

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU YÖNTEMİYLE
YAĞ BAZLI POLİMER ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Mine AYGÜN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 22 Aralık 2003

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Ocak 2004

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Tuncer ERCİYES

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yusuf YAĞCI

Doç. Dr. Seniha GÜNER

ŞUBAT 2004

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, ayçiçek yağı ve keten yağı kısmi gliserid ürünleriyle metil metakrilat vinil monomerinin kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve film özellikleri yüzey kaplayıcı olarak kullanımları yönünden incelenmiştir.

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam sırasında ilgisini, desteğini ve yardımlarını hiç esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. A.Tunçer ERCİYES'e, Sayın Doç. Dr. F. Seniha GÜNER'e harcadığı tüm emekleri için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim sırasında bana her türlü yardımı ve manevi desteği veren laboratuvar arkadaşlarım; Kim. Müh. Şule PEKDÜZGÜN'e, Yük. Müh. Meral ŞEN'e, Yük. Müh. Şebnem ALPASLAN'a, Yük. Müh. Orçun YILMAZ'a, Yük. Müh. Yılmaz ERASLAN'a, Yük. Müh. Taner BOSTANCI'ya ve Yük. Müh. Ayşegül ESEN'e teşekkür ederim.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca bana her zaman destek veren sevgili anneme, babama ve ablama ve daima yanımda olan, beni hep destekleyip cesaretlendiren sevgili eşim Gıda Müh. Hasan OKTAR' a sonsuz teşekkürler...

ARALIK 2003

Mine AYGÜN

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK ÇALIŞMALAR	3
2.1. Vinil Monomerlerinin Özellikleri ve Polimerizasyonu	3
2.1.1. Vinil Monomerlerinin Yapısı ve Özellikleri	3
2.1.1.1. Stiren	4
2.1.1.2. Metil Metakrilat	4
2.1.2. Vinil Monomerlerinin Polimerizasyonu	5
2.1.2.1. Serbest Radikal Vinil Polimerizasyonu	6
2.2. Yağların Özellikleri ve Reaksiyonları	12
2.2.1. Yağların Yapısı ve Özellikleri	12
2.2.2. Yağların Polimerizasyonu	15
2.2.2.1. Yağların Oksidatif Polimerizasyonu	15
2.2.2.2. Yağların Termal Polimerizasyonu	19
2.2.2.3. Yağların Kopolimerizasyonu	20
2.3. Polimerizasyon Prosesleri	21
2.3.1. Kütle Polimerizasyonu	22
2.3.2. Çözelti Polimerizasyonu	22
2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	22
2.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu	23
2.4. Trigliserid Yağların Modifikasyonunda Yeni Yöntemler	25
2.4.1. Trigliserid Yağların Stirenlenmesi	26
2.4.2. Reaktif Hidroksil Grupların Polikondenzasyonu	26
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
3.2. Deneysel Çalışma Kademeleri	28
3.2.1. Kısmi Gliseridlerin Elde Edilmesi	29

3.2.2. Kısmi Gliserid Vinil Monomeri Kopolimerizasyon Ürünlerinin Üretimi	30
3.2.3. Film Özelliklerinin Tayini	32
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	33
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	41

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Bazı yağların yağ asidi bileşimleri	13
Tablo 2.2. Ayçiçek ve keten yağına ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler	15
Tablo 4.1. Gliseroliz ürünlerinin asit, hidroksil ve monogliserid değerleri	33
Tablo 4.2. Kopolimer ürünlerin verimlerinin zamana göre değişimi (%).....	34
Tablo 4.3. Ceryum miktarındaki değişime göre 5 saatlik reaksiyon sonucundaki verim değişimi (%).....	34
Tablo 4.4. AYGÜ- MMA-I kopolimerlerinin molekül ağırlıkları ölçümü sonuçları.....	35
Tablo 4.5. AYGÜ-MMA-II kopolimerlerinin molekül ağırlıkları ölçümü sonuçları.....	35
Tablo 4.6. KYGÜ-MMA kopolimerlerinin molekül ağırlıkları ölçümü sonuçları.....	36
Tablo 4.7. Kopolimerlerin kuruma süreleri	36

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Misellerin farklı şekilleri ve emülsiyon polimerizasyonundaki yapılar.....	25
Şekil 3.1 : Gliseroliz reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneği	29

EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU YÖNTEMİYLE YAĞ BAZLI POLİMER ÜRETİMİ

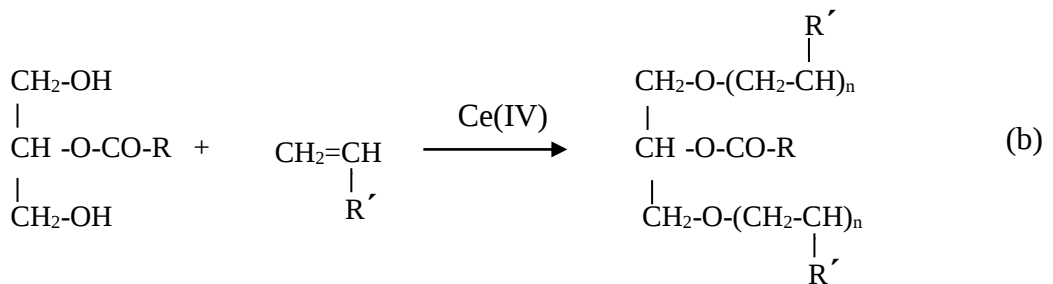
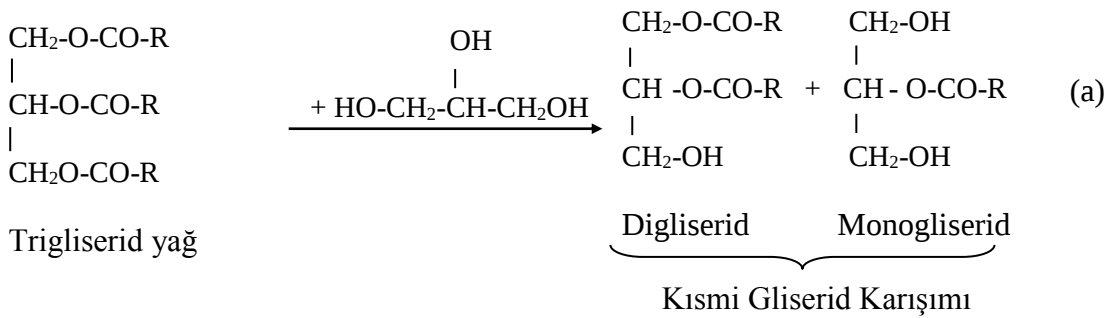
ÖZET

Yağlar, bitki ve hayvanların iç yapılarında oluşan, suda çözünmeyen ve ana komponenti trigliseridler olan doğal maddelerdir. Trigliseridler ise yağ asitlerinin gliserinle yaptığı esterlerdir. Yağlar, direkt olarak yüzey kaplayıcı olarak kullanılamadıkları 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 reaksiyonlarıdır.

Kuruyan ve yarı kuruyan bitkisel yağların, stiren gibi, yapısına girdiği kopolimerlerin özelliklerini geliştiren bir monomerle modifikasyonu ile elverişli özelliklere sahip organik yüzey kaplayıcıların üretimi yapılmaktadır.

Bu çalışmada, kuruyan ve yarı kuruyan bitkisel yağların, değişik bir yöntem ile polimerizasyonu gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada, keten ve ayçiçek yağlarından emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle trigliserid yağ ile modifiye edilmiş polimerlerin üretimi amaçlanmıştır. Bu nedenle ilk olarak yağlar sırayla gliserinle reaksiyona sokularak kısmi gliserid karışımı (KG) elde edilmiş, daha sonra kısmi gliseridler, sulu ortamda ceryum(IV) başlatıcısı varlığında stiren ve metil metakrilat monomerleriyle ayrı ayrı reaksiyona sokulmuştur. Gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Çalışmada uygun reaksiyon şartlarının belirlenmesi amacıyla farklı stiren ve metilmetakrilat oranlarında, farklı sürelerde ve farklı ceryum(IV) konsantrasyonlarında çalışılarak uygun reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Her bir polimerizasyon reaksiyonu için verim hesaplanmış ve elde edilen polimerlerin moleköl ağırlıkları belirlenmiştir.

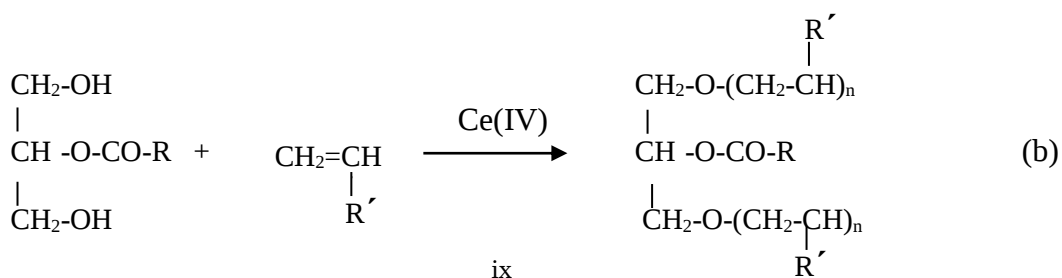
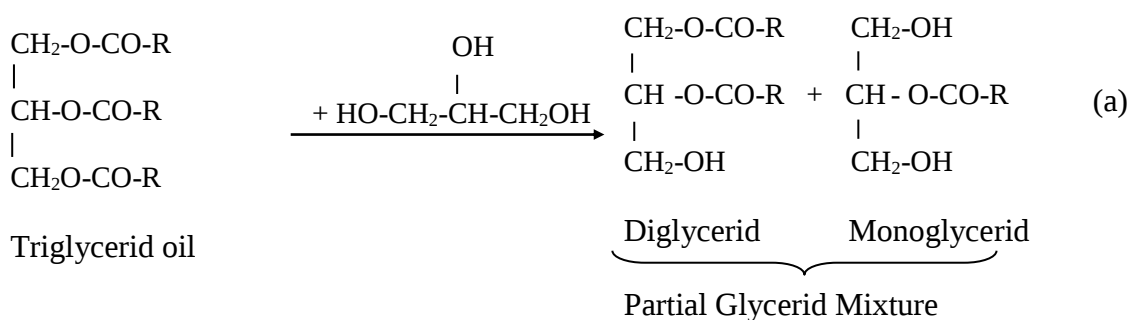
TO PRODUCE OIL-BASED POLYMERS WITH EMULSION POLYMERIZATION

SUMMARY

Oils are the natural substances, unsoluble 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. Although oils can not be directly used as surface coatings, after a number 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. The most widely used modification methods are homopolymerization, polymerization and copolymerization reactions of oils.

Drying and semi-drying oils are extensively used in the production of oil based coating materials. The well-known method is the copolymerization of oils with vinyl monomers such as styrene. Styrene can be copolymerized with many other unsaturated materials to form copolymers, combining properties inherent to both parent materials.

In this study, by using emulsion polymerization method, it is purposed to produce polymers modified with triglycerid oils obtained from linseed and sunflowerseed oil. For this reason, oil has been reacted first with glycerol and obtained partial glycerid mixture. Then, partial glycerid mixture has been reacted with styren and methyl methacrylate monomers respectively in the presence of Ce(IV) initiator in aquous phase. The chemical reactions are following,



To determine proper reaction conditions, it was studied with different styren and methyl methacrylate proportions, times and Ce(IV) concentrations. The yield of every polymer product was calculated and the molecular weights of the obtained polymers were determined.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bitkisel yağlar, gliserin ve yağ asitlerinin esterleri olup, yüksek sıcaklıkta bozulan, uçucu olmayan maddelerdir. Boya endüstrisinde, iyi film özelliklerine sahip ürünler elde etmek amacıyla keten yağı, ayçiçek yağı, balık yağı gibi doymamış yağ asitleri içeriği fazla olan kuruyan ve yarı kuruyan trigliserid yağlar, organik bazlı yüzey kaplayıcıların üretiminde kullanılırlar[1]. Yağlar modifiye edilerek özellikleri daha iyi hale getirilebilmektedir. Bu da, boya endüstrisinde önemli ve gerekli bir durumdur.

