulunmakta ve bu birimler birbirlerinden bir metilen grubundan daha fazla uzaklıkta bulunmamaktadırlar [14].

Kuruyan yağ kaynaklarına keten tohumu, soya fasulyesi, tung, ayçiçeği ve hint yağları örnek olarak verilebilir. Trigliceridlerde bulunan kuruyan yağ asitlerinin çeşitliliği ve maliyetleri, kullanımları ile ilgili konularda göz önünde

bulundurulmalıdır. Ayrıca; yağlarda bulunabilecek kontamine edici maddeler de, kullanım alanlarında bu malzemelerin kabulünü etkiler. Örneğin; çeşitli fenolik kirleticilerin olduğu durumlarda, hava ile oksidasyon sonucunda reçinenin renginde değişiklik olabilmekte ve eğer kullanım alanına bağlı olarak, istenen beyaz ya da şeffaf görüntü ise, bu şekilde kullanımları uygun görülmemektedir [14].

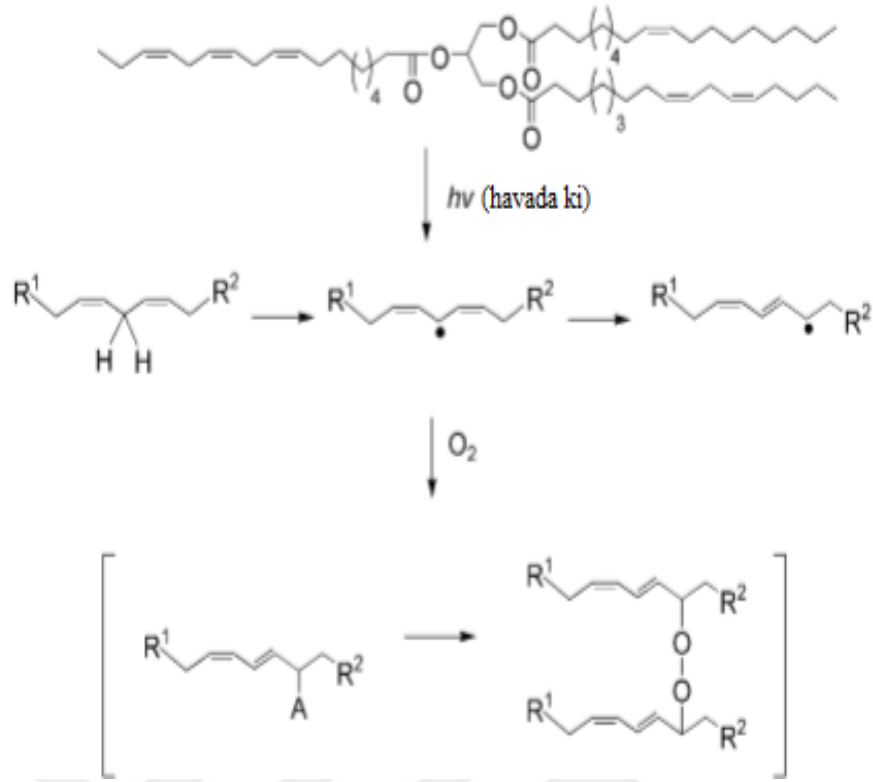
Bir yağın reçine (binder) olarak kullanılması doymamışlık derecesine bağlıdır. Genellikle keten tohumu yağı veya çin yağı gibi yüksek kuruma indeksine sahip olan yağlar, bu uygulama alanında kullanılmaktadır. Kuruma indeksinin değeri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir;

$$\text{Kuruma indeksi} = \% \text{ linoleik asit} + 2x\% \text{ linolenik asit} \quad (2.1)$$

Kuruma indeksi değeri 70'in üzerinde ise, bu yağın kuruyan yağ olduğu düşünülmektedir. Ayrıca iyot değeri de, bu konuda oldukça sık kullanılan başka bir değerlendirmedir (konuyla ilgili bilgi önceki bölümlerde verilmiştir).

Yağ kökenli bu ürünlerin kürlenme mekanizması, hava ile oksidasyon mekanizmasını takip eder (Şekil 2.5). İlk olarak oksijen film üzerine difüzyon olur, orada difüzyon oksijenleri ile reaksiyona girerek hidroperoksitleri oluştururlar. Ardından kürlenme mekanizması başlar ve redoks katalizörleri vasıtasıyla hidroperoksitler dekompoze olurlar. Bu konuda en yaygın olarak kullanılan katalizörler, kobalt ve manganez naftenat tuzlarıdır. Bunlar kaplamaya renk verdiklerinden, kullanımları her zaman düşük konsantrasyonlarda tutulmalıdır. Başka ilave katkıları kullanılarak da kuruma özellikleri geliştirilebilir. Kullanılabilecek katkıları arasında kurutucu olarak kalsiyum ve zirkonyum tuzları ya da kürlenmeyi hızlandırıcı kompleks ajanlar olarak da 9,10-fenontropilen sayılabilir.

Kürlenmeyi hızlandırmanın aksine, bu süreç geciktirilmek de istenebilir. Bunu gerçekleştirmek içinse kobalt kompleksleme maddeleri kullanılabilir. Bu maddeler, kutu içerisindeki kobaltı bağlayarak kompleks oluşturur ve böylece kaplama malzemelerinin kutu içerisinde kurumasını engellerler. Uygulamadan sonra ise, kobaltın aktif hale geçmesiyle kuruma mekanizması başlamış olur [14].



Şekil 2. 5: Kuruyan yağların oksidasyon mekanizması [9].

#### 2.1.4 Bitkisel yağ kökenli poliüretanlar

Yapılmış olan çalışmada, farklı yağlar kullanılarak üretilmiş poliüretanlar karşılaştırıldığında; doymamışlık derecesi fazla olan yağın tokluğunun ve modülünün daha fazla olduğu, buna karşın esnemesinin (strain) azaldığı görülür. Bir malzemenin tokluğunu, o malzemenin kırılmadan absorblayabildiği enerji olarak tanımlamak mümkündür. Matematiksel olarak da gerilim-gerinim eğrisinin altında kalan alan olarak ifade edilmektedir [13].

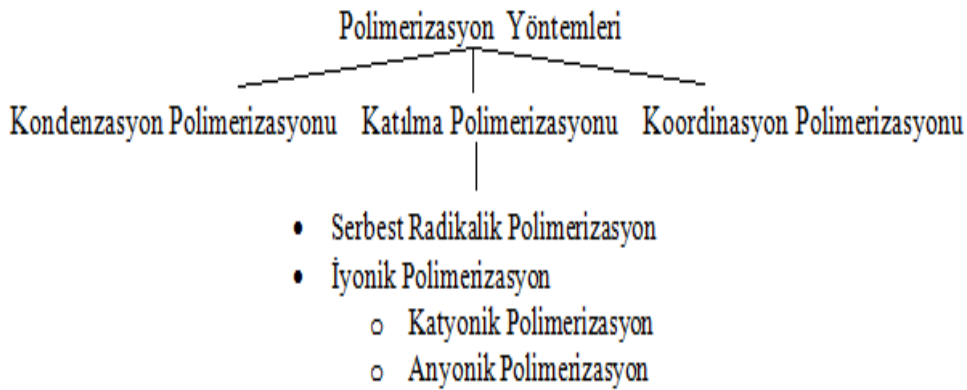
Farklı yağ içerikli poliüretan filmlerine uygulanan TGA analizi yapılarak,  $T_g$  (camsı geçiş sıcaklığı) değerleri incelendiğinde;  $C=C$  çifte bağ sayısı arttıkça,  $T_g$  değerinde de artma görüldüğü rapor edilmiştir. Aynı zamanda;  $C=C$  çifte bağının miktarındaki artışın, düşük sıcaklıklardaki termal kararlılığı olumlu etkilediği gözlenirken, yüksek sıcaklıklarda ise etkinin tersine döndüğü belirlenmiştir [13].

Sonuç olarak; bitkisel yağın yapısında bulunan doymamış grupların varlığının, elde edilen ürünün mekanik ve termal film özellikleri üzerinde oldukça güçlü bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir [13].

## 2.2 Polimerizasyon

### 2.2.1 Polimerizasyon mekanizmaları

Polimerizasyon mekanizmaları başlıca iki ana grupta toplanabilir (Şekil 2.6). Bunlardan biri kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu, diğeri ise katılma (zincir) polimerizasyonudur. Bununla birlikte çok fazla kullanılma alanı olmasa bile, bir başka polimerizasyon mekanizması olarak, koordinasyon polimerizasyonu yönteminin varlığı da bilinmelidir. Bu yöntemden kısaca bahsetmek gerekirse; koordinasyon polimerizasyonu mekanizması, polimerlerin stereokimyasal özelliklerinin kontrol edildiği mekanizmadır. Bu polimerizasyonun gerçekleştirilmesinde özel katalizörlere ihtiyaç duyulur ki, bu katalizörler koordinasyon katalizörleri ya da bulan kişilerin isimlerine atfen, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinirler [15].



Şekil 2. 6: Polimerizasyon yöntemleri [20].

#### 2.2.1.1 Kondenzasyon polimerizasyonu

Doğal olan polimerlerin çoğunun kondenzasyon polimerleri olmasına karşın, günümüzde kullanılan sentetik polimerlerin içindeki bu tip polimerlerin payı oldukça azdır. Bunun sebebi olarak; kondenzasyon polimerizasyonunun ilerlemesinin, katılma polimerizasyonuna göre çok daha güç olması gösterilebilir. Basamaklı polimerizasyona kondenzasyon adının verilmesi, mekanizmanın kondenzasyon tepkimeleri üzerinden yürümesinden kaynaklanır. Bu polimerizasyon mekanizmasında, polimerizasyon süresi uzadıkça molekül ağırlığının gittikçe arttığı ve polimerizasyon sonunda ise, en yüksek molekül ağırlığına ulaşıldığı görülür [15].

Basamaklı polimerizasyon mekanizmasında, bifonksiyonel gruba sahip olan maddeler kullanılır. Bu gruplara örnek olarak;  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  ve  $-\text{NH}_2$  verilebilir. Bu

fonksiyonel grupları yapısında barındıran maddeler, kondenzasyon tepkimesi sırasında birleşip büyük bir molekül oluştururken, bu gruplara bağlı olarak  $H_2O$ ,  $NH_3$  gibi küçük moleküller de açığa çıkar [15].

Poliüretanlar, poliesterler ve poliamitler, kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda elde edilmiş polimerlere örnek olarak gösterilebilir [15].

### **2.2.1.2 Katılma polimerizasyonu**

Zincir polimerizasyonu olarak da adlandırılabilen katılma polimerizasyonunu iki başlık altında inceleyebiliriz. Bunlardan birincisi iyonik katılma polimerizasyonu, diğeri ise radikalik katılma polimerizasyonudur [15].

Bu ayırım, zincir büyümesinde görev alan aktif merkezlerin karakter yapısına bağlı olarak yapılmaktadır. Doymamış yapıya sahip vinil bileşikleri, katılma polimerizasyonu mekanizmasına en uygun monomer grubunu oluşturur. Bu monomerlerdeki çift bağın bulunduğu pozisyona bağlı süstitüe gruplar, pi bağının farklı karaktere sahip olmasını sağlarlar. Buna bağlı olarak da bu tür monomerler, bazı durumlarda radikalik bazı durumlarda ise iyonik başlatıcılarla etkileşerek, aktif merkezleri oluştururlar. Yani; bu merkezler radikalik karakter yapısına sahipse radikalik, iyonik karakter yapısına sahipse de iyonik katılma polimerizasyonu söz konusudur [15].

Aynı zamanda bu karakter yapısı, iyonik katılma polimerizasyonunun da katyonik mi, anyonik mi olduğunu belirleyen başlıca unsurdur. Sözü edilen merkezler anyonik karakterde ise anyonik, katyonik karakterde ise katyonik polimerizasyon mekanizması olarak sınıflandırılırlar [15].

### **2.2.2 Serbest radikal polimerizasyonu**

Serbest Radikal Polimerizasyonu (FRP) tekniği, endüstriyel açıdan en yaygın kullanılan polimerizasyon tekniklerinden biridir. FRP'nin bu kadar önemli bir pozisyonda bulunmasının sebepleri olarak; çok fazla sayıda monomerin (stiren, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamidler, metakrilamidler v.b.) polimerizasyonu için uygun oluşu, çok çeşitli reaksiyon koşullarına (sıcaklık  $-100^{\circ}C$ 'den  $+200^{\circ}C$ 'ye kadar) ve mekanizmalarına (kütle polimerizasyonu, emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları) uyumlu olması ve kullanılacak tekniklere göre uygulanmasının daha kolay ve daha ucuz olması sayılabilir [21-23]. Bu nedenlerle

FRP, vinil bazlı monomerlerin homo veya kopolimerizasyonunda kullanılan, en fazla kabul görmüş polimerizasyon teknolojisi olarak görülmektedir [17].

Üretilen ticari polimerlerin yaklaşık %50'sinin üretim yöntemi FRP'dir. Bu da, FRP'nin endüstriyel açıdan önemini göstermektedir. Bu yöntemle birçok polimer ve kopolimer hazırlamak mümkündür [18].

