

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİTKİSEL YAĞLARDAN POLİMERİZE OLABİLEN MONOMER SENTEZ
VE POLİMERLEŞMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah SAYILGAN

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2015

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİTKİSEL YAĞLARDAN POLİMERİZE OLABİLEN MONOMER SENTEZ
VE POLİMERLEŞMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Abdullah SAYILGAN
(115101007)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN

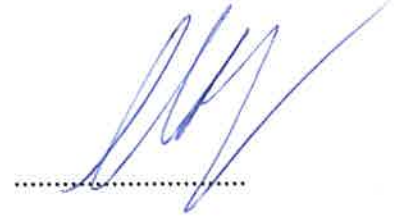
HAZİRAN 2015

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **115101007** numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Abdullah SAYILGAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**BİTKİSEL YAĞLARDAN POLİMERİZE OLABİLEN MONOMER SENTEZ VE POLİMERLEŞMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN**
Yalova Üniversitesi




Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN**
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Atilla TAŞDELEN
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Gökhan Çaylı
İstanbul Üniversitesi



Teslim Tarihi : **29 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **17 Haziran 2015**

Aileme ve hayat arkadaşıma,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın, planlanmasından sonuçlanmasına kadar tüm sürecinde değerli bilgilerini ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN Bey'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan tüm aile üyelerim Nazmi SAYILGAN'a, Nural SAYILGAN'a ve Havva Hande SAYILGAN'a, benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen hayat arkadaşım Özge ÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2015

Abdullah Sayılğan
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
TABLO LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Bitkisel Yağların Kimyasal ve Ekonomik Avantajları.....	1
1.3 Bitkisel Yağların Yapısı ve Özellikleri	2
1.4 Trigliseridlerin Polimer Sentezinde Kullanılması	4
1.5 Epoksidede Bitkisel Yağlar.....	5
1.6. Epoksilerin Reaksiyonları	6
1.6.1. Nükleofilik halka açılma reaksiyonu	6
1.6.2 Epoksi halkasının diğer reaksiyonları	7
1.7 Fotopolimerizasyon	8
1.7.1 Oligomerler	9
1.7.1.1 Akrilik oligomer.....	9
1.7.1.2 Doymamış polyester akrilat oligomer	10
1.7.1.3 Epoksi oligomer	10
1.7.1.4 Tiyo-en oligomer.....	10
1.7.2 Foto başlatıcılar.....	11
1.7.2.1 Fotokimyasal bölünme ile radikal oluşturan foto başlatıcılar	12
1.7.2.2 Hidrojen transferi ile radikal oluşturan foto başlatıcılar	12
1.8 Tiyo-en fotopolimerizasyonu.	13
1.9 Literatür Araştırması	15
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
2.1 Malzemeler.....	23
2.2 Allillenmiş Epoksidede Soya Yağı Sentezi	23
2.3 Tiyo-en Fotopolimerleşmesi	23
2.4 Karakterizasyonlar	24
2.4.1 Analitik karakterizasyonlar	24
2.4.1.1 Epoksi tayini	24
2.4.1.2 İyot değeri tayini	24
2.4.2 Spektroskopik karakterizasyonlar	25
2.4.2.1 FT-IR.....	25
2.4.2.2 ¹ H-NMR	25
2.4.2.3 ¹³ C-NMR.....	25
2.4.3 Termal karakterizasyonlar.....	25
2.4.3.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	25

2.4.3.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)	26
2.4.4 Mekanik karakterizasyonlar	26
2.4.4.1 Dinamik mekanik analiz (DMA).....	26
2.4.4.2 Şişme testi	26
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
3.1 Epokside Soya Yağının Karakterizasyonu	27
3.1.1 Epoksi oksijen tayini	27
3.1.2 İyot tayini	27
3.1.3 FT-IR analizi	27
3.2 Allillenmiş Epokside Soya Yağının Karakterizasyonu	28
3.2.1 Epoksi oksijen tayini	29
3.2.2 İyot numarası tayini.....	29
3.2.3 FT-IR analizi	30
3.2.4 NMR analizleri.....	30
3.2.5 GPC analizi	32
3.3 Film Karakterizasyonu	32
3.3.1 FT-IR analizi	32
3.3.2 DSC analizi	33
3.3.3 TGA analizi.....	34
3.3.4 DMA analizi.....	35
3.3.5 Şişme testi	38
4. DEĞERLENDİRMELER	41
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	47

KISALTMALAR

ATR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma
¹³C-NMR	: Karbon NMR
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DMF	: Dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTG	: Termogravimetrik Analiz Türevi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
GC/MS	: Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
¹H-NMR	: Proton NMR
PVC	: Polivinilklorür
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TMS	: Tetrametilsilan
UV	: Mor ötesi Işınımı
VOC	: Uçucu Organik Madde

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1 Bitkisel yağların, yağ asidi içeriği(%) [2,3].....	3
Tablo 3.1 DMA analizlerinde elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları.....	35

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Triglideridlerin yapısı.....	2
Şekil 1.2 : Trigliserid hidrolizi.....	3
Şekil 1.3 : Genel olarak bilinen yağ asitleri.....	4
Şekil 1.4 : Alkoliz prosesi ile alkid reçine eldesi.....	5
Şekil 1.5 : Epoksi halka açılma reaksiyonu ile fonksiyonel grup eldesi.	6
Şekil 1.6 : Asit ile epoksi halka açılma mekanizması.	7
Şekil 1.7 : Baz ile epoksi halka açılma mekanizması.....	7
Şekil 1.8 : Epoksi halkasının diğer reaksiyonları.	8
Şekil 1.9 : Epoksi akrilatlar eldesi.	10
Şekil 1.10 : Foto başlatıcıların uyarılması.	11
Şekil 1.11 : Fotokimyasal bölünme ile radikal eldesi.....	12
Şekil 1.12 : Hidrojen transferi ile radikal eldesi.	12
Şekil 1.13 : Basamaklı serbest radikal zincir transfer mekanizması.	13
Şekil 1.14 : Tip 1 foto başlatıcı dimetoksi fenilasetofenon (DMPA).....	14
Şekil 1.15 : Tip 2 foto başlatıcı benzofenon.	14
Şekil 2.1 : Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat).	24
Şekil 3.1 : Epoksidede soya yağına ait FI-IR grafiği.	28
Şekil 3.2 : Epoksidede soya yağının halka açılma reaksiyonu.....	29
Şekil 3.3 : Al-ESO ve epoksidede soyayağına ait FT-IR grafikleri	30
Şekil 3.4 : Allilenmiş soya yağının ¹ H-NMR grafiği.	31
Şekil 3.5 : Allilenmiş epoksidede soya yağının ¹³ C-NMR grafiği.....	31
Şekil 3.6 : Allilenmiş epoksidede soya yağının GPC kromotogramı.....	32
Şekil 3.7 : Kürleşme öncesi ve kürleşme sonra FT-IR grafiği.	33
Şekil 3.8 : Kürleşmiş filmlere ait DSC grafiği.	34
Şekil 3.9 : Kürleşmiş filmlere ait TGA grafiği.	35
Şekil 3.10 : Kürleşmiş filmlerin kayıp modülü.....	37
Şekil 3.11 : Kürleşmiş filmlerin elastik modülleri.	37
Şekil 3.12 : Kürleşmiş filmlerin tan d grafiği.	38
Şekil 3.13 : Kürleşmiş filmlere ait şişme testi, %Uzama/Zaman grafiği.....	39

BİTKİSEL YAĞLARDAN POLİMERİZE OLABİLEN MONOMER SENTEZ VE POLİMERLEŞMESİ

ÖZET

Son yıllarda artan ekonomik, çevresel ve sürdürülebilirlik kaygıları nedeniyle bilimsel ve endüstriyel alanda bitkisel yağların kullanımı önemli artışlar göstermiştir. Bu bağlamda proje konusu olarak bitkisel yağlardan epoksi reçine sentezlenmesi seçildi. Bitkisel yağlar 5 çeşit farklı karbon-karbon çifte bağlara sahip yağ asidini değişik oranlarda barındırır; oleik (C18:1), linoleik (C18:2), linolenik (C18:3), palmitik (C16:0) ve stearik(C18:0). Soya yağının genel yapısında ; %25 oleik, %50 linoleik, %3-9 linolenik, %15 palmitik ve stearik asit bulunur. Soya yağında yer alan çifte bağlar serbest radikal polimerizasyon için yeteri kadar reaktif değildir. Epoksidede soya yağında bulunan internal epoksi halkaları katyonik polimerizasyona uygundur fakat sadece viskoz veya kauçuksu polimerler elde edilebilir. Bu nedenle soya yağından katı malzeme elde edilebilmek için uygun monomer ve polimerizasyon yöntemleri araştırıldı. Bitkisel yağlar modifiye edilerek poliöl ve poliasit üretilmiş ve bunların izosiyanat vb. kimyasallarla reaksiyonu ile katı polyester, poliüretan üretilmiştir. Fakat, gerek uzun reaksiyon süreleri gerekse de toksik ve pahalı hammadde kullanımı nedeniyle bitkisel yağlarla bu polimer eldesi çok tercih edilmemiştir. Fakat epoksidede soya yağında bulunan internal durumdaki epoksi halkalarının, daha reaktif terminal epoksi halkaları olacak şekilde modifiye edilebileceği araştırıldı.

Bu çalışmada ilk olarak epoksidede soya yağı, çift bağ içeren bir alkol ile modifiye edilerek daha sonra sert malzeme elde edebilmek için uygun polimerizasyon yöntemleri denenmiştir. Bitkisel yağ trigliseridleri daha monomer aşamasındayken modifiye edilerek fonksiyonel gruplarla zenginleştirilirse yeni kullanım alanları ortaya çıkacaktır. Zira ortaya çıkacak ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri daha sentez aşamasında arzu edilen istikamette şekillendirile bilecektir.

Sentezlenen monomer, epoksi reçine olarak anılmıştır. Reçine kürleşme reaksiyonları ile kaplama ya da film olarak kullanılabilen malzeme elde edilmiştir. Tedarik edilen epoksidede soya yağı ve allil alkol, halka açılma reaksiyonu ve çapraz bağlı son malzemenin eldesi olmak üzere 2 basamakta reaksiyonlar gerçekleştirilerek film malzeme elde edilmiştir. İlk basamakta epoksidede soya yağında bulunan epoksi halka açılması sağlanmıştır ve allil alkol açılan zincire bağlanmıştır. Bu ara ürün doymamış çift karbon bağı ve hidrosil grubu gibi fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu reaksiyonu gerçekleştirmek için farklı katalizörler, reaktant oranları, sıcaklık ve reaksiyon süreleri araştırılmıştır. Epoksi halka açılma reaksiyonu FT-IR analizi ve iyot tayini ile takip edilmiştir. Allillenmiş epoksidede soya yağı GPC, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve epoksi oksijen tayin yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Reaksiyonda yaklaşık %50 verime ulaşılmıştır. Allil alkol üzerinde bulunan doymamış karbon çifte bağlarının reaktif olması nedeniyle, polimerizasyon reaksiyonu için uygundur.

Yapılan literatür araştırmalarında sıvı polien ve politiyol karışımlarından fotopolimerizasyon yöntemiyle katı malzemelerin elde edilebilir olduğu anlaşılmıştır. İkinci basamakta allillenmiş epokside yağı ile 4 fonksiyonel grup içeren pentaeritritol tetrakis ve uygun foto başlatıcı karışımları hazırlanmıştır. Doymamış karbon çift bağlarının, fonksiyol –SH gruplarına mol oranı 1:1 olarak alınarak foto başlatıcı oranı değiştirilerek örnekler hazırlanmıştır. Poli-en ve politiyol karışımlarının fotopolimerizasyonu ile hazırlanan malzeme örneklerinin kimyasal, mekanik ve termal özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu araştırmada epokside soya yağı kaynakları kullanılarak çapraz bağlı kaplama ve film olarak son ürün elde edilmiştir ve karakterizasyon yöntemleri ile malzemenin farklı özellikleri belirlenmiştir.

PLANT OIL BASED POLYMERIZABLE MONOMER SYNTHESIS AND POLYMERIZATION REACTION

SUMMARY

Utilization of natural products such as vegetable oils and natural fats has attracted great attention in both scientific and industrial application in recent years due to increasing economic, environment and sustainability concerns. Common vegetable oil are triglycerids containing five major fatty acids (C18:1) oleic, linoleic (C18:2) linolenic (C18:3); palmitic (C16:0) and stearic (C18:0). Soybean oil has common %25 oleic, %50 linoleic, %3-9 linolenic and about %15 of palmitic and stearic acids. Lateral double bonding vegetable oils are less reactive to free radical polymerization. Cationic polymerization of vegetable oils in the presence of Lewis acid, such as BF₃, has been described in literature. However, only viscous and rubbery polymers were obtained. Polymerization of vegetable oil gave low molecular weight oligomers. All mentioned process did not yield solid products with useful engineering properties. General methods of making solid polymers films from triglycerids involve functionalizing oils to polyols, polyacids or polyamines and then reacting them with isocyanates or other compounds to make polyesters, polyureas or polyurethanes. Such techniques, although very useful in many applications, may involve multistep syntheses, utilization of toxic and expense reactants such as isocyanates and sacrificing useful properties as increasing dielectric constant and dielectric loss compared to the starting oils. Ideal vegetable oil casting resins would allow radical or other types of polymerization directly into polymeric products at low or mild temperatures with high biomass content and without byproduct. These systems may involve terminal or internal double bonds which are easily polymerized by standart polymerization mechanism.

At first, allyl alcohol modified epoxidized soybean oil, which containing a double bond, was cured presence of thiol compound by convenient polymerization method then was investigated to obtain more rigid termoset material. New using application will be generated if vegetable oil triglycerides are modified and enriched with functional groups at monomer phase. Since, physical and chemical properties of the polymers can form as desired at the beginning of synthesis step. The synthesized monomers are referred to as epoxy resin. Material which is obtained by resins curing can be used as coating and film. The provided epoxide soybean oil and allyl alcohol is reacted by the ring opening reaction then curing reaction was performed to obtain film material. At the first step, epoxy ring of epoxidized soybean oil was opened with acidic catalyst and allyl alcohol was linked to triglycerid backbone chain. Allyl epoxidized soybean oil contains functional groups such as unsaturated double bond and a hydroxyl group. For carrying out this reaction, different catalysts, reactant ratios, temperatures and reaction times were studied. Epoxy ring opening reactions were followed up with FT-IR analysis and iodine value determination methods. Allyl epoxidized soybean oil was characterized with GPC, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and epoxy oxygen determination methods. The reaction was reached at about 50% yield.

Due to the reactive unsaturated double bonds on the allyl alcohol, allyl epoxidized soybean oil is suitable for the polymerization reaction.

Photo polymerization reactions of liquid the polyene and polythiol compounds which comprising multi-functional groups, has been described in the literature and patents. Allyl epoxidized soybean oil containing about 2 unsaturated double bonds per triglyceride molecule, pentaerythritol tetrakis containing 4 functional thiol groups and UV photo-initiator mixture were prepared then is crosslinked. Molar ratio of unsaturated double bonds to the functional -SH groups 1: 1 is based on, the samples were prepared by varying the ratio of photo-initiator. Mixture of polyene and polythiol compounds are photopolymerized then crosslinked samples were characterized with spectroscopical, thermal and mechanical characterization methods. All mentioned on this thesis is, reaction soy-based compounds to obtain cross-linked coating and the film materials and identify different properties of the materials by characterization methods.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Bu tezde planlanan safhalardan ilki epokside soya yağındaki epoksi halkalarının literatürde yapılan çalışmalardan farklı bir yöntemle açıp, allil alkolün takılmasıdır. Bu adımda uygun reaktant oranları, katalizör miktarı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı belirlenecektir. İkinci aşamada ise allillik çifte bağ içeren epokside soya yağı türevinin ticari olarak kullanılan ve tiyol grupları içeren bir çapraz bağlayıcı kullanılarak kürleştirilmesi planlanmaktadır. Kürleştirme işlemi sık kullanılan bir foto başlatıcı kullanılarak fotopolimerizasyon yöntemi ile yapılacak ve filmler elde edilecektir. Son olarak ise elde edilen bu filmlerin spektroskopik, termal ve mekanik karakterizasyonları yapılacaktır.

1.2 Bitkisel Yağların Kimyasal ve Ekonomik Avantajları

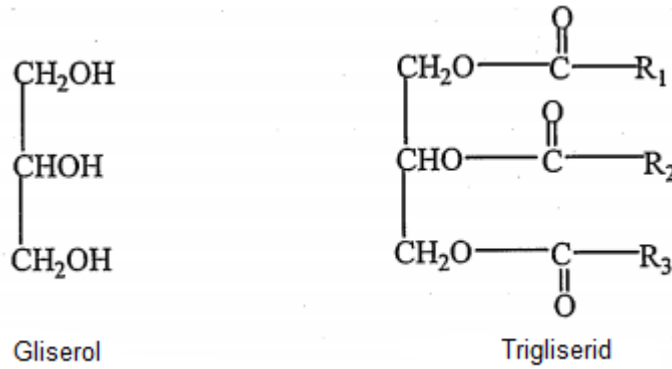
Polimerler hayatımızda giderek daha önemli bir rol oynamaktadır. Geçen yüzyıldan beri, kimya endüstrisi için yeni malzemelerin temini önemli ölçüde değişmiştir. 19. yüzyılın başında, yenilenebilir hammadde önemli bir rol oynamıştır; Daha sonra kömür kimya endüstrisinde kullanılmak üzere ana hammadde haline gelmiştir. Ticari açıdan önemli polimerlerin sentezi için kullanılan hammaddeler, son 50 yıldır petrol türevleri olmuştur. Polimerler, otomotiv sanayi ve altyapı uygulamaları gibi birçok uygulamada, geleneksel taş, ahşap ve metallerin gibi malzemeler yerini almıştır. Ancak, hemen hemen tüm ticari olarak başarılı polimerler yenilenebilir bir kaynak olmayan petrokimya ürünlerinden yapılır.

