

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

uygundur

2. AKTİR

2/2

28-07-10

**AYÇİÇEK VE KETEN YAĞI TEMELLİ YENİ MAKROMONOMERLERİN  
SENTEZLENMESİ VE UYGULAMA ALANLARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kim. Müh. Tayfun AKBAŞ  
Enstitü No: 506960005011**

10104/

10104/

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 17 Ocak 2000  
Tezin Savunulduğu Tarih: 31 Ocak 2000**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Tunçer ERCİYES**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yusuf YAĞCI**

**Doç. Dr. F. Seniha GÜNER**

**OCAK 2000**

## **ÖNSÖZ**

Yüksek Lisans Tez çalışmam sırasında bilgi ve deneyiminden yararlandığım hocam Prof.Dr. A.Tunçer ERCİYES'e, deneylerim sırasında bana yardımcı olan ve bilgi birikimlerinden faydalanma imkanı bulduğum Doç.Dr. F.Seniha GÜNER'e ve Doç.Dr. Ülker BEKER'e, sonsuz destekleri için babam Necmi AKBAŞ, annem Melek AKBAŞ, kardeşim Tamer AKBAŞ ve Şehir Yüksek Plancısı Nefise Seçil MUTLU'ya teşekkürü borç bilirim.

Ocak 2000

Tayfun AKBAŞ



## İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. YAĞLARIN YAPISI HAKKINDA GENEL BİLGİLER</b>	<b>3</b>
2.1. Yağların Yapısı	3
2.2. Yağların Oksidatif Polimerizasyonu	7
2.3. Yağların Kopolimerizasyon Reaksiyonu	12
<b>3. STİREN MONOMERİNİN ÖZELLİKLERİ VE KİMYASAL REAKSİYONLARI</b>	<b>16</b>
3.1. Stiren Monomeri	16
3.2. Stirenin Serbest Radikal Polimerizasyonu	16
3.3. Stirenin Yağlarla Polimerizasyonu	19
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>21</b>
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
4.2. Deneysel Çalışma Kademeleri	21
4.2.1. Gliseroliz Ürünlerinin Hazırlanması	22
4.2.2. Makromonomerlerin Elde Edilmesi	23
4.2.3. Makromonomerlerin Stirenle Kopolimerizasyonu	25
4.2.4. Viskozite ve Film Özelliklerinin Tayini	27
<b>5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER</b>	<b>29</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>34</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>36</b>

## TABLO LİSTESİ

## Sayfa No

Tablo 2.1.: Yağ Asitleri.....	5
Tablo 2.2.: Ayçiçek ve Keten Yağı'nın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
Tablo 5.1.: Gliseroliz Ürünleri ve Makromonomerlerin Hidroksil ve Sabunlaşma Değerleri.....	29
Tablo 5.2.: Makromonomerlerin ve Kopolimerlerin Viskozite Değerleri.....	30
Tablo 5.3.: Makromonomerlerin ve Kopolimerlerin GPC Analizi Sonuçları...	31
Tablo 5.4.: Kopolimer Ürünleri Film Özellikleri.....	32



## ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa No

Şekil 4.1.: Gliseroliz Reaksiyonu Deney Düzeneği.....	22
Şekil 4.2.: Transesterifikasyon Reaksiyonu Deney Düzeneği.....	24
Şekil 4.3.:Kopolimerizasyon Reaksiyonu Deney Düzeneği.....	25



## AYÇİÇEK VE KETEN YAĞI TEMELLİ YENİ MAKROMONOMERLERİN SENTEZLENMESİ VE UYGULAMA ALANLARI

### ÖZET

Yağlar, bitki ve hayvanların genellikle iç yapılarında oluşan, suda çözünmeyen ve ana komponenti trigliseridler olan doğal maddelerdir. Trigliseridler ise yağ asitlerinin gliserinle yaptığı esterlerdir. Trigliserid yağların sanayide değerlendirilmesinde kuruma özellikleri önemlidir. Bunun için yağların doymamışlık dereceleri ve dolayısıyla iyod değerleri temel alınır.

İyot indisi 130'tan büyük olan yağlar sınıfına giren Keten Yağı kuruyan bir yağ olarak tanımlanırken, iyot indisi 90-130 arasında olan yağlar sınıfına giren Ayçiçek Yağı ise yarı kuruyan bir yağ olarak tanımlanmıştır. Bu yüzden, Keten Yağı, organik yüzey kaplayıcı malzemelerde hammadde olarak daha çok uygulama alanına sahip iken, Ayçiçek Yağı daha ziyade yenilebilir bir yağ olarak kullanılmaktadır.

Yağlar direkt olarak yüzey kaplayıcı olarak kullanılmadıkları halde çeşitli modifikasyonlardan sonra, kuruma süresi,alkaliye, aside, suya dayanıklılık ve yapışma gibi bazı özellikleri geliştiği için yüzey kaplama uygulamalarında kullanılırlar. Modifiye edilmelerinde en çok kullanılan yöntemler yağların homopolimerizasyon, polimerizasyon ve kopolimerizasyon reaksiyonudur..

Yağların kopolimerizasyonunda kullanılan organik maddeler,  $\alpha$ - ve  $\beta$ -doymamış karboksil bileşikleri, 1, 3 -dienler ve reaktif vinil monomerleridir.  $\alpha$  ve  $\beta$  doymamış karboksil bileşikleri, sorbik asit, akrilik asit, metakrilik asit vb. ile bunların ester ve anhidrit türevleridir. 1,3 -dienler grubunda kullanılan en önemli bileşik siklopentadiendir. Son grupta ise stiren ve vinil toluen en çok kullanılan monomerler olarak bilinmektedir.

Bu çalışmada, ayçiçek ve keten yağı, metil metakrilat monomeri ile tepkimeye sokulmuş, elde edilen makromonomer ürünlerin stiren monomeri ile kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kopolimer ürünlerin organik yüzey kaplayıcı olarak kullanılmaları yönünden film özellikleri incelenmiş, bu ürünlerin yüzey kaplama malzemelerinde bağlayıcı olarak kullanılabilir oldukları sonucuna varılmıştır.

## **SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF SUNFLOWERSEED AND LINSEED OIL BASED NEW MACROMONOMERS**

### **SUMMARY**

Oils are the natural substances, insoluble in water, generally found in the inner structures of the plants and the animals and whose main component is triglycerids. Triglycerids are the esters of fatty acids and glycerol. Drying properties are important in the applications of trygliceride oils in industry. For this reason unsaturation degrees and iodine values are taken essentially.

While, linseed oil, in the category of the oils whose iodine values are greater than 130, is defined as a drying oil, sunflowerseed oil in the category of the oils having iodine values between 90-130, is defined as a semi-drying oil. For that reason while linseed oil has much more applications as a raw material in organic surface coatings. sunflowerseed oil is widely used as an edible oil.

Although oils can not be directly used as surface coatings, after anumber of modifications they can be used for surface coating applications because of having much more properties such drying time, resistance to alkali, acid, water and adhesion.

Organic substances used in the copolymerization of the oils are  $\alpha$  and  $\beta$  unsaturated carboxyl compounds, 1, 3 - diens and reactive vinyl monomers.  $\alpha$  and  $\beta$  unsaturated carboxyl compounds are sorbic acid, acrylic acid, methacrylic acid etc., their esters and anhydride derivatives. The most important compound is cyclopentadien in the 1, 3 - diens category. In the last category styrene and vinyl toluene are known as the most used compounds.

In this study sunflowerseed and linseed oil have been reacted first with methyl methacrylate and then the obtained macromonomer products have copolymerized with styrene. Film properties of the obtained copolymer products as organic surface coatings have been examined as binders in the organic surface coating materials.

## 1. GİRİŞ

Boya endüstrisinde kullanılan yağlar, bitkisel kaynaklı olmakla beraber çok az da olsa hayvansal kaynaklıdır. Yağlar, gliserin ve yağ asitlerinin esterleri olup, yüksek sıcaklıkta bozulan, uçucu olmayan maddelerdir.

Gliserinle tepkimeye giren yağ asidinin yapısına bağlı olarak, örneğin doymuş olup olmadıklarına göre yağların özellikleri çeşitlilik gösterir. Bu özelliklerin en önemlilerinden biri de, yağın bir yüzeye sürülüp havayla temas etmesi sağlandığında, yavaş yavaş sert ve yapışkan bir film oluşturmasıdır. Bu film oluşumu tersinmez bir prosestir. Ayrıca film white spiritte çözünmemektedir. Bu proses 'kuruma' diye bilinir ve yağlar kuruma özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

- Kuruyan yağlar ; keten yağı, vb.
- Yarı-kuruyan yağlar ; ayçiçek yağı, soya yağı, tütün yağı, vb.
- Kurumayan yağlar ; hintyağı, vb. [1].

Kuruyan yağlar, tarih boyunca, boyaların, verniklerin ve mürekkeplerin yapımında kullanılmışlardır. Kuruyan yağlar, bir yüzeye tatbik edildiklerinde, polimerizasyon reaksiyonu ve çapraz bağlanma ile, sert, yapışkan, aşınmaya karşı dirençli bir film oluşturdukları için dekoratif ve koruyucu kaplayıcılarda hammadde olarak kullanılırlar. Polimerizasyon ve çapraz bağlanma, doymamış merkezlerde veya çift bağlarda meydana geldiğinden film oluşma özellikleri yağların doymamışlık dereceleri ile yakından ilgilidir. Boyalar, vernikler ve benzeri ürünlerde kullanılan yağların iyot indisleri yüksektir. Her üründe yağın reaktifliğinin optimum bir değeri vardır. Bu da, boya filminin esnekliği ve dayanıklılığı gibi etkenlere karşı yağın kuruma hızının dengelenmesidir. Genel olarak, yağlı boya ve verniklerde doymamışlık belli bir değerin üzerinde olduğu takdirde daha iyi kuruma elde edilmektedir [2].



Yağlar modifiye edilerek özellikleri daha iyi hale getirilebilmektedir. Bu modifikasyonlardan biri de yağların stiren ile kopolimerizasyonudur.

Organik yüzey kaplama endüstrisinde en çok kullanılan monomerlerden biri de stirendir. Kuruyan yağlarla, stiren, kopolimer vermek amacıyla tepkimeye sokulduğunda kuruma süreleri kısa, su ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı ve sert filmler oluşturan ürünler elde edilir.

Yağların stirenlenmesinde en çok kullanılan iki yöntem vardır. Bunlardan biri İngiliz veya diğer adıyla Çözücü yöntemi, diğeri ise Amerikan veya diğer adıyla Dow yöntemidir. İngiliz yönteminde, havalandırma işlemi ile yapılarında peroksit grupları oluşturulan yağlar veya konjuge çift bağ içeren yağlar bir çözücü kullanılarak stirenlenebilir. Amerikan yönteminde ise çözücü kullanılmaz, kuruyan yağların stirenlenmesinde peroksit başlatıcılar kullanılır.

Her iki yöntemde de yağın stirenlenme mekanizması, yağ molekülünde oluşturulan serbest radikallere stiren monomerinin katılması şeklindedir. Yağın içerdiği çifte bağların sayısı ve konumuna göre serbest radikal oluşum kolaylığı değişmektedir [3].