Bitkisel yağların modifiye edilmesinde en bilinen yöntem, stirenleme yöntemidir. 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; İngiliz (çözücü) prosesi [2] ve Amerikan (Dow, kütle) prosesidir[3]. İngiliz prosesinde, yağlar havalandırılarak yapılarında peroksit gruplar oluşturulur ve çözücü varlığında stirenlenir. Amerikan yönteminde ise yağlar peroksit başlatıcılar kullanılarak çözücü kullanılmadan stirenlenir.

Bu yöntemlerde stirenleme işlemi yağların yapısında bulunan çift bağların sayısına ve konumuna bağlıdır. Bu yüzden yarı kuruyan yağların stirenlenebilmesi için kuruyan yağlarla karıştırılması gereklidir. Her iki yöntem sonucunda ortaya çıkan bir problem stirenin homopolimer oluşturarak ürünün homojenliğini bozmasıdır. Ayrıca, yağın içerdiği çifte bağların sayısı ve konumuna göre serbest radikal oluşum kolaylığı değişmektedir.[4]

Son yıllarda laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen çalışmalarda kuruyan ve yarı kuruyan bitkisel yağlardan 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorit) (ACPC) ile elde edilen ester ürünler stirenlenmiş ve iyi film özelliklerine sahip bağlayıcılar üretilmiştir. [4] Böylece, yarı kuruyan yağların doğrudan stirenlenebilmesi, yağların

yapısındaki çift bağ sayısı ve konumunun stirenleme işlemi üzerindeki etkisinin ortadan kaldırılması ve bu işlemin klasik yöntemle göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmesi gibi bazı avantajlar sağlamıştır.

Bu çalışmada ise, Keten ve Ayçiçek yağı gibi yarı kuruyan ve kuruyan trigliserid yağların kısmi gliseridleri kullanılmıştır. Bu amaçla yağların belli oranda gliserin ile reaksiyona sokulmasından elde edilen kısmi gliserid karışımı, stiren ve metil metakrilat monomerleriyle reaksiyona sokulmuş ve yağ temelli kopolimerler üretilmiştir. Bu reaksiyonda emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır. Polimerizasyon başlatıcısı olarak Ceryum(IV) Amonyum Nitrat kullanılmıştır.

Bu şekilde üretilen kopolimerlerin film özellikleri incelenmiş ve molekül ağırlıkları tespit edilmiştir.

2. TEORİK ÇALIŞMALAR

2.1. Vinil Monomerlerinin Özellikleri ve Polimerizasyonu

Bu çalışmada stiren ve metil metakrilat monomerleri kullanılmıştır. Bu monomerler vinil monomerleridir. Dolayısıyla öncelikle vinil monomerleri hakkında kısa bir bilgi vermek uygun olacaktır.

2.1.1. Vinil Monomerlerinin Yapısı ve Özellikleri

Vinil monomerleri; genel olarak $\text{CH}_2=\text{CHX}$ kimyasal formülüyle gösterilirler. X klor, flor, ya da siyano grubu gibi kimyasal bir atom veya kimyasal bir gruptur. Vinil monomerleri terimi aynı zamanda, $\text{CWX}=\text{CYZ}$ şeklinde gösterilen bileşikler de kapsar. W, X, Y ve Z atomlar veya kimyasal gruplardır. $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ gibi iki çift bağ içeren monomerler de vinil monomerleri olarak kabul edilirler. Ancak genellikle 1,3-dien olarak bilinirler[5].

Vinil monomerleri, yapılarından ötürü başlatıcılarla aktiflenebilirler ve oluşan bu aktif merkezler büyüyen dinamik polimer zincirlerine dönüşürler[6].

Vinil monomerleri arasında bir karşılaştırma yapılırsa; genel olarak, etilendeki karbon atomlarından birine yapılan tam süstitüsyonun viniliden klorür ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) örneğinde olduğu gibi, polimerizasyonu engellemediği görülür. Ancak; 1,2-dikloroetilendeki gibi etilenin her iki karbon atomunda yapılan süstitüsyon genel olarak polimerleşmeyen bir monomer verir. Bu gibi monomerlerden bazıları kopolimerizasyon reaksiyonlarına katılabilir. $\text{CF}_2=\text{CXY}$ tipindeki bazı monomerlerin de polimerleştiği bilinmektedir. Monosüstitüye etilenlerde $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$ gibi grupların polimerleşme eğilimini arttırdıkları, alkil gruplarının ise bu eğilimi düşürdüğü bilinmektedir[7].

Süstitüye grupların polimerleşme yönünden etkinlik sırası;

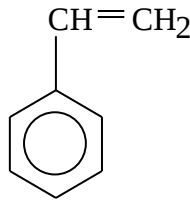
$-\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{COCH}_3 > -\text{CN} > -\text{COOR} > -\text{Cl} > -\text{CH}_2\text{Y} > -\text{COOCH}_3 > -\text{OR}$

şeklinde gösterilir.[7]

Vinil monomerlerine örnek olarak; stiren, metil metakrilat, vinil klorür ve etilen verilebilir. Bu çalışmada stiren ve metil metakrilat monomerleri ile çalışıldığından, sadece bu iki monomerin özellikleri ele alınacaktır.

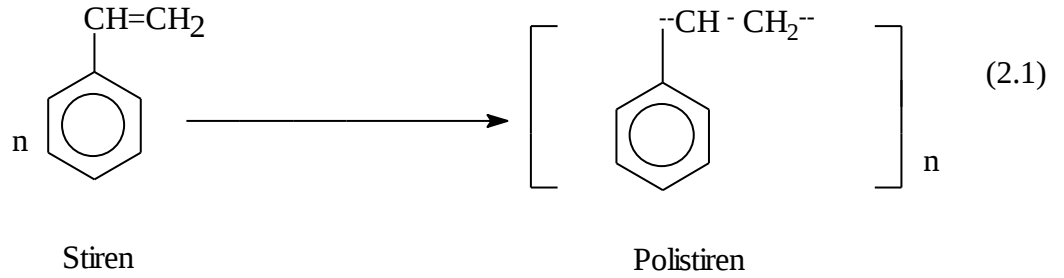
2.1.1.1. Stiren

Vinil benzen olarak da bilinir. Stiren, normal koşullarda su gibi berrak bir sıvı olup, 20 °C’de 0.905 g/ml yoğunluğu vardır. Molekül ağırlığı, 104.15 g/mol, kaynama noktası 145.15 °C, donma noktası -30.6 °C ‘dir.



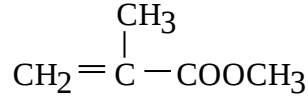
Stiren

Polimerizasyon önleyici inhibitör bulunmadığı takdirde kolayca homopolimerizasyon ve kopolimerizasyon reaksiyonlarına girebilen bir monomerdır.



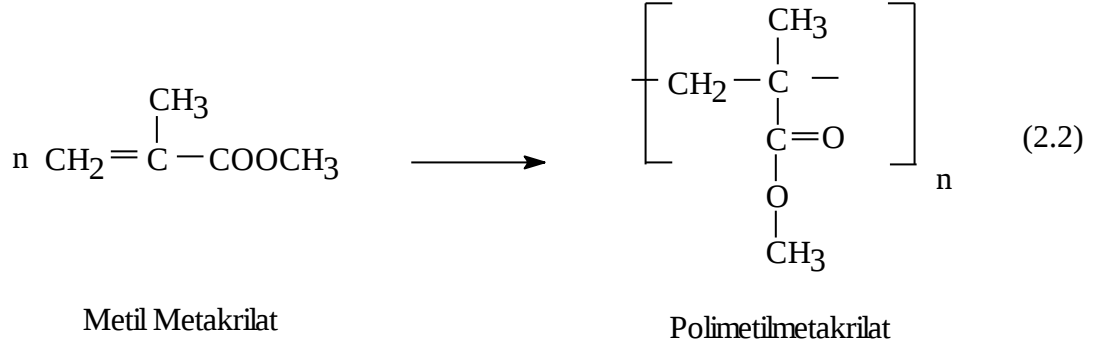
2.1.1.2. Metil Metakrilat

Metil metakrilat da stiren gibi berrak bir sıvı olup, 20 °C’deki yoğunluğu, 0.943 g/ml ‘dir. Kaynama noktası 98-100 °C, molekül ağırlığı 100.12 g/mol ‘dür.



Metil Metakrilat

Stiren gibi metil metakrilat da homopolimerizasyon ve kopolimerizasyon reaksiyonlarına kolayca girebilir.



2.1.2. Vinil Monomerlerinin Polimerizasyonu

Vinil polimerleri; çoğunlukla karbon-karbon çift bağının katılma reaksiyonlarıyla hazırlanan polimerlerdir[8].

Ticari açıdan vinil polimerleri tüm polimer çeşitleri içinde en önemlileridir. Vinil polimerlerinden olan polietilen (yüksek ve düşük yoğunluklu), polivinilklorür, polistiren ve polipropilen endüstride toplam ürün hacmi göz önüne alındığında başı çeken ürünlerdir. Bu sebepten dolayı vinil polimerleri üzerine pek çok araştırma yapılmaktadır[8].

Vinil polimerizasyon reaksiyonları, genellikle zincir büyüme reaksiyon prosesleriyle gerçekleşir ve reaksiyonun başlaması için bir başlatıcı gereklidir[8]. Bu genellemeler tüm zincir büyüme reaksiyonlarına uygulanmasına rağmen yine de önemli farklar mevcuttur[8]. Polimerizasyon sadece büyüyen bir zincirin reaktif ucunda gerçekleşir. Bu yüzden düşük dönüşüm oranlarında yüksek molekül ağırlıklarına hızlıca ulaşılır. Monomer, ortamda proses süresince daima belli miktarlarda bulunur[8].

Vinil monomerleri, termal veya fotokimyasal yollarla, radikal üreten başlatıcılar, iyonik başlatıcılar ya da sodyum ile polimerleştirilebilirler.

Vinil polimerizasyonları zincir büyüme reaksiyonlarının üç değişik şekliyle gerçekleşirler;

1. Serbest Radikal Vinil Polimerizasyonu
2. İyonik Vinil Polimerizasyonu
3. Kompleks Koordinasyon Katalizörleri İle Vinil Polimerizasyonu

Monomer çeşitlerinin büyük çoğunluğu serbest radikal polimerizasyonuna elverişlidirler. Ticari olarak önemi olan vinil polimerleri ve kopolimerleri ise serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanırlar[8].

Bu çalışmada vinil monomerlerinin yağlarla olan polimerizasyonu serbest radikal polimerizasyonu mekanizması üzerinden yürüdüğü için sadece bu yöntem ele alınacaktır.

2.1.2.1. Serbest Radikal Vinil Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonunun ortaya çıkışı 1800 'lü yıllara rastlar. 1838' de Regnault, viniliden klorürün polimerize olabildiğini açıkladı. 1839 'da Simon ve daha sonra 1945 'de Blyth ve Hofmann polistirenin hazırlanışını açıkladı. Bunları; vinil klorürün, izoprenin, metakrilik asidin, metil akrilatın, bütadienin, vinil asetatın vinil kloroasetatın ve etilenin polimerizasyonları takip etti. Klatte ve Rollett; peroksitin vinil asetat ve vinil kloroasetat polimerizasyonu için bir başlatıcı olduğunu açıkladılar[9].