Günümüzde petrol rezervlerinin tükenmesi ve petrol fiyatlarının artması nedeniyle, polimer sentezlerinde yenilenebilir bitkisel ve hayvansal hammadde kaynaklarının kullanımı cazip hale gelmiştir. Bitkisel hammadde kaynaklarının biyo bozunur ve ucuz olması nedeniyle kimya endüstrisinde ve akademik ortamda çevresel, ekonomik ve bilimsel kaygılar düşünülerek, polimer sentezlerinde kullanımları giderek artmaktadır. Yenilenebilir kaynaklar arasında soya, ayçiçeği, mısır ve pamuk yağı gibi bitkisel yağlardan elde edilen trigliseridleri en umut vericiler olarak

görülmektedir. Bununla birlikte, trigliseridler, hidroksil, epoksi ya da karboksil grupları gibi diğer reaktif fonksiyonel grupları ile reaksiyon olmadan yüksek moleküler ağırlıklı ürünlere ya da çapraz bağlı termoset yapılara dönüştürülemezler. Epoksizde trigliseritler, vernonia yağı gibi doğal olarak ortaya çıkan yağlardan olduğu gibi, standart epoksidasyon reaksiyonları ile kolay bir şekilde keten tohumu, ayçiçeği ve soya yağı gibi daha yaygın olarak kullanılan sıvı yağlardan sentezlenir. Son zamanlarda, soya fasulyesi yağının enzimatik epoksidasyon ve trigliseridlerde oleik asidin daha yüksek miktarda olduğu genetik olarak modifiye edilmiş soya yağından epoksilenmiş yağlar üzerine çalışmalar devam etmektedir.

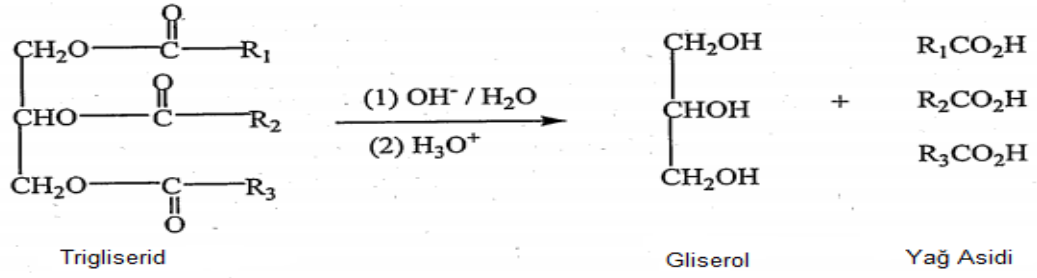
1.3 Bitkisel Yağların Yapısı ve Özellikleri

Yağ asitlerinin gliserol triesterleri, trigliserid olarak adlandırılır. Yağların temel bileşenleridir. Şekil 1.1 de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 : Trigliseridlerin yapısı.

Trigliseridlerin R grupları aynı ya da farklı olan uzun alkil zincirleridir. Trigliseridlerin fiziksel durumu zincirlerinin konformasyonlarına bağlı olarak, oda sıcaklığında sıvı ya da katı olabilir. Bitkisel kaynaklardan elde edilen trigliseridler sıvı yağ, hayvansal kaynakların elde edilen trigliseridler ise katı yağların bileşenleridir. Trigliseritlerin hidrolizi sonucundan uzun zincirli yağlı asitleri ve gliserol ortaya çıkmaktadır, Şekil 1.2.

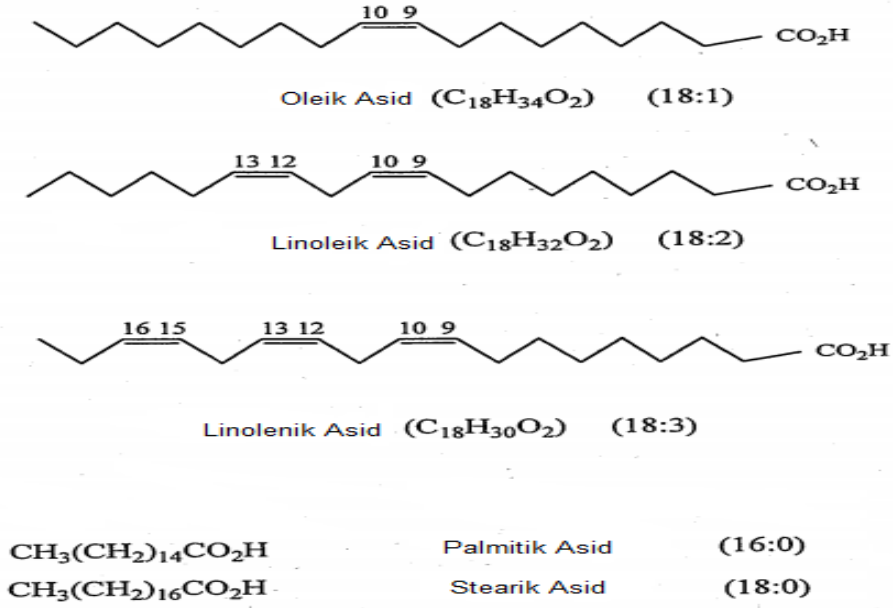


Şekil 1.2 : Trigliserid hidrolizi.

4 ile 10 karbon gibi kısa zincirli yağ asitleri, genel olarak süt yağlarında bulunmaktadır. 12 ile 24 karbonlu uzun zincirli yağ asitleri bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunmaktadır. Bu yağ asitleri doymuş ya da doymamış, bir ya da daha fazla çift bağa sahip olan uzun alkil zincirlerinden oluşmaktadır. Bu birden fazla çift bağa sahip ise konjüge ya da metilene dönüşmüş olabilir [1]. Tüm doymamış yağ asitleri, çift bağların “cis” konfigürasyonunda olması nedeniyle, oda sıcaklığında sıvı haldedir. Doymuş yağ asitleri moleküler konfigürasyonundan dolayı daha yüksek erime noktalarına sahiptir. Bazı yaygın yağ asitleri Şekil 1.3’ te gösterilmiştir. Bitkisel yağ asitleri farklı sayıda karbon sayı ve doymamış bağa sahiptir. Bunların bazıları Tablo 1.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 1.1 : Bitkisel yağların, yağ asidi içeriği(%) [2,3].

Çeşit	12:0[a]	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:1	22:1	Others
Soya	-	-	11	4	23	54	8	-	-	-
Kolza t.	-	-	3	1	11	12	9	8	52	4
Ayçiçeği	-	-	7	5	19	68	-	-	-	1
Keten t.	-	-	6	4	18	14	58	-	-	-
Zeytin	-	-	14	2	64	16	2	-	-	2

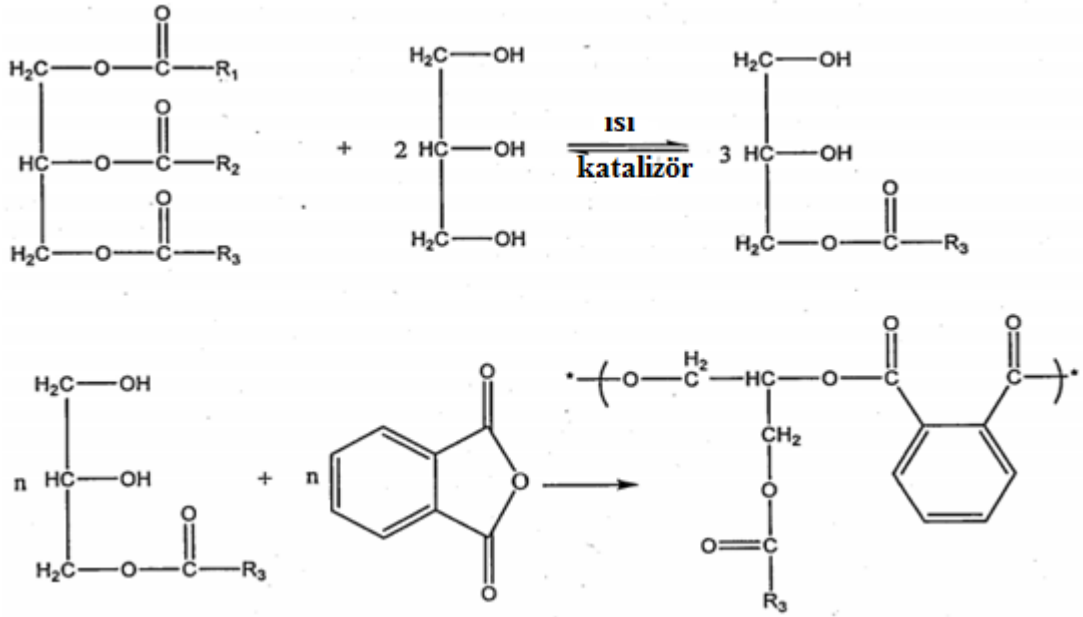


Şekil 1.3 : Genel olarak bilinen yağ asitleri.

1.4 Trigliseridlerin Polimer Sentezinde Kullanılması

Doymamış trigliseridlerin ısı, oto-oksidasyon, serbest radikal veya polar bir katalizör ile polimerizasyon reaksiyonu vermesi beklenmektedir. Ancak, çift bağların reaktifliği düşük olması nedeniyle katılma polimerizasyonu başarılı değildir. Trigliserid polimerleri yüksek molekül ağırlıklı katılma polimerleri meydana getirmezler, bunun yerine dimerler, trimerler ve bazı oligomerlerin elde edildiği gözlenmemiştir. Boron triflorür dietil eterat ($BF_3 \cdot OEt_2$) katalizörün tarafından başlatılan divinil benzenin katyonik kopolimerizasyonu ile elde edilen katı polimer varlığı bilinmektedir [4].

Yağ asitleri, alkid reçineleri sanayinde uzun bir süredir kullanılmaktadır. Bu reçineler, "yağlı boya" için bağlama maddesi olarak kullanılmaktadır. Alkid reçineleri "yağ asidi" veya "alkoliz" işlemler ile üretilir. Yağ asidi prosesinde, ilk başta elde edilen serbest yağ asitleri daha sonra 200-240°C'de polioller ve diasitler ile reaksiyon vermektedir. Alkoliz işlemde, ilk başta yağ asidi ve polioller, monogliserid ve serbest hidroksil gruplarını elde etmek için birlikte 240°C 'ye kadar ısıtılır ve ftalik anhidrit gibi polibazik asitler vasıtasıyla esterleştirilirler [5]. Endüstride, büyük miktarlarda soya yağı ve keten tohumu yağı alkoliz prosesi ile alkid reçineler üretmek için kullanılır. Gliserol ve pentaeritritol ile alkoliz prosesi aracılığıyla bir alkid reçine üretimine ait genel reaksiyon mekanizması gösterilmiştir, Şekil 1.4.



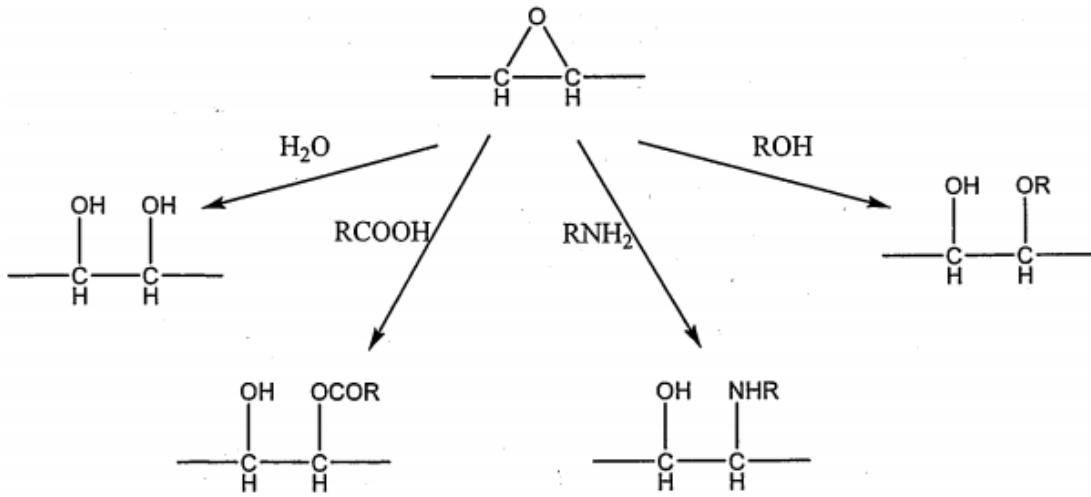
Şekil 1.4 : Alkoliz prosesi ile alkid reçine eldesi.

Alkid reçinelerde yağ asidinin çift bağı esterifikasyonu sırasında bozulmadan kalır ve daha sonra atmosfer oksijeni ile oto-oksidasyon ile çapraz bağlanma reaksiyonlarında kullanılır [5]. Keten tohumu yağı yüksek doymamış bağları sahip olduğundan tercih edilir. Çünkü hızlı çapraz bağlanma ve sert ürünlerin elde edilmesi kolaydır. Genel olarak alkid reçineleri yumuşak, esnek katılar olduklarından dolayı vernik veya boya gibi yüzey kaplamaları olarak kullanılabilir, ancak yapı polimerleri olarak kullanılmak üzere yeterince rijit değildir.

1.5 Epokside Bitkisel Yağlar

Epokside trigliseridler vernonia yağı gibi doğada bulunan bildikleri gibi, standart epoksidasyon reaksiyonları ile doymamış çifte bağ içeren keten tohumu, ayçiçeği ve soya yağı gibi yağlardan da sentezlenebilir [6]. Epoksilerin hazırlanması ve karakterizasyonu ilk olarak 1861 yılında kimyagerler Berthelot, Wurtz ve Reboul tarafından tarif edilmiştir[7,8]. Örneğin metil esterler gibi doymamış yağlar ya da yağ türevlerinin epoksidasyonu pre veya in situ oluşturulmuş perasitler kullanılarak gerçekleştirilebilir; in situ epoksidasyonu, formik ya da asetik asit ile hidrojen peroksit kullanılarak gerçekleştirilebilir [9]. Daha yüksek reaktiviteye sahip olan formik asit, asetik asit yerine tercih edilir. Buradaki önemli nokta, hidrojen peroksit kullanımından kaynaklanan tehlikeleri önlemesidir, bunun yanında yüksek konversiyon oranı elde etmek ve üretim maliyetlerini azaltmaktır. Tüm bu hususlar,

özellikle farklı yazarlar tarafından incelenmiştir [10,11] . Son zamanlarda yapılan araştırmalarda, soya yağının enzimatik epoksidasyonu ile % 90 üzerinde konversiyon sağlamıştır ve yüksek oleik asit ihtiva eden, genetik olarak modifiye edilmiş soya fasulyesi bitkileri üretmek için çok sayıda ticari çalışmalar bulunmaktadır [12]. Ayrıca lipaz katalizli perhidroliz yolu ile epoksidasyonu rapor edilmiştir [13]. Son zamanlar da bitkisel yağ ve yağ asitlerinin sanayide plastikleştirici ve katkı maddesi olarak uygulamaları çok kullanılmaktadır. Epoksi halkasının reaktifliği nedeniyle, elektrofilik ya da nükleofilik halka açılma reaksiyonları açığa çıkmaktadır [14]. Bu nedenle, farklı mekanizmalar fonksiyonel gruplara sahip ürünler temin edilmektedir. Örneğin, karboksilik asitler ve ester alkol ile epoksi halkasının açılması esterler, dioller ve hidroksil eterleri açığa çıkarır, Şekil 1.5.



Şekil 1.5 : Epoksi halka açılma reaksiyonu ile fonksiyonel grup eldesi.

1.6. Epoksilerin Reaksiyonları

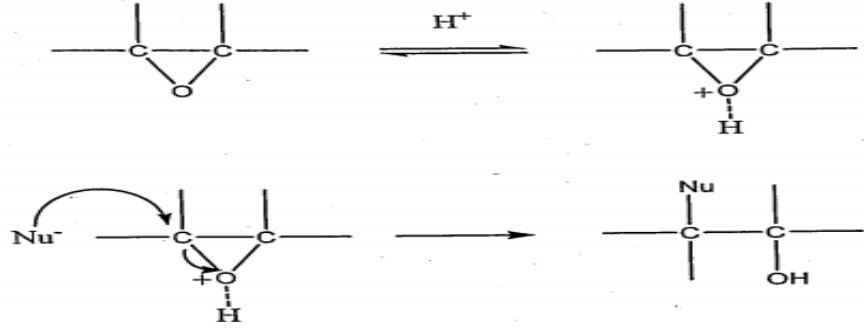
Epoksilerin üç elemanlı yüksek gerilimli halka açılma reaksiyonunun kolaylığı önemli özelliklerindedir.

1.6.1. Nükleofilik halka açılma reaksiyonu

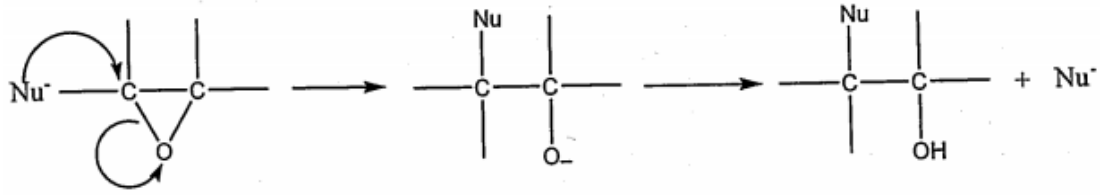
Diğer eterler gibi, bir epoksi de ilk olarak bir asitle protonlanır ve herhangi bir sayıda nükleofilin saldırısına uğrar. Mekanizma gösterilmiştir Şekil 1.6' da gösterilmiştir.