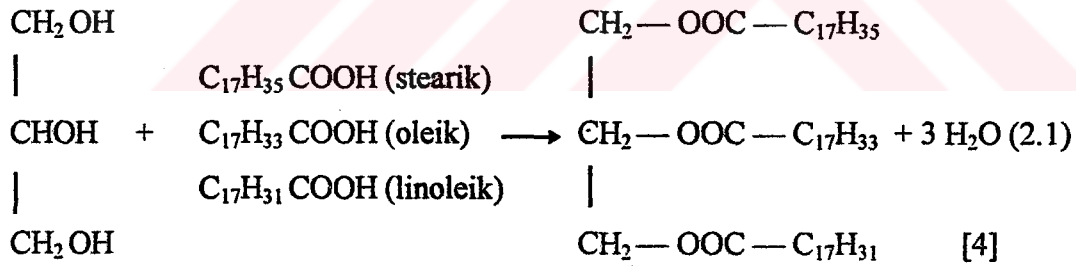
Yapılan bu çalışmada yağların stirenlenmesi iki kademe gerçekleştirilmiştir. Birinci kademe makromonomer sentezi, ikinci kademe ise makromonomerlerin stiren ile kopolimerizasyonudur. Çalışma sonucunda üretilen kopolimerlerin film özellikleri incelenerek, bu ürünlerin yüzey kaplama malzemelerinde bağlayıcı olarak kullanılabilir oldukları sonucuna varılmıştır.

## 2. YAĞLARIN YAPISI HAKKINDA GENEL BİLGİLER

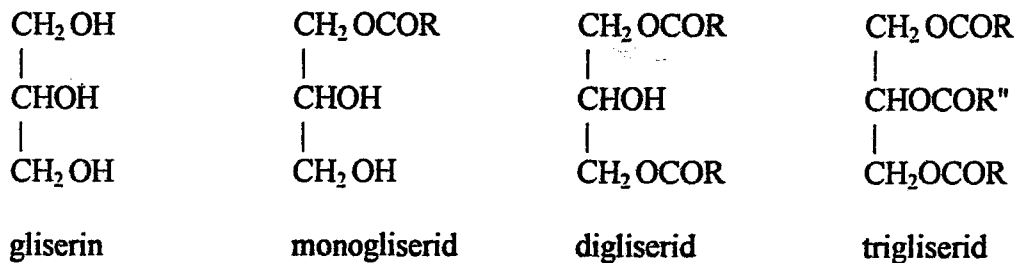
### 2.1 Yağların Yapısı

Gliserinin, yağ asitleriyle verdiği tepkime sonucu oluşan esterlere gliserid adı verilir. Yağ asitlerinin sayısı ne kadar çoksa, olası isomer gliseridlerin sayısı o kadar büyük olur. Yağların hemen hepsi, değişen oranlarda birçok asidin gliseridini içerirler.

Gliserin, yağların hidrolizinden elde edilebileceği gibi sentetik olarak da propandan elde edilen trihidrik (3 hidroksil gruplu) bir alkoldür. Renksiz, viskoz ve çok nem çeken bir sıvı olan gliserinin bazı sabitleri şöyledir; kaynama noktası 290° C (554° F); özgül ağırlığı ( 15° C) 1,265; kırılma indeksi 1,473.



Gliserin molekülüne, bir, iki veya üç asit radikalinin bağlanması ile şematik formülleri aşağıda verilen, mono-, di- ve trigliseridler oluşur ( R herhangi bir yağ asidi zinciridir );



Bitkisel ve hayvansal yağlar hemen hemen tamamıyla trigliseridlerden oluşmasına rağmen çok az da olsa mono- ve digliseridler içerirler.

Yağ asitleri, bir karboksil grubuna ( $\text{— COOH}$ ) bağlı ve yüksek sayıda karbon atomu içeren uzun hidrokarbon zincirleridir. Genelde düz zincirli bileşikler olan yağ asitleri iki çeşittir; (i) doymuş; herbir karbon atomunun valans bağlarının tamamı doymuş, (ii) doymamış; bir, iki, üç adet etilen bağı veya çift bağlar içeren yağlar. Aşağıda doymuş ve doymamış asitlerin yapıları görülmektedir.

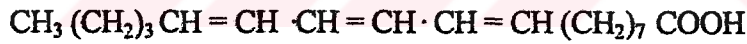
Doymuş asit (çift bağ yok),



Doymamış asit,



Birden fazla çift bağ içeren doymamış asitlerde, çift bağlar yukarıda verilen örnekteki gibi izole veya mümkün olduğunca birbirine yakın şekilde gruplanmış ve sadece C — C bağı ile ayrılmış olabilirler. Bu şekildeki dizilişe “konjuge” adı verilir ve aşağıdaki şekilde gösterilir;



konjuge doymamış asit (elaostearik)

Doğal gliseridler, hem doymuş hem de doymamış yağ asitlerini içerirler. En yaygın olan yağ asitleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Ayrıca, konjuge doymamış asit gliseridlerinin reaktivitesi ve kuruma özellikleri, izole çift bağ içeren bileşiklerinkinden çok daha iyidir. Keten yağı tipi kuruyan yağlar iki veya üç izole çift bağ içeren yağ asitlerinin gliseridlerinden oluşurken, yarı kuruyan yağlar sadece bir ya da iki çift bağı asitleri içerirler. Soya fasulyesi ve tütün tohumu yağları da yarı kuruyan yağlar sınıfına girerler. Hintyağı gibi kurumayan yağlar ise, kuruma özelliği olmayan doymuş yağ asitlerinin gliseridlerinden oluşmalarının yanı sıra, tek çift bağı asitlerin küçük miktarlarını da içerebilirler.

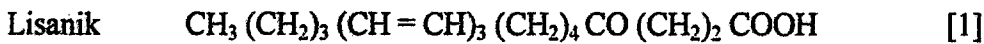
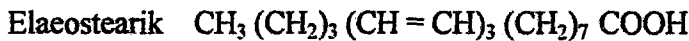
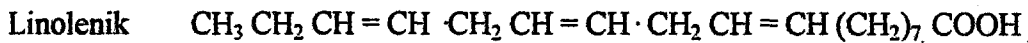
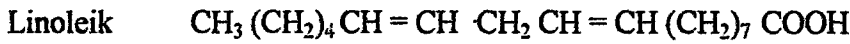
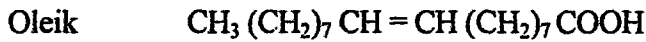
Doğal bitkisel yağlar nadiren saf gliseridler içerirler, fakat herbir gliserin molekülü, ister doymuş ister doymamış olsun iki ya da üç asitle bağlanmıştır. Olası kombinasyonlar oldukça geniştir. Esterlerin kararlı olmamalarından dolayı, depolanmaları veya işlenmeleri esnasında kuruma özelliklerini etkileyen bazı değişikliklerin olması mümkündür.

Ayrıca, işlenmeleri esnasında meydana gelen, gliseridlerin kısmi bozunması serbest yağ asitlerinin açığa çıkmasına sebep olur. Bu asitlerin miktarı yağın davranışını etkiler.

Tablo 2.1.: Yağ Asitleri

Asit	Formülü	Çift Bağ Sayısı	Buldukları Yağlar	
Miristik	$C_{14}H_{28}O_2$	Yok	Kurumayan yağlar. Kuruyan ve yarı-kuruyan yağlarda az miktarlarda bulunurlar	
Palmitik	$C_{16}H_{32}O_2$	Yok		
Stearik	$C_{18}H_{36}O_2$	Yok		
Araşidik	$C_{20}H_{40}O_2$	Yok		
Oleik	$C_{18}H_{34}O_2$	1	Bitkisel yağların çoğunda	
Erucik	$C_{18}H_{34}O_2$	1		Kolza yağı
Risinoleik	$C_{18}H_{34}O_3$	1		Hint yağı
Linoleik	$C_{18}H_{32}O_2$	2	Gelincik bitkisi tohumu, soya fasulyesi, ayçiçek, tütün tohumu yağı	
Linolenik	$C_{18}H_{30}O_2$	3		Keten, perilla yağı
Eleaostearik	$C_{18}H_{30}O_2$	3	Tung yağı	
Lisanik	$C_{18}H_{28}O_3$	3	Oiticica yağı	
Klupanodonik	$C_{22}H_{34}O_2$	4	Balık yağlarında az miktarda	

Endüstride en çok kullanılan doymamış yağ asitlerinin yapıları şu şekildedir,



Yağlarda trigliseridlerden başka, çok daha az miktarlarda başka maddeler de bulunur. Bunlar esas olarak şunlardır; fosfatidler, antioksidanlar, pigmentler, vitaminler, steroller, yağ alkolleri, hidrokarbonlar ve serbest yağ asitleri [4].

Bitkisel yağlar, uzun düz zincirli organik asitlerin trigliseridleri halinde bulunurlar. Bu sebeple yağların özelliklerini bu asitler tayin ederler.

Aşağıda boya ve vernik üretiminde en çok kullanılan ayçiçek ve keten yağının yapısı ve özellikleri hakkında bilgi verilmektedir.

Ayçiçek yağı oleik-linoleik asit kökenli olan bir yağdır. Latince ismi *Heliantus annus* olan bitkiden elde edilen ayçiçek yağı Arjantin, Rusya, Baltık Ülkeleri ve Kanada başta olmak üzere dünyada geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayçiçek bitkisi tohumundan elde edilen ham ayçiçek yağı normal şartlarda sıvı halde bulunur [20].

Çift bağ sayısı, kuruyan yağlarda olduğu gibi yüksek olmayan ayçiçek yağı, yarı-kuruyan bir yağ olduğu için genellikle yenilebilir bir yağ olarak kullanılmaktadır.

Linolenik asit kökenli bir yağ olan keten yağı, oleik-linoleik asit yağlarına genelde benzese de, sahip olduğu yüksek doymamış bağ sayısına bağlı olarak bu grup yağlardan farklı özellikler göstermektedir. Kötü kokulu bir yağ olan keten yağı yenilebilir bir yağ olarak kullanılmaz. Ancak, kuruyan bir yağ olduğu için yüzey kaplayıcı malzemelerin üretiminde kullanılır.

Latince ismi *Linum usitatissimum* olan keten yağı başta Arjantin, A.B.D., Kanada, Rusya ve Hindistan olmakla birlikte tüm dünyada geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Ayçiçek yağına ve keten yağına ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo.2.2.'de görülmektedir.

Tablo 2.2.: Ayçiçek ve Keten Yağı'nın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [21]

Yağın Cinsi	Ayçiçek	Keten
Özel Asitler, %	-	-
Linolenik Asit, %	-	37 - 42
Linoleik Asit, %	52 - 58.5	31.7 - 37
Oleik Asit, %	34 - 42	9 - 16
Doymuş Asitler, %	6 - 9	6 - 9
İyot İndisi	120 - 135	175 - 185
Özgül Ağırlığı	0.924 - 0.926	0.931 - 0.936
Sabunlaşma Değeri	189 - 194	190 - 195
Asit Değeri	4 - 7	1 - 3
Kırılma İndisi	1.474 - 1.479	1.480 - 1.484

## 2.2 Yağların Oksidatif Polimerizasyonu

Oksidatif polimerizasyon, çapraz bağlanma, yani diğer bir deyişle kurumadır. Kuruyan yağlarda yağ asitlerinin doymamış merkezlerinde yani çift bağlarda meydana gelir. Bu yüzden yağlar, doymamışlık derecelerine göre iyot indisleri temel alınarak, üç gruba ayrılırlar; iyot indisleri >140 olan yağlar kuruyan, 140-125 olan yağlar yarı-kuruyan, <125 olan yağlar da kurumayan yağlar olarak bilinmektedir. Yağ, konjuge çift bağlar içerdiği takdirde, tamamlanmamış halojen absorpsiyondan dolayı, elde edilen iyot indisleri düşüktür. Bu gibi bir sınıflandırma, kabaca bir fikir vermesi açısından kullanılabilir.