1920 'de Staudinger; yüksek polimerlere öncülük eden vinil polimerizasyonlarının doğasını açıkladı. Çalışmalarının çoğu stirenin polimerizasyonu ile devam etti. Bu çalışmalar, rölatif viskozite ve molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi tanımlamaya yardımcı oldu. Vinil polimerizasyonunun bir zincir mekanizması üzerinden yürüdüğü Staudinger tarafından ortaya atılmış olmakla beraber, bu konuda yoğun çalışmalar 1935 yıllarında yapılmıştır. 1937 'de Flory, vinil polimerizasyonu kinetiği üzerindeki incelemeleri ile radikal polimerizasyonunun tipik bir zincir reaksiyonu olduğunu göstermiştir[10].

Serbest radikal reaksiyonlarının geniş çaplı ticari uygulamalarda büyük önemi vardır. Serbest radikal reaksiyonlarla hazırlanan polimerler; kumaşlar, yüzey kaplayıcıları ve boyalar, plastikler, paketlenme, gözlük ve kontak lens ve cerrahi araçlar gibi sayısız ürünün üretiminde kullanılırlar[11]. Radikal polimerizasyonu; bütün dünya

üretiminin %75 'ini karşılar (%30 'u Avrupa 'da olmak üzere, yaklaşık 10^8 ton).[12]

Genel olarak serbest radikal polimerizasyonu sistemleri üç temel adımda yürür;

- Başlama
- Büyüme
- Sonlanma

a-) Başlama

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür [13]. Serbest radikal polimerizasyonunda radikal üretimi birkaç değişik şekilde gerçekleşir; termik (ısı ile) aktifleşme, fotokimyasal aktifleşme, radyoaktif ışınların etkisi ile aktifleşme ve kimyasal başlatıcıların etkisi ile aktifleşme [13-16]. Kimyasal başlatıcılar ortamında polimerlerin eldesi sanayide çok yaygındır [14,15].

Başlatıcı, reaksiyon ortamında sıcaklığın etkisi ile serbest radikallere ayrılır[13-16].



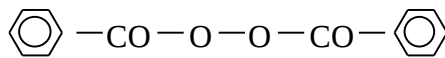
Meydana gelen serbest radikal, monomer molekülü ile reaksiyona girer ve yeni serbest radikal monomer radikaline dönüştürür [13-16];



Burada I ve I^* sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve $I-M^*$ sırasıyla monomer ve radikali; k_i ve k_p ilgili hız sabitleridir.

Pek çok serbest radikal başlatıcısı mevcuttur ve bunlar kabaca dört temel gruba ayrılırlar; peroksitler ve hidroperoksitler, azo bileşenleri, peresterler, redoks başlatıcıları ve fotobaşlatıcılarıdır. Yüksek enerji radyasyonu (α ve β partikülleri, γ ve x ışınları) da serbest radikal oluşturur[16].

- Organik veya inorganik peroksitler,
Örneğin dibenzoil peroksit,



veya potasyum persülfat, $K_2S_2O_8$

- Hidroperoksitler,

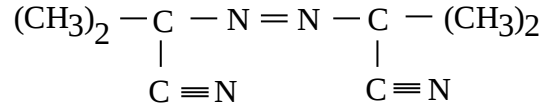
Örneğin t-bütilhidroperoksit, $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-OH}$

- Peresterler,

Örneğin t-bütilperbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-O-OtBu}$

- Alifatik azo bileşikler,

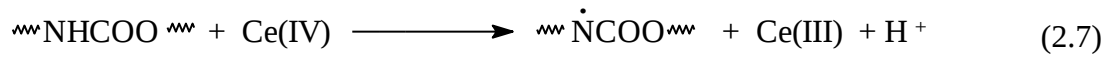
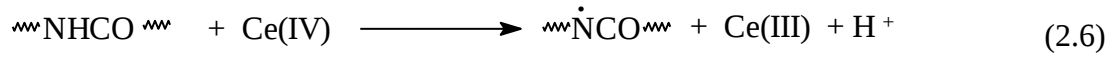
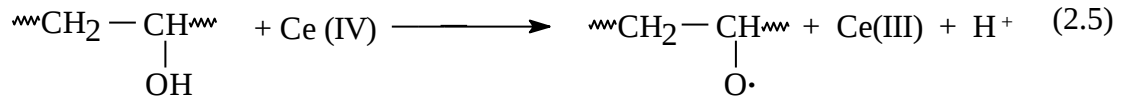
Örneğin azobisisobütironitril (AIBN),



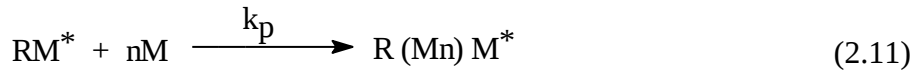
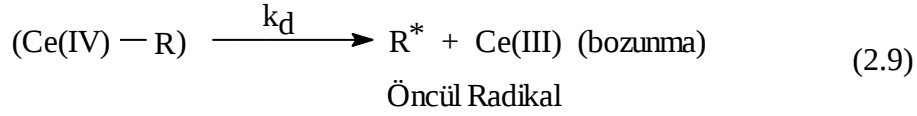
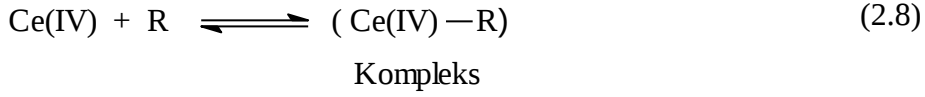
- Redoks başlatıcıları,

Örneğin metal ve metal içeren bileşenler, Ce(IV)

Redoks başlatıcıları varlığında başlamada redüksiyon-oksidasyon sistemi geçerlidir. Seryum iyonu ile oksidasyon çok kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem; alkoller, amidler ve üreanlar gibi kararsız protonu olan pek çok maddeye uygulanabilir. Aşağıda bu reaksiyonların bazıları görülmektedir[17].



Seryum (IV) organik indirgeme ajanı redoks sistemi için genel reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir;

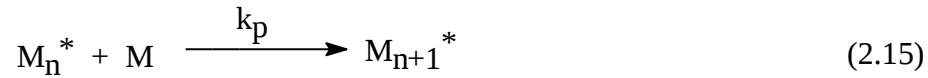


b-) Büyüme

Başlama basamağında meydana gelen radikal, monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirlerin büyümesi aşağıdaki gibi gösterilebilir;



.....



Burada k_p çoğalma reaksiyonunun hız sabitidir. Zincirin büyümesine ve yüksek polimerin oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler. Bir çok monomerlerde k_p 'nin değeri 10^2 - 10^4 litre/mol-san düzeyinde bulunur. Bu değerler, kimyasal reaksiyonlarda rastlananlara kıyasla büyük reaksiyon hızlarını belirtir [13,15,18].

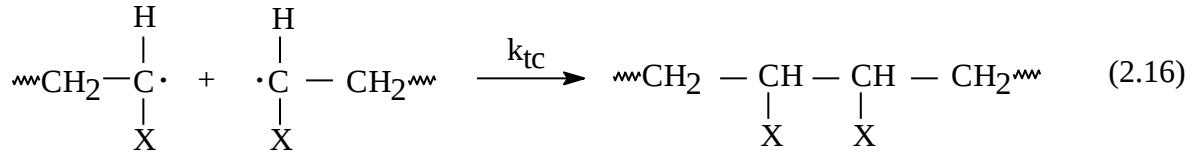
c-)Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü, radikallerin birbirleri ile reaksiyona girerek bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Böyle olmasa idi, ortamdaki bütün monomer tükeninceye kadar çoğalma sürüp giderdi. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi biçiminde belirir[18].

Sonlanma basamağı iki türlü olabilir;

1. Birleşme ile sonlanma;

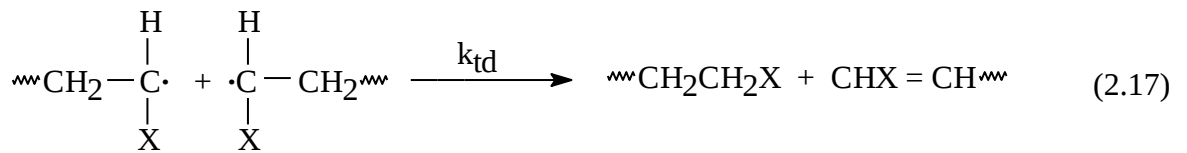
İki büyüyen radikal; birleşmeyle (çiftlenmeyle) birbirleriyle reaksiyona girer ve ölü bir polimer oluşur.



k_{tc} ; çiftlenmeyle sonlanma için hız sabitidir[13,15,18].

2. Orantısız sonlanma;

Bu adım; bir radikal merkezinde betada olan bir hidrojen radikalinin diğer radikal merkezine transferiyle iki ölü polimer zincirinin oluşmasını içerir (bir doymuş ve bir doymamış)[13,15,18].



k_{td} ; orantısızlıkla sonlanma için hız sabitidir.

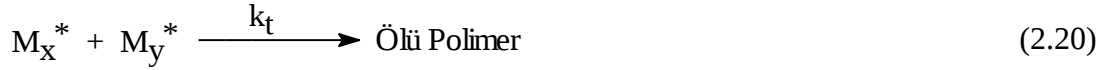
Sonlanmanın iki farklı çeşidi aşağıdaki gibi genel olarak gösterilebilir;



Burada k_{tc} ve k_{td} sırasıyla, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma reaksiyonlarının hız sabitlerini gösterir.

Sonlanma aynı zamanda; her iki sonlanma biçiminin birleşimiyle de gerçekleşebilir.

Sonlanma basamağı;



reaksiyonu ile topluca da gösterilebilir. Bu halde; $k_t = k_{tc} + k_{td}$ sonlanma reaksiyonunun hız sabitidir. Ölü polimer terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir.

Sonlanma hız sabitlerinin değerleri genellikle 10^{-6} - 10^{-8} lt/mol.sn aralığında olup çoğalma reaksiyonlarından çok daha büyüktür. Büyüme reaksiyonlarına göre bu çok hızlı reaksiyonların polimer zincirinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal konsantrasyonu düşük olduğundan polimerin sönme olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz. k_t değerleri k_p 'lere kıyasla çok büyük olmakla beraber polimer zincirinin büyümesi önlenemez.

Radikal polimerizasyonunda polimerizasyon derecesini kontrol etmek amacıyla reaksiyon ortamına “zincir transfer ajanı “ denilen maddeler ilave edilir. Bu maddeler aktif moleküllerle aynı hızla reaksiyona girdiklerinden polimerizasyon hızını etkilemezler. Ancak, bu ajanların varlığında, en basit ifadeyle bir radikale karşılık birden fazla ölü polimer oluştuğu için polimeri ortalama molekül ağırlığı düşer.

Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla polimerleşme yavaşlatılabilir, hatta durdurulabilir. Bu maddelere “inhibitör” denir.

Polimer üretimine başlamadan önce inhibitörlerin, distilasyon, ekstraksiyon vb. gibi yöntemlerle ortamdaki uzaklaştırılması gerekir.

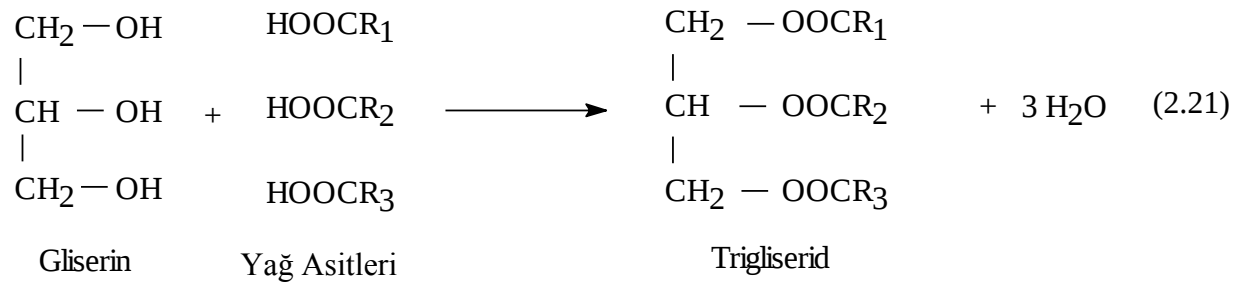
Oksijen birçok serbest radikal polimerizasyonunda inhibitör olarak rol alır. Bu nedenle, bu tür polimerizasyonda ortamdaki O_2 'nin tamamen uzaklaştırılması ya da tiyosülfat, persülfat gibi indirgeme ajanlarının kullanılması veya polimerizasyonun inert bir gaz (N_2 gibi) atmosferinde yürütülmesi gerekir.