İki kademeli epoksidasyon prosesinde, ikinci reaksiyon stereoselektif bir prosestir ve anti karbon-karbon çift bağına ilave verir. Epoksiler diğer eterlerin aksine alkali koşullar altında halka açılmasına uğrayabilir, Şekil 1.7.

Protonlanmamış epoksilerin düşük reaktivliği, daha basit ve alkoksiler, fenoksiler ve aminler gibi alkali çözeltilere uyumlu güçlü nükleofil reaktivleri tarafından telafi edilir.



Şekil 1.6 : Asit ile epoksi halka açılma mekanizması.



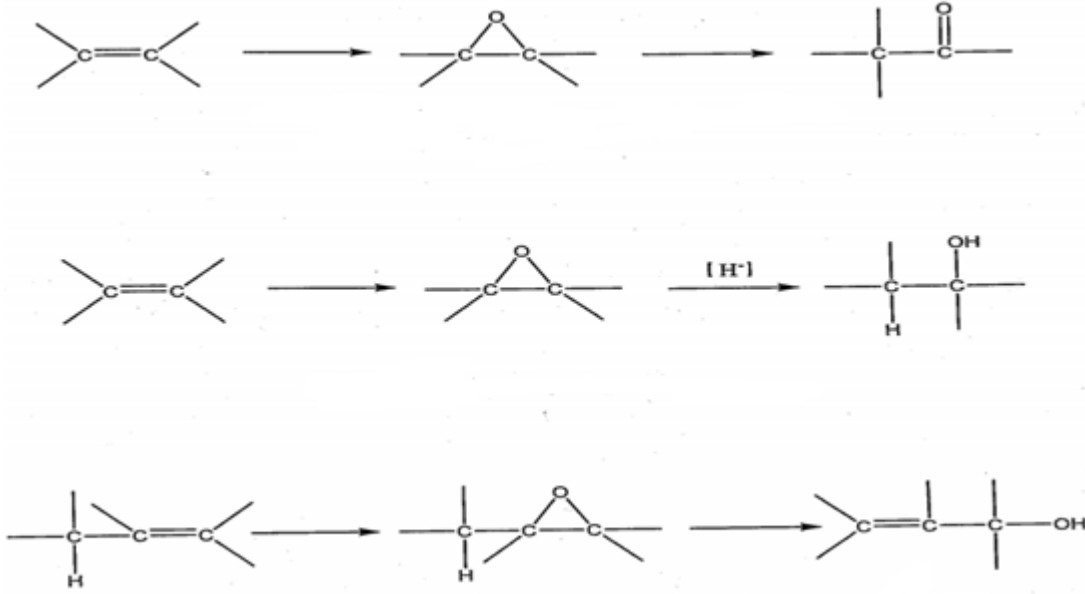
Şekil 1.7 : Baz ile epoksi halka açılma mekanizması.

1.6.2 Epoksi halkasının diğer reaksiyonları

Epoksi halkası Lewis asitleri ile karbonil bileşiklerine izomerize olabilir [15]. Epoksi izomerizasyonuna enol asetatların α -asetoksiketonlara, vinil silanların keton ya da aldehidlere dönüşümleri örnek gösterilebilir [16,17].

Kuvvetli baz ile katalizlenen halka açılma reaksiyonu ile allil alkol bağlanmasına yol açar. Kuvvetli bazlara örnek olarak dialkil aminlerin lityum tuzu gösterilebilir [18].

Epoksiler doymuş alkollere indirgenebilir. Lityum alüminyum hidrür ve diğer indirgeyici ajanlar yukarıda açıklandığı gibi bir nükleofil gibi hareket eder ve hidrit epoksi halkasının daha az substitüye olan karbon atomuna eklenir, Şekil 1.8 [19].



Şekil 1.8 : Epoksi halkasının diğer reaksiyonları.

1.7 Fotopolimerizasyon

Fotopolimerizasyon, reaktanların görünür ışık veya UV ışın kaynakları ile uyarılması sonrasında monomerlerin hızlı bir zincirleme reaksiyon ile makromolekül ve termoset yapılara dönüşüm reaksiyonudur [20,21].

Özellikle, serbest radikal ve katyonlar gibi reaktifler, yüksek enerjili radyasyonun absorpsiyonu ile bir sıra monomer ve radikallerin kimyasal reaksiyonu sonucunda makromolekülleri meydana getirmektedir. Ekonomik kaygılardan uzak ve çevre dostu olmasından dolayı ticari uygulamalarda da fotopolimerizasyona ilgi artmaktadır. Oda sıcaklığından yüksek hız, düşük enerji tüketimi, kesikli üretim gibi belirgin avantajları sayesinde, ahşap kaplama, plastik, metal yüzey kaplamaları, optik lif uygulamaları, baskı mürekkepleri ve yapıştırıcı üretim süreçlerinde teknolojik gelişmeler devam etmektedir [22,23]. Aynı zamanda foto kürleşme sırasında organik çözücülere ihtiyaç duyulmaması, zararlı organik çözücülerin çevreye verdiği zararın önüne geçmektedir.

Fotopolimerizasyon prosesinde başlangıçta genellikle viskoz sıvı fazda olan reaktanların tamamının katı faza geçmesi söz konusudur. Bu sayede %100 viskoz sıvı fazdaki reaktanlar, birkaç saniye içerisinde %100 katı faza geçerler [24]. Genellikle sıvı viskoz faz, fonksiyonel oligomerler, monomerler, reaktif seyrelticiler, katı-dolgu malzemeleri ve foto başlatıcıları ihtiva etmektedir. Foto başlatıcıların

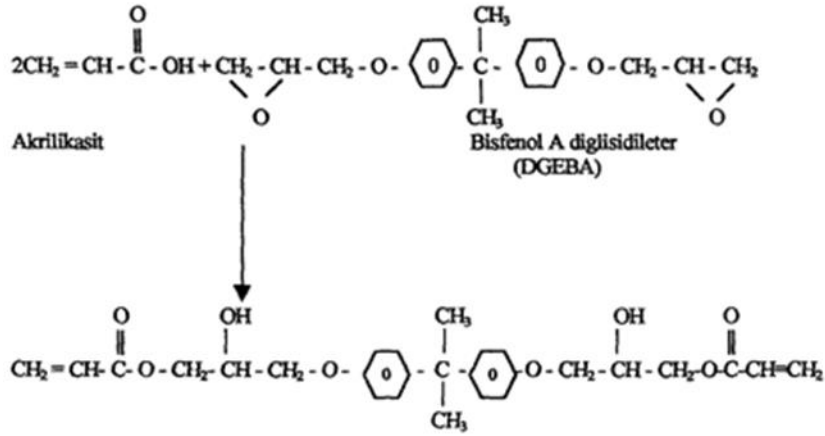
ışığın emilmesi yardımıyla ile fotokimyasal bölünme sağlanmaktadır. Bu bölünmeler (tip-1) foto başlatıcı ve hidrojen transferi (tip-2) foto başlatıcıları kullanılarak elde edilen aktif radikaller ile polimerizasyon reaksiyonunu başlatmıştır [21,22,20,25] . Benzoineter, trimetilbenzoilfosfin oksit ve asetofenon türevleri tip-1 foto başlatıcılara örnektir. Benzofenon, tiyoksanon ve ketokumarinler ise genellikle tersiyer amin koajanı ile birlikte tip-2 foto başlatıcılara örnek gösterilebilir. Yaygın olarak kullanılan uygulamalarda, üretan akrilik oligomerler, polyester ya da epoksiler ile mono-fonksiyonel ya da multi- fonksiyonel düşük ağırlıklı akrilatların reaksiyonu ile kimyasal ve aşınma dayanımı yüksek, sert ve tok, elastiklik özellikli düşük molekül ağırlıklı malzemeler elde edilmektedir [20,22]. Reaktif seyrelticiler ve monomerler çapraz bağ yoğunluğunu ve polimerizasyon hızını arttırırken, yüksek yoğunluklu oligomer ve katkıların viskozitelerini düşürmektedir [20,22]. Reaktif seyrelticiler ve monomerler çapraz bağ yoğunluğunu ve polimerizasyon hızını arttırırken, yüksek yoğunluklu oligomer ve katkıların viskozitelerini düşürmektedir.

1.7.1 Oligomerler

Oligomerler, kaplamaların sertlik, kimyasallara dayanımı veya esneklik gibi özelliklerini belirleyen reaktif polimerlerdir. Fonksiyonel grupla sonlanan, düşük-orta molekül ağırlıklı polimerize olabilen oligomerler UV ışınları ile sertleşen kaplamaların en önemli birimlerinden biridir. Çoğunlukla kaplamalar kullanılan oligomerlere göre isimlendirilirler. Oligomerler, akrilatlar, doymamış polyesterler, epoksi ve tiyo-en olmak üzere 4 ana grupta incelenmektedir.

1.7.1.1 Akrilik oligomer

Akrilik oligomerler, hızla tepkime vermeleri, kolay polimerleşmeleri, fiyatlarının çok pahalı olmaması ve ticari olarak kolay elde edilebilir oldukları için yaygın olarak kullanılan gruptur. Metakrilat içeren oligomerler de kullanılabilirler, fakat akrilatlara göre daha yavaş tepkime verirler ve esneklikleri akrilatlara göre daha düşüktür. Ayrıca, metakrilatların sıcaklık ve aşınmaya karşı dayanımları daha yüksektir. Bundan dolayı, akrilatlarla karışım halinde kullanımları uygundur. Epoksi akrilatların çok sayıda yapısal çeşitleri bulunmaktadır. Epoksi akrilatlar akrilik veya metakrilik asitlerin epoksi reçineler epoksi halka açılma reaksiyonu ile elde edilirler, Şekil 1.9.



Şekil 1.9 : Epoksi akrilatlar eldesi.

1.7.1.2 Doymamış poliyester akrilat oligomer

Doymamış poliyester içeren UV ışınları ile kürleştirilen kaplamalar düşük kaynama sıcaklıklı reaktif monomerler (genellikle stiren) ile seyreltilirler. Ticari olarak kolay elde edilmeleri ve çok ucuz olmaları avantajlarındandır. Doymamış poliyesterler, kürleşme zamanının uzun olması, sararma, oksijen duyarlılığı, yüzey dayanıklılığının düşük olması, yüksek oranda uçuculuk gibi dezavantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadırlar [26].

1.7.1.3 Epoksi oligomer

Epoksi oligomerler, katyonik mekanizma ile kürleştirilirler. Epoksi oligomerlerin diğer oligomerlere göre avantajları;

1. UV kaynağı kesildikten sonra tepkime devam etmesi,
2. Oksijen inhibisyonundan etkilenmemesi,
3. Metal yüzeyler üzerine yapışma özelliği iyi olması
4. Diğer oligomerlere göre daha az kokulu olmasıdır.

Bunların dışında, yüksek maliyet, kullanılan foto başlatıcı çeşidinin az olması, polimerizasyon reaksiyonunun yavaş olması, ısı, nem ve pH hassaslığı epoksi oligomerlerin dezavantajlarıdır. Epoksi oligomerler tek başına kullanılabildikleri gibi, hidroksil fonksiyonlu oligomerler ile karıştırılarak elastiklik, kürleşme süresinin hızlandırılması ve sertlik gibi özellikleri değiştirilebilir [26].

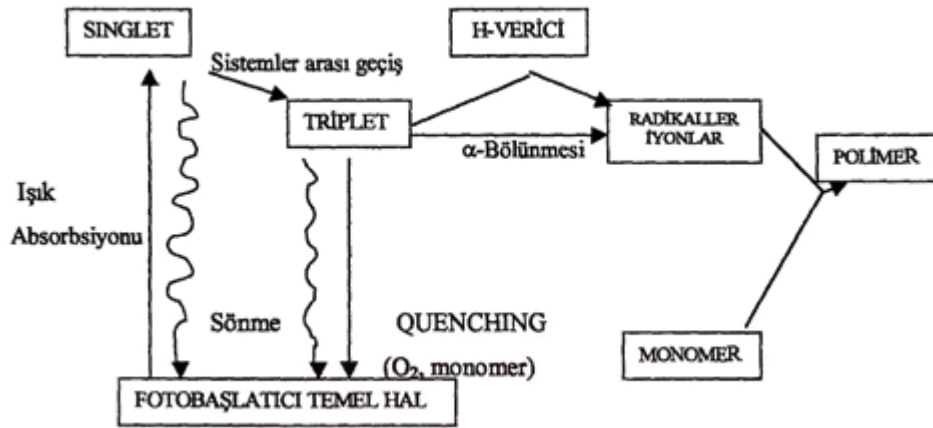
1.7.1.4 Tiyo-en oligomer

Tiyo-en oligomerler, serbest tiyol radikalleri ile olefinlerin tepkimeleri sonucunda elde edilirler. Tiyoller ya da merkaptanlar alkol yapısına benzerler, fakat hidroksil

grubundaki oksijen sülfürle yer değiştirmiştir. Birçok merkaptan çeşidi kolaylıkla doymamış reçine ya da oligomerlerle tepkimeye girmektedir. Ayrıca, sistemin ağır kokusu kullanımı zorlaştırmaktadır. PVC zemin kaplanmasında, elektronik endüstrisinde kullanımları olmasının yanında genellikle gazete basımında kullanılmaktadır [26].

1.7.2 Foto başlatıcılar

Etkili bir foto başlatıcı, emisyon aralığı (248-780 nm) geniş olan ışık kaynaklarında absorpsiyon yapabilmelidir. Yüksek verimli başlatıcı kaynaklarına dönüşüm, foto başlatıcıların uyarılmış hale geldiğinde birkaç nanosaniye kalması durumunda sağlanır. Bu sayede, kısa sürede monomerler ile polimerizasyon gerçekleşir veyahut oksijen ile bloke edilir, Şekil 1.10.



Şekil 1.10 : Foto başlatıcıların uyarılması.

UV ışınları ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonunda, ışık şiddeti arttırılarak polimerizasyon hızının ayarlanabilir olması, ısısal polimerizasyona göre üstünlük sağlamaktadır. Bunun yanında, reaksiyon foto başlatıcı konsantrasyonu ile kontrol edilebilir.

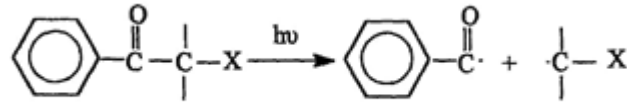
Foto başlatıcılar şu özelliklere sahip olmalıdır;

- Aktivasyon bölgesinde yüksek absorpsiyon,
- Serbest radikal eldesinde yüksek quantum verimi,
- Reçine içerisinde yüksek çözünme,
- Düşük uçucu, kokusuz ve sararmaz olması,
- Zehirsiz ve düşük maliyetli olmalıdır.

Foto başlatıcılar radikal oluşum mekanizmasına göre bölünme ve hidrojen transferi ile olmak üzere iki gruba ayrılır. Diğer bir foto başlatıcı tipi olan katyonik foto başlatıcılara ise burada değinilmemiştir.

1.7.2.1 Fotokimyasal bölünme ile radikal oluşturan foto başlatıcılar

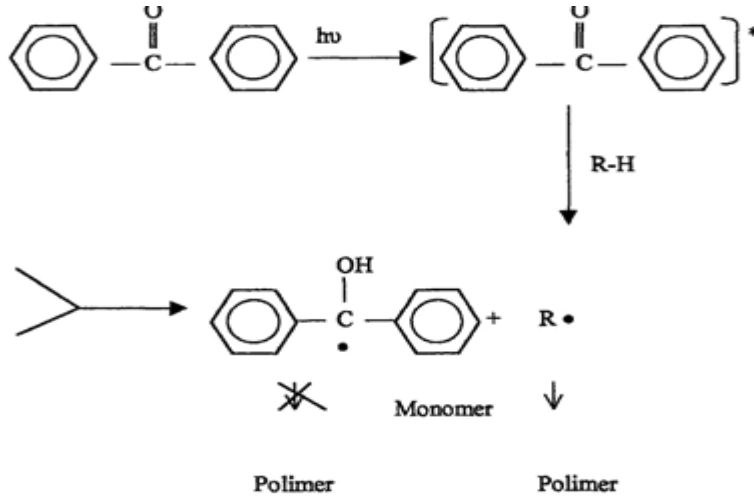
Bu gruptaki foto başlatıcılar, UV ışınları ile homolitik parçalanan karbon çifte bağı içeren aromatik karbonil yapıları bileşiklerdir. UV ışınları ile uyarılma sonrasında iki radikal birim oluştururlar, Şekil 1.11 [27] .



Şekil 1.11 : Fotokimyasal bölünme ile radikal eldesi.

1.7.2.2 Hidrojen transferi ile radikal oluşturan foto başlatıcılar

Benzofenon veya tiyoksanon gibi aromatik ketonlar UV ışınları ile bölünmezler. Bu gruptaki başlatıcılar hidrojen verici molekül ile kompleks oluşturur ve hidrojen transferi yaparak ketil radikali ve polimerizasyonu başlatan radikali meydana getirmektedir, Şekil 2.12.

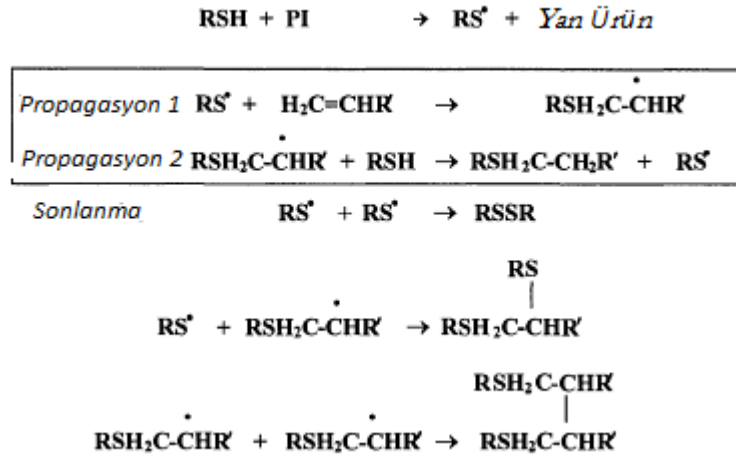


Şekil 1.12 : Hidrojen transferi ile radikal eldesi.