Wicks ve Jones, izole çift bağ içeren yağlarda iki çift bağ arasındaki metilen grubunun, bir C=C grubuna bağlı olandan daha iyi kuruma özelliği gösterdiğini öne sürmüşlerdir [5].  $f_n$  ile ifade edilen bu grupların ortalama sayısı yağların kuruma özelliklerini ifade etmesi açısından bir fikir vermektedir. 2.2'den daha büyük  $f_n$ 'ne sahip olan yağlar, kuruyan, 2.2'den daha küçük  $f_n$ 'ne sahip olan yağlar ise yarı-kuruyan yağlar olarak ifade edilmekle birlikte, yazarlara göre bu iki grup arasında kesin bir ayırım mevcut değildir. Böyle bir sınıflandırma sistemi, konjuge yağlar

için bir öneri içermediğinden, iyot indisi sınıflandırmasına nazaran pek geçerli olan bir yöntem değildir.

Kurumanın kimyasal mekanizması, aşağıda özetlendiği gibi, oksidatif radikal zincir reaksiyonu prosesi temeline dayanmaktadır,

1. Reaksiyonun başlangıcında, bir indüksiyon süresince, yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinde gözle görülür bir değişme meydana gelmez. Bu süreçte, ayrıca doğal antioksidan bileşikler tüketilirler,

2. Reaksiyon daha anlaşılır hale gelir, oksijen intikali istenilen şekildedir, oksijen ve olefinler arasında etkileşim meydana gelir ve bunu hidroperoksitlerin oluşumu izler,

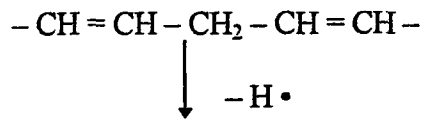
3. cis, trans doymamışlık izomerizasyonu ile birlikte çift bağların konjugasyonu meydana gelir,

4. Hidroperoksitler, yüksek bir serbest radikal konsantrasyonu oluşturmak amacıyla bozunmaya başlarlar, reaksiyon otokatalitik hale gelir,

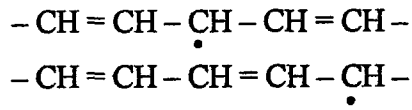
5. Polimerizasyon reaksiyonu başlar ve yüksek molekül ağırlıklı çapraz bağlanmış ürünler ile düşük molekül ağırlıklı karbonil ve hidroksi bileşikler şeklinde sona erer.

Başlangıçta indüksiyonun yavaş, ancak sonraları otokatalitik olduğu ve hızının sürekli arttığı bilinmektedir. Reaksiyonun hızı, yağda veya kaplayıcıda bulunan eser miktardaki ağır metaller, sıcaklık, ışık vb, reaksiyon şartlarına bağlıdır.

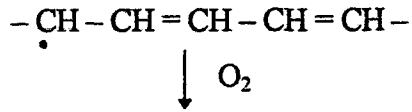
Konjuge olmayan bağların atmosferik oksidasyon mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



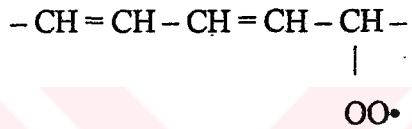
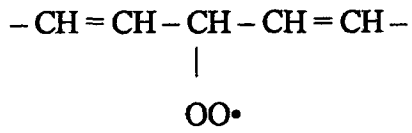
Bir H atomunun ayrılması (2.2)



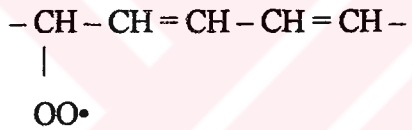
Rezonans hibrid serbest radikalleri



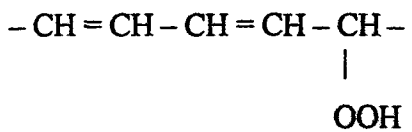
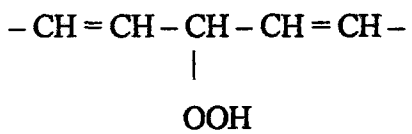
(2.3)



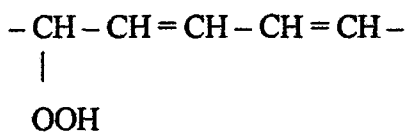
Üç olası peroksi radikalleri



Diğer bir lineolat molekülünden ayrılmış hidrojen atomunu katılması (2.4)

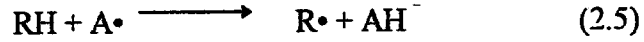


Üç olası hidroperoksit

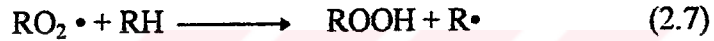
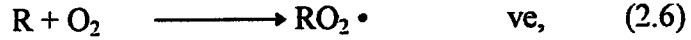




Başlangıç kademesinin,  $\alpha$ -metilen grubunun bir radikal oluşturması amacıyla, grubun dehidrojenasyonu şeklinde olduğuna inanılmaktadır. Böyle bir hidrojen ayrılması belli miktarda bir enerji gerektirdiğinden araştırmacılar, hidrojenin reaksiyon boyunca serbest bir radikal ile ayrıldığını öne sürmektedir. Yani A ile ifade edilen radikal,  $R\cdot$  radikali vermek üzere, yağ asidi molekülünden bir hidrojeni almaktadır;



Radikal, izole çift bağlar arasında iken, çift bağların konjuge durumunu almasıyla rezonans hibrid serbest radikalleri oluşur. Bunu aşağıdaki reaksiyon izler;



Hidroperoksit oluşumunun net reaksiyonu ise;



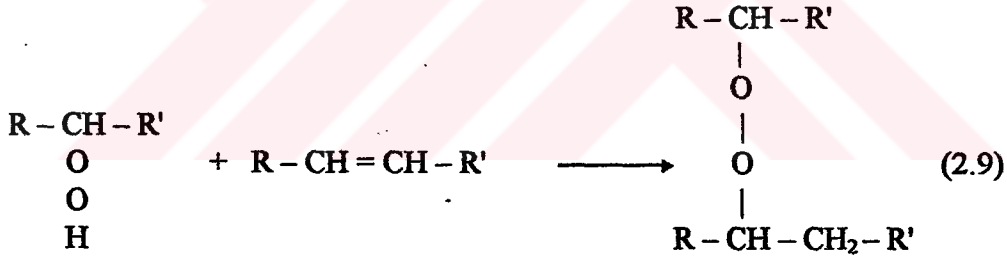
Oksidasyonla hidroperoksit oluşumu esnasında yağ asidinin doğal cis-cis doymamışlığı, cis-trans ve trans-trans izomerlerine dönüşür. Privett ve arkadaşları linoleat hidroperoksitlerinin en az % 90'ının konjuge olduğu sonucuna varmışlardır [6]. Oksidasyon  $0^{\circ}C$ 'de gerçekleştiği takdirde hidroperoksitlerin çoğu cis-trans izomerleri olduğu halde, oda sıcaklığında oksidasyonun trans-trans doymamışlığını daha çok ürettiği görülmüştür. Etil veya metil linoleat hidroperoksitlerinin düşük erime sıcaklıklarına bağlı olarak kristalizasyon ile saflaştırılmaları zordur. Bailey ve Barlow, yüksek sıcaklıkta eriyen p-fenilfenasil linoleatını hazırlamışlar, esterini benzende okside etmişler ve kristalizasyonla saf hidroperoksitleri ayırmışlardır [7]. İnfrared spektrosunda trans-trans konjuge izomerine bağlı olarak p-fenilfenasil linoleat hidroperoksitlerinin saflığının % 99 olduğu görülmüştür.

Yukarıda açıklanan, linoleatın otooksidasyonu serbest radikaller içeren bir zincir reaksiyonunun karakteristik davranışlarını göstermektedir. Serbest radikaller oluşturmak amacıyla bozunan maddeler, yüksek oranlarda hidroperoksitler üretmek

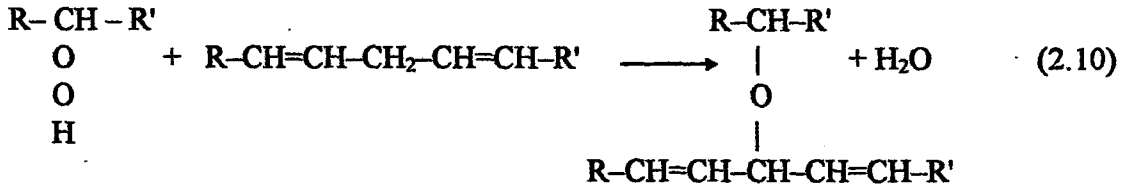
için çok düşük derişimlerde olsa dahi reaksiyonu katalizleyebilirler. Başlangıçta ışık kullanıldığında çok daha iyi ürünler alındığı halde, reaksiyonun ootoksidasyonu iyi olmamaktadır.

Zincir reaksiyonunun büyüme kademesi hakkında genel bir uzlaşma sağlanmasına rağmen, reaksiyonun başlamasını sağlayan ilk reaksiyon (2.5) hakkında daha zayıf bir görüş birliği mevcuttur. Aşlında, hidroperoksitlerin, ootoksidasyonun başlangıç ürünleri olduğu öne sürülmektedir.

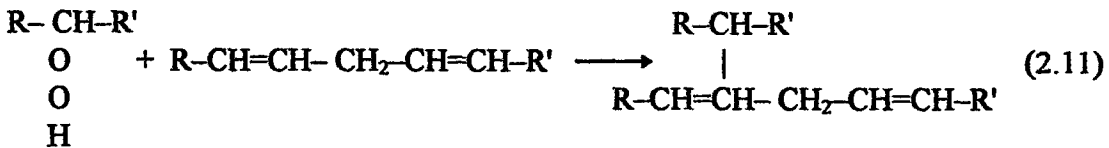
Bu şekilde oluşan hidroperoksit grupları, farklı moleküller arasında peroksit bağları, eter bağları veya karbon-karbon bağları oluşturacak şekilde bozularak çapraz bağlanmayı gerçekleştirirler. Çapraz bağlanma reaksiyonları, film oluşturucu madde içine çok az miktarda ilave edilen Pb naftenat, Co naftenat, Ca naftenat gibi maddeler tarafından hızlandırılır. Yüzeğe sürülen sıvı madde filmi, hava oksijeninin etkisi altında oluşan bu olay sonucunda sıvı halden katı hale kimyasal olarak dönüşür. Çapraz bağlanma oluşumu aşağıda gösterilmiştir [8].



Peroksit bağı oluşumu



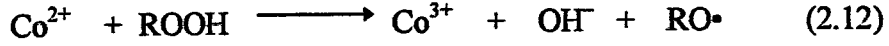
Eter bağı oluşumu



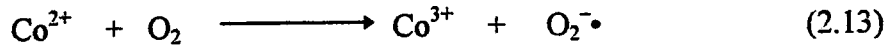
Karbon-karbon bağı oluşumu

Termodinamik olasılık açısından oksijenin doğrudan çift bağa yönelmesi zayıf bir ihtimaldir. Bu yüzden eser miktardaki metallerin, elektron transferi ile otooksidasyonu katalizlemesi sağlanır. Metallerin kullanıldığı bazı alternatif yollar şöyledir;

1. Sistemdeki hidroperoksitlerin serbest radikaller oluşturması;

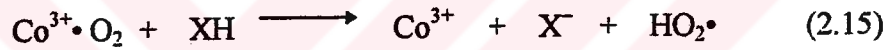
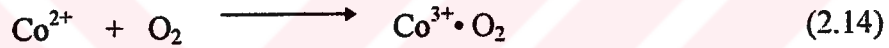


2. Bir metal iyonunun oksijenle doğrudan reaksiyona girmesi;

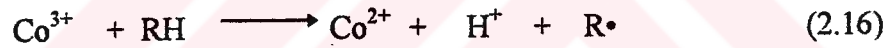


$\text{O}_2^{\cdot-}$  radikal iyonu bir protonla reaksiyona girebilir ve oksidasyon zincir reaksiyonunu başlatan  $\text{HO}_2\cdot$  radikalini verir.