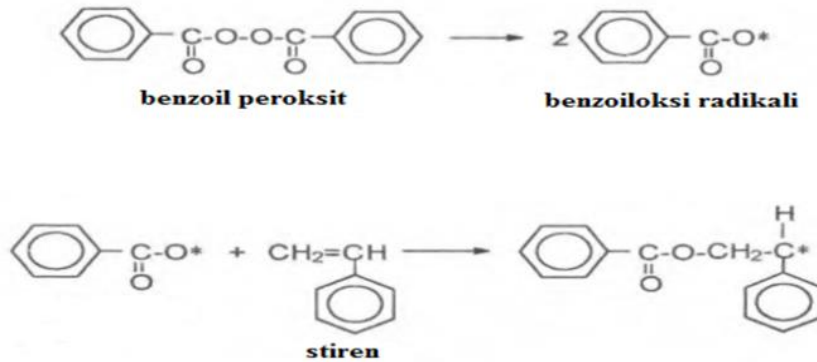
Bir zincir reaksiyon sistemi olan serbest radikalik polimerizasyon başlama, büyüme ve sonlanma şeklinde 3 temel adımı içerir. Bazı durumlarda 4. adım olarak zincir transfer adımına da rastlanması mümkündür [20-22].

Başlama adımında; ilk olarak, kullanılan başlatıcıya göre radikaller oluşur, ardından bu radikaller monomerler ile tepkimeye girerek aktif zincirlerin oluşmasını sağlarlar (Şekil 2.7).

Büyüme adımı olarak adlandırılan ikinci bölümde ise; monomerler, oluşmuş olan aktif zincirlere katılmaya devam ederek zincirin büyümesini sağlarlar (Şekil 2.8).

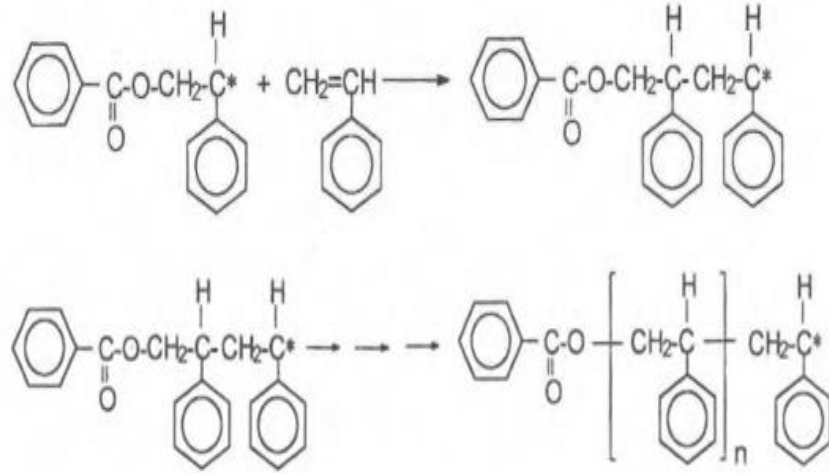
Sonlanma adımında ise; büyümekte olan polimer zincirleri, aktifliklerini kaybederek ölü polimer olarak adlandırılan duruma geçerler. Sonlanma iki farklı şekilde olabilir. Büyümekte olan aktif polimer zincirleri, ya birbirleri ile birleşerek aktifliklerini kaybedebilirler ki, buna birleşerek sonlanma adı verilir, ya da iki zincirden birinin diğerine proton vermesiyle iki zincirin de ayrı ayrı sonlanması sağlanabilir ki; buna da disproporsiyonlama ile sonlanma denir (Şekil 2.9) [15]. Örneğin, başlatıcı olarak benzoil peroksitin, monomer olarak stirenin kullanıldığı FRP yöntemi için polimerizasyon adımları aşağıdaki gibi gösterilebilir [15].

1. Başlama Adımı: Öncelikle başlatıcı bozularak başlatıcı radikallerini oluşturur, ardından radikal ile monomer birleşerek aktif büyüyen türleri meydana getirirler.



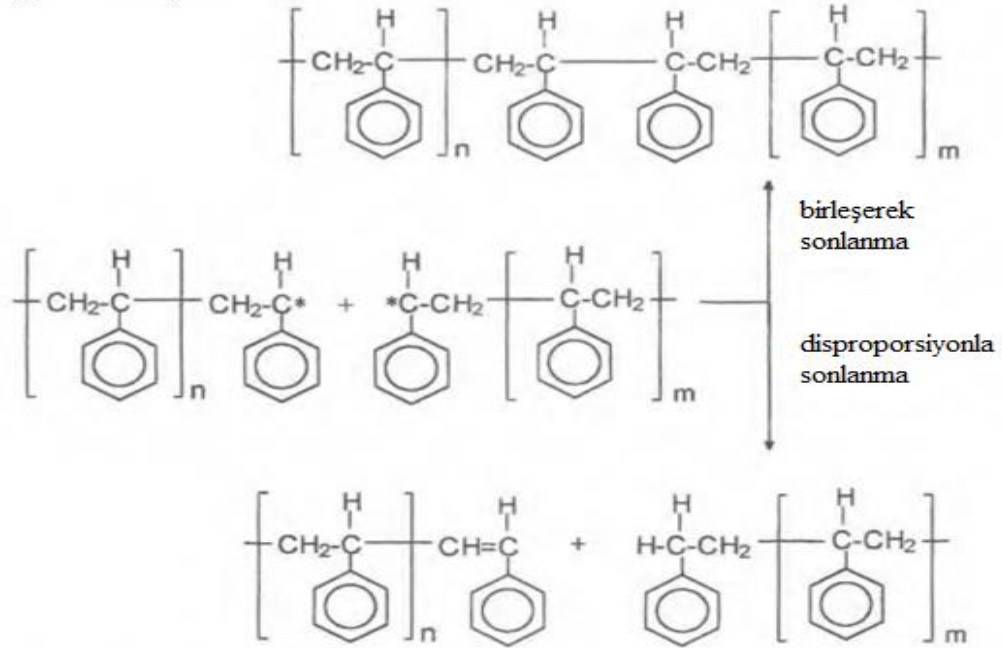
Şekil 2. 7: Serbest radikalik polimerizasyonda başlama adımı [20].

2. Büyüme Adımı: Aktif zincir ucuna monomerler katılmaya devam eder.



Şekil 2. 8: Serbest radikalik polimerizasyonda başlama adımı [20].

3. Sonlanma Adımı: Aktif zincir uçlarının farklı şekillerde aktifliklerini kaybedip polimerizasyonun sonlanmasıdır.



Şekil 2. 9: Serbest radikalik polimerizasyonda başlama adımı [20].

Zaman zaman görülen zincir transfer adımı ise, aslında bir tür sonlanma adımıdır. Bu adımda; aktif olan zincir aktifliğini, ortamda bulunan başka bir türe aktarır. Bu tür, duruma göre bir monomer, bir ölü polimer, bir başlatıcı ya da eğer kullanılıyorsa çözücü de olabilir. Bu sonlanma biçiminde, diğer sonlanma türlerinden farklı olarak

polimerizasyon hızı etkilenmez. Çünkü; aktifliğin aktarıldığı türe monomerlerin katılması devam eder [15].

Özetle, FRP bir zincir reaksiyon sistemidir. Başlatıcı tarafından oluşturulan radikallerin monomere eklenmesiyle başlar ve bu aktif zincir üzerine monomerlerin katılmaya devam etmesiyle de büyüme devam eder. Ardından ya birleşme ya da disproporisionlanma ile sonlanma meydana gelir. Polimerizasyonun erken evrelerinde zincirlerin molekül ağırlıkları yüksektir. Zamanla yani dönüşümün artması ve ortamdaki monomer miktarının azalmasıyla, molekül ağırlıkları azalır [20,21].

Son yıllarda FRP prosesi, hem sentez sırasındaki farklı olasılıklar ve hem de farklı malzeme arayışları sebebiyle, büyük değişimlere uğramıştır. Bu büyük değişikliklerin itici gücü, artan fonksiyonlaştırma talepleri ve “önceden bilinebilir” yapıya sahip polimer eldesi isteğidir. Ancak FRP prosesi; uzayan zincirlerin yaşama sürelerinin çok kısa (1s) olması, farklı reaktiviteye sahip olmaları ve oldukça farklı şekildeki sonlanma reaksiyonuna girme istekleri nedeniyle; polimerizasyon hızını ayarlamaya, moleküler ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımını kontrol etmeye ve verimli bir şekilde blok kopolimerleri üretmeye sınırlı ölçülerde olanak vermektedir [22,23].

### **2.2.3 Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu**

Klasik radikalik polimerizasyonun istenileni tam olarak veremediği bazı durumlar vardır. Örneğin; polimerin molekül ağırlığı, moleküler ağırlık dağılımı, bileşimi ve yapısı çok sınırlı oranda kontrol edilebilir. Bu nedenle; kontrollü sistemlerle çalışmak için “kontrollü/yaşayan polimerizasyon” prosesleri kullanılır. Böylece, yapısal olarak önceden tahmin ve polimerizasyon esnasında aktif olarak kontrol edilebilen ve polimer endüstrisinde yeni gelişmelere yol açabilecek, çeşitli polimerik malzemeler sentezlenebilir [16].

Bu yeni yöntemle, zincirin büyümesi esnasında karşılaşılan transfer ve sonlanma reaksiyonları ortadan kalkmış olur. Bu yeni teknik, öncelikle laboratuvar ölçekli olarak çalışılmış ve çok kısa süre içerisinde endüstriyel olarak da kullanılabilir hale getirilmiştir. Yaşayan polimerizasyon ile sentezlenen polimerler için başlama hızı arttırılmış ve büyüme hızı ise oldukça yavaş hale getirilmiştir. Büyüyen zincirler ile uykuda olan yani pasif olan türler arasındaki denge, polimerizasyon hızını

yavaşlatmakta ve uzayan zincirlerin ömürlerini saniye mertebesinde dakikalara ve hatta bazı durumlarda saatlere çıkarmaktadır. Böylece; elde edilmek istenen polimerin, zincir uzunluğu dağılımları ve moleküler ağırlıkları kontrol edilebilir hale gelmektedir [18].

Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu (CLRP) tekniğinde, tersinir bir aktivasyon sürecinin olması, onu klasik FRP tekniğinden farklı kılar. Bu teknikte; uyuyan zincirler termal, fotokimyasal ve/veya kimyasal yollarla aktif polimer zincirlerine dönüşür ve monomer varlığında, aktif polimer zincirleri, tekrar uyuyan(pasif) türler haline gelinceye kadar büyümeye devam ederler.

Eğer; yaşayan zincirler, polimerizasyon süreçleri boyunca, yeterli sıklıkta aktive-deaktive olma döngülerini gerçekleştirirlerse, tüm zincirler büyümeleri için eşit şansa sahip olurlar ve böylece de düşük polidispersiteye sahip ürünler elde edilebilirler. Bu sebeple; yaşayan polimerizasyonun kinetiğine bakacak olursak, temelde çalışılan konu, bu tersinir aktivasyon sürecinin sıklığıdır. Bu süreçte şu sorulara yanıt aranmalıdır:

1. Uygun zincir uzunluğuna ve zincir uzunluk dağılımına sahip polimerlerin elde edilmesi, bu sıklığa ne derecede bağlıdır,
2. Bu sürecin ne kadar sık olması gereklidir, doğru sıklık derecesini deneysel olarak belirlemek ve buna uygun ortam sağlamak mümkün müdür,
3. Bu sıklık uyuyan zincir türlerinin kimyasal yapısına ya da sisteme uygulanan termal, fotokimyasal ve / veya kimyasal uyarılara bağlı mıdır? [19]

### **2.2.3.1 Kontrollü/yaşayan polimerizasyonun tarihçesi**

Michael Szwarc'ın, yaşayan anyonik polimerizasyonu keşfetmesiyle birlikte, polimer bilimi önemli gelişmeler kaydetti. Bu keşif, hem polimer kimyası ve hem de polimer fiziği için önemli olan, “önceden tahmin edilebilir yapılı” polimerlerin sentezini başlatmış oldu [18].

Anyonik polimerizasyon, yaşayan polimerizasyonun kullanıldığı ilk polimerizasyon tekniğidir. Bu teknik, kullanılmaya başlandığı andan itibaren, 1970'li yılların başında, yani yaşayan polimerizasyonun katyonik polimerizasyona uygulanmasına kadar da, tek polimerizasyon tekniği olarak kalmıştır [18].