2.2. Yağların Özellikleri ve Reaksiyonları

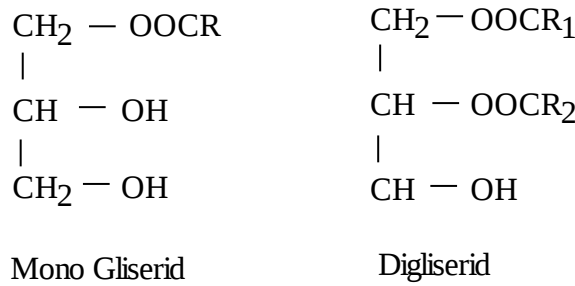
2.2.1. Yağların Yapısı ve Özellikleri

Yağlar, bitki ve hayvanların genellikle iç yapılarında oluşan, suda çözünmeyen ve ana komponenti trigliseridler olan doğal maddelerdir. Yağlar, doğada çok geniş bir alana yayılmış olup bütün türleri yüzyıllar boyunca yiyecek, yakıt, yağlayıcı ve başka ürünler için başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır.

Trigliseridler yağ asitlerinin gliserinle yaptığı esterlerdir.



Gliserin molekülüne, bir, iki veya üç asit radikalının bağlanması ile mono-, di- ve trigliseridler oluşur (R, R₁ ve R₂ herhangi bir yağ asidi zinciridir);



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

Trigliseridler genellikle farklı yağ asitlerini içerirler. Yağlar yapılarında çoğunlukla 2 veya 3 farklı yağ asidini bulundurlar. Bir trigliserid molekülünde gliseril kısmının molekül ağırlığı 41 'dir. Yağ asidi radikallerinin toplam molekül ağırlıkları ise 650 ile 970 arasında değişir. Bu yüzden, yağ asitleri trigliserid yapının %94 - 96 gibi büyük bir kısmını oluşturur. Dolayısıyla yağların içerdikleri yağ asitlerinin cinsleri ve miktarlarındaki farklılık yağların birbirlerinden farklı kimyasal ve fiziksel özellikler göstermelerine sebep olur[19]. Tablo 2.1.'de bazı yağların yağ asidi içerikleri verilmiştir.

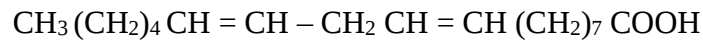
Tablo 2.1. Bazı yağların yağ asidi bileşimleri [20]

Yağ Asidi	Yağ Asidi Yüzdesi			
	Ayçiçek Yağı	Keten Yağı	Zeytin Yağı	Hint Yağı
Miristik Asit	-	-	0,1 - 1,2	-
Palmitik Asit	3 - 6	4 – 7	7 - 16	2
Stearik Asit	1 - 3	2 – 5	1 - 3	1
Arasidik Asit	0,6 - 4	0,3 - 0,1	0,1 - 0,3	-
Oleik Asit	14 - 43	12 – 34	65 - 85	5 - 7
Linoleik Asit	44 - 75	17 – 24	4 - 15	3 - 5
Linolenik Asit	1 - 2	35 – 60	-	-
Risinoleik Asit	-	-	-	85 - 95

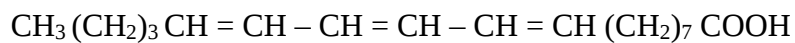
Yağ asitleri, bir karboksil grubuna (-COOH) bağlı ve yüksek sayıda karbon atomu içeren uzun hidrokarbon zincirleridir. Genelde düz zincirli bileşikler olan yağ asitleri iki çeşittir;

- (i) Doymuş yağ asitleri; her bir karbon atomunun valans bağlarının tamamı doymuştur. Yağlarda en çok rastlanan doymuş yağ asitleri; miristik asit, palmitik asit ve stearik asittir.
- (ii) Doymamış yağ asitleri; bir, iki veya üç adet etilen bağı veya çift bağlar içerirler. Yağlarda en çok rastlanan doymamış yağ asitleri; oleik asit, linoleik asit ve linolenik asittir.

Birden fazla çift bağ içeren doymamış asitlerde çift bağlara, birbirlerinden bir metilen grubu ile ayrılmışlarsa “izole” çift bağ, sadece C-C bağı ile ayrılmışlarsa “konjuge” çift bağ adı verilir.Örneğin;



İzole Çift Bağ (Linoleik Asit)



Konjuge Çift Bağ (Elaostearik Asit)

Yağları karakterize etmek için yağ asit bileşimlerinin dışında; asit, hidroksil, sabunlaşma ve iyot değerleri gibi bazı özellikler tanımlanmıştır:

Asit değeri, 1 gram yağı nötralize etmek için kullanılan potasyum hidroksitin miligram cinsinden değeridir.[21]

Hidroksil değeri, 1 gram yağdaki hidroksil gruplarının asetik anhidritle asetilasyonu sonucu oluşan asetik asidi nötralize etmek için gerekli potasyum hidroksitin miligram cinsinden değeridir.[21]

Sabunlaşma değeri, 1 gram yağı sabunlaştırmak için gerekli potasyum hidroksitin miligram cinsinden değeridir.[21]

İyot değeri, 100 gram yağın absorbladığı halojene eşdeğer iyodun miligram cinsinden değeridir ve yağın doymamışlığının bir ölçüsüdür.[21]

Trigliserid yağların sanayide değerlendirilmesi yönünden doymamışlık derecelerine ve buna bağlı olarak kuruma veya polimerizasyon özelliklerine göre sınıflandırma yapılırken iyot sayıları temel olarak alınır. Buna göre iyot değeri 90 'dan küçük olan yağlar kurumayan yağlar, iyot değeri 90-130 arasında olan yağlar yarı kuruyan yağlar ve iyot değeri 130 'dan büyük olan yağlar kuruyan yağlar olarak ayrılabilir. İyot değeri 80-88 arasında olan zeytin yağı kurumayan yağlara, iyot değeri 125-136 olan ayçiçek yağı yarı-kuruyan yağlara ve iyot değeri 165-200 arasında olan keten yağı kuruyan yağlara örnek olarak verilebilir.[22]

Bu çalışmada kullanılan ayçiçek yağı, oleik - linoleik asit içeriği zengin bir yağdır. Normal şartlarda sıvı haldedir. Yarı-kuruyan bir yağ olduğu için genellikle yenilebilir bir yağ olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan diğer bir yağ olan keten yağı ise linolenik asitce zengindir. Yüksek doymamış bağ sayısından ötürü kuruyan bir yağdır. Teknik amaçlar için kullanılır. Örneğin; yüzey kaplayıcı olarak kullanılabilir.

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

Tablo 2.2. Ayçiçek ve keten yağına ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler[23]

	Ayçiçek Yağı	Keten Yağı
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

2.2.2.Yağların Polimerizasyonu

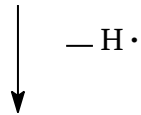
Yağların polimerizasyonları üç değişik şekilde incelenebilir;

1. Yağların Oksidatif Polimerizasyonu
2. Yağların Termal Polimerizasyonu
3. Yağların Kopolimerizasyonu

2.2.2.1.Yağların Oksidatif Polimerizasyonu

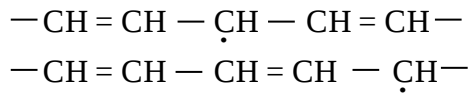
Oksidatif polimerizasyon çapraz bağlanma yani diğer bir deyişle kurumadır. Yarı kuruyan ve kuruyan yağların çift bağlarında meydana gelir. Çift bağlar atmosferik oksijenle oksidasyon ve polimerizasyonu sağlamaktadır. İzole çift bağ içeren yapıların oksidasyon hızı, tek çift bağ içerenlerinkine göre çok daha hızlıdır.

İzole çift bağ içeren yapıların oksidasyonunda hidroperoksitler oluşur. Bu hidroperoksit grupları farklı moleküller arasında peroksit bağları, eter bağları veya karbon-karbon bağları oluşturacak şekilde bozunurlar ve çapraz bağlı bir yapıyı meydana getirirler. Bu durum aşağıdaki şekilde gösterilebilir[24];

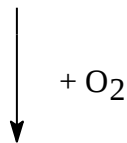
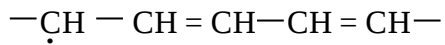


Bir H Atomunun Ayrılması

(2.22)

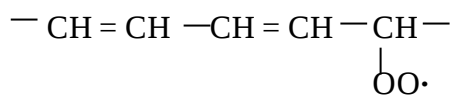
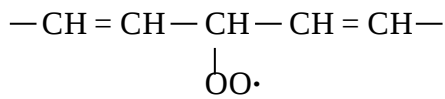


Olası Rezonans Hibrid Serbest Radikalleri

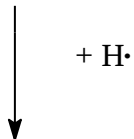
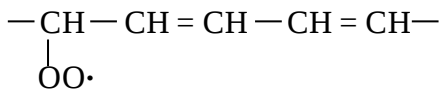


Atmosferik Oksijenin Katılması

(2.23)

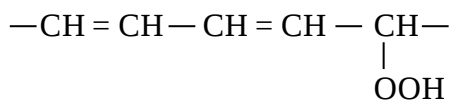
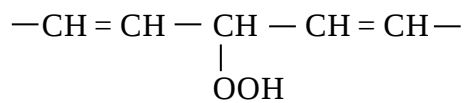


Olası Peroksit Radikalleri

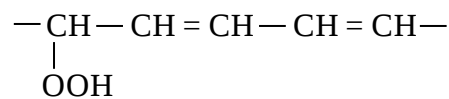


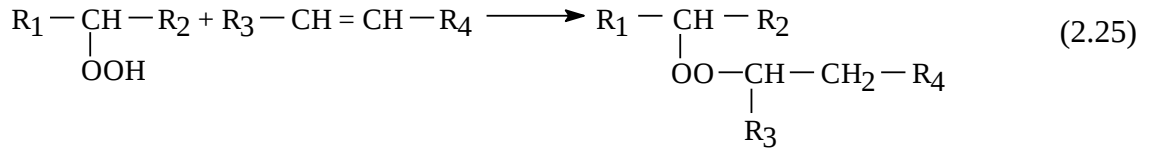
Diğer Yağ Asidi Molekülünden Gelen
Hidrojen Atomu Katılması

(2.24)

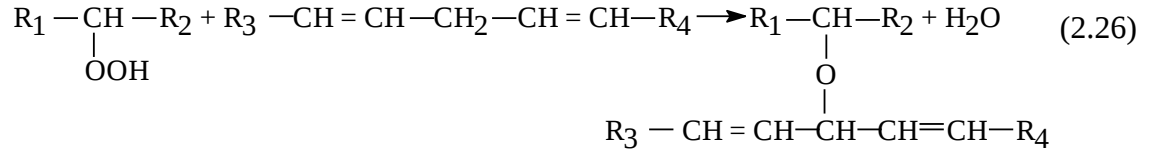


Olası Hidroperoksitler



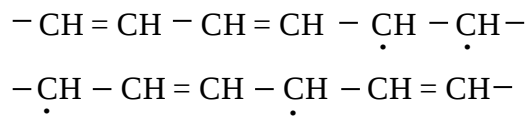
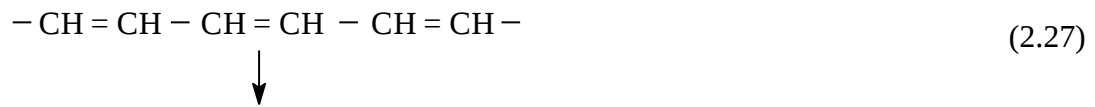