3. Metal bileşiklerin oksijen ile olan karmaşık reaksiyonu ve  $\text{HO}_2\cdot$  radikalinin oluşumu;



4. Metal iyonu tarafından  $\alpha$ -metilen grubun elektron transferi ile oksidasyonu;



### 2.3 Yağların Kopolimerizasyon Reaksiyonu

Yağların organik maddeler ile reaksiyonları, özelliklerinin geliştirilmesinde başvurulan uygulamalardan biridir. Bu uygulama ile elde edilen ürünler kopolimer yağlardır. Kopolimer yağları üretmekte kullanılan organik maddeler 3 grupta incelenebilir;

1-  $\alpha,\beta$  doymamış karboksil bileşikleri,  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$

2- 1,3 -dienler,  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$

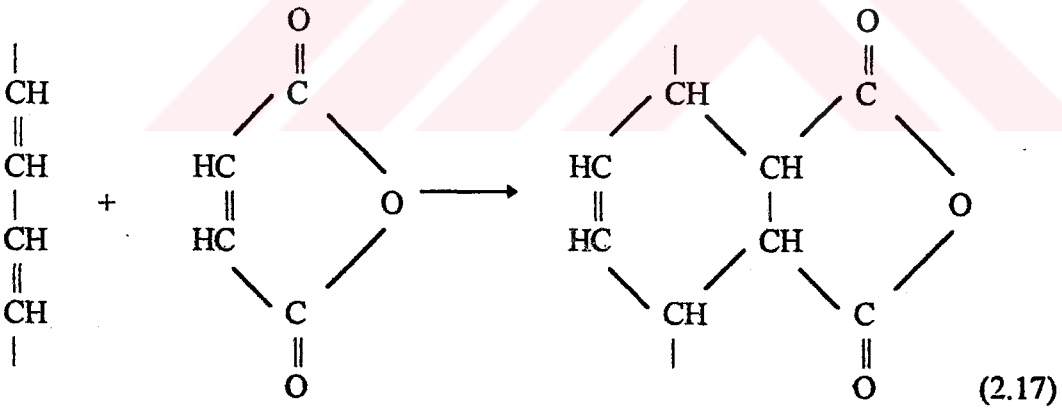
3- Reaktif vinil monomerleri,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$

İlk grupta yer alan  $\alpha,\beta$  doymamış karboksil bileşikleri , sorbik asit, akrilik asit, metakrilik asit, maleik asit, fumarik asit ve monokloromaleik asit gibi mono ve dibazik asitler ile bunların ester ve anhidrit türevleridir. İkinci grup organik

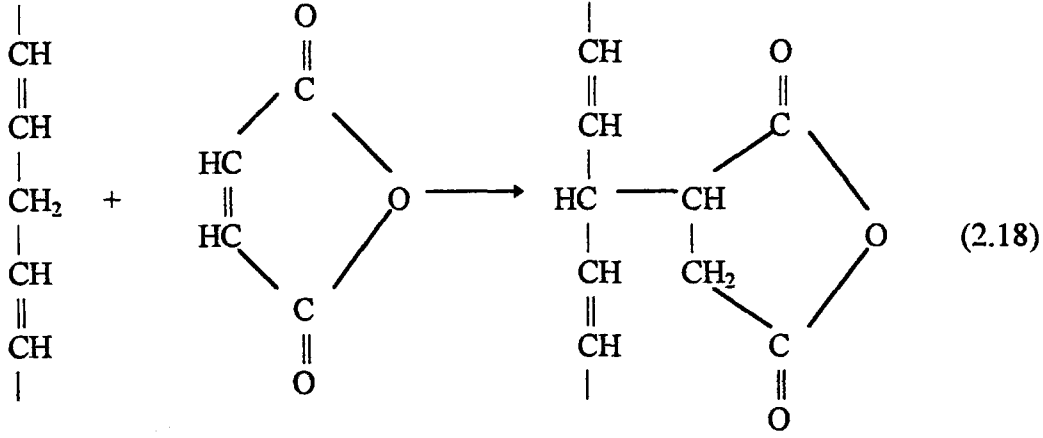
bileşiklerin en çok kullanılanı siklopentadienlerdir. Bazı terpenler konjuge çift bağ içermelerine rağmen bu grupta yer alabilirler. Reaktif vinil monomerlerin en önemli olanları ise stiren ve viniltoluendir.

Maleik anhidritin yağlar ile kopolimerizasyonu,  $\alpha,\beta$  doymamış karboksil bileşiklerinin reaksiyonuna örnek olarak gösterilebilir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünlere “maleik kopolimer yağlar” veya “malenize yağlar” denir. Reaksiyon sıcaklığı dehidrate hintyağı gibi konjuge yağlar için 70-110°C ve konjuge olmayan yağlar için 160-250°C’dir. Reaksiyonlarda kuvvetli asitler ve peroksitler katalizör olarak kullanılır [9-10]. 110°C’de havalandırılmış yağlar yapılarında peroksit gruplarını içerdikleri için maleik anhidrit ile reaksiyona girebilirler [11].

Yağların maleik anhidritlenmesi reaksiyonu çeşitli çalışmalarda açıklanmaya çalışılmıştır [12-17]. Aşağıda verilen formülasyon, bu çalışmalarda konjuge yağlarla gerçekleşen reaksiyonu göstermektedir:

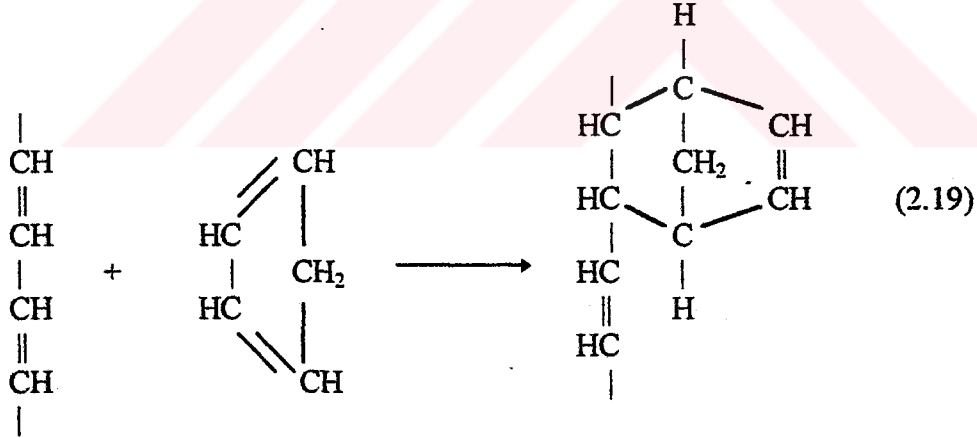


Bir diğer çalışmada ise, izole çift bağlar ile gerçekleşen reaksiyon şu şekilde ifade edilmiştir;



Maleik yağların kullanılabilmesi için pH'larının yüksek olması gerekir. Bu amaçla maleik yağları, alkoller, aminler veya metal oksitleri ile reaksiyona sokulurlar. Bunlardan vernik yağları, suda çözünen yağlar ve kurutucular elde edilir [18].

Aşağıda yağların kopolimerizasyonunda kullanılan ikinci grupta belirtilen maddelerden siklopentadien'in kuruyan yağlarla olan reaksiyonu şematik olarak gösterilmiştir.



Stiren, yağların özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılan vinil tipi monomerlerin içinde en yaygın olanıdır. Yağların stirenlenmeleri sonucu ürüne kazandırılan özellikler şunlardır [19]:

1. Çözücünün uzaklaşması ile meydana gelen hızlı bir ilk kuruma,
2. Pigmentler ve düşük asit değeri sayesinde, iyi bağlanma özelliği,
3. Orta derecede ıslatma özelliği göstermelerine karşılık, pigmentler için iyi bir süspansiyon ortamının oluşması,

4. Oluşan filmin kir tutmaması,
5. Suya karşı dayanıklılığı,
6. İyi elektriksel özellikleri.

Homojen ürünlerin elde edilebilmesi yağların stirenlenmesinde karşılaşılan en önemli sorundur. Bu yüzden yağın yapısının yanı sıra reaksiyon şartları da ürünün homojenliğini etkilemektedir. Katalizör olarak peroksit bileşikleri kullanılır.



### 3. STİREN MONOMERİNİN ÖZELLİKLERİ VE KİMYASAL REAKSİYONLARI

#### 3.1 Stiren Monomeri [22]

Aşağıda formülü gösterilen stiren, vinil tipi bir monomer olduğundan homopolimerizasyon ve kopolimerizasyon reaksiyonlarına kolaylıkla girebilir.



Stiren, molekül ağırlığı 104.15 g/mol, kaynama noktası 145.15°C, donma noktası -30.6°C ve 20°C'de yoğunluğu 0.905 g/ml olan bir maddedir.

Stiren ve  $\alpha$ -metil stiren vb. türevlerinin hemen hepsinde elektron verme ve elektron alma özelliğine sahip bir merkez mevcuttur. Bu yüzden, stiren ve türevleri serbest radikal polimerizasyon mekanizması ile polimerleşmenin yanı sıra anyonik ve katyonik polimerleşme mekanizmaları ile polimerize olabilirler. Ancak stirenin yağlarla olan polimerizasyonu serbest radikal polimerizasyonu mekanizması üzerinden yürüdüğü için bu çalışmada sadece bu mekanizma ele alınacaktır.

#### 3.2 Stirenin Serbest Radikal Polimerizasyonu [23]

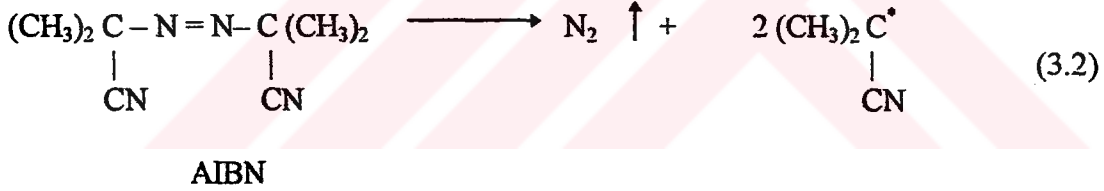
Etilen, vinil klorür ve stiren gibi vinil tipi monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu ekonomik açıdan önemli bir polimerizasyon yöntemidir.

Stirenin yağlarla polimerizasyonu veya kopolimerizasyonu Serbest Radikal Zincir Polimerizasyonu mekanizması üzerinden yürüdüğünden bu bölümde bu mekanizma genel anlamda ele alınmıştır.

Belli koşullar altında serbest radikal polimerizasyon tepkimelerini başlatan maddelere " başlatıcı " denir. Başlatıcılar, çeşitli gruplara ayrılırlar. Bu gruplardan en önemlileri;

1. Peroksitler, dibenzoil peroksit (DBPO), potasyum peroksodisülfat ( $K_2S_2O_8$ ), vb.
2. Hidroperoksitler; t-bütilhidroperoksit  $(CH_3)_3C-O-OH$ , vb.
3. Peresterler; t-bütil perbenzoat  $C_6H_5-CO-O-O-tBu$ , vb.
4. Alifatik azobileşikleri; azobisisobütironitril (AIBN), vb.

Peroksitler ve azo bileşikleri sıcaklık etkisiyle bozduklarında iki aynı radikal verdiği halde peresterler ve hidroperoksitler iki farklı radikal verirler.



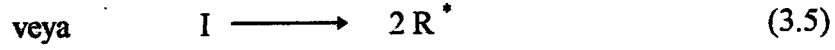
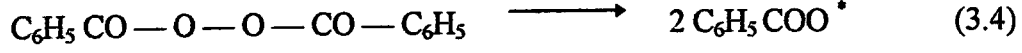
Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları inert bir çözücü ortamında gerçekleştirildiği gibi, yığın, süspansiyon veya emülsiyon ortamlarında da gerçekleştirilebilir. Çözücü ortamında polimerizasyon reaksiyonları, düşük viskozite ve kolay işlem sebebiyle laboratuvarlarda tercih edilen yöntemdir. Ancak pahalı oldukları ve ilave ekipman gerektirdiği için endüstride bu yöntem yerine genellikle, yığın, emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonu tercih edilir.