Aktif olmayan ketil radikali, radikal-radikal birleşmesi ile yok olurken, reaksiyon hidrojen verici yapıdan oluşan radikal ile başlatılır. Tersiyer aminler, α -amino alkil radikalın monomerin çifte bağı ile reaksiyon vermesi neticesinde reaksiyonu hızlandırdıklarından yardımcı başlatıcı olarak görev alırlar [27].

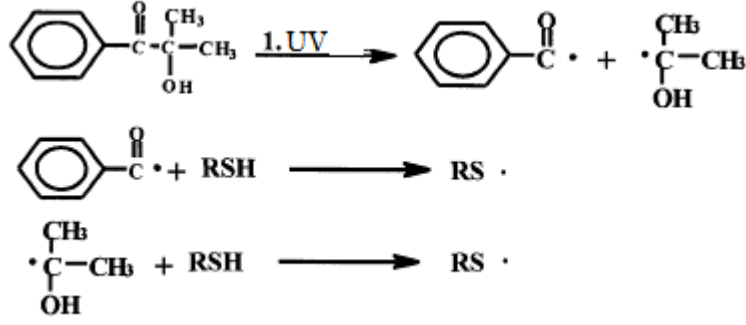
1.8 Tiyo-en fotopolimerizasyonu.

Tiyo-en tabanlı sistemler ortalama fonksiyonlitesi 2'den büyük olan multi-fonksiyonel tiyoller ve diğer multi-fonksiyonel doymamışlık içeren birimlerin UV ışığı altında kürleşmesi ile elde edilen yüksek çapraz bağ yoğunluklu malzemelerdir [22,28]. Alkenler, vinil eterler, akrilatlar, allil eterler reaksiyonlarda kullanılan başlıca olefinik monomerlerdir. Herhangi bir ticari olarak kullanılan tiyoller, komonomer olarak reaksiyon verebilir. Tiyo-en polimerizasyonu basamaklı katılma ve serbest radikal zincir transfer mekanizması göre ilerlerler [22,29,30]. Basit olarak tiyo-en sistemi 2 propagasyon ve 1 sonlanma adımı ile tiyil radikalinin oluşum mekanizması başlangıç aşaması ile şekil 1.13'de gösterilmiştir.

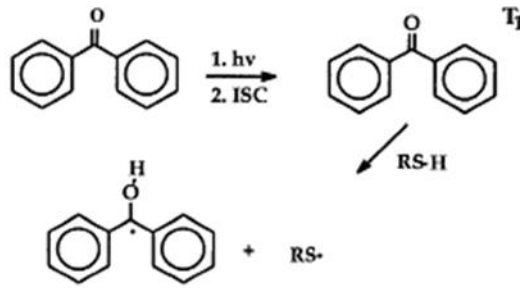


Şekil 1.13 : Basamaklı serbest radikal zincir transfer mekanizması.

Genellikle reaktanlar stokiometrik oranda reaksiyona sokulmaktadır. Bu reaksiyonda homopolimerizasyon olmamakla birlikte monomer konversiyonu aynı değerlerdedir. Başlangıç adımı tip-1 veya tip-2 foto başlatıcılar ile foto kimyasal reaksiyon üzerinden tiyil radikalleri elde edilmektedir. Tiyil radikalinin elde edilmesinde kullanılan foto başlatıcıya bağlı olarak reaksiyonda değişiklikler var. Tip-1 foto başlatıcılar UV ışımada sırasında α -bölünme prosesine göre reaksiyon verirler. Tiyol, radikallerin biri ya da her ikisiyle de reaksiyon verir, (Şekil 1.14.). Diaril keton gibi tip-2 başlatıcılar UV ışığının absorpsiyonu ile singlet uyarılmış halden, triplet uyarılmış hale geçerler [25]. Triplet haldeki diaril keton, tiyolun hidrojenini kopartarak tiyil radikali ve kation açığa çıkarır, (Şekil 1.15).



Şekil 1.14 : Tip 1 foto başlatıcı dimetoksi fenilasetofenon (DMPA).



Şekil 1.15 : Tip 2 foto başlatıcı benzofenon.

Tiyo-en fotopolimerizasyon sistemleri düşük jelleşme noktası, yüksek monomer konversiyonu ve düşük çekme özellikleri ile yaygın olarak kullanılan akrilat sistemlerine göre birçok avantajlar sunmaktadır. Tipik serbest radikal polimerizasyonunda ortam oksijeni nedeniyle engellenmektedir. Hem başlama hem de propagasyon basamağı ortam buluna oksijen nedeniyle engellenmektedir. Oksijen başlatıcı radikallerin ya da propagasyon basamağındaki peroksit radikallerinin oluşması engellemektedir [22,29,30]. Bu nedenle akrilatların polimerizasyonu inert ortamında yürümektedir. Tiyo-en polimerizasyonunda ise ortamdaki oksijen nedeniyle reaktivitesi düşük peroksit radikalini açığa çıkarmaktadır [22,29,30]. Peroksit radikalinin tiyol monomerini aktive etmesiyle tiyil radikalinin açığa çıkma süreci ortamdaki oksijen tükenene kadar devam etmektedir, (Şekil 1.13). Bu nedenle serbest radikal zincir prosesi kesintiye uğramaz.

Tiyo-en polimerizasyonunun koku, sararma, oda sıcaklığında kısa raf ömrü gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Özellikle foto başlatıcı olarak aromatik keton türevleri seçildiğinde, başlama adımında ortaya çıkan yan ürünler nedeniyle temiz yüzeylerde belirgin bir sararma görülmektedir.

Tiyo-en polimerizasyon hızı, çifte bağın ve tiyolun reaktivitelerine bağlı olarak değişmektedir. Fonksiyonel gruplar reaktiviteyi etkileyen parametrelerin başında gelmektedir. Tiyo-en fotopolimerizasyon sistemleri düşük jelleşme noktası, yüksek monomer konversiyonu ve düşük çekme özellikleri ile yaygın olarak kullanılan akrilat sistemlerine göre birçok avantajlar sunmaktadır.

1.9 Literatür Araştırması

Suppes ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, oligomerik poliollerin sentezi prosesi araştırılmıştır. Soya yağı kaynaklı epoksida trigliseridlerin, hidroksil içeren bileşikleri ile sülfonik asit katalizörlüğünde polioller sentezlenmiştir. Fosfat süstitüe poliollerden, kırılma noktasında çekme dayanımı en az 0,4 MPa ve mükemmel ısıl dayanımı olan üretan bioelastomer malzeme elde edilmiştir. Epoksida trigliserid, hidroksil içeren alkol ya da diasit bileşiği ve sülfonik asit 100-240 °C 'de reaksiyona girmiştir. 1 dakika ile 24 saat arasında değişen sürelerde reaksiyon gerçekleştirilmiştir [31].

Suppes ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, düşük maliyetli ve yenilenebilir kaynak olan soy yağından polioller elde edilmesi ve poliollerün poliüretan formülasyonunda kullanılması araştırılmıştır. Polioller, epoksida soya yağının 140-170°C'de etilen glikol ile p-toluen sülfonik asit katalizörü ile sentezlenmiştir [32].

Webster ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, epoksida yağ bileşiklerinin çapraz bağlanma ürünlerinin yumuşak ya da viskoz olma probleminin üstesinden gelmek amacıyla, epoksi bileşiği içerisinde fonksiyonel gruplarının artırılması ile yüksek fonksiyonalliteli epoksi sentezi araştırılmıştır. Her bir molekülünde 4 ya da daha fazla hidroksil grubu içeren epoksida soya yağı veya bitkisel yağ esterleri poliollerden, yüksek fonksiyonalliteli epoksi reçine sentezi araştırılmıştır. Yüksek fonksiyonalliteli epoksi reçinenin UV ışınması altında yüksek hızda fotopolimerizasyon reaksiyonu ile katı aynı zamanda sert malzeme elde edilmiştir [33].

Virgil ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, soya yağı esterlerinden epoksi reçine ve malzeme haline getirme yöntemleri araştırılmıştır. Transesterifikasyon adımıyla gliserolün serbest kalması ile birden fazla doymamış C=C bağı içeren yeni bir yağ asidi esterinden, epoksidasyon reaksiyonları ile epoksida soya yağı esterleri sentezlenmiştir. Yağ asidi esterinden elde edilen epoksi reçinelerin düşük maliyetli

ve biobozunur özellikleri olduğundan gıda ve teneke içecek kutu kaplamaları gibi uygulama alanı vardır [34].

Suppes ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, bitkisel yağlarından polioli sentezleme prosesi üzerine araştırılma yapılmıştır. Proses adımları epoksidasyon, hidroliz ve oligomerizasyon adımlarını içermektedir. Bu proses ile rigid köpük ve diğer uygulama alanları bulunan malzeme elde edilmiştir [35].

Broecker tarafından yapılan çalışmada, suda çözünebilen, polieterester kaynaklı vinil modifiyeli sentetik reçine sentezi araştırılmıştır. Epoksi grubu ya da hidroksil grubu içeren bileşikler, en az 1 etilenik çifte bağa sahip 3-20 karbon atomu olan alkol ise katalizör ve ısı varlığında eterifikasyon reaksiyonu vermiştir. Eterifikasyon ürünü esterleştirilmiştir. Eterifikasyon ürünü ise mono veya polikarboksilik asit ile reaksiyonu vererek en 25 asit numarası olan vinil modifiyeli sentetik reçine amonyak ya da organik nitrojen ile nötralize ederek suda disperse ürün elde edilmiştir [36].

Payne ve Smith tarafından yapılan çalışmada, bir tür epoksi süstitüe organik bileşik sentezi araştırılmıştır. Hem asit hem de alkol kısmında epoksi grubu olan esterler stabilizatör ve plastikleştirici olarak kullanılmaları yanında çeşitli plastiklerin sentezinde monomer olarak kullanılmaktadır. Polikarboksil asidin en az bir karboksil grubu, epoksi gruplu alkol ile esterleştirilmiştir ve en az bir diğer karboksil grubu ise allil alkol gibi en bir doymamış C=C bağı bulunan alkol ile esterleşme reaksiyonu vermiştir. Epoksi süstitüe poli fonksiyonel ester, metil akrilat gibi doymamış karbonlu bileşiklerle polimerize edilerek ürün elde edilmiştir [37].

Chisholm ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, bitkisel yağlardan düşük viskoziteli ve yüksek fonksiyoniteli kaplama ya da kompozit malzemelerinin üretim alanlarında kullanılmak üzere bileşik sentezi üzerine araştırma yapılmıştır. Reaktif yağ asidi içeren bileşik eldesi için, soya yağı trigliserid allil alkol ile esterleştirilmiştir. Eterifikasyon ürününden reaktif seyreltici ve UV ışınları altında çapraz bağı malzeme elde edilmiştir [38].

Fan ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, çevre dostu plastikleştirici üretimi amacıyla hayvansal ya da bitkisel yağların epoksidasyon reaksiyonu ile modifikasyonu metotları araştırılmıştır. 40-60°C sıcaklıklara kadar ısıtılan hayvansal ve bitkisel yağlar sedimantasyon ile safsızlıklarından uzaklaştırılıp, fosforik asit ve su ile karıştırılmıştır, su vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra karışıma eşit miktarda metanol ve sülfürik asit ile esterleştirilmiş, doymamış karbonlu asit ve baz katalizör ilavesi ile transesterifikasyon reaksiyonu vermiştir ve reaksiyon ortamı nötralize

edilerek ara ürün elde edilmiştir. Ara ürün , %35'lik H₂O₂ ve asit katalizör ile epoksidasyon reaksiyonu vermiştir. Yaklaşık %5 epoksi grubu içeren epokside yağ ürünü sentezlenmiştir [39].

Luo ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, epoksi halka açılma reaksiyonu ile bitkisel yağlardan allillenmiş çift bağ içeren biyo polimer sentezi araştırılmıştır. Epoksi halka açılma reaksiyon ürünü ve yan reaksiyonlar karakterize edilmiştir. Bu çalışmada soya yağı standart epoksidasyon reaksiyonları ile 4 epoksi fonksiyonalite ürün elde edilmiştir. Epokside soya yağının allil alkol ile halka açılma reaksiyonu ve yan reaksiyon olarak homopolimerizasyon reaksiyonları araştırılmıştır. Doymamış allik C=C ile maleik anhidrit serbest radikal polimerizasyonu ile termoset allil kopolimeri sentezlenmiştir. Farklı oranlarda maleik anhidrit kullanılarak elde edilen malzemeler yüksek jel content (%99), düşük su absorpsiyonu (%1) ve düşük şişme oranı(%4) gibi özelliklere sahiptir [40].

Chen ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, soya yağından tiyol ve doymamış karbonlu bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu araştırılmıştır. UV ışınları ile çapraz bağlanan malzemenin fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Yenilebilir çevre dostu kaynaklar kullanılarak kaplama malzemesi elde edilmiştir. Multifonksiyonel tiyol veya fonksiyonel hidroksil grupları içeren bileşikler, epokside soya yağının Lewis asidi katalizörlüğünde epoksi halka açılma reaksiyonundan elde edilen bileşikler FT-IR ve NMR ile karakterize edilmiştir. Fotopolimerizasyon kinetiği, kaplamanın fiziksel ve termal özellikleri incelenmiştir. Soya yağı kaynaklı tiyol ve polien bileşiklerinin düşük fonksiyonaliteye sahip olması nedeniyle düşük çapraz bağ yoğunluklu malzeme elde edilmesine neden olmaktadır. Bundan dolayı petrol kimya ürünü tiyol ve polienler ile karışımından serbest radikal başlatıcı olmadan da UV ile çapraz bağlı malzeme sentezlenebilmektedir. Bu yüksek fonksiyonel grubu içeren tiyol-en sisteminden daha iyi özelliklerde kaplama elde edilebilir [41].

Nunes ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, hint yağı ve türevlerinin VO(ACAC)₂-TBHP (tert-BU hidroperoksit) katalizör sistemi epoksidasyonu araştırılmıştır. %20 TBHP ve %1 VOC(acac)₂ içeriği ile 3 saat sonunda reaksiyon %88 konversiyonda gerçekleştirilmiş olup %73 epoksidasyon derecesi, %82 seçicilik elde edilmiştir. Ürün GC/MS ve ¹H-NMR ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar VOC(acac)₂ K10 kili katalizör sistemi ile epoksidasyon veriminin arttırıldığını göstermiştir [42].

Virgil ve diğeri tarafından yapılan çalışmada, soya yağı esterinden epoksi reçine ve epoksi malzeme sentez metodu araştırılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu ile gliserol uzaklaştırılmış ve ilave doymamış karbonlu yağ asidi esteri sentezlenmiştir. Bir ya da daha fazla doymamış karbonlu yağ asidi esteri standart epoksidasyon yöntemiyle epoksidedilmiştir. Bu epoksidedi esterler monomer olarak kullanılarak farklı epoksi reçine sistemlerinde kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirme amacıyla kullanılabilirler [43].

Gan ve diğeri tarafından yapılan çalışmada, transesterifikasyon ve esterifikasyon yöntemleri ile palm olein, palmitik asit ve oleik asidin, KOH ve H₂SO₄ katalizörlüğünden allil estere sentezlenme reaksiyonları araştırılmıştır. Allil palmitat, allil epoksistearat ve epoksidedi palm olein allil esterleri 120°C tert-BU perbenzoat ile polimerizasyon reaksiyonu vererek oligomerler sentezlenmiştir. Zincir reaksiyonları sırasında epoksi halka açılması gerçekleşmemiştir. Epoksidedi palm olein allil esterinden elde edilen polimerin camsı geçiş sıcaklığı 204,4°K olarak belirlenmiştir. Polimerlerin mol ağırlıklarının 10⁴'den fazla olduğu düşünülmektedir [44].

Krishnamurti ve diğeri tarafından yapılan çalışmada, dehidrate hint yağı asidi ya da onun maleatları, metakrilik asit, allil alkol, polietilen glikol, akrilik asit, stiren metakrilik asit, stiren-allil alkol kopolimeri ile reaksiyonundan elde edilen bileşiklerle modifiye edilmiş epoksi reçinelerden, suda çözünen epoksi malzemelerin sentezi araştırılmıştır. Epoksi reçine boya içerisinde parlaklığı iyi ve anti-korozif özellikleri vermek için kullanılabilir. Boya fırçalama, spreyleme gibi yöntemler yüzeyde düzgün film oluşturacak şekilde uygulanabilir [45].

Chang tarafından yapılan çalışmada, bitkisel crambe yağının allil alkol ile HCL katalizörlüğünde, 48 saat oda sıcaklığındaki transesterifikasyon reaksiyonundan allil ester yağ asitlerinin sentezi araştırılmıştır. Yağ asitlerinin allil esterlerinin, NAHCO₃ katalizörlüğünde m-kloroperbenzoik asit ile reaksiyonundan %5,08 epoksi oksijen içeren bifonksiyonel allil epoksi ester sentezlenmiştir. Allil gruplarının yaklaşık %9'ü epoksidedi olmuştur [46].