Bu teknikler ile düşük polidispersiteye ve kontrol edilebilen molekül ağırlığı ile hedeflenen zincir sonlarına sahip malzemeler üretilebilmesine rağmen, vinil monomerlerinden hepsi için kullanımları uygun değildir. Uygun olmayışlarının sebebi, her monomerin büyüyen polimer zincir sonlarının, anyonik ya da katyonik olarak uyumlu olmamasındandır. Tüm bunlara ek olarak; bu polimerizasyon teknikleri, oksijenin ve suyun tamamen uzaklaştırılmasını ve ultra saf reaktiflerin kullanılmasının gerekliliği gibi, oldukça zorlayıcı reaksiyon koşullarını zorunlu kılar. Bu sınırlayıcı durumların üstesinden gelinmesini mümkün kılmak için, yaşayan karaktere sahip serbest radikal polimerizasyonu süreçlerini tasarlamak ve bunun üzerine çalışmalar yapmak gereklidir. Son yıllarda bu çeşit araştırmalar oldukça çok artmış ve büyük ilgi görmüştür [17].

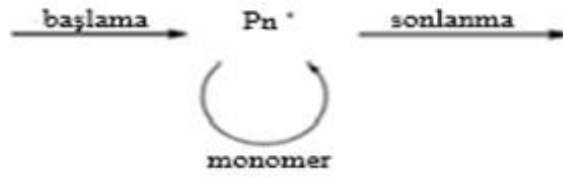
### **2.2.3.2 Aktivasyon mekanizması türleri**

Büyüyen radikaller ile pasif türler arasındaki dinamik denge, bütün CLRP sistemlerinin ortak özelliğidir. Radikaller büyüyüp pasif türler ile değişime uğrayabilirler. Bunun yanında, sonlanabilir veya çeşitli yan reaksiyonlara maruz kalabilirler. CLRP tekniklerinin her biri, moleküler ağırlığın ve polidispersitenin kontrolüne aynı derecede imkan sağlayarak, belirlenmiş yapıdaki son ürünün eldesi için kullanılabilirler. Hızlı başlama ve bir seviyeye kadar sınırlandırılmış zincir uzama hızının olması ve bunun yanında aktif ve pasif türler arasındaki hızlı değiş tokuş bu kontrolü sağlamada büyük rol oynar [18].

Pasif ve aktif türler arasındaki dengeyi açıklamak için, iki genel yaklaşım mevcuttur. Bunlardan birincisi “tersinir sonlanma”nın olduğu durum, ikincisi ise “tersinir transfer”in olduğu durumdur. Her iki yaklaşım için de, aralıklı aktivasyon meydana gelmektedir. Yani; önce radikal zincir bir süreliğine gelişir ve sonrasında pasif bir tür haline gelir [18].

İdeal bir yaşayan polimerizasyonda, zincirlerin hepsi başlangıçta oluşur. Aynı hızda büyür ve aynı sürede polimerizasyona devam ederler (tersinmez sonlanmaların olmadığı kabul edilir). Bunu sağlayabilmek için polimerizasyon, tersinir deaktivasyon ya da tersinir zincir transferiyle büyüyen radikaller ile reaksiyona girebilecek ajanların varlığında yapılmalıdır (Şekil 2.10). Aktif ve pasif (uyuyan) türler arasındaki denge sağlanıncaya kadar, zincirler büyümeye devam ederler. Bu koşullarda moleküler ağırlık, dönüşüm ile doğru orantılı olarak artar ve bütün

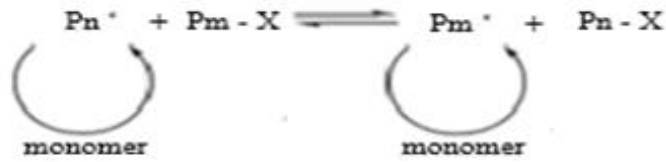
zincirler aynı anda oluşup geliştiği için, daha dar moleküler ağırlık dağılımı elde edilmiş olur [16].



Klasik Serbest Radikal Polimerizasyonu (FRP)



Tersinir Aktivasyon Mekanizması (CLRP)



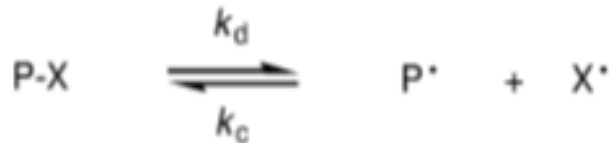
Tersinir Zincir Transfer Mekanizması (CLRP)

**Şekil 2. 10:** FRP-CLRP ilerleme mekanizmaları genel gösterimi [21].

Yaşayan/Kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerinden yoğun ilgi görmüş olanlar, “Nitroksit Aracılı Radikal Polimerizasyonu (NMRP)”, “Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ATRP” ve “Tersinir Ekleme-Ayrılma Zincir Transferi (RAFT)” şeklinde sıralanabilir [17].

### Ayrılma-Birleşme Mekanizması

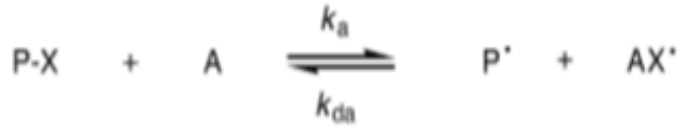
Bu mekanizmada uyuyan (pasif) türler (P-X) termal ya da fotokimyasal olarak aktif türlere ( P\* ve X\*) ayrışır. Buradaki X\* kalıcı radikal olarak düşünülür ve tekrar P\* ile birleşme reaksiyonuna girene kadar, başka herhangi bir türle reaksiyona girmez. NMRP sistemi, bu türde bir mekanizmayla yürümektedir (Şekil 2.11) [19].



**Şekil 2. 11:** FRP-CLRP ilerleme mekanizmaları genel gösterimi [21].

### Atom Transfer Mekanizması (ATRP)

Bu mekanizmada, P-X aktivatör olan bir A türünün katalizlenmesi sonucunda aktive edilir ve kapama ajanı (capping agent) olan X ile stabil AX\* türü oluşur. Bu mekanizma kullanılarak yapılan çalışmalarda, başarılı şekilde kullanılan en yaygın kapama ajanları (X) klor, brom gibi halojenler ya da geçici metallerin halojen tuzlarıdır. Bu tekniğe genel olarak verilen isim, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)'dur (Şekil 2.12).[19]

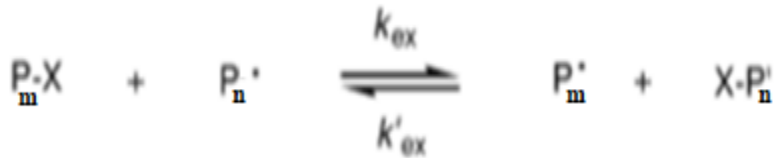


Şekil 2. 12: FRP-CLRP ilerleme mekanizmaları genel gösterimi [21].

### Dejeneratif zincir transfer mekanizması (RAFT)

Bu tür mekanizmada, P<sub>m</sub>-X pasif türü büyümekte olan P<sub>n</sub>\* aktif zincir üzerine atak yapar ve sonucunda P<sub>m</sub>\* aktif türü oluşurken aynı zamanda P<sub>n</sub>-X pasif türü de oluşur. Yani bu mekanizma karşılıklı değişimin olduğu türden bir mekanizmaya sahiptir (Şekil 2.13) [19].

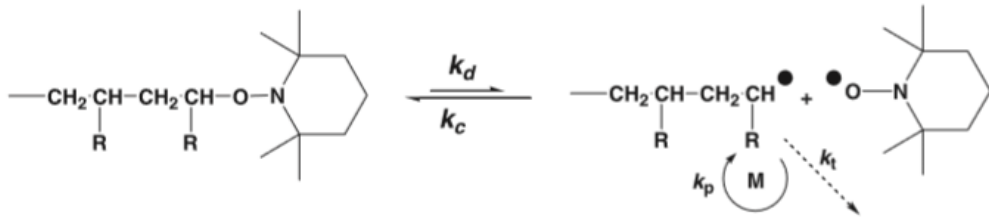
Polimerizasyonun bu türü, tersinir eklenme-parçalanma zincir transferi (reversible addition-fragmentation chain transfer- RAFT) olarak adlandırılır. Ancak; bu tekniğin başarılı olabilmesi için, ara radikalın konsantrasyonunun düşük seviyede kalması ve ara radikalın bir başlatıcı veya bir radikal kapanı olarak sistemin işleyişine zarar verici bir şekilde davranmaması için de parçalanmanın oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmesi gerekmektedir [19].



Şekil 2. 13: FRP-CLRP ilerleme mekanizmaları genel gösterimi [21].

## 2.2.4 Nitroksit aracılı radikalik polimerizasyon

Nitroksit aracılı radikalik polimerizasyon (NMRP) sistemi, TEMPO ve türevleri gibi, kararlı nitroksit radikallerinin aracı olarak kullanıldığı ve polimerizasyonun tersinir olarak yürüyen ayrılma-birleşme reaksiyonları sonucunda gerçekleştiği bir CLRP tekniğidir (Şekil 2.14). Bu teknik, yapısal olarak önceden tanımlanmış polimerlerin eldesi için basit bir yol olarak görülmüş ve kullanılmaya başlanıldığı andan itibaren büyük ilgi uyandırmıştır [20].



Şekil 2. 14: NMRP mekanizması [22].

1993'te Georges ve çalışma arkadaşları TEMPO'nun varlığında stirenin polimerizasyonu üzerine kapsamlı çalışmalar yapmışlardır [21]. Benzoil peroksit ve ortamın kararlı kalmasını sağlayacak serbest radikal olarak TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-N-oksi) varlığında stirenin polimerizasyonu çalışmaları, nitroksitli ortamda yapılan kontrollü polimerizasyon sistemleri için ilk başarılı çalışma olmuştur [22,27].

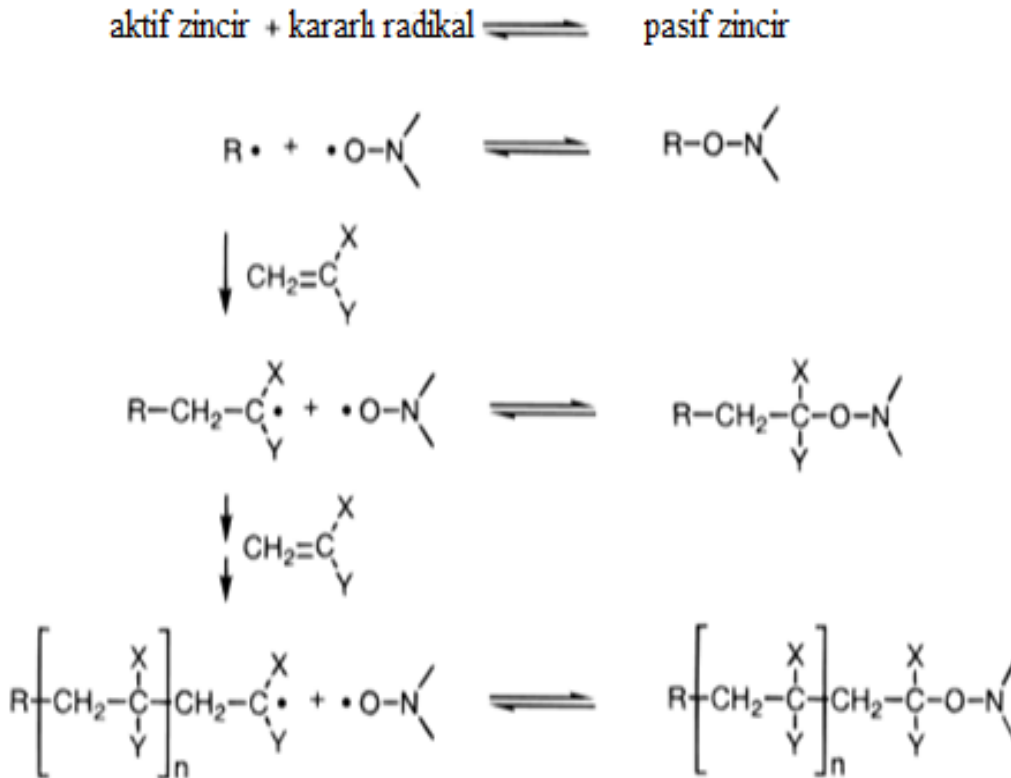
TEMPO, özellikle stirenin polimerizasyonunda, NMRP kontrol ajanı olarak kullanımı oldukça yaygın olan bir radikaldir. TEMPO varlığında oluşan alkoksi aminlerin yüksek kararlılığı sebebiyle, polimerizasyon 125°C'de gerçekleştirilir. Bu sebeple; TEMPO radikalinin, sıcaklığa hassas monomerlerin radikalik polimerizasyonunda kullanımı uygun değildir. Çünkü bu tip monomerler, sert polimerizasyon koşulları altında kolayca bozulabilirler [23].

NMRP için, bu sınırlayıcı etkiyi ortadan kaldıracak ve daha fazla monomerin polimerizasyonu için kullanımına imkan verecek, yeni nitroksit kontrol ajanları geliştirmek önemli hale gelmiştir. Torda grubunun N-tert-butil-N- [1-dietilfosfono-(2,2-dimetilpropil)] nitroksitini geliştirmesiyle, NMRP yöntemi yeni bir ivme kazanmıştır. Bu yeni kontrol ajanı, stirenik monomerler, akrilatlar, akrilamidler

akrilik asitler ve 1,3-dien gruplu monomerler gibi, birçok farklı monomerin polimerizasyonu için uygun olduğundan, oldukça yaygın kullanılmıştır.