AIBN veya dibenzoilperoksit gibi simetrik serbest radikal başlatıcılarının kullanıldığı vinil tipi bir monomerin polimerizasyon mekanizması şu şekilde gösterilebilir;

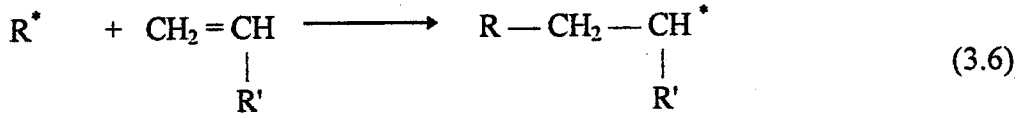


Başlama aşaması bir monomer molekülünün, başlatıcıdan türeyen ve aktif bir uca sahip olan moleküle katılmasıyla gerçekleşir. Bu aşama iki reaksiyon içerir.

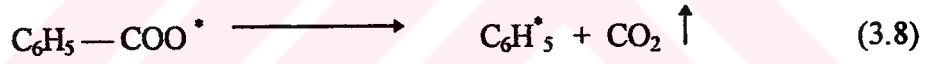
1. Aktif radikaller vermek amacıyla başlatıcıların bozunması;



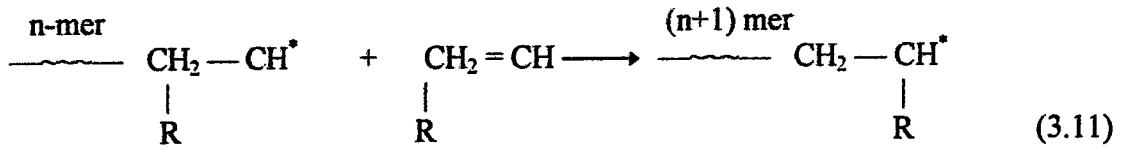
2. Başlama reaksiyonu;



Ancak tüm aktif radikaller monomerle tepkime vermezler. Yukarıda benzoil peroksit örneği ile verilen reaksiyonların yanı sıra şu reaksiyonlar da meydana gelir,

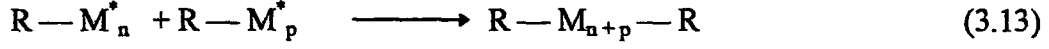


Büyüme reaksiyonu herbir zincir için yüzlerce hatta binlerce defa tekrarlanır.

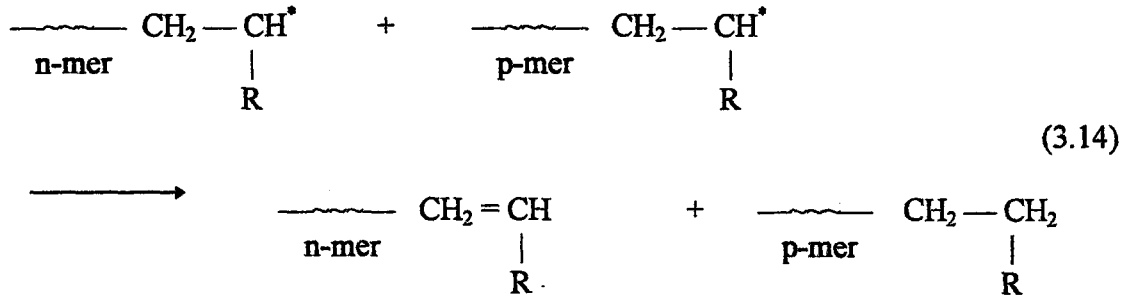


Zincir uzunluğuna bakılmaksızın genelde bu reaksiyonun hız sabitinin aynı kaldığı varsayılır.

Sonlanma aşamasında ise, büyüyen radikaller kendi aralarında iki şekilde reaksiyona girerler. Bunlardan ilki, iki zincirin serbest radikal uçlarının tek elektronların çiftleşmesi ile oluşan homopolar bağın meydana gelmesi;



veya bir zincirden diğerine hidrojen transferinin olması;



Her iki durumda da, reaksiyon, radikallerin ani tüketimini içerir.

### 3.3 Stirenin Yağlarla Polimerizasyonu

Stirenin yağlarla polimerizasyon reaksiyonu serbest radikal polimerizasyonu üzerinden olur ve yağın cinsine göre reaksiyon mekanizması değişir.

İzole çift bağ yapısına sahip yağların stiren ile reaksiyonunda peroksit başlatıcılar kullanılır veya yağlar havalandırılarak serbest radikaller oluşturulur. Başlatıcı kullanıldığı takdirde, başlatıcı üzerinden bir polistiren radikali oluşur. Daha sonra stiren aktif merkeze katılmaya başlar. Reaksiyonun sonlanması zincir transferi veya birleşme ile olur. Havalandırılan yağlarda ise, yağın havalandırılması ile oluşan hidroperoksit grubu koparak yağ asidi üzerinde serbest radikal merkez oluşur. Stiren bu radikal merkeze katılır. Sonlanma yine zincir transferi veya birleşme ile olur.

Konjuge çift bağ yapısına sahip yağların stirenlenmesi reaksiyonunda ise başlatıcı kullanılmak zorunlu değildir. Burada polimer radikali ve yağ asidi 1,4 katılmasına benzer bir reaksiyon sonucu kopolimer meydana gelir. Sonlanma ise izole yağlardan farklı olarak, diğer bir yağ asidinde bulunan metilen grubu ile veya iki trigliserid molekülünün çapraz bağlanmasıyla olur [24].



## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bitkisel Yağlar: Çalışmada ayçiçek yağı ve keten yağı kullanılmıştır. Bu yağlar piyasadan elde edilmiştir.

Metil Metakrilat (Henkel): % 0.5' lik NaOH ve ardından su ile yıkanarak sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. 30°C' de 10 mmHg vakum altında distile edilerek kullanıldı.

Gliserin (Merck): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Kalsiyum Hidroksit: NaOH ve CaCl<sub>2</sub> tepkimeye sokuldu. Ca(OH)<sub>2</sub> bolca suyla yıkandı, mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu.

Dietil Eter (Merck): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Sodyum Sülfat (Merck): 110°C' de kuru kuruya ısıtılarak kullanıldı.

Stiren ( Petkim): % 0.5' lik NaOH ve su ile yıkanarak sodyum sülfat üzerinden kurutuldu. 30°C' de 10 mmHg vakum altında distile edilerek kullanıldı.

Dibenzoil Peroksit (Ferah): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Ksilen (Fluka): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Aseton (Atabay): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

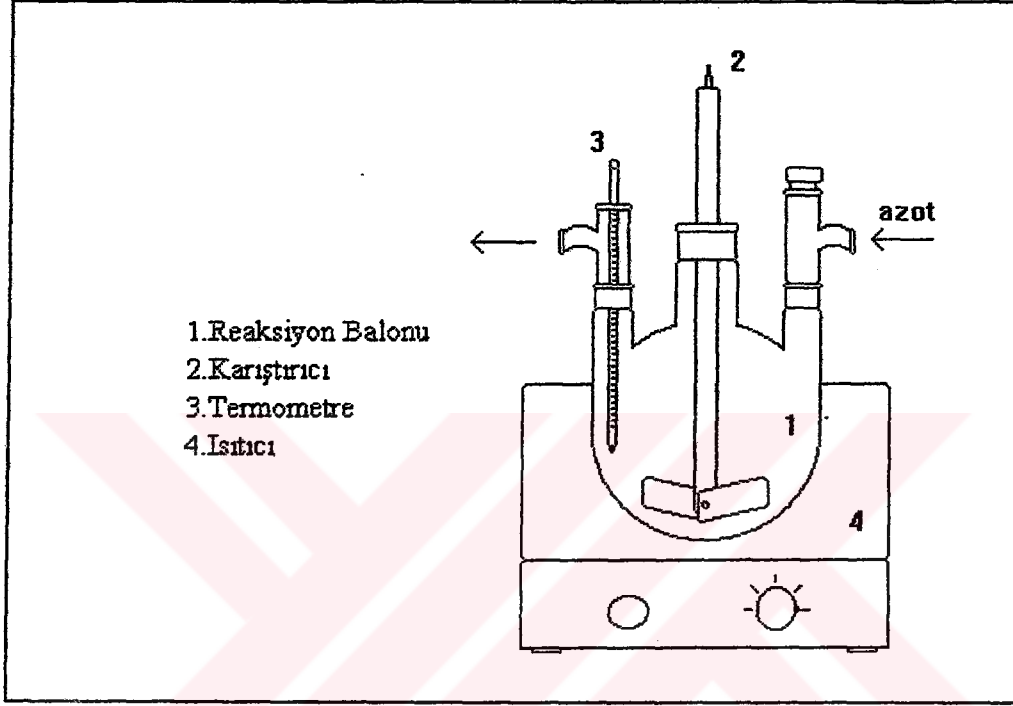
### 4.2 Deneysel Çalışma Kademeleri

Deneysel çalışma 4 kademede gerçekleştirilmiştir;

1. Ayçiçek ve keten yağlarının gliseroliz ürünlerinin hazırlanması,
2. Gliseroliz ürünlerinin metil metakrilat monomeri ile tepkimeye sokularak makromonomerlerin elde edilmesi,
3. Makromonomerlerin stirenle kopolimerizasyonu,
4. Elde edilen ürünlerin viskozite ve film özelliklerinin tayin edilmesi.

#### 4.2.1 Gliseroliz Ürünlerinin Hazırlanması

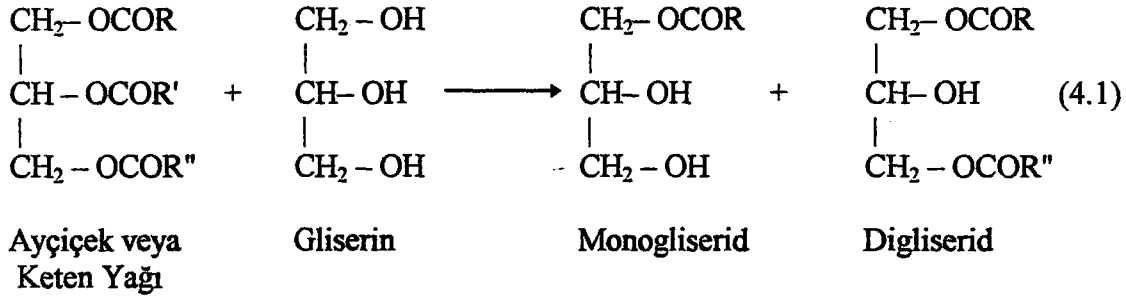
Reaksiyon üç boyunlu 250 ml hacimli balonda gerçekleştirildi. Balonun büyük boynuna karıştırıcı, küçük boynulardan birine termometre, diğerine azot girişini sağlayan adaptör yerleştirildi. Deney düzeneği Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Gliseroliz Reaksiyonu Deney Düzeneği

Ayçiçek yağı gliserinle tepkimeye sokuldu ve elde edilen ürünün hidroksil değerine bakıldı. Aynı işlemler keten yağı ile de gerçekleştirildi.