Peroksit Bağı

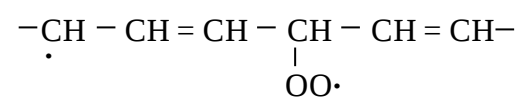
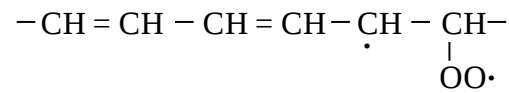
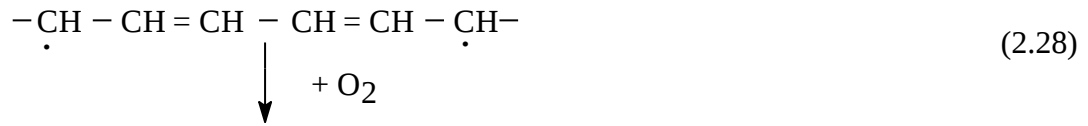


Eter Bağı

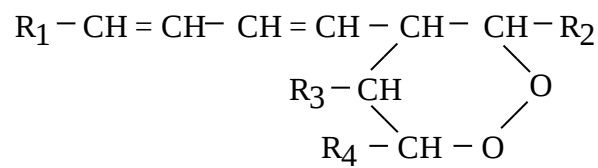
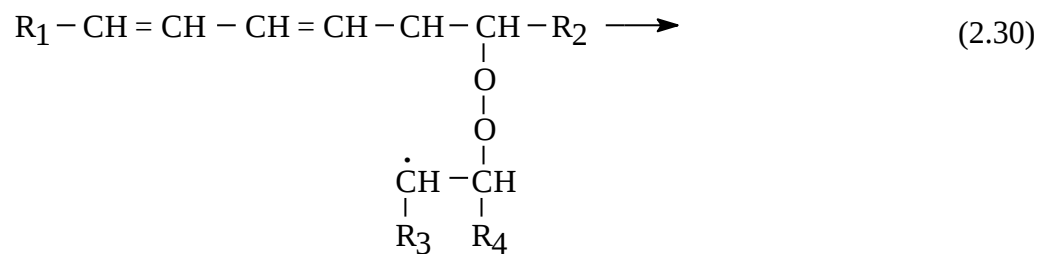
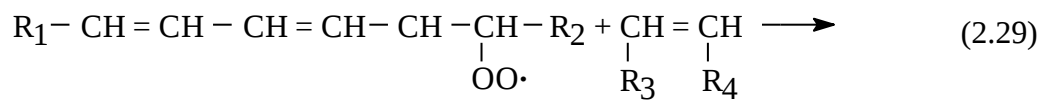
Konjuge çift bağ içeren yapıların oksidasyonunda ise peroksitler oluşur. Oluşan yapı başka bir molekül ile birleşir ve bir dimer oluşturur. Yapıdaki radikal merkez halka kapanmasına sebep olur. Bu durum aşağıdaki şekilde gösterilebilir[24];



Olası Diradikal Yapılar



Olası Peroksit Yapılar

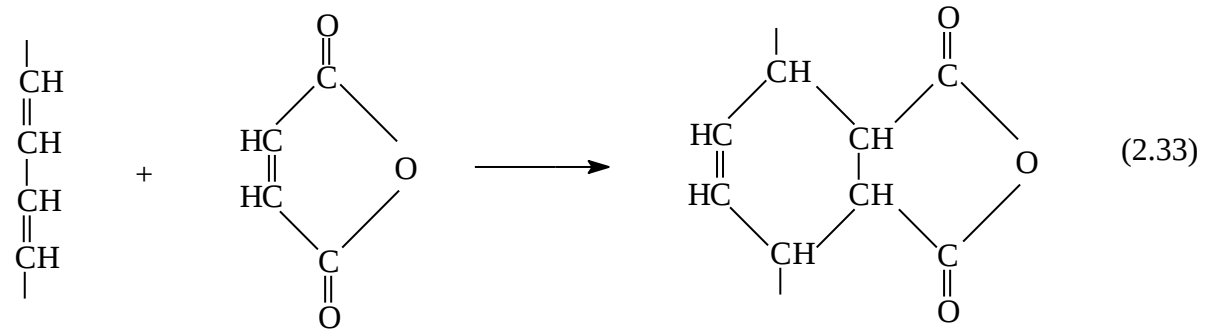


2.2.2.3.Yağların Kopolimerizasyonu

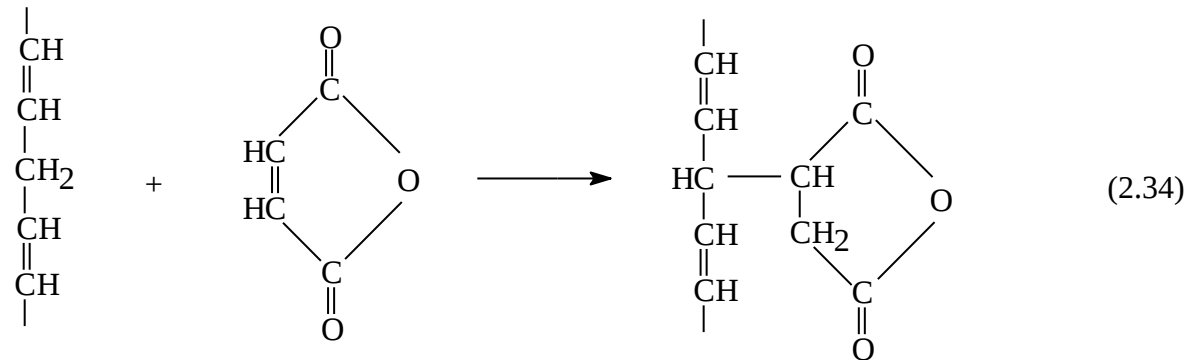
Yağlar, özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla bir ya da daha fazla doymamışlığa sahip organik maddelerle kopolimerizasyon reaksiyonlarına sokulur. Kopolimer yağları üretmek amacıyla kullanılan organik maddeler üç gruba ayrılabilir;

- α,β doymamış karboksil bileşikleri, $-C=C-C=O$
- 1,3 dienler, $-C=C-C=C-$
- Reaktif vinil monomerleri, $H_2C=CHX$

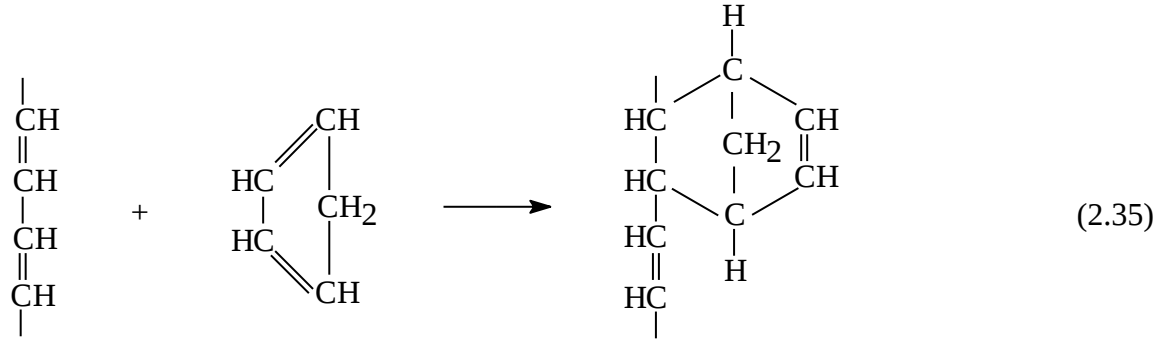
α,β doymamış karboksil bileşikleri; sorbik asit, akrilik asit, metakrilik asit, maleik asit, fumarik asit ve monokloromaleik asit gibi mono ve dibazik asitler ile bunların ester ve anhidrit türevleridir. Örnek olarak aşağıda konjuge yağların maleik anhidritle reaksiyonu verilebilir[26];



İzole çift bağılı yağların maleik anhidritle reaksiyon ürünü konjuge yağlarınkinden farklıdır[26];



1,3 dienlerden en çok kullanılanı siklopentadienlerdir. Bazı terpenler konjuge çift bağ içermelerine rağmen bu grupta yer alabilirler. Aşağıda siklopentadienin kuruyan yağlarla olan reaksiyonu verilmektedir[26];



Vinil tipi monomerlerin içinde en yaygın olanları stiren ve metil metakrilattır. Yağların stirenlenmeleri sonucu ürüne kazandırılan özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir[26];

- Çözücünün uzaklaşması ile meydana gelen hızlı ilk kuruma,
- Pigmentler ve düşük asit değeri sayesinde, iyi bağlanma özelliği,
- Islatma özelliğinin orta derecede olmasına karşılık, pigmentler için iyi bir süspansiyon ortamının oluşması,
- Oluşan filmin kir tutmaması,
- Suyu karşı dayanıklılık,
- İyi elektriksel özellikler,

Bu işlemde karşılaşılan en önemli sorun, homojen ürünlerin elde edilmesidir. Burada yağın yapısı kadar reaksiyon şartları da ürünün homojenliğini etkiler[26].

2.3. Polimerizasyon Prosesleri

Radikal polimerizasyonunda, çeşitli polimerlerin ticari olarak üretiminde polimerizasyon prosesleri kullanılmaktadır.

Polimerizasyon reaksiyonları başlangıç karışımının homojen veya heterojen oluşuna göre farklı sistemlerde gerçekleştirilebilir. Sistem; monomerin yapısına, üretilen polimerin kullanım alanına ve maliyetine uygun olarak seçilir.

Endüstride en çok kullanılan dört polimerleşme şekli vardır. Bunlar; kütle (blok), çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu yöntemleridir.

2.3.1. K t le Polimerizasyonu

K t le polimerizasyonunda reaksiyon ortamında yalnız saf monomer ve başlatıcı bulunur. Bu proseste monomer ısıtılarak, ultraviyole ışınların etkisi ile veya başlatıcılar ilave edilerek polimerleştirilir.

K t le polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan ortamın devamlı karıştırılması gerekir. Bu sistemde polimerleşme ile beraber ortamın viskozitesi artar ve karıştırma imkansız hale gelir. Bu yüzden homojen bir ısı yayılımı sağlanamaz ve sıcaklık kontrolü zorlaşır. Reaksiyon ortamının sıcaklığının değişmesi, elde edilen polimerin molekül ağırlığının azalmasına sebep olur. Bu yüzden, k t le polimerizasyonu önce %30-35 dönüşüme kadar düşük sıcaklıkta, sonra sıcaklık artırılarak %98-100 dönüşüme kadar olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir.

Endüstride bu polimerizasyon metoduna örnek olarak; stiren, vinil asetat, metil metakrilat polimerizasyonları verilebilir[27].

2.3.2. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunda ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcı bulunur. Polimerizasyon reaksiyonu için seçilen çözücü, hem monomeri hem de oluşan polimeri iyice   zebilmelidir. Monomer çözücüde çözündüğü için konsantrasyonu zamanla azalır, dolayısıyla karıştırma ve sıcaklık kontrolü kolaylaşır. Bu yüzden elde edilen polimerin molekül ağırlığı artar. Çözelti polimerizasyonu bu yönleriyle k t le polimerizasyonuna üstün gelir. Ancak, çözücünün polimerleşme reaksiyonundan sonra ortamdan uzaklaştırılması gibi sorunlarla karşılaşılır. Bu yüzden çözelti polimerizasyonunda meydana gelen polimeri çözeltiden ayırmak zor olduğundan sanayide bu metod çok kullanılmaz. Akrilonitril, vinil asetat ve etilen bu metoda göre polimerleştirilebilir[27].