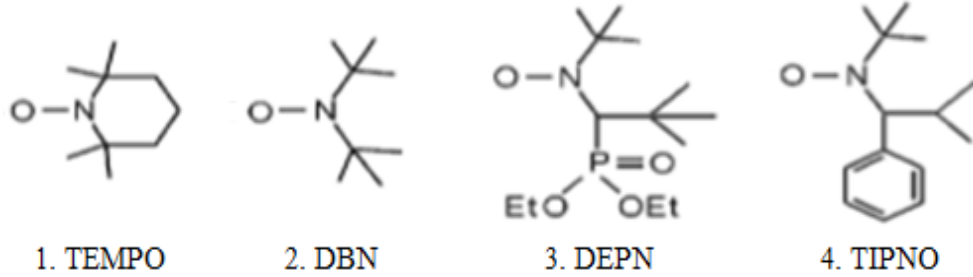
Bunun paralelinde Hawker ve çalışma arkadaşları, 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahekzan-3-nitroksit'i geliştirmişlerdir. Bu kontrol ajanının ise; stirenin, akrilatın, akrilamidin ve akrilonitrilin polimerizasyonu için uygun olduğu görülmüştür [23].

Nitroksit aracılı polimerizasyon mekanizmasındaki temel adım, Şekil 2.15'de gösterildiği gibi, ilgili alkoksaminleri (uyuyan/pasif zincirleri) üretmek üzere, büyüyen radikallerin (aktif zincirlerin), nitroksitlerle tersinir eşleşmeleridir. Bu mekanizmadaki aktif ve pasif gruplar arasında kurulan denge, bir yandan sistemin kontrolünü sağlarken, bir yandan da dar polidispersiteye sahip, uzama yeteneği olan zincirlerin oluşmasına yardımcı olmaktadır. Etkili bir aracılı polimerizasyon için, kullanılan kontrol ajanlarının, ne kendisiyle ne de herhangi bir monomer ile yeni zincirlerin uzamasını başlatacak bir reaksiyona girmemesi ve yan reaksiyonlara katkı sağlamaması gereklidir [22,29].



Şekil 2. 15: Nitroksit aracılı radikalik polimerizasyon şeması [29].

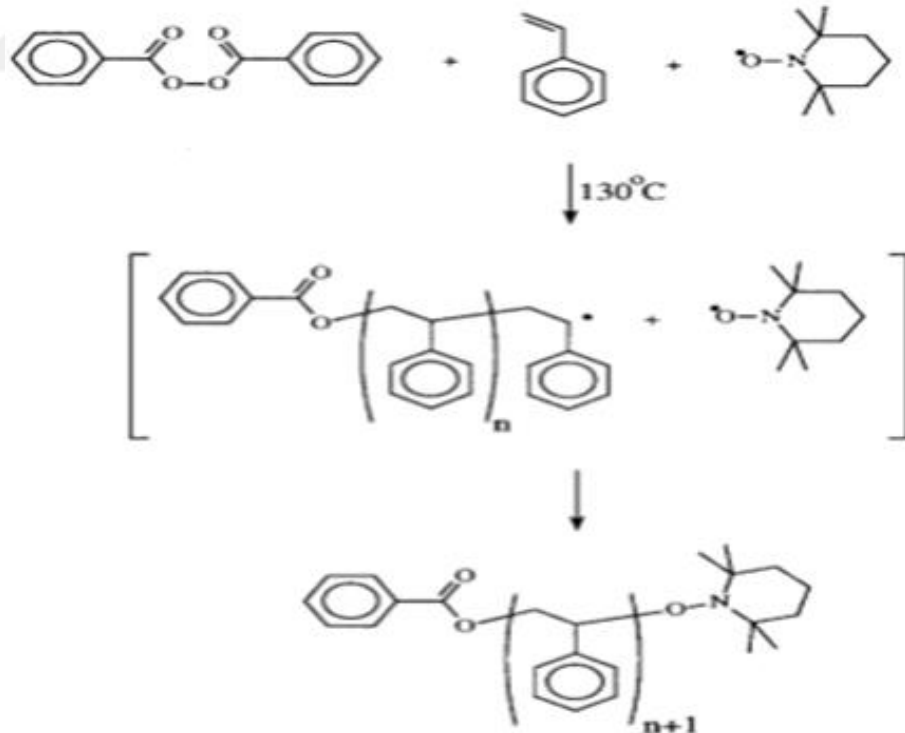
Bu proste çeşitli nitroksitler kullanılabilir. Yapılan çalışmalara göre, etkili bulunanların bazılarını şu şekilde sıralamak mümkündür; 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-2-oksil (TEMPO) , 1,1,3,3-tetraetil-2,3-dihidro-1H-isoindolin-2-iloksil ve di-tert-butil nitroksit (Şekil 2.16) [24].



Şekil 2. 16: Nitroksit aracılı radikalik polimerizasyon şeması [29].

### 2.2.5 Stirenin polimerizasyonu

NMRP, stiren ve stiren türevi monomerlerin kontrollü polimerizasyonu için en iyi tekniktir [23]. Stirenin, BPO ve TEMPO kullanılarak gerçekleştirilmiş polimerizasyonunun mekanizması Şekil 2.17’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 17: Stirenin NMRP yöntemi ile polimerizasyon şeması [17].

Bu teknikte; farklı nitroksitlerin kullanılması, sıcaklık gibi değişen deneysel şartlar, kullanılan bu ajanların saflık durumları, nitroksit türünün konsantrasyonu, klasik

başlama için kullanılan başlatıcının konsantrasyonu, monomer dönüşümü ve reaksiyon sırasında oksijenin ne denli uzaklaştırılabildiği gibi konular oldukça önemlidir. Stirenin, nitroksit varlığındaki polimerizasyonu çalışmalarında çözülmek ve anlaşılacak istenen bu konuların, bu kadar fazla oluşu, aslında sistemin karışık bir mekanizma olduğunu göstermektedir. Yapılan tüm çalışmaların ortak sonuçları şu şekilde sıralanabilir [22];

\*polimerizasyon hızının, monomer konsantrasyonuna birinci mertebeden bağlı olması,

\*moleküler ağırlığın dönüşümle doğru orantılı olarak artması, polidispersitenin ise genellikle dönüşüm ile ters orantılı olarak azalması),

\*polidispersitenin genellikle 1,3'ün altında kalması,

\*polimerizasyon sonrasında artık olarak kalan TEMPO'nun konsantrasyonunun, başlangıçtaki durumuna göre %0,1-1'i arasında olmasıdır.

Polimerizasyonun ilerleyişi ile ilgili yukarıda bahsedilen parametrelerden en etkin olanı [TEMPO]/[BPO] oranıdır. [TEMPO]/[BPO] oranının polimerizasyonu nasıl etkilediğini gözlemlemek için Georges ve çalışma arkadaşlarının, gerçekleştirdiği çalışmalar incelenebilir. Yapmış oldukları bir çalışmada, stirenin polimerizasyonunu farklı [TEMPO]/[BPO] oranları kullanarak gerçekleştirmişler ve değişen oranlara bağlı olarak; dönüşüm, moleküler ağırlıklar ve polidispersitedeki değişimi gözlemlemişlerdir. Çalışmanın sonuçları Çizelge 2.3'de gösterilmektedir.

Bunun çalışmanın sonucunda; [TEMPO]/[BPO] oranının, hem reaksiyon hızını hem de oluşan ürünün polidispersitesini etkilediği gözlenmiştir. Daha yüksek oranlar kullanılarak çalışıldığında; reaksiyon hızının daha düşük, polidispersitenin ise daha dar olduğu rapor edilmiştir. Yani; daha düşük moleküler ağırlıklı polimer eldesi için, [TEMPO]/[BPO] oranının daha yüksek tutulması gereklidir [21].

**Çizelge 2. 3:** TEMPO/BPO oranlarına göre farklı örneklerin; dönüşüm, moleküler ağırlık ve polidispersite değerleri [18].

Örnek	TEMPO/BPO	Dön.(%)	Mn	Mw	PDI
1	0.5	86	45.6	71.7	1.57
2	1.5	74	33.1	41.1	1.24
3	3.0	71	18.2	21.7	1.19

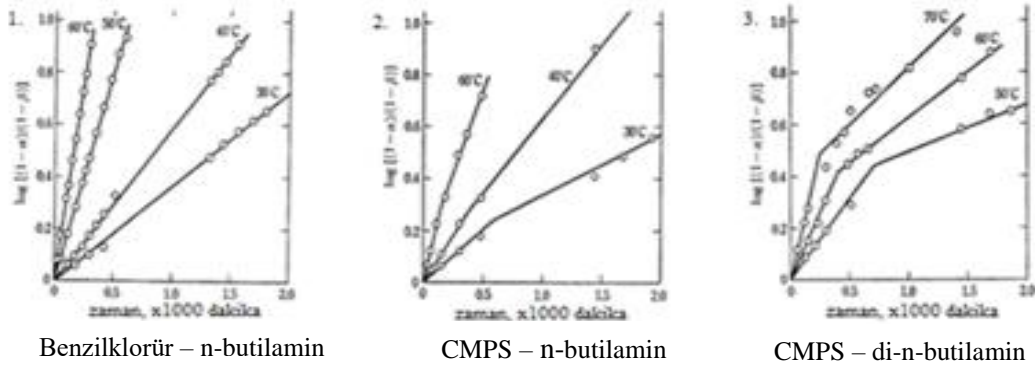
### 2.2.6 Poli(St-ko-CMS) kopolimerinin aminlenmesi

Önceleri, Cl grupları barındıran bileşenlerin aminleme işlemleri için yalnızca amonyak ve tersiyer aminler kullanılmaktaydı. Bunların dışındaki aminler ile aminleme yapılmak istendiğinde ortamdaki Cl grupları ile amino grupları arasında yan reaksiyonlara bağlı olarak çapraz bağlanmalar gerçekleşiyor ve reaksiyona devam edilemiyordu. Bu sorunun üstesinden gelmek amacıyla, çeşitli çalışmalar yapılmış ve sonucunda, büyük alkil gruplu bileşikler ve de aminin aşırı miktarda kullanılması ile bu reaksiyonların gerçekleştirilebildiği raporlanmıştır [25].

KAWABE ve YANAGITA'nın yapmış olduğu çalışmada; benzil klorürün ve klorometillenmiş polistirenin, n-butilamin ve di-n-butil amin ile aminlenmesi kinetik olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmaya göre reaksiyonun hız sabiti eşitliği;

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{2.303}{(a-b)t} \log \frac{1-\alpha}{1-\beta}$$

olarak hesaplanmış ve deneysel bulgulardan faydalanarak eşitlikteki log terimine karşılık zaman grafiği çizilmiştir (Şekil 2.18).



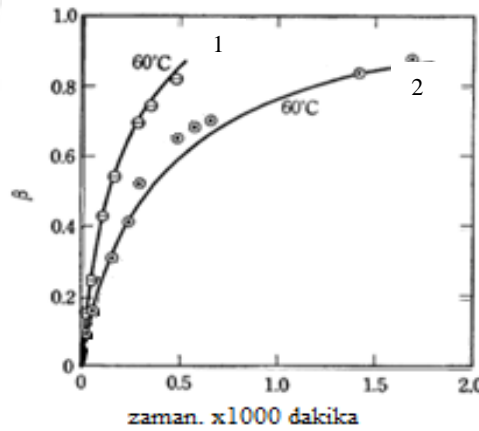
Şekil 2. 18: Cl grubu içeren maddelerin aminlenme reaksiyon grafikleri [25].

Bu üç grafik incelendiğinde; benzil klorüre ait olan grafikte (1) kırılma olmadığı görülmüş ancak klorometillenmiş polistiren (CMPS)'nin grafiklerinde (2)(3) ise, her iki amin için de kırılma gözlemlenmiştir. Bu da reaksiyonun, aminlenme derecesine yani dönüşüme bağlı olarak zaman içerisinde yavaşladığını göstermekte olup, reaksiyonu iki aşamaya ayırdığı şeklinde yorumlanabilir. Burada reaksiyonu yavaşlatan engellerin olduğu görülmektedir. Bu engellenmenin sebebi elektrostatik ve / veya sterik engeller olabilir. Ancak elektrostatik etkinin bu aşamada pek etkili olduğu düşünülmemektedir. Çünkü; polimer üzerinde oluşan amino grupları, sistemdeki amin fazlalığı ve bir çözücü olarak dioksanın polar olmayan özelliği nedeniyle iyonlaşamayabilir. Bu durum da yavaşlama üzerinde sterik engellerin

etkisinin daha fazla olduğunu düşündürmektedir. Yani reaksiyona girmek için bekleyen amin moleküllerinin, polimer zinciri üzerindeki hacimli alkil gruplarına sahip olan en yakın komşuları tarafından, bir tepkime noktasına erişimlerinin engellenmesi daha muhtemel görülmektedir [25].