Raghavachar ve diğeri tarafından yapılan çalışmada, sikloalifatik epoksi reçineler düşük viskozite ve reaktiviteli yardımcı reaktifler ile düşük VOC salınımı nedeniyle kaplama ve mürekkep uygulamalarında kullanılmaktadır. Düşük maliyeti ve reaktifliği nedeniyle epoksidedi soya yağı katyonik termal olarak kurlaşan kaplama ve mürekkep elde edilen reçinelerle beraber kullanılmaktadır. % 40'a kadar epoksidedi soya yağı içeren epoksi reçine karışımları özellikleri araştırılmıştır. % 10 epoksidedi

soya yağı oranı değişmesi ile 12 dakikada 120°C' de elde edilen çapraz bağlı malzemenin kalem sertliğinin 1 birim değiştiği belirlenmiştir. Epoksi/poliol oranı değiştirilerek epoksi malzemenin sertliği değişmektedir [47].

Ohkawa ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, poli-enlerin, süstitüe olmuş ya da olmamış allil alkol türevi, aktinik radyasyon ile reaktif hale gelen C=C bağına sahip olduğundan bahsedilmiştir. En az iki reaktif C=C bağı içeren politiyol ve polien bileşikleri, ekivalent C=C bağları ile tiyol gruplarının oranı 0,7:1,0 ve 1,5: 1,0 olacak şekilde karıştırılmıştır ve çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Karışımın çapraz bağlanma sonrasında düşük yapışma dayanımı özelliği kazandığı görülmüştür [48].

Eckart tarafından yapılan çalışmada, serbest radikal başlatıcı varlığında poli-en ile politiyol kürleşme reaksiyonu katı, çapraz bağlı, solventlerde çözilemeyen kaplama malzemesi sentezi araştırılmıştır. 50-250°C sıcaklıklarda imidize edilen çapraz bağlı üründen, yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzeme elde edilmiştir [49].

Morgan tarafından yapılan çalışmada, her biri hydantoin glikol türevi, uygun polien ve politiyol bileşiklerinden serbest radikal başlatıcı varlığında UV ışığı altında çapraz bağlı katı ve çözilemeyen elastomer malzeme sentezi araştırılmıştır. Doymamış karbon bağına sahip organik bileşik allil son gruplu 2,4-toluen izosiyanat ve en az fonksiyonel grup içeren N,N'-bis dimetilhydantoin ile merkaptokarboksilik asit reaksiyonu ile elde edilen polien ve politiyol bileşiklerinden, kimyasallara dayanımı yüksek kablo ya da metal kaplama malzemesi üretimi incelenmiştir [50].

Morgan tarafından yapılan çalışmada, en az iki reaktif doymamış karbonlu katı stiren-allil alkol kopolimeri ile en dört fonksiyonel gruplu sıvı politiyol bileşikleri serbest radikal başlatıcı varlığında UV ışınları altında katı, çözülmeyen, kimyasallara dayanımlı çapraz bağlı kaplama ve baskı plakası alanında kullanılabilen politiyoeter malzeme sentezi araştırılmıştır [51].

Larsen tarafından yapılan çalışmada, yan ya da ana zincirinde terminal olarak bulunan en az bir doymamış karbonlu ve en az bir terminal tiyol grubuna sahip toplamda en 3 doymamış karbon ve tiyol gruplu, sıvı fazdaki polien-politiyol karışımı serbest radikal başlatıcı varlığında UV ışınları altında çapraz bağlı katı elastomer ve rijit malzemeler vermek üzere çapraz bağlama reaksiyonu vermiştir. Çapraz bağlı ürün kaplama, yapıştırıcı, dolgu malzemesi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir [52].

Japonya’da yapılan bir çalışmada, 4 fonksiyonel gruplu pentaeritritol tetrakis ile allil-izosiyanat 70°C de 30-60 dakika karıştırılmıştır. Serbest radikal başlatıcı varlığında UV ışını altında çapraz bağlanarak modülü 1160psi, %50 uzama özelliklerinde zemin kaplama filmi elde edilmiştir [53].

Fransa’da yapılan bir çalışmada, Stiren-allil alkol kopolimeri ve tolüen-diizosiyanat-allil alkol kopolimeri, pentaeritritol ve foto başlatıcı varlığında UV ışığı altında polyester film üzerini kaplama amacıyla çapraz bağlanmıştır [54].

Clifton diğerleri tarafından yapılan çalışmada, polibütadien ya da poliizosiyanatlardaki internal pozisyondaki doymamış C=C çift bağlarının politiyoller ile UV altında çapraz bağlanmaları ile kararlı yapıda malzemelerin elde edilmediği belirtilmiştir. Bu nedenle ana zincirde en az iki doymamış C=C çifte bağ bulunan molekül ağırlığı 300-20000 arasında bulunan likit polien ile politiyol ile serbest radikal varlığında çapraz bağlanması ile kokusuz, katı elastomer malzeme elde edilmiştir [55].

Barber diğerleri tarafından yapılan çalışmada, basınca duyarlı yapıştırıcı bant kaplama malzemesi elde etmek amacıyla en iki doymamış C=C bağına sahip polien ile en 2 tiyol grubu içeren politiyol foto başlatıcı varlığından UV ya da β ışınması altından çapraz bağlanma reaksiyonu araştırılmıştır [56].

Guthrie diğerleri tarafından yapılan çalışmada, özellikle teneke kutular gibi metal yüzeyleri yüksek hızlarda kaplama amacıyla UV ışınması ile çapraz bağlanan vernik türevi elde edilmiştir. En az iki doymamış C=C çifte bağı olan polien ile iki ya da da fazla tiyol grubu içeren politiyol karışımı metal yüzeylerini kaplama amacıyla yüksek dayanımlı, pürüzsüz yüzey sağlayan ve şeffaf özellikli vernik türevi olarak hazırlanmıştır [57].

Guthrie diğerleri tarafından yapılan çalışmada, her molekülünde en az iki –SH tiyol grubu olan politiyol, doymamış karbon bağının tiyol grubuna oranı 0,2:1 ile 5:1 olacak miktarda 2,4,6 triallil-triazin , %0,0005-50 oranında foto başlatıcı ve %1-50 arasında değişken miktarda polyester karışımından metal yüzeylere uygulanabilen vernik türevi olarak UV ışınması altında çapraz bağlı kaplama malzemesi elde edilmiştir [58].

Hollanda’da yapılan bir çalışmada, UV ışınları ve yüksek enerjili ışınlar ile çapraz bağlanabilen polien-politiyol karışımları kablo kaplamaları olarak kullanılabilir olduğu belirtilmiştir. 1 mm bakır kablo, triallil izosiyanat, pentaeritritol ve foto

başlatıcı karışımına daldırılmış ve UV ışınları altında çapraz bağlanmıştır. Yüzeyi pürüzsüz, yapışkan ve elastik kablo kaplaması elde edilmiştir [59].

Wrzesinski diğerleri tarafından yapılan çalışmada, molekül başına en az iki doymamış C=C çifte bağı içeren polien, değişen miktarda non-iyonik emülsiyeye edici, değişen miktarda karnauba wax ya da parafin wax, toplam fonksiyonalite 4' ten az olmamak üzere 0,6:1 oranında fonksiyonel grup ile tiyol içeren politiyol bileşiği ve foto başlatıcı ile 1-30 dakika ışık altında fotopolimerizasyon ile yüzeylere güçlü yapışma özellikli kaplama elde edilmiştir [60].

Morgan tarafından yapılan çalışmada, katı polien-politiyol karışımı serbest radikal başlatıcı ile ışık altında elde edilen çapraz bağlı katı malzemenin, photoresist, baskı plakaları gibi görüntüleme yüzeylerini kaplama olarak kullanılabilirdiği belirtilmiştir. Polien ve politiyolun her ikisi de stiren-allil alkol kopolimerinin farklı türevlerinden sentezlenmiştir. Polien, stiren-allil alkol kopolimerinin doymamış izosiyanat ile reaksiyondan elde edilmiştir. Politiyol ise merkaptokarboksilik asit ile sentezlenmiştir [61].

Mizori ve Dershem tarafından yapılan çalışmada, viskozitesi 100-25000 cps arasında olması koşuluyla en az bir etilenik doymamış karbonlu oligomer ya da polimer, en az bir fonksiyonel tiyol gruplu bileşiği reaktif seyreltici ve foto başlatıcı karışımından çapraz bağlı minimum %30 uzama özellikli yapışkan kaplama eldesi araştırılmıştır [62].

Hollanda'da yapılan çalışmada, metil anhidrit-maleik anhidrit kopolimerinin allil alkol ya da trimetilolpropan diallil eter ile reaksiyonu ile polien elde edilmiştir. Elde edilen polien, politiyol ve foto başlatıcı varlığında aktinik radyasyona maruz bırakılarak katı yüzey kaplaması elde edilmiştir [63].

Walter ve Clifton tarafından yapılan çalışmada, özellikle kontrplak laminasyon uygulamalarında kullanım yeri bulunan, serbest radikal katalizör ile çapraz bağlanabilen, 2 ya da daha fazla C=C bağı polien ve 2 ya da daha fazla -SH grubu içeren karışımı araştırılmıştır. Bu nedenle bisfenol α -allilamien ve pentaeritrol tetrakis molar olarak 1:0,5 oranında karıştırılarak, 2 kontrplak plakası arasında fotopolimerize edilerek mükemmel nem dayanımlı malzeme elde edilmiştir [64].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzemeler

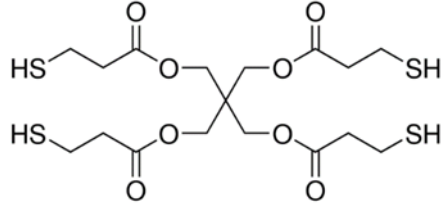
Epokside soya yağı Doc. Dr. Hüseyin ESEN tarafından temin edilmiştir. %98,5 saflıkta allil alkol, K10 Montmorollinite ve Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) ise Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

2.2 Allillenmiş Epokside Soya Yağı Sentezi

0.3 mol (20 ml) Allil alkol ile 2 gr K10 katalizör, termometre ekipmanı ve geri soğutucu ile donanımlı 3 boyunlu cam balona alınmıştır. Sabit karıştırma hızı ile su banyosunda 60 °C' ye kadar ısıtılan karışım üzerine 10 gr (0,01 mol) epokside soya yağı ilave edilmiştir. Epoksi gruplarının dönüşümü reaksiyon ortamından belirli aralıklarla alınan numunelerin FT-IR analizi ile reaksiyon takip edilmiştir. İnfrared spektumundan epoksi halkasının tükendiği tespit edildikten sonra karışım soğutulmuştur. Soğuma sonrası karışım 30 ml dietil eter içerisinde çözülmüş ve 10'ar ml saf su ile 3 defa yıkanmıştır. Organik faz susuz magnezyum sülfat ile kurutulduktan sonra 50°C'de su banyosunda dietil eter uçurulmuştur. Oluşan ürün açık sarı renkli, viskoz yağ formundadır.

2.3 Tiyol-en Fotopolimerleşmesi

Allil epoksi soya yağındaki doymamış C=C çifte bağları ile Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) (Şekil 2.1) fonksiyonel grupları stokiyometrik eşit olacak şekilde 2/1 mol oranında karıştırıldı. Daha sonra değişen oranlarda % ağırlıkça foto başlatıcı ilave edildi. Hazırlanan formülasyonlar ve kodları; %1 foto başlatıcılı AS-1, %2 foto başlatıcılı AS-2 ve %4 foto başlatıcılı AS-3 olarak adlandırılmıştır. Karışım homojen hale gelene kadar, diğer bir deyişle foto başlatıcı moleküller karışım içinde çözülene kadar karıştırıldı. Viskoz halde olan allil epoksi soya yağ, pentaerythritol tetrakis ve foto başlatıcı silikon kalıp içerisinde film halinde uygulandıktan sonra 5 dakika boyunca UV ışığına maruz bırakıldı. 5 dakika sonrasında yumuşak elastomer formunda şeffaf filmler elde edildi.



Şekil 2.1 : Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat).

2.4 Karakterizasyonlar

2.4.1 Analitik karakterizasyonlar

2.4.1.1 Epoksi tayini

0,2 gr numune 250 ml'lik erlende, üzerine 10 ml kloroform eklenerek çözülür. Üzerine taze hazırlanmış %10'lük tetraetilamonyumbromür çözeltisinden 10 ml ve 20 ml asetik asit ilave edilerek kristalviole indikatörlüğünde 0,1N perklorik asit ile titre edilir. Karışım rengi maviden yeşile döndüğü noktada titrasyon kesilir.

Hesaplama;

$$\text{Ekivalent Epoksi(EE)} = 1000 * m / (V_1 - V_0) * N$$

$$\text{Epoksi oksijeni} = 100 * 16 / EE$$

M : Numune tartımı (gr)

V₁ : Numune perklorik asit titrasyon sarfiyat (ml)

V₀ : Şahit numune perklorik asit titrasyon sarfiyat (ml)

N : Perklorik asit normalitesi

2.4.1.2 İyot değeri tayini

Doymamış yağ asitlerinin yapısında yer alan etilen bağı flor, klor, brom, iyot gibi halojenlerden biri ile doyurulabilir. Doymamış yağ asitlerinin absorbe ettiği iyot miktarı ölçülerek çift bağ sayısının veya doymamışlık derecesinin saptanması mümkün olabilir. 100 g doymamış yağın gram cinsinden tuttuğu iyot miktarı, iyot indeksi olarak tanımlanır.

0,5 gr epokside soya yağı 15 ml CCl₄'te 250ml'lik erlende çözülür. Üzerine 25 ml WİJS solüsyonu alınır ve ağzı kapalı olarak 30 dakika karanlıkla bekletilir. Süre sonunda 150ml saf su ve 15 ml %10'luk KI çözelti ilave edilir. Kullanılmayan halojen 0,1N Na₂S₂O₃ ile titre edilir. Renk açık sarı olduğunda 1ml nişasta ilave

edilerek renk maviden renksiz olana kadar titrasyona devam edilir. Harcanan toplam $\text{NA}_2\text{S}_2\text{O}_3$ miktarı kaydedilir. Aynı deneme boş olarak da tekrar edilir.

Hesaplama;

İyot Sayısı (gr iyot/100gr yağ) : $1,269 * (V_1 - V_0)/T$

T : Numune miktarı (gr)

V_0 : Boş denemede harcanan $\text{NA}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)

V_1 : Yağ ile yapılan denemede harcanan $\text{NA}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)

2.4.2 Spektroskopik karakterizasyonlar

2.4.2.1 FT-IR

FTIR spektroskopi analizleri Perkin Elmer, Spectrum 100 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Analizler 400 ila 4000 cm^{-1} arasında 16 tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

2.4.2.2 ^1H -NMR

^1H -NMR analizleri 400 MHz'lık Varian marka NMR aleti kullanılarak proton için 399,986 MHz ve karbon için 100.587 MHz'de yapılmıştır. Standart olarak TMS kullanılmıştır. NMR çözücüsü olarak ise Merck marka dötoro kloroform kullanılmıştır.

2.4.2.3 ^{13}C -NMR

^{13}C -NMR analizleri 400 MHz'lik Varian marka NMR aleti kullanılarak proton için 399,986 MHz ve karbon için 100.587 MHz'de yapılmıştır. Standart olarak TMS kullanılmıştır. NMR çözücüsü olarak ise Merck marka dötoro kloroform kullanılmıştır.

2.4.3 Termal karakterizasyonlar

2.4.3.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Çalışmada gerçekleştirilen diferansiyel taramalı kalorimetre analizlerinde analiz gazları azot ve oksijen gazlarıdır. Saf polimer ve dolgulu polimerin analizlerinde, tarama 1 de (run1) -30 °C den 250 °C ye dakikada 10 °C hızla; tarama 2 (run2) 250 °C' de -30 °C'ye dakikada 100 °C hızla gerçekleştirilmiştir.

2.4.3.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Tezde gerçekleştirilen termogravimetrik analizler Seiko, TG/DTA 6300 markalı cihazla gerçekleştirilmiştir. Örnekler dakikada 10  C artacak şekilde 30  C'den 800  C'ye kadar ısıtılmıştır.

2.4.4 Mekanik karakterizasyonlar

2.4.4.1 Dinamik mekanik analiz (DMA)

DMA rnekleri filmlerin silikon kalıplarda hazırlanmasından sonra yaklaşık olarak 0,8 cm eninde 4 cm boyunda kesilerek hazırlanmıştır. Örneklerin kalınlıkları ise 0,5 ila 0,7 mm arasında değişmektedir. Örnekler -80 C' den oda sıcaklığına dakikada 3  C artacak şekilde ısıtılmıştır. Örnekler -80 C sıvı azot ile getirilmiştir. DMA analizleri PERKIN ELMER marka DMA 6400 model cihaz ile yapılmıştır.