2.3.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda önce başlatıcı monomerde   z l r, sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. S spansiyonda oluşan damlalar 0.01-0.5 cm çapındadır. Bu  ap, karıştırma hızı ile ters orantılıdır. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, monomerde   z len başlatıcılar (benzoil peroksit gibi) kullanılır. Süspansiyonun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözülebilen (karboksimetilselüloz, toz

halinde potasyum karbonat, baryum karbonat, bentonit gibi) stabilizatörler kullanılır. Bu yöntemde polimerizasyon ısısı ortamdaki su tarafından giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Polimer, çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinden paketlenmeye ve işlemeye çok elverişlidir. Süspansiyon polimerizasyonu, bu bakımdan diğer polimerizasyon yöntemlerine göre avantajlıdır ve sanayide yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemle stiren, vinil klorür, vinil asetat ve metil metakrilat polimerizasyonları gerçekleştirilebilir[27].

2.3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda sistem daima minimum dört ana birimi içerir. Suda çözünmeyen monomer, su, yüzey aktif madde ve suda çözünen katalizör (potasyum persulfat, hidrojen peroksit gibi).

Emülsiyon polimerizasyonu uzun yıllar süspansiyon polimerizasyonu ile karıştırılmıştır. Ancak, emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması çok daha karışık ve farklıdır. Polimer oluşum mekanizmaları arasındaki bu önemli farkın yanı sıra emülsiyon ve süspansiyon prosesleri ürün özellikleri yönünden de birbirinden ayrılabilir. Süspansiyon prosesinde elde edilen ürün partikül boyutu 10 μ ile 10 mm aralığında olmasına karşın, emülsiyon polimerizasyonunda 0.05-5 μ boyutlarında, çok daha küçük polimer partikülleri elde edilir. Ayrıca, emülsiyon polimerizasyonunda sonuç ürün bir sentetik lateks, başka bir ifadeyle, polimer partiküllerinin sulu ortamdaki kararlı bir emülsiyonu şeklindedir.

Süspansiyon polimerizasyonunda olduğu gibi, sıvı monomer yüzey aktif madde yardımıyla ve gereğinde koruyucu kolloid ile suda emülge edilir. Bu yüzden, reaksiyon ortamı sürekli karıştırılmalıdır. Yüzey aktif maddelere emülgatör denir ve bunlarda aktif polar (karboksil veya sulfo) gruplar olur. Böyle maddelere örnek olarak; sabunlar, oleik, palmitik, stearik asitlerinin sodyum tuzları, aromatik sulfoasitlerin sodyum tuzları ve sanayide çok yaygın olarak kullanılan Nekal (2,6-diizobutil naftalin-3-sodyum sulfonat) gösterilebilir. Bu emülgatörler, sabun gibi suda küçük damlacıklar, yani miseller meydana getirirler. Suda meydana gelen serbest radikaller miselin içindeki monomer molekülü ile temas ettiğinde onu aktifleştirir ve polimerleşme başlar[27].

Emülsiyon polimerizasyonu kısmen düşük sıcaklıkta (40-80°C) gerçekleşir ve açığa çıkan reaksiyon ısısı kolayca su ile transfer edilir. Çeşitli monomerlerden kopolimer

imali için emülsiyon polimerizasyonu çok uygundur. Elde edilen polimerler çok küçük parçacıklar halinde olduğundan paketlemeye ve işlemeye elverişlidir. Emülsiyon polimerizasyonunun diğer yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir;

- Diğer proseslerin hemen hepsinde, genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin (ortalama molekül ağırlığının) azaldığı bilinmektedir. Oysa emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılabilmektedir.
- Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük (0-80 °C) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir.
- Diğer yöntemlere göre ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi ve ürün transferi (pompanması) oldukça kolaydır.
- Sürekli üretim kolaydır.
- Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışma imkanı sağlar.
- Birçok uygulamada ürün, sentetik lateks doğrudan kullanılır. Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk, vb. bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.

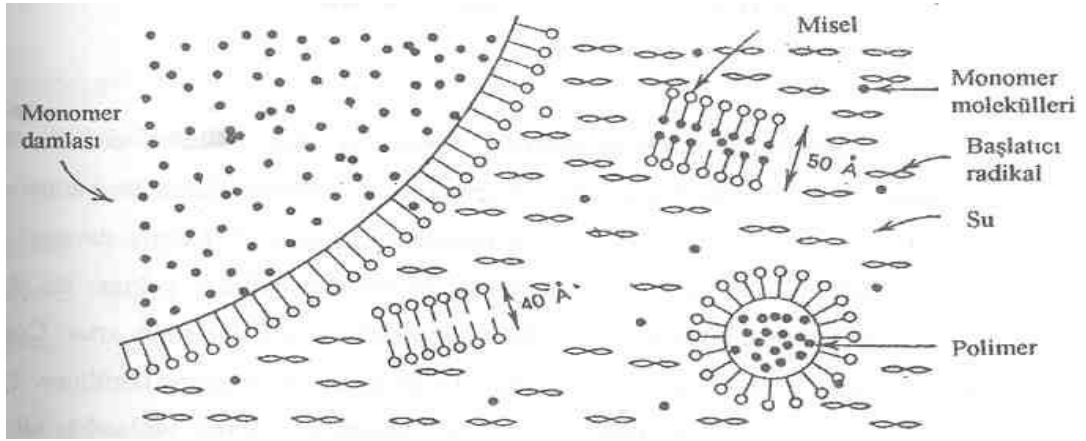
Bu polimerizasyon prosesinin dezavantajları da vardır. Bu proseste, diğer proseslerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla kirlenme fazladır. Ayrıca, katı ürün isteniyorsa, emülsiyondan ürünün eldesi için uygulanacak ilave ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri prosesin maliyetini arttırır.

Emülsiyon polimerizasyon prosesinin mekanizmasını aydınlatmak üzere birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar arasında en çok ilgi gören Harkins modelidir. Bu teorik model, suda çözünürlüğü çok az olan ve polimeri monomerinde çözünen sistemler için deneysel bulgularla uyumlu sonuçlar vermektedir.

Bir emülsiyon polimerizasyonundaki en önemli husus emülsiyon yapıcı maddenin (emülgatör) seçimidir. Monomer ve daha sonra oluşacak polimer partiküllerinin kararlı emülsiyonunu sağlamak üzere kullanılan emülgatörler yüzey aktif maddelerdir ve moleküllerinin bir tarafı hidrofilik diğer tarafı hidrofobiktir. Bu

moleküller sulu ortamda, hidrofobik monomer damlacıkların çevresine toplanarak, hidrofobik uçları monomer tarafına, hidrofilik uçları dış tarafa (su tarafına) olmak üzere yönlenirler. Böylece, monomer-su arasındaki ara yüzeylere yerleşen bu ajanlar damlacıkların birbiriyle birleşmesini engeller ve kararlı emülsiyon oluştururlar.

Emülgatörlerin emülsiyon polimerizasyonundaki ikinci önemli görevleri, polimerizasyonun yürüyeceği miselleri oluşturmalarıdır. Emülgatörler sulu ortamda, ancak belli bir konsantrasyonun üzerinde bulundukları zaman misel oluştururlar. Bu konsantrasyona “kritik misel konsantrasyonu” (CMC) denir. Birçok emülsiyon polimerizasyonunda bu değerin altında polimerizasyonun oluşmadığı gözlenmiştir. Miseller küresel veya çubuk şeklinde yapılardır.



Şekil 2.1 Misellerin farklı şekilleri ve emülsiyon polimerizasyonundaki yapılar[28].

Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu da mümkündür. Bu yöntem uygun bazı monomerler için kullanılır. Emülsiyonun kararlılığı klasik emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı ve emülgatörün yüzey yükleri ile sağlanırken, bu tip polimerizasyonda sadece başlatıcının yüzey yükü ile sağlanır. Bu nedenle oluşan taneler klasik emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilenlerden daha büyüktür.

2.4 Trigliserid Yağların Modifikasyonunda Yeni Yöntemler[30]

Kuruyan ve yarı kuruyan yağlar, yağ bazlı bağlayıcıların üretiminde kullanılırlar. Yağlardan üretilen polimerler iyi özellikler gösterirler. Film oluşturma özellikleri, yağ asidi zincirindeki çift bağların konumuna ve derecesine bağlıdır. Ham yağlar, fiziksel özelliklerinin bazı olumsuzluklarından dolayı boya endüstrisinde modifiye edilerek kullanılırlar.

Yağların modifikasyonlarında iki temel unsur vardır;

a-) Trigliserid yağların stirenlenmesi

b-) Reaktif hidroksil grupların polikondenzasyonu ile trigliserid yağların kimyasal modifikasyonu

2.4.1 Trigliserid Yağların Stirenlenmesi

Trigliserid yağların stirenlenmesi, benzoil peroksit gibi bir başlatıcının varlığında ya da yokluğunda yağlarla stirenin kopolimerizasyonu ile gerçekleşir.

Stirenlenmenin biçimi yağın çeşidine göre farklılık gösterir. Yağda konjugasyonun varlığı, başlatıcı olmaksızın termal olarak aktive olarak kopolimerizasyonun gerçekleşmesini kolaylaştırır. Konjuge olmamış yağlarda ise kopolimerizasyon, peroksitlerin eklenmesiyle, yağın ön-ısıtılmasıyla ve boron triflorid gibi Lewis asidi katalizörleriyle gerçekleşir. Yarıkuruyan ve konjuge olmamış kuruyan yağlar, daha iyi stirenlenmiş ürünler oluşturmak için konjuge yağlarla karıştırılabilirler.

Bir başka stirenlenme yönteminde ise; trigliserid yağın önceden hazırlanan kısmi gliseridlerine ısı olarak kararsız azo grubu katılır. Oluşan bu ara ürüne stirenin katılmasıyla stirenlenme gerçekleşir.

2.4.2 Reaktif Hidroksil Grupların Polikondenzasyonu

Reaktif hidroksil grupların kullanılmasıyla üç çeşit yöntem uygulanır;

- i) Kısmi gliserid yöntemi
- ii) Ayrılma yöntemi
- iii) İnteresterifikasyon yöntemi

Kısmi gliserid yönteminde, öncelikle yağ bazlı bağlayıcılar için ara ürünlerin üretiminde poliollerle yağların interesterifikasyonları gerçekleştirilir. Ara ürünlerin polibazik asitlerle ve diizosiyanatlarla reaksiyonlarından alkid reçineleri ve üretilen yağlar üretilir.

Ayrılma yönteminde; bazı yağların yağ asitleriyle oluşturulan yağ esterlerinin bozunma karışımlarından sentetik yağlar hazırlanır.

İnteresterifikasyon yönteminde, ester değiş tokuşu (transesterifikasyon) iki monoester, bir mono ve poliester ya da iki poliester arasında gerçekleşir. Kastor yağı

–keten yağı transesterifikasyonu ürünü yağ bazlı bağlayıcıların üretiminde yaygın olarak kullanılır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

BİTKİSEL YAĞLAR: Deneysel çalışmalarda bitkisel yağ olarak, ayçiçek yağı ve keten yağı kullanılmıştır. Bu yağlar piyasadan temin edilmiştir.

GLİSERİN (Fluka): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

KALSİYUM HİDROKSİT: NaOH ve CaCl₂ tepkimeye sokuldu. Ca(OH)₂ bolca suyla yıkandı, mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu.

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

SERYUM (IV) AMONYUM NİTRAT (Aldrich): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

NİTRİK ASİT (Merck): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

SODYUM SÜLFAT (Fluka): 120 °C' de 20 dakika sürekli karıştırılarak kavruldu ve desikatörde soğutulduktan sonra kullanıldı.