Grafiklerdeki (2,3) bu iki aşamaya bakacak olursak; ilk aşamada klorometil gruplarının aminasyonunun normal bir şekilde ilerlediği, ancak yarı aminasyon noktasından sonra amine olmuş en yakın iki komşusu tarafından engellenmesi sebebiyle reaksiyonun yavaşladığı görülür.

2. ve 3. grafiklerde dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta da; aminin alkil grupları fazla veya uzun olduğunda sterik engel etkisi artacağından reaksiyon hızı daha da yavaşlamaktadır. Aynı durum zamana karşı dönüşüm grafiği (Şekil 2.19) incelendiğinde de görülür. 60°C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda n-butilamin kullanıldığı durumda 8 saatte 0.82 gibi bir dönüşüm ( $\beta$ ) değerine ulaşılmışken, di-n-butilamin kullanıldığı durumda ise 8 saatin sonunda dönüşüm değerinin yalnızca 0.6 olduğu görülmüştür [25].



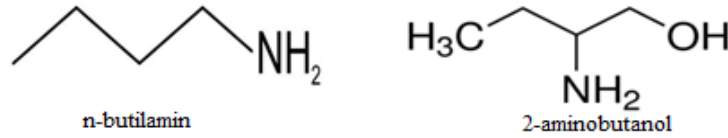
1. n-butilamin ile aminleme
2. di-n-butilamin ile aminleme

**Şekil 2. 19:** Klorometillenmiş polistirenin aminlenme reaksiyonu için dönüşüm-zaman grafiği [25].

Sonraki aşamada aminleme çalışmaları amin alkoller kullanılarak devam ettirilmiştir. AE (2aminoetanol) ve AP (1amino2propanol) ile dioksan içerisinde aminlenme denenmiş ancak reaksiyonun, dönüşüm daha 0.1-0.5 arasında iken durduğu, polimerin tortu oluşturarak çöktüğü görüldüğünden reaksiyon devam ettirilememiştir. Bu duruma, moleküliçi hidroksil grupları ile zincir üzerinde aminlenmiş gruplar arasındaki hidrojen bağları sebep olarak gösterilmiştir. Halbuki

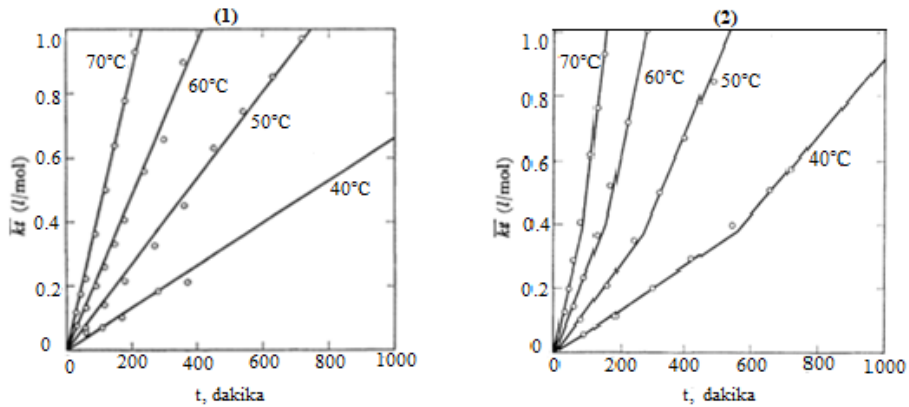
2-amino-1-butanol ile yapılan deneme, reaksiyonun sonuna kadar hiçbir sorun olmadan ilerletilebilmiş ve homojen yapının hiç bozulmadığı rapor edilmiştir. Anlaşıyor ki, daha karmaşık dallanma yapısına sahip olan alkollerde daha fazla hidrojen bağı oluşmakta ve buna bağlı olarak da bahsedilen sterik engel etkisi de daha fazla görülmektedir [26].

Aminlerle yapılan aksine amin alkollerle yapılan reaksiyonların bir süre sonra kendi kendine hızlandığı gözlenmiştir. Örneğin; aminleme işlemi için n-butilamin kullanıldığında aminasyon derecesine yani dönüşüme bağlı olarak reaksiyon hızında bir azalma olurken, aynı işlem 2-amino-1-butanol kullanılarak yapıldığında ise reaksiyon hızında artış gözlenmiştir. Aradaki bu farkın aminlerdeki amino gruplarının pozisyonundan ve 2-amino-1-butanoldeki hidroksil gruplarının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıları arasındaki bu fark Şekil 2.20’de gösterilmiştir. Hidroksil gruplarının bulunması “hidrofilik etki” oluşturarak reaksiyonun kendi kendine hızlanmasına sebep olmaktadır [27].



Şekil 2. 20: n-butilamin ve 2-amino-1-butanol’ün yapısal gösterimleri.

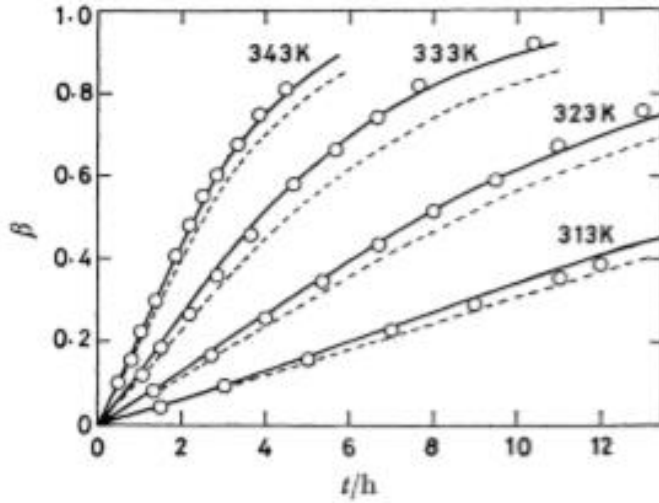
Benzil klorürün ve CMPS’nin 2-amino-1-butanol ile aminlenme reaksiyonları (Şekil 2.21) incelenerek, hız sabitinin zamana göre değişim grafiklerine bakıldığında; benzil klorürün reaksiyonunun sabit hızla gittiği görülürken, CMPS’nin reaksiyonunun ise bir süre sonra hızlandığı dikkat çekmektedir [27].



Şekil 2. 21: Benzil klorür (1) ve Klorometillenmiş polistiren (2)'nin 2-amino-1-butanol ile aminlenmesi [27].

Şekil 2.21'deki grafiklere bakıldığında anlaşılıyor ki; CMPS'nin reaksiyonu aslında iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada aminlenme olağan hızında devam ederken, ikinci aşamada ise aminlenmiş komşulardan kaynaklanan etkiyle birlikte reaksiyonun hız kazandığı görülür. Bu hızlanmanın, bahsedildiği gibi komşu etkisinden kaynaklandığı, benzil klorürün aynı şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonunda, herhangi bir hız değişimi gözlenmemesinden anlaşılmaktadır [27].

2-amino-1-butanol ile gerçekleştirilen reaksiyonda uygun reaksiyon şartlarının belirlenmesi için, farklı sıcaklıklarda yapılan reaksiyonların dönüşüm-zaman grafikleri incelenebilir (Şekil 2.22).



Şekil 2. 22: Klorometillenmiş polistirenin 2-amino-1-butanol ile aminlenmesinin dönüşüm grafiği [27].

### **3. DENEYSEL KISIM**

Çalışmada amaçlanan; trigliserid yağ temelli organik yüzey kaplama malzemesi elde etmektir. Bu amaçla yağ komponenti olarak ayçiçek yağı ve bunun modifikasyonu için poli(St-ko-CMS) kopolimeri kullanılmıştır. Poli(St-ko-CMS) kopolimeri laboratuvarında sentezlenmiştir. Yağ ise gliseroliz reaksiyonu ile kısmi gliseridlerine dönüştürülmüştür. Kopolimer zinciri üzerindeki klor yapısı hidroksil yapıya dönüştürülerek, kısmi gliseridlerle polimer TDI ile üretilen yapı oluşturularak birbirine kimyasal olarak bağlanmış ve bu şekilde modifiye yağ temelli bir malzeme elde edilmiştir.

#### **3.1 Kullanılan Kimyasallar**

Kısmi gliserid eldesinde, ticari olarak satın alınan ayçiçek yağı kullanılmıştır. Polimerizasyon için; CMS monomeri (%90, Aldrich) ve St monomeri (%99, Aldrich) kullanılmadan önce içeriklerindeki inhibitör safsızlıklarından arınması için  $Al_2O_3$  dolgulu kolonlardan geçirilmiştir. Monomerlerin yanında; kontrol ajanı olarak TEMPO (%98, Aldrich), başlatıcı olarak BPO (Aldrich) kullanılmıştır.

Aminleme işlemi; 2-amino-1-butanol (%97, Aldrich) ve Dioksan (%99.8, Aldrich) kimyasalları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

TDI (Aldrich) ve Toluen üretilen yağ sentezi reaksiyonlarında, Metanol (%99, Aldrich) ve THF kimyasalları da hem analizlerde hem de çöktürme işlemlerinde kullanılmıştır.

#### **3.2 Karakterizasyon**

Polimerlerin molekül ağırlıklarına GPC (polistiren standartlarına göre kalibre edilmiş, Agilent 1100 series, 0.3 ml/dk akış hızıyla) cihazında çözücü olarak THF kullanılarak bakılmıştır. Polimerlerin kantitatif yapısını aydınlatmak için;  $^1H$ -NMR (Bruker AC250, 250.133Mhz) cihazı kullanılmıştır. Sentezler sırasında elde edilen birçok ürünün yapısal analizi FT-IR (Perkin Elmer FT-IR spektrum one B

spectrometer) cihazında yapılmıştır. Elde edilen son ürünlerin film özellikleri ise ilgili ASTM standartlarına göre belirlenmiştir.

### **3.3 Ayçiçek Yağından Kısmi Gliseridlerin Sentezi**

Ayçiçek yağı (100 gr) ve gliserol (8.5 gr) üç boyunlu reaksiyon balonuna konulmuş ve karıştırılarak, sıcaklık 218°C'ye ulaşıncaya kadar ısıtılmıştır. Bunu takiben balona, yağın ağırlıkça %0.1'i kadar Ca(OH)<sub>2</sub> (0.1 gr) eklenmiştir. Ardından, sıcaklık 230°C'ye çıkartılmış ve sıcaklık sabit tutularak reaksiyona 1 saat devam edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiğinden emin olmak için, reaksiyon ortamından alınan örnek, kendisinin 3 katı hacminde olan etanol üzerine damlatılmış ve berrak bir çözelti oluştuğu gözlenince reaksiyona son verilmiştir.

Elde edilmiş olan ürün soğutulduktan sonra, dietileter içerisinde çözülmüştür. Daha sonra saflaştırma işlemlerinin uygulanabilmesi için ayırma hunisine aktarılmıştır. İlk olarak, ürünün içerisinde bulunabilecek katalizörü uzaklaştırmak için, 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkama işlemi yapılmış, ardından ortamdaki asit ve serbest gliserolün uzaklaştırılması için, birkaç kez de distile su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama işlemleri sonucunda; elde edilmiş olan saf ürünün, kuruması için içerisinde susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmiş ve bu şekilde bir gece bekletilmiştir. Bu işlemi takiben, kısmi gliserid çözeltisi süzülme işlemine tabi tutularak, ortamdaki Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'den ayrılmıştır. Elde edilmiş olan son ürünün eteri giderildikten sonra hidroksil değer tayini yapılmıştır [28].

### **3.4 Poli(St-ko-CMS) Sentezi**

Poli(St-ko-CMS) kopolimerinin sentezinde NMRP tekniği uygulanmıştır. Çalışmada, CMS/St = 1/5 [gr/gr], monomer (CMS ve St)/BPO = 39 [mol/mol], TEMPO/BPO = 1.28 [mol/mol] olacak şekilde malzemeler üç boyunlu reaksiyon balonuna konulmuştur. Reaksiyon ortamından 15 dakika süre ile N<sub>2</sub> gazı geçirilmiştir. Ardından, reaksiyon muhteviyatı 130°C'ye ısıtılmış ve reaksiyona bu sıcaklıkta devam edilmiştir. Reaksiyon azot atmosferinde yürütülmüştür.

### **3.5 Hidroksil Gruplu Polimerin (Poli(St-OH)) Sentezlenmesi**

Poli(St-ko-CMS), 2-amino-1-butanol ile reaksiyona sokularak –OH grupları içeren polimer elde edilmiştir. Bu reaksiyon literatürde verilen koşullarda yürütülmüştür [27].

### **3.6 Klasik Üretan Yağının Sentezi**

Kısmi gliserid karışımı ve toluen reaksiyon balonuna konulmuştur. Kısmi gliserid karışımının hidroksil değerine ekivalent miktarda karşılık gelen izosiyanat grupları hesaplanmış ve kullanılacak TDI miktarına karar verilmiştir. Reaksiyon balonu yavaş bir şekilde çalkalanırken, TDI balona damla damla ilave edilmiştir. İlave işlemi sona erdiğinde, reaksiyon balonu 40°C'ye ısıtılmış ve kalay oktoat katalizörü (yağın ağırlıkça %0.015) eklenmiştir. Reaksiyona yarım saat boyunca bu sıcaklıkta devam edilmiştir. Sonra, sıcaklık 90°C'ye çıkarılmış ve sıcaklık sabit tutularak tüm izosiyanat grupları tükenene kadar reaksiyona devam edilmiştir.