2.4.4.2 Şişme testi

K rleştirilmiş numuneler ilk boyutları belirlendikten sonra uygun ozücü ortamına (DMF) yerleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında ozücü ortamdaki çıkarılıp limleri alındıktan sonra tekrar ozucünün içerisine konulmuştur. limlere Şişme prosesi denge konumuna ulaşıncaya kadar devam edilmiştir. Şişme eğrileri, denge %uzama (%Elongation) değerlerinin zamanla değişiminin izlenmesi ile aşağıdaki formül ile hesaplanıp oluşturulmuştur. (ΔL : $L_2 - L_0$ = Uzamadaki değişim (cm), L_0 : İlk uzunluk)

$$\%Uzama = \Delta L / L_0 \times 100$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Epokside Soya Yağının Karakterizasyonu

3.1.1 Epoksi oksijen tayini

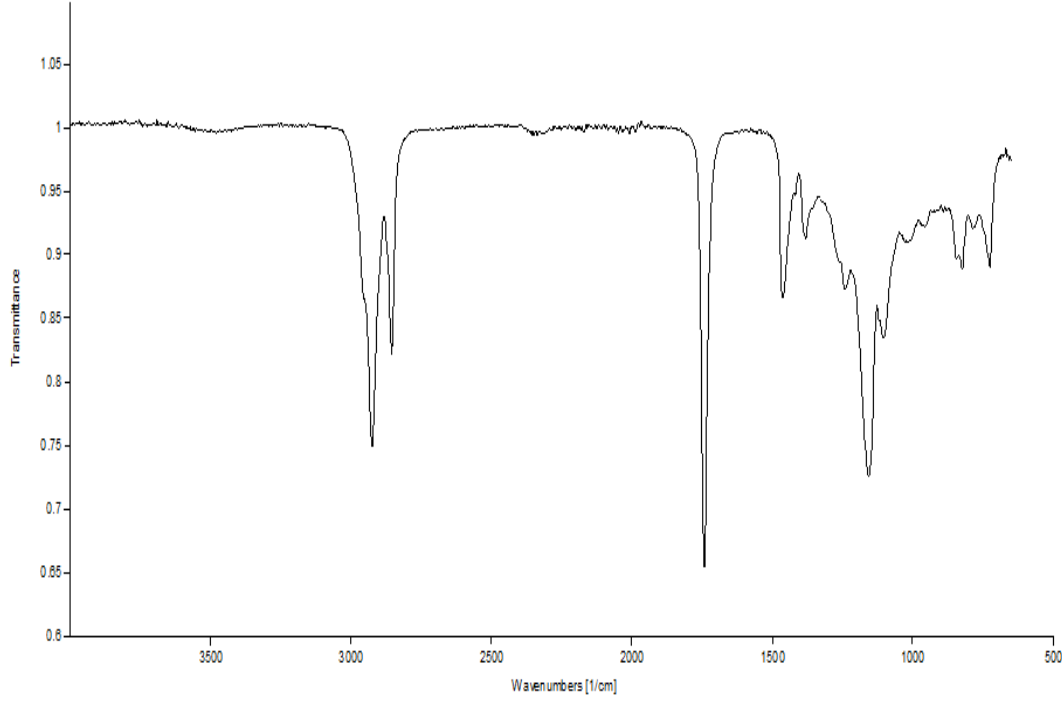
Epokside soya yağı ile reaksiyon yapabilmek için bir trigliserid molekülü üzerinde kaç adet epoksi halkası bulunduğunu bilmek önemlidir. Bu sayede koyulacak olan reaktanlarının miktarlarını stokiyometrik oranda koymak mümkün olmaktadır. Bu bağlamda ticari olarak elde edilen epokside soya yağının epoksi oksijen miktarı yapılan analiz sonucunda 6,1 olarak bulunmuştur. Bu değer bir epoksilenmiş trigliserid molekülü üzerindeki epoksi oksijeninin atom ağırlığının trigliserid molekülünün toplam moleküler ağırlığına oranının yüzdesi anlamına gelmektedir. Bu değerden yola çıkarak bir trigliserid molekülünün üzerinde ortalama 4,2 adet epoksi grubu bulunmaktadır. Diğer bir deyişle epokside soya yağının ortalama fonksiyonallitesi 4,2 olarak tespit edilmiştir.

3.1.2 İyot tayini

Tezimizin 2. aşamasında epokside soya yağı ile reaksiyona sokacağımız kimyasal molekül allil alkol olduğu için (doymamışlık içerir) bu reaksiyon öncesinde epokside soya yağının herhangi bir doymamışlık içerip içermediğini kontrol etmek amacıyla iyot değeri tayini yapılmıştır. Bu testin sonucunda yaklaşık 0,5 bulunmuş olup, bu değer ise neredeyse hiç doymamışlık içermediğini göstermektedir.

3.1.3 FT-IR analizi

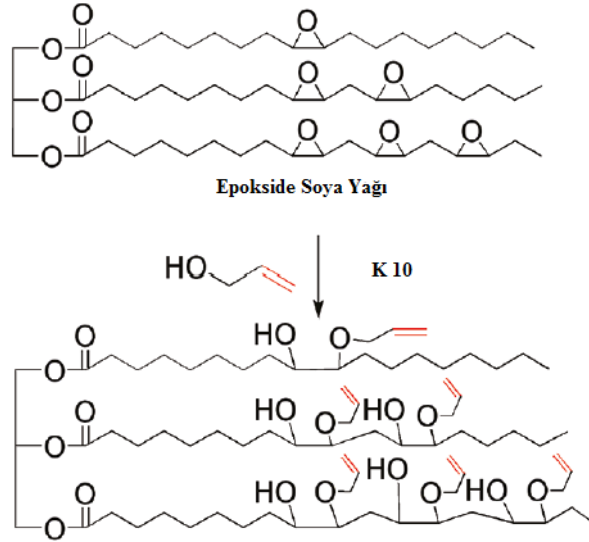
Epokside soya yağının allil alkol ile olan reaksiyonunda epoksi halkasının açılarak tükenmesi beklenmektedir. Bu bağlamda epoksi halkasının reaksiyon esnasında azaldığını takip edebilmek için epoksi halkasının karakteristik infrared bantlarını bilmek önemlidir. Şekil 3.1' de görüldüğü üzere 830cm^{-1} deki zayıf sinyal epoksi halkasının karakteristik halka bükülme bant sinyalidir ve reaksiyon takibi esnasında diğer kimyasalların sinyalleri ile çakışmadığından epoksi halkasını azalıp azalmadığını takip etmede çok önemlidir.



Şekil 3.1 : Epokside soya yağına ait FI-IR grafiği.

3.2 Allillenmiş Epokside Soya Yağının Karakterizasyonu

Bu tez projesi içerisindeki ana amaçlardan bir tanesi; epokside soya yağını, multi fonksiyonel tiyol çapraz bağlayıcı ile çapraz bağlanabilecek duruma getirebilmek amacıyla allil alkol ile reaksiyona sokulmasıdır. Burada epoksi halkasının açılma mekanizması gerek bazik gerekse asidik ortamda gerçekleşebilmektedir. Fakat burada önemli olan husus epoksi halkası açılırken yan ve istenmeyen reaksiyon olan epoksi gruplarının homopolimerizasyonu gerçekleşmektedir. Seçilen katalizör çeşidi ve cinsine göre epoksi grubunun homopolimerleşmesi ile allil alkol molekülünün epoksi grubunu açma reaksiyonları yarışmaktadır. Tercih edilen reaksiyon allil alkolün epoksi halkasını açma reaksiyonudur, Şekil 3.2. Bu sayede hem epokside soya yağı molekülü üzerindeki epoksi grupları tam kapasite ile kullanılmış olunacak hem fonksiyonalite kaybı yaşanmayacak hem de homopolimerleşmenin olmamasından dolayı viskozite artışı aşırı derecede olmayacaktır. Bu bağlam asidik katalizörler ve özellikle hafif asidiklikte (mildly acidic) katalizörler tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında ise kontrollü asit salımı özelliğinden faydalandığımız asidik montmorillonit (K10) heterojen katalizör olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.2 : Epokside soya yağının halka açılma reaksiyonu.

3.2.1 Epoksi oksijen tayini

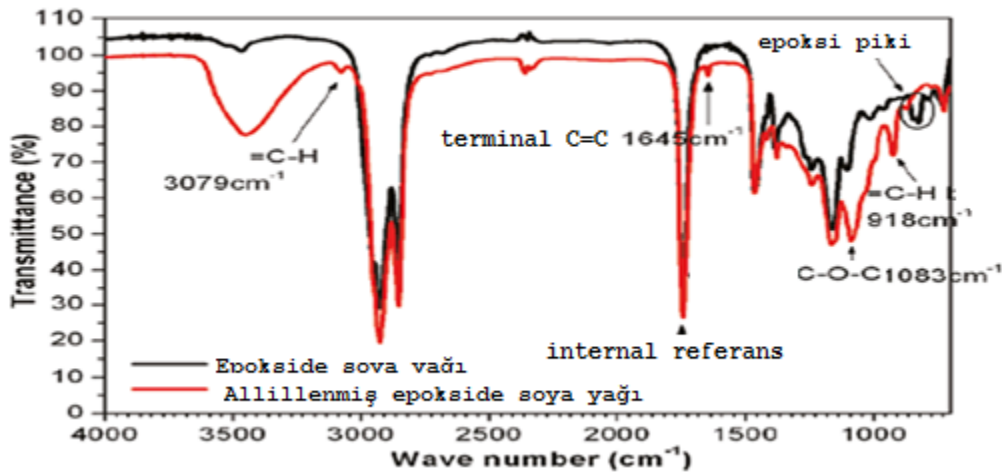
Epokside soya yağının allil alkol ile reaksiyonu ile epokside soya yağı molekülünde bulunan epoksi halkaları açılmaktadır. Bu tezde kullanılan epoksi oksijen değeri 6,1 olan bu epokside soya yağının allil alkol ile reaksiyonu sonunda elimizdeki allillenmiş epokside soya yağının epoksi oksijen miktarı 0 olarak bulunmuştur. Bu değer asidik ortamda tüm epoksi gruplarının açıldığını göstermektedir. Fakat ne kadarının allil alkol ile açıldığı ne kadarının ise homopolimerleştiği hakkında bilgi vermemektedir.

3.2.2 İyot numarası tayini

Allillenmiş epokside soya yağının elde edildiği reaksiyonun başarılı olup olmadığını anlamak amacıyla doymamışlığın bir ölçüsü olarak iyot tayini yapılmıştır. Bu tezde kullandığımız epokside soya yağının, doymamışlık içeren allil alkol ile reaksiyonunu sonucunda teorik olarak maksimum 72,5 iyot numarasına sahip olması beklenmektedir. Deneysel çalışmalar sonrasında iyot tayini testi neticesinde iyot numarası 38,5 olan allillenmiş epokside soya yağı sentezlenmiştir. Bu değer epokside soya yağı molekülünün her bir trigliseridine ortalama 2 adet doymamış çifte bağ takıldığına işaret etmektedir.

3.2.3 FT-IR analizi

Şekil 3.3’ de epokside soya yağının reaksiyon öncesinde ve allil alkol ile reaksiyonu sonrasında çekilen FT-IR grafiklerini göstermektedir. 823 cm^{-1} dalga boyunda epoksi çift pikinin kaybolması, bize epoksi halkasının açıldığını göstermektedir. 3079 cm^{-1} dalga boyunda $=\text{C-H}$ gerilim bandı, 1645 cm^{-1} dalga boyunda $\text{C}=\text{C}$ - gerilim bandı, 918 cm^{-1} dalga boyunda $=\text{C-H}$ bükülme bandı ve 3450 cm^{-1} dalga boyunda ise güçlü $-\text{OH}$ bandının görülmesi allil alkolün başarılı bir şekilde epokside soya yağına bağlanarak, terminal karbon çifte bağının elde edildiğini göstermektedir.



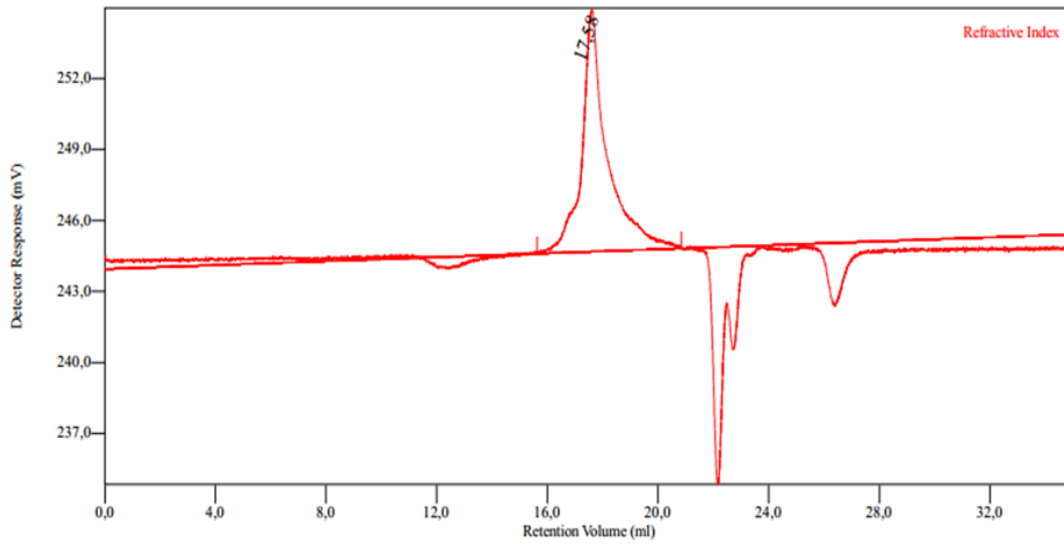
Şekil 3.3 : Al-ESO ve epokside soyayağına ait FT-IR grafikleri

3.2.4 NMR analizleri

Allillenmiş epokside soya yağının üzerindeki karakteristik gruplar, allil alkol çift bağı ve karbonilin yanındaki α -metilen ($\alpha\text{-CH}_2$) gruplarıdır. Şekil 3.4’ te görüldüğü üzere epoksi soya yağındaki epoksi protonlarının sinyalleri tamamen kaybolmuştur ve allil alkolden gelen protonlar gözükmemektedir. Bu fonksiyonel gruplardan allil alkolden gelen doymamışlığın hidrojenleri yaklaşık 5,2-5,7 ppm arasında sinyaller verirken α -metilen hidrojenleri ise yaklaşık 2,3 ppm civarında sinyal vermektedir. Bu iki sinyalin altında kalan alanlar, her birisinin kendi proton sayıları ile doğru orantılıdır. Daha açık söylemek gerekirse allil alkol sinyallerinin altında kalan alan ile α -metilen protonlarının sinyalinin altında kalan alan oranının bize molekül başına kaç adet allil alkol takıldığını vermektedir. Bu integrasyon yapıldıktan sonra bir soya yağı molekülüne ortalama 2,2 adet allil alkol molekülü takıldığını gözükmemektedir.

3.2.5 GPC analizi

Allilenmiş epokside soya yağının NMR analizinden elde edilen sonuca göre teorik olarak moleküler ağırlığının 1050 gr/mol olması gerekmektedir. Hem ortalama moleküler ağırlığının belirlenmesi hem de oligomerleşmenin olup olmadığının tespiti amacı ile bu molekülün GPC kromotogramı çekilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 3.6 'da gösterilmiştir. Şekilden elde edilen verilere göre ortalama moleküler ağırlık 1228 gr/mol olarak bulunmuştur. Bu aradaki fark ise oligomerlerin moleküler ağırlığına etkisinin tezahürüdür. Ayrıca gelen ana sinyali sol tarafında küçük bir omuz gözükmemektedir. Bu ise oligomerleşmenin varlığına delildir, bu sonuç aynı zamanda $^1\text{H-NMR}$ 'ındaki 2 adet fonksiyonliteden (4,2 fonksiyonliteden 2,2'si allil alkol tarafından kullanılmıştır.) oligomerleşmeye harcandığının ispatıdır.



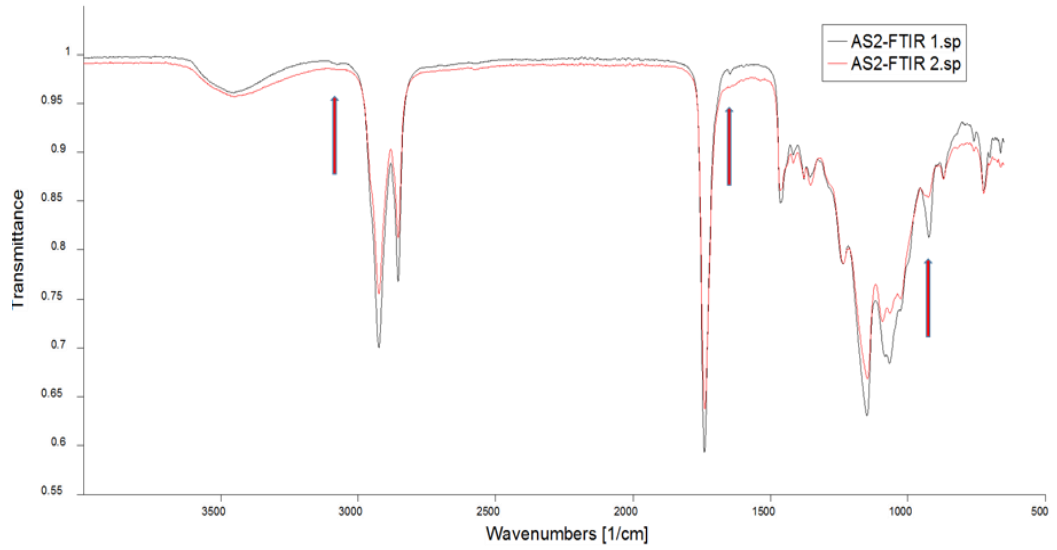
Şekil 3.6 : Allilenmiş epokside soya yağının GPC kromotogramı.