DİETİL ETER (Atabay): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

SÜLFİRİK ASİT (Merck): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

METANOL (Atabay): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

ASETON (Atabay): Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

3.2. Deneysel Çalışma Kademeleri

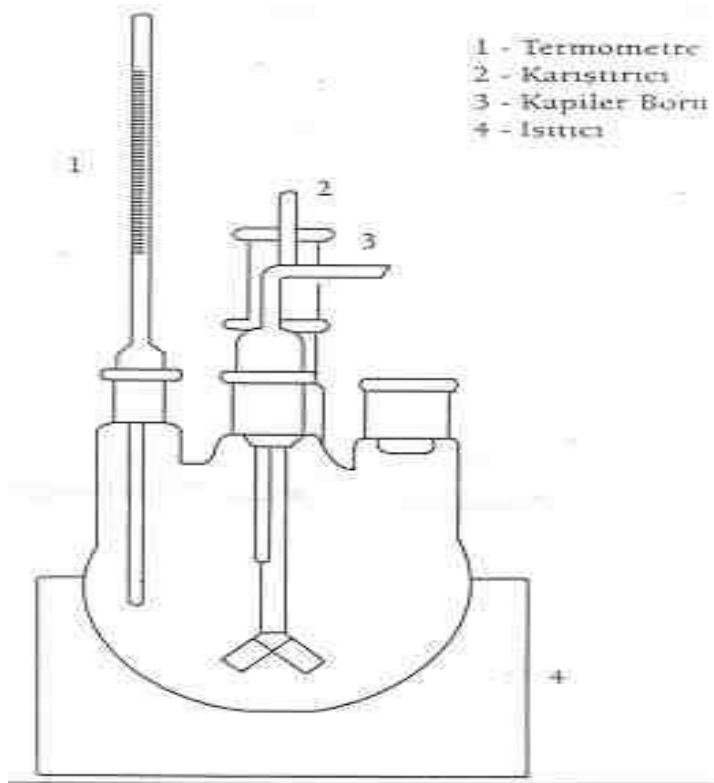
Deneysel çalışma şu kademeleri içermektedir.

1. Ayçiçek ve keten yağlarının gliserinle reaksiyonundan kısmi gliserid karışımının elde edilmesi,

2. Elde edilen kısmi gliserid karışımının metil metakrilat ve stiren ile reaksiyona sokulmasıyla kısmi gliserid ve vinil monomeri kopolimerizasyonunun gerçekleştirilmesi,
3. Elde edilen ürünlerin molekül ağırlığının ve film özelliklerinin tayin edilmesi.

3.2.1. Kısmi Gliseridlerin Elde Edilmesi

Reaksiyon üç boyunlu 250 ml hacimli balonda gerçekleştirildi. Balonun büyük boynuna karıştırıcı, küçük boyunlarından birine termometre, diğerine azot girişini sağlayan adaptör yerleştirildi. Deney düzeneği şekilde gösterilmiştir.



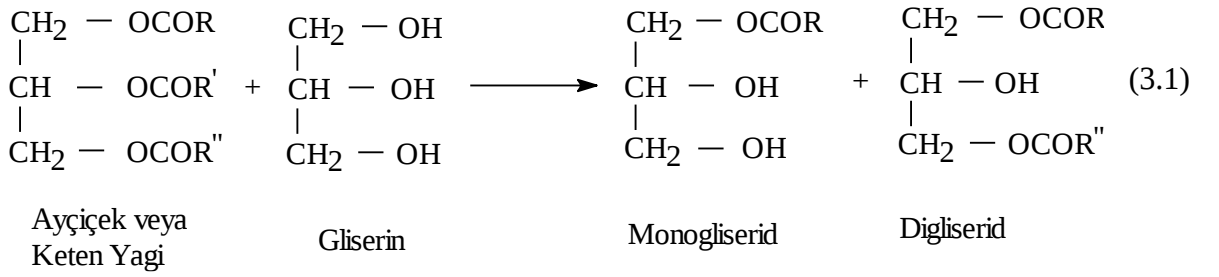
Şekil 3.1 Gliseroliz reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneği

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

Bunun için elde edilmesi istenen hidroksil değerine göre 120 g yağa göre ağırlıkça belirli oranda gliserin reaksiyon kabına konarak ısıtıldı. 218 °C’ de katalizör olarak yağa göre ağırlıkça % 0.1 oranında Ca(OH)_2 ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 230 °C’ ye ulaştığında bu sıcaklıkta azot atmosferinde bir saat süreyle reaksiyona devam edildi.

Reaksiyon soğutulduktan sonra katalizörün giderilmesi amacıyla gliseroliz ürünü dietil eterde çözüldü. Ürün ilk önce 800 ml % 5' lik H₂SO₄ çözeltisiyle, ardından 1200 ml doymuş tuz çözeltisiyle ve son olarak da nötralize oluncaya kadar distile su ile yıkandı. Böylece katalizör ortamdan uzaklaştırılmış oldu.

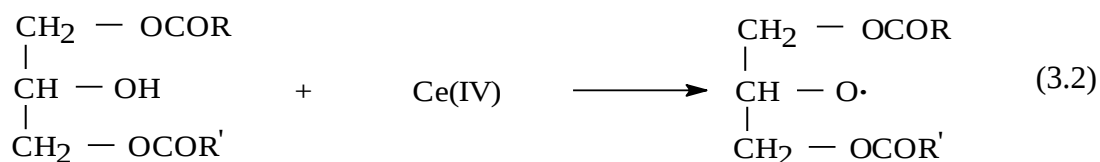
Bir erlenmayere alınan ve üzerine yeterince kurutulmuş susuz Na₂SO₄ ilave edilen yıkanmış reaksiyon karışımı bu şekilde bir gece bekletildi. Daha sonra süzgeç kağıdından süzülerek kurutucusundan ayrılan karışım, dietil eterin uzaklaştırılması için rotary evaporatörde 70 °C' de 30 dakika atmosferik basınçta ardından 1.5 saat vakum altında işleme sokuldu. Reaksiyon şematik olarak aşağıdaki denklemle gösterilebilir.



Bu prosedürle üretilen ve saflaştırılan bitkisel yağ kısmi gliserid karışımının hidroksil değeri ve monogliserid miktarı tayin edildi. Bu değerlerin tayin edilmesinde literatürde tarif edilen yöntemler kullanıldı[31].

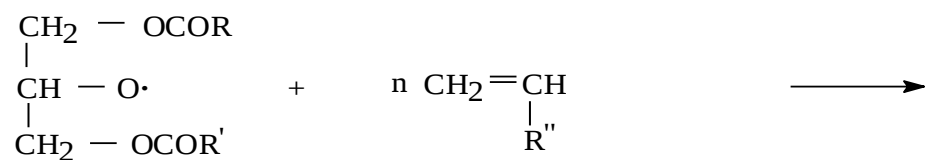
3.2.2.Kısmi Gliserid Vinil Monomeri Kopolimerizasyon Ürünlerinin Üretimi

Bu aşamada, polimerleri elde edilmesi için ilk önce küçük miktarda, daha sonra da büyük miktarda üretimler gerçekleştirildi. Elde edilen gliseroliz ürünleri stiren ve metil metakrilat monomerleri ile tepkimeye sokuldu. Bu reaksiyonlar serbest radikal polimerizasyonu mekanizması üzerinden gerçekleştirildi.



Diglisericid

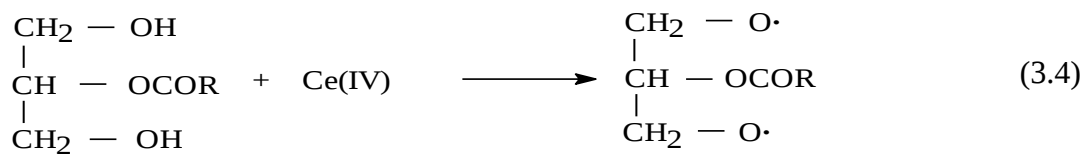
Radikal



Vinil Monomeri

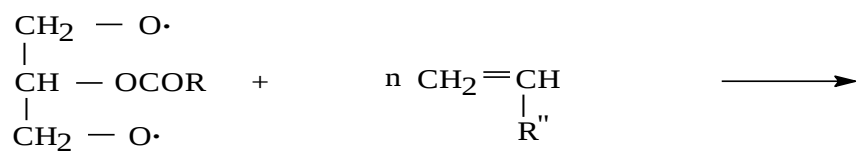


Kopolimer

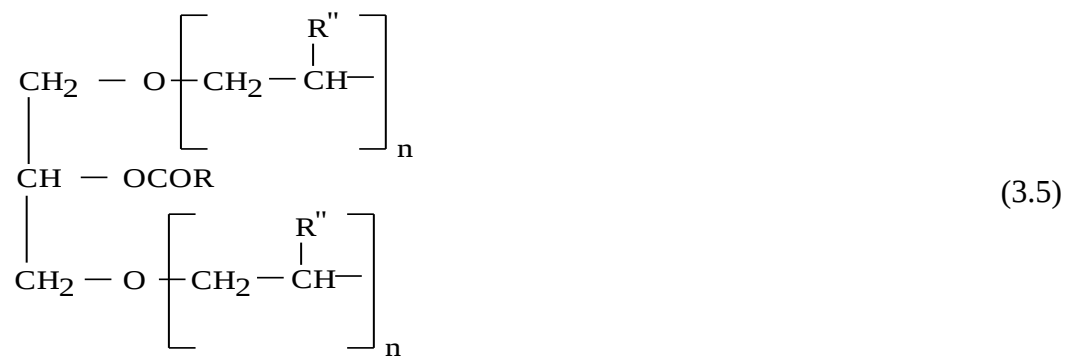


Monoglisericid

Radikal



Vinil Monomeri



Kopolimer

Reaksiyonlar, 250 ml'lik erlenmayerlerde 25 °C'de Shaker'da 400 devirde gerçekleştirildi. 10,5 gr su, 2,5gr stiren veya metil metakrilat, 0,55 gr gliseroliz ürünü, 0,13 ml HNO₃ ve 0,0366 gr ceryum karışımı farklı sürelerde reaksiyona sokuldu. Reaksiyon ürünü 20-30 ml metanolde çöktürülerek polimerler reaksiyon ortamından ayrıştırıldı. 24 saat sonra süzgeç kağıdından süzülerek metanolden ayrıldı. Vakum etüvünde 50-60°C'de hiç çözücü içermeyecek şekilde kurutulan polimerlerin ağırlıkları tartılarak verim hesapları yapıldı.

Büyük üretimler ise, aynı koşullarda 1000 ml'lik balonda küçük miktarlı üretimin madde miktarlarının 50 katı miktarlarla 5 saatte gerçekleştirildi. Elde edilen polimerler viskozite ve film özelliklerinin tayini için kullanıldı.

3.2.3. Film Özelliklerinin Tayini

Elde edilen kopolimer ürünlerin başlıca film özelliklerinin tayin edilmesi için yapılan testler; kuruma süresi testi[32], parlaklık testi[33], sertlik testi[34], bükülme testi[35], yapışma testi[36], alkaliye karşı dayanıklılık testi[37], aside karşı dayanıklılık testi[37] ve suya karşı dayanıklılık testidir[37].

Ürünler, ağırlıkça % 50 katı kısım olacak şekilde aseton 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, sertlik testi ve parlaklık testi için numuneler 40 µ ve 60 µ'luk Bird film aplikatörü ile cam plaka üzerine sürüldüler.

Diğer film özellikleri testleri için numuneler, teneke plakalar ve cam tüpler üzerine sürüldü ve 7 gün sonra filmler incelendi.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada, keten yağı ve ayçiçek yağı gibi kuruyan ve yarı kuruyan bitkisel yağların gliserin ile verdikleri reaksiyon sonucu elde edilen kısmi gliseridler stiren ve metil metakrilat (MMA) ile polimerizasyon reaksiyonuna sokulmuş ve kopolimer ürünler elde edilmiştir.

Tablo 4.1’de kısmi gliserid karışımlarının asit, hidroksil ve monogliserid değerleri verilmiştir.