Bunun için 120 g yağ ve yağa göre % 8.5 oranında yani 10.2 g gliserin reaksiyon kabına konarak ısıtıldı. 218°C' de katalizör olarak yağa göre % 0.1 oranında Ca(OH)<sub>2</sub> ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 230°C' ye ulaştı ve bu sıcaklıkta, azot atmosferinde bir saat süreyle reaksiyona devam edildi. Katalizörü gidermek amacıyla, gliseroliz ürünü dietil eterde çözüldü. Ürün ilk önce hacimce % 5'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisiyle ve ardından saf su ile yıkandı. Böylece katalizör ortamdaki uzaklaştırılmış oldu. Ürün Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu, 1 gece bekletildi ve dietil eter rotary evaporatorde 1 saat tutularak uzaklaştırıldı. Reaksiyon şematik olarak aşağıdaki denklem ile gösterilebilir;



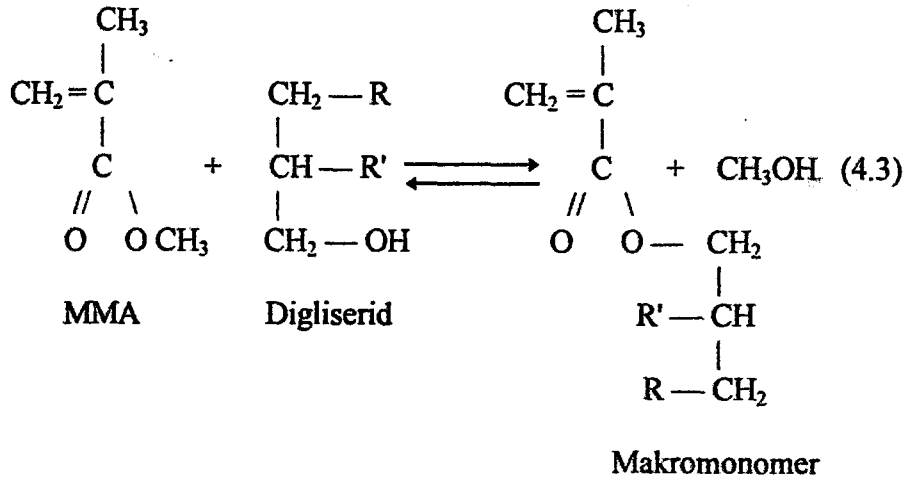
#### 4.2.2 Makromonomerlerin Elde Edilmesi

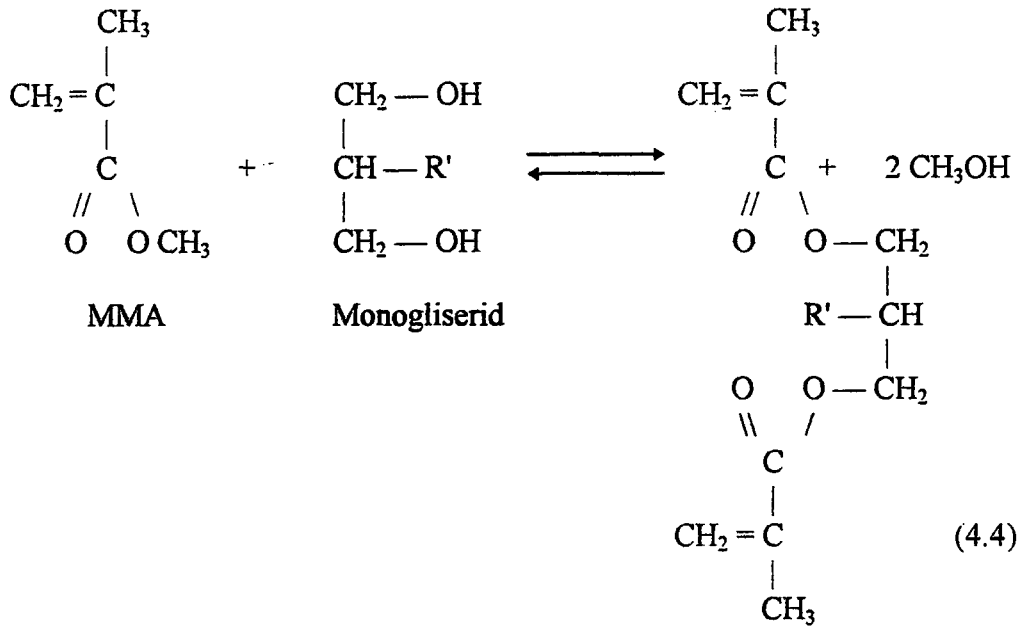
Bu kademedede, elde edilen gliseroliz ürünleri metil metakrilat monomeri ile tepkimeye sokuldu. Bu reaksiyon bir transesterifikasyon reaksiyonudur.

Bir asidin esterifikasyonunda, bir alkol nükleofil olarak davranır, bir esterin hidrolizinde ise alkol nükleofil ile yer değiştirir. Bu yüzden bir alkolün bir esterdeki alkolle yer değiştirme yeteneğine sahip olabileceğini tahmin etmek zor değildir. Bu tür, ester alkolizi reaksiyonuna transesterifikasyon reaksiyonu denir.



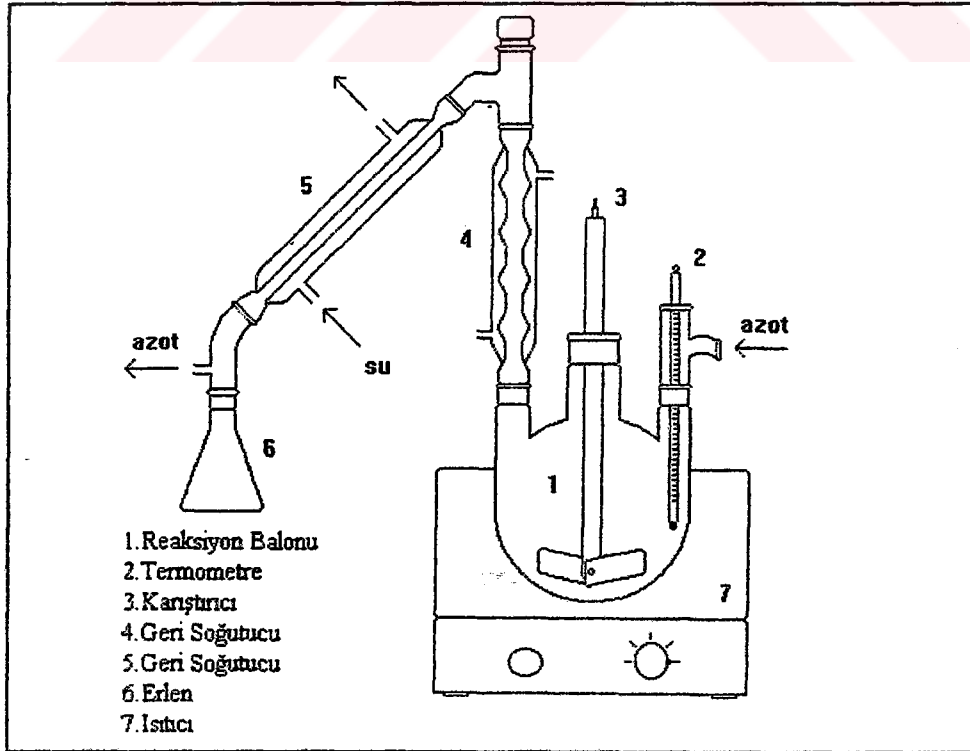
Transesterifikasyon reaksiyonu bir denge reaksiyonudur. Dengeyi sağa kaydırmak için, esterini yapmak istediğimiz alkolün aşırısını kullanmak veya ürünlerden birini reaksiyon karışımından uzaklaştırmak gereklidir [25]. Kısmi gliserid karışımı ve metil metakrilat (MMA) arasında gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonu (özel hal olarak alkoliz reaksiyonu) aşağıdaki şekilde gösterilebilir,





#### Makromonomer

Reaksiyon üç boyunlu balonda gerçekleştirilmiştir. balonun büyük boynuna mekanik karıştırıcı, küçük boyunlarından birine hava soğutmalı geri soğutucu, diğer küçük boynuna ise azot beslemesi yapılan ve termometrenin yerleştirildiği adaptör takılmıştır. Deney düzeneği Şekil 4.2.' de gösterilmiştir.



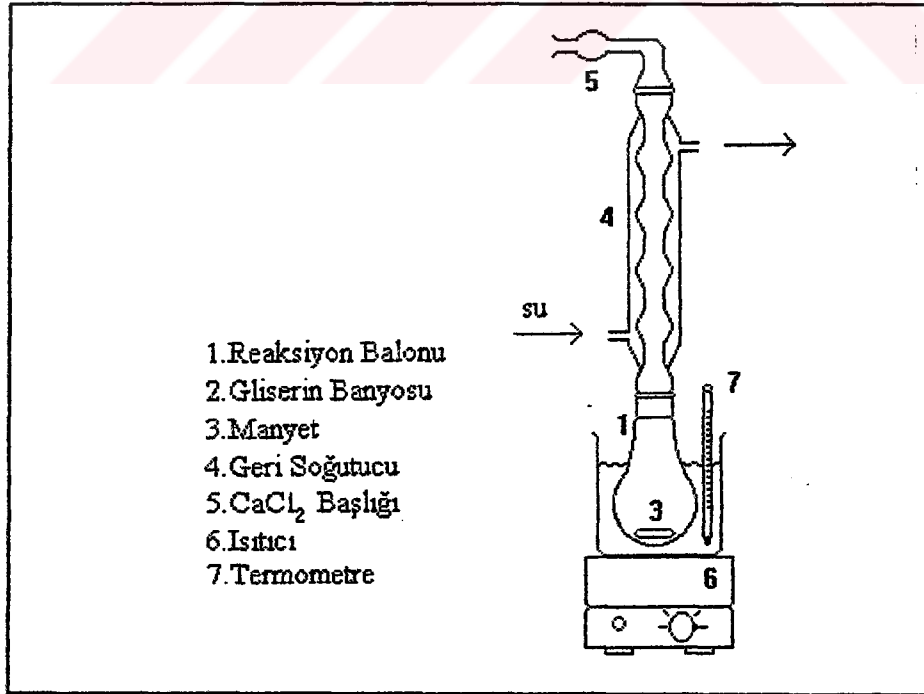
Şekil 4.2.: Transesterifikasyon Reaksiyonu Deney Düzeneği

Transesterifikasyon reaksiyonunda, gliseroliz ürünündeki hidroksil gruplarının metil metakrilattaki ester gruplarına oranı 1:2'dir. Katalizör olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (yağa göre % 0.2 oranında) kullanılmıştır.

Reaksiyona  $200^\circ\text{C}$ ' de 4 saat devam edildi. Ürünlerin hidroksil değerleri tayin edildi. Daha düşük hidroksil değerine sahip makromonomer elde etmek amacıyla ilk 4 saat sonunda elde edilen ürünler aynı reaksiyon şartlarında tekrar tepkimeye sokuldu. Ürünlerden katalizörü gidermek amacıyla gliseroliz reaksiyonu sonunda uygulanan işlemler makromonomer ürünlerine de uygulandı.

#### 4.2.3 Makromonomerlerin Stirenle Kopolimerizasyonu

Transesterifikasyon reaksiyonu sonunda elde edilen makromonomerler stiren monomeri ile tepkimeye sokuldu. Reaksiyon tek boyunlu 100 ml hacimli balonda yapıldı. Balona geri soğutucu ve geri soğutucuya  $\text{CaCl}_2$  başlığı takıldı. Deney düzeneği Şekil 4.3' te gösterilmiştir.