3.3 Film Karakterizasyonu

3.3.1 FT-IR analizi

Şekil 3.7' de allilenmiş epokside soya yağı ve tetratiyol formülasyonunun UV ışık altındaki kürleşmesinden önceki ve sonraki FT-IR grafikleri gözükmemektedir. Her iki grafikte de çapraz bağlayıcıdan gelen $-\text{SH}$ (tiyol) bandı, konsantrasyonun diğer fonksiyonel gruplara oranla daha az olmasından dolayı neredeyse hiç gözükmemektedir. Çapraz bağlanmanın ilerlediğinin takibi ise allil alkolün çift bağının karakteristik sinyalleri ile takip edilmiştir. Bu bağlamda kürleşme sonrası 3079 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} ve 918 cm^{-1} bantlarındaki azalmalar bize allil alkolün çapraz

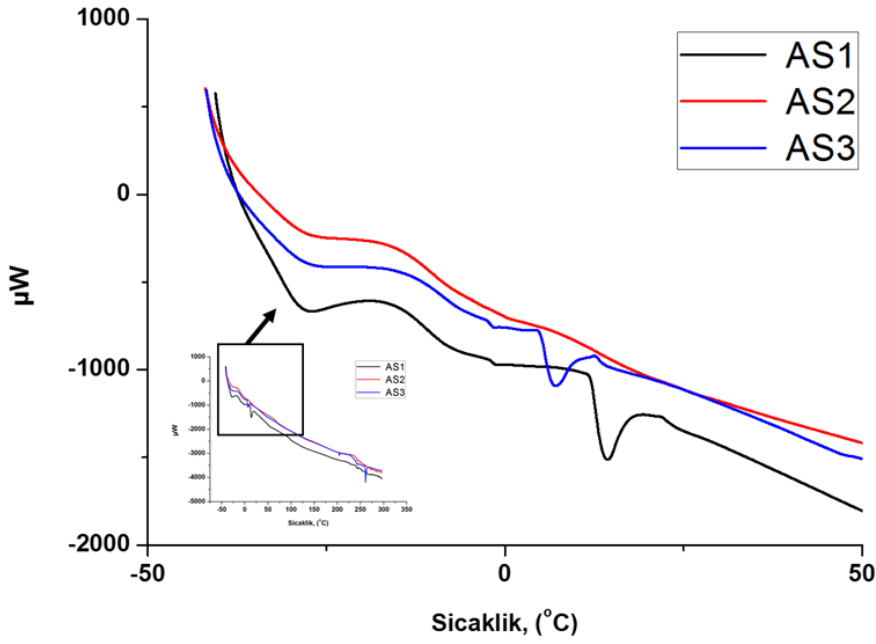
bağlayıcı tiyol ile reaksiyona girerek fotopolimerleşmenin(çapraz bağlanmanın) gerçekleştiğini göstermektedir. Normal şartlarda Bu azalmalardan allil alkolün % dönüşüm (ne kadarının kullanıldığını) miktarını belirlemek mümkündür. Ancak çekilen FT-IR spektrumları ATR modunda olduğundan dolayı bu grafikler örnek yüzeylerinin grafikleri olup tüm örnek kesitini yansıtmamaktadır. Bu nedenle eğer dönüşüm hesaplanacak olursa sadece yüzeydeki allil alkol dönüşümü hesaplanmış olunacaktır. Bu dönüşüm miktarlarının hesaplanması foto-DSC tekniği ile mümkündür.



Şekil 3.7 : Kürleşme öncesi ve kürleşme sonra FT-IR grafiği.

3.3.2 DSC analizi

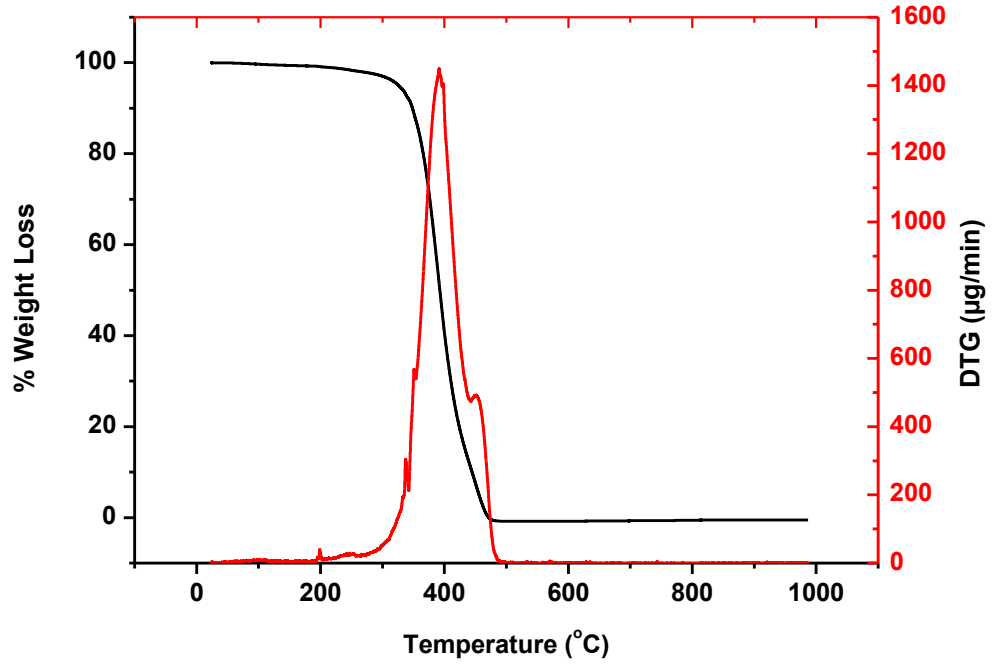
Şekil 3.8’ de filmlerin diferansiyel taramalı kalorimetre(DSC) analizleri gösterilmiştir. Bu analizlerden elde edilen sonuca göre camsı geçiş sıcaklıkları AS-1 örneği $-12,2^{\circ}\text{C}$, AS-2 örneği $-12,1^{\circ}\text{C}$ ve AS-3 örneği ise $-9,8^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bu trend ise camsı geçiş sıcaklıklarının, foto başlatıcı miktarı arttıkça yükseldiğinin ve çapraz bağlanma yoğunluğunun arttığının göstergesidir.



Şekil 3.8 : Kürlenmiş filmlere ait DSC grafiği.

3.3.3 TGA analizi

Kürleşen film örneklerinde kompozisyon olarak fotobaşlatıcı haricinde herhangi bir madde değiştirilmemiştir ya da eklenip çıkarılmamıştır. Bu nedenle tek bir örneğin termo-gravimetrik analizi Şekil 3.9’ da verilmiştir. TGA grafiğinde kürlenen film tek parçalı bozunma sergilediği gözükmemektedir. %5 bozunma 326 °C’de , %50 bozunma ise 392 °C’de gerçekleşmiştir. Kalan katı fazla hacimsel kor(char) miktarı ise 470 °C de sıfıra yaklaşmıştır. Analizdeki normal ağırlık kaybı grafiğinde fark edilmemesine rağmen, bu grafiğin türevi olan DTG grafiğinde ise 453 °C’de bir bozunma sinyali gözlemlenmektedir. Bu sinyalin alifatik yapılarından dolayı bağlanmamış allillenmiş epoksida soya yağı veyahut tetratiyol olmaları mümkün gözükmemektedir. Bu sinyalin kaynağı ise kullanılmayan foto başlatıcı veya kullanılmış foto başlatıcının artıkları olabilir. Çünkü bu kalıntılar içeriğinde aromatik yapı içerdiğinden bozunma sıcaklıkları normal bozunma sıcaklığından daha yüksekte gelmelidir.



Şekil 3.9 : Kürlenmiş filmlere ait TGA grafiği.

3.3.4 DMA analizi

% 1, %2, %4 foto başlatıcı içeren formülasyonlardan elde edilen filmlerin özellikleri incelendi ve bu filmlerin dinamik mekanik analizleri (DMA) yapıldı. Filmlerin DMA analizlerinden elde edilen, “Kayıp modülü, E’’, “Elastik modülü, E’ ve “Tan d” grafikleri toplu olarak Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de gösterilmiştir.

Genel olarak dinamik mekanik analiz incelemelerinde camsı geçiş sıcaklığı üç farklı şekilde belirtilmektedir. Bunlar, elastik modüldeki düşüşün başlangıç sıcaklığı, kayıp modülünün tepe noktası ve tan d grafiklerinin tepe noktaları olarak belirlenmiştir. Bu grafiklerden elde edilen tüm camsı geçiş sıcaklığı değerleri aşağıdaki Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 : DMA analizlerinde elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları.

Numune Kodları	Elastik Modül Düşüş Başlangıcı (°C)	Kayıp Modülü Tepe Noktası (°C)	Tan d Tepe Noktası (°C)
AS-1	-31,85	-27,84	20,10
AS-2	-34,45	-29,23	-20,91
AS-3	-36,34	-29,14	-21,33

Yukarıdaki değerler incelendiğinde foto başlatıcı miktarı artmasıyla tüm camsı geçiş sıcaklık türlerinde az miktarda da olsa azalmalar gözlemlenmektedir. Bunun 2 farklı açıklaması olabilir. Bunlardan birincisi şudur; foto başlatıcı miktarı arttıkça üretilen aktif radikal miktarı artmaktadır. Fotopolimerizasyon başlangıcındaki bu aktif radikal fazlalığı erken vitrifikasyona neden olup, tüm allillenmiş epoksida soya yağının allil fonksiyonlarının 3 boyutlu yapıya entegre olamamasına sebep olmuştur. Bu entegre olamayan kısımlar ise bir nevi plastifiyan etkisi göstererek camsı geçiş sıcaklık değerlerinin düşmesine sebep olmasındır. 2. ihtimal ise yine formülasyon içerisindeki foto başlatıcı miktarı arttıkça kullanılmayan foto başlatıcı molekülleri ile kullanılan foto başlatıcıdan arta kalan diğer parçalanma ürünleri 3 boyutlu yapının içerisinde plastifiyan etkisi göstermiş olmasıdır.

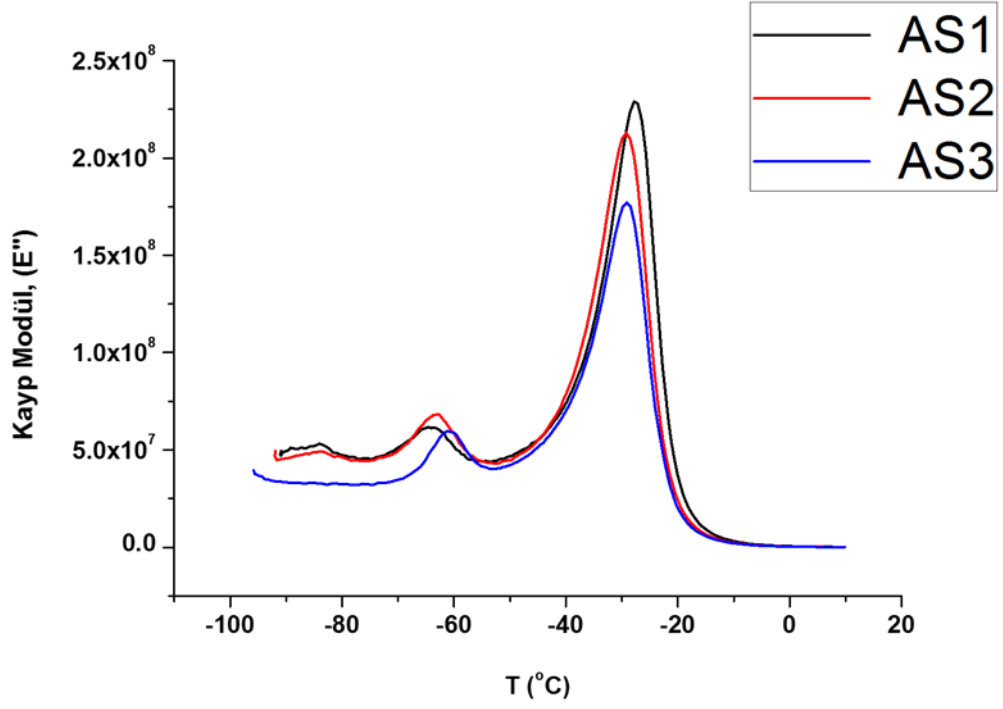
Camsı geçiş sıcaklıklarındaki düşüş trendine zıt olarak kayıp modül grafiklerinde şöyle bir husus göze çarpmaktadır. Foto başlatıcı miktarı arttıkça film örneklerindeki kayıp modül piklerinin altındaki alanlar azalmaktadır. Bu kayıp modüllerinin azalması ise malzemenin daha elastik davrandığına işaret etmektedir. Daha elastik davranması ise malzemenin uygulanan deformasyona daha dirençli olduğuna işaretler. Diğer bir değişle plastifiyan etkisinin daha az olması ve çapraz bağ yoğunluğuna daha fazla olması anlamına gelmektedir.

Kayıp modül grafiğinde görülen bir başka husus ise her bir formülasyon için -60°C ile -70°C arasında daha küçük boyda bir geçiş gözlenmektedir. Bu geçişler 3 boyutlu çapraz bağ yapısına tam olarak dahil olmamış kısımların camsı geçiş sıcaklığı altında gösterdiği geçişler (sub-tg transitions) olabilir.

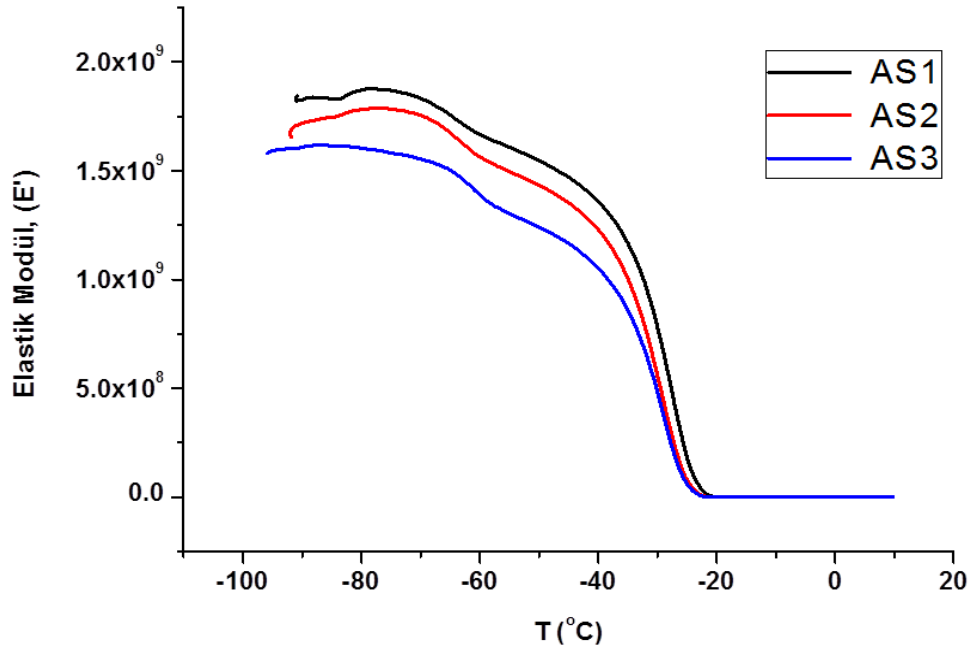
Tan d sinyalinin genişliği veya darlığı ise bize kimyasal yapıların homojenliği ve/veya heterojenliği hakkında bilgi vermektedir. Tan d grafikleri incelendiğinde ise sinyallerin genişlik ve yüksekliği birbirlerine çok yakın gözükmektedir. Bu ise film örneklerindeki yapının homojen ve birbirine çok benzer olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde tan d piklerinin yüksekliklerinin de birbirlerine çok yakın olmasına rağmen örneklerin sönümleme(damping) kapasitelerinin foto başlatıcı miktarı arttıkça az miktarda düştüğü gözlemlenmektedir.

Elastik modüller incelendiğinde -80°C 'de ki elastik modülleri pratik olarak bir anlam ifade etmese de kıyaslandığında foto başlatıcı miktarı arttıkça elastik modülünde düşüşler göstermektedir. -80°C 'de AS-1 örneği 1,83 GPa, AS-2 örneği 1,77 GPa ve

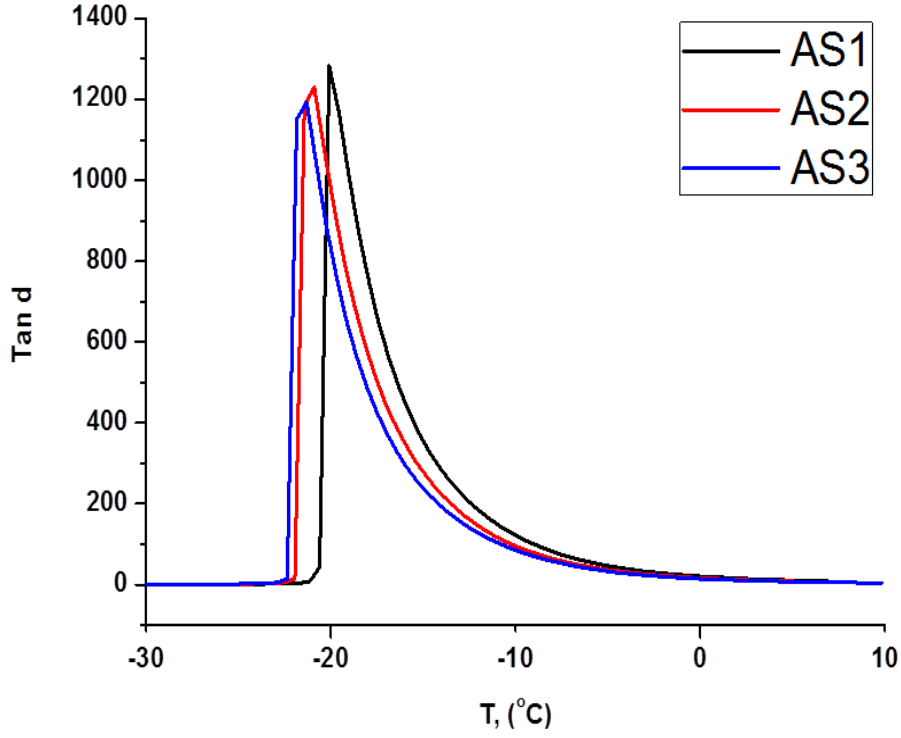
AS-3 örneği ise 1,6 GPa değerlerinde modüller göstermiştir. Bu sonuç ise kayıp modülleri ve tan d grafiklerine göre zıt trend içermektedir.



şekil 3.10 : Krlenmiş filmlerin kayıp modülü.