### **3.7 Poli(St-OH) ile Ayçiçek Yağının Modifikasyonu**

Bu reaksiyonda, poli(St-OH) ile ayçiçek yağı kısmi gliseridleri kullanılarak poli(St-OH)-AY ürünleri sentezlenmiştir. Kısmi gliserid ve toluen karışımı reaksiyon balonlarının içerisine konulmuş ve üzerine farklı miktarlardaki poli(St-OH) polimerinin (yağa göre ağırlıkça %142, %60, %50, %40 ve %30 olacak şekilde) toluendeki çözeltileri ilave edilmiştir. Kullanılan TDI miktarı ise; ortamda bulunan toplam hidroksile ekivalent miktarda -N=C=O olacak şekilde belirlenmiştir. Belirlenen miktardaki TDI da reaksiyon ortamına ilave edilince reaksiyon balonlarının sıcaklıkları 40°C'ye çıkartılmış ve bu sıcaklıkta kalay oktoat ilavesi yapılarak, yarım saat reaksiyona devam edilmiştir. Ardından, sıcaklık 90°C'ye çıkartılmış ve izosiyanat grupları tükeninceye kadar reaksiyon sürdürülmüştür.

### **3.8 Poli(St-OH)-AY Ürünlerinin Film Özelliklerinin İncelenmesi**

%30 ve %40 polimer içeriğine sahip modifiye yağ ürünleri (poli(St-OH)-AY-30 ve poli(St-OH)-AY-40) ve klasik üretan yağı; ilk olarak, %40 katı içeriğine sahip olacak şekilde toluen içerisinde çözülmüştür. Ardından kurutucu olarak kobalt naftanat (metalin ağırlığı, katı kısmın %0.05'i olacak şekilde) ve zirkonyum naftanat (metalin

ağırlığı, katı kısmın %0.5'i olacak şekilde) ilave edilmiş ve bir süre karıştırılmıştır. Hazırlanmış olan bu örneklere; esneklik [29], yapışma [30], kuruma zamanı [31], suya, alkaliye ve aside dayanım testleri [32] yapılmıştır. Bu testlerin gerçekleştirilmesi için belirtilen ürünler, ilgili standartlarda anlatıldığı gibi aplikatör yardımıyla metal ve cam plakalara; daldırma yöntemi kullanılarak da cam tüpler üzerine uygulanmıştır. Testlerin sonuçları da yine bu standartlara uygun şekilde değerlendirilmiştir.

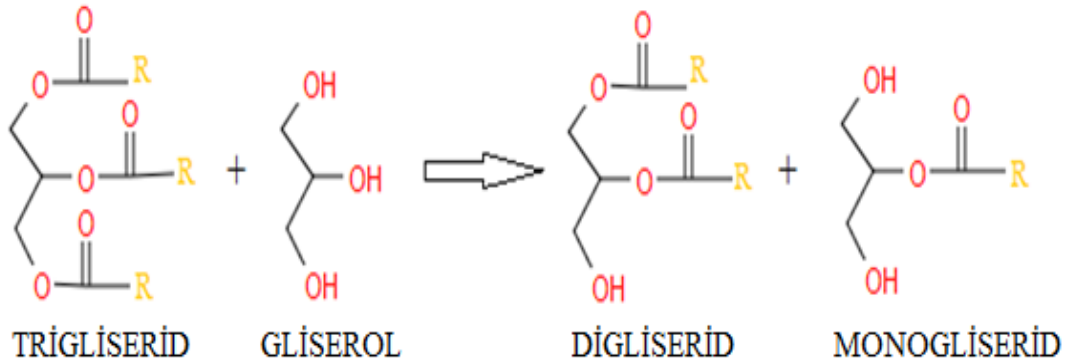


#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada; ayçiçek yağının modifikasyonunda kullanılacak bir polimer sentezlenmiş ve bu polimer kullanılarak elde edilen modifiye yağın, yüzey kaplama malzemesi olarak kullanım durumu incelenmiştir. Bunun için ilk olarak; stiren ve klorometil stiren monomerleri kullanılarak poli(St-ko-CMS) kopolimeri sentezlenmiştir. Ardından, elde edilen bu kopolimer, bir amin alkol bileşiği ile reaksiyona sokulup, hidroksil fonksiyonel polimer (poli(St-OH)) elde edilmiştir. Poli(St-OH), ayçiçek yağından elde edilen kısmi gliserid karışımı ile TDI varlığında reaksiyona sokulmuştur. Her iki malzemede de bulunan hidroksil gruplarından faydalanılarak, bu iki bileşen birbirlerine bağlanmış ve bu şekilde “stirenlenmiş yağ” elde edilmiştir. Poli(St-ko-CMS) kopolimerinin elde edilmesi ve trigliserid yağ modifikasyonunda kullanılması sürecindeki adımlar aşağıda açıklanmıştır.

##### 4.1 Ayçiçek Yağından Kısmi Gliseridlerin Sentezi

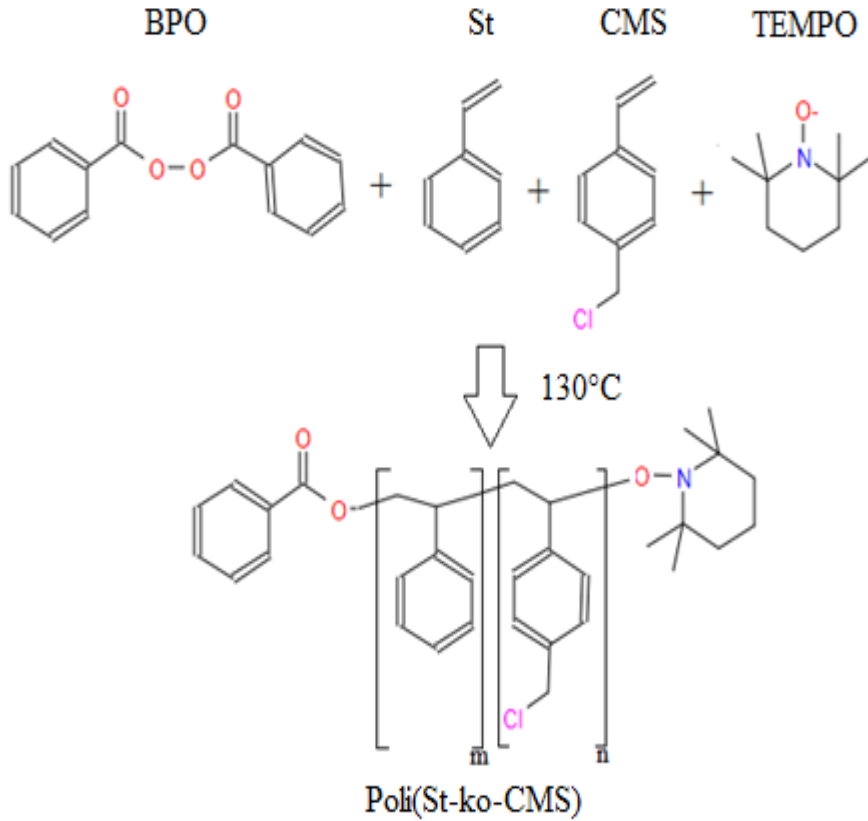
Birinci adım olarak, bitkisel yağdan kısmi gliserid karışımı elde edilmiştir. Bu çalışmada kısmi gliserid karışımının eldesi için, ayçiçek yağının gliserol ile reaksiyonu kullanılmıştır (Şekil 4.1). Reaksiyon sonucu elde edilen kısmi gliserid karışımının hidroksil değeri 110 mg KOH/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 1: Trigliseriddan kısmi gliserid karışımı eldesi reaksiyon şeması.

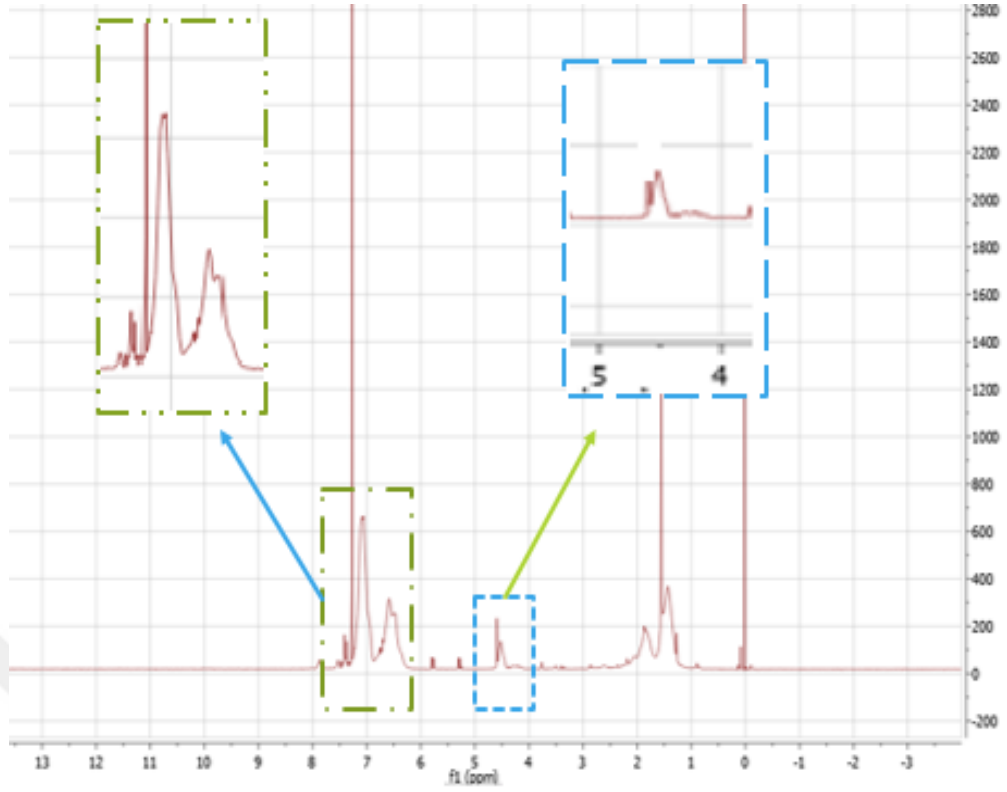
## 4.2 Poli(St-ko-CMS)'nin Sentezlenmesi

İkinci adım olan bu aşamada, poli(St-ko-CMS) kopolimeri sentezlenmiştir. Polimer eldesi için NMRP tekniği uygulanmıştır. Polimerizasyonda; başlatıcısı olarak BPO, kontrol ajanı olarak da TEMPO kullanılmıştır (Şekil 4.2).



**Şekil 4. 2:** NMRP yöntemi ile Poli(St-ko-CMS) eldesi reaksiyon şeması.

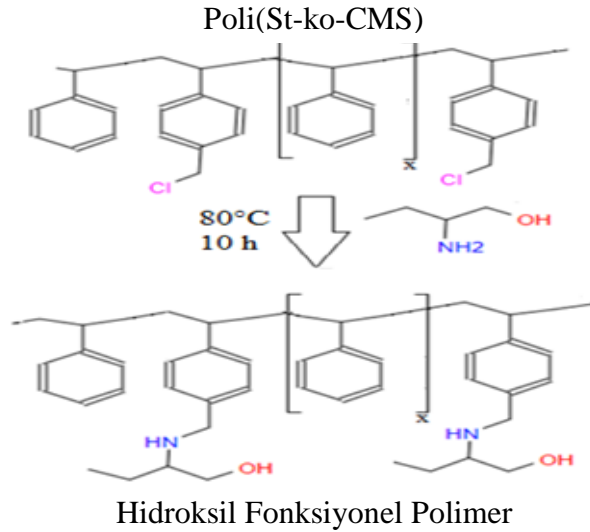
Sentezi gerçekleştirilen kopolimerin karakterizasyonu için, <sup>1</sup>H-NMR analizi yapılmış ve buradaki veriler kullanılarak, zincir üzerine bağlı halde bulunan -CH<sub>2</sub>Cl gruplarının miktarı belirlenmiştir. Şekil 4.3'te görülen 4.5 ppm'deki pikin -CH<sub>2</sub>Cl gruplarından kaynaklandığı, bunun yanında; 6.4-7.3 ppm arasındaki piklerin ise, polimer zincirindeki benzen halkalarından kaynaklandığı bilinmektedir. Bu piklerin alanlarının oranı kullanılarak, polimer zincirlerinin, ortalama olarak molce %20 / ağırlıkça %16 CMS (toplam monomer içeriği üzerinden) içeriğine sahip olduğu saptanmıştır [33]. Aynı zamanda sentezlenmiş polimere GPC analizi yapılarak sayıca ortalama molekül ağırlığı (M<sub>n</sub>) 5632 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 3: Poli(St-ko-CMS)'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