Tablo 4.1 Gliseroliz ürünlerinin asit, hidroksil ve monogliserid değerleri

Gliseroliz Ürünü	Asit Değeri	Hidroksil Değeri	Monogliserid Değeri
AYGÜ-I	2.5423	120.788	%8.08
AYGÜ-II	2.96199	141.69	%15.32
KYGÜ	1.89	177.91	%16.78

AYGÜ: Ayçiçek Yağı Gliseroliz Ürünü,

KYGÜ: Keten Yağı Gliseroliz Ürünü

Elde edilen bu kısmi gliserid karışımlarıyla stiren ve metil metakrilat monomerleri tepkimeye sokulmuştur. 30 °C’ de belirli sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda stiren monomeriyle kopolimer ürün elde edilememiştir. Metil metakrilat monomeriyle elde edilen kopolimer ürünlerin verim hesapları ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Polimer Ağırlığı}}{\text{Monomer} + \text{Kısmi Gliserid Ağırlığı}} * 100 \quad (4.1)$$

Bu formüle göre hesaplanan kopolimer verimleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 Kopolimer ürünlerin verimlerinin zamana göre değişimi (%)

Kopolimerler	Zaman (saat)								
	0.25	0.5	0.75	1	2	3	4	5	8
AYGÜ-MMA-I	1.67	5.62	8.74	10.70	8.29	12.08	11.12	15.92	12.52
AYGÜ-MMA-II	1.70	5.03	8.09	7.93	8.13	10.27	13.43	16.13	15.90
KYGÜ-MMA	1.87	1.76	1.11	3.81	2	3.99	6.87	2.06	1.05

AYGÜ-MMA: Ayçiçek Yağı Gliseroliz Ürünü – MMA Kopolimeri

KYGÜ-MMA: Keten Yağı Gliseroliz Ürünü – MMA Kopolimeri

Tablodan görüldüğü gibi ayçiçek yağı kısmi gliseridlerinden keten yağı kısmi gliseridlerine göre yüksek verimde kopolimerler üretilmektedir. Bunun nedeni keten yağındaki çift bağların varlığıdır.

Elde edilen sonuçlara göre, AYGÜ-MMA-I kopolimer ürünleri içinde en yüksek verimin 5 saatte olduğu görülmektedir.

Reaksiyon için Ceryum miktarının 0.0366 gr alındığı deneysel çalışmalar kısmında belirtilmişti. 5 saatlik süre temel alınarak ceryum miktarları değiştirilmiş ve bu değişime göre ürün verimlerinin ne şekilde değiştiği incelenmiştir. Bu deney sonuçları da Tablo 4.3 ‘de verilmiştir.

Tablo 4.3 Ceryum miktarındaki değişime göre 5 saatlik reaksiyon sonucundaki verim değişimi (%)

Ceryum Miktarı	Verim
Ce (gr) x ½ Kat	0
Ce (gr) x 2 Kat	6.9

Ce (gr) : 0.0366 gr

Tablodan görüldüğü gibi ceryum miktarı yarıya indirildiğinde ürün elde edilememekte, iki katına çıkarıldığında ise verim yaklaşık olarak yarıya düşmektedir.

Elde edilen kopolimerlerin molekül ağırlıkları Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6 'da verilmiştir.

Tablo 4.4 AYGÜ- MMA-I kopolimerlerinin molekül ağırlıkları ölçümü sonuçları

Zaman (saat)	Molekül Ağırlığı (M_w)	Polidispersite (M_w/M_n)
0.25	1084	1.0713
0.5	11941	5.5297
0.75	14181	6.2682
1	1114	1.0644
2	27489	13.5290
3	13109	6.8824
4	1122	1.0472
5	21305	9.3154
8	9326	3.7662

Tablo 4.5 AYGÜ-MMA-II kopolimerlerinin molekül ağırlıkları ölçümü sonuçları

Zaman (saat)	Molekül Ağırlığı (M_w)	Polidispersite (M_w/M_n)
0.25	10700	6.2157
0.5	11645	5.8909
0.75	14882	7.4408
1	8529	2.9209
2	9621	5.6173
3	13002	6.6915
4	11073	5.0590
5	19052	9.3778
8	10521	6.2315

Tablo 4.6 KYGÜ-MMA kopolimerlerinin molekül ağırlıkları ölçümü sonuçları

Zaman (saat)	Molekül Ağırlığı (M_w)	Polidispersite (M_w/M_n)
0.25	22858	2.5627
0.5	22599	12.5440
0.75	29616	11.9120
1	63113	26.9470
2	18842	8.4921
3	34832	16.0900
4	20886	9.4172
5	6713	5.5441
8	35681	17.1900

Kopolimerler ürünlerin film özelliklerini incelemek amacıyla ürünler asetonda çözülmüş ve plakalara uygulanmıştır. Fakat homojen bir film tabakası elde edilememiştir. Çözücü olarak ksilen, hekzan ve benzen denenmiş ancak çözünme gözlenememiştir.

Kopolimer ürünlerin kuruma süreleri Tablo 4.7 'de verilmiştir.

Tablo 4.7 Kopolimerlerin kuruma süreleri

Gliseroliz Ürünleri	Kuruma Süresi (sn.)
AYGÜ-II	38*-56**
KYGÜ	44*-34**

(*): 60µ Bird aplikatörüyle elde edilen sonuç

(**): 40µ Bird aplikatörüyle elde edilen sonuç

Deneysel çalışmalardan elde edilen tüm bu verilere göre aşağıdaki sonuçları çıkarmak mümkündür:

1. Suda çözünmeyen monomer sistemi için ceryum başlatıcısı kullanılarak polimer üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ceryumun böyle bir sistem için uygun bir başlatıcı olduğu söylenebilir.

2. Kısmi gliseridlerin kendileri emülgatör olarak görev yaptıklarından ilave bir emülgatör kullanımına gerek olmamaktadır. Bu da, sistemden emülgatörleri uzaklaştırmayı gerektirmediğinden olumlu bir durumdur.
3. Stiren ile polimerizasyon gerçekleştirilememiştir.
4. Metil metakrilat ile başarılı sonuçlar alınmıştır.
5. Stiren-metil metakrilat komonomeriyle de reaksiyonlar yapılmış ancak polimer elde edilememiştir.
6. Molekül ağırlıklarının düzenli bir dağılım göstermeyişi, sistemin homojen bir sistem olmayışının bir sonucudur.
7. Film özelliklerinin tayini için ürünler asetonda çözülmüş ve çözeltiler metal plakalara sürülerek kurutulmuştur. Ancak, plakalar üzerindeki filmler homojen bir dağılım göstermediğinden iyi film özelliklerinin elde edilemediği sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi, çözücü olarak kullanılan asetonun film özellikleri tespiti için uygun bir çözücü olmayışı olabilir. Filmler plakalar üzerine homojen sürülemediğinden, kuruma süresi haricindeki diğer film özellikleri tespit edilememiştir.

Bu sonuçlar ışığında, ilerideki çalışmalar için şu öneriler getirilebilir;

1. Film özelliklerinin tespiti için daha uygun bir çözücü araştırılabilir.
2. Bu sistemin, kuruyan ve yarı-kuruyan başka yağ türleri için de uygulanabilir olup olmadığı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Swern, D. (Ed.), Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Fourth Edition, Vol. 1, p. 687-696, John Wiley & Sons, New York (1979).
- [2] Hewitt, P.A., Armitage, F.J., Oil and Colour Chemists' Association, 29(312), p.109-128, (1946).
- [3] Peterson, N.R., Styrenetad Oils, Official Digest, Federation of Paint and Varnish Production Clubs, No.283, p.596-600, (1948)
- [4] Güner, F.S., Trigliserid Yağların Yeni Bir Yöntemle Stirenlenmesi, *Doktora Tezi*, p.1-2, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1993)
- [5] Whelan, T., Polymer Technology Dictionary, p.475-476, Consultant Chapman and Hall, London, (1994)
- [6] Akar, A., Polimer Kimyasına Giriş, 2.Baskı, p.49, İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul, (1989)
- [7] Baysal, B., Polimer Kimyası, p.69, ODTÜ Yayınları, Ankara, (1981)
- [8] Stevens, M.P., Polymer Chemistry An Introduction, Third Edition, p.167, Oxford University Press, New York, (1999)
- [9] Sandler, R.S., Karo, W., Polymer Syntheses, Vol.1, Third Edition, p.3-5, Academic Press Inc., London, (1992)
- [10] Kaynak 7 p.70
- [11] Salamon, J.C.(Ed.), Polymeric Materials Encyclopedia, Vol.4, p.2588, CRC Press Inc., Boca Raton, (1996)
- [12] Fossey, J., Lefort, D., Sorba, J., Free Radicals In Organic Chemistry, p.269, John Wiley and Sons, Paris, (1995)
- [13] Pişkin, E., Polimer Teknolojisine Giriş, p.84-85, İnkılap Kitabevi, İstanbul, (1987)
- [14] Mishra, M.K., Yağcı, Y., Handbook of Radical Vinyl Polymerization, p.3-25, Marcel Dekker Inc., New York, (1998)

- [15] Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, p.24-31, Selçuk Üniversitesi, Konya, (1996)
- [16] Kaynak 8 p.169
- [17] Serhatlı, E., Polymerization of Acrylamide Initiated by The Redox System Ce(IV)-4-4'-Azobis (4-Cyano Pentanol), *Yüksek Lisans Tezi*, p.6, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1990)
- [18] Kaynak 7 p.76
- [19] Civelekoğlu, H., Tolun, R., Aksoy, A., Recepoğlu, O., Sınai Kimya Öğrenci Çalışma Yönergeleri, 2. Baskı, İTÜ Kimya Metalurji Fak., Ofset atölyesi, İstanbul, (1991)
- [20] Kaynak 1 p.370,383,426
- [21] Cocks, L.V., Van Rede, C., Laboratory Hand Book For Oil and Fat Analysts, Academic Press Inc., London, (1966)
- [22] Kaynak 19 p.107
- [23] Morgans, W.M., Outlines of Paint Technology, Third Edition, p.176, Edward Arnold, London, (1990)
- [24] Swern, D., Fatty Acids, Their Chemistry, Properties, Production and Uses, (K. S. Markley ed.), Part 2, p.1398, Interscience Publishers, New York, (1961)
- [25] Kaynak 4 p.12
- [26] Kaynak 4 p.14-16
- [27] Kaynak 15 p.43-45
- [28] Saraç, A., Vinil Asetat Monomerinin Non-İyonik Emülgatörler ile Emülsiyon Polimerizasyonu ve Poli(Vinil Asetat) Latekslerinin Yüzey ve Kolloidal Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, p.23-26, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2000)
- [30] Güner, F.S., Erciyes, A.T., Kabasakal, O.S., Yağcı, Y., New Aspects on The Modification of Triglyceride Oils, p.31-51, Recent Res. Devel. in Oil Chem.,2 (1998)
- [31] Kaynak 21 p.120-123
- [32] ASTM Test Method D1640, Annual Book of ASTM Standards, Vol.06.01, (1991)
- [33] TS 4318, Türk Standartları Enstitüsü, (1985)

[34] ASTM Test Method D2134, Annual Book of ASTM Standards, Vol.06.01, (1991)

[35] DIN 53 152, Deutsche Normen Herausgegeben vom Deutschen Normenausschuss (DNA), (1959)

[36] ASTM Test Method D3359, Annual Book of ASTM Standards, Vol.06.01, (1991)

[37] ASTM Test Method D1647, Annual Book of ASTM Standards, Vol.06.01, (1991)

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Edremit’de doğdu. Orta öğrenimini Mehmet Akif Ersoy Ortaokulu’nda, lise eğitimini Edremit Lisesi’nde tamamladı. 1996 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. Lisans eğitimini bu bölümde tamamladıktan sonra 2001 yılı Temmuz ayında mezun oldu., Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü yüksek lisans programına kabul edildi. Halen bu programa devam etmektedir.