Şekil 4.3.:Kopolimerizasyon Reaksiyonu Deney Düzeneği

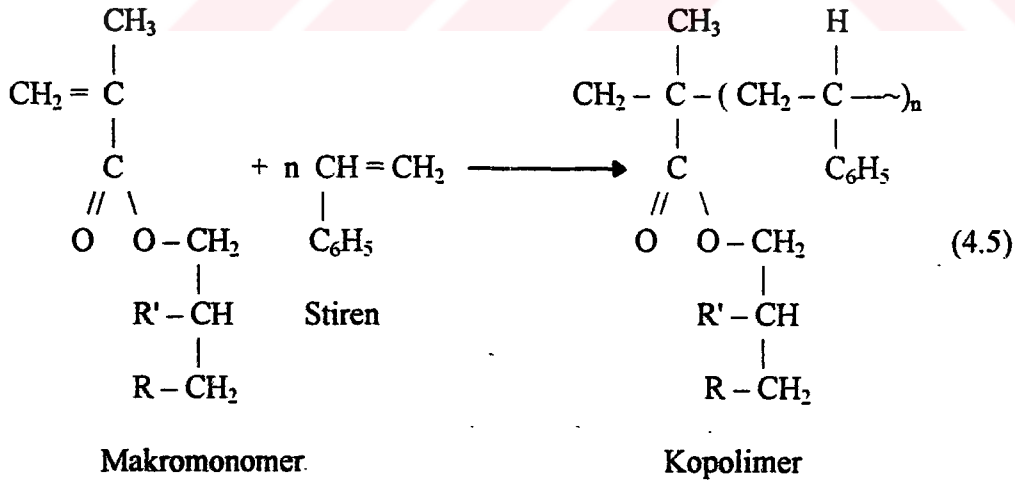


Eşit ağırlıkta makromonomer ve stiren reaksiyon balonuna konuldu. Başlatıcı olarak stiren göre % 0.5 oranında dibenzoil peroksit (DBPO) balona ilave edildi. İnert bir ortam sağlamak amacıyla balona 10 dakika süre ile azot beslendi. Balon gliserin banyosuna daldırıldı ve ısıtılmaya başlandı. Reaksiyon 100°C' de gerçekleştirildi.

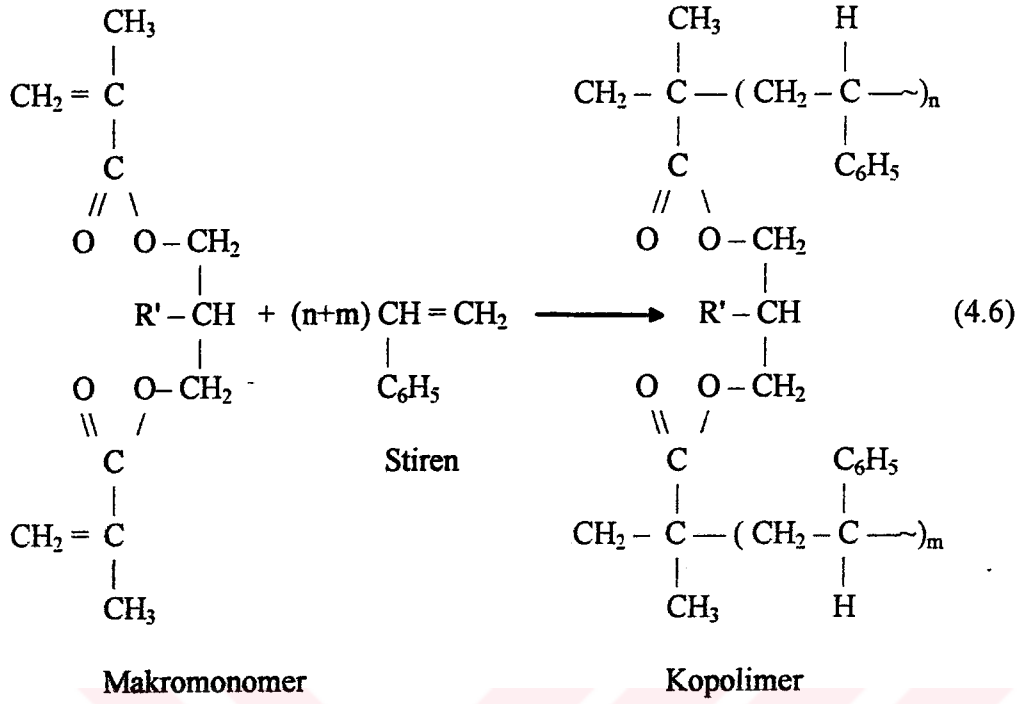
Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon sonu viskozite artışıyla belirlendi. Reaksiyon süreleri 6 ile 20 saat arasında değişmektedir.

Reaksiyon sonunda ortamda kalan, reaksiyona girmemiş stiren monomerleri rotary evaporatorde giderildi. Reaksiyon esnasında stiren homopolimeri oluşması ihtimali göz önünde bulundurularak ürün ksilende çözülüp asetona çöktürüldü. Stiren homopolimeri asetonda çökmekte, ürün ise çözünmektedir. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülen çözeltinin çözücüleri rotary evaporatorde uzaklaştırıldı ve kopolimer ürün elde edildi.

Reaksiyon şematik olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir;



ve;



#### 4.2.4 Viskozite ve Film Özelliklerinin Tayini

Elde edilen kopolimer ürünlerin başlıca film özelliklerinin tayin edilmesi için yapılan testler, kuruma süresi testi [26], bükülme testi [27], yapışma testi [28], alkaliye karşı dayanıklılık testi [29], aside karşı dayanıklılık testi [29], suya karşı dayanıklılık testi [29], parlaklık testi [30] ve sertlik testidir [31].

Ürünler, ağırlıkça % 55 katı kısım olacak şekilde ksilen ile seyreltildi. Seyreltilen numunelerin Brookfield viskozimetresinde viskozitelerine bakıldı. Numuneler, katı kısma göre metalin ağırlık yüzdesi olarak % 0.05 kobalt naftenat ve % 0.5 kurşun naftenat kurutucu olarak ilave edildi. Film uygulaması kurutucu ilavesinden 24 saat sonra yapıldı.

Kuruma süresi testi ve parlaklık testi için numuneler 40 μ'luk Bird film aplikatörü ile cam plaka üzerine sürüldüler. Numunelerin ortalama kuru film kalınlıkları 22.0-25.0 μ olarak ölçüldü.

Sertlik testi için numuneler 40 ve 60  $\mu$ 'luk Bird film aplikatörü ile cam plaka üzerine sürüldüler. 40  $\mu$ 'luk aplikatör ile sürülen numunelerin ortalama kuru film kalınlıkları 23.3-26.7  $\mu$ , 60  $\mu$ 'luk aplikatör ile sürülen numunelerinki ise 35.0-38.3  $\mu$  olarak ölçüldü.

Diğer film özellikleri testleri için daldırma metodu kullanılmıştır. Numunelerin ortalama kuru film kalınlıkları 38.3-46.7  $\mu$  olarak ölçüldü. Bükülme, yapışma ve suya dayanıklılık testleri teneke plakalar, aside ve alkaliye dayanıklılık testleri ise cam tüpler kullanılarak yapıldı. Testlerin tamamı filmin uygulanmasından 7 gün sonra yapıldı.



## 5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER

Ayçiçek yağı ve keten yağı gliseroliz ürünleri metil metakrilat ile tepkimeye sokularak, farklı hidroksil değerlerine sahip 5 makromonomer elde edildi. Bu makromonomerlerden üçü ayçiçek yağı, ikisi ise keten yağı gliseroliz ürünlerinin metil metakrilat ile reaksiyona girmesi sonucu elde edilen makromonomerlerdir. Gliseroliz ürünlerinin ve bunlara karşılık gelen makromonomerlerin hidroksil ve sabunlaşma değerleri Tablo 5.1.'te verilmiştir.

Tablo 5.1.:Gliseroliz Ürünleri ve Makromonomerlerin Hidroksil ve Sabunlaşma Değerleri

Ürün	Hidroksil Değeri	Sabunlaşma Değeri
Ayçiçek Yağı Gliseroliz Ürünü	124.5	181.6
Keten Yağı Gliseroliz Ürünü	119.4	181.6
(A-MMA) <sub>1</sub>	54.3 (86.2)*	196.0 (297.8)*
(A-MMA) <sub>2</sub>	44.5 (68.5)*	200.5 (273.8)*
(A-MMA) <sub>3</sub>	34.7 (45.2)*	199.2 (255.3)*
(K-MMA) <sub>1</sub>	54.1 (83.6)*	198.7 (294.8)*
(K-MMA) <sub>2</sub>	32.5 (45.3)*	196.3 (257.0)*

A-MMA: Ayçiçek Yağı Gliseroliz Ürünü-Metil Metakrilat Makromonomeri

K-MMA: Keten Yağı Gliseroliz Ürünü - Metil Metakrilat Makromonomeri

1, 2, 3 indisleri farklı hidroksil değerlerine sahip makromonomerleri birbirinden ayırmak için kullanılmıştır.

\* Parantez içinde yazılan değerler, reaksiyon karışımının başlangıçtaki hidroksil ve sabunlaşma değerlerini göstermektedir.

Hidroksil ve sabunlaşma değerlerindeki değişme metil metakrilatın reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Elde edilen makromonomerlerin ve stirenlenmiş makromonomerlerin viskoziteleri Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.2.: Makromonomerlerin ve Kopolimerlerin Viskozite Değerleri

Ürün	Viskozite <sup>(a)</sup> , cP	Viskozite <sup>(b)</sup> , cP	Viskozite <sup>(c)</sup> , stokes
(A-MMA) <sub>1</sub>	169.0	110.0	0.85
(A-MMA) <sub>2</sub>	182.0	117.5	0.92
(A-MMA) <sub>3</sub>	220.5	134.0	1.00
(K-MMA) <sub>1</sub>	116.0	73.5	0.58
(K-MMA) <sub>2</sub>	123.0	88.0	0.65
(A-MMA) <sub>1</sub> -Stiren Kopolimeri <sup>(d)</sup>	134.0	106.0	Ölçülemedi
(A-MMA) <sub>2</sub> -Stiren Kopolimeri <sup>(d)</sup>	68.5	56.5	Ölçülemedi
(A-MMA) <sub>3</sub> -Stiren Kopolimeri <sup>(d)</sup>	110.5	90.0	Ölçülemedi
(K-MMA) <sub>1</sub> -Stiren Kopolimeri <sup>(d)</sup>	63.5	50.5	Ölçülemedi
(K-MMA) <sub>2</sub> -Stiren Kopolimeri <sup>(d)</sup>	68.0	55.0	Ölçülemedi

A-MMA: Ayçiçek Yağı Gliseroliz Ürünü - Metil Metakrilat Makromonomeri

K-MMA: Keten Yağı Gliseroliz Ürünü - Metil Metakrilat Makromonomeri

(a) Ölçümler 15°C'de Brookfield Viskozimetresi'nde yapılmıştır.

Kayma Hızı  $\gamma = 93.0 \text{ s}^{-1}$ , Spindle No 21 ve Dönme Hızı 100 rpm'dir.

(b) Ölçümler 20°C'de Brookfield Viskozimetresi'nde yapılmıştır.

Kayma Hızı  $\gamma = 93.0 \text{ s}^{-1}$ , Spindle No 21 ve Dönme Hızı 100 rpm'dir.

(c) Ölçümler 25°C'de Bubble Viskozimetresi ile yapılmıştır.

(d) Kopolimerler, ağırlıkça % 55 katı kısım olacak şekilde ksilende çözülmüşlerdir.

Hidroksil değeri büyük olan makromonomerde, hidroksil değeri küçük olana göre daha az metil metakrilat bağlanmış olduğundan, makromonomerlerin hidroksil değerleri azaldıkça viskozitelerinin artması beklenir. Tablo 5.2.'ye bakıldığında, aynı tür yağ temelli makromonomerler kendi aralarında mukayese edildiğinde, hidroksil değeri azaldıkça viskozitelerin arttığı görülmektedir.

Makromonomerlerin ve kopolimerlerin GPC ile tayin edilen molekül ağırlıkları sonuçları Tablo 5.3.'te verilmiştir.