#### 4.3 Poli(St-OH)'ın Sentezi

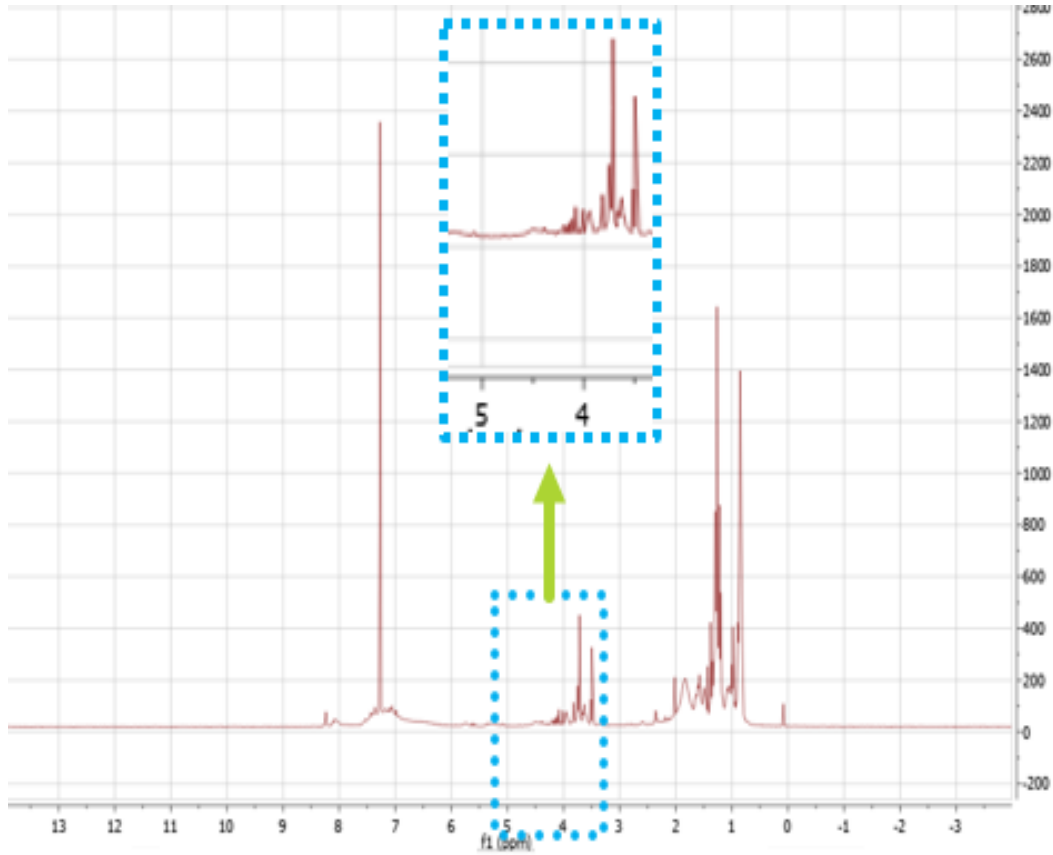
Üçüncü adımda; kopolimerizasyon işlemi sonucunda, elde edilen poli(St-ko-CMS), 2-amino-1-butanol ile reaksiyona sokulmuştur. Burada  $-\text{NH}_2$  ile  $-\text{Cl}$  grupları arasındaki reaksiyondan faydalanılarak Şekil 4.4'de görüldüğü gibi  $-\text{OH}$  grupları içeren polimer (poli(St-OH)) elde edilmiştir.



Şekil 4. 4: Hidroksil fonksiyonel polimerin eldesi reaksiyon şeması.

–NH<sub>2</sub> ile –Cl grupları arasındaki reaksiyonlar detaylı şekilde incelenmiş [25-27,34] ve bu sentez için 2-amino-1-butanol kullanılmıştır.

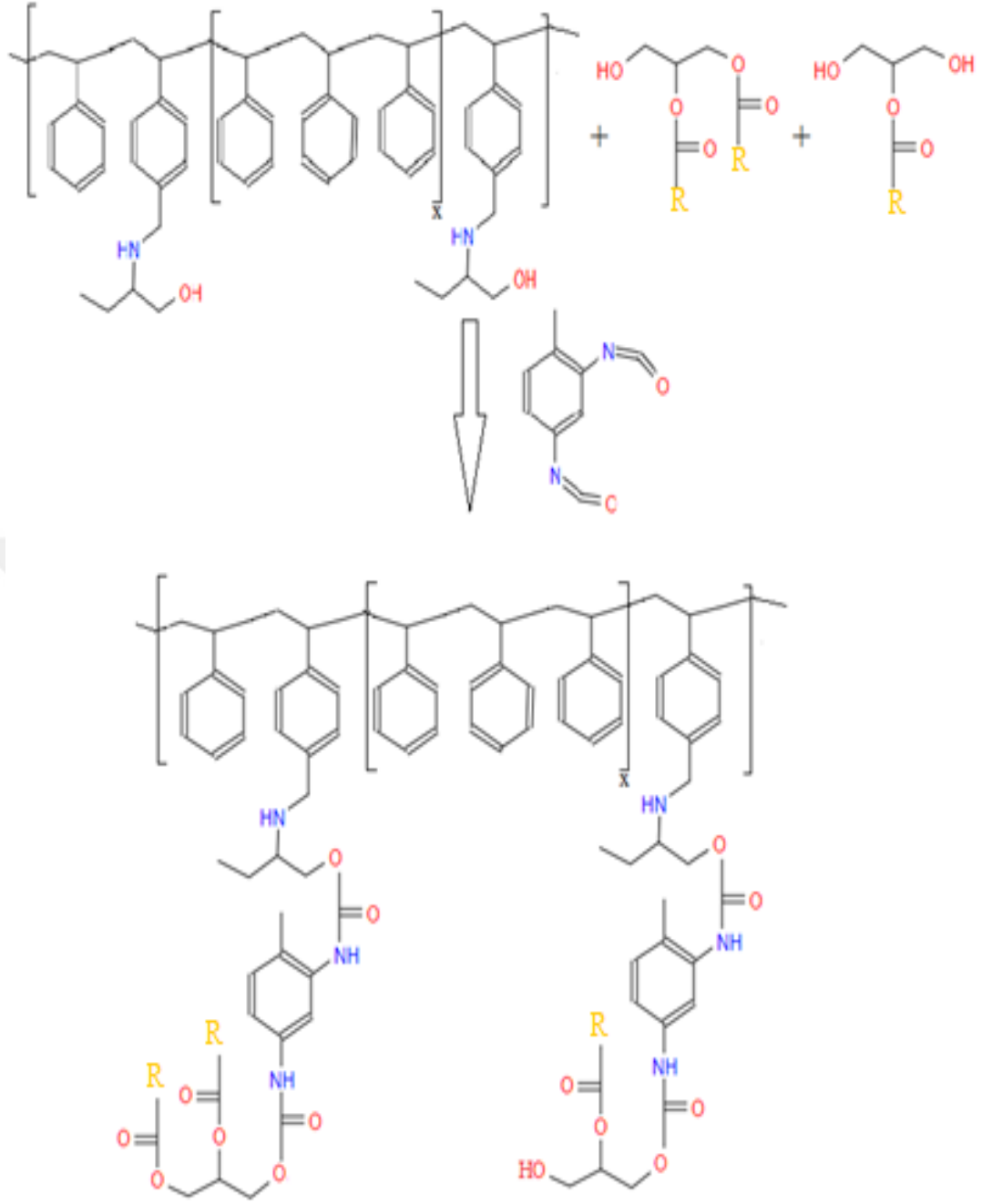
Reaksiyon sonucunda; elde edilen poli(St-OH) polimerinin karakterizasyonu için, <sup>1</sup>H-NMR analizi yapılmıştır. Şekil 4.5’de poli(St-OH)’in, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu gösterilmiştir. Sonuca bakıldığında; poli(St-ko-CMS)’e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda gözlenen 4.5 ppm’deki pikin tamamen kaybolduğu görülmüştür. Bu reaksiyon sonucunda, poli(St-ko-CMS) polimerindeki tüm –Cl gruplarının harcandığı görüldüğü için sentezlenmiş poli(St-OH) polimerinin –OH miktarının, poli(St-ko-CMS)’in –Cl miktarına eşdeğer olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. 5: Poli(St-OH)’in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.4 Poli(St-OH)-AY Ürünlerinin Eldesi

Dördüncü ve son adım olan bu aşamada, poli(St-OH) ile kısmi gliserid karışımının TDI varlığında gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda Poli(St-OH)-AY ürünü sentezlenmiştir. Bu adıma ilişkin reaksiyon şeması Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



**Şekil 4. 6:** Poli(St-OH)-AY ürününün sentezi reaksiyon şeması.

Reaksiyonda, poli(St-OH)'da ve kısmi gliserid karışımında bulunan –OH içeriğine ekivalent olacak şekilde TDI kullanılmıştır. Modifikasyon için ilk denemede yağ miktarına göre ağırlıkça %142'lik polimer içeriğine sahip ürün (Poli(St-OH)-AY-142) sentezlenmiştir. Bu şekilde yürütülmüş olan denemenin sonucunda; daha reaksiyonun başlangıcında reaksiyon balonunda katı kısımların oluştuğu, reaksiyon sonucunda elde edilen ürünün berrak olmadığı ve film özellikleri incelendiğinde ise yumuşak ve kurumayan film oluşturduğu görülmüştür.

Bu yaşanan problemlerin giderilmesi için; kullanılan polimer miktarlarında değişime gidilmiş ve %60 (Poli(St-OH)-AY-60), %50 (Poli(St-OH)-AY-50), %40 (Poli(St-OH)-AY-40) ve %30 (Poli(St-OH)-AY-30) polimer içeriğine sahip denemeler yapılmıştır. Tüm bu denemelerde kullanılan malzemelerin oranlarına ve denemelerin sonuçlarına ait tablolar Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4. 1:** Değişen polimer yüzdelere göre kullanılan malzemelerin oranları.

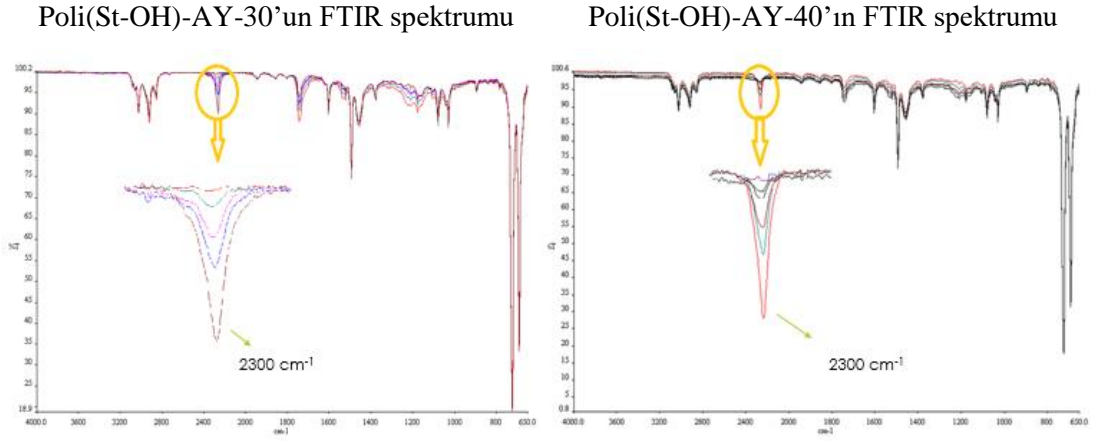
Örnek	Polimer Yüzdesi (yağın ağırlığına göre)	Kısmi Gliserid [OH]	TDI [N=C=O]	Polimer [OH]
Poli(St-OH)-AY-142	142	1	2	1
Poli(St-OH)-AY-60	60	1	1.38	0.38
Poli(St-OH)-AY-50	50	1	1.31	0.31
Poli(St-OH)-AY-40	40	1	1.25	0.25
Poli(St-OH)-AY-30	30	1	1.2	0.2

**Çizelge 4. 2:** Stirenlenmiş yağ ürünlerinin özellikleri.

Örnek	Görünüş	Katı oluşumu
Poli(St-OH)-AY-142	Bulanık	Var
Poli(St-OH)-AY-60	Bulanık	Var
Poli(St-OH)-AY-50	Bulanık	Var
Poli(St-OH)-AY-40	Berrak	Yok
Poli(St-OH)-AY-30	Berrak	Yok

Yapılan denemeler değerlendirildiğinde; Poli(St-OH)-AY-40 ve Poli(St-OH)-AY-30 örneklerin sentezlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür.

Poli(St-OH)-AY-40 ve Poli(St-OH)-AY-30 örneklerinin reaksiyonlarının başlangıcından itibaren belirli aralıklarla reaksiyon ortamından örnek alınarak FTIR analizleri yapılmıştır. Poli(St-OH)-AY örneklerine ait FTIR analizi spektrumları Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Burada izosiyanat gruplarından kaynaklandığı bilenen yaklaşık 2300  $\text{cm}^{-1}$ ’de beliren pikin, zaman içerisinde azalmış ve belirli bir süre sonra tamamen kaybolduğu görülmüştür. Pik tamamen yok olduğunda reaksiyonlar sonlandırılmıştır.