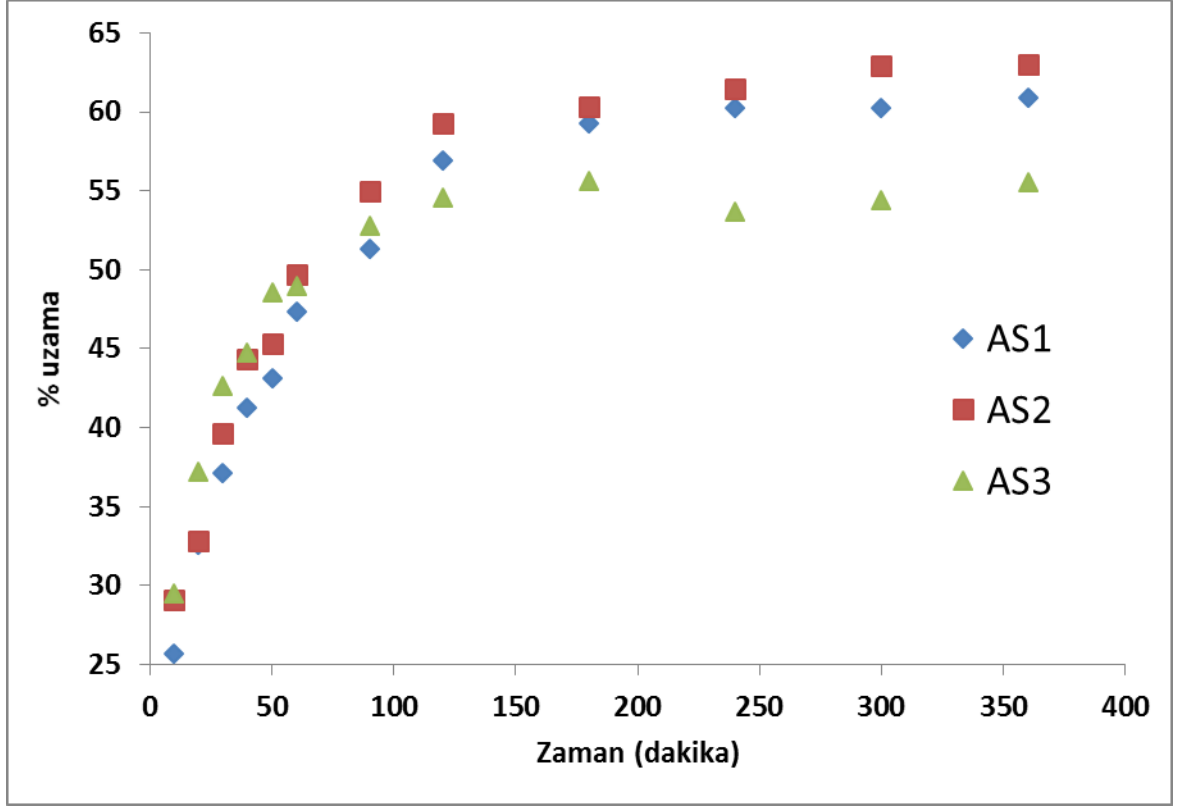
şekil 3.11 : Krlenmiş filmlerin elastik modülleri.



Şekil 3.12 : Kürlenmiş filmlerin tan d grafiği.

3.3.5 Şişme testi

Çapraz bağlanma yoğunluğunun kıyaslanması amacı ile de şişme testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemelerde kloroform gibi klorine ve polar çözücüdeki aşırı şişme hızı ve parçalanma ayrıca hegzan gibi non-polar çözücüdeki çok düşük şişme hızı gözlemlenmiştir. En uygun şişme hızı ise DMF(dimetilformamid) çözücüsünde elde edilmiştir. Şişme eğrilerinden elde edilen sonuç ise AS-1 ve AS-2' nin çapraz bağ yoğunluklarının birbirine çok yakın olduğu ve AS-3 örneğinin ise çapraz bağlanma yoğunluğunun daha fazla olduğu gözlemlenmektedir, Şekil 3.13.



Şekil 3.13 : Kurlenmiş filmlere ait şişme testi, %Uzama/Zaman grafiği.

4. DEĞERLENDİRMELER

Tezde epokside soya yağı ve allil alkolün, heterojen montmorillonit K10 katalizörü ile epoksi halka açılma reaksiyonu ve epokside soya yağından termoset film eldesi araştırılmıştır. Epoksi halka açılma reaksiyonunun takibi epoksi gruplarının 830cm^{-1} dalga boyundaki sinyalinin kaybolması ve allil alkolün doymamışlığından kaynaklanan 3079 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} ve 918 cm^{-1} dalga boylarındaki sinyallerinin ortaya çıkması gözlemlenerek yapılmıştır. Allilenmiş epokside soya yağının Epoksi oksijen içeriğinin 0, iyot numarasının 38,5 olması, GPC kromatogramından elde edilen sonuca göre molekül ağırlığının 1228 gr/mol değerlerinin bulunması ve $^1\text{H-NMR}$ grafiğinden elde edilen verilerin integrasyonu yapıldıktan sonra bir soya yağı molekülüne ortalama 2,2 adet allil alkol molekülü takıldığı göstermektedir. Tezin 2. aşamasında doymamışlık içeren allillenmiş epokside soya yağı ve çapraz bağlayıcı pentaeritritol tetrakis bileşiği UV ışığı altında kürleştirilmiştir. Kürleşme ile elde edilen 3 adet filmi kimyasal, termal ve mekaniksel testleri ile karakterize edilerek, karşılaştırma yapılmıştır. Filmlerin kürleşme sonrasında çekilen FT-IR grafiklerindeki 3079 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} ve 918 cm^{-1} dalga boyunda görülen azalmalar bize allil alkolün çapraz bağlayıcı tiyol ile reaksiyona girerek fotopolimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. DSC analizi ile filmlerin camsı geçiş sıcaklıklarının, foto başlatıcı miktarı arttıkça yükseldiğinin ve çapraz bağlanma yoğunluğunun arttığının göstermiştir. DMA analizinden elde edilen değerler incelendiğinde foto başlatıcı miktarı artmasıyla tüm camsı geçiş sıcaklık türlerinde az miktarda da olsa azalmalar gözlemlenmiştir. Şişme eğrilerinden elde edilen sonuç ise foto başlatıcı miktarının artırılması ile filmlerin çapraz bağ yoğunluğunun arttığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Metzger, O. J., U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Liihs, G. Macluniller, M. R., 2000: New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. s.l.:Angewathie Chemie International Edition. Cilt 39, s. 2206-2224.
- [2] Falbe, J., H. Baumann, M. Bithler, H. Fochem, F. Hirsinger and H. Zoebelein., 1988: Natural Fats and Oils-Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. s.l.:Angewathie Chemie International Edition, Cilt 27, s. 41-62.
- [3] Company, Ashland Oil & Refining., 1967: *Epoxidation Process Using Peracetic Acid Produced in Situ*. 3.360.531. US Patent.
- [4] McDonald, IL N. and T. E. Tabor. Molecular Rearrangements. V. Rearrangements of 1-Chloro-Cis- and -Trans-4-Methylcyclohexene Oxide. Stereospecific Chlorine Migration. Cilt 89, s. 6573-6578.
- [5] Suppes, Galen, Lozada, Zuleica ve Lubguban, Arnold., 2012: *Soy-Based Polyols*. 421.321 ABD, 19 Nisan.
- [6] Webster, Dean, et al., et al., 2011: *Higly Functional Epoxidized Resins And Coatings*. 435.338 ABD, 4 Şubat.
- [7] Broecker, Bernhard., 1970: *Method For Manufacturing Water-Dilutable, Vinyl Modified Synthetic Resins Based On Polyether Esters*. 3.663.484 İsviçre, 11 Temmuz.
- [8] Chisholm, Bret Ja, et al., et al., 2014: *Plant Oil-Based Materials*. 752.745 13 Ocak, ABD.
- [9] Fan, Haojun, et al., et al., 2014: *Method for manufacturing environment-friendly plasticizer with low-grade animal and vegetable oils by modification and deep epoxidation*. Çin, 04 Haziran.
- [10] Qiang, Lua, et al., et al., 2011: Thermosetting Allyl Resins Derived From Soybean Oil. *Macromolecules*.
- [11] Flanigan, Virgil, et al., et al., 2008: *Epoxidized fatty acid ester and resins for coating interior surfaces of food containers*. 286.268 ABD, 6 Mayıs.
- [12] Chang, Shu-Pei., 1980: *Preferential epoxidation of allyl fatty esters*. 425.863 ABD, 11 Nisan.
- [13] Kazuo, Ohkawa ve Seiichi, Saito., 1990: *Actinic radiation-reactive pressure-sensitive adhesive composition wherein adhesiveness is reduced upon irradiation*. 632.190 Japonya, 21 Ekim 1990.
- [14] Eckart, Mathias., 1977: *Photocurable imidizable polyene-polythiol compositions*. 830.225 ABD, 2 Eylül.
- [15] Morgan, Charles R., 1975: *Solid curable polyene compositon containing a polythiol*. 634.720 ABD, 24 Kasım.
- [16] 31 Mayıs 1973: *Photosensitive polythioethers*. 544.001 Japonya.
- [17] 21 Kasım 1975: *Photoresists*. 534.457 Fransa.
- [18] Kehr, Clifton L. ve Wszolek, Walter R., 1973: *Polyene compound*. 390.665 ABD, 22 Ağustos.

- [19] **Guthrie, James L. ve Francis, Rendulic J.,** 1975: *Photocurable polyene-polythiol lacquer composition.* 541.030 ABD, 14 Ocak.
- [20] **Guthrie , James L. ve Rendulic , Francis J.,** 1973: *Photocurable triazine containing polyene-polythiol lacquer composition.* 409.615 ABD, 25 Ekim.
- [21] 6 Kasım 1974: *Wire with a solid plactic coating.* 357.295 Hollanda.
- [22] **Wrzesinski, Francis Joseph.,** 1973: *Photocurable polishing wax containing a polyene-polythiol resin.* 401.312 ABD, 27 Eylül.
- [23] **Mizori , Farhad G. ve Dershem, Stephen M.,** 2011: *Curable composition with rubber-like properties.* 229.609 ABD, 9 Eylül.
- [24] 22 Ekim 1974: *Photopolymer resist for solid surfaces.* 469.131 Hollanda.
- [25] **Wszolek, Walter R. ve Kehr, Clifton L.,** 1971: *Laminated products, especially plywood.* 126.777 Almanya, Ağustos 13.
- [26] **Nunes, Marta Regina dos Santos, Martinelli, Marcia ve Pedroso, Marcelo Monteiro.,** 2008: Epoxidation of castor oil and its derivatives using VOC(ACAC)2/TBHP as catalytic system, Cilt 31, 4.
- [27] **Gan, L., et al., et al.,** 1992: Polymerization of allyl esters derived from long-chain fatty acids and palm olein., Cilt 46, 2, s. 329-338.
- [28] **Krishnamurthi, N., Shirsalkar, M. ve Sivasamban, M. A.,** 1983: *Water soluble epoxy vehicles.* Haydarabat : Paintindia.
- [29] **Gunstone, Frank.,** 1967: *An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and Their Methylesters.* London : Chapman and Hall.
- [30] **Lí, F. ve Larock, R. C.,** 2001: New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Copolymers. III. Tensile Stress-Strain Behavior. *Journal of Polymer Science Part A.* s.l. : Polymer Physics, Cilt 39, 60-77.
- [31] **Hodakowski, L. E., Osborn, C. L. ve Harris, E. B.,** 1978: *Polymerizable Epoxide-Modified Compositions.* 4.119.640 ABD.
- [32] **Eckwert, K., et al., et al.,** 1987: *Process for the Epoxidation of Olefinically Unsaturated Hydrocarbon Compounds with Peracetic Acid.* 4.647.678 ABD, US Patent.
- [33] **Findley, T. W., Sweet, D. ve Scanlan, J. T.,** 1945: Epoxidation of Unsaturated Fatty Materials with Peracetic Acid in Glacial Acetic Acid Solution. s.l. : Journal of the American Chemical Society, Cilt 67, s. 412-414.
- [34] **Gunstone, F. D.,** 1997: *Epoxidized oils, in Lipid Technologies and Applications.* New York : Marcel Dekker Inc., s. 759-769.
- [35] **Schmitz, W. R. ve Wallace, J. G.,** 1954: Epoxidation of Methyl Oleate with Hydrogen Peroxide", Journal of American Oil Chemist' Society. Cilt 31, s. 363-365.
- [36] **Chadwick, A. F., et al., et al.,** 1958: Theory and Practice of Resin Catalyzed Epoxidation. s.l. : Journal of American Oil Chemist' Society, Cilt 35, s. 355.
- [37] **Ruschgen Klaas, M. ve Warwel, S.,** 1996: Chemo-Enzymatic Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Esters and Plant Oils. s.l. : Journal of American Oil Chemist, Cilt 73, s. 1453-1457.
- [38] **Wypych, J.,** 1986: *Polyvinyl Chloride Stabilization.* Amsterdam : Elsevier.
- [39] **Pearson, R. G., Sobel, H. ve Songstad, J.,** 1968: Nucleophilic Reactivity Constants Toward Methyl Iodide and Trans-dichlorodi(pyridine)platinum(II). s.l. : Journal of the American Chemical Society, Cilt 90, s. 319-326.

- [40] **Coxon, J. N., Hartshorn, M. P. ve Rae, W. J.**, 1970: Reactions of Epoxides-XXVI : The BF₃-Catalysed Rearrangement of 5,6a-Epoxy-6f3-Phenyl-5a-Cholestane and a Novel Ketone Rearrangement. *Cilt* 26, s. 1091-1094.
- [41] **Williamson, K. L., Coburn, J. I. ve Hen, M. F.**, 1967: Acid-Catalyzed-Rearrangement of Enol Ester Epoxides. *Cilt* 32, s. 3934-3937.
- [42] **Stork, G. ve Colvin, E.**, 1971: New Synthesis of Aldehydes via Vinylsilanes. *Cilt* 93, s. 2080-2081.
- [43] **Thummel, R. P. ve Rickbom, B.**, 1970: Stereochemistry of the Base-Induced Rearrangement of Epoxides to Allylic Alcohols. *Cilt* 92, s. 2064-2067.
- [44] **Sunberg, R. J. ve Carey, F. A.**, 1990: *Advanced Organic Chemistry*. New York : Plenum Press.
- [45] **Papas, P.**, 1992: *Radiation Curing. Science and Technology*. New York : Plenum Press.
- [46] **Lowe, C. ve Oldring, P. K T.**, 1991: *Chemistry and Technology of UV and EB Formulations for Coatings. Inks and Paints*. London : SITA Technology Ltd.
- [47] **Dusek, K.**, 1982: In *Developments in Polymerization*. London, *Cilt* 3, 4.
- [48] **Roffey, C. G.**, 1997 *Photogeneration of Reactive Species for UV Curing*. New York.
- [49] **Holman, R.**, 1996: *Radcure Coatings are the Environmentally Acceptable Technology*. s.l. : *The Coating Agenda*, s. 182-183.
- [50] **Baxter, J. E., et al., et al.**, 1988: *Makromol Chemistry*. 189, s. 2769.
- [51] **Hoyle, C. E., Lee, T. Y. ve Roper, T. J.**, 2004: *Poly. Set. Cilt* 42, s. 5301-5338.
- [52] **Morgan, C. R., Magnotta, F. ve Ketley, A. D.J.**, 1977: *Polymer Science. Cilt* A, 15, s. 627-645.
- [53] **Cramer, N. A. ve Bowman, C. N.**, 2001: *Journal Polymer Science*. 39, s. 3311-3315.
- [54] **Kloosterboer, J. G., Van de Hei, G. M. ve Boots, H. M.**, 1984: *Journal Polymer Communication*. 25, s. 354-357.
- [55] **Turro, N. J.**, 1991: *Modern Molecular Photochemistry*. California : University Science Books.
- [56] **Suppes, Galen, J., Lozada, Zuleica ve Lubguban, Arnold.**, 2011: *Soy-Based Polyols*. 698.652 ABD, 1 Şubat.
- [57] **Flanigan, Virgil, et al., et al.**, 2007: 849.278 ABD, 1 Eylül.
- [58] **Suppes, Galen, et al., et al.**, 2007: *Soy Based Polyols*. 746.445 ABD, Mayıs.
- [59] **Payne, George ve Smith, Curtis.**, 2010: *Esters Of Epoxy-Substituted Polycarboxylic Acid And Epoxy-Substituted Alcohols*. 397.011 ABD, 8 Ekim.
- [60] **Chen, Zhigang, et al., et al.**, 2010: Soy-based UV-curable thiol-ene coatings. *Journal of Coatings Technology and Research.*, *Cilt* 7, 5, s. 603-613.
- [61] **Raghavachar, Ramya, et al., et al.**, 2000: Cationic, thermally cured coating using epoxidized soybean oil., *Cilt* 72, 909, s. 125-133.
- [62] **Morgan, C. R.**, 1975: *Curable polyene-polythiol hydantion coating compositions*. 615.004 ABD, 19 Eylül.
- [63] **Donald, W. L.**, 1976: *Curable polyene-polythiol compounds and method for preparation and curing*. 695.486 ABD, 11 Temmuz.

[64] **Barber, Robert C., et al., et al.,** 1973: *Fully cured crosslinkable pressure sensitive adhesive materials and method of making same.* 344.305 ABD, 23 Mart.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Abdullah SAYILGAN

Doğum Yeri ve Tarihi: MUŞ 20.04.1985

Adres: Yalova/Merkez

E-Posta: abduhaysayilgan@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi / Kimya Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Aksa Akrilik Kimya Sanayi/Vardiya Sorumlusu 2011-Devam

Yayın ve Patent Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Abdullah Sayilgan, Hüseyin Esen, 2014: Bitkisel yağlardan polimerize olabilen monomer sentezi, *5.Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongre ve Sergisi*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Eylül 01-04, 2014, Tokat, Türkiye