Tablo 5.3.:Makromonomerlerin ve Kopolimerlerin GPC Analizi Sonuçları

Ürün	$M_w / M_n$	$M_w$
(A-MMA) <sub>1</sub>	1.12	1505
(A-MMA) <sub>2</sub>	1.10	1488
(A-MMA) <sub>3</sub>	1.20	1563
(K-MMA) <sub>1</sub>	1.03	1366
(K-MMA) <sub>2</sub>	1.12	1489
(A-MMA) <sub>1</sub> -Stiren Kopolimeri	1.87	31423
(A-MMA) <sub>2</sub> -Stiren Kopolimeri	2.02	32436
(A-MMA) <sub>3</sub> -Stiren Kopolimeri	2.36	56469
(K-MMA) <sub>1</sub> -Stiren Kopolimeri	2.07	52597
(K-MMA) <sub>2</sub> -Stiren Kopolimeri	2.31	62229

A-MMA: Ayçiçek Yağı Gliseroliz Ürünü-Metil Metakrilat Makromonomeri  
K-MMA: Keten Yağı Gliseroliz Ürünü - Metil Metakrilat Makromonomeri

Molekül ağırlıklarına bakıldığında, (A-MMA)<sub>2</sub> dışında, makromonomerlerin hidroksil değerleri azaldıkça molekül ağırlıklarının arttığı görülmektedir. Makromonomerlerde molekül ağırlığı homojenliği görülürken, kopolimer ürünlerde bu homojenlik görülmemektedir. Bunun sebebi, makromonomere bağlanan stiren zincirlerinin farklı uzunlukta olmalarıdır. Bununla beraber farklı makromonomer temelli kopolimerlerde molekül ağırlığı dağılımı birbirinden çok farklı olmamıştır.

Kopolimer ürünlerin film özellikleri Tablo 5.4.'te verilmiştir.

Tablo 5.4.: Kopolimer Ürünlerin Film Özellikleri

Film Özellikleri	(A-MMA) <sub>1</sub> -Stiren Kopolimeri	(A-MMA) <sub>2</sub> -Stiren Kopolimeri	(A-MMA) <sub>3</sub> -Stiren Kopolimeri	(K-MMA) <sub>1</sub> -Stiren Kopolimeri	(K-MMA) <sub>2</sub> -Stiren Kopolimeri	Stirenlenmiş Keten Yağı (Çözücü Yöntemi) <sup>(i)</sup>	Stirenlenmiş Keten Yağı (Dow Yöntemi) <sup>(i)</sup>
Kuruma Süresi <sup>(e)</sup>	4.5 dk	5.0 dk	2.5 dk	6.0 dk	4.7 dk	2.5 dk	2.5 dk
Alkaliye Dayanıklılık <sup>(b)</sup>	d.y. <sup>(h)</sup>	d.y. <sup>(h)</sup>	d.y. <sup>(h)</sup>	min. 6 saat	2 saat	60 dk	31 dk
Aside Dayanıklılık <sup>(c)</sup>	d.y.	d.y.	d.y.	d.y.	d.y.	d.y.	d.y.
Suya Dayanıklılık	60 dk	180 dk	30 dk	45 dk	45 dk	5 dk	9 dk
Yapışma <sup>(d)</sup>	0B	4B	0B	3B	4B	5B	5B
Bükülme <sup>(e)</sup>	2 mm	2 mm	2 mm	2 mm	2 mm	2 mm	2 mm
Sertlik <sup>(f)</sup>	18	14	34	46	34	-	-
Sertlik <sup>(g)</sup>	26	20	42	48	38	-	-
Parlaklık <sup>(h)</sup>	142.1	101.6	149.5	140.3	138.9	-	-

d.y.: Değişme Yok

A-MMA: Ayçiçek Yağı Gliseroliz Ürünü - Metil Metakrilat Makromonomeri

K-MMA: Keten Yağı Gliseroliz Ürünü - Metil Metakrilat Makromonomeri

(a) Test 21°C'de ve % 65 bağıl nemli ortamda yapılmıştır.

(b) Test 21°C'de ve % 5 NaOH çözeltisiyle yapılmıştır.

(c) Test 21°C'de ve % 9 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisiyle yapılmıştır.

(d) Deneme yöntemi B kullanılmıştır.

(e) Filimde çatlama oluşturmayan en küçük silindirik çapıdır.

(f) 60 µm'lik Bird aplikatörü ile hazırlanan numuneler kullanıldı.

(g) 40 µm'lik Bird aplikatörü ile hazırlanan numuneler kullanıldı.

(h) 24 saat sonunda filmde bir değişme meydana gelmedi.

(i) Klasik Yöntemlerle Stirenlenmiş Ürünler [32].

Elde edilen kopolimer ürünlerin değerlendirilmesi açısından, Tablo 5.4.'te, klasik yöntemlerle stirenlenmiş ürünlerin film özelliklerine de yer verilmiştir. Kuruma süreleri ve aside dayanıklılık testleri sonuçlarına bakıldığında klasik yöntemler ile elde edilmiş ürünler ve bu çalışmada elde edilen ürünler arasında çok büyük bir farklılık gözlenmemektedir. Ancak suya dayanıklılık açısından, bu çalışmada elde edilen kopolimer ürünlerin iyi olmadığı görülmektedir.

Hem keten yağı hem de ayçiçek yağı temelli kopolimerler alkaliye dayanıklılık açısından klasik yöntemlerle elde edilmiş ürünlere göre çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Tablo 5.4.'ten, ayçiçek yağı temelli kopolimer ürünlerin, keten yağı temelli kopolimer ürünlerine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen kopolimer ürünlerin alkaliye dayanıklılığının bu kadar iyi olmasının sebebi ester gruplarının stiren zincirleri tarafından sterik etki ile korunmalarından kaynaklandığı düşünülebilir.

Tablo 5.4.'ten ayçiçek yağı temelli kopolimer ürünlerin, keten yağı temelli kopolimer ürünlere göre daha sert oldukları ve (A-MMA)<sub>2</sub>-Stiren kopolimerinin haricinde, ayçiçek yağı temelli kopolimerlerin parlaklık açısından daha iyi oldukları görülmektedir.

Sonuç olarak elde edilen kopolimer ürünlerin iyi film özelliklerine sahip oldukları görülmüştür. Ayçiçek yağının klasik yöntemlerle stirenlenmesinin mümkün olmamasına rağmen bu çalışmada ayçiçek yağı stirenlenmiş ve kopolimerlerin, keten yağı temelli kopolimerlerle kıyaslandığında iyi film özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Bu aşamada, yapılan bu çalışmanın yağların stirenlenmesinde diğer yöntemlere göre bir avantajı ortaya çıkmaktadır. Yağların klasik yöntemlerle stirenlenmesinde yağ asidi zincirindeki çift bağ sayısı önemli iken, bu çalışmada geliştirilen yöntemle yağların yapısından bağımsız bir stirenleme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve bu sayede yarı kuruyan bir yağ olan ayçiçek yağı kullanılarak iyi film özelliklerine sahip ürünler elde edilebilmiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] Morgans, W.M., *Outlines of Paint Technology*, Third Edition, pp. 158-160, Edward Arnold, London, 1990
- [2] Hui, Y.H. (Ed.), *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*, Fifth Edition, Vol. 5, pp. 227-228, John Wiley & Sons, New York, 1996
- [3] Güner, F.S., *Trigliserid Yağların Yeni Bir Yöntemle Stirenlenmesi*, Doktora Tezi, pp. 1-2, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1993
- [4] Civelekoğlu, H., Tolun, R., Aksoy, H.A., Receptoğlu, O., *Sinai Kimya Öğrenci Çalışma Yönergeleri*, 2. Baskı, pp.104-106, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Yayın No:2/1991, İstanbul, 1991
- [5] Wicks Jr, Z.W., Jones, F.N., *Organic Coatings Science & Technology*, Vol.1, Chapter 9, John Wiley & Sons, New York, 1992
- [6] Privett, O.S., Lundberg, W.O., Khan, N.A., Tolberg, W.E., Wheeler, D.H., *Journal of Amer. Oil Chem. Soc.*, Vol.30, No.61, 1953
- [7] Bailey, W.J., Barlow, G.L., *Journal of Paint Technology*, Vol.42, No:287, 1970
- [8] Civelekoğlu, H., Tolun, R., Aksoy, H.A., Receptoğlu, O., *Sinai Kimya Öğrenci Çalışma Yönergeleri*, 3. Teksir, p.124, İstanbul, 1984
- [9] Rust, J.B., ( to Ellis-Foster Co.), *U.S. Pat. 2,306,281*, 1942
- [10] Root, E.P., ( to Ellis-Foster Co.), *U.S. Pat. 2,374,381*, 1945
- [11] Taylor, R.S., Smull, J.G., *Ind. Eng. Chem.*, 28, pp. 193, 1936
- [12] Bickford, W.G., Krauczunas, P., Wheeler, D.H., *Oil & Soap*, 19, p.23, 1942
- [13] Bickford, W.G., Fisher, G.S., Kyame, L., Swift, C.E., *Journal of American Oil Chem. Soc.*, Vol.25, pp. 254-257 1948
- [14] Bradley, T.F., Johnston, W.B., *Ind. Eng. Chem.*, Vol.32, p.802, 1940
- [15] Morrell, R.S., Samuels, H., *Journal of Chem. Soc.*, p.2251, 1932

- [16] Teeter, H.M., Geerts, M.J., Cowan, J.C., *Journal of Amer. Oil Chem. Soc.*, Vol.25, pp.158-162, 1948
- [17] Clocker, E.T., *U.S. Pat. 2,188,882-2*, 188, 890, 1940
- [18] O'Connor, R.T., Heinzelman, D.C., Dollear, F.G., *Oil and Soap*, 22, p.257,1945
- [19] Hewitt, P.A., Armitage, F., *Oil and Colour Chemists' Assoc.*, 29 (312), pp.109-128, 1946
- [20] Mark, F.H.(Ed.), McKetta, J.J.(Ed.), Othmer, D.F.(Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.8, p.779, John Wiley & Sons, New York, 1964
- [21] Ref. 1, p. 176
- [22] Ref. 3, pp. 16-18
- [23] Merrill, E.W., Rempp, P., *Polymer Synthesis*, 1<sup>st</sup> edition, pp.69-74, Hüthig & Wepf, Basel, 1986
- [24] Gültekin, M., *Hintyağı Temelli Vinil Tipi Makromonomerlerin Sentezlenmesi ve Polimerizasyonu*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, p. 18, İstanbul, 1999
- [25] Morrison, R.T., Boyd, R.N., *Organic Chemistry*, pp.679-680, 2<sup>nd</sup> edition, Allyn & Bacon Inc., Boston, 1966
- [26] ASTM Test Method D1640, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol.27, 1975
- [27] DIN 53 152, *Deutsche Normen Herausgegeben nom Deutschen Normenausschuss (DNA)*, 1959
- [28] ASTM Test Method D3359, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol.27, 1975
- [29] ASTM Test Method D1647, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol.27, 1975
- [30] TS 4318, *Türk Standartları Enstitüsü*, 1985
- [31] ASTM Test Method D2134, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol.27, 1975
- [32] Erkal, F.S., Erciyes, A.T., Yağcı, Y., *Journal of Coatings Technology*, Vol.65, No.827, p.42, 1993

## **ÖZGEÇMİŞ**

1973 yılında Adapazarı'nda doğdu. İlkokulu Adapazarı Ahmet Akkoç İlkokulu'nda, ortaokul ve lise öğrenimini Sakarya Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1992 yılında başladığı Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1996 yılında mezun oldu. 1996-1997 yılında İ.T.Ü. İngilizce Hazırlık Programı'na, ardından İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.