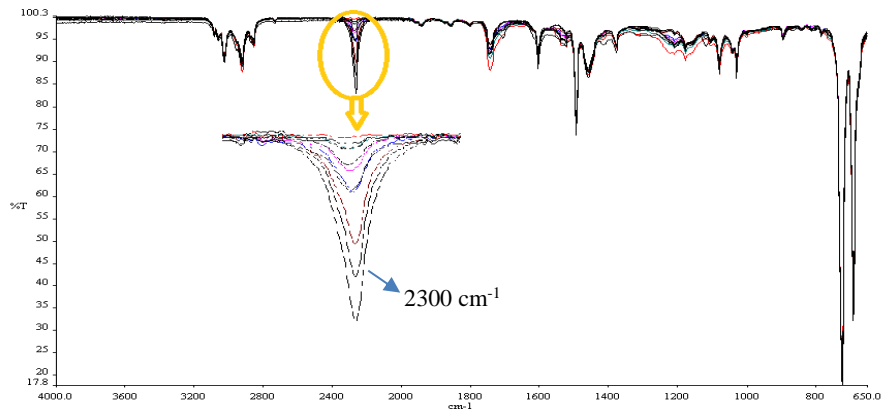


**Şekil 4. 7:** Poli(St-OH)-AY örneklerinin FTIR spektrumları.

#### 4.5 Klasik Üretan Yağının Sentezi

Bu çalışmada elde edilen Poli(St-OH)-AY-40 ve Poli(St-OH)-AY-30 ürünleri ile film özellikleri açısından mukayese örneği olarak klasik üretan yağı üretilmiştir. Klasik üretan yağı sentezinde kısmi gliserid karışımının hidrosil içeriğine ekivalent olacak şekilde TDI kullanılmıştır.

Reaksiyonun başlangıç kısmından itibaren, belirli zaman aralıklarıyla reaksiyon ortamından alınan örneklere, FTIR analizi yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre hem reaksiyonun ilerleyişi takip edilebilmiş hem de reaksiyonun sonlandırılacağı zamana karar verilmiştir.



**Şekil 4. 8:** Klasik üretan yağının FTIR spektrumu.

Şekil 4.8'de görülen klasik üretan yağının FTIR spektrumuna bakılacak olursa; yaklaşık  $2300\text{ cm}^{-1}$  de yer alan ve izosiyanat gruplarından kaynaklandığı bilinen pikin, zaman içerisinde azalarak yok olduğu görülmüştür. Buradaki pikin tamamen kaybolması üzerine reaksiyon sonlandırılmıştır.

#### 4.6 Son Ürünlerin Film Özellikleri

Başarılı şekilde sentezlenebilmiş Poli(St-OH)-AY-40 ve Poli(St-OH)-AY-30 örneklerinin, istenen film özelliklerine sahip olup olmadığını anlamak için kuruma zamanı, esneklik, yapışma, su dayanımı, alkali dayanımı ve asit dayanımı testleri ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Poli(St-OH)-AY-40 ve Poli(St-OH)-AY-30'a yapılan bu testler, modifikasyonda kullanılan polimerin etkinliğinin görülebilmesi için klasik üretan yağı ürününe de uygulanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Toplu test sonuçları Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

**Çizelge 4. 3:** Ürünlerin karşılaştırmalı film sonuçları.

Test	Poli(St-OH)-AY-40	Poli(St-OH)-AY-30	Klasik Üretan Yağı
Kuruma zamanı(1)	1 dak. 12 s.	1 dak. 25 s.	5 dak.
Esneklik (2)	1mm	1mm	2mm
Yapışma (3)	5B	5B	4B
Su dayanımı (4)	Beyazlaşma yok	Beyazlaşma yok	Beyazlaşma yok
Alkali dayanımı(5)	Değişim yok*	12 saat	20 dak.
Asit dayanımı (6)	Değişim yok*	Değişim yok*	30 dak.

(1): 20°C sıcaklık ve %50 rölatif nem ortamında gerçekleştirilmiştir.

(2): Silindir etrafında döndürülen filmin, çatlama yapmadığı silindir çapı.

(3): Test metod B kullanılarak yapılmıştır.

(4): Suya daldırılan filmlerde oluşan beyazlığın yok olma süresidir.

(5): Test için %5'lik NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

(6): Test için %9'luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmıştır.

\*: Değişim yok ifadesi, film yüzeylerinde herhangi bir deformasyon oluşmadığını gösterir.

Test sonuçlarına bakıldığında; modifiye edilmiş örneklerin film sonuçlarının modifiye edilmemiş duruma göre daha iyi olduğu açıkça ortadadır. Modifiye edilmiş örnekler arasında ise Poli(St-OH)-AY-40'ın (%40 polimer içeriğine sahip ürün) Poli(St-OH)-AY-30'a (%30 polimer içeriğine sahip ürün) göre alkali dayanımı açısından çok daha iyi durumda olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak; Poli(St-OH)-AY-40'ın özellikle alkali dayanımı açısından üstün performans göstermiş olması önemlidir. Bu durum elde edilen bu ürünün, endüstriyel olarak boya üretiminde kullanılan katkı malzemelerine bir alternatif olarak düşünülebileceğini göstermiştir.

## 5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada NMRP tekniği kullanılarak poli(St-ko-CMS) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kopolimer 2-amino-1-butanol ile reaksiyona sokularak hidroksil fonksiyonel grupları içeren bir polimer (poli(St-OH)) elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan strateji ile ayçiçek yağından elde edilmiş kısmi gliserid karışımı ve poli(St-OH) polimerinin, TDI aracılığıyla birbirlerine bağlanabildiği görülmüştür. Böylece, poli(St-ko-CMS)'nin "stirenlenmiş yağ (üretan yağı)" sentezinde başarılı bir şekilde kullanılabileceği saptanmıştır. Elde edilmiş stirenlenmiş yağ örnekleri ile klasik üretan yağının film özellikleri test edilmiş ve stirenlenmiş yağın klasik üretan yağına göre çok daha iyi özellikler gösterdiği belirlenmiştir.

Tüm sonuçlar ışığında; bu teknikle elde edilmiş olan stirenlenmiş yağın, boya endüstrisinde yağ bazlı organik yüzey kaplama malzemeleri üretiminde bağlayıcı olarak kullanılabileceği yargısına varılmıştır.



## KAYNAKLAR

- [1] **M. Materialsengineering**, “Styrenation of castor oil and linseed oil by macromer method Styrenation of castor oil and linseed oil by macromer method,” vol. 2054, no. NOVEMBER 2000, pp. 15–20, 2015.
- [2] **O. S. Erciyes, A. T., Kabasakal**, “Use of methylolated abietic acid and toluene diisocyanate in the modification of triglyceride oils,” *J. Coatings Technol.*, vol. 63, no. 800, pp. 83–88, 1991.
- [3] **A. Cumurcu and A. T. Erciyes**, “Synthesis and properties of alkoxy silane-functionalized urethane oil/titania hybrid films,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 67, no. 3, pp. 317–323, 2010.
- [4] **P. Alagi, Y. J. Choi, and S. C. Hong**, “Preparation of vegetable oil-based polyols with controlled hydroxyl functionalities for thermoplastic polyurethane,” *Eur. Polym. J.*, vol. 78, pp. 46–60, 2016.
- [5] **Y. Xia and R. C. Larock**, “Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 11, pp. 1893–1909, 2010.
- [6] **Ş. Ketrez**, “Yapay Sinir Ağları Yöntemi ile Petrol Fiyatları Tahmini,” no. 2017, pp. 91–106, 1385.
- [7] **J. C. Ronda, G. Lligadas, M. Galià, and V. Cádiz**, “Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 113, no. 1, pp. 46–58, 2011.
- [8] **S. Miao, P. Wang, Z. Su, and S. Zhang**, “Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials,” *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 4, pp. 1692–1704, 2014.
- [9] **Y. Lu and R. C. Larock**, “Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: Preparation, properties, and applications,” *ChemSusChem*, vol. 2, no. 2, pp. 136–147, 2009.
- [10] **J. Heicklen**, *Colloid formation and growth*. Elsevier Inc.
- [11] **R. P. Wool et al.**, “Development and application of triglyceride-based polymers and composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 3, pp. 703–723, 2002.
- [12] **E. G. Hammond, L. A. Johnson, C. Su, T. Wang, and P. J. White**, “Bailey’s Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Soybean Oil,” *Bailey’s Ind. Oil Fat Prod. Sixth Ed.*, no. 1, pp. 577–653, 2005.
- [13] **T. F. Garrison, M. R. Kessler, and R. C. Larock**, “Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 55, no. 4, pp. 1004–1011, 2014.

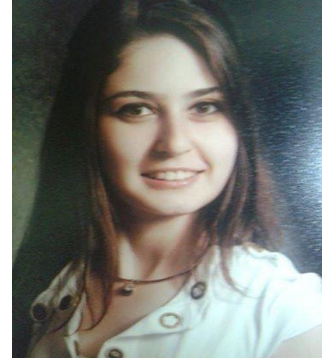
- [14] **S. Z. Erhan**, *Industrial Uses of Editor*. 2005.
- [15] **M. Saçak**, “POLİMERKimyasinGiriş,” 1998.
- [16] **A. Biabani, M. Y. Rafii, G. Saleh, M. Shabanimofrad, and M. A. Latif**, “Combining ability analysis and evaluation of heterosis in *Jatropha curcas* L. F1-Hybrids,” *Aust. J. Crop Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1030–1036, 2012.
- [17] **C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth**, “New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations,” *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 12, pp. 3661–3688, 2001.
- [18] **W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski**, “Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 93–146, 2007.
- [19] **A. Goto and T. Fukuda**, “Kinetics of living radical polymerization,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 329–385, 2004.
- [20] **K. Ohno, Y. Tsujii, and T. Fukuda**, “Mechanism and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization. Thermal decomposition of 2,2,6,6-tetramethyl-1-polystyroxypiperidines,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 8, pp. 2503–2506, 1997.
- [21] **M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer**, “Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 11, pp. 2987–2988, 1993.
- [22] **D. Greszta and K. Matyjaszewski**, “Mechanism of controlled/“living” radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulations,” *Macromolecules*, vol. 29, no. 24, pp. 7661–7670, 1996.
- [23] **A. Kermagoret and D. Gigmes**, “Combined nitroxide mediated radical polymerization techniques for block copolymer synthesis,” *Tetrahedron*, vol. 72, no. 48, pp. 7672–7685, 2016.
- [24] **Y. K. Chong, F. Ercole, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, and A. G. Anderson**, “Imidazolidinone Nitroxide-Mediated Polymerization,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 21, pp. 6895–6903, 2002.
- [25] **H. Kawabe and M. Yanagita**, “Group Interactions in Polyelectrolytes. I. Amination Kinetics of Chloromethylated Polystyrene,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 41, no. 7, pp. 1518–1524, 2006.
- [26] **H. Kawabe**, “Amination of Chloromethylated Polystyrene with Amino Alcohols.” pp. 2886–2892, 1981.
- [27] **M. Kawabe, Hiroshi. Yanagita**, “Group Interactions in Polyelectrolytes. V. The Kinetics of the Amination of Chloromethylated Polystyrene with 2-Aminobutanol.” pp. 896–901, 1971.
- [28] **L. V. Cocks**, *Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysis*. Newyork, 1966.
- [29] **T. Standardlari and E. İ. Tüsü**, “Türk standardi,” vol. 040, no. 112, 2000.

- [30] **T. Method**, “ASTM Standard D3359, ‘Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test’, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1997, DOI: 10.1520/D3359-97, www.astm.org,” 1997.
- [31] **ASTM**, “ASTM D1640 Standard Test Methods for Drying , Curing , or Film Formation of Organic Coatings at,” *Film*, pp. 6–8, 2003.
- [32] **T. Standardlari and E. İ. Tüsü**, “Türk standardi,” vol. 040, no. 112, 2000.
- [33] **P. Yazgan-Birgi, N. Alemdar, and A. T. Erciyes**, “Styrenated urethane oil synthesis via CuAAC ‘click’ chemistry approach,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 84, pp. 107–114, 2015.
- [34] **H. Kawabe**, “Animation Kinetics of Chloromethylated Polystyrene Accompanied By Acceleration and Deceleration.,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 54, no. 7. pp. 1914–1919, 1981.





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Tuğba HAYRİ  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 1993, İstanbul  
**E-posta** : hayri16@itu.edu.tr

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2016, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans:** 2019, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

### MESLEKİ DENEYİMLERİ:

- 2018- devam İstanbul Teknik Üniversitesi / Araştırma Görevlisi
- 2017-2018 ORGANİK KİMYA San. ve Tic. A.Ş. /Arge Proje Asistanı / Scale-Up ve Proses Optimizasyon Departmanı
- 2015 ORGANİK KİMYA San. ve Tic. A.Ş. ( üretim stajı )
- 2014 ORGANİK KİMYA San. ve Tic. A.Ş. ( laboratuvar stajı)

